

第二章 實驗原理

2-1 高溫系統

對研究高溫動力學而言，最重要的就是能夠穩定增溫的系統，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)

要達到高溫最簡單的方法就是使用火焰，¹這也是最方便的方法，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 這個溫度已足以適用在大部分燃燒反應的需求。但是使用火焰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，在出現溫度梯度的情況下，會導致加熱不均勻。雖然藉由特殊設計的燃燒器可以改善這種情況，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便不相同，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。另外，大多數的火燄，除了完全以純物質來燃燒的，像是乙炔，⁴其餘的皆需要燃料(fuel)和氧化劑(oxidant)兩者來配

合，因此也會使得觀測的反應複雜化。

(二) 高溫爐 (furnaces)

高溫爐是一種常見的增溫裝置，其基本構造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；通常加熱器是可以控制溫度的，由此便可研究某特定溫度的動力學。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。^{5,6,7}其困難點在於反應槽材料方面，要找到耐高溫不變形而保溫性佳的材料取得並不易。另外，其實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) 彈道活塞 (ballistic piston)

產生高溫的另一個方法是彈道活塞系統，如圖(2-2)所示。^{8,9}系統分為高低壓兩區，由高壓區的高壓氣體來驅動活塞。此系統提供一個快速又幾近絕熱壓縮的加熱方式，在氣體壓縮比達 200 倍的情況下，活塞只需要 10^{-3} 秒以下就能夠達到 9000 K 的高溫。通常從活塞的運動狀態來計算這些被加熱氣體的性質，會有某些程度的誤差，但此系統提供了相當程度的熱平衡和均勻性。

(四) 衝擊波管 (shock tube)

衝擊波管的加熱方式類似於彈道活塞系統。衝擊波管的加熱方式

是由壓力差所產生的衝擊波(shock wave)，壓縮待測的氣體分子，利用絕熱壓縮的原理，對氣體分子作功，致使氣體分子的內能增加，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、溫度範圍廣及適用於任何氣體的優點，但是其缺點為在偵測法上較受限制而且加熱時間短，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

在了解衝擊波管的運作原理前，要先了解衝擊波的性質。¹⁰ 衝擊波可以由一個簡單的物理過程來說明其如何形成。圖(2-3)說明了活塞運動過程中氣體被壓縮的情形。¹⁰ 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(2-4)說明了此三種區域的相對位置關係；¹⁰ 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。

第二種是衝擊波波後區，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。

第三種是過渡區(transition region)，因為熱力學狀態從波前區轉變成波後區的過程中，必定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，所以此區的存在是可以理解的。以圖(2-5)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。但是在真實氣體中，其加熱是不連續、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其狀態。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。圖(2-5)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，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。¹⁰ 管中的氣體分子受到壓縮波的帶動以一定的速度向前運動。

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，壓縮波以聲速往前並壓縮管中

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。壓縮波運動的速度是會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，並且進一步利用這個現象來創造高溫的環境。但是比較重要的是，在經過衝擊波壓縮後，氣體分子到底能達到多高的溫度？這個問題關係到能夠進行研究的溫度範圍，而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，幾乎等於衝擊波速度平方的一半：即 $\Delta H = \frac{1}{2} m u_1^2$ ，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： $\Delta H = n C_p \Delta T$ ，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，在近代實驗室，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，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

要了解衝擊波過後，氣體分子的熱力學狀態之變化情形，則必須藉助幾個流體動力學理論的推導才可達成。首先是三大守恆定律式 (質量、動量及能量守恆)，式子(2-1)、(2-2)及(2-3)。

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

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

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

式(2-1)是質量守恆定律式， m 代表的是質量，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 方向的熱變化。

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：¹⁰

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

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：¹⁰

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

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：¹⁰

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。^{11,12}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，所以在這裡我們就要就 γ 值作探討。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(2-6)、(2-7)和(2-8)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

在一維空間中，一個前進的衝擊波遇到一個障礙物時，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，反射回來。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，因此用於化學反應的研究是以一維空間為主。

我們要研究反應的衝擊波管，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，最終衝擊波會轉變成相反的運動方向，而形成反射衝擊波。因此，我們不僅要了解入射衝擊波經過之後氣體分子熱力學狀態，還要另外推導出反射衝擊波通過後的熱力學狀態。

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裡，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，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(2-9)可以幫助我們瞭解上述現象，圖(2-9)為入射、反射衝擊波與位置(x)、時間(t)相對應的

關係圖，在圖(2-9)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：

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

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 ：

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

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 ：

$$\begin{aligned} \frac{P_5}{P_1} &= \frac{P_5}{P_2} \frac{P_2}{P_1} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) - 1}{P_1}}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \times \frac{P_2}{P_1} \\ &= \left[\frac{\left(\frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \right) M_1^2 - 2}{M_1^2 + \frac{2}{\gamma - 1}} \right] \left[\frac{\left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right) M_1^2 - 1}{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \right] \end{aligned} \quad (2-17)$$

同樣的

$$\frac{\rho_5}{\rho_1} = \frac{\rho_5}{\rho_2} \frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{P_1}}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \times \frac{\frac{P_2 \left(\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \right) + 1}{P_1}}{\frac{P_2}{P_1} + \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} = \frac{\frac{P_2 \left(\frac{2\gamma}{\gamma - 1} \right)}{P_1}}{2 \frac{P_2}{P_1} + \frac{2}{\gamma - 1}} \times \frac{(\gamma + 1) M_1^2}{(\gamma - 1) M_1^2 + 2}$$

$$= \frac{\left[\frac{2\gamma}{\gamma-1} M_1^2 - 1 \right] \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right) M_1^2}{\left[2M_1^2 + \frac{3-\gamma}{\gamma-1} \right] \left[M_1^2 + \frac{2}{\gamma-1} \right]} \quad (2-18)$$

