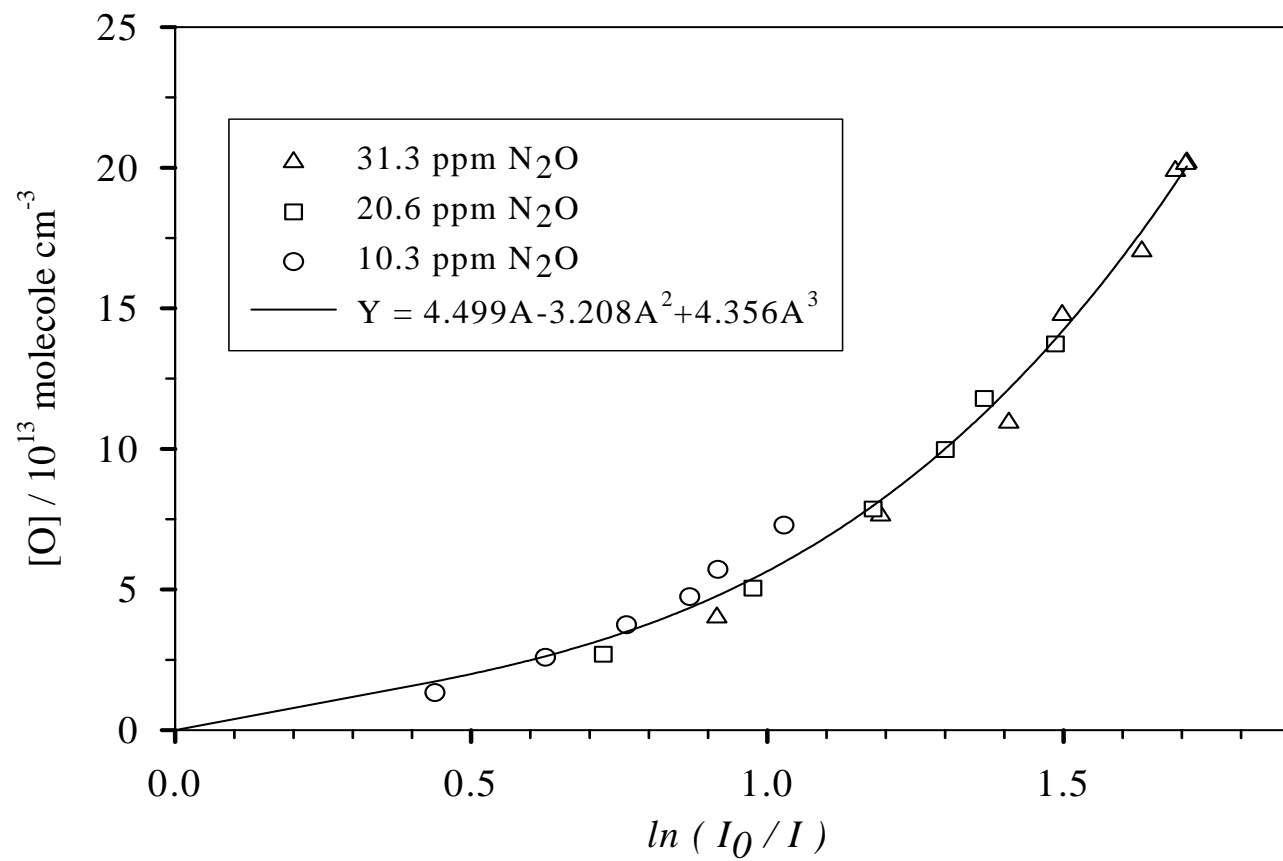
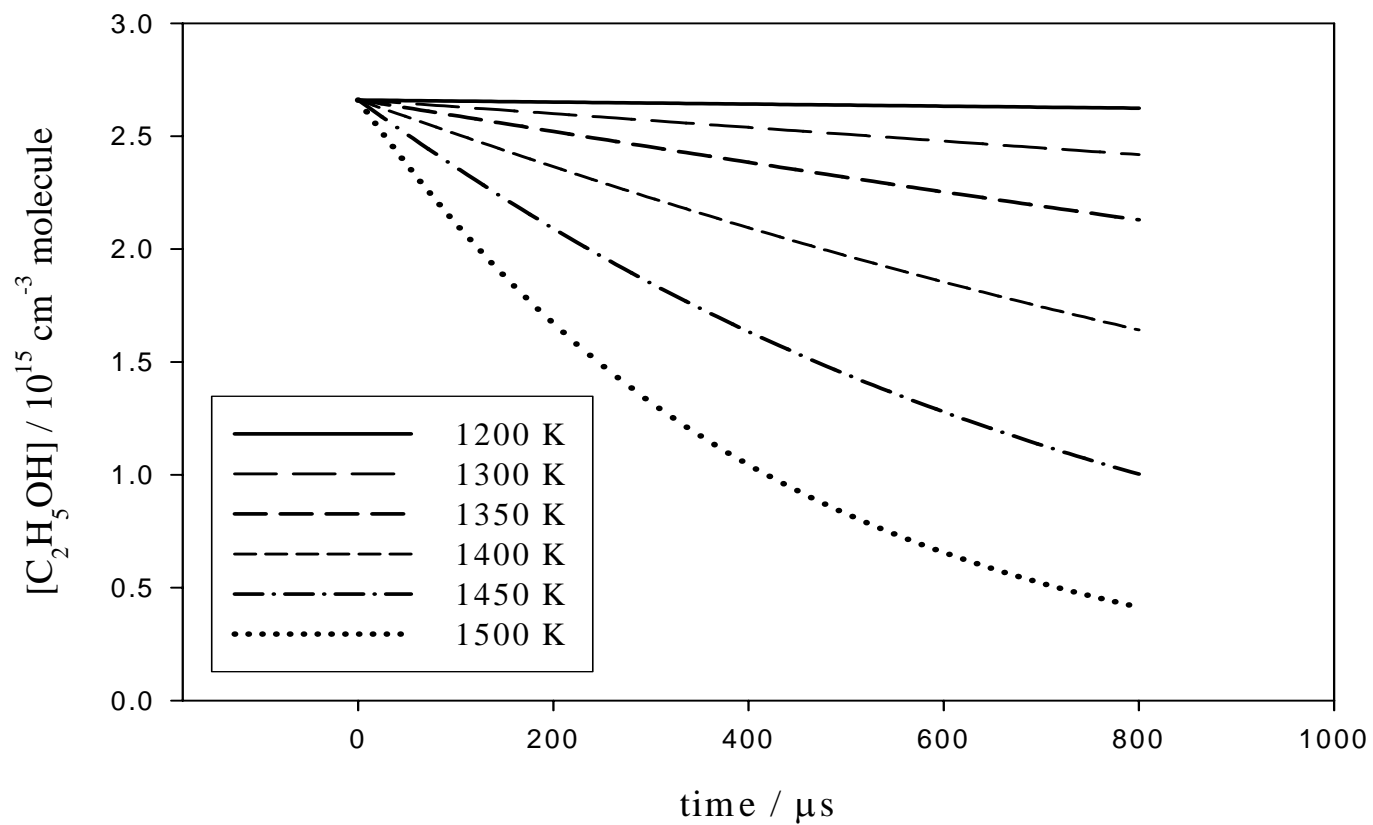


