


普通高等教育“十三五”规划教材

燃烧与爆炸

Combustion and Explosion

张奇 白春华 梁慧敏 © 编著

 北京理工大学出版社
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



燃烧与爆炸

张 奇 白春华 梁慧敏 编著



 **北京理工大学出版社**
BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

内 容 简 介

本书介绍化学反应动力学基础、热力学基本定律、燃烧物理学基本方程、层流燃烧、湍流燃烧、气体爆炸、粉尘爆炸等内容。本书以介绍基础知识为重点,同时适当注意学科的发展前沿及作者从事相关科研、教学的工作积累,特别是气体和粉尘爆炸的实验和数值计算近年来的发展,力图能对读者有所启迪。

本书可作为安全工程专业、武器系统与运用工程专业、火炮与自动武器专业、工程力学等专业的教材或参考书,也可供相关专业的科研、技术人员参考。

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

燃烧与爆炸 / 张奇, 白春华, 梁慧敏编著. —北京: 北京理工大学出版社, 2019.1
ISBN 978-7-5682-2269-3

I. ①燃… II. ①张… ②白… ③梁… III. ①燃烧学 ②爆炸—理论研究 IV. ①O643.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 266715 号

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)
(010) 82562903 (教材售后服务热线)
(010) 68948351 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 保定市中华美凯印刷有限公司

开 本 / 787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张 / 11.75

字 数 / 276 千字

版 次 / 2019 年 1 月第 1 版 2019 年 1 月第 1 次印刷

定 价 / 32.00 元

责任编辑 / 王玲玲

文案编辑 / 王玲玲

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

燃烧与爆炸理论是安全科学与技术、兵器科学与技术等学科的重要基础，是化学、力学、工程科学、材料科学等领域的交叉学科。其具有深刻、系统的科学体系和内涵，与安全工程、武器系统与运用工程、火炮自动武器与弹药工程、兵器发射理论与技术、军事应用化学与烟火技术等专业密切相关。燃烧与爆炸既有区别，又有内在联系。目前我国燃烧方面的参考书很多，爆炸学方面的参考书也不少。燃烧与爆炸无论是基础理论还是工程实际，都有着极其密切的相关性。而上述所提到这些专业的读者，需要了解燃烧理论，同时也需要掌握爆炸的基本规律，而这样的教科书、参考书非常罕见。作者近年来从事燃烧与爆炸学的教学工作，难以找到合适的教材，有些专著介绍研究成果，没有适当的推导过程和解释，不适合作为教材，有个别国外教材内容系统详尽，但过于庞大，30~50学时只能讲授其中的一小部分，这样就必须从中进行挑选，有所取舍，因此造成连贯性、系统性较差。作者认为，编写一本合适的教学用书，将大大提高燃烧与爆炸学的教学效果。满足教学需要，并为相关专业的科研、技术人员提供参考，是作者编著本书的初衷。

本书介绍化学反应动力学基础、热力学基本定律、燃烧物理学基本方程、层流燃烧、气体爆炸理论、粉尘爆炸等内容。以介绍基础知识为重点，同时适当注意学科的发展前沿，特别是气体和粉尘爆炸的实验和数值计算近年的发展，力图能对读者有所启迪。

燃烧与爆炸学的学习目的是掌握燃烧与爆炸的基本理论、熟悉燃烧与爆炸现象的基本特征、了解用燃烧与爆炸分析方法解决问题的基本思路、了解燃烧与爆炸理论与技术的发展动向和前沿，为燃烧与爆炸理论在各专业技术中的应用奠定基础。

燃烧与爆炸学属于技术基础课，对于高年级本科生来说，学习的目的绝不是对基本理论和基本公式的死记硬背。通过本课程学习，应掌握燃烧与爆炸理论的

基本知识、基本思路和解决问题的方法。在学习基本知识的同时，重在理解分析问题的思路，重在掌握发展前沿，对现有理论的缺陷进行评论，思考和探索利用燃烧与爆炸学理论解决有关学科领域学术或技术问题的可能性或发展燃烧与爆炸学新理论的可能性。

