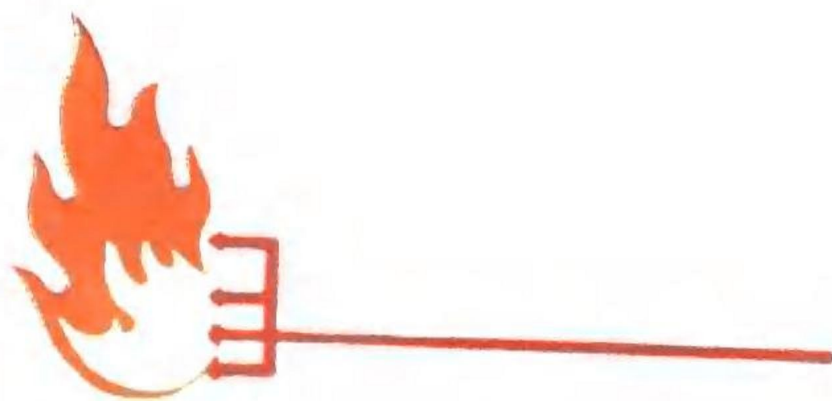


锅炉燃烧过程



样书

重庆大学出版社

内 容 简 介

本书是电厂热能动力专业高年级学生选修课《锅炉燃烧过程》的教材，也是一本科技专著。全书共分五章。它介绍了与燃烧过程有关的化学动力学知识，系统地阐述了燃烧空气动力学中直流射流、旋转射流及各种组合射流的理论和研究方法，比较侧重地分析和叙述了气体燃料、液体燃料及煤粉的燃烧过程和燃烧技术，最后还介绍了很有发展前途的沸腾燃烧过程及技术。取材比较新颖，联系我国实际，系统性较强。

锅炉燃烧过程

王致均 沈际群 编著

责任编辑 杨大启 唐斌

*

重庆大学出版社出版

新华书店重庆发行所发行

中国人民解放军重庆通信学院印刷厂印刷

*

开本：787×1092 1/16 印张：15 字数：374千

1987年5月第一版 1987年5月第一次印刷

印数：4,400

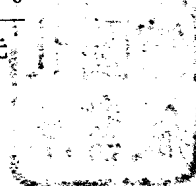
标准书号：ISBN 7-5624-0006-7 统一书号：15408·6

TK·1

定 价：2.50元

858011

63



前 言

为了解决电厂热能动力专业选修课《锅炉燃烧过程》的教材和适应从事锅炉燃烧技术工作的工程技术人员需要，我们对1980年科学技术文献出版社重庆分社出版的《锅炉炉内过程》一书的前三章（作者编写）进行了补充和完善，并增补了燃烧过程的化学动力学以及气体燃料和液体燃料的燃烧过程二章，组成了本书，并征得科学技术文献出版社重庆分社的同意，由重庆大学出版社出版。

由于学时和篇幅的限制，本书在选材方面，力求突出重点，理论联系实际，注意新颖、精炼，因而并未包括锅炉燃烧过程的一切问题。

全书共分五章：第三章由沈际群编写，其余各章由王致均编写，全书由王致均主编，沈际群校订。重庆建筑工程学院郭文博教授对本书进行了审阅，在此表示感谢。

限于作者的水平，书中错误和不妥之处在所难免，请读者批评指正。

作者 1986年2月

目 录

第一章 燃烧过程的化学动力学基础

§1-1	概述	(1)
§1-2	化学热力学基础	(2)
§1-3	化学反应速度	(7)
§1-4	浓度对化学反应速度的影响, 质量作用定律	(8)
§1-5	化学反应的反应级数	(9)
§1-6	温度对反应速度的影响, 阿累尼乌斯定律	(12)
§1-7	压力对反应速度的影响	(15)
§1-8	过渡状态理论	(16)
§1-9	连锁反应	(17)
§1-10	催化反应	(20)

第二章 燃烧空气动力学

§2-1	概述	(22)
§2-2	基本守恒方程	(23)
§2-3	运动气流中的扩散	(30)
§2-4	直流射流及其组合的空气动力学	(37)
§2-5	旋转射流及其组合的空气动力学	(59)
§2-6	钝体尾迹中的流动	(80)
§2-7	炉内气流的模化	(85)

第三章 气体燃料和液体燃料的燃烧过程

§3-1	气体燃料燃烧的特点	(98)
§3-2	可燃混合物着火的热力理论	(99)
§3-3	火焰传播速度理论	(103)
§3-4	气体燃料的火炬燃烧和无焰燃烧	(112)
§3-5	液体燃料燃烧的特点	(124)
§3-6	液体燃料的雾化过程及雾化器	(128)
§3-7	配风器	(139)

