

利用活塞式衝擊波管研究 $H + CH_3OH \rightarrow \text{Products}$ 的高溫反應動力學

EXPERIMENTAL STUDIES OF THE RATE COEFFICIENTS

OF THE REACTION $H + CH_3OH \rightarrow \text{Products}$ AT HIGH

TEMPERATURES

研 究 生：徐韶徽

Student : Shao-Hei Hsu

指導教授：李遠鵬 博士

Advisor : Dr. Y. P. Lee

國立交通大學

分子科學研究所

碩士論文

A Thesis

Submitted to Department of Institute of Molecular Science

National Chiao Tung University

in partial Fulfillment of the Requirements

for the Degree of Master

in

Molecular Science

July 2007

Hsinchu, Taiwan, Republic of China

中華民國九十六年九月

利用活塞式衝擊波管研究 H + CH₃OH → Products 的高溫反應動力學

學生：徐韶徽

指導教授：李遠鵬 博士

國立交通大學分子科學研究所

摘要

本實驗利用活塞式衝擊波管配合原子共振吸收光譜法 (ST-ARAS) 研究 H + CH₃OH → Products 溫度在 924-1272 K 的反應速率常數。實驗以原子共振吸收光譜法測量氫原子的濃度變化再使用 FACSMILE 軟體來求出其反應速率常數如下：

$$k(T) = (9.24 \pm 0.56) \times 10^{-9} \times \exp[-(6840 \pm 1240)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

**EXPERIMENTAL STUDIES OF THE RATE COEFFICIENTS
OF THE REACTION $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ AT HIGH
TEMPERATURES**

Student : Shao-Hui Hsu

Advisor : Dr. Yuan-Pern Lee

Institute of Molecular Science
National Chiao Tung University

ABSTRACT

Methanol has been suggested as an alternative fuel or an additive for the internal combustion engine. At high temperatures, the reaction $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ are important. The rate coefficient of $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ has not been determined experimentally for temperatures above 680 K.

Rate coefficients of the reaction $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ in the temperature range 924 K – 1272 K are determined using a diaphragmless shock tube.

$$k(T) = (9.24 \pm 0.56) \times 10^{-9} \times \exp[-(6840 \pm 1240)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

謝誌

陳之藩：「要感謝的人太多了，那就謝天吧。」



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.....	VIII
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.....	4
第二章 實驗原理.....	6
2-1 高溫系統.....	6
2-2 衝擊波管之運作原理.....	7
2-2-1 衝擊波的特性.....	7
2-2-2 入射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導.....	10
2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導.....	15
2-3 衝擊波管的構造與演進.....	20
2-4 衝擊波管的優缺點.....	22
2-3-1 衝擊波管的優點.....	22
2-3-2 衝擊波管的缺點.....	24
2-5 參考文獻.....	28
第三章 實驗裝置與實驗步驟.....	43
3-1 衝擊波管.....	43
3-2 偵測系統.....	46
3-2-1 微波共振燈.....	46
3-2-2 真空紫外單光儀.....	47
3-2-3 光電倍增管.....	47
3-2-4 訊號放大器.....	48
3-2-5 示波器.....	49
3-3 樣品的配製.....	49
3-3-1 無水甲醇的製備方式.....	49
3-3-2 樣品配置系統的使用.....	50
3-4 溫度及濃度的計算.....	63
3-5 訊號擷取.....	52
3-6 參考文獻.....	54
第四章 實驗結果與討論.....	63

4-1 [H]的校正.....	63
4-2 $H + CH_3OH \rightarrow Products$ 實驗結果之討論	65
4-2-1 擬一級反應速率常數.....	65
4-2-2 次級反應的干擾.....	67
4-2-3 $H + CH_3OH$ 實驗結果之討論	69
4-3 結論	70
4-4 參考文獻	70



圖目錄

圖(1-1)：文獻中 $\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}$ 反應的速率常數 k	
圖(2-1)：高溫爐實驗裝置圖	29
圖(2-2)：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	30
圖(2-3)：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。	31
圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖。	32
圖(2-5)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖	33
圖(2-6)：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	34
圖(2-7)：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	35
圖(2-8)：入射衝擊波與反射衝擊波時間 t 與位置 x 的關係圖	36
圖(2-9)：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	37
圖(2-10)：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	38
圖(2-11)：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	39
圖(2-12)：薄膜型衝擊波管	40
圖(2-13)：針頭型衝擊波管	41
圖(2-14)：活塞型衝擊波管	42
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	55
圖(3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路	56
圖(3-3)：光電倍增管簡單的構造示意圖	57
圖(3-4)：製備無水甲醇之實驗裝置圖	58
圖(3-5)：氣體樣品配製系統，V1-V16 為開關閥	59
圖(3-6)：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。 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ ：100.2 ppm， $T=1160\text{K}$ 。	60
圖(4-1)： $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 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；9.97 ppm $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}/\text{Ar}$ 混合氣體；最終溫度：1360 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。	71

圖(4-2)：不同實驗條件下，吸收度 $A(t)=\ln[I_0/I(t)]$ 與氫原子濃度（亦即 C_2H_5I 濃度關係圖。..... 72

圖(4-3)： $[C_2H_5OH]_0=2 H + CH_3OH \rightarrow Products$ 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；301.6 ppm CH_3OH/Ar 混合氣體；最終溫度：1109 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。..... 73

圖(4-4)：衝擊波過後，氫原子濃度隨時間的變化圖。 $CH_3OH/ Ar : 301.6 ppm$ ， $T_5=1109K$ ， $n_5(CH_3OH)=4.58 \times 10^{15} \text{ molecules cm}^{-3}$ ， $n_5(Ar)=1.52 \times 10^{19} \text{ molecules cm}^{-3}$ 。實線為 FACSIMILE 程式依反應機制模型所得之適解曲線。..... 74

圖(4-5)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得各個反應的敏感度分析常數，縱軸為表(4-2)的反應編號，橫軸為各個反應的敏感度常數 $(\frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln k})$ 。..... 75

圖(4-6)： $H + CH_3OH \rightarrow Products$ 文獻和實驗值的比較。
 短虛線：Lendvay 等人；²長虛線：Jodkowski 等人；³ ○：本研究實驗值；實線：本研究實驗值適解值。..... 76



表目錄

表(3-1)：常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線.....	59
表(4-1)：CH ₃ OH + H 之反應模型.....	77



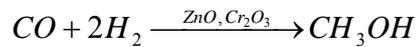
第一章 緒論

約三百年前蒸汽機的發明開啟了工業革命，之後內燃機的發明更是使得人類開始開採幾億年來蘊藏地底下的石化燃料：煤炭、石油和天然氣。石化燃料的使用便利了人們的生活，但是也製造出很多環境與社會的問題，其中能源危機即為最近最受人們關心的議題。石化燃料是地球幾十億年孕育出來的資源，而在人類近年過度使用之下，已逐漸減少，預計石油將在四十年內用竭，而天然氣大約也僅有60年的儲量。¹因此近年來工業技術的發展，特別著重能源節約、降低CO₂排放的科技，以及新替代能源開發。

核能發電是替代性能源中。目前被廣泛使用的，但是車諾堡核電廠意外提醒了人類利用核能所並存的危險性；此外，核能發電後產生的輻射廢棄物對生物及環境皆有非常嚴重的影響。另外一個可替代的能源是氫氣。氫氣燃燒後產生的能量是目前燃燒能源中最高的，並且燃燒後生成的產物是水，完全不具污染性，是一個值得研究的替代性能源。但是使用氫氣作為替代能源有一些缺點，例如：純氫氣的儲存不容易而且危險，並且氫氣製造不易。氫氣目前是以煤炭、天然氣、核能或是太陽能等其他初級能源中產製而出，因此分離氫氣需要昂貴的成本，而且以石化燃料類來提煉氫氣時，也不可避免的會對環境造成衝擊。太陽是地球萬物賴以維生的生存能量，如果能利用其發電是

一個很好的產能方式，但是由於目前太陽能電池的轉換效率不高而且製造成本昂貴，所以尚未被廣泛使用。

發展出效能好且方便使用的替代性能源即是當務之急。甲醇是目前科技條件下，最有可能的替代性能源之一。而甲醇的製備就目前工業進展來說，並不困難，可以利用木材去提煉或是藉由化學反應合成，下列化學反應式是最常使用的甲醇製備方法：



此反應能達60%以上的轉換效率。

由於以燃燒甲醇作為能源相益重要，所以甲醇在高溫下的各種反應就非常重要。在此，我們利用無膜式衝擊波管法研究氫原子和甲醇在高溫的反應之速率常數，可以幫助我們了解氫原子和甲醇反應的機制以及這些反應在高溫燃燒反應中的重要性。

1-1 文獻的回顧與研究動機

在甲醇燃燒反應之中，氫原子和甲醇的反應很重要，在燃料充足的狀態之下，大概 53%的甲醇的消耗都是和氫原子反應，²但是氫原子和甲醇的反應速率和不同反應途徑的分枝比卻一直都不是清楚，並無實驗組直接觀測過。在 1997 年 Lendvay 等人的理論計算研究中認為氫原子和甲醇的反應有以下三個反應途徑：³



但是早期的實驗將氫原子抓取甲基上的 H 和抓取氧上的 H 視為相同，亦即分不清楚反應(1)(2)。⁴但 Lendvay 等人認為應將 CH₂OH/CH₃O 視為不同的物種做考量。Lendvay 等人首先用 BAC-MP4 的理論層級(MP4 用來校正 bond additivity)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，再分別以 BAC-MP4 和 G2 方法所得之能量以過渡態理論 (transition state theory)，求得反應速率常數。以 G2 能量求得 H + CH₃OH 之總反應速率常數為

$$k_{\text{tot}} = (1.57 \pm 0.56) \times 10^{-15} \times T^{1.7 \pm 0.05} \times \exp(-(2735 \pm 23)/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

而此研究組認為反應(1)為主要反應，其分枝比在 1000 K 時大約為 96%，在 2000 K 時為大約 90%，而反應(2)的分枝比在 1000 K 時大約是 4%，2000 K 時大約是 10%，反應(3)在此實驗組的計算結果顯示即使到了 2000 K 的高溫，反應仍不重要，總反應常數在 1000 K 為 $1.28 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，在 2000 K 為 $1.64 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。

Jodkowski 等人⁵是用(U)HF/6-31G*方法算出振動頻率，在 MP2/6-31G*的理論層級下以 G2 方法得到能量，求出反應(1)和(2)的

速率常數和溫度的關係式如下：

$$k_1 = (1.9 \times 10^{-13}) \times (T/300)^{3.2} \times \exp(-1755/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$k_2 = (3.0 \times 10^{-14}) \times (T/300)^{3.4} \times \exp(-3640/T) \quad \text{cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

此研究組算出反應(1)和(2)的分枝比和 Lendvay 等人的結果不同，Jodkowski 等人在 1000 K 時反應(1)和(2)的分枝比分別為 98.5%和 1.5%，在 2000 K 時則是 96%和 4%，但 Lendvay 等人算出的數值 1000 K 時反應(1)(2)分別為 96%和 4%，2000K 時為 90%和 10%，此外 Jodkowski 等人所計算出的速率常數也比 Lendvay 等人低了 2-3 倍。(如附圖 1-1 所示)

1-2 參考文獻：



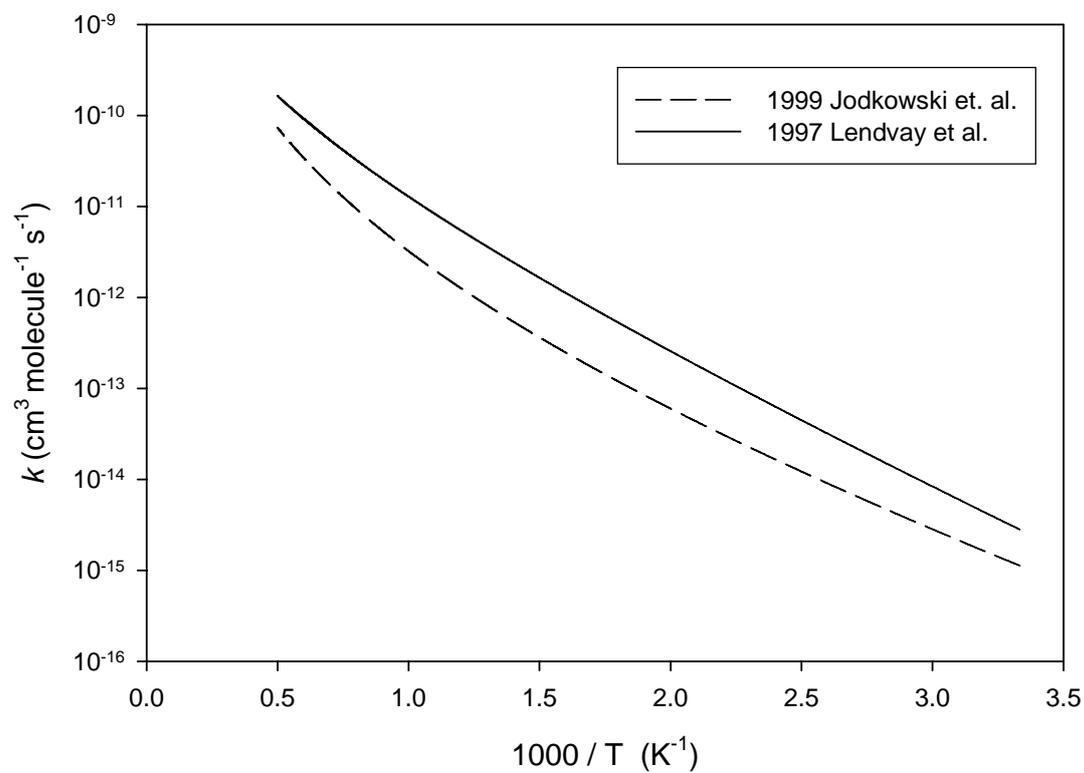
¹ *Annual Report on Energy Statistics in the Taiwan Area 2001.*

² Pu, J.; Truhlar, D. G. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 773

³ Lendvay, G.; Berces, T.; Marta, F. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1588

⁴ Meagher, J. F.; Kim, P.; Lee, J. H.; Timmons, R. B. *J. Phys. Chem* **1974**, *78*, 2650.

⁵ Jodkowski, J. T.; Rayez, M.-T. and Rayez, J. C. *J. Phys. Chem A* **1999**, *103*, 3750.



圖(1- 1): 文獻中 H+CH₃OH 反應的速率常數 k , 實線: Lendvay 等人(文獻 3); 虛線: Jodkowski 等人(文獻 5)的比較圖。

第二章 實驗原理

2-1 高溫系統

穩定增溫的系統對研究高溫動力學而言，是最重要的一個部份，目前並不存在一套完美的高溫系統，每種系統都有其各自的優缺點，一般而言，提供高溫的系統裝置有火焰、高溫爐、及衝擊波管等，以下是這些系統的簡單介紹：

(一) 火焰 (flames)

火焰是最早最簡便達到高溫方法，¹以現在的實驗技術也可達到大部分燃燒反應的溫度範圍，例如以 C_4N_2 和氧氣燃燒所得的火焰溫度可達到 5000-6000 K 的高溫。²但是使用火焰來做為研究高溫動力學的裝置卻有一些缺點：首先是火焰的溫度分布具有二維或三維空間的依存性，火焰內焰的溫度會比外焰及焰心高，而非均勻的加熱，在溫度梯度分佈的情況下，會導致加熱不均勻，雖然藉由特殊設計的燃燒器可以消除二維空間溫度的依存性，³但是火焰加熱不穩定的情況依然無法避免，仍然需要另外校正。以吸收光譜法量測反應速率為例，因為吸收係數會隨著溫度變化而改變，溫度高和溫度低的地方吸收係數不相同，量測便會受到影響。所以在利用火焰作為研究工具時，便需要特殊設計或者適合的校正方法，以減少其誤差。

(二) 高溫爐 (furnaces)

高溫爐是一種常見的增溫裝置，其運作原理是將反應槽的四周加上加熱器(如以石英反應槽纏上加熱帶，圖(2-1))，利用加熱器來提供高溫；由加熱器可以控制溫度，便可研究特定溫度的動力學。高溫爐適用的溫度範圍約在 1500 K 左右，若要繼續增加溫度便有很大的困難。^{4,5,6} 其困難點在於反應槽材料方面，要找到耐高溫，蒸氣壓低，活性低，不變形而保溫性佳的材料取得並不易，並且熱量的散失也使得高溫爐無法隨意地加高溫度。另外，在高溫爐中也存在溫度梯度，越靠近加熱器的溫度會越高。不過若只是在溫度 1500 K 以下的研究，相對於火焰，高溫爐能提供更穩定的環境。

(三) 衝擊波管 (shock tube)

衝擊波管的加熱方式是由壓力差產生的衝擊波(shock wave)，以絕熱壓縮的方式壓縮待測的氣體分子，對氣體分子作功，使得氣體分子的內能增加，進而達成高溫的狀態。衝擊波管具有快速到達高溫狀態、控制溫度精準、適用之溫度範圍廣及適用於多數氣體的優點，但是其缺點為加熱時間短能研究的時間範圍在數毫秒之內且在偵測法上較受限制，詳細的原理與優缺點將在後續兩節(2-2 與 2-3 節)作詳細的探討。

2-2 衝擊波管之運作原理

2-2-1 衝擊波的特性

吾人是用壓力差的方式來產生衝擊波(shock wave)，而其形成的方式可以由一個簡單的物理過程來說明。圖(2-2)說明了在活塞運動過程中氣體被壓縮的情形。⁷ 我們可以知道當活塞以連續穩定的速度前進，柱中的氣體將會形成三種不同熱力學狀態的區域，分別是衝擊波波前 (wave front) 區、過渡區(transition region)、衝擊波波後區。圖(2-3)說明了此三種區域的相對位置關係；⁷ 圖中下標 1 和 2 分別表示衝擊波波前區(未被加熱)和衝擊波波後(已被加熱)的氣體分子， u_1 是衝擊波的速度， u_2 是衝擊波通過後氣體分子流動的速度， P 、 ρ 、 T 分別代表了壓力、密度和溫度。



衝擊波波前區指的就是衝擊波未經過前，在此區域的氣體分子並未受到壓縮波的影響，氣體分子的熱力學狀態與初始的狀態相同。衝擊波波後區是指經過壓縮波的壓縮後，氣體壓力會大幅提升，因此溫度和密度也會跟著升高。

因為熱力學狀態從波前區轉變成波後區的過程中，需要經過一道連續的轉變過程，不可能突然直接由波前區轉換成波後區，所以其中間之區域即為過渡區(transition region)。以圖(2-3)來說明，過渡區即為圖中兩條虛線圍成的區域。假設對氣體分子的加熱是連續的，而且氣體分子亦具有非黏滯性與非熱傳導性，那麼其熱力學狀態變化應該是非常突然的。也就是說發生變化的區域應該非常地微小，其厚度甚

至是可以被忽略的。但是在真實氣體的情況下，加熱是不連續、且具黏滯性和熱傳導性的，所以熱力學狀態的改變並不是突然的，而是存在一過渡區連續的轉變。但其變化的厚度相當的小，以氫氣為例，根據理論計算及實驗測量的結果，當 P_1 等於一大氣壓，馬赫數 (mach number) 為 1.4 時，過渡區的厚度僅僅約 10^{-4} 公分；其中馬赫數為衝擊波之速度與未被加熱的氣體分子中的聲速之比值。圖(2-4)為氫氣在馬赫數 (mach number) 等於 2 的衝擊波通過前與通過後的熱力學狀態的變化情形。

讓我們想像氣體存在於一個具有可移動活塞的圓柱體內。如果活塞以慢速往前，活塞前方會形成一道壓縮波，壓縮波以聲速往前壓縮圓柱中的氣體。氣體被壓縮後溫度會升高，並且帶動柱中的氣體向前移動。壓縮波運動的速度隨著介質的溫度的升高而增加，因此繼續往前移動的活塞所產生的壓縮波會以較高的速度壓縮、加熱、和帶動柱中的氣體。在像這樣連續性的加速之後，就會引發一連串速度愈來愈快的子波，並且逐一趕上之前的波，最後逐漸形成一道均勻的高溫壓縮波。

根據上述，我們可以了解氣體分子在衝擊波通過後會提高溫度的過程，並且可以進一步利用這個現象來創造高溫的環境。而衝擊波壓縮管中氣體後，氣體分子能達多高的溫度直接關係到進行研究的溫度

