

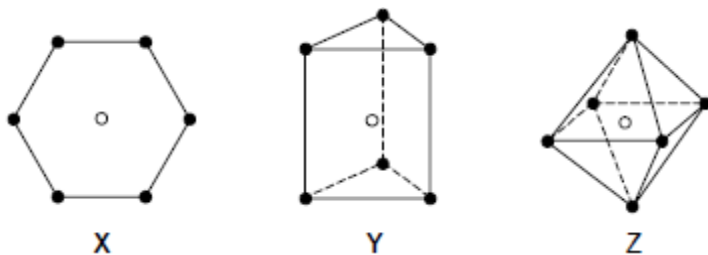
105 年度全國科學班試辦聯合學科資格考化學科試題卷

說明：

* 請將正確答案填寫於答案卷上，計算題需列出計算過程，否則斟酌給分。

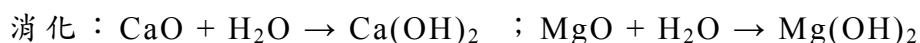
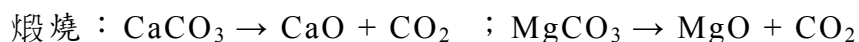
一、完成以下有關原子與分子結構之相關問題： (8分)

1. 固態五氯化磷是 PCl_4^+ 與 PCl_6^- 結合的離子化合物，而氣態五氯化磷則是 PCl_5 的分子化合物，試判斷 PCl_4^+ 、 PCl_6^- 、 PCl_5 中心原子的混成軌域及離子與分子之形狀。
2. 從電子組態的角度來說，電子組態中具有未成對的電子為順磁性，不具有未成對的電子則為反磁性。若已知 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 中心原子為 sp^3d^2 混成， $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中心原子為 d^2sp^3 ，利用上述概念，試判斷 $[\text{CoF}_6]^{3-}$ 與 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3+}$ 之磁性？
3. Alfred Werner 使用「異構物計數」的方法推斷配位為 6 的金屬錯合物之結構。他考慮的三種形狀如下所示。



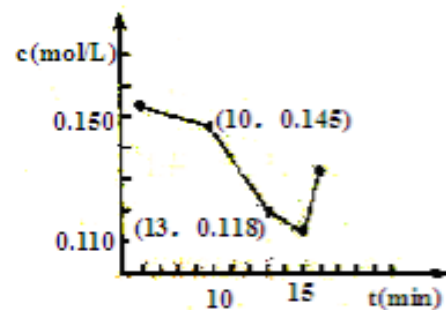
在每一個結構中，空心圓圈顯示中心金屬原子的位置，實心圓圈顯示配位基的位置。若有一化合物化學式為 MA_3B_3 ，M 為中心金屬原子，A 及 B 為不同配位基，試預期在三種結構中， MA_3B_3 之幾何異構物數目各為多少？

二、白雲石的主要成份是 $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ ，以白雲石為原料生產的鈣鎂系列產品有廣泛的用途。白雲石經煅燒、消化後得到鈣鎂的氫氧化物，再經過碳化使 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的分離，化學方程式如下所示：



完成下列相關問題： (8分)

1. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 的鹼性強弱順序為何？
2. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 與 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 對水的溶解度大小順序為何？
3. 已知某碳化過程，溶液中 Ca^{2+} 濃度對反應時間的關係圖如右圖所示，試說明 15min 之後 Ca^{2+} 濃度增大之原因。
4. CaCO_3 與 MgCO_3 煅燒過程會分解產生 CO_2 ，試判斷 CaCO_3 與 MgCO_3 的熱穩定性。(熱穩定性高者，分解溫度高)

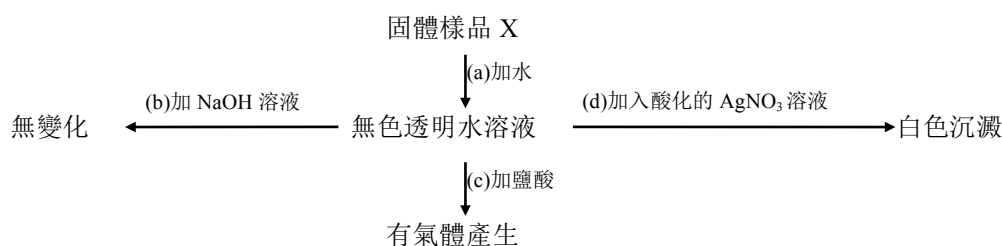


三、以「化學式」回答下列問題： (5分)

