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 \overline{u} ,单位质量的则不加划线,如u。

2.2.2 状态方程

$$PV = nR_uT (2.1)$$

$$PV = mRT (2.2)$$

$$Pv = RT (2.3)$$

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

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

2.2.3 状态热方程

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

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

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_{v} dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_{T} dv \tag{2.7}$$

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial P}\right)_T dP \qquad (2.8)$$

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

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

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:

$$u(T) - u_{\text{ref}} = \int_{T_{\text{ref}}}^{T} c_v \, dT \qquad (2.11)$$

$$h(T) - h_{\text{ref}} = \int_{T}^{T} c_p \, dT. \qquad (2.12)$$

2.2.4 理想气体混合物

组份 i 的摩尔分数 χ_i :

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

组份 i 的质量分数 Y_i :

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

他们之间存在着如下的换算关系:

$$Y_i = \chi_i MW_i / MW_{mix} \tag{2.15}$$

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

对于混合物的摩尔质量:

$$MW_{mix} = \sum_{i} \chi_i MW_i$$
 (2.17)

$$MW_{mix} = \frac{1}{\sum_{i} (Y_i / MW_i)}$$
 (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:

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

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

2.2.5 蒸发潜热

aka 蒸发焓,

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

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

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

2.3 热力学第一定律

- (2.5) **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 ,

$$C_x H_y + a(O_2 + 3.76 N_2) \rightarrow$$

 $x CO_2 + \frac{y}{2} H_2 O + 3.76 a N_2$ (2.23)

其中,

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

化学当量的空-燃比:

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

当量比:

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

当量空气百分比 = $100\%/\Phi$, 过量空气百分比 = $(1-\Phi)/\Phi \times 100\%$

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,

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

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

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):

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

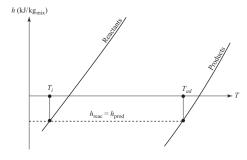
燃烧热 Δh_c (也称为热值) 为燃烧焓的相反数。

- 高位热值 (HHV): 假设所有的产物都凝结成液化水时的燃烧热。
- 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:

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



定容绝热燃烧温度: 反应前后内能相等,

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

写成焓的形式:

$$H_{\text{reac}} - H_{\text{prod}} - V(P_{\text{init}} - P_f) = 0.$$

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

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:

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

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

2.6.2 吉布斯函数

单个组份的吉布斯函数的计算:

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

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

考虑广延量,理想气体的吉布斯方程为:

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

对上面的式子取微分,得到平衡条件,可以写作:

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

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

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:

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

对于一个一般的系统, 我们将化学反应写作

$$a\mathbf{A} + b\mathbf{B} + \cdots \leftrightarrow e\mathbf{E} + f\mathbf{F} + \cdots$$

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:

$$-a\left[\bar{g}_{A,T}^{o} + R_{u}T\ln(P_{A}/P^{o})\right]$$

$$-b\left[\bar{g}_{B,T}^{o} + R_{u}T\ln(P_{B}/P^{o})\right] - \cdots$$

$$+e\left[\bar{g}_{E,T}^{o} + R_{u}T\ln(P_{E}/P^{o})\right]$$

$$+f\left[\bar{g}_{F,T}^{o} + R_{u}T\ln(P_{F}/P^{o})\right] + \cdots = 0.$$

合并整理一下不难得到

$$-\left(e\bar{g}_{\mathrm{E},T}^{o} + f\bar{g}_{\mathrm{F},T}^{o} + \cdots - a\bar{g}_{\mathrm{A},T}^{o} - b\bar{g}_{\mathrm{B},T}^{o} - \cdots\right)$$

$$= R_{u}T\ln\frac{(P_{\mathrm{E}}/P^{o})^{e} \cdot (P_{\mathrm{F}}/P^{o})^{f} \cdot \mathrm{etc.}}{(P_{\mathrm{A}}/P^{o})^{a} \cdot (P_{\mathrm{B}}/P^{o})^{b} \cdot \mathrm{etc.}}$$

我们定义标准状态吉布斯函数差 ΔG_T^0 为:

$$\Delta G_T^0 = (e\bar{g}_{\mathrm{E},T}^o + f\bar{g}_{\mathrm{E},T}^o + \dots - a\bar{g}_{\mathrm{A},T}^o - b\bar{g}_{\mathrm{B},T}^o - \dots)$$
 (2.33)

