

高等学校试用教材

内燃机燃烧基础

天津大学 龚允怡 编

GAO DENG XUE
XIAO JIAO CAI

机械工业出版社

前 言

本书是根据1987年5月在天津召开的内燃机专业教材编审委员会第四次会议的要求而编写的。鉴于内燃机燃烧问题的内容很多,而教材不但应有较大的适应性,而且应当精简扼要,故在编写中注意了与内燃机原理及其他课程的配合,尽量避免重复。本书以内燃机的应用为背景,着重介绍燃烧问题的基本规律,使学生获得比较系统的、有一定深度和广度的燃烧学知识,帮助他们更好地了解内燃机中的燃烧现象,初步掌握一些有关计算方法,提高分析和解决问题的能力。

全书共分八章,计划授课时间为40学时。其中第一、二章中涉及化学热力学和化学动力学的部分内容,与前面的课程有一定重复,但考虑到目前在实际讲授中,往往把这部分内容讲得过于简略,为保证一定的系统性和便于自学,故予编入,供学生参考。第三章基本物理方程、第六章预混合气中的紊流火焰和第八章扩散燃烧的部分内容,有些涉及较复杂的理论推导,讲授时可由教师适当掌握,或作为学生的阅读材料。但这些内容对较深入了解内燃机某些燃烧现象的实质,阅读和理解有关内燃机燃烧数学模拟问题的文献都是十分有用的。

本书为高等学校内燃机专业教材,也可供本专业研究生及工程技术人员参考。本教材由山东工业大学罗远荣教授主审。他对书中的章节安排、内容取舍及其他问题提出了大量中肯而深入的宝贵意见,本书作者对此表示衷心的感谢。天津大学内燃机教研室万世雄、王世乡、程熙、李志雄、刘洁平等同志为本书的编写提供了许多有益的建议,刘书亮同志把手稿借给作者参考,在此一并致以深切的谢意。

书中不妥之处,恳切希望读者给予批评指正。

编 者

1988年9月

目 录

结 论	7
第一章 燃烧的类型、产物和温度	4
§ 1-1 燃烧和火焰	4
§ 1-2 热力学第一定律和化学反应的热效应	5
§ 1-3 热力学第二定律和化学平衡	16
§ 1-4 绝热火焰温度	17
第二章 燃烧化学动力学	25
§ 2-1 化学反应速度和反应的分类	25
§ 2-2 压力、温度对反应速度的影响和阿累尼乌斯定律	25
§ 2-3 链锁反应	26
第三章 燃烧物理过程	39
§ 3-1 分子输运的基本定律	39
§ 3-2 输运系数的性质	42
§ 3-3 边界层概念	43
§ 3-4 有流动时的传热传质问题	46
§ 3-5 斯蒂芬流	47
§ 3-6 守恒方程	49
第四章 着火过程	54
§ 4-1 基本概念和术语	54
§ 4-2 谢苗诺夫热自燃理论	55
§ 4-3 多阶段着火	63
§ 4-4 点燃	71
第五章 预混合气的层流燃烧	76
§ 5-1 爆轰与爆燃	76
§ 5-2 层流预混火焰	82
第六章 预混合气的紊流燃烧	93
§ 6-1 紊流特性及数学模型	93
§ 6-2 内燃机气缸内的空气运动和紊流	102
§ 6-3 预混合气的紊流火焰	104
第七章 液体燃料的雾化和蒸发	111
§ 7-1 液体燃料的雾化特性	112
§ 7-2 液滴的蒸发	119
§ 7-3 液雾的运动	130
第八章 扩散燃烧	133
§ 8-1 空间油滴的着火和燃烧	133
§ 8-2 高温壁面处油滴的着火和燃烧	140

§ 8-3 油雾燃烧	141
§ 8-4 紊流射流的基本性质和计算	143
§ 8-5 气体射流中的扩散燃烧	149
附录	156
附表 1 某些物质的标准生成焓 $h_{f, 298}^0$	156
附表 2 25°C时的燃烧热(产物: N_2 , $H_2O(l)$ 和 CO_2)	156
附表 3 标准生成自由焓 $G_{f, 298}^0$	157
附表 4 化学平衡常数 K_p 的常用对数(p , 以0.1013MPa为单位)	157
附表 5 燃烧产物的总焓 ΔH_{TP}	158
附表 6 燃烧动力学参数	159
附表 7 传热学经验公式	160
主要参考文献	162

绪 论

一、内燃机和燃烧

内燃机是目前世界上应用范围最广、热效率最高的一种热力发动机，广泛地应用于国民经济各个领域和国防部门。在水陆交通运输和农用动力中尤其占有压倒优势。在全世界的能源消耗中，内燃机消耗的份额占有很大比例。同时，它也是空气污染和噪声污染的重要来源。

影响内燃机各方面性能的因素虽然是多种多样的，但其中燃烧过程的作用，却具有举足轻重的地位。内燃机工作的根本动力，来源于燃料燃烧时释放的能量和由此造成的温度，压力的升高。内燃机的动力性和经济性都与燃烧过程有着密切联系。内燃机工作时燃料中能量利用的完善程度，不但取决于燃烧本身是否完全，而且取决于能量释放随时间变化的规律。例如由内燃机理论循环分析可知，加大混合循环的定容部分，有利于提高热效率。不过，这时压力升高率也将增大，最大爆发压力会提高。可见，从热力学观点出发，希望热效率尽可能高的要求，以及从机械强度观点出发，希望爆发压力和压力升高率不要过大的要求，有时是矛盾的。这是需要通过恰当地组织燃烧过程加以协调的课题之一。目前市场上汽油机的压缩比一般还比较低，它的提高将对汽油机性能的改善起重要作用。

