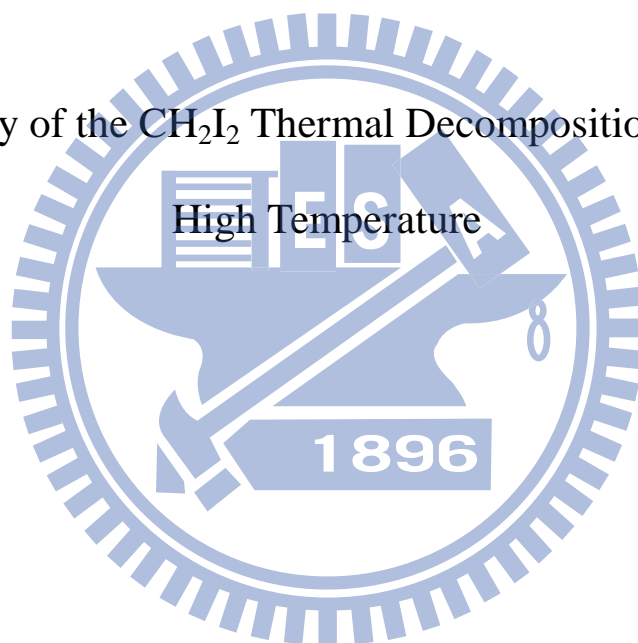


國立交通大學
應用化學系碩士班
碩士論文

利用衝擊波管研究二碘甲烷在高溫下熱解反應動力學

Kinetic Study of the CH_2I_2 Thermal Decomposition Reaction at



研究生：陳威宇

Student: Wei Yu Chen

指導教授：李遠鵬 教授

Advisor: Prof. Y. P. Lee

王念夏 教授

Advisor: Prof. N. S. Wang

中華民國一百零二年九月

利用衝擊波管研究二碘甲烷在高溫下熱解反應動力學
Kinetic Study of the CH_2I_2 Thermal Decomposition Reaction at High
Temperature

研究生：陳威宇

Student : Wei-Yu Chen

指導教授：李遠鵬 博士

Advisor : Dr. Yuan-Pern Lee

王念夏 博士

Dr. Niann S. Wang



A Thesis Submitted to M. S. Program,
Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

September 2013

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

In

Applied Chemistry

中華民國一百零二年九月

利用衝擊波管研究二碘甲烷在高溫下熱解反應動力學

研究生：陳威宇

指導教授：李遠鵬 博士

王念夏 博士

國立交通大學應用化學系碩士班

摘要

利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜(ARAS)技術來研究溫度範圍在 1483 K 至 1908 K 之間的二碘甲烷熱解反應動力學。

我們利用數學式適解由實驗測得之碘原子濃度隨時間的變化圖，進而得到在該溫度壓力下二碘甲烷第二步驟熱解($\text{CH}_2\text{I}+\text{M}\rightarrow$
 $^3\text{CH}_2+\text{I}+\text{M}$)速率常數。另外也藉由電腦模擬適解由實驗測得之氫原子濃度隨時間的變化圖，進而佐證 $k_{4.7}$ 的值。所得到的 $k(T) = 2.1 \times 10^{-8} \exp[-(29700)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，與本實驗室之前發表的數值也相當吻合。

Kinetic Study of the CH₂I₂ Thermal Decomposition Reaction at High Temperature

Student : Wei-Yu Chen

Advisor : Dr. Yuan-Pern Lee

Dr. Niann S. Wang

M. S. Program, Department of Applied Chemistry
National Chiao Tung University

Abstract

A diaphragmless shock tube coupled with atomic resonance absorption spectrophotometry (ARAS) was employed to study the kinetics of the CH₂I₂ thermal decomposition reaction between 1483 and 1908 K.

Numerical computation and ChemKin kinetic software were used to fit the temporal profiles of I atom and H atom to obtain the rate constant for the thermal decomposition reaction of CH₂I, $\ln(k_{4.7} / \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}) = -17.7(\pm 1.5) - 29.7(\pm 2.6) \times (1000/T)$. Present experimental results are found to be consistent with the experiment result from our previous work.

謝誌

在這兩年的碩士過程中，遇見了很多人，也發生了許多事，現在一一回想，往日的情形彷彿歷歷在目。

最先感謝的是我的指導教授王念夏教授，這兩年期間，老師總是有耐心地指導著我，並仔細與我討論題目或者實驗上的問題，同時也包容著我的許多錯誤，在此獻上我最深的感謝。來自日本的松為宏幸教授，真的是一位很貼心的老先生，讓初剛到這裡的我，在摸索這套系統上，松為教授幫助我很多，題目上或者實驗上，他的貢獻也不容小覷，雖然遇上的很多問題，但教授也沒有責怪我，反而跟我一起尋找問題來源，讓我非常感動，也在這邊深深的感謝您的幫助與指導。李遠鵬教授也在我的進度報告上，也糾正我許多在邏輯上與報告上的錯誤，在課堂上也教導我們很多動力學熱力學的知識，讓我受益良多，感謝您的指導與教誨。這邊也感謝在大學時代的導師，孫亦文教授，在老師底下作專題的日子，是讓我認識到作科學研究的熱情。

感謝佩芳學姊的教導，讓剛進實驗室的我可以很快上手，雖然只有短短的幾個月的相處，感謝你。白馬學長非常的謝謝你，在我碩一生活中，你對我的幫助是最大的，很多不明白的事情，你總是可以清楚的講解給我聽，在實驗的幫助上也有很大的功勞，你、其峰、文彬

與劍客學長，都是在我孤單一人的時候，帶領著我適應碩班生活，有你們在的休息室，總是有許多歡樂，謝謝你們。還有阿鍾與杰穎，之後的很多事情都需要交給你們去做，謝謝你們在我碩士班最後的階段可以專心寫論文。

大實驗室的各位學長姐們，也幫了我很多，昭宇學長的博學多聞，Megan 學姊總是有著最清楚的頭腦，Fannie 學姊與 Annie 的貼心與熱心，皇上學長的幫忙，建亨在我有問題時候總是第一時間幫我解決，月貴也常幫助我處理關於報帳方面事情，有你們這些前輩的幫助下，我才能順利的度過這兩年。喜德，看見你總是笑瞇瞇的，平常很熱情的跟我聊天說地，也常常跟我一起去喝下午茶，跟你成為了朋友，我此生最幸運的事情就是認識你這後龍的明日之星。菜哥，很懷念那些與你們一起重訓的日子，因為有你的帶領，才能深入了解重訓的意義，與你一起打球的日子也是讓人懷念。煒得，每次看到你也都是笑瞇瞇的樣子，總是可以在你身上看到南部人的熱情，也羨慕勇於跟外國人聊天的勇氣。吳大，很高興在此生此刻與你相會這在兩年，有了這緣分才有我們共有的回憶，希望我們可以常保持聯絡，也感謝你這兩年來對我的照顧，在你身上我還需要學會勇氣。佩紋與慧瑜，兩位可愛的學妹，也感謝你們願意陪我聊天討論，雖然我真的很少幫到你們的忙，而你們卻幫助我許多，謝謝。立緯，感謝你陪我在寫論文時候跟

我聊天，也常常問我許多問題，很抱歉有時我真的沒有幫上你許多忙，你跟學妹們的貼心，我都有感受到，謝謝你們。

也感謝大學同窗和學弟妹們並一起在交大這念書好伙伴們，勇龍、魚板、紀寶、寬哥、承哲、宅偉、大沛與小橘子，有你們一起在新竹的日子，總是溫暖如同往日在台南的時光，秉浩、牛哥、蜥蜴、庭豪、婉婷、林傑、葉少和 G 米，成大的學弟妹們，跟你們一起玩桌遊的日子真的很懷念。也感謝好室友淳熙，跟你住的那一年，很歡樂。好朋友土豆，與你一起跑環校或者運動真的很開心。瑞胤、小公主、楊萬、小翠、雨潔和詹胖感謝你們在台北幫我加油打氣。

高中與國中的死黨們，呆博、閔翰、小白、予耀、豹紋和馨由，陪我聊八卦和閒話家常，小鄭、小亞、秉竝、雨茜、昱伶和芳芳，陪我說心事，有你們的每一次的聚會都會讓我紓解一些碩士班的壓力。

這碩班兩年也認識許多不同實驗室的人們，大家的善良與熱心，也充實我的碩士班生活，感謝這些人們。最後感謝我的爸媽、姊姊與弟弟，提供我一個溫暖的家，有你們才會有今天的我。

總目錄

摘要	i
Abstract	ii
謝誌	iii
總目錄	vi
表目錄	ix
圖目錄	x
第一章	緒論.....	1
1-1	文獻的整理與研究動機.....	1
1-2	參考文獻.....	3
第二章	實驗原理.....	5
2-1	衝擊波的流體動力學理論.....	5
2-1-1	衝擊波流體動力學理論的發展歷史.....	5
2-1-2	一維空間流體的守恆方程式.....	6
2-1-3	固定熱容量的理想氣體守恆方程式解.....	14
2-1-4	在固定熱容量的理想氣體中反射衝擊波守恆方程式 解.....	16
2-2	參考文獻.....	18

第三章	實驗系統.....	23
3-1	衝擊波管.....	23
3-2	偵測系統.....	26
3-2-1	微波共振燈.....	26
3-2-2	真空紫外單光儀.....	27
3-2-3	訊號放大器.....	28
3-2-4	示波器.....	29
3-3	樣品的配置.....	30
3-3-1	無水 CH_2I_2 的製備方法.....	30
3-3-2	樣品配置系統的使用.....	30
3-4	溫度及濃度的計算.....	31
3-5	參考文獻.....	32
第四章	結果與討論.....	38
4-1	CH_2I_2 (Diiodomethane)熱解實驗.....	38
4-1-1	碘原子濃度校正曲線.....	38
4-1-2	CH_2I_2 熱解實驗結果與討論.....	40
4-2	$\text{CH}_2\text{I}_2+\text{H}_2$ 實驗.....	43
4-2-1	氫原子濃度校正曲線.....	43
4-2-2	$^{1,3}\text{CH}_2+\text{H}_2$ 實驗結果與討論.....	44



表目錄

表 (3-1): 本次實驗所使用之微波共振燈放射之紫外原子光譜線.....	37
表 (4-1): 溫度範圍 1605 至 2005 K 內, 0.2 - 0.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解實驗 條件。.....	54
表 (4-2): 溫度範圍 1409 - 1818 K 內, 0.5 - 1.2 ppm C ₂ H ₅ I 熱解實驗 條件。.....	55
表 (4-3): 溫度範圍 1665 - 1908 K 內, 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 熱解實驗條件及 模擬解所得到的最佳反應速率值。.....	57
表 (4-4): 溫度範圍 1483 - 1796 K 內, 0.5 ppm CH ₂ I ₂ + 300 ppm H ₂ 熱 解實驗條件及 ChemKin 模擬所得到的最佳反應速率值。.....	64

圖目錄

圖 (2-1):在衝擊波作用下氣體流動的時間與距離關係圖以及衝擊波作用後熱力學性質變化示意圖。(a)實驗室座標；(b)衝擊波座標.....	20
圖 (2-2):入射衝擊波、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的關係圖。.....	21
圖 (2-3):在衝擊波系統中，單原子氣體分子的 Hugoniot 曲線及 Rayleigh 線($\rho = 1.67$ ， $T1 = 300K$)。.....	22
圖 (3-1): 衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統、及數據處理系統。.....	33
圖 (3-2): 壓力變化偵測器的構造及相關電路。.....	34
圖 (3-3): 碘原子共振燈冷卻系統圖。.....	35
圖 (3-4): 氣體樣品配製系統，V1-V16 為開關閥。.....	36
圖 (4-1):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處，最終溫度 1605 - 2005 K 下，0.2 ppm C_2H_5I 熱解(a - d)的吸收度對時間作圖。.....	48
圖 (4-2):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處，最終溫度 1605 - 2005 K 下，0.4 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。.....	49
圖 (4-3):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處，最終溫度 1605 - 2005 K 下，0.6 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。.....	50

圖 (4-4):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1409 - 1818 K 下, 0.5 ppm C ₂ H ₅ I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。.....	51
圖 (4-5):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1409 - 1818 K 下, 0.8 ppm C ₂ H ₅ I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。.....	52
圖 (4-6):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1409 - 1818 K 下, 1.2 ppm C ₂ H ₅ I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。.....	53
圖 (4-7):由 0.2 - 1.6 ppm C ₂ H ₅ I 熱解實驗所得到的校正曲線 (■) 0.2 ppm ;(●) 0.4 ppm ;(▲) 0.6 ppm ;(▼) 0.5 ppm;(◆) 0.8 ppm ;(★) 1.2 ppm.....	56
圖 (4-8):溫度 1908 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	58
圖 (4-9):溫度 1803 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	58
圖 (4-10):溫度 1801 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	59
圖 (4-11):溫度 1764 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	59
圖 (4-12):溫度 1759 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	60
圖 (4-13):溫度 1755 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	60
圖 (4-14):溫度 1703 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。.....	

.....	61
圖 (4-15):溫度 1700 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	61
.....	62
圖 (4-16):溫度 1665 K 下 0.1 ppm CH ₂ I ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	62
.....	63
圖 (4-17):CH ₂ I + M → 3CH ₂ + I + M 反應速率常數值 k ₄₋₇ 之 Arrhenius 圖。	63
.....	65
圖 (4-18):溫度 1483 K 下 0.5 ppm CH ₂ I ₂ +300 ppm H ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	65
.....	66
圖 (4-19):溫度 1493 K 下 0.5 ppm CH ₂ I ₂ +300 ppm H ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	66
.....	67
圖 (4-20):溫度 1603 K 下 0.5 ppm CH ₂ I ₂ +300 ppm H ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	67
.....	68
圖 (4-21):溫度 1698 K 下 0.5 ppm CH ₂ I ₂ +300 ppm H ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	68
.....	69
圖 (4-22):溫度 1796K 下 0.5 ppm CH ₂ I ₂ +300 ppm H ₂ 的熱解結果與最佳模擬結果。	69
.....	70
圖 (4-23):納入加氫氣實驗組得出的CH ₂ I + M → 3CH ₂ + I + M 反應速率常數值 k ₄₋₇ 之 Arrhenius 圖。明顯地加氫氣反應組實驗得出的速率值會比單純熱解來得高。	70

第一章 緒論

燃燒反應在日常生活中和人類息息相關，而燃燒最大的應用在於製造能源或是動力；火力發電跟內燃機都是跟燃燒有關。而燃燒反應從基礎科學的角度上來看，是由自由基的大量連鎖反應所主導，其中根據不同的燃料來源所造成的燃燒反應也會不同。舉例來說工業上常用的乙炔焰就是利用乙炔跟氧氣的反應來達到高溫的效果，另一例則是火箭的發射燃料也是根據不同需求而選定特別的燃料，所以研究不同物種在不同溫度之下的反應是非常重要的。

另外研究這些自由基的反應，我們可以藉由反應的途徑、速率與生成物，來瞭解一些空氣污染的問題。像是臭氧層破洞，是含氟氯碳化物，在高空中受太陽光中的紫外光照射後生成的鹵素自由基，進而與臭氧反應而使其進行催化分解。另外最近的研究經由簡單的反應製造出 Criegee 中間體¹並在光譜中觀測到，並研究其相關的反應，^{2,3}所以不飽和烴類的污染物在大氣中，可能會和臭氧反應後分解產生酸類和醛酮類的產物。所以本實驗室主要是研究大氣中重要的自由基反應，以了解如何提升燃燒的效率並降低造成環境嚴重污染的反應。

1-1 文獻的整理與研究動機

本實驗室所使用之活塞式衝擊波管-原子共振吸收系統具有極佳

的溫度再現性，所以可藉由分析多次同溫度下實驗數據，取平均值來提升訊雜比，以增加實驗數據的靈敏性和可信度。此衝擊波管對於H、O、I等原子有極佳之偵測極限，可達到 10^{11} atom cm^{-3} ，所以可適用於較低濃度的實驗，降低二次反應的干擾。

而本實驗室憑藉著此儀器之高再現性及極低偵測極限的特性，曾研究過甲醇在高溫下的熱解反應，⁴ 而其反應中會有 CH_2 自由基的生成。 CH_2 是個很重要的自由基，在不飽和烴類的燃燒反應中常常見到其蹤影，而相關反應有很多，像是與氫氣或是氧氣反應，又或者與飽和或不飽和烴類反應。⁵⁻¹¹ 但過去 CH_2 的研究其產生的來源是從 CH_2OO 光解或熱解生成，或著從具有爆炸性的化合物 CH_2N_2 熱解得到，⁵ 本實驗室最近找到一個新的 CH_2 自由基的來源，即為 CH_2I_2 的熱解。

CH_2I_2 在大氣化學中由其是在沿海地區碘原子在大氣與海洋的循環扮演很重要的角色。沿海地區因為海洋中海藻會吸收海洋中的碘元素製造出許多含有碘的化合物，而其中二碘甲烷的含量佔大多數，^{12,13} 而當一部分的二碘甲烷被釋放出飄散於大氣之中受到太陽光的照射生成 CH_2I 自由基與碘原子，而這些碘原子一些文獻與研究指出會與大氣中的臭氧反應形成 IO 化合物，這些碘氧化合物將會進行 NPF(New Particle Formation)的過程變成 CCN(Cloud Condensation

Nuclei)主導沿海地區的氣候的改變。^{14,15}

但是CH₂I₂之熱解在文獻之中，大部分都只有在常溫之中的研究，鮮少在高溫之下的研究，僅只有本實驗所作的高溫動力學研究。^{11,16}為了要仔細研究CH₂在各個溫度下的反應，吾人希望可將CH₂I₂熱解反應作一通盤瞭解，利用直接觀測法與間接觀測法所得實驗數據來相互佐證，期望可以得到適用溫度範圍較廣泛的熱解速率方程式。

1-2 參考文獻

- (1) Criegee, R. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1975**, *14*, 745.
- (2) Welz, O.; Savee, J. D.; Osborn, D. L.; Vasu, S. S.; Percival, C. J.; Shallcross, D. E.; Taatjes, C. A. *Science* **2012**, *335*, 204.
- (3) Su, Y.-T.; Huang, Y.-H.; Witek, H. A.; Lee, Y.-P. *Science* **2013**, *340*, 174.
- (4) Lu, K.-W.; Matsui, H.; Huang, C.-L.; Raghunath, P.; Wang, N.-S.; Lin, M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 5493.
- (5) Laufer, A. H. *Rev. Chem. Intermed.* **1981**, *4*, 225.
- (6) Böhlend, T.; Temps, F.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1984**, *88*, 455.
- (7) Böhlend, T.; Döbē, S.; Temps, F.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1985**, *89*, 1110.
- (8) Böhlend, T.; Temps, F.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1986**, *90*, 468.
- (9) Dombrowsky, C.; Hwang, S.; Röhrig, M. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1992**, *96*, 194.
- (10) Dombrowsky, C.; Wagner, H. G. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem* **1992**, *96*, 1048.
- (11) Lee, P. F.; Matsui, H.; Wang, N. S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 1891.
- (12) Laturus, F. *Mar. Chem.* **1996**, *55*, 359.
- (13) Carpenter, L.; Sturges, W.; Penkett, S.; Liss, P.; Alicke, B.; Hebestreit, K.; Platt, U. *J. Geophys. Res., D* **1999**, *104*, 1679.
- (14) Spracklen, D. V.; Carslaw, K. S.; Kulmala, M.; Kerminen, V. M.;

Sihto, S. L.; Riipinen, I.; Merikanto, J.; Mann, G. W.; Chipperfield, M. P.; Wiedensohler, A. *Geophys. Res. Lett.* **2008**, *35*.

(15) Hoffmann, T.; O'Dowd, C. D.; Seinfeld, J. H. *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 1949.

(16) 李佩芳, 國立交通大學, 2010.



