

東海大學化學系研究所

碩士論文

高鐵酸與重鉻酸、亞砷酸、亞硫酸及亞
磷酸根離子的氧化還原反應機轉之理論
研究

Theoretical Study of the Oxidation –reduction
reaction mechanisms of Cr(VI)O_4^{2-} 、 As(III)O_3^{3-} 、
 S(IV)O_3^{2-} and P(III)O_3^{3-} with Fe(VI)O_4^{2-}

指導教授：劉光華助理教授

宋孟浩副教授

研究生：莊季臻 撰

學號：G01220023

中華民國一零四年七月

目錄(Catalog)

摘要(Abstract,Chinese)

摘要(Abstract,English)

表目錄(Table Catalog)

圖目錄(Figure Catalog)

第一章 背景概述 (Chapter 1 introduction)

.....P.1

1.1 研究背景與目標 (Research Background and Objective)

.....P.1

1.1.1 研究目標 (Research objective)

.....P.1

1.1.2 環境汙染問題(Problems of environment pollutes)

.....P.2

1.1.3 重金屬在土壤移動機制探討(Heavy metal pollute transfer
mechanism in soil)

.....P.3

1.1.4 與重金屬宿命有關的土壤性質(Correlation of the soil properties
with heavy metal density)

.....P.4

1.1.5 重金屬在水系統污染傳輸機制 (Heavy metal pollute transfer mechanism in water system)	P.5
1.1.6 地下水重金屬污染處理技術(Treatment of heavy metal in underground water)	P.5
1.1.7 土壤重金屬污染處理技術(Treatment of heavy metal in Soil)	P.5
1.1.8 土壤成分(Component of Soil)	P.6
1.1.9 高鐵酸離子 (Ferrate)	P.7
1.1.10 氧化還原反應 (Oxidation-Redox reaction)	P.11
1.2 文獻探討 (literature review)	P.13
1.3 計算理論(Calculation theory)	P.14
1.3.1 過渡態理論 (Transition State theory)	P.14

1.3.2 單點計算 (Single-point calculation)	
.....	P.15
1.3.3 幾何優選計算(geometry selection)	
.....	P.15
1.3.4 簡諧頻率計算 (simple harmonic frequency calculation)	
.....	P.16
1.3.5 初始法計算 (Ab initio Calculation)	
.....	P.16
1.3.6 密度泛函理論 (Density Functional Theory)	
.....	P.16
1.3.7 自恰反應場及極化連續模型(Self – Consistent Reaction Field and Polarizable Continuum model)	
.....	P.17
1.4 基底函數 (basis set function)	
.....	P.18
1.4.1 分裂基底函數(Spilt basis set function)	
.....	P.19
1.4.2 擴散函數(Diffusion basis set function)	
.....	P.19

1.4.3 極化函數(Polarized basis set function)	
.....	P.20
1.4.4 計算方法(Calculation Method)	
.....	P.20
第二章 結果與討論 - 高鐵酸根離子與鉻酸根離子、亞砷酸根離子、 亞硫酸根離子及亞磷酸根離子的氧化還原反應機制研究 (Chapter 2 Result and Discussion in Gas in Phase)	
.....	P.21
2-1 選擇基底函數(Choice of basis functions)	
.....	P.21
2-2 高鐵酸根離子與鉻酸根離子、亞砷酸根離子、亞硫酸根離子及亞 磷酸根離子的氧化還原反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion undergoing with other ion in gas phase)	
.....	P.40
2-2-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子的氧化還原反應機 制探討(Oxidation-reduction reaction mechanism of Ferrate ion with sulfite ion and hydrogen-sulfite ion in gas phase)	
.....	P.40

2-2-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子的氧化還原反應 應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and chromate ions in gas phase)	P.56
2-2-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子的氧化還原 反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and Arsenic ions in gas phase)	P.69
2-2-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子的氧化還原 反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and phosphorus ions in gas phase)	P.76
第三章 高鐵酸根離子與亞硫酸根離子、亞砷酸根離子、鉻酸根離子、 磷酸根離子模擬在水溶液環境中的氧化還原反應之能量值之探討 (Chapter 3 Result and Discussion in Gas Phase)	P.84
3-1-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子在水溶液環境中的氧化還原 反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanism of Ferrate ion with sulfite ion and hydrogen-sulfite ion in aqueous phase)	P.84

3-1-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and chromate ions in aqueous phase)
.....P.95

3-1-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討 (Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and Arsenic ions in aqueous phase)
.....P.104

3-1-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討(Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with sulfite ion and phosphorus ions in aqueous phase)
.....P.107

3-1-5 亞砷酸離子與高鐵酸離子及臭氧分子氧化還原反應機轉機制討論 (Oxidation-reduction reaction mechanisms of Ferrate ion with Arsenic ion and phosphorus ozone in aqueous phase / gaseous phase)
.....P.112

第四章 結果與討論 - 高鐵酸與亞硫酸根離子於不同極性大小的極性溶劑下的氧化還原反應機制能量變化研究(Chapter 4 Result and discussion different polar solvent effect for ferrate and sulfite ion)	P.117
4.1 比較高鐵酸與亞硫酸根離子的電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應能量於不同極性大小的極性溶劑(Compares ferrate and sulfite ion of electron transfer to oxygen transfer mechanism energies in different polar solvent)	P.117
第五章 結果與討論 - 環境狀態對分子的鍵角、鍵長的影響研究 (Chapter 5 Result and Discussion of bond length and angle of molecular in Gas State and in Aqueous state)	P.121
第六章 結論(Chapter 6 Conclusion)	P.123
第七章 未來展望(Chapter 7 Future)	P.124
參考文獻(References)	

摘要

在本論文中，我們研究了高鐵酸離子和四種環境中常見的無機性離子污染物分別是鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子的氧化還原反應的機制研究。研究工具為使用Gaussian 09 量子軟體中的密度泛函理論中的基底函數 B3LYP/6-311++G**並模擬這些氧化還原反應在氣態環境與液態環境下進行模擬。而模擬氧化還原反應在液態環境中進行反應所選用的模型為PCM 的方法模型去進行模擬。我們的結果顯示出高鐵酸離子和四種環境中常見的無機性離子污染物分別是鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子的氧化還原反應會選擇在熱力學平衡上較為穩定的電子轉移式氧化還原反應作為進行氧化還原反應的首選，無論高鐵酸離子和鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子進行氧化還原反應在氣態環境與液態環境情況下進行氧化還原反應成為對環境較為無毒害性的產物的時候。

關鍵字: Gaussian 09, 密度泛函理論, 環境污染, 氧化還原反應, 高鐵酸離子, 過渡金屬, PCM 方法模型

Abstract

In this thesis, we study the oxidation - reduction reaction mechanisms of Cr(VI)O_4^{2-} , As(III)O_3^{3-} , S(IV)O_3^{2-} and P(III)O_3^{3-} with Fe(VI)O_4^{2-} of oxidation - reduction reaction by DFT(Density Functional Theory) method B3LYP/6-311++G in Gaussian 09 for gaseous state and aqueous state by PCM method. Our results have shown that it would be thermodynamically more favorable for the oxidation- reduction reaction in the form of electron transfer when Fe(VI)O_4^{2-} react with Cr(VI)O_4^{2-} , As(III)O_3^{3-} , S(IV)O_3^{2-} and P(III)O_3^{3-} in gas state and in aqueous state.**

key words : Gaussian 09 ,DFT methods, Environment pollution , oxidation - reduction reaction, ferrate ,Transition metals , PCM method

Tables Catalog

Table 1.1 Summary of water purification agents
..... P.9

Table 2.1a B3LYP /6-31G* Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
..... P.22

Table 2.1b B2PLYP /6-31G* Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
..... P.22

Table 2.1c B3LYP/6-311++G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**
..... P.22

Table 2.1d B2PLYP/6-311++G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**
..... P.23

Table 2.1e BHandHLYP/6-311++G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**
..... P.23

Table 2.1f Activation Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ in different DFT method
..... P.24

Table 2.1g B3LYP/QZVP Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
..... P.24

Table 2.1h B3LYP/CEP-31G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
..... P.24

Table 2.1i B3LYP/CEP-4G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.25

Table 2.1j B3LYP/Aug-cc-pVQZ Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.25

Table 2.1k B3LYP/ DZP Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.25

Table 2.1L B3LYP/DZF2_QZVPPD Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.25

Table 2.2 Reaction Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ in different DFT method

..... P.26

Table 2.3 Molecular Energies For Reaction $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G**

..... P.42

Table 2.4 Reaction Energies For $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G**

..... P.43

Table 2.5 Total Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$

$\text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G**

..... P.44

Table 2.6 Molecular Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III) (H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... P.48

Table 2.7 Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.48**

Table 2.8 Total reaction Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.49**

Table 2.9 Molecular Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.53**

Table 2.10 Molecular Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.53**

Table 2.11 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

..... **P.53**

Table 2.12 Molecular Energies For Reaction $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.58**

Table 2.13 Reaction Energies For $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-} + \text{SO}_3$, $\text{CrO}_4^{3-} + \text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{FeO}_4^{2-}$ and $\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ detail reactions by B3LYP/6-311++G*

..... **P.58**

Table 2.14 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ **P.61**

Table 2.15 Molecular Energies For CrO_3^{2-} of by B3LYP/6-311++G**

..... P.63

**Table 2.16 Reaction energies For $\text{CrO}_4^{2-} + \text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{2-} + \text{FeO}_4^{2-}$ 、
 $\text{CrO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{SO}_3^-$ and $\text{CrO}_3^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{SO}_3$ by
B3LYP/6-311++G****

..... P.63

Table 2.17 Total Reaction Energies of

$2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

..... P.64

Table 2.18 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} +$

**$\text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} +$
 S(VI)O_4^{2-} by B3LYP/6-311++G****

..... P.66

Table 2.19 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{H(V)SO}_3^- + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} +$

$\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

..... P.67

Table 2.20 Molecular Energies For AsO_3^{3-} 、 AsO_4^{3-} by B3LYP/6-311++G**

..... P.70

Table 2.21 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-}$

+ As(V)O_4^{3-} by B3LYP/6-311++G**

..... P.71

Table 2.22 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{As(III)O}_3^{3-} +$

$\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{As(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

..... P.72

Table 2.23 Molecular Energies For $\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{AsO}_3^{3-}$

..... P.73

Table 2.24 Reaction Energies For $\text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$

..... **P.73**

Table 2.25 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

..... **P.74**

Table 2.26 Molecular Energies of PO_3^{3-} 、 PO_4^{3-}

..... **P.77**

Table 2.27 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$

..... **P.78**

Table 2.28 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{P(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

..... **P.79**

Table 2.29 Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_2^{2-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.80**

Table 2.30 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$

..... **P.80**

Table 2.31 Reaction Energies For $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ by B3LYP/6-311++G**

..... **P.82**

Table 2.32 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$

..... **P.83**

Table 3.1 Molecular Energies For $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$

Fe(II) (H₂O)₆²⁺ + 2S(VI)O₄²⁻ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**
..... **P.85**

**Table 3.2. Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻ + 2S(IV)O₃²⁻ + 4H₃O⁺
→ Fe(II)(H₂O)₆²⁺ + 2S(VI)O₄²⁻ in water by B3LYP/6-311++G** of
PCM model**
..... **P.86**

**Table 3.3 Total Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻ + 2S(IV)O₃²⁻ + 4H₃O⁺ →
Fe(II)(H₂O)₆²⁺ + 2S(VI)O₄²⁻ in water of PCM model**
..... **P.86**

**Table 3.4 Activation Energies For Reaction Fe(VI)O₄²⁻ + S(IV)O₃²⁻ →
Fe(IV)O₃²⁻ + S(VI)O₄²⁻ in Different Phase**
..... **P.87**

**Table 3.5 Activation Energies For Reaction Fe(IV)O₃²⁻ + S(IV)O₃²⁻ → Fe(II)O₂²⁻ +
S(VI)O₄²⁻ in Different Phase**
..... **P.87**

**Table 3.6 Reaction Energies For Reaction Fe(II)O₂ + H₃O⁺ → Fe(II)O(OH)⁻ +
H₂O in Different Phase.....** **P.87**

**Table 3.7 Reaction Energies For Reaction Fe(II)O(OH)⁻ + H₃O⁺ → Fe(II)(OH)₂ +
H₂O in Different Phase**
..... **P.88**

**Table 3.8 Reaction Energies For Reaction Fe(II)(OH)₂ + H₃O⁺
→ Fe(II)(H₂O)(OH)⁺ + H₂O in Different Phase**
..... **P.88**

**Table 3.9 Reaction Energies For Reaction Fe(II)(H₂O)(OH)⁺ + H₃O⁺
→ Fe(II)(H₂O)₂²⁺ + H₂O in Different Phase**
..... **P.88**

Table 3.10 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_2^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_3^{2+}$ in Different Phase

..... **P.88**

Table 3.11 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_3^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_4^{2+}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

..... **P.88**

Table 3.12 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_4^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_5^{2+}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

..... **P.88**

Table 3.13 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_5^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ in Different Phase

..... **P.89**

Table 3.14 Molecular Energies For $2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... **P.89**

Table 3.15 Reaction Energies For $2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... **P.90**

Table 3.16 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model

..... **P.90**

Table 3.17 Reaction Energies For $\text{Fe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ in Different Phase

..... **P.91**

Table 3.18 Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ in Different Phase

..... **P.91**

Table 3.19 Activation Energies For Reaction $2\text{Fe(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase

..... P.91

Table 3.20 Reaction Energies For $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.91

Table 3.21 Reaction Energies For $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Fe(III)O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.91

Table 3.22 Reaction Energies For $\text{H}_2\text{Fe(III)O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Fe(III)O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.23 Reaction Energies For $\text{H}_3\text{Fe(III)O}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.24 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.25 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.26 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.27 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+}$ in Different Phase

..... P.92

Table 3.28 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ in Different Phase

..... P.93

Table 3.29 Molecular Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.93

Table 3.30. Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.94

Table 3.31 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model

..... P.94

Table 3.32 Activation Energies For Reaction $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- \rightarrow \text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^-$ in Different Phase

..... P.94

Table 3.33 Activation Energies For Reaction $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase

..... P.95

Table 3.34 Molecular Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.96

Table 3.35 Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$

in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model
..... P.97

Table 3.36 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**
..... P.98

Table 3.37 Reaction Energies For $\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Cr(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ in Different Phase
..... P.98

Table 3.38 Activation Energies For Reaction $\text{Cr(V)O}_4^{3-} + \text{Fe(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase P.98

Table 3.39 Reaction Energies For $\text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase
..... P.99

Table 3.40 Reaction Energies For $\text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Cr(III)O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase
..... P.99

Table 3.41 Reaction Energies For $\text{H}_2\text{Cr(III)O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Cr(III)O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase
..... P.99

Table 3.42 Reaction Energies For $\text{H}_3\text{Cr(III)O}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.99

Table 3.43 Reaction Energies For

$\text{Cr(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.99

Table 3.44 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase

..... P.99

..... P.99

Table 3.45 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+}$ in Different Phase

..... P.100

Table 3.46 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+}$ in Different Phase

..... P.100

Table 3.47 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ in Different Phase

..... P.100

Table 3.48 Molecular Energies For $\text{CrO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{FeO}_3^{2-}$ in water of PCM model

..... P.101

Table 3.49 Reaction Energies For $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cr(III)O}_3^{3+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3$ in water of PCM model

..... P.101

Table 3.50 Total Reaction Energies For $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.101

Table 3.51 Activation Energies For $\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 2\text{Fe(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cr(IV)O}_3^{2-} +$

2Fe(VI)O₄²⁻ in Different Phase
..... P.102

Table 3.52 Reaction Energies For Cr(IV)O₃²⁻+S(IV)O₃²⁻ → Cr(III)O₃³⁻+S(V)O₃⁻ in Different Phase
..... P.102

Table 3.53 Reaction Energies For Cr(IV)O₃²⁻+S(V)O₃⁻ → Cr(III)O₃³⁻+S(VI)O₃ in Different Phase
..... P.102

Table 3.54 Molecular Energies For HCr(V)O₄²⁻、HCr(III)O₃²⁻、HCrO₃²⁻...O...FeO₃²⁻、FeO₄²⁻...H...CrO₄²⁻ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**
..... P.103

Table 3.55 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻→ HCr(V)O₄²⁻+Fe(VI)O₄²⁻、HCr(V)O₄²⁻+ S(IV)O₃²⁻→HCr(III)O₃²⁻+ S(VI)O₄²⁻ In water of PCM model
..... P.103

Table 3.56 Total Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+HS(IV)O₃⁻+ 2 S(IV)O₃²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+9H₃O⁺→ Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+2H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**
..... P.104

Table 3.57 Activation Energies For HFe(V)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻→HCr(V)O₄²⁻+ Fe(VI)O₄²⁻ in Different Phase
..... P.104

Table 3.58 Activation Energies For HCr(V)O₄²⁻+ S(IV)O₃²⁻→HCr(III)O₃²⁻+ S(VI)O₄²⁻ in Different Phase

S(VI)O₄²⁻ in Different Phase

..... P.104

Table 3.59 Molecular Energies For As(V)O₄³⁻、As(III)O₃³⁻、HFeO₃³⁻...O...AsO₃³⁻ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.106

Table 3.60 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻+As(III)O₃³⁻→HFe(III)O₃²⁻+As(V)O₄³⁻ In water of PCM model

..... P.106

Table 3.61 Total Reaction Energies of 2Fe(VI)O₄²⁻+HS(IV)O₃⁻+As(III)O₃³⁻+S(IV)O₃²⁻+9H₃O⁺→2Fe(III)(H₂O)₆³⁺+As(V)O₄³⁻+2S(VI)O₄²⁻+2H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.106

Table 3.62 Molecular Energies For FeO₃³⁻...O...AsO₃³⁻ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.107

Table 3.63 Reaction Energies For Fe(V)O₄³⁻+As(III)O₃³⁻→Fe(III)O₃³⁻+As(V)O₄³⁻ in water of PCM model

..... P.107

Table 3.64 Total Reaction Energies of 2Fe(VI)O₄²⁻+S(IV)O₃²⁻+2As(III)O₃³⁻+10H₃O⁺→2Fe(III)(H₂O)₆³⁺+2As(V)O₄³⁻+S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.107

Table 3.65 Molecular Energies For P(III)O_3^{3-} 、 P(III)O_4^{3-} 、 $\text{HFeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.109

Table 3.66 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-}+\text{P(III)O}_3^{3-}\rightarrow\text{HFe(III)O}_3^{2-}+\text{P(V)O}_4^{3-}$ In water of PCM model

..... P.109

Table 3.67 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-}+\text{HS(IV)O}_3^-+\text{P(III)O}_3^{3-}+2\text{S(IV)O}_3^{2-}+9\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+\text{P(V)O}_4^{3-}+2\text{S(VI)O}_4^{2-}+2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.110

Table 3.68 Molecular Energies For $\text{FeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{FeO}_2^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model**

..... P.110

Table 3.69 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-}+\text{P(III)O}_3^{3-}\rightarrow\text{HFe(III)O}_3^{2-}+\text{P(V)O}_4^{3-}$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-}+\text{P(III)O}_3^{3-}\rightarrow\text{Fe(II)O}_2^{2-}+\text{P(V)O}_4^{3-}$ In water of PCM model

..... P.110

Table 3.70 Total Reaction Energies of $\text{Fe(VI)O}_4^{2-}+2\text{P(III)O}_3^{3-}+4\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow\text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+}+2\text{P(V)O}_4^{3-}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.111

Table 3.71 Reaction Energies For $\text{Fe(IV)O}_3^{2-}+\text{S(IV)O}_3^{2-}\rightarrow\text{Fe(III)O}_3^{3-}+\text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-}+\text{S(V)O}_3^-\rightarrow\text{Fe(III)O}_3^{3-}+\text{S(VI)O}_3$ in water of PCM model

..... P.112

Table 3.72 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-}+2\text{P(III)O}_3^{3-}+\text{S(IV)O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+3\text{H}_2\text{O}+2\text{P(V)O}_4^{3-}+\text{S(VI)O}_4^{2-}$

in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model

..... P.112

Table 3.73 Molecular Energies For $O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$ 、 O_3 、 O_2 by B3LYP/6-311++G**

..... P.113

Table 3.74 Molecular Energies For $O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$ 、 O_3 、 O_2 by in water by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.114

Table 3.75 Total Reaction Energies For $Fe(VI)O_4^{2-} + As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-} + As(V)O_4^{3-}$ 、 $O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$ by B3LYP/6-311++G**

..... P.114

Table 3.76 Total reaction energies of $Fe(VI)O_4^{2-} + As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-} + As(V)O_4^{3-}$ 、 $O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$ in water by B3LYP/6-311++G with PCM model**

..... P.114

Table 4.1 Molecular Energies For $2Fe(VI)O_4^{2-} + 3 S(IV)O_3^{2-} + 10H_3O^+ \rightarrow 2Fe(III)(H_2O)_6^{3+} + 3 S(VI)O_4^{2-} + 4H_2O$ in acetone by B3LYP/6-311++G of PCM model**

..... P.118

Table 4.3 Total Reaction Energies For $2Fe(VI)O_4^{2-} + 3 S(IV)O_3^{2-} + 10H_3O^+ \rightarrow 2Fe(III)(H_2O)_6^{3+} + 3 S(VI)O_4^{2-} + 4H_2O$ of PCM model

..... P.119

Table 4.3 Total reaction energies of $2Fe(VI)O_4^{2-} + 3 S(IV)O_3^{2-} + 10H_3O^+ \rightarrow 2Fe(III)(H_2O)_6^{3+} + 3 S(VI)O_4^{2-} + 4H_2O$ of PCM model

..... P.119

Table 5.1 B3LYP/6-311++G of FeO_4^{2-} in bonding length and angle of PCM model**

..... P.121

Table 5.2 B3LYP/6-311++G of FeO_3^{2-} in bonding length and angle of PCM model**

..... P.121

Table 5.3 B3LYP/6-311++G of SO_3^{2-} in bonding length and angle of PCM model**

..... P.121

Table 5.4 B3LYP/6-311++G of SO_4^{2-} in bonding length and angle of PCM model**

..... P.122

Table 5.5 B3LYP/6-311++G of FeO_4^{2-} in bonding length and angle**

..... P.122

Table 5.6 B3LYP/6-311++G of FeO_3^{2-} in bonding length and angle**

..... P.122

Table 5.7 B3LYP/6-311++G of SO_3^{2-} in bonding length and angle**

..... P.122

Table 5.8 B3LYP/6-311++G of SO_4^{2-} in bonding length and angle**

..... P.122

Figure Catalogs

Fig 1-1 Natural compounds of arsenic	P.2
Fig 1.2 Particle Size of Clay 、 Silt 、 Sand	P.4
Fig 1-3 structure of ferrate	P.7
Fig 1.4 Electrochemical of ferrate synthesis	P.9
Fig 1.5 Transition state of Chemical Reaction	P.14
Fig 2.1 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies E_o (at 0K) For Reaction $FeO_4^{2-}+SO_3^{2-} \rightarrow FeO_3^{2-}+SO_4^{2-}$	P.27
Fig 2.2 B2PLYP/6-311++G** Reaction Energies E_o (at 0K) For Reaction $FeO_4^{2-}+SO_3^{2-} \rightarrow FeO_3^{2-}+SO_4^{2-}$	P.28
.	
Fig 2.3 BHandLYP/6-311++G** Reaction Energies E_o (at 0K) For Reaction $FeO_4^{2-}+SO_3^{2-} \rightarrow FeO_3^{2-}+SO_4^{2-}$	P.28

Fig 2.4 B3LYP/6-31G* Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.29

Fig 2.5. B2PLYP/6-31G* Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.29

Fig 2.6. B3LYP/6-311++G Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.30

Fig 2.7. B2PLYP/6-311++G Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.30

Fig 2.8 BHandHLYP/6-311++G Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.31

Fig 2.9 B3LYP/6-31* Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.31

Fig 2.10 B2PLYP/6-31* Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.32

Fig 2.11 B3LYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.32

Fig 2.12 B2PLYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.33

Fig 2.13 BHandHLYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.33

Fig 2.14 B3LYP/6-31G* Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.34

Fig 2.15 B2PLYP/6-31G* Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.34

Fig 2.16 B3LYP/6-311++G Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.35

Fig 2.17 B2PLYP/6-311++G Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.35

Fig 2.18 BHandHLYP/6-311++G Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.36

Fig 2.19 B3LYP/6-31G* Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.36

Fig 2.20 B2PLYP/6-31G* Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.37

Fig 2.21 B3LYP/6-311++G Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.37

Fig 2.22 B3LYP/6-311++G Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.38

Fig 2.23 BHandHLYP/6-311++G Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$**

..... P.38

Fig 2.24 B3LYP/6-31G* Reaction Free Energies ΔG° (298K) For $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.39

Fig 2.25 B2PLYP/6-31G* Reaction Free Energies ΔG° (298K) For $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$

..... P.39

Fig 2.26 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(II)O}_2^{2-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$**

..... P.44

Fig 2.27 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$**

..... P.50

Fig 2.28 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$**

..... P.54

Fig 2.29 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$**

..... P.60

Fig 2.30 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cr(III)O}_3^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3$**

..... P.64

Fig 2.31 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{H(V)SO}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3$**
 P.67

Fig 2.32 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{As(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3 + \text{S(VI)O}_4^{2-}$**
 P.71

Fig 2.33 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow 2 \text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$**
 P.74

Fig 2.34 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-} + \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3$**
 P.78

Fig 2.35 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_2^{2-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$**
 P.80

Fig 2.36 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K of $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$**
 P.82

Fig 3.1 B3LYP/6-311++G Activation Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$**
 P.114

Fig 3.2 B3LYP/6-311++G Activation Energies ΔE_0 at 0K for $\text{O}_3 + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{As(V)O}_4^{3-}$ (Unit:Kcal/mol)**
 P.114

第一章 背景概述

1.1 研究背景與目標

1.1.1 研究目標

本論文的研究目的為運用量子化學的計算方法來尋找高鐵酸離子(ferrate)運用何種氧化還原反應與常見的陰離子最後形成穩定無害的離子或化合物，其反應機構包括氫原子轉移反應，氧原子轉移反應及電子轉移反應的可能性及反應能量變化，進行理論上的研究，至於欲利用 gaussian 09 軟體來模擬高鐵酸離子和鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子的氧化還原反應的機制及其可能產生的過渡態結構的反應的理由是為了明白高鐵酸離子如何和鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子進行氧化還原反應最後生成對環境無害的產物，如三價鉻離子的產生，以減少鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子對自然環境的傷害與破壞，因為了解了高鐵酸離子如何和鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子進行氧化還原反應的過程，便可藉由這些反應機制來延伸更多可以進行地下水或是土壤的重金屬污染的防治與處理方式。

另外，本論文所進行的計算環境是在一個有利於電子轉移，並選擇亞硫酸根離子進行氧化還原反應的情況，至於選擇亞硫酸根離子是電子提供者的理由是因為亞硫酸根離子所需要的電子游離能是最低的根據使用 gaussian 09 軟體的計算結果，所以便選擇亞硫酸根離子為本論文中提供電子的物種，其數據附在本論文的附錄中。由於環境的酸鹼性會影響氧化還原反應且六價鉻的氧化還原反應及鐵水合物(Hexaaquairon(III))、鉻水合物(Hexaaquachromium(III))適於酸性環境下，但考慮到論文的討論主角高鐵酸離子(ferrate)在酸性環境下會被水解，所以本論文設定環境的酸鹼性依反應物的性質來決定。另外，本論文所選擇的基底函數為 B3LYP/6-311++G**，選擇原因會在本論文第二章會做詳細的解釋。

1.1.2 環境污染問題

在所有的土壤與水污染的污染種類裡，重金屬污染是目前在處理水污染及土壤污染中最棘手的項目，因為若處理不甚可能導致二次污染，在環境工程領域中重金屬定義：指會對生物產生在健康上有明顯危害效果的金屬元素或非金屬元素。目前已知會存在於水體造成生物危害的重金屬種類有：鉛、鉻、鐵、銅、砷、鎳、鎘、汞、鋁、硒等十種重金屬。其中又以鉻、砷、鉛、鎘、汞對生物體及環境的傷害最大。下段內容針對本論文中所提及的四個元素砷、鉻、磷、硫做簡單的簡介：

砷元素：在化學週期表上是 5A 族，含有劇毒性，在工業上是一種極為重要的元素因砷可以拿來做半導體，目前在自然界分有無機砷及有機砷，根據 United States National Academy of Sciences 的研究指出顯示前者的毒性比後者的毒性高了 100 倍，無機砷中的 arsenite 的毒性為 arsenate 毒性高了 60 倍，與同為重金屬汞的情況不太一樣，Fig 1-1 是存在於自然界常見的砷化合物，圖檔來源來自南華大學環境管理研究所碩士論文鄭旭惠同學的台灣西南沿海地區地下水養殖虱目魚之砷累積研究。

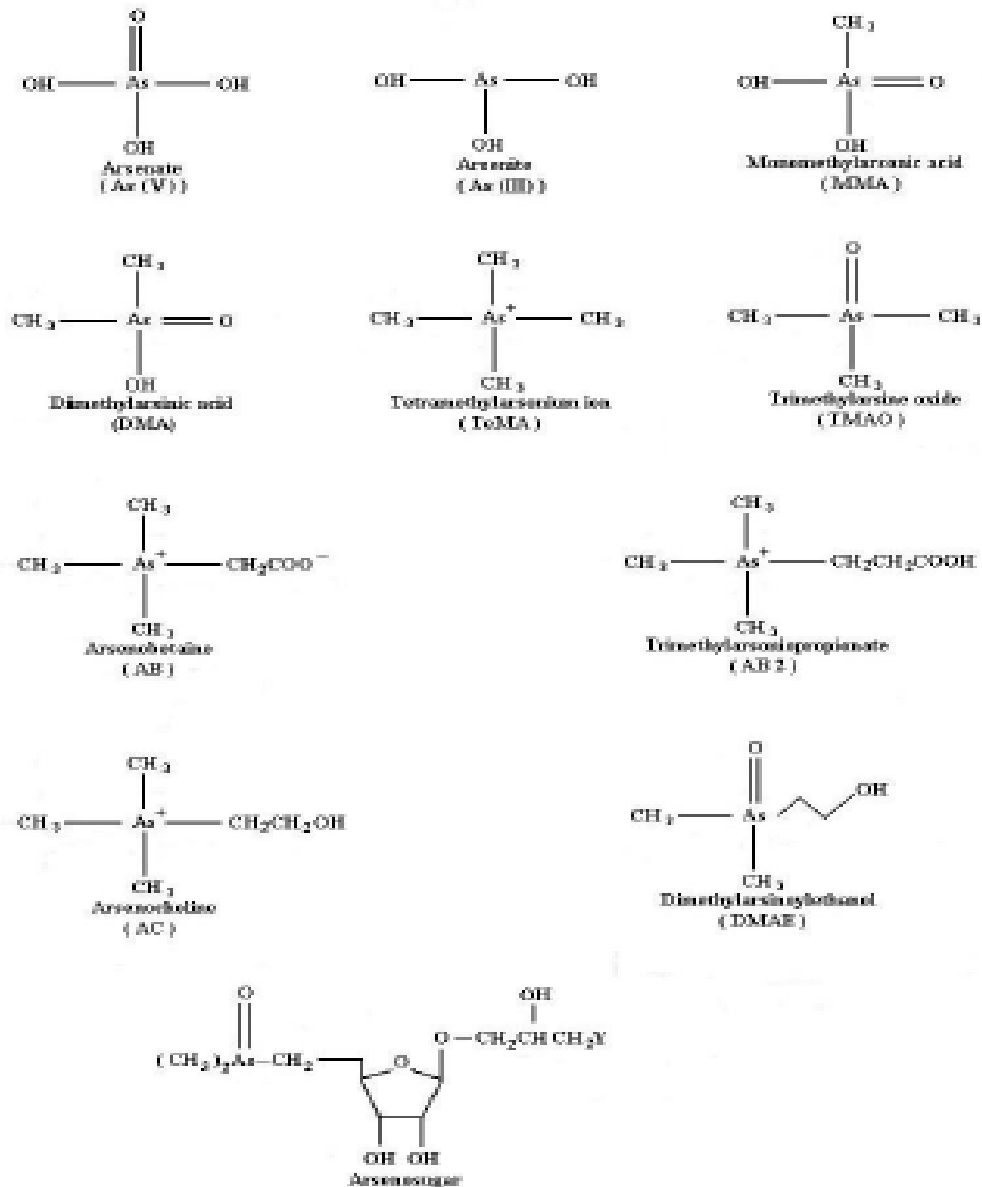


Fig 1-1 Natural compounds of arsenic

對於台灣的土壤而言，根據三十一期的財團法人台灣土壤及地下水環境保護保護協會簡訊的內容指出台灣的土壤富含鐵氧化物，而這些鐵氧化物可以吸附大量的砷化合物，所以這造成台灣的土壤(特別是嘉南平原)含有高濃度的砷化合物，當這些鐵氧化物被土壤中的還原劑還原時，砷化合物就自然被釋放出來，造成雲林、嘉義、台南、高雄的地下水的砷含量偏高。

鉻元素：在化學週期表分類上是過渡週期元素，在工業上可以與不同的比例和鐵混合鑄造成不銹鋼，主要氧化態分有兩種分別是六價及三價，根據 National health research institute of R.O.C 的研究指出兩種價態的鉻離子都有毒性，只是前者(六價鉻)對生物體傷害性較大，可致癌，而後者微量是有助於生物對

營養素的吸收，很多天然食物中都含有微量的三價鉻，本論文主要探討的過程是六價鉻如何轉化成三價鉻。

硫元素：在化學週期表上是 6A 族，對環境上的傷害是酸沉降(acid deposition)，酸沉降(acid deposition) 會造成生態環境的平衡被破壞，影響物種的生存，對土壤和地下水的影響而言，酸沉降(acid deposition) 會將土壤酸化造成土壤失去孕育植物的功能且也會使原本穩定存在於土壤中的重金屬因為酸沉降(acid deposition) 而被溶解出來被植物吸收進入食物鏈造成生物健康危害或是利用滲透方式進入地下水中，經由地下水的途徑傷害生物健康。

磷元素：在化學週期表上是 5A 族，對環境上的傷害是優養化，優養化主要是因為人類的農業活動所造成的環境危機，且優養化會造成水域陸化失去防洪效果而造成人類的生命及經濟的損失。

針對重金屬在土壤污染傳輸機制及水系統的傳輸機制我們在以下做詳細的說明：

1.1.3 重金屬在土壤移動機制探討

由於重金屬離子進入土壤中是不會固定在某一個區域，而是會隨著環境變化而有轉移動作產生，而這些轉移動作可以分為下列幾種機制形式：可溶解交換態：指的是重金屬離子在土壤中移動也是最容易被植物(plant)吸收的型態；複合態：重金屬離子和土壤中的有機物結合，並伴隨著有機物的移動，最後緩慢釋出的型態；固定態：重金屬離子最不容易移動或沉澱，植物也最不容易吸收的型態。

關於重金屬被土壤吸附的型式可分以下幾種方式去進行吸附：(1)同構取代：重金屬離子若半徑大小與土壤中的金屬離子大小差不多大，就會發生的作用；(2)吸附作用：指土壤表面對重金屬離子的固定作用；(3)沉澱作用：重金屬離子(通常是帶正電)與土壤中的陰離子，作用形成不可溶性的固體沉澱，如：碳酸鎘生成；(4)同化作用：重金屬在土壤中可以以可溶性形態存在，植物利用吸收作用將重金屬連同養分一同吸收入植物體內；(5)氧化還原反應
以下的內容為會影響重金屬特性的土壤性質介紹：

1.1.4 與重金屬宿命有關的土壤性質

環境 pH 值：pH < 5 的土壤環境對重金屬的溶解度較高；(2) 土壤顆粒孔隙度：土壤顆粒孔隙度越大，易污染土壤和地下水；而黏土(蒙脫土)(Clay) 越多的土壤，通常因為土壤顆粒孔隙度很小的關係導致通氣與排水越不好，較不易污染土

壤和地下水，基本上土壤的組成可分成三大類分別是 Clay 、Silt 、Sand ，而三者的分別可用下列的粒徑大小示意圖來分類：

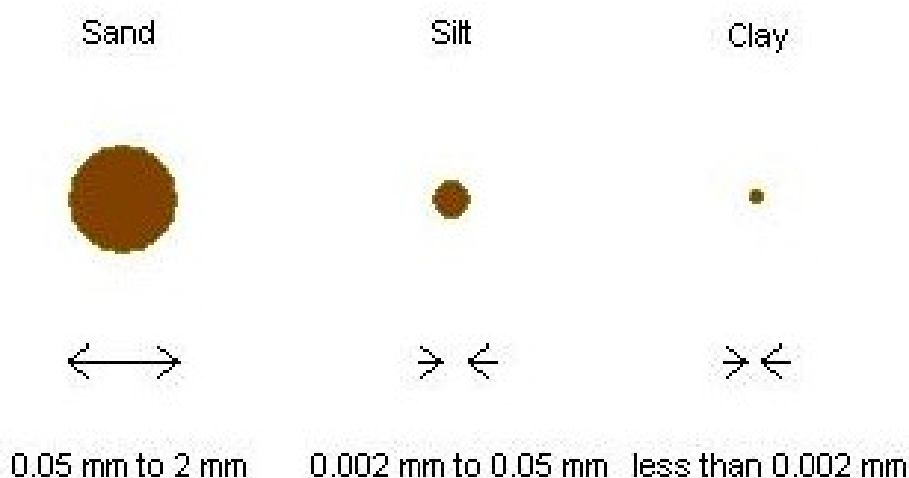


Fig 1.2 Particle Size of Clay 、Silt 、Sand

Source : *Michigan Environmental Education Curriculum Groundwater Supply Website*

根據 Fig 1.2 Particle Size of Clay 、Silt 、Sand 的粒徑大小示意圖來看可以清楚地了解顆粒粒徑介於 0.05 ~ 2 mm 的塵土顆粒稱之為 Sand ；而顆粒粒徑介於 0.002 ~ 0.05 mm 的塵土顆粒稱之為 Silt ；最後是顆粒粒徑小於 2mm 的塵土顆粒稱之為 Clay ；(3) Types of Clay mineral：不同的黏土礦物種類有不同的吸附量和吸附位置，因此會影響重金屬的吸附量和吸附宿命。

以上是重金屬在土壤中的污染過程的性質與方式的討論，以下是當重金屬離子進入到環境的水系統，如地下水，河川，海洋的污染機制介紹。

1.1.5 重金屬在水系統污染傳輸機制

1.1.4 討論的是重金屬在土壤系統中的傳輸機制，而本節是討論重金屬在水文系統中的傳輸機制，分有 (1) Retardation Effect: 此現象為重金屬會和水中的底泥上的有機物質官能基進行吸附，導致傳輸的速度減慢；(2) Chemical reaction: 污染物在含水層中可能發生的化學反應包括各類水化學的氧化還原反應；(3) Biological reaction: 含水層中有各式各樣的微生物，在適當的條件下，微生物可利用重金屬進行代謝反應。

由於重金屬大多都會藉由以上的各種方式進到地下水或土壤中，現在傳統的地下

水重金屬汙染處理技術為下：

1.1.6 地下水重金屬汙染處理技術

本小節將介紹幾個重金屬在地下水中的幾個處理方式，(1) 沉澱法：利用化學藥劑(對環境不會傷害者為佳)，將重金屬轉化成非溶解狀態之程序，步驟為：將處理之化學藥劑與待處理液充分混合 → 藉由沉澱或共沉澱機轉，產生固體物 → 進行固體物與處理液分離程序。本方法的優點為可以快速達到淨水的效果 (2) 薄膜法：利用半滲透性薄膜來分離水相汙染物，本方法的優點為可以將重金屬和水成分徹底分離，缺點是薄膜有使用時限無法長久使用，且薄膜也會因要過濾的重金屬離子粒徑大小不同而必須做更換的動作 (3) 吸附法：將吸附劑固定在管柱中，使待處理液經過吸附劑表面達到濃縮，而降低液相濃度，本方法的優點與薄膜法一樣都是可以將重金屬和水成分徹底分離但缺點是吸附劑所能的吸附量有限，過高的重金屬濃度可能無法吸附且若吸附重金屬離子的吸附劑若後續處理不甚可能造成二次汙染(4) 離子交換法：將液相中汙染離子與固相中離子進行交換，進而達到液相淨化本方法的優點是離子交換樹脂可以再生，可以省下一筆可觀的費用且處理效果相當良好。如果重金屬汙染土壤，我們則在下一小節之中討論重金屬汙染土壤所可以使用的整治技術。

1.1.7 土壤重金屬汙染處理技術

一般而言若發生重金屬汙染土壤的問題，一般是優先考慮以下的傳統處理方法：(1)現地土壤汙染整治技術、(2) Soil - Flushing(通常會用來處理透水性較為良好的土壤中的重金屬離子)、In-situ Solidification(地質成分若是礫石組成則此方法就不考慮使用)、(4) Chemical Oxidation-Reduction treatment，以下將對最常用來進行重金屬土壤汙染的處理技術 - 現地土壤汙染整治技術作簡介。目前現地土壤汙染整治技術分有三種技術形式，分別是：(1) 現地土壤汙染整治技術方法的優點是可以省下運輸的成本，因為是直接汙染地區直接做處理，缺點是處理不甚可能造成汙染範圍擴大 (2)離地土壤汙染整治技術：Solidification、Oxidation-Reduction treatment，(3) 離地土壤汙染整治技術(Off-situ treatment of soil pollutants) 的優點可以讓汙染地區的土壤不在受到二次汙染，缺點開採過程可能會破壞當地的生態平衡。

1.1.8 土壤成分

本論文設定的條件是高鐵酸 在含有豐富的亞硫酸根離子的土壤中或地下水甚至是空氣環境下進行的反應，反應若有需要電子的協助，本論文設定是設定電子的供給由亞硫酸根離子所供應。但現實環境中是不可能含有豐富的亞硫酸根

離子的土壤或地下水甚至是空氣的環境(火山環境除外)，所以代表現實環境中能夠做電子提供者並不是只有亞硫酸根而已，可能有其他物質的存在。所以需要探討個別環境以明白當氧化還原反應是屬於電子轉移型的反應，是何種物質當作電子提供者。關於土壤的組成，基本上是由許多無機體，有機體、微生物、水分、空氣雜混在一起的混合物，根據資料顯示，土壤的無機體/有機體組成成分如下：無機體：矽氧化物、矽酸鹽、碳酸鹽、硫酸鹽、硫化物、磷酸鹽、硝酸鹽、重金屬(如：鐵、鋁、錳等金屬元素)等無機物種類；有機體：動植物殘骸等有機物種類；根據上述的土壤的無機體/有機體組成成分，可以確定土壤中最基本的組成元素有碳、氫、氧、氮、磷、硫及重金屬等元素。以下將對各基本的組成元素做是何種物質在氧化還原反應是屬於電子轉移型的時候，可以當作電子提供者。以下是土壤中各種元素成為可能的電子提供者的討論：碳：能夠當電子提供者，基本上有機碳化合物做此方面的提供，如：葡萄糖，以下是葡萄糖當作電子提供者的反應：