範圍，這點我們可以從衝擊波所具有的能量來粗略估計，對於單位質量的氣體而言，衝擊波對氣體分子焓（enthalpy, ΔH ）的增加量，幾乎等於衝擊波的動能：即 $\Delta H = \frac{1}{2}mu_1^2$ ，其中 m 為氣體的質量。此關係式，在衝擊波速度大於四馬赫以上時，誤差小於 10%，而且幾乎氣體分子所有的動能都轉換成熱能和壓縮功。如果衝擊波在運動的過程中，遇到一個垂直的平面反射回來，再次壓縮氣體分子，那麼氣體分子焓的增加量幾乎可以再增加一倍。接下來利用熱力學上的公式： $\Delta H = nC_p\Delta T$ ，其中 n 為莫耳數， C_p 為定壓比熱， ΔT 為溫度的增加量。藉由這個式子可以概略的估算經由反射衝擊波壓縮後溫度的增加量。利用此原理加熱氣體的裝置稱為衝擊波管，在實驗室中對氬氣（Ar）可以加熱至 15000 K，對氮氣（N₂）可達到 6000 K。因為衝擊波是藉由壓縮氣體體積來提高氣體分子的溫度，所以衝擊波對於體積改變量小的液體和固體而言，並沒有溫度提升的效果。

2-2-2 入射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

藉由流體動力學理論的推導可以讓我們了解衝擊波過後，氣體分子的熱力學狀態之變化情形。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），分別如式(2-1)、(2-2)及(2-3)所示。

$$\frac{dm}{dt} = \frac{d}{dt}(\rho\Delta x\Delta y\Delta z) = 0 \quad (2-1)$$

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

$$\frac{d}{dt} \left[m \left(E + \frac{u^2}{2} \right) \right] = \frac{\partial p_{xx} u}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z - \frac{\partial q_x}{\partial x} \Delta x \Delta y \Delta z \quad (2-3)$$

式(2-1)是質量守恆定律式， m 代表的是質量， ρ 代表的是密度。

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

而式(2-2)為動量守恆定律式，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。

一個流體分子的總能量的改變速率，等於單位時間內透過熱傳導失去的能量，在流體分子上做的淨功的負值。因此我們可以將能量守恆方程式以式(2-3)來表示。其中 E 是每單位質量的內部能量， $mu^2/2$ 是流體分子的動能， q_x 是 x 方向的热變化。

藉助三大守恆式，可以推導出 Rankine-Hugoniot 方程式組：

$$\rho_1 u_1 = \rho_2 u_2 = \phi_m \quad (2-4)$$

$$\rho_1 u_1^2 + P_1 = \rho_2 u_2^2 + P_2 = \phi_i \quad (2-5)$$

$$\frac{u_1^2}{2} + E_1 + \frac{P_1}{\rho_1} = \frac{u_2^2}{2} + E_2 + \frac{P_2}{\rho_2} = \frac{\phi_e}{\phi_m} \quad (2-6a)$$

(2-3a)式亦可寫成：

$$\frac{u_1^2}{2} + H_1 = \frac{u_2^2}{2} + H_2 = \frac{\phi_e}{\phi_m} \quad (2-6b)$$

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、 u 為衝擊波的速度， 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之狀態。

Rankine-Hugoniot 方程式，皆有其代表的物理意義，式(2-4)表示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恒定；式(2-5)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(2-6)表明由於衝擊波動能的損失，造成衝擊波焓的增加。

利用式(2-4)和式(2-5)，可以替換式(2-6)中的 u_1 和 u_2 ，式(2-6)可變換成

$$E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(P_1 + P_2) \left(\frac{1}{\rho_1} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2-7a)$$

或者

$$H_2 - H_1 = \frac{1}{2}(P_2 - P_1) \left(\frac{1}{\rho_1} + \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (2-7b)$$

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的極限中，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。

$$\Delta E = \int dE = \int Pd\left(\frac{1}{\rho}\right) = P\Delta\left(\frac{1}{\rho}\right) \quad (2-8)$$

這情況與聲波的現象一致。

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：⁷

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2-9)$$

M_1 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。而從Rankine-Hugoniot方程式的對稱性，可以得知：⁷

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{2\gamma M_2^2 - (\gamma - 1)}{\gamma + 1} \quad (2-10)$$

在此 M_2 定義為 u_2/a_2 ，為在衝擊波運動的座標系統中，衝擊波通過後氣體流動速度的馬赫數。

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：⁷

首先是 ρ_2/ρ_1 ，由式(2-7a)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

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{u_1}{u_2} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \quad (2-11)$$

再將式(2-9)帶入式(2-11)即可得到

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2} \quad (2-12)$$

此時再由理想氣體方程式，便可得到 T_2/T_1

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{P_2}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_2} = \left[\frac{2\gamma M_1^2 - (\gamma-1)}{\gamma+1} \right] \left[\frac{(\gamma-1)M_1^2 + 2}{(\gamma+1)M_1^2} \right] \quad (2-13)$$

由式(2-9)、(2-12)及(2-13)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 皆是已知的，所以只要我們能測出衝擊波的速度，將其換算成馬赫數，代回式(2-9)、(2-12)及(2-13)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。^{8,9} 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方便性。

在式(2-9)、(2-12)及(2-13)中，存有兩個常數為 M_1 和 γ ， M_1 值是可精確測量的，而 γ 值卻會隨著不同的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。以單原子分子氣體而言，在好幾千度範圍內分子的熱容量不會發生變化。以氫氣為例，熱容量在室溫至8000 K的範圍內，幾乎是不變的；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了許多。以氮氣為例，熱容量在室溫至450 K可視為不變，一旦溫度高於450 K以上，部份分子會被激發到高的振動態， 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，溫度範圍通常大約就只有50度。

圖(2-5)、(2-6)和(2-7)分別為 P_2/P_1 、 ρ_2/ρ_1 和 T_2/T_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於1.10、1.20、1.40和1.67時之變化情形。從圖中我們可以看出，當衝擊波的馬赫數增大時，壓力 P_2/P_1 比值隨 γ 值小幅增加，而溫度 T_2/T_1 的比值隨著 γ 值增大而大幅增加，但是當 γ 值增加時，密度 ρ_2/ρ_1 比值卻會隨之減小，由此我們可以知道，溫度和密度對馬赫數有較高的依存性。

2-2-3 反射衝擊波過後氣體分子熱力學狀態之推導

一維空間中，前進的衝擊波遇到障礙物時，通常有兩種現象可能發生。第一種是衝擊波撞擊障礙物之後，產生反射。另一種現象是，當障礙物的表面積比衝擊波表面積小很多，衝擊波便能越過這個障礙物，然後再形成一個穩定的衝擊波。第二種現象是屬於二維或三維空間的空氣動力學(aerodynamic)的範疇，這樣的相互作用相當複雜，因

此用於衝擊波管的研究是以一維空間為主。

在衝擊波管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，而衝擊波會轉變成相反的運動方向，形成反射衝擊波。因此，反射衝擊波通過後的熱力學狀態，我們應該也必須了解與探討。

在反射衝擊波後面的氣體分子，因邊界條件 ($w = u_1 - u_2 = 0$ ，末端平面處)，其運動狀態可視為靜止的。透過圖(2-8)可以幫助我們瞭解上述現象，圖(2-8)為入射、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的關係圖，在圖(2-8)中，正的斜率的虛線表示入射衝擊波的運動軌跡，而上半部中負的斜率的虛線表示反射的衝擊波的運動軌跡，實線則表示氣體分子的運動軌跡。圖中線的斜率與流動速度成反比，因此垂直的實線表示在反射衝擊波作用的區域，氣體分子處於靜止狀態；而具特定斜率的實線表示氣體分子以某一速度向前運動。實線的間隔表示某一特定區域內氣體分子的密度，間距越小則密度越大。而下標1及2分別表示在入射衝擊波通過前與通過後之氣體分子的熱力學性質，下標5表示在反射衝擊波通過後之區域氣體的熱力學性質。

要推導出反射衝擊波通過後的氣體分子之熱力學狀態，依然可以利用Rankine-Hugoniot方程式，關係式不用因為反射衝擊波而加以改變。另外，入射衝擊波後方和反射衝擊波的氣體，其熱力學狀態皆是相同的，因此可直接沿用入射衝擊波後方氣體的熱力學狀態，無需對

反射衝擊波前方氣體的熱力學狀態再作測量。

一般而言，衝擊波管問題中的末端平面條件，可以以下列的方程式來表達：

$$u_{1R} - u_{2R} = u_1 - u_2 \quad (2-14)$$

上式中 u_{1R} 及 u_{2R} 是在反射衝擊波運動座標系統中，進入和離開反射的衝擊波的氣體之流動速度。藉由Rankine-Hugoniot方程式及等式(2-9)和(2-10)的幫助，由式(2-14)可以得到反射衝擊波通過前與通過後氣體的壓力比例：

$$\frac{P_5}{P_2} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) - 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \quad (2-15)$$

求出 P_5/P_2 後，可以像推導入射衝擊波過後其他熱力學狀態一樣，導出

ρ_5/ρ_2 ：

$$\frac{\rho_5}{\rho_2} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}}}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \quad (2-16)$$

欲求得氣體分子的起始狀態與反射衝擊波通過後的熱力學狀態的比值，可將 P_5/P_2 乘上 P_2/P_1 ：

$$\frac{P_5}{P_1} = \frac{P_5}{P_2} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) - 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}}}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \times \frac{P_2}{P_1}$$

$$= \left[\frac{\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 1}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1}} \right] \quad (2-17)$$

同樣的

$$\begin{aligned} \frac{\rho_5}{\rho_1} &= \frac{\rho_5}{\rho_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1}} \times \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma+1}{\gamma-1}} = \frac{\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right)}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1}} \times \frac{(\gamma+1)M_1^2}{(\gamma-1)M_1^2 + 2} \\ &= \frac{\left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} M_1^2 - 1 \right] \left[\frac{\gamma+1}{\gamma-1} M_1^2 \right]}{\left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right] \left[M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1} \right]} \end{aligned} \quad (2-18)$$

因為 $\frac{T_5}{T_1} = \frac{P_5}{P_1} \frac{\rho_1}{\rho_5}$ ，所以

$$\frac{T_5}{T_1} = \frac{\left[\left(\frac{3\gamma-1}{\gamma-1} \right) M_1^2 - 2 \right] \left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right]}{\left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)^2 M_1^2} \quad (2-19)$$

剩下便是要計算出反射衝擊波的速度，在實驗室座標系統 (laboratory coordinates) 中，反射衝擊波後方的氣體的流動速度為零，在此座標系統中，反射衝擊波的速度便是 u_{2R} 。為了入射衝擊波的速度 u_1 做比較，將反射衝擊波速度表示為 u_5 。則式(2-14)可以表示為 $u_{1R} = u_1 - u_2 + u_5$ 。因此可以從式(2-14)重新推導出 u_5 的關係式，其計算結果如下：

$$u_5 = M_{2R} \left(\frac{a_5}{a_1} \right) a_1 = \frac{a_1 \left[2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma-1} \right]}{\left\{ \left(\frac{2\gamma}{\gamma-1} \right) \left[\frac{P_2}{P_1} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) + 1 \right] \right\}^{1/2}} \quad (2-20)$$

$$= \frac{a_1 \left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right]}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} M_1} \quad (2-21)$$

圖(2-9)、(2-10)和(2-11)分別為 P_5/P_1 、 ρ_5/ρ_1 和 T_5/T_1 與 M_1 的關係圖；各圖中顯示 γ 值等於1.10、1.20、1.40和1.67時之變化情形。從圖中可以看出流體在通過反射衝擊波後壓力的變化，比通過入射衝擊波壓力的變化大了很多倍；在 γ 值很小時，通過反射衝擊波後密度的增加是通過入射衝擊波的數倍；溫度的增加（ T_5-T_1 ）粗略地估算約為（ T_2-T_1 ）之兩倍。壓力和密度的變化隨著 γ 值的增加而減少，而溫度變化隨著 γ 值的增加而加大。因為在反射衝擊波壓縮後所得到的溫度，比在入射衝擊波壓縮後所得到的溫度來的大得多，且可維持一段穩定的高溫，因此利用衝擊波管來研究高溫的反應動力學，可以利用的最佳時間是在反射衝擊波通過後。

由第 2-2-2 節與第 2-2-3 節的推論結果，實驗中我們要量度的物理量，僅有衝擊波壓縮前氣體分子的壓力(P_1)、密度(ρ_1)、溫度(T_1)、及入射衝擊波的馬赫數(M_1)，就可以利用式(2-17)-(2-19)求出反射衝擊波通過後之壓力(P_5)、密度(ρ_5)及溫度(T_5)，也就是我們實驗中的高

溫環境下的反應狀態。

2-3 衝擊波管的構造與演進

衝擊波管的構造相當簡單。圖（2-12）為一衝擊波管的簡單示意圖，衝擊波管可由一層薄膜區分兩部分，一邊是壓縮區，另一邊是被壓縮區。被壓縮區亦稱之為被驅動區（driven section），此區通常充入低壓的待測氣體分子。而壓縮區亦稱為驅動區（driver section），此區通常充入高壓的惰性氣體，如：氬氣、氫氣...等。

隨著數十年的演進，衝擊波管的構造也跟著改進，列舉如下：

（a）薄膜型：



最早的衝擊波管即為此型，它的構造和上述的類似，而操作方法則是將被驅動區充入低壓的待測氣體分子，驅動區充入高壓的惰性氣體，如：氬氣、氫氣...等，之後逐漸增加驅動區的壓力，直到氣體壓力迫使薄膜破裂，形成一個衝擊波，此衝擊波會在低壓區行進，壓縮被驅動區的待測氣體達成預期的高溫。然而此種衝擊波管構造卻存在著若干缺點。第一點，因為衝擊波的形成，是要靠驅動區的氣體壓力擠破薄膜，方可形成衝擊波。然而每一片薄膜的厚度和製造方式皆不盡相同，這些差異會造成薄膜所能承受的壓力亦有所不同，進而使得此種衝擊波管無法隨意地產生欲研究的溫度，因此此型衝擊波管的再現性並不是非常良好，欲重複相同的實驗條件，如溫度、壓力、密度...

等，是相對來說不容易的。第二點，因為薄膜無法重複使用，所以要從事另一個實驗時，勢必需要拆開系統，更換另一片新的薄膜。而這個動作會使得衝擊波管內部的管壁暴露在大氣中，此時空氣中的一些塵埃與氣體分子，尤其是水氣，就有機會附著在管壁上，造成系統的污染，而影響到實驗的結果。第三點，因為每次實驗都必須更換薄膜，再加上暴露大氣的影響，使得每一次實驗完後，都需要更長時間來恢復其真空度，造成實驗上的不便。

(b) 針頭型

圖(2-13)為此種衝擊波管的簡單示意圖。¹⁰此種衝擊波管即是在薄膜型衝擊波管的薄膜的後方加了一個針頭。當壓縮區與被壓縮區的壓力差到達我們預定的數值時，即利用針頭將薄膜刺破，這麼做可以較精確的控制溫度，使實驗再現性提高，但是更換薄膜時造成暴露大氣污染系統的問題仍然無法避免。

(c) 活塞型

為了解決上述之問題，發展出了活塞型衝擊波管，或稱為無膜式(diaphragmless)衝擊波管，在我們的實驗中即使用此型衝擊波管。¹⁰

圖(2-14)為此種衝擊波管的簡單示意圖。此種衝擊波管利用活塞來代替薄膜，藉著活塞瞬間打開使活塞兩邊的壓力差瞬間的改變以產生衝擊波，所以這種衝擊波管可精確的控制實驗的溫度。同時因為活塞

不會耗損，可以往返運動，所以可以省略每次實驗後拆開系統換薄膜的動作，暴露大氣而導致管子內壁污染的問題也因而解決了。此外，因為不必更換薄膜，每次實驗的間隔可大大的縮短，約 30 分鐘便可重複一次實驗，此點相較於其他兩型的衝擊波管，使實驗更具便利性。此型衝擊波管另有一個重要的特性，就是它具有相當高的再現性，只要驅動區與被驅動區的壓力比值固定，那麼產生的溫度幾乎相當一致。以本實驗系統而言，可將 2000 K 左右的反應溫度精確地控制在 ± 20 K 以內，這點特性在從事系統性的高溫研究時相當重要。

總結上述，對於研究高溫及快速氣相的反應，衝擊波管是一套理想的系統。除了研究化學反應之外，因為衝擊波管能產生高速的衝擊波，目前也應用在研究高速的航太科技上面。

2-4 衝擊波管的優缺點

2-4-1 衝擊波管的優點

和其他研究高溫的系統比較，利用衝擊波來加熱的衝擊波管，具有下述幾個優點：

(d) 加熱迅速且受熱均勻：

衝擊波加熱氣體分子達到高溫所需的時間相當短暫，以本實驗系統當作例子，入射衝擊波之馬赫數等於 2 時，從衝擊波形成直到加熱完成所需的時間只要 $900\mu\text{s}$ 左右，而且因為其加熱的時間短，對流的

影響在衝擊波管的實驗中通常可以忽略。此外，在衝擊波管中，所產生的衝擊波可視為以一度空間前進並壓縮氣體，因此，無論是管徑內部或靠近管壁的地方，氣體加热的條件幾乎相同，可讓氣體分子均勻受熱。相較於具有溫度梯度現象的火焰與高溫爐來說，衝擊波管在用於研究高溫反應上是比較好的方式。

(d) 控溫精準且溫度範圍廣：

由衝擊波的能量可以控制加热的溫度，由式(2-19)可以看出，馬赫數是一個相當重要的物理量，而馬赫數為衝擊波速度和介質聲速的比值。所以控制溫度可以由兩方面著手。第一種方式是控制衝擊波的速度。藉由調整驅動區和被驅動區的壓力比例，可以達到控制衝擊波速度的效果。驅動區和被驅動區的壓力差愈大，則所得的衝擊波速度愈快，進而所得之高溫環境溫度愈高。反之，壓力差較小就會產生低溫。第二種方式是改變介質的聲速。藉由更換緩衝氣體的種類可以改變研究的溫度範圍。當我們要研究低溫的反應時，可以用氬氣做為緩衝氣體。因為氬氣的聲速較其他惰性氣體快，故對於相同速度的衝擊波，氬氣所得到的馬赫數會較其他的惰性氣體小，所以使用氬氣做為緩衝氣體時，可以達到較低的溫度。一般而言，只要實驗條件控制得當，在數百度到數萬度的溫度範圍之內，我們皆可精確達到，而這對研究高溫的反應而言，這是相當重要的一項特點。

(d) 任何氣體皆適用：

在衝擊波管系統，氣體加熱所需的能量皆由所產生的衝擊波提供，這點不像火焰系統，除了待測氣體外，仍須混入一種可燃的氣體，藉此提供一個的放熱反應，來供應待測氣體昇溫時所需的熱能，而造成所觀測的反應複雜化。因為這項優點，衝擊波管系統較能自由選擇想要觀測的氣體。

(d) 可與雷射光解法結合

在衝擊波管系統中，不鏽鋼管的末端是以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，因此當所欲研究的反應需要光解前驅物時，可將光解雷射光由此導入，而不必像早期之衝擊波管只能藉由熱解來產生原子或是自由基。此點可讓衝擊波管系統可進行的研究題目更多，像是原子和分子之間的反應。

2-3-2 衝擊波管的缺點

(a) 高溫維持的時間很短：

雖然衝擊波管加熱迅速，但是所能維持管內氣體熱度均勻的時間很短，時間最長可達數毫秒 (millisecond, ms)。不過如果考慮其他因素的存在，像是產生的衝擊波不夠均一化... 等，就使得最佳的觀測時間縮短到只有一毫秒左右，因此，對於研究速度較慢的反應會有其限制。但因高溫的化學反應，其反應速率常數都不是太小；適當控制

反應物的濃度，通常可在數百個微秒內，使反應接近完成。

(b) 僅適合應用於低濃度的氣體樣品：

衝擊波管需要較高的壓力差來產生衝擊波，使衝擊波壓縮氣體產生高溫。因此，在待測氣體所在的低壓區，便不能存在太大量的氣體。通常在加熱前，低壓區的壓力僅有幾毫米汞柱，如果將其換算成氣體分子個數，其數量也僅僅只有毫莫爾 (millimole)，而在這些氣體分子之中有大多數是緩衝氣體，而待測的氣體分子僅占氣體分子總數的幾百個 ppm 左右。

