

# 104 年度全國科學班聯合學科資格考化學科試題

一、請回答下列問題：

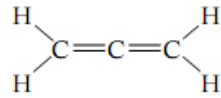
(1) 預測下列分子或離子的分子形狀：(各 1 分)



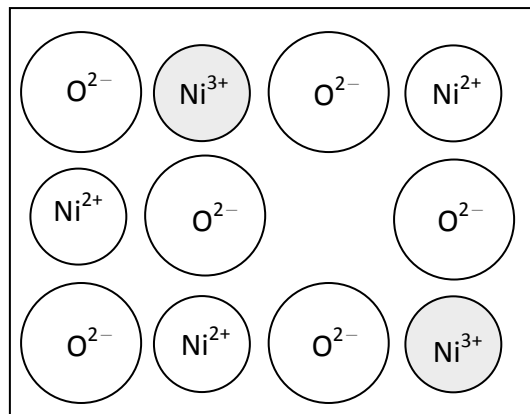
(2) 為什麼磷可以形成三氟化磷 ( $PF_3$ ) 和五氟化磷 ( $PF_5$ )，而氮卻只能形成三氟化氮 ( $NF_3$ )？(2 分)

(3) 為什麼有  $HF_2^-$  離子，而其他鹵素卻沒有相對應的  $HX_2^-$  離子？(2 分)

(4) 丙二烯的分子結構如下，請問是否所有的氫原子都在同一平面上？解釋其原因。(2 分)

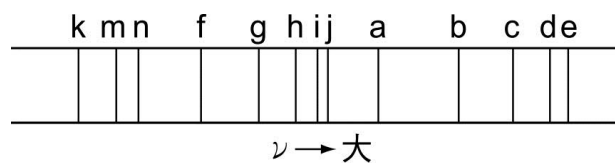


(5) 絕大部分的晶體都存在各種缺陷，無論是天然的晶體或是由人工製備而成，如某種  $NiO$  晶體中存在如圖的缺陷：一個  $Ni^{2+}$  的空缺被兩個  $Ni^{3+}$  所取代，其晶體仍呈電中性，但化合物中  $Ni$  與  $O$  的數目比值卻不再是 1:1。若某氧化鎳樣品組成為  $Ni_{0.97}O$ ，試計算該晶體中  $Ni^{3+}$  與  $Ni^{2+}$  的離子數比。(2 分)



二、有關氫原子光譜中，附圖中 a、f、k 各代表來曼、巴耳末、帕申線系中頻率之最低者，請回答下列各項問題：

已知：普朗克常數  $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ ，雷德堡常數  $R = 3.289 \times 10^{15} \text{ s}^{-1}$



(1)  $\lambda_b$ 、 $\lambda_c$ 、 $\lambda_k$  三者關係如何？(2 分)

(2) g 線的頻率為多少？(2 分)

(3) 若紅色光  $\lambda = 750 \text{ nm}$ ，紫色光  $\lambda = 400 \text{ nm}$ ，則哪些光譜線在可見光區？(以 a、b、c、...、λ 回答)(1 分)

三、下列 5 組試劑分別發生反應產生氣體：(甲)氯化鈉、濃硫酸混合後加熱；(乙)加熱亞硝酸鈉與氯化銨的混合物；(丙)氯化銨與熟石灰共熱；(丁)二氧化錳粉末加入過氧化氫中；(戊)鹽酸和石灰石反應。依據下列提示，將 A~E 氣體對應到此五個實驗當中，並寫出 A、B、C、D、E 之化學式。(各 1 分)

提示一：將 B 氣體與 A 氣體反應生成白色煙物。且同溫壓下，B 氣體的密度大於 A 氣體。

提示二：C、D 與 E 氣體可與鎂帶發生燃燒反應，產生含鎂的化合物。C 反應後的其中一種產物與 E 的產物相同。

氣體	A	B	C	D	E
化學式					

四、將 9.2 g  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  放入容積為 2L 的密閉容器中，升溫到  $25^\circ\text{C}$  時  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  全部汽化，由於  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  發生如下反應：

