

- 基础理论及基本概念
- 油料火灾燃烧分析与计算基础
- 油料火灾基础研究最新进展

油料火灾科学导论

杜扬 编著



中国石化出版社
[HTTP://WWW.SINOPEC-PRESS.COM](http://www.sinopec-press.com)

油料火灾科学导论

杜 扬 编著

中国石化出版社

内 容 提 要

本书主要由三部分构成：第一部分，基础理论及基本概念；第二部分，油料火灾燃烧分析与计算基础；第三部分，油料火灾基础研究最新进展。第一部分主要包括绪论、化学热力学、无化学反应流体的运动、热量和质量的传输、化学动力学以及油料火灾与气体爆炸基本概念等；第二部分包括非定常层流燃烧、定常层流燃烧、复杂化学反应系统的数学模型、湍流燃烧模型等；第三部分的主要内容应用基础研究成果，其内容主要为油库火灾初期模式、油库油料火灾中的火行为、基于火灾分区现象火蔓延及部分特性参数规律实验研究、油料地下储库火灾爆炸。

本书作为专业性较强的专著，除了作为油气安全与防护方向研究生有关学位专业课教材外，也可作为相关专业研究生教学的辅助教材，还可作为该领域科研与工程技术人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

油料火灾科学导论 / 杜扬编著. —北京：中国石化出版社，2009
ISBN 978 - 7 - 5114 - 0131 - 1

I. 油… II. 杜… III. 石油燃料 - 火灾 - 理论
IV. X928.7 TE88

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2009) 第 192903 号

未经本社书面授权，本书任何部分不得被复制、抄袭，或者以任何形式或任何方式传播。版权所有，侵权必究。

中国石化出版社出版发行

地址：北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编：100011 电话：(010)84271850

读者服务部电话：(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail: press@sinopec.com

河北天普润印刷厂印刷

全国各地新华书店经销

*

787 × 1092 毫米 16 开本 13 印张 322 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定价：32.00 元

前 言

能源、环境与安全已成为当今社会共同关心的三大重要领域；石油、成品油与天然气均为易燃易爆品，无论在开采、冶炼、储存与运输、加注与使用等各个环节中及在民用与军用不同工程应用背景下，其火灾、爆炸安全防护均是摆在首要地位的工作。随着现代科学技术的飞速进步以及社会发展的迫切需求，人们认识到，需要大力推进火灾科学的发展作为实现火灾防治有效性和经济性的科学统一的支撑。

现代科学技术的飞速进步以及社会发展的迫切需求，使不同领域火灾科学研究愈加广泛和深入，其科学体系也不断形成。《油料火灾科学导论》一书作为研究油料火灾发生、发展及防治机理与规律的著作，主要内容三部分构成：第一部分，基础理论及基本概念；第二部分，油料火灾燃烧分析与计算基础；第三部分，油料火灾基础研究最新进展。第一部分主要包括绪论、化学热力学、无化学反应流体的运动、热量和质量的传输、化学动力学以及油料火灾与气体爆炸基本概念等；第二部分包括非定常层流燃烧、定常层流燃烧、复杂化学反应系统的数学模型、湍流燃烧模型等；第三部分主要内容为近十年的部分应用基础研究成果。考虑到实际需要，第三部分内容主要为油库火灾初期模式、油库油料火灾中的火行为、基于火灾分区现象火蔓延及部分特性参数规律实验研究、油料地下储库火灾爆炸。

本书作为专业性较强的一本著作，一方面较集中介绍作者科研团队的部分研究成果，希望能与该领域科研人员一起共同推进火灾科学的研究进展；另一方面该书中的一部分较系统地介绍了油料火灾分析研究的经典专业基础理论，与该书专业性研究成果共同为油气安全与防护方向研究生提供一本具有导论价值的学位专业课教材；此外，该书还可作为相关专业研究生教学的辅助教材，也可为该领域的工程技术人员提供一定的工作参考。

需要说明的是，油料火灾科学涉及多学科交叉，科学问题复杂。本书只是涉及该科学理论体系一小部分；由于本书主题的限制，就介绍的具体研究进展也只是本科研教学团队近十年科研成果的一部分内容。出版本书之意愿，全在于抛砖引玉，使人们更加关注油料火灾科学及应用的进展，支持该领域更快发展。另外，由于作者水平有限，难免在科学观点、分析方法、阐述逻辑等方面有所偏差和错误，敬请读者批评指正。

借该书出版之际，作者首先要衷心感谢国家自然科学基金委员会、总后勤部军需物资油料部、重庆市科委等部门多年来对该领域科研工作的重视和支持。对多年来在油气安全与防护方向上努力工作的科研教学团队和为本书科研成果作出贡献的已毕业和在读的博士和硕士表示最真挚的感谢！另外，对周琳莉、陈俊博士在该书出版过程中所做的工作表示特别感谢！

