

摘要

我們利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜系統測量 $C_2H_5OH+O(^3P)$ 反應之反應速率常數，並利用模型適解法(modeling fit method)求得此反應在 782-1410 K 的速率常數。結果為 $k(T) = (1.10 \pm 0.26) \times 10^{-15} T^{1.44} \exp[-(1537 \pm 1112)/T]$ $cm^3 molecule^{-1} s^{-1}$ 所列之誤差為最佳適解的標準差。本次實驗的結果與林明璋研究組所提供的理論計算結果較為一致。而經由數據上的分析，可以發現在我們的反應機制模型中，最主要的二次反應為 $CH_3CHOH+O \rightarrow CH_2O+OH$ ，但是在高溫中，最主要的二次反應則為 $O+CH_3 \rightarrow CH_2O+H$ 。



Abstract

Rate coefficients of the reaction $O(^3P) + C_2H_5OH$ in the high temperature are determined using a diaphragmless shock tube. $O(^3P)$ atoms are generated by photolysis of SO_2 with an ArF (193 nm) excimer laser; its concentration is monitored with atomic resonance absorption spectroscopy (ARAS).¹

We model observed temporal profiles of [O] with reactions using a commercial kinetic modeling program FACSIMILE. Rate coefficient of the reactions is varied to yield the best fit for temporal profiles of [O]. We report rate measurements of the title reaction in the temperature range 782-1410K.

$$k(T) = (1.10 \pm 0.26) \times 10^{-15} T^{1.44} \exp[-(1537 \pm 1112)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$



謝誌

在碩士的兩年裡，最感謝的是指導老師李遠鵬教授，感謝老師提供了良好的環境讓我學習。再來要感謝的是動力組的兩位學長，和我名字一樣發音的志偉學長及阿隆學長，兩位學長對於衝擊波管系統上的問題，總是不厭其煩的為我解釋，而對於和實驗無關的，任何問題總是有問必答(好像吧．．)，對於能加入動力組，確實是一件幸運的事。還有要感謝實驗室的其他學長姐對於實驗、課業及生活上的教導；總教練(特別棒球方面)、小花學長、慧芬學姊、佳燕學姊、靜萍學姊、中哥、勝凱、迪迪(以上三人籃球及玩樂方面)、老王學長、嘉瑜、宗儒、勳哥(以上四人各方面)。也感謝同學年的三位同學：雪兒及小韓還有文忠。對於新進的學弟妹，也感謝他們陪伴我一年：韶徽、深夜讀書會、光譜組其他學弟妹。

最後，不知道有漏打誰，所有陪過我碩士生活的人，我都在這感謝你。

目錄

中文摘要.....	I
英文摘要.....	II
謝誌.....	III
目錄.....	IV
圖目錄.....	VI
表目錄.....	IX
第一章 緒論.....	1
1-1 文獻的回顧與研究動機.....	2
1-2 參考文獻.....	11
第二章 實驗原理.....	15
2-1 高溫系統.....	15
2-2 衝擊波管之運作原理.....	17
2-2-1 衝擊波的特性.....	17
2-2-2 入射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導.....	20
2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導.....	25
2-3 衝擊波管的優缺點.....	29
2-3-1 衝擊波管的優點.....	29
2-3-2 衝擊波管的缺點.....	31
2-4 衝擊波管的構造與演進.....	35
2-5 參考文獻.....	37
第三章 實驗裝置與實驗步驟.....	54
3-1 衝擊波管.....	54
3-2 偵測系統.....	57
3-2-1 微波共振燈.....	57
3-2-2 真空紫外單光儀.....	58
3-2-3 光電倍增管.....	59
3-2-4 訊號放大器.....	60
3-2-5 示波器.....	60
3-3 樣品的配製.....	61
3-3-1 無水乙醇的製備方式.....	61
3-3-2 樣品配置系統的使用.....	62
3-4 溫度及濃度的計算.....	63
3-5 訊號擷取.....	65
3-6 實驗條件.....	66
3-7 參考文獻.....	67
第四章 實驗結果與討論.....	77

4-1 [O]的校正.....	77
4-2 $C_2H_5OH + O(^3P)$ 的反應速率之研究.....	79
4-2-1 擬一級反應速率常數.....	81
4-2-2 $O + C_2H_5OH$ 之反應模型.....	83
4-2-2-1 $C_2H_5OH + O$ 的反應途徑	84
4-2-2-2 可能發生的干擾反應.....	85
4-2-3 $O + C_2H_5OH$ 實驗數據處理.....	87
4-2-4 $O + C_2H_5OH$ 反應模型的敏感度分析.....	89
4-3 $O(^3P) + C_2H_5OH$ 實驗結果和分析.....	91
4-4 理論計算	92
4-5 結論	94
4-6 參考文獻	94



