

第卅八屆 2006 年國際化學奧林匹亞競賽(III)

—理論競賽試題(2)

臺灣代表隊的表現與參考解答、評分標準

臺灣國際化學奧林匹亞競賽委員會

國立臺灣師範大學 化學系

6. 電化學 (5 分)

水是一種非常穩定的分子，早年甚至被認為是一種元素。直到電池在 1800 年被發明出後，Nicholson、Carlyle 兩人才將水電解分解為 H_2 和 O_2 。

6-1. 水可看成是氫被氧氣氧化，所以氫氣可以由還原水而得。以白金為電極，電解 Na_2SO_4 水溶液時，在負極就可以得到氫氣，同時電極附近會呈現鹼性。寫出此平衡半反應式。

6-2. 水也可以看成是氧被氫還原，氧化水可在正極得到氧氣。以白金為電極時，在正極就可以得到氧氣。寫出此平衡半反應式。

6-3. 當改用銅作為正、負極時，只有一個電極旁邊會產生氣體。寫出沒有氣體產生的電極處所發生的半反應式。

鈉離子也可以由電解而得，當然在水溶液中無法得到金屬鈉，因為水會先被還原。Humphrey Davy 在 1807 年電解熔融態的 $NaCl$ 而得到金屬鈉。

6-4. 由以上的反應，在答案紙上連接下列半反應之電位 (單位為伏特，volts).

Cu^{2+} 的還原	-----	+0.340
氧的還原		-2.710
水的還原		-0.830
Na^+ 的還原		0.000
氫離子的還原		+1.230

電極的電位會受其他在電極附近的反應影響，例如 Cu^{2+}/Cu 的電位在 0.1 M Cu^{2+} 溶液中，會因有無 $Cu(OH)_2$ 的沉澱而影響。下面三小題都在 25°C 的條件下，且水在 25°C 時的 $K_w=1.00\times10^{-14}$ 。(答案都需要三位有效數字)

6-5. $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 會在 $\text{pH}=4.84$ 時開始沉澱。求 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 的 K_{sp} 。

6-6. 計算 $\text{Cu}(\text{OH})_{2(\text{s})} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}_{(\text{s})} + 2\text{OH}^-$ 的標準電位。

6-7. 計算此電極在 $\text{pH} = 1$ 時之電位。

鋰鈷氧化物是鋰電池中的正極，石墨為負極，在充電/放電過程中，發生下列可逆反應：

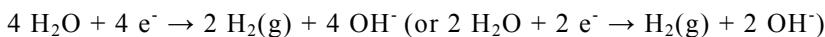
$$\text{LiCoO}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2 + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$$

$$\text{C} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightleftharpoons \text{CLi}_x$$

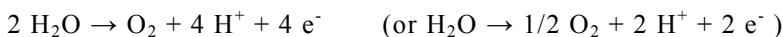
電池可儲存的總能量是用 mAh 來表示。一電池若為 1500 mAh ，表示它可以讓一需要 100 mA 的電器連續使用 15 小時。

6-8. 鋰可以進入石墨的層與層間。假設每 6:1 是碳/鋰結合的最大比值，那麼 1.00 g 的石墨最多可以儲存多少鋰？答案需用 mAh 做單位。假設所儲存的鋰都可以轉變為電流。

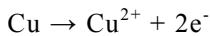
6-1. (5 分)



6-2. (5 分)



6-3. (5 分)



6-4. (20 分)

鈉離子的還原很少發生，因為它的還原電位很高(-2.710 V)。

水分解為氫的還原電位為負的(水非常的穩定)，但是並沒有鈉離子那麼負，只有 -0.830 V 。

銅離子和氧的還原是很快的，其還原電位是正的。

在目前的系統，逆反應(氧化)發生在正極。銅比水先被氧化。

氫的還原電位被定義為 0.000 V 。

Reduction of oxygen	-2.710
Reduction of water	-0.830
Reduction of sodium ion (Na^+)	0.000
Reduction of hydrogen ion	$+1.230$

6-5.

$$pOH = 14.00 - 4.84 = 9.16$$

$$[OH^-] = 6.92 \times 10^{-10}$$

$$K_{sp} = [Cu^{2+}][OH^-]^2 = 0.100 \times (6.92 \times 10^{-10}) = 4.79 \times 10^{-20}$$

6-6.

