

高等学校试用教材

# 内燃机燃烧与排放控制

西南交通大学 魏道远 主编

中国铁道出版社

责任编辑：张雨才  
封面设计：翟 达



ISBN 7-113-01229-9/TK·12  
定 价： 3.10 元

高等学校试用教材

# 内燃机燃烧与排放控制

西南交通大学 魏道远 主编  
长沙铁道学院 何秉初 主审

中国铁道出版社

1992年·北京

(京)新登字063号

### 内 容 简 介

本书以内燃机燃烧及其排放质量控制为中心,比较系统地阐述了内燃机燃烧的基本理论;分析了预混合火焰燃烧与扩散火焰燃烧的特点;介绍了碳氢燃料及非碳氢燃料的燃烧特性;分析了影响内燃机燃烧的因素及提高其性能的措施;讨论了内燃机有害排放成分的形成机理与控制措施。此外,还比较详细地介绍了国内外有关燃烧过程模拟计算的方法及有关燃烧检测技术。

本书可作为高等院校内燃机、热能动力机械装置等专业的研究生及本科的教学用书,也可供从事有关专业的工程技术人员参考。

高等学校试用教材  
**内燃机燃烧与排放控制**  
西南交通大学 魏道远 主编

中国铁道出版社出版、发行  
(北京市东单三条14号)  
责任编辑 张雨才 封面设计 翟达  
北京顺义燕华印刷厂印

---

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 11.75 字数: 288千  
1992年5月 第1版 第1次印刷  
印数: 1—1000册

---

ISBN7-113-01229-9/TK·12 定价: 3.10元

# 前 言

随着内燃机的广泛应用与社会面临的能源形势的严峻及环境意识的增强，人们日益认识到必须围绕能源——燃烧——环境这一中心，去开拓、深化内燃机的有关研究领域。为此，采用各种现代技术（包括机电一体化技术），扩大内燃机可用能源途径，改善内燃机燃烧性能，降低燃油消耗率并减少它的有害排放，成为当前内燃机开发研究中的一个核心问题。为了适应这一需要，我们在多年来为内燃机专业研究生、本科生开设《内燃机燃烧》、《内燃机排放控制》课程所用讲义的基础上，编写了《内燃机燃烧与排放控制》一书。

本书阐述了有关内燃机燃烧的基本理论；分析了预混合燃烧与扩散燃烧的特点；介绍了碳氢燃料及非碳氢燃料的燃烧特性；分析了影响内燃机燃烧的因素及提高其性能的措施；讨论了内燃机有害排放成分的形成机理与控制措施。此外，还比较详细地介绍了燃烧过程模拟计算的方法及有关燃烧检测技术。

内燃机中的燃烧现象及其排气有害成分的形成机理是一个十分复杂的问题，它涉及到热力学、流体力学、燃烧物理及燃烧化学等学科的知识。长期以来，人们虽然对燃烧现象进行了大量的研究并借助现代检测技术与计算手段，在燃烧的实验分析及计算模拟等方面取得了一系列成果，但就其本质来说，目前人们在认识上还存在不少有待填补的空白。因此，本书以有限的篇幅，为读者提供一些研究内燃机燃烧所必需的基础理论与基本方法，如有需要的话，读者还可以阅读我们推荐的参考文献。

本书共分八章，北方交通大学顾世其同志编写前两章，西南交通大学魏道远同志编写后六章并担任主编，长沙铁道学院何秉初同志审定了全书。在定稿过程中，长沙铁道学院何秉初同志、西南交通大学周斌同志提出了许多有益的建议；在成书过程中，西南交通大学周美玉同志也给予了积极的支持与帮助，作者谨借此机会对他们致以深切的谢意。

由于作者水平所限，书中难免有不足之处，恳请读者指正。

编 者

1990年10月

# 目 录

<b>第一章 燃烧化学及物理基础</b> .....	1
第一节 燃烧化学 .....	1
第二节 燃烧物理 .....	16
<b>第二章 燃料的燃烧</b> .....	23
第一节 液体燃料的燃烧 .....	23
第二节 气体燃料的燃烧 .....	31
第三节 火焰传播速度 .....	32
第四节 爆震燃烧 .....	39
<b>第三章 压燃式内燃机可燃混合气的形成与燃烧</b> .....	42
第一节 燃料的喷射与雾化 .....	42
第二节 可燃混合气的形成及其控制 .....	51
第三节 可燃混合气的燃烧 .....	63
<b>第四章 火花点火式内燃机可燃混合气的形成与燃烧</b> .....	70
第一节 汽油机可燃混合气的形成及其控制 .....	70
第二节 汽油机可燃混合气的燃烧 .....	75
第三节 汽油机燃烧系统的发展 .....	86
<b>第五章 内燃机排气有害成分的产生及其控制</b> .....	94
第一节 内燃机排气有害成分的组成及其产生 .....	94
第二节 汽油机的排放特性及其控制 .....	99
第三节 柴油机的排放特性及其控制 .....	107
第四节 内燃机排放控制试验规范 .....	111
<b>第六章 非常规燃料在内燃机中的应用</b> .....	123
第一节 重油在内燃机中的应用 .....	123
第二节 醇类燃料在内燃机中的应用 .....	129
第三节 天然气及煤等在内燃机中的应用 .....	131