作者

目 录

第一部分 基础理论及基本概念

第1章 绪论	(2)
1.1 火灾科学及消防技术的发展	(2)
1.2 油料火灾研究现状	(3)
1.3 油料火灾科学研究基本术语和概念	(3)
1.4 油料火灾科学的特点	(5)
第2章 火灾过程的物理、化学基础	(6)
2.1 引言	(6)
2.2 化学热力学	(6)
2.3 无化学反应流体的运动	(24)
2.4 热量和质量的传输	(34)
2.5 化学动力学	(42)
第3章 油气混合物的爆炸	(57)
3.1 引言	(57)
3.2 气体燃烧爆炸的基本模式	(57)
3.3 气体爆炸的特点	(58)
3.4 油气混合物爆炸基础知识	(62)

第二部分 油料火灾燃烧分析与计算基础

第4章 油料燃烧分析计算的基础	(72)
4.1 引言	(72)
4.2 斯蒂芬流与相边界问题	(72)
4.3 多组分反应系统的相似准则	(78)
4.4 相对静止高温环境中液滴的蒸发和燃烧	(80)
4.5 预混可燃气体的层流燃烧	(89)
4.6 预混可燃气体的湍流燃烧	(101)

第三部分 油料火灾基础研究最新进展

第5章 油库火灾初期模式	(114)
5.1 引言	(114)
5.2 地面油库火灾初期模式	(114)

5.3 地下储存库火灾初期模式	(116)
第6章 油库油料火灾中的火行为	(127)
6.1 引言	(127)
6.2 有关火行为的基本概念	(127)
6.3 地面油料火灾中的火行为	(129)
6.4 油料地下储存库(山洞油库)火灾火行为	(136)
第7章 基于火灾分区现象火蔓延及部分特性参数规律实验研究	(143)
7.1 引言	(143)
7.2 地下油料储库及地下受限空间基于火灾分区现象的火 蔓延规律的实验研究	(143)
7.3 基于火灾分区现象火灾烟气层厚度的分布规律及新鲜 空气的补充规律研究	(145)
7.4 模拟地下油料储库主坑道及地下狭长受限空间火灾临 界可燃距离的实验研究	(150)
7.5 地下受限空间火源热释放速率的实验研究	(152)
7.6 基于实验对模拟地下油料储库及地下受限空间火灾火 焰燃烧的传热传质分析	(156)
第8章 油料地下储库火灾爆炸	(163)
8.1 引言	(163)
8.2 爆炸分析的简化模型	(163)
8.3 油料地下储存库开口条件与爆炸压力关系的研究	(173)
8.4 油料地下储存库部分特殊现象与特殊问题规律的初步研究	(185)
全书主要符号表	(193)
参考文献	(195)

第一部分

基础理论及
基本概念 <<<<

第 1 章 绪 论

1.1 火灾科学及消防技术的发展

人类文明与社会进步的象征是火的使用。但同时，人们一旦失去对火的控制，便会酿成灾害，造成生命与不同程度财产与自然资源的损失。

火灾自古有之。例如，在我国古代正史《二十五史》中《五行志灾火》中所载案例计 896 例。再例如，从永乐十三年(1414 年)北京皇宫初具规模到 1949 年北京解放的 535 年，紫禁城共发生火灾 73 次。在现代社会中，各种建筑结构(特别是高层建筑、地下建筑、密集商业与娱乐区等)飞速发展、各种新材料层出不穷，但由于火灾安全与防护未及时跟上发展的脚步，致使火灾频率与火灾直接经济损失大大增加。例如，据统计，2000 年至 2005 年期间，我国仅高层建筑火灾就有 104163 起(平均每天发生高层建筑火灾 48 起)，共造成 4181 人死亡，4844 人受伤，直接经济损失 144937 万元(人民币)。其中，重特大高层建筑火灾 607 起，死亡 890 人，伤 434 人，直接经济损失 38271 万元(人民币)。在已发生的重大安全事故中，火灾与爆炸事故占较大比例。仅 2007 年 9~10 月全国统计的安全事故中，爆炸事故占 4.13%，火灾事故占 3.31%。据不完全统计，我国每年因油气爆炸而引发的各种安全事故多达数百甚至数千起。油气爆炸与火灾事故的发生总会使人民的安全生活质量受到挑战、生命与财产遭受巨大损失。例如，震惊世界的 1989 年黄岛油库特大火灾爆炸事故，直接损失大于 8500 万，救火中 19 人死亡，78 人受伤；爆炸、火灾事故在各行各业均有发生。例如，震惊世界的 1989 年黄岛油库特大火灾爆炸事故，直接损失大于 8500 万，救火中 19 人死亡，78 人受伤；爆炸、火灾事故在各行各业均有发生。再例如，2003 年 2 月重庆市沙坪坝某油料厂爆炸事故等均造成重大人员伤亡和财产损失；2004 年 9 月位于成都市西南地区最大油库发生意外爆炸；2005 年 4 月四川省泸州市某液化石油气充装站液化石油气泄漏、爆炸事故。另外，近几年国防工程中重大油料火灾、爆炸事故也发生多起，造成重大人员伤亡与经济损失。可见油料火灾给社会带来的灾害损失相当巨大。