第二章 實驗原理

2-1 衝擊波的流體動力學理論

2-1-1 衝擊波流體動力學理論的發展歷史

在 1808 年 Poisson¹ 指出在壓力擾動後氣體的流動速度 u ，能夠用 $u = f[x - (a + u)t]$ 來表示，在這裡 f 是壓力擾動氣體流動速度 u 的函數， x 是距離， t 是時間，而 a 代表的是聲速。而後在 1848 年 Challis² 和 Stokes³ 利用這個方程式推導出：小而不斷的壓力干擾，最終能夠形成壓力的不連續性。這是因為每一個連續的壓縮波都以稍大的流動速度在介質中傳播。1860 年 Earnshaw⁴ 提出在真實流體中，熱傳導性和黏滯性可防止不連續的發生。Riemann⁵ 也在同時以數學式將一維空間流體的運動清楚的表示出來，他的推論為理解衝擊波的形成提供了數學基礎。但非常遺憾的是 Riemann⁵ 犯了一個錯誤，他認為衝擊波的形成是一個等熵過程 (isentropic process)。在 1870 年，Rankine⁶ 以質量、動量及能量守恆定律為恆定速度的一維衝擊波推算出衝擊波的數學式。後來 Hugoniot⁷ 提出了在 Riemann⁵ 的錯誤假定下所推導的能量守恆的數學處理。Taylor⁸ 是第一個試圖對衝擊波過渡區域厚度計算的學者。Hadamard⁹、Zempen¹⁰、Rayleigh¹¹ 和 Becker¹² 介紹了衝擊波流體動力

學理論的回顧。Becker 在 1922 年，以 Navier-Stokes 方程式推算出衝擊波過渡區域的厚度，他也嘗試在液體中計算衝擊波的性質。第二次世界大戰對衝擊波理論的發展提供了極大推力，物理學家和化學家意識到衝擊波是對物理及化學現象研究很有用的方法。當時，Courant 和 Friedrich¹³ 對超聲速流體和衝擊波的數學理論方面已有很深入的研究。衝擊波理論的論述在 Jost¹⁴、Cole¹⁵、Lewis 及 von Elbe¹⁶、Hirschfelder、Curtiss 及 Bird¹⁷、Patterson¹⁸、Wright¹⁹ 和 Bradley²⁰ 等人的著作都有詳細的探討。

由通過衝擊波之前及之後氣體的壓力、密度、溫度、能量和流動速度等五個變量的描述，證明了衝擊波的不連續性。質量、動量和能量守恆定律提供了這五個變量的計算所需要的關係式，另外兩個關係式是壓力方程式 $P = P(\rho, T)$ 和一個與溫度和壓力相關狀態的能量方程式 $E = E(P, T)$ 。

2-1-2 一維空間流體的守恆方程式

吾人可以透過兩個不同方法來表達流體動力學的方程式。第一個方法，我們稱之為 Lagrange 方程式。Lagrange 提議可以用粒子的運動的座標來描述粒子的運動。第二個方法為 Euler 所提出，是在一個固定的座標中研究流體運動的狀態，這似乎是較合適的。Lagrange 及 Euler 方程式，我們可以藉助於下面的微分方程式完成轉換。

$$\frac{dG}{dt} = \frac{\partial G}{\partial t} + u \frac{\partial G}{\partial x} \quad \text{式 (2-1)}$$

在這裡 G 代表的是對於一個移動粒子改變的任何作用，d/dt 表示流體運動的微分，u 是流體運動的速度。

質量的守恒方程式能夠表示為：

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho \Delta x \Delta y \Delta z) = 0 \quad \text{式 (2-2)}$$

其中 m 代表的是質量， ρ 為密度， $\Delta x \Delta y \Delta z$ 為描述流體體積變化的項。

式 (2-2) 中的獨立變量是 t，和 Lagrange 體積元素的三個座標參數 x、y、z。如果 x 是運動的方向，則 $\Delta y \Delta z$ 可以表示流體運動的單位面積。

對式 (2-2) 微分可得：

$$\frac{1}{\Delta x} \frac{d}{dt}(\rho \Delta x) = \frac{\rho}{\Delta x} \frac{d\Delta x}{dt} + \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

及由關係式：

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\rho}{\Delta x} \frac{d\Delta x}{dt} = \rho \frac{\partial u}{\partial x}$$

可得到：

$$\rho \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial \rho}{\partial t} + u \frac{\partial \rho}{\partial x} = 0$$

亦即，式 (2-1) 及式 (2-2) 變成了：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0 \quad \text{式 (2-3)}$$

我們也可以從牛頓第二定律來闡明動量守恒定律。

$$\frac{d}{dt}(mu) = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad \text{式 (2-4)}$$

右邊的項表示在厚度 Δx 的流體元素上作用的淨力， p_{xx} 是 x 方向的流

體力學壓縮應力。利用式 (2-1)及式 (2-2)，式 (2-4)可以改寫成：

$$\frac{d}{dt}(mu) = m \frac{du}{dt} = m \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z$$

亦即：

$$\rho \left(\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} \right) = \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} \quad \text{式 (2-5)}$$

一個流體分子總能量的改變速率，等於單位時間內以透過它的邊界熱傳導失去的能量，在流體分子上作的淨功的負值。因此我們可以寫出

下列的能量守恆方程式：

$$\frac{d}{dt} \left[m \left(E + \frac{u^2}{2} \right) \right] = \frac{\partial p_{xx} u}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z - \frac{\partial q_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad \text{式 (2-6)}$$

其中 E 是每單位質量的內能， $mu^2/2$ 是流體分子的動能， q_x 是 x 方向的熱變化。透過前兩項的微分和使用式 (2-1)、式 (2-2) 及式 (2-5)，由下列之推導我們可以將式 (2-6) 簡化成式 (2-7)。將等式左邊之 m 提出，在同除以 $\Delta x \Delta y \Delta z$ 可得到：

$$\rho \left(\frac{dE}{dt} + \frac{1}{2} \frac{du^2}{dt} \right) = \frac{\partial p_{xx} u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x}$$

上式可得：

$$\rho \left(\frac{dE}{dt} + u \frac{du}{dt} \right) = u \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x}$$

由式 (2-1) 可知，微分式 dE/dt 可表式成

$$\frac{dE}{dt} = \frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x}$$

所以

$$\rho \left[\left(\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} \right) + u \frac{du}{dt} \right] = u \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x}$$

上式可由式 (2-5) 改寫成

$$\rho \left[\left(\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} \right) + \frac{u}{\rho} \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} \right] = u \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x}$$

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} \right) + u \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} = u \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x}$$

移項即可得

$$\rho \left(\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} \right) = p_{xx} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{\partial q_x}{\partial x} \quad \text{式 (2-7)}$$

黏滯性流體(viscous fluid)在速度梯度不是很大的情況下，流體力學壓縮應力可以寫成²¹：

$$p_{xx} = -P + (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \quad \text{式 (2-8)}$$

其中 P 代表的是壓力，而 μ_I 和 μ_{II} 分別是剪力黏性(shear viscosity)和壓縮黏性(compression viscosity)係數。如果溫度梯度不是很大的情況下，熱量的變化能夠寫成：

$$q_x = -\lambda \frac{\partial T}{\partial x}$$

其中 λ 是熱傳導係數、T 是溫度。而 p_{xx} 和 q_x 這些與時間相關的守恆方程式可以表式成：

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0 \quad \text{式 (2-3)}$$

$$\frac{\partial u}{\partial t} + u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left[P - (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \quad \text{式 (2-9)}$$

$$\frac{\partial E}{\partial t} + u \frac{\partial E}{\partial x} = \left[-P + (2\mu_1 + \mu_2) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \frac{1}{\rho} \frac{\partial u}{\partial x} - \frac{1}{\rho} \frac{\partial}{\partial x} \left(-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{式 (2-10)}$$

這些具有線性黏滯性和熱傳導性的方程式，或者可視為對於穩定流動的相應方程式，我們稱之為 Navier-Stokes 方程式。當在速度及溫度改變時，氣體的平均自由徑發生變化，則在 p_{xx} 和 q_x 的項裡更高階的項可能必須包括在內，反之亦然。在 Burnett²²⁻²⁴ 程式裡包括許多這些更高次序的項，但在這兩個方程式中都忽視了擴散效應所造成的影響。

式 (2-3)、式 (2-9) 及式 (2-10) 可以由 Riemann 的方法為無窮小的等熵波 (isentropic waves) 的情況提供解決的辦法，透過這個方法利用數學項來描述衝擊波的形成變為可能。然而，Riemann 所提出的方法在衝擊波中卻無法適用，因為衝擊波是非等熵波 (non-isentropic waves)。但是透過這樣的概念，使用一個數學方程式，來計算任何非穩定的流動過程是可能辦到的。

衝擊波對流體作用的理論推導中，幾乎都是假設衝擊波是以恆定或者幾乎恆定的速度來前進，所以衝擊波的運動速度在座標系統中是穩定無變化的，其時間偏微分為零。且在這樣的條件下化學行為在流體力學的表現是最不複雜的。

在式 (2-3)、式 (2-9) 及式 (2-10) 中，就對時間偏微分等於零的假設，為穩定流動的流體提供了 Navier-Stokes 方程式：

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial x} = 0 \quad \text{式 (2-11)}$$

$$\rho u \frac{\partial u}{\partial x} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[P - (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \quad \text{式 (2-12)}$$

$$\rho u \frac{\partial E}{\partial x} = \left[-P + (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} \right] \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) \quad \text{式 (2-13)}$$

這些方程式可以容易對 x 作積分而得到：

$$\rho u = \phi_m \quad \text{式 (2-14)}$$

$$\rho u^2 + P - (2\mu_I + \mu_{II}) \frac{\partial u}{\partial x} = \phi_i \quad \text{式 (2-15)}$$

$$\rho u \left(\frac{u^2}{2} + E + \frac{P}{\rho} \right) - (2\mu_I + \mu_{II}) u \frac{\partial u}{\partial x} - \lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \phi_e \quad \text{式 (2-16)}$$

在這裡 ϕ_m 、 ϕ_i 及 ϕ_e 分別代表的是質量、動量及能量之通量。

圖 (2-1) 分別描述在實驗室座標及衝擊波座標的兩個座標系統中，衝擊波通過流體分子前及通過流體分子後，流體分子的運動狀態，其中線的斜率與流動速度成反比。一但為穩定衝擊波建立了守恆方程式，流體速度可以轉變成以實驗室座標來描述。 P_1 、 ρ_1 、 T_1 、 E_1 和 u_1 為衝擊波在進入這個過渡地區之前流體的性質， P_2 、 ρ_2 、 T_2 、 E_2 和 u_2 為衝擊波通過後流體的性質。式 (2-14)、式 (2-15) 及式 (2-16) 提供了在一維空間穩定流動的流體在任何兩個區域之各參數之關係，而流體性質的變化項都可以忽略。很重要的一點是，我們必須提供一些在穩定流動的情況下，衝擊波通過前後流體性質之關係方程式。流體性質的變

化項，包含了 $\partial u/\partial x$ 和 $\partial T/\partial x$ 都可以忽略。

在此利用圖 (2-2)來說明穩定狀態入射衝擊波、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的關係。由流體動力學理論的推倒可以讓我們了解衝擊波經過之後，氣體分子的熱力學狀態之變化情形以及利用衝擊波原理可以將一系統加熱到多高的溫度。以下推導都以衝擊波座標系統定義。

在衝擊波的傳導過程中，氣體必須遵守三大守恆定律式(質量、動量及能量守恆)，根據三大守恆式，對於穩定衝擊波，可以推導出

Rankine-Hugoniot 方程式組：

$$\rho_1 \mu_1 = \rho_2 \mu_2 = \Phi_m \quad \text{式 (2-17)}$$

$$\rho_1 \mu_1^2 + P_1 = \rho_2 \mu_2^2 + P_2 = \Phi_i \quad \text{式 (2-18)}$$

$$\frac{\mu_1^2}{2} + E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \frac{\mu_2^2}{2} + E_2 + \frac{P_2}{\rho_2} = \frac{\Phi_e}{\Phi_m} \quad \text{式 (2-19a)}$$

式 (2-19a)亦可寫成：

$$\frac{\mu_1^2}{2} + E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \frac{\mu_2^2}{2} + E_2 + \frac{P_2}{\rho_2} = \frac{\Phi_e}{\Phi_m} \quad \text{式 (2-19b)}$$

其中 H 是單位質量之焓(enthalpy)， $H \equiv E + (P/\rho)$ ，而 Φ_m 、 Φ_i 及 Φ_e 分別代表的是質量、動量及能量之通量，而 ρ 為密度， μ 為衝擊波波速，P為壓力，E為能量，下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前和通過後的氣

體分子狀態。Rankine-Hugoniot 方程式組，皆有其代表的物理意義，式 (2-17)說明分子進入與脫離這個衝擊波作用的區域形成穩定狀態，即分子在衝擊波作用前後質量為恆定；式 (2-18)說明由於衝擊波通過的壓力差，單位質量氣體分子在單位時間動量的變化；式 (2-19)說明由於衝擊波動能的損失，造成衝擊波焓的增加。

利用式 (2-17)和式 (2-18)，可以替換式 (2-19)中的 μ_1 和 μ_2 ，式 (2-19)可變換成

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2)\left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}\right) \quad \text{式 (2-20)}$$

或者

$$H_2 - H_1 = \frac{1}{2}(P_2 - P_1)\left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2}\right) \quad \text{式 (2-21)}$$

Hugoniot 首先導出了這些方程式，描述了在一個平均壓力的壓縮下，通過衝擊波前後，流體內部能量的變化。由 Hugoniot 的關係式在很微弱的衝擊波變化中，所得的流體內能變化量，等於在一個絕熱可逆過程中之內能變化量。

$$\Delta E = \int dE = \int Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = P\Delta\left(\frac{1}{\rho}\right) \quad \text{式 (2-22)}$$

這情況與聲波的現象一致。

從 Rankine-Hugoniot 方程組式 (2-17)及式 (2-18)，我們可以獲得流體力學變量的數學式：

$$\phi_m^2 = \frac{P_2 - P_1}{\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2}} = u_2^2 \rho_2^2 = u_1^2 \rho_1^2 \quad \text{式 (2-23)}$$

這個方程式經常稱作為衝擊波變化的力學條件(mechanical condition)。

圖 (2-3)中的斜直線是由衝擊波將系統根據力學條件轉變成其他狀態

的軌跡，有時我們亦稱作 Rayleigh 線。Hugoniot 曲線為由初始條件在

衝擊波通過後達到最終狀態的唯一路徑。而在很微弱的衝擊波壓縮下，

這個力學條件可以轉換為聲音的速度，得到我們熟悉的關係式：

$$a = \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial \rho}\right)_s} = \frac{1}{\rho} \sqrt{\left(\frac{\partial P}{\partial(1/\rho)}\right)_s}$$

其中 a 為聲速，式中顯示 a 與等熵線斜率的平方根成比例。從圖 (2-3)

及式 (2-19)中，可以看出在衝擊波前， u_1 比 a_1 大，而在衝擊波後， u_2 比

a_2 小。

2-1-3 固定熱容量的理想氣體守恆方程式解

除了上述 Hugoniot 的關係式外，如果再藉由理想氣體方程式

$P = \rho RT$ 與氣體介質中聲速的等式 $a_1^2 = \gamma RT_1$ ，其中 a_1 為入射衝擊波

通過前氣體分子中的聲速， γ 為熱容量 C_p/C_v 的比值。我們可以推導出

衝擊波通過前與通過後 P_2/P_1 的關係式：

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad \text{式 (2-24)}$$

M_1 為衝擊波的馬赫數目(Mach number)，定義為 $M_1 = u_1/a_1$ ，在此 a_1 代

表的是衝擊波前方氣體的聲速，這種處理法在使用上較具方便性。

P_2/P_1 和 M_1 是最經常用來詳述衝擊波強度的參數，因此其他的衝擊波前後的熱力學性質，如 ρ_2/ρ_1 與 T_2/T_1 ，皆可用其來表示：

首先是 ρ_2/ρ_1 ，由式 (2-20)得知

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) = C_v(T_2 - T_1)$$

將理想氣體方程式 $P = \rho RT$ 與 $C_p - C_v = R$ 代入上式，可推導出

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\mu_1}{\mu_2} = \frac{\frac{P_2(\gamma+1)}{P_1(\gamma-1)} + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{(\gamma+1)}{(\gamma-1)}} \quad \text{式 (2-25)}$$

再將式 (2-24)代入式 (2-25)即可得到

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2} \quad \text{式 (2-26)}$$

此時再由理想氣體方程式，便可得到 T_2/T_1

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2 \rho_1}{P_1 \rho_2} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1} \right] \left[\frac{(\gamma-1)M_1^2 + 2}{(\gamma+1)M_1^2} \right] \quad \text{式 (2-27)}$$

由式 (2-24)、式 (2-26)及式 (2-27)可知，因為衝擊波通過前氣體的熱力學狀態 P_1 、 ρ_1 及 T_1 皆是已知，所以只要我們能量測出衝擊波的速度，將其換算成馬赫數，代回式 (2-24)、式 (2-26)及式 (2-27)後，我們即可精確地求得入射衝擊波過後的氣體分子的熱力學狀態。而無須藉由其他儀器作進一步的測量，這點在使用上相當具有方便性。

在式 (2-24)、式 (2-26)及式 (2-27)中，存有兩個常數為 M_1 和 γ ， M_1

值是可以精確測量的，而 γ 卻會隨著不同氣體而有不同的數值。對於一個單原子理想氣體， γ 值等於 1.67；而對僅考慮轉動自由度對熱容量的貢獻之雙原子分子氣體的 γ 值是 1.40。隨著分子中原子的數目增加，分子的熱容量也會隨著增加，因此 γ 值會隨著原子的數目增加而趨近於一。然而真實氣體的 γ 值並非一成不變，也會隨著溫度的改變而有些許差異。對單原子氣體而言，在好幾千度溫度範圍內分子的熱容量不會發生變化，以氫氣為例子，在室溫至 8000 K 的範圍內，熱容量是幾乎不變的；而對於雙原子分子氣體，可忽略熱容量變化的溫度範圍相對就小許多，以氮氣為例子，在室溫至 450 K 的範圍內，熱容量可視為不變，一但溫度高於 450 K 以上，部份分子會被激發到激發態， γ 值便會發生變化；對於多原子分子氣體， γ 值不變的假設，適用溫度範圍很小，大約只有 50 度的範圍。

2-1-4 在固定熱容量的理想氣體中反射衝擊波守恆方程式解

如果在一維空間前進的衝擊波遇到一個障礙物，此時衝擊波便會反射回來。但如果表面的障礙物與衝擊波交互作用的截面積很小，則衝擊波很可能僅是越過障礙物，之後再形成一個穩定的衝擊波，這樣的架構是對二維或三維尺度空氣動力學(aerodynamic)有興趣的範圍，因為他們在障礙物和超聲速氣流(supersonic flow)的相互作用上提供了許多資訊。一般來說這樣的相互作用是非常複雜的，因此二維或三

維尺度的衝擊波並沒有廣泛用於化學反應的研究上。如果障礙物是垂直於衝擊波運動方向的平面，衝擊波不可能越過它，這樣的現象所得的結果，就是一維尺度的衝擊波反射回來。當在密閉管子中運動的衝擊波前進到管子的末端，氣體分子便會開始堆積在這哩，最後衝擊波會反轉它的運動方向，形成反射衝擊波。在反射衝擊波後面的氣體分子，其邊界條件($u_1 - u_2 = 0$ ，末端平面處)之運動狀態可視為靜止。

可以把 Rankine-Hugoniot 方程式直接應用於反射衝擊波性質的探討，並且從 Rankine-Hugoniot 方程式得到的關係式，在反射衝擊波通過後仍保持成立。沒有需要對反射衝擊波作另外的測量，因為在末端平面與反射衝擊波之間氣體的流動速度一定是零。在密閉圓管中，在入射反射衝擊波後方和反射衝擊波前方的熱力學狀態是相同的，我們不需對反射衝擊波前方的氣體之熱力學狀態作測量。三個

Rankine-Hugoniot 方程式(式 (2-17)、式 (2-18)和式 (2-19))和末端平面的邊界條件($u_1 - u_2 = 0$)，提供了足夠的等式來求得衝擊波座標系統中反射衝擊波的運動狀態。一旦已經對這些等式得到了解，我們很容易轉換成實驗室座標，進而求出反射衝擊波的速度及反射衝擊波通過後的氣體熱力學狀態。

我們可以很方便地以下列方程式來表達衝擊波管問題中的末端平面條件：

$$u_{1R} - u_{2R} = u_1 - u_2 \quad \text{式 (2-28)}$$

上式中 u_{1R} 及 u_{2R} 是在反射衝擊波運動座標系統中，進入和離開反射衝擊波的氣體之流動速度。

依照式 (2-24)、式 (2-26)及式 (2-27)的推演法，反射衝擊波經過後的氣體分子熱力學狀態也可得出，由此公式推導求得氣體分子的起始狀態(下標 1)與反射衝擊波通過後狀態(下標 5)的熱力學狀態比值：

$$\frac{P_5}{P_1} = \left[\frac{\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right] \quad \text{式 (2-29)}$$

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \frac{\left[\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 1 \right] \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right) M_1^2}{\left[2M_1^2 + \left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1}\right) \right] \left[M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1} \right]} \quad \text{式 (2-30)}$$

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1}\right) M_1^2 - 2 \right] \left[2M_1^2 + \left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1}\right) \right]}{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1}\right)^2 M_1^2} \quad \text{式 (2-31)}$$

由 2-1-2 節到 2-1-3 節的推論，實驗中我們僅需要測量衝擊波壓縮前氣體分子的壓力(P_1)、密度(ρ_1)及溫度(T_1)，即可利用式 (2-29)、式 (2-30)及式 (2-31)求出反射衝擊波通過後之壓力(P_5)、密度(ρ_5)及溫度(T_5)，也就是我們實驗中高溫環境下的反應條件。

2-2 參考文獻

- (1) Poisson, S. D. *JEP* **1808**, 14, 319.

