



研究生适用教材

爆炸化学基础

周 霖 编著

Base
of Explosion Chemistry



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

爆炸化学基础

周 霖 编著

 北京理工大学出版社

BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY PRESS

版权专有 侵权必究

图书在版编目(CIP)数据

爆炸化学基础 / 周霖编著. —北京:北京理工大学出版社, 2005. 8
ISBN 7-5640-0513-0

I. 爆... II. 周... III. 爆炸化学 IV. O643.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 031509 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(发行部)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

电子邮箱 / chiefedit@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 / 20.5

字 数 / 430 千字

版 次 / 2005 年 8 月第 1 版 2005 年 8 月第 1 次印刷

印 数 / 1~3000 册

责任校对 / 郑兴玉

定 价 / 38.00 元

责任印制 / 吴皓云

图书出现印装质量问题,本社负责调换

前 言

含能材料是指炸药、推进剂、发射药、枪药、烟火剂、等离子体等,它汇聚了几代人的劳动与智慧。第一代含能材料是黑火药,由硝石、炭和硫磺组成,可追溯到很古老的年代。由于含能材料的独特性能,所以,它的研究、加工和应用在军事、民用等领域具有十分重要的意义。含能材料可形成独特、实用的技术,这些技术可有效地对付火灾(包括森林火灾)、干旱、冰雹、雪崩等自然灾害;用于不同材料之间的焊接、冲压;金属、坦克、船体、钢筋混凝土的切割;强化钢的结构;新材料(包括金刚石)的加工等。

含能材料不仅可以应用于国防,而且可以影响经济、科学技术和人类生活。石油、煤炭、天然气、矿石等是日常生活不可缺少的物质,可借助于含能材料进行勘察和开采;如果没有含能材料,就没有火炮、发射武器、导弹和核武器,也就没有现代化先进武器;没有含能材料,就不可能有高效率的矿山开采作业,没有矿石,就没有冶金,没有冶金,就没有钢铁制造业,没有钢铁制造,就没有工业、运输、交通,也就没有现代文明。可想而知,如果电站、煤矿和石油、天然气井停止工作,会给社会带来全面而深重的危机。含能材料在化学反应过程中具有的能量释放高功率特征,使热量瞬间释放,产生高温高压气体,并对外做功,因此,研究含能材料燃烧与爆炸过程中的物理化学问题具有十分重要意义。

本书运用统计力学、量子化学、物理化学的理论和方法,介绍了硝基化合物热力学参数计算和安全性评价;阐述了含能材料在高温、高压下燃烧与爆炸过程的化学热力学与反应动力学问题;介绍了含能材料的燃烧与爆炸性能、物理化学性能等计算方法。该书可作为国防特色的高等院校本科生、研究生教材,使学生掌握火炸药燃烧与爆炸过程的化学热力学和反应动力学的基本知识。并可供燃烧与爆炸领域的科研工作者参考,为火炸药科学工作者提供由化合物热力学参数计算火炸药性能的基本方法,为火炸药配方设计和性能评估提供基础手段。

本书共分为6章。主要内容有:第一章主要叙述燃烧与爆炸过程的热力学函数关系、反应产物的化学平衡、反应产物状态方程等;第二章介绍含能材料热力学函数(生成焓、熵、热容等)的计算方法等;第三章较为详细叙述炸药空中、水中爆炸性能的实用计算和预测方法等;第四章主要介绍化学动力学的基本知识,讨论化学反应速率及浓度、温度和催化剂对反应速率的影响,化学平衡移动的规律以及化学反应进行方向和程度的热力学判据,链反应机理等;第五章阐述含氮化合物的点火基本方程和基本理论,重点介绍了谢苗诺夫热爆炸理论和稳定燃烧问

