

Fundamental Theory of
Combustion

燃烧理论基础

◎ 韩启祥 范育新 编著



科学出版社

飞行器动力工程专业系列教材

燃烧理论基础

韩启祥 范育新 编著



科学出版社

北京

内 容 简 介

本书主要讲述燃烧学的基础理论，包括燃烧化学热力学与化学动力学基础、燃烧物理学基本方程、预混火焰、扩散火焰、着火与熄火过程、液体燃料燃烧、煤的燃烧基础及燃烧污染物排放与控制等，内容较为全面，且深入浅出，通俗易懂。同时为了便于读者掌握本书内容，本书每章后均配有相关习题。

本书可作为能源与动力工程、飞行器动力工程、车辆工程等专业的本科生教材，也可作为从事与燃烧有关工作的工程技术人员的参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

燃烧理论基础/韩启祥, 范育新编著. —北京: 科学出版社, 2018.1

飞行器动力工程专业系列教材

ISBN 978-7-03-056344-6

I.①燃… II.①韩… ②范… III.①燃烧理论-教材 IV.①O643.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2018) 第 010606 号

责任编辑: 李涪汁 曾佳佳 孔晓慧 / 责任校对: 彭珍珍

责任印制: 张克忠 / 封面设计: 许 瑞

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100717

<http://www.sciencep.com>

三河市骏立印刷有限公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 1 月第 一 版 开本: 787 × 1092 1/16

2018 年 1 月第一次印刷 印张: 10

字数: 234 000

定价: 49.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

《飞行器动力工程专业系列教材》编委会

主编：宣益民

副主编：宋迎东 张天宏 黄金泉 谭慧俊 崔海涛

编委：（按姓氏笔画排序）

王彬 毛军逵 方磊 吉洪湖 刘小刚

何小民 宋迎东 张天宏 陈伟 陈杰

陈茉莉 范育新 周正贵 胡忠志 姚华

郭文 崔海涛 韩启祥 葛宁 温泉

臧朝平 谭晓茗

编者单位：航天科工飞航工程有限公司

2017年1月

丛书序

作为飞行器的“心脏”，航空发动机是技术高度集成和高附加值的科技产品，集中体现了一个国家的工业技术水平，被誉为现代工业皇冠上的明珠。经过几代航空人艰苦卓绝的奋斗，我国航空发动机工业取得了一系列令人瞩目的成就，为我国国防事业发展和国民经济建设做出了重要的贡献。2015年，李克强总理在《政府工作报告》中明确提出了要实施航空发动机和燃气轮机国家重大专项，自主研制和发展高水平的航空发动机已成为国家战略。2016年，国家《第十三个五年规划纲要》中也明确指出：中国计划实施100个重大工程及项目，其中“航空发动机及燃气轮机”位列首位。可以预计，未来相当长的一段时间内，航空发动机技术领域高素质创新人才的培养将是服务国家重大战略需求和国防建设的核心工作之一。

