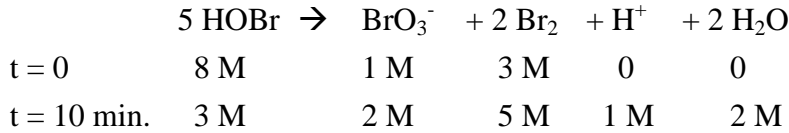


Chapter 2 Kinetics of Homogeneous Reaction

§2-1. The rate equation

1. Consider the reaction in a vessel of constant volume:



(1) Define: reaction rate = the decrement of the concentration of a reactant in a unit time.

∴ HOBr 單位時間的減少速率為 $-r_{\text{HOBr}}$ ，則

$$-r_{\text{HOBr}} = 0.5 \frac{\text{M}}{\text{min.}} = \frac{8-3}{10-0} = \frac{[\text{HOBr}]_o - [\text{HOBr}]}{\Delta t} = -\frac{\Delta[\text{HOBr}]}{\Delta t}$$

$$\hookrightarrow \text{以微分型式來表示} \rightarrow -r_{\text{HOBr}} = -\frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = -\frac{dC_{\text{HOBr}}}{dt}$$

(2) Define: reaction rate = the increment of the concentration of a product in a unit time.

① ∴ Br₂ 單位時間的增加速率為 r_{Br_2} ，則

$$r_{\text{Br}_2} = 0.2 \frac{\text{M}}{\text{min.}} = \frac{5-3}{10-0} = \frac{[\text{Br}_2] - [\text{Br}_2]_o}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{Br}_2]}{\Delta t}$$

$$\hookrightarrow \text{以微分型式來表示} \rightarrow r_{\text{Br}_2} = \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{dC_{\text{Br}_2}}{dt}$$

$$\textcircled{2} r_{\text{H}^+} = 0.1 \frac{\text{M}}{\text{min.}} = \frac{1-0}{10-0} = \frac{[\text{H}^+] - [\text{H}^+]_o}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{H}^+]}{\Delta t}$$

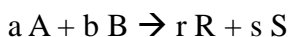
$$\hookrightarrow \text{以微分型式來表示} \rightarrow r_{\text{H}^+} = \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{dC_{\text{H}^+}}{dt}$$

$$\textcircled{3} r_{\text{BrO}_3^-} = 0.1 \frac{\text{M}}{\text{min.}} ; r_{\text{H}_2\text{O}} = 0.2 \frac{\text{M}}{\text{min.}}$$

$$(3) \frac{1}{5}(-r_{\text{HOBr}}) = \frac{1}{1} r_{\text{BrO}_3^-} = \frac{1}{2} r_{\text{Br}_2} = \frac{1}{1} r_{\text{H}^+} = \frac{1}{2} r_{\text{H}_2\text{O}}$$

$$-\frac{1}{5} \frac{d[\text{HOBr}]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{1}{1} \frac{d[\text{H}^+]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{H}_2\text{O}]}{dt}$$

2. For the general reaction:



$$(1) -\gamma_A = -\frac{d[A]}{dt}; \quad -\gamma_B = -\frac{d[B]}{dt}; \quad \gamma_R = \frac{d[R]}{dt}; \quad \gamma_S = \frac{d[S]}{dt}$$

$$(2) \text{ rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{r} \frac{d[R]}{dt} = \frac{1}{s} \frac{d[S]}{dt}$$

$$\text{or } \frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s}$$

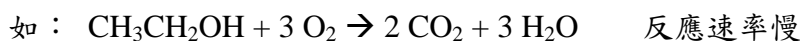
(3) the unit of reaction rate: M/time \rightarrow M/hr., M/min., mole/(min.·liter) -----.

Sometimes: pressure/time.