题;第六章叙述炸药安定性、感度与分子结构的关系以及它们的计算、评估方法等。

本书由周霖、何得昌统稿。徐更光院士和王廷增教授对文稿进行了审阅,并对内容和结构提出了宝贵意见,在此作者对两位专家表示衷心的感谢。

由于作者水平有限,书中难免存在错误和不妥之处,敬请批评指正。

作 者
2004 年 2 月

目 录

第一章 燃烧与爆炸化学热力学基础	(1)
1.1 浓度、化学计量关系.....	(1)
1.2 状态函数及热力学关系	(3)
1.3 状态方程.....	(11)
1.3.1 理想气体.....	(11)
1.3.2 真实气体.....	(13)
1.3.3 超高压气体和凝聚相物质.....	(15)
1.4 燃烧与爆炸产物化学平衡.....	(23)
1.4.1 中压下燃烧与爆炸产物化学平衡.....	(23)
1.4.2 高压下燃烧与爆炸产物化学平衡.....	(25)
1.5 燃烧与爆炸产物组成、热力学性质的计算	(27)
1.5.1 概述.....	(27)
1.5.2 在不高于 10^8 Pa 定压条件下,燃烧产物的组成和燃烧产物热力学 性质.....	(28)
1.5.3 燃烧产物热力学性质的准确计算.....	(32)
1.5.4 高压下爆炸产物的热力学性质.....	(38)
第二章 硝基化合物热力学参数计算	(42)
2.1 生成热的键能加和法计算.....	(42)
2.1.1 概述.....	(42)
2.1.2 芳香族苯系化合物的计算.....	(44)
2.1.3 脂肪族硝基化合物的计算.....	(45)
2.1.4 硝酸酯类化合物.....	(47)
2.2 生成热电子效应修正和几何因素修正.....	(48)
2.3 炸药生成热计算的分子轨道法.....	(53)
2.3.1 计算方法.....	(53)
2.3.2 计算结果.....	(54)
2.4 用基团加和法计算有机化合物的生成热.....	(56)

2.4.1	生成热的键加和法计算	(56)
2.4.2	生成热的基团加和法计算	(57)
2.5	炸药能量的分析	(59)
2.5.1	分子结构与燃烧热	(59)
2.5.2	对炸药能量的分析	(60)
2.6	基团加和法对炸药热熔 C_p^0 、标准熵 S^0 的估算	(64)
2.7	采用统计力学结果计算 C_p^0	(67)
2.7.1	配分函数的因式分解及各能项热力学函数的加和性	(68)
2.7.2	分子的振动频率分析	(70)
2.7.3	伸展及变形振动对 C_p^0 的贡献	(75)
2.7.4	电子对 C_p^0 的贡献	(76)
2.7.5	阻碍内旋转对 C_p^0 的贡献 $C_{i,r}$	(77)
2.8	采用统计力学结果计算熵 S^0	(82)
2.8.1	摩尔平动熵	(82)
2.8.2	摩尔转动熵	(83)
2.8.3	振动对熵的贡献 S_v^0	(85)
2.8.4	阻碍内旋转对熵的贡献	(88)
2.8.5	电子对熵的贡献	(90)
2.8.6	从模型化合物估算标准熵 S^0 (或 C_p^0)	(91)
第三章	炸药性能参数计算	(93)
3.1	概述	(93)
3.2	计算炸药爆速与爆压的 Kamlet 公式	(93)
3.2.1	Kamlet 公式与 $N, \bar{M}, Q$ 值	(93)
3.2.2	φ 值与缓冲平衡	(95)
3.2.3	爆速和爆压的计算举例	(97)
3.2.4	Kamlet 公式与炸药分子的组成和结构	(98)
3.3	混合炸药性能参数的工程计算	(106)
3.3.1	混合炸药的密度计算	(106)
3.3.2	混合炸药元素组成的计算	(107)
3.3.3	混合炸药生成热的计算	(108)
3.3.4	混合炸药氧平衡计算	(109)
3.3.5	混合炸药爆速的计算	(109)
3.3.6	混合炸药爆压的计算	(114)
3.3.7	混合炸药爆炸反应方程式的确定	(116)

3.3.8	混合炸药爆热与爆容的计算	(117)
3.3.9	混合炸药作功能力示性数的计算	(117)
3.4	用阿瓦金法计算含 Cl、F 化合物的爆轰参数	(118)
3.4.1	爆炸反应方程式计算	(118)
3.4.2	爆热、爆温、爆速的计算	(119)
3.4.3	计算示例	(120)
3.5	水中炸药能量输出结构测量及计算方法	(123)
3.5.1	水中爆炸的物理现象	(123)
3.5.2	水中爆炸相似率	(124)
3.5.3	水中爆炸能量输出结构的测量与计算	(126)
第四章	化学反应动力学基础	(143)
4.1	概述	(143)
4.2	化学反应动力学基础	(144)
4.2.1	化学反应速率的概念	(144)
4.2.2	化学反应速度方程和反应级数	(147)
4.3	反应速率理论简介	(150)
4.3.1	碰撞理论	(150)
4.3.2	过渡状态理论	(154)
4.4	影响化学反应速率的因素	(158)
4.4.1	反应物本性的影响	(158)
4.4.2	外界条件的影响	(158)
4.5	链反应	(166)
4.5.1	链反应的机理	(166)
4.5.2	快速反应的研究方法	(169)
4.6	化学平衡	(171)
第五章	含氮化合物的点火与燃烧	(175)
5.1	基本方程	(175)
5.2	点火理论	(177)
5.2.1	绝热爆炸	(177)
5.2.2	最大反应速率	(178)
5.2.3	延迟期	(179)
5.2.4	谢苗诺夫热爆炸理论	(181)
5.2.5	自催化热爆炸	(184)
5.2.6	弗兰克-卡明斯基理论	(185)

