

## 第四章 實驗結果與討論

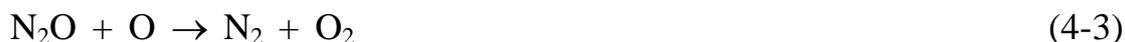
我們利用活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜系統測量  $C_2H_5OH + O(^3P)$  反應，並利用模型適解法(model fitting method)求得此反應在 782-1410 K 的速率常數。

### 4-1 [O]的校正

在  $C_2H_5OH + O(^3P)$  反應的實驗中，我們是依據氧原子對其共振螢光的吸收度變化，得知其濃度的改變情形，此法稱原子共振吸收光譜法(atomic resonance absorption spectroscopy)。

但是由於此種吸收光譜法的偵測靈敏度不高，所以吸收度必須夠大，以增加訊號的變化量。然而此結果卻造成 Beer-Lambert law (吸收度與濃度成線性關係) 在目前的實驗條件下無法適用，因為吸收度與濃度已偏離線性關係。因此在從事乙醇和氧原子的反應之前，我們的前置工作就是要校正濃度與吸收度之間的關係。

在衝擊波管系統中，通常利用  $N_2O$  的解離反應來做濃度校正的工作， $N_2O$  解離的一系列反應如下：



$N_2O$  在溫度高於 1900 K 時會很快的熱解成  $N_2$  及  $O$ ，如式(4-1)。<sup>1</sup> 且在較

低濃度(<100 ppm)及適當壓力(1-5 atm)的狀況下，式(4-2)、式(4-3)及式(4-4)的影響可忽略。<sup>2</sup>在此情況下，生成之氧原子濃度幾乎與所用之N<sub>2</sub>O起始濃度相等。因而氧原子在高溫時的濃度( $\rho_5$ )，可以由室溫下的N<sub>2</sub>O濃度( $\rho_1$ )經由式(2-16)精確地推算出來。因此利用N<sub>2</sub>O分子的熱解來校正氧原子的濃度是一種在衝擊波管法中相當常用的方法。

圖(4-1)為一標準的N<sub>2</sub>O分子熱解前後，光電倍增管訊號強度變化圖，詳細的實驗條件如圖所示；圖中I<sub>0</sub>代表的是入射衝擊波到達偵測區前，氧原子微波共振燈光源經偵測區後，由光電倍增管所測得的光強度；I(t)代表的是衝擊波通過後，在時間t時光電倍增管所測得的光強度。我們可以發現，I(t)相較於I<sub>0</sub>強度明顯地變小了，此乃因為衝擊波通過後，N<sub>2</sub>O分子因高溫而裂解產生氧原子，產生的氧原子會吸收共振燈的放光，進而使得光電倍增管偵測到的光強度變弱。藉由I<sub>0</sub>與I(t)值，我們即可知道氧原子在此濃度下的吸收度A(t)大小。

$$A(t) = \ln[I_0/I(t)] \quad (4-5)$$

因此我們可以不同的N<sub>2</sub>O濃度(10、20及30 ppm)，在2088-3130 K的溫度範圍內，藉此得到吸收度與N<sub>2</sub>O濃度的關係。圖(4-2)為吸收度A(t)相對於氧原子濃度(等於N<sub>2</sub>O的濃度)作圖。由圖(4-2)，可以看出各個不同的起始濃度的數據點，其分布有重疊的部分，而且接續成一條完整的校正曲線。然而要由不同的起始濃度得到相同或者近似的

$\rho_5$ (高溫時的濃度)，其驅動區和被驅動區的分壓比必然不相同，到達的溫度也一定不同。從這個現象我們可以得知，在 $N_2O$ 的熱解反應中，氧原子的吸收度沒有溫度的依存性，僅與氧原子的濃度相關。由於吸收度與濃度的關係偏離了Beer's law，形成非線性關係，所以我們可以由這些數據點作一元三次方程式適解得到：

$$[O]/10^{13} \text{ molecule cm}^{-3} = 4.499A - 3.208A^2 + 4.356A^3 \quad (4-6)$$