1. 某固體樣品 X 中可能含有下列物質中一種或多種：

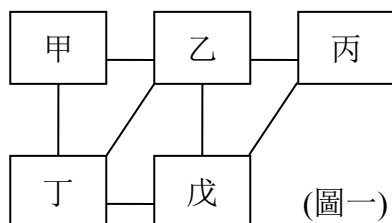
氯化鎂 硫酸銅 氯化鐵 硝酸鉀 碳酸鈉 氯化鈉

為確認其組成，按下圖進行測試並記錄結果。根據步驟(a)~(d)，固體樣品 X 中必含有什麼物質？(全對才給分)



2. 濃度均為 0.1 M 的五種水溶液，其溶質為氯化氫、氯化鋇、硝酸鉛、碳酸鈉、硫酸鈉。這五種溶液彼此間的關係如下(圖一)。圖中每條連線表示兩端的溶液可以發生化學反應：產生沉澱或氣體，均以肉眼就可辨識。

請問溶液戊的溶質是什麼化合物，請寫出其化學式？



- 四、 假設某反應 $A_{(g)} + B_{(g)} \rightarrow C_{(g)} + D_{(g)}$ ，當 $[A]_0 = 0.40 \text{ M}$ 、 $[B]_0 = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ 時，因 $[A]_0 \gg [B]_0$ ，故將 $[A]$ 視為固定不變，得下表(一)的反應數據；又當 $[A]_0 = 4.00 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $[B]_0 = 1.00 \text{ M}$ 時，得下表(二)的反應數據：

表(一)

| | | | | | |
|-------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|----------|
| 時間 (s) | 0 | 120 | 240 | 360 | ∞ |
| $[B] \text{ (M)}$ | 4.00×10^{-4} | 2.00×10^{-4} | 1.00×10^{-4} | 0.50×10^{-4} | 0 |

表(二)

| | | | | | |
|-------------------|---|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 時間 (s) | 0 | 69 | 208 | 485 | ∞ |
| $[C] \text{ (M)}$ | 0 | 2.00×10^{-4} | 3.00×10^{-4} | 3.50×10^{-4} | 4.00×10^{-4} |

試回答下列問題： (9分)

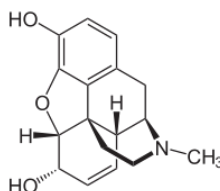
- 求該反應的速率方程式。
- 反應速率常數為何？
- 若反應前 $A_{(g)}$ 為 4 莫耳、 $B_{(g)}$ 為 1 莫耳，測得初反應速率為 a ，則另在定溫、定壓下，取 $A_{(g)}$ 4 莫耳、 $B_{(g)}$ 1 莫耳、 $Ne_{(g)}$ 5 莫耳，求 r 值為何？

五、 試回答下列問題： (10分)

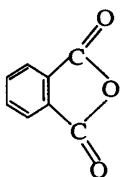
- 已知室溫下，有甲、乙兩容器，甲中裝有 2 atm 的 H_2 ，乙中裝有 3 atm 的乙烯，兩容器間以體積可忽略的氣閥連接，打開氣閥後容器內總壓為 2.7 atm，經催化劑作用，使 H_2 與乙烯完全作用後，再回到室溫，則應測得容器內總壓為若干？
- 承上題 1，某定溫下，於甲容器中重新裝入 4 atm 的 N_2O_4 ，乙容器中裝入 6 atm 的 NO_2 ，打開氣閥靜置一段時間使達 $N_2O_{4(g)} \rightleftharpoons 2 NO_{2(g)}$ 平衡，則容器總壓為 6 atm，則該溫度下此反應的壓力平衡常數 K_p 為若干？
- 承上題 2，同溫下，若 NO_2 用量不變，欲使平衡時 NO_2 的分壓加倍，則甲容器中裝入 N_2O_4 的原壓力應為多少 atm？

六、 回答以下有關有機化合物的相關問題： (12分)

- 阿斯匹靈是一種極具歷史的鎮痛、解熱良藥，其製備可由柳酸與乙酐反應生成，其請寫出其化學反應式。
- 利用上述相同的製備模式，可加熱嗎啡與乙酐合成出海洛因(學名二乙醯嗎啡)，若嗎啡的結構式如下圖所示，請寫出海洛因的結構式。