自从有了火，火灾便频繁发生。人类同火灾的斗争一天也没有停止过。从消防队伍和机构上讲，人类很早就认识到建立训练有素的防火、灭火队伍及官方机构的重要性。我国早在周代就设置了“司燿”、“司烜”和“宫正”三种火官，分别掌管乡村、城镇和宫内的火禁事宜。宋朝开始建立专司救火的“防隅军”和“潜火军”，以及民间消防组织“水会”。随着现代化与城市规模的日趋发展，出现了更加正规的消防队和消防机构。如 1850 年，在英国出现了公用消防公司，美国在 1896 年成立了全国消防协会。我国在清代末年开始引入西方的消防体制，逐渐形成了以警察为主的专职消防队伍。新中国成立后建立了新型的公安消防部队。经过多年的努力，这支队伍的知识化、专业化和正规化都有了显著提高，具有较强的战斗力，成为我国社会安定的重要标志之一。

从制定有关防灭火法规来看，人们经历了从被动灭火到主动防火的转变。我国从很早就提出“立火禁”、“修火宪”，这是建立用火法律、依法治火的雏形。从 17 世纪中期以来，随着人们对火灾有了较深刻的了解，各种防灭火法规不断涌现。但是，由于人们对火灾的认识

主要是经验性的，所建立和制定的法规及标准在某种程度上缺乏必要的科学依据，这种状况一直持续到 20 世纪中期。

显然，灭火工具的发展更能显示人类在同火灾斗争中技术的进步。用桶、罐之类的生活工具运水灭火是人类进行火灾扑救最先想到、最早使用的方法。我国唐代开始使用用油布缝制的水袋来灭火，宋代人成功地用竹制唧桶喷水灭火，这可视为现代消防车诞生的萌芽。18 世纪内燃机在西方国家出现以后，人们很快制造出以内燃机为动力的消防车、消防艇和消防泵，这是人类灭火水平跃上一个新台阶的标志。近代自来水系统的建立和发展，使消火栓成为建筑物的重要消防设施。而在本世纪以来，随着火灾种类的多样化，新的消防装备和手段不断发展。例如，许多现代建筑中开始采取自动喷淋灭火系统；利用飞机进行灭火抢救；化学药剂灭火等。随着科学技术的进步，灭火技术和装备还将进一步改进和发展。

但长期以来，人们一直把火灾视为偶然的、孤立的突发事件，因而采取哪里着火哪里扑救的办法，对策主要着重于研究和制造灭火装备，以及制订各种消防规范。对火灾的研究也局限于用统计的方式研究火灾规律。然而，由于日益增大的火灾损失和防火灭火的难度，并随着社会和经济的发展，人们进一步认识到减少火灾损失需要科学技术，这既包括先进的监测和扑救装备，也包括防火设计的科学化、合理化，还包括防火扑救力量的合理调配和使用，而这一切都依赖于对火灾规律的科学认识。

1.2 油料火灾研究现状

油料作为易燃易爆物品一般都储存在容器里。在本书中，油料火灾除了传统概念上的油罐火灾，还包括受限空间式建筑特别是狭长受限空间、复杂受限空间结构式建筑油料火灾。主要指油库和石油化工油罐火灾，以及山洞油库和地下油库火灾。从火灾科学的角度来看，油料火灾应该主要分为地面和地下油料火灾两种。火灾科学将逐渐形成基础研究和应用研究两大分支。油料火灾科学基础研究的任务特点是探索和认识油料火灾现象及其过程的机理和规律。经过几十年的积累，人们对油料地面火灾的现象和过程的机理及规律有了一定的了解，形成了一套从着火到发展完整的理论体系。围绕着这个理论体系，人们建立了消防火灾比较有效的组织、规范、防灭火装置、应急预案等。当然，完整只能说有了一套说法。在油料火灾发展中许多特殊现象、关键现象的研究还处在发展的阶段，有些问题仍然是火灾领域研究的热点。例如，油罐扬沸火灾机理、规律及防治的研究；水雾扑灭油料火灾机理及技术研究等。

地下油料火灾(主要包括山洞油库和地下油库等火灾)由于发生在地下，人们不能从感官积累有关资料，同时又由于研究难度大、实验研究投入高，在 1997 年以前该领域火灾科学研究进展不大。自 1997 年解放军后勤工程学院开展地下油料火灾发生、发展机理与规律研究以来，人们对地下油料火灾从现象到发展过程的机理、规律有了一定的了解。当然，根据该理论体系而建立的防灭火规范、灭火技术与装备等还在发展之中。

1.3 油料火灾科学研究基本术语和概念

火灾科学是火灾防治有效性、合理性与经济性相统一的科学基础。它主要包括基础研究和应用研究两部分。具体来说可大致分为如下 10 个专题：火灾物理、火灾化学、火灾结构、人与火灾的相互影响、火灾研究工程应用、火灾预测、火灾专门课题、统计和火险分析系

统、烟的毒性、扑救技术。油料火灾科学是火灾科学中的一部分。当然，研究的范围也在上述范围内。

各学科在发展过程中都会规定和使用一定的专业术语，这里，将基本术语和概念在以下给出。

(1) 油料火灾科学

油料火灾科学是研究油料火灾发生、发展及其防治的机理和规律的应用性基础研究。它包括研究各类火灾的共性问题，如着火、燃烧动力学、烟气流动、火灾对人的危害、火灾的防治等；也研究不同条件油料火灾中的特殊现象，如油罐火灾中的扬沸、狭长有限空间中的油料火灾的分区等。