得到這條校正曲線後，往後的實驗只要將所得的吸收度  $A(t)$  代入方程式(4-6)中，即可推算出氧原子的濃度。以此法所測得的濃度的誤差約 11 %。

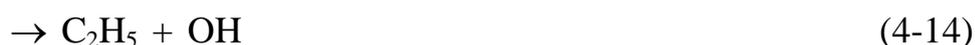
## 4-2 $C_2H_5OH + O(^3P)$ 的反應速率之研究

本實驗利用  $SO_2$  為氧原子的光解前驅物，利用 193 nm 的雷射光光解  $SO_2$  而得到氧原子。實驗時將待測的  $C_2H_5OH/SO_2/Ar$  混合氣體送進衝擊波管反應低壓區，在反射衝擊波通過偵測區，系統達成穩定的高溫狀態約 100-200  $\mu s$  後，再導入 193 nm ArF 準分子雷射， $SO_2$  分子會被光解成 O 及 SO，此時產生的氧原子即刻和乙醇分子反應。藉由量測光電倍增管之信號隨時間的變化情形，可推算出氧原子消耗的速率，進而得知  $C_2H_5OH + O(^3P)$  反應的速率常數。

但在實驗之前必須先估計可進行實驗的最高溫度。本次實驗要觀測  $O + C_2H_5OH$  在高溫下的反應，但若其熱解情形很嚴重， $C_2H_5OH$

的濃度便會大量減少，而熱解產物可能會和氧原子反應於是  $O + C_2H_5OH$  就不是消耗氧原子的主要反應。而我們是從氧原子的濃度變化來推算出速率常數，若氧原子的消耗主要是因為和其他物種反應，所得到的結果便會有誤差，所以  $C_2H_5OH$  在高溫時熱解是必須要考慮的。也因此實驗的溫度範圍，會由於熱解情況嚴重與否而有所限制，所以在進行實驗之前，必須先估算出可進行的最高溫度。

首先要先瞭解乙醇熱解的產物及其反應速率。下列為乙醇分解可能的反應途徑：



林明璋研究組，<sup>3</sup>以ab initio分子軌域計算配合RRKM方程式預測乙醇在高溫反應途徑的速率常數以及其分枝比(the branching ratios)。其結果顯示最主要反應途徑為式(4-7)及式(4-8)，這點和Marinov研究組及

Li、Kazakov、Dryer研究組結果相同。<sup>4,5</sup>因此吾人在模擬乙醇熱解情況時，乙醇的熱解反應僅考慮式(4-7)及式(4-8)。而模擬乙醇熱解時，式(4-7)及式(4-8)所參考的反應速率則是參考林明璋研究組在1 atm的壓力下之反應速率常數，因為我們的實驗壓力約在1-2 atm之間。式(4-7)及式(4-8)的速率常數表示式表示如下：



$$k_7(T) = 2.22 \times 10^{38} T^{-7.56} \exp(-38450/T) \text{ s}^{-1} \quad (4-15)$$



$$k_8(T) = 4.46 \times 10^{66} T^{-15.18} \exp(-53930/T) \text{ s}^{-1} \quad (4-16)$$

接下來任取一實驗數據，其濃度的起始條件為： $[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]_0 = 2.66 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ ； $[\text{SO}_2]_0 = 2.74 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ ； $[\text{Ne}]_0 = 1.33 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3} \text{ molecule}$ 。再利用 FACSIMILE 程式模擬出  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  在高溫下濃度隨時間的變化曲線，<sup>6</sup>如圖(4-3)所示。由圖(4-3)可以發現在 1400 K 以下的溫度，在  $\text{SO}_2$  光解產生氧原子與乙醇反應時(約 100-200  $\mu\text{s}$ )，約有 12-22% 乙醇熱解，情況並不嚴重，但是在 1500 K 時，約有 22-33% 乙醇熱解，情形較為嚴重，且從熱解速度看來，可能反應還沒進行完，乙醇便已熱解完畢。所以進行本實驗時，設定的最高溫度約在 1450 K 左右。

