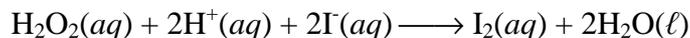


S.6S

31/10/2008

1. 以下是過氧化氫溶液 (hydrogen peroxide solution) 在酸性介質 (acidic medium) 中與  $I^- (aq)$  反應的方程式：



以下的實驗數據 (experimental data) 是一組中七學生在室溫下 ( $19^\circ C$ ) 所測量的。  
( $I_2(s)$  在  $I^-(aq)$  中是以  $I_3^-(aq)$  離子形式存在)

次數	1 M $H_2SO_4$ 的體積 / $cm^3$	0.1 M KI 溶液 的體積 / $cm^3$	水的體積 / $cm^3$	0.1 M $H_2O_2$ 的體積 / $cm^3$	$\frac{1}{t} / s^{-1}$
1	10.0	5.0	20.0	5.0	0.013
2	10.0	10.0	15.0	5.0	0.022
3	10.0	15.0	10.0	5.0	0.033
4	10.0	20.0	5.0	5.0	0.050

解答下列問題：

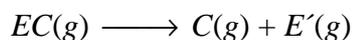
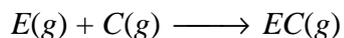
- 利用甚麼方法可找出在每個樣本中形成一細小定量的  $I_2$  所需的時間  $t$  ?
- 由上述數據，對於  $I^-(aq)$  離子的反應級數 (reaction order) 是多少？
- 怎樣能找出對於  $H^+(aq)$  離子的反應級數？

2. 放熱反應 (Exothermic reaction)



是一個單階段反應 (single stage reaction)。

- 繪畫曲線 (graph) 來顯示在兩個不同溫度下，該反應物  $E(g)$  的分子動能的分佈 (kinetic energy distribution of molecules)。
- 參照 (a) 中的答案，解釋為什麼反應 (1) 的速率 (rate) 隨溫度上升而增加。
- 在有催化劑 (catalyst) ( $C$ ) 的條件下，反應 (1) 按下列機理 (mechanism) 以較快速率進行。



( $EC$  是反應的中間產物 (intermediate) )。

繪出在有催化劑和沒有催化劑下，自  $E(g)$  至  $E'(g)$  的轉化的能線圖 (energy profile)。解釋為什麼有催化劑存在時，反應 (1) 進行得較快。

(8分)

3. 反應速率常數 (rate constant) 與溫度的關係可利用以下的表達式 (expression) 表達：

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_{\text{act}}}{2.3 R} \frac{1}{T}$$

其中  $k$  = 反應的速率常數

$A$  = 阿列紐斯常數 (Arrhenius constant)

$T$  = 絕對溫度 (absolute temperature)

$E_{\text{act}}$  = 反應的活化能 (activation energy)

兩個反應 (以 1 和 2 代表) 的速率常數  $k_1$  及  $k_2$  分別在溫度  $T_1$  (K) 及  $T_2$  (K) 測定了它們的數值，其中  $T_1 < T_2$ 。

在溫度為  $T_1$  (K) 時， $k_1 = k_2$ ，而在溫度為  $T_2$  (K) 時， $k_1 < k_2$ 。

試以  $\log_{10} k$  作為縱軸 (y-axis)， $\frac{1}{T}$  作為橫軸 (x-axis)，將上述有關的資料作圖。

試由圖中的資料解答下列問題。

(a) 哪一反應 (1 或 2) 有較高的活化能？

(b) 哪一反應 (1 或 2) 在溫度  $T_3$  (K) 時 (其中  $T_3 < T_1$ ) 有較高的速率常數？

4. (a)  $2\text{SO}_2(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{SO}_3(\text{g})$

上述反應可被氧化釩(V) (vanadium(V) oxide) 或鉑 (platinum) 所催化 (catalyse)。

在  $500^\circ\text{C}$  時，若利用鉑來代替氧化釩(V) 作為催化劑 (catalyst)。說出

(i) 會發生改變的一項反應性質。

(ii) 不會發生改變的一項反應性質。

- (b) 在  $A$  與  $B$  之間的氣相反應 (gaseous phase reaction)，對於  $A$  為零級反應 (zero order reaction)，而對於  $B$  為二級反應 (second order reaction)。當  $A$  和  $B$  的濃度分別為  $1.0$  和  $1.5 \text{ mol dm}^{-3}$ ，反應的起始速率 (initial rate) 為  $7.75 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$ 。

(i) 試計算當  $A$  和  $B$  的濃度分別為  $2.0$  和  $3.0 \text{ mol dm}^{-3}$  時，反應的起始速率是多少？