5.2.7	与周围介质的非理想热交换	(186)
5.2.8	关于复杂形状物质的临界条件	(187)
5.2.9	均质反应区的近似	(188)
5.2.10	热爆炸源	(189)
5.2.11	由点火到点燃的转化	(190)
5.2.12	不对称点火	(191)
5.2.13	半无限药柱的点火问题	(192)
5.2.14	实验结果	(198)
5.3	稳定燃烧	(202)
5.3.1	基本概念和近似评价	(202)
5.3.2	两段燃烧	(204)
5.3.3	凝聚相硝基化合物的燃烧	(206)
第六章	炸药安定性与感度	(210)
6.1	概念	(210)
6.2	由过渡态结构估算炸药单分子分解的 Arrhenius 参数	(211)
6.2.1	计算方法与过程	(212)
6.2.2	含氮化合物的热分解	(214)
6.3	炸药热安定性的判据	(220)
6.3.1	判据之一——键的离解能	(221)
6.3.2	判据之二——共轭体系的离域能	(229)
6.3.3	判据之三—— π 键级 P_{AB} 和 Mulliken 键级(或 Wibery 键级)	(233)
6.4	影响炸药热安定性的结构因素	(236)
6.5	环脲硝胺化合物的性能与分子结构的关系	(251)
6.5.1	环脲硝胺化合物的分子结构与水解安定性的关系	(251)
6.5.2	环脲硝胺化合物的分子结构与热安定性的关系	(255)
6.5.3	羰基伸缩振动频率与其他结构参数之间的关系	(256)
6.6	爆炸发生的机理	(257)
6.7	炸药感度与电子结构的关系	(259)
6.8	炸药撞击感度-结构趋势-氧平衡指数法	(261)
6.8.1	撞击条件下的起爆过程	(261)
6.8.2	$h_{50\%}$ 与 OB_{100} 值	(262)
6.8.3	多硝基脂肪族炸药	(263)
6.8.4	多硝基芳香族炸药	(271)
6.8.5	多硝基芳香族和多硝基脂肪族混合结构的炸药	(277)

6.9 感度的活性指数 F 值计算法	(277)
6.10 用量子化学参量作为炸药感度的判据	(281)
6.11 炸药的钝感化	(283)
附录	(286)
参 考 文 献	(311)

第一章 燃烧与爆炸化学热力学基础

燃烧过程的基本特性以及突发的燃烧与爆炸的危险在于释放很大的能量。因此,研究燃烧、爆炸过程的热力学性质具有重要意义。除了热力学参数相互关系及其计算方法,高压1~100 GPa时产物状态方程是爆炸理论最为重要的信息。本章将介绍燃烧与爆炸过程的热力学问题;介绍高温、高压下反应产物组成和有关热力学参数的计算方法;介绍产物状态方程等。

1.1 浓度、化学计量关系

物理学中密度 $\rho(\text{kg}/\text{m}^3)$ 是空间某点的最基本的特征浓度,它的倒数 $v=1/\rho$ 叫做质量体积;如果是混合物, $v_i M_i(\text{m}^3/\text{mol})$ 是摩尔体积。其中, $v_i=1/\rho_i$ 为物质 i 的质量体积; M_i 为物质 i 的摩尔质量。化学中浓度 c 一般是单位体积($1/\text{m}^3, \text{mol}/\text{m}^3, \text{mol}/\text{l}$)的粒子个数(分子、原子、基团、离子),其他浓度的表达式与 ρ, v, c 的关系为物质的质量分数

$$g_i = c_i M_i v_i = c_i M_i / \rho_i \quad (1.1)$$

摩尔分数

$$\alpha_{M_i} = \frac{c_i}{\sum c_i} = \frac{g_i M}{M_i} \quad (1.2)$$

体积分数

$$\alpha_{v_i} = \frac{c_i M_i v_i}{\sum c_i M_i v_i} = \frac{g_i v_i}{\sum g_i v_i} \quad (1.3)$$