圖(4-1): N_2O 熱解實驗中, 光電倍增管偵測之信號強度(經放大器放大)隨時間之變化圖。初始狀態: 298 K; 31.3 ppm

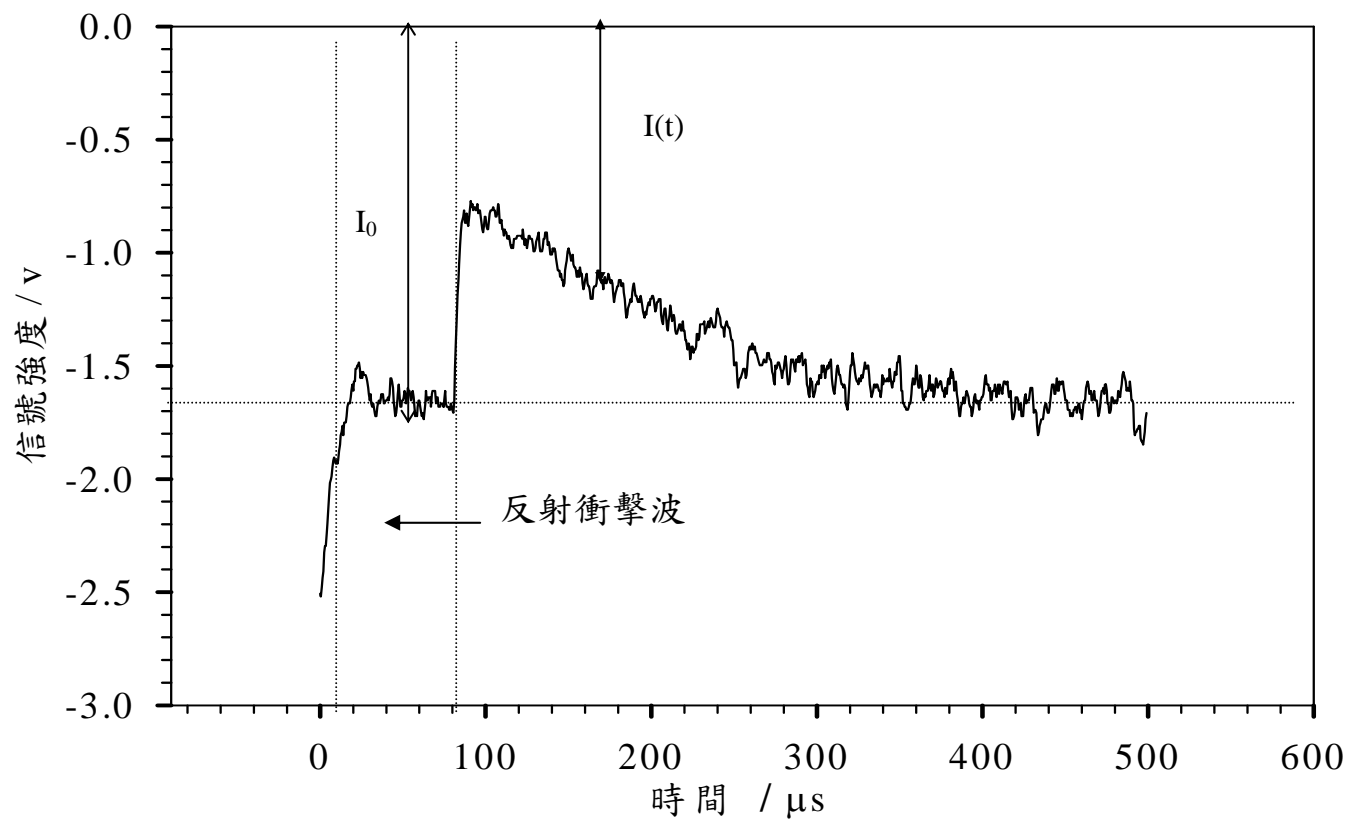
$\text{N}_2\text{O}/\text{Ar}$ 混合氣體; 最終溫度: 2709 K。



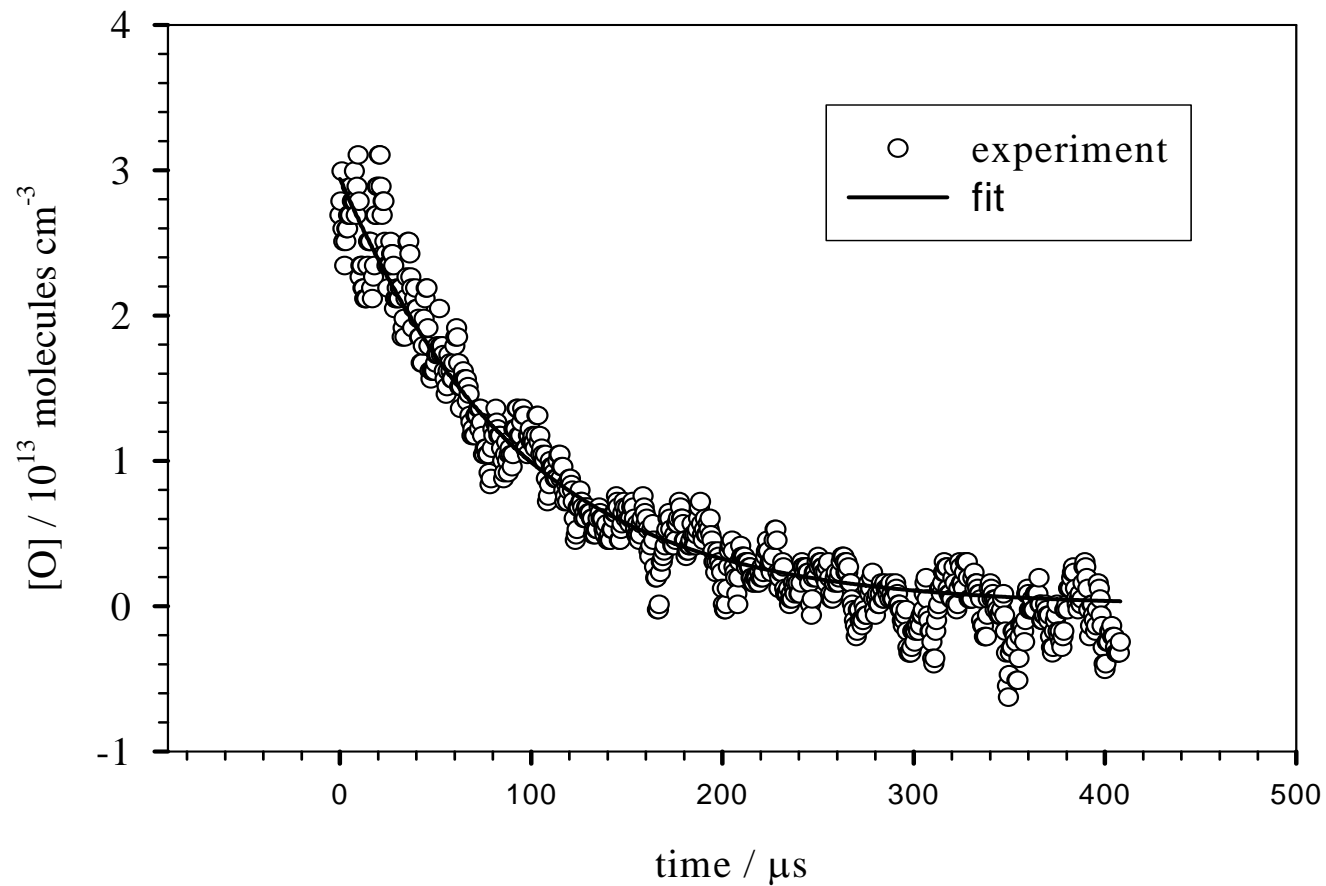
圖(4-2)：不同實驗條件下，吸收度 $A(t)=\ln[I_0/I(t)]$ 與氧原子濃度（亦即 N_2O 濃度）之關係圖。