(2) 火灾规律的双重性

火灾规律的双重性是指在火灾发生、发展过程中，既有可预测、可计算、可确定的呈现出规律的一面，也有不可预测的随机性一面。例如，给定地下油罐环境和火源条件，烟气流动的运动规律就确定了。而对于在何时、在何地发生火灾以及山洞油库洞口风向及气压条件确定等这样的问题明显带有随机性的特点。

火灾规律的确定性和随机性特点确定了火灾规律研究的方法选择。确定性特点使我们能依靠模拟研究的手段去探索火灾规律。而随机性的特性使我们要系统地使用统计分析的手段积累火灾事故经验性结果和大量的经验、半经验和实验数据。火灾规律的双重性使火灾研究较之一般工程问题更加复杂，研究的难度更大。总之，模拟和统计对油料火灾科学的研究来说都是缺一不可的手段。

(3) 模拟研究

模拟研究是在某种近似条件下的研究，包括实验模拟和计算机模拟。实验模拟研究是计算机模拟研究的基础。

火灾过程遵循一定的规律，这个规律既可在模拟实验中再现，也可以抽象为控制火灾过程的数学方程，这就是火灾过程模拟研究的科学依据。

(4) 模拟实验

模拟实验是指在几何、物理或化学条件等方面引入近似的一类实验。如由中国科技大学完成的油罐火灾扬沸机理与规律的实验研究是在几何近似的条件下的模拟实验。由后勤工程学院完成的山洞油库火灾发展变化规律的实验研究也是在几何、边界、环境条件近似下的模拟实验研究。再例如，用盐水在清水中的运动模拟烟气运动也是属于模拟实验的范畴。

模拟实验在“油料火灾科学”的研究地位非常重要，特别是地下储油库的火灾研究。它可以完成现象(包括特殊与关键现象)、归纳公式、揭示新的机理和规律，又可为理论研究(包括计算机模拟)提供实验数据。

(5) 计算机模拟

利用计算机的计算、数据库、图形和图像等功能对火灾进行的研究称之为计算机模拟。它主要分为专家系统(经验模拟)、半经验半理论的模拟(半物理模拟)和场模拟(也称物理模拟)三种。专家系统是各种经验公式与计算机相结合的产物。鉴于其实用性和计算机的普及，这种系统比较容易进入应用领域。场模拟将火灾过程描述为由连续方程、动量方程、能量方程、组分方程和辅助方程组成的数学问题，该数学问题通常由偏微分方程和定解条件(包括边界和初始条件)组成。由于火灾过程的复杂性以及计算机能力的限制，场模拟的研

究方法的应用受到种种限制。半经验半理论的模拟是目前既兼顾了场模拟科学性、理论性，同时兼顾了专家系统的实用性、可行性的较好模拟方法。在受限空间的火灾过程模拟以及林火蔓延速度计算机模拟中都得到了成功的应用。

1.4 油料火灾科学的特点

1.4.1 油料火灾科学与气体爆炸原理

一般地，油料火灾初期都伴随爆炸。这是由油料的物理化学特性决定的。如轻质油料中含轻烃成分达 20%，这样与空气混合极易形成易爆混合物，且爆炸极限极低。所以，以爆炸开始引发油料火灾是最常见的形式。爆炸是能量快速释放的过程。由气体组成的分散系统称为均匀均相系统。在无限大空间中的分散系统称之为无约束分散系统，而在如山洞油库中的分散系统称之为有约束分散系统。无约束分散系统和有约束分散系统的爆炸发展的规律相差较大，造成的结果也有很大差别。

就有约束分散系统而言，大空间容积式空间内的分散系统与狭长式容积式空间（如坑道）的爆炸发展过程规律差异很大。这是需要在研究中特别注意的。

在实际环境中，油料蒸气与空气混合形成的易爆混合物一般非均匀性相当大。油料蒸气密度比空气大，有很明显的沉积效应，特别是在地下储存库中更加明显。它不仅对爆炸的发展带来重要的制约效应，在地下储存库中，对能否使爆炸发展为火灾也是重要的影响因素。