此外，诸如应用劣质燃料和代用燃料，改善低温起动性、降低燃烧噪声等许多内燃机领域中的重要课题，无不与燃烧密切相关。近年来世界各国严格控制污染，对如何改善内燃机燃烧过程提出了很高的要求。

总之，研究并改进内燃机的燃烧过程，不论是从内燃机本身的发展，还是从节约能源、降低污染等更广泛的角度来看，其深远意义都是十分明显的。下面，我们借助图1和图2对点燃式发动机和压燃式发动机的燃烧过程作一些概括的说明，以帮助读者对我们将要讨论的课题以及它们与内燃机整个燃烧过程的关系，有一个初步的了解。

图1表示了火花点火发动机中的燃烧过程。经过压缩的可燃混合物被火花塞点燃后，形成紊流火焰向未燃气体中传播。火焰的传播过程决定着燃烧室中已燃气体和未燃气体的热力学状态，从而决定着发动机的功率和效率。在火焰后方，冷焰间隙和淬冷层中，有一氧化碳、氮的氧化物、未燃碳氢化合物、甲醛等排放物生成，末端气体的状态还与是否发生爆震有密切关系。

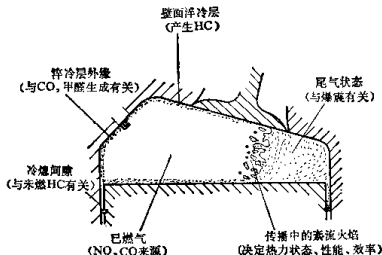


图1 火花点火发动机燃烧过程示意图

图2表示直喷式压燃发动机的燃烧过程。液体燃料由喷油器喷入气缸，雾化成小液滴，

蒸发并与空气混合。压缩使缸内气体温度升高而出现自燃。其中图 2 a 表示的是燃料在着火前已蒸发部分的燃烧过程示意图。由于这一阶段的燃烧是在预混合气中进行的, 放热急剧, 所以往往是燃烧噪声的控制环节。图 2 b 是着火后, 边蒸发、边混合的液体燃料燃烧过程示意图。这时, 液体燃料的雾化蒸发过程对放热率有很大影响, 从而对发动机的功率、效率等起着控制作用。在这类发动机中, 燃料的浓度和气体的温度分布都是不均匀的, 属于扩散燃烧, 在富油区容易产生炭烟。

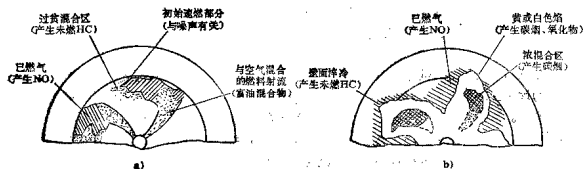
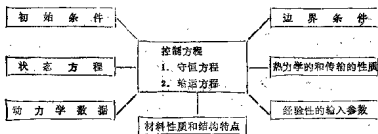


图2 直喷式压燃发动机燃烧过程示意图

在以上的描述中, 我们可能使用了一些目前读者还不太熟悉的概念和术语。不过抛开一些具体的细节, 从总体上我们可以看到, 内燃机的燃烧是一个很复杂的过程, 但它又是由一些更基本的过程所组成的。为了深入研究内燃机的燃烧, 对这些基本过程以及一些涉及到化学、流体力学等领域的基本规律的了解是必不可少的。近年来, 内燃机燃烧过程的数学模拟工作发展很快, 预示着经验性研究和理论性研究在更高层次上的结合, 以及经验性设计到计算化设计的过渡。下面框图所给出的这类理论模型的组成, 可以显示出基本理论在燃烧研究中的地位 and 它们的相互关系, 同时也有助于了解本课程的任务和意义。本课程的任务并不是详细研究燃烧的数学模型, 但在一定程度上是为这种研究作准备。框图中的“经验性的输入参数”一项, 包含了很丰富的有关燃烧现象的内容, 这将在本书中占有相当大的篇幅。



二、燃烧学的分支和研究方法

现在一般地介绍一下燃烧学的概况。

燃烧学是研究燃烧现象有关规律的科学。它的实践性, 应用性很强, 研究对象和服务对象极为广泛, 而每一种具体的对象都有自身的特点和专门问题。且不说各种不同的燃烧设备, 仅就内燃机来说, 不同类型的内燃机, 在燃烧上也有着许多各自不同的特点, 每一种专门问题都足以写成专著。但如上面提到过的, 各种燃烧问题又存在着许多共同的现象和规律。自然界中的一些最根本的规律(如质量守恒、能量守恒等等), 在燃烧过程中同样起着支配作用。从