第四章 煤粉燃烧过程

§4-1	概述	(145)
§4-2	煤粉燃烧的微观特征	(146)
§4-3	煤粉燃烧的宏观特征	(150)

§4-4	炉内空气动力学特征.....	(155)
§4-5	煤粉燃烧过程着火的稳定性问题.....	(165)
§4-6	劣质煤的燃烧技术.....	(172)
§4-7	燃烧产物的污染及其控制.....	(180)
§4-8	煤粉燃烧过程的调整.....	(183)

第五章 沸腾燃烧过程

§5-1	概述.....	(187)
§5-2	沸腾燃烧过程的流动特性.....	(190)
§5-3	沸腾燃烧过程的燃烧特性.....	(202)
§5-4	沸腾层的传热特性.....	(206)
§5-5	沸腾燃烧过程中污染物的控制.....	(210)
§5-6	煤的常压沸腾燃烧模型.....	(212)
§5-7	沸腾炉炉膛及布风装置的设计.....	(217)
§5-8	增压沸腾燃烧及气化.....	(223)

第一章 燃烧过程的化学动力学基础

§ 1-1 概 述

由于影响燃烧过程的因素很多，其中有物理因素，也有化学动力学因素，因而燃烧过程是一个极其复杂的物理化学过程。如果按照影响因素来看，一般可以将燃烧现象分为如下三类：

(1) 受物理因素控制的燃烧现象

在工程上应用很多的一些燃烧过程，如液滴燃烧、火箭的燃烧、层流和湍流扩散火焰等就属于这类燃烧现象，它们的速率是受物理过程控制的。在这类燃烧现象中，即使在没有确切的化学动力学常数的情况下，也能算出过程进行的速率，这只需要假设化学反应已进行到完成就足够了。

(2) 受化学动力学影响的燃烧现象

许多实际燃烧过程受到化学动力学常数的影响。这些燃烧过程包括汽油机（火花点火）、柴油机（压缩点火）、航空燃气轮机等的燃烧。在这类燃烧中，火焰本身的存在，以及火焰中的燃烧速率，均与各分子间的原子进行重新组合的“容易程度”关系很敏感。这种“容易程度”具有下列特性：

(a) 随温度的上升而增加。

(b) 反应速率通常可表示为

$$\text{反应速率} = \text{常数} \times (\text{浓度函数}) \times \exp(-\text{常数}/T)$$

式中 T —绝对温度。

(c) 各个常数随分子或结晶结构的微小改变而产生很大变化。

上述特性正是化学动力学要研究的问题。

(3) 物理控制为主、化学动力学起附加作用的燃烧现象

各种固体燃料（例如煤）粒子的燃烧就属于这类燃烧现象。在这种燃烧过程中，过程的速率往往是受物理因素控制的，但化学动力学因素却经常会起附加的作用。

上述分析表明，大多数燃烧现象与化学动力学都有较密切的关系。而且从本质上看，化学动力学是研究化学反应速率和化学反应机理的一门科学，而燃烧又是一种化学反应，因此化学动力学在燃烧理论中占有重要的地位。由于化学动力学的内容十分广泛，因而本章中只能讨论与燃烧反应有关的一些主要理论和概念。

燃烧过程也是一个能量转换过程，在这一过程中，燃料的化学能被转化为燃烧产物的热能，因而燃烧过程也与化学热力学有关，本章中也要简要地介绍一些化学热力学基础的内容。

§ 1-2 化学热力学基础

能量学中范围最广的是热力学，广义地讲它研究热能、机械能和化学能之间的相互关系。化学热力学主要是研究化学能和热能之间的相互关系，虽然实质上机械能也参与化学热力学的范畴。

有些系统在发生化学变化时能够放出热量（或其他形态的能），这些系统具有的能就是化学能。目前我们还不可能测量与已知系统有关的绝对能量的方法；可以测量的只是由于系统状态变化所引起的能量变化。