油料蒸气与空气形成的易爆混合物的爆炸原理研究对油料火灾科学的理论体系而言非常重要。同时，对油料火灾消防构成了独具特色的技术体系和装备特色。

1.4.2 油料火灾科学与燃烧学

火灾与燃烧装置中的燃烧都包含流体流动、传热传质和化学反应及其相互作用等，这是两者的共性。但两者的差别较大，具体展现在以下几个方面：

1) 研究的目不同。研究油料火灾中的燃烧是为了预测、控制和扑救。而研究燃烧装置是为了实现强化、净化和高效的燃烧。

2) 燃烧及燃烧产物的种类不同。例如地下油料储存库的火灾一般都在贫氧状态下燃烧。再例如，聚合物在火灾中常产生氰化氢 HCN 等。

3) 燃烧方式不同。通常的燃烧过程是预混燃烧、扩散燃烧、多相燃烧或介于它们之间。而油料火灾中常伴随爆炸、扬沸(Boilover)等现象。

4) 体系的几何条件不同。燃烧装置的几何条件较规则，在燃烧过程中保持不变；而火灾体系的几何形状多样化、不规则且变化。

5) 起重要作用的分过程不同。如油料火灾中的热浮升流、火焰辐射、爆炸、烟气流动与空气流动常常起关键作用。

6) 受环境条件影响的程度不同。燃烧装置中的燃烧几乎不受环境条件的影响，而火灾中的燃烧无论起火还是蔓延都与环境条件（如气温、风速、湿度等）密切相关。

7) 燃烧中的燃烧条件是经过严格设计而予以准确控制的，所以燃烧过程遵循确定性的规律。但火灾中的燃烧条件是多样且多变的，故火灾规律呈现确定性和随机性双重性质。

第2章 火灾过程的物理、化学基础

2.1 引言

油料火灾过程是复杂的物理、化学过程。认识油料火灾过程并对其进行实验研究和分析、计算等涉及化学热力学、流体力学、传热传质学、化学动力学、燃烧学等多门专业基础和专业学科的知识。在以下的章节中本书将逐一介绍这些学科知识的一些基础或经典知识内容。书中主要对油料火灾研究所需要的基础知识进行阐述,如需要进行深入探讨可参考相应教材和专著。

2.2 化学热力学

对油料火灾科学的研究而言,本书需要依据化学热力学的理论体系进行有关分析、计算。其主要关注点:一是根据热力学第一定律分析化学能转变为热能的能量变化以确定化学反应的热效应,二是根据热力学第二定律分析化学平衡条件以及平衡时系统的状态。热力学第一定律、第二定律是以无数实践经验为基础而总结得到的热力学基本定律,是整个热力学理论的基础,不仅对油料火灾科学,对自然科学的各个领域都具有指导意义。

2.2.1 热力学系统

本节先介绍没有化学反应的热力学系统,然后再介绍有化学反应的热力学系统的一些特点。

热力学系统(简称热力系)是由界面包围着的作为研究对象的物体的总和。热力系与外界之间的界面可以是真实的,也可以是假拟的;可以是固定的,也可以是运动的。热力系以外的物质世界统称为外界或环境。热力系与外界的分界面叫做界面或边界。

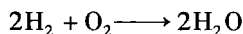
按热力系与外界进行物质交换的情况可将热力系进行分类。热力系与外界无物质交换称之为闭口系(或闭系)。此时,热力系内部的质量将保持不变,称为控制质量(C. M.)。热力系与外界之间有物质交换称之为开口系(或开系)。这时,热力系内部的质量是可以变化的。可将研究的对象规划在一定的空间范围内,这种空间范围叫做控制容积(C. V.),或称控制体。

因此,把控制质量或控制容积与外界的分界面称为控制面。按热力系与外界进行能量交换的情况也可将热力系进行分类。热力系与外界只交换热量及一种形式的准静功称之为简单热力系;热力系与外界无热交换称之为绝热系;热力系与外界既无能量交换又无物质交换称之为孤立系。

热力系也可按其内部状态的不同而进行分类。如单元系(只包含一种化学成分的物质),多元系(包含两种以上的物质),均匀系(各部分具有相同的性质,如单相系),非均匀系(各部分具有不同的性质,如复相系)等。

前面讨论的热力学系统没有化学反应。在此系统中无论经历何种过程,系统只发生物理状态的变化(例如压力、温度等的变化),而没有化学组成的变化。而在有化学反应的系统中,例如油料火灾中的燃烧,燃烧前后系统中的化学组成将发生变化。通常热力学中热机理

论研究对某些特殊的循环过程感兴趣，而在有化学反应的系统中，热力学讨论的是一些非循环过程。化学反应系统的热力学研究对象是物系由一个状态变化到另一个不同于原始状态的一类过程。例如氢气的燃烧反应为：



反应前物系由物质氢气和氧气组成，反应后则由水组成。所以，在化学反应的系统中反应前后可能同时有系统压力、温度、系统组成等参数的变化。

对于有化学反应的系统，由于确定热力系统的状态参数多于两个，在实施其化学过程中通常令其中一个或两个不变，这样就有诸如定温过程、定压过程、定熵过程以及定温 - 定压过程、定温 - 定容过程，等等。

2.2.2 热力系描述与基本状态参数

热力系状态就是热力系在某一瞬间所呈现的宏观物理状况。其中平衡状态具有特别重要的意义。

平衡状态指在没有外界影响的条件下系统的各部分在长时间内不发生任何变化的状态。平衡状态下的热力系各处的温度、压力等参数是均匀一致的。各种不平衡势的消失是系统建立起平衡状态的必要条件。处于平衡状态的热力系其状态参数具有确定的数值，而非平衡热力系的状态参数是不确定的。

平衡系统内部的全部能量称为系统的内能，以 E 表示，能量的单位是焦耳，记作 J，焦耳的单位是牛顿·米，记作 $\text{N} \cdot \text{m}$ 。

系统所占据的空间体积记作 V 。系统的全部物质即系统的质量记作 M 。系统内部物质均匀分布的密度 $\rho = M/V$ 。物质空间不均匀分布密度的定义是：

$$\rho = \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (2.1)$$

当 ΔV 趋近于无限小时，则得到比较严格的空间某点的密度：

$$\rho = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{\Delta m}{\Delta V} \quad (2.2)$$

