

非缝合条件激波管的化学动力学研究

陈 华 杨惠星 韩德刚
(北京大学化学系)

黄文生 胡永生
(北京大学力学系)

提要 激波管是研究高温化学反应动力学的一个很重要工具,但由于激波管本身存在着一些弱点影响了它在化学中的应用,为此本文研究在非缝合条件下激波管的化学动力学参数测定,其目的在于考查如何克服激波管的弱点及准确测定化学反应动力学参数问题。文中测定叔丁基氯和环氧乙烷反应动力学参数,结果证明,应用比较法可在非缝合条件下激波管测定的动力参数与缝合条件下测定的参数在误差范围内达到一致。

关键词 激波管,化学动力学,非缝合

激波管的固有优点使其成为研究高温反应动力学的一个有力工具。但是,应用激波管在研究高温反应动力学中也存在着一些重大缺点,主要是反应温度、反应时间不易准确测定,边界层效应等。多年来,人们一直寻求解决这些问题方法^[1,2]。非缝合效应激波管使其研究化学反应动力学的缺点表现更加突出,甚至达到白热化程度。因此,研究这样条件下的化学动力学参数的测定对于考查克服激波管的弱点是很有好处。为了获得更高的缝合 M 数,需要采用氦或氢作为高压段的驱动气体,氦气在我国条件下特别昂贵,氢气又具有危险性大,还原性强等弱点,因此用氮气作为驱动气的非缝合条件下激波管的化学动力学研究在我国有其特殊意义。

一、方法可行性探讨

图1示出氮气、氦气作为驱动气的典型压力波形图。氦气为驱动气体时,体系某一点的压力在反射激波到达之后,稀疏波到达之前的一段时间保持恒定数值;氮气为驱动气体时,情况完全不同,温度不能保持恒定而是再次升高,这是因为氮气不能满足“缝合条件”的缘故。

非缝合条件下的激波管反应体系实质上是一种非等温体系,反应时间也明显加长。本文应用“比较法”^[3]探讨该体系应用于化学动力学研究的可行性问题。

在反应体系中,加入一种已知反应速率常数的化合物作内标,其反应动力学常数以

$k_{\text{内}}$ 表示,“比较法”表明,待测化合物的速率常数 $k_{\text{待}}$ 和内标物 $k_{\text{内}}$ 满足:

$$\log k_{\text{待}} = b \log k_{\text{内}} + c \quad (1)$$

根据阿仑尼乌斯公式可知,二者化合物的活化能 E 和指前因子 A 满足:

$$\begin{aligned} E_{\text{待}} &= bE_{\text{内}} \\ A_{\text{待}} &= 10^c A_{\text{内}}^b \end{aligned} \quad (2)$$

假设测定的是一级化学动力学方程的速率常数,则满足方程:

$$\ln \frac{1}{1-x} = kt \quad (3)$$

其中 x 是转化率, k 是速率常数(温度的函数), t 是反应时间。

公式(3)是在等温条件下得到。对于非等温的体系,由实验得出的内标物转化率 $x_{\text{内}}$ 可求出相应的速率常数 $k_{\text{内}}$, 并由此得到一个等效温度 $\bar{T}_{\text{内}}$ 。待测物与内标物处于同一个激波管本系内,可以预期二者所经历的物理过程(包括升温过程)是完全相同。

根据一级反应速率公式可求得:

$$\ln \frac{1}{1-x_{\text{待}}} = \int_0^{t_0} k[T(t)] dt \quad (4)$$

其中 $x_{\text{待}}$ 为待测物在反应后的终止转化率。设激波管内体系温度 T 是按

$$T = \bar{T}_{\text{内}} / (1 \pm \alpha(t + \beta))$$

变化^[3], 则:

$$\ln \frac{1}{1-x_{\text{待}}} = \int_0^{t_0} A \exp\left(\frac{-E_{\text{待}}[1 \pm \alpha(t + \beta)]}{RT_{\text{内}}}\right) dt \quad (5)$$

由此可得:

$$\ln \frac{1}{1-x_{\text{待}}} = A e^{\frac{-E_{\text{待}}}{RT_{\text{内}}}} \int_0^{t_0} \exp\left[\mp \frac{E_{\text{待}}\alpha(t + \beta)}{RT_{\text{内}}}\right] dt \quad (6)$$