#### 4-2-1 擬一級反應速率常數(pseudo-first-order rate coefficient)

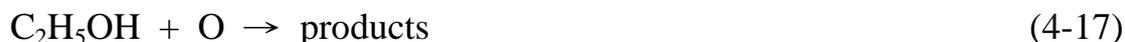
圖(4-4)為衝擊波過後，示波器所得之光電倍增管訊號隨時間的變化圖，其實驗的條件為： $C_2H_5OH/SO_2(100\text{ ppm}/300\text{ ppm in Ne})$ ；驅動區與反應區壓力：2348 及 70.60 torr；溫度：1196 K。經由脈波產生器來控制觸發時間，我們可將入射衝擊波進入後之前段時域略過不擷取(參考 3-5 訊號擷取)，因為此部分的訊號變化並不是我們所需要。圖(4-4)中一開始訊號階梯式的減少是因為反射衝擊波通過，接下來訊號再一次突然的減弱則是因為光解雷射導入衝擊波管時，偵測區內的  $SO_2$  被光解產生氧原子，氧原子吸收共振燈的放光，造成訊號的減小。因此真正由  $O(^3P)+C_2H_5OH$  反應所造成的訊號變化，是在  $SO_2$  光解後所產生的氧原子和乙醇分子進行反應時，由於氧原子的漸漸消耗，造成訊號逐漸增強的部分。

在取得光電倍增管訊號隨時間的變化圖之後，我們可以利用式(4-5)與式(4-6)將之轉換成氧原子濃度隨時間的變化圖，而式(4-5)中的  $I_0$  值為反射衝擊波過後光電倍增管所偵測到的光強度，即圖(4-4)中水平虛線位置的光強度值。而  $I(t)$  則為衝擊波過後，任意時間  $t$  的光強度值。圖(4-4)之結果經此轉換步驟後，氧原子濃度隨時間的變化如圖(4-5a)所示。

在不考慮其他干擾反應的影響之下，我們可以用一級反應方程式去適解氧原子濃度隨時間之變化圖 (temporal profile)，而得到擬一級

的反應速率常數(pseudo-first-order rate coefficient)  $k^1$ 。

由反應速率定律式



$$-\frac{d[\text{O}]}{dt} = k'[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}][\text{O}] = k^1[\text{O}] \quad \text{其中 } k^1 = k' \times [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad (4-18)$$

解之，可得

$$[\text{O}] = [\text{O}]_0 \exp(-k^1 t) \quad (4-19)$$

但此反應並不是單純的一級反應，如果二級反應的影響並不是太嚴重，可將式(4-9)加入修正項，以求得  $k^1$

$$[\text{O}] = [\text{O}]_0 \exp(k^1 t + bt^2 + ct^3) \quad (4-20)$$

要求得擬一級的反應速率常數(pseudo-first-order rate coefficient)

$k^1$ ，可以 x 軸為時間；y 軸為  $\ln\left(\frac{[\text{O}]}{[\text{O}]_0}\right)$  作圖，再用多項式去適解出  $k^1$ ，

$k^1$  即是適解方程式中一次項的係數，如圖(4-5b)所示。再由式(4-21)，

我們可求得由擬一級反應估算出的表象雙分子反應速率常數  $k'$

$$k' = k^1 / [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}] \quad (4-21)$$

#### 4-2-2 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 之反應模型

因為存在其他干擾反應，因此求得的擬一級的反應速率常數可能會有不小的誤差。為了得到準確的數值，需將氧原子濃度隨時間之變化圖，再利用一完整的化學反應的模型，以 FACSIMILE 程式適解出準確的反應速率常數。下述為研究反應模型所考慮的反應。

