

# 燃烧理论基础

周校平 张晓男 编著

上海交通大学出版社

3.2-43

177

0.04 1-1-43  
577

上海交通大学“九五”重点教材

# 燃烧理论基础

周校平 张晓男 编著

上海交通大学出版社

## 内 容 提 要

本书以动力设备中的燃烧现象为研究对象,详细介绍了燃烧中的化学热力学及燃烧物理化学问题。就液态、气态、固态燃料的着火、火焰传播及燃烧产物的组分构成进行了讨论。本书可供动力与能源工程部门的工程技术人员阅读,亦可作为大专院校热能与动力机械专业的教学用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

燃烧理论基础/周校平,张晓男编著. —上海:上海交通大学出版社,2001  
ISBN 7-313-02576-9

I. 燃… II. ①周…②张… III. 燃烧理论  
IV. 0643.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2000)第 56579 号

### 燃烧理论基础

周校平 张晓男 编著

上海交通大学出版社出版发行

(上海市番禺路 877 号 邮政编码 200030)

电话:64071208 出版人:张天蔚

常熟市印刷二厂印刷 全国新华书店经销

开本:787mm×1092mm 1/16 印张:11 字数:269 千字

2001 年 1 月第 1 版 2001 年 1 月第 1 次印刷

印数:1~1250

ISBN 7-313-02576-9/O·120 定价:18.50 元

# 前 言

本书是在上海交通大学热能与动力机械工程专业《动力机械工程燃烧理论基础》讲义基础上经过近十年的教学实践后修订编写而成。

在本书的编写过程中,我们仍以燃烧现象、燃烧机理为主,加强基础,革新教材内容,力图反映动力设备中可能涉及到的液态燃料、气态燃料和固态燃料的燃烧特征。为了学生更全面地了解动力设备中的燃烧特点,必须扩大知识面,因而本书涉及到燃气轮机、内燃机、锅炉等方面的燃烧专题。但愿本书能作为进一步深入进行燃烧专题研究的必备参考书。

本书的主要内容包括:燃烧中的化学热力学及燃烧化学问题,燃烧物理学,着火(自燃与引燃),预混合气体火焰,扩散燃烧与液体燃料的燃烧,气体燃料的喷射与燃烧,固态燃料的燃烧以及燃烧排放物组分的预测方法等知识。本书按授课 54 学时编写,但根据专业具体要求,在内容上可以有所取舍。

本书可作为内燃机、燃气轮机、环境工程、锅炉等专业的教材,亦可作为动力与能源类专业的教学用书,也可供从事燃烧技术方面实际工作的科技人员参考。

本书由上海交通大学周校平副教授、张晓男教授编著,黄震教授负责主审并提出了很多宝贵的意见,在此深表感谢。

由于编者水平有限,错误在所难免,欢迎采用本书的师生及广大读者批评指正。

**编著者**

2000 年 10 月

# 第 1 章 燃烧中的化学热力学及燃烧化学问题

## 1.1 概说

人类对火(燃烧)的利用,最早是煮食、取暖、驱赶野兽,火成为人类与自然界斗争的有力工具。火的使用可以认为是出现人类的标志之一。而后,人类又利用火来烧制陶器、瓷器、砖瓦、炼铜、冶金……成为人类创造辉煌文明的有力手段。当人类发明火药后,火药又成为工程爆炸及制作武器的有力工具。自从蒸汽机出现以后,燃烧技术又用于动力工程,使人类的生产力有了巨大的发展,燃烧技术对于人类最新文化发展占有极其重要的地位。然而,失控的燃烧又会给自然界及人类带来火灾,燃烧产物给自然界带来有害排放物,污染自然、危害人畜健康及植物生长等。

迄今为止,燃烧技术或燃烧工程中所用的燃料几乎都是古代动植物遗骸在地壳经过千百万年演化的结果,它们的储存量,尤其是石油储量是很有限的。20世纪70年代的石油危机曾对世界能源问题及动力机械的生产等带来巨大的影响。大力改进燃烧技术、提高能量转换效率,寻求新的节能措施、开辟新的能源以及实现洁净燃烧,降低动力设备的有害排放物等均成为21世纪初人类面临的重大研究课题。随着我国工业规模的扩大,能源的供求矛盾是十分突出的。优质能源工业增长速度远小于国民经济总产值增长的速度;尤其是我国人口众多,每个人所拥有的能源资源远少于某些工业发达国家。这就要求我国的工程技术人员在燃烧技术、节能、开辟新能源等重大科学技术领域作出更多的贡献才能满足我国工业飞速发展的要求。为此,深入地认识燃烧现象、掌握燃烧机理是与我们所从事的工作有密切联系的,也是我们所必须具有的专业基础知识的重要组成部分。

燃烧是一种急速、剧烈、发热、发光的氧化反应,它也可被看作是爆炸现象(在一些文献及教科书中,combustion与explosion有同等的意义),在极短的时间内,整个燃烧过程要完成燃料与氧化剂的混合以形成良好的可燃混合物、急速的燃烧化学反应、释放能量、传播火焰、燃烧产物的转移等物理的及化学的复杂过程。大多数的燃烧过程都是在气相中进行的,只有固体燃料的燃烧才有气体与固体的直接反应存在。

近代的动力工程及燃烧工程对燃烧技术的要求都十分严格,要求有极高的空间燃烧率(space heating rate)——即在单位时间、单位空间中燃烧化学反应的放热率 $[\text{kJ}/(\text{m}^3 \cdot \text{s})]$ ,应具有极高的燃烧效率,同时还应有较清洁的排放物(即有害排放物 $\text{CO}$ , $\text{HC}$ , $\text{CO}_2$ , $\text{NO}_x$ ,…应尽可能地满足环境保护法的要求)。当今,由于能源供求间的矛盾日益扩大,愈来愈多地使用代用燃料及劣质燃料,迫使动力机械工程师们必须加深对燃烧现象的认识和掌握更先进的燃烧技术。

在制备可燃混合物的过程中需涉及到对燃料的物理化学性质认识,需要对流体力学、气体动力学、传热与传质等学科的知识有一定的了解。为了认识燃烧化学反应过程的一些问题,则要求有化学热力学、化学反应机理、化学平衡及化学反应动力学的一些基本知识。燃烧过程机理及燃烧产物能量的应用与燃烧室或炉膛设计有密切的联系。

