

内
燃
机
燃
烧
学

高等学校教材

魏象仪 编

内 燃 机 燃 烧 学

大连理工大学出版社

大
连

401
59

社

TK001

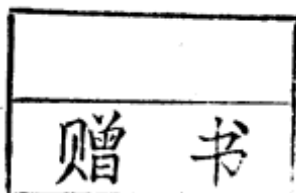
W59

425285

研究生教材

内 燃 机 燃 烧 学

魏象仪 编



00425285

大连理工大学出版社

田宝荣

(辽)新登字 16 号

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知识和基本概念及一般规律,以及在内燃机中的应用,深入介绍了汽油机和柴油机燃烧过程中的主要问题,改善燃烧性能途径及内燃机燃烧技术的进展情况。

本书为高等院校内燃机专业本科生和研究生教材,亦可作为汽车、拖拉机、动力机械及工程热物理等专业的教学参考书,对从事内燃机研究、设计、生产和使用等部门的科技人员也有较大的参考价值。

内 燃 机 燃 烧 学

Neiranji Ranshaoxue

魏象仪 编

大连理工大学出版社出版 辽宁省新华书店经销

(邮政编码:116024)

大连理工大学印刷厂印刷

开本:787×1092 1/16 印张:12 $\frac{1}{2}$ 字数:296千字

1992年2月第1版

1992年2月第1次印刷

印数:1—2000

责任编辑:韩 露

封面设计:葛明

责任校对:玉洁

ISBN 7-5611-0529-0/TK·8 定价:3.62元

出版说明

根据国务院国发〔1978〕23号文件批转试行的“关于高等学校教材编审出版若干问题的暂行规定”，中国船舶工业总公司承担了全国高等学校船舶类专业教材的编审、出版的组织工作。自1978年以来，完成了两轮教材的编审、出版任务，共出版船舶类专业教材116种，对解决教学急需，稳定教学秩序，提高教学质量起到了积极作用。

为了进一步做好这一工作，中国船舶工业总公司成立了“船舶工程”、“船舶动力”两个教材委员会和“船电自动化”、“惯性导航及仪器”、“水声电子工程”、“液压”四个教材小组。船舶类教材委员会(小组)是有关船舶类专业教材建设的研究、指导、规划和评审方面的业务指导机构，其任务是作好高校船舶类教材的编审工作，并为提高教材质量而努力。

中国船舶工业总公司在总结前两轮教材编审出版工作的基础上，于1986年制订了《1986年—1990年全国高等学校船舶类专业教材选题规划》。列入规划的教材、教学参考书等共166种。本规划在教材的种类和数量上有了很大增长，以适应多层次多规格办学形式的需要。在教材内容方面力求做到两个相适应：一是与教学改革相适应；二是与现代科学技术发展相适应。为此，教材编审除贯彻“打好基础，精选内容，逐步更新，利于教学”的原则以外，还注意了加强实践性教学环节，拓宽知识面，注重能力的培养，以适应社会主义现代化建设的需要。

这批教材由各有关院校推荐，同行专家评阅，教材委员会(小组)评议，完稿后又经主审人审阅，教材委员会(小组)复审。本规划所属教材分别由国防工业出版社、人民交通出版社以及各有关高等学校的出版社出版。

限于水平和经验，这批教材的编审出版工作还会有许多缺点和不足，希望使用教材的单位和广大师生积极提高宝贵意见，以便改进工作。

中国船舶工业总公司教材编审室

1988年3月

前 言

技术进步和经济发展促进了内燃机技术水平的不断提高,而能源严重短缺和对环境保护的要求,更迫使内燃机不断降低燃料消耗和减少排放污染。这要求内燃机工作者在了解有关燃烧理论知识基础上,深入地认识和研究内燃机的燃烧过程。为此,几年来开设了“内燃机燃烧学”课。前些年曾编写出版过教材,现经过多年教学实践并结合近几年的技术进展,进一步充实了内容,经船舶动力类教材委员会决定编写出版本教材。

“内燃机燃烧学”是在燃烧学理论上综合热力学、传热学、传质学和流体力学以及内燃机原理等学科知识构成的一门课程。既有理论又注意实践,主要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,介绍燃烧理论在内燃机中的应用以及内燃机燃烧技术的发展等。

