

2013 年第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽

--理論測驗試題(2)

第四十五屆國際化學奧林匹亞競賽代表

理論試題 (續)

問題四、簡單的無機實驗 (6 分)

| Question | 1 | 2 | 3 | Total |
|----------|---|----|---|-------|
| Marks | 5 | 12 | 7 | 24 |

含金屬 **X** 的無色晶體固體化合物 **A**，極易溶於水。**A** 常用來作為分析試劑，在鹼性條件下，會形成含氧 6.9 % (質量%) 的二元化合物 **B**。當 **A** 被加熱分解時，會損失 36.5% 的質量。

1. 判斷金屬 **X** 和化合物 **A**、**B** 各為何。

計算或推導過程：

X=_____ **A**=_____ **B**=_____

2. 當加入一些硫代硫酸鈉到 **A** 的溶液時，其顏色立即變成紅色，然後變成紅褐色，幾分鐘後，產生深棕色的沉澱物 **C**(反應 1)。沉澱物上方溶液是無色的。在空氣中加熱 **C** 至 600°C 時，會得到 **X**

的灰色粉末(反應 2)，秤重顯示 1.10g 的 **C** 可得 0.90 g 的 **X**。

在真空中加熱 **C**(反應 3)，則會生成一氣體，此氣體可被氫氧化鈣懸浮溶液吸收(反應 4)。

將過氯酸鉍溶於 0.1 M 的過氯酸溶液達飽和，並將沉澱物 **C** 儲存於此溶液中。長時間後，沉澱物的顏色看來變得較淺，但若儲存在含飽和過氯酸鎂之 0.1 M 的過氯酸溶液中，則不會得到這樣的效果。**C** 是什麼？寫出平衡的反應式(1 - 4)。

計算或推導過程：

C = _____

反應式(1 - 4)：

3. 若將沉澱物 **C** 儲存在含有過量 **A** 的溶液中，它會轉化成 **D**，其顏色變為黃色。若將鉍離子加到此溶液中，會產生白色沉澱，和 **D** 形成混合物。已知 **D** 含 77.5%

(質量%) 的 **X**，判斷 **D** 的化學式，並寫出形成 **D** 的平衡反應式。

計算或推導過程：

D = _____

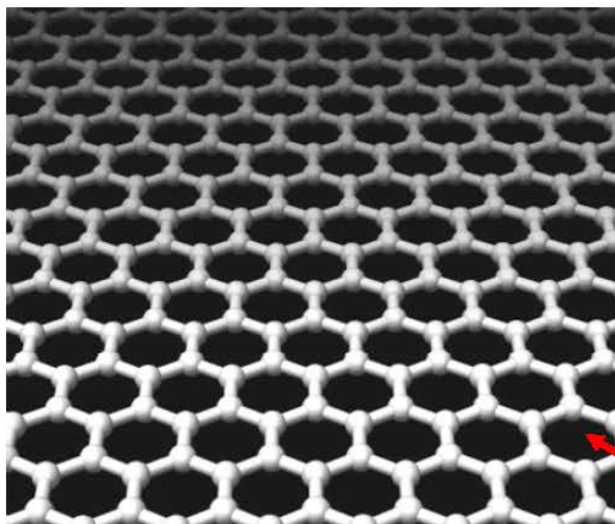
反應式：

石墨烯是單層碳的二維物質，而石墨則是許多片石墨烯層層相疊而成，如下圖 1。早年一般認為石墨烯的結構並不穩定。2004 年 Andrey Geim 和 Konstantin Novoselov 首次成功製造出石墨烯的樣品，因此獲得 2010 年的諾貝爾獎。

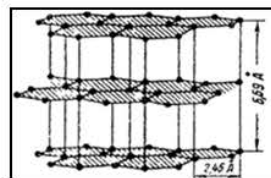
石墨烯的實驗研究仍相當受限，因為大量合成石墨烯仍深具挑戰性。因此有關石墨烯的許多性質都是靠估計而來。通常我們缺乏足夠的資訊來進行嚴謹的計算，所以必須做一些假設，並忽略不重要的因子。本題中你要估計的是石墨烯的吸附性質。