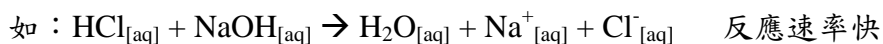
3. Factors affecting the reaction rate:

(1) 反應物的本質：

❶ 化學反應若要把反應物的 chemical bond 打開再形成產物者(即化學鍵重組)，反應速率較慢。



❷ 若不需打開 chemical bond 再重組，反應速率較快。



❸ 一般而言，強酸、強鹼之中和 > 錯離子之形成 > 鹽之沉澱 > 化學鍵重組

(2) Concentration of reactant:

❶ Collision theory:

① 如果要進行化學反應，則反應物要產生碰撞才可能產生。但反應物發生碰撞時，未必會產生化學反應。

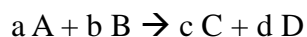
② 產生化學反應的碰撞 \rightarrow 有效碰撞。

③ 反應物濃度越高 \rightarrow 碰撞次數越高 \rightarrow 相對的，有效碰撞次數也越多 \rightarrow 反應速率越快。

❷ Rate law (Rate equation):

① A mathematical equation relating the rate to the concentrations and temperature is called a rate law.

② For reaction



$$\text{rate} = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = k(T)[A]^u[B]^v[C]^w[D]^x$$

● $k(T)$ = rate constant, is a function of temperature and reactant. 其單位不固定，只能導出。

●u,v,w,x ---

■order of the rxn.

■和反應物或產物的係數無關 → 只能由實驗求出。

■以上式為例，本反應就 A 而言為 u order 反應

就 B 而言為 v order 反應

就 C 而言為 w order 反應

就 D 而言為 x order 反應

*overall reaction order = (u + v + w + x) order

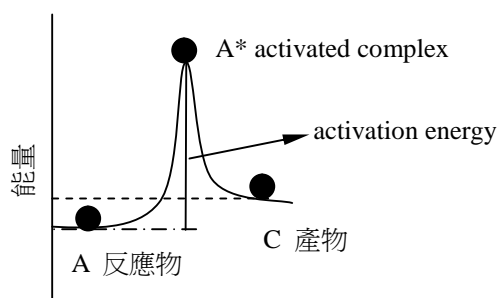
③求 reaction rate 的方法

↳秒鐘反應 → 改變反應物的濃度，由反應速率的改變求 order。

Example 2-1:

25°C下，反應 $A_{[g]}+B_{[g]}+C_{[g]} \rightarrow 2D_{[g]} +E_{[g]}$ ，其反應物濃度與反應速率的關係如下，若 $rate = k[A]^x[B]^y[C]^z$ ，求 rate equation? [各反應物的濃度為 M]

[A]	[B]	[C]	rate(M/min.)
0.01	0.01	0.01	0.1
0.02	0.02	0.01	3.2
0.01	0.02	0.04	0.4
0.02	0.01	0.01	0.8



(3)Temperature:

①定性敘述：

Temp↑ → either endothermic reaction or exothermic reaction → rate ↑

①以 Collision theory 來分析：

Temp↑ → 分子的 K.E. ↑ → 活動頻率↑ → 有效碰撞次數↑ → rate ↑

② Transition theory:

● activation energy: E_a or ΔE_a

■ 將反應物變成"activated complex"所需加入的能量。

■ E_a 和反應熱的大小；吸熱、放熱無關。

■ E_a 受溫度影響不大，一般視之為常數。

* activated complex：由反應物轉變的高能量中間物，可輕易變成產物。常譯為活化錯物 or 活化複體。

● 以活化能的觀點來看：(即 transition theory)

溫度越高 → 分子能量越高 → 可越過活化能的反應物越多 → rate ↑

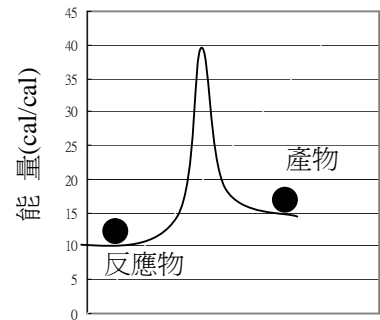
Example 2-2:

下圖為反應 $A \rightarrow C$ 之位能關係圖，則

(1) 正反應的 activation energy 為 _____ cal/mol。

(2) 逆反應的 activation energy 為 _____ cal/mol。

(3) 反應焓為 _____ cal/mol。



② 定量敘述：已知 rate constant 受 T 而變，而其具體的關係為：

* * Collision theory：認為 $k = k_0 T^{\frac{1}{2}} \exp(-E_a/RT)$

* * Transition theory：認為 $k = k_0 T \exp(-E_a/RT)$

* * 但是，上兩式均顯示溫度對 k 的影響有兩項，一項是 $T^{1/2}$ 或 T；另一項是 $\exp(-E_a/RT)$ 。顯然的，在指數(exp)內的 T 所造成的影響遠大於 $T^{1/2}$ 或 T，所以，便有將 $T^{1/2}$ 或 T 併入 k_0 的 Arrhenius equation。

① $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ or $k = A_0 \exp(-E_a/RT)$ → Arrhenius eq.

k_0 ：Arrhenius constant, 與碰撞頻率、碰撞方位有關。

$$\therefore \text{Rate} = k [A]^u [B]^v [C]^w [D]^x = k_0 [\exp(-E_a/RT)] [A]^u [B]^v [C]^w [D]^x$$

② at $T_1 \rightarrow k_1 = k_0 \exp(-E_a/RT_1)$
 $T_2 \rightarrow k_2 = k_0 \exp(-E_a/RT_2)$

$$\left. \begin{array}{l} \text{at } T_1 \rightarrow k_1 = k_0 \exp(-E_a/RT_1) \\ \text{at } T_2 \rightarrow k_2 = k_0 \exp(-E_a/RT_2) \end{array} \right\} \ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

③ 再看 $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$

$$\hookrightarrow \ln k = \ln k_0 + -\frac{E_a}{R} \frac{1}{T}$$

以 $\ln k$ 對 $\frac{1}{T}$ 作圖 → 得一直線，其 slope = $-\frac{E_a}{R}$

截距為 $\ln k_0$

Example 2-3:

The rate constants for a first order reaction are 3.46×10^{-2} at 298 K and 0.702 at 350 K, respectively. Find the activation energy of this reaction.

Example 2-4:

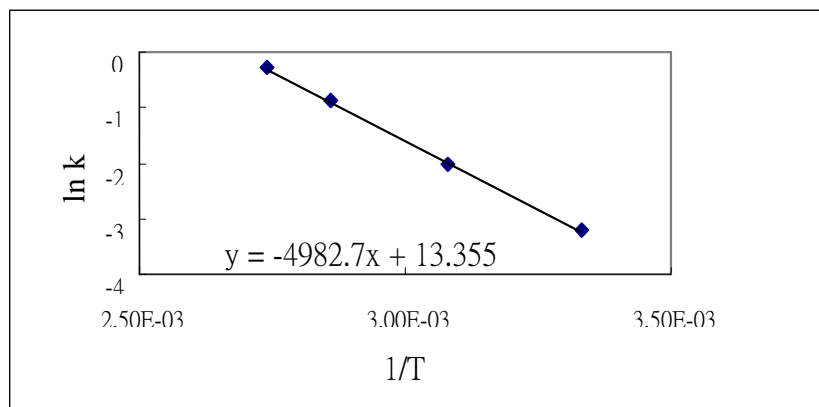
The rate constant(k) for a second order reaction at various temperature are listed in the following table. Calculate the activation energy of this reaction.

