

## 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  $\chi_i$ ：

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

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

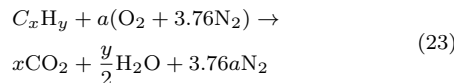
#### 2.3.1 第一定律——定质量

#### 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  $C_x H_y$ ，



其中，

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

化学当量的空-燃比：

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

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）：

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

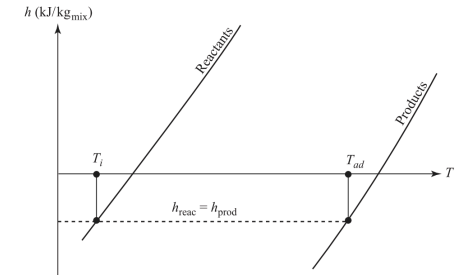
燃烧热  $\Delta h_c$ （也称为热值）为燃烧焓的相反数。

- 高位热值（HHV）：假设所有的产物都凝结成液化水时的燃烧热。
- 地位热值（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  $\Delta G_T^0$  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  $\Delta G_T^0$  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：

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

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（ $\text{kmol}/\text{m}^3$ ）。

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：

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

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

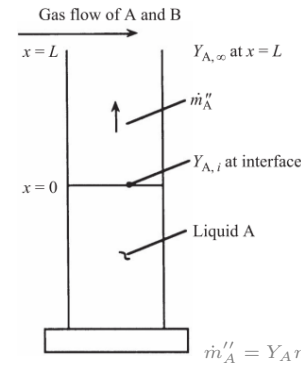
### 3.3.1 斯蒂芬问题

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



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  $\rho D$ ——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：

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

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：

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

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：

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

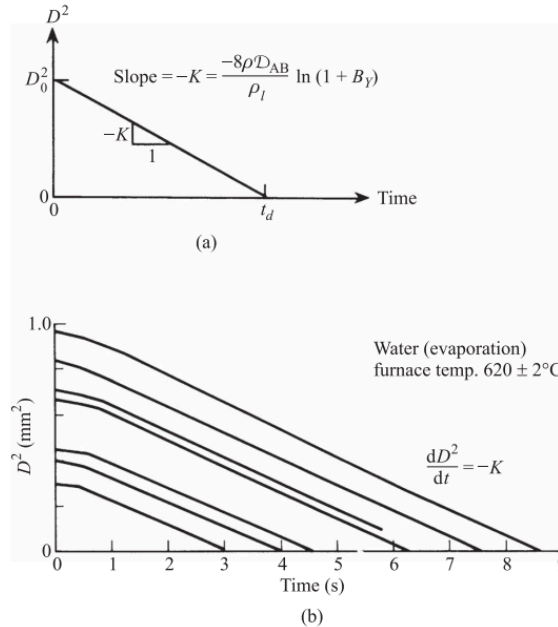
我们将等式的右边定义为**蒸发常数**：

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

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**。



## 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：

$$\frac{d[X_F]}{dt} = -k_G(T)[X_F]^n[X_{Ox}]^m, \quad (59)$$

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：

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{bimolec}}[A][B]. \quad (61)$$

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（Arrhenius form）来表示，即：

$$k(T) = A \exp(-E_A/R_u T) \quad (62)$$

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：

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T), \quad (63)$$

#### 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：

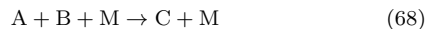
$$\frac{dA}{dt} = -k_{\text{uni}}[A] \quad (66)$$

在低压时，它还与任意分子的浓度有关，

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][M] \quad (67)$$

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

$$\sum_{j=1}^N \nu'_{ij} X_j \Leftrightarrow \sum_{j=1}^N \nu''_{ji} X_j \quad \text{for } i = 1, 2, \dots, L, \quad (69)$$

净生成率被写作：

$$\omega_j = \sum_{i=1}^L \nu_{ji} q_i \quad \text{for } j = 1, 2, \dots, N, \quad (70)$$

$$\nu_{ji} = (\nu''_{ji} - \nu'_{ji}) \quad (71)$$

$$q_i = k_{fi} \Pi_{j=1}^N [X_j]^{\nu'_{ji}} - k_{ri} \Pi_{j=1}^N [X_j]^{\nu''_{ji}} \quad (72)$$

#### 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。

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)} = K_c(T) \quad (73)$$

这里的  $K_c$  是基于浓度的平衡常数：

$$K_p = K_c (R_u T / P^0)^{c+d+\dots-a-b-\dots} = K_c (R_u T / P^0)^{\sum \nu'' - \sum \nu'}$$

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。

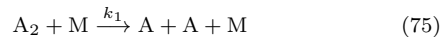
#### 4.4.5 单分子反应机理

#### 4.4.6 链式反应和链式分支反应

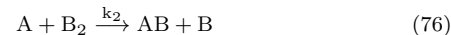
对于总包反应



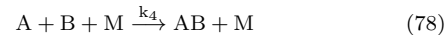
链的激发反应为：



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：

$$[A] \approx \frac{[A_2]}{[B_2]^{1/2}} \left( \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4} \right)^{1/2} \quad (79)$$

$$\frac{d[B_2]}{dt} \approx -[A_2][B_2]^{1/2} \left( \frac{k_1 k_2 k_3}{k_4} \right)^{1/2}. \quad (80)$$

1. 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。
2. 增大链的传递反应速率常数，会增大  $[B_2]$  的消耗速率。
3. 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。

压力足够高时，由于假设的  $4k_2 k_3 [B_2] / (k_1 k_4 [M]^2) \gg 1$  不再成立，上面的结论也不再可靠。

**链式分支反应**是指消耗一个自由基而形成两个自由基组分反应。链式分支反应对具有自传播特性的火焰起主导作用，这也是燃烧化学中最基本的特征。