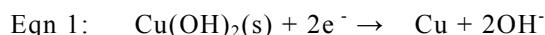
$$\begin{aligned} E &= E^o_{Cu^{2+}/Cu} + (0.0592/2) \log [Cu^{2+}] \\ &= +0.340 + (0.0592/2) \log [Cu^{2+}] \\ &= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{sp} / [OH^-]^2) \\ &= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{sp}) - (0.0592/2) \log [OH^-]^2 \\ &= +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{sp}) - 0.0592 \log [OH^-], \end{aligned} \quad \Rightarrow \text{ 3 分}$$

依照定義， $Cu(OH)_2(s) + 2e^- \rightarrow Cu(s) + 2OH^-$ 在 $[OH^-] = 1.00M$ 時的標準電位

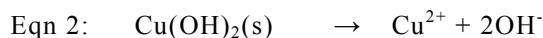
$$\begin{aligned} E &= E^o_{Cu(OH)_2/Cu} = +0.340 + (0.0592/2) \log (K_{sp}) \\ &= +0.340 + (0.0592/2) \log (4.79 \times 10^{-20}) \\ &= +0.340 - 0.572, \end{aligned} \quad \Rightarrow \text{ 2 分}$$

$$= -0.232 V \quad \Rightarrow \text{ 10 分}$$

6-6. 另一種解法：



$$E_+^o = E^o_{Cu(OH)_2/Cu} = ?$$



$$E^o = (0.05916/n) \log K_{sp} = (0.05916/2) \log (4.79 \times 10^{-20})$$

$$= -0.5715 V \quad \Rightarrow \text{ 3 分}$$



$$E_-^o = E_+^o - E^o = E^o_{Cu^{2+}/Cu} = 0.34 V$$

$$Therefore, E_+^o = E_-^o + E^o = +0.34 + (-0.5715) \quad \Rightarrow \text{ 2 分}$$

$$= -0.232 V \quad \Rightarrow \text{ 10 分}$$

6-7.

pH = 4.84 以下，因為無沉澱物， $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 不能生成。

$$\text{因此 } E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 + (0.0592/2) \log [\text{Cu}^{2+}]$$

$$= +0.340 + (0.0592/2) \log 0.100 \Rightarrow 3 \text{ 分}$$

$$= +0.340 - 0.0296 = +0.310 \text{ V} \Rightarrow 7 \text{ 分}$$

6-8.

$$1.00 \text{ g 石墨} = 0.0833 \text{ mol 碳}$$

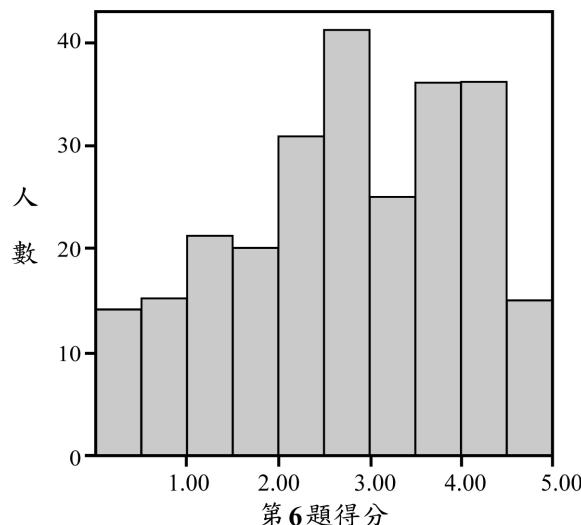
$$6 \text{ mol 碳 生成 } 1 \text{ mol 鋰; } 1 \text{ g 石墨 生成 } 0.0139 \text{ mol 鋰}$$

生成 1 mol 鋰，需要 96487 庫倫。

$$\text{因此， } 1 \text{ g 石墨 含有 } 96487 \times 0.0139 = 1340 \text{ 庫倫。} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$1340 \text{ 庫倫 / 克} = 1340 \text{ 安培-秒 / 克} = 1340 \times 1000 \text{ mA} \times (1 / 3600) \text{ h}$$

$$= 372 \text{ mA h / g} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$



7. 氢經濟 (4 分)

氫每單位質量所儲存之能量比碳高。因此，從歷史的發展來看，燃料有往高氫含量的方向發展的趨勢：煤 → 石油 → 天然氣 → 氢。能夠便宜生產氫氣和安全的儲存方法，是宣告氫經濟來臨最大的兩個關鍵。

7-1. 有一圓柱形容器中，含有溫度 25°C 、壓力 80 MPa 的氫氣。利用理想氣體定律，估計在此容器中氫氣的密度（單位用 kg/m^3 ）。

7-2. 計算等重量的氫氣與碳個別燃燒時，所釋放熱量之比例。 $\Delta H_f^\circ [\text{H}_2\text{O(l)}] = -286 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_f^\circ [\text{CO}_2(\text{g})] = -394 \text{ kJ/mol}$ 。