- (2) Challis, J. *Lond. Edinb. Dubl. Phil. Mag. & J. Sci.* **1848**, 32, 494.
- (3) Stokes, G. G. *Phil. Mag.* **1848**, 33, 349.
- (4) Earnshaw, S. *Philos Trans. R. Soc. Lond.* **1860**, 150, 133.
- (5) Riemann, B. *Abhandl. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-phys. Klasse* **1860**, 8, 43.
- (6) Rankine, W. J. M. *Philos Trans. R. Soc. Lond.* **1870**, 160, 277.
- (7) Hugoniot, H. *Paris* **1887**, 38, 39.
- (8) Taylor, G. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1910**, 84, 371.
- (9) Hadamard, J. *Leçons sur la propagation des ondes et les équations de l'hydrodynamique*; A. Hermann, 1903.
- (10) Zemplén, G. *Encyclopädie der Mathematischen Wissenschaften; Band IV, Art. 19* Teubner, Leipzig, 1901-1908.
- (11) Rayleigh, L. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1910**, 84, 247.
- (12) Becker, R. *ZPhyA* **1922**, 8, 321. (13) Courant, R.; Friedrichs, K. O. *Supersonic flow and shock waves*; Springer, 1976; Vol. 21.
- (14) Jost, W.; Croft, H. O. *Explosion and combustion processes in gases*; McGraw-Hill New York-London, 1946.
- (15) Cole, R. H.; Weller, R. *Physics Today* **1948**, 1, 35.
- (16) Lewis, B.; Von Elbe, G. *Combustion, flames and explosions of gases*; The University press, 1938.
- (17) Hirschfelder, J. O.; Curtiss, C. F.; Bird, R. B.; Laboratory, U. o. W. T. *C. Molecular theory of gases and liquids*; Wiley, 1954.
- (18) Patterson, G. N. *Molecular flow of gases*; Wiley, 1956.
- (19) Wright, J. K. *Shock Tubes*; Methuen, 1961.
- (20) Bradley, J. N. *Shock waves in chemistry and physics*; Methuen, 1962.
- (21) Lamb, H.; Dover, New York, NY: 1945, p 574.
- (22) Greene, E.; Toennies, J.; New York: 1964.
- (23) Laitone, E. V. *J. Aero. Sci.* **1956**, 23, 846.
- (24) Marshak, R. *Physics of Fluids* **1958**, 1, 24.

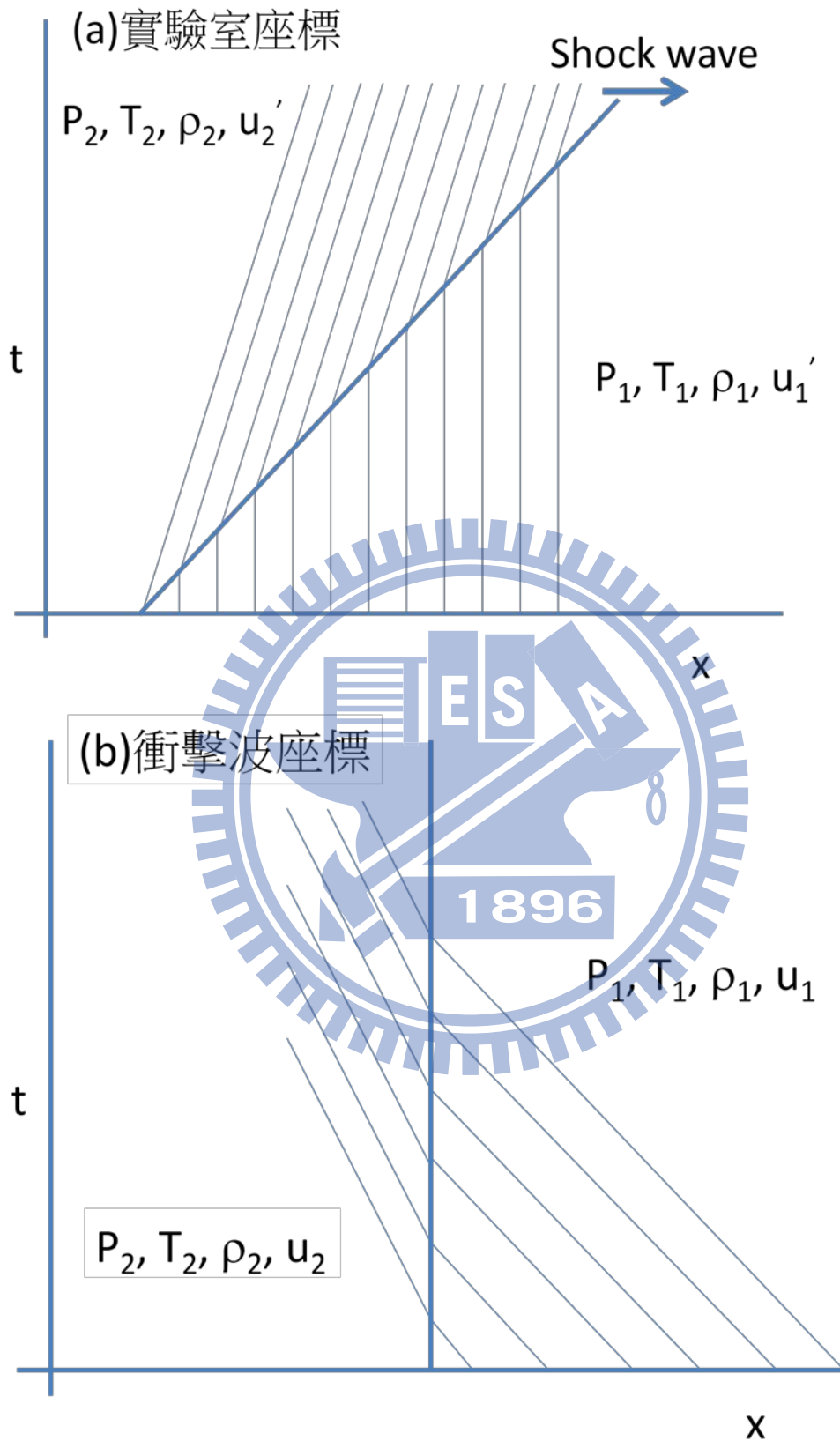


圖 (2-1):在衝擊波作用下氣體流動的時間與距離關係圖以及衝擊波作用後熱力學性質變化示意圖。(a)實驗室座標；(b)衝擊波座標

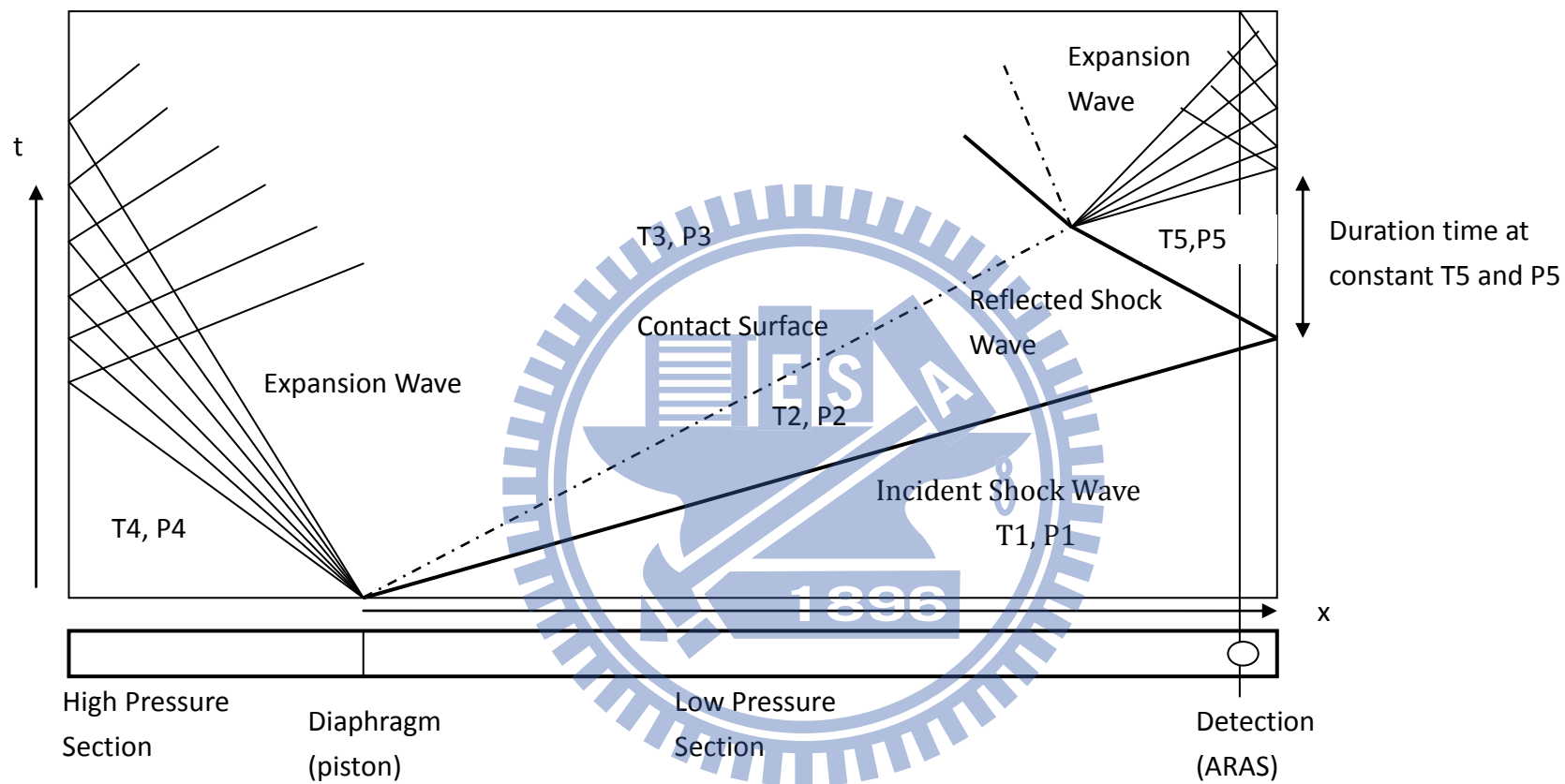


圖 (2-2): 入射衝擊波、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的關係圖。

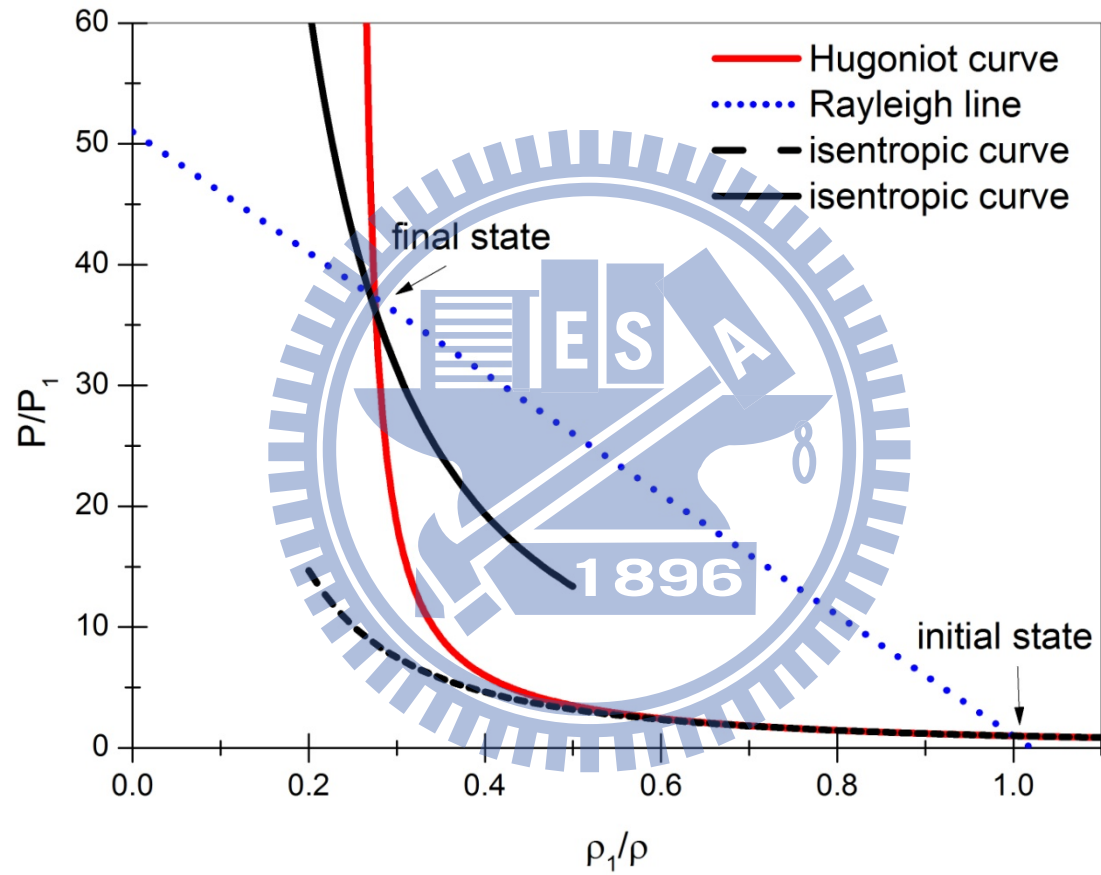


圖 (2-3):在衝擊波系統中，單原子氣體分子的 Hugoniot 曲線及 Rayleigh 線($\rho = 1.67$, $T_1 = 300\text{K}$)。

第三章 實驗系統

對於如何製造一個均勻且高溫的環境，在研究高溫動力學來說是一件相當重要的事。此次用於研究 CH_2 自由基一系列反應的高溫實驗系統為活塞型衝擊波管—原子共振吸收光譜系統(diaphragmless shocktube - atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。本實驗室的活塞型衝擊波管具有極佳溫度再現性，在分析上，可取其多次實驗的平均值，增加數據的可信度。另外，配合原子共振吸收光譜系統對 H、O、I 等原子有極佳之偵測極限，可達到 $10^{11} \text{ atom/cm}^3$ ，所以能適用於低濃度之樣品，可避免在高濃度下二次反應帶來的干擾。圖 (3-1) 為整個系統的構造圖。

此系統大致可以分為兩個部分：一、衝擊波管，主要利用活塞型的衝擊波管提供研究所需要的高溫環境。衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置，其主要儀器包含壓力變化偵測器與計時器。二、偵測系統，包含微波共振燈、真空紫外單光儀、光電倍增管、訊號放大器及示波器、實驗原理與儀器的運作方式將在接下來的幾個小節作介紹。

3-1 衝擊波管

依其功能及其構造我們可將衝擊波管分成低壓反應區、高壓驅動區和真空抽氣系統三個部分，分別敘述如下：

(a) 低壓反應區(或稱為被驅動區)

此區由內徑 7.6 公分，長度約 5.9 公尺的不鏽鋼管所組成。不鏽鋼管的內側經過電子鍍膜處理，表面極為光滑不易吸附雜質，有利於達到高度真空。在距離不鏽鋼管末端 3、20、30 及 40 公分處，裝置了四個壓力變化感知器，用以偵測衝擊波的速度。不鏽鋼管的末端以 SIUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，必要時可將雷射光由此導入光解待測物。此區是待測物進行反應的地方，當衝擊波進入此區後，會壓縮其內的待測氣體，而產生高溫。

由上一節的實驗原理可知，低壓反應區不鏽鋼管長度的選擇與研究的溫度範圍有關。衝擊波管產生的溫度範圍，是由衝擊波的速度所決定。以本系統而言，可以研究的溫度範圍約在 1000 - 4500 K。

(b) 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞和兩個高壓氣室所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區。副活塞的功能是協助主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。它是藉由黃色氣室與藍色氣室間的壓力差(圖 (3-1))，控制活塞的運動，產生衝擊波。而控制活塞運動的程序是，首先利用 V2 的進氣閥將高壓的氮氣灌入黃色的高壓氣室中，此時副活塞會將黃色氣室分隔成兩個部分。因為 V1 進氣閥與 V2 進氣閥之間有一導管相通，所以打開 V1 進氣閥時，藍色氣室與

黃色氣室的壓力會自動平衡，高壓會迫使主活塞緊緊的壓住低壓區的衝擊波管，達到分離高壓驅動區與低壓反應區的效果。此時我們再藉由 V2 進氣閥增加高壓氣室的壓力，直到我們所需的壓力值。待達到所需的壓力後，關閉 V1、V2 進氣閥，此時黃色與藍色氣室完全隔離。最後再將 V3 洩氣閥打開，黃色氣室的壓力驟然變小，使副活塞快速的向後退。亦使得藍色氣室的高壓氣體便將主活塞瞬間地推開，並進入低壓區，形成衝擊波往低壓反應區行進，壓縮其內的反應氣體。

(c) 真空抽氣系統

衝擊波管的真空度是以一渦輪分子幫浦(turbo molecular pump；Varian，Turbo-V 700HT，700 L/s) 的組合來維持。衝擊波管在抽氣 30 分鐘後真空度可達 5.0×10^{-7} Torr，如再加熱管壁，並持續抽氣三小時，可達終極壓力 2.5×10^{-7} Torr。在衝擊波管的實驗中，衝擊波速度的偵測是相當重要的，因為所有的實驗條件如：壓力、濃度及溫度，皆必須藉助它來換算求得，因此速度偵測的精確性對整個實驗的結果有相當大的影響。本實驗的速度偵測系統是由裝設位置在距離衝擊波管末端 40、30、20 及 3 公分處的四個壓力變化感知器 S1-S4 及三個時間計數器(time counter，Tabor Electronic LTD，model 6010)所組成。壓力變化感知器的構造及相關電路如

圖 (3-2)所示。當衝擊波抵達偵測器所在的位置時，衝擊波會壓縮

反應區內的氣體，造成壓力的突然升高，氣體分子撞擊緊貼管壁的壓電裝置，引發其觸發電晶體(FET 2SK30)送出 0.5-5.0 V 的信號，此信號可觸發時間計數器。此時如果能測出兩個壓力變化感知器所送出之訊號的時間差，即可求出入射衝擊波前進的速度。三個時間計數器分別量測衝擊波通過壓力變化感知器 S1 與 S2、S2 與 S3 及 S3 與 S4 的時間差(如圖 (3-1)所示)，進而求出每一區間的衝擊波速度，將之平均即為所求。不過要注意的一點是，當三個區域所得的時間差(每走 10 或 17 cm 所花的時間)，彼此之間大於 5 % 的差異時，則表示此衝擊波之行進有問題，因而此次實驗所得的結果不可採用。

3-2 偵測系統

3-2-1 微波共振燈

微波共振燈在訊號偵測系統扮演的角色是當作偵測光源，其原理為利用氫氣為載流氣體，以微波裂解(microwave discharge)前驅物分子而產生激發態的原子，並放出該原子的特性光。表 (3-1)列出一系列本次實驗使用的紫外光原子光譜線。¹

本實驗使用氫、氧及碘原子共振螢光做為偵測系統光源。

氫原子的共振螢光：先將 1 % 氫氣和 99 % 氬氣混合，在工作壓力 3.6 Torr 的條件下以 60 W 的功率微波裂解產生激發態的氫原子，激發

態的氫原子放出波長 121.6 nm 的特性螢光。

氧原子的共振螢光：將內含約 1 % 氧氣及 99 % 氫氣的混合氣體，在工作壓力 8 Torr 左右的條件下，以 60 W 的功率微波裂解氧分子，激發態的氧原子可在 130.22、130.49、130.6 nm 放出特性螢光 ($^3S_1 \rightarrow ^3P_2$ 、 $^3S_1 \rightarrow ^3P_1$ 、 $^3S_1 \rightarrow ^3P_0$)。但是由於目前使用之單光儀解析度為 1.4 nm，所以其放光光譜無法區分此三重態之譜線，而僅能觀察到共振螢光在波長範圍 130.22-130.60 nm 之間所形成的寬廣譜帶(broad band)，目前所觀測的中心波長為 130.2 nm。

碘原子的共振螢光：由於碘在室溫是固態且具有昇華特性，為了降低大量的碘沉積在介於共振燈系統與衝擊波管系統間的光學鏡片，造成穿透度大量下降，因此吾人設計一冷卻系統(圖 (3-3))，先將適量的碘放入玻璃管中並塞入些微玻璃纖維防止碘固態粉末進入共振系統，以水浴方式將系統降至溫度 0.5 °C，此溫度可大量降低碘的蒸氣壓，但也足夠用於實驗的觀測。待溫度平衡之後，再通入載流氣體氫氣攜帶碘蒸氣進入微波共振系統，此比例約為 0.8 % 碘和 99.2 % 氫氣混合，在工作壓力 9.0 Torr 的條件下以 50 W 的功率微波裂解產生激發態的碘原子，激發態的碘原子放出波長 178.3 nm 的特性螢光。

3-2-2 真空紫外單光儀

上述共振螢光經過直徑 12.7 mm、厚度 2 mm 的氟化鎂(MgF₂)平

面光學窗口後，進入衝擊波管中反應區，經由反應產生的氫、氧或碘原子吸收後再通過另一側相同的氟化鎂平面光學窗口離開衝擊波管，進入單光儀(Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm)分光，後再由光電倍增管(PMT)偵測。由單光儀的線性色散的倒數(reciprocal linear dispersion) 方程式：

$$D^{-1} = d/nF$$

其中 d 為光柵之刻痕間距(groove spacing)， n 為干涉級數(order of the diffraction)， F 為反射鏡焦距，推算得到其線性色散的倒數

$$D^{-1} = (1 \text{ mm}/1200 \text{ gr})/(1 \times 208 \text{ mm}) = 4 \text{ nm/mm}。$$