#### 4-2-2-1 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH + O 的反應途徑

由文獻，我們可以得知乙醇和氧原子的反應途徑有三種：



上式分別代表氧原子去擷取乙醇上的 $\alpha$ -H、 $\beta$ -H 及 OH group 上的 H。

三種反應途徑的反應熱由上而下分別為-38.6 kJ/mol、-30.1 kJ/mol 及

7.9 kJ/mol；氧原子最容易和乙醇上的 $\alpha$ -H 反應，產生 CH<sub>3</sub>CHOH，再

來則是和 $\beta$ -H 反應而產生 CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH，最不容易的便是與 OH group

上的 H 之反應。<sup>7</sup>所以在較低溫度範圍的文獻中，其所得到的速率常

數，應該主要是以式(4-22a)的反應為主。這一點已經在 KC 實驗組

(Kato 和 Cvetanovic)及 Washida 的論文中證實。在室溫下，他們分別

在 GC-Mass 上偵測到 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 主產物為 CH<sub>3</sub>CHOH。而隨著溫度

的升高，其他兩個反應所佔比例也會跟著增加，因此在較大溫度範圍

的 GNK 實驗組(Grotheer、Nesbitt 和 Klemm)文獻中，他們所得到的

速率常數在較高溫的時候，偏離 Arrhenius 關係。

但目前實驗上並無完整測得三個反應途徑的分枝比(the branching ratios)。因此我們利用理論計算所得在不同溫度下各反應的

分枝比，依比例得到總反應速率，再去適解出總反應速率常數。

#### 4-2-2-2 可能發生的干擾反應

##### (1) 由於使用 SO<sub>2</sub> 為氧原子前驅物之干擾反應

在研究 O(<sup>3</sup>P)+C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的反應時，除了本身的三個反應途徑外，還要考慮其他的干擾反應。實驗中我們用來和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 反應的氧原子是從 SO<sub>2</sub> 光解而來，因此要考慮 SO<sub>2</sub> 和氧原子的反應。下列是 SO<sub>2</sub> 和氧原子可能發生的一系列反應：



但是實驗的溫度範圍受到 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 熱解的限制，所以最高溫約在 1450 K 左右，遠較於 SO<sub>2</sub> 大量熱解的溫度 2200 K 為低，<sup>8</sup>因此對於 SO 及 S 這兩個因 SO<sub>2</sub> 熱解而來的物種，其濃度在實驗溫度範圍內很小，這兩者和氧原子之間的反應便將之省略。為了確定省略這些反應對適解反應速率常數影響不大，於是以濃度 SO<sub>2</sub>/Ne 502 ppm、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Ne 100 ppm 在溫度 803 K、1008 K 及 1194 K 來作測試。以下結果為考慮式 (4-23)-(4-28) 全部反應，適解所得的速率常數(適解方法後詳)：

803 K	$2.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1008 K	$5.45 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1194 K	$8.44 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

接下來則是僅考慮式(4-25)，其餘反應皆忽略。而式(4-24)雖然也是氧原子和  $\text{SO}_2$  反應，但是反應速率較慢，重要性不如式(4-25)。因此測試僅考慮式(4-25)。其結果如下：

803 K	$2.34 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1008 K	$5.45 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$
1194 K	$8.45 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$

由結果可看出此系列反應除了式(4-25)外的反應，對適解反應速率常數的影響並不大。於是我們主要考慮的便是式(4-25)。

## (2) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 熱解之干擾反應

在決定實驗的最高溫度時，已經提過乙醇在高溫可能會有熱解反應。在我們的反應機制模型中，乙醇分解反應依然只考慮式(4-7)及式(4-8)：



而 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 熱解除了會因為本身濃度降低，造成我們偵測其與氧原子反應產生誤差外，反應所得的產物亦會與氧原子產生反應，同樣也會影響反應。像是式(4-8)中 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 會熱解出 $\text{CH}_3$ ，但是 $\text{CH}_3$ 和氧原子的反應是一個快速反應，因此在越高溫的時候，當反應(4-8)越重要時，

