

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

$$PV = nR_uT \tag{2.1}$$

$$PV = mRT \tag{2.2}$$

$$Pv = RT \tag{2.3}$$

$$P = \rho RT \tag{2.4}$$

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

2.2.3 状态热方程

$$u = u(T, v) \tag{2.5}$$

$$h = h(T, P) \tag{2.6}$$

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

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

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

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

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：

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

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

2.2.4 理想气体混合物

组份 i 的摩尔分数 χ_i ：

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

组份 i 的质量分数 Y_i ：

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

他们之间存在着如下的换算关系：

$$Y_i = \chi_i \text{MW}_i / \text{MW}_{\text{mix}} \tag{2.15}$$

$$\chi_i = Y_i \text{MW}_{\text{mix}} / \text{MW} \tag{2.16}$$

对于混合物的摩尔质量：

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i \text{MW}_i \tag{2.17}$$

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

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：

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

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

2.2.5 蒸发潜热

aka 蒸发焓，

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

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

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

2.3 热力学第一定律

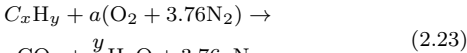
2.3.1 第一定律——定质量

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 C_xH_y ，



其中，

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

化学当量的空-燃比：

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

当量比：

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

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，

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

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）：

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

燃烧热 Δh_c （也称为热值）为燃烧焓的相反数。

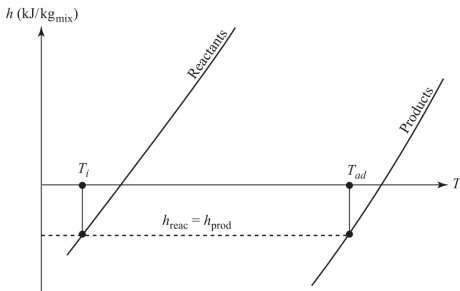
• **高位热值**（HHV）：假设所有的产物都凝结成液化水时的燃烧热。

• **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：

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



定容绝热燃烧温度：反应前后内能相等，

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

写成焓的形式：

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

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：

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

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：

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

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** ΔG_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 ΔG_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 ΔG_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 ΔG_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况（ $\Phi\approx1.05$ ）。

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：

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

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

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

- 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**：

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

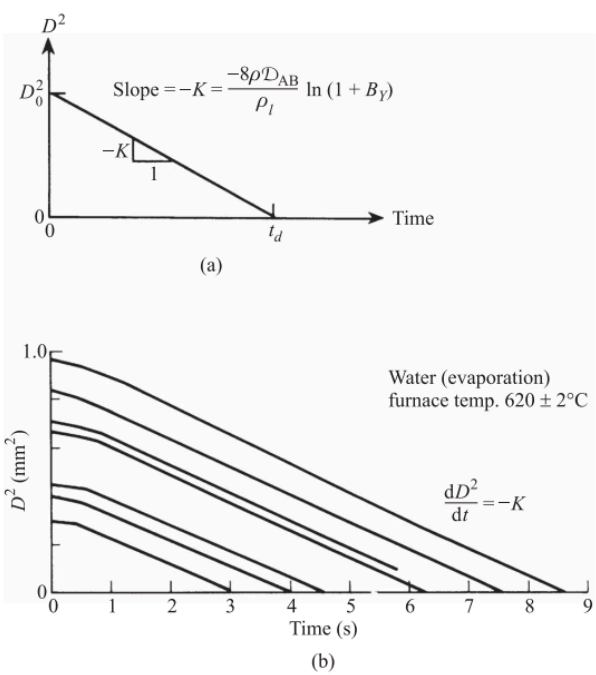
(3.21)

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：

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

(4.9)

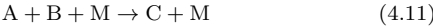
在低压时，它还与任意分子的浓度有关，

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

(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：

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

(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：

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

(4.18)

经过层层推导可以得到如下的结论：

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

(4.19)

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

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

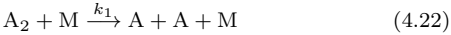
(4.20)

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：

$$[A] \approx \frac{[A_2]}{[B_2]^{1/2}} \left(\frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \right)^{1/2}$$