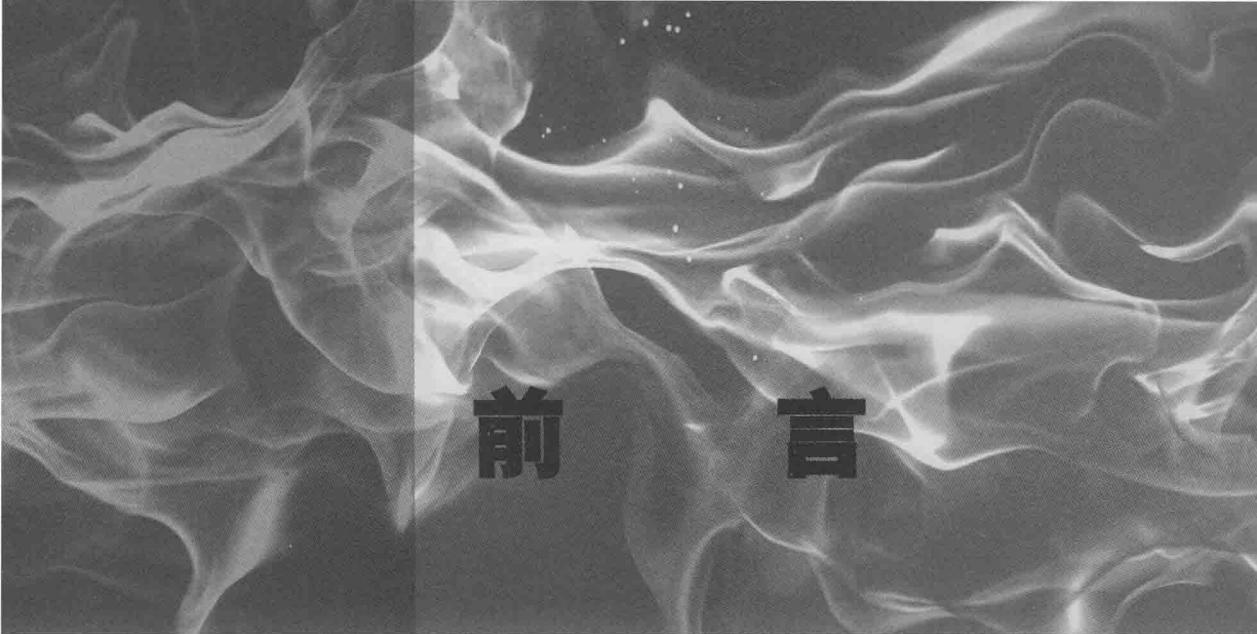
南京航空航天大学是我国航空发动机高层次人才培养和科学研究的重要基地，为国家培养了近万名航空发动机专门人才。在江苏省高校品牌专业一期建设工程的资助下，南京航空航天大学于2016年启动了飞行器动力工程专业系列教材的建设工作，旨在使教材内容能够更好地反映当前科学技术水平和适应现代教育教学理念。教材内容涉及航空发动机的学科基础、部件/系统工作原理与设计、整机工作原理与设计、航空发动机工程研制与测试等方面，汇聚了高等院校和航空发动机厂所的理论基础及研发经验，注重设计方法和体系介绍，突出工程应用及能力培养。

希望本系列教材的出版能够起到服务国家重大需求、服务国防、服务行业的积极作用，为我国航空发动机领域的创新性人才培养和技术进步贡献力量。



南京航空航天大学

2017年5月



前言

人类的日常生活与社会发展均离不开能源，当前乃至今后相当长的时间里能源的主要来源仍然是矿物燃料，即煤、原油与天然气。以 2016 年为例，中国一次能源消耗总量相当于 3053 百万吨油当量，其中煤占 61.8%，原油占 19%，天然气占 6.2%，其余为清洁能源（核能、水力发电及再生能源），仅占 13%。对矿物燃料的利用一般都是通过燃烧的方式将其化学能转化为热能，热能可直接利用，也可以再转化为机械能或电能后加以利用。上述数据表明了燃烧对中国是重要的，同样它对全世界也是非常重要的。一方面，燃烧是能源利用的第一步，是节约能源、提高能源利用率的重要环节；另一方面，随着能源消耗的迅速增加，燃烧造成大气污染的危害性日趋严重，排放的温室气体对全球气候变化的影响也日益凸显，不仅严重破坏了生态平衡，而且危及人类生存与健康。

本书重点阐述燃烧学的理论基础，共 8 章内容。第 1 章和第 2 章是本书的基础，介绍了化学热力学与化学动力学基础知识，燃烧过程热力计算，燃烧物理学基本方程，以及方程变换和定解条件处理等；第 3~5 章是本书的重点，通过气体燃料燃烧详细阐述了火焰传播与稳定、预混火焰与扩散火焰、层流燃烧与湍流燃烧、着火与熄火过程等基础燃烧理论；第 6~8 章则是燃烧理论的应用基础，包括液体燃料燃烧、煤的燃烧及燃烧污染物排放与控制等。为了便于学生掌握所学内容，各章后还给出部分习题。

本书在正式出版前已作为南京航空航天大学能源与动力专业本科生教材使用了多年，本次出版作者对部分章节进行了修改与补充。由于作者水平有限，书中不妥之处在所难免，敬请广大读者批评指正。