$C_6H_{12}O_6 + 6H_2O \rightarrow 6CO_2 + 24H^+ + 24e^- \dots\dots (1.1)$ ，(1.1)與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式為 (1.2): $C_6H_{12}O_6 + 30H_2O + 24Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow 6CO_2 + 24H_3O^+ + 24Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.2)$ ；氧：氧可以當電子提供者的時候是以水型態提供： $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e^- \dots\dots (1.3)$ 當(1.3)與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式得方程式(1.4): $6H_2O + 4Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow O_2 + 4H_3O^+ + 4Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.4)$ ；氮：氮元素基本上在氮氣態下是無法當電子提供者，但若經由氮循環中的固氮作用及氨化作用化成 NO_2^- 、 NH_4^+ 時就可以當作電子供給者，以下是二者生出電子的反應： $NO_2^- + H_2O \rightarrow NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \dots\dots (1.5)$ 當(1.5)與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式可以得方程式(1.6): $NO_2^- + 3H_2O + 2Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow NO_3^- + 2H_3O^+ + 2Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.6)$ ；而 NH_4^+ 提供電子的反應式為 $NH_4^+ + 3H_2O \rightarrow NO_3^- + 10H^+ + 8e^- \dots\dots (1.7)$ 與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式

(1.8)為： $NH_4^+ + 13H_2O + 8Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow NO_3^- + 10H_3O^+ + 8Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.8)$ ；另一種 NH_4^+ 提供電子的反應式為 $2NH_4^+ \rightarrow N_2 + 8H^+ + 6e^- \dots\dots (1.9)$ 與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式為： $2NH_4^+ + 8H_2O + 6Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow N_2 + 8H_3O^+ + 6Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.10)$ ；硫：通常是存在於是生物殘骸之中，被分解後會以 SO_4^{2-} 形式存在，有機會提供電子當 SO_4^{2-} 被還原成亞硫酸根、硫原子、氫亞硫酸根以下是亞硫酸根、硫原子生出電子的反應： $SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \dots\dots (1.11)$ 與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式(1.12)為： $SO_3^{2-} + 3H_2O + 2Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 2H_3O^+ + 2Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.12)$ ； $S + 4H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 8H^+ + 6e^- \dots\dots (1.13)$ 與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的電子轉移方程式為： $S + 11H_2O + 6Fe(VI)O_4^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + 8H_3O^+ + 6Fe(VI)O_4^{3-} \dots\dots (1.14)$ ；重金屬：一般而言土壤都會存有重金屬成分，如：鋁、銅、鋅等重金屬，以下是以銅元素產生電子的反應過程為例子， $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e^- \dots\dots (1.15)$ 與 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 合併成完整的

電子轉移方程式為： $\text{Cu} + 2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{Fe(VI)O}_4^{3-} \dots\dots (1.16)$

1.1.9 高鐵酸離子

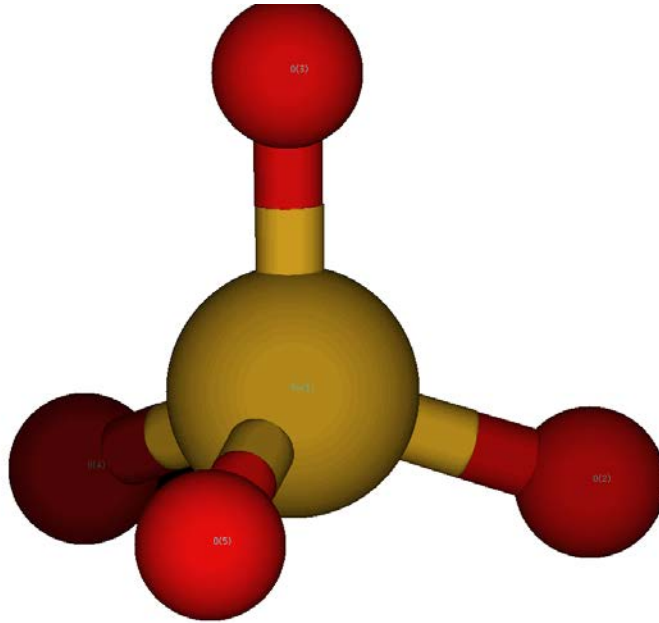


Fig 1-3 structure of ferrate

ferrate，中文名為高鐵酸，商業化的商品為 potassium ferrate (K_2FeO_4) 如同高錳酸鉀 (Potassium permanganate)，高鐵酸也是種具有強氧化性的物質，可以應用在許多地方。特別是淨水工業，在近年全球氣候變遷下，全世界許多地方開始面臨缺水的問題，根據聯合國的水資源處指出：2050 年全球人口將達到九十億人，屆時有百分之四十二的人口將無水可用，所以淨水作業非常重要，因缺水最大原因是人類工業化。

高鐵酸非常容易製造，其反應方程式為：



高鐵酸除了上面的合成方式外，也可以使用以下兩個的方法合成，參考資料來源來自 Diwakar Tiwari, Seung-Mok Lee E-BOOK: Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical

A. 高溫鐵粉乾式氧化法(Dry oxidation of iron at high temperature)

本方式所選擇的材料及方式如下:(1) 高溫下鐵粉和亞硝酸鹽進行反應 (2) 高溫下鐵氧化物 和亞硝酸鹽及鹼性物質進行反應,通常用本方法合成 FeO_4^{2-} 會與反應物比例(reagent ratio)及反應溫度(reaction temperature)有關。

B. 電化學合成法：根據文獻(參考文獻: Diwakar Tiwari 、 Seung-Mok

Lee E-BOOK:Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical)記載第一次用本方法進行合成 FeO_4^{2-} 是在 1841 年,此方法的原理為在鹼性的環境下用電化學反應將 FeO_4^{2-} 合成出來,以下是本方法的陰陽極的反應過程及圖示,根據資料內容本方法製造出來的 FeO_4^{2-} 比高溫鐵粉乾式氧化法(Dry oxidation of iron at high temperature)製造出來的 FeO_4^{2-} 的純度高。

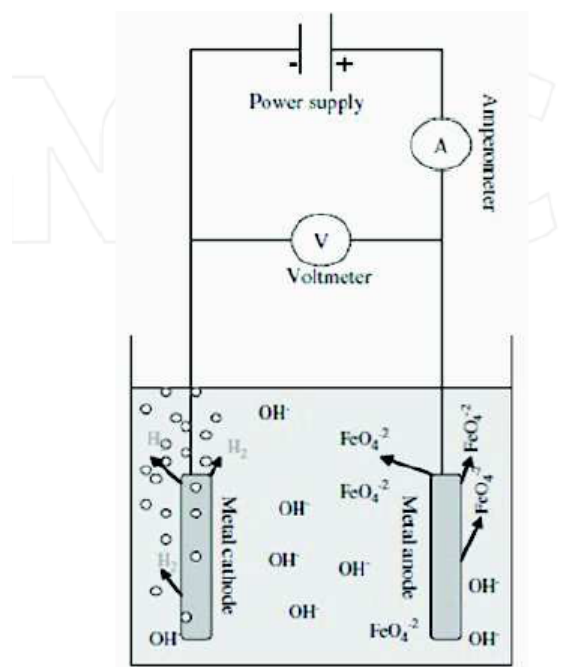
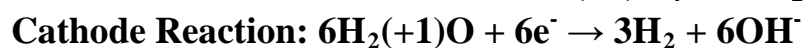


Fig 1.4 Electrochemical of ferrate synthesis

由於高鐵酸雖然光敏感,水溶液顏色呈紫色,在酸性或中性的溶液中,高鐵酸易解離成 Fe^{3+} ,所以盡量以鹼性環境來保存高鐵酸。Table 1.1 為其他淨水劑

與ferrate 的整理比較表格：

Table 1.1 Summary of water purification agents

種類	優點	缺點
Potassium alum	便宜，來源多	淨水過程可能有Al ³⁺ 出現，危害生物腦部（阿茲海默症）
Sodium hypochlorite	便宜	(1) 酸性情況下會有氯氣 (2) 不穩定 (3) 可能會致癌
Ozone	氧化力強，不易滯留	(1) 不易合成，且不易保存 (2) 昂貴 (3) 高濃度可能致癌
Ferrate	便宜，好合成，且對生物較無傷害性，持久性高	(1) 中性，酸性條件易分解

對於為什麼高鐵酸較不利在中性或酸性環境下進行氧化還原反應，根據書籍的資料內容(參考文獻: Gary Wulfsberg (1991). Principles of descriptive inorganic chemistry. University Science Books. pp. 142–143)指出，高鐵酸在中性或酸性環境下進行氧化還原反應所需要的氧化還原電位高達 +2.2 V，讓高鐵酸在中性或酸性環境下進行氧化還原反應，而在鹼性的環境裡，高鐵酸進行氧化還原反應所需要的氧化還原電位只有+0.7V，所以可以解釋為什麼高鐵酸較不利在中性或酸性環境下進行氧化還原反應的原因。

由於高鐵酸因為其氧化態的關係，所以導致高鐵酸自解成三價鐵離子，根據文獻資料Y.Y.Eng, V.K. Sharma, A. K. Ray, J. Chemosphere, 63, 1785–1790, 2006 內容指出如果能阻絕與空氣中的水接觸，則可大大減緩高鐵酸鉀的自解離速度，以達到保存如此因為氧化態的關係而導致結構並不穩定的高鐵酸效果。根據G.R. Xu, Y.P. Zhang, G.B. Li, J. of Hazardous Materials, 161, 1299–1305, 2009 一篇文獻內的實驗指出高鐵酸若儲存環境的鹼性程度越高，越是能夠保存得越久，且若能將高鐵酸保存在PH約在9.2~9.4的環境中效果最好。所以我們可以根據以上的兩篇文獻資料得到一個結論是高鐵酸適用於鹼性程度越高的應用環境之中，如製鹼(肥皂)、製革工業廢水的氧化處理，由於高鐵酸是較於新穎的氧化物應用

於處理水污染的問題，在目前常用於處理水污染的問題的物質是次氯酸離子，根據 Cotton, F. Albert; Wilkinson, Geoffrey 等人編著的 *Advanced Inorganic Chemistry* (5th edition) 一書指出次氯酸離子在鹼性環境下的氧化還原式及其電位為： $\text{ClO}^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 2\text{OH}^-$ ， $E^\circ(\text{V}) = 0.89 \text{ V}$ ，與高鐵酸在鹼性環境下的氧化還原電位+0.7V比較後可以發現高鐵酸比次氯酸離子在鹼性環境下更容易進行氧化反應。

根據 YUNHOLEE, IK-HWANUM, JEYONGYOO 等人發表的 *Arsenic(III) Oxidation by Iron(VI) (Ferrate) and Subsequent Removal of Arsenic(V) by Iron(III) Coagulation* 一篇文獻指出含有Arsenic(III)成分的廢水需要在鹼性的環境下才能有效地被 Fe(VI)O_4^{2-} 氧化成Arsenic(V)，鹼性的環境是 Fe(VI)O_4^{2-} 適合存在的環境，因為根據前段的內容指出 Fe(VI)O_4^{2-} 適合存在9.2~9.4的環境，所以證明出 Fe(VI)O_4^{2-} 處理含有Arsenic(III)成分的廢水是最適合的。然而重金屬污染的範圍並不一定只限定於水體環境之中，有可能是發生在陸域環境的土壤之中，根據Donald L.Sparks *Environmental Soil Chemistry* 一書的 Table 2.2 (P.46) 指出組成土壤的礦物大多都是含有可以帶正電荷的金屬離子，如Fig 1.5的內容所以高鐵酸離子有可能因為電荷相吸而被吸附在這些礦物上面而失去氧化污染土壤的重金屬的效果，所以若要使用 Fe(VI)O_4^{2-} 處理土壤中的重金屬除了土壤的PH要注意外，重金屬周遭的環境土壤組成分也是需要去注意的。

1.1.10 氧化還原反應

氧化還原反應，定義為牽涉分子的氧化態變化的反應，通常一個氧化還原反應不會只是氧化半反應或是還原半反應單獨存在，而是氧化半反應及還原半反應會同時並存。

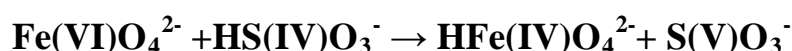
本章節針對四種本論文出現的氧化還原反應機制做詳細的介紹，分別是

- (a) 氫原子轉移式氧化還原反應
- (b) 氧原子轉移式氧化還原反應
- (c) 電子轉移式氧化還原反應
- (d) 混合式氧化還原反應

(A) 氫原子轉移式氧化還原反應

氫原子轉移式氧化還原反應顧名思義為利用氫原子的轉移來進行氧化還原的反

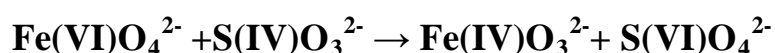
應 以下反應式為例子:



從以上的反應是來看氫亞硫酸根(HSO_3^-)，由亞硫酸脫去一個質子而產生的物質吸收能量將身上的氫原子轉移到高鐵酸離子(FeO_4^{2-})，讓高鐵酸離子(FeO_4^{2-})變成氫高鐵酸離子 (HFeO_4^{2-})，此時Fe的氧化數從 FeO_4^{2-} 的+6 變成 HFeO_4^{2-} 的+5。因為氧化數下降，所以 FeO_4^{2-} 為氧化劑；而 HSO_3^- 從原本的氧化數的+4變成 SO_3^- 的+5，氧化數上升，所以 HSO_3^- 為還原劑。由於氫原子轉移並未牽涉到電子轉移，純粹只有能量打斷分子間鍵結，產生化學變化，所以電荷數不變。

(B) 氧原子轉移式氧化還原反應

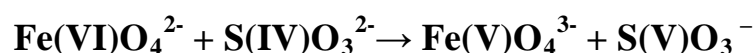
氧原子轉移式氧化還原反應，顧名思義為利用氧原子的轉移來進行氧化還原的反應，以下反應式為例子:



本反應說明為高鐵酸(FeO_4^{2-})吸收能量將身上的氧原子轉移到亞硫酸根(SO_3^{2-})身上，這使 FeO_4^{2-} 變成 ferrate (IV) (FeO_3^{2-})，此時Fe的氧化數從 FeO_4^{2-} 的+6 變成 FeO_3^{2-} 的+4，由於 +4 的 FeO_3^{2-} 在熱力學平衡上並不穩定，所以很快再脫去一個氧原子形成 ferrate (II) (FeO_2^{2-})或是抓取電子形成 ferrate (III) (FeO_3^{3-})。本反應也和氫原子轉移反應一樣並未牽涉到電子轉移，純粹只有能量打斷分子間鍵結，所以電荷數不變。

(C) 電子轉移式氧化還原反應

電子轉移式氧化還原反應顧名思義為利用電子的轉移來進行氧化還原的反應以下反應式為例子:

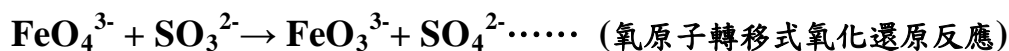
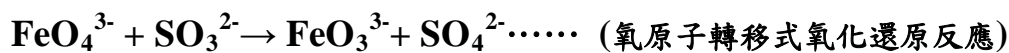
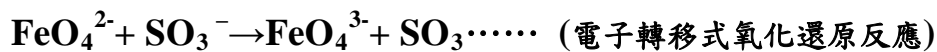
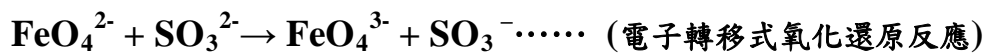


本反應說明為亞硫酸根 (SO_3^{2-})吸收能量將身上的電子轉移到高鐵酸(FeO_4^{2-})身上，這使 FeO_4^{2-} 變成高鐵酸 (V) (FeO_4^{3-})，此時Fe的氧化數從 FeO_4^{2-} 的+6 變成 FeO_4^{3-} 的+5，由於 +5 的 FeO_4^{3-} 和 +4 的 FeO_3^{2-} 一樣，在熱力學平衡上並不穩

定，所以很快再脫去一個氧原子形成高鐵酸(III) (FeO_3^{3-})，而亞硫酸根(SO_3^{2-})因失去一個電子變成 SO_3^- 的+5。本反應因為牽涉到電子轉移，所以電荷數會改變。關於電子轉移理論一詞，最早是由1956的加拿大化學家A. Marcus所提出。由於，使用電腦軟體尋找電子轉移的過渡態以現有的技術而言是比使用電腦軟體尋找氧原子轉移的過渡態或是尋找氫原子轉移的過渡態來的困難，因為電子轉移的過渡態缺少了斷鍵與成鍵，所以本論文就沒有去找出電子轉移反應的過渡態。

(D) 混合式氧化還原反應

混合式氧化還原反應顧名思義為綜合(a)(b)(c)三個小節的反應內容組合而成的氧化還原反應式，以下反應式為例子：



以現實環境中的氧化還原反應而言，混合式氧化還原反應是比較普遍的種類。

由於本論文中所有氧化還原過程是設定在這些氧化還原過程在進行的過程只有參與反應的分子，其他不相關的分子皆不列入考慮，但現實的環境裡不存在這樣的環境，本論文的所有氧化還原過程在現實環境之中是會被周遭環境的因子給影響而改變了氧化還原的形式，而這些因子包含了：周遭分子種類、溫度、分子的活性、分子的濃度等因子，所以本論文所提及的四個化合物和高鐵酸進行的氧化還原種類不一定在現實環境被選擇，所以需要真正的實驗來證明本論文的內容真正在現實環境會被選擇。

關於本論文所選擇的主題高鐵酸離子和磷、砷、硫、鉻的含氧離子(oxyanion)所進行的氧化還原過程的探討基本上是有設定高鐵酸離子和磷、砷、硫、鉻的含氧離子所進行的氧化還原過程是不會受到環境的pe(電子活性)、PH值、溶氧(dissolved oxygen)等環境因子的影響，但在現實的環境中氧化還原絕對不

可能不會受到環境的 pe (電子活性)、 PH 值、溶氧(dissolved oxygen) 等環境因子的影響。所以在確認高鐵酸離子和磷、砷、硫、鉻的含氧離子所進行的氧化還原過程於利用真正的實驗來證明時需要將 pe 、 PH 值、溶氧等環境因子列入考慮，因為四個因子都會影響高鐵酸離子和磷、砷、硫、鉻的含氧離子在現實環境中選擇的氧化還原反應的過程。

1.2 文獻探討

在本論文發表前，高鐵酸就已經被人加以研究，包括物理性質、化學性質等，目前在國內外學者進行最多 ferrate 研究的人為 V.K.Shrama，他已在 journal of Environment and technology 發表許多與高鐵酸有關的研究報告。

根據V.K.Shrama所發表的研究報告，以下為他所發現的高鐵酸特性：高鐵酸可以與有毒的硫化氫做反應，以減少硫化氫對生物體的傷害。文獻資料為：V. sharma , J . S mith,F . M illero J. Environ. Sci. Technol. 1997, 31, 2486-2491

而 A. Karlesa, G. Andrew D. De Vera, Michael C. Dodd, J. Park, Maria Pythias B. Espino and Y. Lee 等人發現高鐵酸能夠有效地處理抗生素等環境中常見的有機汙染物。文獻資料為：A. Karlesa, G. Andrew D. De Vera, Michael C. Dodd, J. Park, Maria Pythias B. Espino and Y. Lee , J. Environ. Sci. Technol. 2014, 48, 10380–10389

1.3 計算理論

本章節要討論的是我們在使用 Gaussian 09 進行理論計算及模擬化學反應所應用到的一些基本理論，分節如下：

1.3.1 過渡態理論 (Transition State theory)

1.3.2 單點計算 (single point calculation)

1.3.3 幾何優選 (geometry selection)

1.3.4 簡諧頻率計算 (simple harmonic frequency calculation)

1.3.5 初始法計算 (Ab initio Calculation)

1.3.6 密度泛函理論(Density Functional Theory)

1.3.7 自恰反應場及極化連續模型(Self – Consistent Reaction Field and Polarizable Continuum model)

1.3.1 過渡態理論

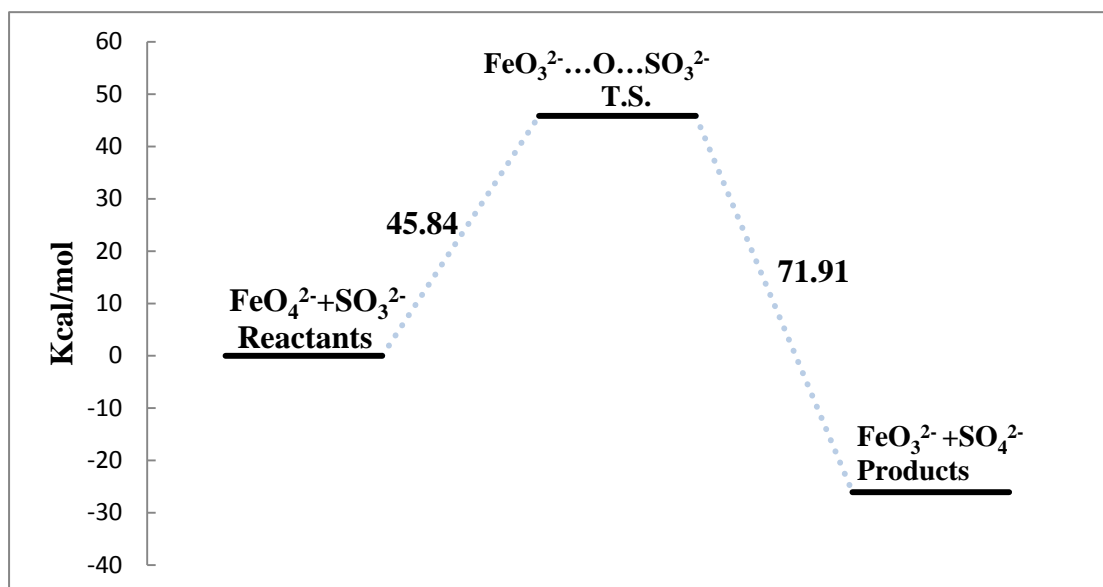


Fig 1.5 Transition state of Chemical Reaction

Fig 1.5 為一張過渡態反應圖，可以明顯看到過渡態結構(transition state structure)的能量值明顯比反應物(Reactants)及生成物(products)的能量值還來的高，根據此圖可以得到一個理論是：當一個化學反應開始進行時，系統的能量變化是動能變成位能，從反應物開始，到一個能量最大值後就不再上升，這個能量最大值的結構通常就是過渡態結構(Transition State Structure)，之後就以位能變成動能的方式下降至反應物的能量值，而最大能量值到反應物能量值之間的能量差，稱為活化能(Activation Energy)，又稱為反應物活化能(Reactants Activation Energy)；而最大能量值到生成物能量值之間的能量差，稱為生成物活化能(Products Activation Energy)，通常活化能越低，化學反應越好進行，不過有時候會適時添加催化劑讓活化能較高的化學反應的活化能下降，以利化學反應進行。在使用 Gaussian 09 進行活化能結構計算時，有時會很難從計算能量值來判斷此結構是否為過渡態結構(Transition State Structure)，但也不是完全沒有方法判定過渡態結構(Transition State Structure)。假設某結構就是過渡態結構(Transition State Structure)，當這個結構優化計算(optimization calculation)完成後，會對此結構進行頻率分析(frequency analysis)以判斷這個優化結構是否就是過渡態結構。通常一個結構是過渡態結構其頻率會出現一個負值，而其他的頻率都是正值。若某過渡態結構的頻率出現兩個甚至更多的負值，那這個結構就不是過渡態結構(Transition State Structure)。

1.3.2 單點計算

此方式的意思為在初始法分子軌域理論計算中，分子結構保持不變之下進行計算，通常單點計算後的分子結構都不是最優結構，若要得到優化結構，則需進行幾何優選計算，本論文在進行水溶液結構計算時有使用到這種計算方法。

1.3.3 幾何優選計算

此方式為在找尋能量曲面上的駐留點(stationary point)上的幾何結構，尋找步驟如下：

- (1) 先行解 SCF 程序
- (2) 求總能量及波函數(wave function)
- (3) 利用波函數(wave function)進行解能量一次微分
- (4) 找出解能量一次微分過程趨近為零的結構

1.3.4 簡諧頻率計算

簡諧頻率計算對於理論計算而言，只是扮演著檢驗計算的結果是否正確的角色，針對幾何優選(Geometry selection)的結果，只能代表是能量曲線上的駐留點(stationary point)，此點不見得就是能量最低點(通常是 global minimum)，有可能是 local minimum，Transition State 或是 saddle point。關於這一點通常會利用簡諧頻率計算的結果來判斷計算後的結果是駐留點(stationary point)是哪一種。

簡諧頻率計算除了用來檢驗結果是否正確的角色外，也可以提供許多熱力學(thermodynamics)及動力學(kinetics)相關的資訊(本論文的研究主體)

1.3.5 初始法計算

在解薛丁格方程式(Schrödinger equation)的時候，一般而言會使用初始法計算(ab initio calculation)或半經驗計算法(semi-empirical method)兩種計算模式去進行求解薛丁格方程式(Schrödinger equation)。初始法計算

(ab initio calculation)一般定義為在運算的過程只會使用到原子序及基本常數，而半經驗計算法(semi-empirical method)則是將實驗所得到的數值參入而簡化 Hamiltonian operator 參考資料來自 W. J. Here, L. Radom, P.v.R Schleeyer, J.A.Pople, Ab initio Molecular Orbital Theory 及 L.P.Davis et al., J.Comp.Chem.2. 433, 1981

1.3.6 密度泛函理論

本論文所使用的密度泛函理論其運算理論為針對電子密度(ρ)做運算。對一個含 n 個電子的系統而言在 r 空間(r space)的總電子密度是 $\rho(r)$ ，給定其函數 $\rho(r)$ 就能求得該電子密度所對應的能量 E ，此時 E 為電子密度的泛函數，以 $E(\rho)$ 代表之。

近年來，已有許多針對密度泛函理論的探討及開發許多的方法已被陸陸續續研究出來，如：利用電子密度來進行計算或是使用電子密度梯度的方法，另外也有將密度泛函理論的方法和 Hartree – Fock method 混合而發展出的 hybrid density functional methods，density functional theory 有別於 Hartree – Fock method 是 density functional theory 的計算方式是不使用波函數(wave function)，而是使用電子的機率密度來做計算，參考資料來自 James B.Foresman and Eileen Frisch 的 Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition 一書的內容。

1.3.7 自恰反應場及極化連續模型

自恰反應場為一種 gaussian 09 在進行溶劑效應處理的方法，其中包含了兩種模型分別是：

(1) Onsager model : Gaussian input 為 SCRF = Dipole

(2) PCM model : Gaussian input 為 SCRF = PCM

本論文是使用極化連續模型(PCM model)來處理溶劑效應的問題與計算，極化連續模型(PCM model)全名為 Polarizable Continuum model，與 Onsager model 不同的是 Onsager model 是假設溶劑是存在於球型的空間內，而 Polarizable Continuum model 是假設溶劑是包覆在球型的空間表面，並以下列三種型式模擬：

(1) Solvent Excluding Surface：球型的空間由球型的原子構成，彼此的空間會自動填補上，使表面平滑。

(2) Van der Waals Surface：球型的空間由球型原子的 Van der Waals 半徑構成，彼此的空間不會自動填補。

(3) Solvent Accessible Surface：將溶劑半徑考慮進去而繪出的空間構型。

以上關於 Polarizable Continuum model 與 Onsager model 的敘述文獻來源來自 S.Miertus, J.Tomasi, “ Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes ”, Chem.Phys.65.239.1982、J.G. Kirkwood, J.Chem.Phys. 2,351, 1934、L.Onsager, J.Am. Chem.Soc, 58,1486, 1938 三篇文獻資料裡面的內容。

根據 James B.Foresman and Eileen Frisch 的 Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods, 2nd edition 的第十章內容，自恰反應場除了上述的兩種溶劑計算模型外還有以下兩種模型，分別是：

(3) IPCM model：全名為 isodensity Polarizable Continuum model，本溶劑計算模型定義為將球型空間定義成分子的等密度面(isodensity surface)，計算循環過程會一直到球型空間的形狀不再做任何的改變，Gaussian input 為 SCRF = IPCM。

(4) SCIPCM model：全名為 Self – Consistent isodensity Polarizable，本溶劑計算模型定義與 isodensity Polarizable Continuum model 相同，唯一不同的是本溶劑計算模型會考慮到溶劑分子對分子的等密度面(isodensity surface)的影響，Gaussian input 為 SCRF = SCIPCM。

在這裡要特別注意的是 Onsager model 沒有辦法計算溶劑分子的偶極距(dipole moment)是零的環境，Onsager model 會將之視為氣態環境而不考慮任何的溶劑效果。

對於 IPCM model、SCIPCM model 兩種溶劑計算模型參考文獻資料為 T. A Keith, M. J. Frisch “A Fully Self – Consistent Polarizable Continuum Model of Solvation with Analytic Energy Gradients”, in preparation 1996

1.4 基底函數

在計算化學(Computational Chemistry)中，會使用基底函數的線性組合來模擬分子軌域，其數學的表示式如下：

$$\Phi_i = \sum_{s=1} C_{is} X_s$$

其中以 X_s 為基底函數(basis Function) , C_{is} 為係數。一般而言常用的基底函數有兩種 , 一種是Slater type orbital (STO) , 另一種是Gaussian type orbital (GTO) 。以下是Slater type orbital (STO)函數以數學表示的公式:

$$X_{\xi,n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \Phi) = N Y_{l,m}(\theta, \Phi) r^{n-1} e^{-\xi r/a_0}$$

從公式可見Slater type orbital (STO)函數主要是以normalization constant , N 、 Radial function, $r^{n-1} e^{-\xi r/a_0}$ 及spherical harmonics $Y_{l,m}(\theta, \Phi)$ 相乘而成。另外, r 是電子到原子核的距離, n 是principal quantum number, ξ 與有效核電荷有關, a_0 是Bohr radius , l 、 m 分別代表的是Angular momentum quantum number 及Magnetic quantum number 。Slater type orbital (STO)函數通常會用來計算多電子原子及雙原子分子, 不過Slater type orbital (STO)函數在計算多電子原子及雙原子分子上效率較低。

而 Gaussian type orbital (GTO) 函數以數學表示的公式為

$$X_{\xi,n,l,m}(\mathbf{r}, \theta, \Phi) = N Y_{l,m}(\theta, \Phi) r^{2n-2-l} e^{-\xi r^2}$$

Gaussian type orbital (GTO) 的優點是提高多原子系統之計算效率, 但缺點是無法描述原子核附近之波函數, 彌補的方式是以數個不同的 Gaussian type orbital (GTO) 的線性組合來模擬一個 Slater type orbital (STO)函數。

1.4.1 分裂基底函數

此小節以 3-21G 、6-311G 來解釋分裂基底函數的意思, 3是指每個內層電子的軌道是由三個 Gaussian type orbital (GTO) 線性組合而成, 21是指每個內層電

子的軌道會被分裂成兩個基函數分別由 2 個及 1 個 Gaussian type orbital (GTO) 線性組合而成，而 6-311G 因而可以類推是指每個內層電子的軌道是由六個 Gaussian type orbital (GTO) 線性組合而成而這每個內層電子的軌道又會被分裂成三個基函數分別由 3 個，1 個，1 個 Gaussian type orbital (GTO) 線性組合而成的意思。

1.4.2 擴散函數

通常擴散函數的表示方式為+號，與正常的價層軌域函數比較而言，此類的函數為一個多了一個 s 軌域型態及 p 軌域型態的放大函數。通常在加入擴散函數後分子軌域會有更大的空間給電子佔據，通常含有擴散函數的基底函數可以用於在含不成對電子的分子系統、陰離子系統及特定負電荷系統的計算。

1.4.3 極化函數

極化函數的特色是會對每個原子軌域的描述中加入有較高角動量的軌域，以本論文的高鐵酸為例，高铁酸中的鐵原子是過渡金屬當極化函數用來計算鐵原子的時候會再加上 f 型態的軌域函數，通常本函數會用來計算陰電性較強的元素，而表示法通常以 * 作代表。

1.4 ~ 1.4.3 四個小節的內容參考文獻來自, A. Szabo , N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry pp.180-190

1.4.4 計算方法

量子力學需透過電腦程式將數學公式轉換成電腦可執行的計算模式，而建立這些電腦程式需考慮以下兩項因素：

- (1) 計算時間與電算資源必須具有效率
- (2) 為了因應不同的分子的計算，程式必須以可調整的方式建構

基本上，主要探討電算過程及理論可分為以下項目：

- (1) 單點計算
- (2) 幾何結構優選
- (3) 簡諧頻率計算

第二章 結果與討論 - 高鐵酸根離子與鉻酸根離子、亞砷酸根離子、亞硫酸根離子及亞磷酸根離子的氧化還原反應機制研究

本章節將分成兩個小節做討論，分節如下：

2-1 選擇基底函數

2-2 高鐵酸根離子與鉻酸根離子、亞砷酸根離子、亞硫酸根離子及亞磷酸根離子於氣態狀態下的氧化還原反應機制能量變化探討

2-1 選擇基底函數

在進行理論計算前，我們必須先從 Gaussian 09 所提供的基函數資料庫中比較出一個適當的基組函數作為本論文在理論計算上所使用的基函數。

所以，我們便以 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ ，作為樣本來尋找適當的基函數。

Table 2.1a ~ Table 2.1e 為 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 使用不同的密度泛函的方法來做能量的計算，本論文使用 BHandHLYP/6-311++G**、B3LYP/6-311++G**、B2PLYP/6-311++G**、B3LYP/6-31G*、B2PLYP/6-31G* 的密度泛函方法所計算出來的能量數據，目的為了解使用 BHandHLYP/6-311++G**、B3LYP/6-311++G**、B2PLYP/6-311++G**、B3LYP/6-31G*、B2PLYP/6-31G* 對於 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 中的分子的能量會有什麼樣的差異，四個分子用五個不同的基函數的結果所得到的結論列於 Table 2.1a ~ Table 2.1e 的後面。

Table 2.1a B3LYP/6-31G* Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
(Unit : a.u.)

Items	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-698.93202	-698.91672	-698.91264	-698.91169	-698.91169
FeO_3^{2-}	-1489.12929	-1489.12182	-1489.11719	-1489.1162	-1489.1502
SO_3^{2-}	-623.64819	-623.63848	-623.63477	-623.63383	-623.66409
FeO_4^{2-}	-1564.33847	-1564.32703	-1564.32201	-1564.3210	-1564.35447
$\text{FeO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{SO}_3^{2-}$ (T.S)	-2187.56102	-2187.54098	-2187.53052	-2187.52958	-2187.58139
Total energy (Reactants)	-2187.98667	-2187.96552	-2187.96181	-2187.95490	-2188.01857
Total energy (Products)	-2188.06132	-2188.03854	-2188.02984	-2188.02795	-2188.09218

Table 2.1b B2PLYP/6-31G* Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow$

FeO₃²⁻+SO₄²⁻ (Unit : a.u.)

Items	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO ₄ ²⁻	-698.53511	-698.51962	-698.51557	-698.51462	-698.54480
FeO ₃ ²⁻	-1488.61887	-1488.61038	-1488.60584	-1488.60490	-1488.63875
SO ₃ ²⁻	-623.30666	-623.29682	-623.29313	-623.29219	-623.32242
FeO ₄ ²⁻	-1563.76216	-1563.74527	-1563.74077	-1563.73983	-1563.77225
FeO ₃ ²⁻ ...O... SO ₃ ²⁻ (T.S)	-2186.62685	-2186.60317	-2186.59314	-2186.59219	-2186.64311
Total energy (Reactants)	-2187.06883	-2187.04210	-2187.03391	-2187.03203	-2187.09468
Total energy(P) (Products)	-2187.15399	-2187.13000	-2187.11953	-2187.11953	-2187.18356

Table 2.1c B3LYP/6-311++G Energies For Reaction FeO₄²⁻+SO₃²⁻ →**

FeO₃²⁻+SO₄²⁻ (Unit : a.u.)

Items	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO ₄ ²⁻	-699.11590	-699.10147	-699.09729	-699.09635	-699.12672
FeO ₃ ²⁻	-1489.37262	-1489.36554	-1489.36104	-1489.36010	-1489.39454
SO ₃ ²⁻	-623.83734	-623.82829	-623.82450	-623.82356	-623.85497
FeO ₄ ²⁻	-1564.58619	-1564.57534	-1564.57022	-1564.56928	-1564.60284
FeO ₃ ²⁻ ...O...SO ₃ ²⁻ (T.S)	-2188.07155	-2188.05069	-2188.04057	-2188.03963	-2188.09149
Total energy (Reactants)	-2188.42354	-2188.40364	-2188.39473	-2188.39284	-2188.45782
Total energy(P) (Products)	-2188.45782	-2188.46702	-2188.45834	-2188.45646	-2188.52127

Table 2.1d B2PLYP/6-311++GEnergies For Reaction FeO₄²⁻+SO₃²⁻ →**

FeO₃²⁻+SO₄²⁻ (Unit : a.u.)

Items	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO ₄ ²⁻	-698.73098	-698.71643	-698.71227	-698.71133	-698.74166
FeO ₃ ²⁻	-1488.88470	-1488.87597	-1488.87172	-1488.87077	-1488.90371
SO ₃ ²⁻	-623.50488	-623.49582	-623.49203	-623.49108	-623.52145
FeO ₄ ²⁻	-1564.03782	-1564.02112	-1564.01666	-1564.01572	-1564.04806
FeO ₃ ²⁻ ...O...SO ₃ ²⁻ (T.S)	-2187.17412	-2187.15050	-2187.14041	-2187.13946	-2187.19302
Total energy	-2187.54272	-2187.51694	-2187.50870	-2187.50681	-2188.45782

(Reactants)					
Total energy	-2187.61569	-2187.59241	-2187.58400	-2187.58211	-2187.64538
(Products)					
Table 2.1e BHandHLYP/6-311++G** Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : a.u.)					
Items	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-698.93405	-698.91836	-698.91438	-698.91344	-698.94346
FeO_3^{2-}	-1489.08139	-1489.07409	-1489.06969	-1489.06875	-1489.10192
SO_3^{2-}	-623.68247	-623.67248	-623.66885	-623.66791	-623.69799
FeO_4^{2-}	-1564.26425	-1564.25727	-1564.25065	-1564.24971	-1564.28914
$\text{FeO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{SO}_3^{2-}$	-2187.60972	-2187.59115	-2187.58079	-2187.57985	-2187.63014
(T.S)					
Total energy	-2187.94673	-2187.92977	-2187.91951	-2187.91762	-2187.98714
(Reactants)					
Total energy	-2188.01546	-2187.99246	-2187.98408	-2187.98219	-2187.04539
(Products)					

由於Table 2.1a ~ Table 2.1e有計算 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 的過渡態結構 (Structure of Transition State) 可以計算活化能，Table 2.1f即為Table 2.1a ~ Table 2.1e 的活化能數值表格。

Table 2.1f Activation Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ in different DFT method (Unit : Kcal/mol)

Basis functions	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
B3LYP/6-31G*	45.84	45.82	45.68	45.83	45.18
B2PLYP/6-31G*	55.43	55.15	55.72	55.90	55.77
B3LYP/6-311++G**	39.84	39.77	39.91	39.92	39.81
B2PLYP/6-311++G**	47.78	47.35	47.08	47.25	47.60
BHandHLYP/6-311++G**	39.13	39.33	39.51	39.51	39.83

根據 Table 2.1f 的活化能 (Activation Energy)數據，

發現使用 BHandHLYP/6-311++G**作為計算的基底函數，其所計算出來的活化能是五種基底函數（即為 Table 2.1a ~ Table 2.1e 所使用的基底函數）所計算出來的活化能中最小的。

Table 2.1g. ~ Table 2.1L 為 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 使用 B3LYP/QZVP、B3LYP/CEP-31G、B3LYP/CEP-4G、Aug-cc-pVQZ、B3LYP/DZP、B3LYP/DZF2_QZVPPD 做基底函數進行計算的能量數據值。

Table 2.1g B3LYP/QZVP Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
(Unit : a.u.)

Items	E_o (0K)	$E_o + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-698.93482	-698.92382	-698.91887	-698.91793	-698.94982
FeO_3^{2-}	-1489.45245	-1489.44529	-1489.44078	-1489.43983	-1489.47332
SO_3^{2-}	-623.72669	-623.71967	-623.71538	-623.71444	-623.74593
FeO_4^{2-}	-1564.66706	-1564.65643	-1564.65123	-1564.65029	-1564.68404

Table 2.1h B3LYP/CEP-31G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : a.u.)

Items	E_o (0K)	$E_o + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-73.70224	-73.69140	-73.68636	-73.68541	-73.71755
FeO_3^{2-}	-171.16469	-171.15736	-171.15286	-171.15191	-171.18646
SO_3^{2-}	-57.77073	-57.76357	-57.75928	-57.75834	-57.78987
FeO_4^{2-}	-187.10398	-187.09315	-187.08799	-187.08705	-187.12074

Table 2.1i B3LYP/CEP-4G Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$
(Unit : a.u.)

Items	E_o (0K)	$E_o + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-73.70224	-73.69140	-73.68636	-73.68541	-73.71755
FeO_3^{2-}	-171.12086	-171.11333	-171.10875	-171.10781	-171.14264
SO_3^{2-}	-57.77073	-57.76357	-57.75928	-57.75834	-57.78987
FeO_4^{2-}	-187.04351	-187.03239	-187.02727	-187.02633	-187.05995

Table 2.1j B3LYP/Aug-cc-pVQZ Energies For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : a.u.)

Items	E_o (0K)	$E_o + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO_4^{2-}	-699.22687	-699.21191	-699.20782	-699.20688	-699.23707
FeO_3^{2-}	-1489.49606	-1489.48853	-1489.48413	-1489.48318	-1489.51637
SO_3^{2-}	-623.92157	-623.91218	-623.90845	-623.90750	-623.93878

FeO ₄ ²⁻	-1564.71470	-1564.70381	-1564.69870	-1564.69776	-1564.73130
--------------------------------	-------------	-------------	-------------	-------------	-------------

Table 2.1k B3LYP/ DZP Energies For Reaction FeO₄²⁻+SO₃²⁻ → FeO₃²⁻+SO₄²⁻

(Unit : a.u.)

Items	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO ₄ ²⁻	-699.02396	-699.00945	-699.00526	-699.00432	-699.03475
FeO ₃ ²⁻	-1489.31960	-1489.31189	-1489.30755	-1489.30660	-1489.33970
SO ₃ ²⁻	-623.73740	-623.72831	-623.72451	-623.00432	-623.03475
FeO ₄ ²⁻	-1564.54581	-1564.53460	-1564.52959	-1564.52864	-1564.56200

Table 2.1L B3LYP/DZF2_QZVPPD Energies For Reaction FeO₄²⁻+SO₃²⁻ →

FeO₃²⁻+SO₄²⁻ (Unit : a.u.)