平衡常数 K_p 为:

$$K_p = \frac{(P_{\rm E}/P^o)^e \cdot (P_{\rm F}/P^o)^f \cdot \text{etc.}}{(P_{\rm A}/P^o)^a \cdot (P_{\rm B}/P^o)^b \cdot \text{etc.}}.$$
 (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:

$$\Delta G_T^0 = -R_u T \ln K_p \tag{2.35}$$

- 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:

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

不难发现,

- 当反应的焓变小干零,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:

$$\dot{m}_{A}^{"} = Y_{A}(\dot{m}_{A}^{"} + \dot{m}_{B}^{"}) - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_{A}}{dx}$$
 (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:

$$\dot{m}_A^{\prime\prime} = \dot{m}_A / A. \tag{3.2}$$

可以写成更一般的形式:

$$\dot{m}_{\rm A}^{"} = Y_{\rm A} \left(\dot{m}_{\rm A}^{"} + \dot{m}_{\rm B}^{"} \right) - \rho D_{\rm AB} \nabla Y_{\rm A},$$
 (3.3)

$$\dot{N}_{A}^{"} = \chi_{A}(\dot{N}_{A}^{"} + \dot{N}_{B}^{"}) - cD_{AB}\nabla\chi_{A},$$
 (3.4)

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 3.1相加,可以得到:

$$-\rho \mathcal{D}_{AB} \frac{dY_A}{dx} - \rho \mathcal{D}_{BA} \frac{dY_B}{dx} = 0$$
 (3.5)

• 扩散的分子基础扩散系数和温度及压强的关系:

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

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

$$\rho \mathcal{D}_{AB} \propto T^{1/2} \tag{3.7}$$

• 与热传导的比较

3.2.2 组分守恒

考虑化学反应:

$$\frac{\mathrm{d}m_{A,cv}}{\mathrm{d}t} = [\dot{m}_{A}^{"}A]_{x} - [\dot{m}_{A}^{"}A]_{x+\Delta x} + \dot{m}_{A}^{""}V$$
 (3.8)

经过整理可以得到:

$$\frac{\partial(\rho Y_A)}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial x} \left[Y_A \dot{m}^{"} - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\partial Y_A}{\partial x} \right] + \dot{m}_A^{""}$$
(3.9)

对于稳态的情况:

$$\dot{m}_A^{\prime\prime\prime} - \frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x} \left[Y_A \dot{m}^{\prime\prime} - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}x} \right] = 0. \tag{3.10}$$

把括号里面的东西打包的话其实也可以写作:

$$\dot{m}_A^{\prime\prime\prime} - \nabla \cdot \dot{m}_A^{\prime\prime} = 0 \tag{3.11}$$

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:

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

$$\dot{m}_A^{"} = Y_A \dot{m}_A^{"} - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}x}$$

对之整理并分离变量:

$$-\frac{\dot{m}_{\rm A}^{"}}{\rho D_{\rm AB}} \mathrm{d}x = \frac{\mathrm{d}Y_{\rm A}}{1 - Y_{\rm A}}.$$

1分解得.

$$-\frac{\bar{m}_{A}''}{\rho D_{AB}} x = -\ln[1 - Y_{A}] + C,$$

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:

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

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:

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

- 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 $\rho \mathcal{D}$ ——是常数。

蒸发凍率:

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_V**为:

$$B_Y = \frac{Y_{A,s} - Y_{A,\infty}}{1 - Y_{A,s}} \tag{3.15}$$

蒸发速率可以被写作:

$$\dot{m}_A^{\prime\prime\prime} = 4\pi r_s \rho \mathcal{D}_{AB} \ln(1 + B_Y) \tag{3.16}$$

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

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

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:

$$\dot{m}_A^{"} = Y_A \dot{m}_A^{"} - \rho \mathcal{D}_{AB} \frac{\mathrm{d}Y_A}{\mathrm{d}r}$$

代入蒸发速率的表达式,并且整理,可以得到:

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

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:

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

再代入 $r \to \infty$ 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:

$$\frac{\mathrm{d}m_d}{\mathrm{d}t} = -\dot{m} \tag{3.17}$$

液滴的质量可以写作:

$$m_d = \rho_l V = \rho_l \pi D^3 / 6$$
 (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:

$$\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} = -\frac{4\rho \mathcal{D}_{\mathrm{AB}}}{\rho_i D} \ln(1 + B_Y). \tag{3.19}$$

