



北京理工大学 **211工程**
研究生规划教材

燃烧与爆炸基础

Foundation
of Deflagration and Explosion

© 张 奇 白春华 梁慧敏 编著

兵器科学与技术



北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS



北京理工大学 211工程
研究生规划教材

燃烧与爆炸基础

Foundation
of Deflagration and Explosion

© 张 奇 白春华 梁慧敏 编著

兵器科学与技术



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、预混气爆震理论、层流燃烧、湍流燃烧、气体爆轰、粉尘爆炸、爆炸效应测试、体积爆炸与凝聚态爆炸效应的比较、脉冲爆震等内容。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,特别是气体和粉尘爆炸的实验和数值计算,力图对读者能有所启迪。

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、工程力学等专业研究生的教材,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

燃烧与爆炸基础/张奇,白春华,梁慧敏编著. —北京:北京理工大学出版社,2007.11

ISBN 978-7-5640-1032-4

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 024269 号

出版发行 / 北京理工大学出版社

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010)68914775(办公室) 68944990(批销中心) 68911084(读者服务部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京圣瑞伦印刷厂

开 本 / 787 毫米×960 毫米 1/16

印 张 / 14

字 数 / 299 千字

版 次 / 2007 年 11 月第 1 版 2007 年 11 月第 1 次印刷

印 数 / 1~3000 册

定 价 / 25.00 元

责任校对 / 郑兴玉

责任印制 / 母长新

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

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,具有深刻、系统的科学体系和内涵,与安全技术工程、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、军事化学与烟火技术等专业密切相关。燃烧与爆轰既有区别,又有内在联系。目前我国燃烧方面的参考书很多,爆轰学方面的参考书也不少。燃烧与爆轰无论是基础理论还是工程实际,都有着极其密切的相关性。而上述所提到的这些专业,读者需要了解燃烧理论,同时也需要掌握爆炸、爆轰的基本规律,这样的教科书、参考书非常罕见。作者近年来从事燃烧与爆轰学的教学工作,迄止也未找到合适的教材,有些专著介绍研究成果,没有适当的推导过程和解释,学员难以理解,不适合于作教材,有个别国外参考书内容过多,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轰学的教学效果。满足研究生的教学需要,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。

燃烧与爆轰学的学习目的是掌握燃烧与爆轰的基本理论,熟悉燃烧与爆轰现象的基本特征,了解燃烧与爆轰现象的分析方法和解决问题的基本思路,了解燃烧与爆轰理论和技术的发展动向和前沿,为燃烧与爆轰理论在各专业技术中的应用奠定基础。

燃烧与爆轰学属于专业基础课,对于研究生来说,学习的目的绝不是对基本理论和基本公式的死记硬背。通过本课程的学习,学员应掌握燃烧与爆轰理论的基本知识、基本思路和解决问题的方法。在学习中应多思考,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,注意培养利用燃烧与爆轰学理论分析和解决有关学科领域学术或技术问题的能力或发展燃烧与爆轰学新理论的能力。

本书一部分内容来源于作者近年来的研究成果,一部分内容参考了相关书刊。编著过程中,得到了北京理工大学研究生院的大力支持,还得到了党海燕博士、崔俊梅硕士、魏可臻博士、覃彬博士的帮助,在此一并表示衷心感谢。

由于作者水平有限,书中可能尚有谬误、不妥之处,恳请指正。

作 者

目 录

第 1 章 化学热力学基础	(1)
1.1 化合物的生成焓	(1)
1.2 热化学定律	(2)
1.3 绝热火焰温度计算	(15)
第 2 章 化学动力学基础	(19)
2.1 化学反应速率	(19)
2.2 活化能	(20)
2.3 阿累尼乌斯(Arrhenius)方程	(22)
2.4 各种级的单步化学反应	(24)
2.5 连续反应	(28)
2.6 并列反应	(29)
2.7 可逆反应	(30)
2.8 链式反应	(33)
2.9 不分支链锁反应与链分支反应	(38)
2.10 爆炸极限	(44)
第 3 章 燃烧物理学基本方程	(46)
3.1 多组分气体基本参量	(46)
3.2 费克(Fick)扩散定律	(48)
3.3 牛顿(Newton)黏性定律	(49)
3.4 傅里叶(Fourier)导热定律	(49)
3.5 连续方程	(50)
3.6 动量守恒	(53)
3.7 能量守恒	(61)
第 4 章 预混气爆震波	(64)
4.1 爆震波和爆燃波的区别	(64)
4.2 Hugoniot 曲线	(66)
4.3 爆震波速度	(76)
4.4 可燃气体中燃烧波转变为爆震波的机理	(79)
4.5 强迫着火	(80)