本书共有六章。前四章为燃烧基本理论,重点阐述燃烧的化学和物理知识,侧重燃烧热计算、化学平衡及反应动力学知识,着火的热理论与链反应理论,预混合燃烧火焰传播规律以及燃料喷雾、液滴及其集合体的特性和燃烧规律等。后两章分别介绍燃烧基本理论在汽油机和柴油机中的一些应用,以及有关燃烧、排放污染和燃烧技术的进展等内容。全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。

上海交通大学张晓男同志对书稿做了认真细致的审阅,提出了不少宝贵的修改意见,编者对此表示衷心感谢。

限于编者的水平,在选材与编写中难免有错误或不足之处,恳请读者予以批评指正。

编 者

1990年9月

主要符号表

A	系数	M	摩尔数;马赫数
a	热扩散系数	m	质量流率;分子量;常数
B	系数;交换数	N	分子总数
b	系数	N_i	物质分子数
C	常数;摩尔浓度;浓度	N_A	阿佛加德罗(Avogadro)常数
C_p	定压比热	n	分子浓度;反应级;发动机转速;液滴数;常数
C_v	定容比热	P	压力;作用力;液滴累积百分数
C_b	燃料比热	p	压强(压力)
C_f	阻力比系数	Q	反应热
D	扩散系数;燃烧室直径	q	流率;放热速率
D'	燃料蒸汽单向扩散系数	R	通用气体常数;液滴残留量百分数;空气阻力
D	扩散系数;燃烧室直径	R_m	气体常数
D'	燃料蒸汽单向扩散系数	r	半径
D_m	分子扩散度	S	系数
d	液滴直径;火花塞间隙	S_p	活塞平均速度
d_q	淬熄距离	S_l	层流火焰传播速度
E	活化能	S_t	湍流火焰传播速度
E_c	临界点火能	T	温度
E_{min}	最小点火能	t	时间
e	湍流动能	u	速度; x 方向分速度
F	截面积	V	体积
G_i	物质流量	v	Y 方向分速度
G	流量;重量	w	Z 方向分速度;化学反应速率
G_v	容积流量	X	摩尔分数;轴向距离
g	重力加速度	x	轴向距离
H	燃料发热量	Y	质量分数;浓度百分数;径向距离
h	焓;燃烧室高度;常数		离
J	扩散分子流	y	径向距离
K	常数	Z	空间坐标碰撞次数
κ	反应速率常数	α	对流换热系数;过量空气系数;系数
L	长度;火焰高度;贯穿距离	β	系数;空燃比
L_v	蒸发潜热	γ	比重
l_x	长度积分尺度	δ	火焰面厚度
l_l	长度积分尺度		
l_m	混合长度		
l	分子平均自由程		

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
 b 燃烧
 c 火焰表面
 j 成分
 l 液相;层流
 n 液滴数
 s 液滴表面
 t 湍流

f 燃料;火焰
 g 气相
 i 成分;着火
 u 未燃混合气
 0 初始状态
 ∞ 环境状态,未燃混合气
 Σ 总量

目 录

主要符号表	1
第一章 燃烧的化学和物理基础	1
§ 1 燃烧反应热	1
1.1 反应热、生成热和燃烧热	1
1.2 反应热随温度的变化和燃烧温度计算	2
§ 2 化学平衡	5
2.1 浓度单位	5
2.2 化学平衡及平衡条件	6
2.3 化学平衡时燃烧产物成分的计算	9
2.4 热分解	10
§ 3 化学反应速率	11
3.1 基本概念	11
3.2 质量作用定律	12
3.3 净反应速率	13
3.4 反应速率与浓度的关系	14
§ 4 反应速率的碰撞理论	16
4.1 阿累尼乌斯(Arrhenius)公式	16
4.2 活化能	16
4.3 双分子反应碰撞理论	17
§ 5 影响化学反应速率的主要因素	19
5.1 反应物性质对反应速率的影响	19
5.2 温度对反应速率的影响	19
5.3 压力对反应速率的影响	19
§ 6 求反应速率的方法	20
6.1 一般解法	20
6.2 稳态处理法	21
§ 7 燃烧的物理基础	22
7.1 气体的扩散	22
7.2 气体的热传导	23
7.3 气体的粘性	23
7.4 三种输运现象间的关系	24
第二章 着火	26
§ 1 着火过程及方式	26
1.1 着火的两种方式— 自燃和点燃	26