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(2-10)、(2-11)和(2-12)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 衝擊波管的優缺點

2-3-1 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：

- (a) 氣體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 μ s 左右。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，氣體加熱的條件幾乎相同，達成氣體分子均勻的加熱。相較於具有溫度梯度現象的火焰與高溫爐來說，衝擊波管在研究高溫反應上具有較大的優勢。而且其加熱的時間很短，對流的現象在衝擊波管的實驗中通常可以忽略，亦可略去其造成的影響。

(b) 控溫精準且溫度範圍廣：

從前面幾節我們可以知道加熱的溫度，主要是由衝擊波的能量來決定。因此我們只要能控制衝擊波的能量，那我們就能控制擬達到的溫度。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。

(c) 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，衝擊波管系統能自由選擇想要加熱的氣體。



(d) 可與 laser photolysis 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，因此當所研究的反應需要光解前驅物時，可將光解雷射光由此導入。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。原子本身相當不穩定，因而無法直接將其導入反應區。

2-3-2 衝擊波管的缺點

要了解系統可以適用的研究，除了知道系統優點外，還要知道系

統的限制所在，下述列舉衝擊波管的缺點：

(a) 高溫維持的時間很短：

衝擊波加熱氣體分子後，其所能維持熱度均勻的時間很短，時間最長可達數毫秒 (millisecond, ms)，不過考慮其他因素的存在，如所產生的衝擊波不夠均一化... 等，而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，幸運的是，高溫的化學反應，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強大的衝擊波，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相當快速，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 以上，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。目前較常與衝擊波管結合的偵測法為吸收光譜法，此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。另一種常用的偵測法是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。最後還有一種比較常見的偵測方式就是雷射紋影法(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。Miyoshi 研究組成功的利用衝擊波管系統搭配此偵測方法來研究 OH 和 C₆H₆ 的反應。¹³螢光強度主要是以螢光量子產率(fluorescence quantum yield)決定，而在此實驗中緩弛效應主要是來自於 Ar 和 C₆H₆，因此將量子產率表示如下：

$$\Phi = \frac{A}{A + Q} \quad (2-22)$$

式(2-21)中 A 是 OH 激態的自發放射速率(spontaneous emission rate)， Q 是緩弛速率(quenching rate)， Q 又可表示如下。

$$Q = k_Q(\text{Ar})[\text{Ar}] + k_Q(\text{C}_6\text{H}_6)[\text{C}_6\text{H}_6] \quad (2-23)$$

$k_Q(\text{Ar})$ 和 $k_Q(\text{C}_6\text{H}_6)$ 分別是 Ar 和 C₆H₆的緩弛速率常數。Miyoshi 研究組透過式(2-22)和式(2-23)的修正，成功量測 OH 和 C₆H₆的反應速率常數。

(e) 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。

2-4 衝擊波管的構造與演進

衝擊波管的構造相當簡單。圖(2-13)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。而早期的衝擊波管運作之方式相當簡單。首先我們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。

上述是衝擊波管基本的原理，但是隨著科技進步，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，它的操作方式與構造和上述的類似，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，所以何時形成衝擊波與薄膜何時破裂有絕對的關係。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，所以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，是相當不容易的。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，都需要長時間來恢復其真空性。



(b) 針頭型

圖(2-14)為此種衝擊波管的簡單示意圖。¹⁴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，這麼做可以精確的控制溫度，讓實驗再現性提高。但是更換薄膜時造成暴露大氣的問題仍然無法避免。

(c) 活塞型

為了解決上述之問題，後來發展出了活塞型衝擊波管，或稱為無膜式(diaphragmless)衝擊波管。¹⁴圖(2-15)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，藉著活塞兩邊的壓力差瞬間的改變，使得活塞瞬間打開以產生衝擊波，所以這種衝擊波管也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，所以沒有必要將系統拆開暴露大氣，因而內壁污染的問題也解決了。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，佔了相當大的優勢。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。

2-5 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 Prout, W. E.; Penner, S. S. *J. Chem. Phys.*, **1954**, 22, 101.
- ⁵ Rasor, N. S.; McClelland, J. D. *Rev. Sci. Instr.*, **1960**, 31, 595.
- ⁶ Srtart, P. L. *J. Sci. Instr.* **1960**, 37, 17.
- ⁷ Kingery, W. D. *Property Measurements at High Temperatures*. J. Wiley and Sons, New York, 1959.
- ⁸ Longwell, P. A.; Reamer, H. H.; Wilburn, N. P., Sage, B. H. *Ind. Eng. Chem.*, **1958**, 50, 603.
- ⁹ Wilburn, N. P. *Preliminary Studies in the Determination of the Volumetric Properties of Nitrogen Using a Ballistic Piston Apparatus.*, California Institute of Technology, Pasadena, CA., 1961.
- ¹⁰ Greene, E. F.; Toennies, P. J. *Chemical Reactions in Shock Waves*, New York, 1964.
- ¹¹ Lu, C.-W.; Wu, Y.-J.; Lee, Y.-P.; Zhu, R. S.; Lin, M. C. *J. Phys. Chem. A*. **2003** 107 11020.
- ¹² Lu, C. W.; Chou, S. L. *J. Chem. Phys.* **2005**, 122, 244314.
- ¹³ Seta, T.; Nakajima M.; Miyoshi, A. *J. Phys. Chem. A* **2006**, 110, 5081.
- ¹⁴ Takano, Y.; Akamatsu, T. *J. Phys. E: Sci. Instr.* **1984**, 17, 644.