Items	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
SO ₄ ²⁻	-699.25049	-699.23534	-699.23128	-699.23034	-699.26047
FeO ₃ ²⁻	-1489.49127	-1489.48394	-1489.47950	-1489.47855	-1489.51291
SO ₃ ²⁻	-623.93959	-623.93006	-623.92635	-623.92540	-623.95559
FeO ₄ ²⁻	-1564.71673	-1564.70583	-1564.70072	-1564.69978	-1564.73332

根據Table 2.1g. ~ Table 2.1L 的FeO₄²⁻+SO₃²⁻ → FeO₃²⁻+SO₄²⁻ 使用 B3LYP/QZVP、B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G、 Aug-cc-pVQZ、 B3LYP/DZP、 B3LYP/DZF2_QZVPPD 所計算出來的分子能量數值， 計算出來的結果發現B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G兩組基底函數所計算出來的分子能量數值與其他的基底函數所計算出來的結果十分不同， 但利用gaussian 09 的 molden 程式觀察利用B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G 兩組基底函數所計算出來的四個分子構型、鍵角皆與其他的基底函數沒有太大差別，唯獨鍵長的部分與其他的基底函數不一樣。所以推論是鍵長的變化造成B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G兩組基底函數計算出來的分子的能量值與其他的基底函數所計算出來的分子能量數值不一樣，進而影響了B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G 兩組基底函數的反應能量差數值。

Table 2.2 是FeO₄²⁻+SO₃²⁻ → FeO₃²⁻+SO₄²⁻ 使用B3LYP/QZVP、B3LYP/CEP-31G、 B3LYP/CEP-4G、 Aug-cc-pVQZ、 B3LYP/DZP、 B3LYP/DZF2_QZVPPD、 BHandLYP/6-311++G**、 B3LYP/6-311++G**、 B2PLYP/6-311++G**、 B3LYP/6-31G*、 B2PLYP/6-31G*的反應能量差的總整理。

Table 2.2 Reaction Energies For Reaction FeO₄²⁻+SO₃²⁻ → FeO₃²⁻+SO₄²⁻ in different DFT method (Unit : Kcal/mol)

Basis sets	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
B3LYP/6-311++G**	-39.77	-39.78	-39.91	-39.95	-39.81
B2PLYP/6-311++G**	-47.79	-47.35	-47.25	-47.29	-47.60
BHandHLYP/6-311++G**	-39.12	-39.34	-39.34	-39.51	-39.55
B3LYP/6-31G*	-46.84	-46.82	-46.68	-46.84	-46.19
B2PLYP/6-31G*	-54.43	-54.15	-54.90	-54.91	-54.77
B3LYP/QZVP	-40.64	-40.93	-40.70	-40.37	-40.85
B3LYP/CEP-4G	-5.55	-5.50	-5.36	-5.33	-6.50
B3LYP/CEP-31G	-4.88	-4.99	-5.05	-5.91	-4.14
B3LYP/Aug-cc-Pvqz	-53.38	-53.99	-53.21	-53.24	-53.30
B3LYP/aug-cc-PVQZ //B3LYP/ 6-31G*	-54.04				
B3LYP/DZP	-36.86	-36.66	-36.84	-36.20	-36.20
B3LYP/DZF2_QZVPPD	-53.61	-52.33	-52.52	-52.55	-52.00

從Table 2.2 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 使用B3LYP/QZVP、B3LYP/CEP-31G、B3LYP/CEP-4G、Aug-cc-pVQZ、B3LYP/DZP、B3LYP/DZF2_QZVPPD、BHandLYP/6-311++G**、B3LYP/6-311++G**、B2PLYP/6-311++G**、B3LYP/6-31G*、B2PLYP/6-31G*的反應能量差的整理發現B2PLYP/6-31G*所計算出來的結果是最低的，但B2PLYP/6-31G*真正在計算上花了不少的時間，所以選擇了計算上較為快速B3LYP/6-31G*，但因為這次的研究題目多為陰電性較強的陰離子，所以選用B3LYP/6-311++G**作為這次的計算基底函數。

另外，B3LYP/aug-cc-PVQZ //B3LYP/ 6-31G* 也是個值得注意的項目，B3LYP/aug-cc-PVQZ //B3LYP/ 6-31G*的意思是利用6-31G*所算出來的結構利用B3LYP/aug-cc-PVQZ再次進行計算。由於本項是為了比較結構優不優化是否會影響反應差數據所做的項目，所以本項就沒有做又化結構的部分，所以就沒有後面四個熱力學函數，而純粹只有 E_0 。

Fig 2.1 ~ Fig 2.25 是在使用B3LYP/6-311++G**、B2PLYP/6-311++G**、BHandHLYP/6-311++G**、B3LYP/6-31G*、B2PLYP/6-31G*基函數下對 ΔE_0 、 $\Delta E_0 + \text{ZPE}$ 、 $\Delta U(298\text{K})$ 、 $\Delta H(298\text{K})$ 、 $\Delta G(298\text{K})$ 所繪製的能量變化圖。

Fig 2.1 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

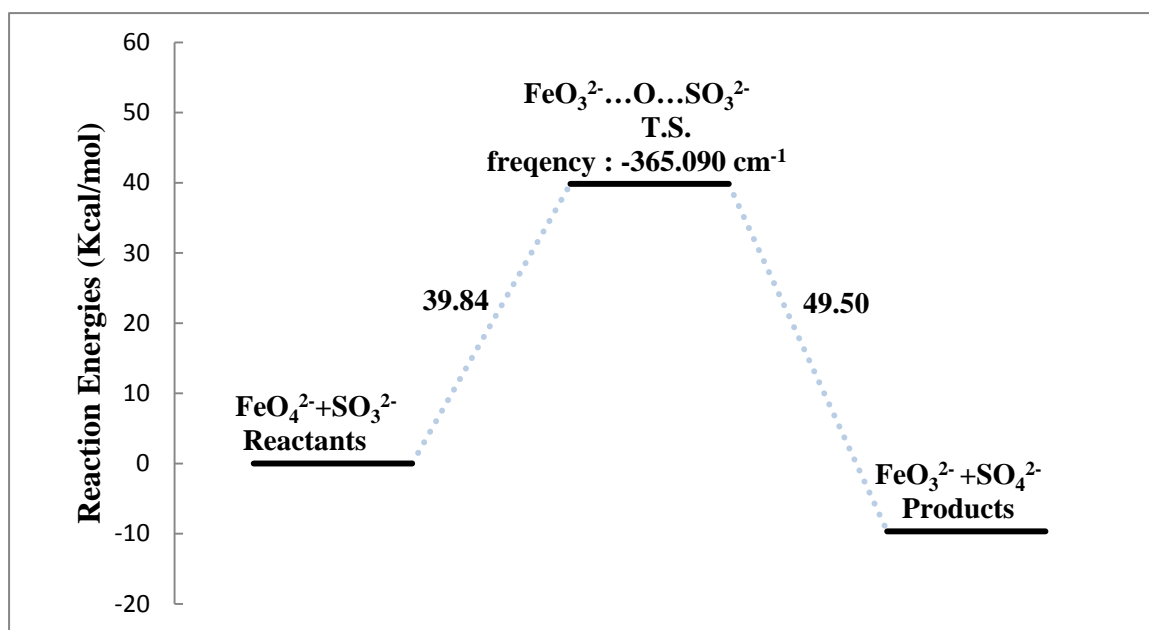


Fig 2.2 B2PLYP/6-311++G Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

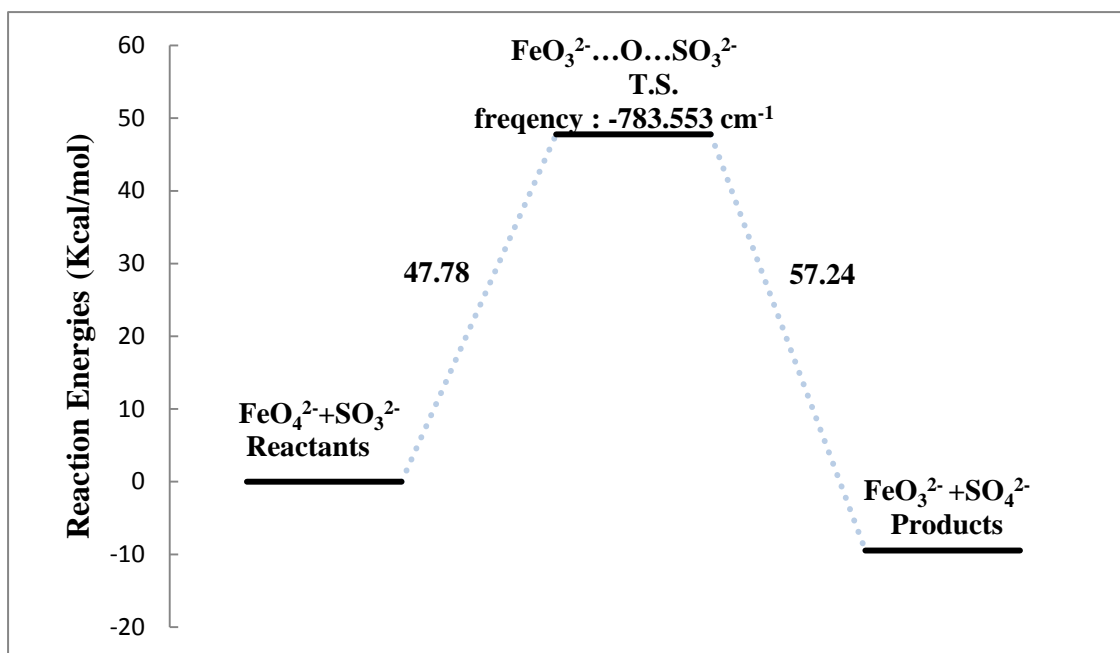


Fig 2.3 BHandLYP/6-311++G Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

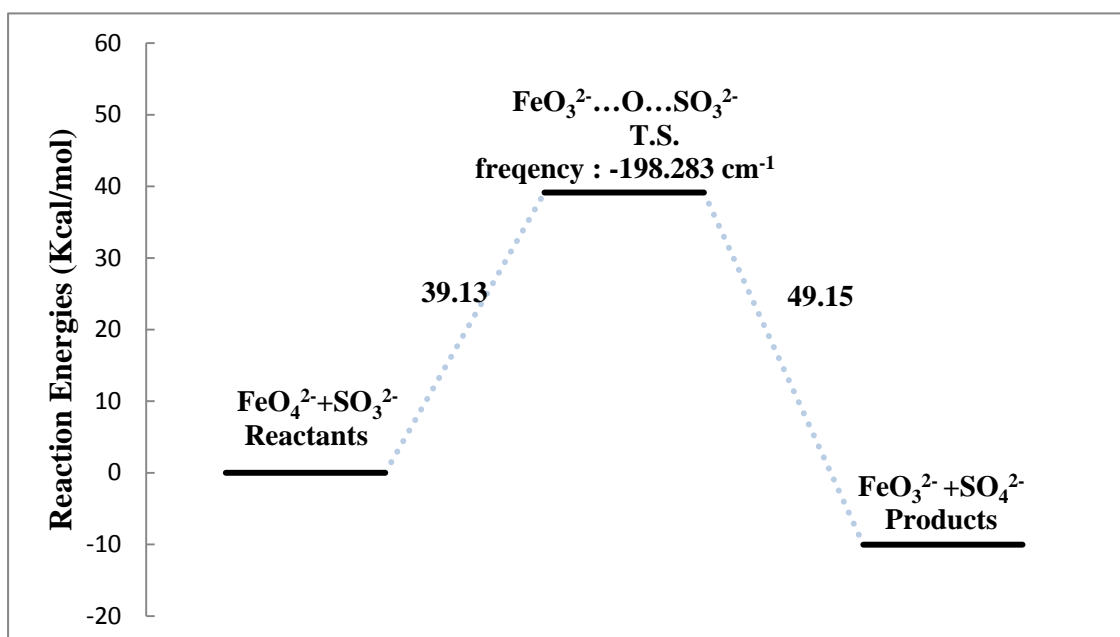


Fig 2.4 B3LYP/6-31G* Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

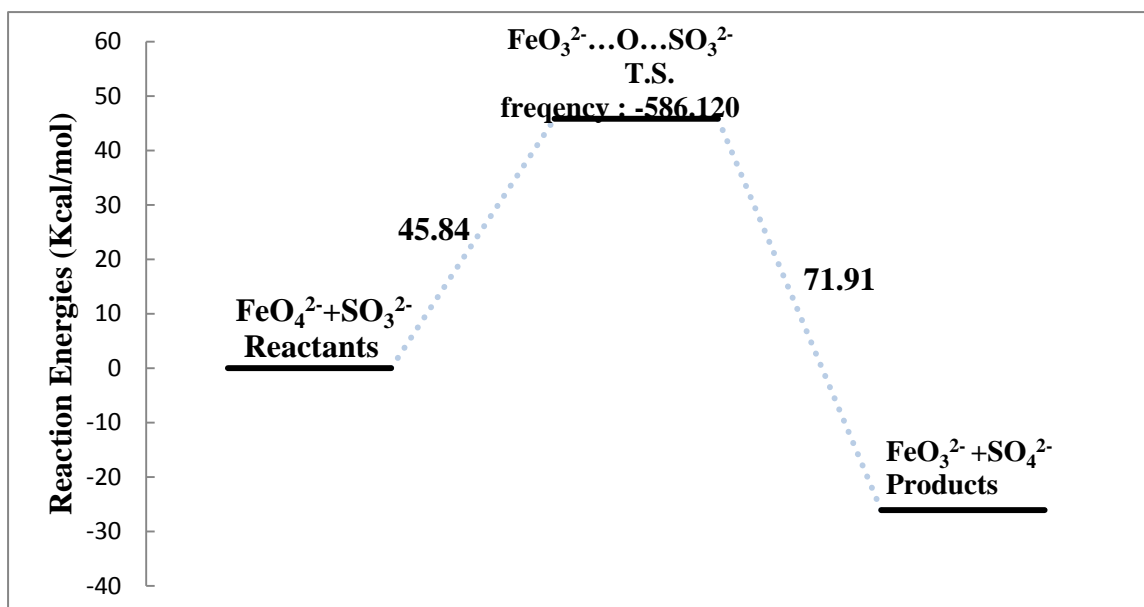


Fig 2.5. B2PLYP/6-31G* Reaction Energies E_0 (at 0K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

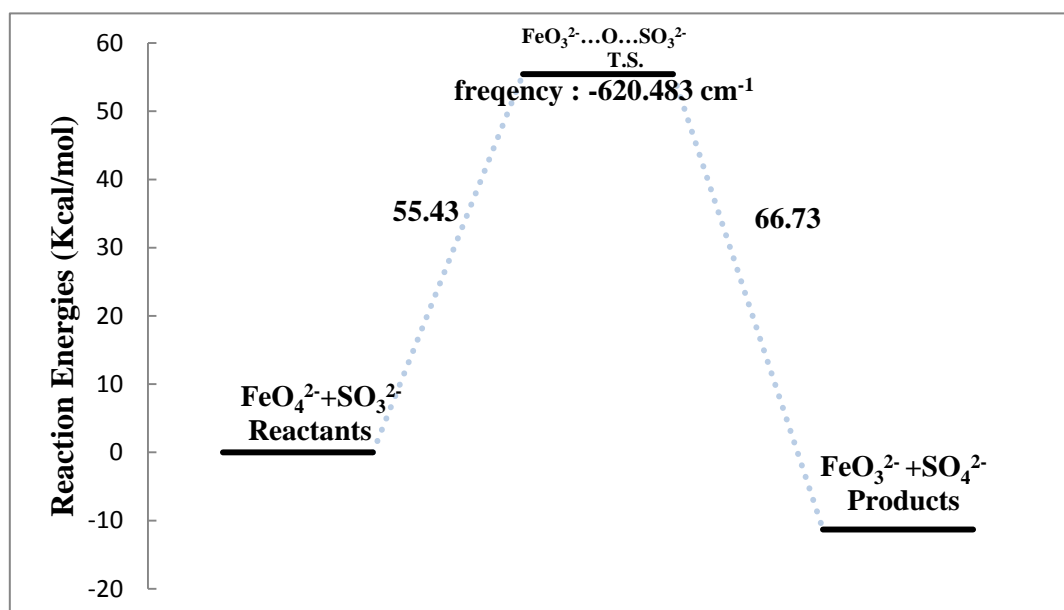


Fig 2.6. B3LYP/6-311++G Reaction Energies $E_0 + \text{ZPE}$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

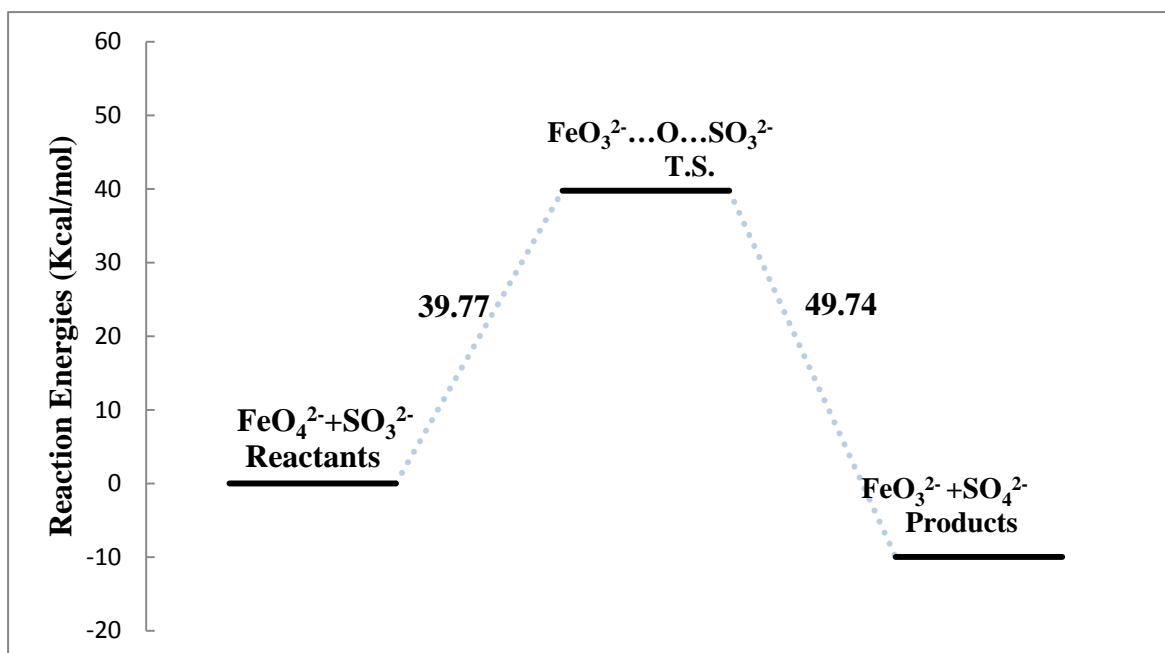


Fig 2.7. B2PLYP/6-311++G Reaction Energies E_0 +ZPE For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

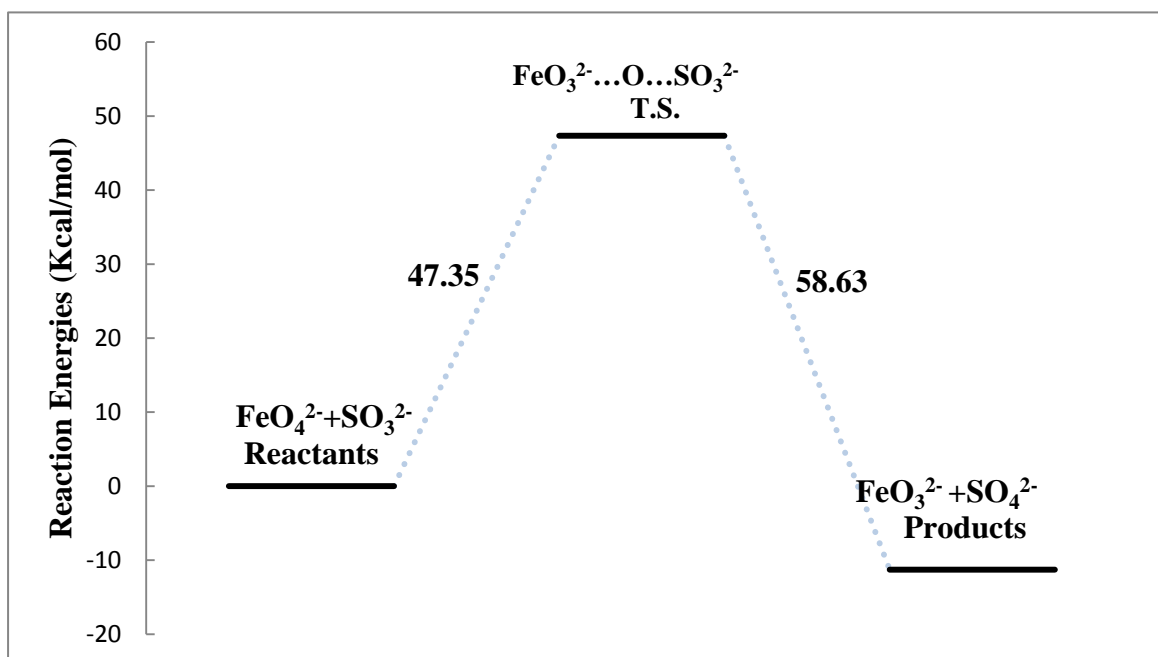


Fig 2.8 BHandHLYP/6-311++G Reaction Energies E_0 +ZPE For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

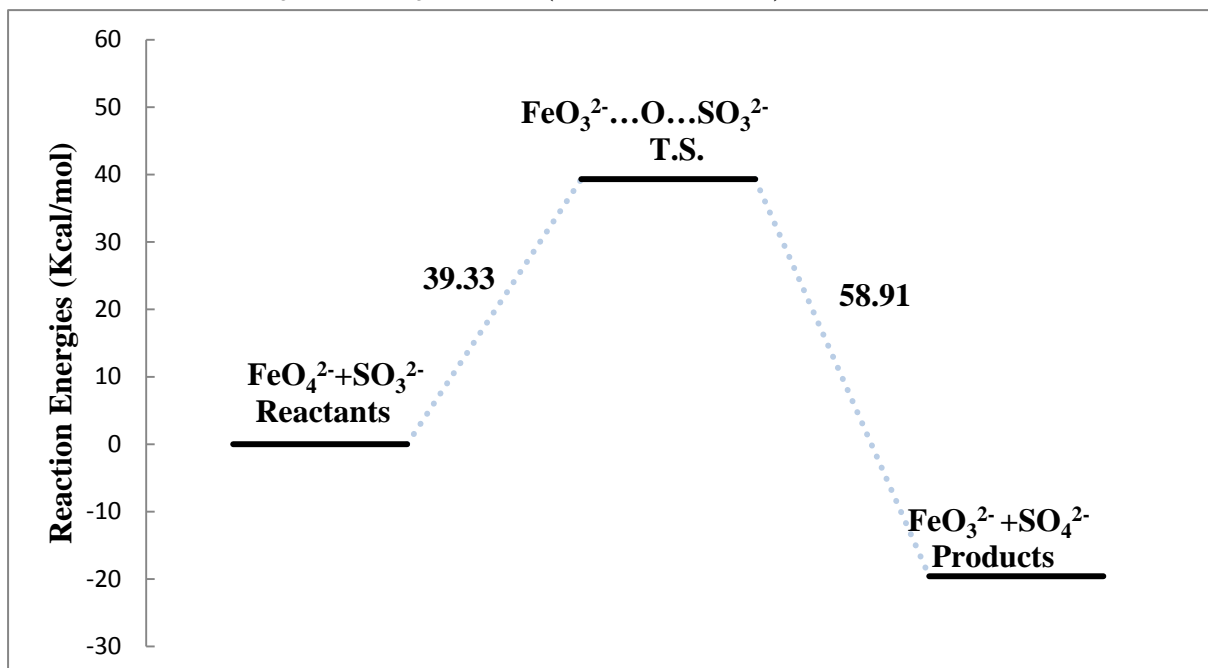


Fig 2.9 B3LYP/6-31* Reaction Energies E_0 +ZPE For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

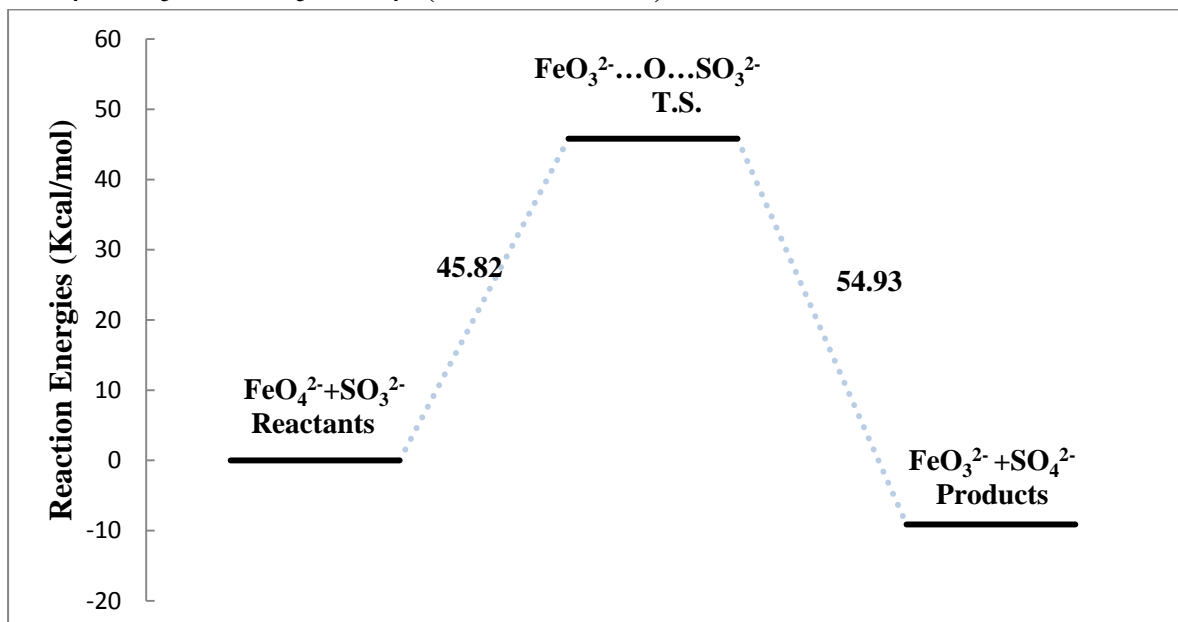


Fig 2.10 B2PLYP/6-31* Reaction Energies $E_0 + ZPE$ For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

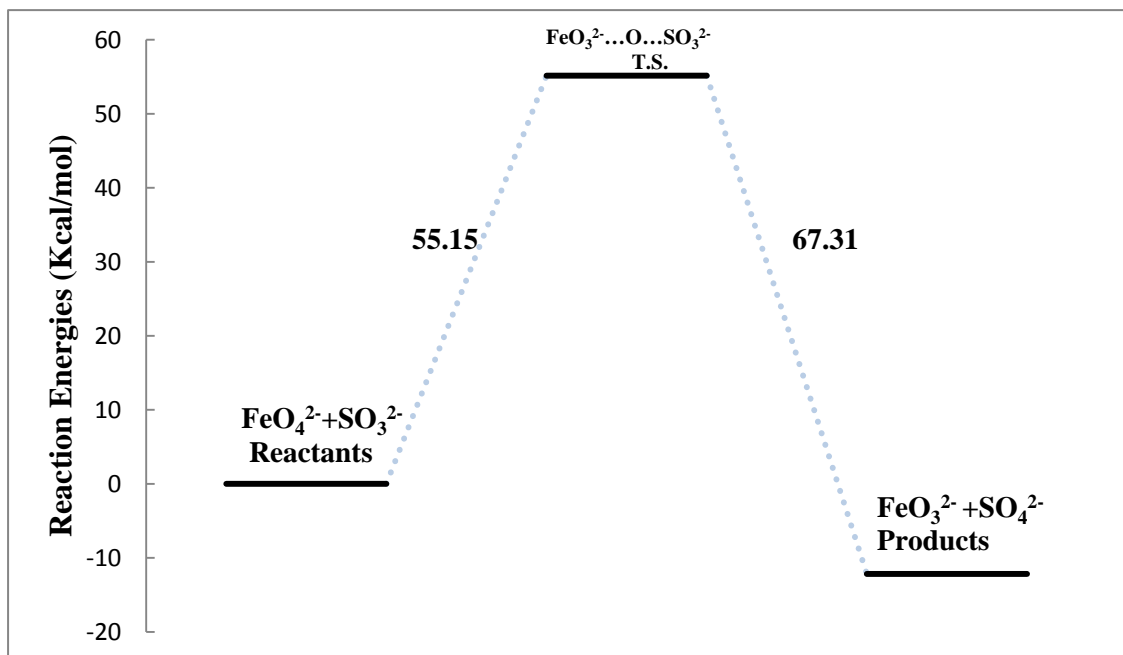


Fig 2.11 B3LYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

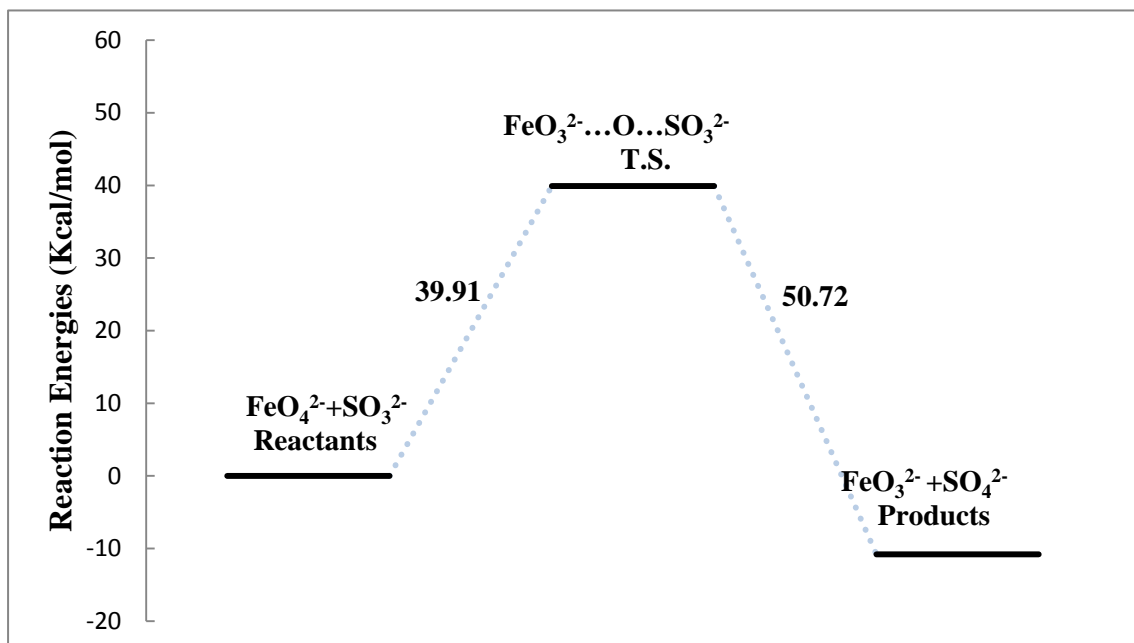


Fig 2.12 B2PLYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K)**

For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

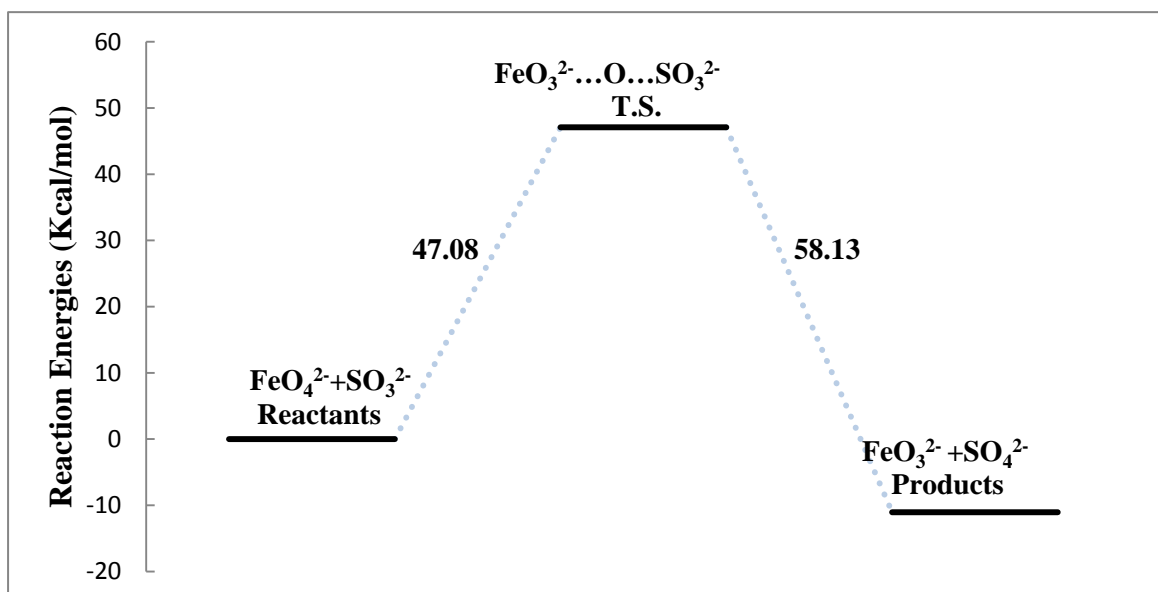


Fig 2.13 BHandHLYP/6-311++G Reaction Internal Energies ΔU° (298K)**

For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

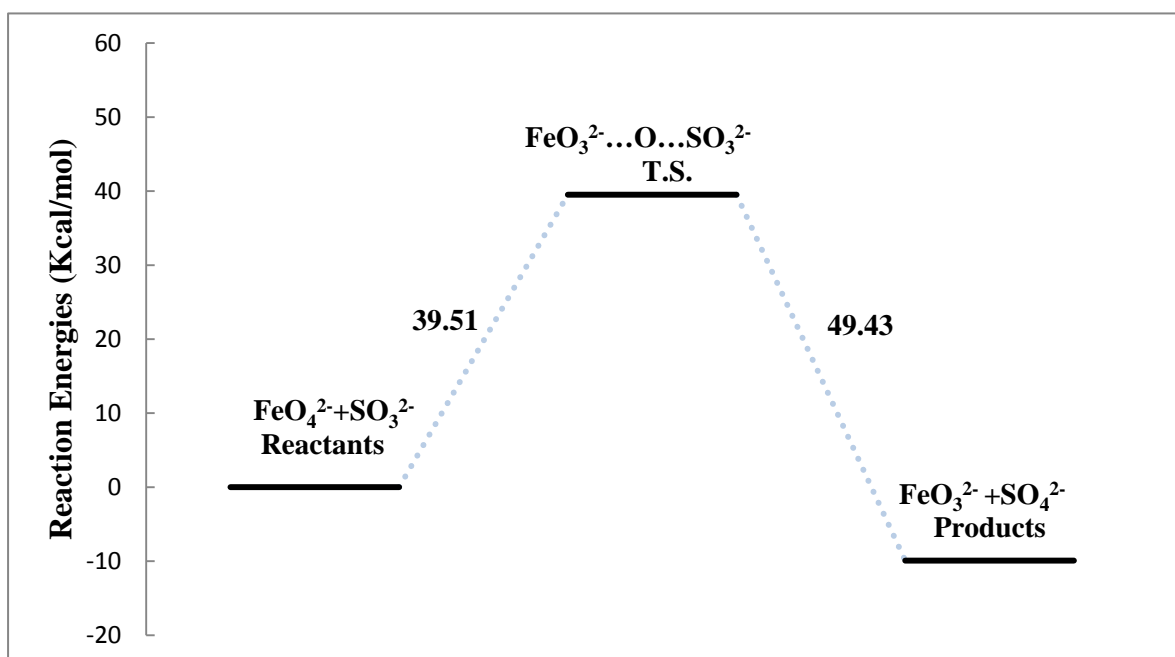


Fig 2.14 B3LYP/6-31G* Reaction Internal Energies ΔU° (298K)

For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

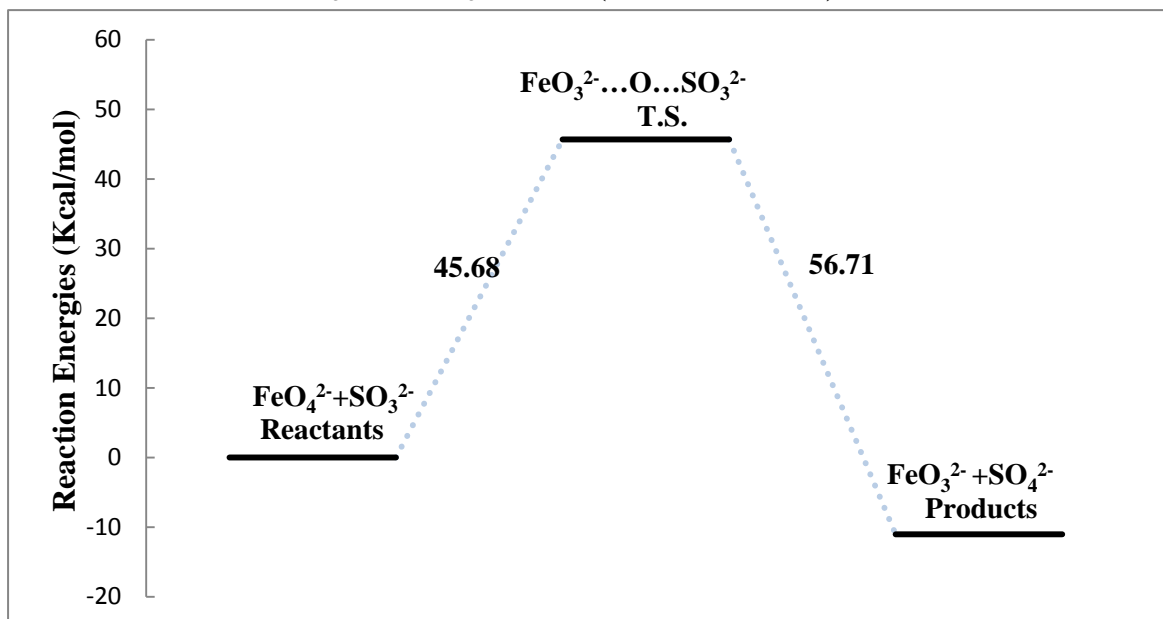


Fig 2.15 B2PLYP/6-31G* Reaction Internal Energies ΔU° (298K) For

Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

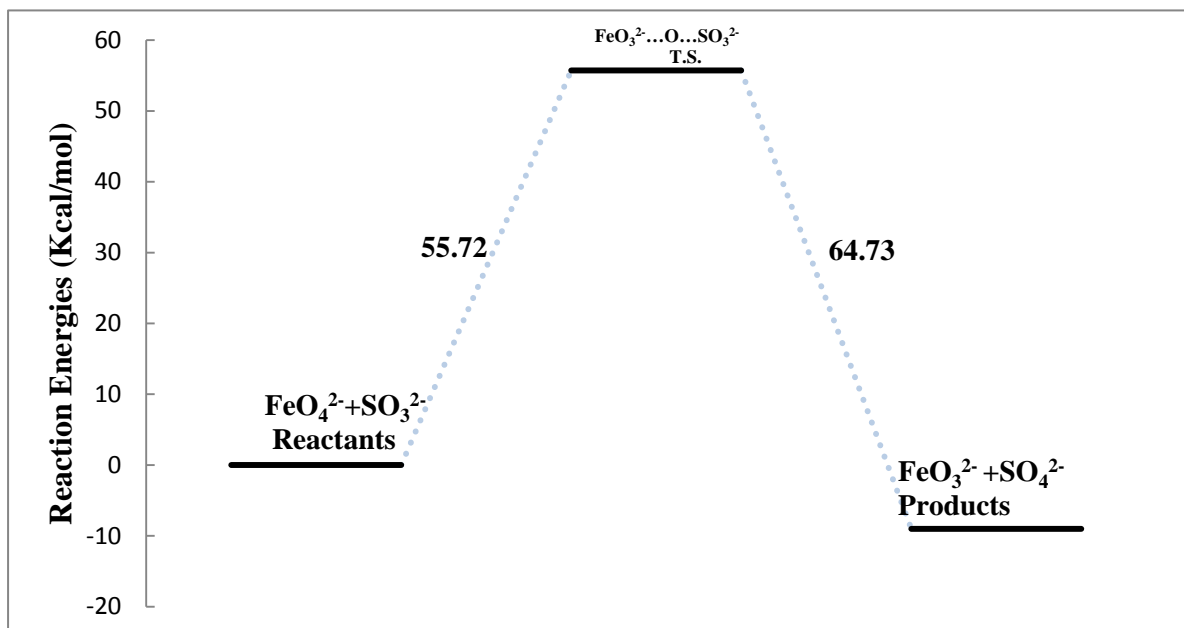


Fig 2.16 B3LYP/6-311++G Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For**

Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

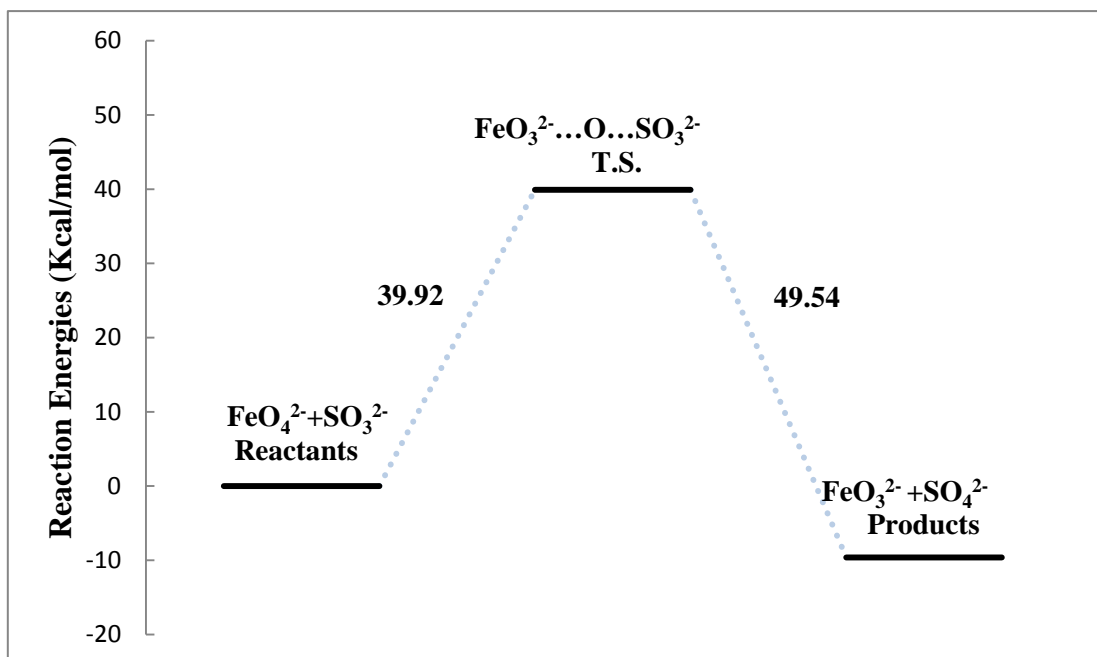


Fig 2.17 B2PLYP/6-311++G** Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

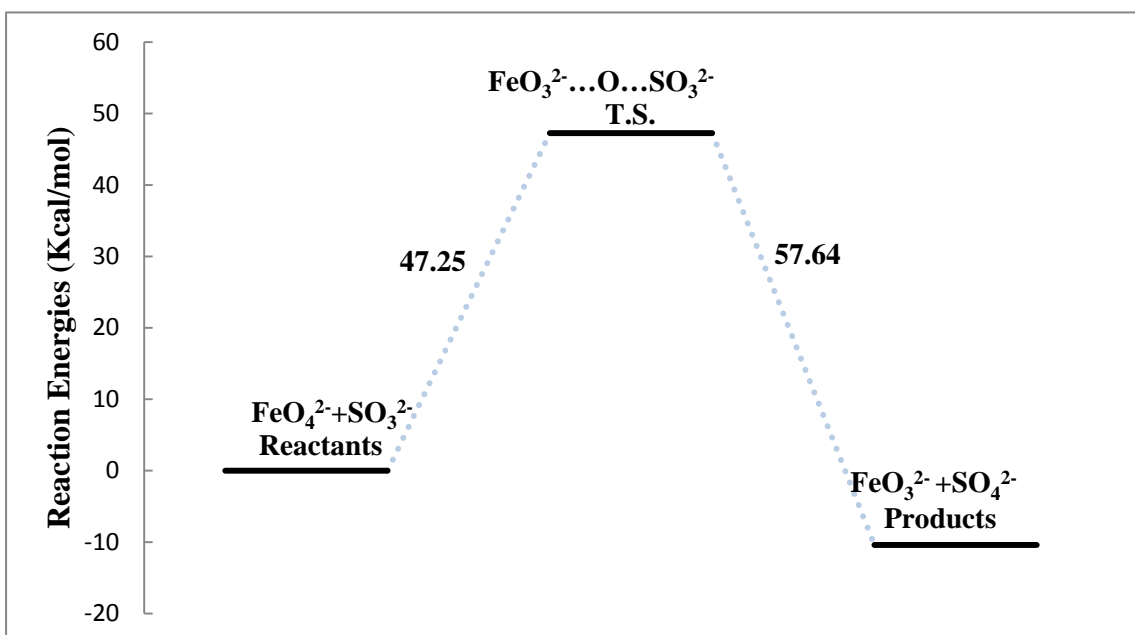


Fig 2.18 BHandHLYP/6-311++G** Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For

Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

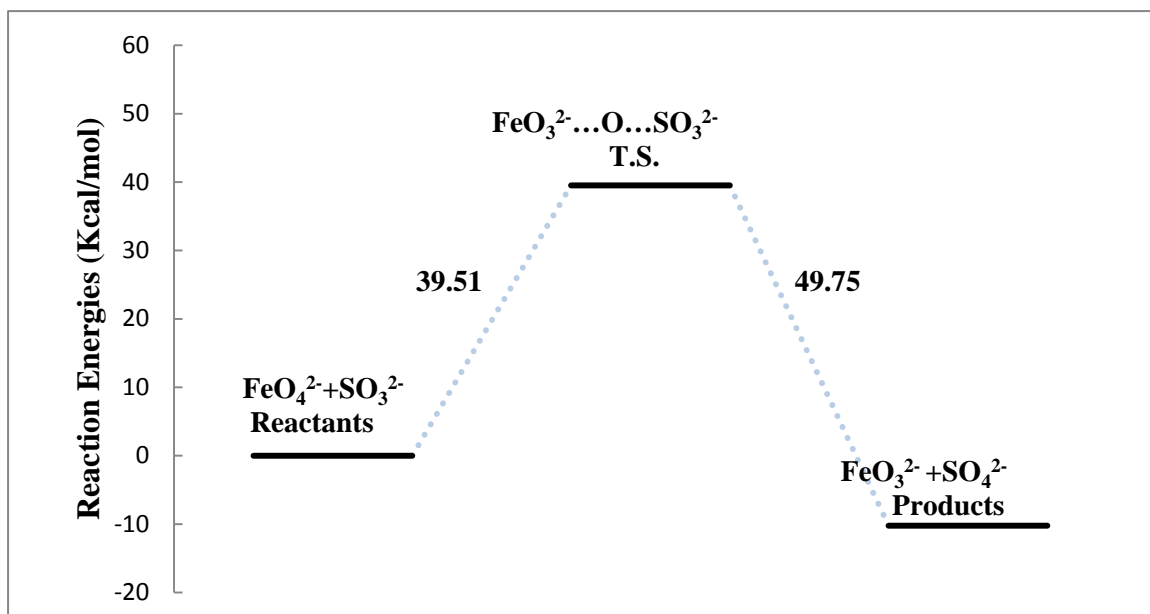


Fig 2.19 B3LYP/6-31G* Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit: Kcal/mol)

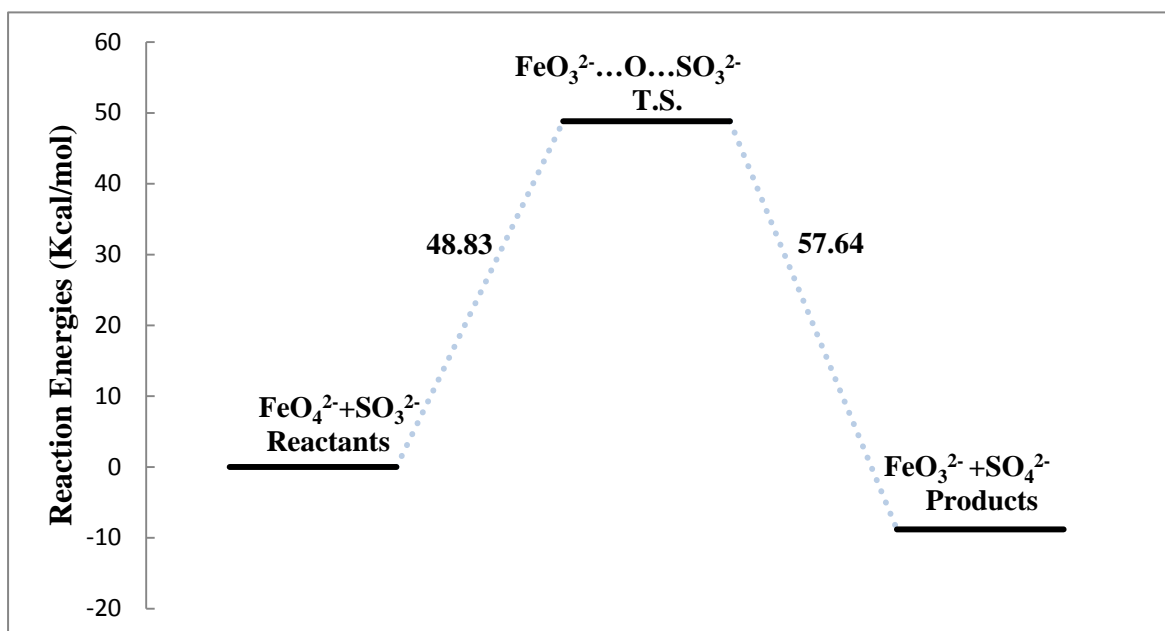


Fig 2.20 B2PLYP/6-31G* Reaction Enthalpy ΔH° (298K) For

Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

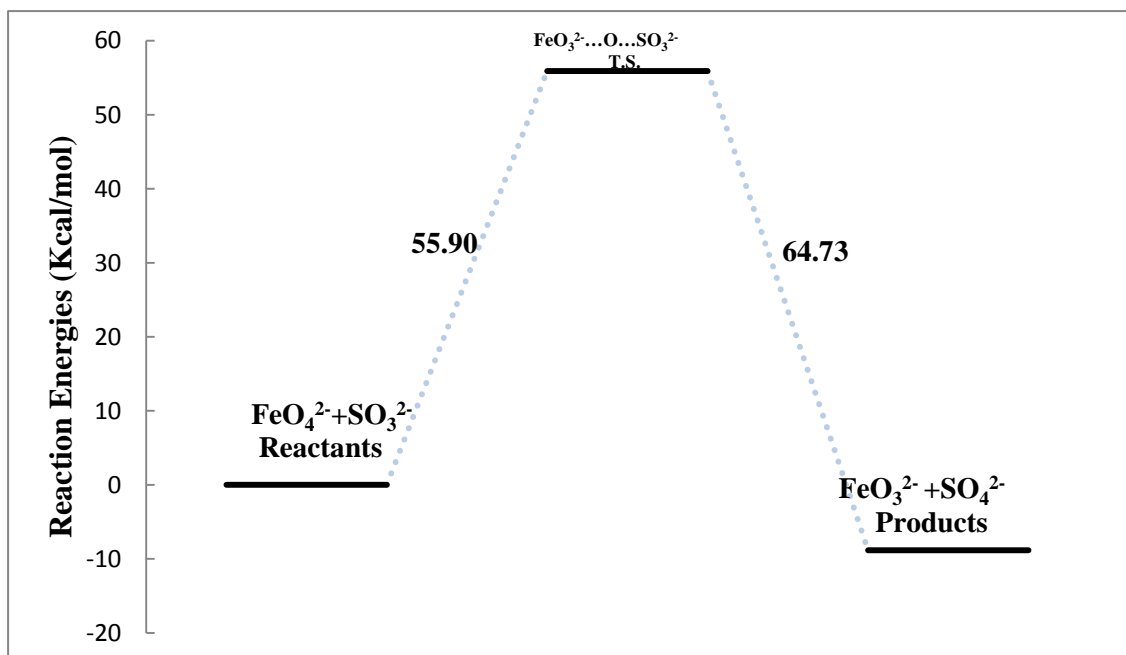


Fig 2.21 B3LYP/6-311++G**Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

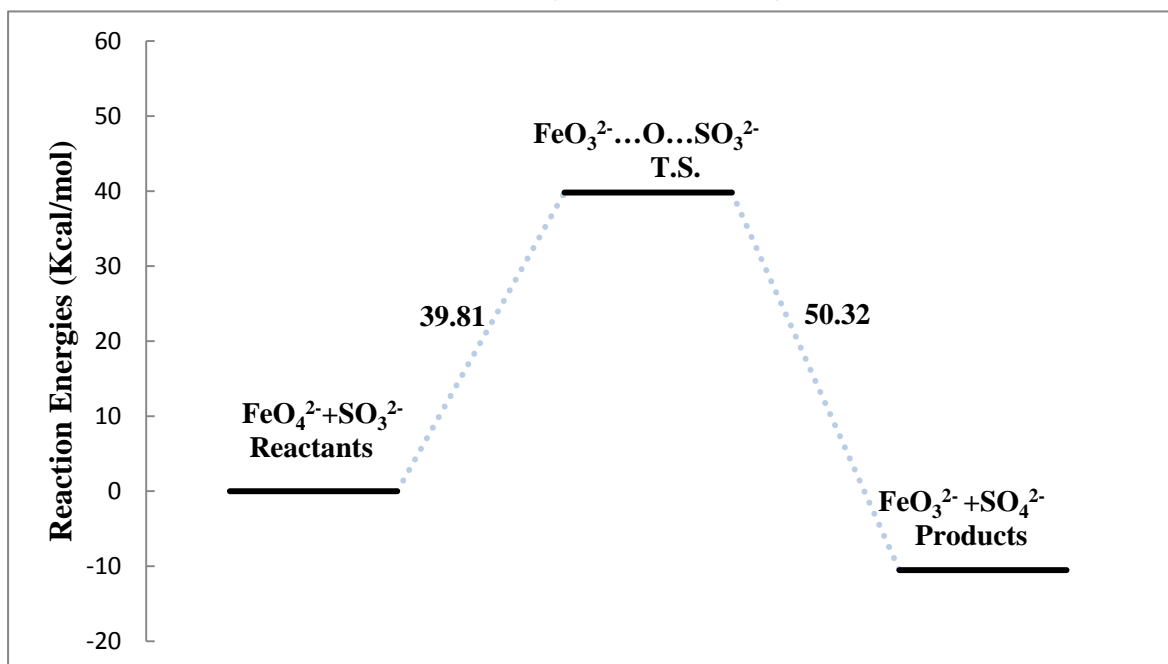


Fig 2.22 B3LYP/6-311++G Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit :Kcal/mol)**

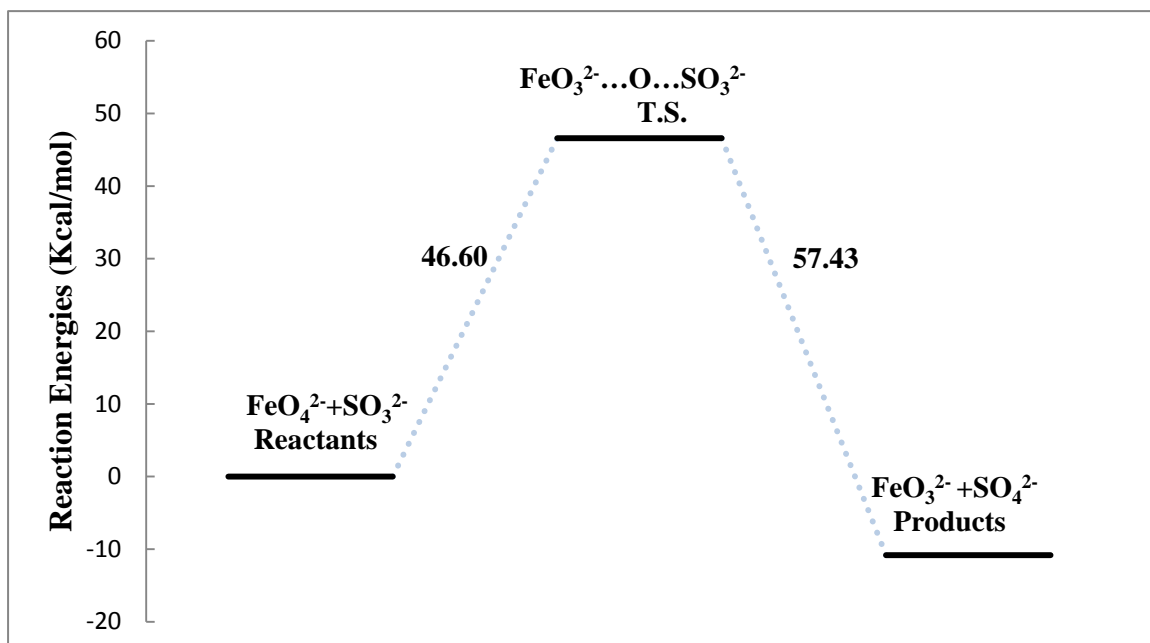


Fig 2.23 BHandHLYP/6-311++G Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)**

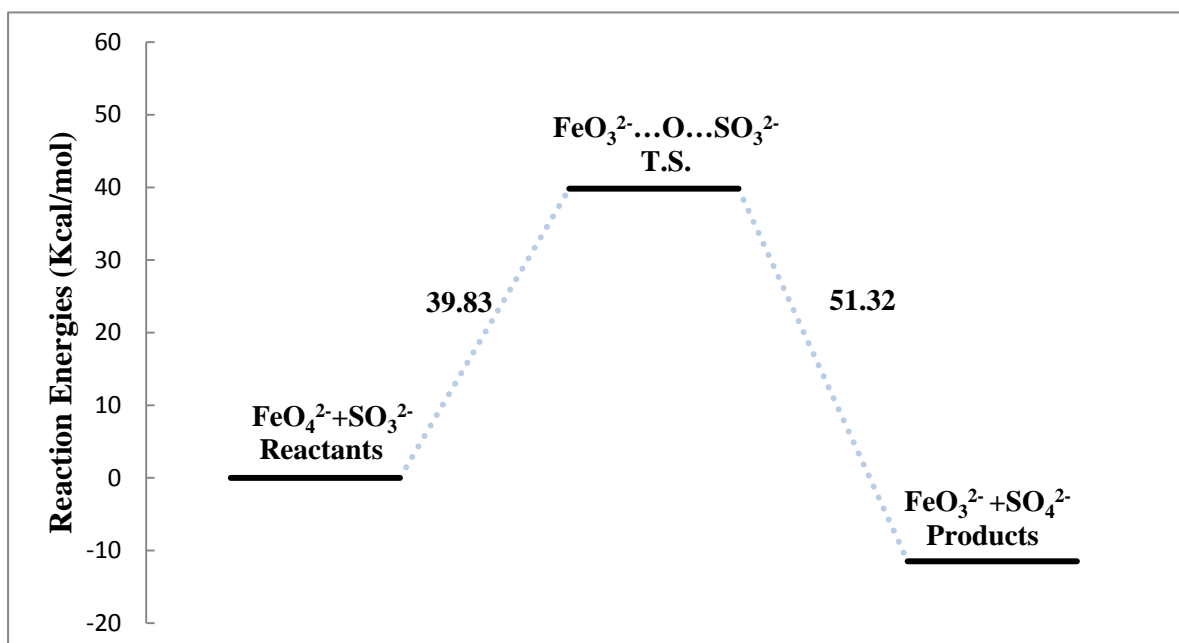


Fig 2.24 B3LYP/6-31G* Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)

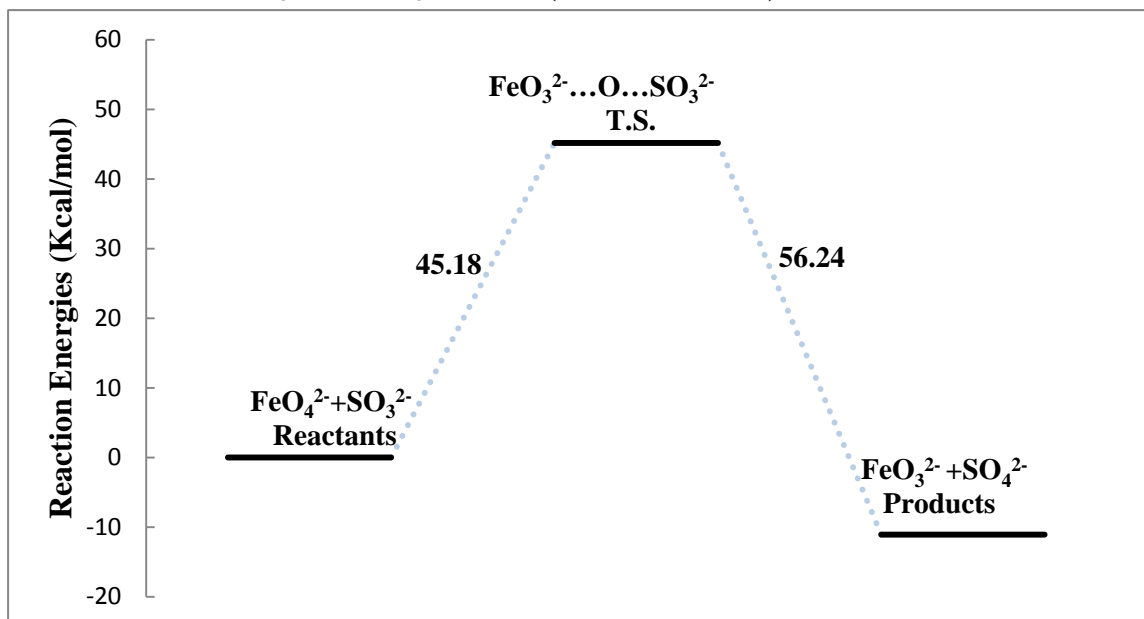
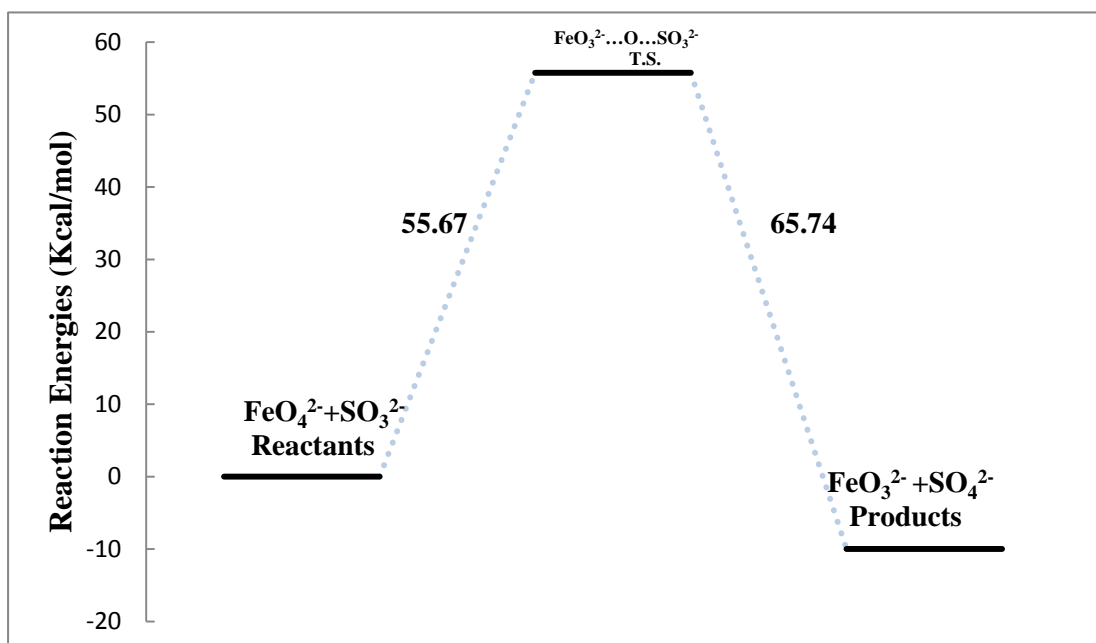


Fig 2.25 B2PLYP/6-31G* Reaction Free Energies ΔG° (298K) For Reaction $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Unit : Kcal/mol)



2-2 高鐵酸根離子與鉻酸根離子、亞砷酸根離子、亞硫酸根離子及亞磷酸根離子的氧化還原反應機制探討

本章節是開始對高鐵酸離子對亞硫酸離子及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子、鉻酸根離子、亞磷酸根離子可能進行的氧化還原反應機轉進行一系列的討論，本章節分有下面幾個小節：

2-2-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子的氧化還原反應機制探討

2-2-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子的氧化還原反應機制探討

2-2-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子的氧化還原反應機制探討

2-2-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子的氧化還原反應機制探討

2-2-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子的氧化還原反應機制探討

這章節，我們將對高鐵酸根離子與亞硫酸根離子及氫亞硫酸根離子可能進行的反應機制作探討，基本上高鐵酸根離子與亞硫酸根離子及氫亞硫酸根離子可分下列幾種反應形式，計算方法統一為 B3LYP/6-311++G** 進行計算工作：

- (I) 氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 電子轉移後式氧化還原反應
- (III) 氫原子轉移然後氧子轉移式氧化還原反應

(I) 氧原子轉移式氧化還原反應

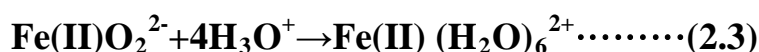


此步驟的敘述為：本反應是個氧原子轉移反應， FeO_4^{2-} 吸收了能量打斷了 $\text{Fe}\cdots$

O鍵結將一個氧原子轉移到 SO_3^{2-} 身上，此時的Fe氧化態從 +6 \rightarrow +4，而 SO_3^{2-} 因得到了氧原子，變成 SO_4^{2-} 。此時的S氧化態從 +4 \rightarrow +6，根據gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -365.090 cm^{-1} 的位置。

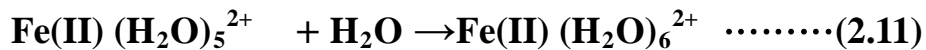
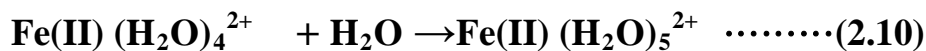
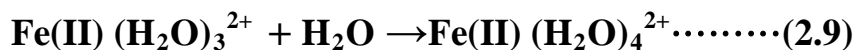
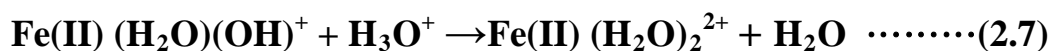


此步驟的敘述為：本反應也是個氧原子轉移反應， FeO_3^{2-} 吸收了能量打斷了 $\text{Fe}\cdots\text{O}$ 鍵結將一個氧原子轉移到 SO_3^{2-} 身上，此時的Fe氧化態從 +4 \rightarrow +2，根據gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -189.690 cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述為：本反應是個水合反應， FeO_2^{2-} 先吸收了四個質子生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_2^{2+}$ ，之後再行和四個 H_2O 配位組合生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ ，由於水合反應不是氧化還原反應，所以本反應的鐵原子都保持+2 的氧化價數

$\text{Fe(II)O}_2^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} \dots\dots\dots(2.3)$ 是由 (2.4) ~ (2.11) 的反應組合起來。



由於 H_3O^+ 是 H_2O 質子化後的產物，所以 FeO_2^{2-} 有機會接受由 H_2O 身上轉移過來的質子反應生成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ ，所以(2.12)~(2.14) 的反應是 $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_2^{2-}$ 接受由 H_2O 身上轉移過來的質子 反應生成 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$ 的過程反應。

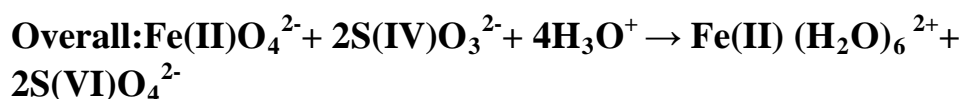


Table 2.3 是上述反應(2.1)~(2.11)中的所有的分子利用 B3LYP/6-311++G** 計算的數據整理，Table 2.4 是 $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_4^{2-} + 2\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) (\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}$ 的反應能量差的數據整理。

Table 2.3 Molecular Energies For Reaction $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_4^{2-} + 2\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{II}) (\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 2\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G** (Unit : a.u)

Species	E_0 (0K)	E_0 +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
H_2O	-76.45853	-76.43724	-76.43441	-76.43346	-76.45489
H_3O^+	-76.73123	-76.69694	-76.69401	-76.69307	-76.71505
SO_4^{2-}	-699.11590	-699.10147	-699.09729	-699.09635	-699.12672
SO_3^{2-}	-623.83734	-623.82829	-623.82450	-623.82356	-623.85497
FeO_3^{2-}	-1489.37262	-1489.36554	-1489.36104	-1489.36010	-1489.39454
FeO_4^{2-}	-1564.58619	-1564.57534	-1564.57022	-1564.56928	-1564.60284
FeO_2^{2-}	-1414.11197	-1414.10784	-1414.10427	-1414.10332	-1414.13422
$\text{FeO}(\text{OH}^-)$	-1414.80606	-1414.79280	-1414.78878	-1414.78783	-1414.82027
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	-1415.37467	-1415.34954	-1415.34436	-1415.34341	-1415.34341
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})^+$	-1415.96651	-1415.93018	-1415.92428	-1415.92334	-1415.96012
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2^{2+}$	-1415.82486	-1415.77521	-1415.76919	-1415.76825	-1415.80445
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{2+}$	-1492.39165	-1492.31599	-1492.30758	-1492.30664	-1492.34791
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$	-1568.93198	-1568.83119	-1568.81972	-1568.81877	-1568.86700
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$	-1645.45916	-1645.33309	-1645.31874	-1645.31779	-1645.37259
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$	-1721.97236	-1721.81849	-1721.80285	-1721.80190	-1721.85716

FeO ₃ ²⁻ ...O...SO ₃ ²⁻	-2188.07155	-2188.05069	-2188.04057	-2188.03963	-2188.09149
T.S					
FeO ₂ ²⁻ ...O...SO ₃ ²⁻	-2112.87036	-2112.85242	-2112.84331	-2112.84236	-2112.89113
T.S					

Table 2.4 Reaction Energies For Fe(II)O₄²⁻ + 2S(IV)O₃²⁻ + 4H₃O⁺ → Fe(II) (H₂O)₆²⁺ + 2S(VI)O₄²⁻ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-39.77	-39.77	-39.91	-39.90	-39.82
FeO ₃ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₂ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-11.24	-11.42	-11.68	-11.64	-11.79
FeO ₂ ²⁻ + H ₃ O ⁺ → FeO(OH) + H ₂ O	-166.42	-166.85	-166.63	-166.68	-166.25
FeO(OH) + H ₃ O ⁺ → Fe(OH) ₂ + H ₂ O	-185.68	-185.39	-185.72	-185.70	-185.02
Fe(OH) ₂ + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O)(OH) ⁺ + H ₂ O	-143.25	-143.39	-143.01	-143.03	-143.73
H₂O					
Fe(H ₂ O)(OH) ⁺ + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O) ₂ ²⁺ + H ₂ O	-160.00	-160.20	-160.22	-160.26	-160.93
FeO ₂ ²⁻ + H ₂ O → FeO(OH) ⁻ + OH ⁻	-153.11	-153.99	-153.60	-153.63	-153.46
FeO(OH) ⁻ + H ₂ O → Fe(OH) ₂ + OH ⁻	-139.21	-139.65	-139.08	-139.07	-139.61
Fe(OH) ₂ + H ₂ O → Fe(H ₂ O)(OH) ⁺ + OH ⁻	-124.63	-14.65	-124.81	-124.84	-124.90
OH⁻					
Fe(H ₂ O)(OH) ⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₂ ²⁺ + OH ⁻	-185.90	-185.25	-185.03	-185.06	-185.57
Fe(H ₂ O) ₂ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₃ ²⁺	-167.93	-167.96	-167.24	-167.84	-167.57
Fe(H ₂ O) ₃ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₄ ²⁺	-158.32	-158.91	-158.77	-158.36	-158.28
Fe(H ₂ O) ₄ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₅ ²⁺	-109.07	-109.57	-109.54	-109.13	-109.80
Fe(H ₂ O) ₅ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₆ ²⁺	-100.30	-100.21	-100.18	-100.77	-100.62

從Table 2.4 來看，FeO₂²⁻ + H₃O⁺ → FeO(OH) + H₂O、FeO(OH)⁻ + H₃O⁺ → Fe(OH)₂ + H₂O、Fe(OH)₂ + H₃O⁺ → Fe(H₂O)(OH)⁺ + H₂O 比 FeO₂²⁻ + H₂O → FeO(OH)⁻ + OH⁻、FeO(OH)⁻ + H₂O → Fe(OH)₂ + OH⁻、Fe(OH)₂ + H₃O⁺ → Fe(H₂O)(OH)⁺ + H₂O 來的容易進行反應，除了 Fe(H₂O)(OH)⁺ + H₃O⁺ → Fe(H₂O)₂²⁺ + H₂O，本反應的反應能量差值比 Fe(H₂O)(OH)⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₂²⁺ + OH⁻ 來得高，高出約 25 Kcal/mol 的能量，而 Fe(H₂O)₂²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₃²⁺、Fe(H₂O)₃²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₄²⁺、Fe(H₂O)₄²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₅²⁺、Fe(H₂O)₅²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₆²⁺，可以發現當水的個數越多，反應能量差值也會升高，這有可能是因為水因帶有電荷的關係會產生靜電排斥力互相排斥，造成當和鐵原子配位的水的個數位越多，反應能量差值也會升高的原

因。

利用 Table 2.4 內的分子數據，可以計算出 $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 總反應能量差 (Table 2.5)，因於表格的大小，所以以 S(I) 的代號是代表 $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 。

Table 2.5 Total Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$

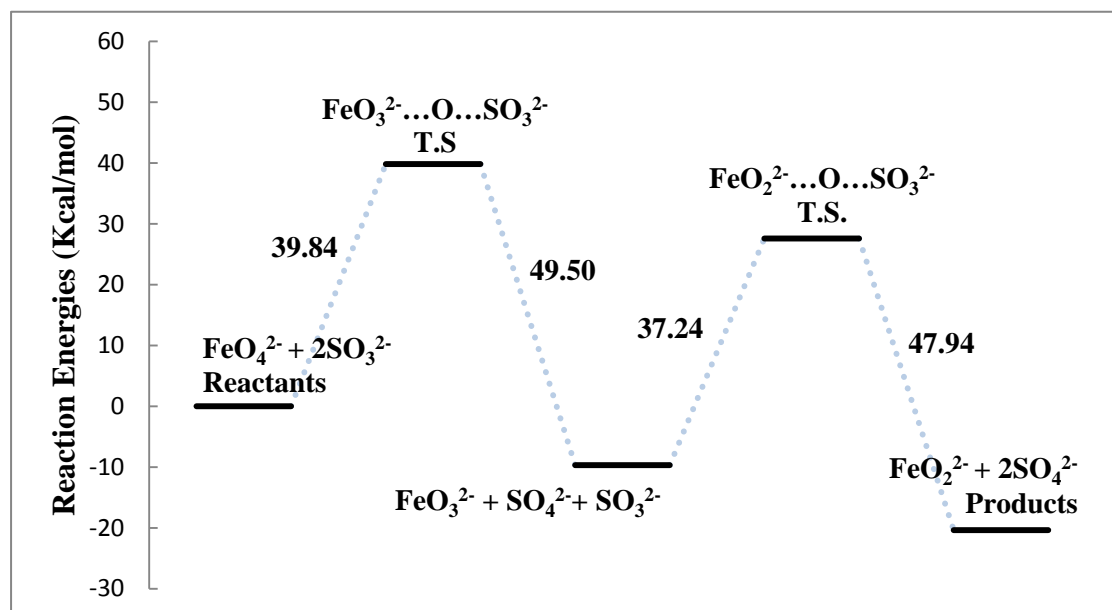
$\text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

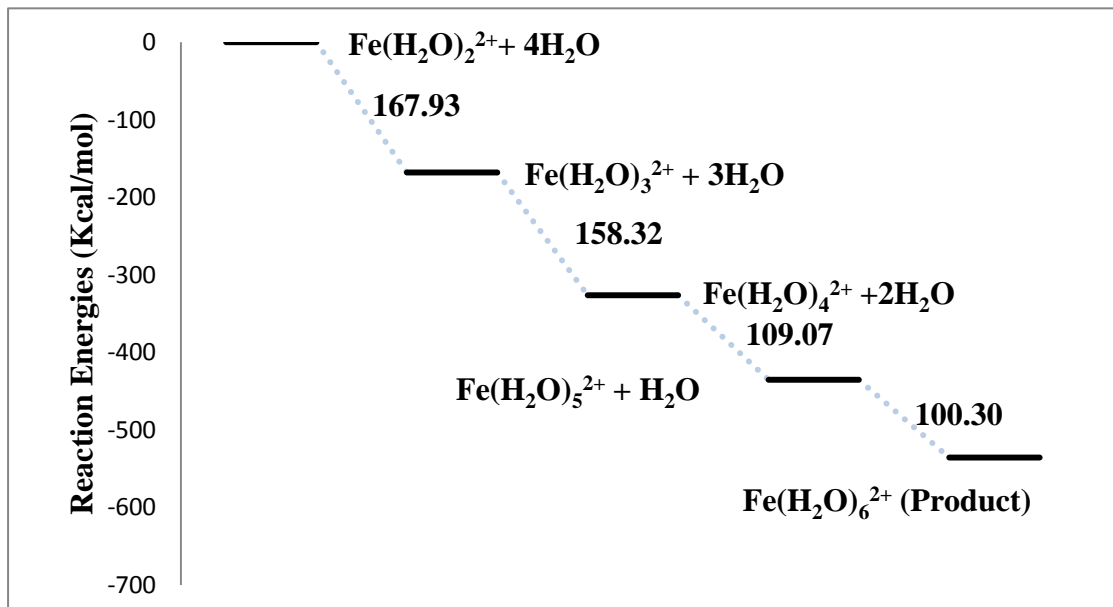
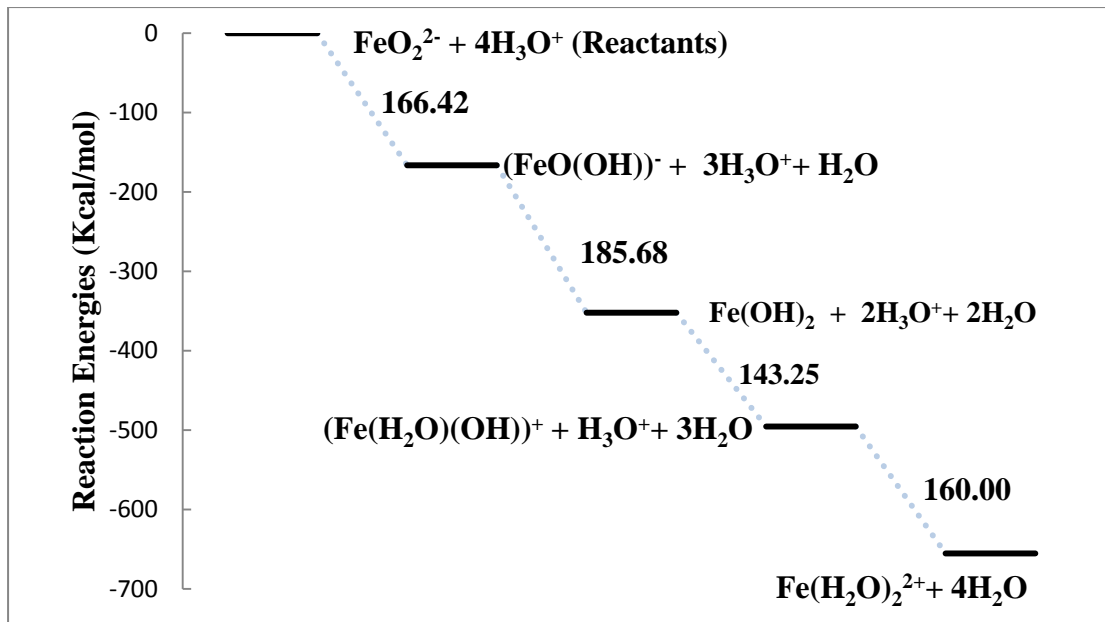
Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(I)	-801.10	-801.60	-801.86	-801.35	-801.84

Fig 2.26 是利用 Table 2.5 內的數據所繪製出來的能量變化圖，因為 Table 2.5 內的五個熱力學數據其實都差不多的情況下，使用 E_0 的數據做代表。

Fig 2.26 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For Reaction**

$\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II) (H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ (Unit :Kcal/mol)

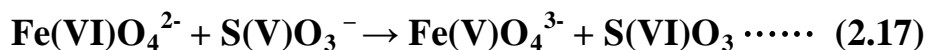




(II) 電子轉移轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述為：此步驟為一個電子轉移反應， FeO_4^{2-} 接受了 SO_3^{2-} 分子外層的電子，變成 FeO_4^{3-} 。此時的Fe氧化態從+6 → +5，而 SO_3^{2-} 因失去了電子，變成 SO_3^- ，一個不太穩定的分子，正常來說硫原子在以+4或+6會比較穩定，所以 SO_3^- 很快就會與其他的分子做反應。



此步驟的敘述為：此步驟仍為一個電子轉移反應，正如前面所言硫元素在以+4或+6會比較穩定，這裡是假定是 FeO_4^{2-} 接受了 SO_3^- 分子外層的電子，變成 FeO_4^{3-} ，而 SO_3^- 因失去了電子，變成 SO_3 ，一個穩定的分子。



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應，由於+5並不是Fe最能穩定存在的價數，所以吸收了能量打斷了鐵氧鍵將一個氧原子轉移到 SO_3^{2-} 身上去，此時的Fe氧化態從+5→+3，因為+3是鐵在大自然環境中目前發現最多的氧化價數，所以 FeO_3^{3-} 就不會再進行氧化還原反應。根據gaussian 09的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -419.430 cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述為：此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應 FeO_3^{3-} 利用6 mole H_3O^+ 生成6 mole H_2O ，生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$ 之後再從6 mole H_2O 取得3 mole H_2O 配位成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ ，因為6 mole H_3O^+ 生成6 mole H_2O 但 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ 生成過程只抓取3 mole H_2O ，因為產物還會有3 mole H_2O 出現。



此步驟的敘述為： SO_3 接觸到氣態水變成硫酸。



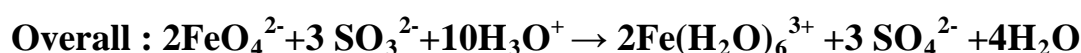
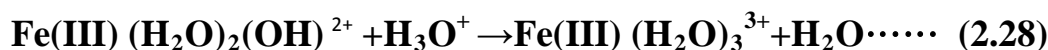
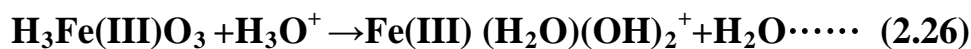
此步驟的敘述為： $\text{H}_2\text{S(VI)O}_4$ 是強酸，可解離成 2H^+ (質子)+ S(VI)O_4^{2-} 。



此步驟的敘述為： 2H^+ (質子)與氣態水結合成 $2\text{H}_3\text{O}^+$ 。

(2.23) ~ (2.31) 是 $2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (2.19)$ 的詳細步驟過程：





由於 H_3O^+ 是 H_2O 質子化後的產物，所以 FeO_3^{3-} 有機會接受由 H_2O 身上轉移過來的質子反應生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$ ，所以(2.32)~(2.37) 的反應是 Fe(III) O_3^{3-} 接受由 H_2O 身上轉移過來的質子反應生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$ 的過程反應。

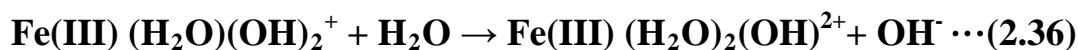
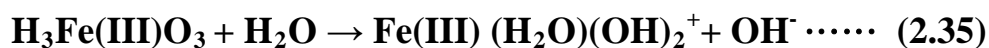
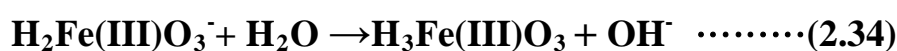
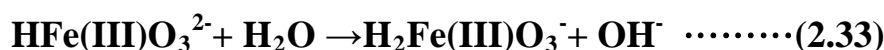


Table 2.6 是上述反應(2.16)~(2.31)中的所有的分子利用B3LYP/6-311++G** 計算的數據整理，Table 2.7 是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}$

$(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 的反應能量差的數據整理。

Table 2.6 Molecular Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 3 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : a.u)**

Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
SO_3	-623.85647	-623.84484	-623.84123	-623.84028	-623.87028
SO_3^-	-623.83189	-623.82146	-623.81781	-623.81686	-623.84764
FeO_3^{3-}	-1489.1746	-1489.1666	-1489.1623	-1489.1613	-1489.19578
	4	6	1	7	
FeO_4^{3-}	-1564.3724	-1564.3616	-1564.3565	-1564.3556	-1564.39181
	6	8	5	1	
HFeO_3^{2-}	-1490.00119	-1489.9837	-1489.9781	-1489.9772	-1490.01527
		6	6	1	
H_2FeO_3^-	-1490.72611	-1490.6989	-1490.6924	-1490.6914	-1490.73006
		1	3	9	
H_3FeO_3	-1491.2784	-1491.2391	-1491.2325	-1491.2315	-1491.27033
	6	6	1	6	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2^+$	-1491.6024	-1491.5513	-1491.5440	-1491.5430	-1491.58303
	6	4	2	8	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2^+$	-1491.7024	-1491.7513	-1491.7440	-1491.7430	-1491.78303
	6	4	2	8	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+}$	-1491.7996	-1491.7603	-1491.75114	-1491.7701	-1491.79963
	1	3		9	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$	-1568.2456	-1568.1451	-1568.1352	-1568.1342	-1568.17932
	9	3	4	9	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$	-1644.8003	-1644.6736	-1644.66119	-1644.6602	-1644.71019
	8	0		5	
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-1717.8773	-1717.7669	-1717.7580	-1717.7567	-1717.24403
	5	4	5	8	2
$\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{SO}_3^{2-}$	-2188.7238	-2188.3489	-2188.3382	-2188.3372	-2188.38870
T.S	5	5	0	5	

由於 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 3 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 反應之中有許多分子的能量數據已在Table 2.4 放置過所以 Table 2.6 就不再重複放置相同分子的能量數據。

Table 2.7 Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 3 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_0(0K)$	ΔE_0+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
$FeO_4^{2-} + SO_3^{2-} \rightarrow FeO_4^{3-} + SO_3^-$	-120.61	-120.24	-120.18	-120.17	-120.25
$FeO_4^{2-} + SO_3^- \rightarrow FeO_4^{3-} + SO_3$	-197.61	-197.51	-197.48	-197.46	-197.33
$FeO_4^{3-} + SO_3^{2-} \rightarrow FeO_3^{3-} + SO_4^{2-}$	-49.67	-49.04	-49.29	-49.25	-49.16
$FeO_4^{3-} + SO_3^{2-} \rightarrow FeO_3^{3-} + SO_4^{2-}$	-49.67	-49.04	-49.29	-49.25	-49.16
$FeO_3^{3-} + H_3O^+ \rightarrow HFeO_3^{2-} + H_2O$	-147.54	-147.77	-147.03	-147.13	-147.98
$HFeO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2FeO_3^- + H_2O$	-185.77	-185.80	-185.31	-185.35	-185.28
$H_2FeO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_3FeO_3 + H_2O$	-175.48	-175.04	-175.87	-175.81	-175.77
$H_3FeO_3 + H_3O^+ \rightarrow$ $Fe(H_2O)(OH)_2 + H_2O$	-132.19	-132.93	-132.57	-132.37	-132.97
$Fe(H_2O)(OH)_2 +$ $H_3O^+ \rightarrow Fe(H_2O)_2(OH) + H_2O$	-162.12	-162.97	-162.91	-162.61	-162.25
$Fe(H_2O)_2(OH) +$ $H_3O^+ \rightarrow Fe(H_2O)_3^{3+} + H_2O$	-150.41	-150.65	-150.77	-150.37	-150.16
$FeO_3^{3-} + H_2O \rightarrow HFeO_3^{2-} + OH^-$	-101.57	-101.07	-101.46	-101.46	-101.17
$HFeO_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2FeO_3^- + OH^-$	-160.88	-160.74	-160.50	-160.54	-160.66
$H_2FeO_3^- + H_2O \rightarrow H_3FeO_3 + OH^-$	-148.40	-148.99	-148.81	-148.87	-148.85
$H_3FeO_3 + H_2O \rightarrow$ $Fe(H_2O)(OH)_2 + OH^-$	-122.69	-122.11	-122.23	-122.26	-122.65
$Fe(H_2O)(OH)_2 + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_2(OH) +$ OH^-	-157.01	-157.06	-157.74	-157.71	-157.88
$Fe(H_2O)_2(OH) + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_3^{3+} +$ OH^-	-146.29	-146.69	-146.57	-146.59	-146.78
$Fe(H_2O)_3^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_4^{3+}$	-148.81	-148.08	-148.74	-148.15	-148.36
$Fe(H_2O)_4^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5^{3+}$	-132.34	-132.07	-132.24	-132.66	-132.68
$Fe(H_2O)_4^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_6^{3+}$	-112.22	-112.53	-112.39	-112.36	-112.05

從Table 2.7 來看， $FeO_3^{3-} + H_3O^+ \rightarrow HFeO_3^{2-} + H_2O$ 、 $HFeO_3^{2-} + H_3O^+ \rightarrow H_2FeO_3^- + H_2O$ 、 $H_2FeO_3^- + H_3O^+ \rightarrow H_3FeO_3 + H_2O$ 、 $H_3FeO_3 + H_3O^+ \rightarrow Fe(H_2O)(OH)_2^+ + H_2O$ 、 $Fe(H_2O)(OH)_2 + H_3O^+ \rightarrow Fe(H_2O)_2(OH)^{2+} + H_2O$ 、 $Fe(H_2O)_2(OH)^{2+} + H_3O^+ \rightarrow Fe(H_2O)_3^{3+} + H_2O$ 比 $FeO_3^{3-} + H_2O \rightarrow HFeO_3^{2-} + OH^-$ 、 $HFeO_3^{2-} + H_2O \rightarrow H_2FeO_3^- + OH^-$ 、 $H_2FeO_3^- + H_2O \rightarrow H_3FeO_3 + OH^-$ 、 $Fe(H_2O)(OH)_2 + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_2(OH) + OH^-$ 、 $Fe(H_2O)_2(OH) + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_3^{3+} + OH^-$ 來的容易進行反應，這樣代表 $FeO_3^{3-} \rightarrow Fe(H_2O)_3^{3+}$ 在酸性環境下是比較利於反應的進行，而 $Fe(H_2O)_3^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_4^{3+}$ 、 $Fe(H_2O)_4^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5^{3+}$ 、 $Fe(H_2O)_4^{3+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_6^{3+}$ 可以發現和 $Fe(H_2O)_3^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_4^{2+}$ 、 $Fe(H_2O)_4^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_5^{2+}$ 、 $Fe(H_2O)_4^{2+} + H_2O \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$ 相同，當配位到

鐵原子上面的水越多，反應能量差也越大。

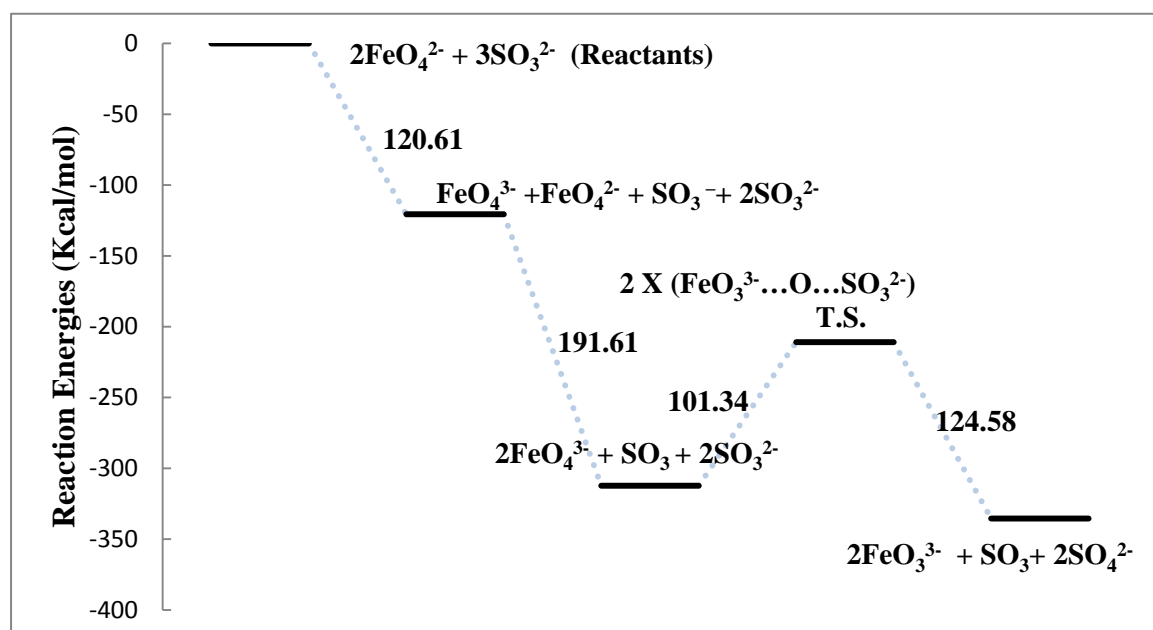
利用 Table 2.4 及 Table 2.6 內的分子數據，可以計算出 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III) (H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 總反應能量差 (Table 2.8)，因於表格的大小，所以以 S(II) 的代號是代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III) (H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

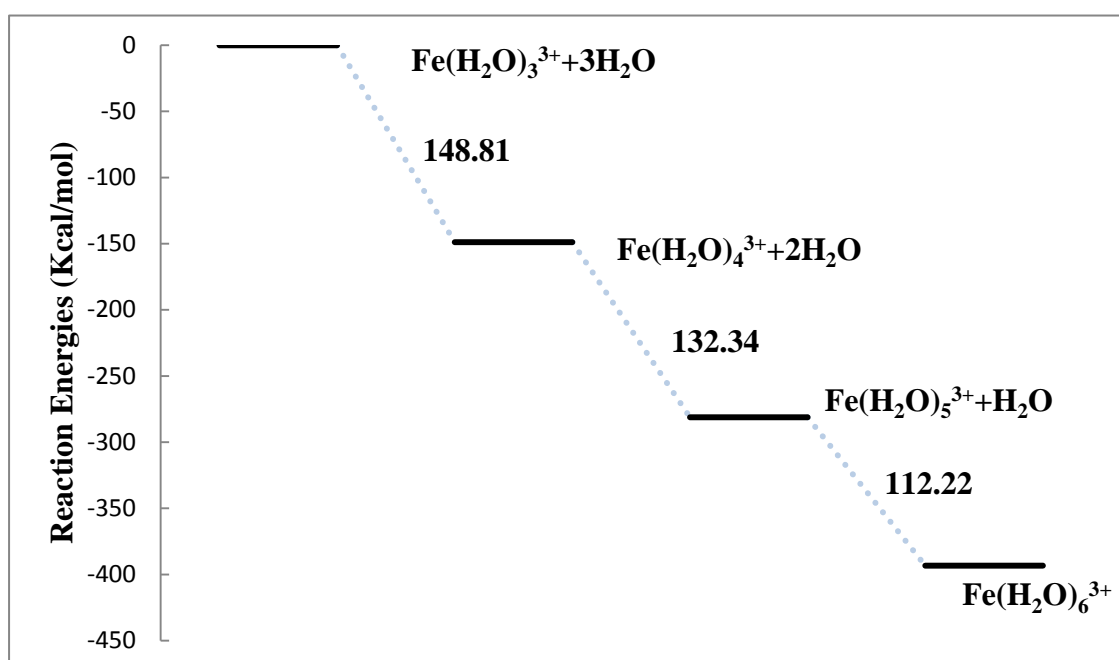
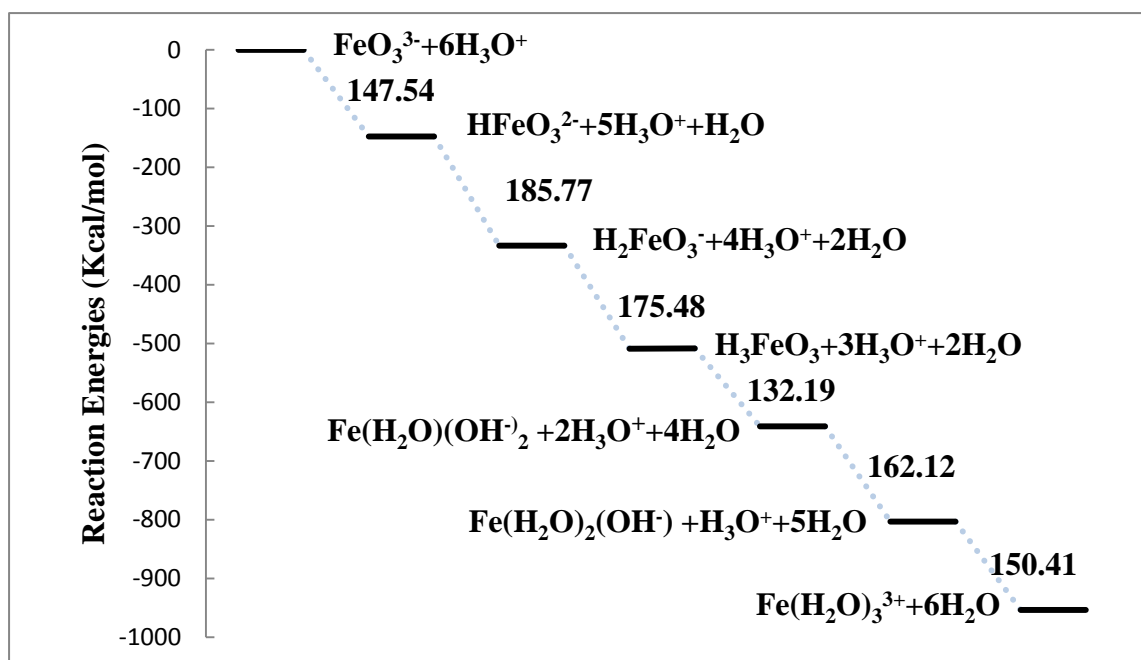
Table 2.8 Total reaction Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III) (H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(II)	-4482.32	-4482.68	-4482.07	-4482.51	-4482.93

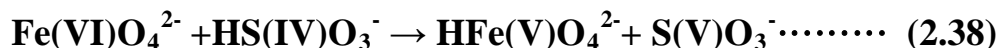
Fig 2.27 是利用 Table 2.7 內的數據所繪製出來的能量變化圖，因為 Table 2.7 內的五個熱力學數據其實都差不多的情況下，使用 E_0 的數據做代表。

Fig 2.27 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III) (H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (Unit : Kcal/mol)**





(III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述為：此步驟為一個氫原子轉移反應， FeO_4^{2-} 接受了 HSO_3^- 分子上面的氫原子，變成 HFeO_4^{2-} 。此時的Fe氧化態從 +5 \rightarrow +4，而 HSO_3^- 因失去了氫原子，變成 SO_3^- ，一個不太穩定的分子，正常來說硫原子在以+4或+6會比較穩定，所以 SO_3^- 很快就會與其他的分子做反應。根據gaussian 09的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -565.490 cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應， SO_3^{2-} 接受了 HFeO_4^{2-} 分子上面的氧原子，使 HFeO_4^{2-} 變成 HFeO_3^{2-} 。此時的Fe氧化態從 +5 \rightarrow +3，而 SO_3^{2-} 因得到了氫原子，變成 SO_4^{2-} ，此時的硫原子氧化態從 +4 \rightarrow +6。根據gaussian 09的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -333.570 cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述為：此步驟為一個電子轉移反應，詳細內容可以參閱 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的敘述。



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細內容可以參閱 (I) 氧原子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。根據gaussian 09的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -419.430 cm^{-1} 的位置。

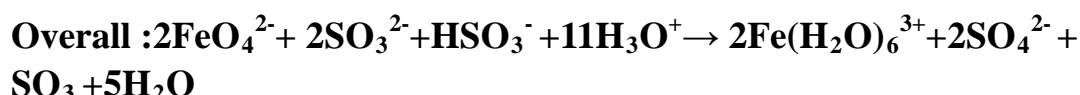


此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應， HFeO_3^{2-} 利用 5 mole H_3O^+ 生成 5 mole H_2O ，生成 $\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$ 之後再從 5 mole H_2O 取得 3 mole H_2O 配位成

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ，因為 5mole H_3O^+ 生成 5 mole H_2O 但 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 生成過程只抓取 3 mole H_2O ，因為產物還會有 2 mole H_2O 出現。



此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的敘述。



由於在 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應有提到 SO_3 會變成硫酸的敘述，相關的敘述可以參考 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的內容，所以本反應會再變成下列的總反應式子。

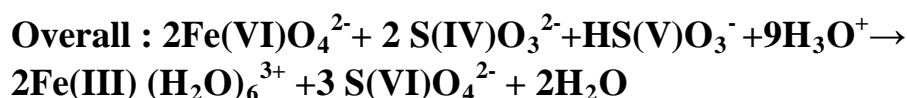


Table 2.9 是 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HFeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^-$ 、 $\text{HFeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HFeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3$ 、 $\text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{HFeO}_3^{2-} + 5\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{FeO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$

反應中的所有的分子利用 B3LYP/6-311++G** 計算的數據整理，Table 2.10 是 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + \text{HS(V)}\text{O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 及 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + \text{HS(V)}\text{O}_3^- + 13\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 11\text{OH}^- + 2\text{H}_3\text{O}^+$ 的反應能量差的數據整理。

由於本反應的分子及反應能量差大多在 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應、(I) 氧原子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應的分子能量表及反應能量差整理表已放置過，所以只放置本反應才有的分子數據及反應能量差。

Table 2.9 Molecular Energies For Reaction $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2 \text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + \text{HS(V)}\text{O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)} (\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3 \text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G** (Unit : a.u)

Species	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
HSO_3^-	-624.59033	-624.57038	-624.56565	-624.56470	-624.59805
HFeO_4^{2-}	-1565.23072	-1565.21103	-1565.20438	-1565.20343	-1565.24290

FeO ₄ ²⁻ ...H...SO ₃ ⁻	-2189.01964	-2188.99169	-2188.98112	-2188.98017	-2189.03411
T.S					
HFeO ₃ ²⁻ ...O...SO ₃ ²⁻	-2188.72722	-2188.69751	-2188.68596	-2188.68501	-2188.73984
T.S					

Table 2.10 Molecular Energies For Reaction 2Fe(VI)O₄²⁻ + 2 S(IV)O₃²⁻ + HS(V)O₃⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III) (H₂O)₆³⁺ + 3 S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ + HSO ₃ ⁻ → HFeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ⁻	-6.43	-6.05	-6.76	-6.74	-6.87
HFeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → HFeO ₃ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-30.76	-30.81	-30.23	-30.26	-30.34
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ⁻ → FeO ₄ ³⁻ + SO ₃	-197.61	-197.51	-197.48	-197.46	-197.33
FeO ₄ ³⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ³⁻ + SO ₄ ²⁻	-49.67	-49.04	-49.29	-49.25	-49.16

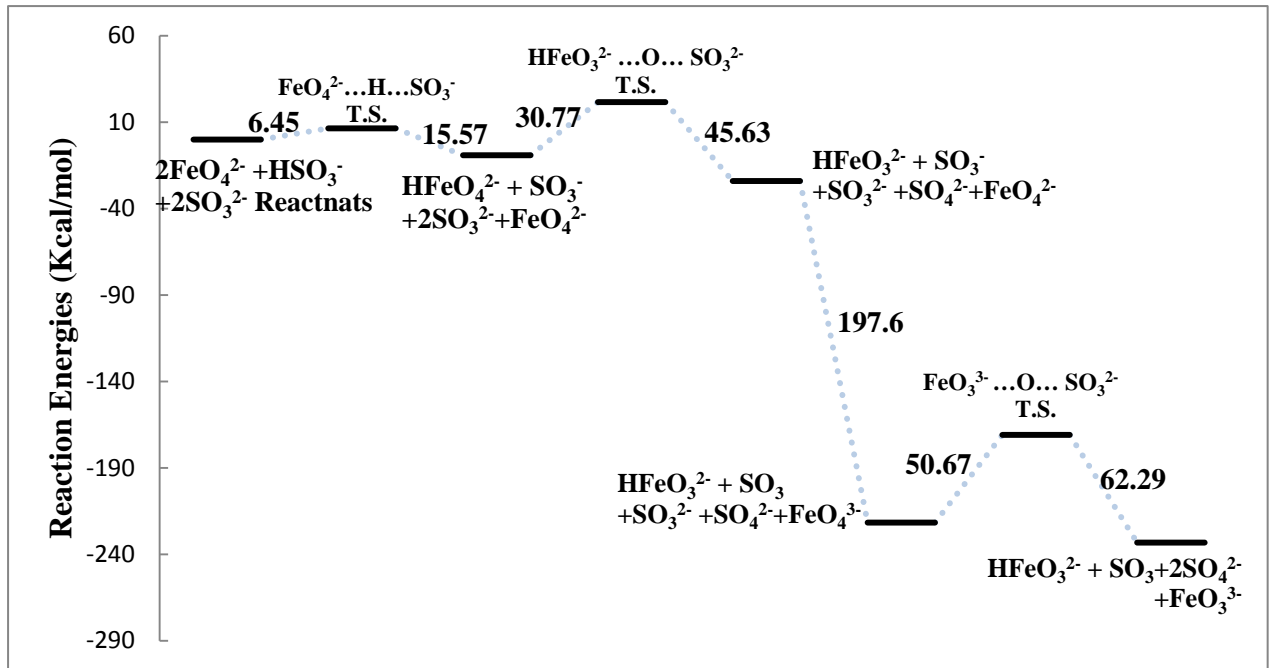
利用 Table 2.4 及 Table 2.6 及 Table 2.9 內的分子數據，可以計算出 2Fe(VI)O₄²⁻ + 2 S(IV)O₃²⁻ + HS(V)O₃⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III) (H₂O)₆³⁺ + 3 S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O 總反應能量差 (Table 2.11)，因於表格的大小，所以以 S(III) 的代號是代表 2Fe(VI)O₄²⁻ + 2 S(IV)O₃²⁻ + HS(V)O₃⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III) (H₂O)₆³⁺ + 3 S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O。

Table 2.11 Total Reaction Energies For 2Fe(VI)O₄²⁻ + 2S(IV)O₃²⁻ + HS(V)O₃⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III) (H₂O)₆³⁺ + 3 S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
S(III)	-3725.42	-3725.75	-3725.04	-3725.91	-3725.64

Fig 2.28 是利用 Table 2.10 內的數據所繪製出來的能量變化圖。

Fig 2.28 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE₀ at 0K For 2Fe(VI)O₄²⁻ + 2 S(IV)O₃²⁻ + HS(V)O₃⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III) (H₂O)₆³⁺ + 3 S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O (Unit : Kcal/mol)**



由於 $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + 5\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$ (2.42) 及 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$ (2.43) 的能量變化圖已在 Fig 2.27 放置過，所以 $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + 5\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$ (2.42) 及 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \dots \dots \dots$ (2.43) 的能量變化圖可參閱 Fig 2.27。

總結：

根據 S(I): $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 、
 S(II): $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 、
 S(III): $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的總反應能量差的數據，可以將三者的數據做一個表格來比較：

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(I)	-801.10	-801.60	-801.86	-801.35	-801.84
S(II)	-4482.32	-4482.68	-4482.07	-4482.51	-4482.93

S(III) -3725.42 -3725.75 -3725.04 -3725.91 -3725.64

根據上面S(I): $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 、
 S(II): $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 、
 S(III): $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 的總反應能量差的數據整理表格，可以發現S(II):
 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 的總
 反應能量差是三個形式的氧化還原反應中最低的，由於化學反應的進行，一般是總反應能量越低越好，所以高鐵酸根離子若要和亞硫酸根離子，進行氧化還原反應，最高的機會將會選擇 S(II): $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (電子轉移式氧化還原反應)作為主要的氧化還原反應途徑。

2-2-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子的氧化

還原反應機制探討

如同上一章節的內容，本章節所討論的是高鐵酸離子、亞硫酸根離子、氫亞硫酸根離子和鉻酸離子的氫原子轉移、氧原子轉移及電子轉移的探討。本章節所探討的氧化還原種類有：

- (I) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 氧原子轉移轉移式氧化還原反應
- (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

(I) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述為：此步驟為一個電子轉移反應，詳細敘述請參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的第一個反應內容的敘述。



此步驟的敘述為：此步驟為一個電子轉移反應，與上面的反應不同的是本反應的電子接受者為鉻酸離子，鉻酸離子接受了 S(V)O_3^- 上面的電子形成了 Cr(V)O_4^{3-} ，鉻原子的氧化數從原本的 +6 → +5，而 $\text{SO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3$ ，硫原子的氧化數從原本的 +5 → +6，氧化數上升。



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細敘述請參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移後氧原子轉移轉移式氧化還原反應的第一個反應內容的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應， Cr(V)O_4^{3-} 吸收能量打斷 $\text{Cr}\cdots\text{O}$ 的鍵結，使 Cr(V)O_4^{3-} 能夠將一個氧原子轉移至 Fe(IV)O_3^{2-} 身上，此時

Cr的氧化數從+5 → +3，而Fe的氧化數是從+4 → +6，Fe的氧化數上升。根據gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在-565.490 cm⁻¹的位置。



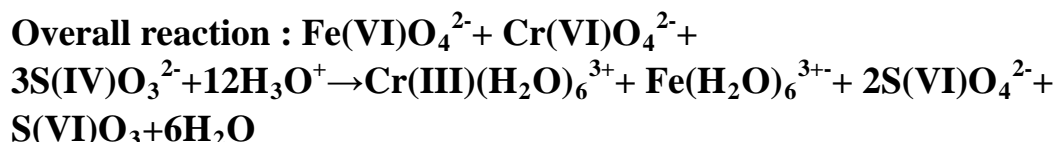
此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細敘述請參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的第四個反應內容的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應，其過程類似於 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \dots \dots (2.43)$ ，只是這裡的水合配位反應物是 Cr(III)O_3^{3-} ，所以其詳細的過程可以參考 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的第四個反應內容的敘述。



此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的第四個反應內容的敘述。



由於由於在 2-2-1 (II) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應有提到 SO_3 會變成硫酸的敘述，相關的敘述可以參考 2-2-1 (II) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應的內容，所以本式子可以改寫成 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.12 是 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 內的分子的能量數據，包含中間產物 由於本反應內有和 2-2-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子於氣態狀態下的氧化還原反應機制能量變化探討一樣分子，所以重複到的分子

就不再放入 Table 2.12 。

Table 2.12 Molecular Energies For Reaction $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : a.u)**

Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0 + \text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
CrO_4^{3-}	-1345.13923	-1345.13075	-1345.12541	-1345.12446	-1345.16135
CrO_4^{2-}	-1345.34129	-1345.33278	-1345.32744	-1345.32650	-1345.36312
CrO_3^{3-}	-1269.99039	-1269.98447	-1269.98027	-1269.97932	-1270.01358
HCrO_3^{2-}	-1270.84850	-1270.83073	-1270.82528	-1270.82433	-1270.86105
H_2CrO_3^-	-1271.56437	-1271.53716	-1271.53074	-1271.52980	-1271.56844
H_3CrO_3	-1272.10033	-1272.06143	-1272.05491	-1272.05397	-1272.09173
$\text{Cr(H}_2\text{O)(OH)}_2^+$	-1272.42317	-1272.37217	-1272.36474	-1272.36379	-1272.40446
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+}$	-1272.56240	-1272.49890	-1272.49141	-1272.49047	-1272.53087
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_3^{3+}$	-1272.31433	-1272.24082	-1272.23339	-1272.23244	-1272.27272
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_4^{3+}$	-1349.07198	-1348.97217	-1348.96170	-1348.96076	-1349.00815
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_5^{3+}$	-1425.63839	-1425.51154	-1425.49912	-1425.49818	-1425.54825
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	-1502.19399	-1502.03991	-1502.02564	-1502.02470	-1502.07762
$\text{CrO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{FeO}_3^{2-}$	-2834.19484	-2834.17542	-2834.16490	-2834.16396	-2834.21804

T.S

Table 2.13 是 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的分解步驟反應的能量差數據整理但由於 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^-$ 、 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{FeO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 皆與前面章節重複所以就不再重複放入三個反應的能量差值而是改放 $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-} + \text{SO}_3$ 、 $\text{CrO}_4^{3-} + \text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{FeO}_4^{2-}$ 及 $\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 分解步驟反應的能量差數據。

Table 2.13 Reaction Energies For $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-} + \text{SO}_3$ 、 $\text{CrO}_4^{3-} + \text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{FeO}_4^{2-}$ and $\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ detail reactions by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

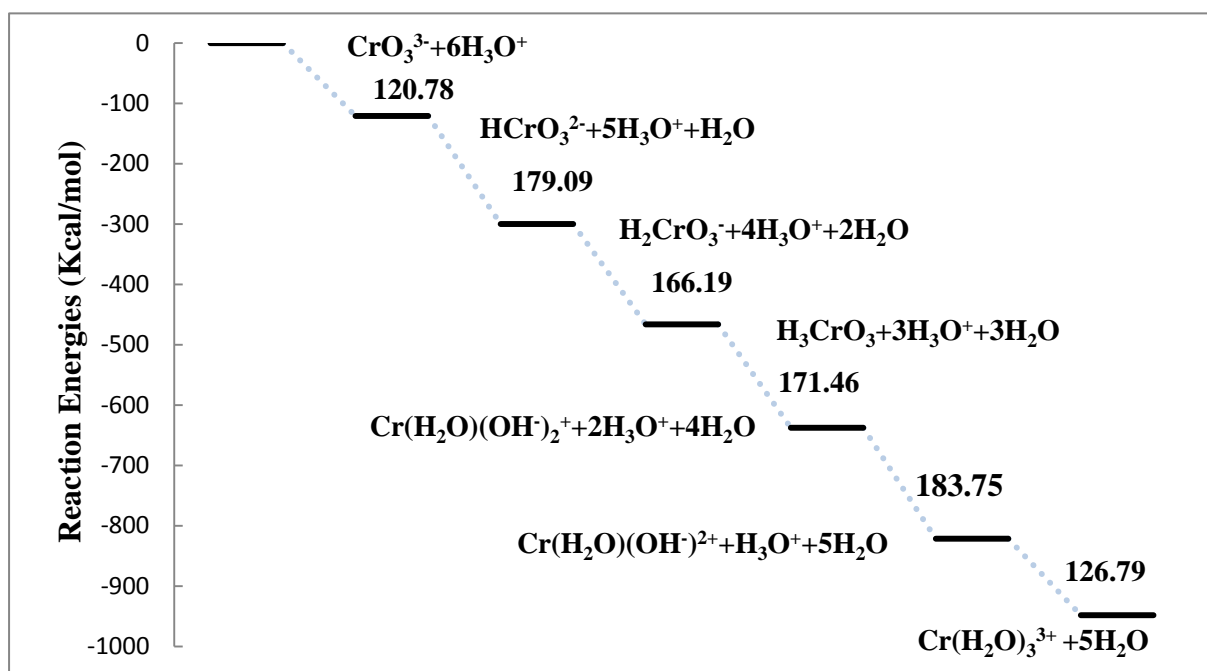
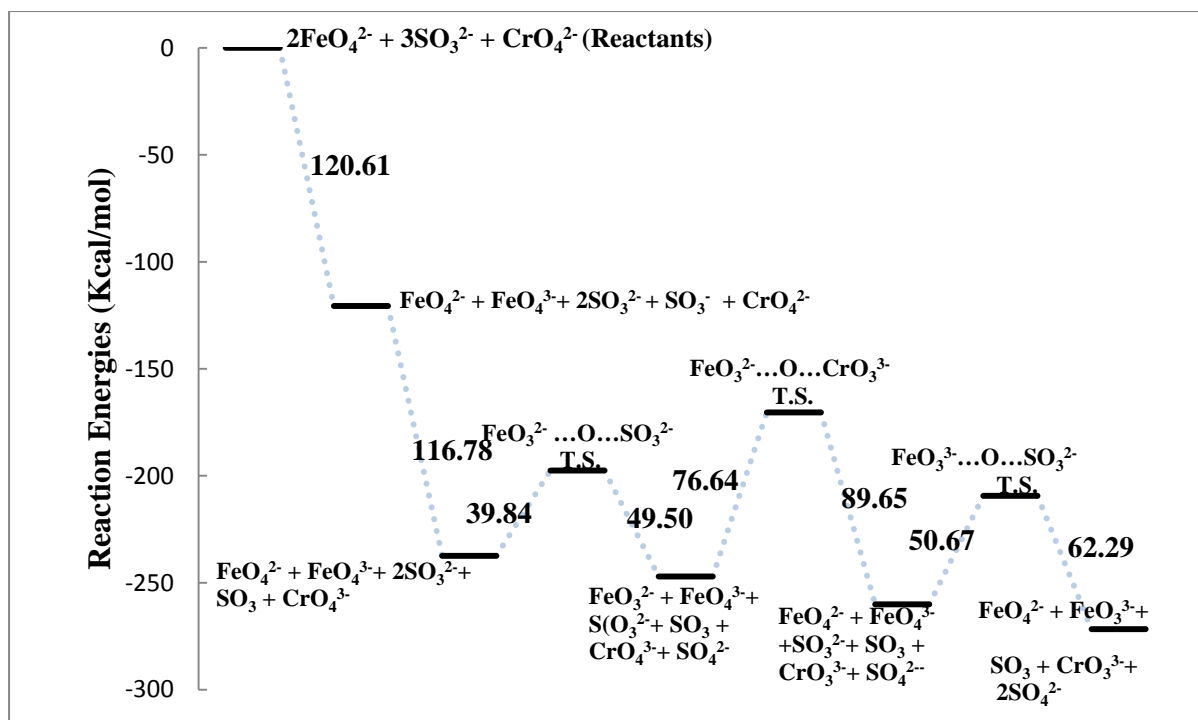
Reaction	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
----------	-------------------------	---------------------------	-------------------------	-------------------------	-------------------------

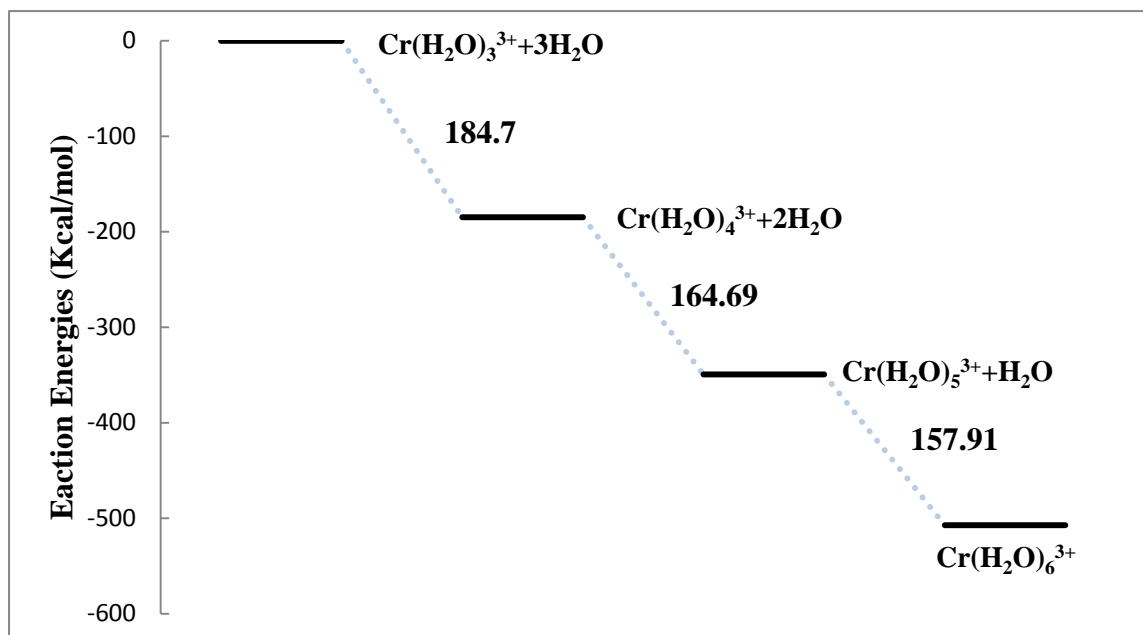
$\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-} + \text{SO}_3$	-116.78	-116.39	-116.28	-116.24	-116.35
$\text{CrO}_4^{3-} +$	-40.61	-40.85	-40.18	-40.21	-40.97
$\text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{FeO}_4^{2-}$					
$\text{CrO}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HCrO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-120.78	-120.01	-120.42	-120.45	-120.51
$\text{HCrO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{CrO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	-179.09	-179.32	-179.78	-179.73	-179.63
$\text{H}_2\text{CrO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-166.19	-166.02	-166.01	-166.11	-166.11
$\text{H}_3\text{CrO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	-171.46	-171.03	-171.51	-171.41	-171.98
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$					
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$	-183.75	-183.43	-183.41	-183.46	-183.92
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$					
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2\text{O}$	-126.79	-126.90	-126.81	-126.61	-126.24
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$	-184.70	-184.55	-184.42	-184.01	-184.04
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$	-164.69	-164.08	-164.63	-164.23	-164.46
$\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-157.91	-517.17	-157.79	-157.39	-157.73

從Table 2.13 來看 $\text{CrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_4^{3-} + \text{SO}_3$ 、 $\text{CrO}_4^{3-} + \text{FeO}_3^{2-} \rightarrow \text{CrO}_3^{3-} + \text{FeO}_4^{2-}$ 、 $\text{CrO}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 各分解步驟反應的能量差數據，沒什麼有太大的差異，唯有較大的差異是氧轉移反應的反應能量差比質子化、水合化反應來的高很多，原因可能是氧轉移反應涉及斷鍵的部分，所以反應能量差會比較高。根據 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ 、 $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 三個反應與 2-2-1 節的水合化反應 ($\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$ 、 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$) 類似，都是配位的水分子越多，反應能量差也越高。

Fig 2.29 是藉由Table 2.13 內的各反應差數據所繪製出來的 $\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + \text{Cr}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + 3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 能量變化圖。

Fig 2.29 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + \text{Cr}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + 3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{2+} + 3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
(Unit : Kcal/mol)





利用 Table 2.4 及 Table 2.6 及 Table 2.9 和 Table 2.12 內的分子數據，可以計算出 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 總反應能量差 (Table 2.14)，因於表格的大小，所以以 Cr(I) 的代號是代表 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.14 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Cr(I)	-4692.45	-4692.04	-4692.66	-4692.89	-4692.51

(II) 氧原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述為：此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細敘述請參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移後氧原子轉移轉移式氧化還原反應的第一個反應內容的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



(2.51)

此步驟的敘述為:此步驟為一個氧原子轉移反應， Cr(VI)O_4^{2-} 吸收能量打斷 $\text{Cr}\cdots\text{O}$ 的鍵結，使 Cr(VI)O_4^{2-} 能夠將一個氧原子轉移至 Fe(IV)O_3^{2-} 身上，此時Cr的氧化數從+6→+4，而Fe的氧化數是從+4→+6，Fe的氧化數上升。根據gaussian 09的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在-97.320 cm^{-1} 的位置。



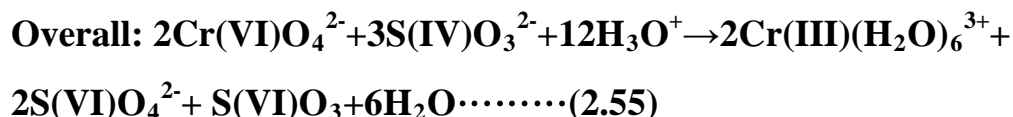
此步驟的敘述為:此步驟為一個電子轉移反應， S(IV)O_3^{2-} 將一個電子轉移至 Cr(IV)O_3^{2-} ， Cr(IV)O_3^{2-} 接受了這顆來自 S(IV)O_3^{2-} 的電子形成 Cr(III)O_3^{3-} ，此時Cr的氧化數從+4→+3，氧化數下降，而Fe的氧化數是從+4→+5。



此步驟的敘述為:此步驟為一個電子轉移反應， S(V)O_3^- 將一個電子轉移至 Cr(IV)O_3^{2-} ， Cr(IV)O_3^{2-} 接受了這顆來自 S(V)O_3^- 的電子形成 Cr(III)O_3^{3-} ，此時Cr的氧化數從+4→+3，氧化數下降，而Fe的氧化數是從+5→+6。



此步驟的敘述為:此步驟為水合配位反應，與 2-2-2 (I) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的第六式相同，所以就不做任何描述與解釋。



由於在 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應有提到 SO_3 會變成硫酸的敘述，相關的敘述可以參考 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應的章節內容，所以本式可轉換成
 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

本系列反應的分子大多已在前面的章節所出現的分子重複，所以就不放入任

何重複分子的能量數據，只放入前面沒有的分子數據 — Cr(IV)O_3^{2-} 的計算數據。

Table 2.15 Molecular Energies For CrO_3^{2-} of by B3LYP/6-311++G (Unit :a.u)**

species	$E_0(0\text{K})$	$E_0+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
CrO_3^{2-}	-1270.22714	-1270.21883	-1270.21441	-1270.21346	-1270.24789

Table 2.16 是組成 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-}+3\text{S(IV)O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+3\text{S(VI)O}_4^{2-}+3\text{H}_2\text{O}$ 所有的反應的反應差數據整理，但由於 $\text{Cr(III)O}_3^{3+}+6\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+3\text{H}_2\text{O}\cdots\cdots(2.58)$ 的數據已在 2-2-2 (I) 電子轉移式氧化還原反應放置，相關數據可以參考 Table 2.13，且 $\text{FeO}_4^{2-}+\text{SO}_3^{2-}\rightarrow \text{FeO}_3^{2-}+\text{SO}_4^{2-}$ 也與前面章節重複，所以只放入 $\text{CrO}_4^{2-}+\text{FeO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{2-}+\text{FeO}_4^{2-}$ 、 $\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3^-$ 、 $\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3$ 的數據。

Table 2.16 Reaction energies For $\text{CrO}_4^{2-}+\text{FeO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{2-}+\text{FeO}_4^{2-}$ 、 $\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3^-$ and $\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{CrO}_4^{2-}+\text{FeO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{2-}+\text{FeO}_4^{2-}$	-60.38	-60.13	-60.37	-60.33	-60.39
$\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^{2-}\rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3^-$	-151.98	-151.34	-151.12	-151.16	-151.98
$\text{CrO}_3^{2-}+\text{SO}_3^- \rightarrow \text{CrO}_3^{3+}+\text{SO}_3$	-136.55	-136.67	-136.42	-136.44	-136.77

最後可以利用 Table 2.16 數據完成 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-}+3\text{S(IV)O}_3^{2-}\rightarrow 2\text{Cr(III)O}_3^{3+}+2\text{S(VI)O}_4^{2-}+\text{S(VI)O}_3$ 的能量變化圖，由於 $\text{Cr(III)O}_3^{3+}+6\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+3\text{H}_2\text{O}$ 已在 2-2-2 (I) 電子轉移式氧化還原反應放置過所以這裡就不再放入 $\text{Cr(III)O}_3^{3+}+6\text{H}_3\text{O}^+\rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}+3\text{H}_2\text{O}$ 的能量變化圖。