1.2	着火的机理	26
§ 2	热自燃理论	27
2.1	热自燃理论	27
2.2	着火温度	29
2.3	谢苗诺夫(Semenov)公式	30
2.4	着火界限	31
2.5	着火延迟期	32
§ 3	着火的链式反应理论	33
3.1	链锁反应特征	33
3.2	直链反应与支链反应	34
3.3	支链反应的着火界限	35
3.4	链分枝着火条件	36
§ 4	强迫着火	38
4.1	强迫着火特征	38
4.2	常用的点火方法	38
4.3	电火花点火	38
4.4	点火的可燃界限	42
§ 5	碳氢化合物燃料的燃烧氧化反应	42
第三章	预混合燃烧	47
§ 1	火焰传播	47
1.1	火焰传播的两种形式——正常燃烧及爆震	47
1.2	固定火焰与移动火焰	47
1.3	火焰传播速度	48
1.4	层流火焰与湍流火焰	49
§ 2	层流火焰的传播	49
2.1	层流火焰结构	49
2.2	层流火焰传播及计算	50
2.3	影响层流火焰传播速度的因素	53
2.4	爆震	56
§ 3	湍流火焰传播	60
3.1	湍流特性	60
3.2	湍流对火焰结构的影响	67
3.3	湍流火焰传播速度	70
§ 4	预混合火焰传播的稳定性	70
第四章	扩散燃烧	74
§ 1	气体扩散燃烧	74
1.1	基本概念	74
1.2	扩散火焰高度	76
§ 2	液体燃料的喷束	78

2.1	喷雾过程及喷束形成	78
2.2	喷雾特性	80
§ 3	单液滴燃烧	88
3.1	液滴在静止条件下蒸发和燃烧	88
3.2	液滴在气流运动中蒸发和燃烧	95
3.3	液滴在热面上的蒸发和燃烧	99
§ 4	液滴群燃烧	100
4.1	液滴间的相互影响	100
4.2	液滴群的火焰传播	101
§ 5	喷雾燃烧	102
5.1	燃料喷射	102
5.2	喷雾燃烧实验分析	104
5.3	喷雾燃烧研究	105
第五章	汽油机燃烧	107
§ 1	汽油机的燃烧过程	107
1.1	预混合气的形成	107
1.2	汽油机的燃烧过程分析	107
1.3	汽油机中的湍流及对着火、燃烧过程的影响	108
§ 2	汽油机的爆燃和表面着火	115
2.1	汽油机的爆燃	115
2.2	汽油机的表面着火	120
§ 3	汽油机的排污	120
3.1	汽油机的排污类型及其危害	120
3.2	NO、HC、CO 的生成机理	121
3.3	降低汽油机排污的措施	128
§ 4	汽油机燃烧技术的进展	131
4.1	稀薄混合气燃烧技术	131
4.2	四气阀汽油机	134
4.3	汽油喷射	136
第六章	柴油机燃烧	140
§ 1	燃料的喷射与蒸发	140
1.1	喷射油束的形态	140
1.2	喷射油束的蒸发	142
§ 2	喷射油束的燃烧	143
2.1	喷射油束的燃烧形态与放热率	143
2.2	喷射油束的燃烧特性与排放污染物生成	146
§ 3	柴油机的着火延迟	149
3.1	着火延迟过程	149
3.2	着火延迟的计算	150

3.3	影响着火延迟期的因素	155
§ 4	柴油机冷起动和爆燃	158
4.1	冷起动时的混合气形成和着火	158
4.2	柴油机的爆燃	160
§ 5	柴油机的排气污染	163
5.1	概述	163
5.2	排烟的组成与特征	163
5.3	碳烟的生成机理	164
5.4	影响碳烟排放的主要因素	166
5.5	有害气体排放物及其影响因素	167
5.6	分隔式柴油机的排放特性及其影响因素	170
5.7	噪音	171
5.8	臭味	172
5.9	排放污染的控制	172
§ 6	柴油机燃烧技术的进展	174
6.1	概述	174
6.2	提高燃油喷射压力	176
6.3	燃烧室形式的选择与匹配	177
6.4	柴油机的低散热(绝热)技术	179
6.5	代用燃料的开发利用	180
	附录	184
	参考文献	187