(4.26)

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

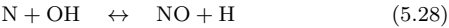
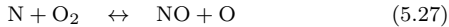
(4.27)

- 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. **N₂O-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。

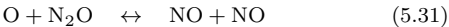
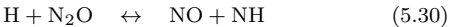
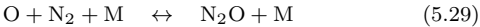
热力型机理, Zeldovich:



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

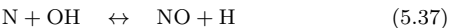
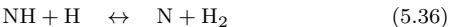
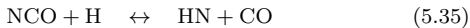
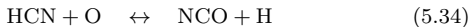
那么 NO 的生成就只和氧原子和氮气相关.
当然在火焰区, 时间尺度小, 平衡假设不成立. 此时 O 处于超平衡浓度,
大大加快了 NO 的形成速率 (有时归结为快速型 NO 机理, 考虑历史,
快速限定为费尼莫尔机理). 由于活化能大, 所以高温下此机理才重要.
又由于时间尺度小于燃料氧化的时间尺度, 因此 NO 往往在火焰后的气
体中产生.
N₂O-中间体机理在贫燃料 (φ < 0.8) 和低温的条件下, N₂O-中间体机
理很重要 (燃气轮机制造商):



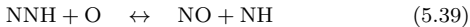
费尼莫儿机理/快速型 NO 得名原因: 费尼莫尔最早发现 NO 在层流
预混火焰的火焰区域中快速地产生, 且是在热力型 NO 形成之前就已
形成。



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 NH₃. 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:

Q̇ / m = dh / dt (6.1)

h = H / m = ∑_{i=1}^N N_i h_i

dh / dt = 1 / m [∑_i (h_i dN_i / dt) + ∑_i (N_i dh_i / dt)]

对于理想气体, 我们可以写出:

d h_i / dt = ∂ h_i / ∂ T dT = c̄_{p,i} dT

对于物质的量的变化:

N_i = V [X_i]

dN_i / dt = V d̄_{p,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:

dT / dt = (Q̇ / V - ∑_i (h_i d̄_{p,i})) / ∑_i ([X_i] c̄_{p,i}) (6.2)

其中的焓, 可以用下面的方程来写:

h_i = h_{f,i}^o + ∑_{T_ref}^T c̄_{p,i} dT (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 = m / ∑_i ([X_i] MW_i) (6.4)

摩尔分数的变化可以写作:

d [X_i] / dt = ω_i - [X_i] 1 / V dV / dt (6.5)

综合运用理想气体方程, 消去 dV / dt 项, 我们可以得到:

d [X_i] / dt = ω_i - [X_i] [∑_i ω_i / ∑_j [X_j] + 1 / T dT / dt] (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:

dT / dt = (Q̇ / V - ∑_i (ũ_i ω_i)) / ∑_i ([X_i] c̄_{v,i})

对于理想气体, 我们给他写成有关焓的形式:

dT / dt = (Q̇ / V + R_u T ∑_i ω_i - ∑_i (h_i ω_i)) / ∑_i ([X_i] (c̄_{p,i} - R_u)) (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:

dP / dt = R_u T ∑_i ω_i + R_u ∑_i [X_i] dT / dt (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:

d [X_i] / dt = ω_i = f ([X_i], T) i = 1, 2, ..., N (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:

ω_i MW_i V + ṁ (Y_{i,in} - Y_{i,out}) = 0 for i = 1, 2, ..., N species (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:

ω_i = f ([X_i]_{cv}, T) = f ([X_i]_{out}, T) (6.11)

其中质量分数与物质的量的浓度的关系为:

Y_i = [X_i] MW_i / ∑_{j=1}^N [X_j] MW_j (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。

Q̇ = ṁ (∑_{i=1}^N Y_{i,out} h_i (T) - ∑_{i=1}^N Y_{i,in} h_i (T_{in})) (6.13)

其中,

h_i (T) = h_{f,i}^o + ∫_{T_i(f),i}^T c_{p,i} dT (6.14)

我们常常还会定义**平均停留时间**为:

t_R = ρ V / ṁ (6.15)

密度可以利用下面的公式来计算:

ρ = P MW_{mix} / R_u T (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	$3+N$	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\rho, v_x, P, h, Y_i)$
化学反应	N	ω_i
状态方程	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\rho, P, T, MW_{\mathrm{mix}})$
状态的热方程	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(h, T, Y_i)$
混合物摩尔质量	1	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(MW_{\mathrm{mix}}, Y_i)$

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：

$$\frac{\mathrm{d}t_R}{\mathrm{d}x}=\frac{1}{v_x}$$

7 反应流的简化守恒方程

8 层流预混火焰

8.1 概述

8.2 物理描述

8.2.1 定义

火焰是一个以亚音速、自维持传播的局部燃烧区域。

- 火焰是局部的，即火焰在任何时候都只占可燃混合物的很小部分；
- 亚音速：
 - 音速传播的不连续的燃烧波称为**缓燃波**；
 - 超音速的燃烧波称为**爆震波**。

8.2.2 重要特征

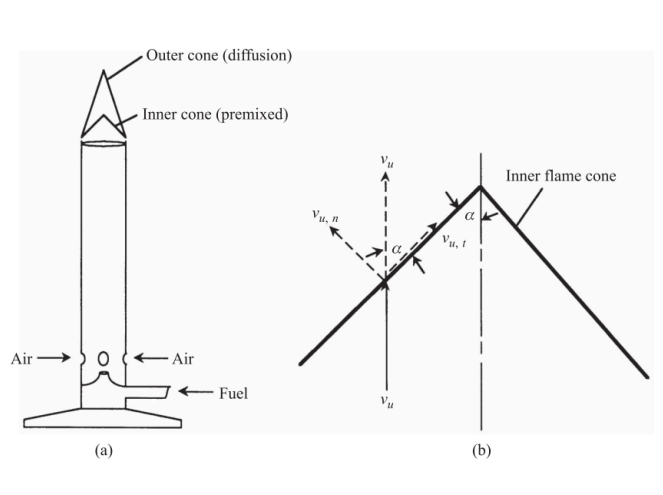
随着火焰移动的观察者可以感受到未燃的混合物以一定的速度向其流动，这个速度就是火焰传播速度 S_L 。

$$\rho_{\mathrm{u}}S_{\mathrm{L}}A\equiv\rho_{\mathrm{u}}v_{\mathrm{u}}A=\rho_{\mathrm{b}}v_{\mathrm{b}}A\tag{8.1}$$

可以把火焰分成两个区域：

- 预热区**几乎没有热量释放出来
- 反应区**释放出大量的化学能。火焰厚度一般在常压下只有毫米级，反应区可以进一步划分为：
 - 快速反应区：极窄、双分子反应，常压下典型厚度小于一毫米，梯度很大。
 - 慢速反应区：三个自由基的合成反应，范围可以延伸到几毫米。

8.2.3 典型的实验室火焰



由于火焰传播速度和未燃气流速度在火焰面法线方向的分量处处相等：

$$S_L=v_{\mathrm{u}}\sin\alpha\tag{8.2}$$

8.3 简化分析

8.3.1 假设

- 一维、等面积、稳态流
- 忽略动能、势能，忽略黏性力做功，忽略热辐射。
- 忽略火焰前后的很小的压力变化，即压力是常数。
- 热扩散和质量扩散分别服从傅里叶定律和菲克扩散定律。假定是二元扩散。
- 路易斯数， $Le=\alpha/\mathcal{D}=k/(\rho c_p\mathcal{D})$ 为 1。
- 混合物的比热容与温度及其组成无关。
- 燃料和氧化剂通过一步放热反应生成产物。
- 氧化剂等于化学当量或者过量混合，燃料完全消耗。

8.3.2 守恒定律

- 质量守恒；
- 组分守恒，利用总包反应方程式，根据燃料的流量，分别表达燃料、氧化剂和产物三者的守恒方程；
- 能量方程：利用 Shvab-Zeldovich 形式的能量守恒方程，总和利用 $Le=1.0$ 的假设，得到方程。