問題五、簡單估計石墨烯的性質

| Question | 1 | | 2 | 3 | Total |
|----------|---|-----|---|-----|-------|
| | a | b | | | |
| Marks | 2 | 2.5 | 4 | 5.5 | 14 |



(a)



(b)

$S = 5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$

圖 1、(a) 石墨烯的結構。碳原子(圓球)排成六角形結構。每個六角形內部的面積為 $5.16 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ 。(b) 石墨的晶體結構。此圖畫出三層石墨烯。

- 1a. 計算石墨烯的比表面積(單位 m^2/g)。
(此處假設石墨烯沒有附著在任何固體或液體物質上。)

計算過程

答案：

比表面積 $S = \underline{\hspace{2cm}} \text{m}^2/\text{g}$

下圖 2 顯示氮氣分子吸附在石墨表面的排列方式。假設氮氣吸附在石墨烯表面上時也是同樣的排列方式。

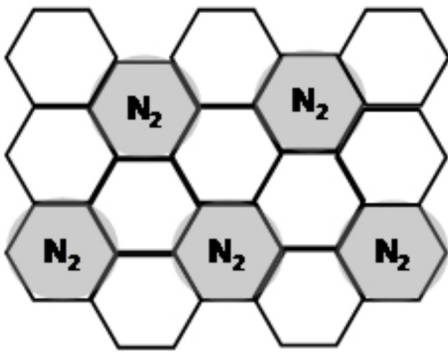


圖 2、氮氣分子(灰色圓形)吸附於石墨表面的排列方式

- 1b. 計算每克石墨烯可吸附的氮氣克數 (m_{N_2})。(此處假設石墨烯是放置在一個固體基座上。)另外，計算原本吸附在 1g 的石墨烯上的氮氣全部脫離石墨烯後所佔據的氣體體積 (V_{N_2})。
($P = 1\text{bar}$, $T = 298\text{K}$)

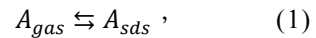
計算過程

答案：

$m_{\text{N}_2} = \underline{\hspace{2cm}} \text{g}$

$V_{\text{N}_2} = \underline{\hspace{2cm}} \text{g}$

吸附反應可視為化學平衡反應，
如式 1：



其中 A_{gas} 表示氣相的分子 A , A_{sds} 表示吸附在某表面上的分子 A 。

當表面所吸附的分子數量不多時，吸附反應的平衡常數 K 是表示為每 m^2 表面所吸附的氣體分子莫耳數，和氣體分壓的比值，如下式：

$$K = \frac{n_{\text{Aads}}(\text{mol}/\text{m}^2)}{p_{\text{Agas}}(\text{bar})}$$

石墨烯的吸附特性可用一般石墨的吸附反應數據來估計。平均來說，任何分子吸附在石墨烯上的吸附焓(式 1 之 ΔH°)，是同種分子吸附在石墨上之吸附焓的 90%。分子吸附在石墨表面上時，鍵結較強，這是因為分子也會同時與石墨表面下方數層的石墨烯作用，因此吸附焓較負。此處假設石墨烯和石墨兩種吸附反應的標準反應焓一樣大。

2. $T=293\text{ K}$ 時， CCl_4 吸附在石墨表面的吸附焓 $= -35.1\text{ kJ/mol}$ 。此時當 CCl_4 的分壓 $p(\text{CCl}_4) = 6.6 \cdot 10^{-5}\text{ bar}$ 下，達平衡時每 m^2 石墨表面吸附 $2.0 \cdot 10^{-7}$ 莫耳 CCl_4 。

計算當 CCl_4 的分壓 $p(\text{CCl}_4) = 10^{-4}\text{ bar}$ 時，每 g 石墨烯會吸附幾莫耳 CCl_4 ？(此處假設石墨烯是放在一層固體基座上，並且 CCl_4 吸附在石墨烯表面時，下方的基座不會影響吸附焓的大小。)

石墨烯可做為敏銳的氣體偵測器。只要每 cm^2 的石墨烯表面上有超過 10^9 個待測氣體分子吸附，就會造成夠大的石墨烯電阻變化，因而可偵測到環境中特定的氣體分子。