第一章 燃烧的化学和物理基础

§ 1 燃烧反应热

1.1 反应热、生成热和燃烧热

化学反应过程中,系统在反应前后其化学组分发生变化,同时伴随着系统内能量分配的变化。后者表现为反应后生成物所含能量总和与反应物所含能量总和间的差异。此能量差值以热的形式向环境散发或从环境吸收,称反应热。显然,生成物所含能量少于反应物所含能量时,此差值为负值,表明有多余能量释放,称放热反应。相反,此差值为正值即要向系统加入能量,为吸热反应。如 $C + O_2 \rightarrow CO_2$, 此反应为放热反应,反应热为 $Q = -393.5 \text{ kJ/mol}$ 。而 $C + H_2O \rightarrow CO + H_2$ 则为吸热反应,反应热为 $Q = 130.14 \text{ kJ/mol}$ 。

化学反应过程所产生的反应热数值与反应时的条件有关。在定温定容过程时,反应热等于系统内能变化,即 $Q = \Delta U$ 。在定温定压过程时,反应热等于系统焓的变化,即 $Q = \Delta H$ 。两种反应热之间存在一定关系。由热力学关系得

$$H = U + PV$$

则
$$\Delta H = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta U + P_2V_2 - P_1V_1$$

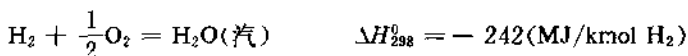
对于气相反应,认为体系近似为理想气体,可用状态方程处理。即 $PV = nR_gT$

即
$$P_2V_2 - P_1V_1 = (n_2 - n_1)R_gT = \Delta n R_g T$$

则
$$\Delta H = \Delta U + \Delta n R_g T \quad (1-1)$$

Δn 为反应前后气相物质摩尔数的增加。通常, Δn 较小,而 ΔU 值很大,可认为 ΔH 与 ΔU 近似。

化学反应的种类繁多。且反应也是在任意温度下进行的。因此反应热也相应有不同数值。为了比较和计算方便,规定了一个相对标准。把在 298K, 0.1013MPa 下反应热定为标准反应热,用符号 ΔH_{298}° 表示。脚注表示标准状态温度 298K,肩注表示压力为 0.1013MPa(旧标准为 1 大气压)。如



化学反应中由元素——即稳定单质反应生成某化合物时的反应热,特定为该化合物的生成热。用符号 ΔH_f° 表示。如元素 A_1 和元素 A_2 各为 n_1 、 n_2 摩尔,反应生成化合物 A 为一个摩尔时,其反应热为:

$$\Delta H_f^\circ = H_A - (n_1 H_1 + n_2 H_2)$$

在标准状态下,定义稳定单质焓为零,所以, $\Delta H_f^\circ = H_A$ 。化合物反应热即等于其生成热。

常用物质的生成热已由实验测得,计算时只需查表即可。不能通过实验测得的则由计

算求出。表 1-1 上给出常用物质的生成热。

任意反应的标准反应热 ΔH_{298}^0 可借助于生成热数据求出。如把 $\sum n_r(\Delta H_f^0)$ 作为反应物的生成热总和, 而把 $\sum n_p(\Delta H_f^0)$ 作为生成物的生成热总和, 则此反应的标准反应热 ΔH_{298}^0 可求得如下:

$$\Delta H_{298}^0 = \sum n_p(\Delta H_f^0)_p - \sum n_r(\Delta H_f^0)_r \quad [\text{MJ/kmol 燃料}] \quad (1-2)$$

燃烧反应是燃料与氧发生反应生成水和二氧化碳等稳定产物的一种特定的化学反应, 此反应的反应热称为燃烧热。在标准状态下即 298K 和 0.1013MPa 时单位质量的燃料完全燃烧所产生的反应热为此燃料的燃烧热, 用符号 ΔH_{C298}^0 (MJ/kmol) 表示。常用物质的生成热及热力学参数列在表 1-1 上。