作 者

2017 年 9 月

目 录

| | |
|----------------------------|----|
| 第 1 章 燃烧化学热力学与化学动力学基础 | 1 |
| 1.1 生成焓、反应焓及燃烧焓 | 1 |
| 1.1.1 生成焓 | 1 |
| 1.1.2 反应焓 | 3 |
| 1.1.3 燃烧焓 | 4 |
| 1.2 热化学定律 | 5 |
| 1.2.1 Lavoisier-Laplace 定律 | 5 |
| 1.2.2 Hess 定律 | 5 |
| 1.3 化学平衡与平衡常数 | 7 |
| 1.3.1 化学平衡条件 | 7 |
| 1.3.2 化学平衡常数 | 10 |
| 1.3.3 平衡常数与反应自由焓的关系 | 11 |
| 1.4 燃烧过程的热力计算 | 11 |
| 1.4.1 理论空气量 | 12 |
| 1.4.2 过量空气系数和当量比 | 12 |
| 1.4.3 绝热火焰温度 | 13 |
| 1.5 化学反应速率 | 17 |
| 1.5.1 浓度及其表示法 | 17 |
| 1.5.2 化学反应速率定义 | 18 |
| 1.5.3 化学反应速率方程式 | 18 |
| 1.5.4 反应级数及反应分子数 | 19 |
| 1.6 影响反应速率的因素 | 19 |
| 1.6.1 压力、浓度对反应速率的影响 | 19 |
| 1.6.2 温度对化学反应速率的影响 | 20 |
| 1.6.3 活化能对化学反应速率的影响 | 21 |

| | |
|----------------------------------|-----------|
| 1.7 链式反应 | 22 |
| 1.7.1 不分枝链式反应 | 23 |
| 1.7.2 分枝链式反应 | 24 |
| 习题 | 27 |
| 第 2 章 燃烧物理学基本方程 | 28 |
| 2.1 分子输送基本定律 | 28 |
| 2.1.1 牛顿黏性定律 | 28 |
| 2.1.2 傅里叶导热定律 | 28 |
| 2.1.3 菲克扩散定律 | 29 |
| 2.1.4 输运系数之间的关系 | 30 |
| 2.2 基本守恒方程 | 30 |
| 2.2.1 质量守恒方程 | 30 |
| 2.2.2 动量守恒方程 | 32 |
| 2.2.3 扩散方程 | 33 |
| 2.2.4 能量守恒方程 | 34 |
| 2.2.5 二维边界层守恒方程 | 36 |
| 2.3 泽尔多维奇变换与广义雷诺比拟 | 37 |
| 2.3.1 泽尔多维奇变换 | 37 |
| 2.3.2 广义雷诺比拟 | 38 |
| 2.4 斯特藩流与相分界面内移 | 38 |
| 2.4.1 斯特藩流 | 39 |
| 2.4.2 相分界面的内移 | 41 |
| 习题 | 42 |
| 第 3 章 预混火焰 | 43 |
| 3.1 预混气中的一维燃烧波 | 43 |
| 3.1.1 Rayleigh 关系式 | 44 |
| 3.1.2 Rankine-Hugoniot 关系式 | 45 |
| 3.2 层流预混火焰 | 47 |
| 3.2.1 火焰传播的基本概念 | 47 |
| 3.2.2 层流火焰传播速度 | 48 |
| 3.2.3 影响层流火焰传播速度及火焰厚度的因素 | 51 |
| 3.3 湍流预混火焰 | 53 |
| 3.3.1 湍流火焰的物理描述 | 54 |
| 3.3.2 湍流预混火焰速度 | 54 |
| 3.3.3 湍流火焰传播速度的影响因素 | 56 |
| 3.4 预混火焰的稳定 | 58 |
| 3.4.1 一维层流火焰的稳定 | 58 |
| 3.4.2 本生灯火焰的稳定 | 59 |
| 3.4.3 高速混气流中火焰稳定 | 62 |

