

## 1 导论

## 2 燃烧与热化学

### 2.1 概述

### 2.2 热力学参数关系式回顾

#### 2.2.1 广延量和强度量

**广延量**：取决于物质的数量（质量或物质的量），一般大写；**强度量**：单位质量（或物质的量）来表示，数值与物质的量无关。单位物质的量的在本书中会加上划线，如  $\bar{u}$ ，单位质量的则不加划线，如  $u$ 。

#### 2.2.2 状态方程

$$PV = nR_uT \quad (2.1)$$

$$PV = mRT \quad (2.2)$$

$$Pv = RT \quad (2.3)$$

$$P = \rho RT \quad (2.4)$$

$$R_u = 8315 \text{ J}/(\text{kmol} \cdot \text{K}), R = R_u/\text{MW}, \rho = 1/v = m/V.$$

#### 2.2.3 状态热方程

$$u = u(T, v) \quad (2.5)$$

$$h = h(T, P) \quad (2.6)$$

$$\text{d}u = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \text{d}T + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \text{d}v \quad (2.7)$$

$$\text{d}h = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p \text{d}T + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T \text{d}P \quad (2.8)$$

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v \quad (2.9)$$

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad (2.10)$$

对于理想气体， $(\partial u/\partial v)_T$  和  $(\partial h/\partial P)_T$  都为 0。所以理想气体的状态热方程为：

$$u(T) - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_v \text{d}T \quad (2.11)$$

$$h(T) - h_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p \text{d}T. \quad (2.12)$$

#### 2.2.4 理想气体混合物

组份  $i$  的摩尔分数  $\chi_i$ ：

$$\chi_i \equiv \frac{N_i}{N_1 + N_2 + \cdots + N_i + \cdots} = \frac{N_i}{N_{\text{tot}}} \quad (2.13)$$

组份  $i$  的质量分数  $Y_i$ ：

$$Y_i \equiv \frac{m_i}{m_1 + m_2 + \cdots + m_i + \cdots} = \frac{m_i}{m_{\text{tot}}} \quad (2.14)$$

他们之间存在着如下的换算关系：

$$Y_i = \chi_i \text{MW}_i / \text{MW}_{\text{mix}} \quad (2.15)$$

$$\chi_i = Y_i \text{MW}_{\text{mix}} / \text{MW} \quad (2.16)$$

对于混合物的摩尔质量：

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i \text{MW}_i \quad (2.17)$$

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_i (Y_i / \text{MW}_i)} \quad (2.18)$$

混合物的强度量可以用各物质的强度量加权计算得到，对于组份的熵，我们有：

$$s_i(T, P_i) = s_i(T, P_{\text{ref}}) - R \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \quad (2.19)$$

$$\bar{s}_i(T, P) = \bar{s}_i(T, P_{\text{ref}}) - R_u \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}}. \quad (2.20)$$

#### 2.2.5 蒸发潜热

aka 蒸发焓，

$$h_{fg}(T, P) \equiv h_{\text{vapor}}(T, P) - h_{\text{liquid}}(T, P), \quad (2.21)$$

给定温度和压力计算蒸发潜热的方法，Clausius-Claperon 方程，

$$\frac{\text{d}P_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{h_{fg}}{R} \frac{\text{d}T_{\text{sat}}}{T_{\text{sat}}^2}. \quad (2.22)$$

## 2.3 热力学第一定律

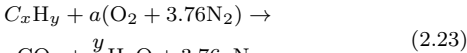
### 2.3.1 第一定律——定质量

### 2.3.2 第一定律——控制体

## 2.4 反应物和生成物的混合物

### 2.4.1 化学计量学

对于碳氢燃料  $\text{C}_x\text{H}_y$ ，



其中，

$$a = x + y/4.$$

化学当量的空-燃比：

$$(A/F)_{\text{stolc}} = \left(\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}}\right)_{\text{stoic}} = \frac{4.76a}{1} \frac{\text{MW}_{\text{air}}}{\text{MW}_{\text{fuel}}}, \quad (2.24)$$

当量比：

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{stoic}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{stoic}}} \quad (2.25)$$

当量空气百分比 =100%/Φ，过量空气百分比 =(1-Φ)/Φ×100%

### 2.4.2 绝对（或标准）焓和生成焓

绝对焓 = 标准生成焓 + 显焓的变化，

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{\text{ref}}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T), \quad (2.26)$$