本书内容一部分来源于相关书刊，一部分来源于作者近年来的科研工作。

感谢北京理工大学教务处对本教材的大力支持！

由于作者水平有限，书中难免有不妥之处，恳请读者指正。

作者

目 录

CONTENTS

第一章 化学热力学基础	001
第一节 化合物的生成焓	001
一、化合物的生成焓	001
二、反应焓	001
三、燃烧热（燃烧焓）	002
第二节 热化学定律	002
一、热力学平衡	003
二、热力学定律	003
三、状态方程	004
四、反应物分数的表示方法	006
五、平衡常数	007
六、平衡常数和自由能的关系	008
第三节 绝热火燃温度计算	014
参考文献	017
思考题	017
第二章 化学动力学基础	018
第一节 化学反应速率	018
第二节 活化能	019
第三节 阿累尼乌斯（Arrhenius）方程	021
第四节 各种级的单步化学反应	022
一、一级化学反应	022
二、二级反应	023
三、三级反应	025
第五节 连续反应	025
第六节 并列反应	027
第七节 可逆反应	027
一、逆反应为一级的一级反应	028
二、逆反应为二级的一级反应	029
三、逆反应为二级的二级反应	029

第八节 链式反应	030
一、自由基	030
二、一级反应的林德曼 (Lindemann) 理论	031
三、 H_2-Br_2 反应	032
第九节 链分支爆炸	035
第十节 爆炸极限	036
一、 H_2-O_2 混合物	036
二、 $CO-O_2$ 混合物	037
参考文献	040
思考题	040
第三章 燃烧物理学基本方程	041
第一节 多组分气体基本参量	041
第二节 费克 (Fick) 扩散定律	043
第三节 牛顿 (Newton) 黏性定律	044
第四节 傅里叶 (Fourier) 导热定律	044
第五节 连续方程	045
第六节 动量守恒	047
一、动量守恒方程	047
二、应力应变关系	049
参考文献	055
思考题	055
第四章 气体爆轰	056
第一节 爆轰波和缓燃波的区别	056
第二节 雨果尼奥曲线	057
第三节 雨果尼奥曲线的性质	060
一、雨果尼奥曲线上熵的分布	062
二、爆轰波后已燃气的速度与当地声速的比较	063
第四节 查普曼-焦格特爆轰波速度的确定	067
一、试凑法	068
二、牛顿-雷夫森迭代法	070
三、爆轰波速度的计算值与实验数据的比较	072
第五节 爆轰波的结构	074
第六节 可燃气体中缓燃波转变为爆轰波的机理	074
参考文献	075
思考题	075
第五章 层流预混火焰	076
第一节 层流火焰速度的简化分析	077
第二节 火焰速度综合分析	078
第三节 火焰速度的扩散理论	083

参考文献	085
思考题	085
第六章 气体一维 C-J 爆轰参数计算	086
第一节 C-J 爆轰参数计算原理	086
一、计算模型	086
二、计算方法	088
第二节 产物组分计算——最小自由能法	090
第三节 软件及其使用	091
一、软件简介	091
二、使用说明	093
三、计算结果比较	097
参考文献	099
思考题	099
第七章 罐体内气体爆炸实验	100
第一节 点火能量测试	100
第二节 爆炸压力测试	104
参考文献	131
思考题	132
第八章 管道内气体爆炸实验	133
第一节 实验系统	133
第二节 一端开口管道实验	136
一、直管道实验	136
二、弯管道实验	139
第三节 局域预混氢气在密闭管道内爆炸	142
参考文献	147
思考题	147
第九章 粉尘爆炸	148
第一节 可燃粉尘	148
第二节 粉尘爆炸危险参数	151
一、爆炸下限	151
二、粉尘最低着火温度	151
三、粉尘云最小点燃能量	151
四、最大爆炸压力及爆炸指数	152
五、极限氧浓度	152
第三节 可燃粉尘危险场所区域划分	152
第四节 粉尘云最大爆炸压力和最大压力上升速率测定方法	152
第五节 粉尘云最小点火能测试方法	154
第六节 粉尘云爆炸下限浓度测定方法	156
第七节 逻辑回归的粉尘云爆炸极限	156