T(K)	365	350	325	300
k	0.75	0.411	0.132	0.04

sol: 將上面的 Table 改成 $1/T$ 與 $\ln k$

$1/T$	2.74×10^{-3}	2.86×10^{-3}	3.08×10^{-3}	3.33×10^{-3}
$\ln k$	-0.288	-0.889	-2.025	-3.219

再以 $\ln k$ 對 $1/T$ 作圖，求其 slope



$$\text{slope} = -4982.7 = -\frac{\Delta E_A}{R} \rightarrow \Delta E_A = 4982.7 \times 8.314 = 41426 \text{ J/mol}$$

●不可以從 Table 中，任意找兩組數據代入 $\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$ 。

(4)Catalyst :

①catalyst 使反應速率變快且參與化學反應，但最後仍恢復至原來的特性與質量。

②原理：一般認定 catalyst 可降低反應的 activation energy

↳ ●正反應的反應速率增加。

●逆反應的反應速率亦增加。

③本來不會反應的系統，加入 catalyst 亦無法反應。

如： $\text{CO}_2 + \text{O}_2$ 進行燃燒，再怎麼加 catalyst 亦不反應。

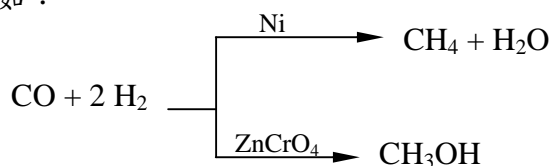
④catalyst 不會改變 equilibrium constant or 平衡時的 concentration。

⑤某 catalyst 可以加速 A 的反應，未必能加速 B 的反應。

而 A 反應遇 catalyst 1 可加速反應，但遇 catalyst 2 就未必會加速反應。

⑥同樣的反應物，遇不同的 catalyst，其產品可能不同。

如：



⑦為了達到某種效果，可加入助催化劑(promoter) or 抑制劑(inhibitor)。

⑧catalyst 常因產物或其他雜物而使其功用下降甚至失效，稱為中毒(poisoned)。可用物理 or 化學方法使其 regeneration，但無法達到原來的效力。

(5)接觸面積 → 在非均勻相反應中所需考慮的因素。

①非均勻相的反應只在反應物之間的介面產生。

↳ 界面面積↑ → 粒子碰撞的機會↑ → 有效碰撞↑ → rate↑

②同質量的物質，顆粒越小 → 總接觸面積越大 → rate↑

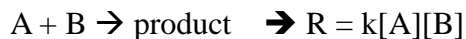
③為了提高總接觸面積，多孔性的固體顆粒亦是發展的重點之一。

◆homogeneous reaction：

◆heterogeneous reaction：

§2-2. Reaction mechanism

1. A chemical reaction reacted in one step → elementary reaction



●elementary reaction → 方程式的係數就是 rate eq.的次方。

2. Most chemical reactions reacted in many steps → complex reaction

or nonelementary reaction

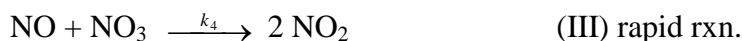
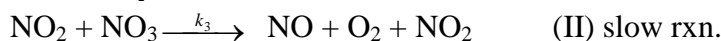
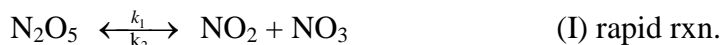
(1)nonelementary reaction → 方程式的係數常常不是 rate eq.的次方。

(2)以反應 $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ $r = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ 為例：

①方程式明白的顯示：

2 mol 的 N_2O_5 分解可得到 4 mol 的 NO_2 與 1 mol 的 O_2 。

但真正的反應過程卻是：



②rxn.(I)、(II)、(III)乃將整個反應細部全加以說明→稱為 reaction mechanism。

●reaction mechanism 的任何一個反應皆是 elementary reaction。

而反應 $2 \text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ 稱為 overall reaction。

③rxn.(I)、(II)、(III)中， NO_3 及 NO 只出現在 reaction mechanism 中，而不出現在 overall reaction 中 → intermediates。

●at steady state → 一般視 intermediate 產生的瞬間即消耗掉

$$\hookrightarrow \frac{d[\text{intermediate}]}{dt} = 0$$

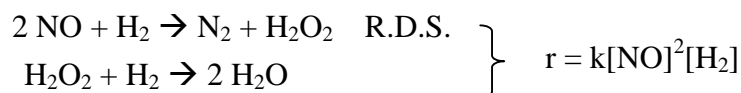
④rxn.(II)的 reaction rate 最慢，若該 reaction 完成反應，則整個反應亦會完成 → reaction (II)是本反應的 rate-determining step; R.D.S.