**参考温度**： $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}(298.15 \text{ K})$ ，**参考压力**： $P_{\text{ref}} = 1\text{atm}(101 \ 325 \text{ Pa})$ 。

对于标准生成焓：元素最自然状态时的生成焓为 0，比如氧气，氮气等。

### 2.4.3 燃烧焓和热值

**燃烧焓**定义为（反应物和产物都处于标准状态下）：

$$\Delta h_R \equiv q_{cv} = h_{\text{prod}} - h_{\text{reac}}, \quad (2.27)$$

**燃烧热**  $\Delta h_c$ （也称为热值）为燃烧焓的相反数。

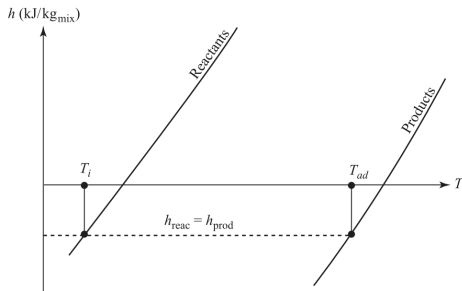
• **高位热值**（HHV）：假设所有的产物都凝结成液化水时的燃烧热。

• **低位热值**（LHV）：没有水凝结成液态的情况下的燃烧热。

## 2.5 绝热燃烧温度

定压绝热燃烧温度：

$$h_{\text{reac}}(T_i, P) = h_{\text{prod}}(T_{ad}, P). \quad (2.28)$$



**定容绝热燃烧温度**：反应前后内能相等，

$$U_{\text{reac}}(T_{\text{init}}, P_{\text{init}}) = U_{\text{prod}}(T_{ad}, P_f), \quad (2.29)$$

写成焓的形式：

$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{init}} - P_f) = 0. \quad (2.30)$$
$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - R_u(N_{\text{reac}}T_{\text{init}} - N_{\text{prod}}T_{ad}) = 0.$$

## 2.6 化学平衡

### 2.6.1 第二定律的讨论

单个组份的熵计算公式：

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^0(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ef}}}^{T_f} \bar{c}_{p,i} \frac{\text{d}T}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P^0}, \quad (2.31)$$

对于封闭系统，反应自发发生的条件为  $\text{d}S \geq 0$ 。平衡条件为： $(\text{d}S)_{U,V,m} = 0$ 。

### 2.6.2 吉布斯函数

单个组份的吉布斯函数的计算：

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i / P^o) \quad (2.32)$$

对于开口系统，我们采用吉布斯函数，它的定义为  $G \equiv H - TS$ 。这是第二定律表示为  $(\text{d}G)_{T,P,m} \leq 0$  的形式。在平衡时，开口系统的第二定律可以写作  $(\text{d}G)_{T,P,m} = 0$ 。考虑广延量，理想气体的吉布斯方程为：

$$G_{\text{mix}} = \sum N_i \bar{g}_{i,T} = \sum N_i [\bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i / P^0)]$$

对上面的式子取微分，得到平衡条件，可以写作：

$$\sum \text{d}N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i / P^0) \right] + \sum N_i \text{d} \left[ \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i / P^0) \right] = 0.$$

考虑到总压不变，也就是分压变化的和不变，因此式子中的第二项等于零，它可以被简化为：

$$\sum \text{d}N_i \left[ \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i / P^0) \right] = 0$$

对于一个一般的系统，我们将化学反应写作



由于物质的摩尔数变化和化学计量数成正比，因此我们可以将平衡表达式展开写作：

$$\begin{aligned} & -a\left[\bar{g}_{\text{A},\text{T}}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)\right] \\ & -b\left[\bar{g}_{\text{B},\text{T}}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)\right]-\cdots \\ & +e\left[\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)\right] \\ & +f\left[\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+R_uT\ln\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)\right]+\cdots=0. \end{aligned}$$

合并整理一下不难得到：

$$\begin{aligned} & -\left(e\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+f\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+\cdots-a\bar{g}_{\text{A},T}^{\circ}-b\bar{g}_{\text{B},T}^{\circ}-\cdots\right) \\ & =R_uT\ln\frac{\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)^e\cdot\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)^f\cdot\text{etc.}}{\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)^a\cdot\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)^b\cdot\text{etc.}}. \end{aligned}$$

我们定义**标准状态吉布斯函数差**  $\Delta G_T^0$  为：

$$\Delta G_T^0=(e\bar{g}_{\text{E},T}^{\circ}+f\bar{g}_{\text{F},T}^{\circ}+\cdots-a\bar{g}_{\text{A},T}^{\circ}-b\bar{g}_{\text{B},T}^{\circ}-\cdots)\quad (2.33)$$