| | |
|-------------------------|-----|
| 习题 | 67 |
| 第 4 章 扩散火焰 | 68 |
| 4.1 自由射流扩散火焰 | 68 |
| 4.1.1 自由射流特性 | 68 |
| 4.1.2 层流射流扩散火焰 | 70 |
| 4.1.3 湍流射流扩散火焰 | 72 |
| 4.2 纵向受限射流火焰 | 76 |
| 4.2.1 纵向受限射流的流动特性 | 76 |
| 4.2.2 布克-舒曼的无回流区理论解 | 77 |
| 4.3 旋转射流扩散火焰 | 79 |
| 4.3.1 弱旋转射流扩散火焰 | 80 |
| 4.3.2 强旋转射流扩散火焰 | 81 |
| 习题 | 82 |
| 第 5 章 着火与熄火过程 | 83 |
| 5.1 着火的热自燃理论 | 83 |
| 5.1.1 着火条件 | 83 |
| 5.1.2 谢苗诺夫的非稳态分析法 | 84 |
| 5.1.3 谢苗诺夫方程和着火界限 | 87 |
| 5.1.4 着火感应期 | 89 |
| 5.2 开口系统中气流的热自燃分析 | 90 |
| 5.3 熄火理论 | 92 |
| 5.3.1 朗格威尔均匀搅拌反应器熄火分析 | 92 |
| 5.3.2 着火与熄火的 S 曲线 | 93 |
| 5.4 点火理论 | 95 |
| 5.4.1 点火方法 | 95 |
| 5.4.2 电火花点火理论 | 97 |
| 习题 | 98 |
| 第 6 章 液体燃料燃烧 | 99 |
| 6.1 燃油雾化 | 99 |
| 6.1.1 燃油雾化机理 | 99 |
| 6.1.2 燃油雾化特征参数 | 102 |
| 6.1.3 喷嘴及其工作原理 | 104 |
| 6.2 油珠的蒸发与燃烧 | 110 |
| 6.2.1 蒸发或燃烧时的油珠温度 | 110 |
| 6.2.2 油珠蒸发或燃烧时的斯特藩流 | 110 |
| 6.2.3 高温环境中相对静止油珠的蒸发速率 | 111 |
| 6.2.4 相对静止油珠的燃烧 | 113 |
| 6.2.5 强迫对流条件下油珠的蒸发或燃烧速率 | 114 |
| 6.2.6 d^2 定律及油珠寿命 | 115 |

| | |
|-------------------------------|------------|
| 6.3 油雾燃烧 | 116 |
| 6.3.1 油雾燃烧模型 | 116 |
| 6.3.2 滴群扩散燃烧 | 117 |
| 习题 | 118 |
| 第 7 章 煤的燃烧基础 | 119 |
| 7.1 煤的组成与特性 | 119 |
| 7.1.1 煤的种类 | 119 |
| 7.1.2 煤的化学组成与性质 | 120 |
| 7.1.3 煤的化学分析 | 120 |
| 7.2 煤的燃烧过程 | 121 |
| 7.3 固体碳粒的燃烧 | 122 |
| 7.3.1 碳粒的燃烧 | 122 |
| 7.3.2 碳粒燃烧的化学反应 | 125 |
| 7.3.3 多孔性对碳粒燃烧的影响 | 128 |
| 7.3.4 影响碳粒燃烧的因素 | 129 |
| 习题 | 133 |
| 第 8 章 燃烧污染物排放与控制 | 134 |
| 8.1 燃烧产生的污染物及其危害 | 134 |
| 8.2 污染物排放的定量描述 | 135 |
| 8.2.1 排放因子 | 135 |
| 8.2.2 折算浓度 | 136 |
| 8.2.3 各种特定的排放测量 | 136 |
| 8.3 燃烧污染物生成 | 137 |
| 8.3.1 氮氧化合物的生成 | 137 |
| 8.3.2 CO 的生成 | 139 |
| 8.3.3 未燃碳氢化合物 | 140 |
| 8.3.4 烟尘的生成 | 141 |
| 8.4 燃烧污染物控制 | 142 |
| 8.4.1 氮氧化合物控制 | 142 |
| 8.4.2 CO 与 HC 的控制 | 144 |
| 8.4.3 排气冒烟控制 | 144 |
| 习题 | 145 |
| 参考文献 | 146 |

第1章 燃烧化学热力学与化学动力学基础

燃烧过程的本质就是一个剧烈的化学反应过程，因此研究燃烧问题实际上就是研究一个带化学反应的体系的问题。化学热力学是把热力学基本定律应用于有化学反应的系统，分析化学反应过程中能量转化的规律、化学反应进行的方向以及化学平衡等问题。化学热力学的具体任务是：①根据热力学第一定律分析化学能转变为热能的能量变化，确定化学反应的热效应；②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，这里主要分析燃烧反应平衡时的燃烧产物的温度及成分的确定。

化学动力学是化学学科的一个组成部分，与化学热力学研究反应系统初、终态的热力状态以及过程中能量转化规律不同，化学动力学研究化学反应系统从一个状态到另一个状态的变化时所经历的过程以及过程所需要的时间，即化学反应速率。化学动力学的具体任务是：①确定化学反应速率的大小以及影响化学反应速率的因素；②研究各种化学反应机制，即研究由反应物变化到生成物所经历的具体途径。化学动力学的目标是揭示化学反应速率变化的本质，使人们在生产实践中能够根据需要控制化学反应速率。