密度的单位是千克/立方米，记作 kg/m^3 。在标准大气压力下，物质的密度仅与温度有关。

单位壁面所受到的撞击力的总和就是气体对壁面的压力，严格定义应该称作压强，记作 p ，它的单位记作 N/m^2 ，或称为帕，记作 Pa。

热力学第零定律可作如下描述。若有三个热力系 A、B、C，将 B、C 系统隔开而让它们同时与 A 接触，经历一段时间后 A 和 B 以及 A 和 C 都将分别达到热平衡。这时，如果再使 B、C 发生热接触，则可发现 B、C 也处于热平衡中。由此得出结论：如果两个热力系中的每一个都与第三个系统处于热平衡，则它们彼此也处于热平衡。这种说法称为热力学第零定律。它是由经验得到的结果，而不可能从其他定律中推导出来。

根据热力学第零定律，处于热平衡状态的所有热力系（不论它们是否产生热接触），必定有某一宏观特性是彼此相同的。因此，把描述此宏观特性的物理量叫做温度，也就是说，温度是决定一系统是否可与其他系统处于热平衡的物理量。它的特性是，一切处于热平衡的系统都具有相同的温度。由以上的讨论还可以看到，温度是描述平衡热力系特性的一个状态参数，温差则是驱动热流的不平衡势。

上面给出的温度定义是定性的，为了对温度进行定量度量还需要确定温度标尺。温度标尺是表示温度高低的尺度，简称温标。热力学第零定律除了为建立温度概念提供实验基础

外，它也是进行温度测量和建立经验温度标尺的理论基础。下面给出常用的三种温标的定义。

在公制单位中取水在 1 个标准大气压下的冰点作为 0 度，汽点作为 100 度，其间分为 100 个分度，并把温度视为测温物质取作温度标志的某特性量的线性函数来进行标定（例如把温度视为测温液体体积的线性函数）。按这样的规定标定的温度称为摄氏温度，单位为℃。

在一些国家还采用华氏温标，它把 1 个标准大气压下的冰点和汽点分别定为 55 °F 及 215 °F，其间为 160 个分度。

理想气体温标取水的三相点（固、液、气三相平衡共存的状态）的温度为 273.16℃。这意味着温标的零点取在三相点温度以下 273.16℃ 处，而在零度与三相点温度之间取 273.16 个分度。用以上方法得到的温度标尺称为理想气体温度标尺。

还可以有其他标定温度的方法，此处不再一一列举。

以上介绍了平衡系统的热力学参数，与系统所包含的物质的量有关系的参数称为广度量，又称为外延量。与系统所包含的物质的量无关量称为系统的强度量，又称为内涵参数。但是广度量也可以转化为强度量，例如均匀系统的内能 E 除以其质量 M ，则得到比内能 e ，即

$$e = \frac{E}{M} \quad (2.3)$$

而系统的体积除以其质量得到比体积 v 又称为比容，即

$$v = \frac{V}{M} \quad (2.4)$$

e 和 v 是系统内单位质量的内能和体积，与系统所包含的物质质量没有关系，因此 e 和 v 就转化为强度量。

平衡系统的热力学状态必须用强度量描述，但是系统的强度量之间互相关联，理论上可以用状态方程描述强度量之间的关系，只要确定两个强度量，就可以通过状态方程及其他热力学关系式把其余的强度量计算出来，因此平衡系统的热力学状态只需两个热力学强度参数就可以确定。

2.2.3 状态公理、纯物质的状态方程式与理想气体状态方程式

热力系的状态用状态参数来描述。这些状态参数分别从不同的角度来描述系统某一方面的宏观特性。在若干状态参数中，可选定一定数量的参数作独立变量，其余的则为因变量。下面介绍决定平衡热力系状态的独立变量的数目。

对于平衡热力系状态而言，每一种平衡将对应于一种不平衡势的消失，从而可得到一个确定的描述系统平衡特性的状态参数。由于各种能量交换可以独立地进行，决定平衡热力系状态的独立变量的数目应该等于热力系与外界交换能量的各种方式的总数。对于组成一定的闭系而言，与外界的相互作用除表现为各种形式的功的交换外，还可能交换热量。因此，可用 $n+1$ 个独立的状态参数来限定它（ n 是系统可能出现的准静功的数目，1 是考虑系统与外界的热交换。）以上说法称为状态公理。

对于简单可压缩系而言，由于不存在电功、磁功等其他形式的功量，热力系与外界交换的准静功只有气体的体积变化功（膨胀功或压缩功）一种形式。根据状态公理，决定简单可压缩系统平衡状态的独立状态参数只有 $n+1=1+1=2$ 个。

任何物质，如果其组成是同一的，化学结构是处处一致的，则称此物质为纯物质。对于纯物质构成的简单热力系而言，根据状态公理，其独立的状态参数只有两个。原则上，可以选取任意一对独立状态参数作为自变量，其余参数则为因变量，一般情况是在基本状态参数 p 、 v 、 T 中选取任意一对作为自变量。对于基本状态参数，可以写出：

$$f(p, v, T) = 0 \tag{2.5}$$

此方程反映了物质基本状态参数 p 、 v 、 T 间的函数关系，称为物质的状态方程式。

在热力学中，常将分子自身不占有体积和分子间无相互作用力作为理想气体的微观模型。这是理想气体性质有简单表达式的内在原因。虽然理想气体性质不能很精确地表达气体特别是较高压力下的热力性质，但它在工程上还有很重要的实际价值和理论意义。一是按理想气体性质计算气体工质的热力性质其误差在工程上往往是允许的；二是实际气体的热力性质表达式往往可以在理想气体性质的基础上引入各种修正得出。