其中 $A \exp(-E_{\text{待}}/RT_{\text{内}})$ 相应于内标物等效温度 $\bar{T}_{\text{内}}$ 下待测物速率常数,以 $k_{\text{待}}^0$ 表示。积分(6)式,二边除 t_0 , 整理后可得:

$$\begin{aligned} \frac{1}{t_0} \ln \frac{1}{1-x_{\text{待}}} &= k_{\text{待}}^0 \left[\mp \frac{RT_{\text{内}}}{E_{\text{待}}\alpha t_0} (\exp(\mp E_{\text{待}}\alpha(t_0 + \beta)/RT_{\text{内}}) \right. \\ &\quad \left. - \exp(\mp E_{\text{待}}\alpha\beta/RT_{\text{内}})) \right] \end{aligned} \quad (7)$$

由此可得:

$$k_{\text{待}} = k_{\text{待}}^0 e^{r_{\text{待}}} \quad (8)$$

从(3)式可知, $k_{\text{待}}$ 相应于由待测物转化率 $x_{\text{待}}$ 所求得的速率常数, $e^{r_{\text{待}}}$ 满足:

$$e^{r_{\text{待}}} = \mp \frac{RT_{\text{内}}}{E_{\text{待}}\alpha t_0} [\exp(\mp E_{\text{待}}\alpha(t_0 + \beta)/RT_{\text{内}}) - \exp(\mp E_{\text{待}}\alpha\beta/RT_{\text{内}})] \quad (9)$$

由(8)式可同理得到

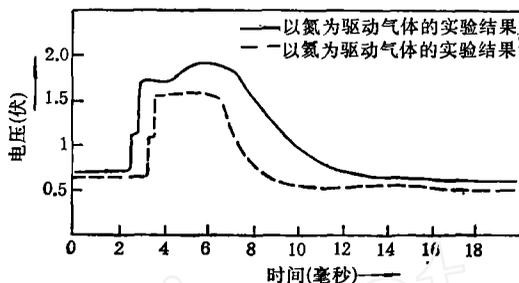


图 1 压力随时间的变化曲线

$$k_{\text{内}} = k_{\text{内}}^0 e^{r_{\text{内}}} \quad (10)$$

其中

$$e^{r_{\text{内}}} = \frac{R\bar{T}_{\text{内}}}{E_{\text{内}}\alpha t_0} [\exp(\mp E_{\text{内}}\alpha(t_0 + \beta)/R\bar{T}_{\text{内}}) - \exp(\mp E_{\text{内}}\alpha\beta/RT_{\text{内}})] \quad (11)$$

很明显, $k_{\text{内}}$ 是按照内标物转化率及公式(3)求得, 因此 $k_{\text{内}} = k_{\text{内}}^0$, 即 $e^r = 1$
把(9)式和(11)式代入下式可得:

$$\frac{e^{r_{\text{内}}}}{e^{r_{\text{内}}}} = e^{r_{\text{内}}} = \frac{E_{\text{内}} \exp(\mp E_{\text{内}}\alpha(t_0 + \beta)/R\bar{T}_{\text{内}}) - \exp(\mp E_{\text{内}}\alpha\beta/RT_{\text{内}})}{E_{\text{内}} \exp(\mp E_{\text{内}}\alpha(t_0 + \beta)/R\bar{T}_{\text{内}}) - \exp(\mp E_{\text{内}}\alpha\beta/RT_{\text{内}})} \quad (12)$$

(12)式表明, $e^{r_{\text{内}}}$ 与 1 的偏差决定 $E_{\text{内}}$ 和 $E_{\text{内}}^0$ 的偏差程度。如果内标物的活化能与待测物活化能相同, 则 $e^{r_{\text{内}}} = 1$, 在此条件下, $k_{\text{内}} = k_{\text{内}}^0$ 。这说明在这样情况下由实验转化率得出的待测物速率常数与内标物测定的等效温度 $\bar{T}_{\text{内}}$ 所对应的待测物速率常数相同。以上讨论说明, 只要内标物活化能接近于待测物活化能, 就有可能求出误差允许的待测物速率常数 $k_{\text{内}}$; 同时也表明了, 在非缝合条件下的化学激波管, 只要内标物选取合适, 也有可能测定比较准确的动力学速率常数。