参考文献	169
思考题	170
第十章 多相爆炸实验	171
第一节 水平管道爆炸实验	171
一、硝基甲烷-铝粉-空气	172
二、硝酸异丙酯-铝粉-空气	174
三、乙醚-铝粉-空气	174
四、三种云雾爆炸参数比较	176
第二节 罐体内多相爆炸实验	177
参考文献	180
思考题	180

第一章

化学热力学基础

燃烧过程中化学能转变为热能。化学热力学利用热力学第一定律来分析化学能转化为热能时的相互关系；利用热力学第二定律来分析化学平衡的条件，以及在平衡时的平衡常数与自由能的关系。

化学动力学是研究化学反应机理及化学反应速率的一门学科，燃烧是一种剧烈的化学反应，因此化学动力学在燃烧理论中占有重要的地位。

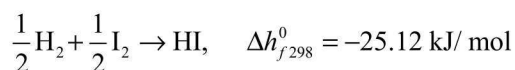
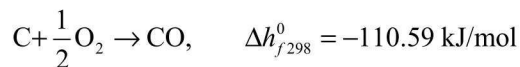
讨论热力学定律时，往往根据系统边界是否有能量（热和功）及质量交换对系统进行分类。为此，分成：

- (1) 孤立系统：和周围环境既无能量交换，又无质量交换。
- (2) 封闭系统：和周围环境有能量交换，但没有质量交换。
- (3) 开口系统：和周围环境既有能量交换，又有质量交换。

第一节 化合物的生成焓^[1,2]

一、化合物的生成焓

当化学元素在化学反应中构成一种化合物时，根据热力学第一定律，化学能将转变为热能。转变中生成的能量称为化合物的生成焓（J/mol）。一般常用标准生成焓表示，即化学元素在定压条件下形成 1 mol 化合物所产生的焓的增量。选择温度为 298 K，压力为 0.1 MPa 作为标准条件。标准生成焓用 $\Delta h_{f,298}^0$ 表示。例如：



但



其中， $\Delta h = -283.10 \text{ kJ/mol}$ 不是 CO_2 的生成焓，因为反应物 CO 不是元素，而是化合物。

二、反应焓

几种化合物（或元素）相互反应形成生成物时，放出或吸收的热量称为反应焓（kcal），

可以由反应物及生成物的焓差来计算：

$$\Delta H_{RT}^0 = \sum_{s=P} M_s \Delta h_{fTs}^0 - \sum_{j=R} M_j \Delta h_{fTj}^0 \quad (1-1)$$

其中， ΔH_{RT}^0 表示在温度为 T 、压力为 1 个大气压下的反应焓； M_s 和 M_j 分别为各生成物和各反应物的摩尔数。“ P ”表示生成物，“ R ”表示反应物。

例如， $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应焓计算如下：

反应物总焓： $[1 \times (-17.9) + 2 \times 0.0] \text{ kcal}$

生成物总焓： $[1 \times (-94.0) + 2 \times (-68.3)] \text{ kcal}$

由式 (1-1) 算出：

$$[-94.00 - 136.6 - (-17.9)] \times 4.186 = -890.36 \text{ (kJ)}$$

负的反应焓表示放热反应。有时，某些化合物的生成焓并不知道，这时不可能用热力学的方法来计算反应焓，可以用化学键能的概念来计算反应焓。

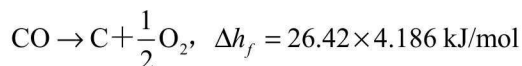
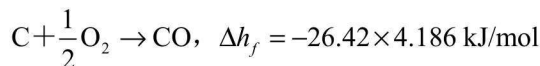
分裂两个原子之间的化学键，需要一定能量，即键能 ϵ ；相反，两个原子结合形成新化学键时，会放出一定的键能。将键分裂的键能减去键合成的键能就相当于反应焓。虽然用键能来计算反应焓是较粗糙的，但在没有生成焓资料的情况下，采用键能的概念来计算反应焓是有用的。