**平衡常数**  $K_p$  为：

$$K_p=\frac{\left(P_{\text{E}}/P^{\circ}\right)^e\cdot\left(P_{\text{F}}/P^{\circ}\right)^f\cdot\text{etc.}}{\left(P_{\text{A}}/P^{\circ}\right)^a\cdot\left(P_{\text{B}}/P^{\circ}\right)^b\cdot\text{etc.}}.\quad (2.34)$$

这时，定压，定温条件下的化学平衡表达式就可以被写作：

$$\Delta G_T^0=-R_uT\ln K_p\quad (2.35)$$

• 如果  $\Delta G_T^0$  大于零，那么  $K_p$  小于 1，反应向左进行（偏向反应物、几乎不反应）。

• 如果  $\Delta G_T^0$  小于零，那么  $K_p$  大于 1，反应向右进行（偏向产物，趋于完全反应）。

如果将  $\Delta G_T^0$  写作：

$$\Delta G_T^0=\Delta H^0-T\Delta S^0$$

的形式，平衡常数可以被写作：

$$K_p=\mathrm{e}^{-\Delta H^0/R_uT}\cdot\mathrm{e}^{\Delta S^0/R_u}$$

不难发现，

- 当反应的焓变小于零，反应放热，系统能量降低；
- 熵变大于零。

都会导致反应偏向于产物， $K_p>1$ 。

#### 2.6.3 复杂系统

### 2.7 燃烧的平衡产物

#### 2.7.1 全平衡

考虑实际的燃烧过程，最大燃烧温度一般发生在略微富燃料当量比的状态（ $\Phi\approx1.05$ ）。

## 3 传质引论

### 3.1 概述

### 3.2 传质入门

#### 3.2.1 传质速率定律

- 菲克扩散定律对于一维双组份扩散的情况：

$$\dot{m}_A''=Y_A(\dot{m}_A''+\dot{m}_B'')-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_A}{\text{d}x}\quad (3.1)$$

这里要特别注意，虽然  $\dot{m}_A''+\dot{m}_B''=\dot{m}''$ ，但并不意味者  $Y_A\dot{m}''$  就等于  $\dot{m}_A''$ 。因为当中还涉及到了扩散作用。

**质量通量**的定义为垂直于流动方向的单位面积质量流量：

$$\dot{m}_A''=\dot{m}_A/A.\quad (3.2)$$

可以写成更一般的形式：

$$\dot{m}_A''=Y_A\left(\dot{m}_A''+\dot{m}_B''\right)-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\nabla Y_{\text{A}},\quad (3.3)$$

$$\dot{N}_A''=\chi_{\text{A}}\left(\dot{N}_A''+\dot{N}_B''\right)-c\mathcal{D}_{\text{AB}}\nabla\chi_{\text{A}},\quad (3.4)$$

其中 *c* 是混合物的浓度（kmol/m³）。

如果我们同时考虑 A 和 B 的扩散，将两个物质的式 3.1相加，可以得到：

$$-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}-\rho\mathcal{D}_{\text{BA}}\frac{\text{d}Y_{\text{B}}}{\text{d}x}=0\quad (3.5)$$

- 扩散的分子基础扩散系数和温度及压强的关系：

$$\mathcal{D}_{\text{AB}}\propto T^{3/2}P^{-1}\quad (3.6)$$

而质量通量实质上是和  $\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}$  相关，它仅和温度相关：

$$\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\propto T^{1/2}\quad (3.7)$$

- 与热传导的比较

#### 3.2.2 组分守恒

考虑化学反应：

$$\frac{\text{d}m_{\text{A},cv}}{\text{d}t}=[\dot{m}_A''A]_x-[\dot{m}_A''A]_{x+\Delta x}+\dot{m}_A'''V\quad (3.8)$$

经过整理可以得到：

$$\frac{\partial(\rho Y_{\text{A}})}{\partial t}=-\frac{\partial}{\partial x}\left[Y_{\text{A}}\dot{m}''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\partial Y_{\text{A}}}{\partial x}\right]+\dot{m}_A'''\quad (3.9)$$

对于稳态的情况：

$$\dot{m}_A'''-\frac{\text{d}}{\text{d}x}\left[Y_{\text{A}}\dot{m}''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}\right]=0.\quad (3.10)$$