(c) 需要快速及單發的偵測法：



由於衝擊波加熱氣體分子的速度相當快速，但高溫維持的時間相當短暫，所以與衝擊波管結合的偵測系統，其響應時間不可太長，這使得需要較長時間的技術，如：霍氏紅外光譜法 (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) 就無法使用。同時為了避免干擾反應，每次實驗後，必須將管內的氣體分子抽掉。進行實驗之前真空度都得維持在 10^{-7} torr 甚至是更低壓，要到達如此的真空度會讓每次實驗的時間間隔至少在 30 分鐘左右，所以對於本系統的偵測，單發的偵測法較為適用，以下列舉幾項常和衝擊波管結合的偵測方法：

(1) 吸收光譜法：這種方法是目前較常與衝擊波管結合的偵測法，是藉由偵測反應物或產物對某一特定波長光源的吸收度變化，得

知被偵測物的絕對濃度變化情形，進而取得待測反應之反應速率常數。(2) 紅外光譜法：觀測待測分子因高溫所產生的紅外放光強度變化，一般而言，因在衝擊波管的實驗中，大部份的反應物或生成物振動鬆弛的速度都相當快速，所以我們可以假設此處的放光是處在一種振動平衡(vibrational equilibrium)的狀態，因而我們只要知道最終狀態的溫度、總壓力與放光強度變化，即可推算出偵測物的濃度變化情形，進而得知待測反應之反應速率常數。故此種偵測法亦可與衝擊波管作結合。(3)脈衝雷射誘發成像法(pulsed laser-induced fluorescence imaging): 利用脈衝雷射激發待測分子，使其放出螢光，利用衝擊波到達偵測區域各位置時間不同，偵測區中不同區域的待測分子狀態和時間相關，紀錄整個偵測區的螢光強度即可得一在一維方向的螢光影像，這一張一維螢光影像即是發出螢光分子的濃度對時間的圖，以此偵測分子濃度對時間的變化圖，可進一步求出反應常數。(4)雷射紋影法(laser-Schlieren spectroscopy)：它是利用一道雷射光通過偵測區，當反應發生氣體樣品濃度產生變化的時候會影響其折射率，會使得雷射光通過時折射角不同，可以藉由觀察雷射光進入偵測區之偏折角求得折射率的變化，進一步得知濃度的變化，不過因為此方法對特定分子之偵測不具鑑別性，較少用於化學反應之研究。但是另一種牽涉到電子激發態(electronically excited state)躍遷的放光，如雷射誘發螢光

光譜法(laser induced fluorescence)就較不適合作為衝擊波管的偵測法。因為此處之放光強度會受緩弛效應(quenching effect)的影響，造成我們無法依其放光強度得知偵測物的絕對濃度。因此，若要配合此偵測方法，必須計算出緩弛效應對所偵測的螢光訊號影響。

(d) 相對計算的誤差：

衝擊波加熱所達的溫度，是無法由溫度計直接量測而得的，必須借助一些流體力學的理论，由衝擊波的速度換算而得。雖然說衝擊波管已經相當符合一維空間系統計算的性質，但是在管壁附近形成的邊界效應(boundary effect)仍會影響計算的結果。這些影響必須仔細地考慮，由修改理論計算的參數，或依實驗數據來修正。

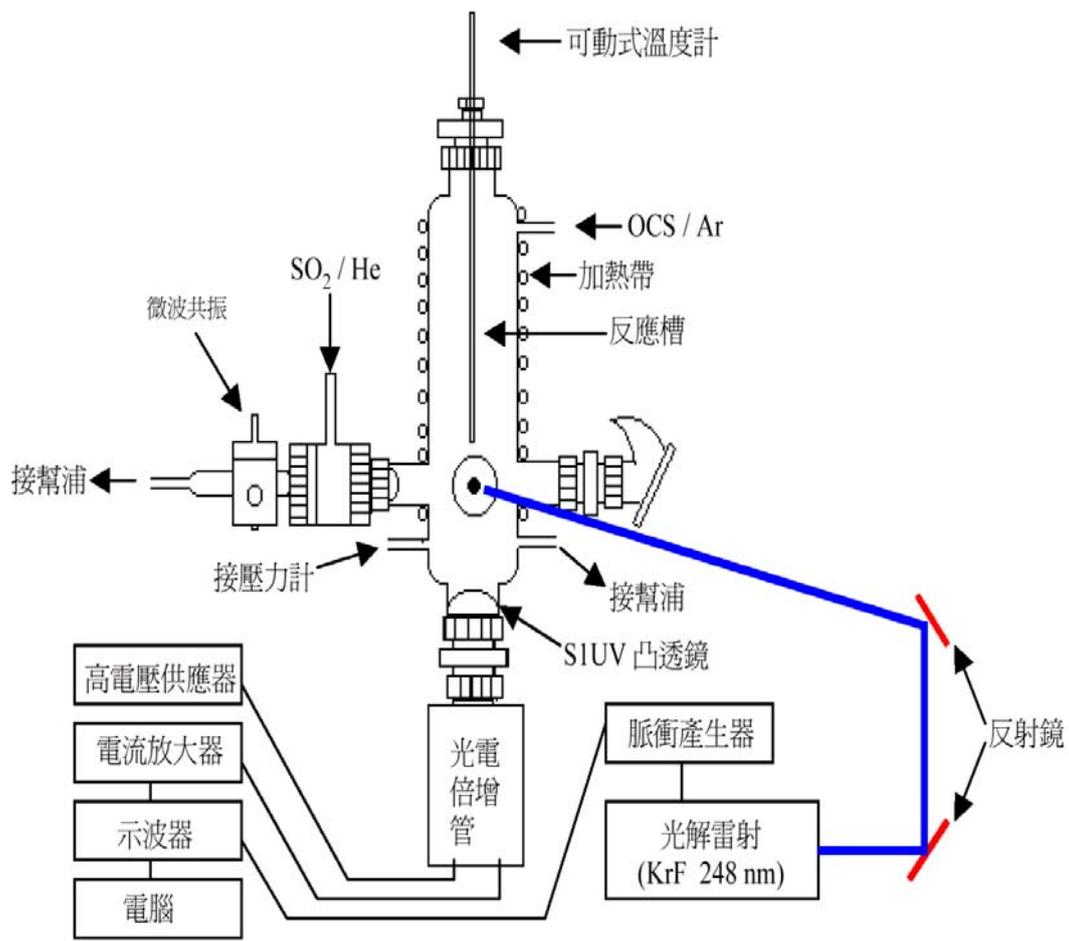
(e) 二次反應的複雜度增加：

因為衝擊波管是用來研究高溫的動力學，在高溫的環境下，往往會產生許多的自由基，而這些自由基可能和反應中的分子或其他自由基進行反應，使得觀測得到的反應常數和真實情況的反應常數會有差異，此時必須使用模型適解方法去模擬有可能在實驗中發生的各反應在實驗件下的影響，以求出較精確而貼近實際反應的數值，但是這個方法必須要所有發生的反應之反應常數，故處理數據上的複雜度就大大的增加，必須小心處理，但是，相較於用擬一級反應的原理所求出的反應常數，模型適解方法之準確度已被大幅提升。

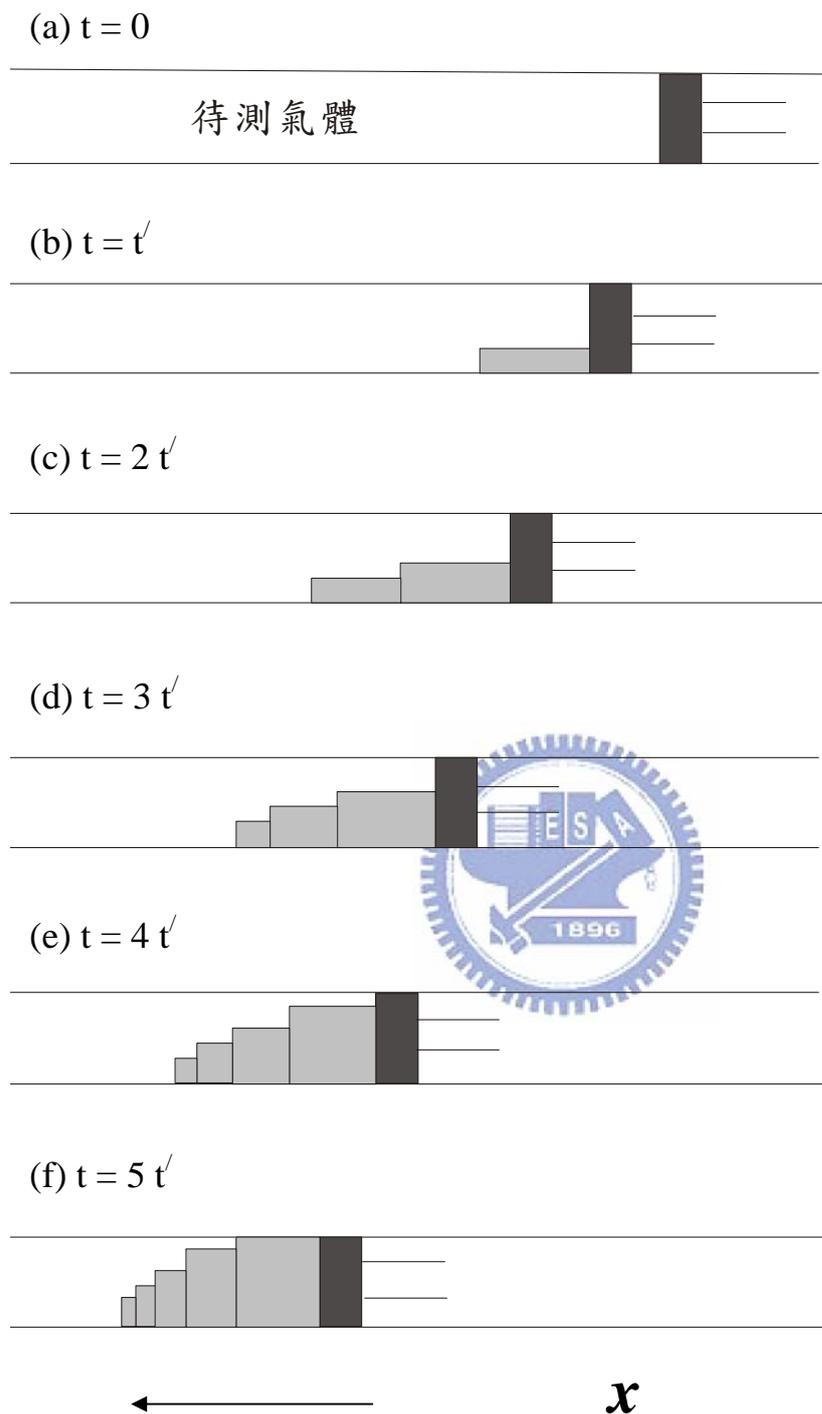
2-5 參考文獻

-
- ¹ Gaydon, A. G.; Wolfhard, H. G. *Flames, Their Structure, Radiation, and Temperature*, 2nd ed. Macmillan, New York, 1960.
- ² Kirshenbaum, A. D.; Grosse, A. V. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 78, 2020.
- ³ Schuller T.; Durox D.; Candel S. *Combustion and Flame* **2003**, 135, 525.
- ⁴ Rasor, N. S.; McClelland, J. D. *Rev. Sci. Instr.*, **1960**, 31, 595.
- ⁵ Srart, P. L. *J. Sci. Instr.* **1960**, 37, 17.
- ⁶ Kingery, W. D. *Property Measurements at High Temperatures*. J. Wiley and Sons, New York, 1959.
- ⁷ Greene, E. F.; Toennies, P. J. *Chemical Reactions in Shock Waves*, New York, 1964.
- ⁸ Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A.* **2003**, 107, 11020.
- ⁹ Lu, C. W.; Chou, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244314.
- ¹⁰ Takano, Y.; Akamatsu, T. *J. Phys. E: Sci. Instr.* **1984**, 17, 644.

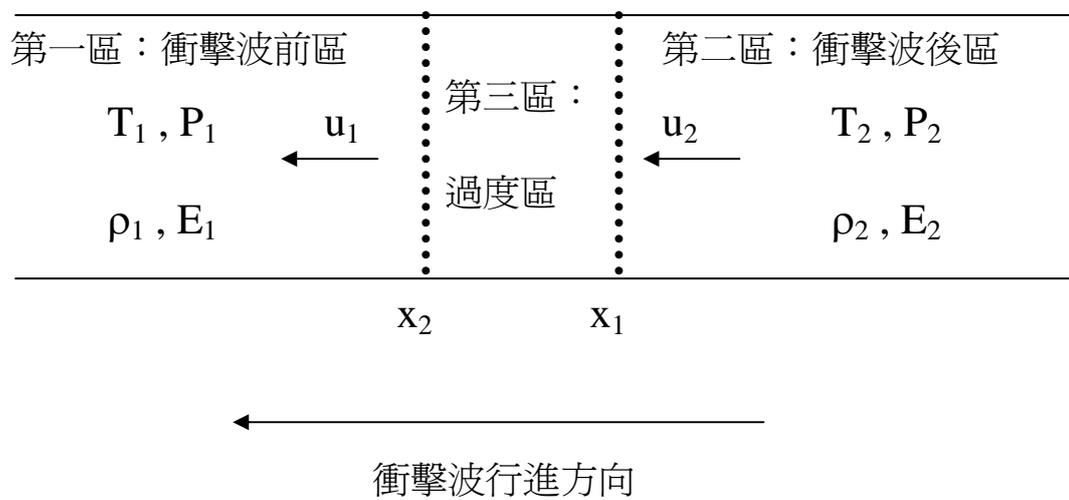




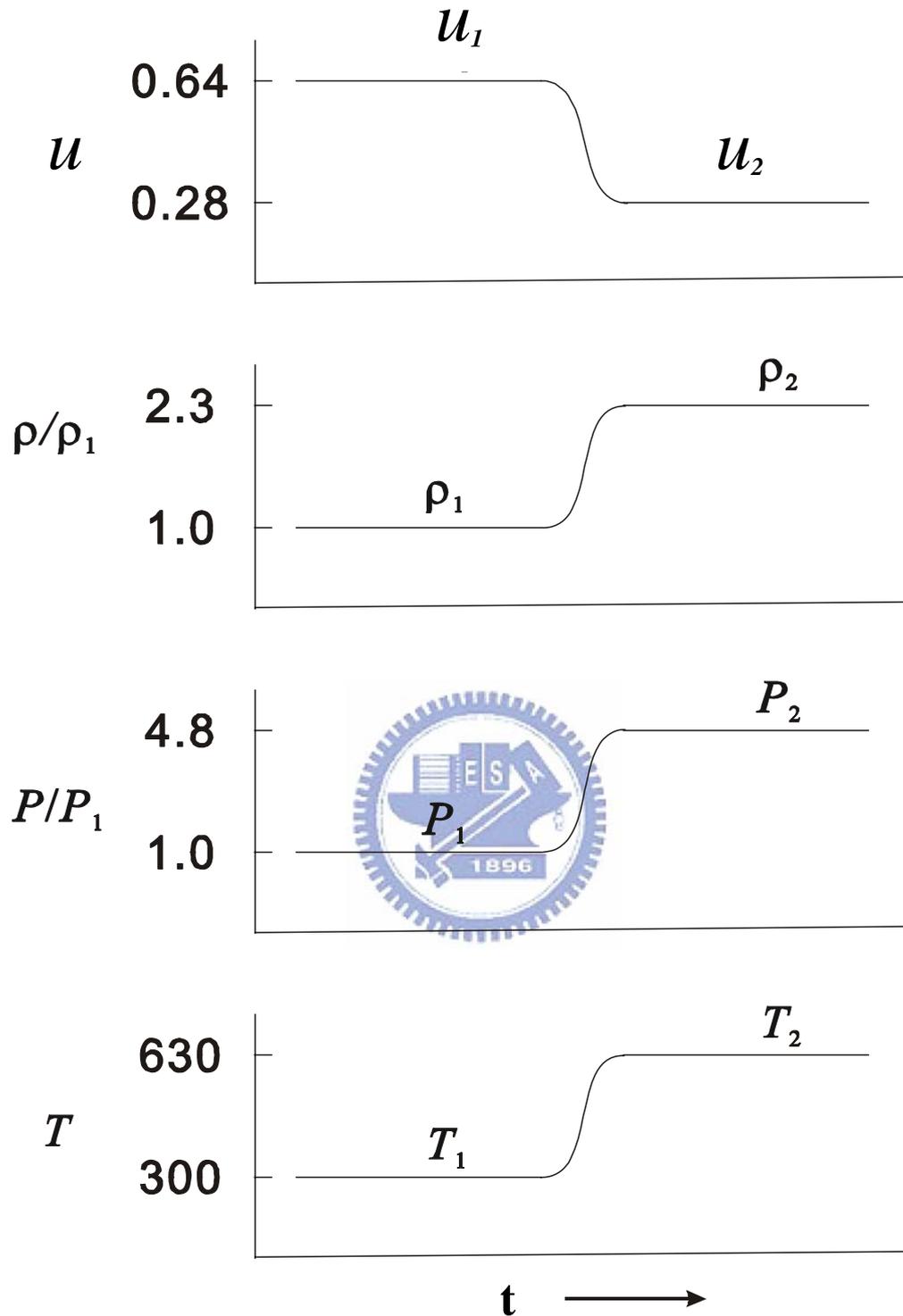
圖(2-1)：高溫爐實驗裝置圖



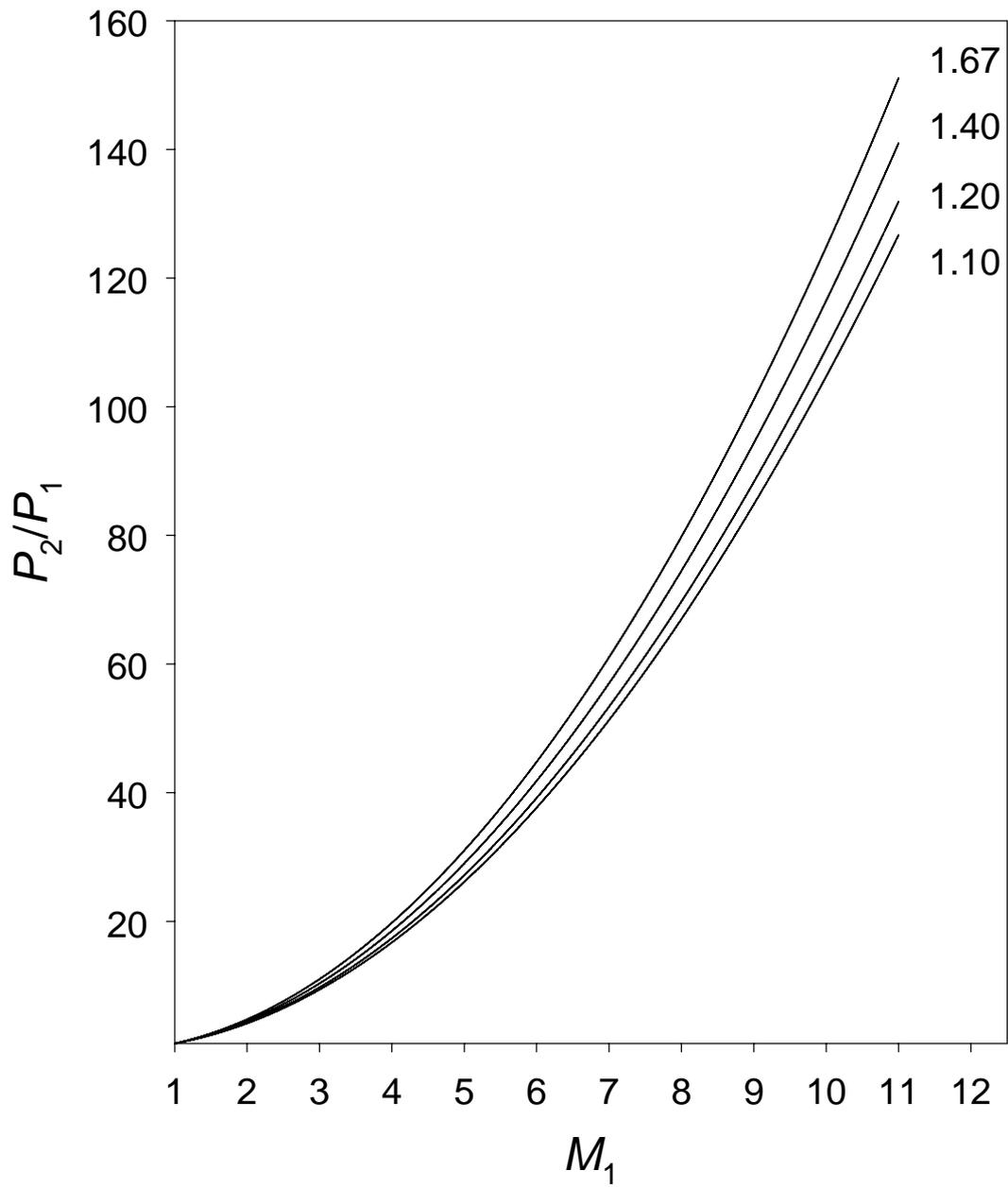
圖(2-2)：由活塞運動形成衝擊波示意圖。利用不同高度的長條形方塊，來區別不同時間產生的衝擊波，而方塊的高度與氣體密度成正比。從圖(a)-(f)的變化情形可以發現，隨著時間的增加，最後形成的衝擊波會追上先前的衝擊波，而逐漸形成歸一化的衝擊波。⁸