二、实验方法

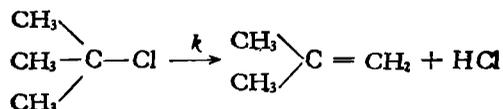
1. 化学激波管: 高压段和低压段联接处安上一个铝膜, 穿过高压段安上一个刺针, 刺针把膜刺破后即形成激波。低压段一侧安装一个大桶, 其作用在于吸收透射波。膜破后在高压段内形成膨胀波, 以声速传至高压段壁后反射回至低压段把处于低压段的反应体系冷却^[2]。

2. 分析方法: 应用色谱法对反应物及产物进行分析, 氢焰为鉴定器。实验中采用二种色谱柱, 一种是填充柱, 由 1.5 米 B, B' 一氧二丙腈的不锈钢柱构成; 另一种是毛细管色谱柱, 毛细管长约 51 米, 内径 0.3mm 左右, 毛细管内涂上角沙烷。氢焰为鉴定器, 色谱仪由国产 SP-2305 型改装。

三、实验结果与讨论

1. 一些反应体系速率常数测定:

(1) 叔丁基氯反应



以异丙基溴为内标^[3], 其实验结果由表 1 所示。根据表 1 数据作 $\log k_{\text{Cl}} \sim \log k_{\text{Br}}$ 图, 如图 2 所示。

从图 2 可得:

$$\log k_{\text{Cl}} = 0.917 \log k_{\text{Br}} + 0.353$$

取异丙基溴

$$k_{\text{Br}} = 10^{13.62} \exp(-47800/RT) \text{sec}^{-1}$$

可得叔丁基氯为:

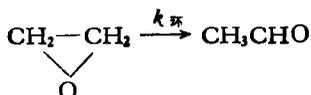
$$k_{Cl}^{N_2} = 10^{12.8} \exp(-43900/RT) \text{sec}^{-1}$$

以氮气为驱动气达到缝合条件的实验结果为:

$$k_{Cl}^{H_2} = 10^{13.1} \exp(-43500/RT) \text{sec}^{-1}$$

其中 $k_{Cl}^{H_2}$ 为非缝合条件得到速率常数;
 $k_{Cl}^{N_2}$ 为缝合条件得到速率常数。结果表明非缝合条件与缝合条件相比: 活化能相差仅 1%; 指前因子相差为 2%。

(2) 环氧乙烷反应(数据从略):



本实验表明:

$$k_{Cl}^{环} = 10^{13.8} \exp(-59.4 \text{kcal}/RT) \text{sec}^{-1}$$

$$k_{Br}^{环} = 10^{13.8} \exp(-59.2 \text{kcal}/RT) \text{sec}^{-1}$$

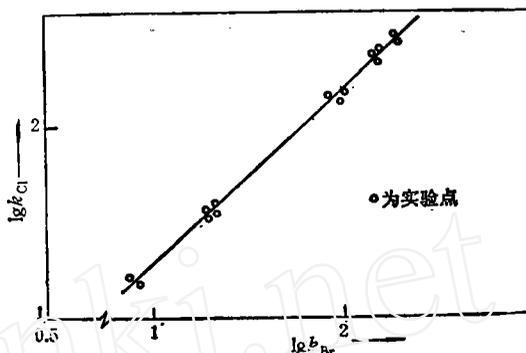


图 2 非缝合条件下的 $\lg k_{Cl} \sim \lg k_{Br}$ 的变化曲线

满足缝合条件和不满足缝合条件的实验结果比较为: 指前因子相同, 活化能相差 0.3%。

表 1 非缝合条件下叔丁基氯与异丙基溴速率常数数据表

反应时间 (ms)	叔丁基氯转化 x%	异丙基溴转化 x%	$\log k_{Cl}^*$	$\log k_{Br}^{**}$
6.4	82.9	71.1	2.44	2.29
7.4	88.7	79.3	2.47	2.33
6.4	84.7	69.9	2.47	2.27
6.4	78.5	61.5	2.38	2.17
6.8	76.8	66.2	2.33	2.20
7.0	80.9	65.9	2.37	2.19
6.4	59.5	46.8	2.15	1.99
5.4	56.5	41.4	2.19	1.99
6.4	60.6	41.7	2.16	1.93
4.4	13.1	8.3	1.51	1.29
6.4	20.3	11.8	1.56	1.30
5.0	15.6	10.0	1.53	1.32
6.0	8.5	4.7	1.17	0.91
5.0	7.4	3.8	1.19	0.86