学科的角度分析组成燃烧学的各部分内容和有关著作,根据研究的侧面和研究方法的不同,可分成一些不同的分支。有人主张把燃烧化学和反应动力学、燃烧现象论、化学反应流体力学作为燃烧学的支柱。燃烧化学和反应动力学侧重研究燃烧中的化学现象,如火焰区中化学反应机理、污染物的生成机理及消除措施等;燃烧现象论则侧重根据实验结果,观察和解释燃烧中的各种现象,总结有关规律;化学反应流体力学把经典流体力学的方法用于燃烧,把复杂的燃烧现象模型化,进行数学处理。70年代以来,随着电子计算机技术的发展,计算流体力学的方法又被引入燃烧研究,国内有人称之为“计算燃烧学”。上面所说内燃机燃烧的数学模拟研究,实际上属于计算燃烧学的范畴。事实上,以上各个分支并不是彼此孤立的,而是互相渗透的。在解决某一工程问题时,常常需要综合运用各方面的知识。对于燃烧问题,计算的、理论的研究虽然有了很大发展,但在多数场合还是离不开现象论研究得出的各种经验数据和结果,而经验的研究,则又需要理论的分析 and 概括。

三、燃烧学的结构

燃烧学著作常常或多或少地包含有三类不同层次的内容。这些层次根据与工程应用的关系可划分如下:

1. 工程应用 (在科研上属于发展研究和应用研究)

对诸如内燃机等燃烧设备,通过对其零部件的材料、形状的选择和设计,获得所要求的性能;或对现有燃烧设备的性能进行评估或改进等等。

2. 基本现象和过程 (在科研上属于应用研究中的基础性工作)

研究对象是各种燃烧工程问题所共有的基本过程,如着火、火焰传播、液滴燃烧等等。其目标主要是探求这些过程的机理,建立恰当的物理和数学模型。

3. 基础科学 (在科研上属于基础研究)

燃烧过程涉及到的诸如热力学、流体力学、传热传质、化学动力学等基础学科的规律。这些规律虽然主要属于上述基础学科的范畴,但往往也是燃烧学的研究对象或至少是燃烧工作者需要熟悉的。

四、本课程的任务和范围

本课程的目标,是为进一步研究或了解内燃机中的燃烧问题奠定一个初步的基础。但内燃机中的燃烧问题是如此复杂,牵涉面是如此之广,要想在一个40学时的选修课教材中遍及上述所有类型的问题而且达到一定深度,简直是不可能的。本书将把注意力集中在上面所说的第二类问题,即燃烧的基本现象和过程上。这类问题是进一步研究或了解内燃机原理课中涉及的燃烧问题所必需的,又是内燃机原理课中未曾展开阐述的。在选材上,本书根据内燃机的需要进行选择,例如火焰稳定、固体燃料的燃烧等内容,虽然在燃烧理论中占有重要地位,但前者主要是在燃气轮机燃烧设备中具有重大意义,后者则距内燃机中的实际应用尚远,故将不包括在本书范围内。与内燃机工作过程有关的各种实际专门问题,将在内燃机原理中讲授,关于燃烧中的有害生成物,将在专门的选修课中讲授,故本书不再重复。

第一章 燃烧的类型、产物和温度

本章将对某些与内燃机有关但又具有普遍意义的燃烧概念加以阐述,给出一些最基本的燃烧计算方法。燃烧计算的基本任务之一,是求出燃料燃烧所必需的空气量、平衡产物的成分和温度。燃烧所必需的空气量的计算已在内燃机原理中讲授,本书将只讨论后两个量的计算。这涉及到物质平衡、能量平衡、化学反应的热效应和化学平衡等问题。因此将用一定篇幅对研究上述问题的化学热力学作一回顾。

§1-1 燃烧和火焰

绪论提到“燃烧”一词,是把它作为众所周知的概念对待的。现在我们将对“燃烧”和“火焰”这两个关系密切的概念,作出进一步的说明。

燃烧可定义为可燃物与氧化剂作用发生的剧烈放热化学反应。但现在已经认识到,整个燃烧过程通常不是一个单纯的化学现象,而是经常伴有流动、传热传质、发光发烟等物理过程的现象。火焰的定义是进行燃烧反应的气体所占据的空间区域。燃烧物质往往本来就是气体。液态或固态的可燃物,也常常是先受热分解或汽化后才进行燃烧反应。因此物质燃烧时一般都伴有火焰存在。但是有些物质,如纯碳,在燃烧时因为没有分解蒸发,故不产生火焰。

燃烧可以从不同角度进行分类。例如按燃烧时可燃物的状态来划分,燃烧可分为气相燃烧和固相燃烧两类。气相燃烧是指反应时,可燃物和氧化剂均为气体的情形。这种燃烧的特点之一是必有火焰产生。实际上多数燃烧都是气相燃烧,因此气相燃烧是一种基本的燃烧形式。固相燃烧是指氧化剂和固体可燃物直接反应的情形。这种燃烧是在固体表面进行的,故又称表面燃烧,其重要特点之一是不产生火焰,但产生光和热。这里应当指出,燃烧时可燃物的状态和燃烧前的状态往往并不相同。例如液体燃料燃烧时,在热的作用下首先蒸发,然后与空气混合燃烧,所以实际上仍是气相燃烧。许多固体物质燃烧时也会在热的作用下先经过熔化、蒸发或分解汽化,如石蜡、木材等,这时的燃烧实际也是气相燃烧。

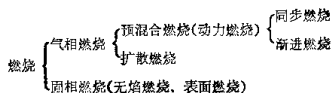
目前内燃机所用燃料都是液态或气态的。虽然有燃烧煤粉的探索性研究,但与实用尚有距离。不完全燃烧生成的炭粒再燃烧问题,也已超出了本书讨论范围。因此本书将只讨论气相燃烧。