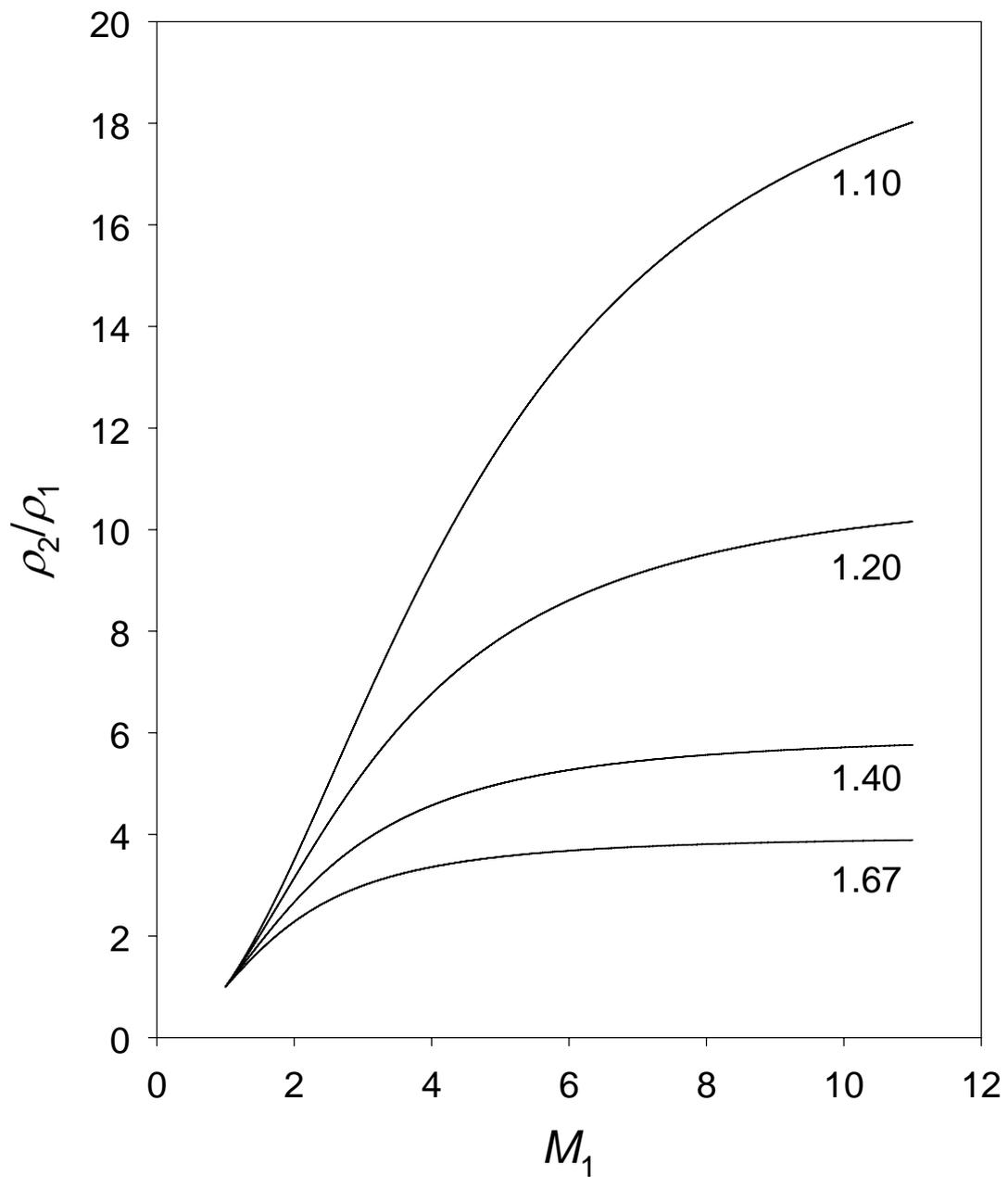
圖(2-3)：實驗室座標系統中，衝擊波前後的氣體熱力學性質示意圖。
 其中下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前與通過後的流體之性質。 $u, P,$
 ρ, T, E 分別為流體速度、壓力、密度、溫度及內能。¹⁰



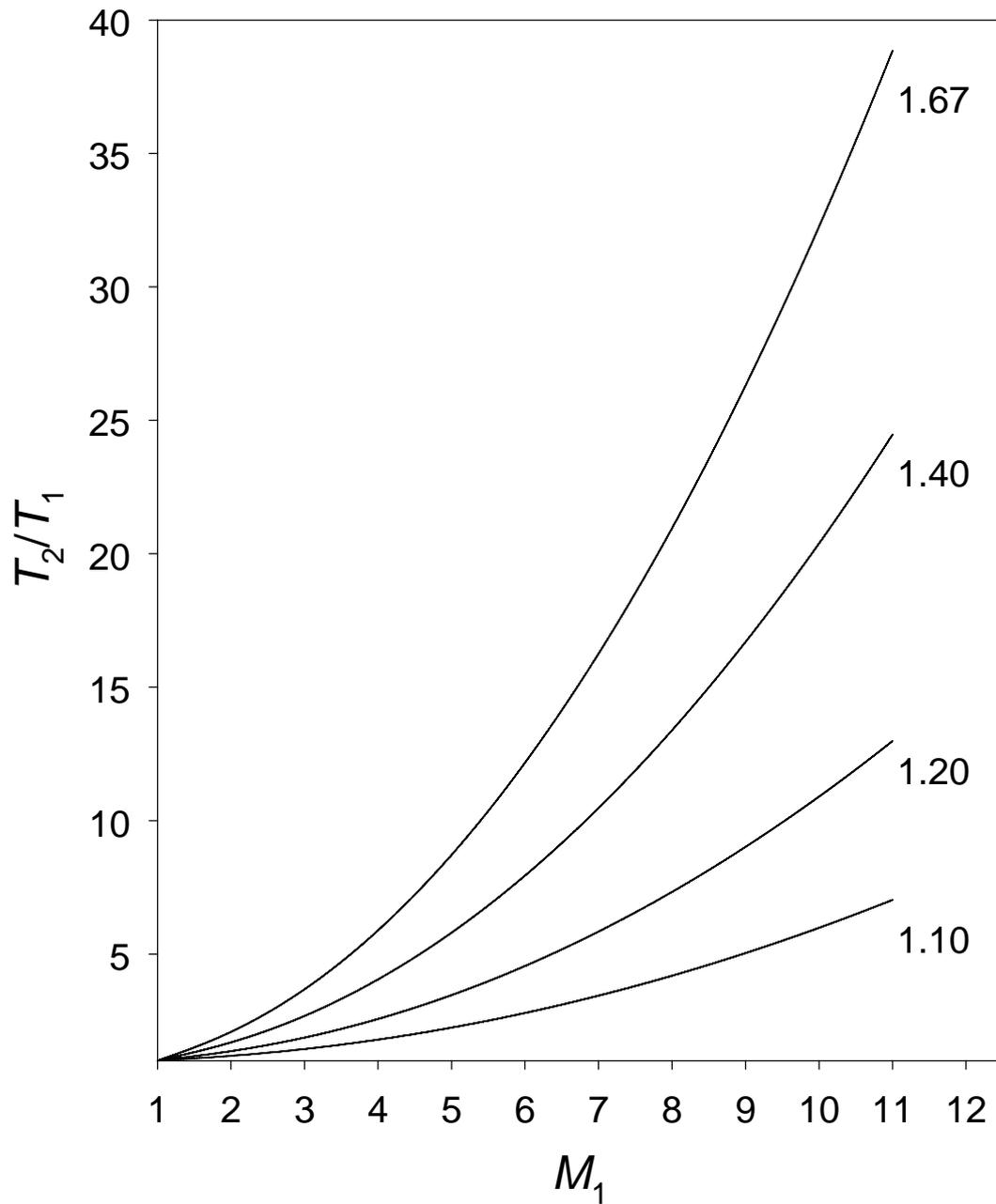
圖(2-4)：衝擊波通過前後氣體熱力學狀態改變示意圖，流體的流動速度 (u)、密度 (ρ)、壓力 (P) 和溫度 (T)，其中衝擊波的波速為馬赫數 2。下標 1 和 2 分別代表衝擊波通過前後流體之性質。



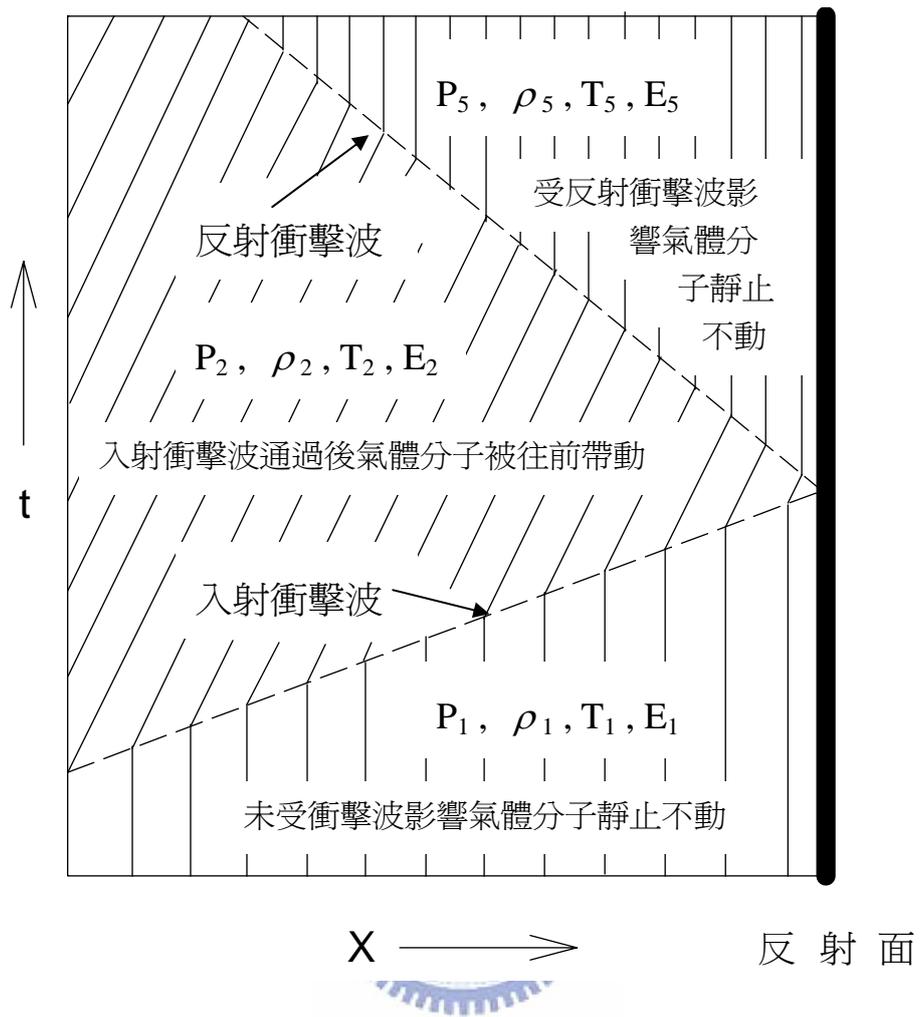
圖(2-5)：壓力比(P_2/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， P_2/P_1 比值幾乎與 γ 值無關。



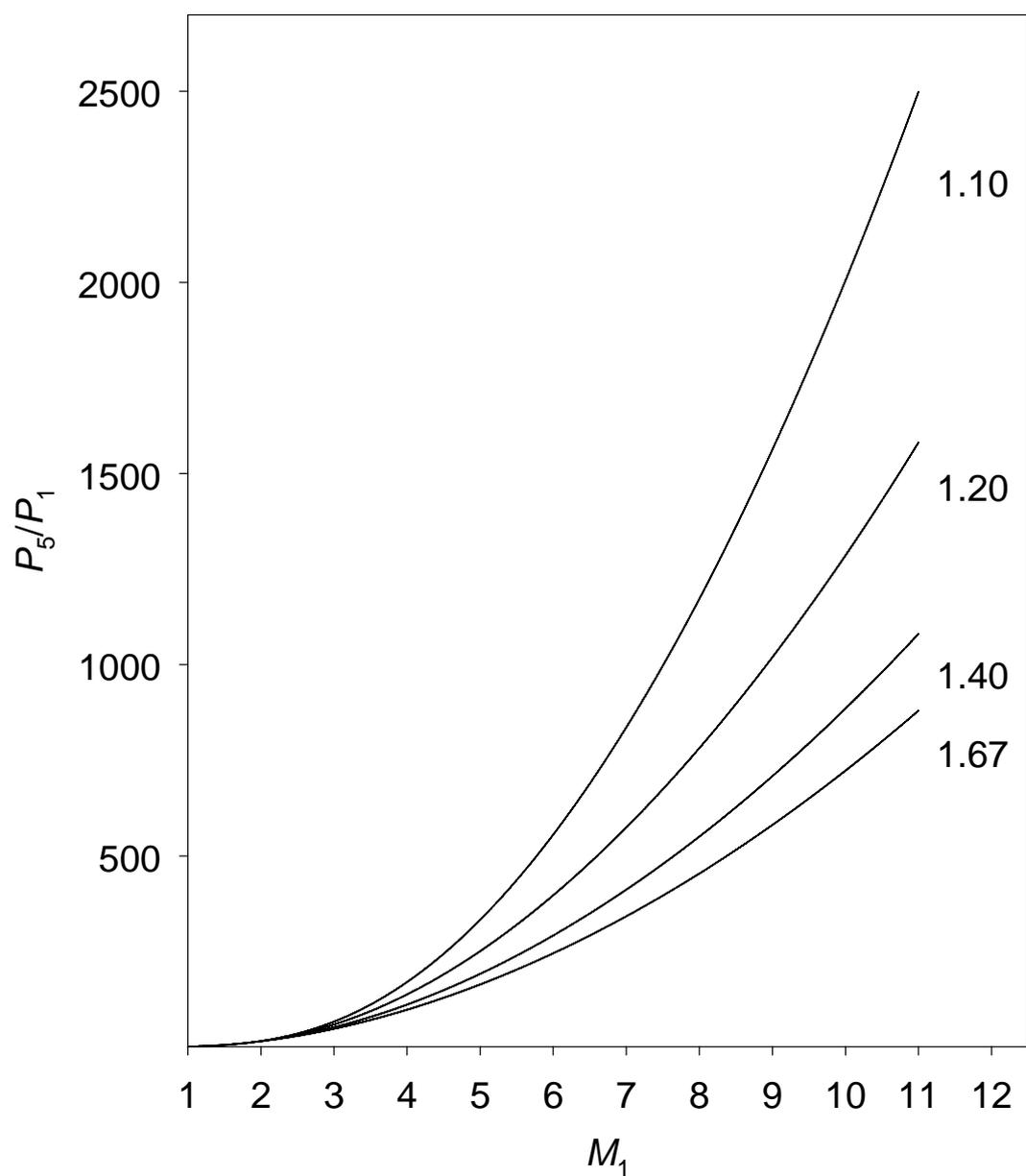
圖(2-6)：密度比(ρ_2/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10，當 γ 值增加時密度 ρ_2/ρ_1 比值隨之減小。



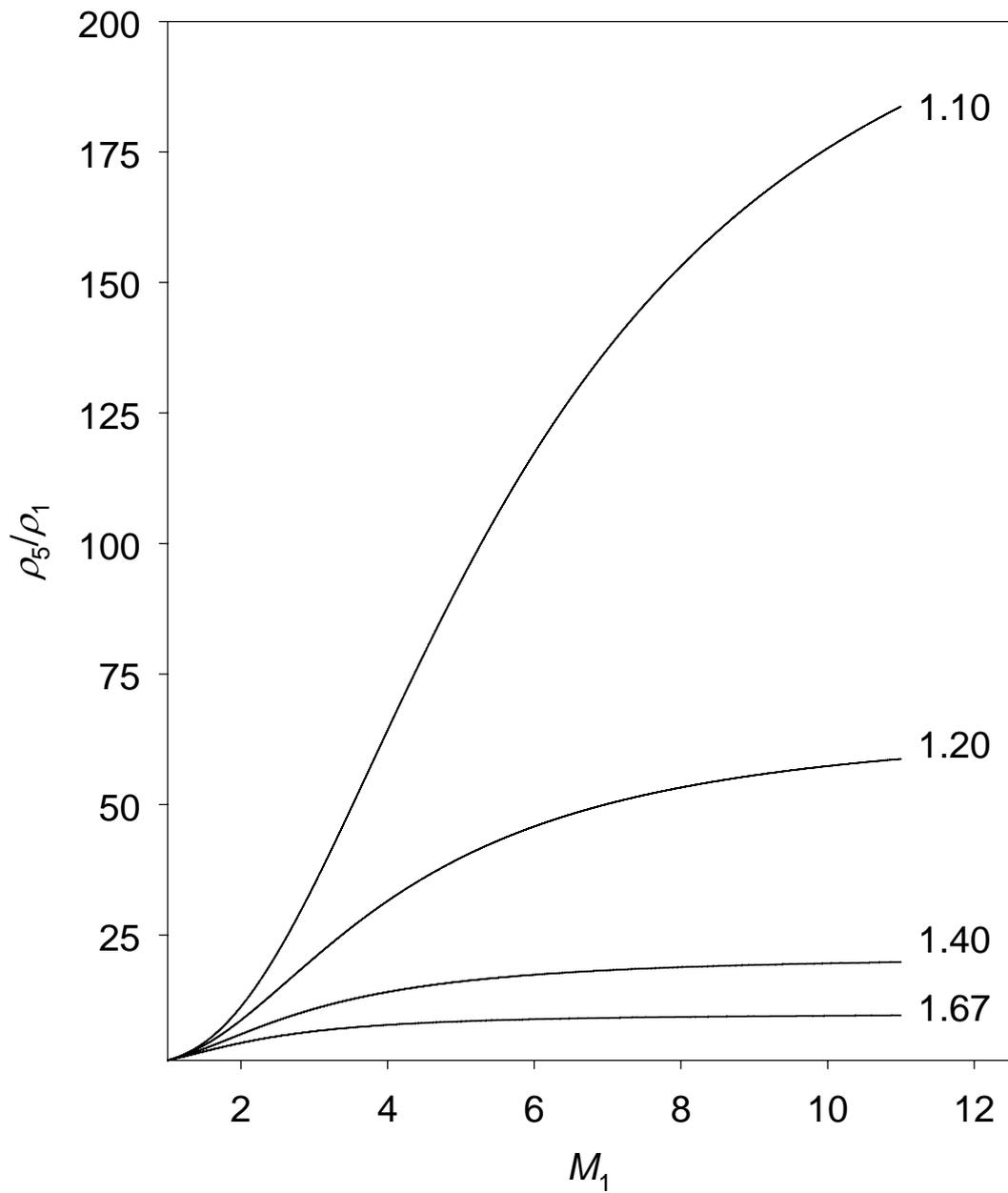
圖(2-7)：溫度比(T_2/T_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10， T_2/T_1 的比值隨著 γ 值增大而變大。