由于燃烧的复杂性，人们通常只按照自己的专业需要去研究燃烧中的某一方面的问题，例如：

化学家——研究燃烧的反应机构、反应速度、反应程度、燃烧产物的生成机理等问题；

热能机械工程师——研究燃烧设备设计，燃料的燃烧技术及燃烧中的流体力学、传热、传质等热物理现象，燃烧设备的管理使用，燃烧能量的合理使用等。

## 1.2 化学能与热能的转换

热力学第一定律告诉我们，独立系统中的能量是恒定的，不因其过程不同而变化。燃料与氧化剂燃烧后变成燃烧产物，将化学能以热能的形式释放也是遵循热力学第一定律的一种转换方式。

燃料燃烧所释放的能量以焓(等压燃烧)或内能(等容燃烧过程)的变化形式表现出来，欲了解燃烧过程的能量转换的数量关系，就必须了解化学变化过程系统内各种化合物(即反应物及产物)的焓的数值变化关系。

从化学反应的化学平衡原理知道，化学反应常常是在正反两个方向同时进行的。燃料的燃烧十分复杂，其过程是由多种简单反应组成，而每个简单反应均服从于化学平衡的规律。因此，燃烧反应并不能使燃料百分之百地进行到底，而总有少量的中间产物存在。这就是为什么实际燃烧产物比理论产物的组分要复杂得多的原因。这与我们研究燃烧产物的精确组分、有害排放物的排放量、燃烧产物热力学参数的精确值等密切相关。

近代的热能装置及动力机械(如内燃机、锅炉及涡轮机等)的燃烧都必须在极短的时间内完成。因而，燃烧反应速度及决定反应速度的反应机构(或机理)必然为工程师们所关注。反应速度与着火滞燃期、火焰传播速度及燃烧产物的组分构成都有着密切的关系。

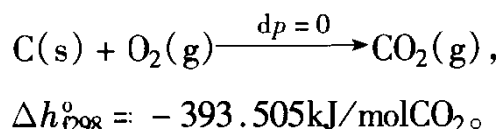
### 1.2.1 燃烧反应过程能量转换的数量关系

大多数的燃烧都是在定压或定容条件下进行的。欲了解燃烧过程的能量转换(即燃料的化学能经燃烧反应释放出热能)就需要了解化合物的生成焓、反应焓及燃烧焓(或反应能、燃烧能)的意义。

#### 1. 化合物的标准生成焓 $\Delta h_{f298}^{\circ}$

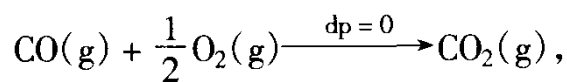
化合物的标准生成焓是由某化合物的构成元素在标准状态下(298K, 0.1MPa)，经化合反应生成 1mol 的该化合物的焓的增量，用  $\Delta h_{f298}^{\circ}$  (kJ/mol) 来表示。

在化学热力学中讨论焓或内能的变化都是用相对值来计算的，故人为规定所有元素在标准状态下的标准生成焓均为零。例如：



当生成焓为负值时，表示所生成的化合物的生成焓的焓值低于其构成元素的生成焓值之和，为放热反应。

如果化合物不是由元素直接反应的生成物，则反应后生成物与反应物间的焓差值不是生成焓而是反应焓。例如：



$$\Delta h = -282.965 \text{kJ/mol}.$$

表 1-1 为标准状态下若干物质的生成焓。

## 2. 反应焓与燃烧焓

当反应是在特定的温度、压力下进行,反应物(R)与产物(P)具有相同的  $t, p$ , 产物与反应物间的焓值之差为该反应的反应焓。各反应物及产物的焓值以其生成焓表示。

如果某化学反应的通用表达式为

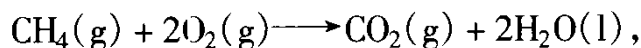


则该反应的反应焓  $\Delta H_{RT}^\circ$  为

$$\Delta H_{RT}^\circ = \sum_{i=p} n_i \Delta h_{fTi}^\circ - \sum_{j=r} n_j \Delta h_{fTj}^\circ \quad (\text{kJ}). \quad (1.2)$$

式中  $\Delta H_{RT}^\circ$  的含义:  $\Delta$  表示差值,  $H$  表示整个反应物或产物的焓而不是单位质量的焓值以便与  $h$  相区别, 下标  $R, T$  分别表示为“反应”及反应温度;  $n_i$  为第  $i$  种产物的摩尔数,  $i = 1, 2, \dots, p$ ;  $n_j$  为第  $j$  种反应物的摩尔数,  $j = 1, 2, \dots, r$ ;  $j, i$  分别表示第  $j$  种反应物及第  $i$  种产物。

例如



其反应焓为

$$\Delta H_{R298}^\circ = -393.505 - 2 \times 285.85 - 74.89 = -890.3 \text{kJ}.$$

显然,如果反应物为元素,产物为其化合物且质量为 1mol,则反应焓就是产物的生成焓。

用  $\Delta H-T$  图可以清楚地表达反应焓与产物的焓值间的关系。如图 1-1 所示。图中的曲线 R 及 P 分别代表反应物的焓  $\sum_{j=r} n_j \Delta h_{fTj}^\circ$  及产物的焓  $\sum_{i=p} n_i \Delta h_{fTi}^\circ$ 。