試述在下列情況中，對速率有甚麼影響，

(ii) 反應容器 (reacting vessel) 的體積增至三倍，和

(iii)  $B$  的壓強 (pressure) 增至兩倍。

1. (a) 最好的方法就是加入一小量但定量的硫代硫酸鈉 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 溶液於每一樣本中，並加入  $1 \text{ cm}^3$  澱粉指示劑。當所有加入的硫代硫酸鈉溶液與反應所生成的碘完全反應後，溶液便會變為藍色。因為過量的碘會與澱粉指示劑反應生成一藍色溶液。這樣便可以找出形成一細小而定量的碘所需的時間。
- (b) 設 速率 =  $k [\text{H}_2\text{O}_2]^a [\text{H}^+]^b [\text{I}]^c$

因為  $\text{H}^+$  及  $\text{H}_2\text{O}_2$  的濃度均為定值，而  $\frac{1}{t}$  可代表速率：

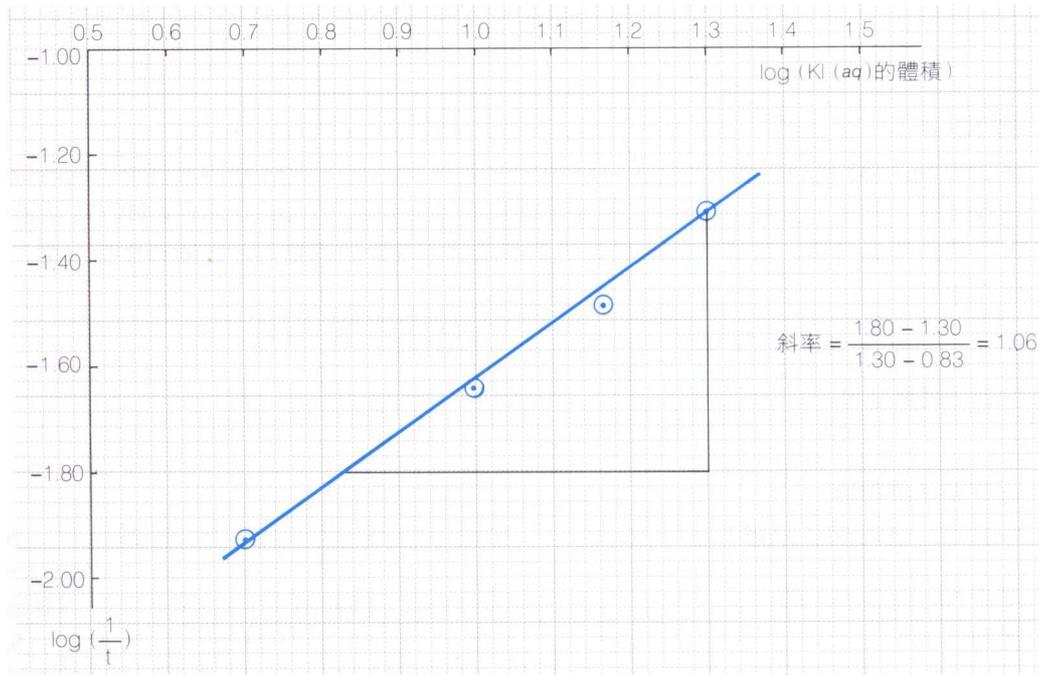
$$\text{速率} = k' [\text{I}]^c$$

$$\text{Log}(\text{速率}) = \text{常數} + c \log(\text{KI}(aq) \text{ 溶液的體積})$$

將  $\log\left(\frac{1}{t}\right)$  對  $\log(\text{KI}(aq) \text{ 溶液的體積})$  作圖。

(注意：由於在四次實驗中，溶液的總體積均相同，所以KI的體積與其濃度成正比。)

次數	$\frac{1}{t} / \text{s}^{-1}$	$\log\left(\frac{1}{t}\right)$	0.1 M KI 溶液的體積 / $\text{cm}^3$	$\log(\text{KI}(aq) \text{ 體積}) / \text{cm}^3$
1	$1.3 \times 10^{-2}$	-1.9	5.0	0.70
2	$2.2 \times 10^{-2}$	-1.7	10.0	1.00
3	$3.3 \times 10^{-2}$	-1.5	15.0	1.18
4	$5.0 \times 10^{-2}$	-1.3	20.0	1.30



