

第卅九屆 2007 年國際化學奧林匹亞競賽 —理論試題、參考解答與評分標準(I)

臺灣代表隊教練團

常數與有用的公式

氣體常數

$$R = 8.314 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

亞佛加厥常數

$$N_A = 6.022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

普朗克常數

$$h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

$$\hbar = 1.055 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$$

光速

$$c = 3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$$

$$V(\text{圓柱體}) = \pi r^2 h ;$$

$$S(\text{球表面積}) = 4\pi r^2,$$

$$V(\text{球體積}) = \frac{4}{3} \pi r^3$$

測不準原理

$$\Delta x \times \Delta p \geq \frac{\hbar}{2}$$

在壓力為 p 時，一個凝相的 Gibbs 能
 $G = pV + \text{常數}$

表面能（張力）所造成的額外壓力

$$\Delta P_{\text{in}} = 2\sigma / r$$

平衡常數與 Gibbs 能的關係

$$RT \ln K = -\Delta_r G^\circ$$

定溫下的 Gibbs 能

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

化學反應的等溫線

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q$$

其中 $Q = \frac{\text{產物的濃度}}{\text{反應物的濃度}}$

Arrhenius 方程式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right)$$

溶液的滲透壓

$$p = c RT$$

Beer- Lambert 定律

$$A = \log \frac{P_0}{P} = \epsilon l c$$

問題一、質子穿隧效應

(一) 試題

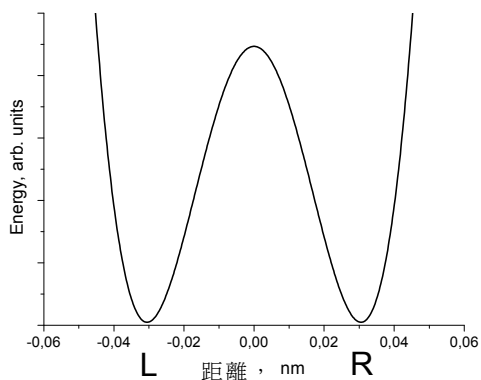
質子穿隧過能障是一種重要的效應，這可以在許多含氫鍵的複雜分子中觀察到（例如 DNA、蛋白質等等）。1,3-丙二醛（Propanedial）是一種最簡單，且可以觀察到分子內質子穿隧效應可以發生的分子。

1.1.1 畫出 1,3-丙二醛與其兩個異構物的結構式，此兩種異構物可以與 1,3-

丙二醛形成平衡而存在。

1.1.2 水溶液中的 1,3-丙二醛是一種弱酸，它的強度與醋酸相當。指出其中的酸性氫原子，並解釋其酸性(從答案卷上挑選)。

下圖給出分子內質子轉移的位能曲線圖(能量與質子運動距離的關係，以 nm 為單位)。此位能曲線具有左右對稱的雙能井形式。

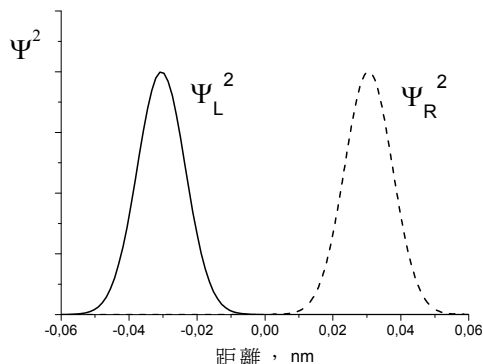


1.2.1 畫出位能曲線上兩個最低點所對應的結構。

一質子非局域化於兩原子之間，並且以角頻率 $\omega = 6.48 \times 10^{11} \text{ s}^{-1}$ 在位能區線上的兩個最低點間振盪(用 L 與 R 表示)。此質子的機率密度隨時間變化可寫為：

$$\Psi^2(x,t) = \frac{1}{2} \left[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + (\Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)) \cos(\omega t) \right]$$