表 1-1 常用物质的标准生成热、自由能和熵

物 质	分子量 (kg/kmol)	$\Delta H_{f,298}^0$ (MJ/kmol)	$\Delta G_{f,298}^0$ (MJ/kmol)	S_{298}^0 (MJ/kmol · K)
H	1.008	218.14	203.42	0.1147
H ₂	2.016	0.00	0.00	0.1307
O	16.000	249.36	231.93	0.1611
O ₂	32.000	0.00	0.00	0.2052
O ₃	48.000	142.77	163.27	0.2390
OH	17.008	39.49	34.78	0.1837
H ₂ O(g)	18.016	-241.99	-228.75	0.1888
H ₂ O(l)		-286.03	-237.35	0.0699
H ₂ O ₂ (g)	34.016	-136.20	-105.54	0.2330
H ₂ O ₂ (l)		-187.74	-117.23	0.0938
N	14.008	472.96	455.82	0.1533
N ₂	28.016	0.00	0.00	0.1916
NO	30.008	90.35	86.65	0.2108
NO ₂	46.008	33.12	51.28	0.2401
NH ₃	17.032	-45.93	-16.39	0.1927
S(g)	32.066	274.86	234.36	0.1679
SO ₂	64.066	-297.10	-300.17	0.2487
C(g)	12.011	715.47	670.03	0.1581
C(s)		0.00	0.00	0.0057
CO	28.011	-110.60	-137.26	0.1977
CO ₂	44.011	-393.79	-394.67	0.2138
CH ₄	16.043	-74.92	-50.85	0.1863
C ₂ H ₂	26.038	226.88	209.31	0.2010
C ₂ H ₄	28.054	52.50	68.40	0.2194
C ₂ H ₆	30.070	-84.72	-32.91	0.2299
C ₃ H ₈	44.097	-103.92	-23.49	0.2700
Cl	35.457	121.09	105.10	0.1652
Cl ₂	70.914	0.00	0.00	0.2231
HCl	36.465	-91.98	-94.98	0.1869

1.2 反应热随温度的变化和燃烧温度计算

1. 反应热随温度的变化

内能和熵都是温度的函数。显然, 反应热也是温度的函数。如: 标准生成热是反应前后皆处于 298K 和 0.1013MPa 条件下由单质生成化合物的反应热。实际的反应都是在任

任意温度下进行的。为了求得在任意温度下的反应热 ΔH_T° ，就必须进一步了解反应热随温度变化的规律，掌握从标准反应热换算任意温度反应热的方法。

由定义知：
$$\Delta H_T^\circ = \sum n_j H_j - \sum n_i H_i \quad (\text{MJ/kmol})$$

式中 n_j 为生成物组分 j 的摩尔数

n_i 为反应物组分 i 的摩尔数

H_j 为生成物组分 j 的焓(温度为 T K 时)

H_i 为反应物组分 i 的焓(温度为 T K 时)

对 T 求导可得 ΔH_T° 随温度变化的规律

$$\frac{\partial(\Delta H_T^\circ)}{\partial T} = \sum n_j \left(\frac{\partial H_j}{\partial T}\right) - \sum n_i \left(\frac{\partial H_i}{\partial T}\right)$$

已知 $C_p = \frac{\partial H}{\partial T}$ 则得
$$\frac{\partial(\Delta H_T^\circ)}{\partial T} = \sum n_j C_{p,j} - \sum n_i C_{p,i}$$

从标准态 $T = 25 + 273 = 298\text{K}$ 到任意 T 积分得：

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum n_j \int_{298}^T C_{p,j} dT - \sum n_i \int_{298}^T C_{p,i} dT \quad (1-3)$$

又可写为

$$\Delta H_T^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \sum n_j (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_j - \sum n_i (H_T^\circ - H_{298}^\circ)_i \quad (1-4)$$