下面我们扼要地叙述研究燃烧所必需的化学热力学的基础知识。

一、热力学第一定律

某一组物体，若被想象为从其他周围环境中孤立起来看，则叫做系统。系统的大小可能是各种各样的，而其一切物理性质和化学性质的总合，称为系统的状态。

一般是选择那些易于准确测量的性质作为系统的独立变数，如温度、压力、体积和浓度。

热力学第一定律可以解析地写成：

$$dQ = dE + dA \quad (1-1)$$

按照这一定律，热能的总变化(dQ)是由物体内能的增量(dE)和功的增量(dA)组成的。

如果有两个变数就足够确定系统状态的话，那末，可以假定其功是膨胀（压缩）功，此时方程式(1-1)可以写成下式：

$$dQ = dE + p dv \quad (1-2)$$

系统从A点移到B点可以通过若干途径（例如I或II）（图1-1）。因为在这种情况下内能与方法无关，即如图上与系统从状态A到达状态B所经过的途径无关，所以 dE 是状态函数的全微分。

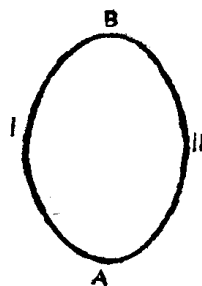


图1-1 系统由A点到B点的途径

功 $A = \int_{v_1}^{v_2} p dv$ 是与从第一状态转变到第二状态的途径有关的，因而传给系统的热量

(dQ) 在一般情况下也与转变的途径有关。

因此，仅仅 dE 是函数的全微分。如果我们取体积 v 和温度 T 作为独立变数，则

$$E = f(v, T)$$

由此得到

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT \quad (1-3)$$

将 dE 值代入式(1-2)中，则得到

$$dQ = \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT + p dv$$

或者
$$dQ = \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T + p \right] dv + \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v dT$$

将
$$l \text{ 表示 } \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T + p \right], \quad C_v \text{ 表示 } \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v \quad (1-4)$$

l 和 C_v 称为热值系数

则
$$dQ = l dv + C_v dT \quad (1-5)$$

假定 $T = \text{常数}$, 则
$$l = \left(\frac{\partial Q}{\partial v} \right)_T$$

亦即 l 是在恒温下当系统中引入热量时其体积增加的量度。

假定 $v = \text{常数}$, 则由式(1-5)得

$$C_v = \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v$$

亦即 C_v 是在恒容下当系统中引入热量时其温度升高的量度, 或换言之, 是在恒容下系统的热容。但是因为对理想气体来说, $\left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T = 0$, 所以从式(1-4)可以得出 $l = p$, 因而式(1-5)可写为:

$$dQ = p dv + C_v dT \quad (1-5a)$$

比较式(1-2)和式(1-5a), 可以得到:

$$dE = C_v dT \quad (1-6)$$

这是当 $v = \text{常数}$ 时, 在特定加热情况下得到的理想气体内能变化的一般表示式。

选择压力 p 和温度 T 作为独立变数, 并用类似先前的推导办法可以得到用等压热容的热力学第一定律的公式:

$$dQ = -v dp + C_p dT \quad (1-7)$$

二、热化学

与热力学不同, 热化学是将化学过程进行时系统放出的热量作为正的, 并用上面带一横线的 $\bar{Q}$ 表示之。

上面我们已经提到, 在第一定律的分析式 $dQ = dE + p dv$ 中, dQ 在一般情况下不是任何函数的全微分, 但在两个特殊情况下则是全微分。

假若过程是在恒容条件下进行的话, 则 $p dv = 0$, 于是

$$dQ_v = dE, \quad Q_v = E_2 - E_1 \quad (1-8)$$

如用热化学表示法, 则为

$$\bar{Q}_v = E_1 - E_2 = \Delta E \quad (1-9)$$

$\bar{Q}_v$ 称为恒容下过程或反应的热效应。

假若过程是在恒压下进行的话, 则从 $dQ = dE + p dv$ 可以得出 $Q_p = E_2 - E_1 + p(v_2 - v_1)$

(如果除了膨胀功或压缩功之外没有其他功的话)，或者

$$\overline{Q_p} = \Delta \overline{E} - p \Delta v = (E_1 + p v_1) - (E_2 + p v_2) \quad (1-10)$$

式中 $\Delta v = v_2 - v_1$

$$\text{令 } H = E + p v \quad (1-11)$$

$$\text{则 } \overline{Q_p} = H_1 - H_2 = \Delta \overline{H} = -\Delta H \quad (1-12)$$

H 称为热函或焓。压过程放出的热量等于系统焓的减少。

因此，在等容和等压两种情况下的基本热效应是全微分，所以 $\overline{Q_v}$ 和 $\overline{Q_p}$ 与系统从一种状态转变到另一种状态的途径无关。

