

样书

高等学校统编教材

内燃机燃烧

陈家骅 万俊华 魏象仪 李约上 编

哈尔滨船舶工程学院出版社

内 容 简 介

本书围绕内燃机燃烧问题系统地讲述了燃烧现象的基本概念、一般规律和基本理论及其在内燃机中的应用。深入介绍了汽油机和柴油机燃烧过程中的主要问题、改善燃烧性能的途径和方法,以及燃烧系统的发展方向和实例。

本书可作为高等学校工科内燃机、动力机械及工程热物理等专业本科生和研究生教学参考书,也可供从事内燃机研究、设计、生产、使用等部门的科技人员参考。

内 燃 机 燃 烧

陈家骅 万俊华 魏象仪 李约上 编

*

哈尔滨船舶工程学院出版社出版

新华书店首都发行所发行

哈尔滨船舶工程学院印刷厂印刷

*

开本787×1092 1/16 印张13.625 字数340千字

1986年12月第一版 1986年12月第一次印刷

印数: 1—3,000册

统一书号: 15413·014

定价: 2.30元

前 言

随着内燃机技术的发展,尤其是对减少燃料消耗和降低污染的要求日益迫切,需要深入了解和研究内燃机的燃烧现象。为此,近些年来有关院校陆续开设“内燃机燃烧”课。1983年8月高等学校船舶动力类专业教材编审组召开了“内燃机燃烧”教学经验交流会。本书就是根据会议纪要并经编审组批准后决定编写的。编写大纲是在广泛征求了上海交通大学、海军工程学院、华中工学院、华南工学院、武汉水运工程学院、哈尔滨船舶工程学院、大连工学院等院校的意见后确定的。编写过程中我们参考了国内外同类教材及大量的文献资料,同时也结合了我们几年来的教学实践。

“内燃机燃烧”是一门综合性较强的课程。它是在热力学、传热学、流体力学、化学热力学以及内燃机原理等学科知识基础上,讲述燃烧的一般现象和规律,分析影响燃烧的各种物理因素和化学因素,介绍燃烧基本理论在内燃机中的应用,并探讨提高内燃机性能的途径。

全书共分六章。前四章为燃烧基本理论,重点阐述燃烧的化学和物理基础,化学平衡及反应动力学计算方法,着火的热理论与链反应理论,预混合气火焰传播规律以及液滴、液滴群等喷雾燃烧的基本问题。后两章介绍了燃烧基本理论在汽油机和柴油机中的应用,着重论述内燃机的混合气形成和燃烧过程的基本特征,有关排污的形成及防止方法等,并介绍了新研制开发的燃烧系统。本书力求做到加强基本理论和基本概念,联系实际,突出重点,反映现代发展水平。

本书第一章、第二章及第四章第一节由哈尔滨船舶工程学院万俊华编写。第三章、第四章及第二章第五节由大连工学院魏象仪编写。第五章由大连工学院陈家骅编写。第六章由大连工学院李约上编写。本书的主编是陈家骅。

根据教材会议决定,由上海交通大学张晓男同志对书稿做了认真细致的审阅,提供了宝贵的修改意见,编者对此表示衷心感谢。

因编者水平所限,在选材与编写中难免有缺点和错误,恳请读者给以批评指正。

编 者

1985年9月

主 要 符 号 表

A	系数
a	热扩散系数
B	系数; 交换数
b	系数
C	常数; 摩尔浓度; 浓度
C_p	定压比热
C_v	定容比热
C_b	燃料比热
C_f	阻力系数
D	扩散系数; 燃烧室直径
D'	燃料蒸汽单向扩散系数
D_m	分子扩散度
d	液滴直径; 火花塞间隙
d_q	淬熄距离
E	活化能
E_c	临界点火能
E_{min}	最小点火能
e	湍流动能
F	截面积
G_i	物质流量
G	流量; 重量
G_v	容积流量
g	重力加速度
H	燃料发热量
h	焓; 燃烧室高度; 常数
J	扩散分子流
K	常数
k	反应速率常数
L	长度; 火焰高度; 贯穿距离
L_v	蒸发潜热
l_x	长度积分尺度
l_t	长度积分尺度
l_m	混合长度
l	分子平均自由程