(1-4)式可绘成图 1-1。显然，温度升高时，反应热数值减小。

2. 燃烧气体温度

在实际的燃烧装置中，反应热亦即燃烧热被生成物吸收而使燃烧产物温度升高。如果所有反应热全被吸收就一定是在绝热条件下才可能，此时所能达到的燃烧温度为最高燃烧温度，或称绝热燃烧温度。由图 1-2 可知，反应物初始状态为 1，温度 T_1 。绝热条件下燃烧后燃烧产物状态为 2，其绝热燃烧温度为 T_2 。由能量守恒知

$$\sum n_j H_{T_2}^\circ - \sum n_i H_{T_1}^\circ = 0$$

变换一下得

$$\begin{aligned} \sum n_j H_{T_2}^\circ - \sum n_i H_{T_1}^\circ &= \sum n_j (H_{T_2}^\circ - H_{298}^\circ)_j - \sum n_i (H_{T_1}^\circ - H_{298}^\circ)_i \\ &+ (\sum n_j H_{298}^\circ - \sum n_i H_{298}^\circ) = 0 \end{aligned}$$

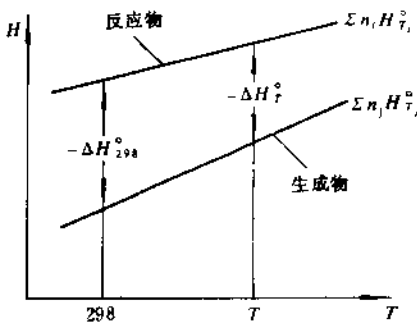


图 1-1 反应热随温度变化

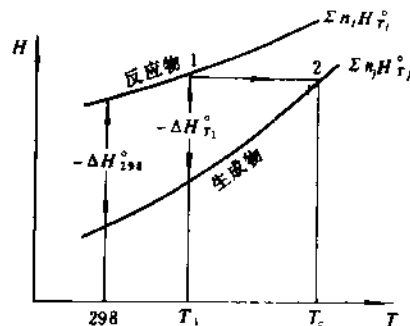


图 1-2 反应热与燃烧温度

上式最后一项为标准反应热 ΔH_{298}^0 , 所以得

$$\sum n_j (H_{T_c}^0 - H_{298}^0)_j = \sum n_i (H_{T_c}^0 - H_{298}^0)_i - \Delta H_{298}^0 \quad (1-5)$$

上式右边第一项为反应物从基准态到 T_c 所增加的焓, 左边为燃烧产物从基准态到绝热燃烧温度 T_c 所增加的焓。计算时用下式

$$(H_T^0 - H_{298}^0) = \int_{298}^T C_p dT$$

或查燃烧气体主要成分的摩尔焓 ($H_T^0 - H_{298}^0$) 表 1-2。由于计算中用到 T_c , 须用试差法 (trial and error) 求解。即预估初值 T_c 后代入计算, 将求得的 T_c 与预估值 T_c 比较, 做第二次校正 T_c 。再重复算, 直到误差在允许范围即为所求。表 1-2 给出燃烧气体主要成分的摩尔焓变化值。表 1-3 给出常用物质比热值随温度变化的函数关系。

表 1-2 燃烧气体主要成分的摩尔焓变化
($H_T^0 - H_{298}^0$), (MJ/kmol)