从式(1-9)和(1-10)可得

$$\overline{Q_v} = \overline{Q_p} + p \Delta v = \overline{Q_p} + p(v_2 - v_1) = \overline{Q_p} + \Delta v RT$$

式中 Δv 为克分子数的改变值。

如果反应克分子数不发生变化，则

$$\overline{Q_v} = \overline{Q_p}$$

三、关于总热量不变的盖斯定律

由热力学第一定律已经确定 $\overline{Q_v}$ 和 $\overline{Q_p}$ 是和系统从一种状态转变到另一状态的途径无关，或者说解析地导出了盖斯定律。在1840年，即还在确立热力学第一定律以前，俄国的Г.И.盖斯院士就发现了在恒压或恒容下进行反应的热效应与系统从一种状态转变到另一状态的途径无关的规律。

盖斯定律能使我们确定那些无法实现的、或者不能单独进行的或不能进行到底的的反应的反应热。

我们不能把碳燃烧成CO而同时不产生一部分二氧化碳，因此用实验确定 $C + \frac{1}{2} O_2$

$= CO + \overline{Q_p}$ 的反应热效应是不可能的。但是上述反应的热效应可以根据盖斯定律进行计算。

一氧化碳的生成既可以由碳的直接燃烧，而且也可由二氧化碳的还原得到。列出这些反应式，则得

$$\begin{array}{r} C + O_2 = CO_2 + 97650 \text{ 千卡/千克分子} \\ +) CO_2 + C = 2CO - 38790 \text{ 千卡/千克分子} \\ \hline 2C + O_2 = 2CO + 58860 \text{ 千卡/千克分子} \end{array}$$

或者

$$C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 29430 \text{ 千卡/千克分子}$$

从另外一个途径也可得到碳燃烧成一氧化碳的反应热效应：

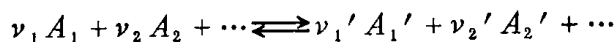
$$\begin{array}{r} C + O_2 = CO_2 + 97650 \text{ 千卡/千克分子} \\ -) CO + \frac{1}{2} O_2 = CO_2 + 68220 \text{ 千卡/千克分子} \\ \hline C + \frac{1}{2} O_2 = CO + 29430 \text{ 千卡/千克分子} \end{array}$$

实际上通常采用接近大气压的恒压下的反应热。

四、基尔希霍夫公式

反应的热效应与反应进行时的温度有关，其具体关系可用基尔希霍夫公式表述。

让我们研究下述反应



A_1 和 A_2 为原始反应物， A_1' 和 A_2' 为最终生成物。

让我们用 C_1 和 C_2 表示反应物的克分子热容，用 C_1' 和 C_2' 表示生成物的克分子热容，在转变前系统的温度用 T 表示，转变后的温度用 $T + dT$ 表示。

为了推导基尔希霍夫公式，以图1-2 予以说明。可以用两种方法进行该化学反应。

第一种方法：使过程在恒温 T 下从最初状态 a 出发沿 ab 进行，令热效应等于 $\bar{Q}$ ，过程完成之后，再将产物加热到 $T + dT$ ，此时要消耗如下的热量：

$$(\nu_1' C_1' + \nu_2' C_2' + \cdots) dT = \sum (\nu_k C_k) dT$$

因此在 abc 途径上总热效应等于

$$\bar{Q} - \sum (\nu_k C_k) dT$$

第二种方法：首先将反应物沿 ab' 加热到温度 $T + dT$ ，此时要消耗如下热量：

$$(\nu_1 C_1 + \nu_2 C_2 + \cdots) dT = \sum (\nu_H C_H) dT$$

以后使过程在恒温 $T + dT$ 下进行，由于 $\bar{Q}$ 是 T 的连续函数，所以可以认为，在温度为 $T + dT$ 时的热效应将等于 $\bar{Q} + d\bar{Q}$ ，因而反应的总热效应为：

$$-\sum (\nu_H C_H) dT + \bar{Q} + d\bar{Q}$$

但因上述过程在恒压或恒容下进行，所以两个方法的总热效应彼此相等：

$$\bar{Q} - \sum (\nu_k C_k) dT = -\sum (\nu_H C_H) dT + \bar{Q} + d\bar{Q}$$

因此

$$\frac{d\bar{Q}}{dT} = \sum (\nu_H C_H) - \sum (\nu_k C_k) = \sum (\nu C) \quad (1-13)$$