<b>第七章 内燃机燃烧过程模拟计算</b> .....	134
第一节 内燃机燃烧模拟概述 .....	134
第二节 内燃机燃烧过程模拟 .....	136
<b>第八章 内燃机燃烧测试技术</b> .....	160
第一节 气缸内工质的流动及其流速的测定 .....	160
第二节 燃料的喷雾特性及喷射率 .....	163
第三节 燃烧火焰的形成及其结构 .....	165
第四节 工质温度的测定 .....	169
第五节 工质组成的分析 .....	171
第六节 微型计算机在燃烧诊断中的应用 .....	175
参考文献 .....	179

# 第一章 燃烧化学及物理基础

## 第一节 燃烧化学

内燃机的燃烧过程是将燃料（由多种碳氢化合物组成的混合物）的化学能通过激烈的燃烧反应转换为热能并伴随有强烈的发光效应的复杂过程。它是内燃机工作循环中最基本、最关键的能量转换过程，对内燃机的动力性能、经济性能和排放性能有着决定性的影响。研究内燃机燃烧过程，必须先了解燃料燃烧的化学反应，而燃料燃烧的化学反应又是由化学反应速度和化学反应的完善程度所决定的。为此，我们有必要回顾一下有关化学热力学和化学动力学的基本概念。

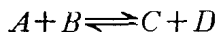
### 一、反应热和生成热

化学反应通常都伴随着热量的吸收或释放。根据内能、功和热的有关知识，可以得到描述有关化学反应过程能量转换关系的数学表达式。

设有一封闭体系，它的内能为 $U_1$ ，这个体系从环境吸热 $Q$ ，同时对环境作功 $W$ ，结果，这个体系从内能为 $U_1$ 的初始状态变化到内能为 $U_2$ 的新状态。根据能量守恒定律，可得：

$$\begin{aligned} U_2 &= U_1 + (Q - W) \\ U_2 - U_1 &= \Delta U = (Q - W) \end{aligned} \quad (1-1)$$

某一化学反应体系若进行下述反应：



式中  $A$ 、 $B$ ——原始反应物质；

$C$ 、 $D$ ——反应生成物质；

$\Delta U$ ——体系中内能的变化，实为生成物和反应物之间的能量差。即：

$$\Delta U = U_{\text{生成物}} - U_{\text{反应物}}$$

将上述关系代入式（1-1），则可得到下述关系式：

$$\Delta U = Q - W$$

若直接应用此式求化学反应的反应热 $Q$ ，必须知道内能的增量 $\Delta U$ 及外功 $W$ ，无疑这在计算时是很不方便的。

一般情况下，大多数化学反应都是在恒压条件下进行的，因此，讨论恒压反应热具有普遍意义。恒压反应热以 $Q_p$ 表示。由于一般化学反应只有体积功，故可得下述关系式：

$$Q_p = \Delta U + W = \Delta U + p\Delta V \quad (1-2)$$

式中  $p$ ——系统内工质压力；

$\Delta V$ ——系统内容积的变化。

将式（1-2）改写为

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H \quad (1-3)$$

式中 $H_2$ 、 $H_1$ 为恒压条件下体系终态和始态的焓。该式表示恒压条件下体系的反应热等于体



系的焓变。由于焓是状态参数，所以焓变只取决于体系的始态和终态，而与反应的途径无关。在体系的化学反应过程中，如果体系的焓值减小( $\Delta H < 0$ )，则体系在过程中表现为释放热量( $Q_p < 0$ )；相反，如果体系中的焓值增加( $\Delta H > 0$ )，则体系在过程中表现为吸收热量( $Q_p > 0$ )。所以，对于化学反应来说，如果是吸热反应，则生成物焓值的总和大于反应物焓值的总和，即

$$\Sigma H_{\text{生成物}} > \Sigma H_{\text{反应物}}$$

相反，如果是放热反应，则

$$\Sigma H_{\text{生成物}} < \Sigma H_{\text{反应物}}$$

由此可见，恒压条件下化学反应的反应热 $Q_p$ 等于各生成物焓的总和与反应物焓的总和之差

$$Q_p = \Delta H = \Sigma H_{\text{生成物}} - \Sigma H_{\text{反应物}}$$

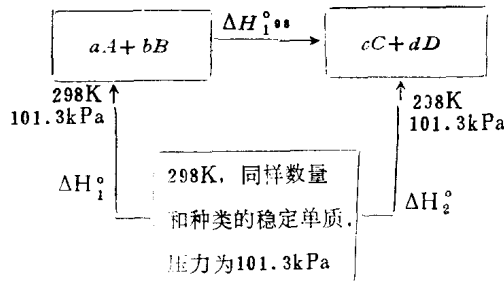
计算恒压反应热的基础热力参数是标准生成焓。标准生成焓可以这样来定义：在恒温恒压条件下，由稳定的纯态物质生成1摩尔(mol)某物质时的反应热称为该物质的生成焓，一般以符号 $\Delta H_f$ 表示(下标 $f$ 表示生成反应)。如果在恒温及101.3kPa的标准状态下，由稳定的纯态物质生成1摩尔某物质时，其等压反应热称为该物质的标准生成焓。标准生成焓以符号 $\Delta H_{f, T}^\circ$ 表示(上标“0”表示标准状态，下标“T”表示生成反应的温度)。通常使用的是 $T_0 = 298\text{K}$ 时测定的标准生成焓 $\Delta H_{f, 298}^\circ$ (一般写成 $\Delta H_f^\circ$ )。表1—1列出了一些常见化合物标准生成焓的数据。