3. 同上題，依此判斷 $C_4H_9OH +$

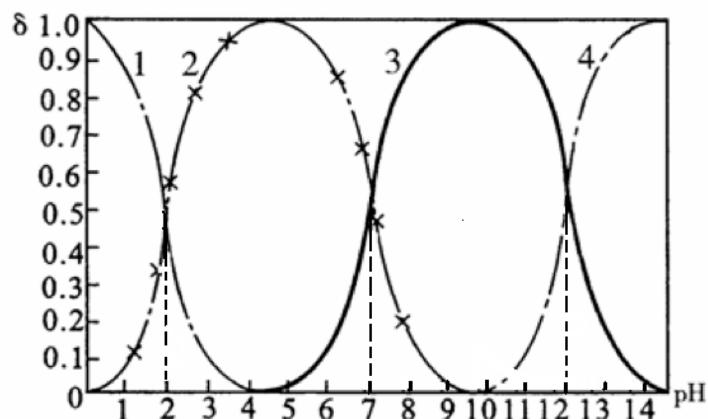


在高溫下之反應產物為何？(請寫出結構式)

4. 瞬間膠的強黏著力來自於 α -氯基丙烯酸甲酯的迅速聚合，請寫出此聚合物的結構式。

5. 達克綸(聚對苯二甲酸乙二酯)是一種硬度韌性佳、質輕、耐酸鹼的常見塑膠，若欲以乙醇及對二甲苯為原料合成達克綸，試問可以如何操作？(本題為開放性題目，你可以根據你所學過的有機反應去合成，最後形成達克綸即可)

七、不同形態的磷酸鈉鹽： NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 可透過不同比例的磷酸與氫氧化鈉製得。在某溫度下，於不同 pH 值下，不同形態的磷酸及其鈉鹽含量百分比(δ)如右圖所示，試回答以下問題：(12分)



(1 表示 H_3PO_4 ，2 表示 $H_2PO_4^-$ ，3 表示 HPO_4^{2-} ，4 表示 PO_4^{3-})

1. 為獲得儘可能純的 Na_2HPO_4 ，pH 值應控制在大約多少值上下？

2. 從右上圖判斷磷酸之 K_{a1} 、 K_{a2} 、 K_{a3} 值各約為多少？

3. 生化實驗室常見的磷酸緩衝生理食鹽水，常

常採用 $KH_2PO_4 - K_2HPO_4$ 共軛酸鹼對來控制 pH=7.4 的緩衝溶液，試問為了配製此溶液，所需的 KH_2PO_4 及 K_2HPO_4 的莫耳數比為何？

(已知 $\log 2.5 = 0.4$)

4. 上述(3)所需之緩衝溶液，若實驗室該兩種藥品正好用盡，只能利用 H_3PO_4 及 KOH 來配製該溶液，試問所需 H_3PO_4 及 KOH 的莫耳數比為何？

八、試回答與溶液相關的問題：(14分)

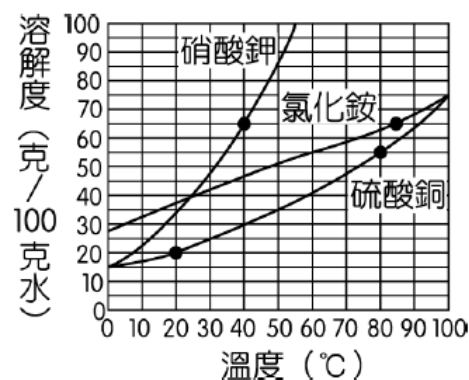
1. $NaCl$ 與 KNO_3 之溶解度(g/100g H_2O)如下表。今取重量比 1:3 之混合鹽 200 克，於 $80^\circ C \sim 20^\circ C$ 間作一次再結晶，則理論上可得 KNO_3 之最大純度約為若干%？(計算至小數第一位)

| 溫度 | $20^\circ C$ | $40^\circ C$ | $60^\circ C$ | $80^\circ C$ |
|---------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| $NaCl$ | 36.0 | 36.3 | 37.1 | 38.0 |
| KNO_3 | 32 | 64 | 110 | 160 |

2. 硝酸鉀、氯化銨、硫酸銅在不同溫度時的溶解度曲線如右圖所示，試回答下列問題：

(1) 取硝酸鉀、氯化銨、硫酸銅各 100 克分別溶於 $100^\circ C$ 之 200.0 克水後，令同步冷卻，則生成晶體的先後順序為何？

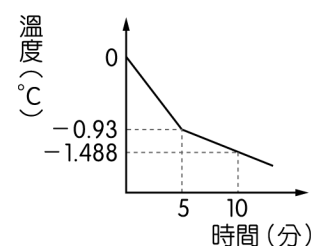
(2) 將 465 克 $80^\circ C$ 硫酸銅飽和溶液冷卻至 $20^\circ C$ 時，可析出硫酸銅晶體 ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$) 若干克？(計算至小數第一位，原子量： $S=32$ ， $Cu=64$)