M 摩尔数; 马赫数
 m 质量流率; 分子量; 常数
 N 分子总数
 N_i 物质分子数
 N_A 阿佛伽德罗 (Avogadro) 常数
 n 分子浓度; 反应级; 发动机转速; 液滴数; 常数
 P 压力; 作用力; 液滴累积百分数
 p 压强 (压力)
 Q 反应热
 q 流率; 放热速率
 R 通用气体常数; 液滴残留量百分数; 空气阻力
 R_m 气体常数
 r 半径
 S 系数
 S_p 活塞平均速度
 S_l 层流火焰传播速度
 S_t 湍流火焰传播速度
 T 温度
 t 时间
 u 速度; x 方向分速度
 V 体积
 v Y 方向分速度
 w Z 方向分速度; 化学反应速率
 X 摩尔分数; 轴向距离
 x 轴向距离
 Y 质量分数; 浓度百分数; 径向距离
 y 径向距离
 Z 空间坐标; 碰撞次数
 α 对流换热系数; 过量空气系数; 系数
 β 系数; 空燃比
 γ 比重
 δ 火焰面厚度
 ϵ 压缩比; 湍流扩散系数
 η 科尔姆格洛夫 (Kolmogorov) 微尺度
 θ 角度; 信号频率
 θ_s 油束圆锥角
 λ 导热系数; 泰勒 (Taylor) 微尺度
 μ 动力粘度; 流量系数
 ν 运动粘度

τ	时间; 剪切力
τ_{ph}	物理延迟期
τ_{ch}	化学延迟期
τ_i	着火延迟期
ρ	密度
ξ	临界点火能的有效利用系数
ϕ	当量比 (实际燃空比/理论燃空比); 发动机曲轴转角
Ω	输运函数
σ	表面张力

角 标

a	空气	f	燃料; 火焰
b	燃烧	g	气相
c	火焰表面	i	成分; 着火
j	成分	u	未燃混合气
l	液相; 层流	0	初始状态
n	液滴数	∞	环境状态, 未燃混合气
s	液滴表面	Σ	总量
t	湍流		

目 录

主要符号表

第一章 燃烧过程的化学与物理基础	1
§1 化学平衡	1
§1.1 浓度单位	1
§1.2 化学平衡时燃烧产物成分的计算	2
§2 化学反应速率	3
§2.1 基本概念	3
§2.2 质量作用定律	5
§2.3 净反应速率	6
§3 简单化学反应的分类	7
§3.1 按参加反应的分子数分类	7
§3.2 按反应速率与浓度的关系分类	8
§4 反应速率的碰撞理论	8
§4.1 阿累尼乌斯公式	8
§4.2 活化能	9
§4.3 双分子反应碰撞理论	10
§5 影响化学反应速率的主要因素	12
§5.1 反应物性质对反应速率的影响	12
§5.2 温度对反应速率的影响	13
§5.3 压力对反应速率的影响	14
§5.4 反应物混合比对反应速率的影响	15
§6 链锁反应	16
§6.1 链锁反应特征	16
§6.2 直链反应	17
§6.3 支链反应	18
§6.4 支链反应的爆炸界限	20
§7 求反应速率的方法	21
§7.1 一般解法	21
§7.2 稳态处理法	22
§7.3 内燃机均匀混合燃烧系统中的反应速率	23
§8 燃烧过程中的输运现象	24
§8.1 气体的扩散	25
§8.2 气体的粘性	28
§8.3 气体的热传导	29
§8.4 输运系数间的关系	30