Fig 2.30 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For**
 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Cr(III)O}_3^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3$ (Unit :Kcal/mol)

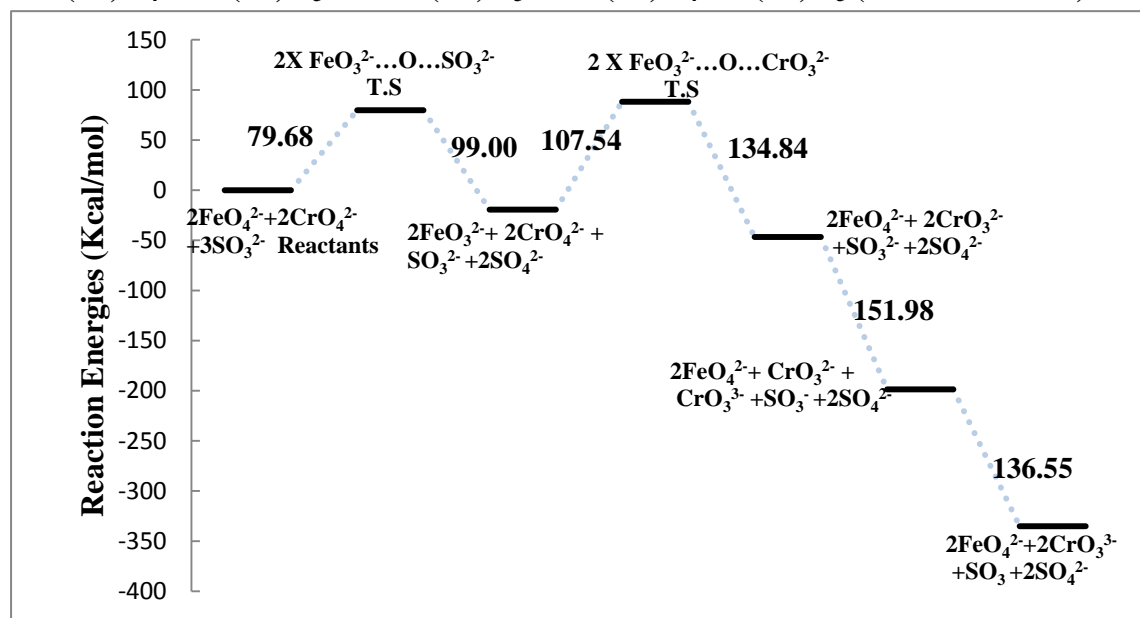


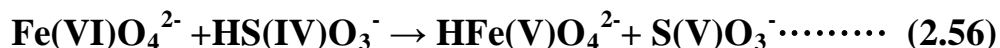
Table 2.17 為 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 總反應能量差的數據，由於表格大小所以使用Cr(II)代表 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.17 Total Reaction Energies of

$2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
 (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Cr(II)	-1006.78	-1006.01	-1006.10	-1006.26	-1006.13

(III) 氫原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述:此步驟為一個氫原子轉移反應,詳細敘述過程可參閱 2-1-1 (III) 氫原子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應的內容。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述:此步驟為一個氫原子轉移反應, Cr(VI)O_4^{2-} 因接收了 HFe(V)O_4^{2-} 上面的氫原子而使氧化數下降,從 +6 \rightarrow +5 而 HFe(V)O_4^{2-} 因失去了氫原子而使氧化數上升,從 +5 \rightarrow +6。根據 gaussian 09 的頻率計算結果,此反應的過渡態結構的負頻率位在 $-1768.640 \text{ cm}^{-1}$ 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應, HCr(V)O_4^{2-} 因吸收了能量打斷鉻原子與氧原子間的化學鍵結,轉移了一個氧原子到 S(IV)O_3^{2-} 而使氧化數下降,從 +5 \rightarrow +3 而 S(IV)O_3^{2-} 因得到了氧原子而使氧化數上升,從 +4 \rightarrow +6。根據 gaussian 09 的頻率計算結果,此反應的過渡態結構的負頻率位在 -473.120 cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應,詳細敘述過程可參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應的內容。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



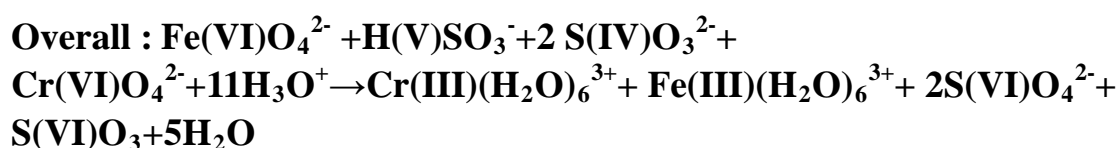
此步驟的敘述:此步驟為一個電子轉移反應,詳細敘述過程可參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移式氧化還原反應的內容。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應，其過程類似於
 $\text{Cr(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ ，只是這裡的水合配位
 反應物是 HCr(III)O_3^{2-} ，所以其詳細的過程可以參考
 $\text{Cr(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的內容。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移式氧化還原反應的第四個反應內容的敘述。



由於 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{H(V)SO}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} +$
 $\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 11\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} +$
 $\text{S(VI)O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$ 中的 S(VI)O_3 會變成硫酸，詳細敘述請參考 2-2-1 (II) 電子轉移式
 氧化還原反應的內容，所以本式子可以改寫成 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{H(V)SO}_3^- + 2$
 $\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-}$
 $+ 2\text{H}_2\text{O}$ 。

由於本系列反應的分子大多已在前面的章節所出現的分子重複，所以就不放入任何重複分子的能量數據，直接就放入本反應的能量差數據 (Table 2.18) 但由於 $\text{HCr(III)O}_3^{3-} + 5\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{H}_2\text{O} \cdots \cdots (2.65)$ 的數據已在 2-2-2 (I) 電子轉移式氧化還原反應放置，相關數據可以參考 Table 2.13，所以只放入 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 的數據。

Table 2.18 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
HFeO_4^{2-}	-74.59	-74.25	-74.31	-74.35	-74.42
$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_4^{2-} + \text{FeO}_4^{2-}$					
$\text{HCrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$	-45.36	-45.03	-45.23	-45.27	-45.24

最後可以利用 Table 2.18 數據完成 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{H(V)SO}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} +$

Cr(VI)O₄²⁻→HCr(III)O₃²⁻+2S(VI)O₄²⁻+S(VI)O₃的能量變化圖(Table 2.31) ,由於HCr(III)O₃³⁻+5H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+2H₂O已在 2-2-2 (I) 電子轉移式氧化還原反應放置過所以這裡就不再放入HCr(III)O₃³⁻+5H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+2H₂O的能量變化圖。

Fig 2.31 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE_0 at 0K for Fe(VI)O₄²⁻+H(V)SO₃⁻+2 S(IV)O₃²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻→HCr(III)O₃²⁻+ 2S(VI)O₄²⁻+S(VI)O₃ (Unit :Kcal/mol)

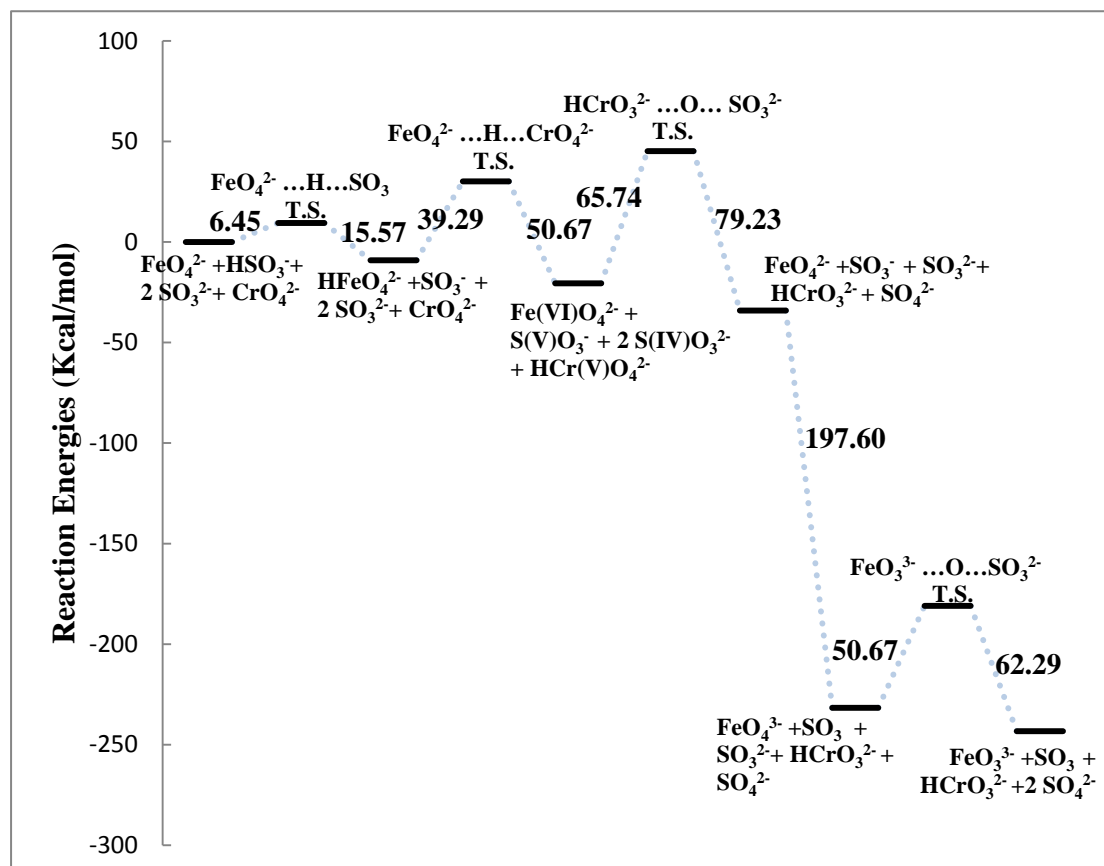


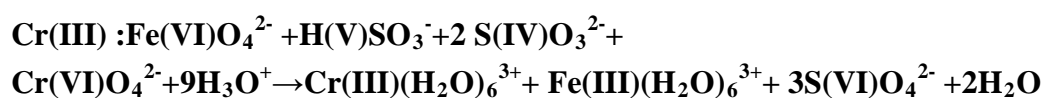
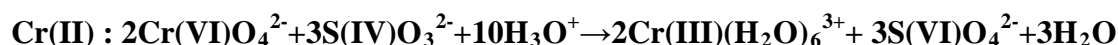
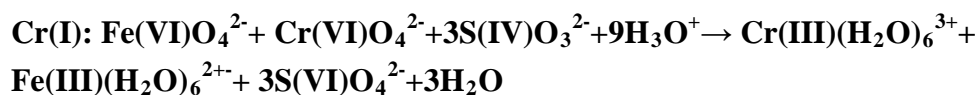
Table 2.19 為Fe(VI)O₄²⁻+H(V)SO₃⁻+2 S(IV)O₃²⁻+Cr(VI)O₄²⁻+11H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 2S(VI)O₄²⁻+S(VI)O₃+5H₂O總反應能量差的數據，由於表格大小所以使用Cr(III)代表Fe(VI)O₄²⁻+H(V)SO₃⁻+2 S(IV)O₃²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+9H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+2H₂O。

Table 2.19 Total Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+H(V)SO₃⁻+2 S(IV)O₃²⁻+Cr(VI)O₄²⁻+9H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+2H₂O (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	ΔE_0 +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
-------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

Cr(III) -1529.52 -1529.73 -1529.86 -1529.91 -1529.60

總結： 針對三種鉻酸根離子與高鐵酸根離子進行氧化還原反應的過程，我們
可以將之整理成下列表格：



Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
Cr(I)	-4692.45	-4692.04	-4692.66	-4692.89	-4692.51
Cr(II)	-1006.78	-1006.01	-1006.10	-1006.26	-1006.13
Cr(III)	-1529.52	-1529.73	-1529.86	-1529.91	-1529.60

(Unit :Kcal/mol)

根據上列表格顯示，鉻酸根離子與高鐵酸根離子的氧化還原反應最高的機會選擇 Cr(I) 電子轉移式氧化還原反應，而 Cr(II) 氧原子式氧化還原反應是三種氧化還原途徑中反應能量最高的，而不是鉻酸離子與鐵酸離子的氧化還原反應最理想的進行方式，通常一個化學反應的進行都是反應能量越低越好。

2-2-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子的氧化還原反應機制探討

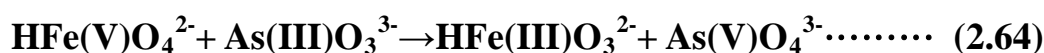
本小節針對高鐵酸根離子和亞砷酸根離子的氧化還原反應做一系列的探討，分成以下兩個為可能發生的反應機制過程做討論：

- (I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

(I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述:此步驟為一個氫原子轉移反應,詳細敘述請參考 2-2-1 (III) 氫原子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應, HFe(V)O_4^{2-} 吸收能量打斷鐵氧原子間的化學鍵,使一個氧原子轉移到 As(III)O_3^{3-} 上面去,讓 As(III)O_3^{3-} 變成 As(V)O_4^{3-} , 氧化態 $+3 \rightarrow +5$, 這樣代表砷原子被氧化,而 HFe(V)O_4^{2-} 因為失去一個氧原子變成 HFe(III)O_3^{2-} , 氧化態 $+5 \rightarrow +3$, 這樣代表鐵被還原。根據 gaussian 09 的頻率計算結果,此反應的過渡態結構的負頻率位在 -111.280cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為一個電子轉移反應,詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



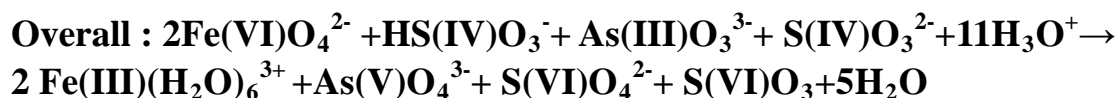
此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



此步驟的敘述為:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



由於S(VI)O₃會變成S(VI)O₄²⁻，詳細過程已於前面章節敘述過所以這裡就不再重複敘述，所以 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + As(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ + 11H₃O⁺ → 2 Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + As(V)O₄³⁻ + S(VI)O₄²⁻ + S(VI)O₃ + 5H₂O 可以改寫成 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + As(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ + 9H₃O⁺ → 2 Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + As(V)O₄³⁻ + 2S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O，本反應中的分子大多與前面章節重複，唯有As(III)O₃³⁻、As(III)O₄³⁻是前面章節所沒有的，所以Table 2.20 為As(III)O₃³⁻、As(III)O₄³⁻的計算能量數據。

Table 2.20 Molecular Energies For AsO₃³⁻、AsO₄³⁻ by B3LYP/6-311++G** (Unit : a.u)

Species	E _o (0K)	E _o +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
AsO ₃ ³⁻	-2461.24417	-2461.23777	-2461.23321	-2461.23227	-2461.26496
AsO ₄ ³⁻	-2536.51741	-2536.50778	-2536.50243	-2536.50149	-2536.53474
HFeO ₃ ²⁻ ...O...AsO ₃ ³⁻	-4026.11457	-4026.08630	-4026.07434	-4026.07339	-4026.12861

T.S.

Table 2.21 是 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + As(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ + 9H₃O⁺ → 2

Fe(III)(H₂O)₆³⁺+As(V)O₄³⁻+ 2S(VI)O₄²⁻+2H₂O各反應的反應能量差數據整理，由於HFe(III)O₃²⁻+5H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+2H₂O、Fe(III)O₃³⁻+6H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O與 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的內容重複，所以就只放入 2Fe(VI)O₄²⁻+HS(IV)O₃⁻+As(III)O₃³⁻+S(IV)O₃²⁻→HFe(III)O₃²⁻+Fe(III)O₃³⁻+As(V)O₄³⁻+S(VI)O₃+S(VI)O₄²⁻的反應能量差。

Table 2.21 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻+As(III)O₃³⁻→HFe(III)O₃²⁻+As(V)O₄³⁻ by B3LYP/6-311++G** (unit :Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
HFeO ₄ ²⁻ +AsO ₃ ³⁻ →HFeO ₃ ²⁻ +AsO ₄ ³⁻	-27.42	-27.82	-27.98	-27.95	-27.45

藉由Table2.21 的反應能量差數據，可以畫出 2Fe(VI)O₄²⁻+HS(IV)O₃⁻+As(III)O₃³⁻+S(IV)O₃²⁻→HFe(III)O₃²⁻+Fe(III)O₃³⁻+As(V)O₄³⁻+S(VI)O₃+S(VI)O₄²⁻的能量變化圖，至於HFe(III)O₃²⁻+5H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+2H₂O、Fe(III)O₃³⁻+6H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O 兩者的能量變化圖與前面章節重複，所以此節就不放入HFe(III)O₃²⁻+5H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+2H₂O、Fe(III)O₃³⁻+6H₃O⁺→Fe(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O的能量變化圖，其能量圖可參考 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原的內容。

Fig 2.32 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE₀ at 0K For 2Fe(VI)O₄²⁻+HS(IV)O₃⁻+As(III)O₃³⁻+S(IV)O₃²⁻→HFe(III)O₃²⁻+Fe(III)O₃³⁻+As(V)O₄³⁻+S(VI)O₃+S(VI)O₄²⁻ (Unit : Kcal/mol)

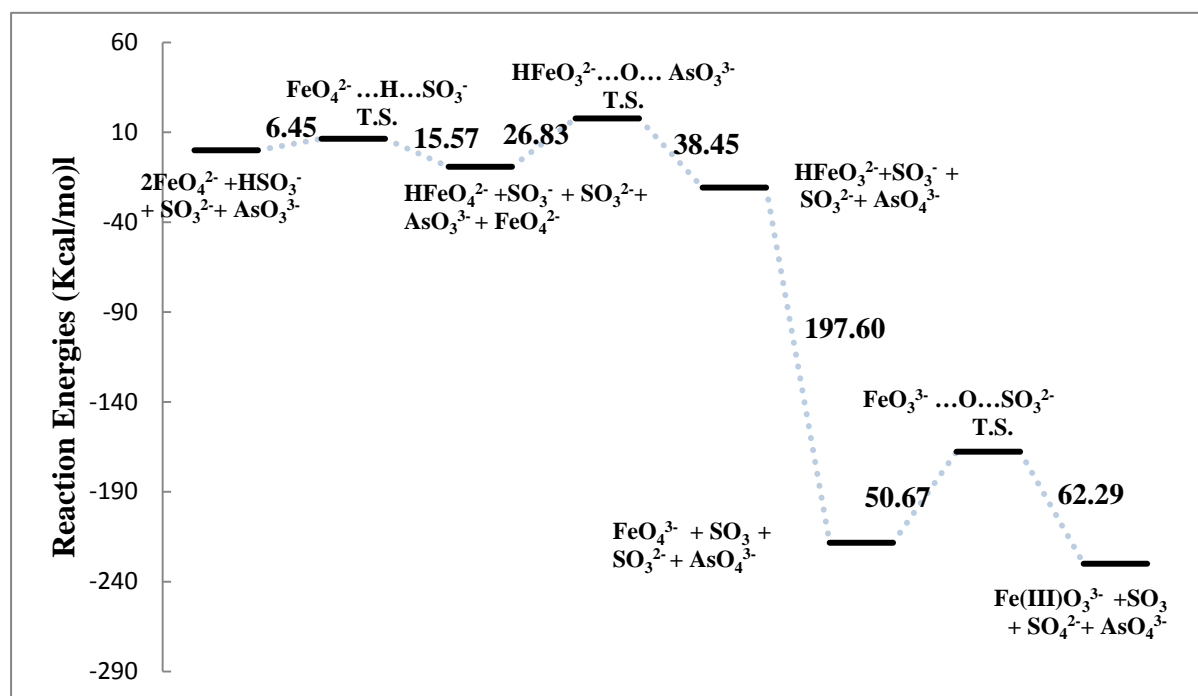


Table 2.22 是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{As(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{As(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 總反應能量差的數據表格，由於表格的大小，這裡用As(I) 來代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{As(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{As(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.22 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{As(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{As(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

(Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
As(I)	-3498.53	-3498.61	-3498.63	-3498.91	-3498.47

(II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

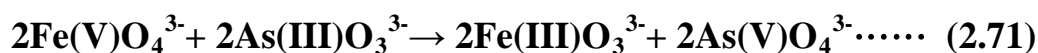
除了(I)氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應，亞砷酸離子的氧化還原反應也有可能進行電子轉移然後氧原子式氧化還原反應轉移的反應，其反應機制為：



此步驟的敘述：此步驟為一個電子轉移反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移式氧化還原反應的敘述。



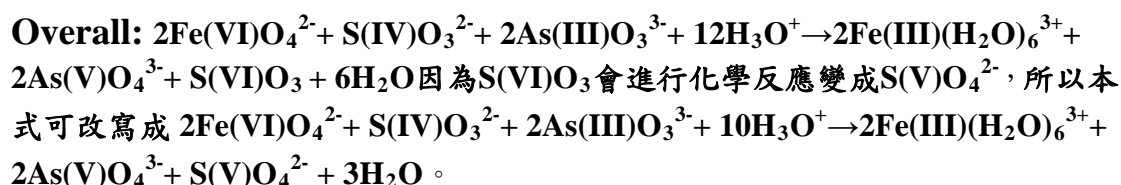
此步驟的敘述：此步驟為一個電子轉移反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移式氧化還原反應的敘述。



此步驟的敘述：此步驟為一個氧原子轉移反應， Fe(V)O_4^{3-} 將一個氧原子轉移至 As(III)O_3^{3-} ， Fe(V)O_4^{3-} 變成 Fe(III)O_3^{3-} ，氧化數從原本的+5 \rightarrow +3，代表鐵原子被氧化，而 As(III)O_3^{3-} 因接收了一個氧原子變成 As(V)O_4^{3-} ，氧化數從原本的+3 \rightarrow +5，代表砷原子被還原。根據 gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -248.510cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述為：此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



由於本系列反應電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的參與分子與前面重複，除了過渡態 $\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{AsO}_3^{3-}$ 的能量數據，所以就直接將本系列反應電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的反應能量差數據放入，但不放入 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^-$ 、 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3$ 的能量差因為兩個反應的數據已與前面章節重複。

Table 2.23 Molecular Energies For $\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{AsO}_3^{3-}$ (Unit : a.u.)

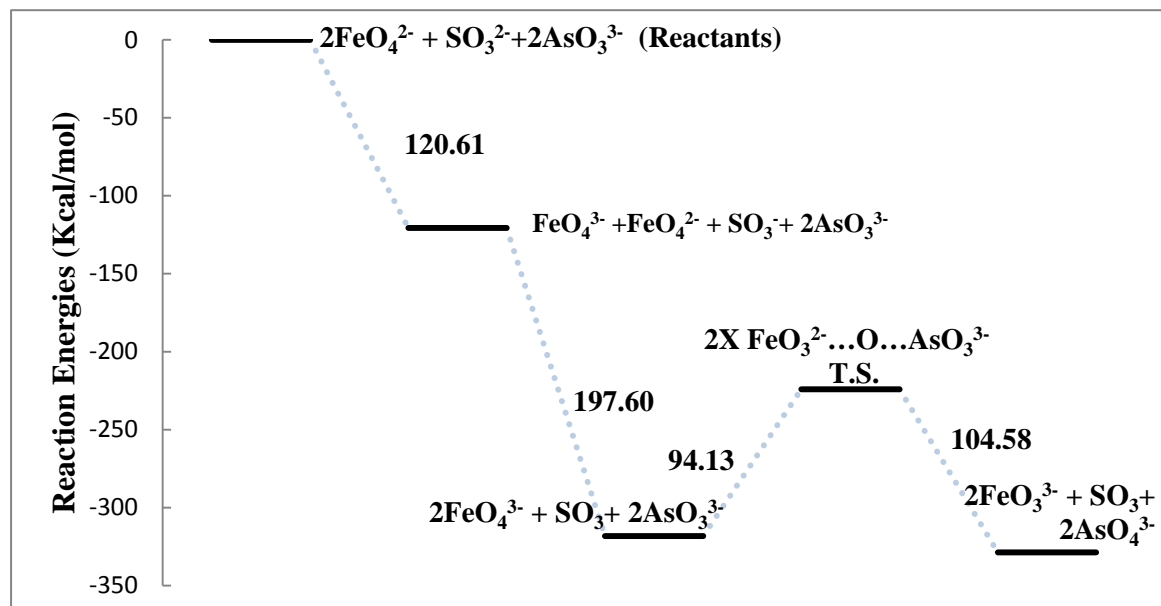
Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
$\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots$	-4025.00869	-4025.99094	-4025.97990	-4025.97896	-4025.03430
AsO_3^{3-}					

Table 2.24 Reaction Energies For $\text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$ (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_4^{3-} + \text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{AsO}_4^{3-}$	-47.33	-47.05	-47.05	-47.09	-47.27

$2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ 的反應能量差數據不放入 Table 2.24 原因是此部的反應能量差數據已跟前面的章節重複，所以除了反應能量差數據不放入 Table 2.24 外， $2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ 能量變化圖也亦及不放入。

Fig 2.33 B3LYP/6-311++G Reaction Energies ΔE_0 at 0K For**
 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow 2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$
 (Unit : Kcal/mol)

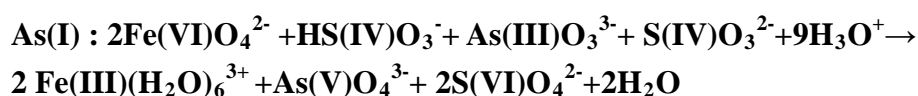


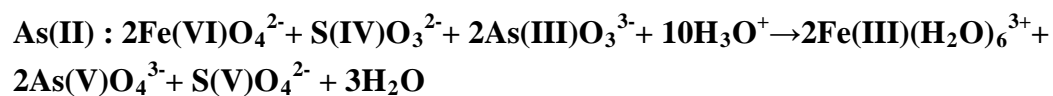
最後 Table 2.25 是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 總反應能量差的數據表格，由於表格的大小，這裡用 As(II) 來代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.25 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
As(II)	-3585.02	-3585.96	-3585.83	-3585.11	-3585.70

總結： 針對兩種亞砷酸離子與高鐵酸離子所進行氧化還原反應的過程，分別是：





我們可以將之整理成下列表格：

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
As(I)	-3498.53	-3498.61	-3498.63	-3498.91	-3498.47
As(II)	-3585.02	-3585.96	-3585.83	-3585.11	-3585.70

根據表格中的總反應能量差的數據顯示出，當亞砷酸根離子與高鐵酸根離子進行氧化還原反應時，較高機率會選擇 As(II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應作為主要的氧化還原反應的主要路徑。

2-2-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子的氧化還原反應機制探討

本章節討論的是亞磷酸根離子和高鐵酸根離子的氧化還原機制中，其機制種類和先前的章節內容差不多，但此節的目的是探討同一族或同一週期的元素對於反應能量的影響為何。

以下為亞磷酸根離子和高鐵酸離子的氧化還原機制可能進行的種類：

- (I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 氧原子轉移式氧化還原反應
- (III) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應

(I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述：此步驟為一個氫原子轉移反應，詳細敘述請參考 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述：此步驟為一個氧原子轉移反應， HFe(V)O_4^{2-} 吸收能量打斷鐵氧原子間的化學鍵，使一個氧原子轉移到 P(III)O_3^{3-} ，讓 P(III)O_3^{3-} 變成 P(V)O_4^{3-} ，氧化態 $+3 \rightarrow +5$ ，這樣代表磷被氧化，而 HFe(V)O_4^{2-} 因為失去一個氧原子變成 HFe(III)O_3^{2-} ，氧化態 $+5 \rightarrow +3$ ，這樣代表鐵被還原。根據 gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -108.870cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為一個電子轉移反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移式氧化還原反應的敘述。



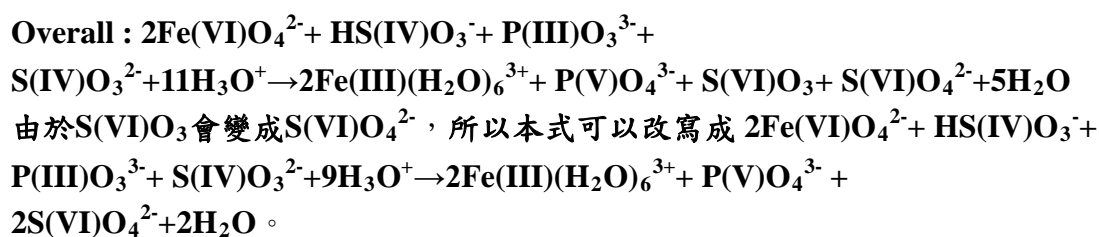
此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



此步驟的敘述為:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



本反應的參與分子大多與前面章節重複，所以只列P(III)O₃³⁻、P(V)O₄³⁻的分子及過渡態分子HFeO₃²⁻...O...PO₃³⁻的能量數據。

Table 2.26 Molecular Energies of PO₃³⁻、PO₄³⁻ (Unit : a.u.)

Species	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
PO ₃ ³⁻	-566.77944	-566.77052	-566.76652	-566.76557	-566.79636
PO ₄ ³⁻	-642.08737	-642.07484	-642.07031	-642.06937	-642.10040

HFeO₃²⁻...O...PO₃³⁻ -2131.68721 -2131.65596 -2131.64465 -2131.64371 -2131.69768

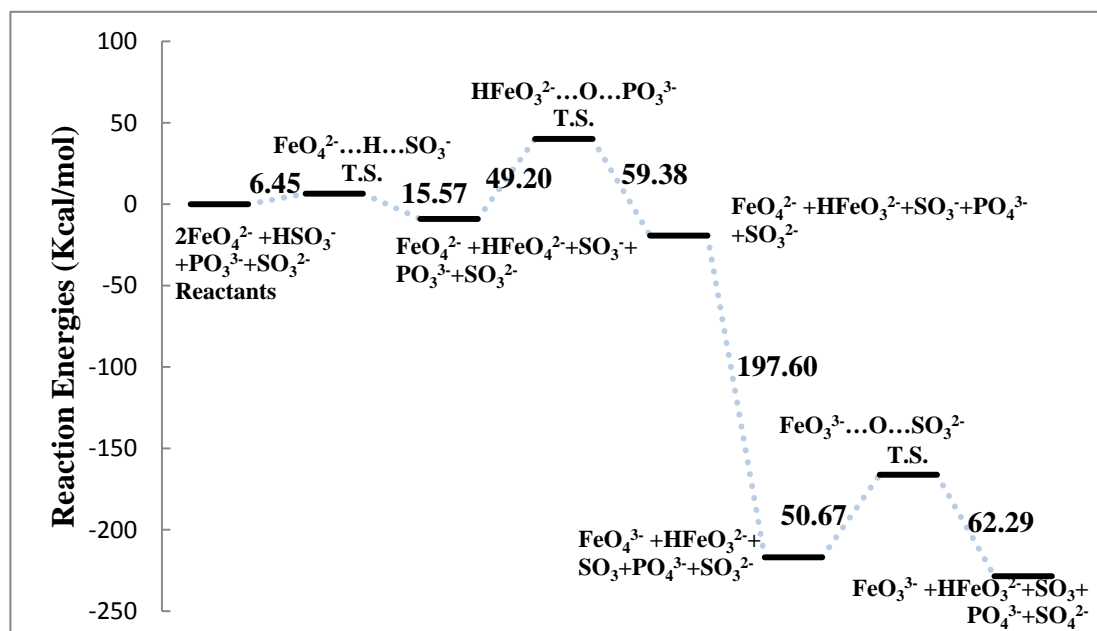
T.S.

Table 2.27 式本系列 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + P(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + P(V)O₄³⁻ + 2S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O 組成反應的反應能量差數據，由於 HFe(III)O₃²⁻ + 5H₃O⁺ → Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + 2H₂O、Fe(III)O₃³⁻ + 6H₃O⁺ → Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + 3H₂O、Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ → HFe(V)O₄²⁻ + S(V)O₃⁻、Fe(VI)O₄²⁻ + S(V)O₃⁻ → Fe(V)O₄³⁻ + S(VI)O₃、Fe(V)O₄³⁻ + S(IV)O₃²⁻ → Fe(III)O₃³⁻ + S(VI)O₄²⁻ 的反應能量差數據與前面章節重複，所以就不再重複放置，只放入 HFe(V)O₄²⁻ + P(III)O₃³⁻ → HFe(III)O₃²⁻ + P(V)O₄³⁻ 的反應能量差數據。

Table 2.27 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻ + P(III)O₃³⁻ → HFe(III)O₃²⁻ + P(V)O₄³⁻ (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
HFeO ₄ ²⁻ + PO ₃ ³⁻ → HFeO ₃ ²⁻ + PO ₄ ³⁻	-49.71	-49.46	-49.85	-49.88	-49.61

Fig 2.34 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE₀ at 0K For 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + P(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ → HFe(III)O₃²⁻ + P(V)O₄³⁻ + Fe(III)O₃³⁻ + S(VI)O₄²⁻ + S(VI)O₃ (Unit : Kcal/mol)



最後 Table 2.28 是 2Fe(VI)O₄²⁻ + HS(IV)O₃⁻ + P(III)O₃³⁻ + S(IV)O₃²⁻ + 9H₃O⁺ → 2Fe(III)(H₂O)₆³⁺ + P(V)O₄³⁻ + 2S(VI)O₄²⁻ + 2H₂O

總反應能量差的數據表格，由於表格的大小，這裡用P(I) 來代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{P(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

Table 2.28 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + \text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{P(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$

(Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(I)	-1900.43	-1900.37	-1900.36	-1900.41	-1900.29

(II) 氧原子轉移式氧化還原反應



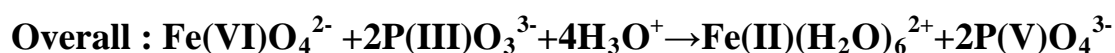
此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應， Fe(VI)O_4^{2-} 吸收能量打斷鐵氧原子間的化學鍵，使一個氧原子轉移到 P(III)O_3^{3-} ，讓 P(III)O_3^{3-} 變成 P(V)O_4^{3-} ，氧化態+3 \rightarrow +5，這樣代表磷被氧化，而 Fe(VI)O_4^{2-} 因為失去一個氧原子變成 Fe(IV)O_3^{2-} ，氧化態+6 \rightarrow +4，這樣代表鐵被還原。根據gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -106.230cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應， Fe(IV)O_3^{2-} 吸收能量打斷鐵氧原子間的化學鍵，使一個氧原子轉移到 P(III)O_3^{3-} ，讓 P(III)O_3^{3-} 變成 P(V)O_4^{3-} ，氧化態+3 \rightarrow +5，這樣代表磷被氧化，而 Fe(IV)O_3^{2-} 因為失去一個氧原子變成 Fe(II)O_2^{2-} ，氧化態+4 \rightarrow +2，這樣代表鐵被還原。根據gaussian 09 的頻率計算結果，此反應的過渡態結構的負頻率位在 -128.470cm^{-1} 的位置。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應，詳細內容可以參閱 2-2-1 (I) 氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。



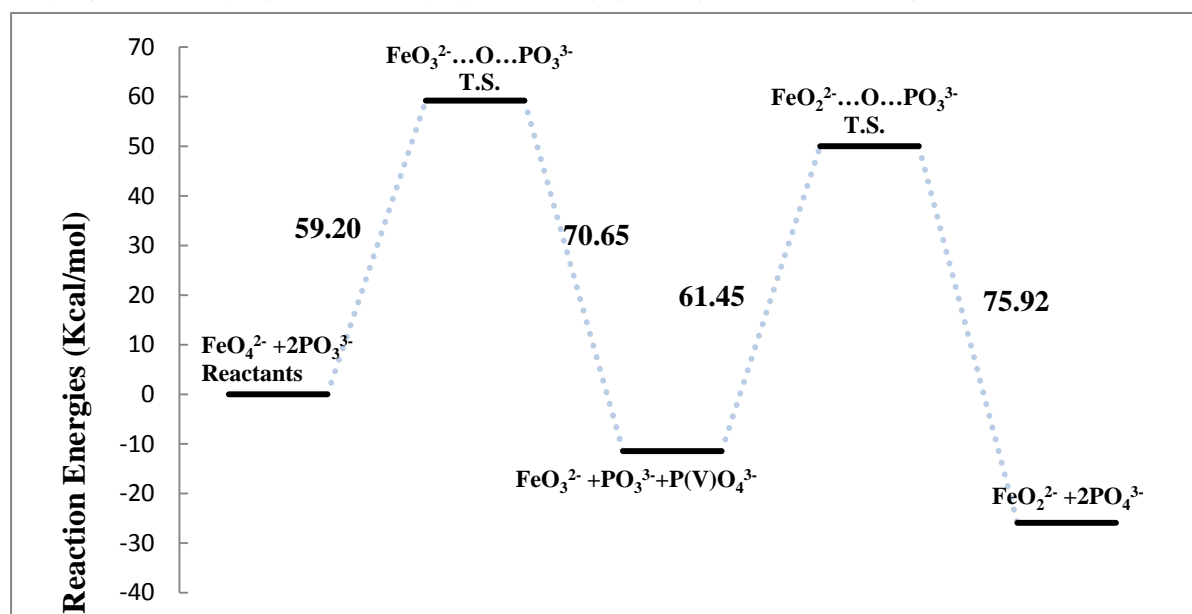
由於參與本反應的分子大多與前面重複，所以就直接放入本反應的能量差數據

，因為 $\text{Fe(II)O}_2^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} \dots \dots \dots$ (2.81) 與前面重複所以就不放入 $\text{Fe(II)O}_2^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} \dots \dots \dots$ (2.81)的反應能量數據及能量變化圖，而是只放入 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_2^{2-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ 的反應能量數據及能量變化圖。

Table 2.29 Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_2^{2-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ by B3LYP/6-311++G** (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{PO}_3^{3-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$	-59.20	-59.31	-59.33	-59.36	-59.08
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{PO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$	-23.91	-23.60	-23.27	-23.29	-23.40

Fig 2.35 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE_0 at 0K For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_2^{2-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ (Unit :Kcal/mol)



最後Table 2.30 是 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ 總反應能量差的數據表格，由於表格的大小，這裡用 P(II) 來代表 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ 。

Table 2.30 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(II)	-3787.90	-3787.87	-3787.86	-3787.83	-3787.94

(III) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應



此步驟的敘述:此步驟為一個氧原子轉移反應,詳細內容可以參閱 2-2-4 (II) 氧原子轉移式氧化還原反應的敘述。因為本反應在前面章節有出現過所以就不在這裡放入此反應的過渡態結構的頻率。



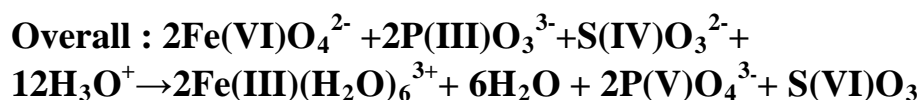
此步驟的敘述:此步驟為一個電子轉移反應,Fe(IV)O₃²⁻從S(IV)O₃²⁻身上得到一顆電子而變成Fe(III)O₃³⁻,此時Fe的氧化數從+4 → +3,Fe被還原而S(IV)O₃²⁻因失去了一顆電子而變成S(V)O₃⁻,此時硫原子的氧化數從+4 → +5,硫原子被氧化。



此步驟的敘述:此步驟為一個電子轉移反應,Fe(IV)O₃²⁻從S(V)O₃⁻身上得到一顆電子而變成Fe(III)O₃³⁻,此時Fe的氧化數從+4 → +3,Fe被還原而S(V)O₃⁻因失去了一顆電子而變成S(VI)O₃,此時硫原子的氧化數從+5 → +6,硫原子被氧化。



此步驟的敘述:此步驟為水合配位反應,詳細內容可以參閱 2-2-1 (II) 電子轉移式氧化還原反應的敘述。



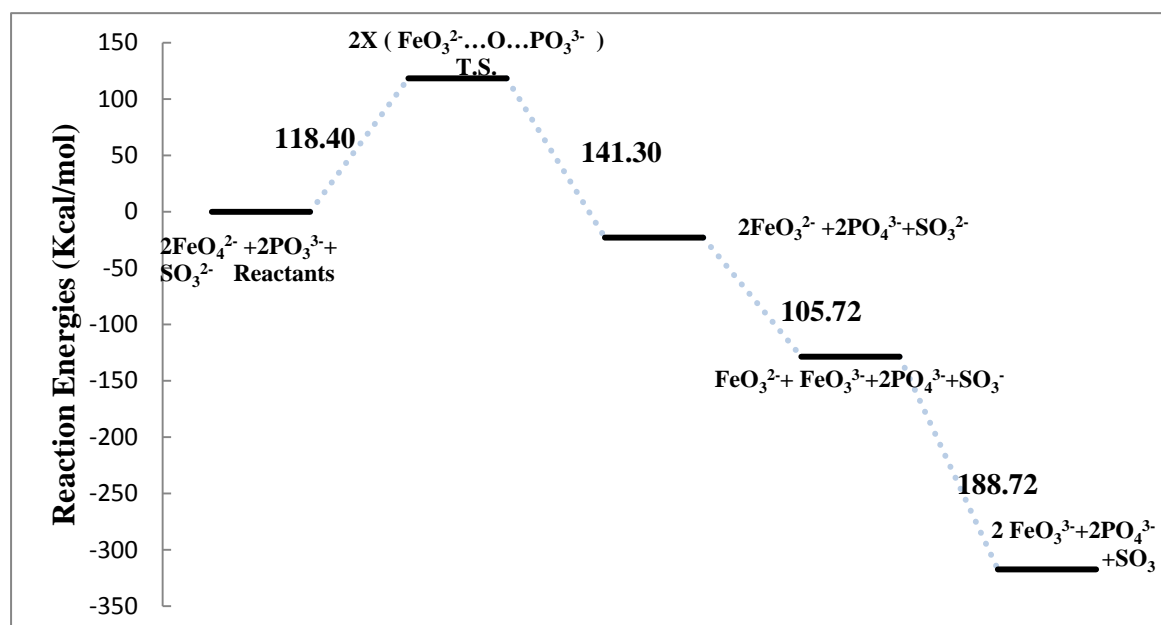
由於S(VI)O₃會變成較穩定的S(VI)O₄²⁻，所以本反應是可以改寫成
 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 。

由於參與本反應的分子大多與前面重複，所以就直接放入本反應的能量差數據，因為 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ …… (2.85)
 與前面重複所以就不放入 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ …… (2.85)的反應能量數據及能量變化圖，且 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$ 也與前面章節重複所以只放入 $\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_3^-$ 、 $\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_3$ 的反應能量數據。

Table 2.31 Reaction Energies For $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ 、
 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ by B3LYP/6-311++G**
 (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_3^-$	-105.72	-105.97	-105.80	-105.87	-105.55
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_3$	-188.72	-188.23	-188.19	-188.10	-188.63

