

2014 年第四十六屆國際化學奧林匹亞競賽 --理論試題(1)

中華民國化學奧林匹亞競賽代表團

本試卷共 9 題，作答時間：5 小時

【 Physical Constants, Units, Formulas and Equations 】

Avogadro's constant	$N_A = 6.0221 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Universal gas constant	$R = 8.3145 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Speed of light	$c = 2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$
Planck's constant	$h = 6.6261 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$
Standard pressure	$p^0 = 1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$
Atmospheric pressure	$1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa} = 760 \text{ mmHg}$
Zero of the Celsius scale	273.15 K
Mass of electron	$m_e = 9.1094 \times 10^{-31} \text{ kg}$

1 奈米 (1nm) = 10^{-9} m ; 1 埃(Å) = 10^{-10} m

1 電子伏特 (1eV) = $1.6022 \times 10^{-19} \text{ J} = 96485 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$

波長為 λ 的光子之能量	$E = hc / \lambda$
1 mol 光子之能量	$Em = hcN_A / \lambda$
Gibbs energy	$G = H - TS$
平衡常數與標準自由能的關係	$K = \exp\left(-\frac{\Delta G^0}{RT}\right)$
van' t Hoff equation in integral form	$\ln \frac{K_2}{K_1} = \frac{\Delta H^0}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$
內能、熱量和功的關係	$\Delta U = q + w$
定容莫耳熱焓量	$C_{v,m} = \left(\frac{dU}{dT}\right)$
假設 $C_{v,m}$ 固定，內能由 T_1 至 T_2 的變化	$U(T_2) = U(T_1) + nC_{v,m}(T_2 - T_1),$

Spin only formula relating number of unpaired electrons to effective magnetic moment
未配對電子數與只考慮自旋之有效磁矩的關係式

$$\mu_{eff} = \sqrt{n(n+2)}B.M.$$

Theoretical Problem 1 5.0% of the total	Code:		Question	1	2	3	4	5	Total
	Examiner		Mark	3	7	6	4	7	27
			Grade						

問題一：盒中粒子：多烯類

在量子力學中，沿著電中性的共軛碳原子鏈之 π 電子的運動可用”盒中粒子”方法來模擬。 π 電子的能量可用下式表示：

$$E_n = \frac{n^2 h^2}{8mL^2}$$

上式中， n 為量子數($n = 1, 2, 3, \dots$)， h 為蒲朗克常數， m 為電子質量， L 為盒子長度，其值可用 $L = (k + 2) \times 1.40 \text{ \AA}$ (k 為分子中，沿著碳鏈之共軛雙鍵數目)近似表示。具有適當波長 λ 之光子可將 π 電子從最高填電子分子軌域(HOMO)提升至最低未填電子分子軌域(LUMO)。一個根據此模型之近似半經驗公式，可將波長 λ ，雙鍵數目 k 和常數 B 的關係表示為：

$$\lambda(nm) = B \times \frac{(k+2)^2}{(2k+1)} \quad \text{Equation 1}$$

1. 用此半經驗公式及 $B = 65.01 \text{ nm}$ ，計算辛四烯($\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} = \text{CH}_2$)之波長 λ (nm)。

2. **推導**公式 1 (電子從 HOMO 躍遷至 LUMO 之波長 λ (nm)的表示式)，以 k 和基本常數表示，並**計算出**常數 B_{calc} 的理論值。

3. 我們想要合成一個線形多烯，使其 π 電子從 HOMO 躍遷至 LUMO 所需吸收的波長接近 600 nm，用你在第 2 小題導出的公式來**決定**此多烯的**共軛雙鍵數目**(k)，並**寫出**其結構。(若你未能解出第 2 小題，則用半經驗公式 1 及 $B = 65.01 \text{ nm}$ 完成第 3 小題之計算)。

4. 由第 3 小題所得到的多烯分子，列式**計算**HOMO 和 LUMO 之能階差， ΔE ，(kJ·mol⁻¹)

若未能解出第 3 小題，則用 $k = 5$ 來解本小題。

5. 一維盒中粒子可延伸至邊長為 L_x , L_y , L_z 之長方體三維盒中粒子，而其允許的能階可表示為：

$$E_{n_x, n_y, n_z} = \frac{h^2}{8m} \left(\frac{n_x^2}{L_x^2} + \frac{n_y^2}{L_y^2} + \frac{n_z^2}{L_z^2} \right)$$

三個量子數 n_x , n_y , n_z 必需為整數，而且彼此獨立(互相沒有關連)

