

火药燃烧导论

张柏生 编



南京理工大学

前 言

火药燃烧是武器这种特殊热机取得热量和规律做功的基础，如何保证武器射击过程的正常稳定并尽量提高武器的做功效率是武器设计人员最为关注的问题之一，枪炮和火箭发动机的弹道规律正是基于装药的燃烧规律。所以，如何根据武器的需要确定火药的燃速和它的燃烧特性，掌握稳态燃烧的条件，定量地预示各种因素对燃烧过程的影响，有效地控制火药的燃烧过程就非常重要。本书从实际应用需要出发，阐述和讨论这些问题的基本原理。

本教材是在1983年始用教材的基础上重新编写的，根据四期学生的使用情况，结合近年来火药研究的进展，在内容和体例上都作了较大的变动。与原书相比，增设了燃烧的物理化学基础一章。因为燃烧是一种带激烈化学反应的流动过程，涉及反应动力学、热力学和输运过程，无论是燃烧的重要特性（反应速度、热效应、最高反应温度等）还是燃烧形态都取决于这一范畴，而且它也是深入研究燃烧现象的手段和方法；将火药的热分解性质独立成章。因为热分解既是燃烧的第一阶段，也是深入认识后继续燃烧过程机制的基础；补充了热分解、点火、稳态和非稳态燃烧的实验研究方法。因为燃烧学是古老而又年轻的科学，无论是对其机制的认识，还是工程实际应用，目前还在很大程度上依赖于实验观测；删削了原书中过多的实验素材，使之更加侧重于作用原理的探讨。

这样，本书的体系就是首先简要地叙述燃烧学的理化基础和经典原理，然后重点讨论火药的着火和稳态燃烧问题，同时阐释火药的热分解和各种类型的反常燃烧现象。各部分先力求讲清所发生的物理化学变化，再以较多的篇幅讲解着火和燃烧问题有代表性的模型，提供定量、半定量处理燃烧问题的方法，并据以分析各种因素的作用，然后择要介绍各种实验研究方法。

这样，学生通过以上内容的学习对火药燃烧领域的主要问题就有一个比较全面的了解。但是限于学时关系，部分内容可供学生课外阅读，作深入学习之用。对于不太成熟，数理知识过于艰深的内容和过于专门化的实验，因与实际应用相去较远，均未写入；非稳态燃烧仅主要介绍物理机制和实用准则，需深入学习者可参阅有关专著。

本书可作为火药专业学生和研究生教材，也可供弹道、火炮和发动机专业有关人员参考。

因本课程开设时间不长，还没有成熟的教学大纲，加之作者基础浅薄，时间短促，内容、体系和文字表达上都会存在许多问题，敬请读者批评指正。

编者识

一九八八年八月

目 录

总论	1
§ 0-1 燃烧的含义	1
§ 0-2 燃烧和火焰的类型	1
§ 0-3 火药燃烧的基本定律	2
一、几何燃烧定律	3
二、燃烧速度定律	3
§ 0-4 火药燃烧研究动态	4
第一章 燃烧的物理化学基础	6
§ 1-1 化学反应的速度	6
一、质量作用定律	6
二、阿累尼乌斯定律及其理论分析	8
三、化学反应速度的影响因素	11
§ 1-2 化学反应的热力学过程	12
一、热力学第一定律	12
二、热力学第二定律	13
三、化学反应的热效应	14
四、化学平衡	18
五、绝热火焰温度的计算	20
§ 1-3 分子输运过程	21
一、牛顿粘性定律	22
二、傅立叶导热定律	22
三、费克扩散定律	23
四、输运过程的分子运动特性	24
五、无量纲综合参数	26
§ 1-4 守恒方程	27
一、连续方程	27
二、扩散方程	28
三、动量方程	30
四、能量方程	32