上式(1-13)则称为基尔希霍夫公式

将式(1-13)积分，得

$$\bar{Q} = \bar{Q}_0 + \int_0^T \sum (\nu C) dT$$

$$\text{或} \quad \bar{Q} = \bar{Q}_{T_0} + \int_{T_0}^T \sum (\nu C) dT \quad (1-14)$$

式中 $\bar{Q}_0$ 为绝对零度时的热效应，
 $\bar{Q}_{T_0}$ 为温度 T_0 时的热效应

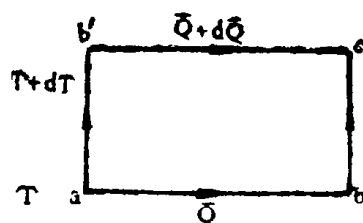


图1-2 推导基尔希霍夫公式的辅助图

五、吉布斯-亥姆霍兹方程式

如果以 T 除描述热力学第一定律的方程式 $dQ = dE + dA$, 则可得

$$\frac{dQ}{T} = ds = \frac{dE + dA}{T}$$

或 $Tds = dE + dA$

由此, 可得可逆过程的方程式:

$$dA = Tds - dE \quad (1-15)$$

s 是熵, A 是最大功。

在恒温条件下可写成下式:

$$A = T(s_2 - s_1) - (E_2 - E_1)$$

或 $A = (E_1 - Ts_1) - (E_2 - Ts_2)$

可令 $F = E - Ts \quad (1-16)$

则 $A = F_1 - F_2 \quad (1-17)$

上式表明, 系统的功等于函数 F 在过程进行时间内的减少值。

从式(1-16)可知

$$E = F + Ts \quad (1-18)$$

如令 $Ts = G$, 则

$$E = F + G \quad (1-19)$$

式中 F 是内能的一部分, 称为自由能。 G 是结合能, 不能作功。

取最简单的情况, 当 $A = pdv$ 时, 由式(1-15)可以得到

$$dE = Tds - pdv$$

将式(1-18)微分, 则得

$$dE = dF + Tds + sdT$$

$$Tds - pdv = dF + Tds + sdT$$

化简则得 $dF = -pdv - sdT \quad (1-20)$

由式(1-16)可知, 自由能是系统状态的函数, 如把 v 和 T 作为独立变数, 即得

$$F = f(v, T)$$

$$dF = \left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T dv + \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v dT \quad (1-21)$$

将上式与式(1-20)比较, 可得

$$\left(\frac{\partial F}{\partial v} \right)_T = -p, \quad \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v = -s \quad (1-22)$$

上式说明, 压力是恒温下系统自由能随体积增大而减少的度量; 而熵是恒容下系统自由能随温度升高而减少的度量。

将式(1-22)中的 s 的关系式代入式(1-16)中则得:

$$F = E + T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_v$$

此式对于系统的两个状态可写成:

$$F_1 = E_1 + T \left(\frac{\partial F_1}{\partial T} \right)_v$$

$$F_2 = E_2 + T \left(\frac{\partial F_2}{\partial T} \right)_v$$

两式相减，则得

$$F_1 - F_2 = E_1 - E_2 + T \frac{\partial}{\partial T} (F_1 - F_2)$$

如果利用式(1-17)，对于等容过程则

$$A_v = \overline{Q}_v + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_v \quad (1-23a)$$

对于等压过程，吉布斯-亥姆霍兹方程的推导要复杂些，这里从略，其方程式为

$$A_p = \overline{Q}_p + T \left(\frac{\partial A}{\partial T} \right)_p \quad (1-23b)$$

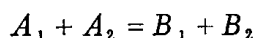
吉布斯-亥姆霍兹方程式的一般形式为

$$A = \overline{Q} + T \frac{dA}{dT} \quad (1-23)$$

§ 1-3 化学反应速度

化学热力学研究的只是反应的静态特性，也即反应前后的状态、过程进行的方向、过程的平衡及产量等，而未涉及反应的动态特性，也即未涉及到反应的速度和反应机构等问题，而这些问题，在现代工业实践中却具有极为重要的意义。化学动力学与化学热力学不同，它研究的中心问题即为反应速度和反应机构的问题。

在化学动力学中，反应速度就是指单位时间内物质浓度的变化率。现在我们研究下列反应



假定最初时间为 t_0 时，原始反应物 A_1 的浓度为 C_0 ，经过一段时间的反应后，时间变为 t_1 ，而反应物 A_1 的浓度也降低为 c_1 。

在时间 $t_1 - t_0$ 中，浓度变化了 $c_1 - c_0$ ，此时化学反应的平均速度为

$$\overline{W} = - \frac{c_1 - c_0}{t_1 - t_0} = - \frac{\Delta c}{\Delta t} \quad (1-24)$$