7-3. 計算下列兩種方式燃燒 1 kg 的氫所能產生理論上的最大功：(a) 使用燃料電池驅動電動馬達，(b) 使用工作於 25°C 與 300°C 間的熱機 (heat enging)。熱機的效率為所作之功除以所吸收之熱量。工作於溫度為 T_{cold} 與 T_{hot} 兩個熱源間的理想熱機之效率為 $[1 - T_{\text{cold}}/T_{\text{hot}}]$ 。

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2(\text{g})] = 131 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ_{298}[\text{O}_2(\text{g})] = 205 \text{ J/K mol}$$

$$S^\circ_{298}[\text{H}_2\text{O(l)}] = 70 \text{ J/K mol}$$

如果燃料電池在 1W 與標準電位下運作，計算電動馬達可以運作多久？其電流大小為何？

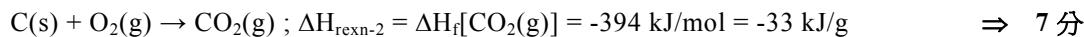
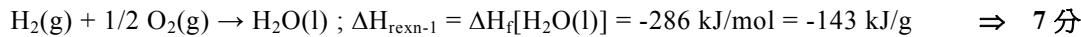
7-1. (10 分)

$$n/V = P/RT = (80 \times 10^6 / 1.013 \times 10^5 \text{ atm}) / [(0.082 \text{ atm L/mol/K})(298\text{K})] = 32 \text{ mol/L} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$\text{密度} = \text{質量}/\text{體積} = d = 32 \times 2 \text{ g/L} = 64 \text{ kg/m}^3 \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

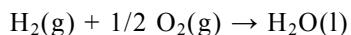
64 kg/m³

7-2.



$$(-\Delta H_{\text{rexn-1}})/(-\Delta H_{\text{rexn-2}}) = 4.3 \text{ or } (-\Delta H_{\text{rexn-2}})/(-\Delta H_{\text{rexn-1}}) = 0.23 \Rightarrow 6 \text{ 分}$$

7-3.



$$\Delta H_c = -286 \text{ kJ/mol} = -143 \text{ kJ/g} = -143 \times 10^3 \text{ kJ/kg} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

$$\Delta S_c = 70 - 131 - 205/2 = -163.5 \text{ J/K/mol} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$\Delta G_c = -286 \text{ kJ/mol} + 298 \text{ K} \times 163.5 \text{ J/K/mol} = -237 \text{ kJ/mol} = -1.2 \times 10^5 \text{ kJ/kg} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

(a) 電動馬達 $W_{\max} = \Delta G_c \times 1 \text{ kg} = -1.2 \times 10^5 \text{ kJ} \Rightarrow 5 \text{ 分}$

(b) 熱機 $W_{\max} = \text{efficiency} \times \Delta H_c \Rightarrow 5 \text{ 分}$

$$= (1 - 298/573) \times (-143 \times 10^3 \text{ kJ}) = -6.9 \times 10^4 \text{ kJ} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$19 \times 10^3 \text{ kJ} = 1 \text{ W} \times t(\text{sec})$$

$$t = 1.2 \times 10^8 \text{ sec} = 3.3 \times 10^4 \text{ hr} = 1.4 \times 10^3 \text{ days} = 46 \text{ month} = 3.8 \text{ yr} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$\Delta G = -nFE \quad n = \text{參與反應的電子}$$

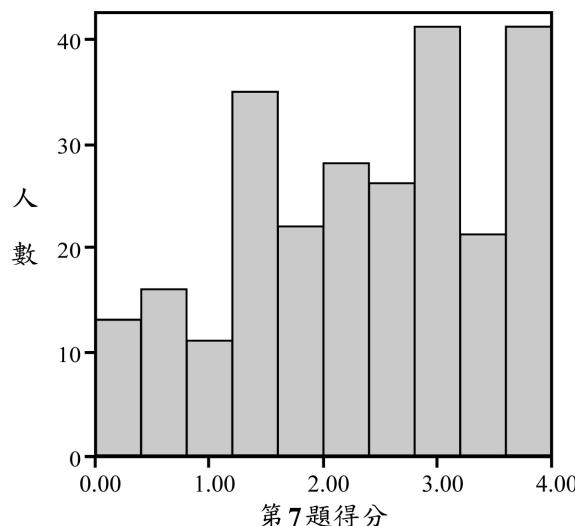
$$F = 96.5 \text{ kC/mol}$$

$$\text{H}_2(\text{g}) + 1/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \quad n = 2 \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$E = -\Delta G/nF = 237 \text{ kJ/mol} / (2 \times 96.5 \text{ kC/mol}) = 1.23 \text{ V} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$I = W/E = 0.81 \text{ A} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