三、燃烧热（燃烧焓）

1 mol 燃料完全燃烧释放的热量称为化合物的燃烧热。如果燃烧发生于定压过程，这时的燃烧热称为燃烧焓，用 Δh_f 表示。

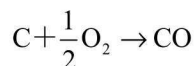
第二节 热化学定律

Lavoisier-Laplace 定律：使化合物分解成组成它的元素所需要的热量与由元素生成化合物产生的热量相等，即化合物的分解热等于它的生成焓，如



盖斯定律指出：化学反应中不论过程是一步还是多步进行，其产生或吸收的热量是相同的。能量转换过程中，能量释放取决于系统的初始和最终状态，与反应的中间状态无关。

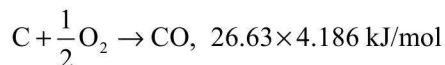
例如



可由上述方法求出燃烧焓 Δh_f 。已知 $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$, $\Delta h_f = -94.05 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$, $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow$

CO_2 , $\Delta h_r = -67.62 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$, 两式相减得到 $\text{C} + \text{O}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 - \text{CO}_2$, $\Delta h = (-94.05 +$

67.62)×4.186 kJ/mol。即



或

$$\Delta h_f = -26.43 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$$

一、热力学平衡

机械平衡：在系统内部，或在系统与环境之间没有不平衡的力存在，则出现机械平衡。

热平衡：当系统内各部分的温度都相同，且等于环境温度时，则存在热平衡。

化学平衡：当系统的化学成分不会自发改变（无论多么缓慢）时，则存在化学平衡。

如果上述三种平衡都满足，则认为该系统处于热力学平衡状态。在这种状态下，状态参数不随时间变化，分析较为简单。可以用宏观参数来描述这种完全平衡的状态。描述燃烧过程的独立热力学参数有压力 p 、容积 V 和某一化学组分在确定物态下的摩尔数 n_i 。

内涵参数：当几个状态相同的系统相加时，内涵参数的数值不随系统大小的改变而改变。如密度、压力、温度、比内能、比熵、化学势等都是内涵参数。

外延参数：当几个状态相同的系统相加时，外延参数的数值与系统的大小成正比增加。如容积、质量、总储能、总焓、自由能等都是外延参数。

两个外延参数相除可以得到一个内涵参数。

二、热力学定律

热力学平衡意味着系统的各参数保持恒定并均匀分布。由热力学第一定律知：

对于封闭系统，函数（储能） E 具有这样特性，即在一无限小的过程中，加进该系统的热量

$$\delta Q = dE + \delta W \quad (1-2)$$

式中，储能 E 是状态参量，而 Q （热量）和 W （做功）是非状态参量； δ 表示一种不严格的微分， Q 和 W 与过程有关。对于单位质量气体，由上式可得

$$dq = de + pdv \quad (1-3)$$

式中， q 和 e 分别是单位质量的热量和能量； p 和 v 分别是压强和比容。根据热力学第二定律，对于一个封闭系统的无限小过程，有

$$ds \geq \frac{dq}{T} \quad (1-4)$$

其中， s 称为熵，是外延参数：

$$s = s(p, V, n_i)$$

其中， V 是气体的体积。式（1-4）中等号对应于可逆过程，不等号表示自发（不可逆）过程。对于不可逆过程，有

$$Tds > de + pdv$$

或

$$de + pdv - Tds < 0$$

对于定压、定温过程，上式改写为

$$d(e + pv - Ts)_{T,p} < 0$$

或

$$d(h - Ts)_{T,p} < 0$$

吉布斯自由能

$$g = h - Ts \quad (1-5)$$

所以

$$(dg)_{T,p} < 0$$

因此，等温等压过程总是向自由能减少的方向进行。当过程达到平衡状态时，则自由能为最小，这时 $(dg)_{T,p} = 0$ ，因而在等温等压下，热力学平衡的条件可以写成 $(dg)_{T,p} = 0$ 。这个判别式可以推广到化学平衡中去，为此，引入标准反应自由能的定义：

$$\Delta F_{R298}^0 = \sum_{s=P} M_s \Delta g_{f298s}^0 - \sum_{j=R} M_j \Delta g_{f298j}^0 \quad (1-6)$$