对于气相燃烧,按燃烧时燃料和氧化剂的混合方式不同,又可分为预混合燃烧和扩散燃烧两大类。预混合燃烧的燃料在燃烧前已经与氧化剂充分混合,燃烧取决于可燃混合气中的化学动力学过程,故又称动力燃烧。不过严格说来,真正只受化学反应动力学控制的动力燃烧,应当是在整个燃烧空间中,燃料、氧化剂、燃烧产物、温度等参数时时刻刻保持均匀的一种理想化的燃烧过程。文献中有时称之为“同步燃烧”或“同步爆炸”(Simultaneous explosion)。这种理想过程,在研究热自燃时将要用到。另一种实际常见的预混合燃烧过程,可用汽油机中的燃烧作代表。这种燃烧是从局部开始,逐步扩展到整个空间的。它并不完全受控于化学动力学,文献中亦称之为“渐进燃烧”或“渐进爆炸”(Progressive explosi-

cn)。顺便说明一下，在燃烧文献中，“爆炸”和“燃烧”、“着火”等术语，有时是作为同义词使用的，尽管严格地说它们具有不同含义。

扩散燃烧是指可燃气体在燃烧时才与氧化剂相遇的情形，柴油机的燃烧即属于这一类。由于可燃气体必须与氧化剂混合后才能燃烧，所以这两种物质的掺混扩散速度决定了燃烧的速度。

上述燃烧分类可表示如下：



内燃机中三种典型的燃烧方式：同步燃烧、渐进燃烧、扩散燃烧的温度、成分分布特征如图1-1所示。图中的 F 代表燃料、 O 代表氧化剂、 P 代表燃烧产物、 T 代表温度。

火焰也可从不同角度进行分类。例如按火焰是否静止，把火焰分为静止火焰和运动火焰；按气流的运动状态，把火焰分为层流火焰和紊流火焰等等。

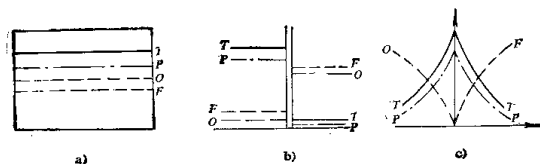


图1-1 各种燃烧方式的温度、成分分布

a) 同步燃烧 b) 渐进燃烧 c) 扩散燃烧

§1-2 热力学第一定律和化学反应的热效应

一、热力学第一定律

热力学第一定律的实质就是能量守恒原理，它说明能的形式可以相互转换，但既不能创造，也不能消灭。

对于封闭系统，热力学第一定律的数学表达式可写为：

$$U_1 - U_2 = W - Q \quad (1-1a)$$

或

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-1b)$$

式中 Q ——物系与环境因温度差而交换的能量，即总热。当物系由环境吸热时， Q 为正值，反之， Q 为负值。

W ——物系发生变化的过程中与环境交换能量的另一种形式，即总功。

功可分为体积功和非体积功（其他功）两大类：

$$W = \int_1^2 p dV + W_{\text{非}} \quad (1-2)$$

式中 $\int_1^2 p dV$ ——体积功；

$W_{\text{非}}$ ——非体积功。

系统对环境做功， W 为正；反之， W 为负。

从物理本来说， Q 是物系和环境间因内部质点无序运动平均强度不同而交换的能量， W 是质点有序运动交换的能量。

U 在此处指“纯内能”。它是物系内部质点能量的总和，是物系组分、结构、运动状态和相互作用状态等微观性质总和的宏观表现。它不包含物系整体的动能、位能等等。 $U_1 = \sum n_i U_{m,i}$ 为系统反应前的内能， $U_2 = \sum n_j U_{m,j}$ 为系统反应后的内能。 n_i, n_j 是反应前后各组分的摩尔数； $U_{m,i}, U_{m,j}$ 是反应前后各组分的摩尔内能。此处下标 m 代表该量是对一摩尔物质而言的； i, j 分别代表反应前后各不同组分。

应当注意，此处 U 包括热力（物理）内能和化学内能，且与组成摩尔数有关。因此与简单热力系统不同，有化学反应时，系统的状态不能由两个状态参数来确定。

二、定容热、定压热和焓

定容热 Q_v 是物系进行一个定容的且不作非体积功的过程中与环境交换的热。

由第一定律式（1-1a）或式（1-1b）可知，定容热等于物系内能的增量：

$$Q_v = \Delta U \quad (1-3)$$

定压热 Q_p 是物系进行一个定压的且不作非体积功的过程中与环境交换的热。

由第一定律式（1-1a）或式（1-1b），可得定压热等于物系焓的增量：

$$Q_p = \Delta H \quad (1-4)$$

三、热效应和生成焓

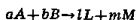
（一）热效应

在定容或定压条件下，物系发生化学反应时不作非体积功，且反应物和产物的温度相同，这时反应过程中吸收或放出的热量，称为化学反应的热效应。

在定温、定容条件下，称为定容热效应；在定温、定压条件下，称为定压热效应。

（二）单位反应

按化学反应计量式中各反应组分的计量系数所示的摩尔数进行反应时，称为发生了一个“单位反应”。例如按反应计量式



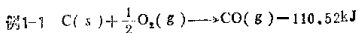
进行的反应。 a 摩尔的 A 和 b 摩尔的 B ，反应生成 l 摩尔的 L 和 m 摩尔的 M 。