●R.D.S.之前的反應常常變成 reversible reaction。

(3)在反應機構中，若 R.D.S.的反應物與全反應的反應物一樣，則 rate law 的濃度之 order 為 R.D.S.方程式之係數。

如： overall reaction： $2 \text{NO} + 2 \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

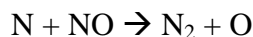
其 mechanism：



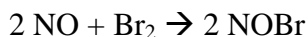
(4)在 elementary reaction 中，依反應物分子數總和的不同而分成：

①unimolecular reaction: 如 $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}$

②bimolecular reaction: 如 $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$



③termolecular reaction: 如 $2 \text{NO} + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{NO}_2$



④ -----

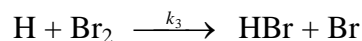
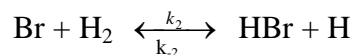
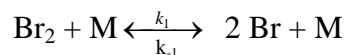
§2-3. Steady-state approximation

1.利用反應機構及 intermediates 產生即消耗掉的原則(即 $\frac{d[\text{intermediate}]}{dt} = 0$)

→ 求出 rate law 中的 order。

2. 以 $H_2 + Br_2 \rightarrow 2 HBr$ 為例

其 mechanism :



$$(1) \bullet -\gamma_{Br_2} = -\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1[Br_2][M] - k_{-1}[Br]^2[M] + k_3[H][Br_2] \quad \text{----(I)}$$

$$\text{or 寫成 } \frac{d[Br_2]}{dt} = -k_1[Br_2][M] + k_{-1}[Br]^2[M] - k_3[H][Br_2]$$

$$\bullet -\gamma_{H_2} = -\frac{d[H_2]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] \quad \text{----(II)}$$

$$\text{or 寫成 } \frac{d[H_2]}{dt} = -k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H]$$

$$\bullet \gamma_{HBr} = \frac{d[HBr]}{dt} = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \quad \text{----(III)}$$

(2) Intermediate : H and Br

◆ steady-state approximation:

$$\bullet \frac{d[H]}{dt} = 0 \rightarrow 0 = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2] \quad \text{----(IV)}$$

$$\bullet \frac{d[Br]}{dt} = 0 \rightarrow 0 = 2 k_1[Br_2][M] - 2 k_{-1}[Br]^2[M] \\ - k_2[Br][H_2] + k_{-2}[HBr][H] + k_3[H][Br_2] \quad \text{----(V)}$$

■ 把(IV)的 $0 = k_2[Br][H_2] - k_{-2}[HBr][H] - k_3[H][Br_2]$ 帶入(V) 得

$$0 = 2 k_1[Br_2][M] - 2 k_{-1}[Br]^2[M] \quad \text{or} \quad 0 = k_1[Br_2][M] - k_{-1}[Br]^2[M]$$

$$\therefore [Br] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [Br_2]^{\frac{1}{2}}$$

$$\text{式(IV)得 } [H] = \frac{k_2[Br][H_2]}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} = \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}}\right)^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]}$$

