

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

$$PV = nR_u T \quad (1)$$

$$PV = mRT \quad (2)$$

$$Pv = RT \quad (3)$$

$$P = \rho RT \quad (4)$$

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

2.2.3 状态热方程

$$u = u(T, v) \quad (5)$$

$$h = h(T, P) \quad (6)$$

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv \quad (7)$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P} \right)_T dP \quad (8)$$

$$c_v \equiv \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (9)$$

$$c_p \equiv \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_P \quad (10)$$

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：

$$u(T) - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_v dT \quad (11)$$

$$h(T) - h_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^T c_p dT. \quad (12)$$

2.2.4 理想气体混合物

组份 i 的摩尔分数 χ_i ：

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

组份 i 的质量分数 Y_i ：

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

他们之间存在着如下的换算关系：

$$Y_i = \chi_i \text{MW}_i / \text{MW}_{\text{mix}} \quad (15)$$

$$\chi_i = Y_i \text{MW}_{\text{mix}} / \text{MW} \quad (16)$$

对于混合物的摩尔质量：

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \sum_i \chi_i \text{MW}_i \quad (17)$$

$$\text{MW}_{\text{mix}} = \frac{1}{\sum_i (Y_i / \text{MW}_i)} \quad (18)$$

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：

$$s_i(T, P_i) = s_i(T, P_{\text{ref}}) - R \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}} \quad (19)$$

$$\bar{s}_i(T, P) = \bar{s}_i(T, P_{\text{ref}}) - R_u \ln \frac{P_i}{P_{\text{ref}}}. \quad (20)$$

2.2.5 蒸发潜热

aka 蒸发焓，

$$h_{fg}(T, P) \equiv h_{\text{vapor}}(T, P) - h_{\text{liquid}}(T, P), \quad (21)$$

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

$$\frac{dP_{\text{sat}}}{P_{\text{sat}}} = \frac{h_{fg}}{R} \frac{dT_{\text{sat}}}{T_{\text{sat}}^2}. \quad (22)$$

2.3 热力学第一定律

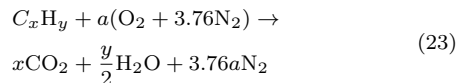
2.3.1 第一定律——定质量

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：

$$(A/F)_{\text{stolc}} = \left(\frac{m_{\text{air}}}{m_{\text{fuel}}} \right)_{\text{stoic}} = \frac{4.76a}{1} \frac{\text{MW}_{\text{air}}}{\text{MW}_{\text{fuel}}}, \quad (24)$$

当量比：

$$\Phi = \frac{(A/F)_{\text{stoic}}}{(A/F)} = \frac{(F/A)}{(F/A)_{\text{stoic}}} \quad (25)$$

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，

$$\bar{h}_i(T) = \bar{h}_{f,i}^0(T_{\text{ref}}) + \Delta \bar{h}_{s,i}(T), \quad (26)$$

参考温度： $T_{\text{ref}} = 25^\circ\text{C}(298.15 \text{ K})$ ，参考压力： $P_{\text{ref}} = 1\text{atm}(101325 \text{ Pa})$ 。

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）：

$$\Delta h_R \equiv q_{cv} = h_{\text{prod}} - h_{\text{reac}}, \quad (27)$$

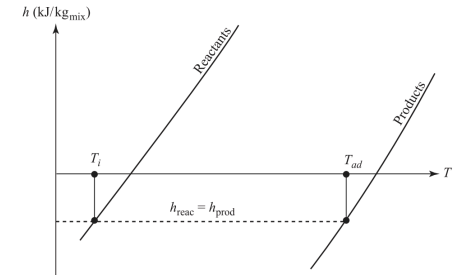
燃烧热 Δh_c （也称为热值）为燃烧焓的相反数。

- **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：

$$h_{\text{reac}}(T_i, P) = h_{\text{prod}}(T_{ad}, P). \quad (28)$$



定容绝热燃烧温度：反应前后内能相等，

$$U_{\text{reac}}(T_{\text{init}}, P_{\text{init}}) = U_{\text{prod}}(T_{ad}, P_f), \quad (29)$$