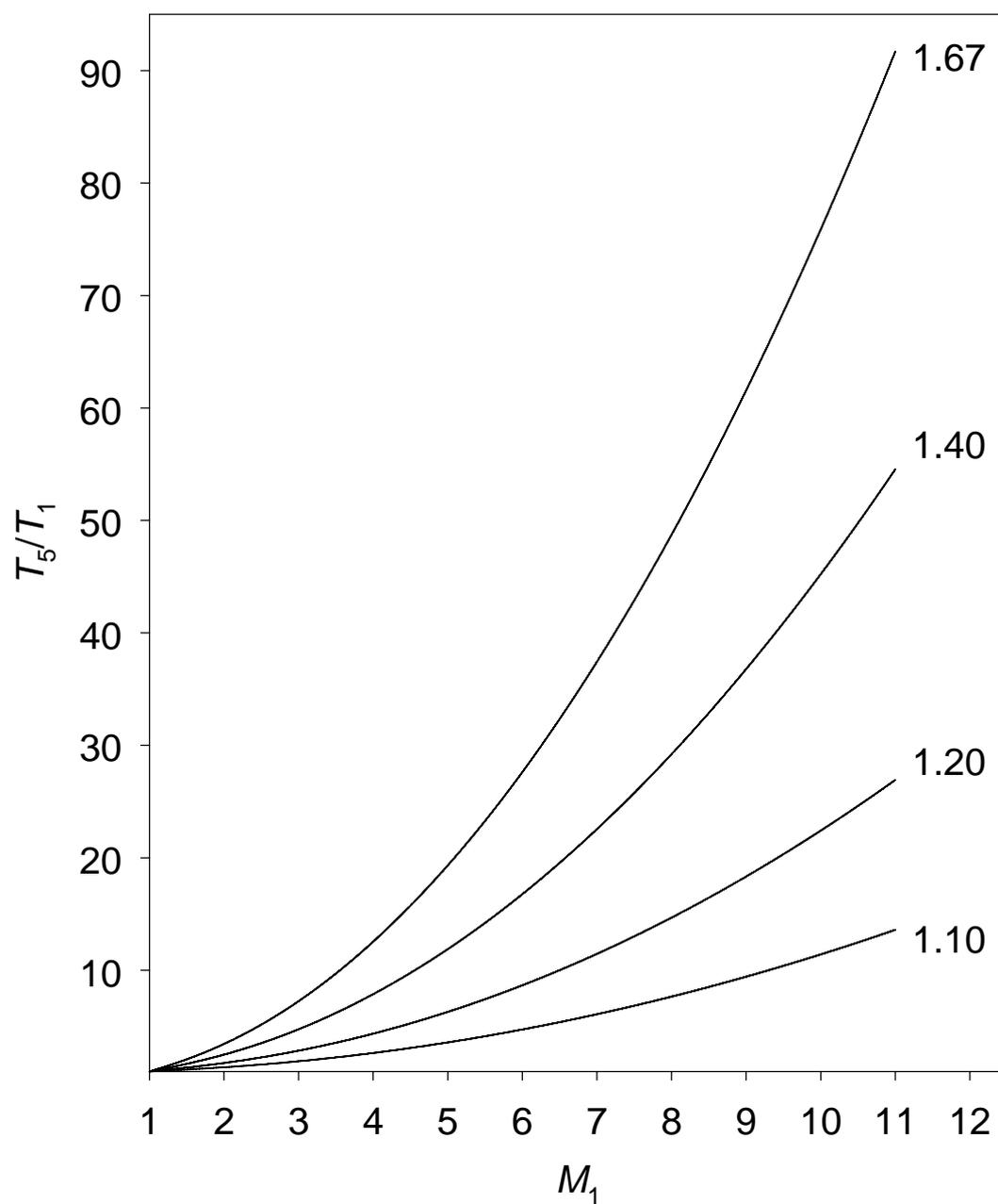
圖(2-8)：入射衝擊波與反射衝擊波時間 t 與位置 x 的關係圖。



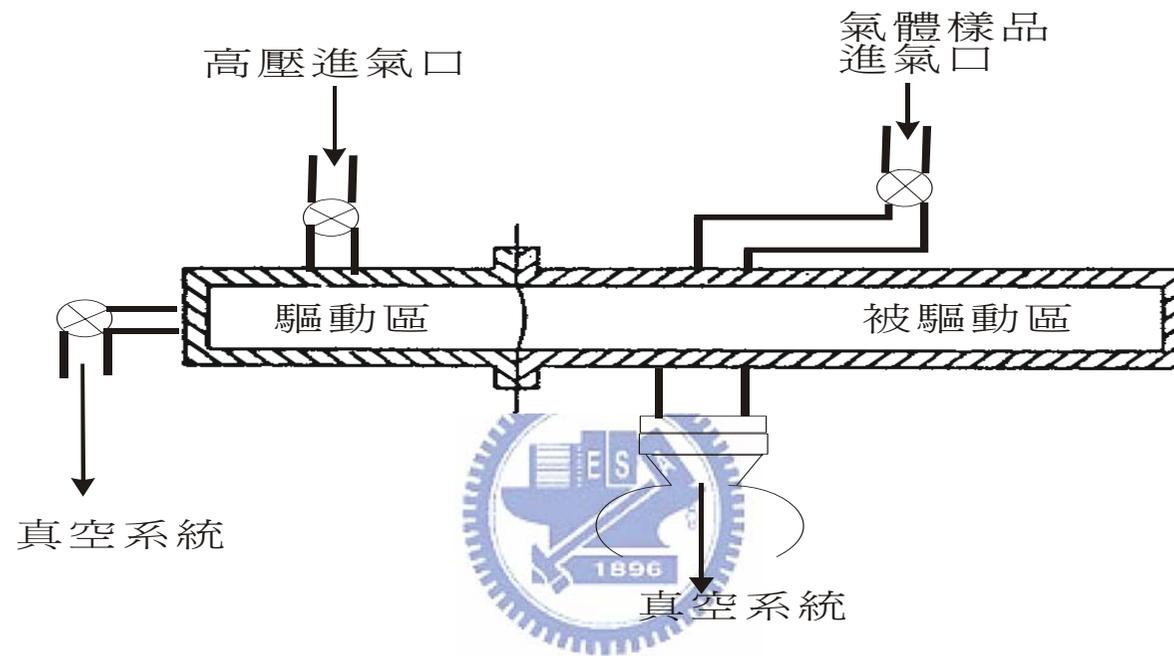
圖(2-9)：壓力比(P_5/P_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



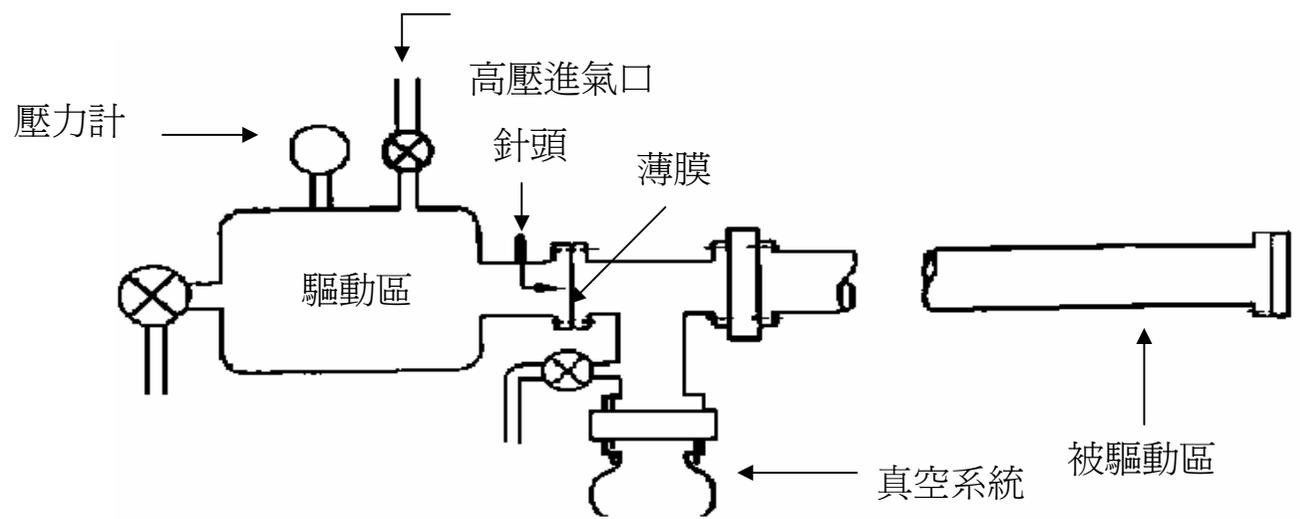
圖(2-10)：密度比(ρ_5/ρ_1)與入射衝擊波馬赫數 M_1 之關係圖。其中 γ 值分別為 1.67、1.40、1.20 及 1.10。



圖(2-11)：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。



圖(2-12)：薄膜型衝擊波管結構示意圖



圖(2-13)：針頭型衝擊波管結構示意圖(Ref. 14 之圖)

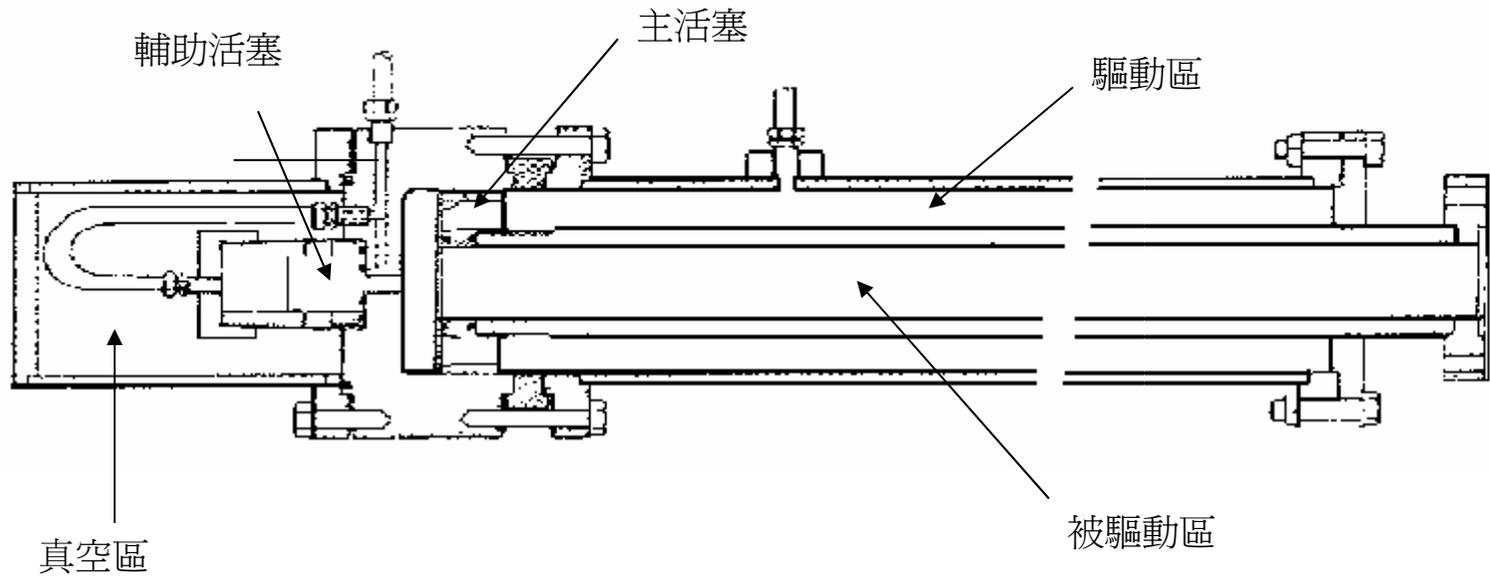


圖 (2-14)：活塞型衝擊波管結構示意圖(Ref. 14 之圖)

第三章 實驗裝置與實驗步驟

衝擊波管的原理大致在第二章皆有敘述。本次實驗所使用的是活塞型衝擊波管-原子共振吸收光譜系統 (diaphragmless shock tube-atomic resonance absorption spectroscopy, ST-ARAS)。^{1,2} 圖(3-1)為此系統的構造圖。實驗裝置主要分為兩部分：衝擊波管和偵測系統。活塞型衝擊波管提供了研究高溫動力學時所需的均勻高溫環境，而衝擊波管中尚包括衝擊波速度偵測裝置及真空抽氣系統。衝擊波速度偵測裝置包含壓力變化偵測器與計時器，真空抽氣系統則以真空幫浦使系統保持真空度。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、示波器及數據處理電腦。儀器與實驗的詳細運作方式將在接下來的幾個小節作詳細的介紹。

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份，分別敘述如下：

(a) 低壓反應區(或稱為被驅動區)

低壓反應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，得到一高溫的研究環境。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。而在不鏽鋼

管的末端則以 SiUV 石英窗口隔絕大氣保持真空，當所研究的反應需要光解前驅物時，可將光解所需之光源由此導入。

在實驗原理已經說明，在衝擊波中，要得到反射衝擊波通過後的實驗條件如：壓力、濃度、及溫度，必須要靠測量衝擊波的速度來換算取得，因此速度偵測的精確性對整個實驗結果的影響相當大。

本實驗的速度偵測系統是由裝設在距離衝擊波管末端 3、20、30、及 40 公分處的四個壓力變化感知器 S_1 - S_4 及三個時間計數器 (time counter, Tabor Electronic, model 6010) 所組成。壓力感測器主要是一種壓電晶體，因為其晶格結構具有不對稱性，當衝擊波產生使氣體壓力變化會使得此壓電晶體產生形變，外在的形變使內部的電子分佈成局部性一致的電場分部，即可送出一電壓訊號，壓力變化感知器的構造及相關電路如圖(3-2)所示。在實驗中，當衝擊波抵達反應區時，衝擊波會壓縮此區內的氣體，造成壓力的突然升高，而當氣體分子到達偵測器時，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測器 S_1 與 S_2 、 S_2 與 S_3 、及 S_3 與 S_4 的時間差[如圖(3-1)所示]，進而求出每一區間的衝擊波速度，將之平均即為所求的衝擊波速度。不過

當三個區域所得的時間差（每走 10 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採用。

低壓反應區不鏽鋼管長度的選擇也與研究的溫度範圍有關，由第二章的實驗原理可知，衝擊波管能提供的溫度範圍，是由衝擊波的速度所決定的，而且當衝擊波在管內前進時，衝擊波必須形成歸一化的衝擊波才能產生均勻的高溫環境，所以衝擊波管的長度不能太長也不能太短，否則將無法產生均勻的高溫環境，會造成實驗上極大的誤差。就我們的系統而言，衝擊波管的長度為 5.9 公尺，可達到的研究溫度大概是在 800 - 4500 K 之間。



(b) 高壓驅動區

此區主要由主活塞、副活塞[圖(3-1)中綠色的區域]和兩個高壓氣室[圖(3-1)中黃色與藍色的區域]所構成。主活塞的功能是分隔高壓驅動區和低壓反應區；副活塞中間有一小孔，當高壓氣體洩出，其協助主活塞能更快速的向後退，造成均勻的衝擊波。衝擊波管是藉由讓黃色氣室與藍色氣室間產生壓力差，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 的進氣閥將高壓的氬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) 及一乾式漩渦真空幫浦 (dry-scroll vacuum pump; Varian, Triscroll 300, 250 L/m) 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，壓力可達 2.5×10^{-7} torr。

3-2 偵測系統

3-2-1 微波共振燈

本實驗是以偵測氫原子的濃度隨時間之變化，來求得 CH_3OH 熱解產生氫原子或 $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ 的反應速率。在偵測系統中，我們是以微波共振燈來做為偵測的光源，其原理為將氫氣和氦氣導至玻璃管中，

其中氫氣為載流氣體，再以微波裂解 (microwave discharge) 氫氣而產生激發態的氫原子，並放出該原子的特性光。表(3-1)列出一系列常用的紫外原子光譜線。³

此次實驗將內含約 0.1%氫氣及 99.9%氫氣的混合氣體，在工作壓力 8 torr 左右的條件下，以 60 W 的功率微波裂解氫分子，產生的激發態氫原子可在 121.57 nm 放出特性螢光 ($^2P_{1/2} - ^2S_0$)。

3-2-2 真空紫外單光儀

共振螢光經過直徑半英吋，厚度 5mm 的氟化鋰 (LiF) 平面視窗後，進入衝擊波管中反應進行的區域，經由反應物吸收之後，再通過另一側相同的氟化鋰平面視窗離開衝擊波管，經一氟化鋰透鏡 ($f = 11.25 \text{ cm}$) 聚焦後導入單光儀 (Acton Research Corporation, model VM-502, 1200 G/mm) 分光，再由光電倍增管偵測。

由單光儀的線性色散的倒數(reciprocal linear dispersion) 方程式：

$$D^{-1} = d/nF \quad (3-1)$$

其中 d 為光柵之刻痕間距 (groove spacing)， n 為干涉級數 (order of the diffracton)， F 為反射鏡焦距。藉由此公式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設為 $350 \mu\text{m}$ ，由上式得到的結果可以推算得到單光儀之解析度為 $4 \times 0.35 = 1.4 \text{ nm}$ 。

3-2-3 光電倍增管 (photomultiplier tube, PMT)

共振螢光通過單光儀分光後，特定波長的光會被導引至光電倍增管而被偵測。圖(3-3)為光電倍增管簡單的構造示意圖。光電倍增管工作的原理如下：當光子打到由功函數（work function）很小的材質製成的光敏陰極（photocathode）時，光敏陰極會放出光電子，電子受到高電壓之電場加速後，連續撞擊增益電極群（dynodes），產生電子流逐級放大之效果，在短時間內（10-50 ns）可以放大為 10^5 - 10^8 倍。一般光電倍增管之頻譜響應（spectral response）取決於光敏陰極及封管視窗之材質。本實驗所使用的光電倍增管為 Hamamatsu R972 型（ MgF_2 視窗，直徑 19 mm），其陽極靈敏度為 980 A/W，有效波長範圍為 115 到 200 nm。此種光電倍增管是一種 solar-blind 的光電倍增管，無法偵測到可見光波長範圍的光子。因為本實驗使用的光源，皆在真空紫外光的範圍，故使用此種光電倍增管，可以避免不必要的光源如：日光燈、日光、原子光源燈之可見光...等的干擾。同時其亦可避開因高溫而產生的放光干擾，或因待測氣體與產物在照射真空紫外光之後，所產生的可見光螢光干擾。

3-2-4 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（low-noise current amplifier；Stanford Research Systems，SR570）及電壓放大器

(low-noise voltage amplifier ; Stanford Research Systems , SR560)。

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 $\mu\text{A}/\text{V}$ ；濾波器形式：low-pass 12 dB；頻寬：1 MHz；放大模式：低雜訊(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。目前電壓放大器 SR560 的設定為放大倍率：5；濾波器形式：low-pass 12 dB；頻寬：1 MHz；放大模式：低雜訊(low-noise)；耦合方式：DC。

3-2-5 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 time scale：20-100 $\mu\text{s}/\text{格}$ ；vertical scale：300-500 mV/格；trigger coupling：DC；trigger level：780 mV；coupling：DC；trigger source：Ext。上述條件中，scale 會隨著實驗條件而變動。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，可直接觸發示波器或是可另外觸發一脈波產生器，讓脈波產生器另外觸發雷射和示波器。

3-3 樣品的配製

3-3-1 無水甲醇的製備方式

本實驗所使用光譜級的甲醇，純度為 99.9 % (Riedel-de Haën 生產)。進行實驗時必須先進行除水的步驟，實驗裝置如圖(3-4)所示。一開始將乙醇置入瓶 A 裡，利用液態氮使甲醇凝固，甲醇凝固之後將上方的氣體利用真空系統抽走，藉此去除空氣等不純物，將不純物抽走之後再讓瓶中的甲醇回到室溫。重複此步驟二到三次。即完成初步的純化步驟的起始樣品。其後，將實驗裝置如圖(3-4)設置完成後，開啟 V_1 、 V_2 ，以裝有液氮的杜耳瓶將瓶 B 冷卻，使甲醇由瓶 A 流過內部填充五氧化二磷(P_2O_5)的 U 型管，由瓶 B 收集甲醇。收集完之後，將裝有液態氮的杜耳瓶改置於瓶 A，使甲醇氣體再經過五氧化二磷一次，重複此步驟二到三次之後，即可得到不含水的甲醇。因為甲醇經過五氧化二磷後會產生大量 CO_2 氣體，所以得再一次利用液態氮使得到的無水甲醇凝固。當甲醇凝固之後使其回溫，利用回溫過程使反應後所生成的 CO_2 漸漸逸出，再利用真空系統抽走，將 CO_2 抽走之後再讓瓶中的溫度回到室溫。重複此步驟二到三次，以去除反應後所產生的不純物。