§ 1-5 流体的流动特性对输运过程的影响	43
一、流动边界层	33
二、热平界层	34
三、湍流	36
四、关于湍流守恒方程	38

第二章 可燃气体混合物的着火与燃烧

§ 2-1 谢苗诺夫热着火理论	39
一、基本内容	39
二、着火范围	41
三、着火延滞期	44
§ 2-2 弗朗克-卡米涅茨基的稳态分析	45
一、基本内容	45
二、理想着火延滞期的计算	47
§ 2-3 链锁着火理论	48
一、着火反应中的多压力限	48
二、链锁着火理论的基本内容	49
三、链锁理论对 $H_2 \sim O_2$ 爆炸半岛的物理解释	52
§ 2-4 热-链锁混合理论	52
§ 2-5 自动催化理论	54
§ 2-6 强制点火	54
一、一些基本概念	54
二、用热球或热棒点火	56
三、火焰点火	57
四、电火花点火	58
§ 2-7 可燃混合气体的层流火焰传播	60
一、概述	60
二、弗朗克-卡米涅茨基-捷尔道维奇正常火焰传播速度(层流)公式	61
三、各因素对燃速的影响	65
§ 2-8 挥发性炸药的燃烧理论	66
§ 2-9 湍流预混燃气中的火焰传播	67
一、邝克尔、肖尔金等的皱折火焰模型	68
二、萨墨菲尔德容积模型	70
三、湍流燃烧的影响因素	71

第三章 火药的热分解

§ 3-1 硝化棉的热分解	72
---------------------	----

§ 3-2 硝化甘油的热分解	74
§ 3-3 过氯酸铵的热分解和爆燃	75
一、过氯酸铵 AP 的热分解	75
二、过氯酸铵的爆燃	76
§ 3-4 硝胺的热分解和爆燃	81
一、硝胺的热分解	81
二、硝胺的爆燃	83
§ 3-5 粘结剂的热分解	85
§ 3-6 火药的热分解	87
一、溶塑火药的热分解	87
二、过氯酸铵复合火药的热分解	88
三、含硝胺的双基火药的热分解	89
§ 3-7 火药热分解的速度特性	90
§ 3-8 火药热分解的试验方法	92
第四章 火药的点火理论	94
§ 4-1 实际武器中装药的点火过程	94
§ 4-2 火药点火过程中发生的一般物理化学变化	96
§ 4-3 几类主要的点火理论	98
一、固相点火理论	98
二、气相点火理论	99
三、异相点火理论	99
四、统一点火理论	100
五、评述	101
§ 4-4 药面升温理论(用流动热气体点火)	102
§ 4-5 加热层点火理论	104
§ 4-6 各种因素对点火延迟期的影响	106
§ 4-7 火焰和燃烧产物的传播	107
一、静止情况下火焰沿药面的传播	107
二、点火药燃烧产物沿药床的传播	109
§ 4-8 火药点火的实验研究方法	111
第五章 火药的稳态燃烧	118
§ 5-1 溶塑火药的燃烧	118
一、溶塑火药燃烧过程中的物理化学变化(多阶段燃烧理论)	118
二、捷尔道维奇物理-数学模型	121
三、萨墨菲尔德物理-数学模型	121

四、贝克斯坦德物理-数学模型	124
§ 5-2 平台火药的燃烧	126
一、燃烧中发生的物理化学过程	126
二、平台火药燃烧的物理-数学模型	130
§ 5-3 复合火药的燃烧	133
一、复合火药燃烧的一般特点	133
二、萨墨菲尔德粒状扩散火焰模型 (GDF 模型)	135
三、复合火药多重火焰物理-数学模型 (BDP 模型)	140
§ 5-4 改性双基火药和硝酸复合火药的燃烧	145
一、概述	145
二、硝酸改性双基火药的燃烧模型	145
三、过氯酸铵改性双基火药的燃烧模型	147
四、硝酸系复合火药的燃烧模型	149
五、多组分固体火药的燃烧模型	153
§ 5-5 金属的燃烧	153
一、金属燃烧的特点和分类	153
二、铝粒在复合火药中的燃烧机理	154
三、铝粒在火药燃烧环境中的烧蚀	156
四、火药中金属纤维的燃烧规律	157
§ 5-6 火药燃烧速度的控制	160
一、物理方法	160
二、化学方法	164
§ 5-7 火药燃速压力指数的控制	168
一、压力指数的意义	168
二、压力指数的控制	169
§ 5-8 火药燃速温度系数的控制	172
一、温度系数的意义	172
二、温度系数的控制	173
§ 5-9 火药稳态燃烧的实验研究方法	176
一、概述	176
二、常用的火药燃烧速度测定法	177