由於進行實驗時單光儀入口及出口狹縫寬度皆為 $350 \mu\text{m}$ ，由上式得到的結果可以推算得到單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。在氟化鎂平面光學窗口和單光儀之間放置一中心孔洞大小 $5 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的 PE 膜，由於 PE 膜會將氫原子螢光完全吸收，故只有由中心狹縫穿過的光可以被 PMT 偵測；放置此 PE 膜狹縫之目的是為了減少觀測區域，如此可避免反射衝擊波通過觀測區時，波前後低或高溫之欲偵測原子濃度同時被觀測到而造成的干擾，在示波器上產生偵測原子的訊號呈現延遲的狀態會被改善。

3-2-3 訊號放大器

光電倍增管所得的電流可利用訊號放大器作進一步的訊號增大。

本實驗所用的訊號放大器有兩種，分別是電流放大器(Stanford Research Systems，SR570；low-noise current preamplifier)及電壓放大器(Stanford Research Systems，SR560；low-noise preamplifier)。PMT 所得的電流會先經電流放大器放大，並將電流訊號轉為電壓的訊號。目前電流放大器 SR570 的設定為放大倍率：1 $\mu\text{A}/\text{V}$ ；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth：1 MHz；gain mode：low-noise。而轉換所得的電壓訊號會再由電壓放大器作進一步的訊號放大。而目前電壓放大器 SR560 的設定為放大倍率：5；filter type：low-pass 12 dB；bandwidth：1 MHz；gain mode：low-noise；coupling：DC。

3-2-4 示波器

共振螢光變化的訊號最後會被傳送到示波器上，由其捕捉瞬間的信號波形，利用電腦擷取波形變化進而得到濃度衰減速率常數值。本實驗中使用 Tektronix TDS 380 之數位示波器(digital real time oscilloscope)，解析度 8 bit，取樣速度為 2 GS/s，頻寬為 400 MHz。而實驗時示波器之設定為：horizontal scale time scale：100 $\mu\text{s}/\text{格}$ ；vertical scale：500 mV/格；coupling：DC；trigger level：780 mV；coupling：DC；trigger source：Ext.。本實驗是以最後一個壓力變化偵測器送出的電壓訊號當作訊號觸發來源。當衝擊波到達此偵測器時，其可觸發示波器開始運作。

3-3 樣品的配置

3-3-1 無水 CH_2I_2 的製備方法

本實驗所使用的 CH_2I_2 ，純度為 99 % (Aldrich 生產)，進行實驗時必須先進行除水的步驟。一開始將 CH_2I_2 置入瓶裡，利用液態氮使 CH_2I_2 凝固， CH_2I_2 凝固之後將上方的氣體利用真空系統抽走，將不純物抽走之後再讓瓶中的溫度回到室溫。重複此步驟二到三次，即完成純化步驟的起始樣品。

3-3-2 樣品配置系統的使用

樣品配製系統如圖 (3-4)所示，由六個不鏽鋼樣品瓶及三個電容式壓力計(MKS 722A14TCB2FC、626A13TEE、626B11TEE) 所組成。在加熱烘烤所有樣品瓶及管件，並且利用渦輪分子泵浦對系統抽氣。經過八小時後，真空度可達 3.0×10^{-7} Torr 左右。

在配製稀薄濃度之混合氣體時，我們採取逐次稀釋的方式。即先配製一瓶濃度較高(通常是 1000 ppm)的混合氣體，然後再利用此高濃度的樣品稀釋成所需濃度(依本實驗約 0.1 到數百 ppm)之氣體樣品。配製樣品的步驟如下：

以在 1 號鋼瓶中配製 3000 Torr 的 1000 ppm CH_2I_2 為例，首先關閉除了 V12 與 V14 號以外的閥，隨後打開 V1 與 V16 閥，將 1.2 Torr

的 CH_2I_2 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V16 閥，靜置 30 分鐘左右後，打開 V10 閥，利用真空幫浦將氣體抽掉，當真空度到達 5.0×10^{-7} Torr 時，關閉 V10 閥，再次打開 V16 閥，灌入 1 Torr 的 CH_2I_2 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V1 與 V16 閥，並打開 V10 閥，將鋼瓶外區域的氣體抽掉，在圖 (3-4) 中以藍色區塊表示，當真空度再次到達 5.0×10^{-7} Torr 時，關閉 V10 與 V14 閥，打開 V17 閥，將 1000 Torr 高純度的 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關 V17 閥，開 V1 閥，此時藍色區域的高壓 Ar 氣體，會向 1 號鋼瓶擴散，待壓力接近平衡時，關 V1 閥，再次打開 V17 閥將高壓 Ar 氣體灌入藍色區域的管中，關 V17 閥，開 V1 閥，Ar 再次灌入鋼瓶中，如此反覆數次，直到鋼瓶的壓力到達 1000 Torr 為止，然後將其加熱至 40°C 並靜置一晚，待其混合均勻，如此即可得 1000 ppm 的 CH_2I_2 樣品。接下來我們可以利用上述步驟將高濃度氣體樣品稀釋成所需的濃度。本實驗所使用的各類高純度氣體如下：Ar：99.9995%，He：99.9995%， O_2 ：99.999%， H_2 ：99.9995%。(均為 AGA Specialty Gas 生產)

3-4 溫度及濃度的計算

在衝擊波管的研究中，反應區的壓力、濃度與溫度皆由流體力學相關方程式所換算求得，只要能正確的估計馬赫數的數值，就可以求得壓力、濃度與溫度等物理量，而入射衝擊波的馬赫數就是入射衝擊

波速度 μ_1 和聲速 a_1 的比值。在衝擊波管的實驗中，聲速 a_1 值係由氣體

動力學理論求得：

$$a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2}$$

其中 $\gamma = C_p/C_v$ ，因為本實驗係以 Ar 作為介質，故單原子分子 $\gamma = 5/3$ 。

R_s 為單位重量(kg)的氣體常數，Ar 的 $R_s = \frac{8.314}{0.039984} = 207.9 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，

可得： $a_1(\text{Ar}) \cong 18.62 \times T_1^{0.5} \text{ ms}^{-1}$

在 298 K 時，利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 298^{0.5} = 321 \text{ ms}^{-1}$ 。

衝擊波的速度則由實驗直接量測，藉由計時器所偵測到的時間差，我們可得知衝擊波在衝擊波管的行進速度 μ_1 ，再依式 $M_1 = \mu_1/a_1$ 即可求出入射衝擊波行進速率之馬赫值，再將馬赫值代入式 (2-29)與式 (2-31)便可求出反射衝擊波後，氣體分子的壓力(P_5)及溫度(T_5)。我們只要固定驅動區和被驅動區的壓力比例，就能使入射衝擊波的馬赫數恆定，而達到控制溫度的效果。因此使用本實驗系統，我們可以讓反應在特定的濃度和溫度下進行。

3-5 參考文獻

(1) Koshi, M.; Yoshimura, M.; Fukuda, K.; Matsui, H.; Saito, K.; Watanabe, M.; Imamura, A.; Chen, C. *J. Chem. Phys.* **1990**, *93*, 8703.

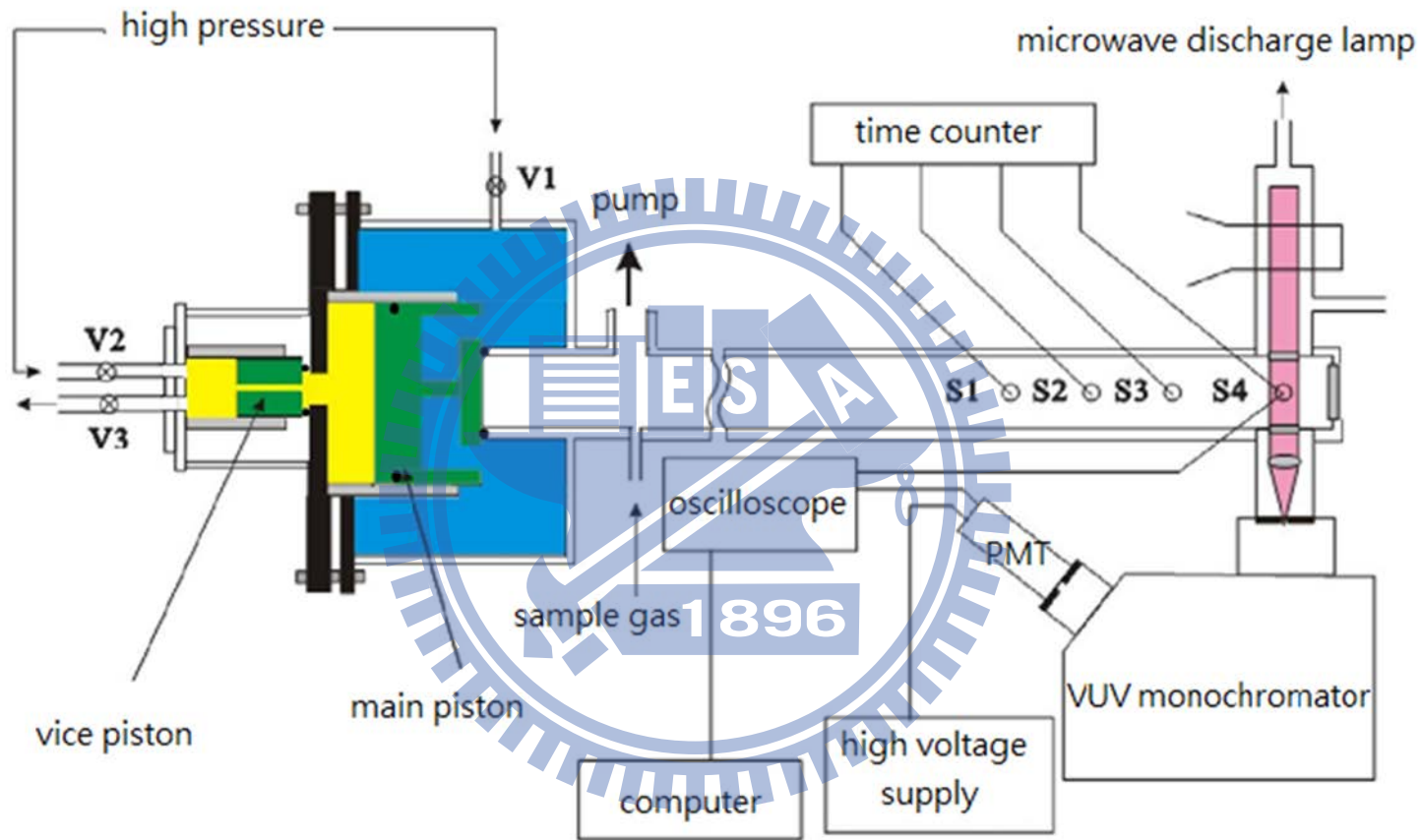


圖 (3-1): 衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統、及數據處理系統。

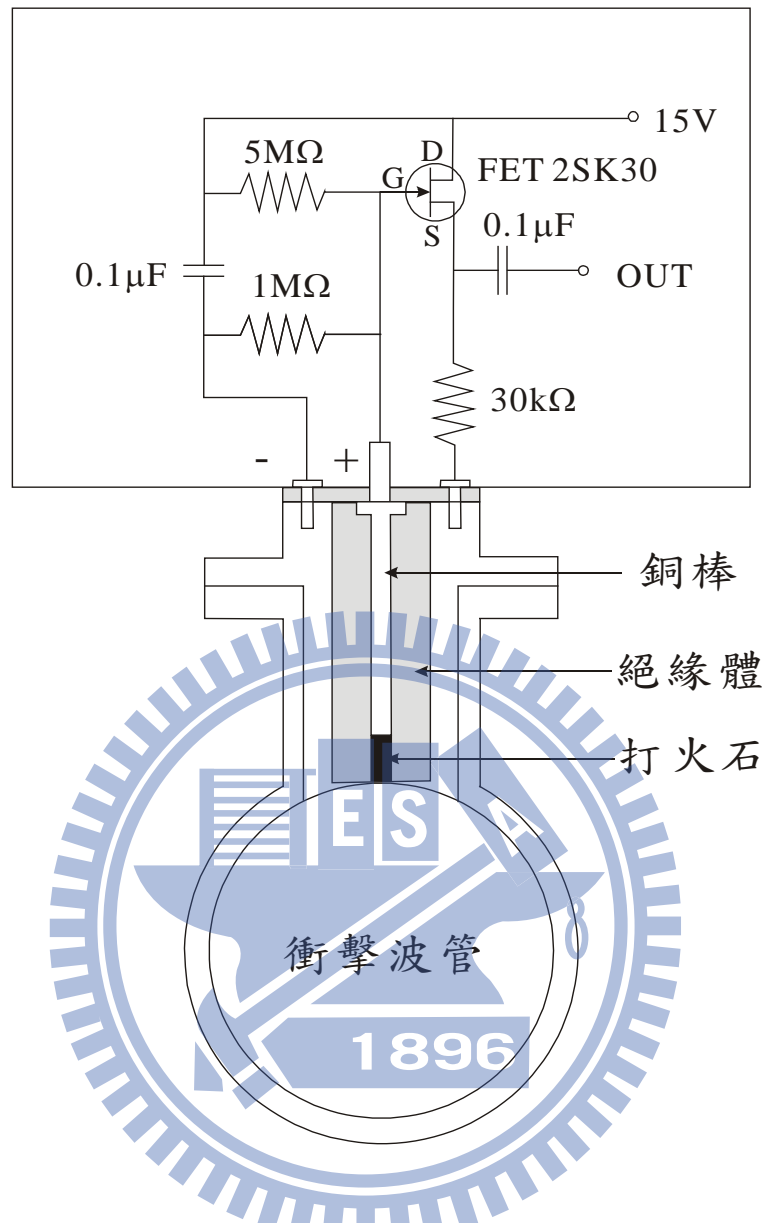


圖 (3-2): 壓力變化偵測器的構造及相關電路。

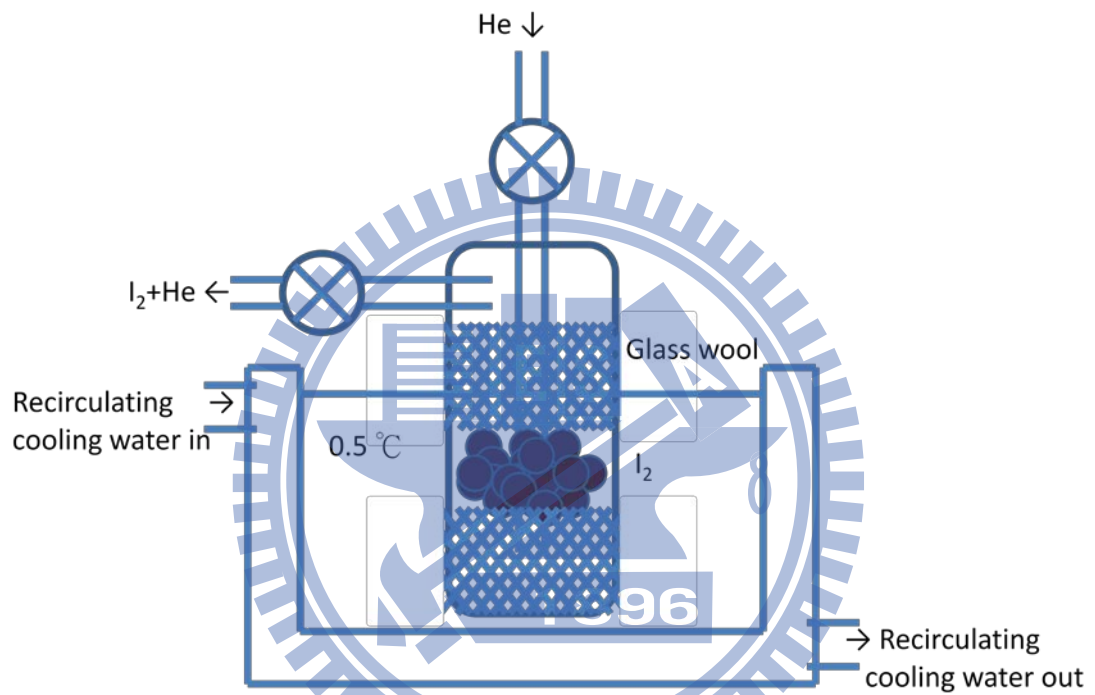
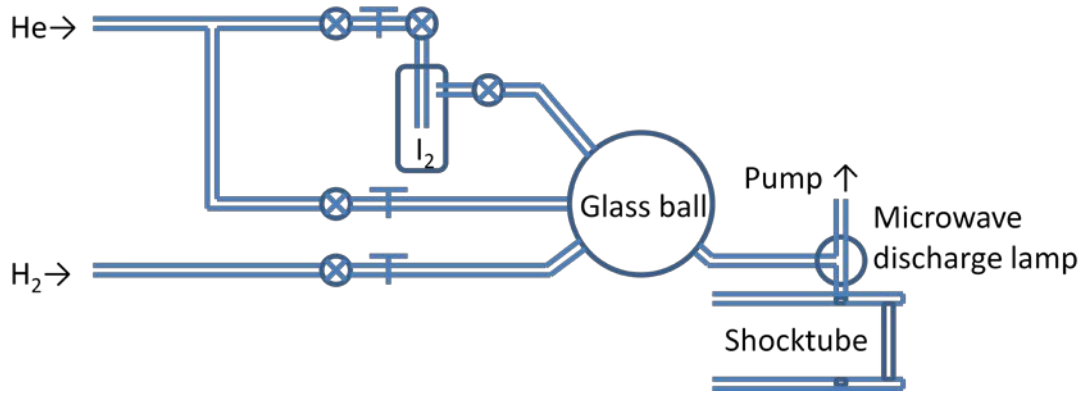


圖 (3-3): 碘原子共振燈冷卻系統圖。

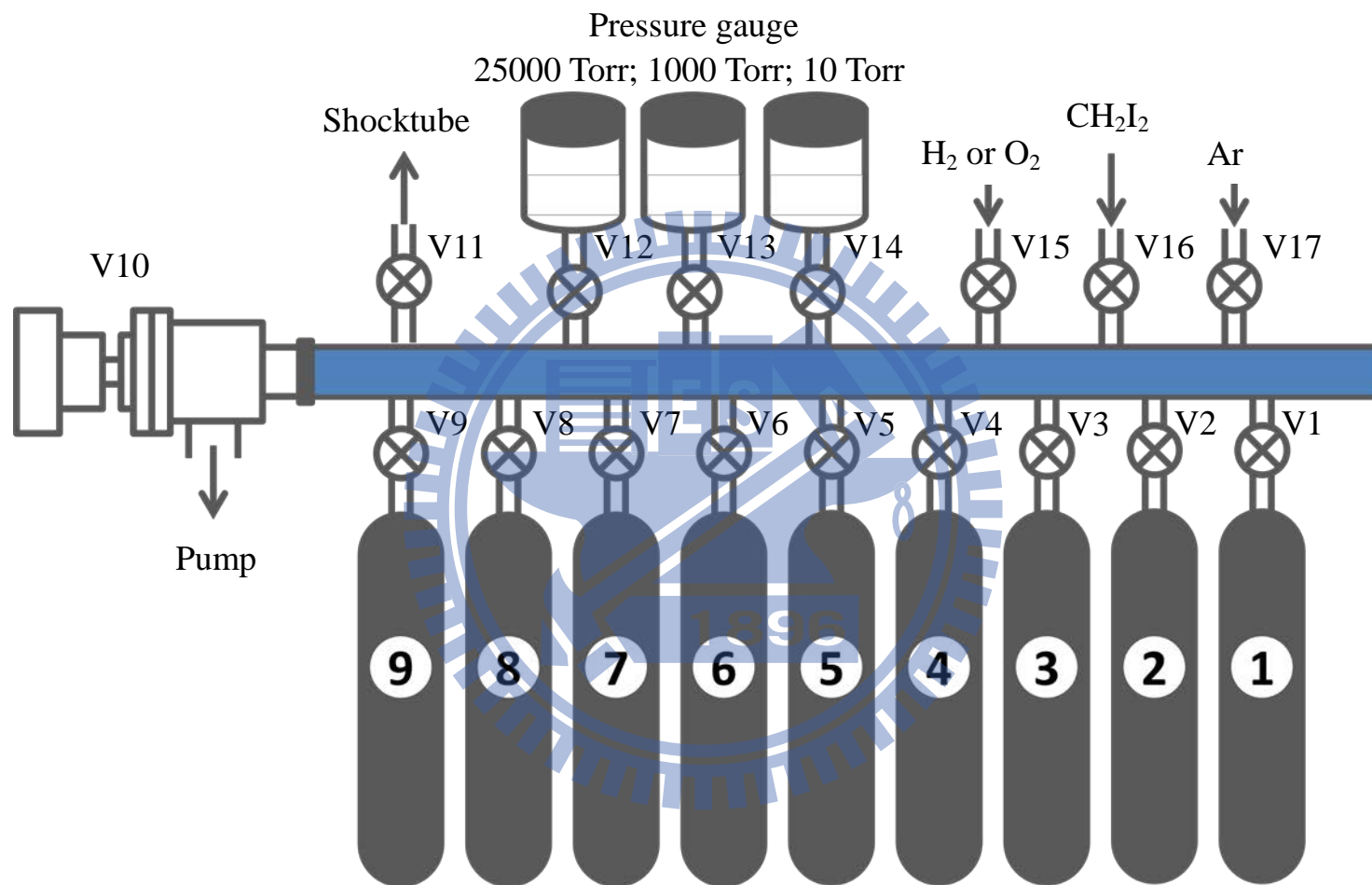


圖 (3-4): 氣體樣品配製系統，V1-V16 為開關閥。

表 (3-1): 本次實驗所使用之微波共振燈放射之紫外原子光譜線

Atom	Vacuum wavelength	Transition	A(s ⁻¹)	i.c.s(cm ²)
H	121.6	$4P_{5/2} \rightarrow 2P_{3/2}^0$	6.2648×10^8	3.68×10^{-3}
	121.6	$2P_{1/2} \rightarrow 2S$	6.2649×10^8	3.68×10^{-3}
O	130.2	$3S_1^0 \rightarrow 3P_2$	3.41×10^8	2.30×10^{-3}
	130.5	$3S_1^0 \rightarrow 3P_1$	2.03×10^8	1.38×10^{-3}
	130.6	$3S_1^0 \rightarrow 3P_0$	6.76×10^7	0.46×10^{-3}
I	178.3	$2P_{3/2} \rightarrow 2P_{3/2}^0$	2.71×10^8	3.43×10^{-3}
	183.0	$2P_{3/2} \rightarrow 2S$	1.60×10^7	0.21×10^{-3}