此時 $O + CH_3$ 反應對實驗的影響就越大。在數據分析中，乙醇熱解的反應速率是代入林明璋研究組的理論計算值，<sup>3</sup>其結果和Li、Kazakov、Dryer研究組的結果相近。<sup>5</sup>但若改採Marinov的反應速率常數，<sup>4</sup>因其在式(4-8)的速率常數大，分解所得的 $CH_3$ 較多，當以FACSIMILE程式適解 $O + C_2H_5OH$ 在高溫的反應速率常數時，所得的值會因受到 $O + CH_3$ 反應影響而遠小於一般值。

另外的干擾反應像是  $C_2H_5OH + O(^3P)$ 反應後的產物之後續反應，像是 $CH_3CHOH$ 和氧原子反應，其反應常數甚至比 $C_2H_5OH + O$ 還大，所以其後續反應亦必須在整個反應機制中考慮。完整的反應模型列在表(4-1)。

在表(4-1)中，此反應模型除了主反應外，前述提過的較重要干擾反應也在考慮之列。如乙醇熱解(表(4-1) No.18、19)、氧原子和 $CH_3$ (表(4-1) No.10)、氧原子和 $CH_3CHOH$ (表(4-1) No.35)、氧原子和 $SO_2$ 反應(表(4-1) No.54)。

#### 4-2-3 $O + C_2H_5OH$ 實驗數據處理

在實驗數據的處理方面，我們將不同實驗條件下的氧原子濃度隨時間之變化圖，以表(4-1)的反應模型，利用FACSIMILE程式適解出 $k$ 值；此值是 $C_2H_5OH + O$ 三個反應途徑之速率常數總和，即 $k = k_{26} + k_{27} + k_{28}$ 。

在開始適解之前，必須先知道當雷射光解出氧原子的瞬間，當時各物種的濃度。在圖(4-3)中垂直的虛線所含的部分代表的是，反射衝擊波過後，溫度上升至實驗所需的溫度，但光解雷射尚未進入衝擊波管。若反應設定的溫度較高，在反射衝擊波過後，乙醇便開始熱解，使得物種濃度有所變化，因此不能以式(2-16)所得到的值來當作反應初始濃度。所以在適解前，必須先以 FACSIMILE 程式模擬出在這段時間內下濃度的變化，所得的值才是物種初始濃度。

而在適解的過程中，利用林明璋研究組的理論計算結果得到對 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 三個反應途徑在不同溫度的分枝比(the branching ratios)，以此分枝比得到一總反應速率  $k$  值，再以 FACSIMILE 程式利用非線性最小平方法(nonlinear least squares) 改變不同的  $k$  值，成功地適解氧原子濃度隨時間之變化關係，求得最佳的  $k$  值。

我們完成了 72 個不同實驗條件下的  $k$  值量測，而大致的實驗條件範圍如下：

研究的溫度範圍：782-1410 K

反應區初始壓力( $P_1$ )：49.00-180.50 Torr

驅動區壓力( $P_4$ )：2100-2450 Torr

加熱後氣體分子濃度( $\rho_5$ )：

$[C_2H_5OH]_0$ ：(0.38-9.20)  $\times 10^{15}$  molecule  $cm^{-3}$

$$[\text{SO}_2]_0 : (1.92-10.30) \times 10^{15} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$[\text{Ne}] : (6.8-22.4) \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$$

所有的詳細實驗條件與實驗結果皆列於表 4-2，圖(4-6)為所得的  $k$  值對  $1000/T$  作圖；所得的實驗結果都相當一致。在表 4-1 中，我們額外列了一項  $k'/k$  值。此乃 FASCIMILE 程式適解所得之反應速率常數  $k$  值，與以擬一級反應模式求出之反應速率常數  $k'$  之比值。由此數值的大小我們可以觀察出干擾反應對於待測反應的影響情形。由表 4-2 可以看出，在氧原子和乙醇濃度差距小的時候， $k'$  和  $k$  的差異越大。如在  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  50 ppm in Ne 和  $\text{SO}_2$  404 ppm in Ne 中，氧原子和乙醇的濃度差異約僅有 10 倍， $k'$  和  $k$  的差異明顯較其他值為大。而由表 4-2 也可以看出溫度較低時其影響也較大。有些影響甚至有 50 %，因此，干擾反應對待測反應速率的影響是不能夠忽略的。