而瞬时反应速度即是当时间间隔为 $\Delta t \rightarrow 0$ 时，比值 $\frac{\Delta c}{\Delta t}$ 的极限值，所以反应物的瞬时反应速度 w 为

$$w = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \left(- \frac{\Delta c}{\Delta t} \right) = - \frac{dc}{dt} \quad (1-25)$$

化学反应速度可以用原始反应物浓度来表示，也可以用反应产物浓度来表示。用原始反

应物浓度表示则为浓度的减少，所以前面应加一负号，即 $w = -\frac{dc_A}{dt}$ 。如果用反应产物的浓度表示则为浓度的增加，前面不加负号，即为 $w = \frac{dc_B}{dt}$ ，如图1-3所示。而且只用其中之一来表示即可。

化学反应速度不仅取决于参加反应的原始反应物的性质，而且还取决于进行反应的外部条件，也即取决于反应物的浓度、温度和压力等。换句话说，内因和外因对反应速度都有影响。因而我们不但要研究各种反应的反应机构，而且还要研究各种外部条件如反应物浓度、温度和压力等对反应速度的影响规律。

研究化学反应速度，对强化燃烧过程有着重要的作用。我们研究影响化学反应速度的因素正是为了控制这些因素以达到强化燃烧的目的。下面我们将首先研究各种外部条件对化学反应速度的影响。

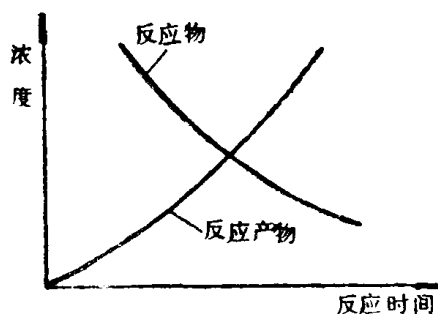


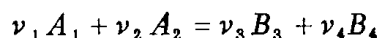
图1-3 化学反应中反应物浓度和反应产物浓度的变化

§ 1-4 浓度对化学反应速度的影响，质量作用定律

燃烧反应是在一定的条件下燃料分子与氧化剂分子间彼此碰撞而产生的，因而碰撞频率也即碰撞次数就影响着反应的反应速度，而碰撞次数却与单位容积中分子的数目即浓度有关。

反应速度与浓度的定量关系由质量作用定律所反映。

质量作用定律可以用几种不同的形式来表示，其中之一即为反应速度与浓度的关系式。假定有如下的反应：



其化学反应速度即为

$$w = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} \quad (1-26)$$

式中 k 为反应速度常数。它与反应物的浓度无关。其单位是根据反应物浓度的单位来决定的。在工程技术中，反应物浓度常用公斤/米³或米³/米³来表示，前者常用于固体燃料，后者常用于气体燃料。

当各反应物浓度为1时，速度常数 k 即为反应速度，所以 k 亦称为比速度，它的大小取决于反应的温度和反应物的物理化学性质。

质量作用定律（如式1-26）表明，当温度不变时，某化学反应的反应速度是与该瞬间各反应物浓度的乘积成正比例。如果该反应系按化学比量方程式的关系一步完成的话，则每

种反应物浓度的方次就等于化学比量方程式中的反应比量系数。

必须指出,除了少部分简单的化学反应是一步完成以外,其他许多较复杂的化学反应都是由几步完成的。对于这些反应,其化学比量方程式并非整个化学反应的真正过程,所以不能用化学比量方程式中的系数来作为质量作用定律的浓度方次。其浓度的方次必须由实验确定之。

另外也可以用平衡常数的关系式来表示质量作用定律。

如果上述反应是可逆的,也即是可以向相反的方向进行,那么正反应的反应速度 w_1 为

$$w_1 = k_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}$$

而逆反应的反应速度 w_2 则为

$$w_2 = k_2 c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}$$

假使正反应和逆反应达成平衡,则

$$w_1 = w_2$$

也即

$$k_1 c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2} = k_2 c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}$$

正反应的速度常数与逆反应的速度常数之比称为平衡常数,所以

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{c_3^{\nu_3} c_4^{\nu_4}}{c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}} \quad (1-27)$$