A (A factor) : inverse of lifetime

i.c.s (integrated cross section): 積分吸光截面積

from NIST Atomic Spectroscopy Databases

第四章 結果與討論

我們利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜(ARAS)技術在高溫(1600 – 2000 K)下來研究 CH_2I_2 熱解產生 CH_2 自由基的反應：

4-1 CH_2I_2 (Diiodomethane)熱解實驗

在過去研究 CH_2 自由基相關反應動力學中， CH_2 自由基的來源可以從 ketene (CH_2CO)經由雷射光解或是在衝擊波管中高溫環境裂解產生。¹但是其裂解所需要的高溫環境($T > 2000 \text{ K}$)並不適合溫度小於 2000 K 以下的反應環境，因此本實驗室使用 CH_2I_2 當作 CH_2 自由基的來源。²但是對於 CH_2I_2 的熱解反應，過去幾乎沒有可靠且有用的研究參考資料，因此了解 CH_2I_2 的熱穩定性以及中間產物 CH_2I 的反應性是相當重要，本研究希望可將 CH_2I_2 熱解反應瞭解清楚，期望提供更好的反應速率常數給未來研究 CH_2 自由基相關的反應所使用。

4-1-1 碘原子濃度校正曲線

我們利用碘原子共振吸收光譜(ARAS)的吸收度變化來得到其濃度隨時間的變化。由於共振吸收的測量方法靈敏度不高，吸收度必須夠大至足以觀察訊號的變化量。然而，Beer-Lambert law(吸收度與濃度成線性關係)是適用於低濃度的碘原子條件，因為高濃度的碘原子

已經使得吸收度與濃度偏離了線性關係，因此必須校正碘原子的吸收度和碘原子濃度之間的關係。³

在本次實驗中，利用 C_2H_5I 在高溫下熱解產生碘原子來進行碘原子濃度的校正。 C_2H_5I 的熱解反應如下：



C_2H_5I 在高溫下會迅速的熱解產生 C_2H_5 自由基，⁴ 約有 90% 的 C_2H_5I 會經由式 (4-1) 熱解產生碘原子。⁵ 因此在衝擊波實驗中反射衝擊波通過後熱解產生的碘原子濃度可以由 C_2H_5I 的起始濃度算出，因此利用 C_2H_5I 分子熱解實驗之吸收度來校正碘原子濃度：

$$A(t) = \ln [I_0/I(t)] \quad \text{式 (4-4)}$$

式中， I_0 是反射衝擊波通過前，光電倍增管所測得的光強度， I_t 代表的是反射衝擊波通過後，在時間 t 時，光電倍增管所測得的光強度。在實驗中，我們發現， I_t 相較於 I_0 強度明顯地變小了，此乃反射衝擊波通過後 C_2H_5I 分子因高溫而裂解產生碘原子，產生的碘原子會吸收碘原子共振燈的放光而使得光電倍增管測到的光強度變弱，而使訊號變小。藉由 I_0 與 I_t 值，我們可以得知 $A(t)$ ，而我們將取 150 至 600 μs

的吸收度之平均值(A_{avg})來代表此濃度下的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解產生的碘原子的吸收度。

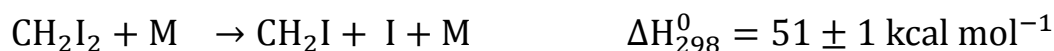
在我們欲研究的溫度範圍內，可以利用不同起始濃度的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解產生不同濃度的碘原子並得到其平均吸收度(A_{avg})，進而得到碘原子濃度與吸收度之校正曲線。圖 (4-1)至圖 (4-3)是 0.2 至 0.6 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在溫度 1605 至 2005 K 範圍內熱解產生的碘原子吸收度對時間作圖，其實驗條件列於表 (4-1)中。圖 (4-4)至圖 (4-6)是 0.5 至 1.2 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在溫度 1409 至 1818 K 範圍內熱解產生的碘原子吸收度對時間作圖，其實驗條件列於表 (4-2)中。圖 (4-7)為不同碘原子濃度 ($0.9 \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{I}]_0$)對平均吸收度 A_{avg} 作圖，得到的校正曲線如下式，並示於圖 (4-7)：

$$[\text{I}](10^{13} \text{ atom/cm}^3) = 2.04A^3 - 1.30A^2 + 1.41A \quad \text{式 (4-5)}$$

得到上述校正曲線後，往後的實驗只要將所得的吸收度代入式 (4-5) 中，即可推算出各個時間點碘原子的濃度。

4-1-2 CH_2I_2 熱解實驗結果與討論

本研究選擇溫度範圍在 1600 - 1900 K 之間熱解 0.1 ppm CH_2I_2 ，其反應如下：⁶⁻¹¹



$$k = 4.36 \times 10^{-9} \exp(-19858/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ref. 12)}$$

式 (4-6)



式 (4-7)

因為受限於反射衝擊波通過觀察視窗造成之吸收光譜的延遲時間($\sim 26 \mu\text{s}$)所限，在 $t = 0 - 26 \mu\text{s}$ 這段時間內的吸收度無法真實表現出碘原子實際濃度，因此對於太快的反應，我們無法藉由分析碘原子的吸收對時間的圖來得出有用的 k_{4-7} 值；而太慢的反應，在衝擊波維持穩定溫度的時間內($\sim 600 \mu\text{s}$)無法觀測到。因此吾人所選定的溫度範圍內，碘原子吸收對時間的圖足夠找出各溫度下 k_{4-7} 的解。

而在本次實驗條件中，因為反應(4-7)太快而無法正確地觀測到真實碘原子生成曲線，而在文獻中也沒有高溫之下相關之動力學研究，因此我們假設 CH_2I_2 的第一步驟熱解反應與 CH_3I 的熱解相似，因兩者斷裂 C-I 鍵所需的能量大致相當，且在吾人的實驗溫度區間，此反應太快而不會造成實驗上的模擬太大誤差，所以採用由 Kumaran, S.S. 等人所研究的 CH_3I 高溫熱解反應速率 ($k = 4.36 \times 10^{-9} \exp(-19858/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$)。¹²

藉由簡單的數學運算去求解碘原子濃度對時間的函數變化：

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{I}_2]}{dt} = k_{4-6}[\text{M}][\text{CH}_2\text{I}_2] \Rightarrow \frac{[\text{CH}_2\text{I}_2]}{[\text{CH}_2\text{I}_2]_0} = e^{-R_a t}$$

$$\frac{d[\text{CH}_2\text{I}]}{dt} = k_{4-6}[\text{M}][\text{CH}_2\text{I}_2] - k_{4-7}[\text{M}][\text{CH}_2\text{I}]$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{CH}_2\text{I}]}{[\text{CH}_2\text{I}_2]_0} = \frac{R_a}{R_b - R_a} (e^{-R_a t} - e^{-R_b t})$$

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = k_{4-6}[\text{M}][\text{CH}_2\text{I}_2] + k_{4-7}[\text{M}][\text{CH}_2\text{I}]$$

$$\Rightarrow \frac{[\text{I}]}{[\text{CH}_2\text{I}_2]_0} = (1 - e^{-R_a t}) + \left\{ 1 + \frac{R_a R_b}{R_b - R_a} \times \left(\frac{e^{-R_b t}}{R_b} - \frac{e^{-R_a t}}{R_a} \right) \right\}$$

式 (4-8)

式中 $R_a = k_{4-6} \times [\text{M}]$ ， $R_b = k_{4-7} \times [\text{M}]$ ，M 為碰撞氣體，在本次實驗多為氬氣(Ar)。

實驗條件列於表 (4-3) 中，並利用式 (4-8) 去模擬求得最佳 k_{4-7} 值(即模擬曲線和實驗值差最小)，如圖 (4-8) 至圖 (4-16)。所得到不同溫度下的 k_{4-7} 值同列於表 (4-3) 中，圖 (4-17) 所示為其 Arrhenius 圖， $k_{4-7}(T) = 2.1 \times 10^{-8} \exp[-(29700)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

分析此次所得的活化能大約 $59.1 (\pm 5.2) \text{ kcal mol}^{-1}$ ，跟式 (4-7) 的反應熱非常接近，因為根據熱力學定義 $\Delta H = E_{a_f} - E_{a_b} + \Delta nRT$ (E_{a_f} 為正反應活化能， E_{a_b} 為逆反應活化能， ΔnRT 為反應前後自由度的變化量)，而式 (4-7) 的逆反應是自由基跟原子的反應，可視為幾乎沒有位能障礙，因此吾人求得的適解活化能幾乎就會跟反應熱接近。

4-2 CH₂I₂+H₂ 實驗

因為碘原子的吸收圖譜有較多的雜訊，需要多次同溫度下的實驗作平均來降低雜訊造成的影響。而本實驗室所採用的氫原子不僅偵測極限低($\sim 10^{11}$ molecule/cm³)且雜訊相較之下比較小，所以是個不錯的觀測方法，但單純 CH₂I₂ 的熱解，並沒有主要生成氫原子的反應機構，而為了藉由觀測氫原子而來得出 $k_{4,7}$ ，因此我們選擇 CH₂I₂ 跟 H₂ 反應。

4-2-1 氫原子濃度校正曲線

在本次實驗中，用 C₂H₅I 在高溫下熱解後的二次反應產生氫原子來進行氫原子濃度的校正。C₂H₅I 的熱解反應如式 (4-1) 至式 (4-3) 所示。

C₂H₅I 在高溫下會迅速的熱解產生 C₂H₅ 自由基。⁴ 在高溫環境下，有 90% 的 C₂H₅I 會經由式 (4-1) 熱解生成，而後因為在高溫之下，C₂H₅ 自由基會再次快速裂解成穩定的 C₂H₄ 跟氫原子，⁵ 因此在衝擊波實驗中反射衝擊波通過後熱解產生的氫原子濃度可以由 C₂H₅I 的起始濃度算出，因此利用 C₂H₅I 分子熱解實驗之吸收度來校正氫原子濃度。

不同於碘原子的校正方法，由於我們發現氫原子吸收度會有隨時間增加而有遞減行為，雖然遞減的速度不算快，但是我們必須考量到

會有一部份的氫原子是被反應掉的，因此吾人採用取 150 至 600 μs 之間的吸收度使用外插至 $t = 0$ 找出在時間軸為零時真正的氫原子的吸收度，來代表此濃度下的 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解產生的氫原子的吸收度。

而吾人所作的校正曲線與本實驗室前人所作並無大太大改變，所以採用舊有的校正曲線為本次實驗校正之用：

$$[\text{H}](10^{13} \text{ atom/cm}^3) = f_t(0.3816A^3 - 0.0025A^2 + 0.6141A) \quad A < 1.48$$

式 (4-9)

$$[\text{H}](10^{13} \text{ atom/cm}^3) = f_t(9.0569A^3 - 21.544A^2 + 14.177A) \quad A > 1.48$$

式 (4-10)

$$f_t = 147.8/T + 0.931$$

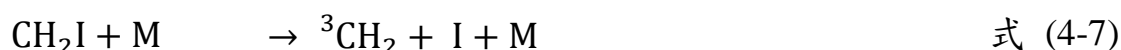
其中 f_t 乃因在不同溫度下氫原子的吸收截面積並不完全相同，故加入 f_t 的參數來修正不同溫度的氫原子濃度校正曲線。往後的實驗只要將所得的吸收度 $A(t)$ 代入式 (4-11) 或式 (4-12) 中，即可由校正曲線得到各個時間點氫原子的濃度。

4-2-2 $^{13}\text{CH}_2 + \text{H}_2$ 實驗結果與討論

$\text{CH}_2\text{I}_2/\text{H}_2$ 的高溫系統中的反應主要有如下列：



$$k = 4.36 \times 10^{-9} \exp(-19858/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{Ref. 12})$$



$$k = 4.00 \times 10^{-14} T^{0.9} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ref. 13)}$$



$$k = 7.32 \times 10^{-19} T^{2.3} \exp(-3699/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ref. 14)}$$



$$k = 1.26 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ref. 15)}$$



$$k = 6.63 \times 10^{-20} T^{2.24} \exp(-6404/RT) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ (Ref. 12)}$$

因為CH₂自由基有兩個不同的能態(三重態³CH₂和單重態¹CH₂)，而由於這兩個能階差距大約9.1 kcal，¹⁶所以在高溫之下，我們必須考慮到由CH₂I₂反應生成的三重態³CH₂會有一部分被激發到較高能量的單重態¹CH₂且迅速地達到熱平衡。¹³而不管是三重態或是單重態，皆會與氫氣反應而生成氫原子，詳細反應探討已發表在期刊之上，¹⁵而此部分我們利用已知的反應速率，反過來推論k_{4,7}，因為生成氫原子的反應速率決定步驟在於式(4-7)的快慢。

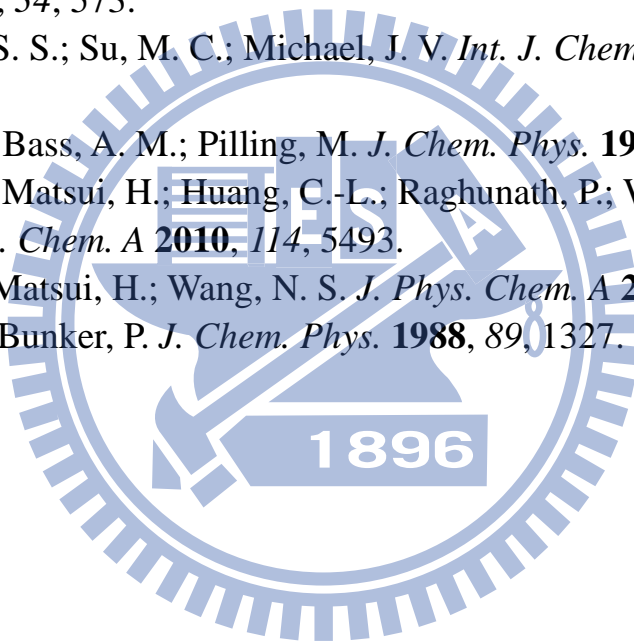
實驗條件列於表(4-3)中，不過在此我們並不能用簡單的數學式來計算氫原子的生成曲線，因此吾人利用ChemKin數學軟體來計算反應的進行並根據不同實驗條件下來找出最佳k_{4,7}值，如圖(4-18)至圖(4-22)。綜合兩組不同實驗所得到不同溫度下的k_{4,7}值可以畫出Arrhenius圖，如圖(4-23)所示。

觀測氫生成似乎是比较好的選擇來找出 k_{4-7} 值，因為從圖中可看出速率的變化趨勢很穩定，理論上兩實驗組是可以相互印證比較，但詳細分析數據，會發現藉由產氫原子的方式得出的速率會比較高，且得出的反應活化能反而低於斷 CH_2I 的 C-I 鍵能，推論或許有未知額外生成氫原子的反應途徑存在，造成高估 k_{4-7} 。根據最近室溫之下研究的 $\text{CH}_2\text{I}_2 + \text{O}_2$ 的反應，發現中間態 CH_2I 會與 O_2 反應而生成 $\text{CH}_2\text{OO} + \text{I}$ ，意味著 CH_2I 可藉由與氧氣反應進而斷裂 C-I 鍵結，或許在高溫之下反應也可能相似，吾人推斷或許在較低溫 (~1600 K) 下 CH_2I 的存在的量比較多，可能與大量的 H_2 反應，而這部分我們並未考量進去，而使得我們藉由觀測氫原子推估的 k_{4-7} 值會比直接觀測碘原子來的高。為了要分析 CH_2I 跟氫氣的反應性重要性，還是要從實驗中得出 k_{4-7} 跟 k_{4-7} ，如此才能準確的推算 CH_2I 的存在量。因此最後我們採用直接由觀測碘原子方法得出的 k_{4-7} 。

4-3 參考文獻

- (1) Laufer, A. H. *Rev. Chem. Intermed.* **1981**, 4, 225.
- (2) 李佩芳, 國立交通大學, 2010.
- (3) Fernandes, R. X. *Shock tube investigations of the reaction kinetics of small unsaturated hydrocarbon species*; Cuvillier Verlag, 2003.
- (4) Michael, J. V.; Su, M. C.; Sutherland, J. W. *J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 432.
- (5) Miyoshi, A.; Yamauchi, N.; Kosaka, K.; Koshi, M.; Matsui, H. *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 46.

- (6) Shozo Furuyama, D. M. G., Sidney W. Benson *J. Phys. Chem.* **1968**, 72, 4713.
- (7) Kudchadker, S. A.; Kudchadker, A. P. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, 4, 457.
- (8) Lias, S. G.; Bartmess, J. E.; Liebman, J. F.; Holmes, J. L.; Levin, R. D.; Mallard, W. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, 17, 1.
- (9) Carson, A. S.; Laye, P. G.; Pedley, J. B.; Welsby, A. M. *J. Chem. Thermodyn.* **1993**, 25, 261.
- (10) Seetula, J. A. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 455.
- (11) Ruscic, B.; Boggs, J. E.; Burcat, A.; Csaszar, A. G.; Demaison, J.; Janoschek, R.; Martin, J. M. L.; Morton, M. L.; Rossi, M. J.; Stanton, J. F.; Szalay, P. G.; Westmoreland, P. R.; Zabel, F.; Berces, T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **2005**, 34, 573.
- (12) Kumaran, S. S.; Su, M. C.; Michael, J. V. *Int. J. Chem. Kinet.* **1997**, 29, 535.
- (13) Braun, W.; Bass, A. M.; Pilling, M. *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 5131.
- (14) Lu, K.-W.; Matsui, H.; Huang, C.-L.; Raghunath, P.; Wang, N.-S.; Lin, M. *J. Phys. Chem. A* **2010**, 114, 5493.
- (15) Lee, P. F.; Matsui, H.; Wang, N. S. *J. Phys. Chem. A* **2012**, 116, 1891.
- (16) Jensen, P.; Bunker, P. *J. Chem. Phys.* **1988**, 89, 1327.