第六章 火药的反常燃烧 179

§ 6-1 火箭火药的侵蚀燃烧	179
一、侵蚀燃烧的机制和理论	179
二、侵蚀燃烧的试验方法	184
§ 6-2 火炮火药的侵蚀燃烧	187

一、侵蚀燃烧规律和原因	185
二、侵蚀燃烧的实验分析法	191
§ 6-3 振荡燃烧	191
一、振荡燃烧的机制	191
二、实验研究的方法	193
三、振荡燃烧的防止方法	196
§ 6-4 火药燃烧转爆轰	197
一、燃烧转爆轰的条件	197
二、对流燃烧转爆轰	199
三、试验方法	200
§ 6-5 不完全燃烧和非声不稳定燃烧	200
一、什么是不完全燃烧和非声不稳定燃烧	200
二、发生不完全燃烧的原因	201
三、发生低频振荡燃烧的原因	203
§ 6-6 身管武器的膛压反常	204

总 论

§ 0—1 燃 烧 的 含 义

燃烧是激烈的氧化还原反应，放出大量的热和气体，同时伴有火焰或发光现象。

燃烧的条件是必须同时含有可燃物、氧和达到一定的发火温度。

火药本身含有可燃物和氧，所以能在一定的外界能量激发下，在密闭的隔绝空气的环境中燃烧，这使它区别于普通燃料。由于它能够稳定地有规律地燃烧，在一般条件下并不取难以控制的爆炸变化形式，所以能够用作武器的发射能源而有别于炸药。

火药燃烧是同时在气相、液相和固相中发生的化学反应和输运过程，比一般的燃气混合物的燃烧更为复杂。它不同于火药的热分解。因为热分解是在任何温度下(包括常温)都能进行的缓慢的变化过程，且在整个火药体积内同时进行。而燃烧是在一定温度以上才在药体表面进行的逐层传播过程，速度比热分解快的多。它也不同于火药的爆轰。因为燃烧反应和火焰传播是依靠气体生成物的扩散、热传导和热辐射实现的，而爆轰是依靠冲击波沿炸药的传播发生的；燃烧速度比火药中的声速小的多，而爆轰速度则大大超过炸药中的声速；燃烧时燃烧生成物向火焰阵面前进的反方向传播，而爆轰产物则随着冲击波前进方向运动；燃速与外界条件(加压力)关系很密切，而爆轰受到的影响则很小，通常在爆轰区内化学反应就能进行完全。但是所有这三种变化形式是有其内在联系的，在一定的条件可以激化跃变，由分解而燃烧而爆轰。

§ 0—2 燃 烧 和 火 焰 的 类 型

火药燃烧首先要“着火”，就是火药的一部分由于外界能源的作用，温度升高到发火点以上而点燃，接着火焰沿着火药表面传播谓“引燃”，同时火焰向着火药体内部传播谓“燃烧”。在空气中由于燃烧产物与空气中的氧发生补充燃烧，火焰在表面的传播速度要大于向内部的传播速度。引燃和燃烧在本质上是相同的。无论是着火还是燃烧，都是多阶段的然而又是连续的物理化学变化过程，既有凝聚相的反应，又有气相的反应，还有凝聚相与气相的相互作用(如催化作用、热反馈等等)。而且燃烧机制和燃烧区结构随外界条件而变化，不同的研究者会鉴于某些实验事实抓住他所设想的主要矛盾，提出自己的假设和模型，因而带有一定的局限性。例如，对许多问题都有所谓气相理论、凝聚相理论和异相理论，实际上可能各个方面都有作用，应该有一个综合理论，随着条件的不同起主要作用的因素将发生转移。关于着火问题的统一理论和燃烧问题的多重火焰模型就是这样的一种尝试。

普通燃料的燃烧也有着火和火焰传播两个阶段。

普通燃料和火药燃烧时都有明显的火焰或火焰阵面。实际上它是指发生剧烈氧化还原反应，强烈放热发光，将反应物和生成物分开的薄层。该区域有着很大的物质浓度梯度和温度梯度。按照氧化性和还原性组分混合状态的不同火焰可分以下几个类型：