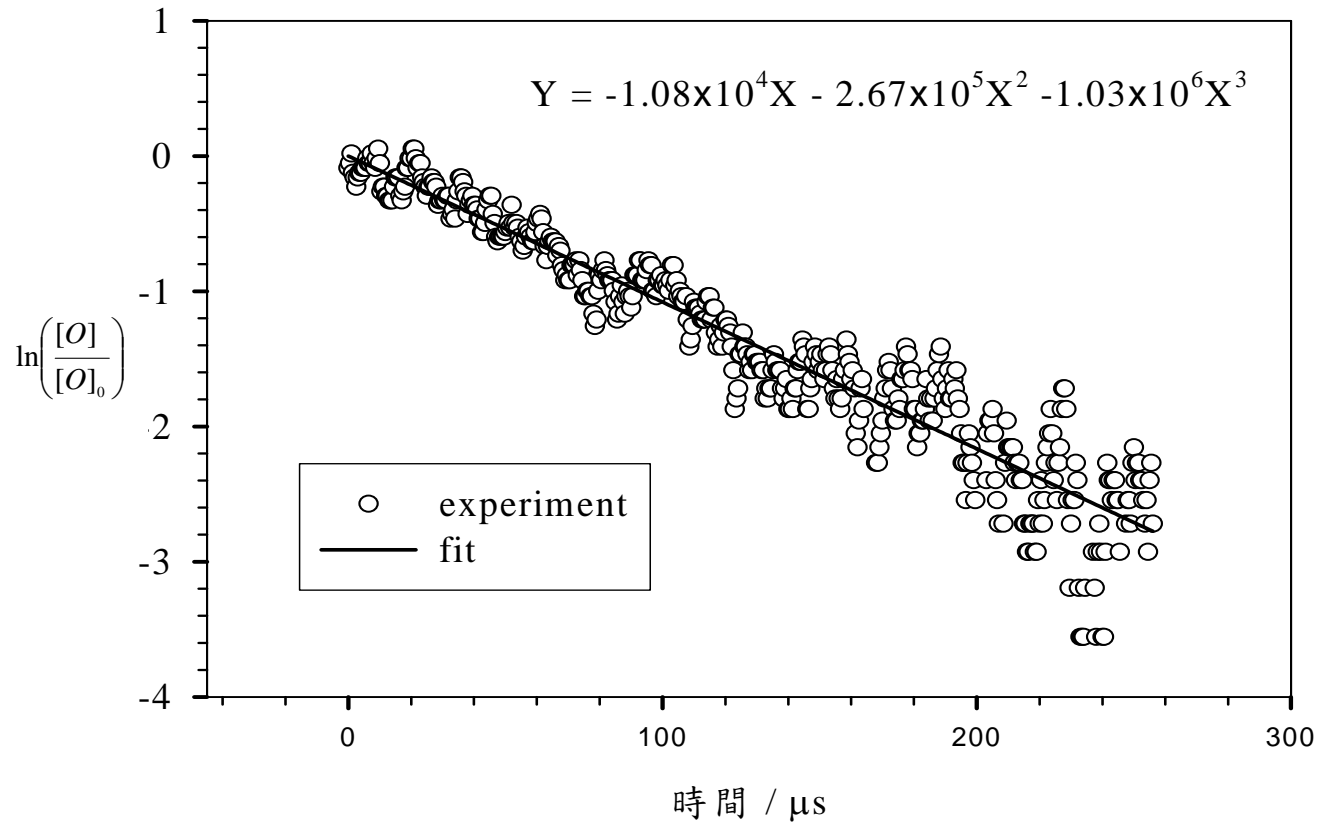
圖(4-3)：以 FACSIMILE 程式模擬 C_2H_5OH 在高溫下其濃度的變化曲線，其各個物種濃度的起始條件為 $[C_2H_5OH]_0=2.66 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 、 $[SO_2]=2.74 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 、 $[Ne]=1.17 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 。



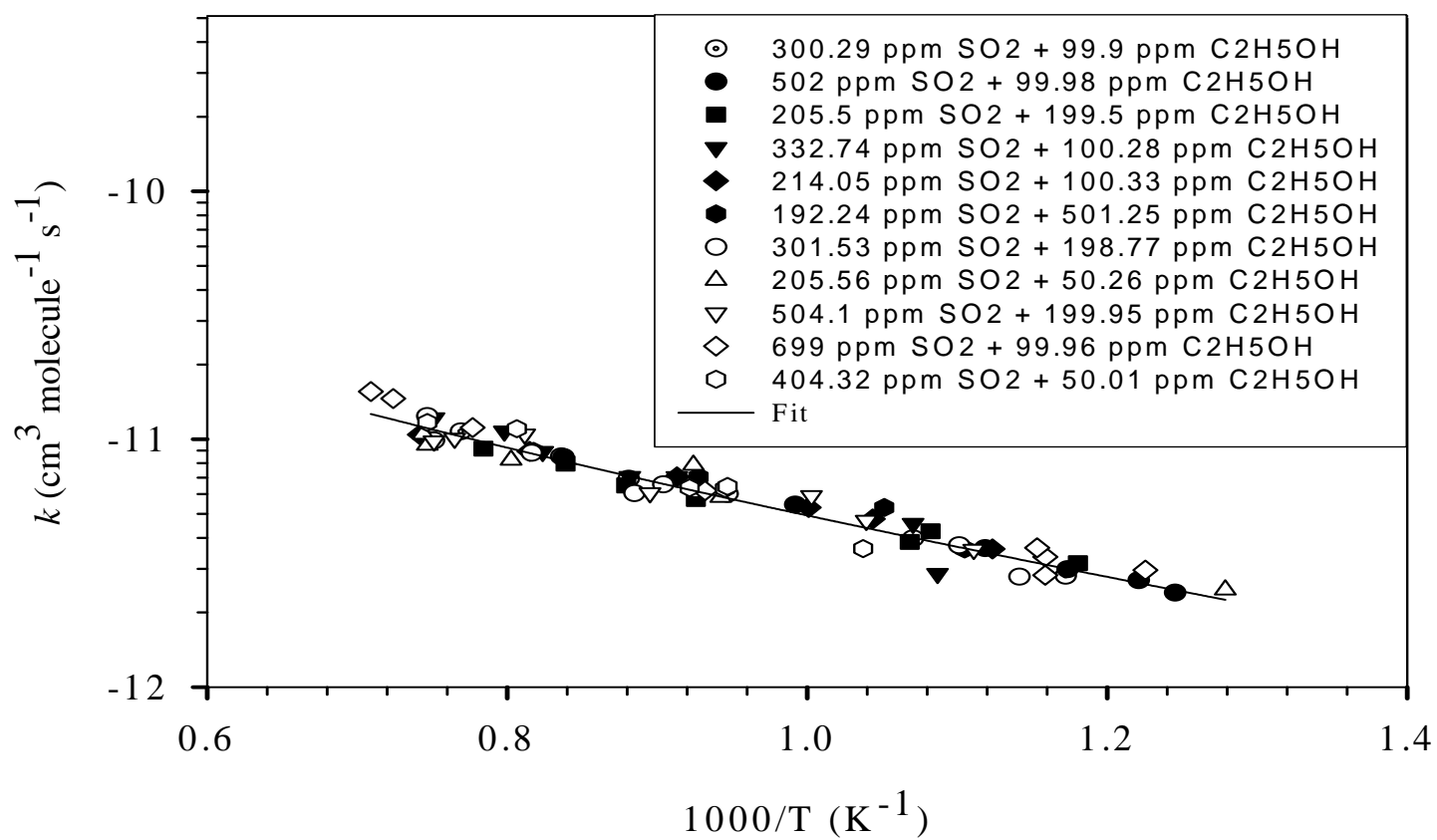
圖(4-4)：衝擊波過後，示波器所得之光電倍增管訊號(經放大器放大)隨時間的變化圖。 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}/\text{Ne}$ ：100 ppm， SO_2/Ne ：300 ppm， $T=1196\text{ K}$ 。