（三）生成焓

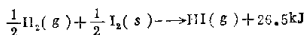
稳定单质或元素在定压下化合生成一摩尔化合物时的热效应，称为生成焓。

物质处于纯态、温度 T 及所受外压为 0.1013 MPa （1大气压）时的状态，称为标准态。在标准态下的生成焓称为“标准生成焓”。标准态对温度 T 的数值本无具体规定，但手册上查到的常为 298.15 K 时的数值，用 $\Delta h_{f,298}^\circ$ 表示。附表1给出了某些物质的标准生成焓。

生成焓的单位是 kJ/mol 化合物。稳定单质或元素的生成焓规定为零。



CO的生成焓 $\Delta h_{f,298}^0 = -110.52\text{kJ/mol}$



HI的生成焓 $\Delta h_{f,298}^0 = 26.5\text{kJ/mol}$

四、反应焓

某些化合物与化合物或元素在任意温度下进行单位反应，产物和反应物间的焓差，称为反应焓。各组分均为298.15K，在标准条件下反应的焓差，称为标准反应焓 $\Delta H_{R,298}^0$ 。可以证明，系统的反应焓和反应前后各组分生成焓的关系为：

$$\Delta H_R^0 = \sum_i n_i \Delta h_{f,i}^0 - \sum_j n_j \Delta h_{f,j}^0 \quad (1-5)$$

式中 ΔH_R^0 ——0.1013MPa和T(单位为K)时系统的反应焓；

n_i ——第i种反应物的摩尔数；

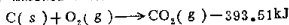
$\Delta h_{f,i}^0$ ——第i种反应物在0.1013MPa, T时的生成焓；

n_j ——第j种产物的摩尔数；

$\Delta h_{f,j}^0$ ——第j种产物在0.1013MPa, T时的生成焓。

反应物是元素或单质，产物是1mol化合物时的反应焓，数值上等于化合物的生成焓。本书规定，放热反应的反应焓为负值，吸热反应的反应焓为正值。反应焓的单位是kJ。

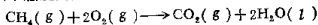
例1-2 固体碳在氧中燃烧的反应焓



在此例中反应物是元素和单质，产物是1摩尔化合物，故其反应焓在数值上与其生成焓相等，但作为反应焓，并未规定是对1mol生成物说的。

$$\Delta H_R^0 = 1 \times \Delta h_{f,298}^0 = -393.51\text{kJ}$$

例1-3 甲烷在氧中燃烧的反应焓



$$1 \times (-74.81) \quad 2 \times 0 \quad 1 \times (-393.51) \quad 2 \times (-285.83)$$

按式(1-5)有：

$$\Delta H_{R,298}^0 = \sum_{j=P} n_j \Delta h_{f,j,298}^0 - \sum_{i=R} n_i \Delta h_{f,i,298}^0 = [(-393.51 - 2 \times 285.83) - (-74.81)]\text{kJ} = 890.36\text{kJ}$$

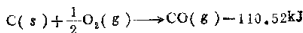
五、燃烧焓

1mol化合物在定温定压条件下完全燃烧时对应的焓差，称为燃烧焓。

这里应当注意：

1) 在生成焓的计算中，感兴趣的是产物，其单位为kJ/mol化合物；在燃烧焓的计算中，感兴趣的是反应物，其单位是kJ/mol燃料；

2) 要注意“完全燃烧”的含义，下述反应不是完全氧化反应



亦即不是“完全燃烧”，故 -110.52kJ 不是燃烧焓；

3) CO_2 , H_2O 等为完全氧化物，它们的燃烧焓为零。

各反应组分在温度 T 条件下的标准态时， 1mol 指定相态的物质与氧进行完全氧化反应的焓差，称为温度 T 时该物质的“标准燃烧焓”。附表2给出了某些物质的标准燃烧焓。

六、热化学定律

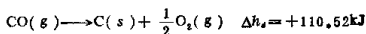
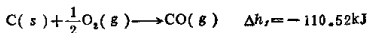
下面集中对几个热化学定律作一简要介绍。这些定律实际上是热力学第一定律的特殊形式。

(一) 拉瓦西埃—拉普拉斯 (Lavoisier—Laplace) 定律

“将化合物分解成单质时所必须供给的热能，等于由单质生成该化合物时放出的热能”。

或：“化合物的分解焓 Δh_d 等于它的生成焓 Δh_f ，但符号相反”。

例如：



(二) 盖斯 (Hess) 定律

盖斯定律指出：“无论化学反应是一步或多步进行，它所放出或吸收的净热量都是相同的”。它是在第一定律被确认以前，由俄国科学家盖斯从实验中总结出来的。现在可以看作是在定容或定压且不作非体积功条件下，热力学第一定律的推论。这时 $Q_v = \Delta U$ 或 $Q_p = \Delta H$ 。

根据盖斯定律，由初态 A 经不同途径到达终态 B 时，将有 $Q_1 + Q_2 + Q_3 = Q_4 + Q_5$ ，如图1-2所示。

盖斯定律的应用主要有以下几方面（如图1-3）：

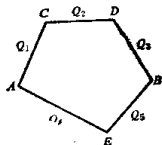


图1-2 盖斯定律

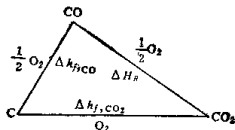
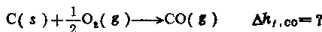