其中 $\Psi_L(x)$ 與 $\Psi_R(x)$ 分別代表質子局域化在左右兩個位能井的波函數：



1.3.1 寫下在下列三個時刻時的機率密度：(a) $t = 0$, (b) $t = \pi/(2\omega)$, (c) $t = \pi/\omega$ ，並簡單畫出此三函數的圖形。

1.3.2 不做任何計算，直接決定在 $t = \pi/(2\omega)$ 時，在左位能井發現質子的機率？

1.3.3 質子從一位能井移動到另一位能井所需的時間為何？在這轉移中，質子的平均速率為何？

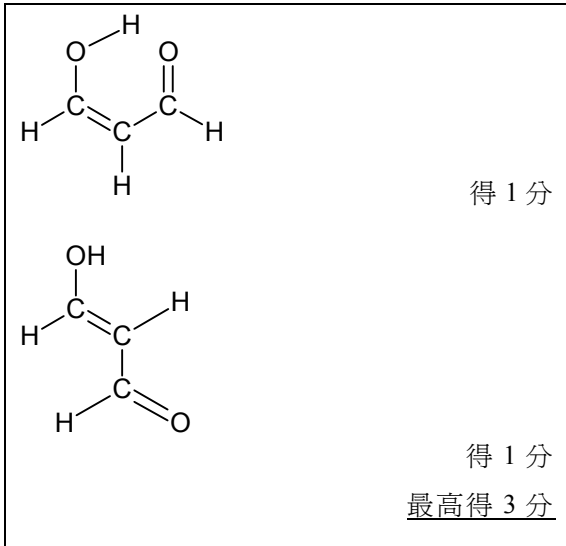
1.3.4. 從上圖中的位能曲線，估計此系統中形成氫鍵之質子的位置不準度。並由此估計質子速率的最小不準度。比較此值與你從 **1.3.3** 所得的速率，進一步做出有關質子轉移的簡單結論。(從答案卷中挑選一個答案)

(二) 參考解答與評分

1.1.1 畫出 1,3-丙二醛 (propanedial) 與其兩個異構物的結構式。



得 1 分



1.1.2

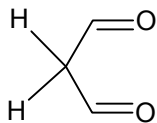
酸性氫原子是在 CH₂ 上在烯醇(enol forms)時，酸性氫原子是在 OH 上。 得 1 分

由於有個兩個共振之羰基(carbonyl group)，使得碳離子較為穩定，所以 CH₂ 產生酸性。第一個答案是對的。

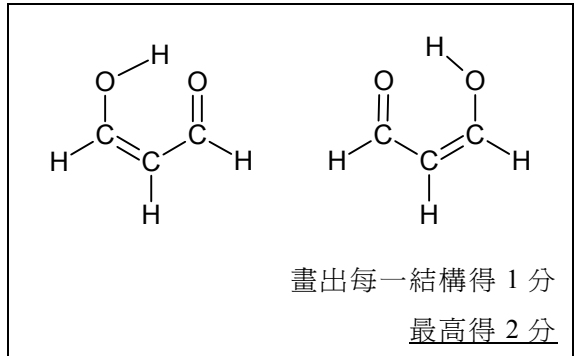
得 2 分
最高得 3 分

1.2.1 在能量曲線兩最低點的距離為 0.06 奈米(0.06nm)。

在一個純醛的形式(aldehyde form)下，像下圖這樣介於兩質子距離的可能位置是不可能產生的。



穿隧效應只可能發生在順式-烯醇(enol Z-form)：



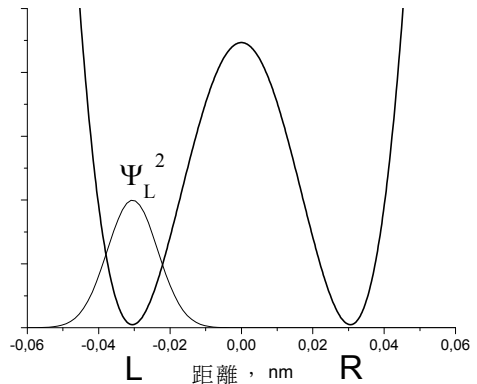
1.3.1 表示並標繪出機率密度

(a)

$$\Psi^2(x, 0) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) + \Psi_L^2(x) - \Psi_R^2(x)] = \Psi_L^2(x)$$