预混火焰——进入反应区以前，可燃性和氧化性成份已经混合好，燃烧速度由化学反应和流体动力学过程控制。

扩散火焰——氧化性和可燃性组分在进入反应区以前是分离的，进入反应区后进行混合再燃烧的一种火焰。燃烧速度由较慢的扩散过程控制。

高强度火焰——进入反应区前虽然氧化性和可燃性组分未混合好，但一进入反应区立即高速混合，最初分离状态可以忽略，燃烧速率由化学反应过程控制。

火药燃烧的火焰主要是预混火焰和扩散火焰，高强度火焰较少。其中典型的溶塑火药和硝酸改性双基药是预混火焰，复合火药和 AP 改性双基药同时具有预混火焰和扩散火焰，但具体情况因组成和压力的不同而变化。

预混火焰从流体力学方面分析又可分为：

层流火焰——传热、传质及混合过程由分子移动(扩散)完成。一般雷诺数 $Re < 2300$ 为层流。

湍流火焰——传热、传质及混合过程由宏观集团(涡流)移动完成。雷诺 $Re > 2300$ 。

当燃烧是完全而又呈稳定状态时称为正常燃烧，当燃烧是不完全或是不稳定时称为不正常燃烧。所谓完全燃烧是指燃烧的化学反应能进行到底，生成最终产物，放出全部能量。所谓稳态燃烧是燃速和火焰结构不随时间变化，速度的时间导数为 0。

§ 0—3 火药燃烧的基本定律

燃烧是人们获取能量并用于热机的方式，火药也是取燃烧形式在武器中作功完成发射任务的，燃烧的规律性决定了它的能量释放规律。例如，对火箭武器推力为：

$$F = I_{sp} \cdot \rho_p \cdot S r \quad (0-1)$$

式中 I_{sp} 为比冲， ρ_p 为火药密度， S 为装药燃烧表面， r 为燃速。

对身管武器膛内压力变化规律为：

$$\frac{dp}{dt} = \frac{f\omega}{W} \cdot \frac{d\psi}{dt} - \frac{KAPV}{W} \quad \left(\text{设 } \alpha \approx \frac{1}{\rho_p} \right)$$

式中 p 为膛内压力， t 为时间， f 为火药力， ω 为装药量， ψ 为装药相对燃烧量， K 为绝热指数， W 为弹底后全部自由空间， A 为炮膛横断面积， V 为弹丸运动速度， α 为气体余容。

当只考虑火药装药的影响时可以假设 $V = 0$ ，则

$$\frac{dp}{dt} = f\omega \cdot \frac{1}{W} \cdot \frac{d\psi}{dt} = f\omega \frac{1}{W\lambda} S r \quad (0-2)$$

式中 λ 为装药体积。

由上两式可见,对一定的装药和药室来说,发动机推力和枪炮膛内压力变化规律都决定于燃速 r 和燃烧面 S 的变化规律。事实上,人们正是从这些方面来进行装药设计控制武器的弹道性能的。所以燃烧规律是武器性能的基础,武器要求我们去研究火药的正常燃烧和转变为反常燃烧的条件。

一、几何燃烧定律

火药装药燃烧面的变化规律的计算是建立在平行层燃烧定律(即几何燃烧定律)基础上的。该定律的内容是

假定: 1. 火药成份均一,且各点物理化学性质相同;

2. 点火时药面所有各点全面同时引燃;

3. 药体形状尺寸严格一致。

因而药面各点以相同燃速垂直于燃烧面向药体内部推进,不同时刻的相邻表面互相平行。

这条定律在 19 世纪由维也里(Vieille)等人发现,而且要求药体足够密实才能得到遵守。黑药必须密度在 1.8 g/cm^3 以上,硝化棉要用溶剂溶解做成致密的药体才行。实际上不可能完全符合上述条件,所以它只是一条近似的定律。火药工艺加工不可避免地会出现成分和药形尺寸的偏差,药床对火焰传播的障碍使药体各点存在着火的延滞,还存在着侵蚀效应等等,这些都使实际燃烧情况偏离几何燃烧定律。但它因简便实用,并易于解析,所以现在的火箭和火炮装药设计仍然以它作为基础。

二、燃烧速度定律

燃烧速度常有如下不同的定义:

线速度 r —单位时间内火焰阵面沿其法线方向传播的距离(火药燃烧表面沿垂直方向消失的距离),常以 m/s , dm/s , cm/s 等表示。

质量速度 m —单位时间单位表面烧去的火药质量,常以 $\text{g/cm}^2 \cdot \text{s}$ 表示。

两者可以互相转化: $m = \rho_p r$

后面的叙述除非特别说明,都是指的直线燃速。

燃烧速度定律习惯上表成压力的函数,因为压力是决定武器性能和燃烧室控制的主要参数,也是影响燃速的主要外界条件。其形式常有:

对溶塑火药: $r = u_1 p$ (压力大于 $1000 \times 0.098 \text{ MPa}$) (0-4)

$$r = u_1 p^n \quad (\text{压力}(5 \sim 200) \times 0.098 \text{ MPa}) \quad (0-5)$$

$$r = a + bP \quad (\text{压力}(50 \sim 300) \times 0.098 \text{ MPa}) \quad (0-6)$$

$$r = a + bP^n \quad (\text{压力} < 50 \times 0.098 \text{ MPa}) \quad (0-7)$$

式中 a 、 b 、 n 、 u_1 均常数,因条件(火药种类、压力、初温、药形等)而异。各式所示的适用压力范围仅是粗略的关系,即使在同一压力范围内的燃烧实验数据,不同作者也会整理出形式相异的近似关系式。事实上火炮中对简单形状火药通常使用(0-4)式,火箭发动机中常

使用(0-6)式,在需要提高精度时无论火炮和火箭都使用维也里公式(0-5),而(0-7)式可以看作是通式。

对于复合火药可用萨墨菲尔德(Summerfield)公式:

$$\frac{1}{r} = \frac{a}{p} + \frac{b}{p^{\frac{1}{3}}} \quad ((1 \sim 100) \times 0.098 \text{ MPa}) \quad (0-8)$$

式中a是和化学反应有关的时间参数,b是和扩散过程有关的时间参数。

因(0-8)式较复杂,所以对复合火药的內弹道计算仍然广泛使用维也里公式(0-5)。

§ 0—4 火药燃烧的研究动态

近几十年来,火药燃烧研究工作非常活跃,课题广泛,资料丰富,而且往往涉及艰深的数理理论、跨学科的知识 and 复杂的实验技术,就大的领域来说包括以下诸方面:

各个火药组元和火药的热分解研究。较多的注意力集中在溶塑火药和过氯酸铵和高能硝酸胺上,对粘结剂重视不够。

火药的点火研究。包括各种点火模型的建立,着火温度和延滞期的影响因素的研究,着火判据的确立,合理点火装置的设计等。

火药的稳态燃烧研究。包括各种燃烧理论的建立,燃速及燃速的压力指数、温度系数的影响与控制,火焰区的结构、反应热的释放和温度分布的测定等。以前的主要对象是溶塑火药和过氯酸铵系混合火药,近年来对硝酸系改性双基药十分重视,但对其它的氧化剂系统火药和可燃物重视不够。模型的提出和实验规律的探索注意力主要放在氧化剂上,对粘结剂和金属的研究也日趋注意。对催化剂特别是平台催化剂的作用研究比较深入,对压力指数和温度控制也作了一定的探索。但所有这些工作还不能从理论上定量地指导火药配方和武器的工程设计,因此在实际上还不得不依赖于经验和实验规律,然而理论模型提出了定量处理问题的方法和思路,并便于分析各种因素对燃烧过程的影响。

火药的非稳态燃烧研究。主要是声振不稳定燃烧和侵蚀燃烧,对非声不稳定燃烧、燃烧转爆轰等方面开展的工作较少。

燃烧问题的研究途径有两方面,一是从化学动力学方面着手,具体研究燃烧中发生的化学反应历程和产物性质;一是从化学流体力学着手,研究能量、质量的输运现象,提出物理数学模型,这样常常能得到理论上的燃烧速度公式、燃烧区域的温度分布和燃烧表面的温度、释放的热量等重要参数。从工作的另一角度来说,现在有的从事燃烧的理论研究,主要致力于数学模型;有的是从工程应用出发,致力于实用规律和应用理论研究。针对上述各自不同的目的,设计了各种仪器装置,运用了现代化的各种技术手段。在研究中人们除了直接观察和测定真实火药在实际使用条件下的燃烧特性外,还大量进行模拟单个或少数几个因素对燃烧的作用的实验研究,如研究氧化剂和金属小球在特制气流中的燃烧,专门的点火激发试验和侵蚀模拟试验等等。它们得出的结果虽不能直接用于实际燃烧,但是尽量逼近实际情况的,且便于分析燃烧的基本过程。随着研究的深入,无论是理论研究还是实验研究,都是比较困

