

請考生依指示
填寫准考證末三碼

--	--	--

國立臺灣大學
112 年度高中科學班資格測驗試題本

化 學

—作答注意事項—

考試時間：共 120 分鐘（請自行斟酌分配時間）

作答方式：務必作答於「各科答案卷上」，請以黑色或藍色原子筆、鋼珠筆或中性筆作答，並標明題號。

祝考試順利！

請聽到鈴(鐘)聲響後，於題本右上角方格內填寫准考證末 3 碼，再翻頁作答。

本試題分兩大題，第壹大題共 4 題，第貳大題有三部分共 20 題。

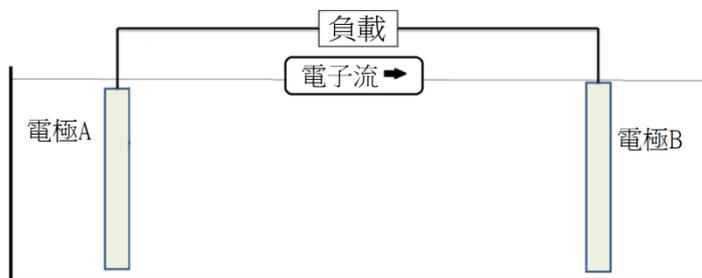
說明：請依序將各問題答案書寫在答案卷上。

第壹大題：共 50 分

1. 因低製作成本及高理論體積和重量能量密度 (3177 Wh L^{-1} 和 1392 Wh kg^{-1})，鋁硫 (Al-S) 電池受到廣泛關注。目前認為，含有氯鋁酸離子液體電解質的 Al-S 電池，其工作機理可以用下列的兩個半反應式 (式 1 及式 2) 來描述，唯這兩個半反應式尚未平衡。

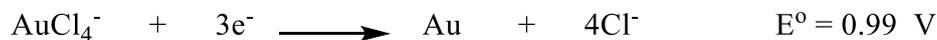


- (1) 寫出兩個平衡的半反應式 (每個 2 分)。並指出哪一個是氧化半反應，哪一個是還原半反應。(每個 1 分)
- (2) 寫出平衡的電池全反應式 (4 分)
- (3) 下圖中哪一個電極為陰極 (A 或 B) ? (2 分)



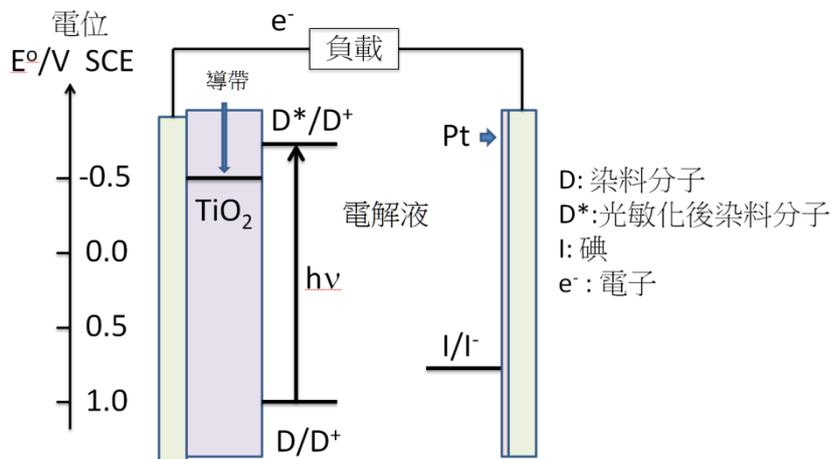
- (4) 寫出陰極對應的半反應式。(2 分)