物质的摩尔数

$$n_i = c_i v_i = \frac{g_i}{M_i} \quad (1.4)$$

式中, $M = \frac{1}{\sum g_i / M_i} = \rho / c_i$ 为混合物的平均分子量。

在计算燃烧产物组成时,需要应用下式计算燃烧产物混合气体摩尔数之和

$$n_0 = \sum_{\text{gas}} n_i \quad (1.5)$$

如果组分混合时不发生相互作用,即不发生体积变化,则

$$v = \sum g_i v_i \quad \rho = \sum \alpha_{v_i} \rho_i \quad \alpha_{v_i} = c_i M_i v_i = \frac{g_i v_i}{v} \quad (1.6)$$

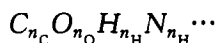
对于理想气体混合物,式(1.6)总是成立。不难注意到, $\sum g_i$, $\sum \alpha_{M_i}$, $\sum \alpha_{v_i}$ 对所有的混合总是等于1。当然 g 和 α 可以表示成百分比。

在解燃烧和爆炸的热力学问题时,最初一般要确定混合物元素组成。元素含量 n_{ϵ} (mol/kg) 由下式确定

$$n_{\epsilon_j} = \sum \epsilon_j \frac{g_j}{M_j} = \sum \epsilon_j n_j \quad (1.7)$$

式中, ϵ_j 是分子中 j 元素的原子数; $n_j = \frac{g_j}{M_j}$ 是每千克混合物给定化合物 j 的摩尔数。

计算所有元素 n_j 组成的混合物经验分子式为



分子量为 1 kg。

具有燃烧和爆炸特征的大多数混合物含可燃剂和氧化剂。它们之间的相互关系是体系的主要特征。技术上需要引入某些特征表达式。

在双组分炸药中主要用氧平衡常数 B 表示质量百分比含量的氧数量之间的差别,该差别是指体系所具有氧的数量比该物质完全燃烧所需氧的数量之间的差值,完全燃烧指所有的 C 变成 CO_2 , H 变成 H_2O , Al 变成 Al_2O_3 等。如果体系中存在卤素 Cl 或 F, 它们和氢作用生成卤化氢。

$$B_{\text{CO}_2} = \frac{1.6}{M} \left\{ n(\text{O}) - \left[2n_C + \frac{n(\text{H}) - n_{\text{Cl}} - n_{\text{F}}}{2} + \frac{3}{2} n_{\text{Al}} + n_{\text{Mg}} \right] \right\} \quad (1.8)$$

混合物的氧平衡等于各组分平衡的和,即 $B_{\text{CO}_2}(\text{混合物}) = \sum B_{ig_i}$

当完全燃烧氧不够时,氧平衡小于零;当完全燃烧氧富余时,氧平衡大于零;完全燃烧氧正好时,氧平衡等于零。

富氧系数 α_O 是体系中氧数量相对于完全燃烧所需氧的数量比例关系。 α_O 计算公式如下

$$\alpha_O = \frac{n(\text{O}) - \left(\frac{3}{2} n_{\text{Al}} + n_{\text{Mg}} \right)}{2n_C + \frac{1}{2} (n_{\text{H}} - n_{\text{卤素}})} \quad (1.9)$$

零氧平衡时, $\alpha_O = 1$; 富氧时, $\alpha_O > 1$; 缺氧时, $\alpha_O < 1$ 。

由 α_O 引入两个派生量: 氧系数 $A_O = 100\alpha_O$; 当量关系 $\Phi = 1/\alpha_O$ 。

1.2 状态函数及热力学关系

忽略电、磁场的相互作用,封闭的热力学体系的平衡状态用下列五个参数表示,即压力 p 、体积 v 、温度 T 、内能 E 、熵 S ,它们之间的热力学关系为

$$dE = TdS - pdv \quad (1.10)$$

T 、 p 是强度参数,与物质的数量无关; v 、 E 、 S 是广度参数,它们与物质的数量成正比。这些参数包括在方程式(1.10)的三项中,单位是单位摩尔或单位质量的数量。以下取 1 kg 物质作为基准。