$\text{N}_2\text{O}_{4(g)} \rightleftharpoons 2\text{NO}_{2(g)}$ ,  $\Delta H = 13.6\text{kcal}$ , 平衡後，在  $25^\circ\text{C}$  時測得混合氣體 ( $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  和  $\text{NO}_{2(g)}$ ) 的壓力為同溫下  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  尚未分解時壓力的 1.2 倍，試回答下列各小題：

- (1) 平衡時容器內混合氣體的總壓為多少 atm? (2 分)
- (2) 平衡時容器內  $\text{NO}_{2(g)}$  與  $\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  的莫耳數比是多少? (2 分)
- (3)  $25^\circ\text{C}$  平衡時該反應的平衡常數  $K_c$  是多少? (2 分)
- (4) 如改變影響平衡的一個條件 (如壓力、溫度或濃度) 時，試將  $\text{NO}_{2(g)}/\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$  的莫耳數比和平衡常數  $K$  的變化情況，選用“增大”，“減少”或“不變”等詞句填入下表：(6 分)

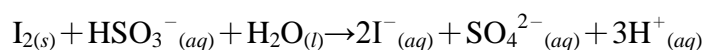
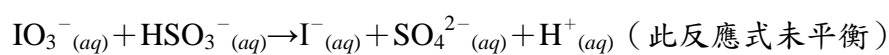
改變平衡條件	$\text{NO}_{2(g)}/\text{N}_2\text{O}_{4(g)}$ 莫耳數比	平衡常數 $K$
加壓	①	②
升高溫度	③	④
增加 $\text{N}_2\text{O}_4$ 的濃度	⑤	⑥

五、在秒錶反應的實驗中，溶液 A 和溶液 B 成分分別如下：

溶液 A：2.14 克的碘酸鉀 ( $\text{KIO}_3$ ) 溶於水配成 1 升溶液。

溶液 B：0.95 克的焦亞硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ) 溶於水配成 1 升溶液 (含稀硫酸及澱粉指示劑)

將適量的溶液 A 與 B 混合，會有下列反應產生：



靜置一段時間後溶液會由無色變為深藍色，某生依下表的成分混合，並記錄溶液由無色變為深藍色所需的時間，實驗結果得到的數據如下，請回答下列各問題：(分子量  $\text{KIO}_3 = 214$ 、 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5 = 190$ )

試管編號	A 溶液	蒸餾水	B 溶液	反應時間
甲	10.00 mL	5.00 mL	5.00 mL	10.0 秒
乙	8.00 mL	7.00 mL	5.00 mL	12.5 秒
丙	6.00 mL	9.00 mL	5.00 mL	16.7 秒
丁	4.00 mL	11.00 mL	5.00 mL	25.0 秒
戊	2.00 mL	13.00 mL	5.00 mL	50.0 秒

- (1) 試繪出  $\text{HSO}_3^-$  的消耗速率 ( $r$ ) 對 [A] 的關係圖。(應至少標出三個數據點坐標) (2 分)
- (2) 試依上圖判斷此反應速率 ( $r$ ) 與  $[\text{KIO}_3]$  的關係。(2 分)
- (3) 混合液由無色變為深藍色是因為產生下列何種物質? (2 分)
- (4) 下列試管編號 1~5，哪些試管混合液可以呈現藍色，並說明其原因? (2 分)

試管編號	A 溶液	蒸餾水	B 溶液
1	10.00 mL	0.00 mL	10.00 mL
2	8.00 mL	2.00 mL	10.00 mL
3	6.00 mL	4.00 mL	10.00 mL
4	4.00 mL	6.00 mL	10.00 mL
5	2.00 mL	8.00 mL	10.00 mL

六、在  $25^{\circ}\text{C}$ ，以水 100 mL 溶解葡萄糖 0.90 g，其凝固點為  $-0.093^{\circ}\text{C}$ 。已知水 100 mL 中溶有食鹽 1.17 g 之溶液，其凝固點為  $-0.725^{\circ}\text{C}$ ，則： $(\text{Na}=23 \text{ g/mol}, \text{Cl}=35.5 \text{ g/mol})$