Fig 2.36 B3LYP/6-311++G** Reaction Energies ΔE_0 at 0K For
 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$
 (Unit : Kcal/mol)



最後Table 2.32 是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 總反應能量差的數據表格，

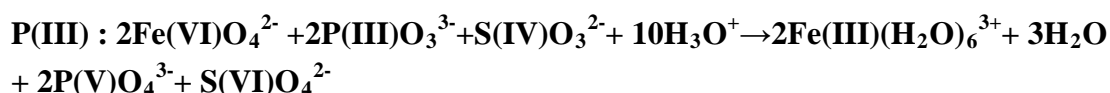
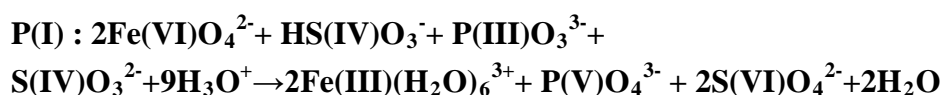
由於表格的大小，這裡用P(III) 來代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 。

Table 2.32 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$

(Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(III)	-3794.39	-3794.33	-3794.31	-3794.30	-3794.51

總結:針對三種亞磷酸根離子與高鐵酸根離子進行氧化還原反應的過程，分別是：



我們可以將之整理成下列表格：

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(I)	-1900.43	-1900.37	-1900.36	-1900.41	-1900.29
P(II)	-3787.90	-3787.87	-3787.86	-3787.83	-3787.94
P(III)	-3794.39	-3794.33	-3794.31	-3794.30	-3794.51

根據表格中的總反應能量差的數據顯示出，當亞磷酸根離子與高鐵酸根離子進行氧化還原反應時，較高機率會選擇 P(III)氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應作為主要的氧化還原反應的主要路徑。

第三章 高鐵酸根離子與亞硫酸根離子、亞砷酸根離子、鉻酸根離子、磷酸根離子模擬在水溶液環境中的氧化還原反應之能量值之探討

本章節內容與第二章探討的內容類似，只是此章的計算情況為在水溶液中進行，目的是和第二章的反應比較相同反應的能量值在不同相的差異為何。這章節，計算方法統一為 B3LYP/6-311++G** 進行計算工作與第二章相同，與第二章不同的是本章多了 PCM model 進行計算，本章分節如下：

3-1-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

3-1-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

3-1-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

3-1-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

3-1-5 亞砷酸離子與高鐵酸離子及臭氧分子氧化還原反應機轉機制討論

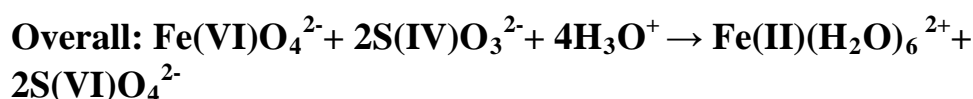
3-1-1 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子在水溶液環境中的
氧化還原反應機制探討

本節也和第二章相同，分為以下三種氧化還原模式作探討：

- (I) 氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 電子轉移式氧化還原反應
- (III) 氫原子轉移式氧化還原反應

(I) 氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-1(I) 氧原子轉移式氧化還原反應。



由於上述的反應在第二章有相同的敘述，可以參考 2-2-1 (I) 氧原子轉移式氧化還原反應的內容，所以這裡就不再重複敘述，就直接放入本反應在水溶液狀態下的分子能量及反應能量差數據。

Table 3.1 Molecular Energies For $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model
(Unit : a.u)

Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0+\text{ZPE}$	$U^\circ(298\text{K})$	$H^\circ(298\text{K})$	$G^\circ(298\text{K})$
H_2O	-76.46647	-76.44528	-76.44244	-76.44150	-76.46293
H_3O^+	-76.85522	-76.82033	-76.81745	-76.81650	-76.83842
SO_4^{2-}	-699.46830	-699.45385	-699.44968	-699.44873	-699.47908
SO_3^{2-}	-624.19983	-624.19073	-624.18696	-624.18602	-624.21737
FeO_3^{2-}	-1489.72788	-1489.72034	-1489.715966	-1489.71502	-1489.74920
FeO_4^{2-}	-1564.93079	-1564.92026	-1564.91499	-1564.91405	-1564.94791
FeO_2^{2-}	-1414.43703	-1414.43334	-1414.42957	-1414.42863	-1414.45984
FeO(OH)	-1414.91100	-1414.89747	-1414.89361	-1414.89267	-1414.92374
Fe(OH)_2	-1415.38876	-1415.36412	-1415.35902	-1415.35808	-1415.39232
$\text{Fe(H}_2\text{O)(OH)}^+$	-1416.03921	-1416.00554	-1415.99893	-1415.99798	-1416.03665
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_2^{2+}$	-1416.27160	-1416.22108	-1416.21579	-1416.21485	-1416.249425
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{2+}$	-1492.77444	-1492.69766	-1492.68929	-1492.68835	-1492.72952
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_4^{2+}$	-1569.27218	-1569.16846	-1569.15816	-1569.15722	-1569.20204
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_5^{2+}$	-1645.76834	-1645.63965	-1645.62653	-1645.62558	-1645.67623
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{2+}$	-1722.26176	-1722.10675	-1722.09133	-1722.09039	-1722.14546
$\text{FeO}_3^{2-} \dots \text{O} \dots \text{SO}_3^{2-}$	-2188.07155	-2188.05069	-2188.04057	-2188.03963	-2188.09149

T.S

FeO₂²⁻...O...SO₃²⁻ -2112.87036 -2112.85242 -2112.84331 -2112.84236 -2112.89113

T.S

Table 3.2 是 Fe(II)O₂²⁻+4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺ in water 詳細反應的能量差數據，可以比較出 Fe(II)O₂²⁻+4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺ 在水的環境下的反應難易度：根據 Table 3.12 內的反應能量差的觀察，Fe(H₂O)₂²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₃²⁺、Fe(H₂O)₃²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₄²⁺、Fe(H₂O)₄²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₅²⁺、Fe(H₂O)₅²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₆²⁺ 的反應能量差數值會因為水分子的數量增加而增加，這個現象與氣態下進行 Fe(H₂O)₂²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₃²⁺、Fe(H₂O)₃²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₄²⁺、Fe(H₂O)₄²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₅²⁺、Fe(H₂O)₅²⁺ + H₂O → Fe(H₂O)₆²⁺ 的時候有一樣的情形，所以可以推論出水分子配位反應會因為水分子的數量增加而使反應能量差數值增加，無論是在氣態環境還是水溶液環境下。

Table 3.2. Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+ 2S(IV)O₃²⁻+ 4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺+ 2S(VI)O₄²⁻ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model (Unit :Kcal/mol)

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ +SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-39.14	-39.65	-39.96	-39.98	-39.53
FeO ₃ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₂ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-14.04	-14.97	-14.85	-14.89	-14.34
FeO ₂ + H ₃ O ⁺ → FeO(OH)+ H ₂ O	-166.85	-166.89	-166.87	-166.73	-166.47
FeO(OH)+ H ₃ O ⁺ → Fe(OH) ₂ + H ₂ O	-185.88	-185.48	-185.72	-185.73	-185.41
Fe(OH) ₂ + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O)(OH) ⁺ + H ₂ O	-167.21	-167.14	-167.23	-167.23	-167.69
Fe(H ₂ O)(OH) + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O) ₂ ²⁺ + H ₂ O	-199.11	-199.09	-199.23	-199.28	-199.10
Fe(H ₂ O) ₂ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₃ ²⁺	-168.81	-168.63	-168.52	-168.12	-168.85
Fe(H ₂ O) ₃ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₄ ²⁺	-160.71	-160.69	-160.56	-160.19	-160.83
Fe(H ₂ O) ₄ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₅ ²⁺	-121.63	-121.25	-121.30	-121.89	-121.10
Fe(H ₂ O) ₅ ²⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₆ ²⁺	-119.90	-119.69	-119.07	-119.66	-119.99

最後是 Fe(VI)O₄²⁻+ 2S(IV)O₃²⁻+ 4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺+ 2S(VI)O₄²⁻ in water 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用 S(I) water 代表 Fe(VI)O₄²⁻+ 2S(IV)O₃²⁻+ 4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺+ 2S(VI)O₄²⁻ in water。

Table 3.3 Total Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+ 2S(IV)O₃²⁻+ 4H₃O⁺ → Fe(II)(H₂O)₆²⁺+ 2S(VI)O₄²⁻ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
S(I) water	-2801.52	-2801.71	-2801.07	-2801.44	-2801.48

由於本章的目的為比較同樣的反應在水溶液及氣態環境下的能量差的差異如何，所以這裡就將S(I) water $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 、S(I) $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ 每個反應拿來做比較。

Table 3.4 Activation Energies For Reaction $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	E_o (0K)	E_o +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
Gaseous	39.84	39.77	39.91	39.92	39.81
Aqueous	39.15	39.66	39.63	39.91	39.53

Table 3.5 Activation Energies For Reaction $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(II)O}_2^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	E_o (0K)	E_o +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
Gaseous	37.24	37.22	37.68	37.65	37.80
Aqueous	34.04	34.98	34.85	34.80	34.35

從Table 3.4 ~ Table 3.5 來看，模擬在水溶液情況下的反應 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 及 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(II)O}_2^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 所需要的活化能(Activation Energies)比在氣態下的情況所需的活化能來的低，表示此反應若有溶劑的協助，將可協助其反應降低活化能，以利進行反應。

Table 3.6 ~ Table 3.13 的表格是 $\text{Fe(II)O}_2 + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ 的分解步驟反應於水溶液及氣態環境下的能量差的比較。

Table 3.6 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)O}_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)O(OH)}^- + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	ΔE_o +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
Gaseous	-166.42	-166.85	-166.63	-166.68	-166.25
Aqueous	-166.85	-166.89	-166.87	-166.73	-166.47

Table 3.7 Reaction Energies For Reaction $\text{Fe(II)O(OH)}^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(OH)}_2 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	ΔE_o +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
Gaseous	-185.68	-185.39	-185.72	-185.70	-185.02
Aqueous	-185.88	-185.48	-185.72	-185.73	-185.41

Table 3.8 Reaction Energies For Reaction Fe(II)(OH)₂+ H₃O⁺**→Fe(II)(H₂O)(OH)⁺+ H₂O in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-143.25	-143.39	-143.01	-143.03	-143.73
Aqueous	-167.21	-167.14	-167.23	-167.23	-167.69

Table 3.9 Reaction Energies For Reaction Fe(II)(H₂O)(OH)⁺+ H₃O⁺**→Fe(II)(H₂O)₂²⁺+ H₂O in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-160.00	-160.20	-160.22	-160.26	-160.93
Aqueous	-199.11	-199.09	-199.23	-199.28	-199.10

Table 3.10 Reaction Energies For Reaction Fe(II)(H₂O)₂²⁺+ H₂O**→Fe(II)(H₂O)₃²⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-167.93	-167.96	-167.24	-167.84	-167.57
Aqueous	-168.81	-168.63	-168.52	-168.12	-168.85

Table 3.11 Reaction Energies For Reaction Fe(II) (H₂O)₃²⁺+ H₂O →Fe(II)**(H₂O)₄²⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-158.32	-158.91	-158.77	-158.36	-158.28
Aqueous	-160.71	-160.69	-160.56	-160.19	-160.83

Table 3.12 Reaction Energies For Reaction Fe(II) (H₂O)₄²⁺+ H₂O →Fe(II)**(H₂O)₅²⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-109.07	-109.57	-109.54	-109.13	-109.80
Aqueous	-121.63	-121.25	-121.30	-121.89	-121.10

Table 3.13 Reaction Energies For Reaction Fe(II) (H₂O)₅²⁺+ H₂O →Fe(II)**(H₂O)₆²⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
-------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Gaseous	-100.30	-100.21	-100.18	-100.77	-100.62
Aqueous	-119.90	-119.69	-119.07	-119.66	-119.99

從Table 3.6 ~ Table 3.13 的觀察，可以發現在水溶液下進行的 $\text{Fe(II)O}_2^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+}$ 的分解步驟反應會比在氣態環境下進行反應的能量差來的低，所以證明了氧化還原反應在水溶液環境會比較容易進行。

(II) 電子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-1(II) 電子轉移式氧化還原反應。

Overall: $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(OH)}_6^{3+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-} + \text{S(VI)O}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$ 由於 S(VI)O_3 會經由化學反應變成較穩定的 S(VI)O_4^{2-} ，所以本式可改寫成 $2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 。

由於上述的反應在第二章有相同的敘述，可以參考 2-2-1 (II) 電子轉移後電子轉移式氧化還原反應的內容，所以這裡就不再重複敘述，就直接放入本反應在水溶液狀態下的分子能量及反應能量差數據。

Table 3.14 Molecular Energies For $2\text{FeO}_4^{2-} + 3\text{SO}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model (Unit : a.u)

Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0 + \text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
SO_3	-623.86372	-623.85222	-623.84859	-623.84764	-623.87767
SO_3^-	-623.99996	-623.98986	-623.98618	-623.98524	-624.01708
SO_3^{2-}	-624.19983	-624.19073	-624.18696	-624.18602	-624.21737
SO_4^{2-}	-699.46830	-699.45385	-699.44968	-699.44873	-699.47908
FeO_4^{2-}	-1564.93079	-1564.92026	-1564.91499	-1564.91405	-1564.94791
FeO_3^{3-}	-1489.81226	-1489.80632	-1489.80142	-1489.80048	-1489.83625
FeO_4^{3-}	-1565.03459	-1565.02594	-1565.02006	-1565.01912	-1565.05703
HFeO_3^{2-}	-1490.34652	-1490.33020	-1490.32445	-1490.32351	-1490.36083
H_2FeO_3^-	-1490.82332	-1490.79606	-1490.78953	-1490.78859	-1490.82814
H_3FeO_3	-1491.29610	-1491.25621	-1491.24992	-1491.24898	-1491.28653
$\text{Fe(H}_2\text{O)(OH)}_2^+$	-1491.72815	-1491.67670	-1491.67025	-1491.66931	-1491.70704
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+}$	-1492.13682	-1492.07283	-1492.06513	-1492.06418	-1492.10430
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$	-1492.48912	-1492.41091	-1492.40363	-1492.40268	-1492.44199
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_4^{3+}$	-1568.24569	-1568.14513	-1568.13524	-1568.13429	-1568.17932
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_5^{3+}$	-1645.50563	-1645.37324	-1645.36210	-1645.36115	-1645.40786

$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-1721.01153	-1721.85610	-1721.84294	-1721.84199	-1721.89290
$\text{FeO}_3^{3-}\cdots\text{O}\cdots\text{SO}_3^{2-}$	-2189.18536	-2189.16712	-2189.15643	-2189.15549	-2189.20630

T.S.

Table 3.15 Reaction Energies For $2\text{FeO}_4^{2-}+3\text{SO}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{SO}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3$	-128.25	-128.63	-128.97	-128.93	-128.45
-					
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{-} \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3$	-197.77	-197.52	-197.51	-197.62	-197.45
$\text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	-49.95	-49.29	-49.65	-49.67	-49.68
$\text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	-49.95	-49.29	-49.65	-49.67	-49.68
$\text{FeO}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HFeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	-193.30	-193.38	-193.88	-193.85	-193.55
$\text{HFeO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{FeO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$	-185.81	-185.98	-185.52	-185.57	-185.61
$\text{H}_2\text{FeO}_3^{-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{FeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	-183.73	-183.40	-183.58	-183.55	-183.01
$\text{H}_3\text{FeO}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	-133.17	-133.50	-133.44	-133.45	-133.24
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_2 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}$	-168.81	-168.63	-168.52	-168.12	-168.85
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH}) + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2$	-152.87	-152.20	-152.90	-152.67	-152.72
O					
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+}$	-149.47	-149.20	-149.05	-149.46	-149.32
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+}$	-132.90	-132.23	-132.30	-132.82	-132.79
$\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	-124.73	-124.57	-124.09	-124.68	-124.87

最後是 $2\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ in water 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用S(II) water 代表 $2\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ in water 。

Table 3.16 Total Reaction Energies For $2\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(II) water	-4868.01	-4868.12	-4868.41	-4868.98	-4868.47

Table 3.17 ~ Table 3.28 是將 S(II) water $2\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ 、S(II) $2\text{Fe}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+3\text{S}(\text{IV})\text{O}_3^{2-}+10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe}(\text{III})(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}+3\text{S}(\text{VI})\text{O}_4^{2-}+4\text{H}_2\text{O}$ 每個反應拿來做比較的表格。

Table 3.17 Reaction Energies For $\text{Fe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ in Different Phase (Unit: Kcal/mol)

Items	$E_o(0\text{K})$	$E_o+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
Gaseous	-120.61	-120.24	-120.18	-120.17	-120.25
Aqueous	-128.25	-128.63	-128.97	-128.93	-128.45

Table 3.18 Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ in Different Phase (Unit: Kcal/mol)

Items	$E_o(0\text{K})$	$E_o+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
Gaseous	-197.61	-197.51	-197.48	-197.46	-197.33
Aqueous	-197.77	-197.52	-197.49	-197.62	-197.45

Table 3.19 Activation Energies For Reaction $2\text{Fe(V)O}_4^{3-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow 2\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit: Kcal/mol)

Items	$E_o(0\text{K})$	$E_o+\text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
Gaseous	50.67	50.04	50.30	50.33	50.17
Aqueous	28.95	28.30	28.66	28.65	28.68

從 Table 3.17 ~ Table 3.19 三個反應能量差表格來看，三個反應都顯示出水溶液的環境將有助於反應的進行，因為在水溶液的環境反應能量差及活化能的數值都明顯比氣態的環境下進行反應來得低。

Table 3.20 ~ Table 3.28 的表格是 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 的分解步驟反應於水溶液及氣態環境下的能量差的比較。

Table 3.20 Reaction Energies For $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0\text{K})$	$\Delta E_o+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-147.54	-147.77	-147.03	-147.13	-147.98
Aqueous	-193.30	-193.38	-193.88	-193.85	-193.55

Table 3.21 Reaction Energies For $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Fe(III)O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0\text{K})$	$\Delta E_o+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-185.77	-185.80	-185.31	-185.35	-185.28
Aqueous	-185.78	-185.98	-185.52	-185.57	-185.61

Table 3.22 Reaction Energies For $\text{H}_2\text{Fe(III)O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Fe(III)O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-175.48	-175.04	-175.87	-175.81	-175.77
Aqueous	-183.73	-183.40	-183.58	-183.55	-183.01

Table 3.23 Reaction Energies For $\text{H}_3\text{Fe(III)O}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-132.19	-132.93	-132.57	-132.37	-132.97
Aqueous	-133.17	-133.50	-133.44	-133.45	-133.24

Table 3.24 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-167.93	-167.96	-167.24	-167.84	-167.57
Aqueous	-168.81	-168.63	-168.52	-168.12	-168.85

Table 3.25 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-150.41	-150.65	-150.77	-150.37	-150.16
Aqueous	-152.87	-152.20	-152.90	-152.67	-152.72

Table 3.26 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-148.81	-148.08	-148.74	-148.15	-148.36
Aqueous	-149.47	-149.20	-149.05	-149.46	-149.32

Table 3.27 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_4^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-132.34	-132.07	-132.24	-132.66	-132.68
Aqueous	-132.90	-132.23	-132.27	-132.82	-132.72

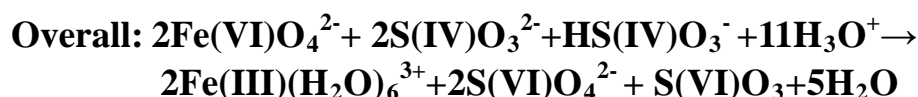
Table 3.28 Reaction Energies For $\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_5^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0\text{K})$	$\Delta E_o+\text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-112.22	-112.53	-112.39	-112.36	-112.05
Aqueous	-124.73	-124.57	-124.09	-124.68	-124.87

從Table 3.20 ~ Table 3.28 來看，水溶液環境的 $\text{Fe(III)O}_3^{3+} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 分解步驟反應的反應能量差比在氣態環境下的反應能量差來的低。

(III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-1 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應部分的内容記述。



由於 S(VI)O_3 會和其他的化學分子變成 S(VI)O_4^{2-} ，所以本式可以改寫成
 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

本反應在第二章有相同內容的敘述，可以參考 2-2-1 (III) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的内容，所以這裡就不再重複敘述，就直接放入本反應在水溶液狀態下的分子能量及反應能量差數據。

Table 3.29 Molecular Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : a.u)**

Species	$E_o(0\text{K})$	$E_o+\text{ZPE}$	$U^\circ(298\text{K})$	$H^\circ(298\text{K})$	$G^\circ(298\text{K})$
HSO_3^-	-624.68757	-624.66749	-624.66288	-624.66194	-624.69488
HFeO_4^{2-}	-1565.57102	-1565.55151	-1565.54472	-1565.54378	-1565.58386
$\text{FeO}_4^{2-} \cdots \text{H} \cdots \text{SO}_3^-$	-2189.55406	-2189.52386	-2189.51337	-2189.51149	-2189.58030
T.S.					
$\text{HFeO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{SO}_3^{2-}$	-2189.73915	-2189.71078	-2189.69895	-2189.69801	-2189.75216

Table 3.30. Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model (Unit : Kcal/mol**

Reaction	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HFeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^-$	-7.33	-7.88	-7.24	-7.27	-7.69
$\text{HFeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HFeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$	-26.58	-26.23	-26.63	-26.67	-26.27
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3$	-197.77	-197.52	-197.49	-197.62	-197.45
$\text{FeO}_4^{3-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{SO}_4^{2-}$	-49.95	-49.29	-49.65	-49.67	-49.68

最後是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用 S(III) water 代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model。

Table 3.31 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
S(III) water	-4480.74	-4480.15	-4480.73	-4480.88	-4480.50

由於 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ 、 $\text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + 5\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe(III)O}_3^{3-} + 6\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O}$ 與前面的反應重複，所以就不再進行四個反應在水溶液及氣態環境下的能量差的比較，而是單純針對 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- \rightarrow \text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 進行在水溶液及氣態環境下的能量差的比較。

Table 3.32 Activation Energies For Reaction $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- \rightarrow \text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^-$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	6.45	6.06	6.76	6.70	6.87
Aqueous	5.35	5.31	5.71	5.75	5.74

Table 3.33 Activation Energies For Reaction $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
-------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Gaseous	30.77	30.81	30.33	30.23	30.34
Aqueous	27.59	27.24	27.64	27.63	27.27

從Table 3.32 ~ Table 3.33 來看，水溶液環境的 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- \rightarrow \text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 活化能氣態環境下的活化能來的低。

總結：

根據S(I) water: $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ in water of PCM、S(II) water: $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM、S(III) water : $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM 的總反應能量差的數據，可以將三者的數據做一個表個來比較。

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(I) water	-2801.52	-2801.71	-2801.07	-2801.44	-2801.48
S(II) water	-4868.01	-4868.12	-4868.41	-4868.98	-4868.47
S(III) water	-4480.74	-4480.15	-4480.73	-4480.88	-4480.50

(Unit : Kcal/mol)

根據上面S(I) water: $\text{Fe(II)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{S(VI)O}_4^{2-}$ in water of PCM、S(II) water: $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM、S(III) water : $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{HS(V)O}_3^- + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM 的總反應能量差的數據整理表格，可以發現S(II) water: $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM的總反應能量差是三個形式的氧化還原反應中最低的，由於化學反應的進行，一般是總反應能量越低越好，所以高鐵酸離子若要和亞硫酸根離子在水溶液中進行氧化還原反應，最高的機會將會選擇 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ (電子轉移式氧化還原反應)作為主要的氧化還原反應途徑。

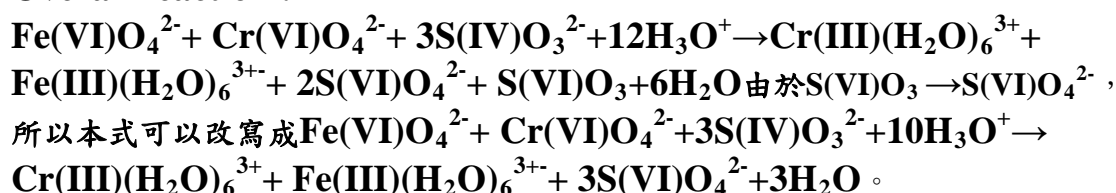
3-1-2 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、鉻酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

如同上一章節的內容，本章節所討論的是高鐵酸離子、亞硫酸根離子、氫亞硫酸根離子和鉻酸離子在水溶液情況下的氫原子轉移、氧原子轉移及電子轉移的探討。

(I) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-2 電子轉移然後氧原子轉移轉移式氧化還原反應。

Overall reaction :



本反應在第二章有相同內容的敘述，可以參考 2-2-2 (I) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的內容，所以這裡就不再重複敘述，直接放入本反應在水溶液狀態下的分子能量及反應能量差數據。

Table 3.34 Molecular Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model (Unit : a.u)

Species	$E_0(0\text{K})$	$E_0 + \text{ZPE}$	$U^\circ (298\text{K})$	$H^\circ (298\text{K})$	$G^\circ (298\text{K})$
CrO_4^{2-}	-1345.68364	-1345.67568	-1345.67088	-1345.66994	-1345.70555
CrO_3^{3-}	-1270.61588	-1270.60964	-1270.60493	-1270.60399	-1270.63923
CrO_4^{3-}	-1345.78897	-1345.78191	-1345.77691	-1345.77596	-1345.81225
HCrO_3^{2-}	-1271.15158	-1271.13499	-1271.12944	-1271.12849	-1271.16540
H_2CrO_3^-	-1271.66975	-1271.64247	-1271.63624	-1271.63529	-1271.67346
H_3CrO_3	-1271.94344	-1271.90459	-1271.89824	-1271.89729	-1271.93498
$\text{Cr(H}_2\text{O)(OH)}_2^+$	-1272.54912	-1272.49793	-1272.49062	-1272.48968	-1272.52924
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+}$	-1272.95298	-1272.88873	-1272.88115	-1272.49047	-1272.53087
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_3^{3+}$	-1273.13613	-1273.06066	-1273.05261	-1273.05167	-1273.09262
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_4^{3+}$	-1349.61614	-1349.51376	-1349.50364	-1349.50270	-1349.54770
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_5^{3+}$	-1425.38818	-1425.95499	-1425.94267	-1425.94172	-1425.99172
$\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	-1425.38818	-1425.95499	-1425.94267	-1425.94172	-1425.99172

CrO₃³⁻...O... FeO₃²⁻ -2835.56438 -2835.57989 -2835.56874 -2835.56936 -2835.58993

T.S.

Table 3.35 Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+ 3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₄ ³⁻ + SO ₃	-128.25	-128.63	-128.97	-128.93	-128.45
-					
CrO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → CrO ₄ ³⁻ + SO ₃	-127.06	-127.92	-127.17	-127.29	-127.59
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ²⁻ + SO ₄ ²⁻	-39.14	-39.65	-39.96	-39.98	-39.53
CrO ₄ ³⁻ + FeO ₃ ²⁻ → CrO ₃ ³⁺ + FeO ₄ ²⁻	-41.84	-41.24	-41.03	-41.90	-41.88
FeO ₄ ³⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ³⁺ + SO ₄ ²⁻	-28.95	-28.29	-28.65	-28.67	-28.68
CrO ₃ ³⁺ + H ₃ O ⁺ → HCrO ₃ ²⁻ + H ₂ O	-194.21	-194.31	-194.81	-194.87	-194.54
HCrO ₃ ²⁻ + H ₃ O ⁺ → H ₂ CrO ₃ ⁻ + H ₂ O	-183.21	-183.09	-183.70	-183.79	-183.18
H ₂ CrO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺ → H ₃ CrO ₃ ⁺ + H ₂ O	-167.74	-167.60	-167.70	-167.78	-167.75
H ₃ CrO ₃ ⁺ + H ₃ O ⁺ → Cr(H ₂ O)(OH) ₂ ⁺ + H ₂ O	-172.12	-172.97	-172.40	-172.46	-172.27
Cr(H ₂ O)(OH) ₂ ⁺ + H ₃ O ⁺ → Cr(H ₂ O) ₂ (OH) ⁺ + H ₂ O	-193.48	-193.88	-193.74	-193.82	-193.59
Cr(H ₂ O) ₂ (OH) ⁺ + H ₃ O ⁺ → Cr(H ₂ O) ₃ ³⁺ + H ₂ O	-127.01	-127.45	-127.72	-127.83	-127.87
Cr(H ₂ O) ₃ ³⁺ + H ₂ O → Cr(H ₂ O) ₄ ³⁺	-185.49	-185.89	-185.38	-185.97	-185.92
Cr(H ₂ O) ₄ ³⁺ + H ₂ O → Cr(H ₂ O) ₅ ³⁺	-165.76	-165.53	-165.14	-165.55	-165.86
Cr(H ₂ O) ₅ ³⁺ + H ₂ O → Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺	-158.83	-158.70	-158.68	-158.67	-158.81

最後是Fe(VI)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+ 3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用Cr(I) water 代表Fe(VI)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+ 3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model 。

Table 3.36 Total Reaction Energies For Fe(VI)O₄²⁻+ Cr(VI)O₄²⁻+ 3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+ Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ 3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Cr(I) water	-4804.45	-4804.73	-4804.42	-4804.26	-4804.62

Table 3.37 是Cr(I) water $Fe(VI)O_4^{2-} + Cr(VI)O_4^{2-} + 3S(IV)O_3^{2-} + 10H_3O^+ \rightarrow Cr(III)(H_2O)_6^{3+} + Fe(III)(H_2O)_6^{3+} + 3S(VI)O_4^{2-} + 3H_2O$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model和Cr(I) $Fe(VI)O_4^{2-} + Cr(VI)O_4^{2-} + 3S(IV)O_3^{2-} + 10H_3O^+ \rightarrow Cr(III)(H_2O)_6^{3+} + Fe(III)(H_2O)_6^{3+} + 3S(VI)O_4^{2-} + 3H_2O$ in water by B3LYP/6-311++G**在反應能量差值得比較，由於本反應機轉的過程有一些與前面章節重複的反應就不列入比較。

Table 3.37 Reaction Energies For $Cr(VI)O_4^{2-} + S(V)O_3^- \rightarrow Cr(V)O_4^{3-} + S(VI)O_3$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	-116.78	-116.39	-116.28	-116.24	-116.35
Aqueous	-127.06	-127.92	-127.17	-127.29	-127.59

Table 3.38 Activation Energies For Reaction $Cr(V)O_4^{3-} + Fe(IV)O_3^{2-} \rightarrow Cr(III)O_3^{3-} + Fe(VI)O_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
Gaseous	76.64	76.90	76.60	76.69	76.64
Aqueous	60.71	60.35	60.97	60.98	60.12

根據Table 3.37 ~ Table 3.38 兩個表格可以發現 $Cr(VI)O_4^{2-} + S(V)O_3^- \rightarrow Cr(V)O_4^{3-} + S(VI)O_3$ 及 $Cr(V)O_4^{3-} + Fe(IV)O_3^{2-} \rightarrow Cr(III)O_3^{3-} + Fe(VI)O_4^{2-}$ 的反應能量差與活化能與前面章節所得到的結論相同，與前面章節不同的是高鐵酸離子和鉻酸離子進行氧化還原反應所需的活化能比高鐵酸離子和亞硫酸根離子或氫亞硫酸根離子進行氧化還原反應所需的活化能還來的大，代表高鐵酸離子要和金屬離子進行氧化還原作用要耗費較多的能量才能進行反應。

Table 3.39 ~ Table 3.47 是 $Cr(III)O_3^{3-} + 6H_3O^+ \rightarrow Cr(III)(H_2O)_6^{3+} + 3H_2O$ 詳細分解步驟的反應能量差值比較

Table 3.39 Reaction Energies For $Cr(III)O_3^{3-} + H_3O^+ \rightarrow HCr(III)O_3^{2-} + H_2O$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_o(0K)$	ΔE_o+ZPE	$\Delta U(298K)$	$\Delta H(298K)$	$\Delta G(298K)$
-------	------------------	------------------	------------------	------------------	------------------

Gaseous	-120.78	-120.01	-120.42	-120.45	-120.51
Aqueous	-194.21	-194.31	-194.81	-194.87	-194.54

Table 3.40 Reaction Energies For $\text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{Cr(III)O}_3^- + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-179.09	-179.32	-179.78	-179.73	-179.63
Aqueous	-183.21	-183.09	-183.70	-183.79	-183.18

Table 3.41 Reaction Energies For $\text{H}_2\text{Cr(III)O}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{Cr(III)O}_3 + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-166.19	-166.02	-166.01	-166.11	-166.11
Aqueous	-167.74	-167.60	-167.70	-167.78	-167.75

Table 3.42 Reaction Energies For $\text{H}_3\text{Cr(III)O}_3 + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III) (H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-171.46	-171.03	-171.51	-171.41	-171.98
Aqueous	-172.12	-172.97	-172.40	-172.46	-172.27

Table 3.43 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)(OH)}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-183.75	-183.43	-183.41	-183.46	-183.92
Aqueous	-193.48	-193.88	-193.74	-193.82	-193.59

Table 3.44 Reaction Energies For $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})^{2+} + \text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_3^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	$\Delta E_0(0\text{K})$	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-126.79	-126.90	-126.81	-126.61	-126.24
Aqueous	-127.01	-127.45	-127.72	-127.83	-127.87

Table 3.45 Reaction Energies For Cr (III)(H₂O)₃³⁺ + H₂O → Cr (III)(H₂O)₄³⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
Gaseous	-184.70	-184.55	-184.42	-184.01	-184.04
Aqueous	-185.49	-185.89	-185.38	-185.97	-185.92

Table 3.46 Reaction Energies For Cr(III)(H₂O)₄³⁺ + H₂O → Cr(III)(H₂O)₅³⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
Gaseous	-164.69	-164.08	-164.63	-164.23	-164.46
Aqueous	-165.76	-165.53	-165.14	-165.55	-165.86

Table 3.47 Reaction Energies For Cr(III)(H₂O)₅³⁺ + H₂O → Cr(III)(H₂O)₆³⁺ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
Gaseous	-157.91	-157.17	-157.79	-157.39	-157.73
Aqueous	-158.83	-158.70	-158.68	-158.67	-158.81

根據Table 3.39 ~ Table 3.47 的反應能量差數據顯示，水溶液環境有利於Cr(III)O₃³⁻+6H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O的進行。

(II) 氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-2(II) 氧原子轉移式氧化還原反應。

Overall: 2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻+12H₃O⁺→2Cr(III)(H₂O)₆³⁺+2S(VI)O₄²⁻+ S(VI)O₃+6H₂O由於S(VI)O₃有機會變成S(VI)O₄²⁻，所以本式可以改寫成：**2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→2Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3S(VI)O₄²⁻+3H₂O**。

由於本反應的分子大多在前面一小節出現過，所以就不再重複列入，只放入前面章節沒有的過渡態分子CrO₃²⁻⋯O⋯FeO₃²⁻分子能量數據及反應能量差。

Table 3.48 Molecular Energies For CrO₃²⁻⋯O⋯FeO₃²⁻ in water of PCM model (Unit : a.u)

Species	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
---------	---------------------	---------------------	-----------	-----------	-----------

CrO ₃ ²⁻ ...O...	-2835.56438	-2835.44812	-2835.43764	-2835.43670	-2835.48869
FeO ₃ ²⁻					

由於Cr(III)O₃³⁺+6H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O於前面的小節就已討論過所以本小節就不再放入Cr(III)O₃³⁺+6H₃O⁺→Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3H₂O的反應能量數據只放入2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻→2Cr(III)O₃³⁺+2S(VI)O₄²⁻+S(VI)O₃的反應能量數據。

Table 3.49 Reaction Energies For 2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻→2Cr(III)O₃³⁺+2S(VI)O₄²⁻+S(VI)O₃ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reactions	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ +SO ₃ ²⁻ →FeO ₃ ²⁻ +SO ₄ ²⁻	-39.14	-39.65	-39.96	-39.98	-39.53
CrO ₄ ²⁻ +FeO ₃ ²⁻ →CrO ₃ ²⁻ +FeO ₄ ²⁻	-41.84	-41.24	-41.03	-41.13	-41.88
CrO ₃ ²⁻ +SO ₃ ²⁻ →CrO ₃ ³⁺ +SO ₃ ⁻	-152.42	-152.18	-152.43	-152.48	-152.04
CrO ₃ ²⁻ +SO ₃ ⁻ →CrO ₃ ³⁺ +SO ₃	-174.55	-174.69	-174.94	-174.98	-174.73

最後是2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→2Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用Cr(II) water 代表2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→2Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.50 Total Reaction Energies For 2Cr(VI)O₄²⁻+3S(IV)O₃²⁻+10H₃O⁺→2Cr(III)(H₂O)₆³⁺+3S(VI)O₄²⁻+3H₂O in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
Cr(II) water	-4660.75	-4660.42	-4660.89	-4660.73	-4660.76

Table 3.51 ~ Table 3.53 是Cr(VI)O₄²⁻+2Fe(IV)O₃²⁻→2Cr(IV)O₃²⁻+2Fe(VI)O₄²⁻、Cr(IV)O₃²⁻+S(IV)O₃²⁻→Cr(III)O₃³⁺+S(V)O₃⁻、Cr(IV)O₃²⁻+S(V)O₃⁻→Cr(III)O₃³⁺+S(VI)O₃水溶液及氣態環境下的能量差與活化能的比較，只列上這三個反應原因是其他反應與前面章節重複。

Table 3.51 Activation Energies For Cr(VI)O₄²⁻+2Fe(IV)O₃²⁻→2Cr(IV)O₃²⁻+2Fe(VI)O₄²⁻ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
Gaseous	53.77	53.08	53.35	53.38	53.69
Aqueous	41.84	41.24	41.03	41.09	41.88

Table 3.52 Reaction Energies For $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-151.98	-151.34	-151.12	-151.12	-151.98
Aqueous	-152.42	-152.18	-152.43	-152.48	-152.04

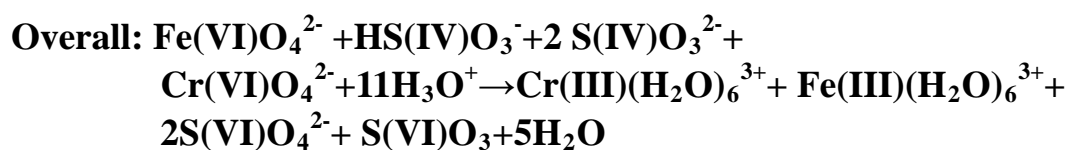
Table 3.53 Reaction Energies For $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	-136.55	-136.67	-136.42	-136.42	-136.77
Aqueous	-174.55	-174.69	-174.94	-174.98	-174.73

根據Table 3.51 ~ Table 3.53 的表格可以發現同為電子轉移反應的 $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ 兩個反應之中的 $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(V)O}_3^-$ 水溶液及氣態環境下的能量差差距很小，能量差距大約是 0.44 kcal/mol 左右，而 $\text{Cr(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Cr(III)O}_3^{3-} + \text{S(VI)O}_3$ 水溶液及氣態環境下的能量差差距卻很大，能量差距大約是 38 kcal/mol 左右。

(III) 氫原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-2(III) 氫原子轉移式氧化還原反應。



由於 S(VI)O_3 會變成 S(VI)O_4^{2-} ，所以本式可以改成 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。

由於本反應的參與分子大多與前面的章節重複所以就只列上 HCr(V)O_4^{2-} 、 HCr(III)O_3^{2-} 、 $\text{HCrO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots \text{FeO}_3^{2-}$ 、 $\text{FeO}_4^{2-} \cdots \text{H} \cdots \text{CrO}_4^{2-}$ 的分子能量數據。

Table 3.54 Molecular Energies For HCr(V)O_4^{2-} 、 HCr(III)O_3^{2-} 、 $\text{HCrO}_3^{2-} \cdots \text{O} \cdots$

FeO_3^{2-} 、 $\text{FeO}_4^{2-}\cdots\text{H}\cdots\text{CrO}_4^{2-}$ by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model

(Unit : a.u)

Species	E_0 (0K)	E_0 +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
HCrO_4^{2-}	-1346.34889	-1346.33019	-1346.32409	-1346.32315	-1346.36141
HCrO_3^{2-}	-1271.15158	-1271.13499	-1271.12944	-1271.12849	-1271.16540
$\text{HCrO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{FeO}_3^{2-}$	-1970.56413	-1970.53506	-1970.52353	-1970.52258	-1970.57579
T.S					
$\text{FeO}_4^{2-}\cdots\text{H}\cdots$	-2911.36835	-2911.34047	-2911.33063	-2911.32969	-2911.37909
CrO_4^{2-}					
T.S					

Table 3.55 是 $\text{HFeO}_4^{2-} + \text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_4^{2-} + \text{FeO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 的反應能量差數據，由於其他反應都與前面章節重複所以就不再放入其數據。

Table 3.55 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ In water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE_0 (0K)	ΔE_0 +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
HFeO_4^{2+}	-84.69	-84.59	-84.73	-84.73	-84.49
$\text{CrO}_4^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_4^{2-} + \text{FeO}_4^{2-}$					
$\text{HCrO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{HCrO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$	-42.65	-42.62	-42.70	-42.70	-42.22

最後是 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用 Cr(III) water 代表 $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.56 Total Reaction Energies For $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + 2 \text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	ΔE_0 +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
Cr(III) water	-1535.52	-1535.73	-1535.86	-1535.91	-1535.60

Table 3.57 ~ Table 3.58 是 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 兩個反應的活化能數據在水溶液環境及氣態環境的比較。

Table 3.57 Activation Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	39.29	39.85	39.14	39.17	39.91
Aqueous	36.70	36.60	36.73	36.79	36.62

Table 3.58 Activation Energies For $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in Different Phase (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
Gaseous	65.28	65.27	65.26	65.29	65.29
Aqueous	44.65	44.62	44.99	44.09	44.22

根據 Table 3.57 ~ Table 3.58 的活化能數據來看，結論與預期的一樣將 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 兩個反應的活化能數據在水溶液環境及氣態環境差值比較發現 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} \rightarrow \text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{Fe(VI)O}_4^{2-}$ 在水溶液環境及氣態環境活化能值大約相差了 2.59 Kcal/mol 的能量而 $\text{HCr(V)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{HCr(III)O}_3^{2-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 在水溶液環境及氣態環境活化能差值大約是 20.6 Kcal/mol 差距較大。

總結：

根據 Cr(I) water: $\text{Fe(V)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model、Cr(II)water:

$2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model 及 Cr(III) water: $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- + 2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model 的總反應能量差的數據，可以將三者的數據做一個表格來比較。

Items	ΔE_o (0K)	ΔE_o +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
Cr (I) water	-4804.45	-4804.73	-4804.42	-4804.26	-4804.62
Cr (II) water	-4660.75	-4660.42	-4660.89	-4660.73	-4660.76
Cr (III) water	-1535.52	-1535.73	-1535.86	-1535.94	-1535.60

(Unit : Kcal/mol)

根據上面Cr(I) water: $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$
 $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model
 Cr(II)water: $2\text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$
 in water of PCM model Cr(III) water : $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{HS(IV)O}_3^- +$
 $2\text{S(IV)O}_3^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$
 $+ 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model 的總反應能量差的數據整理
 表格，可以發現Cr(I) water: $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow$
 $\text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water of PCM model
 的總反應能量差是三個形式的氧化還原反應中最低的，由於化學反應的進行，
 一般是總反應能量越低越好，所以高鐵酸根離子若要和鉻酸根離子在水溶液中
 進行氧化還原反應，最高的機會將會選擇 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{Cr(VI)O}_4^{2-}$
 $+ 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Cr(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + \text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-}$
 $+ 3\text{H}_2\text{O}$ (電子轉移式氧化還原反應) 作為主要的氧化還原反應途徑。

3-1-3 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞砷酸根離子在水 溶液環境中的氧化還原反應機制探討

本節也和第二章相同，分為以下兩種氧化還原模式作探討：

- (I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

(I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-3 (I) 氫原子轉移後氧原子轉移式
 氧化還原反應。由於本反應之中的參與分子及反應式子大多與前面
 章節重複，所以只放入前面章節沒有的 As(V)O_4^{3-} 、 As(III)O_3^{3-} 、
 $\text{HFeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{AsO}_3^{3-}$ 的分子能量數據及 $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow$
 $\text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$ 反應式能量差數據。

Table 3.59 Molecular Energies For As(V)O₄³⁻、As(III)O₃³⁻、HFeO₃³⁻·O·O·O·

AsO₃³⁻ by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model (Unit : a.u)

Species	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
AsO ₄ ³⁻	-2536.51741	-2536.50778	-2536.50243	-2536.50149	-2536.53474
AsO ₃ ³⁻	-2461.97951	-2461.97321	-2461.96870	-2461.96776	-2462.00137
HFeO ₃ ³⁻ ·O·O·O·AsO ₃ ³⁻	-4027.54249	-4027.51524	-4027.50347	-4027.50253	-4027.55624

T.S.