除了最具有一般特性的方程式(1.10),为了方便计算再引入三个状态函数:

焓

$$H = E + pv \quad dH = TdS + vdp \quad (1.11)$$

吉布斯能

$$G = H - TS \quad dG = SdT - vdp \quad (1.12)$$

自由能

$$F = E - TS \quad dF = SdT - pdv \quad (1.13)$$

E 、 H 、 G 、 F 叫作热力学势,在一定的条件下,它们每一个都决定最大的体系功。

体系具有状态方程和四个基本关系式(1.10)~(1.13)。由方程式(1.10)变化得

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_S = -p \quad \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_v = T \quad (1.14)$$

再次对另外的变量求微分,使用 $\frac{\partial x}{\partial y} = \frac{\partial y}{\partial x}$,得到麦克斯韦尔方程

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_v = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S \quad (1.15)$$

类似地,由方程式(1.11)~(1.13)还可得到六个与式(1.14)相同的关系式,并得到三个麦克斯韦尔方程,它们的一般形式为

$$-\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_S \quad \left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad (1.16)$$

导数 $\left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p$ 、 $\left(\frac{\partial p}{\partial v}\right)_v$ 和 $\left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T$, 容易通过实验测得,对于很多物质是已知的,它们一般列入手册,表达形式为

$$\alpha_p = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T}\right)_p \quad (\text{等压膨胀系数}) \quad (1.17)$$

$$\beta_T = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T \quad (\text{等温压缩系数}) \quad (1.18)$$

式中, $-v\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = K_T$ 为体积压缩系数; $\gamma_v = \frac{1}{p}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ 为等容的压力系数。 (1.19)

对于理想气体 $\alpha_p = \frac{1}{T}$ (盖-吕萨克规则), $\beta_T = \frac{1}{p}$ (保尔-马里奥特规则), $\gamma_v = \frac{1}{T}$ (绍尔规则)。如果它们其中一个难以测得,则可以从另外两参数并借助于恒等式

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (1.20)$$

进行计算。例如有

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v = \alpha_p / \beta_T \quad (1.21)$$

对 $E(T, V)$ 进行微分, 得到下面的微分形式

$$dE = \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T dv \quad (1.22)$$

第一项 $\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_v = C_V$ 是定容物质的热容; 为了理解第二项的意义, 当 T 等于常数时, 以 v 为变量对式(1.10)求偏导, 并根据麦克斯韦尔方程式(1.16), 将 $\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T$ 变换成 $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$, 式(1.10)为

$$\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T = T\left(\frac{\partial S}{\partial v}\right)_T - p \text{ 或 } p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T \quad (1.23)$$

由方程式(1.23)得到压力的两项之和, 即热部分 $T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v$ 和弹性部分 $-\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ 。

绝对温度为零时, 压力的热部分消失, 只剩下弹性部分。 $T=0K$ 时, 弹性压力与质量体积的关系式称为零等温关系。 $T=0K$ 时, 根据热力学第三定理, 熵 S 等于零, 也就是常数, 所以零等温与零绝热线(等熵线)相等。

$-\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T$ 在绝对零度下叫冷压力, 是强度项或是物质粒子相互作用的势项, 与质量体积的关系为

$$p_x = p_x(v) = -\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_{T=0K} \quad (1.24)$$

当 $T>0K$ 时, 函数 $p_x(v)$ 不变, 压力热部分与温度的关系为

$$p_T = p - p_x = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v - \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial v}\right)_{T=0}\right] \quad (1.25)$$

某个冷能 E_x 与冷压对应, 由方程式(1.24)确定, $-\frac{dE_x}{dv} = p_x$, 计算时通常按这个方程从零点振荡求出能量, 即 $T=0K$ 时, 原子作零振动, 其振动能量为 $h\nu/2$ 。

组成 E 的热项和动力学项为

$$dE_T = dE - dE_x = dE + p_x dv = C_v dT + \left[\left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_T - \left(\frac{\partial E}{\partial v} \right)_{T=0} \right] dv \quad (1.26)$$

广泛通用的导数为

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p \quad (1.27)$$

式(1.27)表示物质的等压热容。

这个数很容易由实验测得,从参数 C_p 转换成等压热容可利用关系式

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\beta_T}{\beta_S} \quad (1.28)$$

$$\text{式中, } \beta_S = -\frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial P} \right)_S$$