2. 王水是一種發煙液體，是硝酸和鹽酸的混合物，摩爾比最佳為 1:3。許多貴金屬均能溶解在王水中，一些相關的半反應式及還原電位分列如下

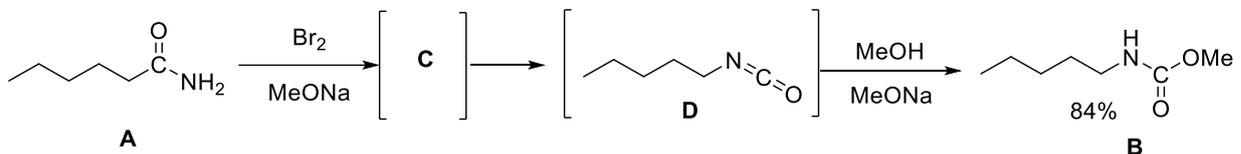


- (1) 解釋為什麼鉑金屬會溶解在王水 (濃鹽酸鹽和硝酸的混合物) 中，但不能單獨溶解在濃硝酸或濃鹽酸中。(6 分)
- (2) 解釋為什麼金金屬也會溶解在王水中。(6 分)
3. 在 1960 年代後期，科學家發現可以透過光照，讓有機染料電化學電池產生電壓與電流。這種光致發電電池，稱為染料敏化太陽能電池 (DSSC)。在加州大學伯克利分校，1972 年合成了第一個葉綠素致敏氧化鋅 (ZnO) 電極，而葉綠素是從菠菜中提取的。1988 年加州大學伯克利分校 Grätzel 團隊使用納米多孔二氧化鈦 (TiO_2) 電極進行改進，及後來在瑞士洛桑聯邦理工學院繼續發展，塗上具有理想光譜特性的單層電荷轉移染料，使薄膜敏化得以進行有效的光子捕獲，效率大大增

加。電池主要由納米多孔半導體薄膜、染料敏化劑、氧化還原電解質、輔助電極和透光導電基底等幾部分組成。納米多孔半導體薄膜通常為金屬氧化物(TiO_2 、 SnO_2 、 ZnO 等)，塗佈在有透明導電膜的玻璃板上作為 DSSC 的負極。輔助電極作為還原催化劑，通常在帶有透明導電膜的玻璃上鍍上鉑。敏化染料吸附在納米多孔二氧化鈦膜面上。正負極間填充的是含有氧化還原電對的電解質，最常用的是 I/I⁻。就下面染料敏化太陽能電池，回答問題。

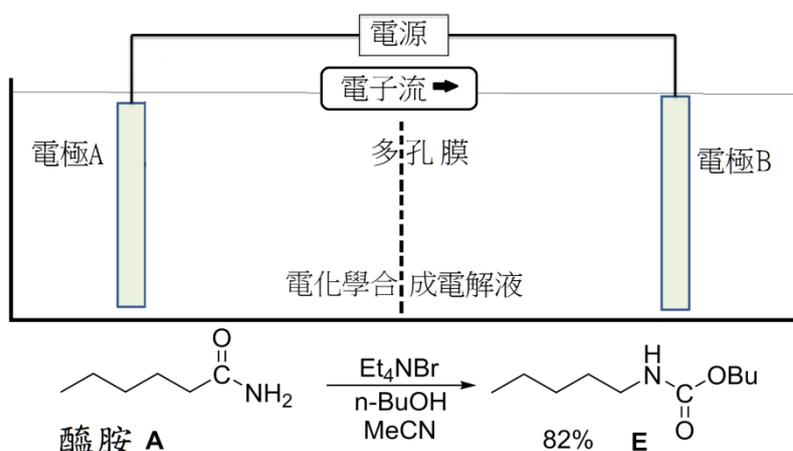


- (1) 說明染料敏化過程在 DSSC 中的角色 (3 分)
 - (2) 說明二氧化鈦 (TiO_2) 的用途 (3 分)
 - (3) 說明在受光激發後元件的電子流向 (3 分)
 - (4) 說明電解質中碘分子/碘離子對的化學作用在 DSSC 中的角色為何 (3 分)
4. 霍夫曼重排是一種眾所周知的反應，可用於有機合成，其中醯胺 (A) 與溴在甲醇鈉鹼性條件下作用重排，產生氨基甲酸酯 (B)，其中有一中間體 C (分子式： $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{BrNO}$)。



- (1) 寫出 C 的結構式 (3 分)
- (2) 寫出 D 到 B 的反應機構 (3 分)

電化學催化霍夫曼重排可由下面反應進行：



- (3) 電化學催化霍夫曼重排應發生在哪一電極 (電極 A 或電極 B) ? (3 分)
- (4) 寫出 $\text{Et}_4\text{N}^+ \text{Br}^-$ 與醯胺 (A) 在電極上的化學反應機構 (3 分)

第貳大題：共 50 分

2022 年的諾貝爾化學獎，頒發給在點擊反應(click reaction)有重大貢獻的三位科學家。最有名的點擊反應，是疊氮化物-炔類環加成(azide-alkyne cycloaddition, AAC)反應。在本題中，我們將從高中學過的一些化學知識，一步步探討 AAC 反應的細節。