理想气体状态方程式，或称克拉贝龙方程式，对 1kmol 理想气体有：

$$pV_m = R_m T \tag{2.6}$$

式中 V_m 为 1kmol 理想气体所占有的容积，称为千摩容积，其单位为 m^3/kmol 。 R_m 称为通用气体常数，也称普适气体恒量。根据阿伏加德罗定律可推得：在同温同压下任何理想气体的千摩容积都相同。按物理标准状况，即 $p_0 = 1\text{atm}$ 及 $T_0 = 273.15\text{K}$ ，并利用该状况下理想气体千摩容积的数值 $V_{m0} = 22.4134\text{m}^3/\text{kmol}$ ，由式(2.6)可以求得通用气体常数的值为

$$\begin{aligned} R_m &= 8314.3\text{J}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ &= 847.82\text{kgf} \cdot \text{m}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \\ &= 1.986\text{kcal}/(\text{kmol} \cdot \text{K}) \end{aligned}$$

1kmol 理想气体的质量称为千摩质量，以 M 表示，其单位为 kg/kmol ，按摩尔的定义可知千摩质量的数值即等于各种气体的分子量。若以式(2.6)等号两侧除以 M ，则可得适用于 1kg 理想气体的状态方程式

$$pV = RT \tag{2.7}$$

式中 $R = \frac{R_m}{M}$ 称为气体常数，因千摩质量 M 随气体种类而异，故气体常数 R 的数值和气体的种类有关。读者如需要，可查阅相关参考书。对于 $n\text{kmol}$ 理想气体，由式(2.6)可得

$$pV = nR_m T \tag{2.8}$$

对于 $m\text{kg}$ 理想气体，由式(2.8)可得

$$pV = mRT \tag{2.9}$$

2.2.4 分压定律和分体积定律

理想气体混合物遵循理想气体状态方程式。如图 2-1，对于温度为 T 、压力为 p 、体积为 V 、物质的量为 n 的理想气体混合物，有

$$pV = nRT \tag{2.10A}$$

当混合气体中第 i 种组元气体(n_i [mol])单独占有与混合物相同的容积 V ，并处于与混合物相同的温度 T 时，所呈现的压力叫做该组元的分压力，用 p_i 表示。因为理想气体混合物的各组元也都遵循理想气体状态方程，故有

$$p_i V = n_i R T \tag{2.10B}$$

将式(2.10B)除以式(2.10A)，得到

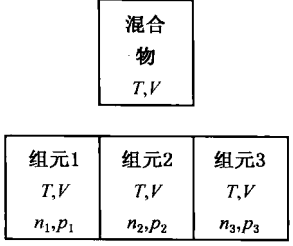


图 2-1 混合气体的分压力

$$\frac{p_i}{p} = \frac{n_i}{n} = x_i \text{ 或 } p_i = x_i p \quad (2.10)$$

即理想气体混合物各组元气体的分压力，等于总压力与其摩尔分数的乘积。

将混合物中所有组元的分压力累加，可得

$$p = \sum_i p_i \quad (2.11)$$

上式表明，理想气体混合物的总压力 p 等于各组元气体分压力 p_i 之总和。此关系称之为道尔顿分压定律。

混合物处于温度 T 、压力 p 时的体积 V ，是混合物的总体积。其中，某一种组元 (n_i [mol]) 单独存在，并处于混合物温度 T 和压力 p 时的体积称为该组元的分体积，用 V_i 表示。图 2-2 表示了包含三种组元的混合物的总体积和各组元的分体积。

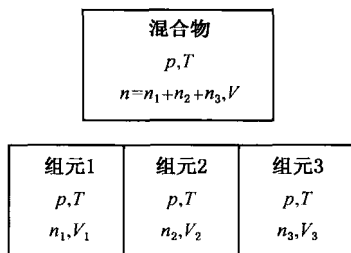


图 2-2 混合气体的分体积

对于理想气体混合物，有

$$V = \frac{nRT}{p} \quad (2.11A)$$

而对于其中各组元气体，有

$$V_i = \frac{n_i RT}{p} \quad (2.11B)$$

以上二式等号两边各自相比，得到

$$\frac{V_i}{V} = \frac{n_i}{n} = x_i \text{ 或 } V_i = x_i V \quad (2.12)$$

式中，第 i 种组元的分体积 V_i 与混合气体总体积 V 的比值，称为该组元的体积分数 ϕ_i 。上式表明，理想气体混合物中各组元气体体积的体积分数与其摩尔分数相等。这个关系有重要的实用意义，因为在气体成分分析中体积分数是比较容易测定的。