如果我們將圖(4-6)中的實驗數據點作最適解的方程式的話，那麼反應速率常數  $k$  在 780-1410 K 的溫度範圍內，可表示成如下式：

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

$\text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (4-29)

上式所列之誤差為最佳適解的標準差。

#### 4-2-4 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 反應模型的敏感度分析(sensitivity analysis)

由以上的實驗數據和實驗結果，我們亦可從撰寫的反應機制模型中，找出最重要的干擾反應。我們利用 FASCIMILE 程式做敏感度分析(sensitivity analysis)所得的結果如圖(4-7)、圖(4-8)、圖(4-9)所示，圖中的 x 軸的數值代表敏感度常數，其定義為  $\frac{\partial \ln[O]}{\partial \ln k}$ 。由這個數值可以得知，當我們變動反應機制模型中其中一個反應的反應速率常數  $k$ ，會對氧原子的濃度造成多大的影響；圖中的 y 軸標示的號碼為影響氧原子濃度反應式的排名。圖(4-7)、圖(4-8)、圖(4-9)的敏感度分析結果分別是在溫度 1300 K、1056 K 及 853 K，也是我們研究 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 反應溫度範圍中約略為高、中、低溫。從圖(4-7)可以看出在 1300 K，對氧原子消耗影響較為顯著的反應是 O + CH<sub>3</sub>，即表(4-2)反應模型中的 No.10。原因就是在前述討論時提過的，在高溫的時候，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 熱解情況較為嚴重，CH<sub>3</sub> 的濃度會明顯的增加，所以對實驗的影響較大。C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 熱解的影響是否處理得當，可藉由改變 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 之濃度及反射衝擊波過後延遲雷射照射的時間長短之情況來判定。首先，改變 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 濃度方面可由圖(4-6)來檢視，在圖(4-6)中即使是不同的 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 濃度，適解所得的速率反應常數依然具一致性；另外，實驗亦曾改變不同的雷射進入時間，所得的結果並不會因為延遲雷射照射時間不同而受影響。如在實驗條件 SO<sub>2</sub>/Ne 206 ppm、C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/Ne 50.26 ppm 中，在溫度 1339 K 所得的速率常數  $1.38 \times 10^{-11} \text{ cm}^3$

molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>，其雷射延遲時間是 70 μs，而在溫度 1344 K 之速率常數 1.36×10<sup>-11</sup> cm<sup>3</sup> molecule<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup>，其雷射延遲時間則為 150 μs，兩者並未因延遲時間不同而受到影響。

而在 1056 K 時，由圖(4-8)可看出表(4-2)的 No.35，即是 CH<sub>3</sub>CHOH 對氧原子消耗的影響較明顯。在這個溫度的時候，C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 熱解已較不嚴重，因此反應主要是被 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的主要產物 CH<sub>3</sub>CHOH 影響，因為 CH<sub>3</sub>CHOH 對氧原子的消耗速率比 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 要快。

最後在較低溫度 853 K 時，圖(4-9)中，表(4-2)的 No.35 對氧原子濃度消耗的影響又更大了，除此之外對氧原子濃度影響較大的是表(4-2)的 No.54，SO<sub>2</sub> 和氧原子的反應。SO<sub>2</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的濃度為整個實驗中濃度最大的，因為 SO<sub>2</sub> 是光解成氧原子的前驅物而 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 則是反應物之一，雖然 SO<sub>2</sub> 消耗氧原子的速率並不快，但是其濃度較高，因此在較低溫時，當其他反應之速率較為緩慢時，SO<sub>2</sub> 對氧原子濃度消耗的影響便較為顯著。吾人對此反應之模式處理是否得當，可藉使用不同的 SO<sub>2</sub> 濃度得知。在圖(4-6)中，不同實驗條件的 SO<sub>2</sub>/Ne 濃度為 200-700 ppm，但所得結果依然具一致性。