难的。无疑火药的燃烧问题要取得真正的进步，需要这些方面的结合和互相补充。

教材针对课程的需要从工程应用这个前提出发，以火药的着火和正常稳定燃烧为重点，比较系统完整地介绍火药燃烧领域内的主要问题，一方面介绍各个问题有代表性的数学物理模型，同时尽可能阐明发生的物理化学变化实质，希望能使学生对火药燃烧问题有一个全貌的和必要深度的基本了解。

第一章 燃烧的物理化学基础

燃烧是一种激烈的物理化学变化，它的反应速度、过程自发变化的方向、输运特性都遵循一般的化学动力学、化学热力学和连续介质流体力学的规律，但是燃烧又是多种组分之间瞬时发生的变化，全部或部分在气相中进行，这就形成了多组分的带化学反应的流体力学问题，因而比任何单一的静态化学反应或物理变化或一般的流体运动问题要复杂得多。本章将简要介绍燃烧所遵循的物理化学基础知识，它们一方面可直接据以分析反应的影响因素，计算燃烧过程中的一些基本特征量(如热效应、燃烧温度、反应的质量、……)，同时又是深入研究燃烧数理模型和解决工程实际问题的基础和出发点，因此是很重要的。

§1—1 化学反应的速度

对燃烧过程来说，反应速度和放热速度有着特别重要的意义，为此这里先来讨论反应速度问题。

一、质量作用定律

1. 化学反应的类型

化学反应有各种类型，通常把反应物只要经过一步就能变成反应产物的反应称为简单反应。它按参加反应过程的分子数的不同，又可分为单分子反应、双分子反应和三分子反应。一般三分子反应很少，而且反应速率极慢，三分以上的反应尚未发现。若反应需要经过许多中间阶段才能得到最终产物，则称为复杂反应。它也可以分为几个小类，其中反应由几个基元反应组成，前一个反应的生成物是后一个反应的反应物，反应连续进行的，谓连串反应。但这种反应并不是等前一个基元反应全部完毕才进行下一个反应的，而是同时进行的。若在一个反应发生的同时还进行着其它的不同反应就称它们为平行反应。若一个反应仅当另一个反应存在时才能发生，而这两个反应的反应物又是不同的，其中一个反应是另一个反应发生的条件，则两者称为共轭反应。实际上其中一个反应的产物是另一个反应的催化剂。若反应物反应生成的产物又能相互作用产生原来的反应物，则这种反应称为可逆反应。大多数反应都是可逆反应，不过因具体情况不同可逆程度差别甚大。此外，还有所谓连锁反应，它是由于活化中心(如自由基)的形成和发展产生的反应，是本质上与热反应不同但又与热反应相关而且反应速度更大的一类复杂反应。

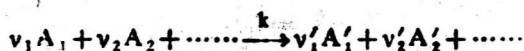
燃烧过程则是一种复杂激烈的氧化还原反应。

2. 质量作用定律

化学反应速度的大小可由质量作用定律来确定。它指出，在一定的温度下，一个反应的反应速度同此瞬间反应物的浓度的积成正比，反应物浓度的方次为反应方程中各化学式前的

系数。

设有以下反应



则有

$$w = k C_1^{\nu_1} C_2^{\nu_2} \dots = k \prod_i C_i^{\nu_i} \quad (1-1)$$

其中 w 为反应速率，表示单位时间单位体积反应系统中某反应物或生成物浓度的变化率，具体单位因浓度表示方法的不同而异。 A_i 及 A'_i 分别为反应物和生成物。 C_i 为反应物浓度， k 为反应速度常数， ν_i 及 ν'_i 为反应方次。当上述方程真实地反映了化学变化过程时， $\sum \nu_i$ 就表示参加该反应的分子数，从而分别称为单分子反应、双分子反应和三分子反应，此时它一定为正整数。

实际上构成化学动力学计算基础的质量作用定律只能用于真实的基元反应，亦即只有简单反应的反应方程式才能运用质量作用定律直接写出它的反应速度表达式。但是在实际工作中为了使用的方便，对于不知道真实过程的复杂反应也常常根据仅仅反映最初的反应物和最终的生成物之间化学计量关系的反应方程，由实验确定反应速度和反应物浓度之间的定量关系，此时各反应物浓度的方次和 $\sum \nu_i$ 称为反应级数，从而该反应就称为 1 级反应，2 级反应或 1.5 级反应等等。