此式即平衡常数的关系式,也是质量作用定律的一种表述形式,它可以用来确定反应的理论产量。

§ 1-5 化学反应的反应级数

在上述质量作用定律的表示式 $w = k c_1^{\nu_1} c_2^{\nu_2}$ 中, $\nu_1 + \nu_2$ 叫做反应级数。换句话说,反应级数是质量作用定律的表示式中反应物浓度乘积里各物质浓度指数(或方次)的总和。

反应分子数是参加反应的分子数目。如果一个分子进行反应,这个反应就叫单分子反应。如果两个分子参加反应就叫双分子反应,依此类推。到目前为止,我们还没有发现三个分子以上的反应,而且反应分子数都是简单整数。

在简单的一步完成的反应中,单分子反应就是一级反应,双分子反应就是二级反应。也就是说,在一般简单的一步完成的反应中,反应分子数就是反应级数。但是在复杂反应中,由于反应机构发生了变化,因而反应分子数是与反应级数不同的。

由于反应级数不同,化学反应速度与浓度的具体关系也就不同。因而我们下面将分别以一、二级反应为例来探讨化学反应速度与浓度的具体数学关系。

一、一级反应

在一级反应中,反应速度直接和反应物浓度 c 的一次方成正比(其浓度指数的总和为1)即,

$$-\frac{dc}{dt} = kc \quad (1-28)$$

式中 t 是时间, k 即化学反应的速度常数。

$$\text{如果 } c = 1, \text{ 则 } k = -\frac{dc}{dt}$$

此时, k 即为反应比速度, 有时我们就用 k 来表示反应速度。

如果将式(1-28)积分, 则得

$$\int \frac{dc}{dt} = \int -k dt$$

$$\ln c = -kt + \text{常数} \quad (1-29)$$

若作 $\ln c$ 对 t 的曲线则得一条直线。这是一级反应的重要特性, 图中的斜率即为反应比速 k 。

当 $t = 0, c = c_0$ 时 (c_0 为反应开始时的浓度)。将其代入式 (1-29) 中, 即得常数为 $\ln c_0$ 。因此

$$\ln c = -kt + \ln c_0$$

$$\ln \frac{c}{c_0} = -kt$$

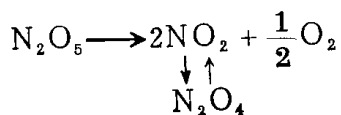
$$k = -\frac{1}{t} \ln \frac{c}{c_0} = \frac{1}{t} \ln \frac{c_0}{c} \quad (1-30)$$

$$\text{或 } c = c_0 e^{-kt} \quad (1-31)$$

在一级反应中, k 的因次是时间的倒数, 例如 $k = 0.01$, 即每秒钟有 1 % 的物质被反应掉。

图 1-4 为一级反应时 $\ln c$ 与 t 的关系。曲线向左偏斜是因为斜率为负。

五氧化二氮的分解是一级反应的例子。



其分解产物中有氧和过氧化氮及四氧化氮的混合物。另外, 某些固体表面上的反应也可当成一级反应看待。

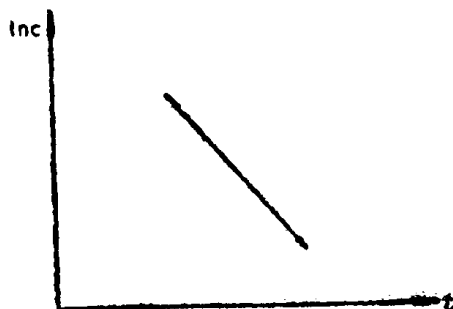


图1-4 一级反应的 $\ln c$ 与 t 的关系

二、二级反应

在二级反应中, 反应速度和两个反应物浓度的乘积成正比, 即

$$-\frac{dc}{dt} = kc_1c_2 \quad (1-32)$$

假定 $c_1 = c_2$, 则

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2$$

将上式变化, 得

$$-\frac{dc}{c^2} = k dt$$

积分得

$$\frac{1}{c} = kt + \text{常数} \quad (1-33)$$

引入初始条件 $t = 0, c = c_0$

则 常数 = $\frac{1}{c_0}$

将常数 = $\frac{1}{c_0}$ 代入式 (1-33), 则

$$kt = \frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = \frac{c_0 - c}{c_0 c} = \frac{1}{c_0} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right)$$

如果 $c_0 = 1$, 则

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{c_0}{c} - 1 \right) = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{c} - 1 \right) \quad (1-34)$$

分析

1. 由式 (1-33) 可知, 若用坐标 $\frac{1}{c}$ 和 t 作图则为一直线, 这就是二级反应的重要特征。对某些复杂反应而言, 如其实验数据符合这个关系, 则可将该反应定为二级反应。同样直线的斜率则为反应速度常数 k 。若时间的单位为秒, 浓度的单位为公斤/米³, 则 k 的单位为米³/公斤·秒。