第二章 着火	32
§1 着火过程及方式	32
§1.1 燃烧过程与着火过程	32
§1.2 着火的两种方式——自然和点燃	32
§1.3 着火的机理	33
§2 谢苗诺夫热自燃理论	33
§2.1 热自燃过程	33
§2.2 着火温度	36
§2.3 谢苗诺夫公式	37
§2.4 着火界限	40
§2.5 着火延迟期	41
§3 着火的链式反应理论	42
§3.1 链反应着火概念	42
§3.2 链分枝自燃条件	43
§4 强迫着火	45
§4.1 强迫着火过程	45
§4.2 常用点火方法	45
§4.3 电火花点火	46
§4.4 点火的可燃界限	50
§5 碳氢化合物燃料的氧化反应	50
第三章 预混合气燃烧	56
§1 火焰传播	56
§1.1 火焰传播的两种形式——正常燃烧及爆震	56
§1.2 固定火焰与移动火焰	56
§1.3 火焰传播速度	57
§1.4 层流火焰与湍流火焰	58
§2 层流火焰传播	58
§2.1 层流火焰结构	58
§2.2 层流火焰传播速度计算	59
§2.3 影响层流火焰传播速度的因素	63
§2.4 爆震	65
§3 湍流火焰传播	69
§3.1 湍流特性	69
§3.2 湍流对火焰结构的影响	76
§3.3 湍流火焰传播速度	79
§4 预混合火焰传播的稳定性	80
第四章 扩散燃烧	83
§1 气体扩散燃烧	83
§1.1 基本概念	83

§1.2	扩散火焰高度	85
§1.3	层流扩散火焰理论	88
§1.4	圆柱形自由射流中的扩散火焰	90
§2	液体燃料的喷束	94
§2.1	喷雾过程及喷束形成	94
§2.2	喷雾特性	97
§3	单液滴燃烧	104
§3.1	液滴在静止条件下蒸发和燃烧	105
§3.2	液滴在气流运动中蒸发和燃烧	113
§4	液滴群燃烧	116
§4.1	液滴间的相互影响	117
§4.2	液滴群的火焰传播	117
§5	喷雾燃烧	118
§5.1	燃料喷射	119
§5.2	喷雾燃烧实验分析	120
§5.3	喷雾燃烧研究	122
第五章	汽油机燃烧	124
§1	汽油机的燃烧过程	124
§1.1	预混合气的形成	124
§1.2	汽油机的燃烧过程分析	124
§1.3	汽油机中的湍流和对着火、燃烧过程的影响	125
§2	汽油机的爆燃和表面着火	133
§2.1	汽油机的爆燃	133
§2.2	汽油机的表面着火	137
§3	汽油机的排污	138
§3.1	汽油机的排污类型及其危害	138
§3.2	NO、HC、CO 的生成机理	139
§3.3	降低汽油机排污的措施	146
§4	汽油机燃烧系统及其发展	148
§4.1	典型汽油机燃烧室分析	148
§4.2	汽油机燃烧系统的发展	149
第六章	柴油机燃烧	153
§1	喷射油束的形态与燃烧	153
§1.1	无涡流时喷射油束的形态	153
§1.2	无涡流喷射油束的燃烧	155
§1.3	有进气涡流时喷射油束的形态与燃烧	158
§2	柴油机的着火延迟	161
§2.1	概述	161
§2.2	柴油机的着火延迟	161

§2.3	影响着火延迟期的因素	165
§2.4	着火延迟期的计算公式	168
§3	柴油机的敲缸及其控制	170
§3.1	柴油机的敲缸	170
§3.2	柴油机敲缸与汽油机爆燃的比较	171
§3.3	压升率、放热率与敲缸	172
§3.4	防止敲缸的措施	173
§4	柴油机的排气污染与控制	175
§4.1	柴油机排气中的有害物质及其限制	175
§4.2	排烟的组成与特征	176
§4.3	碳烟的生成机理	177
§4.4	柴油机排气中有害物质的控制	179
§5	柴油机冷起动	183
§5.1	柴油机冷起动时混合气形成和着火	183
§5.2	柴油机工作参数与冷起动性能之间的关系	185
§5.3	柴油机冷起动性的预测和改善措施	187
§6	柴油机燃烧系统的发展	190
§6.1	概述	190
§6.2	无涡流直喷式高压喷射燃烧系统	191
§6.3	“挤流口”式燃烧系统	192
§6.4	四角形燃烧室	193
§6.5	湍流形燃烧系统	194
§6.6	油膜燃烧方式	196
§6.7	“H-过程”及隔热燃烧系统	198
§6.8	洋马涡流预燃室燃烧系统	199
参考文献		200