第 1 部分：

AAC 反應的重要成分是疊氮化合物。常見的無機疊氮化合物，如：疊氮化鈉(NaN_3)；有機疊氮化合物在合成上則是重要的合成中間體，可用時生成胺類(amine)或是雜環三唑(triazole)。疊氮根與許多常見離子或分子是“等電物種(isoelectronic species)”；所謂等電物種乃指，離子或分子具有相同價電子及連接方式。舉例來說一氧化碳及氮氣就是等電物種。

1. 畫出疊氮化鈉中，疊氮根陰離子的路易士結構，所有共振式及幾何形狀。(3 分)
2. 畫出一氧化碳及氮氣的路易士結構，說明其為“等電物種”。(2 分)
3. 指出下列那些物種，與疊氮根陰離子同屬於“等電物種”。(2 分)

(A) 臭氧 (B) 亞硝酸根(NO_2^-) (C) 一氧化二氮(N_2O) (D) 二氧化碳 (E) 二氧化氮

實驗室中，疊氮化鈉可從 **(a)**: 聯胺(N_2H_4)與亞硝酸鈉，在微酸性條件下生成；**(b)**: 也可從氨基鈉(NaNH_2)與一氧化二氮反應生成。有機疊氮化合物，如：苄基疊氮(**Bn-N₃**)，可從疊氮化鈉與苯甲基氯(benzyl chloride, $\text{C}_7\text{H}_7\text{Cl}$)作用而產生，為有機反應中常見的親和取代反應。

4. 寫出此**反應(a)**及**反應(b)**的完整平衡方程式(包含所有物種與係數平衡)。(4 分)
5. 畫出苯甲基氯中，疊氮基部分的路易士結構，及所有共振式。(提示：以 **Bn-N₃** 來表示，不需要畫出 **Bn** 部分的結構)(2 分)
6. 寫出生成 **Bn-N₃** 反應的完整平衡方程式(包含所有物種與係數平衡)。(2 分)
7. 若**反應(a)**中使用含氮-15 同位素(^{15}N)的亞硝酸鈉來生成疊氮化鈉，並用來製備苄基疊氮。畫出可能產生苄基疊氮的結構，並詳細指出 ^{15}N 的位置。(2 分)

第 2 部分：

另一個 AAC 反應的重要成分是末端炔類。炔類化合物含有碳碳三鍵；碳數較多的炔類，依據碳碳三鍵坐落的位置來區分，可分成：末端炔(terminal alkyne)或內部炔(internal alkyne)。炔類可能具有微酸性的氫原子($\text{pK}_a \sim 25$)，已知乙炔具有此性質；另外，並非所有戊炔異構物都具有此性質。

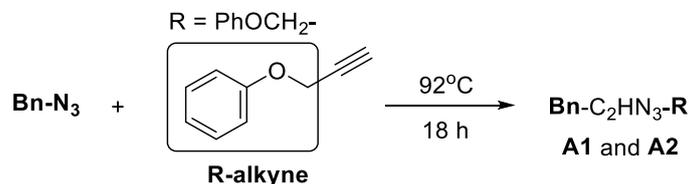
8. 以乙炔為例子，畫出其幾何結構，並指出所有碳原子的混成組態。(2 分)
9. 以戊炔(C_5H_8)為例子，畫出所有可能炔類的異構物，並分別指出各屬於末端炔或內部炔。(4 分)
10. 畫出乙炔陰離子的結構。(2 分)
11. 指出那些戊炔異構物具有微酸性的氫原子。(2 分)

烯類與炔類亦可作為配體，因具有富含電子的 π 鍵，可與某些金屬可形成錯合物，稱為 π 錯合物。有趣的是，除三鍵的兩個 π 鍵外，乙炔陰離子的電子對也可以當作配體，與部分金屬形成錯合物，稱為 σ 錯合物。(提示：僅需畫出配體與金屬為 1:1 的配位鍵，不用考慮金屬有多少配位數)

12. 以乙烯(C_2H_4)及乙炔為例子，分別畫出其與 Cu(I) 的 π 錯合物。(提示：在畫錯合物結構時，立體關係與結構對稱性，是很重要的。故需注意在配位時氫原子的立體位置，及考慮配位幾何形狀時，碳原子是不可區分的)(4 分)
13. 畫出乙炔陰離子與 Cu(I) 的 σ 錯合物。(2 分)