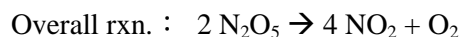
代入(I)、(II)、(III)的任何一式，即可得 rate equation。估計以(I)式最易作答。(∵ $0 = k_1[Br_2][M] - k_{-1}[Br]^2[M]$)

$$\begin{aligned}
\therefore -\gamma_{Br_2} &= -\frac{d[Br_2]}{dt} = k_1[Br_2][M] - k_{-1}[Br]^2[M] + k_3[H][Br_2] \\
&= k_3[H][Br_2] \\
&= k_3 \frac{k_2 \left(\frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{k_{-2}[HBr] + k_3[Br_2]} [Br_2] \\
&= \frac{k_2 (k_1/k_{-1})^{\frac{1}{2}} [H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + \frac{k_{-2}[HBr]}{k_3[Br_2]}} = \frac{k[H_2][Br_2]^{\frac{1}{2}}}{1 + k' \frac{[HBr]}{[Br_2]}}
\end{aligned}$$

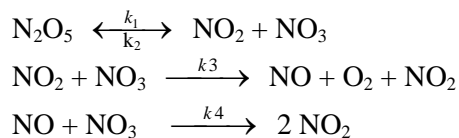
◆注意！ Rate law 的式子絕對不可以出現中間產物！

Example 2-5:

以 steady-state approximation 定出下列反應的 rate law。



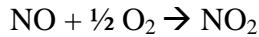
Mechanism :



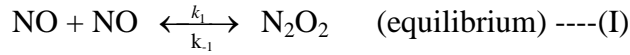
$$\text{Ans : } -\gamma_{N_2O_5} = -\frac{d[N_2O_5]}{dt} = \frac{2k_1k_3}{k_2 + 2k_3} [N_2O_5]$$

3. Equilibrium approximation:

(1) Consider the reaction:



which can be explained by the following mechanism:



(2) 由(I)式知 equilibrium constant $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2}$

而 $\gamma = -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$

以 $\gamma = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$ 来分析:

由(II)式知 $\gamma = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$

但由 $K = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]}{[\text{NO}]^2} \rightarrow [\text{N}_2\text{O}_2] = K[\text{NO}]^2$

$\therefore r = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = 2 k_2 K [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$

(3) 若用 steady-state approximation :

$$0 = \frac{d[\text{N}_2\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{NO}]^2 - k_{-1} [\text{N}_2\text{O}_2] - k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2]$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]}$$

$$\begin{aligned} \therefore \gamma = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} &= 2 k_2 [\text{N}_2\text{O}_2] [\text{O}_2] = 2 k_2 [\text{O}_2] \frac{k_1 [\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \\ &= \frac{2 k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2 [\text{O}_2]} \end{aligned}$$

① $k_{-1} \gg k_2 [\text{O}_2]$

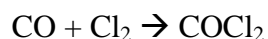
$$\rightarrow \gamma = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1}} = \frac{2 k_1 k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]$$

② $k_{-1} \ll k_2 [\text{O}_2]$

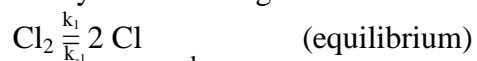
$$\rightarrow \gamma = \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{2 k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_2 [\text{O}_2]} = 2 k_1 [\text{NO}]^2$$

Example 2-6:

The empirical rate law for the formation of phosgene



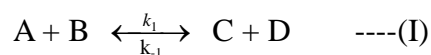
can be explained by the following mechanism :



From these mechanisms, predict the rate law for the overall reaction via equilibrium approximation .

Example 2-7:

考慮一組反應 $\text{A} + \text{B} + \text{E} \rightarrow \text{D} + \text{F}$



試以 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 之大小和試劑之關係，引導出下列之 rate law。

$$(A) \frac{d[F]}{dt} = k \frac{[A][B][E]}{[D]} \quad (B) \frac{d[F]}{dt} = k'[A][B]$$

●●其他觀念問題：

1. 就反應 $2A + B \rightarrow C + 3D$ 而言，下列何者正確？ (A) reaction rate 可以定義為單位時間，reactant 減少的濃度 (B) reaction rate 可以定義為單位時間，product 增加的濃度 (C) reaction rate： $-\gamma_A = d[A]/dt$ (D) $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = \gamma_D$ (E) $-(1/2)(d[A]/dt) = -(1/1)(d[B]/dt) = (1/1)(d[C]/dt) = (1/3)(d[D]/dt)$ (F) 若 A 的反應速率為 0.6 M/min.，則 D 的反應速率為 0.9 M/min. (G) $rate = k[A]^2[B]$