- 5.1. 假設邊長為 L 之立方體盒子，**求出**最低 3 個不同能量的能階表示式。

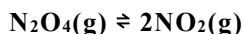
- 5.2. 具有同樣能量的能階稱為簡併(degenerate)。 **畫出**立方盒子具有量子數 1 或 2 之所有能階圖，包括簡併能階。



Theoretical Problem 2 5.0% of the total	Code:		Question	1a	2b	2	3	Total
	Examiner		Mark	3	7	6	4	27
			Grade					

問題二：解離之氣體循環

四氧化二氮(N_2O_4)會和二氧化氮(NO_2)形成一平衡混合物：



將 1.00 莫耳 N_2O_4 置於固定體積為 24.44 dm^3 的空容器中，在 298 K 達平衡時，氣體的壓力為 1.190 bar，當加熱至 348 K 時，氣體的平衡壓力增至 1.886 bar。

- 1a. 列式計算 298 K 時之 ΔG^0 ，假設為理想氣體。
 1b. 列式計算 此反應之 ΔH^0 和 ΔS^0 ，假設兩者不太隨溫度改變。

$\Delta G^0 (298\text{K}) =$ _____

$\Delta H^0 =$ _____

$\Delta S^0 =$ _____

如果你未能算出 ΔH^0 ，則用 $\Delta H^0 = 30.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 進行後續計算。

N_2O_4 可逆分解為 NO_2 之趨勢使其有潛力成為先進發電系統的用途。一個這樣的系統的簡圖如圖(a)所示。首先，在壓縮機(X)中，壓縮”冷” N_2O_4 (1→2)，並加熱(2→3)。有些 N_2O_4 分解為 NO_2 。熱的混合物經由渦輪(Y)擴張(3→4)，造成溫度和壓力的下降。混合氣體在散熱器(Z)進一步冷卻(4→1)，以促進 N_2O_4 的再形成。此再結合反應會降低壓力，因而可促進 N_2O_4 的壓縮，以便重新開始一個新的循環。所有的過程均假設為可逆。

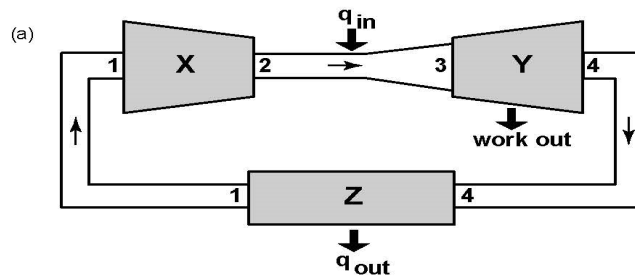


圖 (a)

為了解這種可逆解離氣體如 N_2O_4 的優點，我們將專注於步驟 $3 \rightarrow 4$ ，並考慮用 1 mol 空氣(假設為惰性、不解離氣體)操作之理想氣體渦輪。當渦輪進行可逆絕熱擴張時，並沒有熱量的交換。

2. 寫出用於計算 1 mol 空氣進行過程 $3 \rightarrow 4$ 可逆絕熱擴張時，系統所作的功 $w_{(air)}$ 之方程式。假設 $C_{v,m}(air)$ (空氣之定容莫耳熱容量)為定值，且溫度由 T_3 變化至 T_4 。

3. 估計 $w_{(N_2O_4)} / w_{(air)}$ 的比值， $w_{(N_2O_4)}$ 為以 1 mol N_2O_4 來操作 $3 \rightarrow 4$ 的可逆絕熱擴張過程的功， T_3 和 T_4 與第 2 小題相同。設狀態 3 的條件為 $T_3 = 440 \text{ K}$ ， $P_3 = 12.156 \text{ bar}$ ，且氣體具有達平衡時的組成。同時假設：

- (i) 氣體是在狀態 3 之平衡組成
- (ii) 氣體之 $C_{v,m}$ 與空氣相同
- (iii) 渦輪絕熱擴張發生的過程很快，以致直到擴張完成，氣體混合物之組成($N_2O_4 + NO_2$)都沒有改變。

Theoretical Problem 3 9.0% of the total	Code:		Question	1a	2	2	3	Total
	Examiner		Mark	8	14	2	12	36
			Grade					

問題三：高價數的銀化合物

銀化學主要是以一價的銀 Ag(I) 化合物為主，具有較高氧化數的銀化合物(例如從+2 到 +5)因為易還原而不穩定，所以較少見，高價數的銀化合物具有高反應性，通常可由 Ag(I) 化合物經電化學氧化或加入強氧化劑反應而得。