Table 3.60 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻+As(III)O₃³⁻→

HFe(III)O₃²⁻+As(V)O₄³⁻ In water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
HFeO ₄ ²⁻ +AsO ₃ ³⁻ →HFeO ₃ ²⁻ +AsO ₄ ³⁻	-37.18	-37.65	-37.88	-37.89	-37.82

最後是 2Fe(VI)O₄²⁻ +HS(IV)O₃⁻+ As(III)O₃³⁻+ S(IV)O₃²⁻+9H₃O⁺
 → 2Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ As(V)O₄³⁻+ 2S(VI)O₄²⁻+2H₂O in water
 by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小
 所以用As(I) water 代表 2Fe(VI)O₄²⁻ +HS(IV)O₃⁻+ As(III)O₃³⁻
 + S(IV)O₃²⁻+9H₃O⁺→ 2Fe(III)(H₂O)₆³⁺+ As(V)O₄³⁻+ 2S(VI)O₄²⁻+2H₂O in
 water by B3LYP/6-311++G** of PCM model

Table 3.61 Total Reaction Energies of 2Fe(VI)O₄²⁻ +HS(IV)O₃⁻

+ As(III)O₃³⁻+ S(IV)O₃²⁻+9H₃O⁺→ 2Fe(III)(H₂O)₆³⁺ +

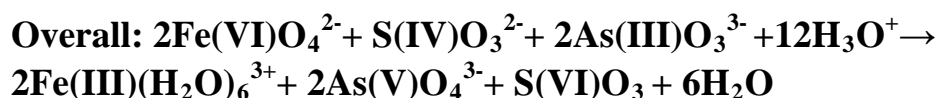
As(V)O₄³⁻+ 2S(VI)O₄²⁻+2H₂O in water by B3LYP/6-311++G**

of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
As(I) water	-4592.86	-4592.00	-4592.23	-4592.83	-4592.58

(II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

除了(I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應，亞砷酸根離子的氧化還原反應也有可能進行先電子轉移然後氧轉移的反應，其反應機制可以參考第二章的 2-2-3 的 (II) 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應。



由於 S(VI)O_3 變成較穩定的 S(VI)O_4^{2-} ，本式可以改寫成 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ 。參與本反應的分子大多與前面章節重複，唯有過渡態分子 $\text{FeO}_3^{3-} \dots \text{O} \dots \text{AsO}_3^{3-}$ 是前面章節所沒有的所以只放入 $\text{FeO}_3^{3-} \dots \text{O} \dots \text{AsO}_3^{3-}$ 分子及 $\text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$ 的能量數據。

Table 3.62 Molecular Energies For $\text{FeO}_3^{3-} \dots \text{O} \dots \text{AsO}_3^{3-}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model (Unit : a.u)**

Species	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
$\text{FeO}_3^{3-} \dots \text{O} \dots \text{AsO}_3^{3-}$	-4027.00805	-4027.99222	-4027.98072	-4027.97926	-4027.03712

Table 3.63 Reaction Energies For $\text{Fe(V)O}_4^{3-} + \text{As(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3-} + \text{As(V)O}_4^{3-}$ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

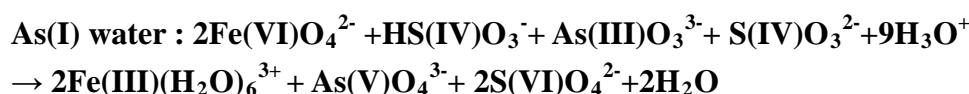
Reaction	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_4^{3-} + \text{AsO}_3^{3-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3-} + \text{AsO}_4^{3-}$	-47.33	-47.65	-47.05	-47.90	-47.27

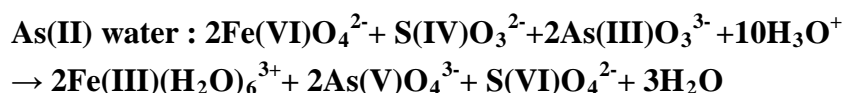
最後是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用 As(II) water 代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.64 Total Reaction Energies of $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 2\text{As(III)O}_3^{3-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 2\text{As(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
As(II) water	-5319.52	-5319.70	-5319.39	-5319.63	-5319.23

總結： 針對兩種亞砷酸根離子進行氧化還原反應的過程，分別是：





可以將兩個反應的總反應能量差整理成下列表格：

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
As(I) water	-4592.86	-4592.00	-4592.23	-4592.83	-4592.58
As(II) water	-5319.52	-5319.70	-5319.39	-5319.63	-5319.23

(Unit : Kcal/mol)

根據表格中的總反應能量差的數據顯示出，當亞砷酸根離子和高鐵酸根離子在水溶液環境進行氧化還原反應時，較高機率會選擇 As(II) water: 電子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應作為主要的氧化還原反應的主要路徑。

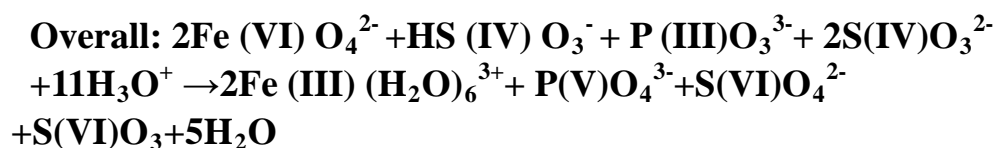
3-1-4 高鐵酸與亞硫酸及氫亞硫酸根離子、亞磷酸根離子在水溶液環境中的氧化還原反應機制探討

如同第二章的磷離子與高鐵酸進行氧化還原作用，本章節只是將第二章的磷離子與高鐵酸進行氧化還原作用的計算模型從氣體模型改變成溶液模型進行計算，本章節磷離子與高鐵酸離子進行氧化還原反應的種類如下，分別是：

- (I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應
- (II) 氧原子式氧化還原反應
- (III) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應

(I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應

關於本部分的反應機制反應可以參考 2-2-4 (I) 氫原子轉移然後氧原子轉移式氧化還原反應的內容。



由於S(VI)O₃會和水變成硫酸，再變成S(VI)O₄²⁻，所以反應式可以改寫成
 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + \text{HS(IV)}\text{O}_3^- + \text{P(III)}\text{O}_3^{3-} + 2\text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{P(V)}\text{O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ 。本章節只放入前面章節沒有的P(III)O₃³⁻、P(III)O₄³⁻、HFeO₃²⁻...O...PO₃³⁻的分子能量數據及HFe(V)O₄²⁻+P(III)O₃³⁻→HFe(III)O₃²⁻+P(V)O₄³⁻反應式能量差數據。

Table 3.65 Molecular Energies For P(III)O₃³⁻、P(III)O₄³⁻、HFeO₃²⁻...O...PO₃³⁻ by B3LYP/6-311++G** in water of PCM model (Unit : a.u)

Species	E ₀ (0K)	E ₀ +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
PO ₃ ³⁻	-567.51983	-567.51139	-567.50748	-567.50654	-567.53818
PO ₄ ³⁻	-642.85991	-642.84655	-642.84217	-642.84123	-642.87199
HFeO ₃ ²⁻ ...O...PO ₃ ³⁻	-2133.11968	-2133.09087	-2133.08033	-2133.07845	-2133.14830

TS

Table 3.66 Reaction Energies For HFe(V)O₄²⁻+P(III)O₃³⁻→HFe(III)O₃²⁻+P(V)O₄³⁻In water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
HFeO ₄ ²⁻ +PO ₃ ³⁻ →HFeO ₃ ²⁻ +PO ₄ ³⁻	-72.57	-72.52	-72.86	-72.88	-72.71

3-

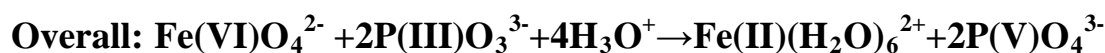
最後是 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + \text{HS(IV)}\text{O}_3^- + \text{P(III)}\text{O}_3^{3-} + 2\text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{P(V)}\text{O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用P(I) water 代表 $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + \text{HS(IV)}\text{O}_3^- + \text{P(III)}\text{O}_3^{3-} + 2\text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{P(V)}\text{O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.67 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)}\text{O}_4^{2-} + \text{HS(IV)}\text{O}_3^- + \text{P(III)}\text{O}_3^{3-} + 2\text{S(IV)}\text{O}_3^{2-} + 9\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+} + \text{P(V)}\text{O}_4^{3-} + 2\text{S(VI)}\text{O}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
P(I) water	-2106.82	-2106.90	-2106.85	-2106.81	-2106.78

(II) 氧原子轉移式氧化還原反應

本部分的反應機制反應可以參考 2-2-4 (II) 氧原子轉移式氧化還原反應的內容。



本章節只放入 $\text{FeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ 及 $\text{FeO}_2^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ 的分子能量數據及 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(II)O}_2^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$ 反應式能量差數據。

Table 3.68 Molecular Energies For $\text{FeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ 、 $\text{FeO}_2^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ by B3LYP/6-311++G in water of PCM model (Unit : a.u)**

Species	E_0 (0K)	E_0 +ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
$\text{FeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$	-2132.45768				
T.S					
$\text{FeO}_2^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$	-2057.24804	-2057.23047	-2057.22295	-2057.22201	-2057.26673
T.S					

Table 3.69 Reaction Energies For $\text{HFe(V)O}_4^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{HFe(III)O}_3^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{P(III)O}_3^{3-} \rightarrow \text{Fe(II)O}_2^{2-} + \text{P(V)O}_4^{3-}$ In water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE_0 (0K)	ΔE_0 +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
$\text{FeO}_4^{2-} + \text{PO}_3^{3-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$	-86.08	-86.86	-86.13	-86.17	-86.78
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{PO}_3^{3-} \rightarrow \text{FeO}_2^{2-} + \text{PO}_4^{3-}$	-30.89	-30.22	-30.31	-30.89	-30.97

Table 3.68 中的過渡態分子 $\text{FeO}_3^{2-}\cdots\text{O}\cdots\text{PO}_3^{3-}$ 由於在PCM model 優化結構時無法順利進行，所以使用單點計算(single-point calculation)進行結構計算，使得此分子的能量數據沒有 E_0 +ZPE、 U° (298K)、 H° (298K)、 G° (298K)項目的數據。

最後是 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ in water

by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用P(II) water 代表 $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.70 Total Reaction Energies of $\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + 4\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow \text{Fe(II)(H}_2\text{O)}_6^{2+} + 2\text{P(V)O}_4^{3-}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE_0 (0K)	ΔE_0 +ZPE	ΔU (298K)	ΔH (298K)	ΔG (298K)
-------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------	-------------------

P(II) water -3790.38 -3790.13 -3790.40 -3790.78 -3790.96

(III) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應

本部分的反應機制反應可以參考 2-2-4 (III) 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應的內容。

Overall: $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 12\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_3$
 由於 S(VI)O_3 會變成 S(VI)O_4^{2-} 所以本式可以改寫成 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ 。為了不與前面章節的內容重複，本章節只放入 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3+} + \text{S(V)O}_3^-$ 及 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3+} + \text{S(VI)O}_3$ 反應式能量差數據。

Table 3.71 Reaction Energies For $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3+} + \text{S(V)O}_3^-$ 、 $\text{Fe(IV)O}_3^{2-} + \text{S(V)O}_3^- \rightarrow \text{Fe(III)O}_3^{3+} + \text{S(VI)O}_3$ in water of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{3+} + \text{SO}_3^-$	-118.08	-118.87	-118.13	-118.18	-118.55
$\text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_3^- \rightarrow \text{FeO}_3^{3+} + \text{SO}_3$	-153.24	-153.60	-153.48	-153.46	-153.73

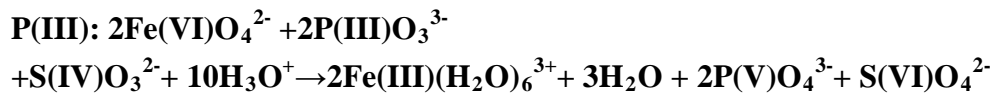
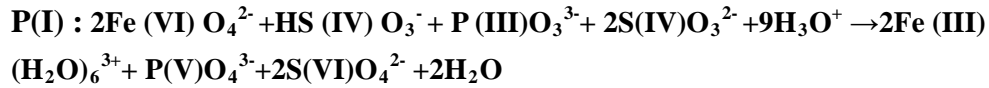
最後是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model 的總反應能量差數據，由於表格的大小所以用 P(III) water 代表 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in water by B3LYP/6-311++G** of PCM model。

Table 3.72 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 2\text{P(III)O}_3^{3-} + \text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{P(V)O}_4^{3-} + \text{S(VI)O}_4^{2-}$ in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(III) water	-4600.73	-4600.39	-4600.37	-4600.55	-4600.01

總結：

針對三種不同的亞磷酸根離子和高鐵酸根離子的氧化還原反應路徑在液相情況下進行反應的總能量差，可以將它們整理成下面表格：



Items	ΔE_o (0K)	$\Delta E_o + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
P(I) water	-2106.82	-2106.90	-2106.85	-2106.81	-2106.78
P(II) water	-3790.38	-3790.13	-3790.40	-3790.78	-3790.96
P(III) water	-4600.73	-4600.39	-4600.37	-4600.55	-4600.01

根據上面的表格顯示當亞磷酸根離子和高鐵酸離子在水溶液環境進行氧化還原反應時，較高機率會選擇 P(III) water: 氧原子轉移然後電子轉移式氧化還原反應作為主要的氧化還原反應的主要路徑。在第一章的時候，本論文有提到其他種類常見用來氧化處理環境污染的氧化劑，所以我們在下一章節討論第一章所提及的其他種類常見用來處理環境污染的氧化劑和高鐵酸離子在氧化處理環境污染的時候兩者的能量比較，根據計算上的結果我們將有得到結果的臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量和高鐵酸離子在和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量做比較。

3-1-5 亞砷酸離子與高鐵酸離子及臭氧分子氧化還原反應機

轉機制討論

本節是將高鐵酸離子和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量及臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量做比較。由於高鐵酸離子和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量已在前面放置過所以這裡只放臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制內的臭氧、氧氣及臭氧與亞砷酸離子結合的過渡態分子在氣態(Table 3.73)及液態環境(Table 3.74)下的能量數據。

Table 3.73 Molecular Energies For $O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$ 、 O_3 、 O_2 by B3LYP/6-311++G (Unit : a.u)**

Species	E_0 (0K)	E_0+ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
O_3	-225.48056	-225.47332	-225.47036	-225.46942	-225.49643
O_2	-150.30895	-150.30526	-150.30289	-150.30195	-150.32418
$O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$ T.S	-2686.89391	-2686.88066	-2686.87231	-2686.87137	-2686.91691

Table 3.74 Molecular Energies For $O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$ 、 O_3 、 O_2 by in water by B3LYP/6-311++G of PCM model (Unit : a.u)**

Species	E_0 (0K)	E_0+ZPE	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
O_3	-225.48258	-225.47541	-225.47244	-225.47150	-225.49851
O_2	-150.31000	-150.30630	-150.30393	-150.30299	-150.32522
$O_2 \cdots O \cdots AsO_3^{3-}$	-2687.59726	-2687.58253	-2687.57520	-2687.57425	-2687.61491

對於高鐵酸離子和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的反應能量差及臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量在氣態及液態環境差異數據整理於 Table 3.75 及 Table 3.76 之中。

Table 3.75 Total Reaction Energies For $Fe(VI)O_4^{2-} + As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-} + As(V)O_4^{3-}$ 、 $O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$ by B3LYP/6-311++G (Unit : Kcal/mol)**

Items	ΔE_0 (0K)	ΔE_0+ZPE E	$\Delta U(298K)$)	$\Delta H(298K)$)	$\Delta G(298K)$)
$Fe(VI)O_4^{2-} + As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-} + As(V)O_4^{3-}$	-37.4	-37.78	-37.67	-37.68	-37.58
$O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$	-63.7	-63.97	-63.84	-63.84	-63.20

Table 3.76 Total Reaction Energies For $Fe(VI)O_4^{2-} + As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-} + As(V)O_4^{3-}$ 、 $O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$

in water by B3LYP/6-311++G** with PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE_0 (0K)	Δ E_0+ZP E	Δ U(298K)	Δ H(298K)	Δ G(298K)
$Fe(VI)O_4^{2-}+As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-}+As(V)O_4^{3-}$	-51.6	-51.00	-51.16	-51.24	-51.40
$O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow$	-70.7	-70.34	-70.31	-70.33	-70.35
$O_2 + As(V)O_4^{3-}$	9	1			

從 Table 3.75 及 Table 3.76 的高鐵酸離子和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的反應能量差及臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量在氣態及液態環境的能量比較，可以發現臭氧和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的能量比高铁酸離子和亞砷酸離子進行氧化還原機制所需的反應能量差來的小無論是在氣態環境還是在液態環境下的環境，所以解釋了環境工程單元中的污水處理常使用臭氧作為氧化劑的原因。由於高铁酸離子和亞砷酸離子及臭氧和亞砷酸離子的過渡態在氣態環境下的的能量值有計算出來，所以可以計算出兩者的活化能值各為多少。

Fig 3.1 B3LYP/6-311++G** Activation Energies ΔE_0 at 0K

For $Fe(VI)O_4^{2-}+As(III)O_3^{3-} \rightarrow Fe(IV)O_3^{2-}+As(V)O_4^{3-}$ (Unit:Kcal/mol)

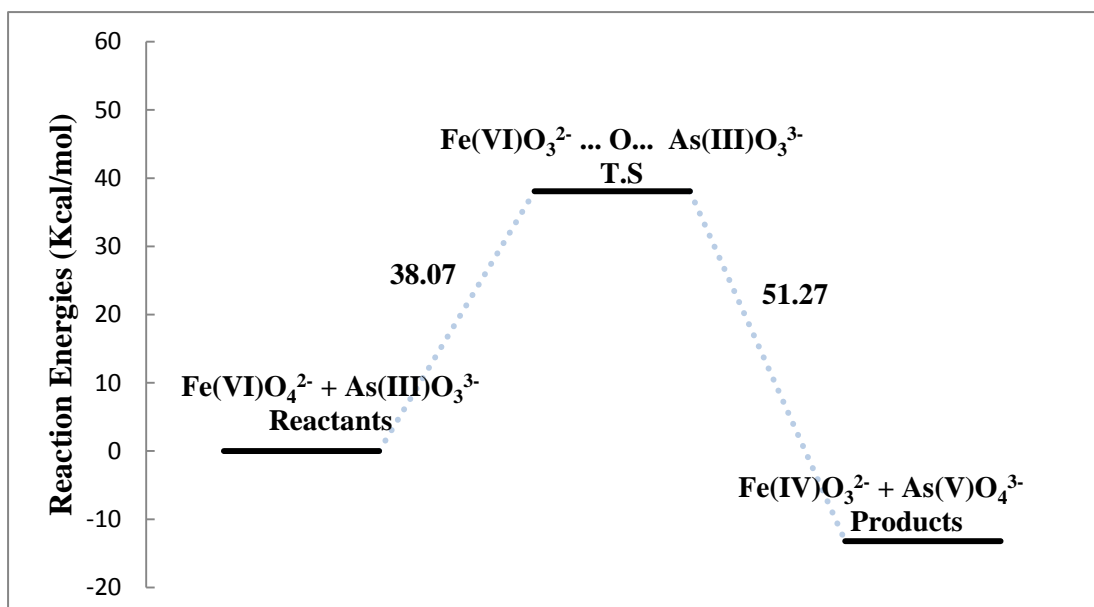
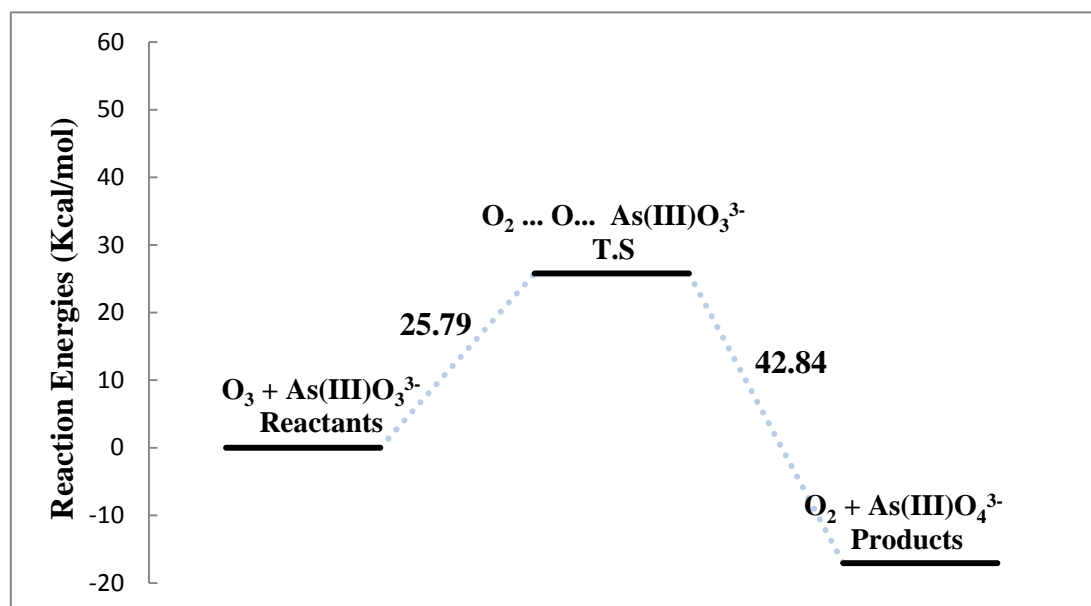


Fig 3.2 B3LYP/6-311++G** Activation Energies ΔE_0 at 0K for $O_3 + As(III)O_3^{3-} \rightarrow O_2 + As(V)O_4^{3-}$ (Unit:Kcal/mol)



從Fig 3.1 及Fig 3.2 及兩張活化能的能量變化圖來看，可以明顯看出 O_3 、 $As(III)O_3^{3-}$ 變成過渡態所需的活化能是比 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 、 $As(III)O_3^{3-}$ 變成過渡態所需的活化能還要來得低，所以若現實的環境中同時存在 O_3 、 $Fe(VI)O_4^{2-}$ 、 $As(III)O_3^{3-}$ 三種分子，則 $As(III)O_3^{3-}$ 最先選擇與 O_3 進行氧化還原反應。Table 3.77 及 Table 3.78 是高鐵酸離子和亞砷酸離子及臭氧和亞砷酸離子的過渡態在氣態環境下的活化能值及在液態環境下的活化能值的比較。

第四章 結果與討論 - 高鐵酸與亞硫酸根離子於不同極性

大小的極性溶劑下的氧化還原反應機制能量變化研究

本章主要是探討高鐵酸在不同的極性溶劑條件下能量是否會有不同的差異產生
主要分成下列幾個小節：

4.1 比較高鐵酸與亞硫酸根離子的電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應能量
於不同極性大小的極性溶劑

4.1 比較高鐵酸與亞硫酸根離子的電子轉移後氧原子轉移式氧化還
原反應能量於不同極性大小的極性溶劑

下列敘述是本節所設定的條件：

(1) 反應機制：電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應

(2) 溶劑：(a) 丙酮 (非質子性, 極性)

(b) 水(質子性, 極性)

(3) PCM model

由於 (b) 水(質子性, 極性)的能量數據已在 chapter 3 放置過，
所以就只放入(a) 丙酮 (非質子性, 極性) 的能量數據，另外選擇電子
轉移後氧原子轉移式氧化還原反應是因為過渡態結構 $\text{FeO}_3^{3-} \dots \text{O} \dots \text{SO}_3^{2-}$ 在
三種溶劑條件下依然可以順利優化，所以就選擇了電子轉移後氧原子轉移式
氧化還原反應作為本節的測試對象。關於水及丙酮，雖然兩者都是
極性溶劑，但有分質子性及非質子性的差別，以下將對質子性及非質子性的
溶劑作定義：

(1) 非質子性的溶劑 (aprotic solvent)：指不會任何環境因子(如:溫度、壓力、
環境酸鹼度)影響而解離的溶劑，通常以有機溶劑為主，如：

Dimethylformamide, Acetone ……等

(2) 質子性的溶劑 (protic solvent)：指會受到環境因子(如:溫度、壓力、環
境酸鹼度)影響而解離的溶劑，如:water, methanol ……等

由於在工業上非質子性的溶劑使用最多的溶劑就是丙酮，而質子性的溶劑是水，根據 gaussian 09 user's reference 一書中的溶劑介電常數整理指出水有最高的介電常數， $\epsilon = 78.3553$ 而溶劑稍微較低的丙酮的介電常數為 20.493，而本章選擇水和丙酮來做計算與比較的原因是兩者在現實環境中常被大量使用愈許多地方，而介電常數次於水的乙晴因為乙晴為毒化管制物所以在現實生活中不易使用到所以就以這兩種溶劑作為本章節的討論內容。基本上，一個化學物質的介電常數越高其越容易溶解高陰電性的物質，如陰電性離子。

本節次的目的是利用電子轉移反應來比較在(a) 丙酮 (非質子性, 極性)和(b) 水 (質子性, 極性) 的情況下對電子轉移反應總能量會有什麼影響，由於反應過程已在第二章已詳細敘述過，所以本節就只放入電子轉移反應在丙酮下的分子(包含中間產物)能量數據及反應差，關於本節的計算方法與第二章相同都是 B3LYP/6-311++G**。

Table 4.1 Molecular Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in acetone by B3LYP/6-311++G** of PCM model (Unit : a.u.)

Species	E_0 (0K)	$E_0 + \text{ZPE}$	U° (298K)	H° (298K)	G° (298K)
H_2O	-76.46602	-76.44482	-76.44199	-76.44104	-76.46247
H_3O^+	-76.850630	-76.81577	-76.81288	-76.81194	-76.83386
SO_3	-623.86328	-623.85178	-623.84814	-623.84720	-623.87722
SO_3^-	-624.04591	-624.03590	-624.03221	-624.03126	-624.06209
SO_3^{2-}	-624.18628	-624.17722	-624.17343	-624.17249	-624.20387
SO_4^{2-}	-699.45524	-699.44083	-699.43664	-699.43570	-699.46606
FeO_4^{2-}	-1564.91794	-1564.90771	-1564.90229	-1564.90135	-1564.93552
FeO_3^{3-}	-1489.78338	-1489.77731	-1489.77250	-1489.77156	-1489.80704
FeO_4^{3-}	-1565.00635	-1564.99771	-1564.99182	-1564.99087	-1565.02880
HFeO_3^{2-}	-1490.33300	-1490.31657	-1490.31089	-1490.30995	-1490.34710
H_2FeO_3^-	-1490.82257	-1490.78879	-1490.69243	-1490.78785	-1490.82547
H_3FeO_3	-1491.28867	-1491.25082	-1491.24446	-1491.24352	-1491.28178
$\text{Fe(H}_2\text{O)(OH)}_2^+$	-1491.72112	-1491.67043	-1491.66438	-1491.66344	-1491.70053
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_2(\text{OH})_2^{2+}$	-1492.12035	-1492.05635	-1492.04860	-1492.04766	-1492.08838
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_3^{3+}$	-1491.64054	-1491.56636	-1491.55906	-1491.55812	-1491.59750
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_4^{3+}$	-1568.72937	-1568.62397	-1568.61502	-1568.61407	-1568.65673
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_5^{3+}$	-1645.20266	-1645.06999	-1645.05901	-1645.05807	-1645.10459
$\text{Fe(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	-1721.67650	-1721.51705	-1721.50394	-1721.50300	-1721.55381
$\text{FeO}_3^{3-} \cdots \text{O} \cdots \text{SO}_3^{2-}$	-2189.12135	-2189.10267	-2189.09227	-2189.09133	-2189.14110

Table 4.2 是 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ 的組成反應的反應差數據的整理：

Table 4.2 Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+}$

+

3 S(VI)O₄²⁻ +4H₂O in acetone of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Reaction	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₄ ³⁻ + SO ₃ ⁻	-127.61	-127.20	-127.45	-127.46	-127.43
FeO ₄ ²⁻ + SO ₃ ⁻ → FeO ₄ ³⁻ + SO ₃	-197.71	-197.51	-197.50	-197.58	-197.42
FeO ₄ ³⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ³⁺ + SO ₄ ²⁻	-49.86	-49.11	-49.54	-49.56	-49.37
FeO ₄ ³⁻ + SO ₃ ²⁻ → FeO ₃ ³⁺ + SO ₄ ²⁻	-49.86	-49.11	-49.54	-49.56	-49.37
FeO ₃ ³⁺ + H ₃ O ⁺ → HFeO ₃ ²⁺ + H ₂ O	-150.54	-150.62	-150.10	-150.18	-150.84
HFeO ₃ ²⁺ + H ₃ O ⁺ → H ₂ FeO ₃ ⁻ + H ₂ O	-185.79	-185.85	-185.42	-185.46	-185.47
H ₂ FeO ₃ ⁻ + H ₃ O ⁺ → H ₃ FeO ₃ + H ₂ O	-180.14	-180.15	-180.66	-180.19	-180.28
H ₃ FeO ₃ + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O)(OH) ₂ + H ₂ O	-133.01	-133.47	-133.35	-133.38	-133.23
Fe(H ₂ O)(OH) ₂ + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O) ₂ (OH) + H ₂ O	-165.17	-165.40	-165.36	-165.35	-165.32
Fe(H ₂ O) ₂ (OH) + H ₃ O ⁺ → Fe(H ₂ O) ₃ ³⁺ + H ₂ O	-151.42	-151.24	-151.93	-151.93	-151.07
Fe(H ₂ O) ₃ ³⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₄ ³⁺	-149.35	-149.02	-149.01	-149.26	-149.27
Fe(H ₂ O) ₄ ³⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₅ ³⁺	-132.56	-132.17	-132.29	-132.81	-132.76
Fe(H ₂ O) ₄ ³⁺ + H ₂ O → Fe(H ₂ O) ₆ ³⁺	-122.90	-122.40	-122.84	-122.43	-122.32

最後可以利用 Table 4.2 的數據，求得 $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in acetone 的總能量差，由於表格大小的關係， $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-} + 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ in acetone 以 S(II) acetone 做代表。

Table 4.3 Total Reaction Energies For $2\text{Fe(VI)O}_4^{2-} + 3\text{S(IV)O}_3^{2-}$

$+ 10\text{H}_3\text{O}^+ \rightarrow 2\text{Fe(III)(H}_2\text{O)}_6^{3+} + 3\text{S(VI)O}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$ of PCM model (Unit : Kcal/mol)

Items	ΔE ₀ (0K)	ΔE ₀ +ZPE	ΔU(298K)	ΔH(298K)	ΔG(298K)
S(II) acetone	-4867.55	-4867.74	-4867.36	-4867.88	-4867.59

將 Table 4.3 所算出來的電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應在丙酮中的總反應的能量差數據和同類型的氧化還原反應在水中的總反應的能量差數據整理成下列表格：

Items	ΔE_0 (0K)	$\Delta E_0 + \text{ZPE}$	$\Delta U(298\text{K})$	$\Delta H(298\text{K})$	$\Delta G(298\text{K})$
S(II) acetone	-4867.55	-4867.74	-4867.36	-4867.88	-4867.59
S(II) water	-4868.01	-4868.12	-4868.41	-4868.98	-4868.47

根據上列的整理表格的能量數據來看，電子轉移後氧原子轉移式氧化還原反應在丙酮中的總反應的能量差數據比同類型的氧化還原反應在水中的總反應的能量差還要來的高，由於水的極性及比丙酮來的高，所以代表著當溶劑的極性越高，氧化還原反應也越容易進行。

第五章 結果與討論 - 環境狀態對分子的鍵角、鍵長的

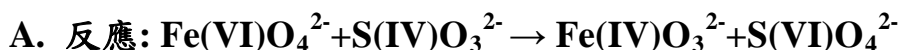
影響研究

本章將第二章、第三章所提到的反應，選擇幾個反應過程來分析分子在氣態環境下、液態環境下等因子對鍵長、鍵角的影響，本章所選擇的反應為高鐵酸離子及亞硫酸根離子做氣態環境下、液態環境下等因子對鍵長、鍵角的影響的研究。

5.1 高鐵酸離子及亞硫酸根離子做氣態環境下、液態環境下等因子對

鍵長、鍵角的影響的討論

本小節實驗條件設定如下：



B. 條件設定：液態環境(PCM model)，溶劑：水 / 氣態環境

C. 基底函數：B3LYP/6-311++G**

Table 5.1 ~ Table 5.4 是 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ 所有參與分子在液態情況下的鍵角、鍵長數據：

Table 5.1 B3LYP/6-311++G** of FeO_4^{2-} in bond length and angle of PCM model

FeO_4^{2-} (in aqueous) length	FeO_4^{2-} (in aqueous) angle
1.652	109.5

Table 5.2 B3LYP/6-311++G** of FeO_3^{2-} in bond length and angle of PCM model

FeO_3^{2-} (in aqueous) length	FeO_3^{2-} (in aqueous) angle
1.655	120.0

Table 5.3 B3LYP/6-311++G** of SO_3^{2-} in bond length and angle of PCM model

SO_3^{2-} (in aqueous) length	SO_3^{2-} (in aqueous) angle
1.782	107.7

Table 5.4 B3LYP/6-311++G of SO_4^{2-} in bond length and angle of PCM model**

SO_4^{2-} (in aqueous) length	SO_4^{2-} (in aqueous) angle
1.730	109.5

Table5.5~ Table5.8 是 $\text{FeO}_4^{2-} + \text{SO}_3^{2-} \rightarrow \text{FeO}_3^{2-} + \text{SO}_4^{2-}$ (Sulfur series) 所有參與分子在氣態情況下的鍵角、鍵長數據：

Table5.5 B3LYP/6-311++G of FeO_4^{2-} in bond length and angle**

FeO_4^{2-} (in Gas) length	FeO_4^{2-} (in Gas) angle
1.642	109.5

Table5.6 B3LYP/6-311++G of FeO_3^{2-} in bond length and angle**

FeO_3^{2-} (in Gas) length	FeO_3^{2-} (in Gas) angle
1.651	120.0

Table5.7 B3LYP/6-311++G of SO_3^{2-} in bond length and angle**

SO_3^{2-} (in Gas) length	SO_3^{2-} (in Gas) angle
1.566	107.7

Table5.8 B3LYP/6-311++G of SO_4^{2-} in bond length and angle**

SO_4^{2-} (in Gas) length	SO_4^{2-} (in Gas) angle
1.527	109.5

Table 5.1 ~ Table 5.8 各分子的鍵長數據而皆是以 Fe(1).....O(2) 或是 S(1).....O(2) 的型式做測量，而各分子的鍵角數據而皆是以(3)O....Fe(1).....O(2) 或是 (3)O....S(1).....O(2)的型式做測量。

第六章 結論

根據第三章及第四章的內容，可以發現在水溶液環境進行的氧化還原反應會比在氣態環境下進行氧化還原反應來的容易，因為水溶液環境進行的氧化還原反應不管是反應活化能還是反應能量差值都比氣態環境下進行氧化還原反應的反應活化能及反應能量差值來的低，活化能及反應能量差值減低程度則因反應種類不同而有所差異，另外根據本論文中四個對環境有程度不一的傷害性的離子 Cr(VI)O_4^{2-} , As(III)O_3^{3-} , S(IV)O_3^{2-} and P(III)O_3^{3-} 來看，幾乎是電子轉移型的氧化還原反應所需要的反應能量差是最低的，大部分的電子轉移型氧化還原反應的反應能量差值大約都在 $-100\sim -200$ kcal/mol 左右的範圍，而氧原子轉移型、氫原子轉移型氧化還原反應因為本論文有針對兩種型式的氧化還原反應的過渡態結構進行模擬計算所以氧原子轉移型、氫原子轉移型氧化還原反應可以計算出活化能值。根據本論文的內容氫原子轉移型氧化還原反應的活化能值比氧原子轉移型氧化還原反應的活化能來的低，大部分在氣態環境下的氫原子轉移型氧化還原反應活化能約 6 Kcal/mol，而氧原子轉移型氧化還原反應的活化能則因反應類型不同而有不同大小的活化能數值。另外也發現溶劑的極性大小也會影響反應能量差，溶劑極性越大，反應能量差越小。

另外，本論文所提到的氧化還原過程之中的高鐵酸離子和含硫的化合物間的氧化還原反應的(II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應之中的中間產物 S(V)O_3^- 並不一定會將身上的電子轉移至 Fe(VI)O_4^{2-} ， S(V)O_3^- 是有機會將身上的電子轉移至 Fe(V)O_4^{3-} 身上而生成 Fe(IV)O_4^{4-} 分子，因為時間的關係就沒有去做相關反應的反應能量計算，但 S(V)O_3^- 也是有可能將電子轉移至 S(IV)O_3^{2-} 而生成 S(III)O_3^{3-} 分子，所以電子轉移反應不只是本論文提到的過程而已，除了高鐵酸離子) 和含硫的化合物間的氧化還原反應的(II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應反應外，(III) 氫原子轉移後氧子轉移式氧化還原反應也會有 S(V)O_3^- 的分子產生，也有可能發生與(II) 電子轉移後電子轉移轉移式氧化還原反應一樣的狀況 S(V)O_3^- 並不一定會將身上的電子轉移至 Fe(VI)O_4^{2-} ，所以本反應有機會產生出 HS(III)O_3^{2-} 、 HFe(III)O_4^{3-} 、 HFe(II)O_3^{3-} 、 Fe(II)O_3^{4-} 、 S(V)O_4^{3-} 等由電子轉移的方式產生的分子。

第七章 未來展望

本論文探討高鐵酸離子和四種環境中常見的無機性離子汙染物分別是鉻酸離子、亞砷酸離子、亞硫酸離子及亞磷酸離子的氧化還原反應的機制，而氧化還原反應不外乎以以下三種的單一氧化還原反應的機制來做混合。三種的單一氧化還原反應的機制分別是 (1) 氫原子轉移型氧化還原反應 (2) 氧原子轉移型氧化還原反應 (3) 電子轉移型氧化還原反應，而本論文在計算的過程是以有明顯斷鍵與成鍵的 (1) 氫原子轉移型氧化還原反應 (2) 氧原子轉移型氧化還原反應做過渡態結構的計算而 (3) 電子轉移型氧化還原反應因沒有明顯斷鍵與成鍵與技術上的關係而沒有去針對電子轉移型氧化還原反應的過渡態加以計算，所以未來可以針對電子轉移型氧化還原反應的過渡態結構加以利用 gaussian 09 去做模擬，讓本論文更加完整與詳細。

參考文獻

1. JUNG-Lin Hazardous Waste Treatment Technologies (including soil pollution treatment) , 9th edition , Ding-Mao , **2009**
2. Diwakar Tiwari , Seung-Mok Lee, E-BOOK:Ferrate(VI) in the Treatment of Wastewaters: A New Generation Green Chemical
3. V . sharma , J . S mith,F . M iillero J. Environ. Sci. Technol. , 31 , 2486-2491,**1997**
4. V .sharma, J. Environ. Sci. Technol., 44, 5148–5152, **2010**
5. Donald L. Sparks Environmental Soil Chemistry , 2nd edition P.46 Academic press
6. 鄭旭惠 環境管理研究所碩士論文 台灣西南沿海地區地下水養殖虱目魚之砷累積研究 南華大學
7. *Michigan Environmental Education Curriculum Groundwater Supply Website*
8. National health research institute of R.O.C *Website*
9. James B.Foresman , Eleen Frich Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods , 2nd edition
10. W. J .Here, L. Radom , P.v.R Schleeyer, J.A.Pople , Ab initio Molecular Orbital Theory
11. A. Szabo , N.S. Ostlund , Modern Quantum Chemistry pp.180-190
12. L.P.Davis et. al .,J.Comp.Chem.2. 433, **1981**
13. S.Miertus , J.Tomasi , “ Approximate Evaluations of the Electrostatic Free Energy and Internal Energy Changes in Solution Processes ” Chem.Phys.65.239.**1982**

15. J.G. Kirkwood , J.Chem.Phys. 2 , 351 , **1934**
16. L.Onsager , J.Am . Chem.Soc, 58 ,1486 , **1938**
17. T. A Keith , M . J. Frisch “A Fully Self – Consistent Polarizable Continuum Model of Solvation with Analytic Energy Gradients” , in preparation 1996
18. A. Karlesa, G. Andrew D. De Vera, Michael C. Dodd, J. Park, Maria Pythias B. Espino and Y. Lee , J. Environ. Sci. Technol. **2014**, 48, 10380–10389
19. Y.Y.Eng , V.K. Sharma, A. K. Ray, J. Chemosphere, 63 , 1785–1790 , **2006**
20. G.R. Xu, Y.P. Zhang, G.B. Li, J. of Hazardous Materials, 161, 1299–1305, **2009**
21. Cotton, F. Albert; Wilkinson , Geoffrey , Advanced Inorganic Chemistry (5th edition)
22. Gaussian 09 user`s reference
23. Y U N H O L E E , I K - H W A N U M , A N D J E Y O N G Y O O N J. Environ. Sci. Technol , 37, 5750-5756 , **2003**