写成焓的形式：

$$\begin{aligned} H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{init}} - P_f) &= 0. \\ H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - R_u(N_{\text{reac}}T_{\text{init}} - N_{\text{prod}}T_{ad}) &= 0. \end{aligned} \quad (30)$$

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：

$$\bar{s}_i = \bar{s}_i^0(T_{\text{ref}}) + \int_{T_{\text{ef}}}^{T_f} \bar{c}_{p,i} \frac{dT}{T} - R_u \ln \frac{P_i}{P^0}, \quad (31)$$

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

2.6.2 吉布斯函数

单个组份的吉布斯函数的计算：

$$\bar{g}_{i,T} = \bar{g}_{i,T}^0 + R_u T \ln (P_i/P^0) \quad (32)$$

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 $(dG)_{T,P,m} \leq 0$ 的形式。在平衡时，开口系统的第二定律可以写作 $(dG)_{T,P,m} = 0$ 。

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：

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

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：

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

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：

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

合并整理一下不难得到：

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

我们定义标准状态吉布斯函数差 ΔG_T^0 为：

$$\Delta G_T^0 = (e\bar{g}_{\mathbf{E},T}^0 + f\bar{g}_{\mathbf{F},T}^0 + \cdots - a\bar{g}_{\mathbf{A},T}^0 - b\bar{g}_{\mathbf{B},T}^0 - \cdots) \quad (33)$$

平衡常数 K_p 为：

$$K_p = \frac{(P_{\mathbf{E}}/P^0)^e \cdot (P_{\mathbf{F}}/P^0)^f \cdot \text{etc.}}{(P_{\mathbf{A}}/P^0)^a \cdot (P_{\mathbf{B}}/P^0)^b \cdot \text{etc.}}. \quad (34)$$

这时，定压，定温条件下的化学平衡表达式就可以被写作：

$$\Delta G_T^0 = -R_u T \ln K_p \quad (35)$$

- 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：

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

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（ $\Phi \approx 1.05$ ）。

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：

$$\dot{m}_A'' = Y_A(\dot{m}_A'' + \dot{m}_B'') - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx} \quad (36)$$

这里要特别注意，虽然 $\dot{m}_A'' + \dot{m}_B'' = \dot{m}''$ ，但并不意味着 $Y_A \dot{m}''$ 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：

$$\dot{m}_A'' = \dot{m}_A / A. \quad (37)$$

可以写成更一般的形式：

$$\dot{m}_A'' = Y_A (\dot{m}_A'' + \dot{m}_B'') - \rho \mathcal{D}_{AB} \nabla Y_A, \quad (38)$$

$$\dot{N}_A'' = \chi_A (\dot{N}_A'' + \dot{N}_B'') - c \mathcal{D}_{AB} \nabla \chi_A, \quad (39)$$

其中 c 是混合物的浓度（ kmol/m^3 ）。

如果我们同时考虑 A 和 B 的扩散，将两个物质的式 36 相加，可以得到：

$$-\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx} - \rho \mathcal{D}_{BA} \frac{dY_B}{dx} = 0 \quad (40)$$

- 扩散的分子基础扩散系数和温度及压强的关系：

$$\mathcal{D}_{AB} \propto T^{3/2} P^{-1} \quad (41)$$

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

$$\rho \mathcal{D}_{AB} \propto T^{1/2} \quad (42)$$

- 与热传导的比较

3.2.2 组分守恒

考虑化学反应：

$$\frac{d\dot{m}_{A,cv}}{dt} = [\dot{m}_A'' A]_x - [\dot{m}_A'' A]_{x+\Delta x} + \dot{m}_A''' V \quad (43)$$