1. 在某些以 Ag^+ 催化過氧硫酸根(peroxydisulfate: $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$) 氧化反應中，具有 AgO 組成的黑色固體 A，可以被分離出來。

1a. 如果化學式是 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ ，請選擇 A 的正確磁性。

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diamagnetic 反磁性	Paramagnetic 順磁性

單晶 X-ray 繞射研究指出 A 的晶格結構包含兩種不相同的銀原子(但是數量相同)，分別標示為 Ag1 與 Ag2，Ag1 為直線形氧原子配位(O-Ag-O)，Ag2 則是平面四方氧原子配位，所有氧原子的結構環境均相同，因此，A 的結構應為 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 而不是 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 。

1b. 請指出 Ag1 與 Ag2 的氧化數分別為何者?

Ag1 的氧化數: Ag2 的氧化數:
--

1c. 在 A 的晶格中，氧原子的配位數是多少?

氧原子的配位數(coordination number) =

1d. 在 A 的晶格中，分別有幾個 Ag^{I} 與 Ag^{III} 接在一個氧原子上？

Number of Ag^{I} = Number of Ag^{III} =
--

1e. 預測 A 的磁性，勾選下面適當空格。

<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Diamagnetic 反磁性	Paramagnetic 順磁性

1f. A 化合物也可以在含有 Ag^+ 與過氧硫酸根的水溶液中加熱生成，寫出生成 A 的反應方程式。

--

2. 在許多已經被結晶學鑑定的銀氧化物中，最令人意外的就是 A 化合物並不是 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{O}$ ，化學反應熱循環的實驗有助於了解此一事實，一些已知的標準焓變化量(在 298 K)如下：

Atom 原子	Standard enthalpy of formation 標準生成 熱 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1 st ionization 第一游離 能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2 nd ionization 第二游離 能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	3 rd ionization 第三游離 能 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	1 st electron affinity 第一電子 親和力 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	2 nd electron affinity 第二電子 親和力 ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
Cu(g)	337.4	751.7	1964.1	3560.2		
Ag(g)	284.9	737.2	2080.2	3367.2		
O(g)	249.0				-141.0	844.0

化合物	ΔH_f° ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ (s)	-24.3
$\text{Cu}^{\text{I}}\text{O}$ (s)	-157.3

單原子離子晶格解離能(U_{lat} , lattice dissociation energy) 與晶格解離焓(ΔH_{lat} , lattice dissociation enthalpy)的關係為 $\Delta H_{\text{lat}} = U_{\text{lat}} + nRT$, 其中 n 是化學式單元(formula unit)中的離子數。

2a. 詳細列式計算 298 K 時 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 與 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} , 假設它們都為離子化合物。

U_{lat} of $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$
U_{lat} ($\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$)

如果你無法算出 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 與 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} , 用以下數值繼續後面的計算, U_{lat} of $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O} = 8310.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; U_{lat} of $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O} = 3600.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

許多化合物的晶格解離能可以用下面簡單的公式估計：

$$U_{\text{lat}} = C \times \left(\frac{1}{V_m} \right)^{\frac{1}{3}}$$

其中 V_m (nm^3) 為化學式單元體積, C ($\text{kJ}\cdot\text{nm}\cdot\text{mol}^{-1}$) 為一個實驗常數, 其值會因晶格型式與離子價數而有所不同。

有些氧化物的化學式單元體積是由結晶資料算出, 由計算單位晶格的體積與單位晶格中化學式單元的數量的比值而得, 如下表：

氧化物	V_m (nm^3)
$\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$	0.02030
$\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_3$	0.06182
$\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}_2\text{O}_4$	0.08985

- 2b. 列式計算假設性物質 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} , 假設 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 與 $\text{Cu}^{\text{II}}\text{O}$ 是同一型的晶格, 且 $V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}) = V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2) - V_{\text{m}}(\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2)$

$$U_{\text{lat}}(\text{Ag}^{\text{II}}\text{O})$$

- 2c. 利用建構化學反應熱循環或其他方法, **計算**由固態 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 轉變成 1mole 的 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 的焓變化量。