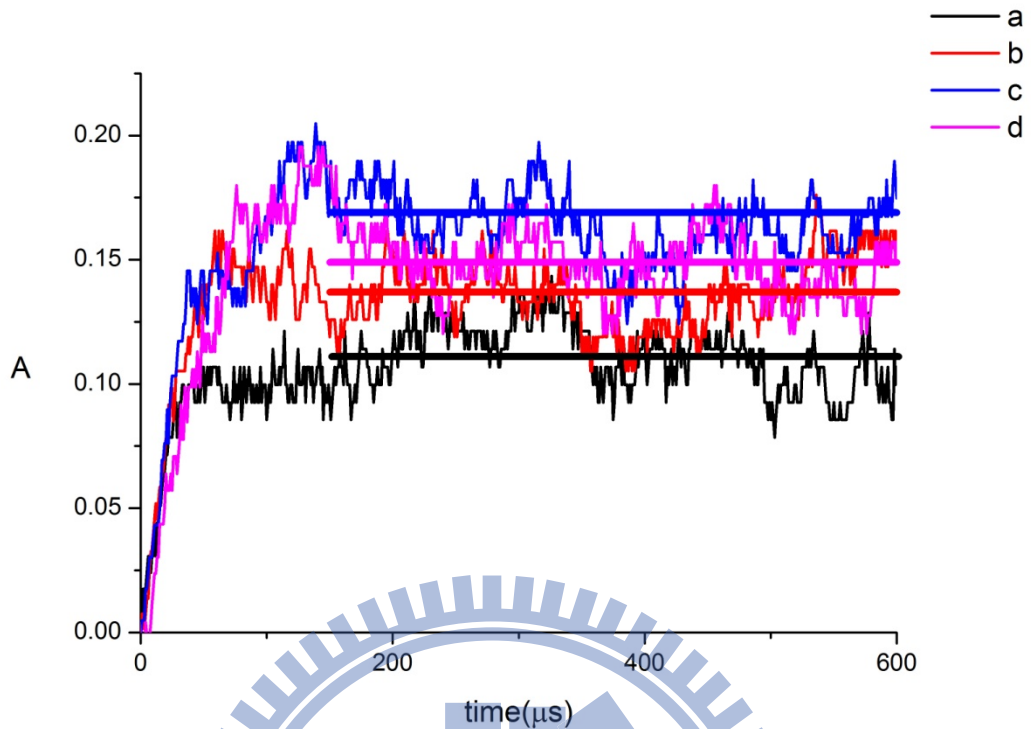


圖 (4-1):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處，最終溫度 1605 - 2005 K 下，0.2 ppm C_2H_5I 熱解(a - d)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.133, 0.111 (± 0.013); (b)0.141, 0.137 (± 0.014); (c)0.147, 0.164 (± 0.013); (d)0.156, 0.149 (± 0.013)。

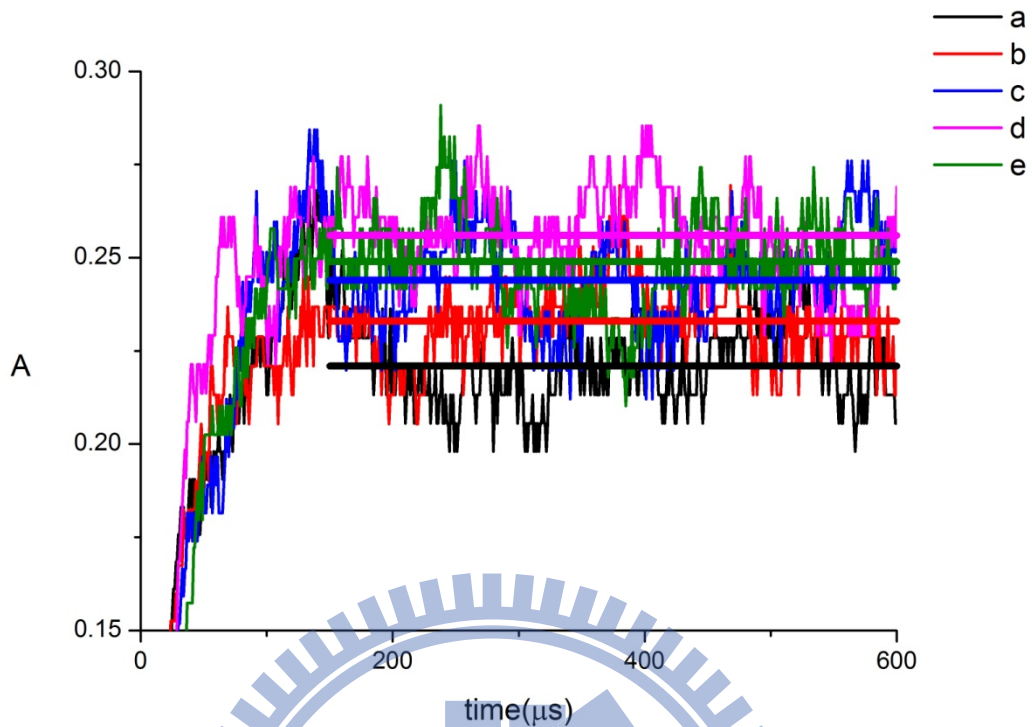


圖 (4-2):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1605 - 2005 K 下, 0.4 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間;取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.265, 0.221 (± 0.011);

(b)0.282, 0.233 (± 0.011); (c)0.294, 0.244 (± 0.013); (d)0.312, 0.256 (\pm

0.012); (e)0.326, 0.249 (± 0.012)。

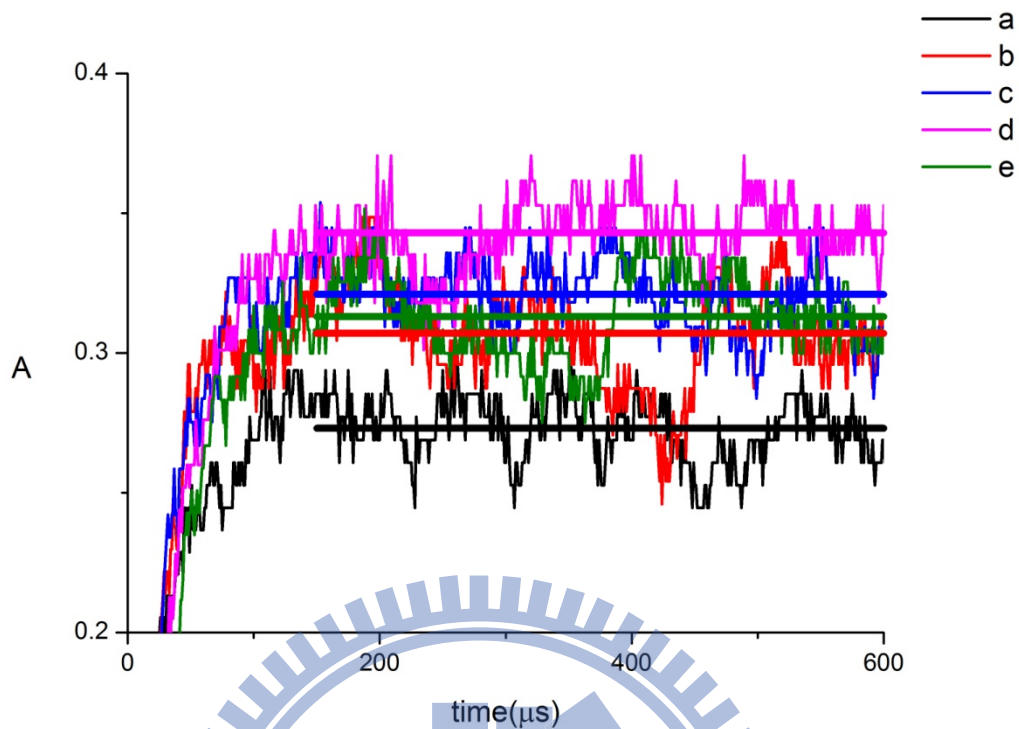


圖 (4-3):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1605 - 2005 K 下, 0.6 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間;取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/ cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.397, 0.273 (± 0.013); (b)0.423, 0.307 (± 0.019); (c)0.440, 0.321 (± 0.013); (d)0.470, 0.343 (± 0.012); (e)0.490, 0.313 (± 0.015)。

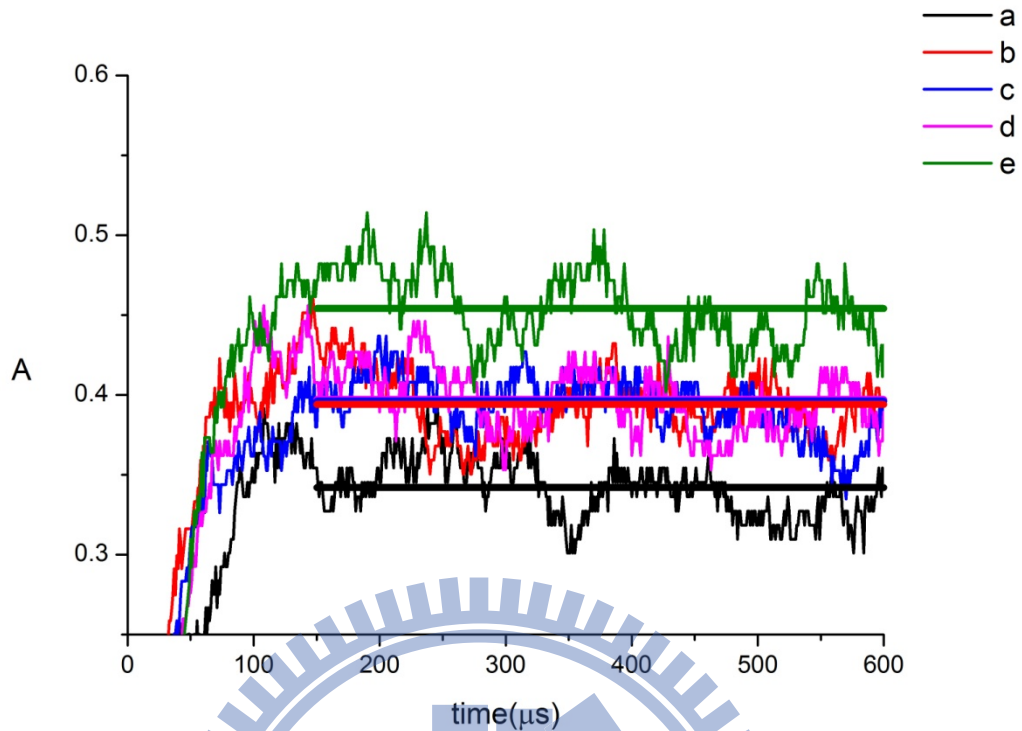


圖 (4-4):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處，最終溫度 1409 - 1818 K 下，0.5 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間；取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/ cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.367, 0.342 (± 0.018); (b)0.389, 0.394 (± 0.020); (c)0.408, 0.396 (± 0.019); (d)0.442, 0.397 (± 0.020); (e)0.474, 0.454 (± 0.023)。

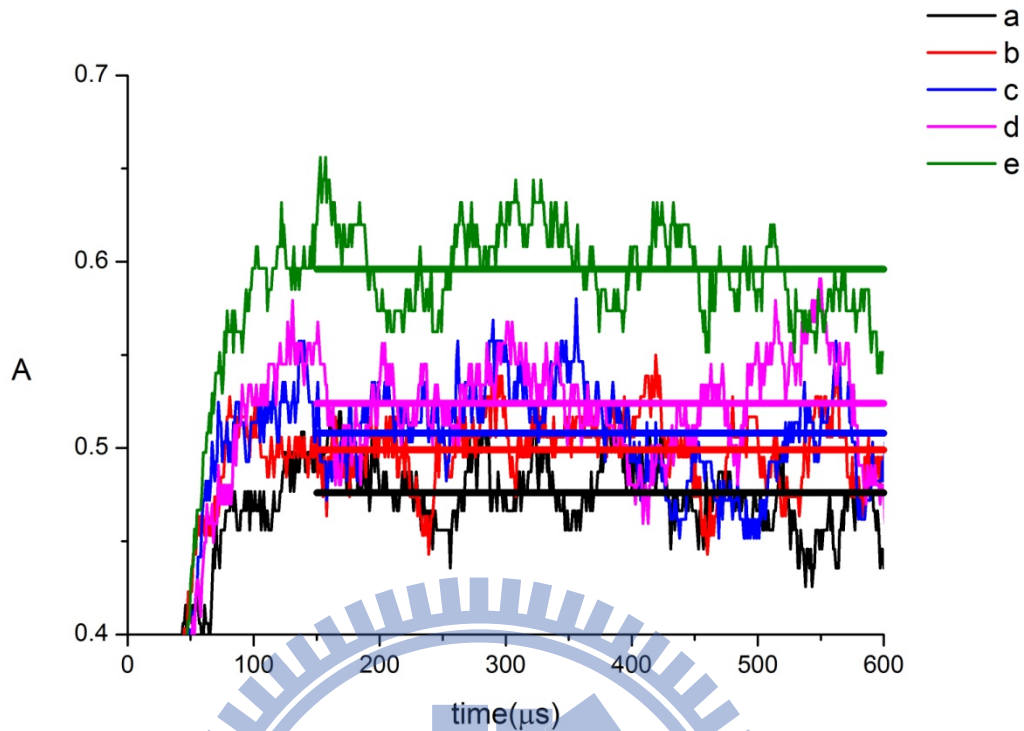


圖 (4-5):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1409 - 1818 K 下, 0.8 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間;取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/ cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.587, 0.476 (± 0.018); (b)0.625, 0.499 (± 0.019); (c)0.652, 0.508 (± 0.026); (d)0.705, 0.524 (± 0.025); (e)0.758, 0.596 (± 0.023)。

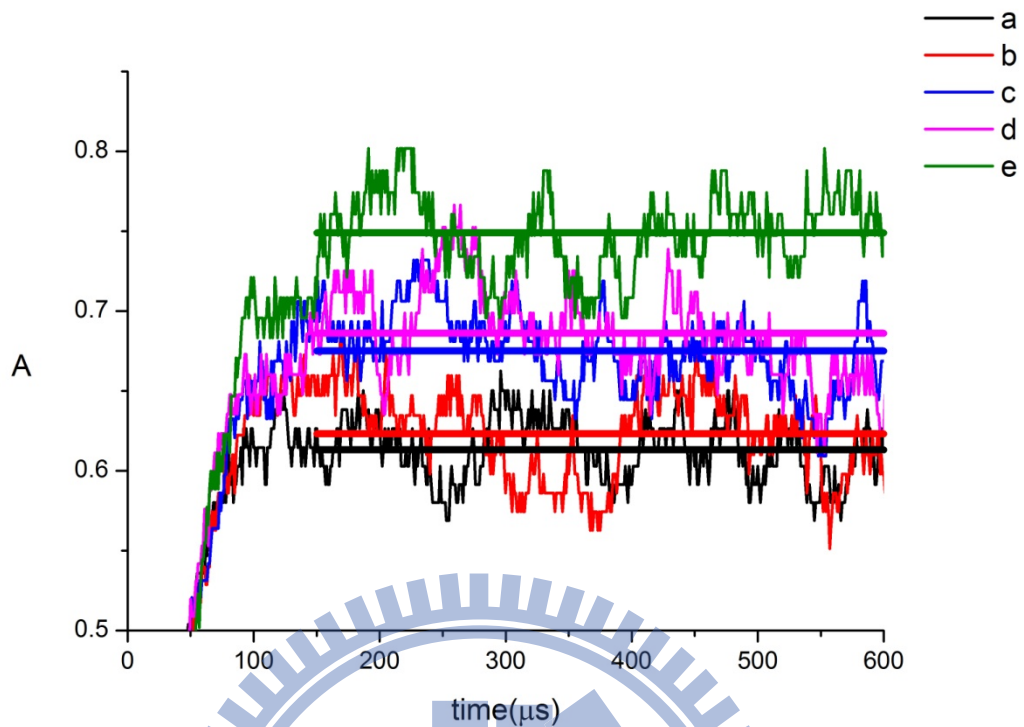


圖 (4-6):觀測碘原子的吸收在波長 178.3 nm 處,最終溫度 1409 - 1818 K 下, 1.2 ppm C_2H_5I 熱解(a - e)的吸收度對時間作圖。

時間軸零點表示反射衝擊波通過後 C_2H_5I 開始熱解的時間;取時間 150 - 600 μs 的吸收取平均值代表各別碘原子濃度下(即 $[I] = 0.9 \times [C_2H_5I]_0$)的吸收度。

$[I](10^{13} \text{ atom/ cm}^3)$ 及對應之 A 值分別為(a)0.879, 0.613 (± 0.019); (b)0.935, 0.623 (± 0.027); (c)0.978, 0.675 (± 0.025); (d)1.059, 0.686 (± 0.028); (e)1.137, 0.749 (± 0.025)。

表 (4-1)：溫度範圍 1605 至 2005 K 內，0.2 - 0.6 ppm C₂H₅I 熱解實驗

條件。

C ₂ H ₅ I(ppm)	P ₁ (Torr)	P ₄ (Torr)	T ₅ (K)	ρ ₅ (C ₂ H ₅ I) ^a	ρ ₅ (Ar) ^b
0.2	35.5	2700	2005	0.15	7.38
0.2	38.5	2644	1906	0.16	7.83
0.2	41.0	2581	1814	0.16	8.15
0.2	45.1	2498	1699	0.17	8.69
0.4	35.5	2698	2003	0.30	7.37
0.4	38.5	2646	1909	0.31	7.83
0.4	41.0	2580	1815	0.33	8.15
0.4	45.1	2498	1687	0.35	8.66
0.4	48.5	2399	1598	0.36	9.06
0.6	35.5	2700	1992	0.44	7.36
0.6	38.5	2649	1907	0.47	7.83
0.6	41.0	2583	1815	0.49	8.15
0.6	45.1	2498	1705	0.52	8.70
0.6	48.5	2400	1605	0.55	9.08

a：單位為 10¹³ molecule/cm³

b：單位為 10¹⁸ molecule/cm³

表 (4-2)：溫度範圍 1409 - 1818 K 內，0.5 – 1.2 ppm C₂H₅I 熱解實驗

條件。

C ₂ H ₅ I(ppm)	P ₁ (Torr)	P ₄ (Torr)	T ₅ (K)	ρ ₅ (C ₂ H ₅ I) ^a	ρ ₅ (Ar) ^b
0.5	41.0	2550	1814	0.41	8.15
0.5	45.0	2470	1689	0.43	8.64
0.5	48.5	2380	1603	0.45	9.07
0.5	54.3	2345	1506	0.49	9.83
0.5	60.4	2314	1410	0.53	10.53
0.8	41.0	2550	1818	0.65	8.16
0.8	45.0	2470	1702	0.69	8.68
0.8	48.5	2381	1596	0.74	9.05
0.8	54.3	2341	1498	0.78	9.80
0.8	60.4	2311	1410	0.84	10.53
1.2	41.0	2550	1808	0.98	8.15
1.2	45.0	2470	1696	1.04	8.66
1.2	48.5	2380	1597	1.09	9.06
1.2	54.3	2340	1501	1.18	9.81
1.2	60.4	2311	1409	1.26	10.53

a：單位為 10¹³ molecule/cm³

b：單位為 10¹⁸ molecule/cm³

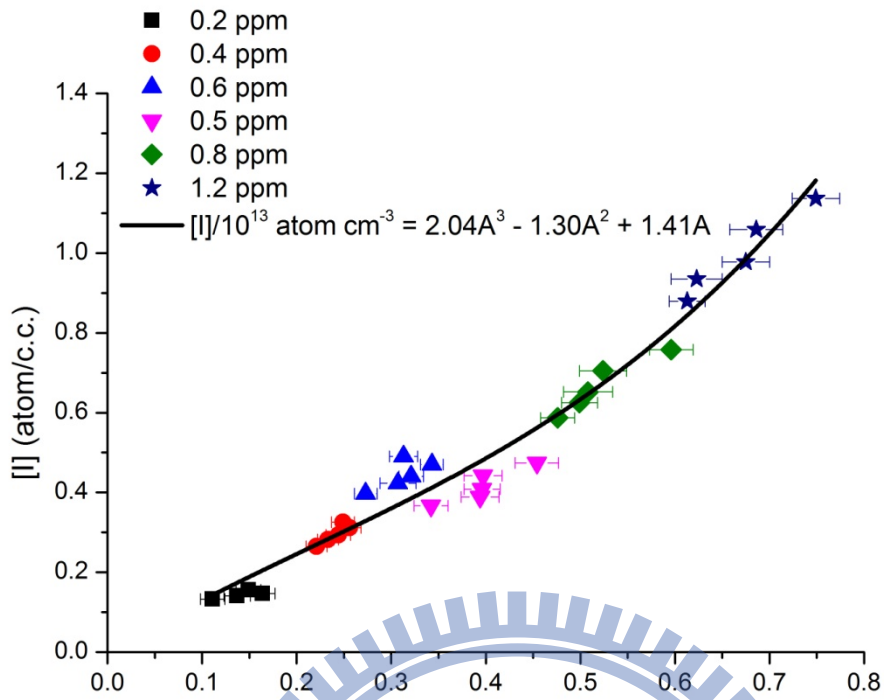


圖 (4-7):由 0.2 - 1.6 ppm C_2H_5I 熱解實驗所得到的校正曲線 (■) 0.2 ppm ; (●) 0.4 ppm ; (▲) 0.6 ppm ; (▼) 0.5 ppm ; (◆) 0.8 ppm ; (★) 1.2 ppm