经过整理可以得到：

$$\frac{\partial(\rho Y_A)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[Y_A \dot{m}'' - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x} \right] + \dot{m}_A''' \quad (44)$$

对于稳态的情况：

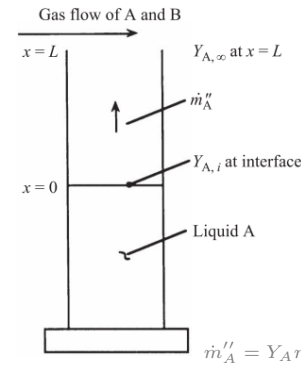
$$\dot{m}_A''' - \frac{d}{dx} \left[Y_A \dot{m}'' - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx} \right] = 0. \quad (45)$$

把括号里面的东西打包的话其实也可以写作：

$$\dot{m}_A''' - \nabla \cdot \dot{m}_A'' = 0 \quad (46)$$

3.3 传质的应用实例

3.3.1 斯蒂芬问题



我们考虑液体 A 在玻璃圆筒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：

$$\dot{m}_A'' = \frac{\rho \mathcal{D}_{AB}}{L} \ln \left(\frac{1 - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,i}} \right) \quad (47)$$

推导过程如下：

由于 B 的量通量为 0，基于菲克定律式 36，我们可以写出

$$\dot{m}_A'' = Y_A \dot{m}_A'' - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx}$$

对之整理并分离变量：

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho D_{AB}} dx = \frac{dY_A}{1 - Y_A}.$$

积分解得：

$$-\frac{\dot{m}_A''}{\rho D_{AB}} x = -\ln[1 - Y_A] + C,$$

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

就可以写出质量分数的计算公式：

$$Y_A(x) = 1 - (1 - Y_{A,i}) \exp\left(\frac{\dot{m}_A'' x}{\rho D_{AB}}\right) \quad (48)$$

3.3.2 液-气界面的边界条件

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

$$Y_{A,i} = \frac{P_{\text{sat}}(T_{\text{liq},i})}{P} \frac{\text{MW}}{\text{MW}_{\text{mix},i}} \quad (49)$$

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：

1. 蒸发过程是准稳态的。
2. 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。
3. 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。
4. 假设所有的热物理参数——特别是 ρD ——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：

$$B_Y = \frac{Y_{A,s} - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,s}} \quad (50)$$

蒸发速率可以被写作：

$$\dot{m}_A''' = 4\pi r_s \rho D_{AB} \ln(1 + B_Y) \quad (51)$$

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 36 的表达式中，并且认为另一组份滞止，可以得到：

$$\dot{m}_A'' = Y_A \dot{m}_A'' - \rho D_{AB} \frac{dY_A}{dr}$$

代入蒸发速率的表达式，并且整理，可以得到：

$$\dot{m} = -4\pi r^2 \frac{\rho D_{AB}}{1 - Y_A} \frac{dY_A}{dr}$$

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

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

再代入 $r \rightarrow \infty$ 时， $Y_A = Y_{A,\infty}$ ，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：

$$\frac{dm_d}{dt} = -\dot{m} \quad (52)$$

液滴的质量可以写作：

$$m_d = \rho_l V = \rho_l \pi D^3/6 \quad (53)$$

将这两个式子代入到液滴蒸发速率的公式中（式 51），化简唯粉整理，可以得到：

$$\frac{dD}{dt} = -\frac{4\rho D_{AB}}{\rho_l D} \ln(1 + B_Y). \quad (54)$$

或者是：

$$\frac{dD^2}{dt} = -\frac{8\rho D_{AB}}{\rho_l} \ln(1 + B_Y). \quad (55)$$

我们将等式的右边定义为**蒸发常数**：

$$K = \frac{8\rho D_{AB}}{\rho_l} \ln(1 + B_Y) \quad (56)$$

由此可以得到 D 随时间 t 的关系式：

$$D^2(t) = D_0^2 - Kt \quad (57)$$

这就是 D^2 定律。