計算過程

答案：

CCl_4 莫耳數： $n(\text{CCl}_4) = \underline{\hspace{2cm}}$

3. 計算在大氣壓力(1atm)下， $T=293\text{ K}$ 時，石墨烯偵測器所能偵測到乙烷的最低含量，以莫耳百分比(mol.%)表示。此處假設空氣分子不會干擾乙烷的吸附。

烷類吸附在石墨表面的實驗數據如下圖 3。

計算過程

答案：乙烷偵測極限之莫耳百分比 = $\underline{\hspace{2cm}}$ mol.%

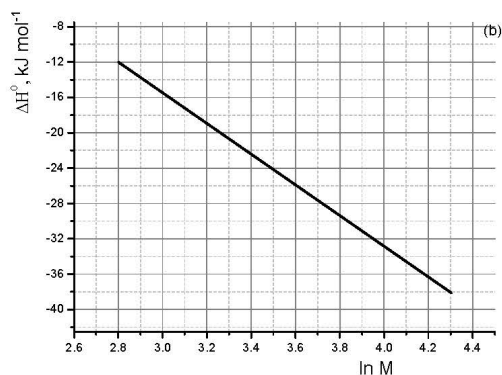
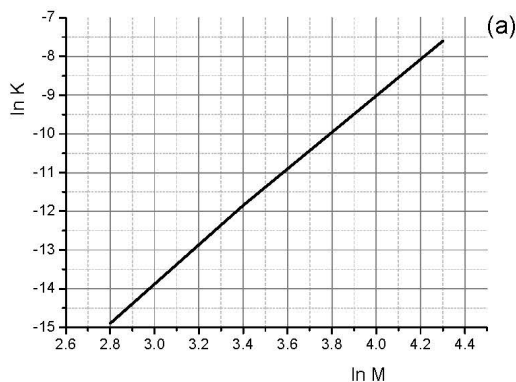
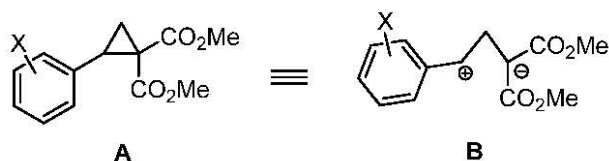


圖 3：烷類吸附在石墨表面的熱力學性質。(a) $\ln K$ 對 $\ln M$ 作圖(K 為吸附反應平衡常數， M 為烷類分子量) (b) 石墨的吸附焓(ΔH°)對 $\ln M$ 作圖。此處假設(a)與(b)都是線性關係。

問題 6、簡單、有趣的環丙烷分子

| | | | | |
|----------|---|----|----|-------|
| Question | 1 | 2 | 3 | Total |
| Marks | 8 | 22 | 70 | 100 |

當環丙烷分子之相鄰的兩個碳上分別具有電子予體(donor)和電子受體(acceptor)的取代基時(如化合物 A)，會表現出具有 1,3-正、負電荷(1,3-zwitterion，如化合物 B) 的高反應性。