3. 物质浓度表示法

当着反应速度按反应中的不同物质表示时，其值是不同的，但它们之间有确定的数量关系。例如对下列反应



显然反应速度

$$\begin{aligned} w_A &= -\frac{dC_A}{dt}, & w_B &= -\frac{dC_B}{dt}, \\ w_D &= \frac{dC_D}{dt}, & w_E &= \frac{dC_E}{dt} \end{aligned}$$

但一定有

$$w_A = -\frac{dC_A}{dt} = -\frac{a}{b} \frac{dC_B}{dt} = \frac{a}{d} \frac{dC_D}{dt} = \frac{a}{e} \frac{dC_E}{dt}$$

而物质浓度常有如下不同的表示法：

分子浓度 n_i —— 单位体积中某物质的分子数。

$$n_i = \frac{N_i}{V} \quad (1/\text{cm}^3) \quad (1-2)$$

式中 V 、 N_i 为系统总体积和总分子数。

摩尔浓度 C_i —— 单位体积中所含某物质的摩尔数 (mol/cm^3)。

质量浓度 ρ_i ——单位体积中所含某物质的质量(g/cm³)

摩尔相对浓度 x ——某物质的摩尔数与同一体积内总摩尔数之比。

$$x_i = \frac{C_i}{C} \quad (1-3)$$

式中 C 为总摩尔数。

质量相对浓度 f_i ——某物质的质量与同一体积内总质量之比。

$$f_i = \frac{C_i}{C} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (1-4)$$

式中 ρ 为单位体积内所有物质的总质量。

有时为了方便，对于混合气体还用各种气体的分压 p_i 表示它的浓度，再利用理想气体状态方程可得

$$x_i = \frac{p_i}{p} = \frac{C_i}{C} \quad (1-5)$$

二、阿累尼乌斯(Arrhenius)定律及其理论分析

质量作用定律中的反应速度常数 k 是有十分重要意义的参数，它和反应物的性质及反应条件有关，阿累尼乌斯最先对它进行了研究，并提出了阿累尼乌斯关系式，而化学动力学和分子物理学的发展更深刻地揭露了它的本质。

1. 阿累尼乌斯定律

该定律表示为

$$k = Z e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-6)$$

式中 Z 、 E 为实验常数， k 为反应速度常数， R 为气体常数， T 为温度。

该式起初是个经验式，它适用于各种类型的反应，包括气相、液相、催化和异相反应，在固体火药的热分解和燃烧中常用以表征分解速度和燃烧速度，一般称 Z 为频率因数或指前因子，称 E 为活化能。 Z 、 E 都是温度的函数，但当温度变化不大时可看作常数。式中 E 和绝对温度 T 都位于指数上，对反应速度影响特别大。 T 反映了外界条件的影响，它是反应由缓慢转向着火的关键性条件。为了更好地认识和理解阿累尼乌斯定律的本质，后面从理论上作进一步的分析。

这样，根据浓度单位的不同，反应速度可以表示成下列不同的形式(以双分子反应为例)：

$$w = Z_1 n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$w = Z_2 C_A C_B e^{-\frac{E}{RT}}$$

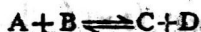
$$w = Z_3 \rho_A^2 f_A f_B e^{-\frac{E}{RT}}$$

其中 Z_1 、 Z_2 、 Z_3 为不同单位所表示的指前因子。

2. 从分子碰撞理论加以分析

该理论认为分子间要发生化学反应，首先要发生碰撞，而且要求碰撞的分子具有的能量要超过一般分子的平均能量一定的值。人们把这种引起反应所必需的能量增值称为活化能 E ，而具有活化能的分子称为活化分子。活化能主要用来克服分子相互接近时的斥力和供给为破坏或减弱反应物分子中某些化学键所需要的能量。