(a) $(-1.2 \times 10^5 \text{ kJ})$,
 (b) $(-6.9 \times 10^4 \text{ kJ})$
 $1.2 \times 10^8 \text{ sec or } 3.3 \times 10^4 \text{ hr or } 1.4 \times 10^3 \text{ days}$
 $\text{or } 46 \text{ month or } 3.8 \text{ yr}$
 $I = 0.81 \text{ A}$



8. 氧化鐵的化學 (5分)

鐵的原子核是最穩定的原子核組態，所以在可以孕育生命的大紅星中，累積很多，這導致鐵在宇宙的含量很多，地球也含有很多鐵。

8-1. 發現並能夠有效的還原氧化鐵，是人類文明進步的重要一環，在煉鐵爐中的主要反應如下：



8-1-1. 寫出上述各反應的還原劑。

8-1-2. 平衡反應式③，並計算此反應在 1200°C 時的平衡常數。

(其中， $\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3(s)) = -824.2 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ(\text{J/mol/K})$: Fe(s) = 27.28,

$\text{Fe}_2\text{O}_3(s) = 87.40$, C(s) = 5.74, CO(g) = 197.674, CO₂(g) = 213.74)

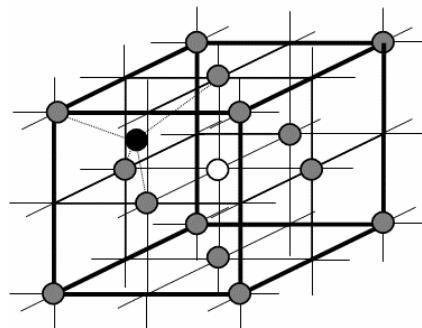
8-2. 在製作青灰瓷時，Fe₂O₃ 被部份還原，產生 Fe₃O₄ 和 FeO 的混合物，這些不同氧化鐵化合物的存在，造成了青灰瓷的特殊色彩。

磁石 (Fe₃O₄) 是含 Fe²⁺ 與 Fe³⁺ 離子的氧化物，通式為 AB₂O₄。其中氧離子 (O²⁻) 形成面心立方，下圖中灰色球是所有氧離子所形成的面心立方架構。黑色球僅代表一個正四面體的中心位置，白色球僅代表一個正八面體的中心位置。



8-2-1. 在一個 AB₂O₄ 的單位晶格中，共有幾個正八面體的中心位置(當中心和別的單位晶格共用時，要以比例計算)？

AB₂O₄ 可形成正旋轉和反旋轉的結構，在正旋轉中，兩個 B (三價離子) 都在正八面體中心，而 A (二價離子) 在一個正四面體的中心。在反旋轉中，A 在正八面體中心，B 只有一個可在正八面體中心，另一個必須填到正四面體中心。



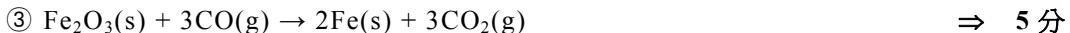
8-2-2. 在 Fe₃O₄ 中，有多少正四面體中心被 Fe²⁺ 或 Fe³⁺ 填入？用百分比表示。

8-2-3. 磁石 (Fe₃O₄) 是屬於反旋轉式結構，畫出 Fe²⁺ 在八面體結晶場中 d 軌域的分裂，並填入電子。(在此結晶場中，氧化物是屬於弱場)

8-1-1. (一個 5 分)

① C ② C

③ CO

8-1-2.

由 ① 、 ② ,

$$\Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g})) = (1/2)\{172.46 + (-393.51)\} = -110.525 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) = -824.2 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_{\text{③}}^\circ = 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2(\text{g})) - \Delta H_f^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) - 3 \times \Delta H_f^\circ(\text{CO}(\text{g}))$$

$$= 3 \times (-393.51) - (-824.2) - 3 \times (-110.525) = -24.8 \text{ kJ} \Rightarrow 7 \text{ 分}$$

$$\Delta S_{\text{③}}^\circ = 2 \times 27.28 + 3 \times 213.74 - 87.4 - 3 \times 197.674 = 15.36 \text{ J/K} \Rightarrow 3 \text{ 分}$$

$$\Delta G_{\text{③}}^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -24.8 \text{ kJ} - 15.36 \text{ J/K} \times 1 \text{ kJ}/1000 \text{ J} \times 1473.15 \text{ K} = -47.43 \text{ kJ} \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

$$K = e^{(-\Delta G^\circ/RT)} = e^{(47430 \text{ J}/(8.314 \text{ J/K} \times 1473.15 \text{ K}))} = 48 \Rightarrow 5 \text{ 分}$$