得 1 分

機率密度集中在左邊的位能井：



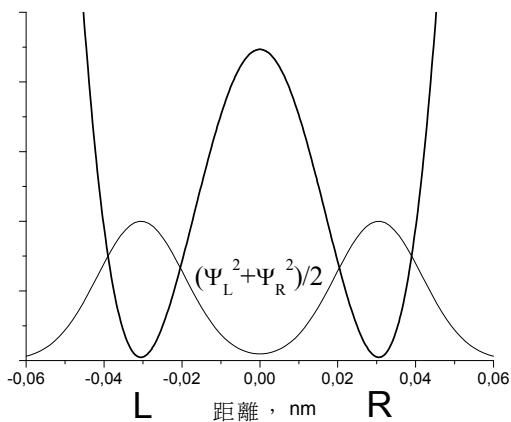
得 0.5 分

(b) 在間隔時間中間

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{2\omega}\right) = \frac{1}{2} [\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)]$$

得 1 分

機率密度會有一對稱的形式，在兩位移井間，一質子會產生區域共振：



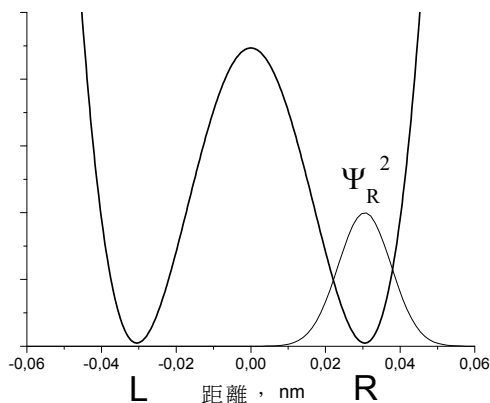
得 0.5 分

(c)

$$\Psi^2\left(x, \frac{\pi}{\omega}\right) = \frac{1}{2}[\Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x) - \Psi_L^2(x) + \Psi_R^2(x)] = \Psi_R^2(x)$$

得 1 分

機率密度集中在右邊的位能井：



得 0.5 分

最高得 4.5 分

1.3.2 在左邊位能井發現質子的機率是

1/2，因為機率方程式是對稱的，且兩位能井是完全相同的。

得 2 分

1.3.3 從此位能井到另一個位能井的轉移

時間是 $t = \pi / \omega$ 。

$$t = \frac{3.14}{6.48 \times 10^{11}} = 4.85 \times 10^{-12} \text{ s.}$$

得 2 分

質子的速度：

$$V = \frac{0.06 \times 10^{-9}}{4.85 \times 10^{-12}} = 12 \text{ m/s.}$$

得 2 分

最高得 4 分

1.3.4

質子位置的不準度大概等於兩最低點距離的一半，為 0.03 奈米(0.03nm)(0.06nm 也是可被接受的)。

得 1 分

速度的最小不準度能從不準度的關係中得到：

$$\Delta V = \frac{\hbar}{2m\Delta x} = \frac{1.055 \times 10^{-34}}{2 \times \frac{0.001}{6.02 \times 10^{23}} \times 0.03 \times 10^{-9}} \approx 1000 \text{ m/s.}$$

得 3 分

比較，速度為 12 m/s 時的不準度，我們發現到，從此位能井到另一個位能井之質子概念是無意義的。因此，質子穿隧效應是一純粹的量子現象，其不能被古典理論解釋之。因此，第二個結論選項是正確的。