8.3.3 求解

假定温度是 $_/_$ 的形式，即温度在很小的距离 δ 内，从低温到了高温，定义这个距离为火焰厚度。后面就代入到方程里面开始积分吧。主要处理的方程就是：

$$\bar{m}''\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}-\frac{1}{c_p}\frac{\mathrm{d}\left(k\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right)}{\mathrm{d}x}=-\frac{\bar{m}_F'''\Delta h_c}{c_p}.\tag{8.3}$$

一共积分两次，一次从 $-\infty\rightarrow\infty$ ，一次从 $-\infty\rightarrow\delta/2$ 定义平均反应速度为：

$$\bar{m}_F'''=\frac{1}{T_{\mathrm{b}}-T_{\mathrm{u}}}\int_{T_{\mathrm{u}}}^{T_{\mathrm{b}}}\bar{m}_F'''\mathrm{d}T\tag{8.4}$$

实际计算的时候，也采用下面的方法：

$$\bar{m}_F'''=\bar{\omega}_FMW_{\mathrm{F}}\tag{8.5}$$

计算 $\bar{\omega}_F$ 的时候，用平均的温度和浓度就好。

注意，由于我们在推导的过程中是在 $-\infty\rightarrow\delta/2$ 这一区间上进行积分的，其中包含了一个假设就是认为 \bar{m}_F''' 等于 0，所以我们在计算平均温度时：

$$\bar{T}=\frac{1}{2}\left[\frac{1}{2}(T_{\mathrm{b}}+T_{\mathrm{u}})+T_{\mathrm{b}}\right]\tag{8.6}$$

最后的结果是：

$$S_L=\left[-2\alpha(\nu+1)\frac{\bar{m}_F'''}{\rho_{\mathrm{u}}}\right]^{1/2}\tag{8.7}$$

$$\delta=\left[\frac{-2\rho_{\mathrm{u}}\alpha}{(\nu+1)\bar{m}_F'''}\right]^{1/2}\tag{8.8}$$

或者也可以写作：

$$\delta=2\alpha/S_L\tag{8.9}$$

8.4 详细分析

8.5 影响火焰速度和厚度的因素

- 过量空气系数：稍稍缺氧时 ($\phi>1$)，火焰传播速度最大，那个时候往往火焰厚度最薄；
- 燃料化学结构：
 - 烷烃最大火焰传播速度为（0.7 m/s），几乎与烷烃的碳数无关；
 - 非饱和碳氢化合物，碳原子少的火焰传播速度大；
 - 但是碳原子多到一定程度也就基本不下降了。
- 未燃气体温度：提高未燃气体温度可以大大促进化学反应速度，从而增大 S_L 的值；
- 压力的影响：不是说 n 等于 2 的时候就没有影响了，实际上，这个时候时成反比；

$$S_L\propto\bar{T}^{0.375}T_{\mathrm{u}}T_{\mathrm{b}}^{-n/2}\exp(-E_A/2R_{\mathrm{u}}T_{\mathrm{b}})P^{(n-2)/2}$$

8.6 选定燃料的火焰传播速度计算式

Metghalhi-Kech 关系式：

$$S_{\mathrm{L}}=S_{\mathrm{L,ref}}\left(\frac{T_{\mathrm{u}}}{T_{\mathrm{u,ref}}}\right)^{\gamma}\left(\frac{P}{P_{\mathrm{ref}}}\right)^{\beta}(1-2.1Y_{\mathrm{dil}})\tag{8.10}$$

具体细节可以看 237 页。

8.7 熄火、可燃性、点火

8.7.1 冷壁熄火

点火和熄火准则：

- 仅当足够多的能量加入到可燃气体的中，使和稳定传播的层流火焰一样厚的一层气体的**温度升高到绝热燃烧温度**，才能点燃。
- 板形区域内化学反应的放热速率必需近似平衡于由于热传导从这个区域散热的速率。

考虑一个间距为 d 的平行板，研究它的熄火问题。热量流失依靠导热：

$$\left|\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}x}\right|=\frac{T_{\mathrm{b}}-T_{\mathrm{w}}}{d/b}\tag{8.11}$$