③ 的平衡反應方程式:	$K = 48$
$\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3\text{CO}(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}(\text{s}) + 3\text{CO}_2(\text{g})$	

8-2-1. (20 分)

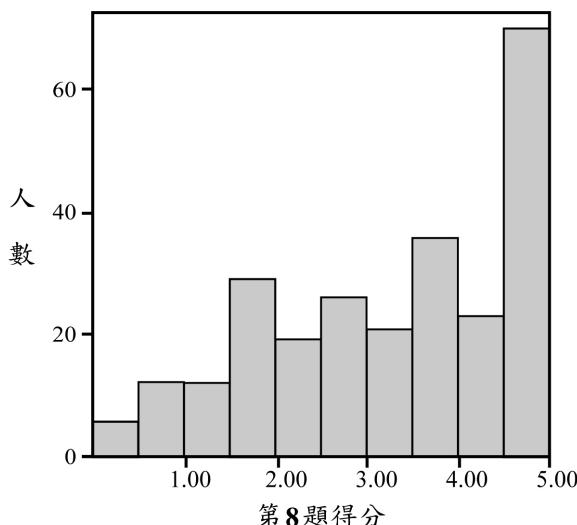
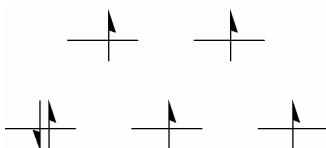
AB_2O_4 單元有有效的 4 ($= 1 + (1/4) \times 12$) 個八面體位置。

8-2-2. (20 分)

在這個例子，面心立方體 AB_2O_4 用來表示 Fe_3O_4 單元有 8 個有效的四面體位置。

Fe_3O_4 單元，1 個 四面體位置應該被 Fe^{2+} (正旋轉) 或 Fe^{3+} (反旋轉) 佔據。

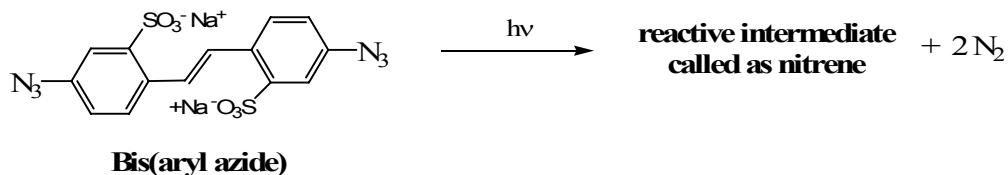
因此， $(1/8) \times 100\% = 12.5\%$

8-2-3. (10 分 for d-orbital splitting, 10 分 for elec. distribution)

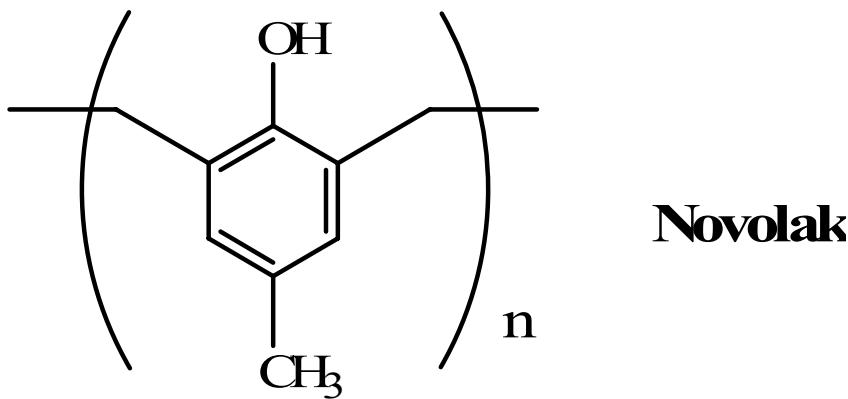
9. 光蝕刻製程 (5分)

光蝕刻用於半導體元件製作時，以光罩的方式將元件線路形態，移轉至元件表面的載質。通常在一標準光蝕刻製程，以光投射的方式直接穿過光罩，從而有一薄層光阻劑覆蓋的矽晶片上勾勒出特定元件線路。