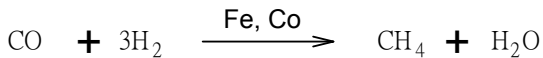
得 2 分

最高得 6 分

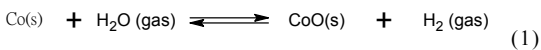
問題二、奈米化學

(一) 試題

鐵族金屬是一種能將一氧化碳氫化的有效催化劑 (Fisher-Tropsch 反應) :



催化劑 (例如鈷) 常以球形結構的固體奈米粒子的形式被使用 (圖一)。縮小催化劑粒子的大小, 可以顯著地增加催化劑的活性。但是催化劑的氧化則是我們所不希望發生的副反應 (side reaction) :



固體氧化鈷 (bulk) 可能在反應槽中形成, 這會導致催化劑質量不可逆地損失與減少。固體氧化鈷也可能沈積在 Co(s) 的表面, 此時一層球殼形狀的氧化鈷會在催化劑的表面形成 (圖二), 導致催化劑的活性下降。

首先, 讓我們檢視奈米粒子的形成, 會如何影響反應 (1) 的平衡。

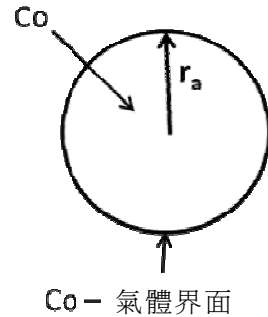
有用的公式:

$$G^0(r) = G^0(\text{宏觀相}) + \frac{2\sigma}{r}V$$

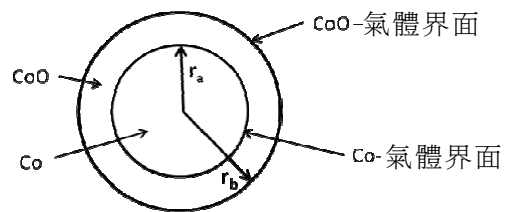
2.1.1 計算在 $T = 500 \text{ K}$ 時, 反應 (1) 的標準 Gibbs 能, $\Delta_r G^0(1)$, 與平衡常數。

2.1.2 若鈷催化劑是分散成球形的奈米粒子 (圖一), 計算反應 (1) 在下列兩種不同半徑下的平衡常數:

- (a) 10^{-8} m , (b) 10^{-9} m .



圖一



圖二

假設鈷-氣體界面的表面能是 0.16 J/m^2 , 且氧化亞鈷 CoO 是形成宏觀相 (bulk phase)。

將在 Fischer-Tropsch 反應中所牽涉到的氣體混合物 (CO , CH_4 , H_2 , H_2O), 置入含有鈷催化劑的反應槽中。總壓力為 $p = 1 \text{ bar}$, 溫度是 $T = 500 \text{ K}$ 。混合物中的氫之莫耳分率為 0.15% 。

2.2.1 能讓催化劑自發進行我們所不希望的氧化反應, 導致氧化鈷固體 (bulk, 宏觀) 出現在系統之中, 所需氣體混合物中的水之最小莫耳分率 (%) 為多少? 假定鈷催化劑以下列兩種形式存在:

- (a) 宏觀相
(b) 半徑 r_a 為 1 nm 的球形奈米粒子 (圖一)

2.2.2 在一定的 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 比例與定溫下，你會如何去保護 Co 的奈米粒子，不讓它自發地進行氧化反應，形成宏觀的 CoO。

- (a) 增加 r_a
- (b) 減少 r_a
- (c) r_a 的改變並不會造成影響。

假定固體鈷的氧化物在奈米鈷粒子上形成一層球殼(圖二)。在此情形下，奈米粒子包含反應物 (Co) 與產物 (CoO)兩層。

在下面幾題中，我們用 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ 與 $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 表示表面能、 r_a 與 r_b 表示半徑， $V(\text{Co})$ 與 $V(\text{CoO})$ 表示莫耳體積。