校正曲線之最佳表現式：

$$[I](10^{13} \text{ atom/ cm}^3) = 2.04A^3 - 1.30A^2 + 1.41A$$

表 (4-3)：溫度範圍 1665 – 1908 K 內，0.1 ppm CH₂I₂ 熱解實驗條件及模擬解所得到的最佳反應速率值。

T(K)	[CH₂I₂]₀^a	[Ar]^b	P(atm)	k_{4,7} (cm³molecule⁻¹s⁻¹)
1665	8.87	8.87	2.01	7.4 (± 0.2) × 10 ⁻¹⁶
1700	8.69	8.69	2.01	4.1(± 0.1) × 10 ⁻¹⁶
1703	8.70	8.70	2.02	7.2(± 0.2) × 10 ⁻¹⁶
1755	8.42	8.42	2.01	4.3(± 0.1) × 10 ⁻¹⁶
1759	8.42	8.42	2.02	5.3(± 0.2) × 10 ⁻¹⁶
1764	8.44	8.44	2.03	8.3(± 0.3) × 10 ⁻¹⁶
1801	8.12	8.12	1.99	4.3(± 0.1) × 10 ⁻¹⁶
1803	8.13	8.13	2.00	2.4(± 0.1) × 10 ⁻¹⁵
1908	7.84	7.84	2.04	2.3(± 0.1) × 10 ⁻¹⁵

a：單位為 10¹¹ molecule/cm³

b：單位為 10¹⁸ molecule/cm³

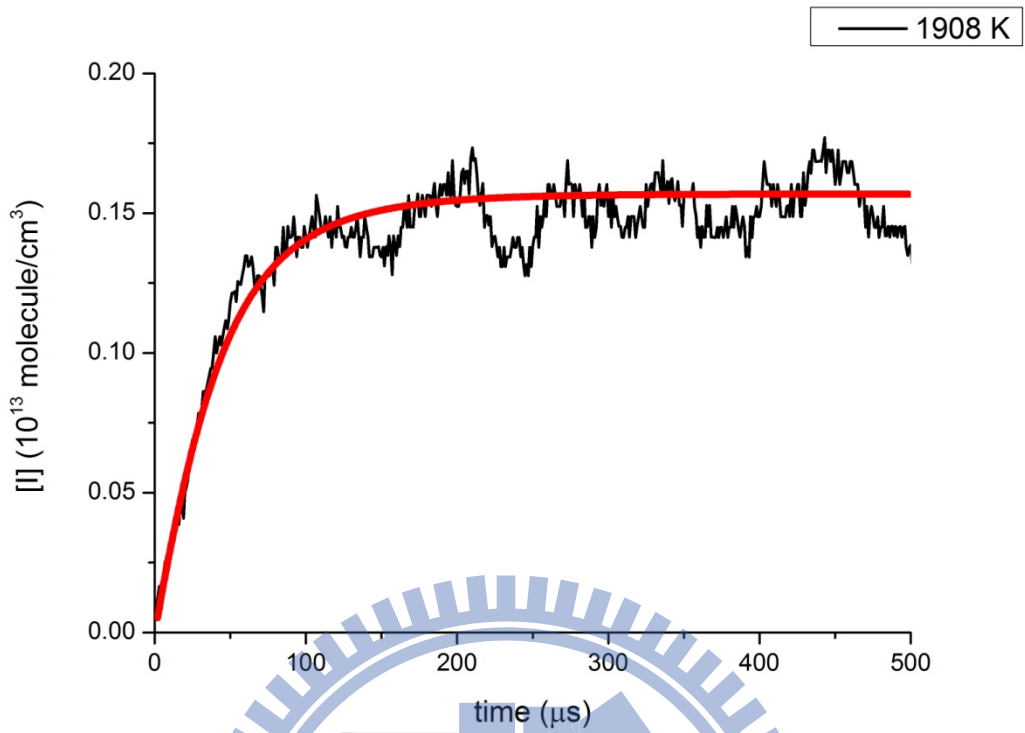


圖 (4-8):溫度 1908 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

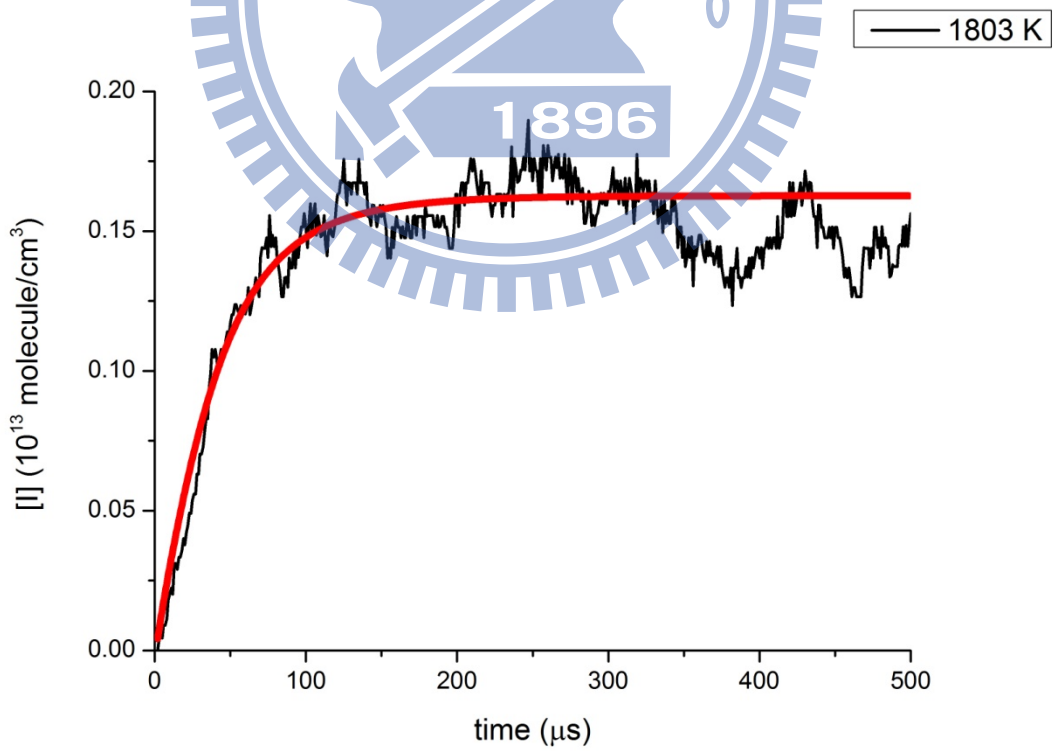


圖 (4-9):溫度 1803 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

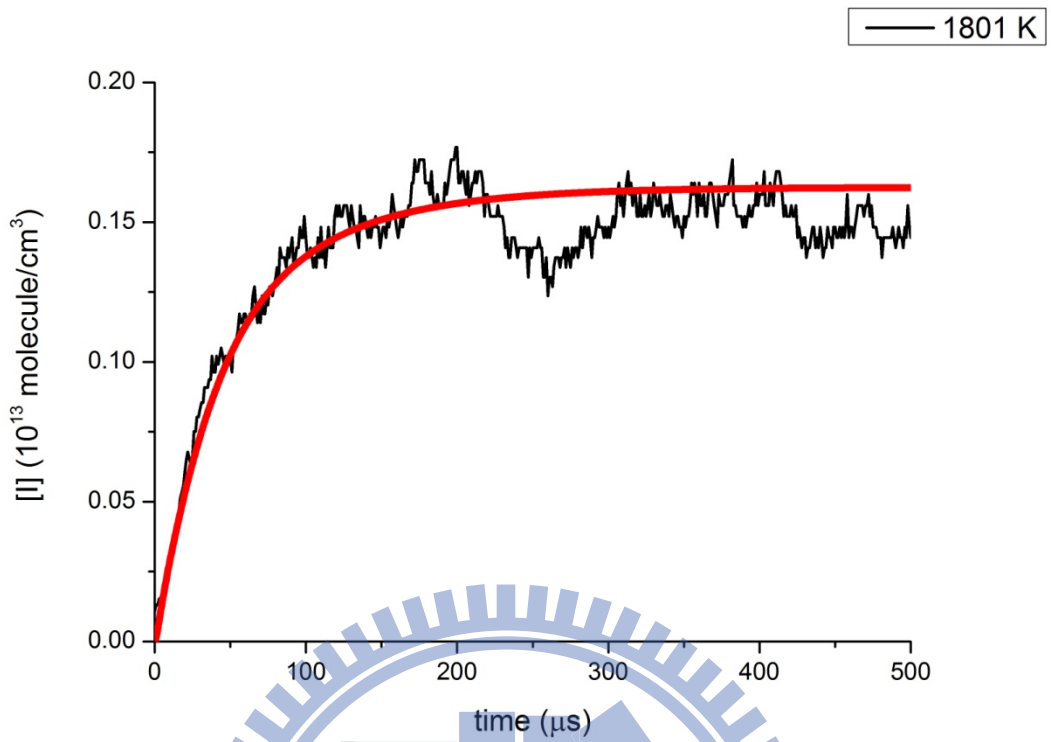


圖 (4-10):溫度 1801 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

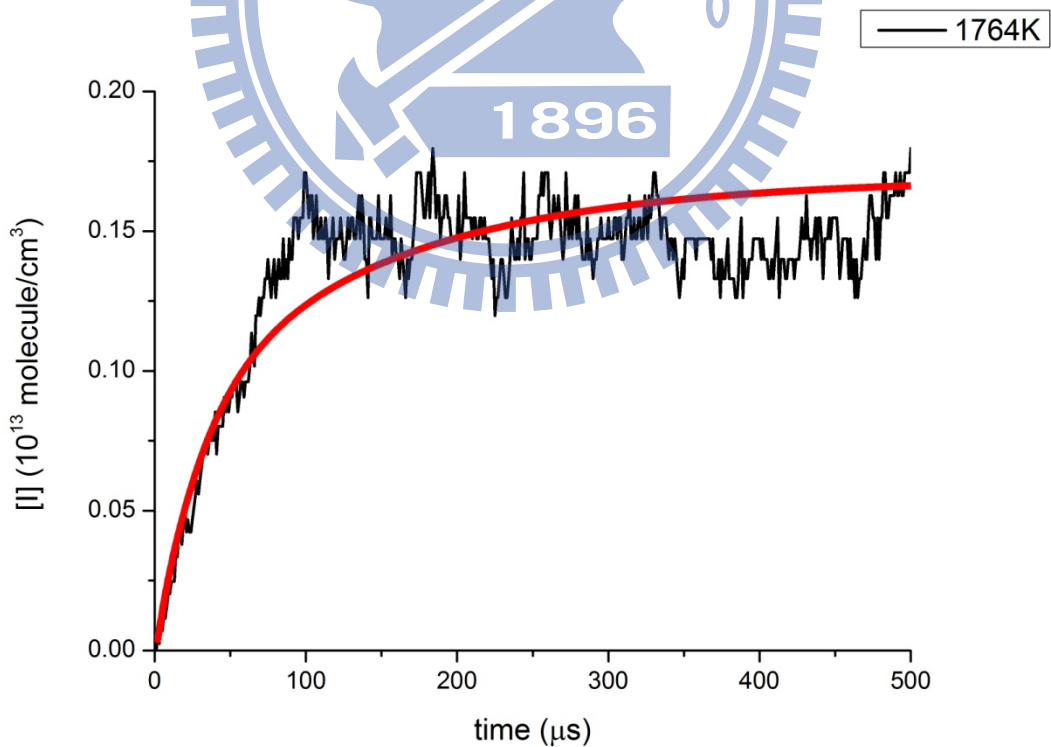


圖 (4-11):溫度 1764 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

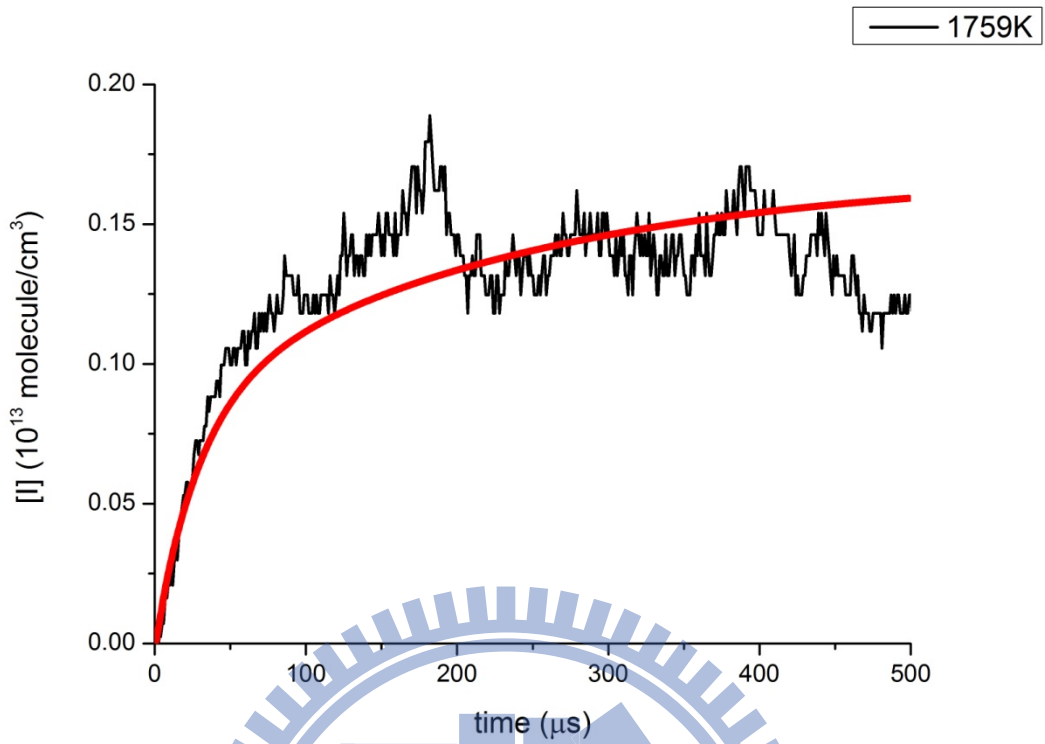


圖 (4-12):溫度 1759 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

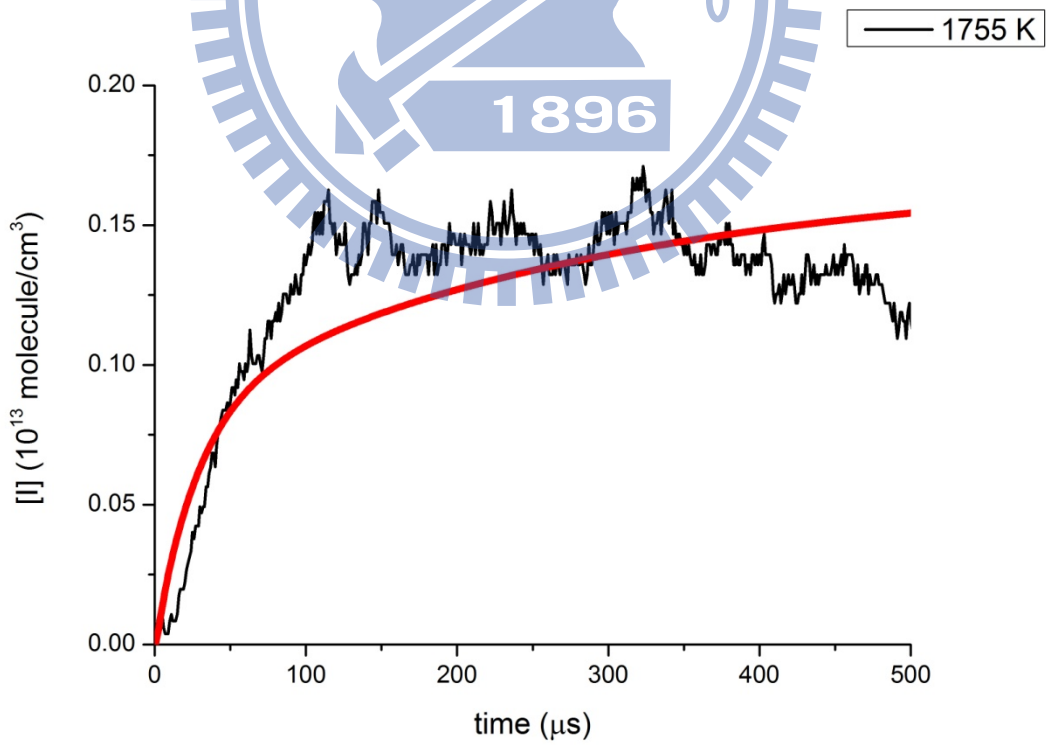


圖 (4-13):溫度 1755 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

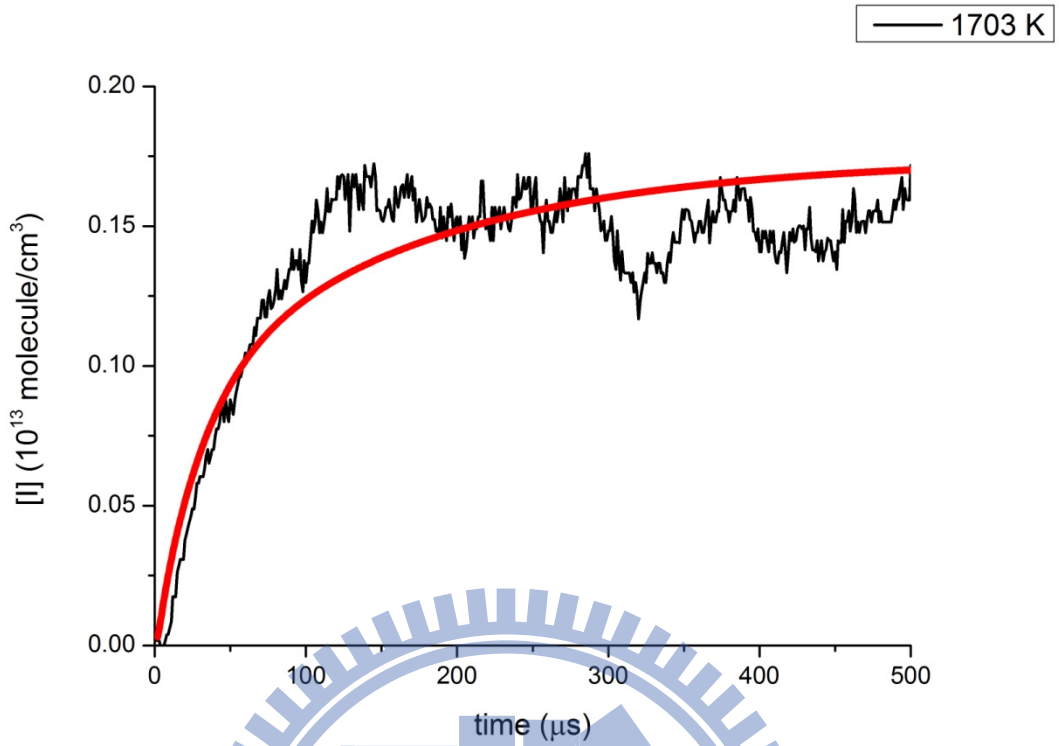


圖 (4-14):溫度 1703 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

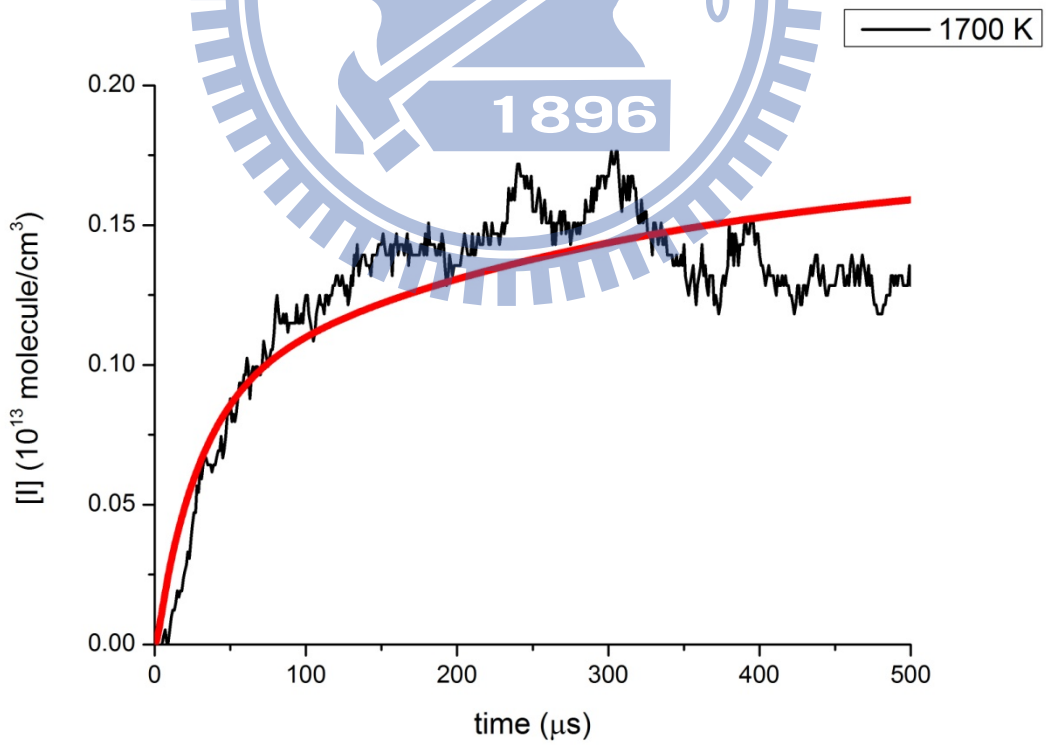


圖 (4-15):溫度 1700 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

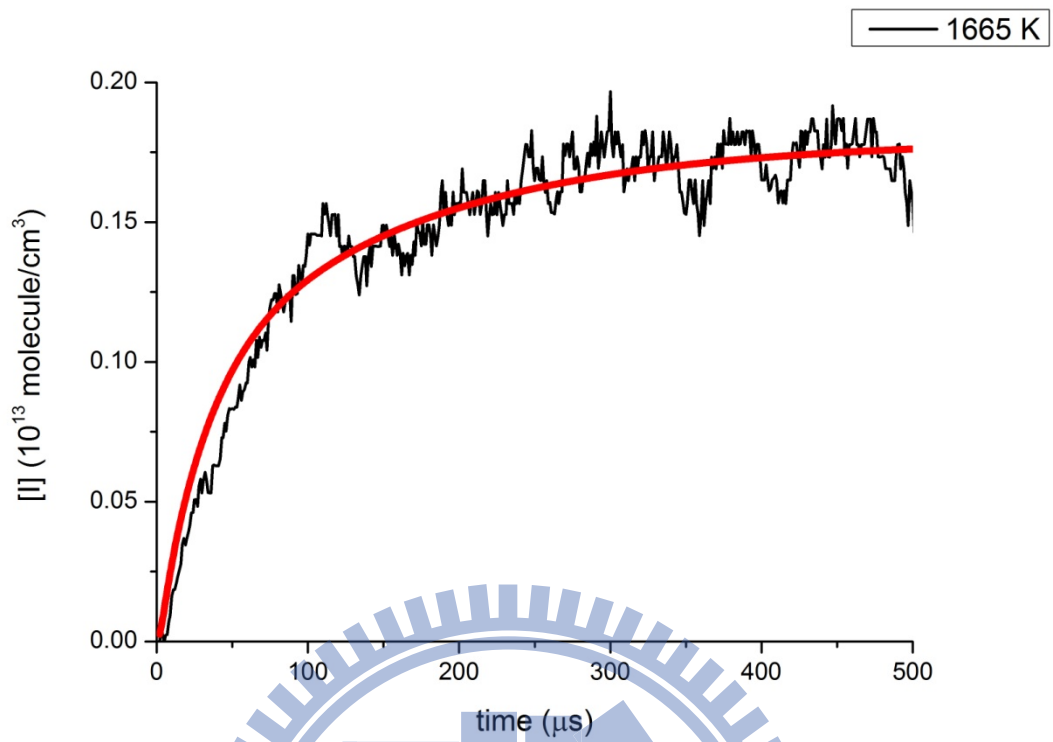
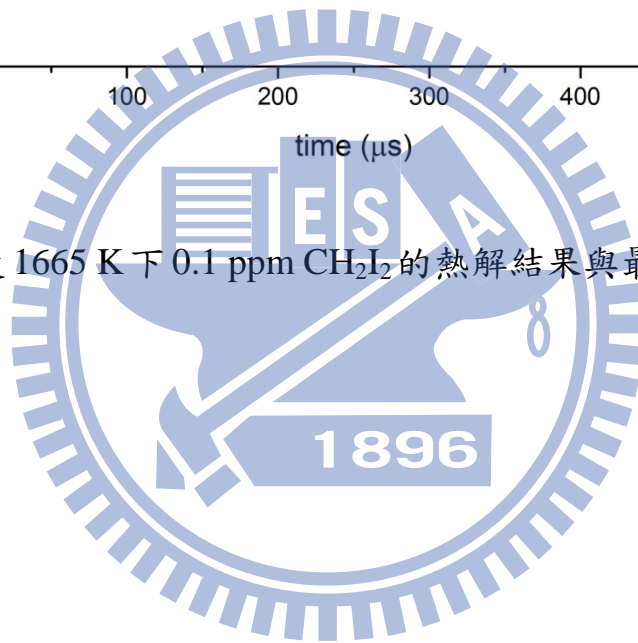