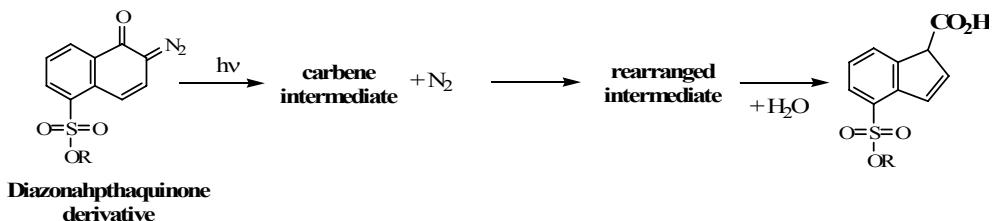
- 9-1. 最早的光阻劑是以光化學的原理利用雙芳香基疊氮化合物[bis(aryl azide)] 生成一活性中間體，元件線路的定型可經由疊氮化合物所產生的亞氮 (nitrenes) 活性中間體 (reactive intermediate) 進行交連 (cross-linking) 反應來達成。



- 9-1-1. $\text{CH}_3\text{-N}_3$ 是具疊氮官能基的最簡單化合物，畫出其兩種可能的路易士 (Lewis) 結構，記得標示形式電荷 (formal charges)。
- 9-1-2. 畫出 $\text{CH}_3\text{-N}_3$ 經照光後產生的亞氮 (nitrenes)，活性中間體之路易士結構記得標示形式電荷 (formal charges)。
- 9-1-3. 畫出 9-1-2 所述的亞氮 (nitrenes) 活性中間體與乙烯 ($\text{CH}_2=\text{CH}_2$) 氣體反應，其所產生的兩種可能的產物結構。
- 9-2. 以 Novolak 所組成的光阻劑，可用有機酸來改變其溶解度；有機酸的來源是藉由重氮萘醌 (diazonaphthoquinone) 的光化學重排反應產生。事實上”Novolak”是現代微積電改革中最具代表性的正向光阻劑。



當重氮萘醌以光照射時，其經由光化學分解產生亞碳基中間體 (carbene intermediate) 和氮氣，然後經重排反應再與水反應後產生有機酸，反應如下。

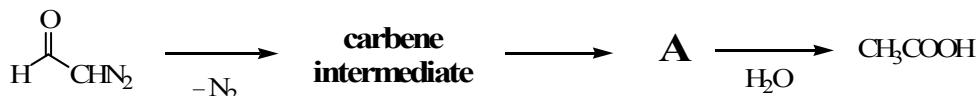


- 9-2-1. 重氮乙醛（下圖）為與重氮萘醌（diazonaphthoquinone）有相同活性官能基團的最簡單的化合物，畫出重氮乙醛的三種路易士結構。

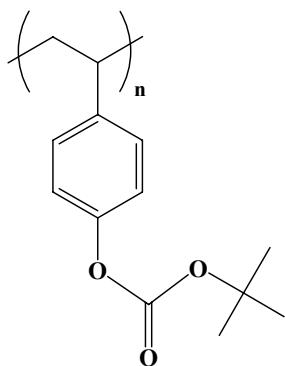


Diazoacetaldehyde (重氮乙醛)

- 9-2-2. 下圖顯示，當重氮乙醛經分解脫氮氣時，產生的亞碳中間體（carbene intermediate），再經重排反應會得到重排中間體-A，畫出重排中間體-A 的路易士結構；重排中間體-A 必須滿足路易士八隅體（octet）定理，且 A 會與水反應產生醋酸 ($\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$)。