2.3.1 寫下雙層奈米粒子中 CoO 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

2.3.2 寫下雙層奈米粒子中 Co 的標準莫耳 Gibbs 能的表示式。

提示：如果有兩個球形界面環繞在一奈米粒子周圍，奈米粒子的中心會感受到額外之壓力，如下式所述：

$$P_{\text{in}} - P_{\text{ex}} = \Delta P = \Delta P_1 + \Delta P_2 = 2 \frac{\sigma_1}{r_1} + 2 \frac{\sigma_2}{r_2}$$

其中 r_i 與 σ_i 分別代表第 i 個球形界面的半徑與表面能。

2.3.3 用 $\sigma_{\text{CoO-gas}}$ ， $\sigma_{\text{CoO-Co}}$ ， r_a ， r_b ， $V(\text{Co})$ ， $V(\text{CoO})$ 與 $\Delta_r G^0(1)$ 來表示反應(1)的標準 Gibbs 能， $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b)$ 。

2.3.4 當 Co 的自發氧化開始進行時，奈米粒子的兩層的半徑幾乎相等， $r_a = r_b = r_0$ ，且 $\Delta_r G^0(1, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(1, r_0)$

。假定 $\sigma_{\text{CoO-gas}} = 2\sigma_{\text{CoO-Co}}$ 。答案卷上

的那一個圖，正確地描述 $\Delta_r G^0(1, r_0)$

與 r_0 的關係？

2.3.5 在一定的 $p(\text{H}_2\text{O})/p(\text{H}_2)$ 比例與定溫下，你該如何去保護 Co 奈米粒子，避免它自發地進行氧化反應，形成一層球殼形的 CoO。

- (a) r_0 增加 r_0
- (b) r_0 減少 r_0
- (c) 改變 r_0 ，不會有影響。

參考資料：

物質	ρ , g/cm ³	$\Delta_f G_{500}^0$, kJ/mol
Co (s)	8.90	
CoO (s)	5.68	-198.4
H ₂ O (gas)		-219.1

(二) 參考解答與評分

2.1.1

Gibbs能和反應(1)平衡常數分別為：

$$\begin{aligned} & \Delta_r G_{500}^0(1) \\ & = \Delta G_{f,500}^0(\text{CoO,s}) - \Delta G_{f,500}^0(\text{H}_2\text{O,g}) \text{ 得0.5分} \\ & = -198.4 + 219.1 = 20.7 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$K = e^{-\frac{\Delta_r G_{500}^0(1)}{RT}} = e^{-\frac{20700}{8.314 \times 500}} = 6.88 \times 10^{-3}$$

得0.5分

最高得1分

2.1.2

半徑為 r_a 的奈米球形鈷，其之反應(1)的標準Gibbs能為：

$$\begin{aligned} \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) &= G_{bulk,500}^\circ(\text{CoO},s) + G_{500}^\circ(\text{H}_2,g) - G_{500}^\circ(\text{H}_2\text{O},g) - G_{sph}^\circ(\text{Co}) \\ &= G_{500}^\circ(\text{CoO},s) + G_{500}^\circ(\text{H}_2,g) - G_{500}^\circ(\text{H}_2\text{O},gas) - \left(G_{500}^\circ(\text{Co},s) + \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} \right) \\ &= \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}; \end{aligned}$$

$$V(\text{Co}) = \frac{M_{\text{Co}}}{\rho(\text{Co})} = \frac{10^{-6} \times 59.0}{8.90} = 6.6 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{mol}};$$

球形粒子半徑分別為 $r_a = 10^{-8}, 10^{-9} \text{ m}$

$$\frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a} = 210 \text{ 和 } 2100 \text{ J/mol.}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ 分別等於 20.5 (a)，和 18.6 (b) kJ/mol

由方程式計算出平衡常數：

$$K(1, r_a) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)}{RT}\right)$$

$$K(1, r_a) = 7.22 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-8} \text{ m}$$

$$K(1, r_a) = 11.4 \times 10^{-3}; \quad r_a = 10^{-9} \text{ m}$$

最多得2分

2.2.1

包含鈷奈米粒子反應(1)的標準Gibbs能為：

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}} V(\text{Co})}{r_a}$$

$\Delta_r G_{500}^\circ(1)$ 等於 20.7 kJ/mol. 當球形鈷粒子的 $r_a = 1$ nm 時, $\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a)$ 等於 18.6 kJ/mol。