其中， Δg_{f298}^0 是标准自由能。任意温度、任意压力下的自由能由下式计算：

$$\Delta g_T^p = RT \ln \frac{p}{p_0} + \Delta g_T^0 \quad (1-7)$$

任意温度、任意压力下的反应自由能为

$$\Delta F_{R,T}^p = \sum_{s=P} M_s \Delta g_{T_s}^p - \sum_{j=R} M_j \Delta g_{T_j}^p$$

当 $\Delta F_{R,T}^p = 0$ 时，便达到化学平衡状态。

三、状态方程

一般来说，在一个已知物质的封闭系统中，若体积 V 和温度 T 给定，则系统在化学平衡时有一组确定的 n_i 值。于是

$$n_i = n_i(V, T)$$

其中， n_i 为化学平衡时的数值。因此，系统在平衡时的状态方程为

$$p = p(V, T, n_1, n_2, \dots, n_N)$$

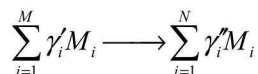
由道尔顿的分压定律可知，热力学平衡时，完全气体混合物的压力为

$$p = \frac{1}{V} \sum_{i=1}^N n_i R_u T$$

式中， R_u 为通用气体常数。

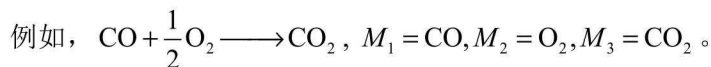
封闭系统中的总质量不变，但是，如果处于非化学平衡状态，则各个组分的质量是变化的。

任意一个单步化学反应都可以写成



其中， γ'_i 是反应中 i 组分的化学计量系数； γ''_i 是生成物中 i 组分的化学计量系数； M_i 是 i 组分的化学分子式。若 i 组分不在反应物中出现， $\gamma'_i = 0$ ；若不在产物中出现，则 $\gamma''_i = 0$ 。但那些物质作为反应物，哪些作为生成物，纯属一种选择。在化学反应中生成了 $\gamma''_i - \gamma'_i$ 摩尔的 M_i

组分, 则必然有 $\gamma'_j - \gamma''_j$ 摩尔的 M_j 组分消失 ($i \neq j$)。此方程表示了每种组分摩尔数变化之间的关系。



$$\gamma'_1 = 1, \gamma''_1 = 0$$

$$\gamma'_2 = \frac{1}{2}, \gamma''_2 = 0$$

$$\gamma'_3 = 0, \gamma''_3 = 1$$

当 $\gamma''_3 - \gamma'_3 = 1 \text{ mol}$ 时, CO_2 生成, $\Delta n_3 = 1$;

当 $\gamma'_1 - \gamma''_1 = 1 \text{ mol}$ 时, CO 消失, $\Delta n_1 = -1$;

当 $\gamma'_2 - \gamma''_2 = \frac{1}{2} \text{ mol}$ 时, O_2 消失, $\Delta n_2 = -\frac{1}{2}$ 。

则

$$\frac{\Delta n_1}{\gamma'_1 - \gamma''_1} = \frac{\Delta n_2}{\gamma'_2 - \gamma''_2} = \frac{\Delta n_3}{\gamma''_3 - \gamma'_3}$$

为简单起见, 可以引进一个量纲为 1 的单步反应的进度变量 ε , 于是在微小的变化中, 有

$$dn_i = (\gamma''_i - \gamma'_i)d\varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (1-8)$$