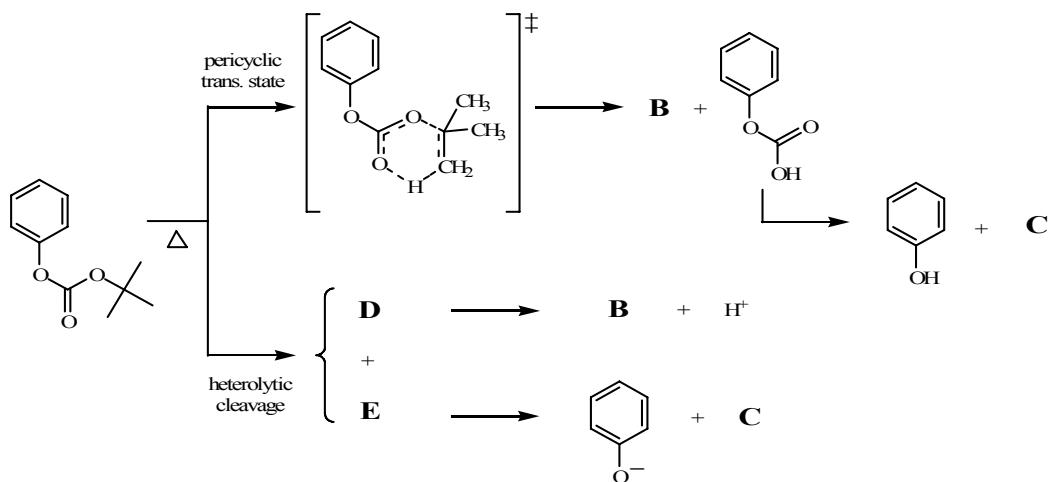


- 9-3. 更為先進的光阻劑發明於 1982 年，是以化學放大（chemical amplification）的方式為基礎。最為普遍用於正向光阻的化學放大技術，是以酸催化的方式分解，用酸保護的聚對氫氨基苯乙烯（poly(*p*-hydroxystyrene）的高分子進行去保護反應。（可用酸去保護的保護基，可為第三丁氧羰基（*t*-butyloxycarbonyl; *t*-BOC; *t*-(CH₃)₃COC(O)）。

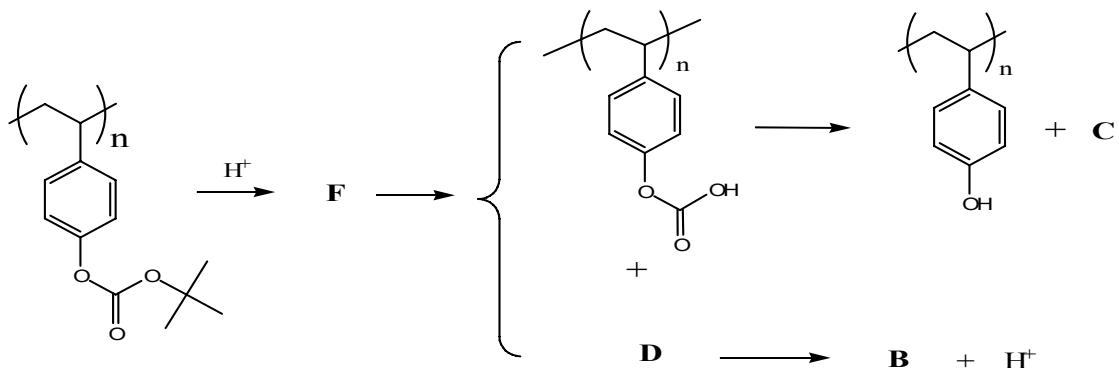


此種以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子之熱裂解溫度通常都超過 150 °C。

- 9-3-1. 此以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子，具有高活化能的熱裂解反應，有兩種可能的反應機構（如下圖）。畫出此反應預期的中間體和產物（B、C、D、E）。



9-3-2. 當有微量的酸存在時，此以 *t*-BOC 保護的碳酸酯高分子之去保護裂解反應的溫度可降到 100 °C 以下，畫出以下化學放大製程中預期的中間體-F。



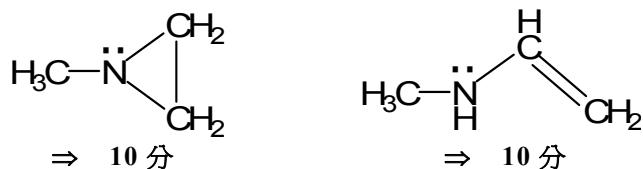
9-1-1. 答對一個得 8 分，二個得 15 分



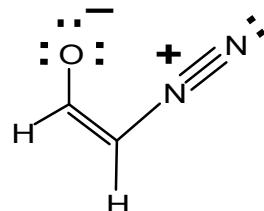
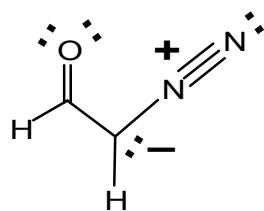
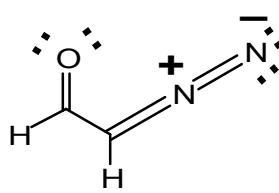
9-1-2.



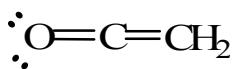
9-1-3.



9-2-1. 一個答案 5 分

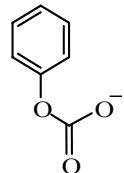
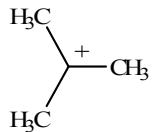
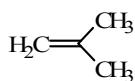


9-2-2.