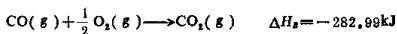
图1-3 盖斯定律的应用

1. 计算不便直接测定的生成焓

例如，测定 CO 的生成焓 $\Delta h_{f,\text{CO}}$



因生成 CO 时，通常伴有 CO_2 ，故实测 CO 的生成焓有困难。此时可利用下列两种易于实现也易于测定的反应焓，间接算出 $\Delta h_{f,\text{CO}}$



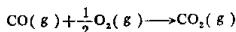
(注意：此处 ΔH_s 恰好是生成 1mol CO_2 的反应焓)。

由盖斯定律 $\Delta h_{f,CO} = \Delta h_{f,CO_2} - \Delta H_R$, 故得

$$\Delta h_{f,CO} = -110.52 \text{ kJ/mol}$$

2. 利用生成焓计算过程的热效应

由上例可见, 若已知 $\Delta h_{f,CO}$ 和 $\Delta h_{f,CO_2}$, 则反应



的反应焓 ΔH_R 也很容易算出。式 (1-5) 是由生成焓计算反应焓的公式。

3. 利用燃烧焓计算过程的热效应

若反应前后的物质是可以燃烧的, 则可根据反应物和产物的燃烧焓计算过程的热效应。

其公式可表示为:

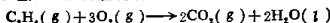
$$\Delta H_R = \sum_i n_i \Delta h_{c,i} - \sum_j n_j \Delta h_{c,j} \quad (1-6)$$

式中 Δh_c ——燃烧焓;

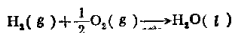
i ——反应物第 i 种组分;

j ——产物的第 j 种组分。

例 1-4 已知乙烯、氢和乙烷的燃烧焓为:



$$\Delta h_{c,C_2H_4} = -1412.137 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta h_{c,H_2} = -286.028 \text{ kJ/mol}$$



$$\Delta h_{c,C_2H_6} = -1560.932 \text{ kJ/mol}$$

求 $\text{C}_2\text{H}_4(g) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_6(g)$ 的反应焓 ΔH_R

解 利用公式 (1-6), 有

$$\begin{aligned} \Delta H_R &= (\Delta h_{c,C_2H_4} + \Delta h_{c,H_2}) - (\Delta h_{c,C_2H_6}) \\ &= [(-1412.137 - 286.028) - (-1560.932)] \text{ kJ} \\ &= -137.233 \text{ kJ} \end{aligned}$$

(三) 基尔霍夫 (Kirchoff) 定律

这一定律给出了反应热效应与温度的关系。热效应与反应时系统所处状态有关。在不同的温度、压力下, 其热效应的数值是不同的。研究结果表明, ΔU 和 ΔH 随压力的变化, 只有在压力很高时才是显著的, 而温度对热效应的影响却要大得多。对于单相的气体反应, 若气体可看作是理想气体, 则 ΔU 和 ΔH 将只与温度有关。

对定温 (指反应前后温度相同, 但此温度的数值在不同反应中可以不同)、定压反应的第一定律表达式两端求导, 可得基尔霍夫定律表达式。在上述条件下有:

$$\Delta H_R = H_{R2} - H_{R1}$$

式中 H_{R1} ——系统反应前的焓, $H_{R1} = \sum n_i h_{R,i}$

H_{R2} ——系统反应后的焓, $H_{R2} = \sum n_j h_{R,j}$

n_i, n_j ——反应前后各组分的摩尔数;

$h_{s,i}, h_{s,j}$ ——反应前后各组分的摩尔焓值。

把 H_{s1}, H_{s2} 的表达式代入上式并求导, 即得

$$\frac{d\Delta H_s}{dT} = \sum_j n_j \frac{dh_{s,j}}{dT} - \sum_i n_i \frac{dh_{s,i}}{dT}$$

注意到 $c_{p,m,i} = \frac{dh_{s,i}}{dT}, c_{p,m,j} = \frac{dh_{s,j}}{dT}$ 为反应前、后各组分的摩尔定压比热容, 则可得

$$\frac{d\Delta H_s}{dT} = \sum_j n_j c_{p,m,j} - \sum_i n_i c_{p,m,i} \quad (1-7)$$

式 (1-7) 表示了热效应随温度变化的规律, 称为基尔霍夫定律。

若 $c_{p,m}$ 不随温度变化, 则有

$$H_{s2} - H_{s1} = \int_{T_1}^{T_2} (\sum_j n_j c_{p,m,j} - \sum_i n_i c_{p,m,i}) dT = (\sum_j n_j c_{p,m,j} - \sum_i n_i c_{p,m,i}) (T_2 - T_1) \quad (1-8)$$

§1-3 热力学第二定律和化学平衡

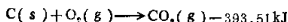
热力学第一定律解决的问题是, 在物质性质按指定要求发生变化时, 必须与外界交换多少各种形式的能。至于物质在指定条件下能否自动地发生所需要的变化, 以及变化的限度如何, 则是热力学第二定律要解决的任务。

热力学第二定律有几种不同的叙述方法, 其中克劳修斯 (Clausius) 说法是:

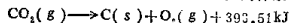
“不可能把热从低温物体传至高温物体而不引起其他变化”; 或“热不能自动从低温物体传到高温物体”。