第 5 章 层流预混火焰	(82)
5.1 层流预混火焰速度简化分析	(83)
5.2 火焰速度综合分析	(85)
5.3 火焰速度的扩散理论	(89)
5.4 燃烧速度的影响因素	(90)
5.5 火焰传播速度的测量方法	(96)
5.6 预混气的可燃性	(100)
第 6 章 气体爆炸	(110)
6.1 管道内可燃气体爆燃	(110)
6.2 可燃气体爆炸实验研究进展	(113)
6.3 气体爆炸能量评估	(115)
6.4 可燃气体爆炸火焰和压力波传播特性	(115)
6.5 开敞空间可燃气体爆炸	(118)
第 7 章 工业粉尘爆炸	(120)
7.1 概述	(120)
7.2 粉尘爆炸研究进展	(122)
7.3 粉尘云爆炸浓度实验	(125)
7.4 粉尘“二次爆炸”	(128)
7.5 容器内粉尘爆炸的泄放计算	(132)
7.6 悬浮 RDX 粉尘的爆轰波	(142)
第 8 章 多相爆炸	(145)
8.1 气液两相爆轰	(145)
8.2 气固液多相爆炸	(148)
第 9 章 云雾爆炸与凝聚态爆炸效应比较	(154)
9.1 半无限空间内爆炸作用的比较	(154)
9.2 在密闭空间内的爆炸作用	(158)
第 10 章 爆炸瞬态存储测试基础	(162)
10.1 存储测试技术的原理	(163)
10.2 存储测试系统的关键技术	(164)
10.3 适配电路设计	(165)
10.4 存储测试系统总体	(169)
10.5 爆炸冲击波测试	(171)
10.6 瞬态测温技术	(179)
第 11 章 脉冲爆震	(194)

11.1 脉冲爆震过程的基本特征.....	(194)
11.2 脉冲爆震关键技术.....	(195)
11.3 爆震参数计算.....	(203)
11.4 预混气爆震管中爆燃转爆震.....	(210)
11.5 多循环脉冲爆震推力.....	(212)
参考文献.....	(214)

第1章 化学热力学基础

燃烧过程中化学能转变为热能。化学热力学是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关系的一门学科。

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。

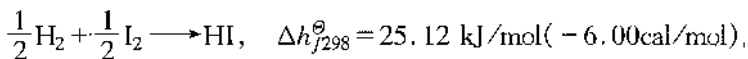
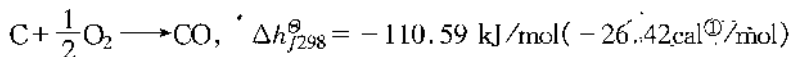
讨论热力学定律时,往往根据系统边界是否有能量(热和功)及质量交换对系统进行分类。为此分成:

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

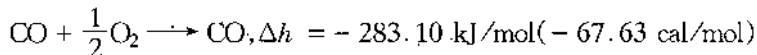
1.1 化合物的生成焓^[1-3]

1.1.1 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)。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 $\Delta h_{f298}^{\ominus}$ 表示。例如:



但



其中 $\Delta h = -67.63 \times 4.186 \text{ kJ}/[\text{mol}(\text{CO}_2)]$ 不是 CO_2 的生成焓,因为反应物 CO 不是元素,而是化合物。

^① 1 cal = 4.186 J

1.1.2 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(kJ),可以由反应物及生成物的焓差来计算:

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

其中 $\Delta H_{RT}^{\ominus}$ 表示在温度为 T 、压力为 0.1 MPa 下的反应焓。 M_s 和 M_j 分别为各生成物和各反应物的物质的量。“P”表示生成物,“R”表示反应物。例如 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 的反应焓计算如下:

$$\text{反应物总焓} \quad [1 \times (-17.9) + 2 \times (0.0)] \times 4.186 \text{ kJ}$$

$$\text{生成物总焓} \quad [1 \times (-94.0) + 2 \times (-68.3)] \times 4.186 \text{ kJ}$$

由式(1-1)算出

$$\Delta H_{RT}^{\ominus} = [-94.00 - 136.6 - (-17.9)] \times 4.186 = -890.36 \text{ kJ}$$