1.1 生成焓、反应焓及燃烧焓

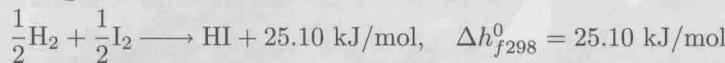
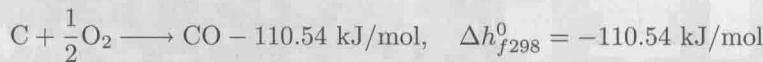
化学反应往往伴随着热量的吸收或释放，当体系在等温、等压或等温、等容条件下进行某个化学反应，且除了膨胀功以外不做任何其他形式的功时，系统吸收或释放的热量称为该反应的热效应。根据不同的反应，热效应又可分为生成焓、反应焓以及燃烧焓。根据热力学的定义，吸热时热效应为正，放热时热效应为负。

1.1.1 生成焓

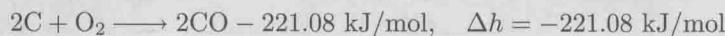
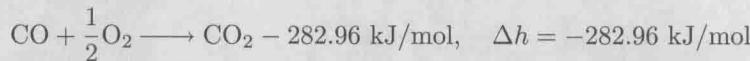
由稳定的单质在等温、等压条件下生成 1mol 的化合物时的热效应，称为该化合物的生成焓，以 Δh_f 表示，单位为 kJ/mol。

同一物质的生成焓在不同的温度、压力下是不相同的，如果化合物的生成反应是在一个标准大气压 ($1\text{atm}=1.01325\times 10^5\text{Pa}$)、 $298\text{K}(25^\circ\text{C})$ 温度下进行的，则生成焓为该化合物的标

准生成焓。标准生成焓以 Δh_{f298}^0 表示，上标“0”表示一个标准大气压，下标中“298”表示标准温度 298K。例如，



常见物质的标准生成焓如表 1-1 所示。由表可见，稳定单质的标准生成焓为零。注意下列反应方程式获得的反应热均不是生成焓：



前者 CO 不是稳定的单质，后者生成化合物的量不是 1mol。

表 1-1 物质的标准生成焓(1atm、298K)

| 名称 | 分子式 | 状态 | 生成焓/(kJ/mol) |
|---------|--------------------------------|----|--------------|
| 一氧化碳 | CO | 气 | -110.54 |
| 二氧化碳 | CO ₂ | 气 | -393.51 |
| 甲烷 | CH ₄ | 气 | -74.89 |
| 乙炔 | C ₂ H ₂ | 气 | 226.90 |
| 乙烯 | C ₂ H ₄ | 气 | 52.55 |
| 苯 | C ₆ H ₆ | 气 | 82.93 |
| 苯 | C ₆ H ₆ | 液 | 49.04 |
| 正辛烷 | C ₈ H ₁₈ | 液 | -249.95 |
| 正辛烷 | C ₈ H ₁₈ | 气 | -208.45 |
| 氧化钙 | CaO | 晶 | -635.13 |
| 碳酸钙 | CaCO ₃ | 晶 | -211.27 |
| 氧 | O ₂ | 气 | 0 |
| 氮 | N ₂ | 气 | 0 |
| 碳 (石墨) | C | 晶 | 0 |
| 碳 (金刚石) | C | 晶 | 1.88 |
| 水 | H ₂ O | 气 | -241.84 |
| 水 | H ₂ O | 液 | -285.85 |
| 乙烷 | C ₂ H ₆ | 气 | -84.68 |
| 丙烷 | C ₃ H ₈ | 气 | -103.85 |
| 正丁烷 | C ₄ H ₁₀ | 气 | -124.72 |
| 异丁烷 | C ₄ H ₁₀ | 气 | -131.58 |
| 正戊烷 | C ₅ H ₁₂ | 气 | -146.44 |
| 正己烷 | C ₆ H ₁₄ | 气 | -167.92 |
| 正庚烷 | C ₇ H ₁₆ | 气 | -187.81 |
| 丙烯 | C ₃ H ₆ | 气 | 20.29 |

续表

| 名称 | 分子式 | 状态 | 生成焓/(kJ/mol) |
|------|--|----|--------------|
| 甲醛 | CH ₂ O | 气 | -115.9 |
| 乙醛 | C ₂ H ₄ O | 气 | -166.36 |
| 甲醇 | CH ₃ OH | 液 | -238.57 |
| 乙醇 | C ₂ H ₆ O | 液 | -277.65 |
| 甲酸 | CH ₂ O ₂ | 液 | -409.19 |
| 乙酸 | C ₂ H ₄ O ₂ | 液 | -487.02 |
| 丙酸 | C ₂ H ₄ O ₂ | 固 | -826.76 |
| 四氯化碳 | CCl ₄ | 液 | -139.32 |
| 氨基乙酸 | C ₂ H ₅ O ₂ N | 固 | -528.56 |
| 氨 | NH ₃ | 气 | -46.02 |
| 溴化氢 | HBr | 气 | -35.98 |
| 碘化氢 | HI | 气 | 25.10 |