热力学第二定律概括了自发过程的共同特征和规律, 指出了自发过程的方向和限度。

所谓“自发过程”, 就是物系发生变化时, 不需要环境付出任何代价, 或不需要在环境中发生任何其他过程进行补偿的过程。自然界有许多各种形式的自发过程。如: 质量为 m 的重物由高度 z 处落下, 位能 mgz 变为热能消散; 高温物体向低温物体传热; 理想气体向真空自动膨胀等。一切自发过程都具有方向性, 不能自动反向进行, 即都是不可逆的。以上几个实例都有这种特性, 是众所周知的。又如化学反应



是在 298K, 0.1013MPa 的条件下可以自动进行的反应, 而在同样条件下



却不能自动进行。

自发的、不可逆过程虽然多种多样, 但存在着内在联系。“有序运动”可自发地向“无序运动”方向转变, 反之则不能。过程只能自发地向能量分散程度增大的方向进行。功变热可作为这一类过程的总代表。因此, 热力学第二定律是通过功和热的关系来表述的, 但却反映了一切物系状态变化的共同规律。

一、热力学第二定律的重要推论——孤立系统熵增原理

经过一系列严密论证 (这些论证可参阅有关教科书和专著), 可证明有一个代表隔离物

系能量分散程度的状态函数熵 S 存在:

$$dS \geq \frac{\delta Q}{T}; \quad \Delta S = S_2 - S_1 \geq \int_1^2 \frac{\delta Q}{T}$$

等号对应可逆过程, 不等号对应不可逆过程。对于孤立系统有:

$$dS \geq 0 \quad (1-9)$$

上式可作为热力学第二定律的另一种表达法, 其含义是“隔离物系中自发过程向着熵增大的方向进行”。这是孤立系统的熵判据。

在平衡状态附近, 过程是可逆的。熵的微分等于零, 表明熵达到了最大值, 从而可表明可逆过程是自发过程进行的限度。

用式 (1-9) 判断自发过程的方向和限度, 其优点在于 dS 是状态函数的增量, 是能够作出定量计算的。但该式只能用于孤立系。若欲在非孤立系中应用熵增原理, 则必须设法把“环境”包括进去, 构成一个大的新的孤立系。

$$\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} \begin{cases} > 0 \text{ 自发过程} \\ = 0 \text{ 平衡 (可逆)} \\ < 0 \text{ 过程不可能发生} \end{cases} \quad \text{过程可能发生}$$

在许多实际计算中, 环境常常是个大热源。有限的热交换不致引起这个大热源的温度、压力变化, 因此 $T_{\text{环}}$ 应为常数, $Q_{\text{环}}$ 与变化量 $\Delta H_{\text{环}}$ 相等。而 $\Delta H_{\text{环}}$ 是状态函数的增量, 故环境在此条件下发生的状态变化无论可逆与否, $Q_{\text{环}}$ 都是等同的。因此, 当环境为定温定压的大热源时, 其熵差可表示为:

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{Q_{\text{环}}}{T_{\text{环}}}$$

因 $Q_{\text{环}}$ 是指环境与物系交换的热, 故 $Q_{\text{环}} = -Q_{\text{系}}$ 。应当注意, 此处 $Q_{\text{环}}$ 是物系进行实际过程的热; 与计算 $\Delta S_{\text{系}}$ 时所假设的可逆途径的热是不同的。根据 $Q_{\text{环}}$ 和 $Q_{\text{系}}$ 的关系, 可得

$$\Delta S_{\text{环}} = \frac{-Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}}$$

合并上述第 1 个式子和第 3 个式子可得:

$$\Delta S_{\text{系}} + \Delta S_{\text{环}} = \Delta S_{\text{系}} - \frac{Q_{\text{系}}}{T_{\text{环}}} \geq 0$$

过程进行到终点, 系统和环境温度将达到平衡。若过程是定温的, 则 $T_{\text{环}}$ 可用 $T_{\text{系}}$ 代替, 这时上式中所有的物理量都属于物系。略去下标, 经整理后上式可化为:

$$T\Delta S - Q \geq 0 \quad (1-10)$$

二、自由能与自由焓

在热力学第二定律中引入熵的概念后, 虽然完全可以解决判断各种过程进行方向和限度的问题, 但熵判据只能用于孤立系, 而实际过程往往不能满足此条件, 必须同时考虑到环境, 所以计算较繁。下面引入自由能和自由焓两个新的状态函数, 在特定情况下, 可使问题简化。

(一) 亥姆霍茨自由能 (功函数) A

在定温条件下, $T = \text{常数}$, 把 $Q = \Delta U + W$ 代入式 (1-10) 得:

$$-[(U_2 - T_2 S_2) - (U_1 - T_1 S_1)] \geq W$$

式中, $W = W_{\text{系}} + \int p dV$, 圆括号内的量 $(U - TS)$ 可作为一个整体, 是一个新的状态函数, 叫做亥姆霍茨自由能或功函数, 简称自由能:

$$A \equiv U - TS \quad (1-11)$$

于是式 (1-10) 可改写成

$$-\Delta A \geq W \quad (1-12)$$

即在定温系统中, 过程自发进行的条件是自由能 A 的减少量大于系统所作的功。

在定温、定容且不作非体积功的条件下, 因 $W_e = 0$, $\int p dV = 0$, 故得自由能判据为

$$-\Delta A \geq 0 \quad (1-13a)$$

或

$$-dA \geq 0 \quad (1-13b)$$

式中, 不等号用于自发过程, 等号用于平衡过程。在平衡时, 自由能达到最小值。

应当指出, 自由能虽然是在特定条件下引进的热力学状态函数, 但在不满足上述特定条件时, 该状态函数仍然存在。不过, 只有在定温、定容条件下, 才能使用自由能判据式 (1-13a) 或式 (1-13b)。