當反應(1)的Gibbs能為負時, 固體氧化鈷則會自發產生。宏觀相鈷的不等式為:

$$\Delta_r G(1) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) + RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

當球形奈米鈷 $r_a = 1$ nm:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) + RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2)}{p(\text{H}_2\text{O})} \right) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0$$

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) \text{ 等於 } 20.7 \text{ kJ/mol};$$

當球形鈷粒子 $r_a = 1$ nm 時,

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1, r_a) \text{ 等於 } 18.6 \text{ kJ/mol}。$$

$$\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \text{ 的最小比例分別為 } 145.6 \text{ (a) 和 } 87.7 \text{ (b)}。$$

氫氣的壓力為: $1 \text{ bar} \times 0.0015 = 1.5 \times 10^{-3} \text{ bar}$

水的最小壓力為: $1.5 \times 10^{-3} \times 145.6 = 0.218 \text{ bar}$ (a) 和 $1.5 \times 10^{-3} \times 87.7 = 0.132 \text{ bar}$ (b), 分別為宏觀相鈷和奈米粒子時。

$$H_2O\%(\text{宏觀相 Co}) = 21.8\%$$

$$H_2O\%(\text{奈米粒子, 其 } r_a = 1 \times 10^{-9} \text{ m}) = 13.2\%。$$

我們預估會產生宏觀相鈷。最多得4分

2.2.2

自發氧化反應:

$$\Delta_r G(1, r_a) = \Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) - RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right) \leq 0 \quad \text{和}$$

$$\Delta_r G_{500}^\circ(1) - \frac{2\sigma_{\text{Co-gas}}}{r_a} V(\text{Co}) \leq RT \ln \left(\frac{p(\text{H}_2\text{O})}{p(\text{H}_2)} \right)$$

當 r_a 增加時, 最後不等式的左邊將會變得較正; 當不平衡式在某一點被干擾時, 自發氧化反應則不會發生; 為了保護奈米鈷, 使其免於產生自發氧化作用, 所以應該在這種情況下加長 r_a 長度。

所以答案(a)才是正確的。

最多得2分

2.3.1

寫下CoO(表面層)的標準莫耳Gibbs方程式：

$$G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) = G_{bulk}(\text{CoO}) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

$$= G^\circ(\text{CoO}, s) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO})$$

得1分

2.3.2

寫下Co(內層)的標準莫耳Gibbs方程式：

$$G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b) = G_{bulk}(\text{Co}) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right)$$

$$= G^\circ(\text{Co}, s) + V(\text{Co}) \left(\frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right)$$

表示在括弧內的是在內層中加入的壓力(請看提示)。

最高得5分

2.3.3

雙層奈米粒子反應(1)的標準Gibbs能為：

$$\Delta_r G^0(l, r_a, r_b) = G_{sph}^0(\text{CoO}, r_b) + G^\circ(\text{H}_2, \text{gas}) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{gas}) - G_{sph}^0(\text{Co}, r_a, r_b)$$

$$= G^\circ(\text{CoO}, s) + G^\circ(\text{H}_2, \text{gas}) - G^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{gas}) - G^\circ(\text{Co}, s) +$$

$$+ \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} V(\text{CoO}) - 2V(\text{Co}) \left(\frac{\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} + \frac{\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} \right)$$

$$= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co})$$

最多得2分

2.3.4.

在一假定的情況下：

$$\Delta_r G^0(l, r_a, r_b) = \Delta_r G^0(l, r_0) = \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_b} (V(\text{CoO}) - V(\text{Co})) - \frac{2\sigma_{\text{CoO-Co}}}{r_a} V(\text{Co})$$

$$= \Delta_r G^\circ(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2} V(\text{Co}) \right)$$

在右邊括弧內的項是為正的。

$$\left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2}V(\text{Co}) \right) = 6.56 \times 10^{-6} \text{ m}^3$$

$\Delta_r G^0(1, r_0)$ 和 $\left(\frac{1}{r_0} \right)$ 是成比例的。(a) 為正確答案。

最多得3分

2.3.5.