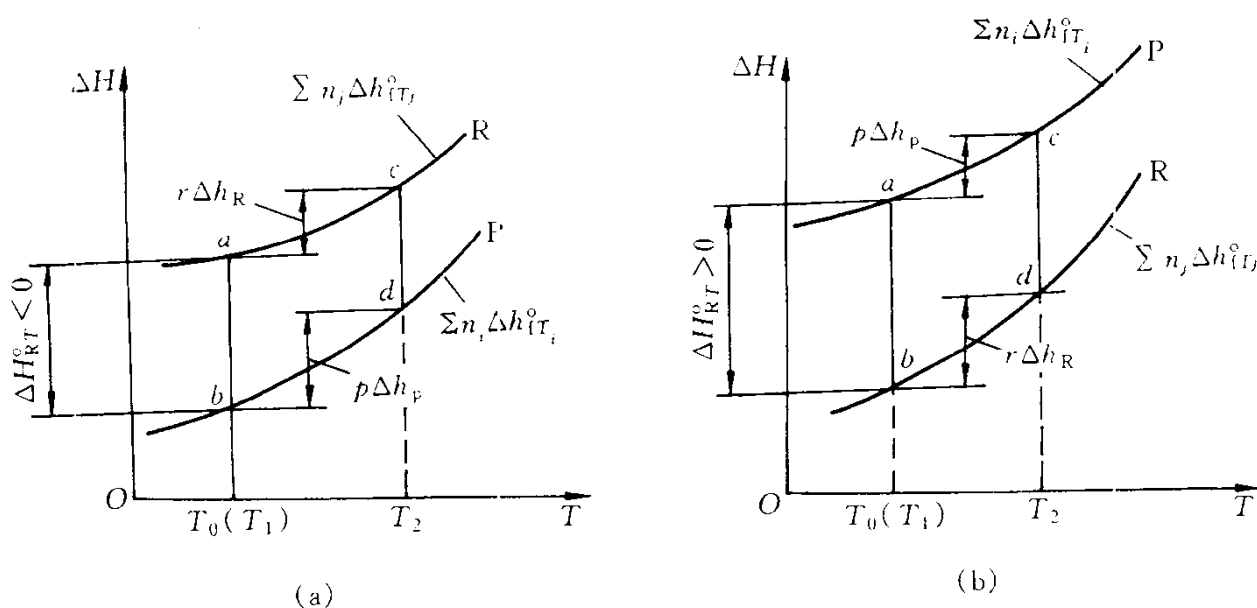


图 1-1  $\Delta H-T$  图

(a) 放热反应 (b) 吸热反应

当  $\sum_{i=p} n_i \Delta h_{fTi}^\circ < \sum_{j=r} n_j \Delta h_{fTj}^\circ$ ,  $\Delta H_{RT}^\circ < 0$  时,为放热反应。反之,当  $\Delta H_{RT}^\circ > 0$  时,为吸热反应。

燃烧焓是反应焓的一种特例,燃烧焓就是单位质量的燃料(不包括氧化剂)作等压燃烧反

应时反应焓之值,可用  $\Delta H_c^\circ$  表示(下标 C 表示 combustion 之意),其单位为 kJ/mol 燃料。

燃烧的热值或发热量是单位质量的燃料在等压或等容条件下燃烧,燃烧产物的温度与燃烧温度相等时所释放的热量,在工程上习惯用正值。因此,燃料的热值与其燃烧焓  $\Delta H_c^\circ$  的数值相等,但符号相反。在工程界为便于计算而更习惯于用 kJ/kg(燃料)表达固体燃料及液体燃料的热值,用 kJ/m<sup>3</sup>(燃料气)表示气体燃料的热值。

表 1-1 若干物质的标准生成焓( $p = 0.1\text{MPa}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$ )

名 称	符 号	状 态	生成焓/kJ·mol <sup>-1</sup>
一氧化碳	CO	气	-110.54
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	气	-393.305
甲 烷	CH <sub>4</sub>	气	-74.89
乙 炔	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	气	226.90
乙 烯	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	气	52.55
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	气	82.93
苯	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	液	49.04
正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	液	-249.95
正辛烷	C <sub>8</sub> H <sub>18</sub>	气	-208.45
氧化钙	CaO	晶	-635.13
碳酸钙	CaCO <sub>3</sub>	晶	-211.27
氧	O <sub>2</sub>	气	0
氮	N <sub>2</sub>	气	0
碳(石墨)	C	晶	0
碳(金刚石)	C	晶	1.88
水	H <sub>2</sub> O	气	-241.83
水	H <sub>2</sub> O	液	-285.85
乙 烷	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	气	-84.68
丙 烷	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	气	-103.85
正丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	气	-124.72
异丁烷	C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	气	-131.58
正戊烷	C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	气	-146.44
正己烷	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>	气	-167.92
正庚烷	C <sub>7</sub> H <sub>16</sub>	气	-187.81
丙 烯	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	气	20.29
甲 醛	CH <sub>2</sub> O	气	-115.90
乙 醛	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	气	-166.36
甲 醇	CH <sub>3</sub> OH	液	-238.57
乙 醇	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O	液	-277.65
甲 酸	CH <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	液	-409.19
乙 酸	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	液	-487.02
草酸(乙酸)	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	固	-826.76
四氯化碳	CCl <sub>4</sub>	液	-139.32
氨基乙酸	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> O <sub>2</sub> N	固	-528.56
氨	NH <sub>3</sub>	气	-46.02
溴化氢	HBr	气	-35.98
碘化氢	HI	气	25.14



在实用中由于燃料的纯度低,更多的燃料是多种化合物的混合物,故需用专门的热值仪来直接测定燃料的热值。对于气体燃料大多使用稳流气体热值仪(gas calorimeter),如图1-2所示。图中的冷凝水是燃料中的氢元素经燃烧反应后所生成的水以液态析出。

燃烧产物中的水以液态析出时所测得的热值成为燃料的高热值,以 $(Q_p)_H$ 表示。但是,在工程实践中燃烧产物的温度(即燃气排出温度,如内燃机的排气温度,锅炉的烟气温度等)均较水蒸气的沸点高,燃烧产物中的水以水蒸气的状态存在,这样燃烧的热值因水分的凝结热(或蒸发热)未能释放出来而又被称为低热值,以 $(Q_p)_L$ 表示。用上述热值仪在测定热值的同时,对冷凝水称重后(如质量为 $W/\text{kg}$ ),则可以按照燃料燃烧的高热值求得其低热值 $(Q_p)_L$ 。