3. 取 9.0 克非揮發性非電解質溶質 A 溶於 200 克水中形成理想溶液，將溶液降溫，其溫度對時間作圖如右圖所示。已知水的凝固點下降常數為 $1.86^\circ C/m$ ，試回答下列問題：

(1) 溶質 A 的分子量為多少？

(2) 降溫至 10 分鐘後，溶液中有多少克的水結成冰？

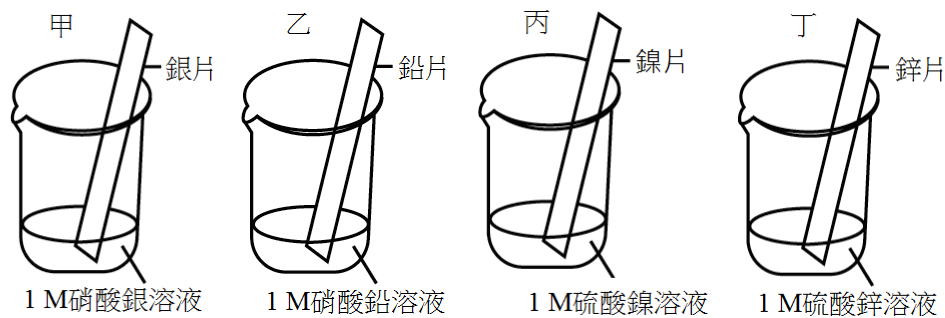


九、試回答與氧化還原反應相關的問題： (11分)

1. 已知四個半電池電位之標準還原電位如下：

甲 - $\text{Ag}^+|\text{Ag}$ 之 $E^\circ = 0.80 \text{ V}$ ，乙 - $\text{Pb}^{2+}|\text{Pb}$ 之 $E^\circ = -0.13 \text{ V}$

丙 - $\text{Ni}^{2+}|\text{Ni}$ 之 $E^\circ = -0.25 \text{ V}$ ，丁 - $\text{Zn}^{2+}|\text{Zn}$ 之 $E^\circ = -0.76 \text{ V}$



如圖所示，以上述四個半電池組成雙電池組，一段時間後，發現鉛片、鋅片重量減輕，則此雙電池組之標準電池電位 (ΔE°) 為多少 V？

2. 已知標準氧化電位 $E^\circ(\text{Fe}-\text{Fe}^{2+}) = a$ 伏特， $E^\circ(\text{Fe}-\text{Fe}^{3+}) = b$ 伏特， $E^\circ(\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}) = c$ 伏特，請以數字、加號、減號、乘號及等號，表示 a、b、c 三者間的數學關係。

3. 乙醇燃料電池是以乙醇與氧在酸性的電解液中反應，得到電能，並產生二氧化碳與水，試回答以下相關問題：

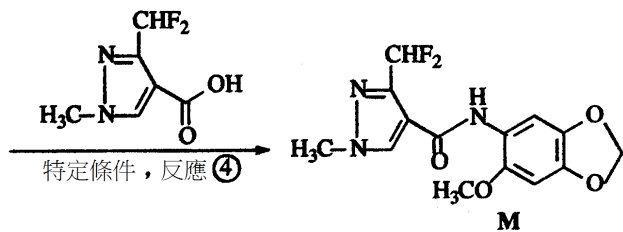
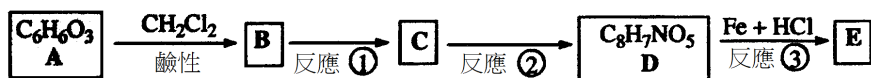
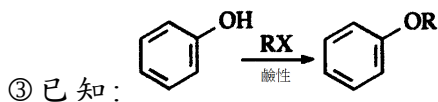
(1) 寫出陽極的半反應式。

(2) 陽極反應所產生的二氧化碳與陰極反應所產生的水二者的莫耳數比 ($\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$) 為何？

十、化合物 M 對蕃茄灰黴菌有良好的抑菌效果，其合成路線假設如下圖所示，此外部分物質特性如下：

① A 物質可與氯化鐵溶液反應，產生紫色物質。

② B 物質的分子式為 $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$ ，C 物質的分子式為 $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_3$ 。



試由合成路線圖與部分物質特性，回答下列問題： (11分)

1. 請寫出 A、B 的化學結構式

2. 請寫出反應③的化學反應方程式

3. 請畫出四種含有苯環與二個羥基位於鄰位的 C 物質之同分異構物。(此異構物不只 4 種，畫出其中 4 種即可)

試題結束