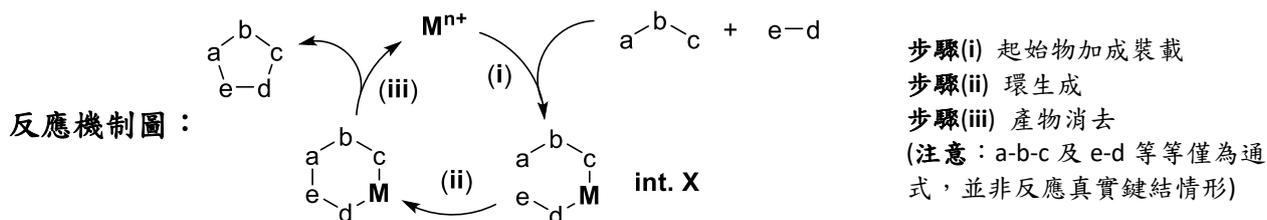
第 3 部分：

了解完基本性質後，我們最後探討疊氮及炔類化合物之間的環加成(cycloaddition, CA)反應，又稱為 Huisgen 環加成反應，或疊氮化物-炔類環加成(azide-alkyne cycloaddition, AAC)反應。一般 AAC 反應需要較高的溫度，同時會有位置異構物生成。以疊氮化物 **Bn-N₃** 及炔類 **R-alkyne** 為例，若進行環加成反應，可生成 **A1** 及 **A2** (**Bn-C₂HN₃-R**)，是帶有兩個取代基(**Bn-**及 **R-** = PhOCH₂-)的五員環三唑(triazole)衍生物，其中三唑基團為-C₂HN₃-，兩個取代基接在三唑上的位置有兩種可能性。



14. 畫出兩種可能的位置異構物 **A1** 及 **A2**，需表示出三唑中五員環各個原子的正確混成及鍵結結構。
(提示：兩取代基以 **Bn** 及 **R** 來表示，其不需要畫出結構)

當加入某些過渡金屬離子(如：銅 Cu(I)，或是鈦 Ru(III))時，可以讓 AAC 反應在更溫和條件(如：生理溫度 37°C)下發生，甚至可能只有一種三唑的位置異構物生成。一般而言，金屬 CA 反應可以下方反應機制描述。不過根據加入的金屬，所生成 **int. X** 的結構也需稍微調整，如下表所示；因此，**(1)**：金屬-疊氮-炔類中間體(**int. X**)的結構、**(2)**：中間體 **int. X** 上兩個取代基(**Bn-**及 **R-**)的相對位置愈遠愈好(避免立體阻礙)；已知兩因素一同決定最後 AAC 產物三唑的位置選擇性。



AAC 中 int. X 特徵	Cu(I) (單核)	Cu(I) (雙核)	Ru(III) (單核)
金屬(M ⁿ⁺)	單核(-Cu-)	雙核(-Cu ¹ -Cu ² -)	單核(-Rh-)
疊氮化物(a-b-c)	σ 錯合物	σ (Cu ²)錯合物	σ 錯合物
炔類(e-d)	σ 錯合物	σ (Cu ¹)及 π (Cu ²)錯合物	π 錯合物

15. 根據上面反應機制圖，過渡金屬離子 Mⁿ⁺所扮演的角色為何?(2分)
16. 在 Cu(I)的 AAC 反應中，早年簡化模型(已證實有誤)僅單核 Cu(I)參與；推測 **int. X** 及可能生成的三唑位置異構物(**A1** 或 **A2**)。(3分)
17. 在 Cu(I)的 AAC 反應中，新研究可觀察到雙核(-Cu-Cu-)一起參與(Cu-Cu 有鍵結)，生成的三唑與小題 16 一致；推測 **int. X**。(2分)
18. 在 Ru(III)的 AAC 反應中，僅單核 Ru(III)參與；推測 **int. X** 及可能生成的三唑位置異構物(**A1** 或 **A2**)。(提示：小題 17 與 18 可得到不同的異構物)(3分)
19. 分別指出，末端炔或內部炔能否在 Cu(I)與鈦 Ru(III)參與的 AAC 中反應。(4分)
20. 若改為以特殊環狀炔類化合物，如 **DBCO**；則 AAC 反應不需要加入過渡金屬離子，即可在溫和條件下發生。畫出所有 **B** 的結構，並說明為何此 AAC 反應可自行發生。(3分)