$$(Q_p)_L = (Q_p)_H - WL_w \quad (\text{kJ/kg}), \quad (1.3)$$

式中 $L_w$ 为单位质量水蒸气的凝结热(或蒸发潜热), $L_w = 2445.10\text{kJ/kg}$ 。

液体及固体燃料热值测定多用氧弹式热量计,如图1-3所示。在燃烧弹内充以一定值的

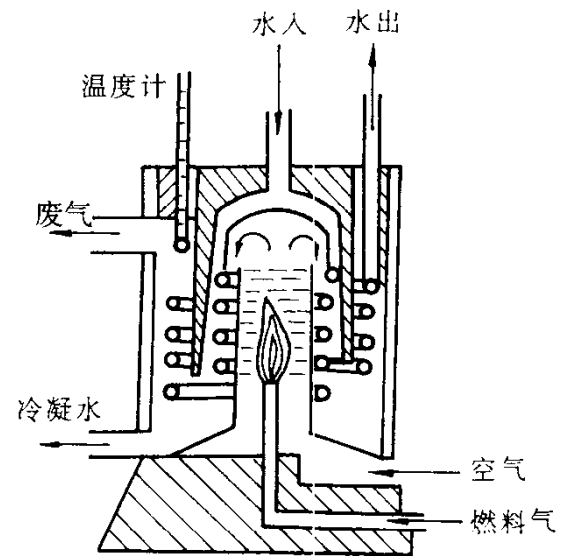


图1-2 气体热值仪

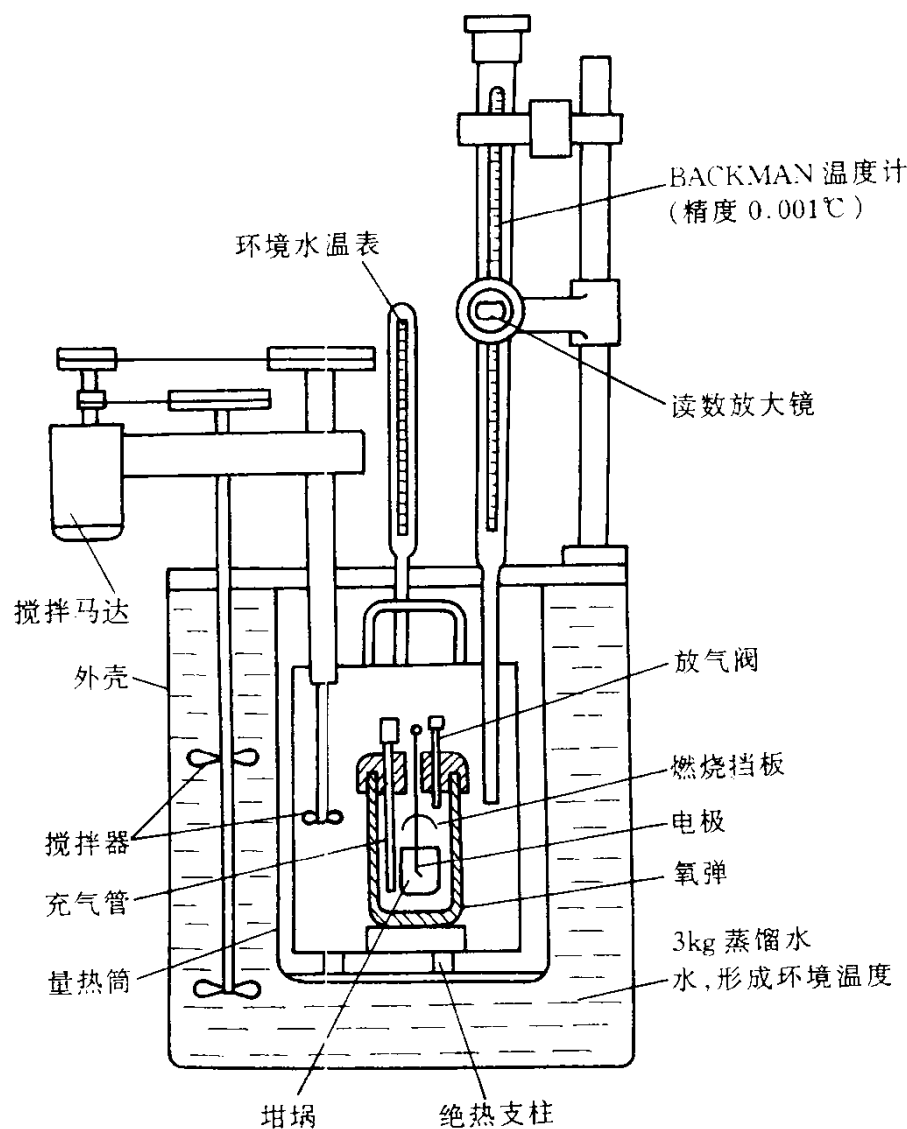


图1-3 液体燃料热值仪

氧气及燃料,燃料放置在氧弹中的坩埚内,氧弹外充以定量的水,整个热值仪的热容量为已知,用电火花引燃。燃料在充满氧气的环境下完全燃烧,从水及热值仪的温升可以计算出燃料燃烧所发出的热量,从而计算出燃料的热值。由于燃烧物中的水均凝结为液体,故所测得的热值为定容燃烧的高热值 $(Q_V)_H$ 。同理,可以求得被测燃料的定容低热值为:

$$(Q_V)_L = (Q_V)_H - WL_W \quad (\text{kJ/kg}), \quad (1.4)$$

由于此试验装置不能直接测得凝结水的质量  $W$ , 可从燃料成分中 H 的质量百分比计算求得:

$$W = M_{H_2O} \times \frac{g_H}{2} \quad (\text{kgH}_2\text{O/kg 燃料}). \quad (1.5)$$

式中:  $M_{H_2O}$  为氧弹中被测燃料的燃烧反应产生的水的分子量;  $g_H$  为燃料中 H 的质量百分比。

液体燃料及固体燃料的热值可以按燃料中的组成元素的质量百分数近似地按下式计算:  
低热值:

$$Q_L = 4.186 \times [8100g_C + 29000(g_H - g_O/8) + 2200g_S - 600g_W] \quad (\text{kJ/kg}), \quad (1.6)$$

高热值:

$$Q_H = 4.186 \times [8100g_C + 34400(g_H - g_O/8) + 2200g_S] \quad (\text{kJ/kg}), \quad (1.7)$$

式中:  $g_C, g_H, g_O, g_S, g_W$ , 分别为燃料中的碳, 氢, 氧, 硫, 水的质量百分比。

### 3. 反应焓(及燃烧焓)与反应能(及燃烧能)的比较

从焓的定义可知

$$h = u + pv,$$

对于一个反应而论,则有

$$\Delta H_R = \Delta U_R + \Delta pv = \Delta U_R + \Delta n_R RT, \quad (1.8)$$

式中:  $\Delta U_R$  为反应能;  $\Delta n_R$  为反应后的产物与反应前反应物间分子数的变化;  $R$  为通用气体常数;  $T$  为反应温度。