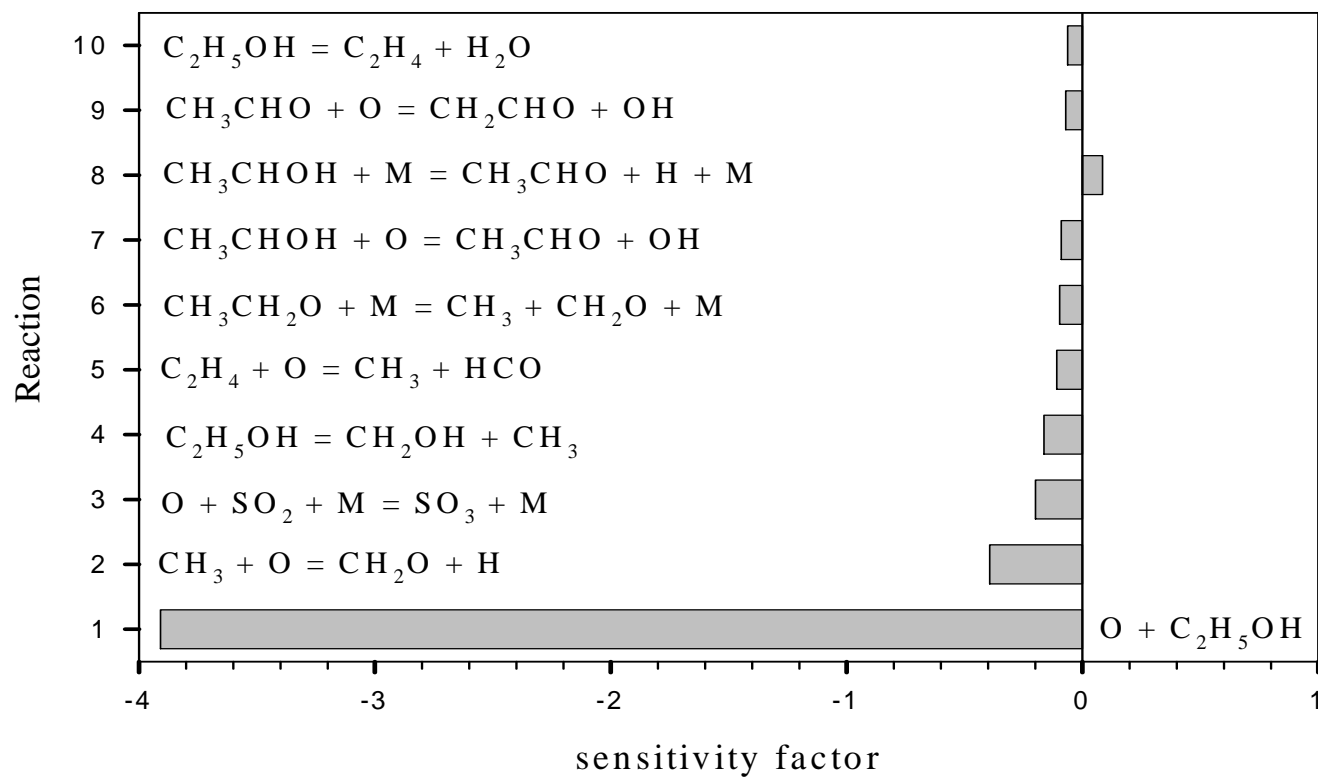
圖(4-5a)：衝擊波過後，氧原子濃度隨時間的變化圖。C₂H₅OH/SO₂/Ne：100 ppm、300 ppm，T₅=1196 K。實線為FACSIMILE 程式依反應機制模型所得之適解曲線。



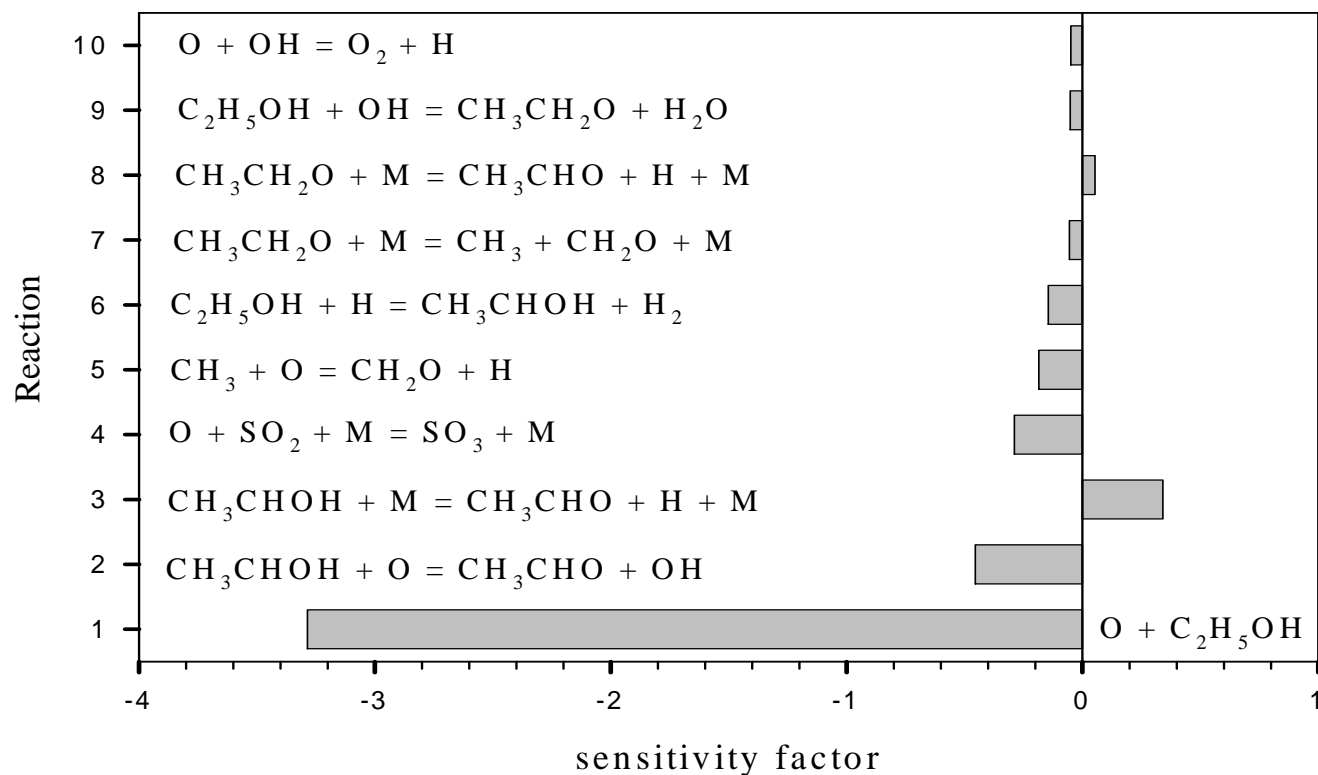
圖(4-5b)：以時間為 x 軸； $\ln\left(\frac{[O]}{[O]_0}\right)$ 為 y 軸作圖。並用一元三次多項式適解擬一級反應速率常數 k ，其中方程式一次項的係數即為所求。