假设有下列双分子反应



其中正反箭头表示反应互逆。为了研究问题的方便，将分子 A 和 B 看成刚性球，且发生弹性碰撞，并设分子 B 不动，分子 A 以速度 v 运动，那么显然在 A 向前运动的过程中，凡是在直径 $d = 1/2(d_A + d_B)$ (d_A 、 d_B 分别为分子 A、B 的直径) 的圆柱体内的 B 分子都要与 A 发生碰撞，若单位体积中 A、B 分子的数目分别为 n_A 、 n_B ，则单位时间内 A 分子所要碰撞的 B 分子次数为

$$Z_A = \pi d^2 n_B v \quad (1-7)$$

式中

$$v = \sqrt{\frac{1}{2}(v_A^2 + v_B^2)} \quad (1-8)$$

v_A 、 v_B 为分子 A、B 的运动均方根速度

$$v_A^2 = \frac{3}{m_A} kT \quad v_B^2 = \frac{3}{m_B} kT \quad (1-9)$$

式中 m_A 、 m_B 分别为分子 A、B 的质量， k 为玻耳兹曼常数，

将(1-8)、(1-9)代入(1-7)得

$$Z_A = \sqrt{2} \pi d^2 n_B \sqrt{\frac{3}{2} kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} \quad (1-10)$$

那么单位时间内所有 A 分子与 B 分子的碰撞次数总和为

$$Z_{AB} = \pi d^2 \sqrt{3 kT \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} n_A n_B$$

前面已经述及并不是所有分子的碰撞都能发生反应，只有分子的能量大于活化能的分子才能发生反应，能量超过活化能的那部分分子与总分子的比率可由麦克斯韦尔-波尔兹曼 (Maxwell-Boltzmann) 定律求得：

$$\frac{n'_A}{n_A} = e^{-\frac{E_A}{kT}} \quad \frac{n'_B}{n_B} = e^{-\frac{E_B}{kT}} \quad (1-11)$$

其中 n'_A 、 n'_B 分别为分子 A 和 B 的活化分子浓度。现将前式中的 n_A 、 n_B 换成 n'_A 、 n'_B ，则得活化分子的总碰撞次数：

$$Z_{AB} = \pi d^2 \sqrt{3 \kappa T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-12)$$

式中

$$E = E_A + E_B$$

单位时间内活化分子的总碰撞次数意味着反应物分子浓度的变化，此即化学反应速度，所以

$$w = -\frac{dn_A}{dt} = -\frac{dn_B}{dt} = \pi d^2 \sqrt{3 \kappa T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-13)$$

此式与阿累尼乌斯公式相同，从理论上说明了阿氏公式的正确性。

$$w = k n_A n_B = Z n_A n_B e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$Z = \pi d^2 \sqrt{3 \kappa T \left(\frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B} \right)} = A \sqrt{T}$$

$$k = Z e^{-\frac{E}{RT}} = A \sqrt{T} e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-14)$$

式中 $A = \pi d^2 \sqrt{3 \kappa (1/m_A + 1/m_B)}$ ， Z 是碰撞频率，是 A、B 分子均为单位浓度 (1 mol/dm^3) 时单位时间、单位体积内碰撞的总次数； $e^{-E/RT}$ 是活化分子百分数或有效碰撞在总碰撞中的百分数。显然，温度升高时，一方面使总碰撞次数增加 (Z 增加)，也使有效碰撞增加 (实际上 Z 及 E 均是温度的弱函数，但在低温时近似看作常数)，从而加快了反应速度。

经证实 (1-14) 式对很多反应是符合实际的，但对另一些反应则误差很大，为此引入一个修正系数 p 则

$$k = p Z e^{-\frac{E}{RT}} = Z' e^{-\frac{E}{RT}} \quad (1-14')$$

式中 $Z' = pZ$ ， p 称为几率因素或位阻因素，它包含了使有效碰撞降低的各种因素的作用，也就是说并不是每一次有效碰撞都是真正能引起化学变化的，还与分子碰撞的方位等具体情况有关，一般其值在 $0 \sim 1$ 之间，但也有少数大于 1 的，这就很不好理解了，所以后来又发展了过渡态理论。

3. 从过渡态理论加以分析

过渡态理论的观点是反应物 (A、B) 要经过一系列中间状态才能变成最终产物 (C、D)，其中具有最高位能的中间状态分子 x^* 称为活化络合物，它是有效碰撞形成的不稳定物质，能迅速与反应物达成并保持热力平衡，同时分解成产物。此时的所谓化学反应速度就是单位时间、单位体积中活化络合物的分解分子数，活化能就是将反应物分子激发到活化络合物所需要的能量。



利用热力学平衡及量子力学方法可求得，