T (K)	H	H ₂	O	O ₂	OH	H ₂ O	N ₂	NO	CO	CO ₂	Ar
0	-6.20	-8.47	-6.73	-8.69	-9.18	-9.91	-8.68	-9.20	-8.68	-9.37	-6.19
100	-4.12	-5.30	-4.52	-5.78	-6.14	-6.62	-5.77	-6.08	-5.77	-6.46	-4.12
200	-2.04	-2.77	-2.19	-2.87	-2.98	-3.28	-2.86	-2.95	-2.86	-3.42	-2.04
298	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
300	0.04	0.05	0.04	0.05	0.05	0.06	0.05	0.05	0.05	0.07	0.04
400	2.12	2.96	2.21	3.03	3.04	3.45	2.97	3.04	2.98	4.01	2.12
500	4.20	5.89	4.35	6.09	6.00	6.93	5.92	6.06	5.93	8.32	4.20
600	6.28	8.82	6.46	9.25	8.95	10.50	8.90	9.15	8.95	12.92	6.28
700	8.36	11.76	8.57	12.51	11.91	14.19	11.94	12.32	12.03	17.77	8.36
800	10.44	14.71	10.68	15.85	14.89	18.00	15.06	15.56	15.19	22.83	10.43
900	12.58	17.69	12.78	19.26	17.90	21.94	18.23	18.87	18.41	28.06	12.51
1000	14.60	20.70	14.87	22.72	20.95	26.00	21.47	22.24	21.70	33.43	14.59
1100	16.68	23.74	16.96	26.23	24.04	30.19	24.77	25.67	25.05	38.92	16.67
1200	18.76	26.81	19.05	29.78	27.18	34.50	28.13	29.14	28.45	44.51	18.75
1300	20.84	29.93	21.14	33.37	30.36	38.93	31.52	32.65	31.89	50.19	20.83
1400	22.98	33.08	23.23	36.99	33.59	43.48	34.96	36.19	35.36	55.94	22.91
1500	25.00	36.29	25.31	40.64	36.86	48.13	38.43	39.76	38.87	61.76	24.98
1600	27.08	39.55	27.40	44.31	40.18	52.88	41.93	43.35	42.41	67.63	27.06
1700	29.16	42.84	29.48	48.00	43.53	57.72	45.46	46.96	45.97	73.54	29.14
1800	31.4	46.18	31.57	51.72	46.92	62.65	49.01	50.59	49.56	79.49	31.22
1900	33.32	49.56	33.65	55.47	50.34	67.66	52.59	54.24	53.16	85.49	33.30
2000	35.40	52.97	35.74	59.24	53.80	72.74	56.18	57.90	56.78	91.51	35.38
2100	37.48	56.42	37.82	63.03	57.28	77.88	59.79	61.57	60.42	97.57	37.46
2200	39.56	59.50	39.91	66.85	60.79	83.09	63.41	65.26	64.06	103.64	39.53
2300	41.64	63.41	41.99	70.68	64.33	88.35	67.05	68.95	67.72	109.74	41.61
2400	43.72	66.96	44.07	74.54	67.88	93.67	70.70	72.66	71.39	115.87	43.69
2500	45.80	70.54	46.16	78.43	71.46	99.03	74.36	76.37	75.07	122.01	45.77
2600	47.88	74.14	48.25	82.33	75.07	104.44	78.03	80.09	78.77	128.17	47.85
2700	49.96	77.77	50.34	86.26	78.69	109.89	81.71	83.82	82.46	134.35	49.93
2800	52.04	81.52	52.43	90.20	82.32	115.37	85.40	87.55	86.17	140.54	52.01
2900	54.12	85.10	54.52	94.17	85.98	120.89	89.10	91.29	89.89	146.74	54.09
3000	56.20	88.80	56.61	98.16	89.64	126.45	92.80	95.04	93.60	152.96	56.16
3100	58.23	92.52	58.71	102.317	93.33	132.03	96.51	98.79	97.33	159.20	58.24
3200	60.36	96.26	60.81	106.20	97.02	137.65	100.23	102.55	101.07	165.44	60.32
3300	62.44	100.03	62.91	110.24	100.73	143.28	103.95	106.31	104.80	171.70	62.40
3400	64.52	103.81	65.02	114.31	104.46	148.95	107.68	110.08	108.55	177.97	64.48
3500	66.66	107.61	67.13	118.39	108.19	154.64	111.41	113.85	112.30	184.24	66.56
3600	68.68	111.44	69.24	122.48	111.93	160.35	115.16	117.62	116.05	190.53	68.64
3700	70.76	115.28	71.36	126.59	115.69	166.09	118.90	121.40	119.81	196.83	70.71
3800	72.84	119.14	73.47	130.72	119.46	171.84	122.65	125.19	123.58	203.14	72.79
3900	74.92	123.03	75.60	134.85	123.23	177.61	126.40	128.97	127.35	209.45	74.87
4000	77.00	126.93	77.73	139.01	127.02	183.40	130.16	132.76	131.11	215.78	76.95

表 1-3

常用物质比热值随温度变化的函数关系

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad \text{J/mol} \cdot \text{K}$$