298.1K时的生成焓

表 1—1

化学符号	名称	状态	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)	化学符号	名称	状态	$\Delta H_f^\circ$ (kJ/mol)
C	碳	蒸汽	529.04	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	乙烷	气体	-84.74
N	氮原子	气体	472.06	CO	一氧化碳	气体	-110.00
O	氧原子	气体	247.69	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	丁烷	气体	-124.80
H	氢原子	气体	218.09	CH <sub>3</sub> OH	甲醇	气体	-201.38
NO	一氧化氮	气体	90.43	CH <sub>3</sub> OH	甲醇	液体	-238.81
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	乙烯	气体	52.33	H <sub>2</sub> O	水	气体	-241.80
OH	羟基	气体	42.12	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	正辛烷	液体	-250.12
O <sub>2</sub>	氧	气体	0	H <sub>2</sub> O	水	液体	-286.04
N <sub>2</sub>	氮	气体	0	SO <sub>2</sub>	二氧化硫	气体	-297.26
H <sub>2</sub>	氢	气体	0	C <sub>12</sub> H <sub>26</sub>	十二烷	液体	-347.50
C	碳	固体	0	CO <sub>2</sub>	二氧化碳	气体	-393.76
CH <sub>4</sub>	甲烷	气体	-74.90	SO <sub>3</sub>	三氧化硫	气体	-395.44

在进行计算时， $\Delta H_f^\circ$ 是很重要的一个热力参数，任何化学反应的反应热都可以通过 $\Delta H_f^\circ$ 的数据来计算。例如，根据盖斯(Geis)定律，按照下述途径可以从生成物(C+D)和反应物(A+B)的标准生成焓计算化学反应的标准反应热：



$$\Delta H_2^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_{298}^0$$

即

$$\Delta H_{298}^0 = \Delta H_2^0 - \Delta H_1^0$$

式中  $\Delta H_{298}^0$ ——任一化学反应 ( $aA + bB \rightarrow cC + dD$ ) 的标准反应热;

$\Delta H_1^0$ ——反应物的标准生成焓之和;

$\Delta H_2^0$ ——生成物的标准生成焓之和。

于是可得:

$$\Delta H_1^0 = a(\Delta H_f^0)_A + b(\Delta H_f^0)_B = \sum(n_i \Delta H_f^0)_{\text{反应物}}$$

$$\Delta H_2^0 = c(\Delta H_f^0)_C + d(\Delta H_f^0)_D = \sum(n_j \Delta H_f^0)_{\text{生成物}}$$

式中  $(\Delta H_f^0)_A, (\Delta H_f^0)_B, (\Delta H_f^0)_C$  及  $(\Delta H_f^0)_D$ ——分别 1mol 反应物和 1mol 生成物的标准生成焓;

$a, b, c, d, n_i, n_j$ ——分别为反应物和生成物的化学计量系数。

因此, 任意化学反应的标准反应热  $\Delta H_{298}^0$  为

$$\Delta H_{298}^0 = \sum(n_j \Delta H_f^0) - \sum(n_i \Delta H_f^0) \quad (1-4)$$

在某些情况下, 当进入系统的反应物的温度为  $T_1$ , 不是  $T_0 = 298\text{K}$ , 而生成物的温度为  $T_2$  时, 则反应热可以写作:

$$\begin{aligned} \Delta H_T = & \sum n_j \{ [(H_{T_2}^0 - H^0) - (H_{T_0}^0 - H^0)] + (\Delta H_f^0)_{T_0} \} \\ & - \sum n_i \{ [(H_{T_1}^0 - H^0) - (H_{T_0}^0 - H^0)] + (\Delta H_f^0)_{T_0} \} \end{aligned} \quad (1-5)$$

式中  $H^0$ ——温度为 0K 时的标准生成焓。

当反应放出的热量全部用于加热气态燃烧产物时, 则燃烧产物的温度  $T_2$  便是火焰温度。在此情况下,  $\Delta H_T = 0$ , 式 (1-5) 可写成:

$$\begin{aligned} \sum n_j \{ [(H_{T_2}^0 - H^0) - (H_{T_0}^0 - H^0)] + (\Delta H_f^0)_{T_0} \} \\ = \sum n_i \{ [(H_{T_1}^0 - H^0) - (H_{T_0}^0 - H^0)] + (\Delta H_f^0)_{T_0} \} \end{aligned} \quad (1-6)$$

如果生成物的化学计量系数  $n_j$  为已知, 则解方程式 (1-6) 便可求得绝热火焰温度。对于燃烧产物温度低于 1250K 的化学反应系统, 由于燃烧产物  $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{N}_2$  和  $\text{O}_2$  等是稳定物质, 因而它们的摩尔数可以根据质量平衡式来计算。然而在大多数反应系统中燃烧产物所达到的温度都明显地高于 1250K, 这时就会使其中的稳定物质产生离解反应。由于离解反应吸热较多, 少量的离解也会较大地降低燃烧产物的温度, 故在实际计算中, 应该考虑离解反应对温度的影响。