或者是:

$$\frac{\mathrm{d}D^2}{\mathrm{d}t} = -\frac{8\rho \mathcal{D}_{AB}}{\rho_I} \ln(1 + B_Y). \tag{3.20}$$

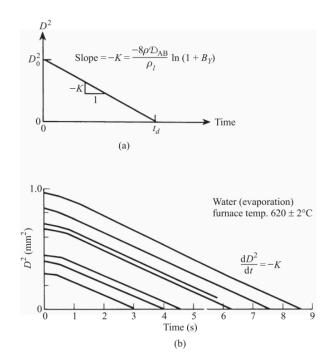
我们将等式的右边定义为蒸发常数:

$$K = \frac{8\rho \mathcal{D}_{AB}}{\rho_l} \ln(1 + B_Y) \tag{3.21}$$

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:

$$F + aOx \leftarrow bPr$$
 (4.1)

反应速率可以被表达为:

$$\frac{\mathrm{d}[X_F]}{\mathrm{d}t} = -k_G(T)[X_F]^n [X_{Ox}]^m, \tag{4.2}$$

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:

$$A + B \to C + D \tag{4.3}$$

反应速率可以写作:

$$\frac{\mathrm{d}[A]}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{bimolec}}[A][B]. \tag{4.4}$$

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:

$$k(T) = A \exp(-E_A/R_u T) \tag{4.5}$$

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:

$$k(T) = AT^b \exp(-E_A/R_u T), \tag{4.6}$$

4.3.2 其他基元反应

单分子反应:

$$A \to B$$
 (4.7)

或者:

$$A \rightarrow B + C$$
 (4.8)

在高压的情况下,这个反应是一阶的,反应速率为:

$$\frac{\mathrm{dA}}{\mathrm{d}t} = -k_{\mathrm{uni}}[\mathrm{A}]\tag{4.9}$$

在低压时,它还与任意分子的浓度有关,

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -k[\mathrm{A}][\mathrm{M}] \tag{4.10}$$

这里的 M 是任意分子。

三分子反应

$$A + B + M \rightarrow C + M \tag{4.11}$$

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

$$\sum_{j=1}^{N} \nu'_{j} X_{j} \Leftrightarrow \sum_{j=1}^{N} \nu''_{ji} X_{j} \quad \text{for} \quad i = 1, 2, \dots, L,$$
 (4.12)

净生成率被写作:

$$\dot{\omega}_j = \sum_{i=1}^L \nu_{ji} q_i \quad \text{for} \quad j = 1, 2, \dots, N,$$
 (4.13)

$$\nu_{ji} = (\nu_{ji}'' - \nu_{ji}') \tag{4.14}$$

$$q_i = k_{fi} \prod_{j=1}^{N} [X_j]^{\nu'_{ji}} - k_{ri} \prod_{j=1}^{N} [X_j]^{\nu''_{ji}}$$
(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。

$$\frac{k_f(T)}{k_r(T)} = K_c(T) \tag{4.16}$$

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

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:

$$\frac{\mathrm{d[products]}}{\mathrm{d}t} = k_{\mathrm{uni}}[\mathrm{A}^*] \tag{4.17}$$

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:

$$\frac{d[A^*]}{dt} = k_e[A][M] - k_{de}[A^*][M] - k_{uni}[A^*].$$
 (4.18)

经过层层推导可以得到如下的结论:

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

$$k_{\rm app} = \frac{k_e[{\rm M}]}{(k_{\rm de}/k_{\rm uni})[{\rm M}] + 1}$$
 (4.20)

4.4.6 链式反应和链式分支反应

对于总包反应

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB \tag{4.21}$$

链的激发反应为:

$$A_2 + M \xrightarrow{k_1} A + A + M \tag{4.22}$$

链的传播反应为:

$$A + B_2 \xrightarrow{k_2} AB + B$$
 (4.23)

$$B + A_2 \xrightarrow{k_3} AB + A$$
 (4.24)

链的终止反应为:

$$A + B + M \xrightarrow{k_4} AB + M$$
 (4.25)

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)

$$\frac{d[B_2]}{dt} \approx -[A_2][B_2]^{1/2} \left(\frac{k_1 k_2 k_3}{k_4}\right)^{1/2}.$$
 (4.27)

- 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 [B2] 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 $4k_2k_3[B_2]/(k_1k_4[M]^2) \gg 1$ 不再成立,上 **5** 一些重要的化学机理 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的反应。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

化学时间尺度

1. 单分子反应我们对单分子反应速率的表达式4.19进行积分,得

$$[A](t) = [A]_0 \exp(-k_{app}t)$$
 (4.28)