在温度 298K 时,  $RT = 8.314 \times 298 = 2477.6 \text{ kJ/kmol} = 2.48 \text{ kJ/mol}$ , 且因燃烧前后的摩尔数变化不大, 以辛烷  $C_8H_{12}$  为例, 燃烧反应后  $\Delta n_R = 3.5$ ,  $\Delta n_R RT = 8.68 \text{ kJ/mol} = 76 \text{ kJ/kgC}_8\text{H}_{12}$ , 与其燃烧焓  $-47837.7 \text{ kJ/kg}$  相比,  $\Delta n_R RT$  项其值甚微, 在工程上可近似认为

$$\Delta H_R \approx \Delta U_R, \quad (1.9)$$

即反应焓(或燃烧焓)与反应能(或燃烧能)近似相等。因而在工程上考虑实测热值  $Q_p$  及  $Q_V$  时常常不加以区别, 并将燃烧焓及燃烧能统称燃烧热。

### 4. 反应焓(或燃烧焓)与温度的关系

由于燃烧反应多不是在标准状态下进行, 如内燃机中开始着火温度范围为:

汽油机  $300^\circ\text{C} (573\text{K}) \sim 500^\circ\text{C} (773\text{K})$ ;

柴油机  $500^\circ\text{C} (773\text{K}) \sim 900^\circ\text{C} (1173\text{K})$ 。

因此在精确计算其热值(或燃烧热)时就必须考虑反应温度的影响, 即需要知道反应焓与温度间的关系。

设燃烧反应为



式中  $r, p$  各为反应物和产物的摩尔数, 反应焓与温度的关系可写成

$$\frac{d\Delta H_R}{dT} = \frac{d}{dT} [p\Delta h_P(T) - r\Delta h_R(T)] = p \frac{dh_P(T)}{dT} - r \frac{dh_R(T)}{dT} = p c_{pP} - r c_{pR},$$

积分后可得

$$\Delta H_{RT_2} - \Delta H_{RT_1} = \int_{T_1}^{T_2} (pc_{pP} - rc_{pR})dT = p \int_{T_1}^{T_2} c_{pP}dT - r \int_{T_1}^{T_2} c_{pR}dT = p\Delta h_P - r\Delta h_R,$$

可得

$$\Delta H_{RT_2} = \Delta H_{RT_1} + (p\Delta h_P - r\Delta h_R)。 \quad (1.11)$$

式中： $T_1$ 、 $T_2$ 分别为状态1及2时的温度； $\Delta h_R$ 、 $\Delta h_P$ 分别为反应物及产物由 $T_1$ 到 $T_2$ 时的显焓的增值，如图1-1中 $cd$ 所示。

至此，由生成焓，反应焓及燃烧焓的定义可知，当燃烧反应进行得十分完全时的化学能与热能的转换关系，化合物及元素的生成焓都含有化学能在内。尽管人们在定义生成焓时有相对值的概念，而反应焓及燃烧焓却表达了由于化学变化过程所释放或吸收的热能。

### 1.2.2 化学平衡与平衡常数——化学反应过程问题的讨论

作为化学反应的一种情况——燃烧反应是否能使燃料百分之百地变成理想的最终产物呢？通过下面的学习来分析这个问题。

#### 1. 化学平衡与平衡常数

各种化学反应都同时存在着正反两个方向的反应，即



在特定的温度、压力条件下必然会只有一种平衡状态出现，这时正向反应与逆向反应的速度相等，在反应系统内同时存在着A、B、C、D四种化合物。这也就是说，在反应开始时我们只在系统内放置了适当数量的反应物 $aA$ 及 $bB$ ，A与B之间立即按式(1.12)朝右方向反应，产生出产物C及D。一旦C、D在系统中出现后它们之间就按式(1.12)所示的逆方向(向左)进行反应，在这样的动态反应过程中，系统中A及B的浓度不断减弱，C及D的浓度不断增加。

反应速度：反应速度(对反应物是消耗速度，对产物是生成速度)的定义为：

$$\text{反应物 A 的消耗速度} \quad r_A = -\frac{d[A]}{dt},$$

$$\text{反应物 B 的消耗速度} \quad r_B = -\frac{d[B]}{dt},$$

$$\text{产物 C 的生成速度} \quad r_C = \frac{d[C]}{dt},$$

$$\text{产物 D 的生成速度} \quad r_D = \frac{d[D]}{dt}。 \quad (1.13)$$

式中[ ]表示各种物质的浓度。

由于反应是按式(1.12)进行的，各反应物与产物的反应速度应符合该式所表达的计量关系，即

$$\frac{-d[A]}{adt} = \frac{-d[B]}{bdt} = \frac{d[C]}{cdt} = \frac{d[D]}{ddt} = r。 \quad (1.14)$$

$r$ 被称为式(1.12)的化学反应速度。显然，反应系统中各化合物的反应速度分别为

$$\begin{cases} r_A = -ar, r_B = -br, \\ r_C = cr, r_D = dr. \end{cases} \quad (1.15)$$

从质量作用原理可知，式(1.12)的瞬时反应速度为：

正向反应速度

$$\bar{r} = r_f = k_f [A]^a [B]^b, \quad (1.16)$$

逆向反应速度

$$\bar{r} = r_b = k_b [C]^c [D]^d. \quad (1.17)$$

当反应系统未到达平衡时,  $r_f \neq r_b$ 。当系统达到平衡时, 即反应系统中各种反应物及产物的浓度均已稳定不变, 则正反向反应速度相等,

$$r_f = r_b = r, \quad (1.18)$$

有

$$k_f [A]^a [B]^b = k_b [C]^c [D]^d, \quad (1.19)$$

$$\frac{k_f}{k_b} = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = K_c. \quad (1.20)$$

式中:  $k_f, k_b$  为正向(比)反应速度常数及逆向(比)反应速度常数;  $K_c$  为按浓度定义的反应平衡常数。

当反应系统中各种物质均服从理想气体定律时, 浓度[ ]可写成:

$$\left. \begin{aligned} [A] &= \frac{n_A}{V} = \frac{p_A}{RT}, \\ [B] &= \frac{n_B}{V} = \frac{p_B}{RT}, \\ [C] &= \frac{n_C}{V} = \frac{p_C}{RT}, \\ [D] &= \frac{n_D}{V} = \frac{p_D}{RT}. \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

以上诸式中:  $n_A, \dots, n_D$  及  $p_A, \dots, p_D$  分别为物质 A, B, C, D 的摩尔数及分压;  $V, T$  为反应系统的体积及温度;  $R$  为通用气体常数。平衡常数  $K_c$ , 又可写成

$$K_c = \frac{[p_C/(RT)]^c [p_D/(RT)]^d}{[p_A/(RT)]^a [p_B/(RT)]^b} = \left( \frac{1}{RT} \right)^{\Delta n} \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}. \quad (1.22)$$