这里的 b 显然是一个至少比 2 大的数字，而且实际上大不少。后面经过数学上的一番倒腾，可以得到：

$$d=\sqrt{b}\delta\tag{8.12}$$

不难发现，熄火距离是要比火焰厚度要大的。

8.7.2 可燃极限

可燃下限是允许稳态火焰传播的燃料含量最低的混合气体（ $\Phi < 1$ ），而**可燃上限**则指允许火焰传播的燃料含量最高的混合气体（ $\Phi > 1$ ）。

8.7.3 点火

着火分类：

- 化学自燃：不需外界加热，靠自身化学反应就可着火；
- 热自燃：混合气加热到一定温度在整个容积中着火。

简化的点火分析：

- 确定临界半径；
- 确定最小点火能量。

这里也是利用傅立叶导热定律进行分析，结论是：

$$R_{\text{crit}} = (\sqrt{6}/2)\delta \tag{8.13}$$

$$E_{\text{ign}} = 61.6P\left(\frac{c_p}{R_b}\right)\left(\frac{T_b - T_u}{T_b}\right)\left(\frac{\alpha}{S_L}\right)^3, \tag{8.14}$$

其中 $R_b = R_u/MW_b$ 。
压力、温度和当量比的影响

$$E_{\text{ign}} \propto P^{-2} \tag{8.15}$$

增大压力或者初始温度，最小点火能量都会降低。

8.7.4 火焰稳定

回火：火焰进入燃烧器和喷口内继续传播而不熄灭；发生在燃料气流减小或关闭时。危害：损坏燃烧设备，甚至爆炸。回火通常是瞬态的，发生在燃料气流减小或关闭时。局部火焰传播速度超过局部气流速度。当燃料气流停止时，火焰就会通过任何比熄火距离大的管子或喷口而发生回火。所以说火焰传播速度大的燃料比较容易发生回火，In comparison with 人工煤气 and 甲烷，后者回火稳定性更好。

推举：火焰与燃烧器管子或喷口不接触，而是稳定在离喷口一定距离的位置；容易形成未燃气体逃逸。

9 层流扩散火焰

9.1 概述

9.2 无反应的恒定密度层流射流

9.2.1 物理描述

无限大的容器里面充满着静止的流体（氧化剂），一股无反应的流体（燃料）喷入。

气流核心：黏性力和扩散还不起作用，流体的速度和射流流体的质量分数保持不变，等于喷嘴出口的值。如果这个情况在管内流动那就完全不同了，根据质量守恒，显然它会加速。

显然存在着两个守恒：动量守恒和质量守恒，

$$2\pi \int_0^\infty \rho(r, x) v_x^2(r, x) r dr = \rho_e v_e^2 \pi R^2 \tag{9.1}$$

$$2\pi \int_0^\infty \rho(r, x) v_x(r, x) Y_F(r, x) r dr = \rho_e v_e \pi R^2 Y_{F,e} \tag{9.2}$$

9.2.2 假设

- 射流和周围流体的摩尔质量相等。基于理想气体的性质，可以认为压力和温度都是常数，即整个流场内流体的密度为常数。
- 菲克扩散定律的简单二元扩散。
- 动量和组份扩散率为常数且相等等于 1，施密特数（ $Sc \equiv \nu/D$ ）等于 1。
- 只考虑径向的动量和组分扩散，忽略轴向扩散。由于出口处轴向扩散很重要，所以下面的分析不适用于那里。

9.2.3 守恒定律

Mass: $\frac{\partial v_x}{\partial x} + \frac{1}{r} \frac{\partial (v, r)}{\partial r} = 0$

Axial momentum: $v_x \frac{\partial v_x}{\partial x} + v_r \frac{\partial v_x}{\partial r} = v \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial v_x}{\partial r} \right)$ (9.3)

Species: $v_x \frac{\partial Y_F}{\partial x} + v_r \frac{\partial Y_F}{\partial r} = D \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Y_F}{\partial r} \right)$