如果用 $n_{i,r}$ 表示各种组分在 $\varepsilon = 0$ 的同一初始状态或参考状态时的摩尔数, 对上述方程进行积分, 可得

$$n_i - n_{i,r} = (\gamma''_i - \gamma'_i)\varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

从上式可以看出, 在发生单步化学反应的封闭系统中, 热力学状态方程中的 n_i 可以用 $n_{i,r}$ 和反应进度 ε 代替。如果在某一参考状态下系统的成分已知, 则它的化学热力学状态可以用

$$p = p(V, T, \varepsilon)$$

表示。这里的变量 ε 可以看作一个状态参数。当 V 和 T 给定时, 化学平衡对应于一组确定的平衡值 n_i 。

如果 m_i 是第 i 种组分的质量, W_i 是 i 种组分相对分子质量, 则

$$dm_i = (\gamma''_i - \gamma'_i)W_i d\varepsilon, \quad i = 1, 2, \dots, N$$

因为封闭系统的总质量不变, 即

$$M = \sum_{i=1}^N m_i = \text{常数}$$

所以, 有

$$\sum_{i=1}^N dm_i = 0$$

则得

$$\sum_{i=1}^N [(\gamma''_i - \gamma'_i)W_i] d\varepsilon = 0$$

如果反应进度的变化不等于 0 (即 $d\varepsilon \neq 0$), 则

$$\sum_{i=1}^N (\gamma_i'' - \gamma_i') W_i = 0$$

这个式子就是化学计量方程。如果方程 (1-8) 对时间求导, 得到

$$\frac{dn_i}{dt} = (\gamma_i'' - \gamma_i') \frac{d\varepsilon}{dt}$$

这是反应速率方程。

四、反应物分数的表示方法

反应物一般用反应物分数和比值表示。

(1) 质量分数 Y_i 。第 i 种组分的质量分数定义为

$$Y_i = \frac{m_i}{\sum_{i=1}^N m_i}$$

若系统中有 N 种组分, 则很明显:

$$\sum_{i=1}^N Y_i = 1$$

(2) 摩尔分数 X_i 。第 i 种组分的摩尔数定义为

$$X_i = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i}$$

若系统中有 N 种组分, 则

$$\sum_{i=1}^N X_i = 1$$

利用道尔顿定理, 可以由摩尔数计算出分压:

$$p_i V = n_i R_u T$$

则

$$p = \sum_{i=1}^N p_i = \frac{R_u T}{V} \sum_{i=1}^N n_i$$

由上两式可得

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{\sum_{i=1}^N n_i} = X_i$$

上式是气体爆炸实验利用分压法配气的依据所在。

(3) 燃料氧化剂比 F/O。

$$F/O = \text{燃料质量} / \text{氧化剂质量}$$

比如, 反应 “ $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = \text{产物}$ ” 的燃料-氧化剂比为

$$F/O = 2 \times 2.016/1 \times 32 = 1/8$$

(4) 当量比 ϕ 。

当量比定义为实际的燃料-氧化剂比与化学恰当过程中的燃料-氧化剂比(F/O)的比值。化学恰当过程是指当发生化学反应时,生成最稳定产物的过程。例如, $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 = \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 是化学恰当过程,因为产物处于它们的最稳定状态。但是,反应 $\text{CH}_4 + \frac{3}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2\text{O}$ 不是化学恰当过程,因为产物 CO 是不稳定的,仍可以和 O_2 继续反应生成产物 CO_2 。

化学恰当反应放出的能量最高。当量比定义为

$$\phi = \frac{F/O}{(F/O)_{\text{st}}}$$

贫燃料状态时, $0 < \phi < 1$;

化学恰当状态时, $\phi = 1$;