把括号里面的东西打包的话其实也可以写作：

$$\dot{m}_A'''-\nabla\cdot\dot{m}_A''=0\quad (3.11)$$

### 3.3 传质的应用实例

#### 3.3.1 斯蒂芬问题

我们考虑液体 A 在玻璃圆通内保持一个固定的高度，假设 B 在 A 中不可溶解，由此圆柱中存在着一个 B 的滞止层。对于这个问题，A 的质量通量为：

$$\dot{m}_A''=\frac{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}{L}\ln\left(\frac{1-Y_{\text{A},\infty}}{1-Y_{\text{A},i}}\right)\quad (3.12)$$

推导过程如下：

由于 B 的量通量为 0，基于菲克定律式 3.1，我们可以写出

$$\dot{m}_A''=Y_A\dot{m}_A''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}x}$$

对之整理并分离变量：

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}\text{d}x=\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{1-Y_{\text{A}}}.$$

积分解得：

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}x=-\ln[1-Y_{\text{A}}]+C,$$

结合已知边界条件， $Y_{\text{A}}(x=0)=Y_{\text{A},i}$ ， $Y_{\text{A}}(x=L)=Y_{\text{A},\infty}$ 。

就可以写出质量分数的计算公式：

$$Y_{\text{A}}(x)=1-(1-Y_{\text{A},i})\exp\left(\frac{\dot{m}_A''x}{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}\right)\quad (3.13)$$

#### 3.3.2 液-气界面的边界条件

不难写出  $\chi_{\text{A},i}=P_{\text{sat}}/P$ ，由此可以确定质量分数应该为：

$$Y_{\text{A},i}=\frac{P_{\text{sat}}(T_{\text{liq},i})}{P}\frac{\text{MW}}{\text{MW}_{\text{mix},i}}\quad (3.14)$$

认为液-气界面上维持温度的连续性，那么：

$$T_{\text{liq},i}(x=0^-)=T_{\text{vap},i}(x=0^+)=T(0)$$

#### 3.3.3 液滴蒸发

假设：

- 蒸发过程是准稳态的。
- 液滴的温度均一，进而假设温度为低于液体的沸点的某一定值。
- 液滴表面蒸气的质量分数由液滴温度下的液体-蒸气平衡确定。
- 假设所有的热物理参数——特别是  $\rho\mathcal{D}$ ——是常数。

**蒸发速率**：

从某种意义上说，这里的液滴蒸发问题其实就是一个加强版的球状的斯蒂芬流。定义**传质数** $B_Y$  为：

$$B_Y=\frac{Y_{\text{A},s}-Y_{\text{A},\infty}}{1-Y_{\text{A},s}}\quad (3.15)$$

蒸发速率可以被写作：

$$\dot{m}_A'''=4\pi r_s\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\ln(1+B_Y)\quad (3.16)$$

具体的推倒过程如下所示：

首先，液滴的蒸发速率可以被写作

$$\dot{m}(r)=4\pi r^2\dot{m}''$$

将之带入到菲克定律 3.1的表达式中，并且认为另一组份滞止，可以得到：

$$\dot{m}_A''=Y_A\dot{m}_A''-\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}r}$$

代入蒸发速率的表达式，并且整理，可以得到：

$$\dot{m}=-4\pi r^2\frac{\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}{1-Y_{\text{A}}}\frac{\text{d}Y_{\text{A}}}{\text{d}r}$$

首先代入液滴表面的边界条件  $Y_{\text{A}}(r=r_s)=Y_{\text{A},s}$ ，可以得到：

$$Y_{\text{A}}(r)=1-\frac{(1-Y_{\text{A},s})\exp[-\dot{m}/(4\pi\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}r)]}{\exp[-\dot{m}/(4\pi\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}r_s)]}.$$

再代入  $r\rightarrow\infty$  时， $Y_{\text{A}}=Y_{\text{A},\infty}$ ，可以解得蒸发速率  $\dot{m}$  的最终结果。

**液滴质量守恒**：

显然，液滴质量和蒸发速率之间的关系是：

$$\frac{\text{d}m_d}{\text{d}t}=-\dot{m}\quad (3.17)$$

液滴的质量可以写作：

$$m_d=\rho_lV=\rho_l\pi D^3/6\quad (3.18)$$

将这两个式子代入到液滴蒸发速率的公式中（式 3.16），化简唯粉整理，可以得到：

$$\frac{\text{d}D}{\text{d}t}=-\frac{4\rho\mathcal{D}_{\text{AB}}}{\rho_iD}\ln(1+B_Y).\quad (3.19)$$