第一章 燃烧过程的化学与物理基础

燃烧过程是将燃料的化学能通过极为迅速的燃烧化学反应转化为热能并伴随有强烈的发光效应的过程。在燃烧条件的准备以及燃烧工质的化学和热力学性质及状态发生变化的过程中又与流动、能量和质量输运过程密切相关。因此,本章将简要介绍化学热力学中的化学平衡部分,并着重讨论一些分析燃烧过程所必备的化学动力学以及在燃烧过程中常常起到重要作用的输运现象的基础知识。

§1 化学平衡

§1.1 浓度单位

单位体积中所含某物质的量即为该物质的浓度,其表示方法有:

(1) 分子浓度:单位体积内某物质的分子数,即

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

其中 N_i 为某物质的分子数目, V 为体积。

(2) 摩尔浓度:单位体积内所含某物质的摩尔数,即

$$C_i = M_i/V = \frac{N_i/N_A}{V} \quad (\text{摩尔/米}^3) \quad (1-2)$$

其中 M_i 是某物质的摩尔数, N_A 是阿伏加德罗常数。摩尔浓度与分子浓度的关系是

$$C_i = n_i/N_A \quad (1-3)$$

(3) 质量浓度:单位体积内所含某物质的质量,即

$$\rho_i = G_i/V \quad (\text{公斤/米}^3) \quad (1-4)$$

质量浓度与摩尔浓度的关系为

$$\rho_i = m_i C_i \quad (1-5)$$

其中 m_i 为某物质的分子量。

(4) 相对浓度(摩尔分数)

摩尔分数,系统内第 i 种物质的摩尔数与系统总摩尔数之比。

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad (1-6)$$

一般气态物质的浓度常用摩尔浓度来表示。因为要准确地衡量气体的质量是比较困难的,但是气体的摩尔数与其体积成正比,气体的压力和体积是易于准确测量的两个物理量,在测得气体的体积和压力后即可计算出气体的质量。

在混合气体中,第 i 种物质的摩尔浓度可以由状态方程求得

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (1-7)$$

其中 P_i 是 i 种物质的分压力, R 是通用气体常数, T 为混合气体的温度。

由 (1-7) 式可知, 在混合气体中, 各种成分的摩尔浓度与该种成分的分压力成正比。

摩尔分数与摩尔、分子浓度有如下关系:

$$X_i = \frac{C_i RT}{P} \quad \text{或} \quad X_i = n_i \frac{RT}{N_A P} \quad (1-8)$$

式中 P 是混合气体的总压力。

质量分数: 混合物系统内某物质的质量与该系统总质量之比。

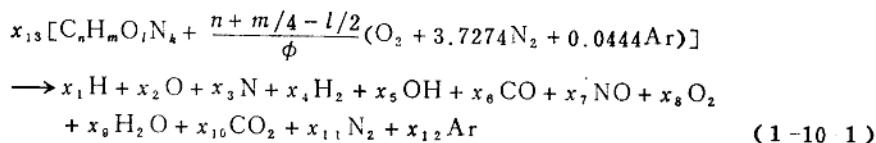
$$Y_i = \frac{G_i}{G} = \frac{G_i/V}{G/V} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (1-9)$$

其中 ρ 是混合物的密度。

§1.2 化学平衡时燃烧产物成分的计算

在过去简化的燃烧过程计算中都假设燃烧是“一步完成的”、“完全的”, 亦即燃料在有足够 O_2 的情况下全部反应生成燃烧产物 CO_2 和 H_2O 。并不考虑离解反应, 也未曾考虑燃烧化学变化的实际过程, 这当然与实际情况不符, 因为在高温情况下, 燃烧产物 CO_2 、 H_2O 以及 O_2 、 N_2 等气体都会产生离解现象。因之必须考虑燃烧反应过程的中间反应及其化学平衡。从化学平衡角度计算得到的各种燃烧产物在其热力学状态下的摩尔分数, 显然与一步完成的“完全”的燃烧不同, 因而燃烧产物的平均分子量、气体常数、内能、焓等参数也就不同。由于平衡燃烧产物主要与反应时的温度 T 、压力 P 和当量比 ϕ (实际燃空比与化学计量燃空比的比值) 有关。因之着重讨论在不同 T 、 P 、 ϕ 情况下, 如何运用化学平衡的原理来求各种燃烧产物的摩尔分数 x_i 。