或

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T = T v \frac{\alpha_p^2}{\beta_T} \quad (1.29)$$

表达式(1.29)中所有因子为正,因此 C_p 总是大于 C_v ,而 $\beta_T > \beta_S$ 。对理想气体 $C_p - C_v = R$, $\beta_T = \frac{1}{p}$, $\beta_S = \frac{1}{\gamma p}$ 。燃烧和爆炸所有基本产物的内能、焓、熵、热容的值收集在手册中^{[1],[2]}(它们是借助于光谱分析和其他方法得到的),燃烧产物的焓和熵可以在手册中找到,例如基础手册[2]中就有 298.15 ~ 6 000 K 范围内焓的数据。对于理想气体 $\Delta H = \Delta E + R(T - T_0)$,很容易从手册中的数据求出气体的内能。

某些物质焓和温度的关系列于表 1.1,该关系很复杂,一般用多项式表示。如图 1.1 所示,在很宽的温度范围内(3 000 ~ 4 000 K)可以用简单的形式表示

$$(\Delta H_T^0)_i = (H_T^0)_i - (H_{300}^0)_i = \xi_i(T - T_i) \quad (1.30)$$

表 1.1 某些物质的焓和温度的关系 $H_{T-300} = \xi_i(T - T_i)$ J/mol

产物	$\Delta T/10^3\text{K}$	$\xi_i/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T_i/K	产物	$\Delta T/10^3\text{K}$	$\xi_i/(\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$	T_i/K
N ₂	2.0~4.0	37.1	500	O	1.0~5.0	21.0	300
CO	2.0~4.0	37.7	500	H	0.3~4.0	20.8	300
H ₂	1.8~3.3	35.4	500	C _气	0.3~3.0	20.8	300
O ₂	2.0~3.8	39.3	500	N	0.6~4.6	20.9	300
OH	1.8~3.8	36.0	500	NO	1.2~4.0	36.4	400
HCl	1.8~3.8	36.7	500	NaCl	1.8~5.0	40.3	400

续表

产物	$\Delta T/10^3\text{K}$	$\xi_i/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T_i/K	产物	$\Delta T/10^3\text{K}$	$\xi_i/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	T_i/K
HF	1.8~4.0	35.5	500	KCl	0.3~1.0	56.9	300
F	1.2~5.0	42.1	500	KCl	1.2~3.0	66.1	0
CO ₂	1.6~4.0	61.1	500	SiO ₂	0.8~2.0	75.2	400
SO ₂	2.0~5.0	57.2	500	SiO ₂	2.3~3.6	98.0	700
MgO	1.8~3.0	56.9	500	SiO ₂	2.2~3.6	98.0	700
HCN	2.0~4.0	61.3	600	Al ₂ O ₃	1.0~2.2	130	400
H ₂ O	2.0~3.8	55.6	700	Al ₂ O ₃	2.4~6.0	146	~200*
C _s	1.5~3.3	25.7	600	CH ₄	1.2~1.6	77.4	500
C _s	3.0~5.0	28.0	800	CH ₄	1.8~2.4	89.1	600

注:参数 T_i 不具有物理意义,因此个别情况下它可能是负值

ξ_i 、 T_i 的值列于表 1.1 中。表 1.1 同时指出了温度范围。注意到, ξ_i 在给定的范围内是近似值。表中数据的相对误差一般是 0.5%, 在所有情况下不超过 1%。

由表 1.1 可知, 单原子(H、O、N 和 C)温度在 300~3 000 K 范围内。热容 C_p 等于 $\frac{5}{2}R$ (20.8 J/mol), 并具有很高的精度。对于双原子气体在 2 000~4 000 K 范围内, C_p 为 36~38 J/(mol·K) (4.25~4.5R), 是对应 3 个平移($\frac{3}{2}R$), 2 个旋