圖目錄

圖(1-1)： $C_2H_5OH+O(^3P)$ 反應的速率常數 k ，其文獻值的比較圖。每條線的溫度範圍相當於測量的範圍。以所有作者姓氏的第一個字母組合作為標示，當作者僅有一人，取姓氏前三個字如：	
KC：Kato 和 Cvetanovic (Ref. 3)；OR：Owens 和 Roscoe (Ref. 4)；Was：Washida (Ref. 6)；GNK：Grotheer、Nesbitt 和 Klemm (Ref. 7)；HH：Herron 和 Huie (Ref. 8)；AR：Ayub 和 Roscoe (Ref.10)；Mar：Marinov (Ref. 11)	12
圖(1-2)：Grotheer、Nesbitt 和 Klemm 實驗組分別在 DF-RF 和 FP-RF 實驗的結果	13
圖(2-1)：高溫爐實驗裝置圖	39
圖(2-2)：彈道活塞系統，A：中空圓管 B：活塞 C：氣體反應區 D：閥門 E：閥門 F：高壓空氣區 G：閥門 L,L'：以 O-ring 密封 M：旋開此手把可釋放活塞	40
圖(2-3)：由活塞運動形成衝擊波示意圖。利用不同高度的長條形方塊，來區別不同時間產生的衝擊波，而方塊的高度與氣體密度成正比。從圖(a)-(f)的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊波，而逐漸形成歸一化的衝擊波	41
圖(2-4)：實驗室座標系統中，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。其中下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後的流體之性質。 u, P, ρ, T, E 分別為流體速度、壓力、密度、溫度及內能	42
圖(2-5)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖，流體的流動速度 (u)、密度 (ρ)、壓力 (P) 和溫度 (T)，其中衝擊波的波速為馬赫數 2。下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前後流體之性質	43
圖(2-6)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， P_2/P_1 比值幾乎與 γ 值無關	44
圖(2-7)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10，當 γ 值增加時密度 ρ_2/ρ_1 比值隨之減小	45
圖(2-8)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， T_2/T_1 的比值隨著 γ 值增大而變大	46
圖(2-9)：入射衝擊波與反射衝擊波時間 t 與位置 x 的關係圖	47
圖(2-10)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10	48
圖(2-11)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10	49
圖(2-12)：溫度比(T_5/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、	

1.40、1.20 及 1.10.....	50
圖(2-13)：薄膜型衝擊波管	51
圖(2-14)：針頭型衝擊波管.....	52
圖(2-15)：活塞型衝擊波管.....	53
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.....	68
圖(3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路.....	69
圖(3-3)：光電倍增管簡單的構造示意圖.....	70
圖(3-4)：製備無水乙醇之實驗裝置圖.....	71
圖(3-5)：氣體樣品配製系統，V1-V16 為開關閥	72
圖(3-6a)：衝擊波過後，示波器所得之光電倍增管放大後訊號隨時間的變化圖。CH ₃ OH/Ar：100 ppm，SO ₂ /Ar：700 ppm，T=1172K。	73
圖(3-6b)：以脈波產生器控制觸發時間，示波器所得之光電倍增管放大後隨時間的變化圖。C ₂ H ₅ OH/Ne：100 ppm，SO ₂ /Ne：333 ppm，T=1095 K。	74
圖(4-1)：N ₂ O 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 N ₂ O/Ar 混合氣體；最終溫度：2709 K。其中時間的零點為入射衝擊波到達最後一個壓力變化偵測器的時間點.....	97
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 ₂ O 濃度) 之關係圖.....	98
圖(4-3)：以 FACSIMILE 程式模擬 C ₂ H ₅ OH 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 $[C_2H_5OH]_0=2.66\times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 、 $[SO_2]=2.74\times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 、 $[Ne]=1.17\times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$	99
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。C ₂ H ₅ OH/Ne：100 ppm，SO ₂ /Ne：300 ppm，T=1196 K.....	100
圖(4-5a)：衝擊波過後，氧原子濃度隨時間的變化圖。C ₂ H ₅ OH/SO ₂ /Ne：100 ppm、300 ppm，T ₅ =1196 K。實線為 FACSIMILE 程式依反應機制模型所得之適解曲線	101

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^1 ，其中方程式一次項的係數即為所求..... 102

圖(4-6)：C₂H₅OH + O 反應之速率常數 k₅₅ 的 Arrhenius 作圖。實線為本實驗之適解方程式所得之圖形..... 103

圖(4-7)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得，在 T = 1300 K 各個反應的敏

感度分析常數。(sensitivity factor = $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$)..... 104

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 = $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$)..... 105

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。(sensitivity factor = $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$)..... 106

圖(4-10)：實驗所得之 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{O}$ 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..... 107

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..... 108

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 **FACSIMILE** 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 **FACSIMILE** 程式適解得到的速率常數..... 109

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..... 110

表目錄

表(1-1): C_2H_5OH+O 速率常數文獻值表比較表.....	14
表(3-1): 常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線.....	75
表(4-1): $C_2H_5OH + O(^3P)$ 之反應模型	111
表(4-2): C_2H_5OH+O 的速率常數及實驗設定條件	113