(1) 食鹽水溶液中，食鹽之解離度為多少？(2 分)

(2) 若  $25^{\circ}\text{C}$  飽和水蒸氣壓為 23.8 mmHg，則  $25^{\circ}\text{C}$  食鹽水溶液蒸氣壓為多少 mmHg？(2 分)

(3) 若溶液比重視為 1，則食鹽水溶液滲透壓為多少 atm？(2 分)

(4) 有下列 (a) 蔗糖、(b) 氯化鐵(III)、(c) 硝酸銀水溶液各 0.1 M，任取兩種等體積混合成甲： $(a)+(b)$ ，乙： $(a)+(c)$ ，丙： $(b)+(c)$ ，則下列敘述何者正確？

(A) 沸點：甲  $>$  丙  $>$  乙

(B) 凝固點：甲  $>$  乙  $>$  丙

(C) 蒸氣壓：乙  $>$  甲  $>$  丙

(D) 滲透壓：丙  $>$  乙  $>$  甲。(2 分)

七、已知  $80^{\circ}\text{C}$  時純甲的蒸氣壓 = 460 mmHg，純乙的蒸氣壓 = 860 mmHg，請回答下列問題。

(1) 若  $80^{\circ}\text{C}$  時，甲、乙混合形成的理想溶液中甲的莫耳分率為  $X$ ，其蒸氣中甲的莫耳分率為  $Y$ ，溶液的蒸氣壓 =  $P$  mmHg，其中甲的分壓 =  $P_{\text{甲}}$  mmHg。下列關係何者正確？(A)  $X=Y$  (B)  $X<Y$  (C)  $860>P>460$  (D)  $P_{\text{甲}}>460$ 。(2 分)

(2) 當液面壓力為 1 atm，欲使甲和乙混合形成的理想溶液在  $80^{\circ}\text{C}$  開始沸騰，則混合液中甲、乙之莫耳數比為何？(2 分)

(3)  $80^{\circ}\text{C}$  時，若 1 莫耳甲與 1 莫耳乙混合形成的溶液，其蒸氣壓為 600 mmHg。下列敘述何者正確？

(A) 此溶液為非理想溶液，相對於拉午耳定律呈現正偏差

(B) 溶液混合時會吸熱且體積膨脹

(C) 混合後甲—乙間的引力大於原先甲—甲或乙—乙間引力

(D) 在 1 atm 下，混合溶液的沸點會比純物質甲高，比純物質乙低。(2 分)

八、將某一弱酸 HA 3.76 g 溶於水配製成 100 mL 溶液，取出 24 mL 置於錐形瓶，加二滴酚酞指示劑，以 0.10 N  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  滴定，當滴入  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  24 mL 時，pH 值為 4.7，達滴定終點時，共耗去  $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$  48 mL。請回答下列各問題：  
( $\log 2=0.30, \log 3=0.48$ )

(1) 此弱酸的分子量為多少 g/mol？(2 分)

(2) 弱酸溶液的原濃度為多少 M？(2 分)

(3) 該弱酸的解離平衡常數  $K_a$  為多少？(2 分)

(4) 滴定達當量點時 pH 值多少？(2 分)

九、閱讀下列有關分餾的內容後，試回答(1)、(2) 題：

有一混合溶液由 A、B 兩種揮發性成分組成，其中 A 與 B 的莫耳數比為 1:1，且已知於  $T^{\circ}\text{C}$  時，A、B 兩液體的飽和蒸氣壓比為 3:2。今將上述溶液置入密閉容器，於  $T^{\circ}\text{C}$  下自然蒸發，達平衡時收集其蒸氣，並予以液化成溶液 1；相同條件下，再由溶液 1 自然蒸發，達平衡時收集蒸氣，再液化成溶液 2；重複上述程序，依序獲取溶液 3、4、5...