(二) 自由焓 (吉布斯自由能) G

在定温定压过程中, $T = \text{常数}$, $p = \text{常数}$, 把 $Q = \Delta U + p\Delta V + W_e$ 代入式 (1-13), 得

$$-[(U_2 + p_2 V_2 - T_2 S_2) - (U_1 + p_1 V_1 - T_1 S_1)] \geq W_e$$

定义一个新的状态函数自由焓

$$G \equiv H - TS \quad (1-14)$$

上式可写成

$$-\Delta G \geq W_e \quad (1-15)$$

即在定温、定压系统中, 自发过程进行的条件是自由焓的减少量大于系统所作的非体积功。

在定温定压且不作非体积功的条件下, 可得自由焓判据为

$$-\Delta G \geq 0 \quad (1-16a)$$

或

$$-dG \geq 0 \quad (1-16b)$$

式中, 不等号用于自发过程, 等号用于平衡过程。在定温定压系统中, 自发过程总是向自由焓减小的方向进行。平衡时, 自由焓达到最小。

与自由能相仿, 自由焓虽然是在定温定压条件下导出的, 但它是状态函数, 在其他状态下同样存在。不过, 只有在定温、定压且物系不作非体积功的条件下, 才能使用自由焓判据式 (1-16a) 或式 (1-16b)。

对于“自由能”和“自由焓”的命名, 可作如下理解: 由 $A = U - TS$ 可知, 虽然系统原有 dU 内能可供利用, 但因扣去了 $d(TS)$, 只剩下 dA 可自由利用, 故称 A 为“自由能”; 同理, 由 $G = H - TS$ 可知, 虽然系统原有 dH 焓可供利用, 但因扣去了 $d(TS)$, 只剩下 dG 可自由利用, 故称 G 为“自由焓”。不过严格地说, A 、 G 和 H 一样, 实际上只是状态函数的组合, 其目的是为了便于计算, 本身并无确切的物理意义。

三、自由焓和压力、温度的关系

下面将给出两个重要公式的推导过程, 这两个公式在以后研究化学平衡和化学动力学时要用到。如果不需要了解这两个公式的推导, 可以暂时跳过这一段推导过程而只应用其结果。

在单组分单相或多组分构成确定的单相系统中, 在不作非体积功, 过程可逆的条件下, 对自由焓的定义式 $G = H - TS = U + pV - TS$ 取微分, 并利用热力学第一定律 $\delta Q = dU + p dV$ 和熵的定义式 $\delta Q = T dS$, 可得

$$dG = V dp - S dT \quad (1-17)$$

又因在上述规定条件下，自由焓只是压力和温度的函数， $G = G(p, T)$ ，故利用全微分的概念可有：

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p dT$$

把上式和式 (1-17) 对比，得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial p} \right)_T = V \quad (1-18)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1-19)$$

(一) 自由焓和压力的关系

对于 1 mol 纯质理想气体，在温度不变的条件下，由式 (1-17) 可得

$$dG_m = V_m dp$$

此处下标 m 表示摩尔量， G_m 、 V_m 都是强度性质。把状态方程 $pV_m = RT$ 代入，得

$$dG_m = RT \ln p \quad (1-20)$$

在定温条件下，系统在不同压力时自由焓间的关系，可由积分上式求出：

$$G_{m,2} - G_{m,1} = RT \ln \frac{p_2}{p_1}$$

若取起始状态为标准状态 $p_0 = 0.1013 \text{ MPa}$ ，令 G_m^0 代表标准状态下的摩尔自由焓， G_m^p 代表对应压力 p 下的摩尔自由焓，则有

$$G_m^p - G_m^0 = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1-21)$$

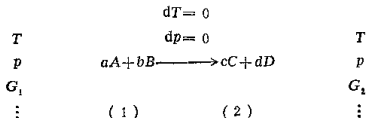
对于理想气体混合物，分子间除碰撞外无其他作用，其中某一组分 i 的状态，可与纯 i 气体在同一温度 T 和分压 p_i 下的状态同样对待，即

$$G_{m,i}^p - G_{m,i}^0 = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (1-22)$$

在上式中， $G_{m,i}^p$ 是对应于分压 p_i 的，而 $G_{m,i}^0$ 则是对应于标准状态 $p_0 = 0.1013 \text{ MPa}$ 的。

(二) 自由焓与温度的关系

若有在定温 T ，定压 p 下进行的某一过程，例如某一化学反应



其初态为 (1)，终态为 (2)，则反应前后的自由焓差可表示为：

$$(G_2 - G_1) = (H_2 - H_1) - T(S_2 - S_1)$$

即

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (1-23)$$

若把这一过程移至温度 $(T + dT)$ 下进行，但保持 p 不变，则温度引起 G 的变化，由式 (1-19) 可知为：

$$\left(\frac{\partial G_1}{\partial T} \right)_p = -S_1, \quad \left(\frac{\partial G_2}{\partial T} \right)_p = -S_2$$