## 二、化学反应速度

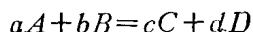
化学反应的研究结果表明, 各种化学反应的进行有快有慢, 而且其反应速度差别很大。燃料在内燃机内燃烧过程中, 只有当可燃混合物能够快地进行具有爆炸性质的化学反应时, 火焰才能在这些混合物中传播, 进行有效的能量转换。再则, 许多有害燃烧产物的生成也与化学反应速度有关, 所以对有关化学反应的速度及其反应机理的研究也引起了人们的极大重视。

为了比较化学反应进行的快慢, 需要了解反应速度的表示方法。在反应过程中, 反应物和生成物的浓度随着反应的进行而变化。一般说来, 反应物的浓度随着反应的进行不断减少, 生成物的浓度则不断增加。因此, 反应速度可以用单位时间内任何一种反应物浓度的减少量或生成物浓度的增加量来表示。若浓度的单位用  $\text{mol}/\text{m}^3$ 、 $\text{mol}/\text{dm}^3$  或  $\text{mol}/\text{l}$  表示, 时间单位

用s表示，则反应速度的单位是 $\text{mol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$ 或 $\text{mol}/\text{l} \cdot \text{s}$ 。

质量作用定律指出：对于某一基元反应（即一步完成的化学反应），其反应速度与各反应物浓度幂的乘积成正比。浓度的幂次在数值上等于基元反应物的化学计量系数。

例如，在一定温度下，若有下述基元反应



式中  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 及 $d$ ——相应物质的化学计量系数。

则

$$V \propto (A)^a (B)^b$$

即

$$V = k(A)^a (B)^b \quad (1-7)$$

式中  $V$ ——反应速度；

$k$ ——化学反应速度常数；

$(A)$ 、 $(B)$ ——反应物的浓度；

$a$ 、 $b$ ——各浓度项的幂次。

不同的化学反应， $k$ 值各不相同。对于某一定的反应来说， $k$ 值与温度、催化剂等因素有关，而与浓度无关（这在后面将要讨论）。

各浓度项幂次的总和（ $a+b$ ）称为反应的级数。大多数化学反应是在具有反应能力的两种反应物质分子碰撞时出现的，因此，大多数化学反应都是二级反应。任意二级反应，例如 $A+B=C+D$ 的化学反应速度的表达式可写作为

$$V = -\frac{d(A)}{dt} = +k(A)(B) = +\frac{d(C)}{dt} \quad (1-8)$$

式中  $+$ 、 $-$ ——分别表示有关物质浓度的增加和减少。

采用式（1-7）和式（1-8）来表示这类化学反应，并不意味着反应物 $A$ 和 $B$ 的每次碰撞都能生成生成物或引起 $A$ 和 $B$ 的某一数量的减少。因为，反应物分子的每次碰撞不一定都能发生化学反应。为了解释这种现象，路易斯（Lewis）在阿累尼乌斯（Arrhenius）研究的基础上提出了“有效碰撞”的概念。他认为在化学反应中反应物分子不断发生碰撞，但在千万次的碰撞中，大多数碰撞并不发生化学反应，而只有一定数目的少数分子在碰撞时才发生化学反应。这种能发生化学反应的碰撞称为“有效碰撞”。显然，化学反应速度的大小与单位时间内反应物分子有效碰撞的次数有着密切关系。

化学反应过程，就是反应物分子中化学键的断裂、生成物分子中化学键的形成过程。在这个过程中，反应物分子必须有足够的能量，碰撞时才能使化学键削弱或断裂，从而发生化

学反应。能够发生有效碰撞和不发生化学反应的碰撞分子的主要区别就在于它们具有的能量不同。在一定温度下，气体分子具有一定的平均能量，但并不是所有分子都具有相等的能量。图1-1表示了在一定温度下分子能量的分布情况。

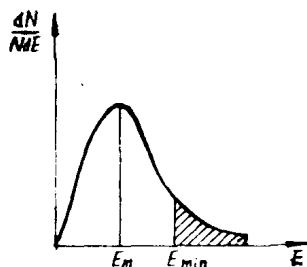


图 1-1 分子能量的分布

图中横坐标表示能量，纵坐标表示单位能量范围内相应分子的百分数。 $E_m$ 表示在该温度条件下分子的平均能量。从图中可以看出：具有很低能量或很高能量的分子都是很少的，大部分分子的能量接近于平均值 $E_m$ 。只有当两个相互碰撞的反应物分子的能量大于

或等于某一特定的能量值 $E_{\text{min}}$ 时,才有可能发生有效碰撞而导致化学反应的发生。这种具有大于或等于 $E_{\text{min}}$ 能量的分子称为活化分子,而 $E_{\text{min}}$ 即为活化分子应具有的最小能量。图中阴影部分的面积表示活化分子的百分数。

活化分子具有的最小能量,称为反应的活化能 $E_a$ 。不同的反应具有不同的活化能。反应的活化能越大,对应曲线下的面积就越小,活化分子的百分数就越少,单位时间内反应物分子有效碰撞的次数就越少,反应速度也就越慢;反之,活化能愈小,反应速度就愈快。一般化学反应的活化能在42~420kJ/mol之间。