转($\frac{2}{2}R$)和 2 个振动自由度的能量和, 即在中等

的温度下(对不同的物质从 90 K 到 370 K), 对于

双分子气体, C_p/R 接近于 3.5 ($\gamma=1.4$), 它对应两个旋转自由度和三个水平自由度的能量。

高温时, 对于复杂的有机分子, 表中的数据不存在。热容、焓、内能可以计算得到, 此时假设平移和旋转之和对热容的贡献达到 $\frac{5}{2}R$, 非线性分子为 $3R$, 热容和温度的关系只有振动部分确定(忽略被激发电子的贡献)。振动化合价的贡献可由爱因斯坦函数得

$$\epsilon_i = \frac{(\theta_i/2T)^2}{\text{sh}^2(\theta_i/2T)} \quad (1.31)$$

式中, $\text{sh}(x) = (e^x - e^{-x})/2$ 为双曲正弦函数; θ_i 为特征温度, 它与特征频率 ν_i 对应。

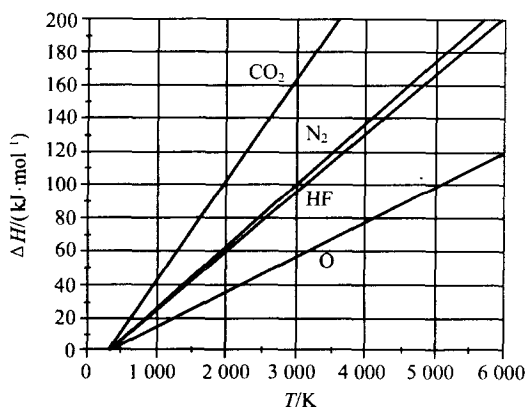


图 1.1 某些燃烧产物焓与温度的关系

$$\theta_i = \left(\frac{h\nu_i}{k} = \frac{N_A h\nu_i}{R_0} \right)$$

式中, h 、 k 为普朗克和波耳兹曼常数; N_A 为阿伏加德罗常数。

ϵ_i 的值列于[3]中, θ_i 可由光谱数据得到。例如对于 N_2 $\theta_i = 3\,340\text{ K}$, 对于 O_2 , θ_i 为 $2\,230\text{ K}$; 对于 H_2 , θ_i 为 $6\,100\text{ K}$ 。多原子分子中特征频率值很大, 如 CO_2 是四个值 (954 K , 954 K , $1\,890\text{ K}$ 和 $3\,360\text{ K}$)。可以利用每个给定频率的化学键 $\nu_i^{(1)}$ 、 $\nu_i^{(2)}$, 通过近似方法计算多原子分子的热容。计算公式为

$$C_V/R_0 = A + \sum_1^b \epsilon_i^{(1)} + B \sum_1^b \epsilon_i^{(2)} \quad (1.32)$$

式中, $A = \frac{5}{2}$ (线性分子); $A = \frac{6}{2}$ (非线性分子); $B = \frac{3a-5-b}{b}$ (线性分子), $B = \frac{3a-6-b}{b}$ (非线性分子); a 为原子数; b 为分子中的化学键数; $\epsilon_i^{(1)}$ 、 $\epsilon_i^{(2)}$ 是对应特征温度 $\theta_i^{(1)}$ 、 $\theta_i^{(2)}$ 的爱因斯坦函数。

常见的特征温度值列于表 1.2。某些物质单位热容与温度的关系如图 1.2 所示, 它是由式(1.32)计算得到的。

表 1.2 化学键的特征温度

化学键	$\theta_i^{(1)}/K$	$\theta_i^{(2)}/K$	化学键	$\theta_i^{(1)}/K$	$\theta_i^{(2)}/K$
C—C	1 307	935	H—y (Hy 中)	3 200	—
C—C	2 154	862	H—S	3 694	1 235
C=C	1 724	1 807	O—O (O_2 中)	2 230	—
C≡C	2 990	539	S=O	1 797	748
C—H	4 315	1 510	S—C	992	402
C—O (CO 中)	3 070	—	N—N	1 437	1 290
C—O	1 480	1 610	N—N (N_2 中)	3 340	—
C=O	2 500	1 120	N—N (N_2O 中)	3 190	848
C—N	1 437	647	N—N (N_2O_4 中)	1 402	719
C≡N	3 190	345	N—H	4 740	1 724
C—Cl	935	374	N—O (NO 中)	2 690	—
C—F	1 510	1 724	N—O	1 823	949
C—B ₂	877	1 365	N=O	2 112	935
C—y	762	1 264	Si—H	3 132	1 335
H—H (H_2 中)	6 100	—	Si—O	1 510	575
H—O	5 030	1 940	B—H	3 668	1 654
H—Cl (HCl 中)	4 140	—	B—F	1 280	992
H—Bi (Hbi 中)	3 700	—			