(1) 溶液 n 中，A、B 兩成分液體的莫耳數比為\_\_\_\_\_ (2 分)

(2) 溶液 m 中，A 的莫耳分率大於 0.9，則 m 最小為多少？( $\log 2=0.301, \log 3=0.477$ ) (2 分)

十、甲醇可作為燃料其莫耳燃燒熱( $\Delta H^\circ$ )為 $-728\text{kJ/mol}$ ，此外質子交換膜型的直接甲醇燃料電池也是以甲醇做為原料之一，若此甲醇燃料電池的標準電動勢( $E^\circ$ )為 $1.21\text{V}$ ，電池對外所做的最大電功 $W=-nFE^\circ$ ( $W$ 為電功，單位為焦耳； $n$ 為燃燒1莫耳甲醇所轉移的電子莫耳數； $F$ 為法拉第常數，等於 $96500$ 庫倫/莫耳； $E^\circ$ 為標準電動勢，單位為伏特)。燃料電池能量轉換的最大可能效率為 $W/\Delta H^\circ$ 。請回答下列問題：

- (1)寫出此甲醇燃料電池放電時正極的半反應式?(2分)
- (2)寫出此甲醇燃料電池放電時負極的半反應式?(2分)
- (3)此甲醇燃料電池每消耗1莫耳的甲醇最多可產生多少千焦耳的電功?(2分)
- (4)求此甲醇燃料電池能量轉換的最大可能效率為何?(2分)

十一、化合物的溶度積常數( $K_{sp}$ )測定：

步驟1：於室溫下量取 $0.2\text{M}$ 的硝酸銀水溶液 $20\text{mL}$ 與 $0.3\text{M}$ 的醋酸鈉水溶液 $30\text{mL}$ ，分別倒入同一燒杯中，藉由攪拌器充分混合均勻，產生白色混濁。

步驟2：測量溶液溫度待其回復至室溫，並由重力過濾去除沉澱，得沉澱物重 $0.668\text{g}$ 。

步驟3：量取 $5\text{mL}$ 的澄清飽和液，並加入 $1\text{mL}$ 的鐵指示劑(含 $\text{Fe}^{3+}$ )於錐形瓶中，待滴定。

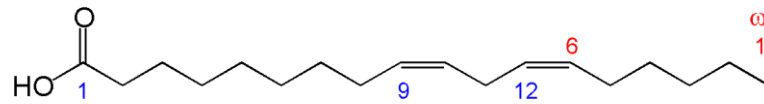
步驟4：將滴定管裝入 $0.05\text{M}$ 之 $\text{KSCN}$ 水溶液，開始進入滴定。滴定過中程會先出現 $\text{AgSCN}$ 白色固體沉澱，當暗紅色物質出現，共使用 $4.2\text{mL}$ 的 $\text{KSCN}$ 溶液。

- (1)步驟2中的沉澱物與步驟4中所產生的暗紅色物質，其化學式分別為?(2分)
- (2)利用實驗所獲得的數據計算出步驟2中沉澱物的 $K_{sp}$ ?(2分)

十二、光觸媒實驗用的密閉石英反應容器中，含 $\text{TiO}_2$ 光觸媒粉末與氧氣、氮氣、水蒸氣及 $0.001\text{mol}$ 的某有機物( $\text{C}_k\text{H}_m\text{O}_n$ )等四種氣體。當紫外光照射一段時間後，分析反應容器內的所有物質，發現該有機物完全氧化分解而消失，氧氣減少 $0.0045\text{mol}$ 、水蒸氣增加 $0.004\text{mol}$ 、生成二氧化碳 $0.003\text{mol}$ 、氮氣與 $\text{TiO}_2$ 的量完全不變，且無其他新物質。