阿累尼乌斯提出了一个计算这种反应的理论并且指出:只有当能量大于某一定量活化能 $E_a$ 的那些分子相互碰撞才能进行化学反应,有些分子可从碰撞中获得动能并使其内能增加超过 $E_a$ ,这些高能量的活化分子才能生成反应产物。阿累尼乌斯的假设可以写为

$$V = Z_{AB} \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (1-9)$$

式中  $Z_{AB}$ ——碰撞频率;

$\exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right]$ ——玻耳兹曼 (Boltzmann) 因子。

根据分子运动理论推导出的玻耳兹曼因子是表示分子能量大于 $E_a$ 的碰撞次数占总碰撞次数的比例。根据分子运动理论可得

$$Z_{AB} = (A)(B)d_{AB}\left[8\pi k_B T/m\right]^{\frac{1}{2}} \quad (1-10)$$

式中  $d_{AB}$ ——两碰撞分子的平均有效直径;

$k_B$ ——玻耳兹曼常数;

$m$ ——折合质量。对于双分子碰撞,当分子质量分别为 $m_A$ 及 $m_B$ 时, $m = m_A \cdot m_B / (m_A + m_B)$ 。

式(1-10)还可写成

$$Z_{AB} = Z'_{AB}(A)(B)$$

因此,阿累尼乌斯反应速度公式为:

$$V = Z'_{AB}(A)(B)\exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (1-11)$$

将式(1-11)与根据质量作用定律求得的反应速度公式(1-8)相比,即可得:

$$k = Z'_{AB} \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] = Z_{AB}'' T^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (1-12)$$

从上式可以看出:反应速度常数只与温度有关而与浓度无关。实际上,当一些复杂分子进行反应时,并不是每次碰撞都具有为发生指定反应所需的适当的空间位置。因此,可以把式(1-11)写成:

$$k = Z_{AB}'' T^{\frac{1}{2}} \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \beta \quad (1-13)$$

式中  $\beta$ ——有效碰撞系数。

于是,最通用的阿累尼乌斯反应速度常数式可写为:

$$k = A \cdot \exp\left[\frac{-E_a}{RT}\right] \quad (1-14)$$

式中  $A$ ——包括受温度微弱影响在内的分子有效碰撞系数,  $A = \beta Z''_{AB} T^{\frac{1}{2}}$ 。

式(1—14)适用于大多数的化学反应,只是对一些低活化能自由基反应来说,幂指数项受温度影响要更大一些。

在一些复杂的反应系统中,如燃料在内燃机内燃烧过程中出现的那些化学反应,因伴随有一些并发的相关反应或链锁反应(将在第四节中详细叙述),所以,简单的一步反应速度公式不能满足需要。

最常发生并发相关反应的情况是当生成物的浓度增加时就开始离解成反应物。典型的例子是氢—碘反应:



式中  $k_a$ 、 $k_b$ ——分别为正、逆反应速度系数。

这样,HI的生成率就受两个反应速度常数 $k_a$ 和 $k_b$ 的影响,且可写为:

$$\frac{d(\text{HI})}{dt} = 2k_a(\text{H}_2)(\text{I}_2) - 2k_b(\text{HI})^2 \quad (1-16)$$

平衡时,HI的生成率为零,即

$$2k_a(\text{H}_2)_{e_q}(\text{I}_2)_{e_q} - 2k_b(\text{HI})_{e_q}^2 = 0 \quad (1-17)$$

式中  $(\text{H}_2)_{e_q}$ 、 $(\text{I}_2)_{e_q}$ 、 $(\text{HI})_{e_q}$ ——分别为相应物质的平衡浓度。

式(1—17)也可写成:

$$\frac{k_a}{k_b} = \frac{(\text{HI})_{e_q}^2}{(\text{H}_2)_{e_q}(\text{I}_2)_{e_q}} = k_c \quad (1-18)$$

这样,式(1—18)就把正反应速度常数和逆反应速度常数用与浓度有关的平衡常数 $k_c$ (下节论述)联系起来。  $k_c$ 是一个热力学参数,且认为是已知的。因而,HI反应速度的表达式就变为:

$$\frac{d(\text{HI})}{dt} = 2k_a(\text{H}_2)(\text{I}_2) - 2\left(\frac{k_a}{k_b}\right)(\text{HI})^2 \quad (1-19)$$

不论何种化学反应,其反应速度主要与混合物的温度、反应的活化能和反应物的浓度有关。其中混合物温度对反应速度的影响最为显著。温度升高,化学反应速度则急剧增大。活化能对化学反应速度的影响也十分显著。在一定温度下,活化能较小的反应中,反应物具有等于或大于活化能数值的活化分子数较多,因而反应速度加快。从反应速度表达式中可以看出,随着化学反应的进行,由于反应物的消耗,浓度减少,因而反应速度亦随之降低。

### 三、化学平衡

研究燃料在内燃机内燃烧时,只考虑化学反应速度对它的影响是不够的,因为在燃烧过程中,温度和压力的变化取决于燃烧产物的特性,而内燃机在工作循环中所作的功又取决于燃烧的温度和压力;而且,燃烧产物的种类和数量又与燃烧的方式和燃料的类型有关。因此,为了较精确的计算这些参数,有必要考虑燃烧化学平衡问题对它的影响。化学平衡主要研究化学可逆反应的规律,即化学反应进行的程度以及各种条件对化学反应的影响。