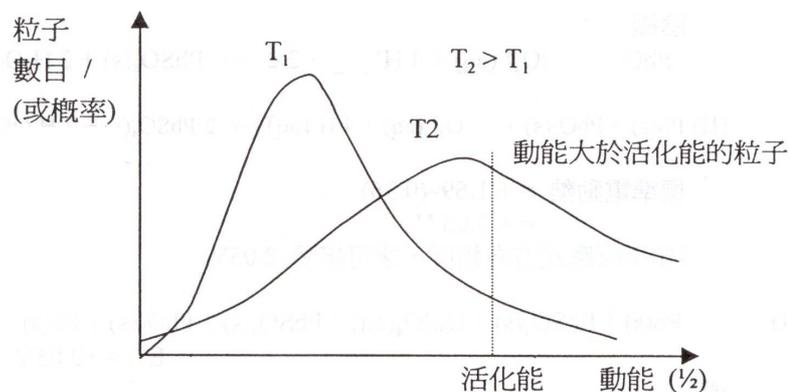
由圖中直線的斜率 =  $c = 1.06$

∴ 該反應對KI為一級反應。

- (c) 將I及 $\text{H}_2\text{O}_2$ 濃度固定，並改變 $\text{H}^+$ ，例如我們可以在每次實驗中都用 $10 \text{ cm}^3$  0.1 M KI和 $10 \text{ cm}^3$  0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ 。而1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 的體積分別為1, 3, 5, 7  $\text{cm}^3$ ，並改變水的體積去維持混合物的總體積不變。

2.

(a)



2½

(曲線佔 1 分；每個座標佔 ½ 分；顯示兩圖線的相對溫度，佔 ½ 分)

(b)

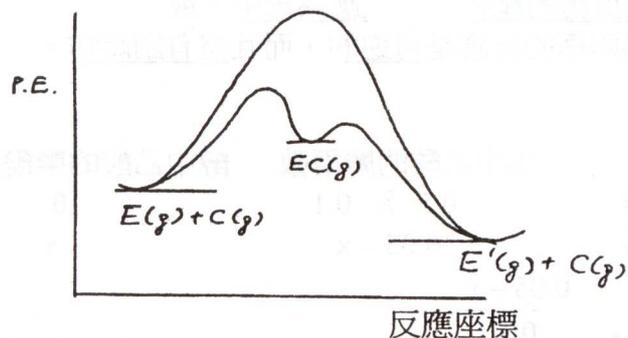
在較高溫度時 ( $T_2$ )，動能高的區域增大，更多粒子具有足夠的能量以克服活化能而參與反應 (須參照座標圖作答)。

½, ½

由於可參與反應的粒子數目增加，令反應速率上升。

½

(c)



3

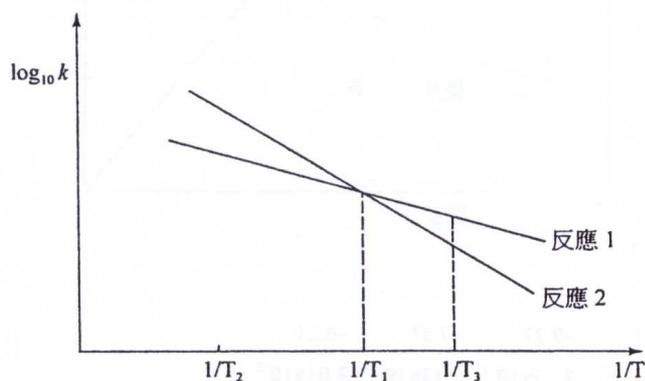
(每個座標佔 ½ 分；每條曲線佔 ½ 分；標示反應物、生成物和中間體佔 ½ 分；展示生成物具有較低能量佔 ½ 分；催化反應的能線圖必須展示雙駝峰。)

加入催化劑可另闢一條較低活化能的反應途徑。

½, ½

降低能量障礙，導致反應速率上升。

3. (a)



反應 2 有較高的活化能。

$$\log_{10} k = \log_{10} A - \frac{E_{\text{act}}}{2.3 R} \frac{1}{T}$$

所以，當以  $\log k$  對  $1/T$  作圖時，所得直線的斜率 =  $-E_a / 2.3R$ 。

反應 2 的直線斜率負得多，表示其活化能  $E_a$  高。

(b)  $T_3 < T_1 \quad \therefore 1/T_3 > 1/T_1$

根據上圖，反應 1 的  $\log k$  值，

即反應 1 的速率常數較高。

4. (a) (i) 反應途徑 (或) 活化能 (或) 反應機理 (或) 速率常數

(ii) 反應的焓變。

(b) (i) 根據題意，

$$\text{速率} = k [B]^2$$

$$7.75 \times 10^{-3} = k (1.5)^2$$

$$\therefore k = 3.44 \times 10^{-3} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

$$\text{速率} = k (3)^2 = 0.031 \text{ mol dm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(ii) 體積增至三倍，濃度變為原來的  $1/3$ ，

速率會減至原來的  $1/9$ 。

(iii) 已知壓強增至兩倍， $B$  的濃度亦增至兩倍，所以速率會增至原來的 4 倍。