### 4-3 O(<sup>3</sup>P) + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 實驗結果和分析

圖(4-10)為本次實驗結果與前人結果之比較圖。由於文獻中 GNK 實驗組(Grotheer、Nesbitt 和 Klemm)之實驗從 297 – 886 K 有部分和我

們溫度範圍 782 – 1410 K 重疊，我們先與其結果做比較。由圖(4-10)可以看出我們的結果比 GNK 實驗組結果小了約 43-45 %，雖然就兩組實驗誤差範圍仍互相有重疊，但其差異較預期為大。仔細探究其原因，吾人發現 GNK 實驗組僅求得擬一級的反應速率常數，再求出雙分子反應速率常數並未考慮干擾反應。如果我們同樣以擬一級的反應求得雙分子反應速率常數和 GNK 實驗組做比較，會發現在接近重疊的溫度範圍(782 – 900 K)內，兩者差異並不大，如圖(4-11)所示。而如果將我們原本的反應模型中對氧原子消耗影響最大的式(4-49)除去，再去適解  $k$ ，亦可以發現所得的速率常數會立即顯著提升，而且和以擬一級的反應求得的雙分子反應速率常數較為接近。因此，GNK 實驗組的結果有可能是因為受到干擾反應影響，而使得所得速率較大，如圖(4-12)所示。

#### 4-4 理論計算

本節中的理論計算部分為林明璋教授研究組之計算結果，因為與實驗結果關係密切，故列於論文中以供參考。

首先在 MP2/6-311+G(3df, 2p)的理論層級下，求得反應過程中所有反應物、中間產物(intermediate)、過渡態 (transition state, TS) 及產物的幾何結構，而反應之位能曲面圖則是由 CCSD(T)/6-311+G(3df, 2p) // MP2/6-311+G(3df, 2p)理論層級計算而得。

三個反應途徑的速率常數是藉著 RRKM 理論，配合 Eckart-tunneling effect correction method，在 Variflex code 的計算程式下計算求得。<sup>26</sup> 所得到 O + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 反應在溫度 300 – 2000 K 的速率常數表示式為：

$$k(T) = 2.17 \times 10^{-21} \times T^{3.13} \exp(-4/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4-30)$$

而三個不同反應途徑的分枝比(the branching ratios)則是以 Eckart-tunneling effect correction method 來預測。圖(4-13)為三個反應的比例隨時間變化之圖，顯示主要反應之產物為 OH + CH<sub>3</sub>CHOH 是主要反應，其在較低溫度時，幾乎是唯一反應。其速率常數表示式為：

$$k_{26}(T) = 1.26 \times 10^{-20} \times T^{2.88} \exp(-105/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4-31)$$

OH + CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH 反應之速率常數表示式為：

$$K_{27}(T) = 1.49 \times 10^{-23} \times T^{3.62} \exp(-1275/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4-32)$$

最後是反應 OH + CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>O，反應之速率常數表示式為：

$$k_{28}(T) = 4.24 \times 10^{-26} \times T^{4.24} \exp(-1462/T) \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (4-33)$$

式(4-30)之計算結果亦繪於圖(4-10)，由圖(4-10)可看出此計算結果與我們的實驗結果，在相同的溫度範圍內相當一致。而在室溫部分，其結果則和 Washida、Herron 和 Huie、Ayub 和 Roscoe、Kato 和 Cvetanovic 的值接近，但是比 GNK 實驗組(Grotheer、Nesbitt 和 Klemm)的值高出約 50%。

## 4-5 結論

我們利用活塞式衝擊波管進行  $O(^3P) + C_2H_5OH$  在高溫的反應並以原子共振吸收光譜法偵測氧原子濃度變化，成功地量測了在溫度範圍 782 – 1410 K 的數率常數，其結果為：

$$k_{55}(T) = (1.10 \pm 0.26) \times 10^{-15} \times T^{1.44} \exp[-(1537 \pm 1112)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