富燃料状态时, $1 < \phi < +\infty$ 。

(5) 混合物分数 f 。

如图 1-1 所示,假定流量为 1 kg/s 的混物流 (M) 由两种成分混合而成,燃料 (F) 的流量是 $f \text{ kg/s}$,空气 (A) 的流量是 $(1-f) \text{ kg/s}$,则由这种双流体混合过程产生的混合物的任何外延参数 ξ 都可以用公式表示为

$$f\xi_{\text{F}} + (1-f)\xi_{\text{A}} = \xi_{\text{M}}$$

式中, ξ_{F} 和 ξ_{A} 分别为燃料流和空气流中的外延参数。上式整理得

$$f = \frac{\xi_{\text{M}} - \xi_{\text{A}}}{\xi_{\text{F}} - \xi_{\text{A}}}$$

如果流体中没有源和汇,又满足上式,其外延参数都称为守恒量。

用质量表示燃料燃烧的总化学方程式为

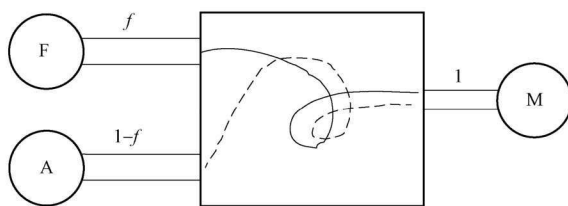
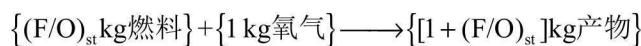


图 1-1 燃料和空气流的定常混合与燃烧

五、平衡常数

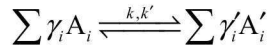
化学反应的一般式为



其中, A_i 和 A'_i 为组分; γ_i 和 γ'_i 为化学计算系数。则质量作用定律可表示成

$$\omega = k \prod_i c_i^{\gamma_i}$$

其中, ω 为化学反应速率; k 为反应速率常数; c_i 为组分浓度。一般来说, 所有反应都是可逆反应, 因此



正反应速率为

$$\omega_1 = k \prod_i c_i^{\gamma_i}$$

逆反应速率为

$$\omega_2 = k' \prod_i c_i^{\gamma'_i}$$

达到化学平衡时:

$$k \prod_i c_i^{\gamma_i} = k' \prod_i c_i^{\gamma'_i}$$

化学平衡常数

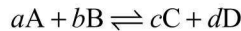
$$k_c = \frac{k}{k'} = \frac{\prod_i c_i^{\gamma'_i}}{\prod_i c_i^{\gamma_i}} \quad (1-10)$$

下标 c 表示它是以浓度定义的平衡常数。

六、平衡常数和自由能的关系

在绝热火焰温度计算中, 可以使用平衡常数方法, 也可以使用最小自由能方法。下面讨论平衡常数和自由能的关系。

若以反应



为例, 则在标准状态下转变的生成物, 其标准反应自由能

$$\Delta F_R^0 = c\Delta f_{fC}^0 + d\Delta f_{fD}^0 - a\Delta f_{fA}^0 - b\Delta f_{fB}^0$$

任意给定压力下的反应自由能为

$$\Delta F_R^p = c\Delta f_{fC}^p + d\Delta f_{fD}^p - a\Delta f_{fA}^p - b\Delta f_{fB}^p$$

压力变化引起的反应自由能的变化为

$$\Delta F_R^p - \Delta F_R^0 = c(\Delta f_{fC}^p - \Delta f_{fC}^0) + d(\Delta f_{fD}^p - \Delta f_{fD}^0) - a(\Delta f_{fA}^p - \Delta f_{fA}^0) - b(\Delta f_{fB}^p - \Delta f_{fB}^0)$$

因为

$$\Delta f_T^p = RT \ln \frac{p}{p_0} + \Delta f_T^0$$

所以上式 $\Delta F_R^p - \Delta F_R^0 = RT(c \ln p_C + d \ln p_D - a \ln p_A - b \ln p_B) = RT \ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$

当平衡时, $\Delta F_R^p = 0$, 最后得

$$\ln \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b} = -\frac{\Delta F_R^0}{RT} \quad (1-11)$$

令

$$k_p = \frac{p_C^c p_D^d}{p_A^a p_B^b}$$

其中, k_p 为平衡常数; “ p ” 表示按分压定义的平衡常数。