设燃料的一般分子式为 $C_k H_m O_l N_k$ (其中 k 和 l 往往为零), 则该燃料完全燃烧需要理论的 O_2 的摩尔数为 $(n + m/4 - l/2)$ 。如果当量比为 ϕ , 则实际的 O_2 的摩尔数为 $(n + \frac{m}{4} - \frac{l}{2})/\phi$ 。设燃烧产物共有 H 、 O 、 N 、 H_2 、 OH 、 CO 、 NO 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、 N_2 、 Ar 12 种, 依次用 $x_1 \sim x_{12}$ 表示其摩尔分数。 x_{13} 为产生 1 摩尔燃烧产物的燃料摩尔数, 则燃料和空气的化学反应式可写为



为了表示清楚起见, 方程式左端可写成

$$x_{13} [nC + mH + rO_2 + r'N_2 + r''Ar]$$

式中

$$r = l/2 + r_0$$

$$r_0 = (n + m/4 - l/2)/\phi$$

$$r' = k/2 + 3.7274 r_0$$

$$r'' = 0.04444 r_0$$

由方程式 (1-10-1) 左右两边的原子平衡可得

$$\text{C平衡} \quad x_8 + x_{10} = n x_{13} \quad (1-10-2)$$

$$\text{H平衡} \quad x_1 + 2x_4 + x_5 + 2x_9 = m x_{13} \quad (1-10-3)$$

$$\text{O平衡} \quad x_2 + x_5 + x_6 + x_7 + 2x_8 + x_9 + 2x_{10} = 2r x_{13} \quad (1-10-4)$$

$$\text{N平衡} \quad x_3 + x_7 + 2x_{11} = 2r' x_{13} \quad (1-10-5)$$

$$\text{Ar平衡} \quad x_{12} = r'' x_{13} \quad (1-10-6)$$

约束条件为

$$\sum_{i=1}^{12} x_i = 1 \quad (1-10-7)$$

以上共六个方程式。为了解 $x_1 \sim x_{13}$ 共13个未知数，需要补充七个方程式。这就需要燃烧产物的平衡条件来得到。一般可以选择下列七个离解或中间反应的平衡条件，建立七个平衡常数方程，即

$$1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{H} \quad K_1 = x_1 P^{1/2} / x_4^{1/2} \quad (1-10-8)$$

$$1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O} \quad K_2 = x_2 P^{1/2} / x_8^{1/2} \quad (1-10-9)$$

$$1/2\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{N} \quad K_3 = x_3 P^{1/2} / x_{11}^{1/2} \quad (1-10-10)$$

$$1/2\text{O}_2 + 1/2\text{H}_2 \rightleftharpoons \text{OH} \quad K_5 = x_5 / x_4^{1/2} \cdot x_8^{1/2} \quad (1-10-11)$$

$$1/2\text{O}_2 + 1/2\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NO} \quad K_7 = x_7 / x_8^{1/2} \cdot x_{11}^{1/2} \quad (1-10-12)$$

$$\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} \quad K_9 = x_9 / x_4 x_8^{1/2} P^{1/2} \quad (1-10-13)$$

$$\text{CO} + 1/2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO}_2 \quad K_{10} = x_{10} / x_6 x_8^{1/2} P^{1/2} \quad (1-10-14)$$