为了提高燃烧效率,人们都希望燃料能够完全燃烧。在C—H—O—N系燃料中,完全燃烧时的燃烧产物为 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{O}_2$ 及 $\text{N}_2$ 。在温度较低时,这些物质都是稳定的,而且其组分可

以通过简单的质量平衡方程式求得。然而内燃机中，燃料燃烧所达到的温度很高，因此，会出现稳定产物的离解。在进行有关计算时，应该考虑离解反应的影响。

在化学反应过程中，如果外界条件不发生变化，当化学反应进行到某一程度时，正反应和逆反应的速度相等。这时，反应物和生成物的混合物就处于化学平衡状态。在一定温度下，可逆反应无论从正反应开始或从逆反应开始；也不论反应起始时反应物浓度的大小如何，最后都能达到平衡状态。

对任意一可逆反应



在一定温度下达到平衡时，各种物质间的数量关系可由浓度平衡常数 $k_c$ 表示。 $k_c$ 为生成物浓度的乘积与反应物浓度的乘积的比值，即

$$k_c = \frac{(C)^c (D)^d}{(A)^a (B)^b} \quad (1-21)$$

式中  $(A)$ 、 $(B)$ 、 $(C)$ 、 $(D)$ ——分别为反应物和生成物的浓度；

$a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$ ——分别为相应物质的化学计量系数。

有时，也用定压浓度平衡常数 $k_p$ 来表示反应物与生成物各成分间的数量关系，则

$$k_p = \frac{(p_C)^c (p_D)^d}{(p_A)^a (p_B)^b} \quad (1-22)$$

式中  $p_A$ 、 $p_B$ 、 $p_C$ 、 $p_D$ ——分别表示各有关成分的分压力。

若用摩尔分数来计算式(1-6)的火焰温度则更为方便，此时可通过下述关系来表示某一成分的分压力：

$$p_i = x_i \cdot P \quad (1-23)$$

式中  $P$ ——混合物的全压；

$x_i$ ——混合物中某一成分的摩尔分数，其定义为

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

其中  $n_i$ ——混合物中某一成分的摩尔数；

$\sum n_i$ ——混合物的总摩尔数。

以 $x_i$ 值代入式(1-23)，则

$$p_i = \frac{n_i}{\sum n_i} P \quad (1-24)$$

用式(1-24)置换式(1-22)得

$$k_p = \left( \frac{n_C^c \cdot n_D^d}{n_A^a \cdot n_B^b} \right) \left( \frac{P}{\sum n_i} \right)^{(c+d-a-b)} \quad (1-25)$$

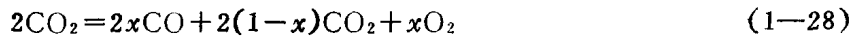
内燃机内的燃料与空气混合完全燃烧后，若有关燃烧产物在高温下发生离解，其离解反应式为：



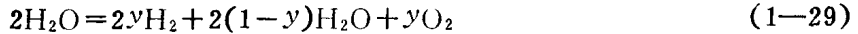
在进一步离解后，将引起各种成分的结合而产生 $\text{NO}$ 、 $\text{OH}$ 、 $\text{N}$ 、 $\text{O}$ 和 $\text{H}$ 等物质。

根据化学平衡的条件，使各种成分达到最终状态的反应，以及燃烧产物的离解都是同时进行的。而在一定温度下，能够进行反应的实际比率是与各种成分的离解过程有关的。

式(1-26)中的CO<sub>2</sub>由于高温而部分离解为CO和O<sub>2</sub>。如果用离解度 $x$ 来描述有关部分的离解反应,则相应的离解平衡式为:



同样,式(1-27)中的H<sub>2</sub>O在高温下部分离解为H<sub>2</sub>及O<sub>2</sub>,若用离解度 $y$ 来描述有关部分的离解反应,则相应的离解平衡式为:



在化学平衡状态下,式(1-26)中各成分间的数量关系,可用式(1-22)导出的定压平衡常数

$$k_p_{\text{CO}_2} = \frac{(p_{\text{CO}})^2(p_{\text{O}_2})}{(p_{\text{CO}_2})^2} \quad (1-30)$$

来表示。而对于式(1-28)右边各成分摩尔数之和为 $\sum n_i = 2+x$ ,全压力为 $P$ ,则由式(1-24)求得各成分的分压力为

$$(p_{\text{CO}_2})^2 = \left[ \left( \frac{n_i}{\sum n_i} \right) P \right]^2 = \left[ \frac{2(1-x)}{2+x} \cdot P \right]^2$$

$$(p_{\text{CO}})^2 = \left[ \frac{2x}{2+x} \cdot P \right]^2$$

$$(p_{\text{O}_2}) = \left[ \frac{x}{2+x} \cdot P \right]$$

将 $(p_{\text{CO}_2})^2$ 、 $(p_{\text{CO}})^2$ 及 $(p_{\text{O}_2})$ 值代入式(1-30),则得

$$k_p_{\text{CO}_2} = \frac{x^3}{(1-x)^2(2+x)} \cdot P \quad (1-31)$$

同样,也可求得 $k_p_{\text{H}_2\text{O}}$ 为

$$k_p_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{y^3}{(1-y)^2(2+y)} \cdot P \quad (1-32)$$