或者是：

$$\frac{\mathrm{d}D^2}{\mathrm{d}t} = -\frac{8\rho\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}}{\rho_l}\ln(1+B_Y).$$

(3.20)

我们将等式的右边定义为**蒸发常数**：

$$K = \frac{8\rho\mathcal{D}_{\mathrm{AB}}}{\rho_l}\ln(1+B_Y)$$

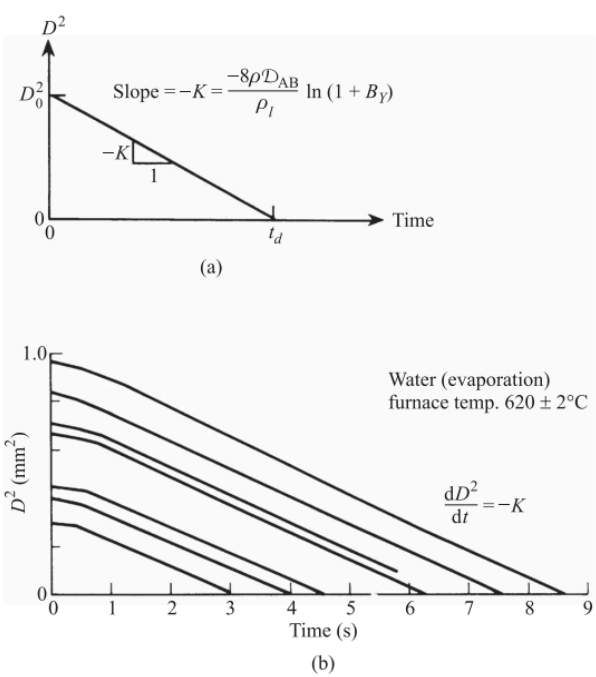
(3.21)

由此可以得到  $D$  随时间  $t$  的关系式：

$$D^2(t) = D_0^2 - Kt$$

(3.22)

这就是 **$D^2$  定律**。



## 4 化学动力学

### 4.1 概述

### 4.2 总包反应与基元反应

燃料和氧化剂的**总包反应机理**可以被写作：



反应速率可以被表达为：

$$\frac{\mathrm{d}[X_F]}{\mathrm{d}t} = -k_G(T)[X_F]^n[X_{O_x}]^m,$$

(4.2)

其中  $k_G$  为**总包反应速率常数**， $n, m$  为**反应级数**。这个式子只在特定的温度和压力范围适用，并且与用于确定反应速率参数的实验装置有关。为了描述一个总体反应所需要的一组基元反应称为**反应机理**。**基团**或**自由基**是指具有反应性的分子或原子，拥有不成对的电子。

### 4.3 基元反应速率

#### 4.3.1 双分子反应和碰撞理论

大部分的基元反应是**双分子反应**：



反应速率可以写作：

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k_{\text{bimolec}}[A][B].$$

(4.4)

如果研究问题的温度范围不是很大，双分子反应速率常数可以用经验的阿累尼乌斯形式（Arrheniusform）来表示，即：

$$k(T) = A \exp(-E_A/R_uT)$$

(4.5)

这里的  $A$  是指**前因子**或**频率因子**。严格来说它与  $T^{1/2}$  相关。也有写作：

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_uT),$$

(4.6)

#### 4.3.2 其他基元反应

**单分子反应**：



或者：



在高压的情况下，这个反应是一阶的，反应速率为：

$$\frac{\mathrm{d}\text{A}}{\mathrm{d}t} = -k_{\text{uni}}[\text{A}]$$

(4.9)

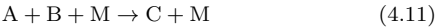
在低压时，它还与任意分子的浓度有关，

$$\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t} = -k[\text{A}][\text{M}]$$

(4.10)

这里的 M 是任意分子。

**三分子反应**



这里的 M 同样是任意分子。

**第三体的作用**：在自由基-自由基反应中，第三体的作用是携带走在形成稳定的组分时释放出来的能量。在碰撞的过程中，新形成的分子的内能传递给第三体 M, 成为 M 的动能。没有这一能量的传递，新形成的分子将重新离解为组成它的原子。

## 4.4 多步反应机理的反应速率

### 4.4.1 净生成率

#### 4.4.2 净生成率的简洁表达式

对于反应机理，表达式可以写为

$$\sum_{j=1}^N \nu_j' X_j \Leftrightarrow \sum_{j=1}^N \nu_j'' X_j \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, L,$$

(4.12)