式中 $K_1 \sim K_{10}$ 为平衡常数， P 为系统总压力(单位是大气压)由式(1-10-8)~(1-10-14)可得

$$x_1 = K_1 x_4^{1/2} / P^{1/2} \quad (1-10-15)$$

$$x_2 = K_2 x_8^{1/2} / P^{1/2} \quad (1-10-16)$$

$$x_3 = K_3 x_{11}^{1/2} / P^{1/2} \quad (1-10-17)$$

$$x_5 = K_5 x_4^{1/2} x_8^{1/2} \quad (1-10-18)$$

$$x_7 = K_7 x_8^{1/2} x_{11}^{1/2} \quad (1-10-19)$$

$$x_9 = K_9 x_4 x_8^{1/2} P^{1/2} \quad (1-10-20)$$

$$x_{10} = K_{10} x_6 x_8^{1/2} P^{1/2} \quad (1-10-21)$$

由于各个简单反应的平衡常数是温度的单值函数，故通过方程式的线性化就可以从(1-10-2)~(1-10-7)及(1-10-15)~(1-10-21)13个方程式中求得13个未知数 $x_1 \sim x_{13}$ 了。奥利卡拉(Olikara) [131]给出了计算各种燃烧产物的摩尔分数 x_i ，内能 U_i 、焓 h_i 以及这些参数对 P 、 T 、 ϕ 的偏导数的计算程序，这对燃烧计算是很有用的。

§2 化学反应速率

§2.1 基本概念

上节研究化学平衡时，假设平衡是瞬时达到的，亦即随着温度、压力不断的变化，燃烧产物总是能在瞬间达到相应的平衡浓度。这种假设对反应速率十分迅速的反应来说是可以成立的，但对反应速率很慢的反应，由于需要较长的时间才能达到平衡，相差就太大

了。这就需要研究反应速率。反应动力学就是研究反应速率和反应机理的一门学科。

化学反应速率，可用单位时间内反应物浓度的减少或生成物浓度的增加来表示。

一个化学反应系统中，在反应开始以后，反应物的浓度不断降低，生成物的浓度不断增加。对于大多数反应系统，反应物（或产物）的浓度随时间的变化一般不是线性关系，如图 1-1 所示。

按照上述定义，采用不同的浓度单位，则化学反应速率可用下述形式表达

$$w_c = \pm \frac{dC_i}{dt} \quad (\text{摩尔/米}^3 \cdot \text{秒}) \quad (1-11-1)$$

$$w_n = \pm \frac{dn_i}{dt} \quad (1/\text{米}^3 \cdot \text{秒}) \quad (1-11-2)$$

$$w_x = \pm \frac{dX_i}{dt} \quad (1/\text{秒}) \quad (1-11-3)$$

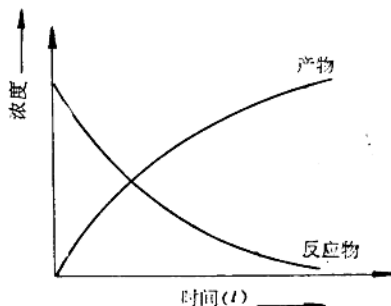


图1-1 反应物和产物的浓度随时间的变化

根据反应速率定义，由 (1-11) 式所表达的化学反应速率恒为正值。在 (1-11-1) 式中，如 C_i 是反应物的浓度，则 $\frac{dC_i}{dt} < 0$ ，为了使 $w_c > 0$ ，则 $\frac{dC_i}{dt}$ 之前应取负号。

因为浓度的表示方法不同，所以化学反应速率的数值是不同的，但它们之间有一定的关系。例如， w_i 与 w_n 的关系为

$$w_n = N_A w_c \quad (1-12)$$

一个化学反应系统的反应速率可以用反应物浓度的变化来表示，也可以用产物浓度的变化来表示，这时虽然得出的反应速率值不同，但它们之间存在着单值计量关系，此关系式可以由化学反应式得到。

[例 1-1] 已知任一反应为



则反应速率可写成

$$\left. \begin{aligned} w_A &= -\frac{dC_A}{dt} & w_B &= -\frac{dC_B}{dt} \\ w_E &= +\frac{dC_E}{dt} & w_F &= +\frac{dC_F}{dt} \end{aligned} \right\} \quad (1-14)$$

在定容系统中，单位时间内物质 A、B、E、F 浓度的变化与其自身的化学计量系数成比例。以上四个反应速率之间有如下关系

$$-\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d(B)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d(E)}{dt} = \frac{1}{f} \frac{d(F)}{dt} \quad (1-15)$$

式中 (A)、(B)、(E)、(F) 分别表示物质 A、B、E、F 的浓度。上式也可写成

$$\frac{w_A}{a} = \frac{w_B}{b} = \frac{w_E}{e} = \frac{w_F}{f} = w \quad (1-16)$$