将式(2.12)所示的混合物中所有组元气体的分体积相累加，得到

$$V = \sum_i V_i \quad (2.13)$$

即理想气体混合物的总体积等于各组元气体分体积之和。这个关系称为分体积定律。

2.2.5 化学平衡

化学平衡理论指出，化学反应过程进行到一定程度后就平衡了。这时，系统内除生成物外仍然包含着反应物，虽然反应物的数量有时可能是极少的。我们将反应达到平衡时系统所处的状态称为化学平衡状态。在给定条件下，如果系统的化学平衡是稳定的，则平衡状态将不随时间改变。化学平衡现象存在的根本原因是化学反应的不完全即化学反应的可逆性所引起的。任何一种化学反应，既可以正向进行，也可以逆向进行。在化学平衡时，正反应与逆反应以相同的速度进行着，因此化学平衡是动态平衡。

根据热力学第二定律，基于参数熵可建立孤立体系平衡的一般判据。该判据指出，在孤立系统内，一切过程均沿着熵增加的方向进行，直至熵达到最大值时为止，因而具有最大熵的状态即是系统的平衡状态。在化学反应中，尽管正、逆反应均在进行，但反应总趋势朝着体系总熵增加的方向。孤立系的一般平衡判据可用熵函数表示为

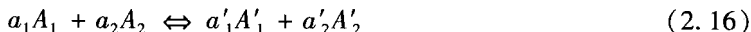
$$dS_{\text{iso}} \geq 0$$

对于特殊的定温 - 定容及定温 - 定压系统，可由熵判据推论出两个新判据——自由能判据和自由焓判据。而有

$$\text{定温 - 定容系统} \quad dF \leq 0 \quad (2.14)$$

$$\text{定温 - 定压系统} \quad dG \leq 0 \quad (2.15)$$

式中， F 为自由能(比亥姆霍兹函数)， G 为自由焓(吉布斯函数)。这样，可以借助热力学第二定律，利用上面的判据来研究化学平衡。例如，某系统在定温 - 定压下完成以下可逆反应：



如图 2-3 所示，已知系统的自由焓 G 是系统内物质组成的函数(例如是物系中 A_1 物质的摩尔分数 y_{A_1} 的函数)，在给定温度下，在 $G=f(y_{A_1})$ 的曲线上除 $G=G_{\min}$ 的点外，其余任何一点上的反应混合物都是不平衡的。这时，反应以不同的速度向 G 减小的方向进行，直到 G 达到最小值(即点 R)时为止。如果反应混合物处于图中之点 A 则反应将向 G 减小的方向进行， y_{A_1} 增大，式(2.16)的反应将向左进行。反之，若反应混合物处于图中之点 B ，则反应向 G 减小的方向进行的结果使 y_{A_1} 减小，式(2.16)的反应将向右进行。

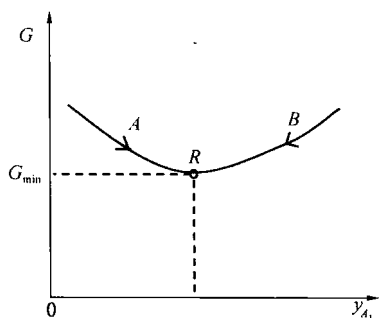


图 2-3 反应进行的方向

下面讨论化学平衡条件。式(2.14)及式(2.15)给出了化学反应进行的方向，同时也给出了判断化学平衡的判据。它说明定温 - 定容或定温 - 定压的反应总是朝着其相应的势函数 F 或 G 减小的方向进行，而在平衡时这些函数分别达到最小值。这时的平衡条件分别为：

$$\text{定温 - 定容系统} \quad dF = 0 \quad d^2 F > 0$$

$$\text{定温 - 定压系统} \quad dG = 0 \quad d^2 G > 0$$

其中，前者为平衡的必要条件，后者为其充分条件。

对于具体的化学反应则有

$$\Delta F \leq 0 \text{ 或 } F_2 \leq F_1 \quad (2.17)$$

及

$$\Delta G \leq 0 \text{ 或 } G_2 \leq G_1 \quad (2.18)$$

它们说明，如果化学反应结果是使系统的自由能 F 或自由焓 G 减小，则反应是可以自发进行的，反之是不能自发进行的。在达到化学平衡时，反应前后的自由能或自由焓彼此相等。

如图 2-4，还可令任意一对独立变量为定值而导出不同系统的平衡条件。这样的组合有 12 种。

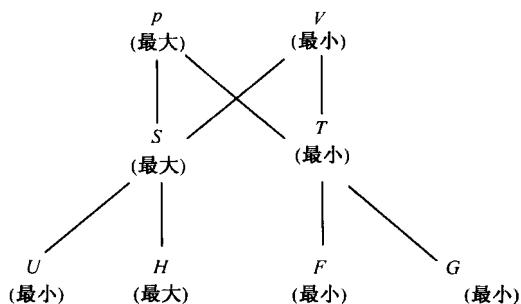


图 2-4 平衡条件

既然其他判据都是从熵判据导引出来，且它们彼此是等效的，因此在不同过程的分析中可以选择应用最方便的判据。对于化学过程而言，由于绝大多数化学反应都是在定温 - 定容或定温 - 定压下进行的，因此自由能和自由焓判据在计算化学平衡时是十分重要的。

对研究化学平衡来说，平衡常数是一个重要的物理量。它的大小反映了化学反应完全的程度。化学平衡常数可根据平衡条件导出。考