其中 [A]o 为组份 A 的初始浓度. 如果用 RC 电路定义特征时 间的方法, 我们可以得到化学时间尺度的表达式:

$$\tau_{\rm chem} = 1/k_{\rm app} \tag{4.29}$$

2. 双分子反应对于如下的反应

$$A + B \rightarrow C + D$$

它的速率表达式为:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k_{\text{bimolec}}[A][B]$$
 (4.30)

A 和 B 的浓度变化可以通过化学当量关系来联系, 经过推导之 后最后得到结论:

$$\tau_{\rm chem} = \frac{\ln[e + (1 - e)([A]_0/[B]_0)]}{([B]_0 - [A]_0)k_{\rm bimodec}},$$
(4.31)

其中 e = 2.718.

如果其中反应物浓度要比另一种大得多, 比如 B 很大, 那么上面 的式子可以简化为:

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{1}{[B]_0 k_{\text{bimolec}}} \tag{4.32}$$

3. 三分子反应

$$A + B + M \rightarrow C + M$$

如果我们认为第三体浓度 [M] 是一个常数, 我们可以得到和双分 子反应类似的结论:

$$\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = (-k_{\mathrm{ter}}[\mathrm{M}])[\mathrm{A}][\mathrm{B}]. \tag{4.33}$$

$$\tau_{\text{chem}} = \frac{\ln[e + (1 - e)([A]_0/[B]_0)]}{([B]_0 - [A]_0)k_{\text{te}}[M]},$$
(4.34)

类似地, 如果 B 的浓度远远大于 A, 那么:

$$\tau_{\rm chem} = \frac{1}{[{\rm B}]_0 [{\rm M}] k_{\rm ter}}.$$
(4.35)

4.4.7 部分平衡

将快速反应视作平衡态处理可以简化化学动力学机理, 从而无须写出所 涉及自由基的速率方程。这种处理方法叫作部分平衡近似。

5.1 概述

5.2 $H_2 - O_2$ 系统

初始激发反应 (第一个为高温,第二个为其他温度):					过氧羟基和双氧水的反应也很重要, 当这个反应变得活跃是:			
	$H_2 + M$	\rightarrow	H + H + M	(5.1)	$H + O_2$	+ M -	HO ₂ + M	(5.11)
	$\rm H_2 + \rm O_2$	\rightarrow	$HO_2 + H$	(5.2)	下列反应和第二个反应的逆	反应开始	起作用:	
包含有自由	基 0,H 和 OH	0,H 和 OH 的链式反应是: $HO_2 + H \rightarrow OH + OH (5.12)$					(5.12)	
	$H + O_2$	\rightarrow	O + OH	(5.3)	$HO_2 + H$	\rightarrow	$H_2O + O$	(5.13)
	$O + H_2$	\rightarrow	H + OH	(5.4)	$HO_2 + O$	\rightarrow	$O_2 + OH$	(5.14)
	$H_2 + OH$	\rightarrow	$H_2O + H$	(5.5)	$HO_2 + HO_2$	\rightarrow	$\mathrm{H_2O_2} + \mathrm{O_2}$	(5.15)
	$O + H_2O$	\rightarrow	OH + OH	(5.6)	$HO_2 + H_2$	\rightarrow	$\mathrm{H_{2}O_{2}}+\mathrm{H}$	(5.16)
句今自由其	она он б	許的中断反应是三分	$H_2O_2 + OH$	\rightarrow	$\mathrm{H_{2}O}+\mathrm{HO_{2}}$	(5.17)		
应	O,11 41 O11 E	1111251111	$H_2O_2 + H \rightarrow H_2O + OH$ (5.18)					
	H + H + M	\rightarrow	$H_2 + M$	(5.7)	$H_2O_2 + H$	\rightarrow	$HO_2 + H_2$	(5.19)
	O + O + M	\rightarrow		(5.8)	$H_2O_2 + M$	\rightarrow	OH + OH + N	1 (5.20)
	H + O + M	\rightarrow	-	(5.9)				
	H + OH + M	\rightarrow		(5.10)				

关于书本图 5.1 爆照极限的分析 (500°C 这一条线来讨论爆炸行为):