因为一般情况下, $a \neq b \neq e \neq f$

所以

$$w_A \neq w_B \neq w_E \neq w_F$$

(1-16) 式中的 w 代表反应系统的化学反应速率, 其数值是唯一的, w 称为系统反应速率。由此可见, 反应系统的化学反应速率可以通过测定系统内任一组分浓度的变化率来确定。

§2.2 质量作用定律

上节讨论的主要问题是对于一个定容系统中的化学反应应该用什么方式来描述该过程的快慢。那么, 在定温、定容条件下, 是什么因素控制反应过程的速率呢?

在一般情况下, 当我们只关心化学反应前后的反应物与产物间的数量关系时, 人们常用化学计量方程来表达, 如



这样的反应表达式可称之为该化学变化的总体反应, 它并没有表达该反应的实际过程, 即未说明由反应物经反应成为最终产物时要经历那些中间过程。

下面我们就从大家比较熟悉的氢、氧化合生成水的反应谈起。生成水的反应式为



上式给出了反应物中氢分子和氧分子按什么计量关系最后生成水分子。这个反应式只表明了反应的总结果, 并不说明反应进行的实际途径。以后我们会了解, 一个氧分子和两个氢分子碰在一起的机会很少, 在碰撞中一步直接转化成两个水分子的可能性就更少了。实际上, H_2 和 O_2 分子需要经过若干步反应, 才能转化成水分子。

反应物分子在碰撞中一步转化为产物分子的反应称为基元反应 (或称动力学反应)。而绝大多数化学反应都不是基元反应。反应式 (1-17) 代表了 H_2 分子和 O_2 分子生成 H_2O 分子反应的总结果。它并不是基元反应, 但可以用这个式子来进行化学计量, 这种反应称为总体反应。

一个化学反应从反应物分子转化为产物分子往往需要经历若干个基元反应才能完成, 这些基元反应描述了反应所经历的真实途径, 在化学动力学中称之为反应历程, 也叫做反应机理。

实验证明, 对于单相的化学基元反应, 在等温下, 任何瞬间的化学反应速率与该瞬间各反应物浓度的某次幂的乘积成正比。而各反应物浓度的幂次则等于该基元反应式中该反应物的化学计量系数。这个表示化学反应速率与其反应物浓度之间关系的规律就是质量作用定律。

质量作用定律是建立在实验基础之上的经验定律。可以作如下的简单解释: 因为化学反应是由于反应物各分子之间碰撞后产生的, 所以单位体积内的分子数目越多, 即反应物的浓度越大, 则反应物分子与分子之间的碰撞次数就越多, 因而反应过程就进行得越快。所以, 化学反应速率是与反应物的浓度成正比的。

下面我们来分析反应式 (1-14)



根据质量作用定律可写出

$$w \propto (A)^a (B)^b \quad (1-18)$$

上式可改写为

$$w = -\frac{1}{a} \frac{d(A)}{dt} = \frac{1}{e} \frac{d(E)}{dt} = k(A)^a (B)^b \quad (1-19)$$

根据(1-16)式可得

$$\begin{aligned} w_A &= a w & w_B &= b w \\ w_E &= e w & w_F &= f w \end{aligned}$$

(1-19)式内的 k 是比例常数,称为反应速率常数。它的数值是各反应物都为单位浓度时的反应速率。

令 $(A) = (B) = 1$

则 $w = k$

k 值与系统的温度、反应物的物理化学性质有关,而与反应物的浓度无关。但是 k 的数值对于同一反应随浓度和时间采用的单位而异,时间采用的单位越大,则 k 的数值也越大。对于上述反应,假设 $a = b = 1$,则有

$$w = k(A)(B) \quad (1-20)$$

如果(A)、(B)采用摩尔浓度,时间单位为秒,则反应速率 w 的单位是(摩尔/米³)·秒⁻¹,而 k 的单位则是(摩尔/米³)⁻¹·秒⁻¹。

因为只有基元反应式才能代表反应进行的真实途径,所以才能应用质量作用定律,也才能按照(1-19)式写出它的反应速率表达式。

§2.3 净反应速率

[例1-2] H原子的复合反应为



试写出H原子复合反应的反应速率表达式。

这个反应中,反应物是H原子,产物中也有H原子。反应过程中消耗三个H原子,又生成一个H原子,处理这个问题的方法是分别计算H原子的消耗速率和生成速率,然后再计算净反应速率。