其中  $\Delta n = (c + d) - (a + b)$  反应产物与反应物分子数的变化。令

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} p^{(c+d)-(a+b)} \quad (1.23)$$

为以分压或物质的体积百分比定义的平衡常数。其中  $x_A, x_B, x_C, x_D$  分别为 A, B, C, D 在反应系统中的体积(或摩尔)百分比,  $p$  为反应系统的全压, 平衡常数  $K_c$  与  $K_p$  的关系为

$$K_c = (RT)^{-\Delta n} K_p. \quad (1.24)$$

从上述分析可知, 当系统中的化学反应进行达到平衡时, 系统中反应物 A, B 及产物 C, D 间浓度的关系应满足式(1.20), 或它们的分压或体积(或摩尔)百分比应满足式(1.23)。只要平衡常数  $K_c$  或  $K_p$  为有限值, 则反应达到稳定平衡后系统内仍有少量反应物 A, B 存在(即有  $[A], [B], p_A, p_B$  及  $x_A, x_B$  存在), 反应物 A, B 并不能全部地变成 C, D。显然,  $K_c$  或  $K_p$  的值越大, 正向反应进行得越完全, 系统平衡时残留的反应物愈少, 这是因为正向反应速度(以比反应速度常数  $k_f$  表示)远比逆向反应速度(用  $k_b$  表示)大得多的缘故。

这种有限度的反应可用反应度  $\lambda$  来表达,  $\lambda$  代表了反应系统到达平衡时反应物能有效地

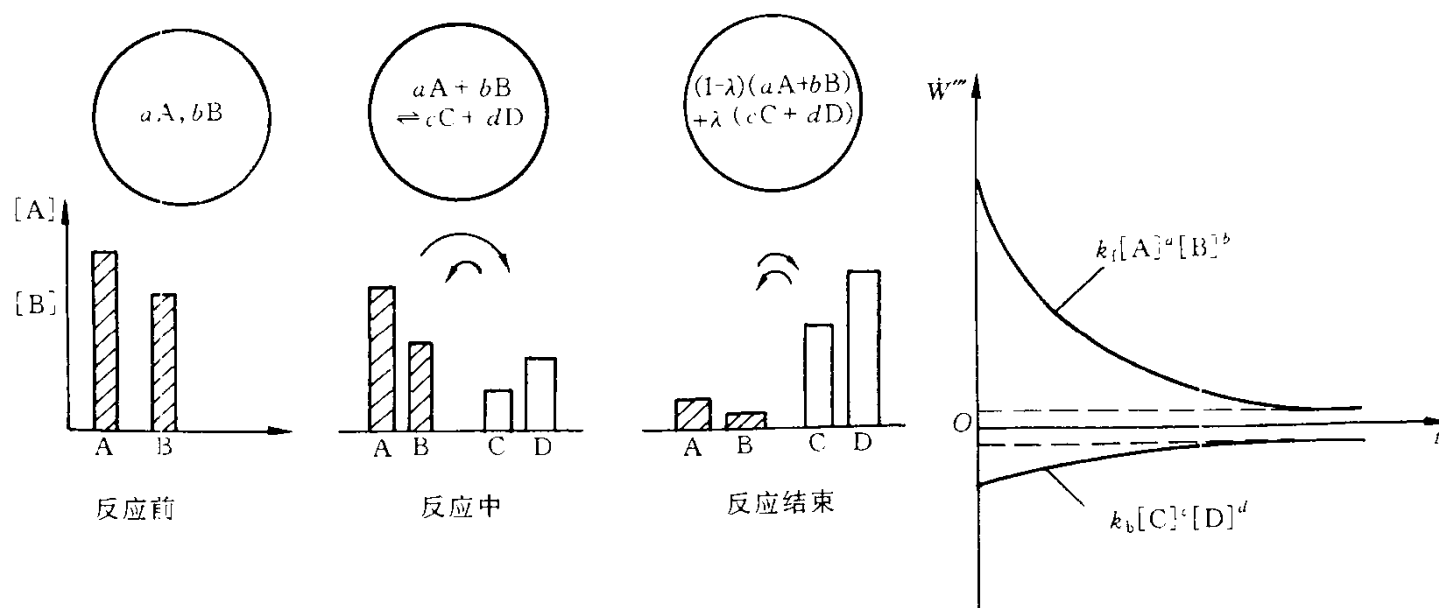


图 1-4 有限反应

经反应变成产物的程度。显然,系统平衡时残存的反应物为 $(1-\lambda)(aA + bB)$ 。图 1-4 可表达反应过程的变化。

## 2. 化学平衡与自由焓 在化学热力学中定义

$$g = h - TS。 \quad (1.25)$$

为单位质量物质的自由焓,又称为 Gibbs 自由焓(Gibbs free energy),它也是状态参数。同时由热力学第二定律还可以证明:对于一个反应过程的非孤立系统,在判别这个过程体系是否平衡时不能再用评判孤立系统是否平衡的  $\Delta S = 0$  来判断。而是用系统(反应过程)的自由焓的变化  $\Delta G = 0$  来判断。与  $\Delta S$  相对比有:

	孤立系统	非孤立的反应过程
平衡	$\Delta S = 0$	$\Delta G = 0$
可逆过程	$\Delta S < 0$	$\Delta G > 0$
不可逆过程	$\Delta S > 0$	$\Delta G < 0$

因此,反应自由焓的变化  $\Delta G$  可用作判别燃烧反应过程的方向性及该过程是否到达平衡,或用  $\Delta G_R = 0$  作为平衡条件来分析反应平衡时系统中各种组分间的关系。与反应焓的定义相似,可定义标准反应自由焓  $\Delta G_{R298}^\circ$  为

$$\Delta G_{R298}^\circ = \sum_{i=p} n_i \Delta g_{f298,i}^\circ - \sum_{j=r} n_j \Delta g_{f298,j}^\circ \quad (1.27)$$