- 1. 小于 1.5 mmHg, 无爆炸, 这是因为 5.2激发的步骤和后面的链 式反应 5.3-5.6所产生的自由基被避免反应所消耗而中断.
- 2. 高于 1.5 mmHg 爆炸就会发生是因为5.3-5.6所产生的自由基超 过了壁面的消耗速度(压力增加导致自由基的浓度呈线性增加, 相应的反应速率呈几何增加。).
- 3. 高于 50 mmHg 时, 混合物又停止了爆炸的特性, 这是由于链式 分支反应 5.3和低温下显著的链中断反应 5.11之间产生了竞争. 过氧羟基相对不活跃, 5.11可以被看作是链中断反应, 产生的自 由基扩散到了壁面被消耗.
- 4. 高于 3000 mmHg 时, 5.16加入到了链式分支反应中, 引起了双 氧水的链式反应过程.

5.3 一氧化碳的氧化

不含水时,一氧化碳的氧化非常缓慢,少量水的影响非常大,因为羟基很

$$CO + O_2 \rightarrow CO_2 + O$$
 (5.21)

$$O + H_2O \rightarrow OH + OH$$
 (5.22)

$$CO + OH \rightarrow CO_2 + H$$
 (5.23)

$$H + O_2 \rightarrow OH + O$$
 (5.24)

第一个反应激发链式反应, CO 的实际氧化通过第三个反应完成. 如果催化剂为氢气,那么还会包括氢气和氧原子,氢气和羟基的反应.实 质上, 在有氢的情况下, 为了描述 CO 的氧化, 需要包含上面提到的所 有氢氧反应. 此外, 在过氧羟基存在的基础上, 还需要包括它氧化 CO 生成水和二氧化碳的反应。

5.4 碳氢化合物的氧化

碳氢化合物的燃烧可以简单地分为两步:第一步包括燃料断裂生成一氧 化碳; 第二步是一氧化碳最终氧化成为二氧化碳。

5.4.1 链烷烃概况

链烷烃, aka. 石蜡类物质, 化学分子式 C_nH_{2n+2} . 这里先讨论 n>2的情况.

- 1. 燃料分子受到 O 和 H 原子的撞击而分解, 先分解成烯烃和氢。 在有氧存在的情况下, 氢就氧化成水。
- 2. 不饱和烯烃进一步氧化成为 CO 和 H_2 , 所有的 H_2 都转化为水.
- 3. CO 通过 5.23燃尽, 热量主要在这一步释放.

具体展开如下:

- 1. 薄弱的 C-C 键先于 C-H 键断裂,产生碳氢自由基.
- 2. 脱氢: 碳氢自由基进一步分解,产生烯烃和氢原子.
- 3. 上一步中的氢原子进一步产生新的自由基 (羟基和氧原子).
- 4. 自由基的累计开始了新的燃料分子被撞击的过程,
- 5. 生成的碳氢自由基进一步脱氢 (基于 β 剪刀原则展开).
- 6. 烯烃由 O 原子撞击产生氧化, 生成甲酸基 (HCO) 和甲醛 $(H_2CO).$
- 7. 甲基, 甲醛, 亚甲基氧化,
- 8. 按含湿的 CO 机理进行的一氧化碳的氧化.

 β 剪刀原则: 断裂 C-C 或 C-H 键将是离开自由基位置的一个键 (离开 不成对电子的一个位置). 这是因为在自由基位置处的不成对电子加强 了相邻的键,导致了从这一位置向外移动了一个位置

5.4.2 总包和准总包机理

一步总包:

$$C_x H_y + (x + y/4)O_2 \to xCO_2 + y/2H_2O$$
 (5.25)

四步反应模拟丙烷的氧化:

- 1. $C_n H_{2n+2} \rightarrow (n/2) C_2 H_4 + H_2$
- 2. $C_2H_4 + O_2 \rightarrow 2CO + 2H_2$
- 3. $CO + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO_2$
- 4. $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \to H_2O$

5.4.3 实际燃料及其替代物

5.5甲烷燃烧

5.5.1 复杂机理

5.5.2 高温反应途径分析

- 1. 主线从 OH, O 和 H 撞击 CH₄ 产生甲基自由基开始;
- 2. 甲基自由基和氧原子产生甲醛;
- 3. 甲醛由 OH, H 和 O 撞击形成甲酸基;
- 4. 甲酸基通过三个反应形成 CO;
- 5. CO 变成 CO₂.

除了这一途径,还有一些其他途径:

- 1. 甲基形成两种可能电子结构的亚甲基
- 2. 甲基形成甲醇, 然后变成甲醛.