* k_{Cl} 表示叔丁基氯反应速率常数。

** k_{Br} 表示异丙基溴反应速率常数。

2. 实验误差讨论:

前面谈到, $k_{环}^0$ 相应于内标物等效温度下待测物反应速率常数; $k_{环}$ 为由实验得到的待测物转化率, 并按公式(3)计算的速率常数。由(12)式可知, 如果待测物活化能 $E_{环}$ 和内标物的活化能 $E_{内}$ 相同, 则 $k_{环}$ 与 $k_{环}^0$ 相同, 否则二者就会有偏差, 则

$$k_{环}^0 = k_{环} + \Delta k_{环}$$

$$= k_{环} (1 + \Delta k_{环}/k_{环})$$

则

$$k_{\text{特}}^0 = k_{\text{特}} \circ M \quad (13)$$

$$M = (1 + \Delta k_{\text{特}}/k_{\text{特}}) \quad (14)$$

如果待测物活化能 $E_{\text{特}}$ 与内标物活化能 $E_{\text{内}}$ 相差不大, 则可导得:

$$\Delta k_{\text{特}}/k_{\text{特}} = E_{\text{特}}/R\bar{T}_{\text{内}}^2(\bar{T}_{\text{特}} - \bar{T}_{\text{内}}) \quad (15)$$

式中 $\bar{T}_{\text{特}}$, $\bar{T}_{\text{内}}$ 分别为待测物及内标物等效温度. 根据比较法可得:

$$\log k_{\text{特}}^0 = b^0 \log k_{\text{内}} + c^0 \quad (16)$$

其中

$$E_{\text{特}}^0 = b^0 E_{\text{内}}; A_{\text{特}}^0 = A_{\text{内}}^0 \cdot 10^{c^0} \quad (17)$$

$$\log k_{\text{特}} = b \log k_{\text{内}} + c$$

$$E_{\text{特}} = b E_{\text{内}}; A_{\text{特}} = A_{\text{内}} \cdot 10^c$$

由(13)式可得 $\log k_{\text{特}}^0 = \log k_{\text{内}}(1 + \log M / \log k_{\text{特}}) \quad (18)$

由此可得:
$$b = \frac{b^0}{1 + \frac{\log M}{\log k_{\text{特}}}} \quad (19)$$

令 $|b - b^0| = \Delta b$, $|c - c^0| = \Delta c$, 则:

$$|\Delta b| \approx b^0 \left| \frac{\log M}{\log k_{\text{特}}} \right| \quad (20)$$

$$|\Delta c| \approx c^0 \left| \frac{\log M}{\log k_{\text{特}}} \right| \quad (21)$$

设想一个体系, $E_{\text{内}}$ 与 $E_{\text{特}}$ 相差 10%, 则根据 $E_{\text{特}}^0 = b E_{\text{内}}$ 可知, $b^0 = 0.9$, 且设 $E_{\text{特}} \approx 55$ kcal/mole, 指前因子 $A \approx 10^4$, 反应温度 $T \approx 1000^\circ\text{K}$, 在这样条件下转化率由零至 100% 的温度差估计不会超过 $100 \sim 200^\circ\text{K}$, 因此 $\bar{T}_{\text{特}}$ 与 $\bar{T}_{\text{内}}$ 不会偏差太大, 设

$$|\bar{T}_{\text{特}} - \bar{T}_{\text{内}}| \approx 10^\circ\text{K},$$

由此根据 (15) 式及 (20) 式可以估算出 $\Delta b \approx 0.04$, 假设 $c^0 \approx 0.2 \sim 0.4$, 则可估算出 $\Delta c \approx 0.01 \sim 0.02$. 根据 (16) 式及 (17) 式的活化能和指前因子公式, 可得

$$|\Delta E/E_{\text{特}}| \approx |\Delta b| \approx 0.04 \quad (22)$$

$$|\Delta \log A / \log A_{\text{特}}| \approx |\Delta b + \Delta c / \log A_{\text{特}}| \approx \Delta b \approx 0.04 \quad (23)$$

由(22)及(23)式可看出, 在上述体系中, $|\Delta b| \approx 0.04$, 则可估算得出对活化能 $E_{\text{特}}$ 及指前因子 $\log A$ 将引起 4% 偏离, 这在一般误差范围以内. 以上讨论表明, 在非缝合条件激波管这样的严重非等温体系中, 只要选取合适方法也能得出好的结果.