## 3. 自由焓与压力变化的关系

理想气体的焓及生成焓不是压力的函数而仅是温度的函数,与焓、生成焓等不同(因为  $h = u + pv = u + RT$ ),自由焓  $g$  之值则与压力条件有关。由  $g$  的定义可知自由焓的微分为

$$dg = dh - d(Ts) = du + pdv + vdp - Tds - sdT = vdp - sdT。 \quad (1.28)$$

在只考虑自由焓随压力的变化关系时暂不考虑  $dT$  的影响,即取  $dT = 0$  时可有:

$$dg = vdp = \frac{RT}{p} dp, \quad (1.29)$$

积分后可得

$$\Delta g_T^p - \Delta g_T^0 = RT \int_{p_0}^p \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p}{p_0} \quad (1.30)$$

即在恒温条件下由于压力变化引起的自由焓的增量与压力变化比的自然对数值成正比。

#### 4. 自由焓与温度变化的关系

在分析自由焓与温度变化的关系时可暂时不顾及压力的影响,即认为按  $dp = 0$  的条件作分析。

由于自由焓为一状态参数,可写作

$$g = g(p, T),$$

故有

$$dg = \left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T dp, \quad (1.31)$$

与式(1.28)比较后,有

$$\left( \frac{\partial g}{\partial T} \right)_p = -s \quad \text{及} \quad \left( \frac{\partial g}{\partial p} \right)_T = v. \quad (1.32)$$

对任一特定的温度条件下式(1.28)又可写作

$$dg = dh - Tds,$$

或

$$\begin{aligned} \Delta g &= \Delta h - T\Delta s, \\ \left( \frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_p &= -\Delta s, \end{aligned}$$

合并上述两式可得

$$\left( \frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_p = \frac{\Delta g - \Delta h}{T}. \quad (1.33)$$

这就是 Gibbs - Helmholtz 方程式,它表达了在定压条件下自由焓随温度的变化情况。但是,为了数值运算比较方便,还可将两式改变形式为

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta g}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{T} \left( \frac{\partial \Delta g}{\partial T} \right)_p - \frac{\Delta g}{T^2} = \frac{\Delta g - \Delta h}{T^2} - \frac{\Delta g}{T^2},$$

最后得

$$\left( \frac{\partial \left( \frac{\Delta g}{T} \right)}{\partial T} \right)_p = -\frac{\Delta h}{T^2}. \quad (1.34)$$

这样,在定压条件下某一特定温度时自由焓的变化可以用该过程焓的变化  $\Delta h$  来表达,使计算更为方便,是 Gibbs - Helmholtz 方程的另一种表达形式。

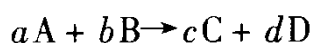
#### 5. 平衡常数 $K_p$ 与标准反应自由焓

本节将讨论化学反应平衡常数的确定方法,并且平衡常数仅由基元反应式及反应时的温度所决定。平衡常数  $K_p$  可用不同方法计算,在这里仅用生成焓来计算。与标准生成焓的定义相同来定义化合物的标准生成自由焓。

化合物的标准生成自由焓  $\Delta g_f^0$  是由化合物的构成元素在标准状态下经化合反应生成 1mol 的该化合物时的自由焓的增量。同理,元素的生成自由焓为零。

通过压力与自由焓变化间的关系可以求得平衡常数。

当化学反应为



时,其标准反应自由焓为

$$\Delta G_{R298}^{\circ} = c\Delta g_{f_C}^{\circ} + d\Delta g_{f_D}^{\circ} - a\Delta g_{f_A}^{\circ} - b\Delta g_{f_B}^{\circ}, \quad (1.35)$$

而实际的反应自由焓为

$$\Delta G_R = c\Delta g_{f_C}^{p_C} + d\Delta g_{f_D}^{p_D} - a\Delta g_{f_A}^{p_A} - b\Delta g_{f_B}^{p_B}, \quad (1.36)$$

其中式(1.35)所表达的各组分的生成自由焓  $\Delta g_{f_C}^{\circ}$ 、 $\Delta g_{f_D}^{\circ}$  等都是在一个大气压下的数值。式(1.36)所表达的各个生成自由焓  $\Delta g_{f_C}^{p_C}$ 、 $\Delta g_{f_D}^{p_D}$ 、 $\dots$  都是相应地处于自己的分压状态(即  $p_C$ 、 $p_D$ 、 $p_A$ 、 $p_B$ )下的实际值。式(1.36)与式(1.35)之差系压力变化引起的反应自由焓的变化

$$\begin{aligned} \Delta G_R - \Delta G_R^{\circ} &= c(\Delta g_{f_C}^{p_C} - \Delta g_{f_C}^{\circ}) + d(\Delta g_{f_D}^{p_D} - \Delta g_{f_D}^{\circ}) - a(\Delta g_{f_A}^{p_A} - \Delta g_{f_A}^{\circ}) - b(\Delta g_{f_B}^{p_B} - \Delta g_{f_B}^{\circ}) \\ &= RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) \\ &= RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} \end{aligned}$$

当反应达到平衡时则必然有  $\Delta G_R = 0$ , 则上式变成

$$-\Delta G_R^{\circ} = RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = RT \ln K_p, \quad (1.37)$$

又可写成

$$\ln K_p = \frac{-\Delta G_R^{\circ}}{RT}. \quad (1.37')$$

式中:  $\Delta G_R^{\circ}$  这个标准反应自由焓是由反应方程式中各反应物、产物的标准生成自由焓  $\Delta g_{f_A}^{\circ}$ 、 $\dots$ 、 $\Delta g_{f_D}^{\circ}$  及计量系数  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  所决定的, 不因反应条件而变的常数。因此, 平衡常数  $K_p$  只是温度的函数。

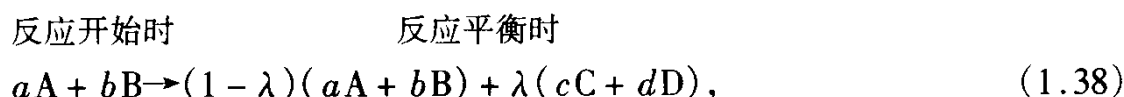
各种物质的生成自由焓可以从有关的化学热力学手册查得, 表 1-2 表示了一些常见物质的生成自由焓。

根据式(1.37)可以找到各种化学反应在指定温度  $T$  时的平衡常数  $K_p$ , 平衡常数  $K_p$ 、 $K_c$  是反应平衡时在反应系统中各产物与残存反应物的分压(或体积百分比)或浓度间所应满足的数量关系。如式(1.20)及式(1.23)所示。