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。

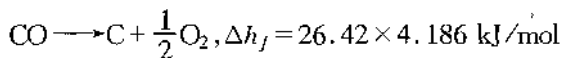
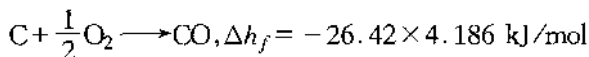
分裂两个原子之间的化学键,需要一定能量,即键能 ϵ 。相反,两个原子结合形成新化学键时,会放出一定的键能。将键分裂的键能减去键合成的键能就相当于反应焓。虽然用键能来计算反应焓是较粗糙的,但在没有生成焓资料的情况下,采用键能的概念来计算反应焓是有用的。

1.1.3 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。

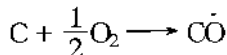
1.2 热化学定律

Lavoisier-Laplace 定律:使化合物分解成为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,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,由碳氧化反应生成二氧化碳,其反应式为



可由上述方法求出得燃烧焓 Δh_f 。已知 $\text{C} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, $\Delta h_f = -94.05 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$,
 $\text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2$, $\Delta h_R = -67.62 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$, 两式相减得到 $\text{C} + \text{O}_2 - \text{CO} - \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow$
 $\text{CO}_2 - \text{CO}_2$, $\Delta h = -94.05 + 67.62$

即 $\text{C} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO} \quad -26.43 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$
 或 $\Delta h_f = -26.43 \times 4.186 \text{ kJ/mol}$

1.2.1 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物质的量 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。

1.2.2 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,加进该系统的热量等于系统储能的增加和系统对外做功:

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

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

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

热力学第二定律指出,对于一个封闭系统的无限小的过程,有

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

其中 S 称之为熵,是外延参数

$$S_i = S(p, V, n_i)$$

式中 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

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

其中 $h = e + pv$,是生成焓。

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

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

其中 ΔG_{f298}^0 是标准的生成自由能。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

$$\Delta F_{R,T}^p = \sum_{s=R} M_s \Delta G_T^p - \sum_{j=R} M_j \Delta G_T^p$$

当 $\Delta F_{R,T}^p = 0$ 时,便达到化学平衡状态。

1.2.3 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

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

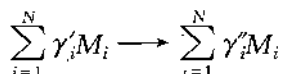
由道尔顿的分压定律可知,热力学平衡时完全气体混合物的压力为

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

式中 R 为通用气体常数。

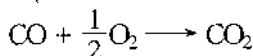
封闭系统中的总质量不变。但是,如果处于非化学平衡状态,则各个组分的质量是变化的。

任意一个单步化学反应都可以写成



其中 γ'_i 是反应物中 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 $\gamma''_i = 0$ 。但哪些物质作为反应物, 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。

例



$$M_1 = \text{CO}, M_2 = \text{O}_2, M_3 = \text{CO}_2$$

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

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

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

当

$$\gamma'_3 - \gamma''_3 = 1 \text{ mol } \text{CO}_2 \text{ 生成时, } \Delta n_3 = 1$$

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

$$\gamma'_2 - \gamma''_2 = \frac{1}{2} \text{ mol } \text{O}_2 \text{ 消失时, } \Delta n_2 = -\frac{1}{2}$$

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

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

如果用 $n_{i,r}$ 表示各种组分在 $\epsilon = 0$ 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

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

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

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

表示,这里的变量 ϵ 可以看做是一个状态参数。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, $M_{r,i}$ 是 i 种组分的相对分子质量,则

$$dm_i = (\gamma_i'' - \gamma_i') M_{r,i} d\epsilon \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

因为封闭系统的总质量不变

$$m = \sum_{i=1}^N m_i = \text{constant}$$

所以,有

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

则得

$$\sum_{i=1}^N [(\gamma_i'' - \gamma_i') M_{r,i}] d\epsilon = 0$$

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

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

这个式子就是化学计量方程。如果方程式(1-8)对时间求导,得到

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

这是反应速率方程。

1.2.4 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 种组分的摩尔分数定义为

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

若系统中有 N 种组分, 则

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

利用道尔顿定理, 可以很方便地由摩尔分数计算出分压

$$p_i V = n_i RT$$

则

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

由上两式可得

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

(3) 燃料氧化剂比 m_F/m_O

$$m_F/m_O = \text{燃料质量} / \text{氧化剂质量}$$

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

$$m_F/m_O = 2 \times 2.016 / 1 \times 32 \approx 1/8$$

(4) 当量比 ϕ

当量比定义为实际的燃料-氧化剂比 (m_F/m_O) 与化学恰当过程中的燃料-氧化剂比 (m_F/m_O)_{st} 之比值。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 $\text{CH}_4 + 2\text{O}_2 \longrightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ 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 。