各种反应的平衡常数是随温度的不同而变化的,其主要值如表1-2所示。有关平衡常数

各种反应平衡常数的对数值 (Lg<sub>10</sub>k<sub>p</sub>)

表 1-2

温度 K	(1) H <sub>2</sub> =2H	(2) O <sub>2</sub> =2O	(3) N <sub>2</sub> =2N	(4) N <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =2NO	(5) H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> =2OH	(6) 2CO <sub>2</sub> = 2CO+O <sub>2</sub>	(7) 2H <sub>2</sub> O= 2H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub>	(8) 2H <sub>2</sub> O= 2OH+H <sub>2</sub>	(9) 2H <sub>2</sub> O+O <sub>2</sub> =4OH	(10) H <sub>2</sub> +CO <sub>2</sub> = H <sub>2</sub> O+CO	(11) 2H <sub>2</sub> O+N <sub>2</sub> =2H <sub>2</sub> + 2NO
1000	-17.288	-19.440	-43.08	-8.136	-2.768	-20.398	-20.120	-22.888	-26.656	-0.139	-23.256
1200	-13.41	-15.062	-34.62	-6.558	-2.052	-15.484	-15.792	-17.844	-19.896	+0.154	-22.350
1400	-10.627	-11.932	-28.83	-5.434	-1.544	-11.984	-12.688	-14.232	-15.776	+0.352	-18.122
1600	-8.530	-9.575	-24.37	-4.588	-1.166	-9.368	-10.350	-11.516	-12.682	+0.491	-14.938
1800	-6.893	-7.740	-20.89	-3.932	-0.874	-7.344	-8.526	-9.400	-10.274	+0.591	-12.458
2000	-5.579	-6.269	-18.11	-3.406	-0.642	-5.726	-7.062	-7.704	-8.346	+0.668	-10.468
2200	-4.500	-5.064	-15.82	-2.976	-0.454	-4.412	-5.862	-6.316	-6.770	+0.725	-8.838
2400	-3.598	-4.055	-13.92	-2.618	-0.298	-3.324	-4.858	-5.156	-5.454	+0.767	-7.476
2600	-2.833	-3.206	-12.31	-2.314	-0.168	-2.406	-4.006	-4.174	-4.342	+0.800	-6.320
2800	-2.176	-2.475	-10.93	-2.056	-0.064	-1.614	-3.276	-3.340	-3.404	+0.831	-5.332
3000	-1.604	-1.840	-9.73	-1.830	+0.040	-0.938	-2.644	-2.604	-2.564	+0.853	-4.474
3200	-1.104	-1.285	-8.764	-1.634	+0.126	-0.350	-2.092	-1.966	-1.840	+0.871	-3.726
3500	-0.458	-0.571	-7.321	-1.384	+0.232	+0.402	-1.386	-1.154	-0.922	+0.894	-2.770
4000	+0.406	+0.385	-5.514	-1.052	+0.372	+1.398	-0.442	-0.070	-0.302	+0.920	-1.494

值是在标准状态下，以由元素生成物质的平衡方程为基础求得的。

化学平衡状态只有在一定条件下才能保持。如果一个可逆反应达到平衡状态以后，反应条件（浓度、压力和温度）改变了，则平衡混合物各组成物质的百分数也将随之改变而达到一个新的平衡状态，这种现象称为化学平衡的移动。

当一个化学反应达到平衡时，如其他条件不变，只改变任一种反应物或生成物的浓度，这样就会改变正反应或逆反应的反应速度，从而使平衡移动。当增大反应物的浓度或减小生成物的浓度，都可以使平衡朝着正反应的方向移动；反之，则朝着逆反应的方向移动。

在处于平衡状态的反应混合物中，不管是反应物或生成物，只要有气态物质存在，改变压力，也会使化学平衡移动。增大压力，会使平衡朝着气体体积增大的方向移动；减小压力，则会使平衡朝着气体体积减小的方向移动。在其它条件不变的情况下，温度升高，会使化学平衡朝着吸热反应的方向移动；温度降低，则会使化学平衡朝着放热反应的方向移动。

#### 四、链锁化学反应

实验证明，有许多化学反应的反应速度常常与按照化学反应式根据活化分子碰撞理论所求得的速度不相符合。为了解释这种现象，就逐渐发展了说明这类反应机理的所谓链锁反应理论。根据这个理论，化学反应的进程实际上不是简单的按照前面所示化学反应方程式进行的，而是经过一系列的中间反应，并有中间活性产物产生。这些中间活性产物直接与原始反应物质发生反应形成新物质，在形成新物质的同时，也形成中间活性产物，以使反应继续进行。中间活性产物大都是不稳定的原子或自由基。由中间活性产物与原始反应物反应产生新物质要比原始反应物分子直接发生作用产生新物质容易得多，因为前者所需的活化能比后者小得多。这样，反应的进行避免了高能量的阻碍，反应速度就可大大提高。由于中间活性产物（活化中心）一旦形成，不但自己发生反应，而且还可以导致一系列新的活化中心发生反应，这样反应一环扣接一环地相继传递进行，好象如链锁一样，因此，通常将这种反应过程称为链锁反应。