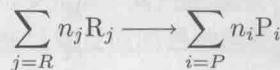
1.1.2 反应焓

在等温、等压条件下由几种化合物或单质反应形成生成物时吸收或释放的热量称为反应焓，以 ΔH_R 表示，单位为 kJ。反应焓等于生成物焓的总和与反应物焓的总和之差。在标准状态下的反应焓称为标准反应焓，以 ΔH_{R298}^0 表示。

$$\Delta H_{R298}^0 = \sum_{i=P} n_i \Delta h_{f298i}^0 - \sum_{j=R} n_j \Delta h_{f298j}^0 \quad (1-1)$$

式中， P 为生成物的参数； R 为反应物的参数； n 为物质的量。

对于任意给定压力和温度，反应焓又该如何计算呢？首先对于理想气体而言，焓只是温度的函数，与气体的压力无关。假设某化学反应的方程式如下：



则该反应的反应焓为

$$\begin{aligned} \Delta H_{RT}^0 &= \sum_{i=P} n_i \Delta h_{fTi}^0 - \sum_{j=R} n_j \Delta h_{fTj}^0 \\ \frac{d(\Delta H_{RT}^0)}{dT} &= \sum_{i=P} n_i \frac{d(\Delta h_{fTi}^0)}{dT} - \sum_{j=R} n_j \frac{d(\Delta h_{fTj}^0)}{dT} \\ &= \sum_{i=P} n_i c_{Pi} - \sum_{j=R} n_j c_{Pj} \\ &= n_P c_{PP} - n_R c_{PR} \end{aligned}$$

式中， n_P 、 n_R 分别为生成物、反应物的总物质的量； c_{PP} 、 c_{PR} 分别为生成物、反应物的平均定压比热容。

可见反应焓随温度的变化率等于反应物和生成物的定压比热容之差。这个关系称为 Kirchoff 定律。积分上式可得

$$\Delta H_{RT}^0 = \Delta H_{R298}^0 + \int_{298}^T (n_P c_{PP} - n_R c_{PR}) dT \quad (1-2)$$

式中，反应物和生成物的定压比热容随温度的变化可查有关物性表。若定压比热容视为定值，则

$$\Delta H_{RT}^0 = \Delta H_{R298}^0 + (n_P c_{PP} - n_R c_{PR}) (T - 298) \quad (1-3)$$

通常将物质温度偏离标准温度(即 298K)所造成物质焓值变化称为显焓，上式表明，任意温度下的反应焓等于标准反应焓加上产物与反应物显焓的差值。

1.1.3 燃烧焓

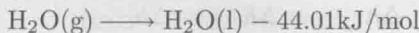
1mol 的燃料在等温、等压条件下完全燃烧释放出来的热量称为燃烧焓，也称为燃烧热或热值。标准状态下的燃烧焓称为标准燃烧焓，以 Δh_{C298}^0 表示，单位为 kJ/mol。表 1-2 给出了各种燃料的标准燃烧焓。

表 1-2 各种燃料的标准燃烧焓(1atm、298K, 产物中 H_2O 为液态)

| 名称 | 分子式 | 状态 | 标准燃烧焓/(kJ/mol) |
|-------|----------------|----|----------------|
| 碳(石墨) | C | 固 | -393.51 |
| 氢 | H_2 | 气 | -285.77 |
| 一氧化碳 | CO | 气 | -282.84 |
| 甲烷 | CH_4 | 气 | -881.99 |
| 乙烷 | C_2H_6 | 气 | -1541.39 |
| 丙烷 | C_3H_8 | 气 | -2201.61 |
| 丁烷 | C_4H_{10} | 液 | -2870.64 |
| 戊烷 | C_5H_{12} | 液 | -3486.95 |
| 庚烷 | C_7H_{16} | 液 | -4811.18 |
| 辛烷 | C_8H_{18} | 液 | -5450.50 |
| 十二烷 | $C_{12}H_{26}$ | 液 | -8132.43 |
| 十六烷 | $C_{16}H_{34}$ | 固 | -1070.69 |
| 乙烯 | C_2H_4 | 气 | -1411.26 |
| 甲醇 | CH_3OH | 液 | -712.95 |
| 乙醇 | C_2H_6O | 液 | -1370.94 |
| 苯 | C_6H_6 | 液 | -3273.14 |
| 环戊烷 | C_5H_{10} | 液 | -3278.59 |
| 环庚烷 | C_7H_{14} | 液 | -4549.26 |