为了便于查阅计算, 这里将一些基元反应的化学平衡常数列在表 1-3 中。值愈大, 则正向反应速度愈大, 反应进行得愈彻底, 相反, 如某一反应的平衡常数  $K_p$  值随温度增高而减少, 则该反应达到产物在高温时愈容易分解, 逆向反应的速度增加。

## 6. 反应度 $\lambda$

从化学反应平衡原理已知, 任何一种化学反应都有一平衡的状态存在。反应物经反应变换成产物的程度也是有限的。这种反应程度可用反应度  $\lambda$  来表示。如图 1-4 所示, 当反应系统在特定的  $p$ 、 $T$  条件下达到平衡时, 系统内的反应物对产物间的数量关系可表达为



显然, 平衡时系统内各种化合物的数量关系应满足式(1.23)

$$K_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = \frac{x_C^c x_D^d}{x_A^a x_B^b} p^{(c+d)-(a+b)}, \quad (1.23)$$

其中,平衡时系统内各化合物的摩尔百分比为:

$$\begin{aligned} x_A &= \frac{a(1-\lambda)}{(1-\lambda)(a+b) + \lambda(c+d)}, \\ x_B &= \frac{b(1-\lambda)}{(1-\lambda)(a+b) + \lambda(c+d)}, \\ x_C &= \frac{\lambda c}{(1-\lambda)(a+b) + \lambda(c+d)}, \\ x_D &= \frac{\lambda d}{(1-\lambda)(a+b) + \lambda(c+d)}. \end{aligned} \quad (1.39)$$

表 1-2 一些物质的生成自由焓  $\Delta g_{f298}^\circ$  (4.186kJ/mol)

物质	$\Delta g_{f298}^\circ$	物质	$\Delta g_{f298}^\circ$
H <sub>2</sub> O	-54.64	甲烷 CH <sub>4</sub>	-12.14
O <sub>3</sub>	39.06	乙烷 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	-7.86
HCl	-22.77	丙烷 C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	-5.61
HBr	-12.72	n-丁烷 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-3.75
HI	0.31	异丁烷 C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	-4.30
SO <sub>2</sub>	-71.79	n-戊烷 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-1.96
SO <sub>3</sub>	-88.52	异戊烷 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-3.50
H <sub>2</sub> S	-7.89	新戊烷 C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	-3.60
H <sub>2</sub> O	24.90	乙烯 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	16.28
NO	20.72	乙炔 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	50.00
NO <sub>2</sub>	12.39	1-丁烯 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	17.22
NH <sub>3</sub>	-3.97	顺-2-丁烯 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	15.74
CO	-32.81	反-2-丁烯 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	15.05
CO <sub>2</sub>	-94.26	异丁烯 C <sub>4</sub> H <sub>8</sub>	13.88
H	48.58	1,3-丁二烯 C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	36.01
F	14.20	氯甲烷 CH <sub>3</sub> Cl	-14.00
Cl	25.49	甲醇 CH <sub>3</sub> OH	-39.73
Br	19.69	乙醇 C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-41.77
I	16.77	乙酸 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	-93.80
C	160.85	苯 C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	31.00
N	81.47	三氯甲烷 CH <sub>3</sub> Cl <sub>3</sub>	-17.10
O	54.99	四氯化碳 CCl <sub>4</sub>	-16.40

由于反应条件  $p$ 、 $T$  为已知,化学平衡常数只是温度的函数,可由式(1.37)或查表求得。将式(1.39)代入式(1.23)后可以求得相应的反应度  $\lambda$ 。随即平衡时各种反应物与产物的摩尔比  $x_A, \dots, x_D$  可以求得;应用式(1.20)的关系也可以求得各物质的平衡浓度  $[A], [B], [C], [D]$ 。

例: 氢—氧在 3000K、0.1MPa 条件下进行



反应,试求反应平衡时的反应度及各物质的摩尔比。

解: 式(a)的逆反应为





式(a)的平衡常数为

$$K_{p1} = \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}}{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}, \quad (\text{c})$$

式(b)式的平衡常数为

$$K_{p2} = \frac{p_{\text{H}_2} p_{\text{O}_2}^{1/2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}, \quad (\text{d})$$

由式(c)、式(d)可知

$$K_{p1} = \frac{1}{K_{p2}}。 \quad (\text{e})$$

即正逆反应方向考虑的平衡常数互为倒数,于是,由表1-3可以查得在3000K时的  $\lg K_{p2} = -1.07$ 。则

$$K_{p2} = 10^{-1.07} = 0.0851138,$$

$$K_{p1} = 1/K_{p2} = 11.74898。$$

设反应式(a)在3000K时的反应度为 $\lambda$ ,平衡时的反应系统各物质之总数为

$$(1-\lambda)\left(\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2\right) + \lambda\text{H}_2\text{O}。$$

各物质的总摩尔数为

$$n_t = (1-\lambda)\left(1 + \frac{1}{2}\right) + \lambda = 1.5 - 0.5\lambda。$$

各物质的摩尔比为

$$x_{\text{H}_2} = \frac{1-\lambda}{1.5-0.5\lambda},$$

$$x_{\text{O}_2} = \frac{0.5(1-\lambda)}{1.5-0.5\lambda},$$

$$x_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{\lambda}{1.5-0.5\lambda}。$$

各物质的摩尔比应能满足式(1.23),即

$$K_{p1} = \frac{\lambda/(1.5-0.5\lambda)}{\left[\frac{(1-\lambda)}{(1.5-0.5\lambda)}\right]\left[\frac{0.5(1-\lambda)}{(1.5-0.5\lambda)}\right]^{\frac{1}{2}}} \cdot p^{-1/2}。$$

随即可以求得在此条件下反应式(a)的反应度 $\lambda$ 。

同理,当温度为2000K时其反应度 $\lambda$ 也可求得。计算表明氢氧反应随温度的增高而其平衡常数下降,其反应程度下降,而逆向的分解有所增加。

由于化学反应平衡状态的存在,反应度是一个小于1的数值,故燃烧产物中必然含有一些未反应完的反应物。燃烧过程也必然在其产物中存在许多种未反应彻底的中间反应物,如NO、HC、CO、H等微量成分,之所以会有这么多成分的未燃烧完全的中间产物是因为燃烧过程的化学反应不是一步完成的,而是由许多步平行的或连续的中间反应所构成,而每一步中间反应都服从化学平衡即反应速度的规律。