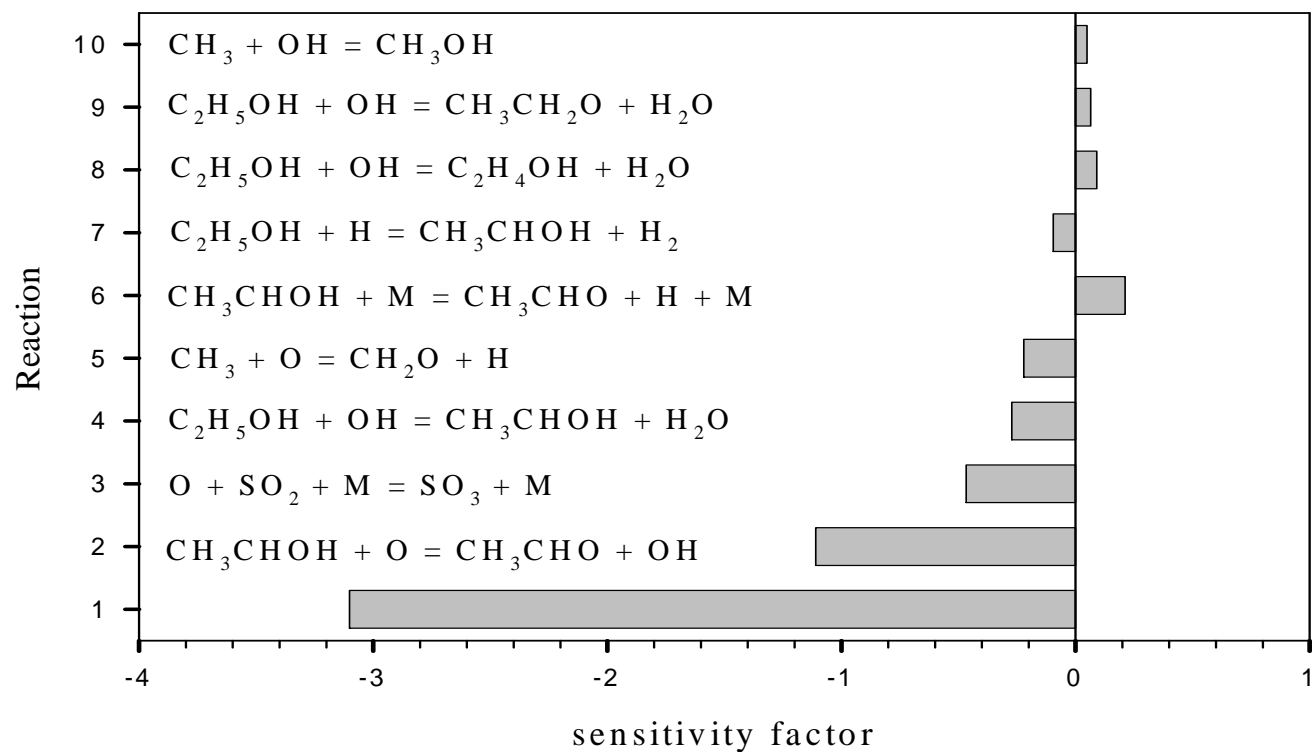
圖(4-6)：C₂H₅OH + O 反應之速率常數 k_{55} 的 Arrhenius 作圖。實線為本實驗之適解方程式所得之圖形。



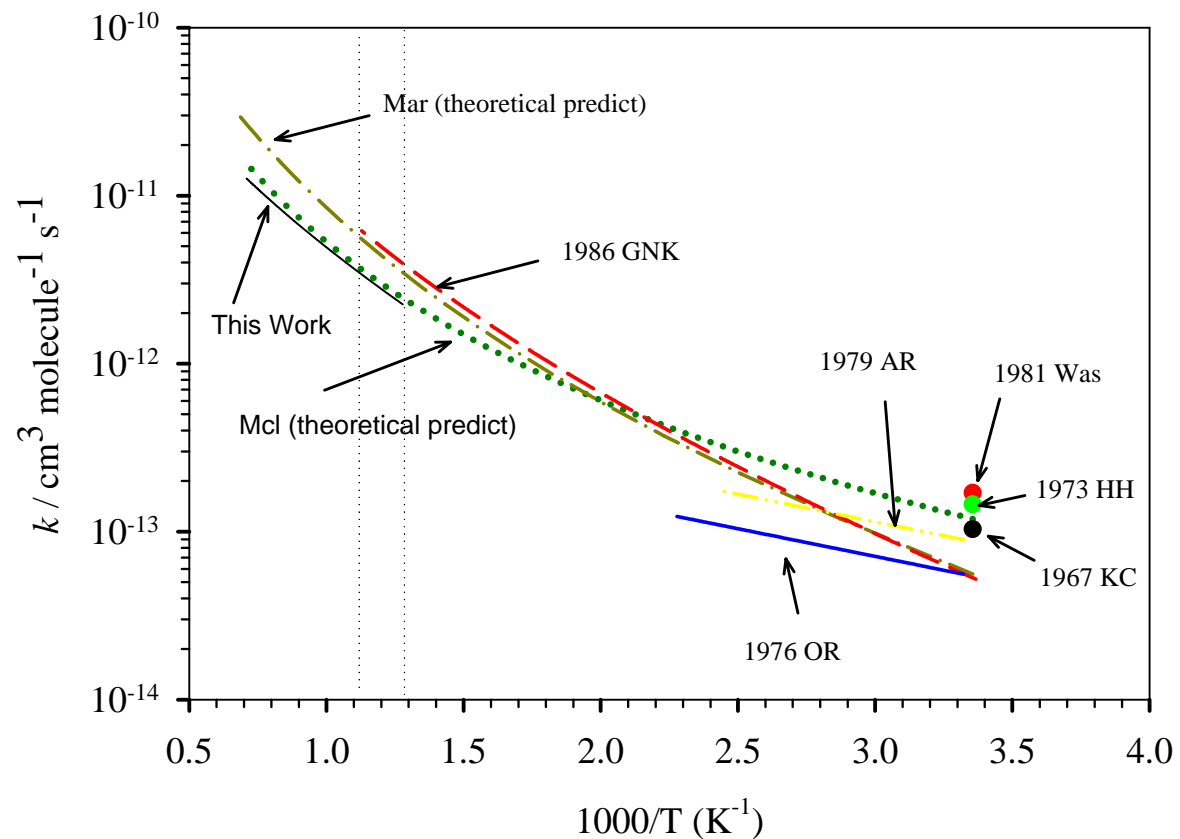
圖(4-7)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得，在 $T = 1300\text{ K}$ 各個反應的敏感度分析常數。(sensitivity factor = $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$)。



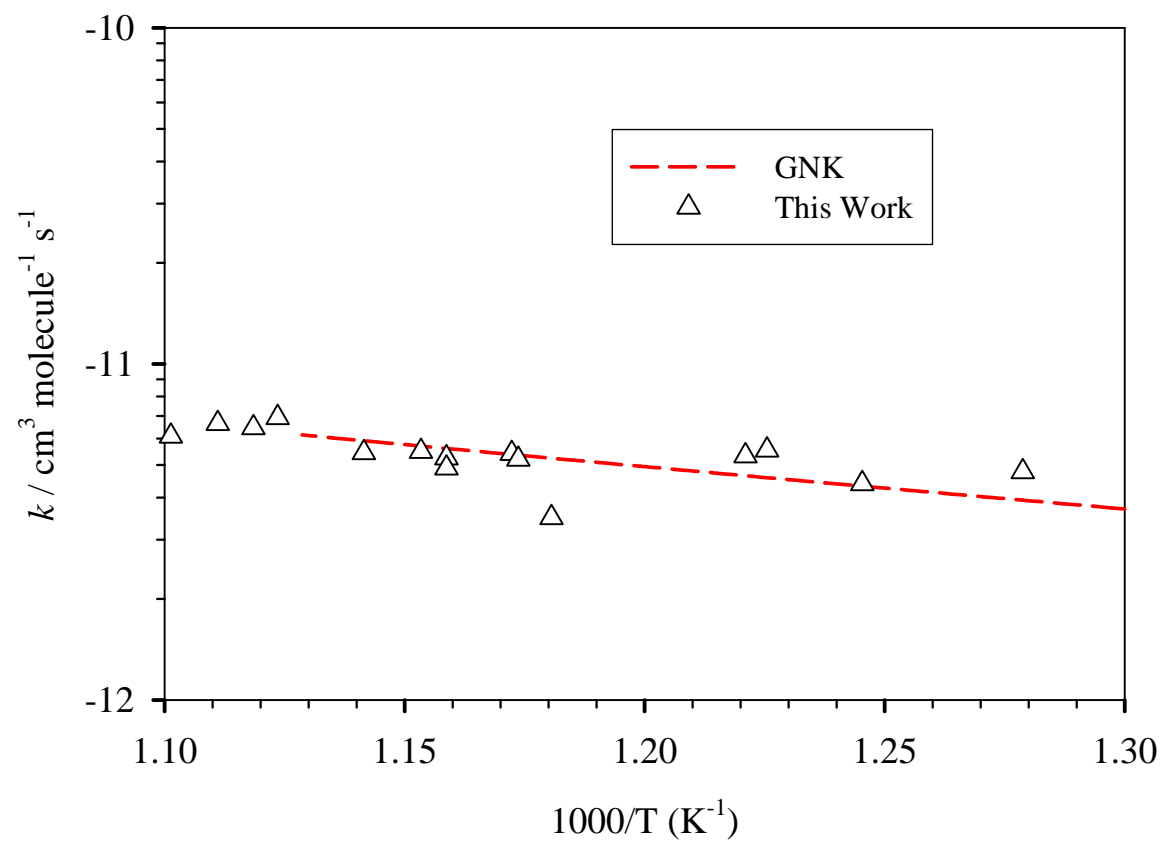
圖(4-8)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得，在 $T = 1056\text{ K}$ 各個反應的敏感度分析常數。(sensitivity factor = $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$)。