值得注意的是，碳氢燃料的燃烧产物均含有 H_2O ，产物中 H_2O 以气态计算和以液态计算所获得的燃料燃烧焓是不相同的，这是因为两者的生成焓是不同的，液态 H_2O 的标准生

成焓为 -285.85 kJ/mol , 气态 H_2O 的标准生成焓为 -241.84 kJ/mol , 所以



$$\Delta h_{298}^0 = -44.01\text{ kJ/mol}$$

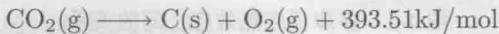
这里 Δh_{298}^0 实际上就是 1mol 液态 H_2O 的汽化潜热, 式中, g 代表气态, l 代表液态。可见产物中的 H_2O 以液态计算比以气态计算时的燃烧热高, 工业上也称为高热值, 以气态 H_2O 计算时的燃烧焓称为低热值, 记为 LHV。

1.2 热化学定律

在工程实践中有些反应的热效应很难实验测量, 这时可通过某些已知反应的热效应计算出来, 而计算的基础就是热化学定律。

1.2.1 Lavoisier-Laplace 定律

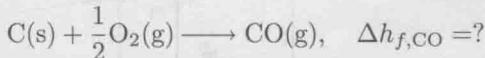
Lavoisier-Laplace 定律指出: 化合物的分解热等于它的生成热, 两者符号相反。例如,



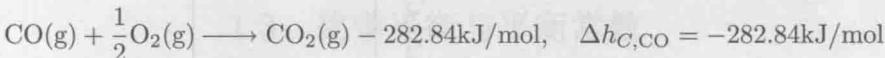
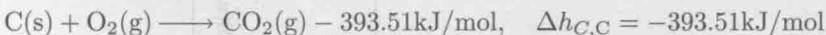
$\text{CO}_2(\text{g})$ 的生成热(焓)为 -393.51 kJ/mol , 式中, s 代表固态。

1.2.2 Hess 定律

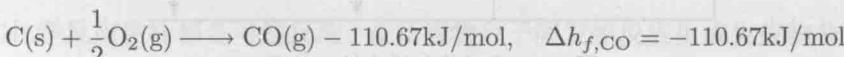
在热力学中系统与外界交换的热量是过程量, 而热效应专指定温反应过程中不做有用功时的热量, 可以看作状态量, 即当反应前后物质的种类给定时, 热效应只取决于反应前后的状态, 与中间经历的反应途径无关。根据这一思想, 俄国学者 Hess 在 1840 年指出: 等温化学反应中不管过程是一步还是几步完成, 其产生或吸收的净热量是相同的。这就是 Hess 定律。利用 Hess 定律可以根据一些已知反应的热效应计算那些难以直接测量的反应的热效应。例如,



碳与氧反应生成一氧化碳的反应在实验中很难控制, 产物中无法保证没有 CO_2 产生, 因此难以直接测量其热效应, 但如果已知下列两个反应的热效应, 就可以通过 Hess 定律计算出碳与氧反应生成一氧化碳的热效应。已知



将上面两化学方程式相减可得



由此可见

$$\begin{aligned}\Delta h_{f,CO} &= \Delta h_{C,C} - \Delta h_{C,CO} \\ &= -393.51 - (-282.84) \\ &= -110.67(\text{kJ/mol})\end{aligned}$$

热效应之间的这种关系还可以用图 1-1 表示。

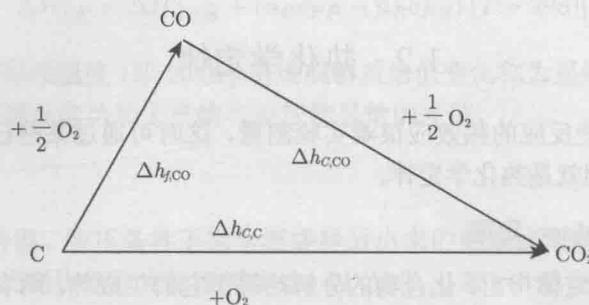


图 1-1 多步反应热效应之间的关系

为了计算出反应的热效应, 可以借助某些辅助反应, 至于反应是否按照中间途径进行则无须考虑。值得注意的是每一个实验数据都会存在一定的误差, 因此计算的结果与实验结果有时会略有不同。