净生成率被写作：

$$\omega_j = \sum_{i=1}^L \nu_{ji} q_i \quad \text{for } j = 1, 2, \dots, N,$$

(4.13)

$$\nu_{ji} = (\nu_{ji}'' - \nu_{ji}')$$

(4.14)

$$q_i = k_{fi} \Pi_{j=1}^N [X_j]^{\nu_{ji}'} - k_{ri} \Pi_{j=1}^N [X_j]^{\nu_{ji}''}$$

(4.15)

#### 4.4.3 反应速率常数与平衡常数之间的关系

速率常数不好测，基于热力学测量与计算的平衡常数好测。

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)} = K_c(T)$$

(4.16)

这里的  $K_c$  是基于浓度的平衡常数：

$$K_p = K_c(R_uT/P^0)^{c+d+\cdots-a-b-\cdots} = K_c(R_uT/P^0)^{\sum \nu'' - \sum \nu'}$$

实际操作中，测定好测的正反应速率常数，然后推算出逆反应的速率常数。

#### 4.4.4 稳态近似

在燃烧过程所涉及的许多化学反应系统中，会形成许多高反应性的中间产物，即自由基。针对这类中间产物或自由基，采用稳态近似，就可以大大减少对这些系统的分析工作。从物理上讲，这些自由基的浓度在一个迅速的初始增长后，其消耗与形成的速率就很快趋近，即生成和消耗速率是相等的。

#### 4.4.5 单分子反应机理

考虑第三体的作用，产物的生成速率应当等于激活的 A 分子浓度成一阶反应的速率常数：

$$\frac{\mathrm{d}[\text{products}]}{\mathrm{d}t} = k_{\text{uni}}[\text{A}^*]$$

(4.17)

利用稳态近似，认为激活的 A 分子浓度不变，可以将 A\* 的净生成率表达成为：

$$\frac{\mathrm{d}[\text{A}^*]}{\mathrm{d}t} = k_e[\text{A}][\text{M}] - k_{\text{de}}[\text{A}^*][\text{M}] - k_{\text{uni}}[\text{A}^*].$$

(4.18)

经过层层推导可以得到如下结论：

$$-\frac{\mathrm{d}[\text{A}]}{\mathrm{d}t} = \frac{\mathrm{d}[\text{products}]}{\mathrm{d}t} = k_{\text{app}}[\text{A}]$$

(4.19)

其中  $k_{\text{app}}$  被定义为单分子反应的**表观速率常数**，计算公式为：

$$k_{\text{app}} = \frac{k_e[\text{M}]}{(k_{\text{de}}/k_{\text{uni}})[\text{M}] + 1}$$

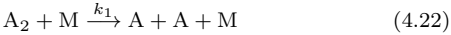
(4.20)

#### 4.4.6 链式反应和链式分支反应

对于总包反应



链的激发反应为：



链的传播反应为：



链的终止反应为：



分析过程太复杂，可以看书 100 页。几个结论：

$$[\text{A}] \approx \frac{[\text{A}_2]}{[\text{B}_2]^{1/2}} \left( \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \right)^{1/2}$$

(4.26)

$$\frac{\mathrm{d}[\text{B}_2]}{\mathrm{d}t} \approx -[\text{A}_2][\text{B}_2]^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2}.$$

(4.27)

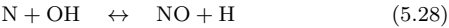
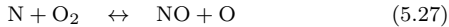
- 链的激发反应速率越大，链的中断反应速率常数越小，自由基的浓度也越大。
- 增大链的传递反应速率常数，会增大  $[\text{B}_2]$  的消耗速率。
- 链的传递反应速率常数对自由基的浓度影响不大。因为由于其速率常数具有相同的量级且以一个比值的方式出现。



5.6 氮氧化物的形成

- 1. **热力型机理**在高温燃烧中起支配作用，当量比可以在很宽的范围内变化。
- 2. **费尼莫机理**在富燃料燃烧中特别重要。
- 3. **N<sub>2</sub>O-中间体机理**在很贫的燃料和低温燃烧过程中对 NO 的产生有很重要的作用。
- 4. **NNH 机理**相对上面提到的机理是新提出的。

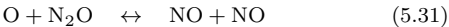
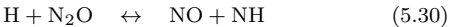
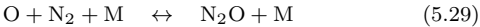
热力型机理, Zeldovich:



按理说这个反应会通过氧气, 羟基和氧原子与燃烧发生耦合. 但是由于一般只有在燃烧完全后, NO 的形成才会明显, 所以他们一般不耦合. 在此情况下, 如果认为

- 1. 反应尺度够长 → 氮气, 氧气, 氧原子和羟基浓度处于平衡值;
- 2. NO 浓度远小于平衡值 → 逆反应忽略

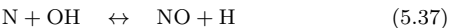
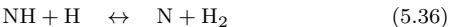
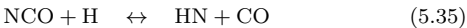
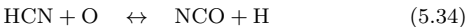
那么 NO 的生成就只和氧原子和氮气相关. 当然在火焰区, 时间尺度小, 平衡假设不成立. 此时 O 处于超平衡浓度, 大大加快了 NO 的形成速率 (有时归结为快速型 NO 机理, 考虑历史, 快速限定为费尼莫尔机理). 由于活化能大, 所以高温下此机理才重要. 又由于时间尺度小于燃料氧化的时间尺度, 因此 NO 往往在火焰后的气体中产生. **N<sub>2</sub>O-中间体机理**在贫燃料 (φ < 0.8) 和低温的条件下, N<sub>2</sub>O-中间体机理很重要 (燃气轮机制造商):



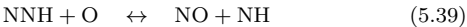
**费尼莫儿机理/快速型 NO** 得名原因: 费尼莫尔最早发现 NO 在层流预混火焰的火焰区域中快速地产生, 且是在热力型 NO 形成之前就已形成.



在当量比小于 1.2 时, HCN 由下面的方法产生 NO:



当量比大于 1.2 时, 会比较复杂. 如果上面的反应不快速的时候, NO 会形成 HCN, 然后反应就倒过来了, 氧化变成了还原. **NNH 机理:** 对氢的燃烧, 大碳氢比燃料的燃烧很重要:



燃料氮:

燃料中含有的氮, 这些氮形成的 NO 是燃料氮, 也是一个重要的途径. 煤里面的氮比较多, 可能会生成 HCN 和 NH<sub>3</sub>. 后面的机理和快速型 NO 机理差不多. 一氧化氮进入大气以后的事儿可以看看书 146.

6 反应系统化学与热力学分析的耦合

6.1 概述

6.2 定压-定质量反应器

6.2.1 守恒定律的应用

考虑焓的变化:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{dh}{dt} \tag{6.1}$$

$$h = \frac{H}{m} = \sum_{i=1}^N N_i \overline{h_i}$$

$$\frac{dh}{dt} = \frac{1}{m} \left[ \sum_i \left( \overline{h_i} \frac{dN_i}{dt} \right) + \sum_i \left( N_i \frac{d\overline{h_i}}{dt} \right) \right].$$

对于理想气体, 我们可以写出:

$$\frac{d\overline{h_i}}{dt} = \frac{\partial \overline{h_i}}{\partial T} \frac{dT}{dt} = \overline{c}_{p,i} \frac{dT}{dt},$$

对于物质的量的变化:

$$N_i = V[X_i]$$

$$\frac{dN_i}{dt} \equiv V\dot{\omega}_i$$

由此, 把上面这些式子互相放在一起互相代一下, 我们可以得到, 关于温度的方程:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i (\overline{h_i} \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] \overline{c}_{p,i})}, \tag{6.2}$$

其中的焓, 可以用下面的方程来写:

$$\overline{h_i} = \overline{h}_{f,i}^o + \sum_{T_{\text{ref}}}^T \overline{c}_{p,i} dT. \tag{6.3}$$

对于体积的关系, 我们需要运用质量守恒, 首先, 体积和摩尔浓度之间的关系是:

$$V = \frac{m}{\sum_i ([X_i] MW_i)}. \tag{6.4}$$

摩尔分数的变化可以写作:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i - [X_i] \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}, \tag{6.5}$$

综合运用理想气体方程, 消去 dV/dt 项, 我们可以得到:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i - [X_i] \left[ \frac{\sum \dot{\omega}_i}{\sum_j [X_j]} + \frac{1}{T} \frac{dT}{dt} \right]. \tag{6.6}$$

6.2.2 反应器模型小结

除了公式 6.2, 6.6 以外, 我们再补上两个初始条件, 这个问题就完全闭合了. **柴油机 vs. 汽油机:** 按理说, 定压定质量的反应容器温度应该更低, 因此柴油机的效率看起来会比汽油机要更低一些, 但是不能忘记的是, 考虑到爆震/敲缸的问题, 柴油机的压缩比能做到比汽油机高很多, 所以综合考虑下来柴油机的效率会更加高一些.