(如果你無法在問題 2b 中算出 $\text{Ag}^{\text{II}}\text{O}$ 的 U_{lat} , 則用 $U_{\text{lat}} \text{Ag}^{\text{II}}\text{O} = 3180.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ 和 $U_{\text{lat}} \text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2 = 8310.0 \text{ kJ mol}^{-1}$)

$$\Delta H_{\text{rxn}} =$$

- 2d. 請指出下面哪一個化合物在熱力學上比較穩定, 勾選適當空格。





3. 將 $\text{Ag}^{\text{I}}\text{Ag}^{\text{III}}\text{O}_2$ 溶於 HClO_4 水溶液時, 會先反應生成一順磁性化合物(B), 然後會慢慢分解成另一反磁性化合物(C), 已知 B 與 C 是上述溶液中唯一含銀的產物, 請分別**寫出** B 與 C 的生成反應方程式。

For B:

For C:

4. 以強氧化劑配合適當配位基可使 Ag^+ 氧化並生成高價數銀錯合物，錯合物 **Z** 可用下列步驟合成與分析：

將一含有 0.500g AgNO_3 的水溶液與 2 mL 的吡啶(pyridine，密度 0.982 g/mL)，加入在冰浴中持續攪拌且含有 0.500g $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 的水溶液，此混合物先呈現黃色，然後生成橘色固體(**Z**)，乾燥後稱重得 1.719 克。

Z 的元素分析結果顯示 C, H, N 的重量百分組成分別為 38.96%, 3.28%, 9.09%。

將 0.6164 克的 **Z** 加入氨水中，將此懸浮溶液煮沸後得到澄清溶液，在此步驟中錯合物被完全分解，然後再加入過量 HCl，並將形成的固體過濾、清洗、乾燥(在黑暗中)得到 0.1433 克白色固體 **D**，另將前步驟的過濾液加入過量 BaCl_2 溶液得到 0.4668g 白色固體 **E**(乾燥後)。

- 4a. 寫出 **Z** 的實驗式並計算其產率 (percentage yield)

- 4b. Ag(IV) 與 Ag(V) 化合物非常不穩定，只能在少數氟化物中被發現，因此在水中發現此類的錯合物可以被剔除。為了確認 **Z** 中銀的氧化數，量測 **Z** 的有效磁距(μ_{eff})為 1.78 BM，利用 spin-only formula(未配對電子數與只考慮自旋之有效磁矩的關係式)推測 **Z** 的未成對電子數與最合理的分子式。(**Z** 包含一種單核錯合物，此錯合物只含有單一銀，且在配位的範圍內只有一種配位基)

4c. 請寫下合成與分析 **Z** 的所有反應方程式。

Formation of **Z**: (**Z** 的形成)

Destruction of **Z** with NH_3 : (**Z** 在氨水中被分解)

Formation of **D**: (**D** 的形成)

Formation of **E**: (**E** 的形成)

Theoretical Problem 4 4.0% of the total	Code:		Question	1a	1b	2a	3a	3b	3c	Total
	Examiner		Mark	4	1	10	2	6	4	27
			Grade							

問題四：Zeise' s Salt

1. Zeise' s Salt, $\text{K}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$, 是最早被發現的有機金屬化合物之一，哥本哈根大學教授 W.C. Zeise 於 1827 年製備此化合物，將 PtCl_4 與沸騰乙醇反應然後加入 KCl (Method 1)；此化合物亦可由 $\text{K}_2[\text{PtCl}_6]$ 與乙醇混合加熱回流製備(Method 2)；市售的 Zeise' s Salt 通常以 $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ 與乙烯(ethylene)反應製備(Method 3)。

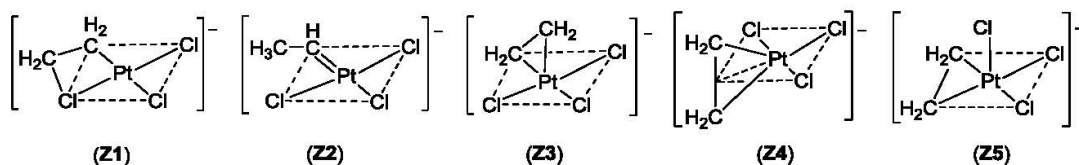
1a. 寫出上述三種 Zeise' s Salt 製備法的反應平衡方程式 (每一種都要寫)，已知 method 1 與 2 中，每生成 1 莫耳 Zeise' s Salt 會消耗 2 莫耳乙醇。

1b. $[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]^-$ 陰離子的質譜圖中有一組訊號峰在 325-337 之間且有不同強度。