Hess 定律还可用来根据生成焓计算某些反应的反应焓或燃烧焓。图 1-2 给出了燃烧反应中的生成焓与反应焓之间的关系图, 图 1-3 则为燃烧反应的 H-T 图, 从此图中可以直接得出反应焓。

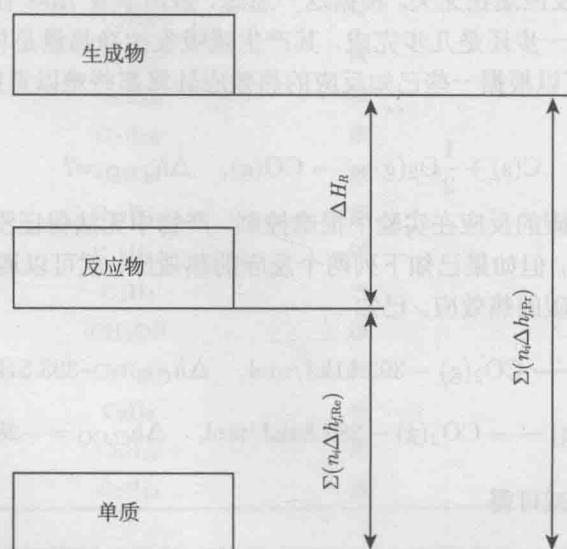
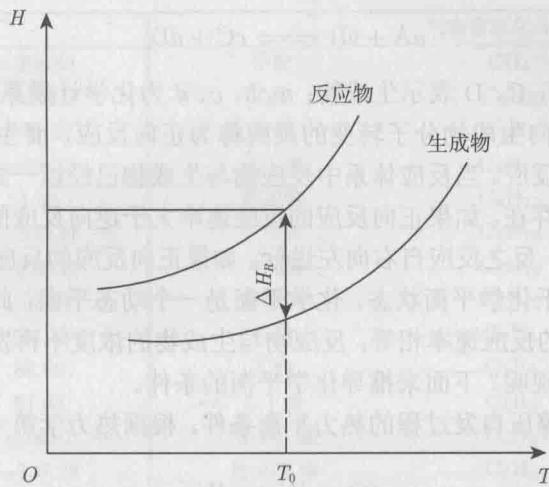


图 1-2 生成焓与反应焓的关系

图 1-3 燃烧反应的 H - T 图

根据 Hess 定律以及 Kirchoff 定律, 图 1-4 给出了任意温度下的反应焓与标准反应焓的关系, 这一关系的数学表达式就是式 (1-3)。

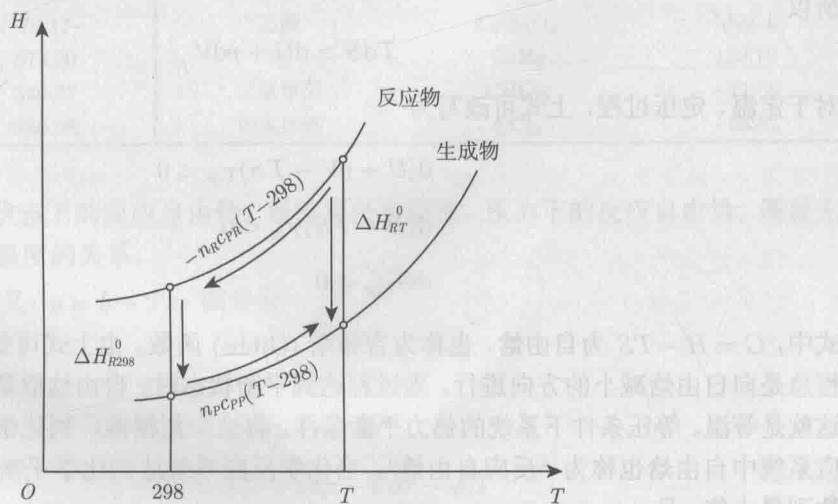


图 1-4 任意温度下的反应焓与标准反应焓的关系

1.3 化学平衡与平衡常数

1.3.1 化学平衡条件

实际的化学反应往往都是可逆反应, 在反应物分子间发生反应生成生成物分子的同时, 也会发生生成物的分子再反应生成反应物分子, 即反应在正反两个方向进行。用化学方程式