2. 同样由式 (1-33) 可知, 当时间 $t \rightarrow \infty$ 时, 则 $c = 0$ 。这说明在二级反应中, 要使反应全部反应完必须经过无限长的时间。

三、多级反应

对最简单的一步完成的多分子反应而言, 如果各反应物的分子在反应容积中含有相等的原始浓度并且均等的消耗时, 则这种反应应满足下述关系

$$-\frac{dc}{dt} = kc^n \quad (1-35)$$

将上述式子在 $t = 0$ 到 $t = t$ 的范围内积分, 或是相应地从浓度 c_0 到 c 积分, 即可得出表示变化中的浓度与反应进行时间的关系

$$kt = \frac{1}{(n-1)c_0^{n-1}} \left[\left(\frac{c_0}{c} \right)^{n-1} - 1 \right] \quad (1-36)$$

显然上述式子对于一级反应是不适合的。

为了便于比较多级反应的反应速度, 可假定原始浓度 $c_0 = 1$ 和它们反应速度常数皆相等, 则得下式

$$t = \frac{1}{n-1} \left(\frac{1}{c^{n-1}} - 1 \right) \quad (1-37)$$

理论分析和实验都表明, 反应级数愈高, 浓度降低得愈慢。图 1-5 为一级、二级和三级反应中浓度降低的情况。从该图也可以得出这样一个结论, 即反应级数愈高, 反应就进行得愈慢。

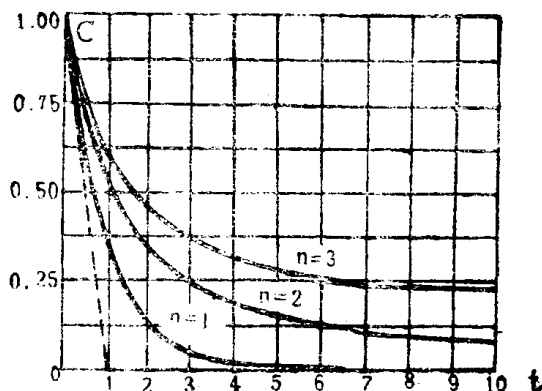
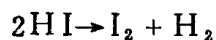


图1-5 一级、二级和三级反应的浓度降低情况

这些曲线的物理意义是：必须同时参加反应的分子数目愈多，则发生这类碰撞的可能性就愈少，因而反应也就愈慢。

§ 1-6 温度对反应速度的影响,阿累尼乌斯定律

温度对反应速度的影响是很大的，譬如碘化氢的分解反应有如表（1-1）的实验数据



在反应物浓度一定时（实际上在一般燃烧室中，对连续而稳定的燃烧而言，其浓度场是不变的），其反应速度可以用反应速度常数表示。

表 1-1

T·K	$k \times 10^5$	$t_{\frac{1}{2}}$ (半寿期)
373°	10×10^{-10}	314000年
556°	0.0315	34天
666°	23.8	1.3小时
973°	840000	0.12秒

注：半寿期为将反应物反应完一半所需的时间，也可用来表示反应速度

由上述数据可以看出，如果温度增加约 2 倍，则反应速度约增加10倍，可见温度对反应速度的影响是极大的。

为了比较不同温度时的化学反应速度，有人曾提出过一个经验规则，或者叫反应速度的温度系数，即

$$\eta_T = \frac{k_{T+10}}{k_T} = 2-4 \text{ 倍}$$

上式说明，温度增加10℃，则反应速度就增加约 3 倍。如果增加 $n \cdot 10^\circ\text{C}$ ，则反应速度就增加

$$\frac{k_{T+n \cdot 10}}{k_T} = 2^n - 4^n \text{ 倍}$$

这就说明，如果温度的增加为算术级数时，反应速度的增加为几何级数。这一规则称为范特荷夫规则。但是这一规则只是在温度不高时才比较准确，而且有少数反应是例外的。

阿累尼乌斯定律。阿累尼乌斯依据实验规定了化学反应速度与温度的定量关系，其数学式为一指数方程式，即

$$k = k_0 e^{-E/RT} = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (1-38)$$

式中 k_0 ——前指数因数

R ——通用气体常数，约等于2千卡/克摩尔 $^\circ\text{K}$

T ——绝对温度 $^\circ\text{K}$

E ——活化能