利用下列資料計算自然界中含量最多的同位素(Isotope)所構成的陰離子之質量數。

Isotope	$^{192}_{78}\text{Pt}$	$^{194}_{78}\text{Pt}$	$^{195}_{78}\text{Pt}$	$^{196}_{78}\text{Pt}$	$^{198}_{78}\text{Pt}$	$^{35}_{17}\text{Cl}$	$^{37}_{17}\text{Cl}$	$^{12}_6\text{C}$	$^{13}_6\text{C}$	^1_1H
Natural abundance, %	0.8	32.9	33.8	25.3	7.2	75.8	24.2	98.9	1.1	99.99

2. 以下為早期假設的 Zeise' s Salt 可能結構：



在 **Z1**, **Z2**, 與 **Z5** 結構中的兩個碳在同一平面上，如虛線所示。[你必須假設這些結構不可進行位置的交換]

2a. NMR 光譜可測出 Zeise' s salt 的結構為 **Z4**。請在下表寫出 **Z1-Z5** 結構中，有多少種不同環境的氫原子和碳原子？

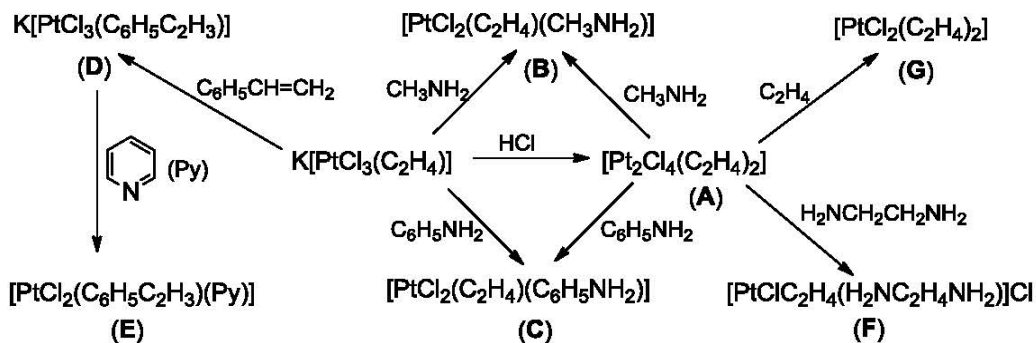
Structure	Number of different environments of hydrogen 氫原子有幾種不同的環境	Number of different environments of carbon 碳原子有幾種不同的環境
Z1		
Z2		
Z3		
Z4		
Z5		

3. 在平面四邊形 Pt(II)錯合物的取代反應中，配位基可促進對位進行取代反應(反位效應 trans effect)，其能力排列如下：

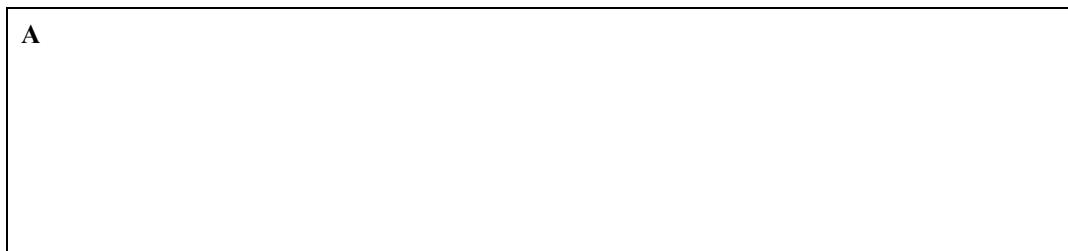
CO, CN⁻, C₂H₄ > PR₃, H⁻ > CH₃⁻, C₆H₅⁻, I⁻, SCN⁻ > Br⁻ > Cl⁻ > Py > NH₃ > OH⁻, H₂O

上述序列中，左邊的配位基有較強的反位效應。

Zeise' s Salt 與錯合物 [Pt₂Cl₄(C₂H₄)₂] 的一些反應如下：



3a. 請畫出 A 的結構，已知此錯合物有對稱中心，沒有 Pt-Pt 鍵，且無架橋之烯配位基 (bridging alkene)



3b. 畫出 B, C, D, E, F 與 G 的結構

B	C	D
E	F	G

3c. 由下面項目中選出 1 個或多個形成 **D** 與 **F** 的驅動力 (例如 i and ii) :

- i) Formation of gas (氣體生成)
- ii) Formation of liquid (液體生成)
- iii) Trans effect (反位效應)
- iv) Chelate effect (鉗合效應)

Structure	D	F
Driving force(s) 驅動力		

【理論試題待續】

轉載自：中華民國代學奧林匹亞委員會網站 National Chemistry Olympiad, Taiwan, R.O.C