\Rightarrow 10 分

9-3-1. (40 分)



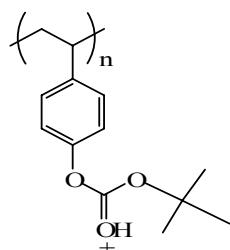
B

C

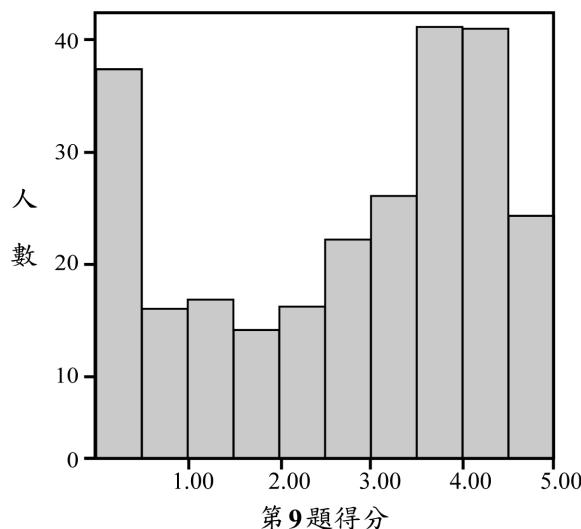
D

E

9-3-2. (10 分)



F



10. 天然物-結構分析 (9分)



甘草樹



甘草樹根 (食用部分)

在甘草中萃取出的甜味物質，可以比一般糖甜上 50~150 倍。而這甜味的主要物質是 *glycyrrhizin* ($C_{42}H_{62}O_{16}$)。此酸 *Glycyrrhizin* 需要 3 當量的 NaOH 來完全中和其酸性，當 *Glycyrrhizin* 以酸進行水解時，會產生 1:2 莫耳數比的 *Glycyrrhizinic acid A* ($C_{30}H_{46}O_4$) 和 **B** ($C_6H_{10}O_7$)，見下圖 1。

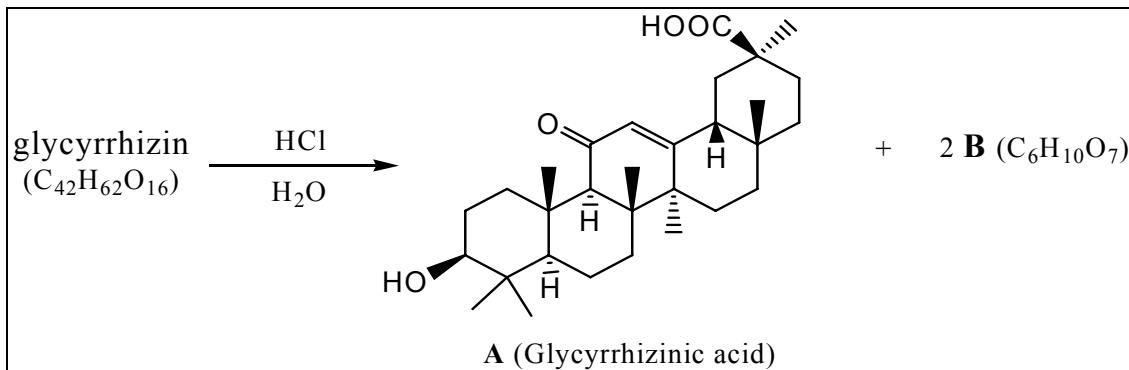


圖 1

當以碘化甲烷 (methyl iodide; CH_3I) 對 *Glycyrrhizin* 上所有可能基團進行甲基化反應後再進行水解，會產生 **A'** (methyl glycyrrhizinate)、**C** 和 **D** (如圖 2)。注意 **B**、**C** 和 **D** 都有反構體 (anomers)。

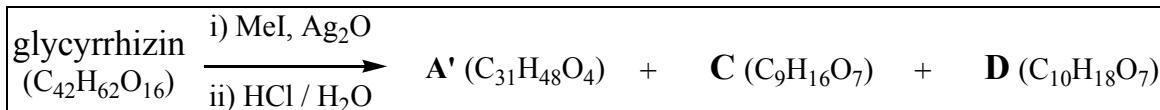


圖 2

參、參考資料

- 台灣參加 2006 第卅八屆國際科化學奧林匹亞競賽總報告(下冊:競賽經過與成果) 附錄 1 IChO 2006 理論競賽試題-(pp.31-73); 附錄 2 IChO 2006 實作競賽試題-(pp.75-96), (教育部), Sept. 2006 ([2006 IChO 總報告](#))
- 方泰山,台灣參加 2006 第卅八屆國際科化學奧林匹亞競賽獲世界亞軍始末—3 金 1 銀與最佳實作獎破 15 年參賽紀錄-, 總報告(下冊:競賽經過與成果)(教育部), pp.1-29, Sept. 2006 ([2006 IChO 總報告](#))
- 第卅八屆國際科化學奧林匹亞競賽南韓官方網站: 最後結果 Final Results 與統計 http://icho2006.kcsnet.or.kr/main/i_problems/i_p_finalresults.htm?qpage=i_p_en_finalresults