6.3 定容-定质量反应器

6.3.1 守恒定律的应用

过程和上次类似, 不过是考虑内能的变化:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_i (\overline{u_i} \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] \overline{c}_{v,i})}.$$

对于理想气体, 我们给他写成有关焓的形式:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{(\dot{Q}/V) + R_u T \sum \dot{\omega}_i - \sum_i (\overline{h_i} \dot{\omega}_i)}{\sum_i ([X_i] (\overline{c}_{p,i} - R_u))}. \tag{6.7}$$

关于摩尔浓度的变化, 定容的反应器是不必多说的. 压力的变化是一个我们很关心的问题, 同样根据理想气体状态方程, 压力的变化可以被写作:

$$\frac{dP}{dt} = R_u T \sum_i \dot{\omega}_i + R_u \sum_i [X_i] \frac{dT}{dt}, \tag{6.8}$$

6.3.2 反应器模型小结

除了上面的 6.7 以外, 摩尔浓度的变化可以被写作:

$$\frac{d[X_i]}{dt} = \dot{\omega}_i = f([X_i], T) \quad i = 1, 2, \dots, N \tag{6.9}$$

我们再补两个初始条件, 就完事儿了. **敲缸:** 在电火花点火发动机中, 如果在火焰到达之前, 未燃燃料-空气混合物就发生均相反应, 会引起敲缸, 也就是自动点火.

6.4 全混反应器

6.4.1 守恒定律的应用

如果我们忽略任何的扩散通量, 对于某一特定物质流入流出的质量流的变化应当等于反应器内化学反应生成的该物质, 亦即:

$$\dot{\omega}_i MW_i V + \dot{m} (Y_{i,\text{in}} - Y_{i,\text{out}}) = 0 \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, N \text{ species} \tag{6.10}$$

对于化学反应部分, 由于反应器内部组份处处相等, 因此出口的部分应当和内部相同, 亦即:

$$\dot{\omega}_i = f([X_i]_{cv}, T) = f([X_i]_{\text{out}}, T) \tag{6.11}$$

其中质量分数与物质的量的浓度的关系为:

$$Y_i = \frac{[X_i] MW_i}{\sum_{j=1}^N [X_j] MW_j} \tag{6.12}$$

目前, 对于每一个物质, 我们都可以写出一个 6.10, 由此我们就有 N 个方程, 如果我们认为入口流量和反应器体积已知, 那么我们还缺一个额外的方程去确定反应器的能量状态.

$$\dot{Q} = \dot{m} \left( \sum_{i=1}^N Y_{i,\text{out}} h_i(T) - \sum_{i=1}^N Y_{i,\text{in}} h_i(T_{\text{in}}) \right), \tag{6.13}$$

其中,

$$h_i(T) = h_{f,i}^o + \int_{T_i(f),i}^T dT. \tag{6.14}$$

我们常常还会定义**平均停留时间**为:

$$\tau_R = \rho V / \dot{m} \tag{6.15}$$

密度可以利用下面的公式来计算:

$$\rho = PMW_{\text{mix}} / R_u T \tag{6.16}$$

6.4.2 反应器模型小结

由于对于全混反应器，实质上是一个稳态问题，所以说我们就不需要求解 ODEs 只需要考虑一些非线性的代数方程了。

6.5 柱塞流反应器

6.5.1 假设

- 稳态、稳定流动；
- 没有轴向混合：在流动方向上分子扩散和湍流质量扩散都可以忽略；
- 垂直于流动方向的参数都相等，一维问题；

- 理想无粘流动：可以用欧拉方程关联压力和速度；
- 理想气体。

6.5.2 守恒定律的应用

方程类型	方程数	包括的变量或导数
守恒：质量、动量、能量、组份	$3 + N$	$\frac{d}{dx}(\rho, v_x, P, h, Y_i)$
化学反应	$N$	$\omega_i$
状态方程	1	$\frac{d}{dx}(\rho, P, T, MW_{\text{mix}})$
状态的热方程	1	$\frac{d}{dx}(h, T, Y_i)$
混合物摩尔质量	1	$\frac{d}{dx}(MW_{\text{mix}}, Y_i)$

方程太多，变量太多，经过推导可以最后变成  $N + 2$  个方程，一个是密度的导数，一个是温度的导数， $N$  个是质量分数的导数。如果引入停留时间，那就再多一个方程：

$$\frac{dt_R}{dx} = \frac{1}{v_x}$$

7 反应流的简化守恒方程

8 层流预混火焰