圖 (4-16): 溫度 1665 K 下 0.1 ppm CH_2I_2 的熱解結果與最佳模擬結果。



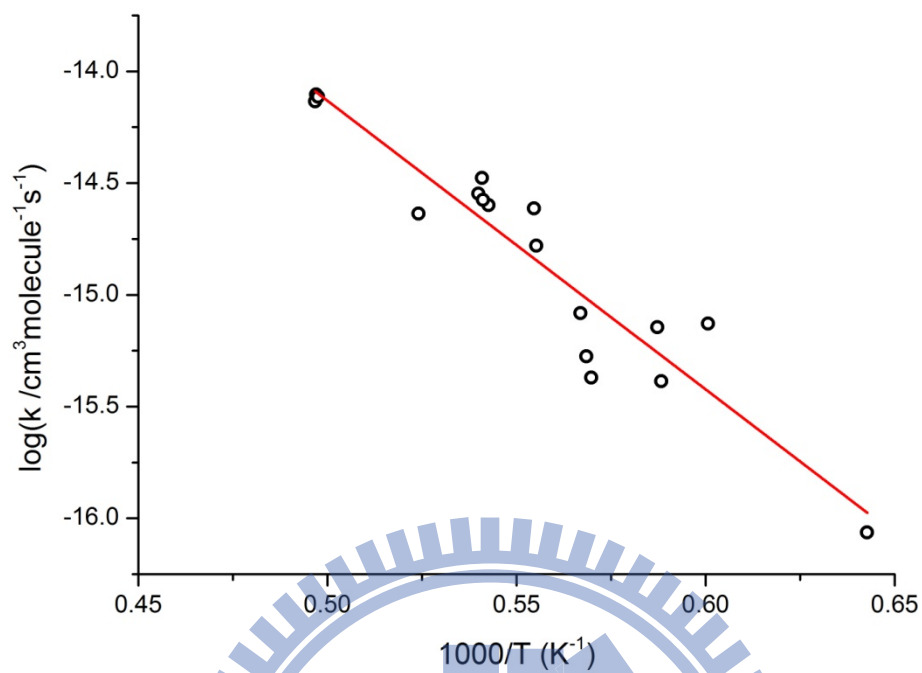


圖 (4-17): $\text{CH}_2\text{I} + \text{M} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{I} + \text{M}$ 反應速率常數值 $k_{4.7}$ 之 Arrhenius

圖。

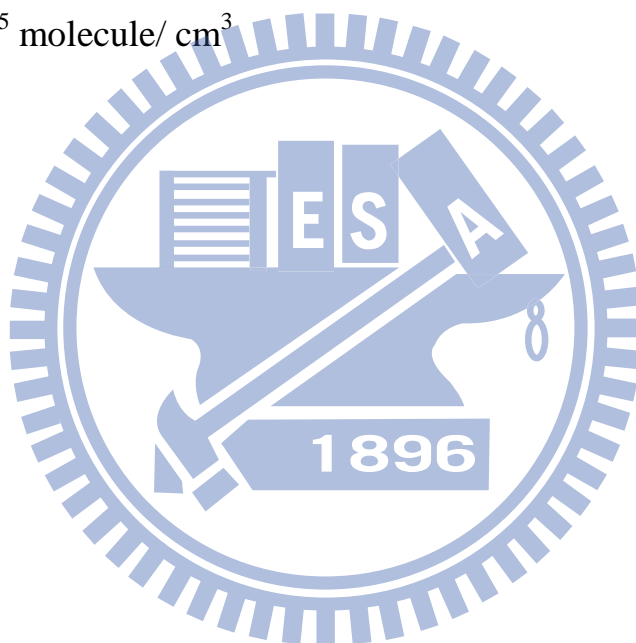
$$\ln k_{4.7} = -17.7(\pm 1.5) - 29.7(\pm 2.6) \times (1000/T)$$

表 (4-4)：溫度範圍 1483 - 1796 K 內，0.5 ppm CH₂I₂+ 300 ppm H₂ 熱解實驗條件及 ChemKin 模擬所得到的最佳反應速率值。

T(K)	[CH ₂ I ₂] ₀ ^a	[H ₂] ^b	P(atm)	k _{4.7} (cm ³ molecule ⁻¹ s ⁻¹)
1483	4.90	2.94	1.98	8.1 × 10 ⁻¹⁷
1493	4.92	2.95	2.00	1.1 × 10 ⁻¹⁶
1603	4.54	2.72	1.98	3.3 × 10 ⁻¹⁶
1698	4.34	2.61	2.01	8.0 × 10 ⁻¹⁶
1796	4.07	2.44	1.99	1.9 × 10 ⁻¹⁵

a：單位為 10¹¹ molecule/ cm³

b：單位為 10¹⁵ molecule/ cm³



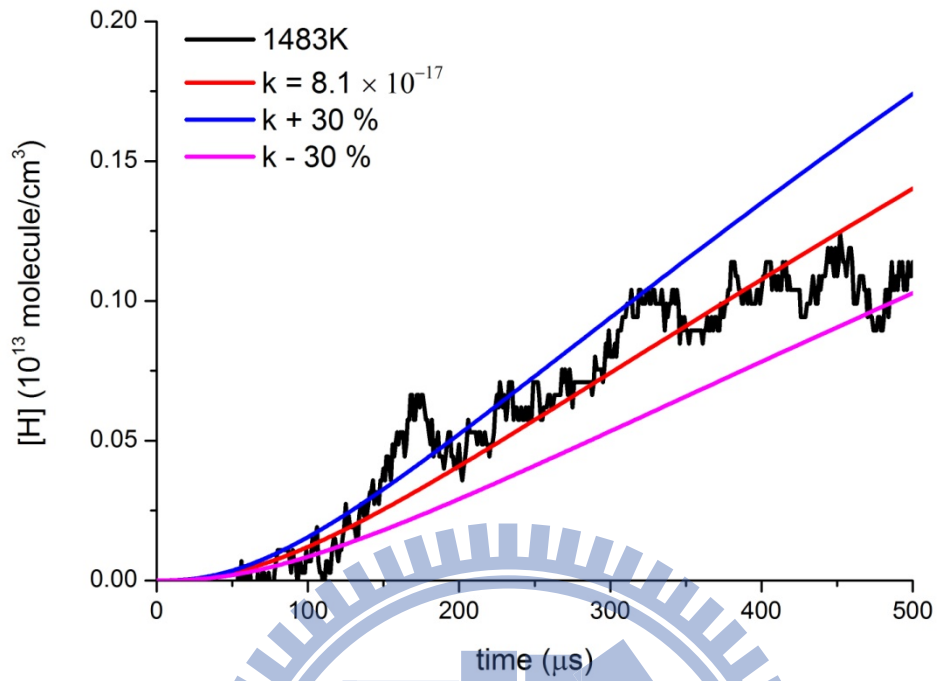


圖 (4-18):溫度 1483 K 下 0.5 ppm CH_2I_2 +300 ppm H_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

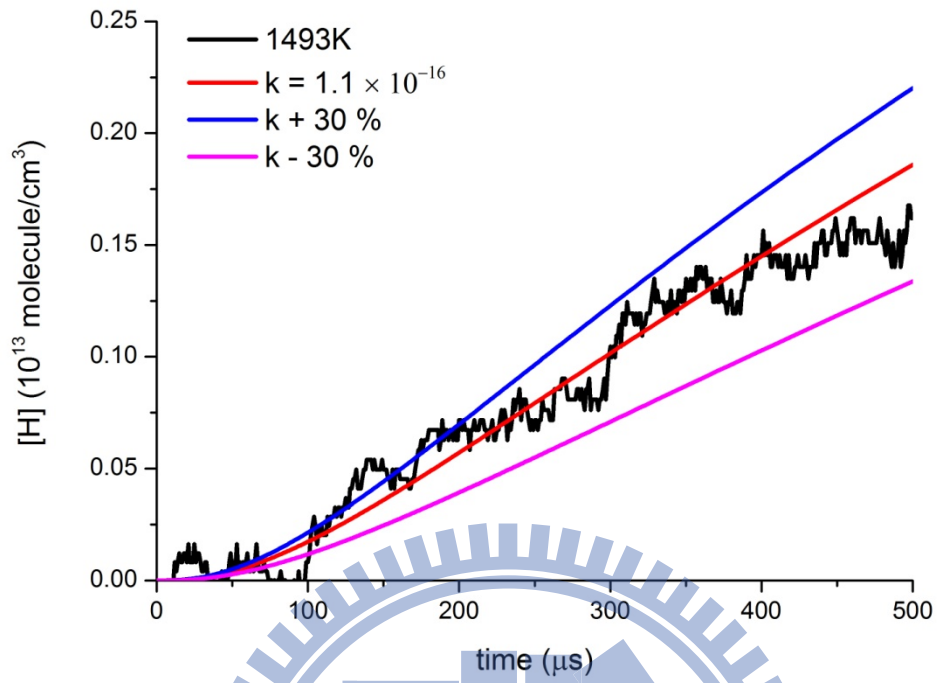


圖 (4-19):溫度 1493 K 下 0.5 ppm CH_2I_2 +300 ppm H_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

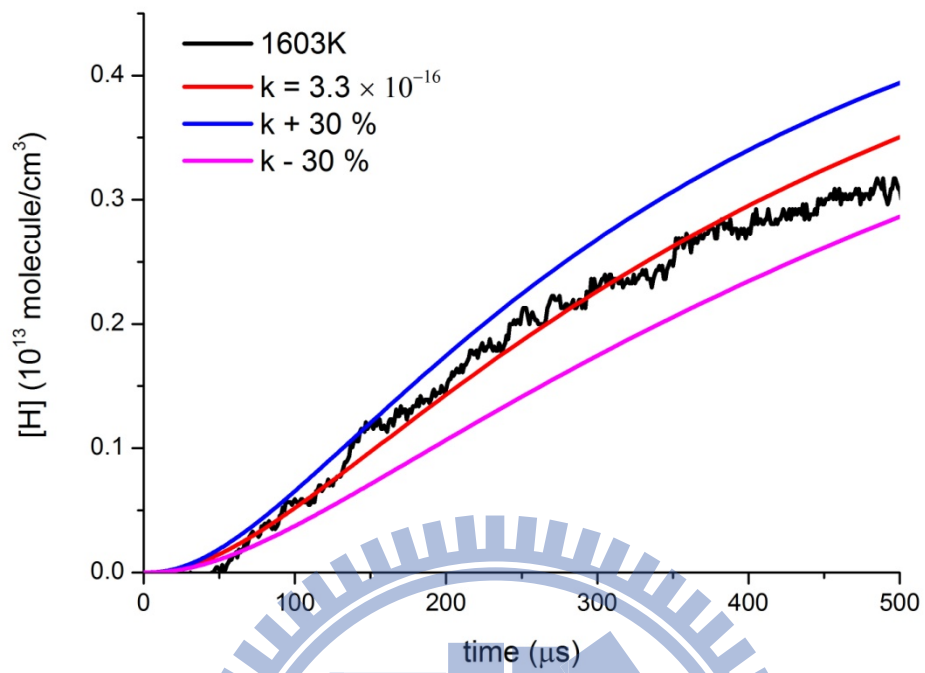


圖 (4-20):溫度 1603 K 下 0.5 ppm CH_2I_2 +300 ppm H_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

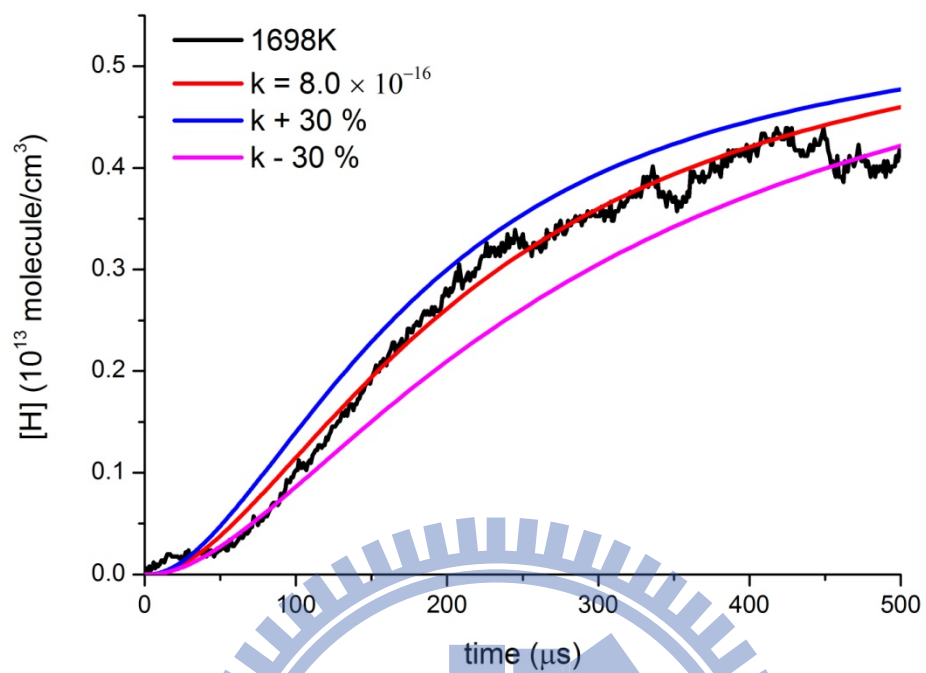


圖 (4-21):溫度 1698 K 下 0.5 ppm CH_2I_2 +300 ppm H_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

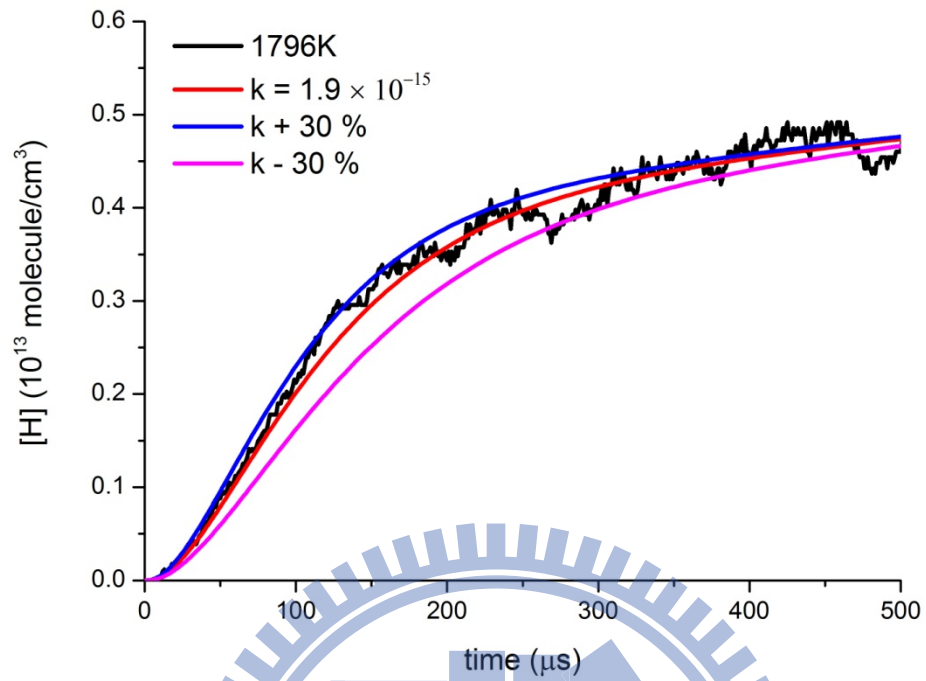


圖 (4-22):溫度 1796K 下 0.5 ppm CH_2I_2 +300 ppm H_2 的熱解結果與最佳模擬結果。

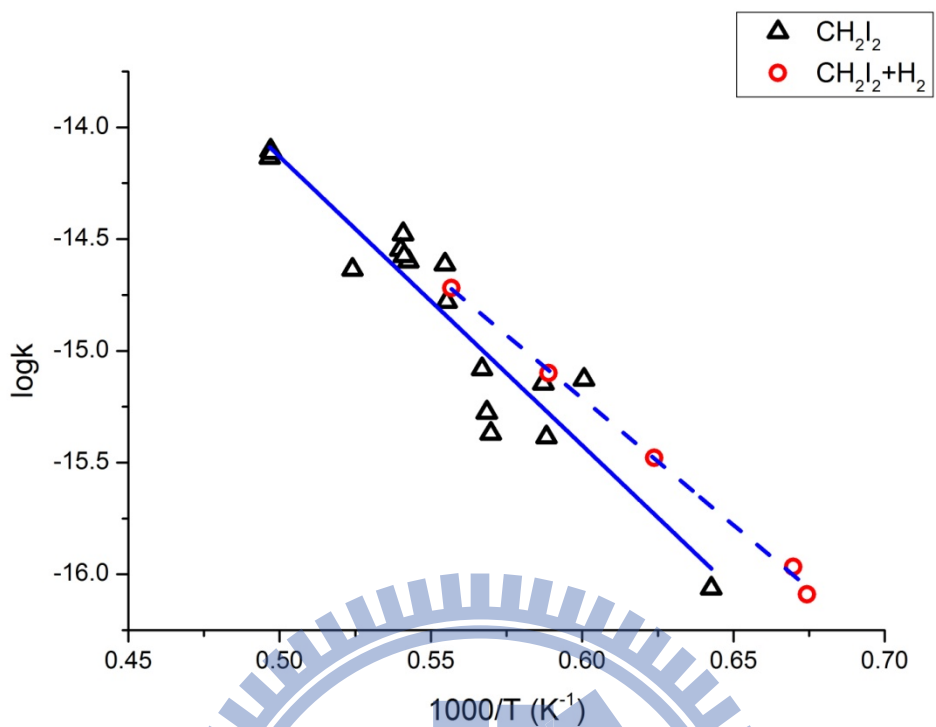


圖 (4-23): 納入加氫氣實驗組得出的 $\text{CH}_2\text{I} + \text{M} \rightarrow {}^3\text{CH}_2 + \text{I} + \text{M}$ 反應速率常數值 $k_{4.7}$ 之 Arrhenius 圖。明顯地加氫氣反應組實驗得出的速率值會比單純熱解來得高。