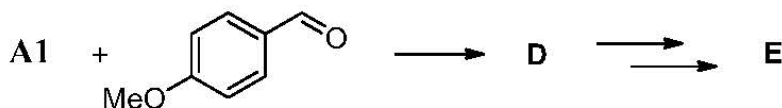


因此，A1 分子(X = 4-OMe)在路易士酸催化下，可以與親核試劑 1,3-二甲氧基苯進行三員環的開環反應得到產物 C。

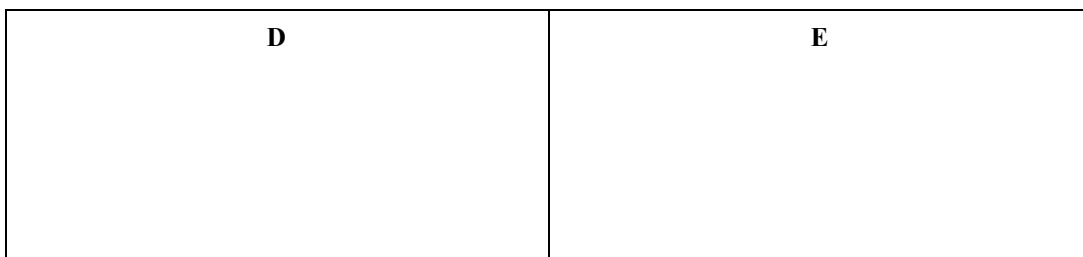
1. 畫出 C 的結構式

C 的結構式：

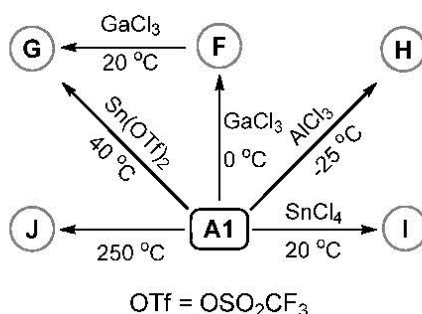
A1 分子可參與環加成反應(cycloadditions)、環化反應 (annulations)、寡合反應 (oligomerizations)、以及其他反應。因此，A1 可以與 4-甲氧基苯甲醛進行[3+2]-環加成反應得到五員環產物 D。D 可以進一步進行脫羧酸基反應(decarboxylation)，將所有羧酸基(carboxylic groups)移除之後得到產物 E(C₁₈H₂₀O₃)，且 E 分子具有一個對稱平面。



2. 畫出 **D** 和 **E** 的結構，並分別指出 **D** 和 **E** 上面之取代基的相對立體化學關係。



另外，此 **A** 類型化合物可在只有**催化劑**作用下、或都沒有其他試劑的條件下，進行多種轉化反應(transformations)，下圖列出 **A1** 分子的一些典型轉化反應：



化合物 **F-J** 的結構可由一系列的物理和化學數據來決定，請看表一、以及下列的描述：

- F**、**G** 和 **A1** 具有相同的分子式。
- G** 為最穩定的立體異構物 (stereoisomer)。
- H** 和 **I** 互為結構異構物。
- H** 為單一的立體異構物(diastereomer)，且具有一個 **C₂** 對稱軸(即該分子以對稱軸旋轉 180 度後與原分子相同)。
- I** 為兩個立體異構物(diastereomer)的混合物。
- J** 為具有萘環的化合物。

在合成 **I** 的反應過程中，需有兩個 **A1** 分子反應，其中一個 **A1** 分子具有與 **B** 分子相同的化學反應性，而另一個 **A1** 分子則不同，而且後面這個 **A1** 分子的化學反應性與環丙烷 **A2** [X= 3,4,5-(MeO)₃]相同，**A2** 分子進一步在 SnCl₄ 的作用下可以得到 **K**，**K** 為兩個立體異構物的混合物，且主產物具有中心對稱 (center of symmetry)。類似的化學反應性也可在 **A2** 和 **G** 的加成反應中被觀察到，在 Sn(OTf)₂ 的催化下可以產生 **L** 化合物。有關 **K** 和 **L** 的資訊請看表一。



表一：A1 和化合物 F-L 的資訊

| | Ratio of the number of hydrogen-containing groups | | | | | Empirical formula |
|----|---|-----------------|-----------------|----|-----------|--|
| | Non-aromatic | | | | Aromatic | |
| | CH | CH ₂ | CH ₃ | OH | CH | |
| A1 | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| F | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| G | 1+1+1 | 0 | 2+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| H | 1 | 1 | 1+1+1 | 0 | 2+2 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| I | 1+1+1 | 1+1 | 2+1+1+1+1 | 0 | 2+2+1+1+1 | (C ₁₄ H ₁₆ O ₅) _n |
| J | 0 | 0 | 1+1 | 1 | 1+1+1+1+1 | (C ₁₃ H ₁₂ O ₄) _n |
| K | 1+1 | 1 | 2+1+1+1 | 0 | 1 | (C ₁₆ H ₂₀ O ₇) _n |
| L | 1+1+1+1+1 | 1 | 2+2+1+1+1 | 0 | 2+2+1 | (C ₅ H ₆ O ₂) _n |

3. 寫下化合物 F-J、K 的主要產物、以及 L 的結構式。

| | |
|---|---|
| F | G |
| H | I |
| J | K |
| L | |

(待續)