化学恰当反应是最经济的反应, 放出的能量最高。当量比定义为

$$\phi = \frac{(m_F/m_O)}{(m_F/m_O)_{st}}$$

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

假定流量为 1 kg/s 的混合物流 (M) 由两种成分混合而成 (见图 1-1), 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

$$f \xi_F + (1 - f) \xi_A = \xi_M$$

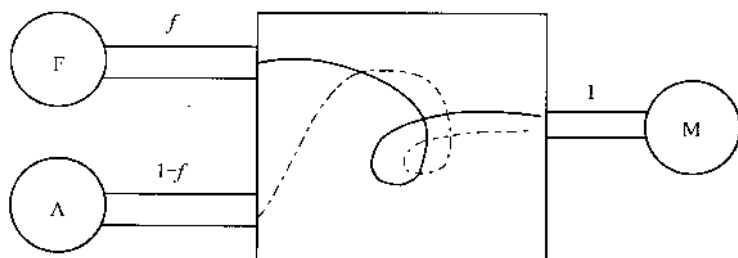


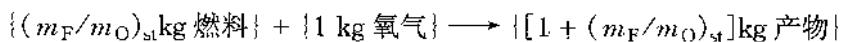
图 1-1 燃料和空气流的定常混合与燃烧

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

$$f = \frac{\xi_M - \xi_A}{\xi_F - \xi_A}$$

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。

用质量表示的总体化学反应的方程式为



1.2.5 平衡常数

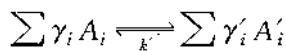
化学反应的一般式为



其中, A_i 和 A'_i 为组分; γ_i 和 γ'_i 称为化学计算系数。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 表示组分浓度。一般说来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。

1.2.6 平衡常数和自由能的关系

若以下列反应



为例,则在标准状态下转变的生成物,其标准反应自由能

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

在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

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

因为

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

所以

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

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

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

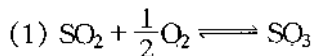
其中 k_p 为平衡常数。下标“ p ”表示按分压定义的平衡常数。

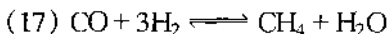
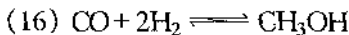
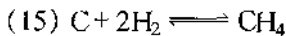
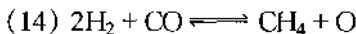
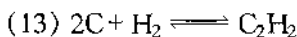
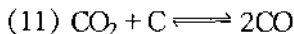
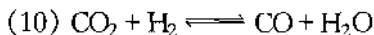
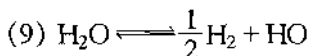
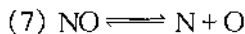
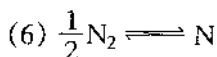
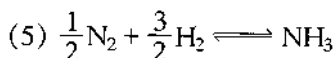
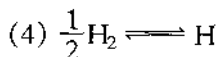
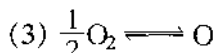
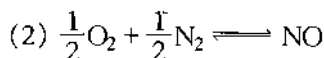
$$\ln k_p = - \frac{\Delta F_R^0}{RT}$$

或

$$k_p = \exp \left(- \frac{\Delta F_R^0}{RT} \right) \quad (1-12)$$

ΔF_R^0 是常数,因此在给定温度下, k_p 是常数。常见气相反应有 17 种, k_p 可以查表获得(见表 1-1)。这 17 种反应顺序为





k_c 和 k_p 的关系如下:

因为 $c_s = \frac{M_s}{V} = \frac{p_s}{RT}$, c_s 是第 s 种组分的物质的质量浓度, M_s 是第 s 种组分的物质的质量。

$$\text{所以} \quad k_c = \frac{\left(\frac{p_C}{RT}\right)^c \left(\frac{p_D}{RT}\right)^d}{\left(\frac{p_A}{RT}\right)^a \left(\frac{p_B}{RT}\right)^b} = k_p \cdot \left(\frac{1}{RT}\right)^{\Delta M_R} \quad (1-13)$$

其中 ΔM_R 为反应过程中气体物质的质量的变化量, 即

$$\Delta M_R = \sum_{s=p} M_s - \sum_{j=R} M_j = (c + d) - (a + b)$$

如果一个反应在反应过程中物质的质量不发生变化, 即 $k_p = k_c$ 。如 $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{I}_2 \rightleftharpoons \text{HI}$ 的反应就是如此。

17 种气体反应物的平衡常数见表 1-1。

以浓度表示的平衡常数和以分压表示的平衡常数有一定关系, 如果反应过程中气体物质