此結果與林明璋教授研究組所得的理論計算結果相當一致，而本實驗除了將已知的溫度範圍向上提升至 1410 K，亦指出前人在 782-886 K 的較低的速率常數是因為受到干擾反應之影響。

## 4-6 參考文獻



- <sup>1</sup> Stuart, K. R.; James, W. S.; Szu-Cherng, K.; Klemm, R. B. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1104.
- <sup>2</sup> Pamidimukkala, K. M.; Lifshitz, A.; Skinner, G. B.; Wood, D. R. *J. Chem. Phys.* **1981**, *75*, 1116.
- <sup>3</sup> Park, J.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 3224.
- <sup>4</sup> Marinov, N. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1999**, *31*, 183.
- <sup>5</sup> Li, J.; Kazakov, A.; Dryer, F. L. *Experimental and Numerical Studies of Ethanol Decomposition Reactions*, Department of Mechanical & Aerospace Engineering, Princeton University, NJ, 08544.
- <sup>6</sup> FACSIMILE is a computer software for modeling process and chemical

---

reaction kinetics released by AEA Technology, Oxfordshire, United Kingdom.

<sup>7</sup> Grotheer, H. H.; Nesbitt, F. L.; Klemm, R. B. *J. Chem. phys.* **1986**, *90*, 2512.

<sup>8</sup> Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2003** *107* 11020.

<sup>9</sup> Lu, C. W.; Chou, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244314.

<sup>10</sup> Srinivasan, N. K.; Su<sup>†</sup>, M.-C.; Sutherland<sup>‡</sup>, J. W.; Michael, J. V. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 7902.

<sup>11</sup> Wooldridge, M.S.; Hanson, R. K.; Bowman, C. T. *Int. J. Chem. Kinet.* **1994**, *26*, 389.

<sup>12</sup> Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Esser, C.; Frank, P.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1992**, *21*, 411.

<sup>13</sup> Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1986**, *15*, 1087.

<sup>14</sup> Miller, J. A. and Melius, C. F. *Comb. Flame* **1992**, *91*, 21.

<sup>15</sup> Miyoshi, A.; Tsuchiya, K.; Yamauchi, N.; Matsui, H. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11452.

<sup>16</sup> Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.; Kerr, J. A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Warnatz, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1994**, *23*, 847.

- 
- <sup>17</sup> Atkinson, R.; Baulch, D. L.; Cox, R. A.; Crowley, J. N.; Hampson, R. F., Jr.; Kerr, J. A.; Rossi, M. J.; Troe, J. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1997**, *26*, 521.
- <sup>18</sup> Park, J.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9990.
- <sup>19</sup> Xu, Z. F.; Park J.; Lin, M. C. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 6593.
- <sup>20</sup> Herron, J. T. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1988**, *17*, 967.
- <sup>21</sup> Edelbuttel-Einhaus, J.; Hoyer mann, K.; Rohde, G.; Seeba, J. *Symp. Int. Combust. Proc.* **1992**, *24*, 661.
- <sup>22</sup> Dagaut, P.; Cathonnet, M.; Boettner, J. C. *Int. J. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 437.
- <sup>23</sup> Tsang, W.; Hampson, R. F. *J. Phys. Chem. Kinet.* **1991**, *23*, 437.
- <sup>24</sup> Baulch, D. L.; Cobos, C. J.; Cox, R. A.; Frank, P.; Hayman, G.; Just, Th.; Kerr, J.A.; Murrells, T.; Pilling, M. J.; Troe, J.; Walker, R. W.; Wamatz, J. *Comb. Flame* **1994**, *98*, 59.
- <sup>25</sup> Feng, Y.; Niiranen, J. T.; Bencsura, A.; Knyazev, V. D.; Gutman, D.; Tsang, W. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 871.
- <sup>26</sup> Klippenstein, S. J.; Wagner, A. F.; Dunbar, R. C.; Wardlaw, D. M.; Robertson, S. H. *Variflex*, **1999**.