ABEF

2. 下列敘述何者正確？ (A) 溫度升高，exothermic reaction 的反應速率會變慢 (B) 溫度升高，endothermic reaction 的反應速率會變快 (C) 化學反應若要把化學鍵打開再形成生成物者，則反應速率較慢 (D) 一般而言，強酸與強鹼水溶液的中和反應之反應速率較慢 (E) 根據 Collision theory，反應物若沒有產生碰撞，是不會反應的 (F) Collision theory 認為反應物碰撞即可產生化學反應 (G) Collision theory 認為反應物的濃度越高，相對的有效碰撞次數越多，其反應速率越快

BCEG

3. 下列敘述何者正確？ (A) catalyst 不參加反應且最後可回到原來的特性與質量 (B) 同一種反應物，會因為 catalyst 的不同而使反應速率加快情形不同，但產物一定會相同 (C) 一般認定加入 catalyst 使 activation energy 降低而加快反應速率 (D) catalyst 會使平衡反應早一點達平衡，但不會改變 equilibrium constant 或平衡時的濃度 (E) 當 catalyst 因產物或其他雜物使其失去功能且無法再生時，稱其 poisoned (F) 本來就不反應的系統，加入 catalyst 則仍無法使其反應

CDF

4. 下列敘述何者正確？ (A) 若反應是吸熱反應，則 activation energy 會較高 (B) 一般認定溫度對 activation energy 的影響不大 (C) 所謂 activation energy 是指把反應物變成"activated complex"所需加入的能量 (D) activation energy 可以是正值或負值 (E) 溫度越高，可越過活化能的反應物越多，所以反應速率越快，此為 Collision theory (F) Arrhenius equation 中的 Arrhenius constant 和碰撞頻率與碰撞方位有關 (G) 若 k 為 rate constant，則以 $\ln k$ 對 $(1/T)$ 作圖，可得 slope 為 $-(\Delta H_{\text{vap}}/R)$ ， ΔH_{vap} 為汽化熱

BCF

5. 反應 $2A \rightarrow B$ ，反應物 A 的濃度以 $[A]$ 表示，且 $rate = k[A]^n$ ，則下列敘述何者正確？ (A) $n = 2$ (B) $k = k_0 \exp(-E_a/RT)$ (C) 若本反應的 n 為 2，則把 $[A]$ 變成原來的 3 倍，反應速率將變成原來的 6 倍 (D) 本反應之 n 值可能是 0、1、2---等，必需為整數，不可以為分數或小數 (E) k 為 rate constant，會隨著溫度而變 (F) n 值需由實驗求出，與反應物 A 的係數無關 (G) 若在定溫下，將

A 的濃度變成原來兩倍，發現反應速率變成原來 8 倍，則 $n = 4$ 。 BEF

6. 反應 $2A + B \rightarrow C$ ，反應物 A、B 的濃度以 $[A]$ 、 $[B]$ 表示，且 $\text{rate} = k[A]^X[B]^Y$ ，則下列敘述何者正確？ (A) 若該反應為 elementary reaction，則該反應是一步完成的 (B) 若該反應為 elementary reaction，則 $X = 2$ 且 $Y = 1$ (C) 若該反應為 complex reaction，則 X 與 Y 值和 A、B 的係數無關 (D) 若該反應為 complex reaction，則代表該反應經兩個以上的 reaction mechanism 來完成反應 (E) 在 reaction mechanism 中的任何一反應式皆為 elementary reaction (F) 在 reaction mechanism 中，反應速率最慢的反應被稱為 rate-determining step (G) 只在 reaction mechanism 中出現，在 overall reaction 中不出現的物質為 intermediates

ABCDEF G