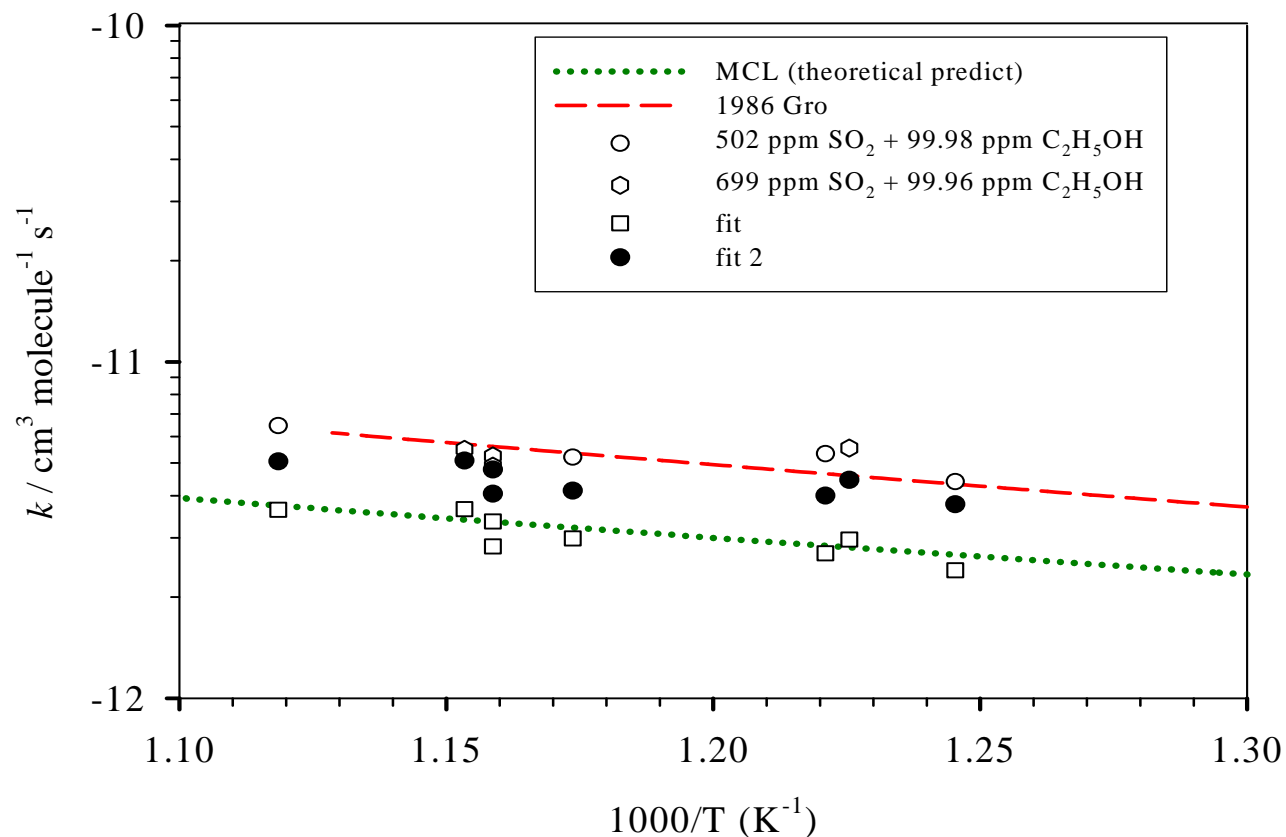
圖(4-9)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得，在 $T = 853 \text{ K}$ 各個反應的敏感度分析常數。 $(\text{sensitivity factor} = \frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k})$ 。



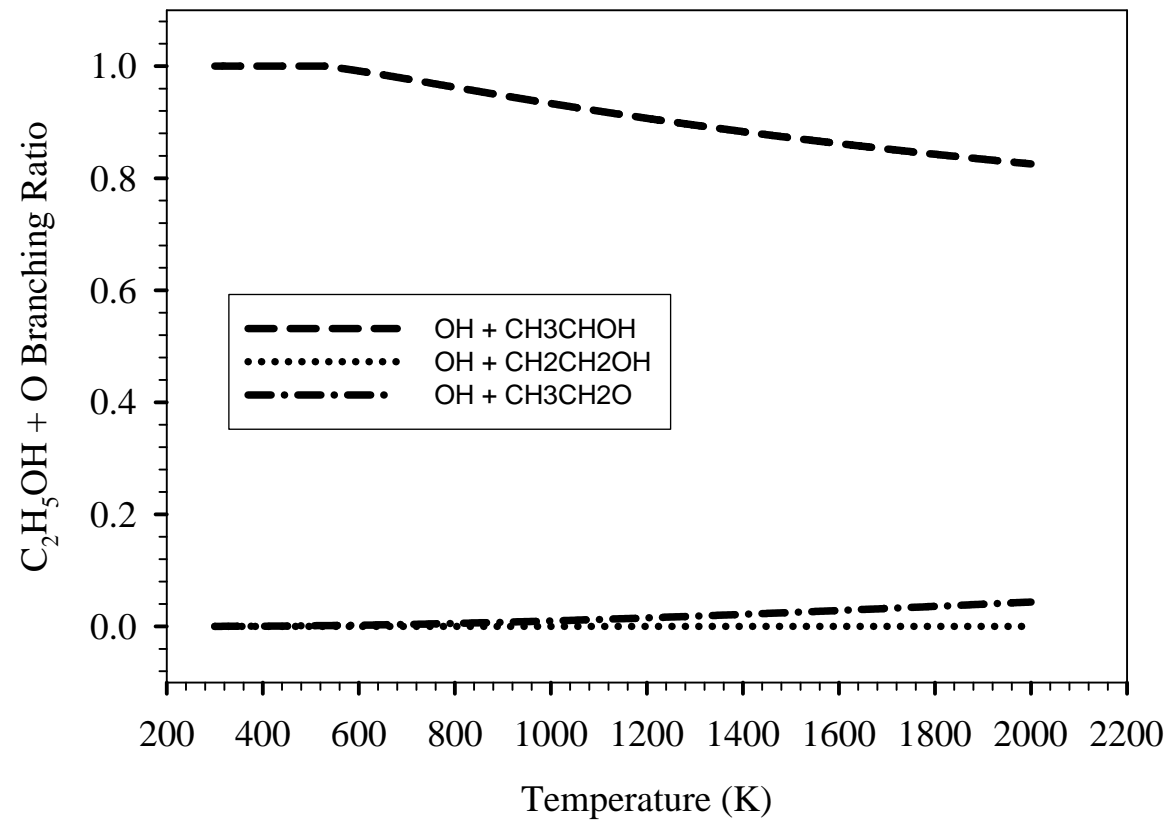
圖(4-10)：實驗所得之 C_2H_5OH+O 反應速率常數 k 值與文獻值比較圖。所有文獻值的詳細實驗條件、結果數據、與文獻出處可參照表(1-1)及圖(1-1)，而圖中 MCL 此反應速率常數為林明璋教授研究組所提供之理論計算值。虛線所含部份為 GNK 實驗組結果與本次實驗結果溫度重疊的範圍。



圖(4-11)：我們以擬一級的反應求得雙分子反應速率常數與 GNK 實驗組 (Grotheer、Nesbitt 和 Klemm) 結果比較圖。



圖(4-12)：圖中兩個以不同濃度 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 和 SO_2 混和所得的速率常數是我們以擬一級的反應求得雙分子反應速率常數；**fit** 代表的是以 FASCIMILE 程式適解得到的速率常數；**fit 2** 則是將反應機制模型中對氧原子消耗影響最大的式(4-54)除去，再以 FASCIMILE 程式適解得到的速率常數。