根据质量作用定律,系统的反应速率是

$$w = k(\text{H})^3 \quad (1-22)$$

H原子的生成速率为

$$w_{\text{H}, \text{PD}} = 1w = k(\text{H})^3 \quad (1-23)$$

H原子的消耗速率为

$$w_{\text{H}, \text{CS}} = 3w = 3k(\text{H})^3 \quad (1-24)$$

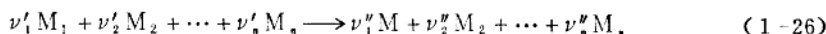
因此, H原子的净反应速率为

$$w_{\text{H}, \text{NET}} = w_{\text{H}, \text{PD}} - w_{\text{H}, \text{CS}} = -2k(\text{H})^3 \quad (1-25)$$

如果 $w_{\text{H}, \text{NET}} > 0$, 则 $w_{\text{H}, \text{NET}}$ 表示该反应中H原子的净生成速率; $w_{\text{H}, \text{NET}} < 0$, 则 $w_{\text{H}, \text{NET}}$ 表示反应中H原子的净消耗速率。实验测量的化学反应速率, 都是某种物质的净反应速率。因为只能测量出H原子的净变化率, 而几乎不可能区分开H原子的浓度先是降低了多

少,以后又升高了多少。

任何复杂的基元反应都可用下面的一般反应式表示



上式可简写为

$$\sum_{i=1}^n \nu_i' M_i \longrightarrow \sum_{i=1}^n \nu_i'' M_i \quad (1-27)$$

式中 ν_i' 为反应物的化学计量系数, ν_i'' 为产物的化学计量系数, M_i 代表化学反应系统中的第*i*种组分, n 为反应系统内化合物组分的总数。而(1-27)式则是基元反应的一般表达式。

下面我们来讨论物质*i*的净反应速率的一般表达式。如果系统是按基元反应式(1-27)进行反应,则系统的反应速率为

$$\begin{aligned} w &= k (M_1)^{\nu_1'} (M_2)^{\nu_2'} \cdots (M_n)^{\nu_n'} \\ &= k \prod_{i=1}^n (M_i)^{\nu_i'} \end{aligned} \quad (1-28)$$

物质*i*的生成速率是

$$\nu_i'' w = \nu_i'' k \prod_{i=1}^n (M_i)^{\nu_i'} \quad (1-29)$$

物质*i*的消耗速率是

$$\nu_i' w = \nu_i' k \prod_{i=1}^n (M_i)^{\nu_i'} \quad (1-30)$$

则物质*i*的净反应速率为

$$(\dot{M}_i) = (\nu_i'' - \nu_i') w$$

即

$$(\dot{M}_i) = (\nu_i'' - \nu_i') k \prod_{i=1}^n (M_i)^{\nu_i'} \quad (1-31)$$

由此可知,化学反应速率与净反应速率都是表示化学反应进行快慢的参数,两者的区别只是前者定义恒为正值,而后者则可正可负,并且还表达了该组分在反应中的增减情况。

§3 简单化学反应的分类

虽然自然界的化学反应很多,但是化学反应可概括地分成简单反应和复杂反应。简单反应仅仅包含一个反应步骤,实际上就是基元反应,而复杂反应则包含许多个中间步骤。对于简单反应,在化学动力学中有两种分类法。

§3.1 按参加反应的分子数分类

可以想象发生化学反应的必要条件之一,就是反应物分子之间相互碰撞。因此对于单相简单化学反应可根据引起化学反应所需要的最少分子数目不同,将化学反应分成单分子反应、双分子反应和三分子反应等类别。

所谓单分子反应是指反应进行过程中,只有一个分子参与作用的反应,例如, $I_2 \rightarrow 2I$ 。