當 $\Delta_r G(1, r_0) \leq 0$ ，且 $\Delta_r G^0(1) + \frac{2\sigma_{\text{CoO-gas}}}{r_0} \left(V(\text{CoO}) - \frac{3}{2}V(\text{Co}) \right) \leq RT \ln \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2}}$ ，則反應(1)可產生

自發反應。

在左手邊括弧內的項是為正的。當 r_0 減短時，左邊的不等式將會變為較正；當不平衡式在某一點被違反時，則氧化自發反應不會發生。

為了保護奈米粒子，使其免於產生氧化作用，所以應該在這種情況下變短 r_0 半徑。

所以答案(b)才是正確的。

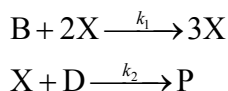
最高得2分

問題三、不穩定化學反應

(一) 試題

許多化學反應可以呈現不穩定的動態行為 (kinetic behavior)。在不同的反應條件 (濃度與溫度)，此類反應可以用不同模式進行：穩定、振盪、或是混沌。這些反應多半包含自我催化的基本步驟。

考慮下列包含自我催化步驟的簡單反應機制：



其中的 B 與 D 是反應物，X 是中間物，而 P 是產物。

3.1.1 寫下這個含有兩個反應步驟的反應機制之全反應式。並寫下 X 的速率定律式。

3.1.2 利用 穩定態 (Steady-state) 近似，推出速率定律式，並找出下列所述之反應級數：

- (i) 相對於 B 的級數
- (ii) 相對於 D 的級數
- (iii) 整個反應的級數

若此反應發生在開放的系統中，不斷地加入試劑 B 與 D 到此混合體系，以保持他們的濃度相等且固定不變： $[\text{B}] = [\text{D}] = \text{常數}$ 。

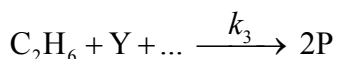
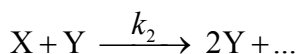
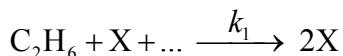
3.2.1 無須解速率定律式，畫出下列幾種情形的 x 的濃度隨時間的變化， $[\text{X}](t)$ ：

- (1) $[\text{X}]_0 > k_2/k_1$;
- (2) $[\text{X}]_0 < k_2/k_1$ 。

3.2.2 無須解動態速率定律式，假設反應是在封閉反應槽中進行，初始條件為

$[B]_0 = [D]_0$, $[X]_0 > k_2/k_1$, 畫出 x 的濃度隨時間的變化, $[X](t)$ 。

若是反應體系含有數個中間物, 更複雜的動態行為也有可能產生。下列是乙烷在氧氣中的冷燃燒 (cold burning) 的簡化反應機制:



在特定的條件下, 此反應呈現振盪行為。中間物為過氧化物 $C_2H_6O_2$ 與醛類化合物 C_2H_4O , 而 P 是穩定的產物。

3.3.1 鑑定 X、Y、P。並將答案填入答案卷上反應機制中的空白處。

不穩定反應的行為通常由溫度所控制, 這是因為溫度能影響速率常數。上述的氧化還原機制, 僅在 $k_1 \geq k_2$ 濃度才會出現振盪行為。下表列出由實驗測得的 Arrhenius 方程式中的相關參數:

步驟	$A, \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$	$E_A, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	1.0×10^{11}	90
2	3.0×10^{12}	100

3.4.1 能出現振盪行為之最高溫度為何? 寫下你的計算過程。

(二) 參考解答與評分

3.1.1

全反應方程式:



X 的動力方程式

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[B][X]^2 - k_2[D][X]$$

得 1 分

最多得 2 分

3.1.2

在穩定態(steady-state)近似的情況下:

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[D][X] = k_1[B][X]^2,$$

因此, $[X] = \frac{k_2[D]}{k_1[B]}$

$$\frac{d[P]}{dt} = \frac{k_2^2[D]^2}{k_1[B]} \quad \text{得 3 分}$$

相對於 D 的反應級數為 2, B 的反應級數為 -1, 所以總反應級數為 1

每答對一個級數得 0.5 分

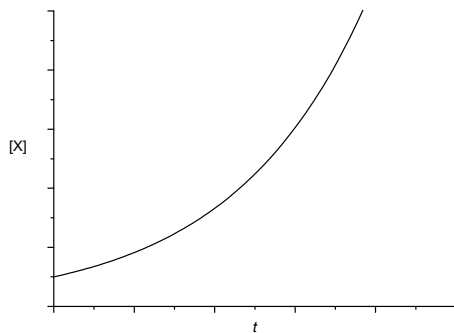
最高得 4.5 分

3.2.1

在一開放系統(open system)下, 一開始的

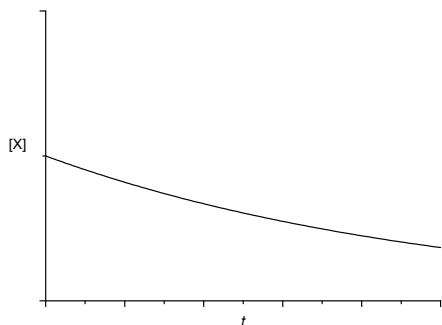
反應速率為: $\frac{d[X]}{dt} = [B][X](k_1[X] - k_2)$

1) 在任何時間下, 如果 $[X]_0 > k_2/k_1$, 且 $d[X]/dt > 0$, 則 X 的濃度遞增, 如下表所示:



得 2 分

2) 在任何時間下，如果 $[X]_0 < k_2/k_1$ ，且 $d[X]/dt < 0$ ，則 X 的濃度會遞減，如下圖所示：



得 2 分
最高得 4 分

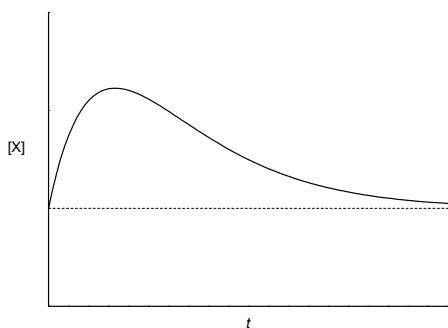
3.2.2

在一封閉系統(close system)下，一開始的反應速率為：

$$\left. \frac{d[X]}{dt} \right|_{t=0} = k_1[B]_0[X]_0^2 - k_2[D]_0[X]_0$$

$$= [B]_0[X]_0 (k_1[X]_0 - k_2) > 0$$

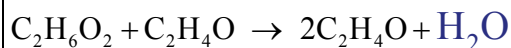
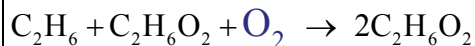
因為第二個反應為不可逆，所以在反應一開始時，X 的濃度增加，但是濃度卻無法一直上升，到最後 X 的濃度反而會趨近於初始值。



最大值得 2 分、漸進值得 1 分
最多得 3 分

3.3.1

X: C₂H₆O₂, Y: C₂H₄O, P: C₂H₆O, 點(...) 的意思是指 O₂ 和 H₂O。



每寫出一個未知的物質(X、Y、P)

得 0.5 分

最高得 3 分

3.4.1

在最高合理的溫度下，速率常數是相同的，為：

$$A_1 \exp\left(-\frac{E_{A,1}}{RT}\right) = A_2 \exp\left(-\frac{E_{A,2}}{RT}\right)$$

$$T = \frac{E_{A,2} - E_{A,1}}{R \ln \frac{A_2}{A_1}} = 354 \text{ K}$$

計算過程得 1 分

得到正確的答案得 2 分

最高得 3 分