链锁反应一般可以分为链的形成、链的增长和链的中断三个过程。

**链的形成：**这是由原始反应物质生成中间活性产物的过程。这一过程是反应中最困难的阶段，它需要足够的能量来分裂原始物质（反应物）分子内部的键，以生成中间活性物质。此过程一般可藉光化作用，加热或引入微量的活性物质来实现。

**链的增长：**这是由中间活性产物与原始物质作用产生一个新的中间活性产物的过程。这一过程，若链以直线形式增长（称为直链），整个化学反应过程以恒定的速度进行。如果在一个中间活性产物与原始物质作用后，产生新的中间活性产物的数目多于一个，即多于初始原有的活性中心数目，那么，此时链就形成了分支（称为链的分支），反应速度将会急剧地增长，以致最后引起爆炸。

**链的中断：**在化学反应过程中，中间活性产物会不断地产生并分支，但也会因各种原因而消失。中间活性产物的消失，即称为链的中断。每次链的中断都会引起化学反应速度的减慢以致中断反应的继续进行。

链的中断可以由下列几种情况引起：

1. 两个自由原子（活化中心）同时与另一个稳定分子或器壁相碰撞，此时该分子或器壁将两个自由原子在碰撞时所释放的能量带走，使它失去活性而成为正常分子；
2. 若自由原子较大，当彼此碰撞生成分子时所释放的能量无需通过第三者传递，而可

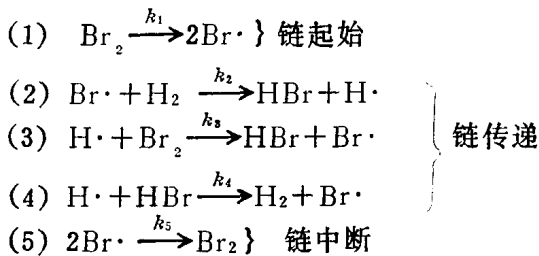


分配在产物分子的各键中致使链中断；

3. 一个自由原子如果与器壁碰撞而失去部分能量并停留其上时，一旦其它自由原子碰到它就会变成正常分子而使链中断。

内燃机中燃料的燃烧反应就是链锁反应。为了进行链锁反应，藉助内燃机压缩过程中产生的高温获得必要的能量，促使参与化学反应的物质形成一定数量的活化中心，即生成O、H、OH和CHO等自由原子和自由基。由于这些自由原子和自由基的化学价都不饱和，因而将与原始反应物质继续进行反应，形成反应链。由于链锁反应的不断扩展，活化中心的不断产生，化学反应也随之加速进行，一直到参与化学反应的反应物的浓度减少到接近于零时，反应才结束。

H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub>的化学反应具有链锁反应特性。博登斯泰恩 (Bodenstin) 提出H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub>的反应按下列步骤进行：



Br<sub>2</sub>的链能是192.6kJ/mol，H<sub>2</sub>的链能为435.4kJ/mol（链能表示为在气态下断开一个链，生成两个电中性的组成部分所需要的能量）。因此，Br<sub>2</sub>的离解是链的起始步骤。反应（4）是反应（2）的逆向步骤。反应（3）的逆向过程进行得缓慢，因此它在反应过程中是不重要的，可以忽略不计。在上述反应步骤中，通常都习惯于在一个化学式附近写一个圆点“·”表示一个基。

根据前面写出的五个链锁反应步骤，HBr的生成率可以写为

$$\frac{d(\text{HBr})}{dt} = k_2(\text{Br})(\text{H}_2) + k_3(\text{H})(\text{Br}_2) - k_4(\text{H})(\text{HBr}) \quad (1-33)$$

在实际的反应系统里，很难测出这些基的浓度，所以必须通过另外一些已知量或一些可测量的量来表示它们。利用一些反应基中间体的所谓定常状态的假设便能达到这个目的。这个假设是：这些基的反应速率很快，以致当它们一旦生成，它们的浓度就不继续增加并保持定常状态的浓度。这样，就可写出这些基的生成率方程，然后让它们等于零。例如，对H<sub>2</sub>-Br<sub>2</sub>系统，则有

$$d(\text{H})/dt = k_2(\text{Br})(\text{H}_2) - k_3(\text{H})(\text{Br}_2) - k_4(\text{H})(\text{HBr}) = 0 \quad (1-34)$$

$$d(\text{Br})/dt = 2k_1(\text{Br}_2) - k_2(\text{Br})(\text{H}_2) + k_3(\text{H})(\text{Br}_2) + k_4(\text{H})(\text{HBr}) - 2k_5(\text{Br}) = 0 \quad (1-35)$$

通过反复迭代，则可求得 (Br) 和 (H) 的定常状态浓度：

$$(\text{Br}) = \left( \frac{k_1}{k_5} \right)^{\frac{1}{2}} (\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}} \quad (1-36)$$

$$(\text{H}) = \frac{k_2(k_1/k_5)(\text{H}_2)(\text{Br}_2)^{\frac{1}{2}}}{k_3(\text{Br}_2) + k_4(\text{HBr}_2)} \quad (1-37)$$

将(Br)及(H)值代入(HBr)生成率的表达式(1-33)中可得