5.5.3 低温反应途径分析

几个有趣现象:

- 1. 存在较强的甲基重新变成甲烷的现象;
- 2. 通过甲醇, 出现了从甲基到甲醛的新途径;
- 3. 甲基变成了乙烷, 乙烷变成乙烯和乙炔然后变成一氧化碳和亚甲 基(出现比初始弹琴化合物高的碳氢化合物是低温氧化过程的一 个共同特点).

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。
- 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:

$$O + N_2 \leftrightarrow NO + N$$
 (5.26)

$$N + O_2 \leftrightarrow NO + O$$
 (5.27)

$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$
 (5.28)

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_2 O-中间体机理在贫燃料 ($\phi < 0.8$) 和低温的条件下, N_2 O-中间体机理很重要 (燃气轮机制造商):

$$O + N_2 + M \leftrightarrow N_2O + M$$
 (5.29)

$$H + N_2O \leftrightarrow NO + NH$$
 (5.30)

$$O + N_2O \leftrightarrow NO + NO$$
 (5.31)

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。

$$CH + H_2 \leftrightarrow HCN + N$$
 (5.32)

$$C + N_2 \leftrightarrow CN + N$$
 (5.33)

在当量比小干 1.2 时, HCN 由下面的方法产生 NO:

$$HCN + O \leftrightarrow NCO + H$$
 (5.34)

$$NCO + H \leftrightarrow HN + CO$$
 (5.35)

$$NH + H \leftrightarrow N + H_2$$
 (5.36)

$$N + OH \leftrightarrow NO + H$$
 (5.37)

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:

$$N_2 + H \leftrightarrow NNH$$
 (5.38)

$$NNH + O \leftrightarrow NO + NH$$
 (5.39)

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:

$$\frac{\dot{Q}}{m} = \frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} \tag{6.1}$$

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

$$\frac{\mathrm{d}h}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{m} \left[\sum_{i} \left(\overline{h}_{i} \, \frac{\mathrm{d}N_{i}}{\mathrm{d}t} \right) + \sum_{i} \left(N_{i} \, \frac{\mathrm{d}\overline{h}_{i}}{\mathrm{d}t} \right) \right].$$

对于理想气体,我们可以写出:

$$\frac{\mathrm{d}\tilde{h}_{i}}{\mathrm{d}t} = \frac{\partial \tilde{h}_{i}}{\partial T} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \overline{c}_{p,i} \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t}$$

对于物质的量的变化:

$$N_i = V[X_i]$$

$$\frac{\mathrm{d}N_i}{\mathrm{d}t} \equiv V \dot{\omega}_i$$

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:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_{i} (\bar{h}_{i}\dot{\omega}_{i})}{\sum_{i} ([X_{i}]\bar{c}_{p,i})},\tag{6.2}$$

其中的焓,可以用下面的方程来写:

$$\overline{h}_i = \overline{h}_{f,i}^o + \sum_{T=\epsilon}^T \overline{c}_{p,i} \, \mathrm{d}T. \tag{6.3}$$

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:

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

摩尔分数的变化可以写作:

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

综合运用理想气体方程,消去 dV/dt 项,我们可以得到:

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

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:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{(\dot{Q}/V) - \sum_{i} (\tilde{u}_{i}\dot{\omega}_{i})}{\sum_{i} ([X_{i}]\bar{c}_{v,i})}.$$

对于理想气体,我们给他写成有关焓的形式:

$$\frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t} = \frac{(\dot{Q}/V) + R_u T \sum \dot{\omega}_i - \sum_i (\dot{h}_i \dot{\omega}_i)}{\sum_i [[X_i](\bar{c}_{p,i} - R_u)]}.$$
 (6.7)

(6.1) 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:

$$\frac{\mathrm{d}P}{\mathrm{d}t} = R_u T \sum_i \dot{\omega}_i + R_u \sum_i [X_i] \frac{\mathrm{d}T}{\mathrm{d}t},\tag{6.8}$$

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:

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

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

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

其中质量分数与物质的量的浓度的关系为:

$$Y_i = \frac{[X_i]MW_i}{\sum_{j=1}^{N} [X_j]MW_j}$$
 (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 (6.5) 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,

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

我们常常还会定义平均停留时间为:

$$t_{\rm R} = \rho V / \dot{m} \tag{6.15}$$

密度可以利用下面的公式来计算:

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

燃料氮:

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、	3+N	$\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}x}(\rho, v_x, P, h, Y_i)$
能量、组份		ω_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