3-3-2 樣品配置系統的使用

樣品配置系統如圖(3-5)所示，由六個不鏽鋼樣品瓶及三個電容式壓力計 (MKS 626A11TAD、626A13TEE、722A14TDA2FJ) 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 1% 的混合氣體，然後再利用此 1% 的樣品稀釋成所需濃度（約數十到數百 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 1% CH_3OH 為例，參考圖(3-5)，首先系統抽真空後關閉除了 V12 與 V14 號以外的閥，隨後打開 V3 與 V4 閥，將 30 torr 的 CH_3OH 灌入鋼瓶 1 中，關閉 V4 閥，先將其靜置 30 分鐘左右後，打開 V9 閥，利用真空幫浦將所有氣體抽掉，當真空度到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 閥，再次打開 V4 閥，灌入 30 torr 的 CH_3OH 於 1 號鋼瓶中，待壓力到達預定值後，關閉 V3 與 V4 閥，並打開 V9 閥，將鋼瓶外區域，如圖(3-5)中藍色區塊所示，把此區塊的氣體抽掉。當真空度再次到達 5.0×10^{-7} torr 時，關閉 V9 與 V14 閥，打開 V2 閥，將 3000 torr 或更高壓的高純度 Ar 灌入藍色區域的管中，然後關 V2 閥，開 V3 閥，此時藍色區域的高壓 Ar 氣體，會充入 1 號鋼瓶，待壓力接近平衡時，關 V3 閥，再次打開 V2 閥將高壓 Ar 氣體灌入藍色區域的管中達 3000 Torr，關 V2 閥，開 V3 閥，Ar 再次灌入鋼瓶中，如此反覆數次，直到鋼瓶的壓力到達 3000 torr 為止，然後將其靜置一晚，待其混合均勻，如此即可得 1% 的 CH_3OH 樣品。接下來我們

可以利用類似步驟將高濃度氣體樣品稀釋成所需的濃度。

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，即第二章中的式(2-17)-式(2-19)。只要能正確的估計入射衝擊波的馬赫數值，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 u_1 和尚未通過衝擊波時的氣體聲速 a_1 的比值。

在衝擊波管的實驗中，衝擊波的速度是由實驗直接量測，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 u_1 ；而聲速 a_1 值係由氣體動力學理論求得：

$$a_1 = (\gamma R_s T_1)^{1/2} \quad (3-2)$$

其中 $\gamma = C_p/C_v$ ；以 Ar 單原子分子為例， $\gamma = 5/3$ 。 R_s 為單位重量(kg)的氣體常數，Ar 的 $R_s = 8.314/0.039984 = 207.9 \text{ m}^2\text{s}^{-2}\text{K}^{-1}$ ，所以：

$$a_1(\text{Ar}) \approx 18.62 T_1^{1/2} \text{ m s}^{-1} \quad (3-3)$$

在衝擊波未通過時，系統溫度為 298 K，利用上式求得以 Ar 為介質之聲速應為 $18.62 \times 298^{1/2} = 321 \text{ m s}^{-1}$ 。將依式 $M_1 = u_1/a_1$ 即可求出入射衝擊波行進速率之馬赫數值，再將馬赫數值代入方程式(2-17)-(2-19)便可求出反射衝擊波後，氣體分子的壓力(P_5)、密度(ρ_5)、及溫度(T_5)。

對動力學研究來說，要研究的溫度，通常不是單一溫度而是一個溫度範圍，在衝擊波管系統中，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恒定，而達到控制溫度的效果。同時在固定的馬赫數之下，我們只要調整反應前的樣品濃度，經由方程式(2-18)推算就可以估計反射衝擊波壓縮過後的濃度。以實驗溫度為 1250 K，介質為 Ar 為例，當起始濃度為 100 ppm 時，經由反射衝擊波壓縮過後的濃度為 $1.01 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ 。若要讓進行實驗的濃度為 $3.04 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3} \text{ molecules}$ ，可推算得起始樣品濃度為 300 ppm。若在不同的起始濃度之下，要得到相同之 ρ_5 (反射衝擊波壓縮過後的濃度)，亦可由式(2-18)反推，得到其驅動區和被驅動區的分壓比，亦可得知進行反應時的溫度。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 訊號擷取

示波器所捕捉到的瞬間的信號波形，可以傳送到的電腦進一步處理而得到濃度衰減或是增加以求速率常數值。若以衝擊波管尾端壓力變化偵測器送出的電壓訊號，當作其訊號觸發來源，那示波器會在觸發的那一刻開始將所有的圖形記錄下來。以待測物 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 混合氣體為例，所得之瞬間波形如圖(3-6)所示。從圖中我們可發現在入射衝擊波與反射衝擊波過後，光電倍增管的訊號皆有階梯式地變小(圖中為向上)的現象，這是因為 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 混合氣體受到衝擊波的壓縮，氣體分子密度(ρ)增加，此原因而造成光電倍增管的訊號驟然變小；

而第三次訊號的減小，是因為光解雷射導入衝擊波管時，偵測區內的 CH_3OH 被光解產生氫原子，氫原子吸收共振燈的放光，造成信號的減小。

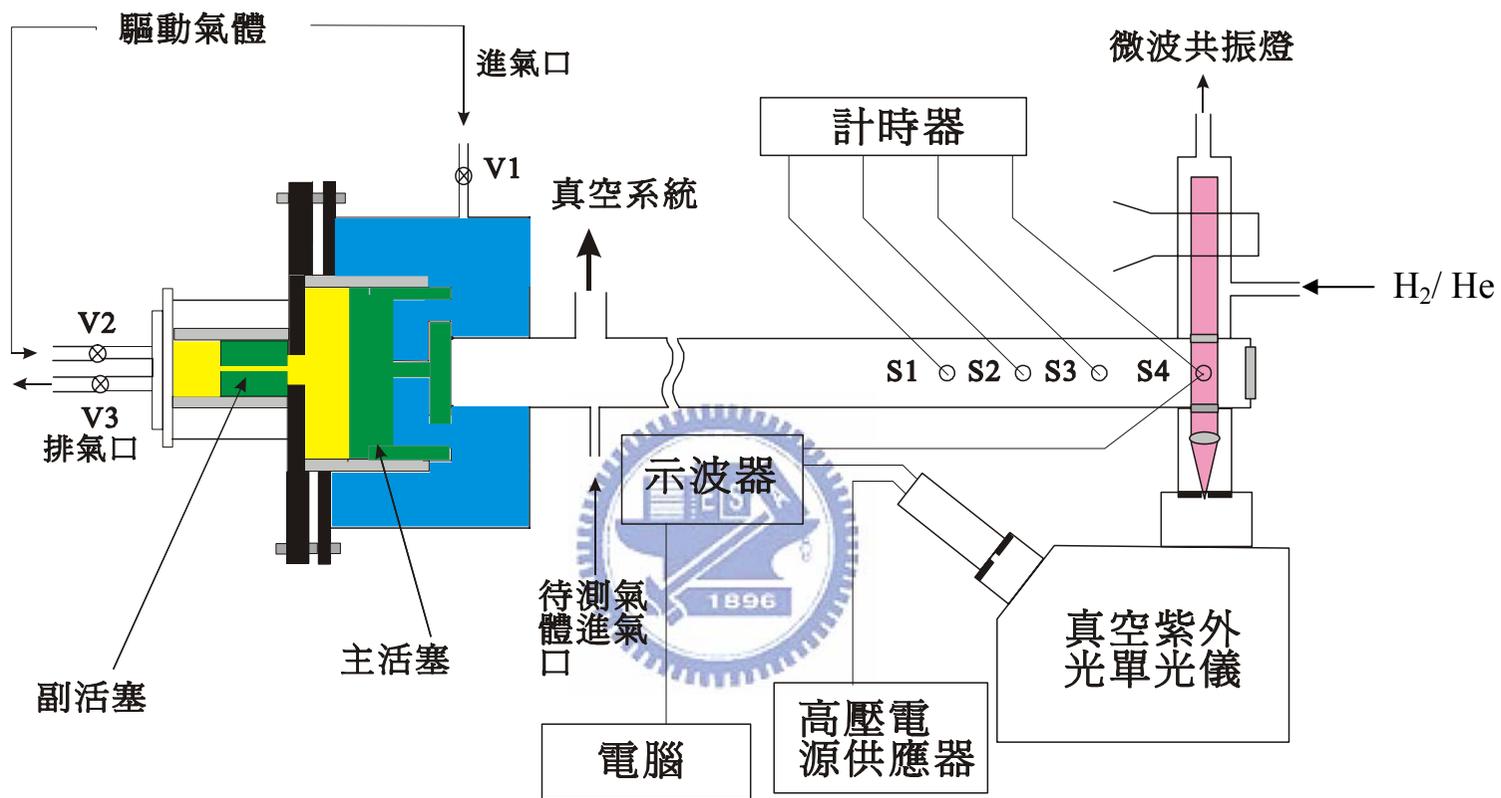
3-6 參考文獻：

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

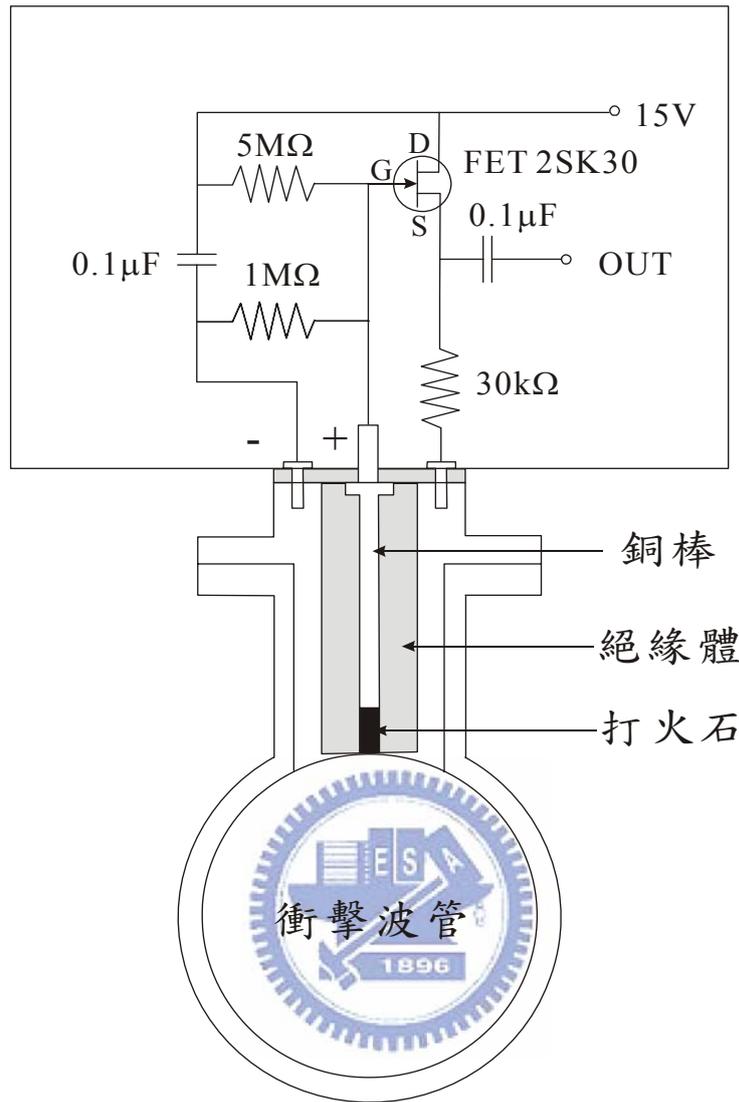
² Hsiao, C.-C.; Lee, Y.-P.; Wang, N.-S.; Wang, J. H.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 10231.

³ Davis, D.; Bruan, W. *Applied Optics* **1968**, *7*, 2071.

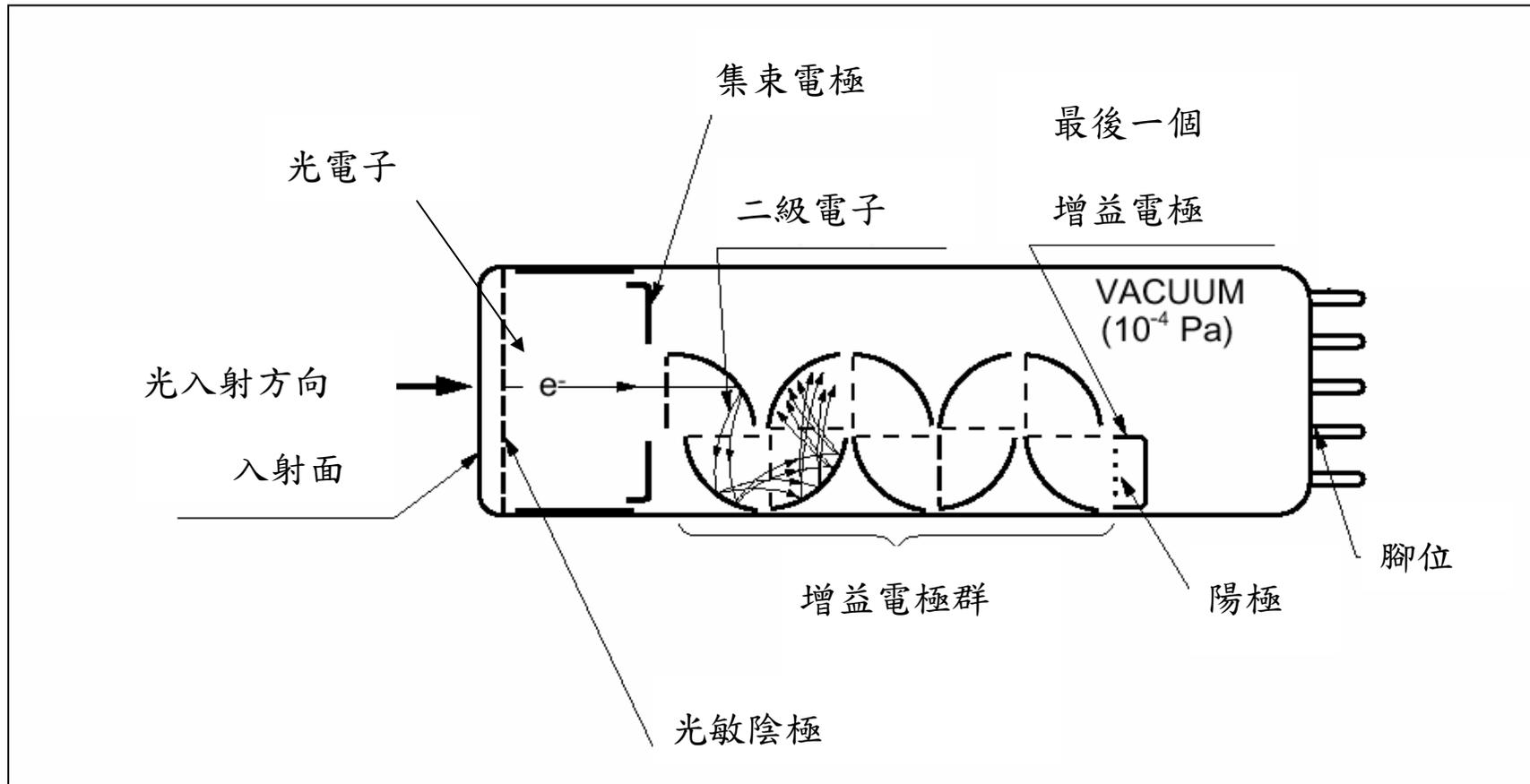




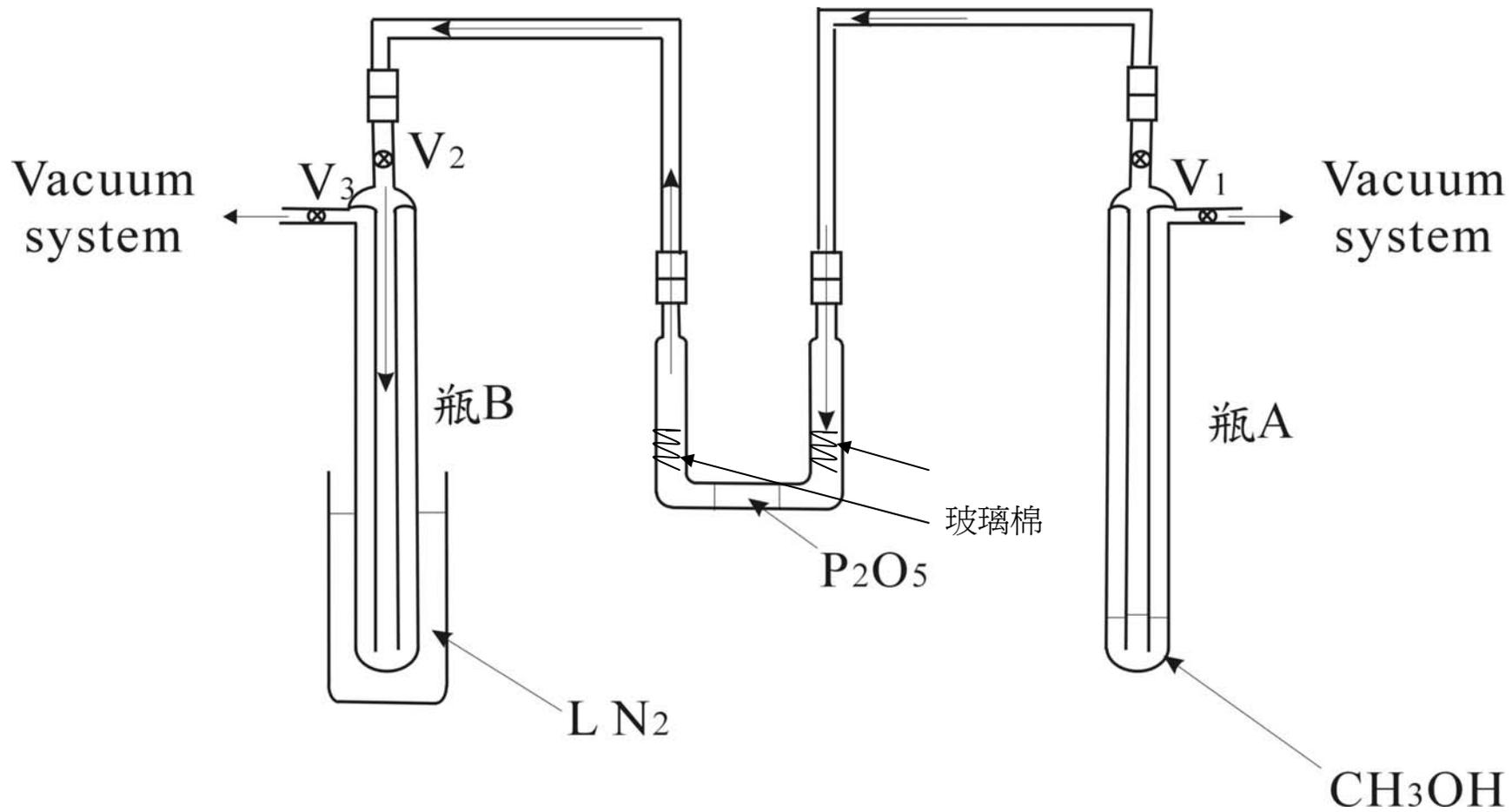
圖(3-1)：衝擊波管實驗系統。系統包含活塞型衝擊波管、速度偵測裝置、偵測系統、及數據處理系統。