物 质	a	b × 10 ⁻³	c × 10 ⁻⁶	温度范围 K
H ₂	26.88	4.347	-0.325	273~3800
O ₂	28.17	6.297	-0.7494	273~3800
N ₂	27.32	6.226	-0.9502	273~3800
H ₂ O	29.12	14.49	-2.022	273~3800
SO ₂	25.76	57.91	-38.09	273~1800
CO	26.537	7.6831	-1.172	300~1500
CO ₂	26.75	42.258	-14.25	300~1500
CH ₄	14.15	75.496	-17.99	298~1500
C ₂ H ₆	9.401	159.83	-46.729	298~1500
C ₃ H ₈	10.08	239.30	-73.358	298~1500
C ₄ H ₁₀	18.63	302.38	-92.943	298~1500
C ₅ H ₁₂	24.72	376.07	-114.59	298~1500
C ₂ H ₄	11.84	119.67	-36.51	298~1500
C ₃ H ₆	9.427	188.77	-57.488	298~1500
C ₂ H ₂	30.67	52.810	-16.27	298~1500
C ₃ H ₄	26.50	129.66	-39.57	298~1500
C ₆ H ₆	-1.71	324.77	-110.58	298~1500
CH ₃ OH	18.4	101.56	-28.68	273~1000
C ₂ H ₅ OH	29.25	166.28	-48.898	298~1500
HCHO	18.82	58.378	-15.61	291~1500
CH ₃ CHO	31.05	121.46	-36.58	298~1500

§ 2 化 学 平 衡

2.1 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

$$n_i = N_i/V \quad (\text{1/m}^3) \quad (1-6)$$

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

$$C_i = M_i/V = \frac{N_i/N_A}{V} \quad (\text{mol/m}^3) \quad (1-7)$$

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

$$C_i = n_i/N_A \quad (1-8)$$

(3) 质量浓度:单位体积内所含某物质的质量,即

$$\rho_i = G_i/V \quad (\text{kg/m}^3) \quad (1-9)$$

质量浓度与摩尔浓度的关系为

$$\rho_i = m_i C_i \quad (1-10)$$

其中 m_i 为某物质的分子量。

(4) 相对浓度:摩尔分数是系统内第 i 种物质的摩尔数与系统总摩尔数之比。

$$X_i = \frac{N_i}{\sum N_i} = \frac{n_i}{\sum n_i} = \frac{C_i}{\sum C_i} \quad (1-11)$$

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

$$C_i = \frac{P_i}{RT} \quad (1-12)$$

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(1-12)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:

$$X_i = \frac{C_i RT}{P} \quad \text{或} \quad X_i = n_i \frac{RT}{N_A P} \quad (1-13)$$

式中,*P*是混合气体的总压力。

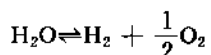
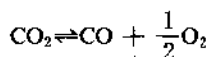
质量分数:混合物系统内某物质的质量与该系统总质量之比。

$$Y_i = \frac{G_i}{G} = \frac{G_i/V}{G/V} = \frac{\rho_i}{\rho} \quad (1-14)$$

其中*ρ*是混合物的密度。

2.2 化学平衡及平衡条件

上面讨论的燃烧化学反应是从能量守恒角度分析计算的,并假定反应是完全的。但由于燃料燃烧时不断放热使燃烧产物温度增高,高温下会产生分解,增加了逆向反应。例如*T* > 2200K时,CO₂和H₂O的逆向反应就较显著



逆向反应会使反应温度降低、反应物和产物的摩尔数改变。为此需考虑正逆反应的化学平衡问题。

从热力学第二定律可知,在等温等压下从化学反应的产物与反应物的吉布斯函数差Δ*G*的正负值,可判断在此条件下该反应进行的方向。若Δ*G* > 0,反应就能自发地进行。在一定的化学反应体系中,随着反应的进行,若反应物的浓度逐渐减少,而产物的浓度逐渐增加,产物与反应物吉布斯函数差也逐渐趋于零,等于零时为化学平衡。化学平衡是动态平衡,虽然各组分的量不再随时间而改变,但仍然发生着正向和逆向的化学反应,只不过两者的速率正好相等而已。对理想气体,根据热力学第一定律

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$\text{又} \quad dU = dQ - dW = TdS - PdV$$

$$\text{则} \quad dH = TdS + VdP$$

吉布斯函数*G*定义为*G* = *H* - *TS*,代入上式得

$$dG = dH - TdS - SdT = VdP - SdT \quad (1-15)$$