圖(4-13)： $\text{O} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 三個不同反應途徑的分支比(the branching ratios)隨時間變化圖。

表(4-1)：C₂H₅OH + O(³P)之反應模型

No.	Reaction	Rate expression	Ref
1	O + OH → O ₂ + H	2.3×10 ⁻¹¹ exp(110/T)	9
2	O + H ₂ → OH + H	8.44×10 ⁻²⁰ T ^{2.67} exp(-3167/T)	10
3	OH + OH → O + H ₂ O	5.93×10 ⁻²⁰ T ^{2.4} exp(1063/T)	11
4	H ₂ O ₂ + H → OH + H ₂ O	1.7×10 ⁻¹¹ *exp(-1800/T)	12
5	H ₂ O ₂ + O → OH + HO ₂	1.6×10 ⁻¹⁷ T ^{2*} exp(-2000/T)	13
6	CH ₃ + CH ₃ → C ₂ H ₆	k _∞ :1.5×10 ⁻⁷ T ^{-1.18} exp[-(329/T)] k ₀ :8.77×10 ⁻⁷ T ^{-7.03} exp[-(1389/T)]	9
7	CH ₃ + H → CH ₄	k _∞ :2.31×10 ⁻⁸ T ^{-0.534} exp[-(270/T)] k ₀ :7.23×10 ⁻¹⁵ T ^{-4.76} exp[-(1227/T)]	9
8	CH ₄ + H → CH ₃ + H ₂	3.65×10 ⁻¹² T ³ exp(-4401/T)	14
9	CH ₄ + O → CH ₃ + OH	4.7×10 ⁻¹⁰ exp(-6506/T)	15
10	CH ₃ + O → CH ₂ O + H	1.41×10 ⁻¹⁰	9
11	CH ₃ + OH → sCH ₂ + H ₂ O	1.2×10 ⁻¹⁰ exp(-1400/T)	16
12	CH ₃ + OH → CH ₃ OH	k ₀ :1.59×10 ⁻⁶ T ^{-7.4} exp(-315/T) k _∞ :8.71×10 ¹³ *T ^{0.1}	4
13	CH ₃ OH + O → CH ₂ OH + OH	8.80×10 ⁻²⁰ T ^{2.61} exp(-941/T)	9
14	CH ₃ OH + O → CH ₃ O + OH	4.15×10 ⁻²³ T ^{3.64} exp(-974/T)	9
15	CH ₂ O + OH → HCO + H ₂ O	6.47×10 ⁻¹¹ exp[-(705/T)]	9
16	CH ₂ O + H → HCO + H ₂	3.62×10 ⁻¹⁶ T ^{1.77} exp[-(1509/T)]	9
17	CH ₂ O + O → HCO + OH	3.0×10 ⁻¹¹ exp[-(1552/T)]	9
18	C ₂ H ₅ OH → CH ₂ OH + CH ₃	4.46×10 ⁶⁶ T ^{-15.18} exp(-53930/T)	3
19	C ₂ H ₅ OH → C ₂ H ₄ + H ₂ O	2.22×10 ³⁸ T ^{-7.56} exp(-38450/T)	3
20	C ₂ H ₅ OH + OH → C ₂ H ₄ OH + H ₂ O	2.89×10 ⁻¹³ T ^{0.27} exp(-302/T)	4
21	C ₂ H ₅ OH + OH → CH ₃ CHOH + H ₂ O	4.1×10 ⁻¹² exp(-70/T)	17
22	C ₂ H ₅ OH + OH → CH ₃ CH ₂ O + H ₂ O	1.24×10 ⁻¹² T ^{0.3} exp(-822/T)	4
23	C ₂ H ₄ OH + H → C ₂ H ₄ OH + H ₂	3.12×10 ⁻²¹ T ^{3.2} exp(-3598/T)	18
24	C ₂ H ₅ OH + H → CH ₃ CHOH + H ₂	2.98×10 ⁻¹⁹ T ^{2.53} exp(-1721/T)	18
25	C ₂ H ₅ OH + H → CH ₃ CH ₂ O + H ₂	9.22×10 ⁻⁴⁷ T ^{10.6} exp(2244/T)	18
26	C ₂ H ₅ OH + O → C ₂ H ₄ OH + OH	1.56×10 ⁻¹⁶ T ^{1.7} exp(-2746/T)	MCL ^a
27	C ₂ H ₅ OH + O → CH ₃ CHOH + OH	3.12×10 ⁻¹⁷ T ^{1.85} exp(-917/T)	MCL ^a
28	C ₂ H ₅ OH + O → CH ₃ CH ₂ O + OH	2.62×10 ⁻¹⁷ T ² exp(-2237/T)	MCL ^a
29	C ₂ H ₅ OH + CH ₃ → C ₂ H ₄ OH + CH ₄	5.48×10 ⁻²² T ^{3.3} exp(-6185/T)	19
30	C ₂ H ₅ OH + CH ₃ → CH ₃ CHOH + CH ₄	3.31×10 ⁻²³ T ^{3.37} exp(-3842/T)	19
31	C ₂ H ₅ OH + CH ₃ → CH ₃ CH ₂ O + CH ₄	3.38×10 ⁻²⁴ T ^{3.57} *exp(-3886/T)	19
32	CH ₃ CH ₂ O + M → CH ₃ HCO + H + M	1.93×10 ¹¹ T ^{-5.89} exp(-12713/T)	4

33	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} + \text{M}$	$2.24 \times 10^{14} \text{T}^{-6.96} \exp(-11972/\text{T})$	4
34	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2\text{O}$	3.32×10^{-11}	4
35	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{OH}$	1.66×10^{-10}	20
36	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{OH}$	3.32×10^{-11}	21
37	$\text{CH}_3\text{CHOH} + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$1.66 \times 10^{-10} \exp(-12757/\text{T})$	4
38	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{OH}$	$2.94 \times 10^{-6} \text{T}^{-1.9} \exp(-1496/\text{T})$	4
39	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{OH}$	$6.18 \times 10^{-11} \text{T}^{-0.20} \exp(-1789/\text{T})$	4
40	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3\text{CO} + \text{H}_2$	$7.74 \times 10^{-11} \text{T}^{-0.35} \exp(-1503/\text{T})$	4
41	$\text{CH}_3\text{HCO} + \text{H} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}_2$	$3.07 \times 10^{-12} \text{T}^{-0.40} \exp(-2696/\text{T})$	4
42	$\text{CH}_2\text{HCO} \rightarrow \text{CH}_2\text{CO} + \text{H}$	$1.81 \times 10^{43} \text{T}^{-9.61} \exp(-23072/\text{T})$	4
43	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2$	$8.97 \times 10^{-22} \text{T}^{3.5} \exp(-2620/\text{T})$	14
44	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH}$	$4.98 \times 10^{-17} \text{T}^2 \exp(-2573/\text{T})$	14
45	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$1.2 \times 10^{-17} \text{T}^2 \exp(-435/\text{T})$	12
46	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	$2.08 \times 10^{-10} \exp(-4024/\text{T})$	22
47	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	6.00×10^{-11}	12
48	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	4.98×10^{-11}	4
49	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$	6.64×10^{-11}	23
50	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O}$	1.66×10^{-10}	20
51	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HCO}$	$1.69 \times 10^{-17} \text{T}^{1.88} \exp(-90/\text{T})$	24
52	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{HCO} + \text{H}$	$5.63 \times 10^{-18} \text{T}^{1.88} \exp(-90/\text{T})$	4
53	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$	$3.06 \times 10^{-14} \text{T}^{-5} \exp(-2237/\text{T})$	25
54	$\text{O} + \text{SO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{SO}_3 + \text{M}$	$1.21 \times 10^{-33} \exp(3136/\text{T})$	17

^a cal : 此值為林明璋教授研究組的理論預測值。

表 4-2. Experimental Conditions and Rate Coefficient k for the Reaction $O + C_2H_5OH$