那么对于氧化剂，有：

$$Y_{Ox} = 1 - Y_F \tag{9.4}$$

9.2.4 边界条件

- 中心线的径向速度为 0；

$$v_r(0, x) = 0$$

- 中心线的轴向速度在水平方向上变化率为 0；

$$\frac{\partial v_x}{\partial r}(0, x) = 0$$

- 中心线的燃料质量分数在水平方向上变化率为 0；

$$\frac{\partial Y_F}{\partial r}(0, x) = 0$$

- 轴向速度在径向的无穷远处为 0；

$$v_x(\infty, x) = 0$$

- 燃料质量分数在径向无穷远处为 0；

$$Y_F(\infty, x) = 0$$

- 在出口处，速度和燃料质量分数都均匀且相等，出口外侧都为 0；

$$v_x(r \leq R, 0) = v_e,$$

$$v_x(r > R, 0) = 0,$$

$$Y_F(r \leq R, 0) = Y_{F,e} = 1,$$

$$Y_F(r > R, 0) = 0.$$

9.2.5 求解

利用相似理论来进行求解，定义包含了 r/x 的相似变量 ξ 为：

$$\xi = \left(\frac{3\rho_e J_e}{16\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{\mu} \frac{r}{x} \tag{9.5}$$

再定义初始流体动量为：

$$J_e = \rho_e v_e^2 \pi R^2 \tag{9.6}$$

轴向和径向速度可以表示为：

$$v_x = \frac{3}{8\pi} \frac{J_e}{\mu x} \left[1 + \frac{\xi^2}{4} \right]^2 \tag{9.7}$$

$$v_r = \left(\frac{3J_e}{16\pi\rho_e} \right)^{1/2} \frac{1}{x} \frac{\xi - \xi^3/4}{\left(1 + \frac{\xi^2}{4} \right)^2} \tag{9.8}$$

我们还可以把轴向的速度写成无量纲的形式：

$$v_x/v_e = 0.375(\rho_e v_e R/\mu)(x/R)^{-1} [1 + \xi^2/4]^{-2} \tag{9.9}$$

那么对于中心线的速度，代入 $\xi = 0$ ，可以得到：

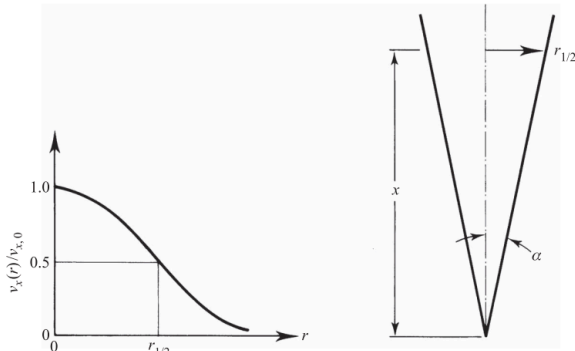
$$v_{x,0}/v_e = 0.375(\rho_e v_e R/\mu)(x/R)^{-1} \tag{9.10}$$

中间那一坨也可以写成射流雷诺数：

$$Re_j \equiv \frac{\rho_e v_e R}{\mu} \tag{9.11}$$

如前文所述，靠近喷口的地方这个式子是不合适的。

入射流半宽 $r_{1/2}$ ：在射流的某一轴向距离处，当射流速度减小到该轴向距离处中心线速度一半时的径向距离为此轴向距离处的射流半宽。**扩张率**：射流半宽和轴向距离的比值。**扩张角**：正切值等于扩张率的角度。



$$r_{1/2}/x = 2.97 \left(\frac{\mu}{\rho_e v_e R} \right) = 2.97 Re_j^{-1} \tag{9.12}$$

$$\alpha \equiv \arctan(r_{1/2}/x) \tag{9.13}$$

对于浓度场，由于我们有施密特数等于 1 的假设，所以他无量纲的形式实质上 and 速度完全相同：

$$Y_F = 0.375 Re_j (x/R)^{-1} (1 + \xi^2/4)^{-2} \tag{9.14}$$

$$Y_{F,0} = 0.375 Re_j (x/R)^{-1} \tag{9.15}$$

上面这些式子的适用范围为：

$$x/R > 0.375 Re_j \tag{9.16}$$