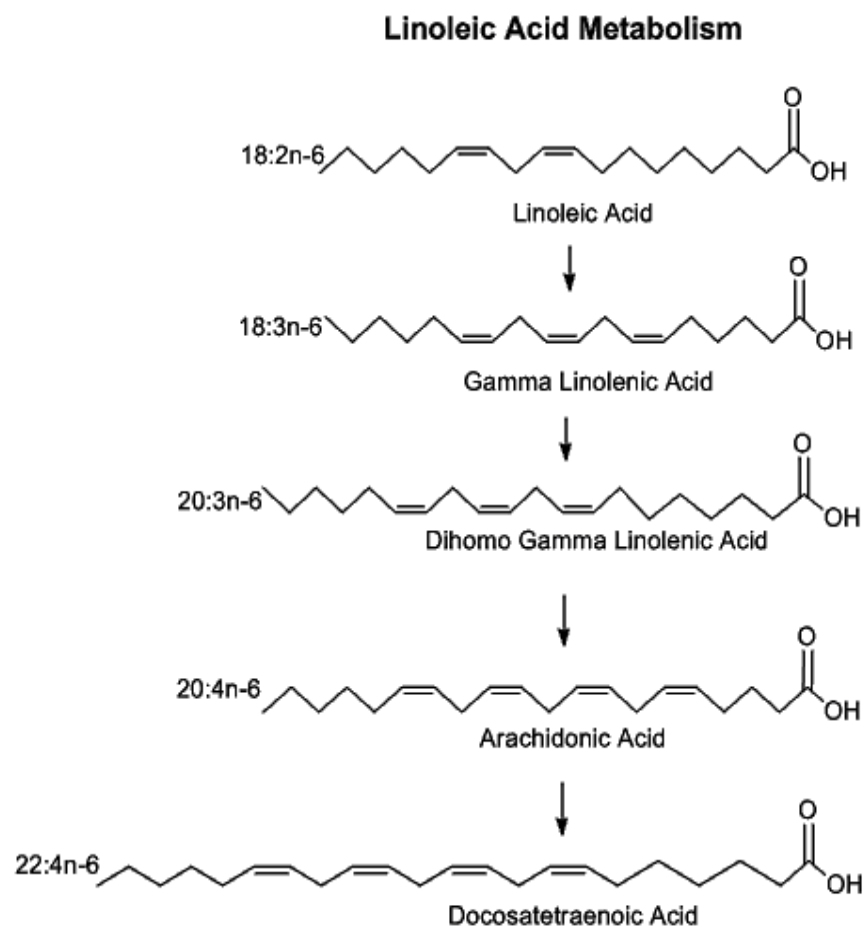
- (1)該有機物( $\text{C}_k\text{H}_m\text{O}_n$ )分子式為何?(1分)
- (2)請劃出該有機物之全部同分異構物。(3分)
- (3)若已知該有機物被酸性的過錳酸鉀氧化得到產物，其分子式含有二個氧原子。則該有機物的結構式為何?(2分)
- (4)已知該有機物在 $\text{TiO}_2$ 光觸媒粉末與氧氣、氮氣、水蒸氣所進行的反應，其還原反應式為 $\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2$ 。請寫出該實驗的氧化反應式。(2分)

十三、亞油酸(Linoleic acid, LA), 又稱亞麻油酸, IUPAC 名稱為 (9Z,12Z)-9,12-十八碳二烯酸, 速記法名稱為 18:2n-6, 是一種含有兩個雙鍵的  $\omega$ -6 脂肪酸。從脂肪酸分子中距離羧基最遠的甲基端(稱為  $\omega$  端)的碳原子計數, 這一類分子的第 6 個碳原子與第 7 個碳原子之間為雙鍵(即第 6 根鍵為雙鍵), 因此稱為  $\omega$ -6 脂肪酸。



亞油酸在植物體內是從油酸的去飽和(脫氫)作用得到的。由於哺乳動物去飽和的能力有限, 不能在 C-9 以外的碳原子上引入雙鍵, 而植物細胞沒有此限制, 因此亞油酸 12-位上的雙鍵在動物體內是無法引進的, 只有在植物細胞才可以引入。所以亞油酸被稱為是一種必需脂肪酸, 必須從食物中獲得, 自身無法合成或合成很少。在動物體內亞油酸經過一連串代謝成花生四烯酸(arachidonic acid), 而花生四烯酸又可進而轉化為腎上腺酸(Docosatetraenoic acid)、前列腺素。上述代謝變化圖如右圖:

- (1) 由甘油和亞油酸可形成的甘油酯, 寫出此甘油酯的分子式。(2 分)
- (2) 承上題, 每莫耳甘油酯完全氫化需要多少莫耳氫氣?(2 分)
- (3) 腎上腺酸 (Adrenic acid, 又稱 Docosatetraenoic acid), 速記法名稱為 22:4n-6, 寫出其分子式。(2 分)



十四、鈉與氯原子形成離子鍵結之能量變化如下，由於氯化鈉的晶格能無法透過實驗直接測定，科學家嘗試用不同方法來間接推算晶格能：

(1) [方法一] 透過已知能量變化的相關程序，推算晶格能：

已知  $\text{NaCl}_{(s)}$  的莫耳生成熱為  $-411 \text{ kJ/mol}$ ，



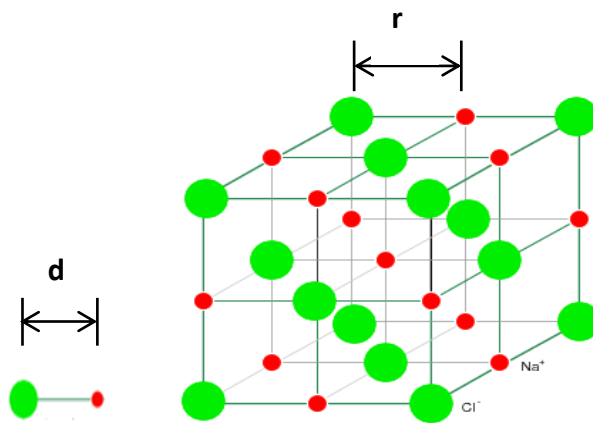
則  $\text{NaCl}_{(s)}$  的晶格能  $\text{Na}^+_{(g)} + \text{Cl}^-_{(g)} \rightarrow \text{NaCl}_{(s)} \quad \Delta H_{\text{晶格}} = ? \text{ kJ/mol}$  (2分)

(2) [方法二] 離子對鍵能推算法：

定  $\text{Na}^+$  位於立方晶格中心位置，並令  $\text{Na}^+$  與  $\text{Cl}^-$  的鍵距為  $r$ ；則由中心  $\text{Na}^+$  向外延伸至距離為  $r$  處有  $A$  個  $\text{Cl}^-$ ；距離  $\sqrt{2}r$  處有  $B$  個  $\text{Na}^+$ ；距離  $\sqrt{3}r$  處有 8 個  $\text{Cl}^-$ ；距離  $\sqrt{4}r$  處有 6 個  $\text{Na}^+$ ；……依此類推。依據中心  $\text{Na}^+$  向外延伸時與各層離子間的作用力之總和影響，定出一能量常數  $R_M$  如下：

$$R_M = A - \frac{B}{\sqrt{2}} + \frac{8}{\sqrt{3}} - \frac{6}{2} + \frac{24}{\sqrt{5}} - \frac{24}{\sqrt{6}} + \dots$$

此常數  $R_M$  稱為馬德龍常數(Madelung constant)，再將馬德龍常數  $R_M$  乘以氯化鈉離子對之鍵能  $-492 \text{ kJ/mol}$ ，即訂為氯化鈉晶體的晶格能。



請問：馬德龍常數的推算式中的(A, B)數對為何？ (2分)

(3)在[方法二]中  $\text{NaCl}$  晶格所產生的馬德龍常數  $R_M = 1.75$ ，經乘上  $\text{Na}^+\text{Cl}^-$  離子對鍵能  $-492 \text{ kJ/mol}$ ，所得的晶格能約為  $861 \text{ kJ/mol}$ ，請比較由[方法一]與[方法二]所求得之晶格能，有何重要差別？ (2分)

試題結束