P_1 /Torr	P_4 /Torr	M_s	T_5 /K	$[SO_2]$ / 10^{15}	$[O]$ / 10^{13}	$[C_2H_5OH]$ / 10^{14}	$k \pm \sigma$ / 10^{-12}	k' / k
100 ppm C_2H_5OH + 300 ppm SO_2								
56.39	2334	2.28	1300	2.81	2.37	9.35	(10.75±0.02)	0.899
78.84	2339	2.12	1135	3.59	3.17	12.00	(6.91±0.10)	1.137
70.60	2348	2.18	1196	3.33	2.94	11.10	(8.51±0.14)	1.140
90.66	2302	2.03	1056	3.92	3.62	13.00	(6.01±0.11)	1.295
128.40	2316	1.90	934	5.05	4.59	16.80	(3.98±0.07)	1.379
166.80	2327	1.80	853	6.06	6.58	20.20	(2.81±0.05)	1.926
100 ppm C_2H_5OH + 502 ppm SO_2								
178.40	2322	1.74	803	10.30	9.43	20.43	(2.57±0.06)	1.712
170.00	2300	1.80	852	10.30	6.40	20.54	(3.18±0.10)	1.635
173.60	2338	1.76	819	10.20	8.06	20.22	(2.87±0.08)	1.857
99.50	2324	1.98	1008	6.95	5.95	13.82	(5.69±0.11)	1.529
140.20	2343	7.85	894	8.87	6.94	17.66	(3.79±0.10)	1.704
68.25	2369	2.18	1194	5.38	4.59	10.71	(8.46±0.13)	1.370
200 ppm C_2H_5OH + 206 ppm SO_2								
57.07	2305	2.26	1275	1.92	2.18	18.68	(9.16±0.27)	1.319
79.01	2310	2.12	1137	2.47	2.59	23.95	(6.52±0.16)	1.067
70.79	2324	2.18	1192	2.28	2.61	22.16	(7.98±0.24)	0.855
90.98	2319	2.06	1080	2.74	3.26	26.58	(5.75±0.12)	1.212
128.50	2298	1.89	924	3.42	4.38	33.23	(4.25±0.09)	1.139
167.30	2306	1.80	847	4.13	4.91	40.13	(3.16±0.07)	1.104
126.10	2314	1.90	936	3.40	3.73	32.96	(3.85±0.08)	1.475
100 ppm C_2H_5OH + 333 ppm SO_2								
91.80	2370	2.08	1095	4.52	7.44	13.62	(7.04±0.12)	1.332
55.90	2345	2.31	1331	3.13	5.21	9.44	(12.18±0.21)	1.154
55.03	2340	2.32	1341	3.10	4.98	9.34	(10.23±0.18)	1.373
81.21	2340	2.12	1134	4.10	6.44	12.35	(7.06±0.13)	1.368
71.05	2341	2.20	1214	3.76	6.29	11.32	(8.91±0.14)	1.208
130.10	2346	1.90	934	5.66	9.63	17.07	(4.57±0.11)	1.726
152.80	2360	1.88	920	6.57	11.36	19.79	(2.87±0.06)	2.105
64.30	2327	2.24	1253	3.47	5.74	10.46	(10.77±0.18)	1.069
100 ppm C_2H_5OH + 214 ppm SO_2								
55.07	2345	2.33	1348	2.00	3.70	9.38	(10.42±0.17)	1.248
92.00	2351	2.08	1095	2.91	6.09	13.66	(7.04±0.09)	1.247
70.50	2350	2.21	1227	2.41	4.66	11.32	(8.93±0.15)	1.233
129.50	2349	1.93	958	3.70	9.42	17.35	(4.77±0.09)	1.614

81.26	2341	1.97	999	2.40	5.42	11.26	(5.30±0.08)	1.555
158.00	2382	1.85	890	4.25	11.28	19.91	(3.61±0.07)	1.917
501 ppm C₂H₅OH + 192 ppm SO₂								
92.96	2336	2.06	1078	2.61	4.31	68.13	(5.83±0.14)	1.067
70.03	2352	2.21	1223	2.15	3.40	56.01	(6.91±0.17)	1.337
129.80	2370	1.92	951	3.31	5.85	86.34	(3.05±0.10)	0.961
144.80	2295	1.87	905	3.55	5.99	92.46	(4.17±0.12)	1.451
199 ppm C₂H₅OH + 302 ppm SO₂								
71.04	2347	2.21	1225	3.42	4.02	22.57	(8.81±0.18)	1.136
55.08	2340	2.32	1339	2.81	3.78	18.51	(12.39±0.30)	1.136
91.28	2369	2.09	1106	4.10	5.25	27.04	(6.57±0.12)	1.440
55.46	2350	2.31	1331	2.82	3.07	18.57	(9.87±0.24)	1.134
149.60	2370	1.87	908	5.76	8.12	37.99	(3.73±0.08)	1.847
85.96	2370	2.11	1130	3.92	4.34	25.85	(6.06±0.13)	1.163
180.50	2370	1.83	876	6.75	9.26	44.47	(2.79±0.07)	1.950
50 ppm C₂H₅OH + 206 ppm SO₂								
55.22	2350	2.32	1339	1.92	2.16	4.69	(9.48±0.18)	1.455
90.51	2350	2.06	1078	2.72	2.79	6.65	(6.10±0.13)	1.079
71.16	2335	2.04	1061	2.11	2.37	5.17	(5.84±0.12)	1.582
67.84	2350	1.72	782	1.56	1.40	3.81	(2.47±0.06)	1.935
55.23	2347	2.33	1344	1.92	1.98	4.70	(10.51±0.34)	1.299
68.83	2350	2.23	1246	2.29	2.31	5.59	(8.25±0.20)	1.136
80.22	2416	2.17	1182	2.57	2.82	6.29	(7.87±0.17)	1.076
200 ppm C₂H₅OH + 504 ppm SO₂								
59.18	2351	2.29	1307	4.97	5.92	19.72	(10.07±0.24)	1.325
92.45	2348	1.97	997	6.43	7.72	25.49	(5.90±0.13)	1.614
71.01	2357	2.22	1232	5.74	5.78	22.78	(10.47±0.45)	1.092
89.21	2375	2.10	1117	6.75	7.15	26.77	(6.07±0.15)	1.362
130.00	2350	1.93	962	8.78	10.15	34.84	(4.70±0.14)	1.440
58.44	2450	2.31	1331	4.96	4.78	19.69	(9.82±0.25)	1.124
154.30	2358	1.86	900	9.87	9.55	39.13	(3.58±0.12)	1.858
100 ppm C₂H₅OH + 699 ppm SO₂								
58.30	2348	1.82	863	4.98	3.87	7.13	(3.35±0.06)	1.567
58.61	2372	1.82	863	5.01	3.31	7.17	(2.83±0.07)	1.731
55.37	2392	1.82	867	4.75	3.15	6.79	(3.65±0.09)	1.504
58.84	2390	1.76	816	4.78	3.03	6.84	(2.96±0.07)	1.872
53.06	2392	2.05	1073	5.41	4.98	7.73	(6.20±0.15)	1.781
49.00	2397	2.39	1410	5.97	5.44	8.54	(15.59±0.54)	1.361
51.13	2392	2.27	1287	5.90	5.31	8.43	(11.14±0.38)	1.230
52.16	2392	2.36	1381	6.28	6.06	8.98	(14.60±0.46)	1.597

50 ppm C ₂ H ₅ OH + 404 ppm SO ₂								
55.51	2364	2.32	1339	3.79	4.63	4.69	(11.68±0.28)	1.239
90.29	2331	2.07	1085	5.36	6.13	6.64	(6.37±0.13)	1.595
65.53	2335	2.22	1240	4.27	5.46	5.28	(11.02±0.19)	1.431
99.56	2337	2.04	1058	5.81	7.58	7.18	(6.33±0.15)	1.890
129.10	2335	1.93	964	7.00	8.16	8.66	(3.62±0.09)	2.373
99.60	2335	2.03	1056	5.80	8.45	7.18	(6.45±0.17)	1.885