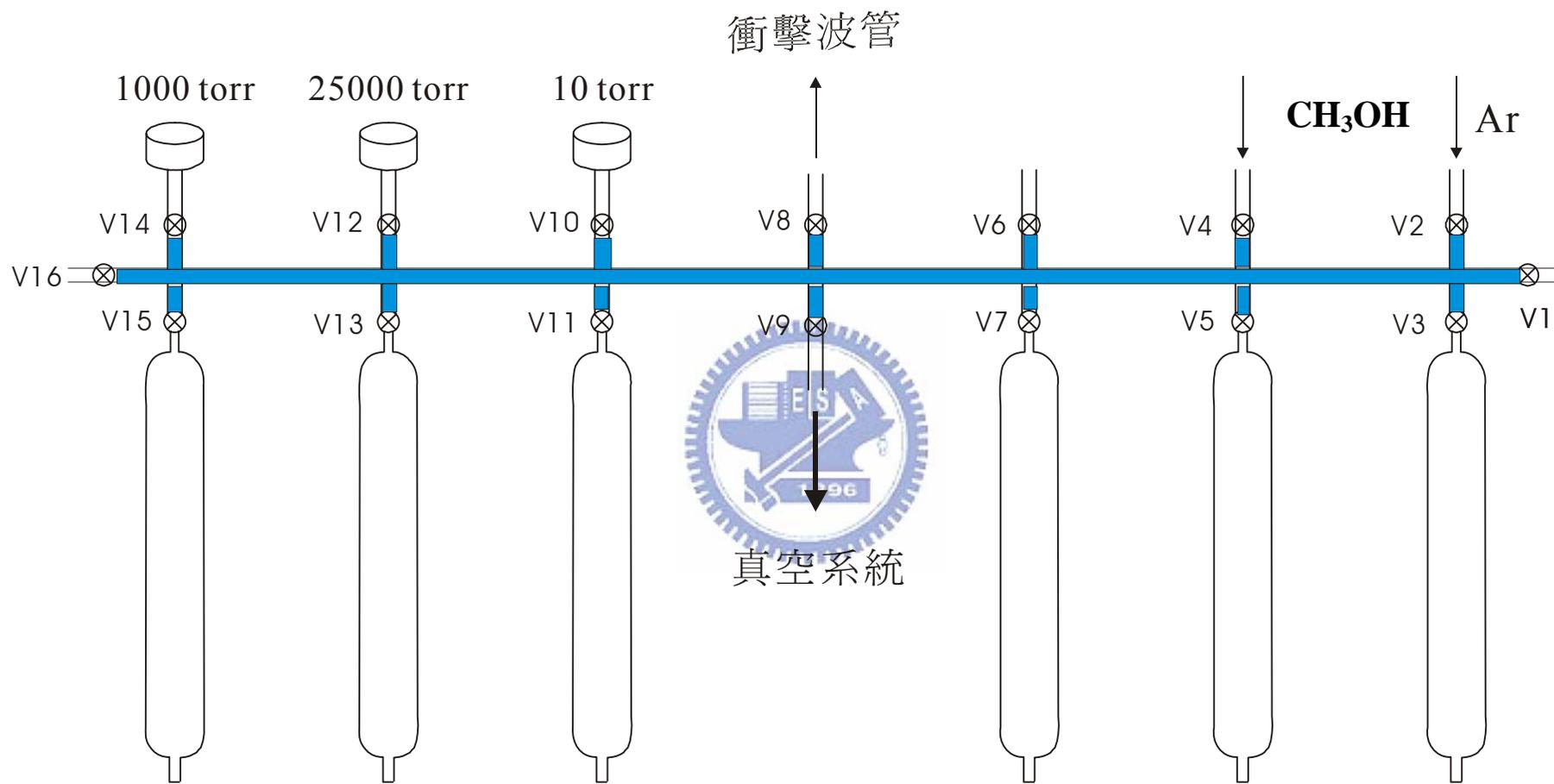
圖(3-2)：壓力變化偵測器的構造及相關電路。



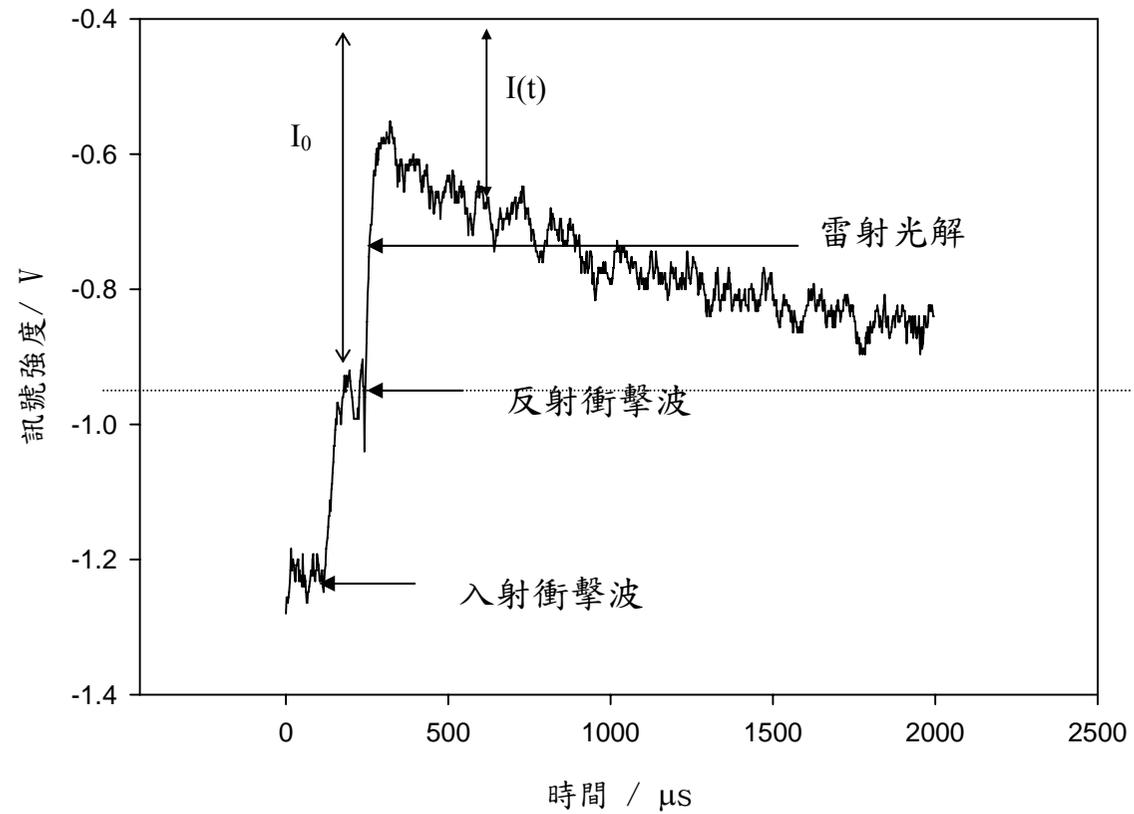
圖(3-3)：光電倍增管簡單的構造示意圖



圖(3-4) 製備無水甲醇之實驗裝置圖



圖(3-5): 氣體樣品配製系統，V1-V16 為閥門。



圖(3-6)：衝擊波經過壓力感知器後，示波器所得之光電倍增管放大後訊號隨時間的變化圖。CH₃OH/Ar：100.2 ppm， T=1160K。

表(3-1)：常用微波共振燈放射之紫外原子光譜線。^a

atomic specie	gas mixture	emission line(Å)	transition	relative intensity	
H	2% H ₂ in He	1215.7	$^3P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	2p-1s	
Xe	3% Xe in He	1469.6	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$	5p ⁴ 6s-5p ⁵	
Kr	3% Kr in He	1235.8	$^2P_{3/2} \rightarrow ^1S_0$	4p ⁴ 5s-4p ⁵	1.00
		1164.9	$P_{1/2} \rightarrow S_0$		0.20
O	1% O ₂ in He	1302.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_2$	2p ³ 3s-2p ⁴	0.61
		1304.9	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_1$		0.97
		1306.0	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_0$		1.00
N	1% N ₂ in He	1745.2	$^2P \rightarrow ^2P^0$	2p ² 3s-2p ³	0.78
		1742.7			1.00
		1494.7	$^2P \rightarrow ^2D^0$		0.15
		1492.6			0.30
		1411.9	$^2P \rightarrow ^2P^0$		0.06
Cl	0.1% Cl ₂ in He	1396.5	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$	3p ⁴ 4s-3p ⁵	0.35
		1389.9	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$		1.00
		1379.6	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$		0.13
		1363.5	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$		0.17
		1351.7	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$		0.05
		1347.3	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$		0.03
		Br	0.1% Br ₂ in He	1633.6	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$
1582.4	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$				0.50
1576.5	$^4P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$				0.92
1540.8	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$				0.25
1575.0	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$				0.46
1531.9	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$				0.17
1488.6	$^2P_{3/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$				0.15
1449.9	$^2P_{1/2} \rightarrow ^2P_{3/2}^0$				0.03
1384.6	$^4P_{1/2} \rightarrow ^2P_{1/2}^0$				0.01
C	1% CH ₄ in He	1930.9	$^1P^0 \rightarrow ^1D$	2s ² 2p3s-2s ² 2p ²	1.00
		1658.1	$^3P^0 \rightarrow ^3P$		
		1657.0			0.52
		1656.3			
		1560.3			
		1560.7	$^3D_0 \rightarrow ^3P$		0.58

		1561.4			
S	0.1% SO ₂ in He	1914.9	$^5S_2^0 \rightarrow ^3P_1$	$3p^34s-3p^4$	0.16
		1900.3	$^5S_2^0 \rightarrow ^3P_2$		0.52
		1826.2	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_0$		1.00
		1820.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_1$		0.64
		1807.3	$^3S_1^0 \rightarrow ^3P_2$		0.18
		1667.0	$^1D_2^0 \rightarrow ^1D_2$		0.13

a : Davis, D.; Bruan, W. *Applied Optics* **1968**, 7, 2071.³



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 $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} \rightarrow \text{Products}$ 反應，並利用模型適解法(model fitting method)求得反應在 1022-1272 K 的速率常數。

4-1 [H]的校正

在 $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ 反應的實驗中，我們是依據氫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，所以相對來說在實驗條件下的氫原子濃度必須較大。然而 Beer-Lambert law (吸收度與濃度成線性關係) 是適用於低濃度的條件，因為高濃度時吸收度與濃度已偏離線性關係。因此進行實驗之前必須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 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 的解離反應來做氫原子濃度校正的工作， $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 熱解的一系列反應如下：



$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 在溫度高於 1150 K 時會很快的熱解成 C_2H_5 及 I ，如式(4-1)。¹ 並且 C_2H_5 會立刻解離成 H 和 C_2H_4 ，如式(4-2)。在此情況下，生成之氫原子濃度幾乎與所用之 $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ 起始濃度相等。因而氫原子在高溫時的

濃度(ρ_5)，可以由室溫下的 C_2H_5I 濃度(ρ_1)經由式(2-16)精確地推算出來。圖(4-1)為一標準的光電倍增管訊號強度在 C_2H_5I 分子熱解前後變化圖，詳細的實驗條件如圖所示；圖中 I_0 代表的是入射衝擊波到達偵測區前，氫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_0 強度明顯地變小了，此乃因為衝擊波通過後， C_2H_5I 分子因高溫而裂解產生氫原子，產生的氫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_0 與 $I(t)$ 值，我們即可知道氫原子在此濃度下的吸收度 $A(t)$ 大小。

$$A(t) = \ln[I_0/I(t)] \quad (4-3)$$

因此我們可以不同的 C_2H_5I 濃度(9.97 及19.92 ppm)的混合氣體，在1127-2529 K的溫度範圍內改變 C_2H_5I 末濃度，藉此得到吸收度與 C_2H_5I 濃度的關係。圖(4-2)為吸收度 $A(t)$ 相對於氫原子濃度(等於 C_2H_5I 的濃度)作圖。然而要由不同的起始濃度得到相同或者近似的 ρ_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。由圖(4-2)，可以看出各個不同的實驗條件的數據點，其分布大致上可由一條平滑的校正曲線來描述。從這個現象我們可以得知，在 C_2H_5I 的熱解反應中，氫原子的吸收度和溫度並無關係，僅與氫原子的濃度相關。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：

$$[\text{H}]/10^{13} \text{ molecule cm}^{-3} = 0.675A - 1.394A^2 + 3.014A^3 \quad (4-4)$$

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(4-4)中，即可推算出氫原子的濃度。

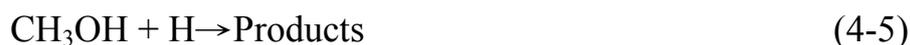
4-2 H + CH₃OH → Products 實驗結果之討論

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

圖(4-3)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：CH₃OH/Ar(301.6 ppm)；驅動區與反應區壓力：2396 及 101.6 torr；溫度：1109K。圖(4-3)中一開始訊號階梯式的減少是因為入射衝擊波使得甲醇濃度增加，之後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 CH₃OH 被光解產生氫原子，氫原子吸收共振燈的放光，造成信號的減小。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(4-3)與式(4-4)將之轉換成氫原子濃度隨時間的變化圖，而式(4-3)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(4-3)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(4-3)之結果經此轉換步驟後，氫原子濃度隨時間的變化如圖(4-4)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氫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



$$-\frac{d[\text{H}]}{dt} = k[\text{CH}_3\text{OH}][\text{H}] = k^1[\text{H}]$$

$$\text{其中 } k^1 = k' \times [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (4-6)$$

解之，可得

$$[\text{H}] = [\text{H}]_0 \exp(-k^1 t) \quad (4-7)$$

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 $\ln\left(\frac{[\text{H}]}{[\text{H}]_0}\right)$ 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。再由式(4-8)，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'

$$k' = k^1 / [\text{CH}_3\text{OH}] \quad (4-8)$$

本實驗利用 CH_3OH 本身作為氫原子的光解前驅物，利用 193 nm 的雷射光光解 CH_3OH 而得到氫原子。實驗時將待測的 $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 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 μs 後，再導入 193 nm ArF 準分子雷射， CH_3OH 分子會被光解成 H 及 CH_2OH ，此時產生的氫原子即刻和甲醇

分子反應。藉由量測光電倍增管之信號隨時間的變化情形，可推算出氫原子消耗的速率，進而得知 $H + CH_3OH$ 反應的速率常數。

4-2-2 次級反應的干擾

因為次級反應的干擾，會使得求得的速率常數造成誤差，為了得到準確的數值，在實驗數據的處理方面，我們將不同實驗條件下的氫原子濃度隨時間之變化圖，以表(4-1)所示的反應模型，利用 FACSIMILE 程式適解出準確的反應速率常數。

反應機制模型除主反應 $H + CH_3OH \rightarrow Products$ 外尚考慮了甲醇熱解產生出的自由基，如： CH_3 、 OH 、 H 、 CH_2OH 等分別和甲醇的反應及其他後續反應，當我們撰寫整個反應機制模型時，必須考慮所有反應物、中間物和產物與 H 、 OH 、 CH_3 、 CH_2OH 的反應，如表(4-1)所示。

由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(4-5)所示，圖中的 x 軸的數值代表敏感度常數，其定義為 $\frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln k}$ 。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 ，會對氫原子的濃度造成多大的影響；圖中的 y 軸標示出表(4-1)反應機制模型中的每個反應編號。由圖 4-8 可以看出反應 29、36、38 對氫原子消耗的影響較

為顯著。反應 1、2 對氫原子生成的有較大的影響。由敏感度常數可知反應 36 ($\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$) 最重要的二次反應，而且 k_{36} 的數值的正確性對 $k_{\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}}$ 的數值的計算影響最大。溫度 1109 K 時，沒有忽略反應 36， $k_{\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}} = 2.60 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，忽略了反應 36， $k_{\text{H}+\text{CH}_3\text{OH}} = 5.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。原因可能是因為 CH_2OH 熱解的很快產生大量的氫原子，氫濃度的增加使得 $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH}$ 的反應亦加快。

目前我們完成了 11 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：1022-1272 K

反應區初始壓力(P_1)：55.0-124.9 Torr

驅動區壓力(P_4)：2287-2424 Torr

加熱後氣體分子濃度(ρ_5)：

$$[\text{H}]_0 = (1.25 - 58.5) \times 10^{12} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$[\text{CH}_3\text{OH}]_0 = (1.03 - 45.8) \times 10^{14} \text{ molecule cm}^{-3}$$

$$[\text{Ar}]_0 = (1.00 - 1.62) \times 10^{18} \text{ molecule cm}^{-3}$$

所得的實驗結果列圖(4-8)，其為反應 $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ 所得的 k 值對 $1000/T$ 作圖；所得的實驗結果都相當一致。

如果我們將圖(4-4)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 1022-1219 K 的溫度範圍內，可表示成如下式：

$$k(T) = (1.57 \pm 0.17) \times 10^{-9} \times \exp[-(7050 \pm 2178)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

上式所列之誤差為最佳適解的標準差。

4-2-3 H + CH₃OH 實驗結果之討論

圖(4-4)為本次實驗結果與前人結果之比較圖。可知在實驗溫度為 1022 K 時，本實驗組做出的速率常數為 $1.21 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 較 Lendvay 研究組計算出的速率常數 $1.41 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 低了 1.2 倍，²較 Jodkowski 研究組計算出的 $6.71 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 高了 1.8 倍。³在溫度為 1272 K 時，本實驗組做出的 $k = 7.16 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，而 Lendvay 和 Jodkowski 研究組的速率常數分別為： 3.47×10^{-11} 和 $1.70 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，可得知 Lendvay 研究組計算出的反應常數和我們的實驗結果較為一致。

由 Lendvay 研究組的計算得知 H + CH₃OH 反應抓取 C 上的 H 為主要的反應途徑。Michael 等人⁴在 1988 年的 *J. Phys. Chem.* 上發表了 H + H₂O 在 1246-2297 K 的反應速率常數，在溫度相同的部分，相較之下，Michael 等人所研究之速率常數較慢，在 1246 K $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}} = 4.2 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，吾人之速率常數值為 $5.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，在 1272 K， $k_{\text{H}+\text{H}_2\text{O}} = 5.0 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ，吾人之速率常數值為 $6.1 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 。此種現象和推測相同，由

於 OH 基為一拉電子基，在 $H + CH_3OH$ 的反應中，和 C 上的氫距離較 H_2O 遠。所以 H 原子在抓取 C 上的 H 時較為容易，所以 $H + CH_3OH$ 反應較 $H + H_2O$ 快。

4-3 結論

我們利用活塞式衝擊波管進 $H + CH_3OH \rightarrow Products$ 在高溫的反應的研究，並以原子共振吸收光譜法偵測氫原子濃度變化，分別量測了在溫度範圍 1022 – 1272 K 的速率常數，其結果分別為：

$$k(T) = (1.57 \pm 0.17) \times 10^{-9} \times \exp[-(7050 \pm 2178)/T] \text{ cm}^3 \text{ molecule}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

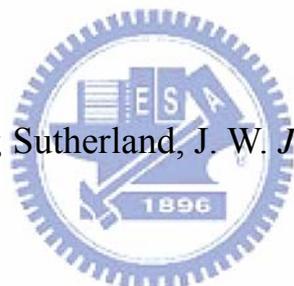
4-4 參考文獻

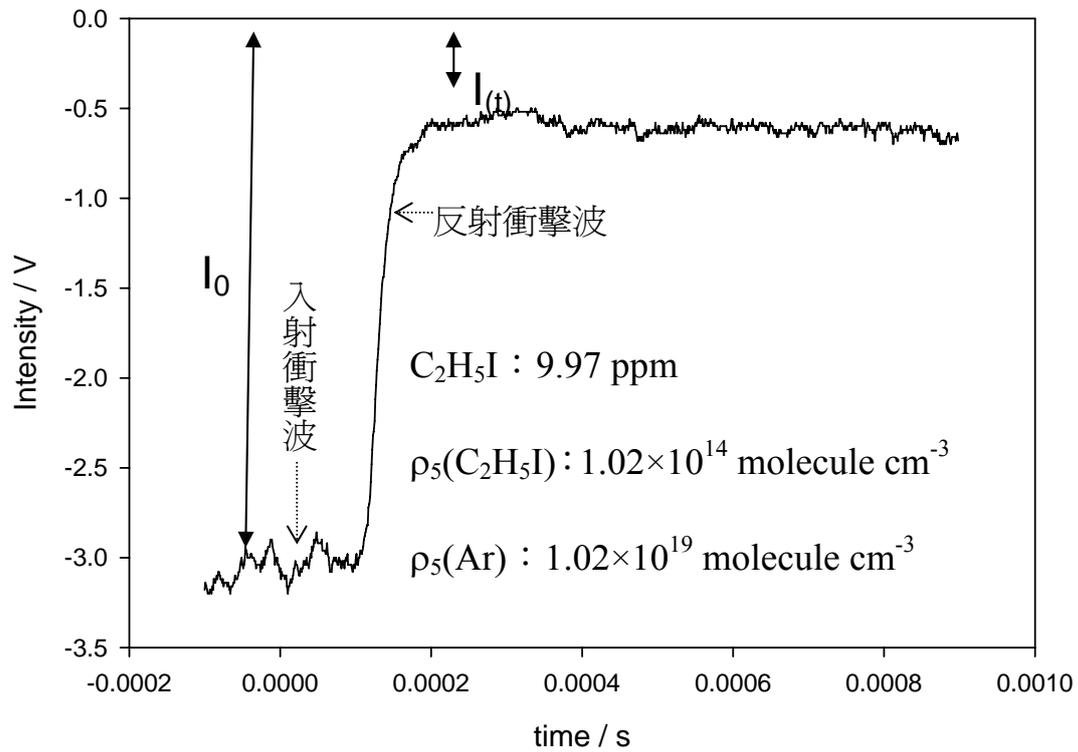
¹Michael, J. V., Su, M.-C.; Sutherland, J. W. *J. Chem. Phys. A* **2004**, *108*, 432

² Lendvay, G.; Berces, T.; Marta, F. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 1588

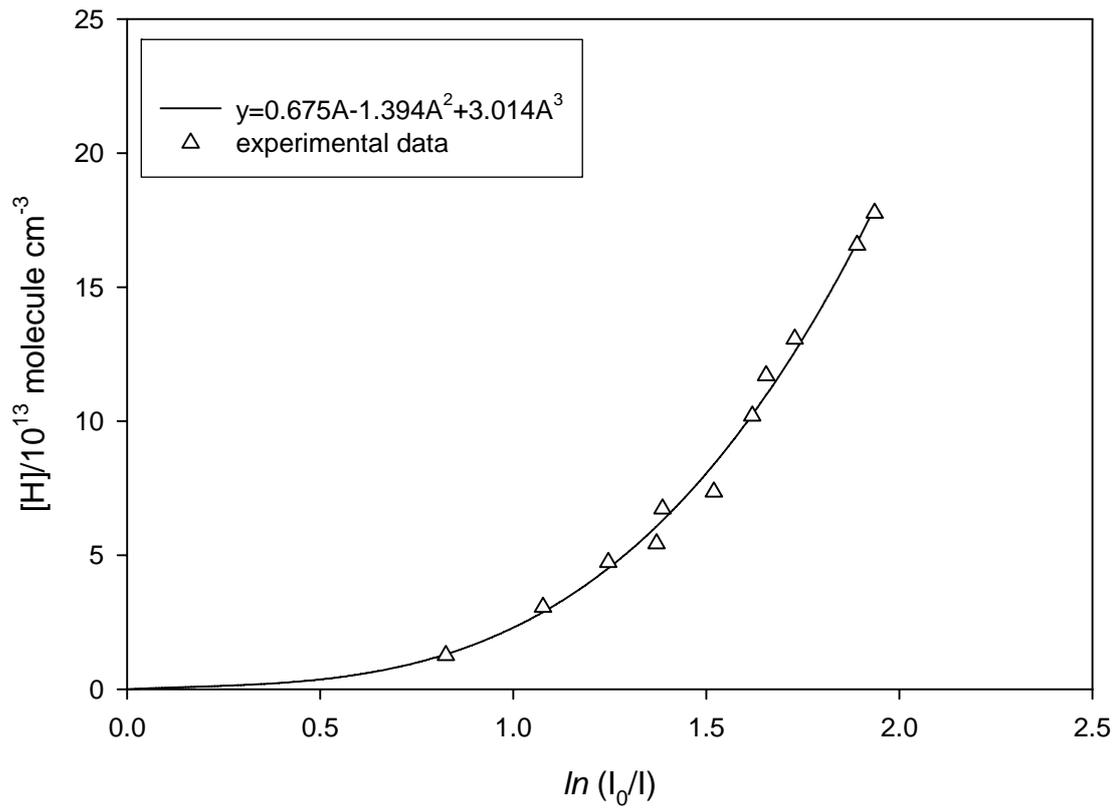
³ Jodkowski, J. T.; Rayez, M.-T.; Rayez, J. C. *J. Phys. Chem A* **1999**, *103*, 3750

⁴ Michael, J. V.; Sutherland, J. W. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3853.