下面我们进一步讨论反应时间测定误差的影响, 这是因为在非缝合条件下的反应体系实际上是一个非等温体系, 造成时间测定的界限很含糊, 因此对时间 t 测定误差的影响有必要加以讨论.

按照“比较法”可得及公式(3)可得:

$$\log \left(\frac{1}{t_0} \ln \frac{1}{1-x_{\text{特}}} \right) = b \log \left(\frac{1}{t_0} \ln \frac{1}{1-x_{\text{内}}} \right) + c \quad (24)$$

由于实验误差把 t_0 测定为 t_0' , 则(24)式变为

$$\log \left(\frac{t_0'}{t_0} \cdot \frac{1}{t_0} \ln \frac{1}{1-x_{\text{特}}} \right) = b \log \left(\frac{t_0'}{t_0} \cdot \frac{1}{t_0} \ln \frac{1}{1-x_{\text{内}}} \right) + c$$

整理后可得:
$$\log k_{\text{特}} = b \log k_{\text{内}} + (b-1) \log \frac{t_0}{t'_0} + c$$

其中 $\log k_{\text{特}} = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-x_{\text{特}}}$; $\log k_{\text{内}} = \frac{1}{t} \log \frac{1}{1-x_{\text{内}}}$. 由此可得:

$$E_{\text{特}} = b E_{\text{内}}$$

$$A_{\text{特}} = A^b 10^c \left(\frac{t_0}{t'_0} \right)^{(b-1)}$$

结果表明,时间测定不准确对活化能影响不大,但指前因子影响 $(t_0/t'_0)^{(b-1)}$ 倍。其误差大小决定于待测活化能与内标活化能偏差程度以及时间测定不准确程度。设 $b = 0.9$,而时间测定误差有 10%, 则 $t_0/t'_0 = 0.9$, 则 $(t_0/t'_0)^{(b-1)} = 0.99$, 这说明时间测定 10% 误差,引起速率常数测定仅仅 1% 的误差。同理可得出,时间测定有 50% 的不准确程度,对速率常数 k 值的影响仅仅 7%。这说明,只要内标物选取合适,即是时间测定有较大误差,也不会引起速率常数 k 值很大误差。

以上讨论说明,尽管激波管在研究化学动力学中存在着许多缺点,但如果实验方法得当,所存在的缺点就可大大避免,激波管作为高温反应动力学的研究工具是大有可为的。

参 考 文 献

- [1] E. T. Roux *Phys. Flu.*, 8, (1965)821.
- [2] E. T. Roux *Astr. Acta*, 15, (1970)511.
- [3] Wing Tsang "Comparative Rate Single Pulse Shock Tube Studies On The Thermal Stability Of Polyatomic Molecules" In "Shock Wave In Chemistry" Ed. By A. Lifshitz, Marcel Dekker Inc., (1981) U. S. A.
- [4] 杨惠星,陈华,黄文生……等,“化学激波管构成”第四届全国激波管会议文集(1987),316南京.
- [5] Wing Tsang *J. Chem. Phys.*, 40, (1964) 1171.

CHEMICAL SHOCK TUBE FOR THE STUDY OF CHEMICAL KINETICS UNDER NON-TAILOR CONDITION

Chen Hua Yang Huixing Han Degang Huang Wensheng, Hu Yongsheng

(Department of Chemistry, Peking University)

(Department of Mechanics Peking University)

Abstract Shock tube is a very important tool in the study of high temperature chemical kinetics, but there exist some drawbacks in its application for accurate measurement of chemical kinetic parameters.

This paper is concerned with the study of using non-tailor chemical shock tube for overcoming the shortage and getting the good chemical kinetic results.

The kinetic parameters for two reactions, t-butyl chloride decomposition and ethylene oxide isomerization were studied under non-tailor condition. Experimental results showed that good results could be obtained by using the comparative method instead of using the calculation method to get the temperature of system by shock velocity.

Key words Shock Tube, Chemical Kinetics, Non-Tailor