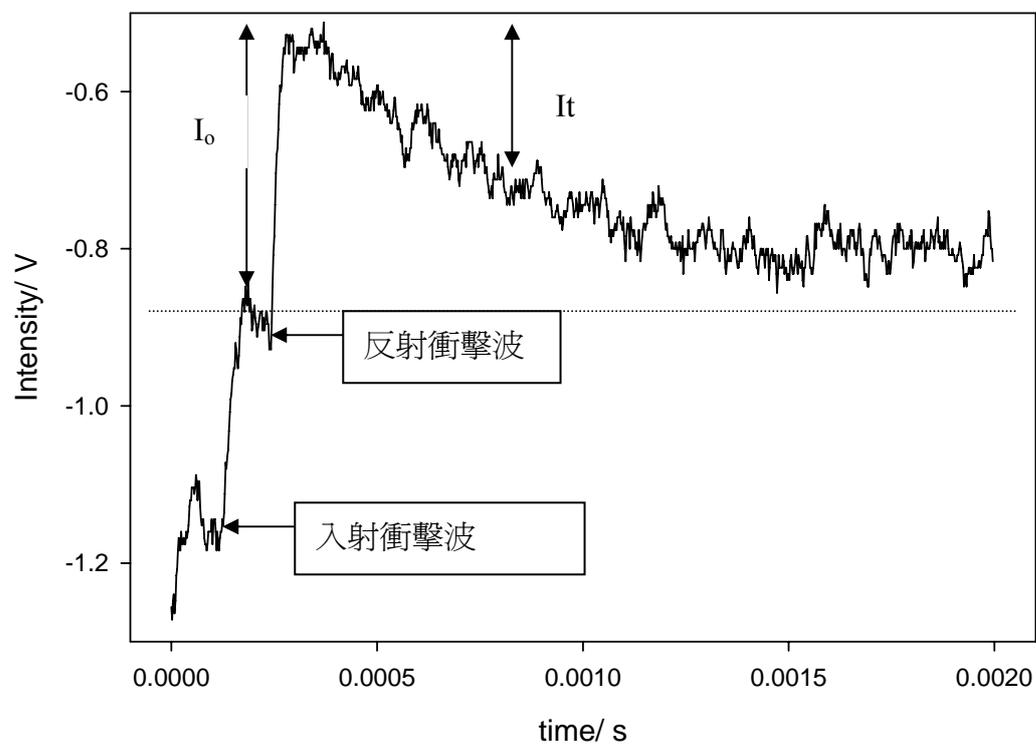


圖(4-1)：C₂H₅I 熱解實驗中，光電倍增管偵測之信號強度(經放大器放大)隨時間之變化圖。初始狀態：298 K；9.97 ppm C₂H₅I/Ar 混合氣體；最終溫度：1360 K。其中時間的零點為入射衝擊波到達最後一個壓力變化偵測器的時間點。

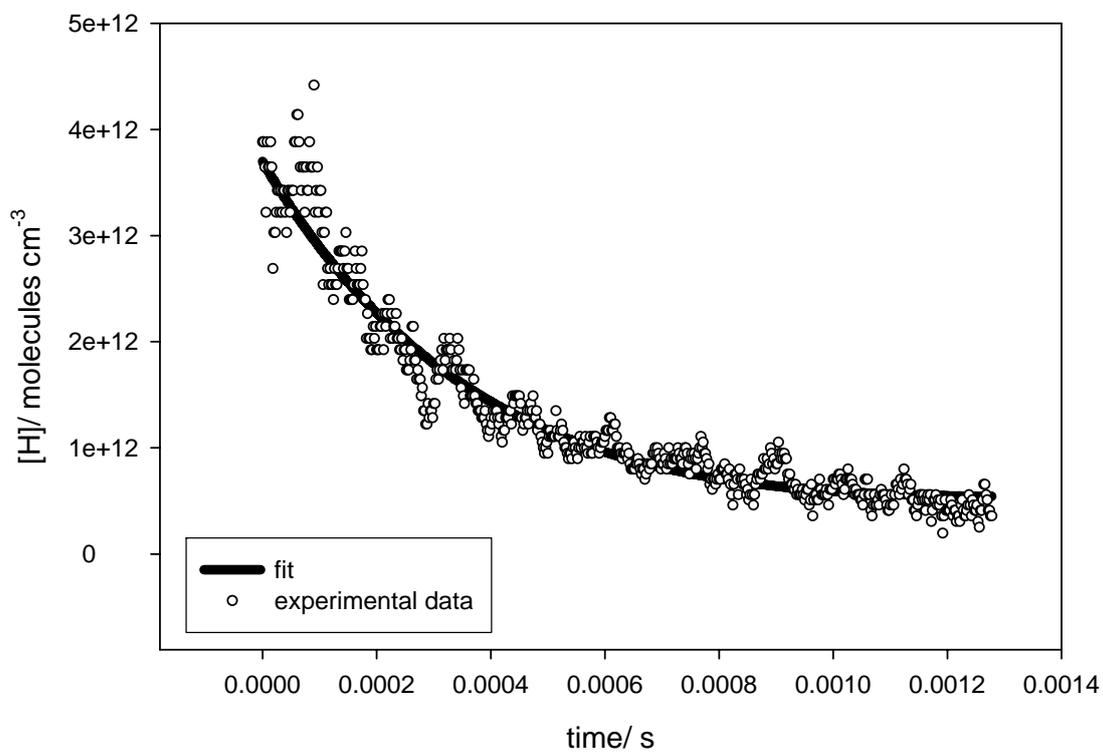


圖(4-2)：不同實驗條件下，吸收度 $A(t) = \ln[I_0/I(t)]$ 與氫原子濃度（亦即 C_2H_5I 濃度關係圖。

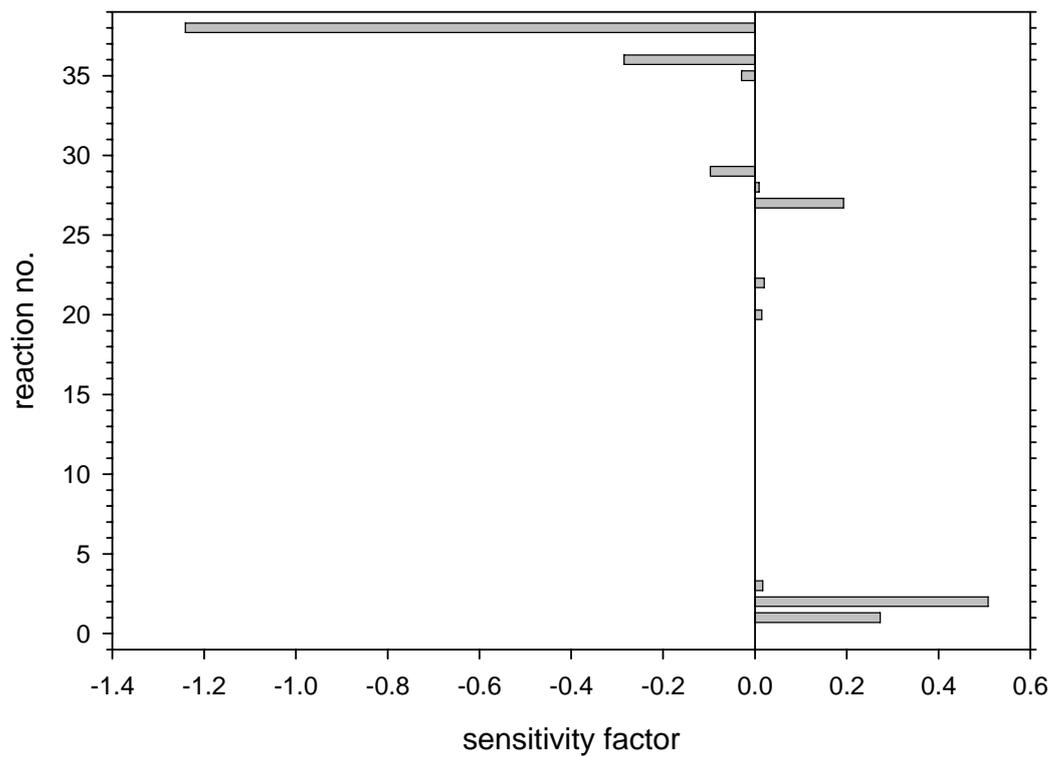




圖(4-3)： $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ 實驗中，光電倍增管偵測之信號強度(經放大器放大)隨時間之變化圖。初始狀態：298 K；301.6 ppm $\text{CH}_3\text{OH}/\text{Ar}$ 混合氣體；最終溫度：1109 K。其中時間的零點為入射衝擊波到達最後一個壓力變化偵測器的時間點。



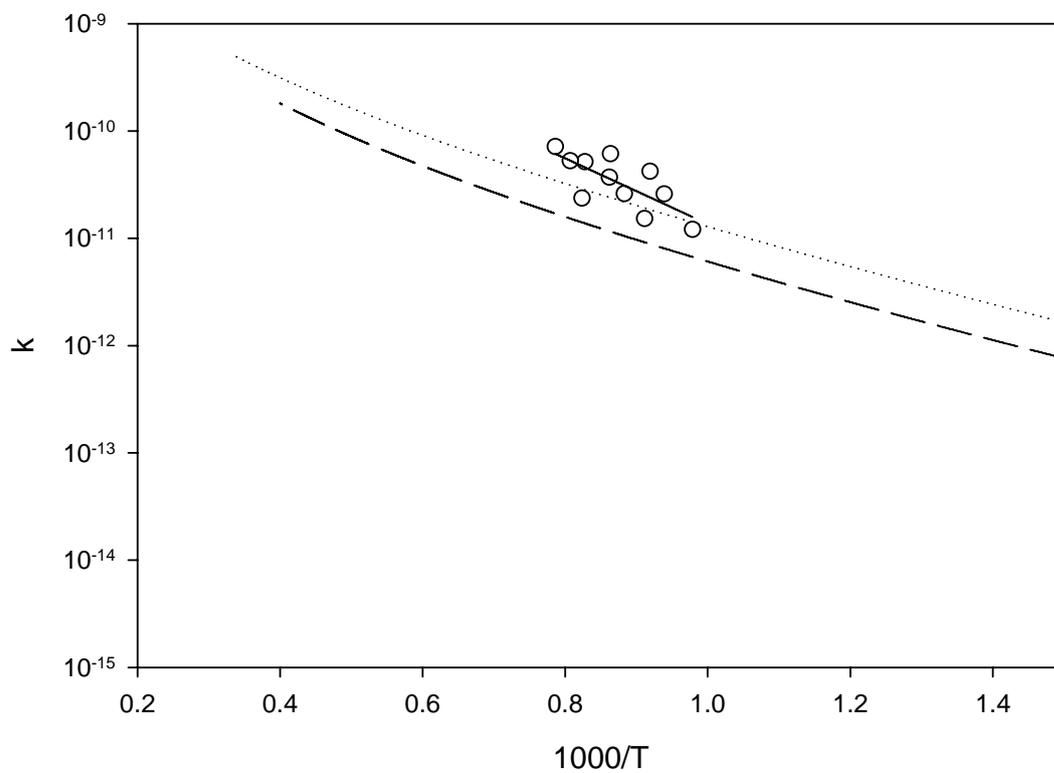
圖(4-4): 衝擊波過後, 氫原子濃度隨時間的變化圖。CH₃OH/ Ar: 301.6 ppm, T₅=1109K, ρ₅(CH₃OH)=4.58×10¹⁵ molecules cm⁻³, ρ₅(Ar)=1.52×10¹⁹ molecules cm⁻³。實線為 FACSIMILE 程式依反應機制模型所得之適解曲線。



圖(4-5)：FACSIMILE 程式依反應機制模型求得各個反應的敏感度分析常數，縱軸為表(4-2)的反應編號，橫軸為各個反應的敏感度常數

$$\left(\frac{\partial \ln[H]}{\partial \ln k} \right)。$$

H+MeOH

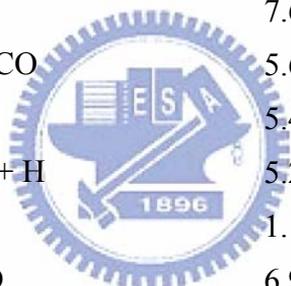


圖(4-6)： $\text{H} + \text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{Products}$ 文獻和實驗值的比較。

短虛線: Lendvay 等人;² 長虛線: Jodkowski 等人;³ ○: 本研究實驗值;

實線: 本研究實驗值適解值。

1	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_3 + \text{OH} + \text{M}$	$9.33 \times 10^{-9} \times \exp(-30857/T)$
2	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{M} = {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{M}$	$3.27 \times 10^{-10} \times \exp(-25946/T)$
3	$\text{OH} + \text{CH}_3\text{OH} = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$2.9610^{-16} \times T^{1.4434} \times \exp(-57/T)$
4	$\text{CH}_3 + \text{OH} = {}^1\text{CH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$1.15 \times 10^{-9} * T^{-0.4884}$
5	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{H}$	2.52×10^{-11}
6	$\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$	$1.62 \times 10^{-10} \times \exp(-7474/T)$
7	$\text{OH} + \text{O} = \text{O}_2 + \text{H}$	$5.42 \times 10^{-13} \times T^{0.375} \times \exp(950/T)$
8	$\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$	$8.4410^{-20} \times T^{2.67} \times \exp(-3167/T)$
9	$\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{O}$	$3.78 \times 10^{-20} \times T^{2.67} \times \exp(-2393/T)$
10	$\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{H}$	$3.56 \times 10^{-16} \times T^{1.52} \times \exp(-1736/T)$
11	$\text{H}_2\text{O} + \text{H} = \text{OH} + \text{H}_2$	$1.56 \times 10^{-15} \times T^{1.52} \times \exp(-9083/T)$
12	$\text{OH} + \text{OH} = \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$7.19 \times 10^{-21} \times T^{2.7} \times \exp(-7323/T)$
13	$\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{OH} + \text{OH}$	$7.48 \times 10^{-20} \times T^{2.7} \times \exp(-7323/T)$
14	$\text{HCO} + \text{M} = \text{H} + \text{CO} + \text{M}$	$6 \times 10^{-11} \times \exp(-7722/T)$
15	$\text{HO}_2 + \text{M} = \text{H} + \text{O}_2 + \text{M}$	$7.614 \times 10^{-10} \times \exp(-22520/T)$
16	$\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{HCO}$	$5.69 \times 10^{-15} \times T^{1.18} \times \exp(225/T)$
17	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_6$	$5.41 \times 10^{-8} \times T^{-1.1} \times \exp(-160/T)$
18	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H} + \text{H}$	$5.26 \times 10^{-11} \times \exp(-7392/T)$
19	$\text{CH}_3 + \text{O} = \text{H}_2\text{CO} + \text{H}$	1.148×10^{-10}
20	$\text{H}_2\text{CO} + \text{O} = \text{OH} + \text{HCO}$	$6.92 \times 10^{-13} \times T^{0.57} \times \exp(-1390/T)$
21	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_4 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$	$3.35 \times 10^{-11} \times \exp(-2990/T)$
22	${}^1\text{CH}_2 + \text{M} = {}^3\text{CH}_2 + \text{M}$	$4 \times 10^{-14} \times T^{0.93}$
23	$\text{HO}_2 + \text{OH} = \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$2.35 \times 10^{-10} \times T^{-0.21} \times \exp(56/T)$
24	$\text{H}_2\text{CO} + \text{M} = \text{HCO} + \text{H} + \text{M}$	$1.019 \times 10^{-8} \times \exp(-38706/T)$
25	$\text{H}_2\text{CO} + \text{M} = \text{H}_2 + \text{CO} + \text{M}$	$4.658 \times 10^{-9} \times \exp(-32110/T)$
26	$\text{OH} + {}^3\text{CH}_2 = \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$	$1.11 \times 10^{-10} \times T^{0.0166} \times \exp(-9.1/T)$
27	${}^3\text{CH}_2 + {}^3\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_2 + 2\text{H}$	$2.395 \times 10^{-10} \times T^{0.0254} \times \exp(-17.1/T)$
28	${}^3\text{CH}_2 + {}^3\text{CH}_2 = \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	$1.894 \times 10^{-10} \times T^{-0.1317} \times \exp(-8.2/T)$
29	${}^3\text{CH}_2 + \text{H} = \text{CH} + \text{H}_2$	2×10^{-10}
30	$\text{O} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{OH} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	$1.87 \times 10^{-10} \times \exp(-3950/T)$
31	$\text{OH} + \text{C}_2\text{H}_6 = \text{H}_2\text{O} + \text{H} + \text{C}_2\text{H}_4$	$2.68 \times 10^{-18} \times T^{2.22} \times \exp(-373/T)$
32	$\text{C}_2\text{H}_6 = \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	$k17 / (1.4058 \times 10^{27} \times \exp(-44521/T))$
33	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2$	$1.9 \times 10^{-13} \times (T/300)^{3.2} \times \exp(-1755/T)$



34	$\text{CH}_3\text{OH} + \text{H} = \text{CH}_3\text{O} + \text{H}_2$	$3 \times 10^{-14} \times (\text{T}/300)^{3.4} \times \exp(-3640/\text{T})$
35	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{H} = \text{H}_2 + \text{CH}_2\text{O}$	5×10^{-11}
36	$\text{CH}_2\text{OH} + \text{M} = \text{CH}_2\text{O} + \text{H} + \text{M}$	$7.3 \times 10^{-9} \times \exp(-15097/\text{T})$
37	$\text{CH}_2\text{O} + \text{H} = \text{HCO} + \text{H}_2$	$8.3 \times 10^{-11} \times \exp(-2020.1/\text{T})$

表(4-1) H + CH₃OH 的反應模型

