

研 究 生 教 材

国防科技大学研究生教材专项经费资助

# Combustion Principle of Rocket Engine

# 火箭发动机燃烧原理

● 杨 涛 方丁酉 唐乾刚 著 ●

国防科技大学出版社

研 究 生 教 材  
国防科技大学研究生教材专项经费资助

# 火箭发动机燃烧原理

杨 涛 方丁酉 唐乾刚 著

国防科技大学出版社  
·长沙·

## 内容简介

本书论述火箭发动机稳态燃烧原理,共十章。前三章回顾与火箭发动机燃烧有关的一般燃烧基础知识,包括热化学和化学动力学基础、多组分反应流体基本守恒方程和层流燃烧。第四章至第七章,围绕火箭发动机燃烧特点,论述火箭发动机燃烧基础,包括湍流燃烧、两相流动和两相湍流燃烧、颗粒燃烧和层流边界层燃烧。第八章至第十章分别论述液体火箭发动机喷雾燃烧、固体火箭发动机燃烧和固液火箭发动机燃烧,反映了近期国内外的研究水平。

本书在讲清物理概念的基础上,着重从数值模拟入手研究燃烧规律。本书作为研究生教材编写,也可作为高年级本科生教学和学习用书,并可作为有关专业研究、设计人员和教师的参考用书。

### 图书在版编目(CIP)数据

火箭发动机燃烧原理/杨涛,方丁酉,唐乾刚著. —长沙:国防科技大学出版社, 2008.9

ISBN 978 - 7 - 81099 - 497 - 2

I . 火… II . ①杨… ②方… ③唐… III . 火箭发动机 - 燃烧理论 IV . V430

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008)第 062449 号

国防科技大学出版社出版发行

电话:(0731)4572640 邮政编码:410073

<http://www.gfkdcbs.com>

责任编辑:石少平 责任校对:曹红

新华书店总店北京发行所经销

国防科技大学印刷厂印装

\*

开本:787×960 1/16 印张:24.75 字数:485千

2008年9月第1版第1次印刷 印数:1-1000册

ISBN 978 - 7 - 81099 - 497 - 2

定价:48.00元

# 主要符号与常数

|           |   |
|-----------|---|
| $A$       | 面积( $\text{m}^2$ ), 指前因子  |
| $b$       | 综合变量  |
| $B_m$     | Spalding 传递系数   |
| $c$       | 比热容, 颗粒比热容( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ )   |
| $c_p$     | 定压比热容( $\text{J}/\text{kg}\cdot\text{K}$ )  |
| $C$       | 摩尔浓度( $\text{mol}/\text{m}^3$ )   |
| $\dot{C}$ | 摩尔消耗率( $\text{mol}/\text{m}^3\cdot\text{s}$ )   |
| $D$       | 质量扩散系数( $\text{m}^2/\text{s}$ )   |
| $C_D$     | 颗粒阻力系数  |
| $D_H$     | 水力直径( $\text{m}$ )  |
| $e$       | 单位质量混合物内能( $\text{J}/\text{kg}$ )   |
| $E$       | 单位质量混合物总能量( $\text{J}/\text{kg}$ )  |
| $E_a$     | 反应活化能( $\text{J}/\text{mol}$ )  |
| $f$       | 混合分数  |
| $f_m$     | 相间传质对斯托克斯流阻力系数的修正因子   |
| $g$       | 单位质量物质体积力矢量( $\text{N}/\text{kg}$ )   |
| $g$       | 混合气体质量流率( $\text{kg}/\text{m}^2\cdot\text{s}$ )   |
| $g_i$     | 体积力在 $i$ 方向的分量( $\text{N}/\text{kg}$ )  |
| $g_m$     | 相间传质对斯托克斯流 Nusselt 数的修正因子   |
| $g_p$     | 相间相对运动对斯托克斯流 Nusselt 数的修正因子   |
| $G, G_0$  | 吉布斯自由能和标准吉布斯自由能   |
| $g(v)$    | 分子速度分布函数  |
| $h$       | 混合气体的焓( $\text{J}/\text{kg}$ ), 对流换热系数( $\text{J}/\text{s}\cdot\text{m}^2\cdot\text{K}$ ) |
| $h$       | 普朗克(Planck)常数( $6.626196 \times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ )                         |
| $h_d$     | 质量传递系数( $\text{m}/\text{s}$ )   |
| $h_i$     | 组分 $i$ 的焓( $\text{J}/\text{kg}$ )   |

|                              |   |
|------------------------------|---|
| $h_t$                        | 混合气总焓(J/kg)   |
| $h_f$                        | 混合气冻结总焓(J/kg)   |
| $\Delta h_r^T, \Delta h_r^0$ | 温度 $T$ 时质量反应焓和标准质量反应焓(J/kg)                                 |
| $h_{f,AB}^0$                 | 化合物 $AB$ 的生成焓(J/kg)   |
| $H$                          | 混合气体的焓(J/mol)   |
| $H_i^T, H_i^0$               | 温度 $T$ 时组分 $i$ 的焓和标准焓(J/mol)                                |
| $\Delta H_r^T, \Delta H_r^0$ | 温度 $T$ 时反应焓和标准反应焓(J)  |
| $H_{f,AB}^0$                 | 化合物 $AB$ 的生成焓(J/mol)  |
| $\Delta H_c^0$               | 标准燃烧焓(J/mol)  |
| $\Delta H_v$                 | 液滴高温高压下蒸发相变热(J/kg)  |
| $J_s$                        | 组分 $s$ 的质量扩散流率( $\text{kg}/\text{m}^2 \cdot \text{s}$ )     |
| $k$                          | 反应速率常数  |
| $k_b$                        | 逆向反应速率常数  |
| $k_f$                        | 正向反应速率常数  |
| $k_B$                        | Boltzmann 常数( $1.380622 \times 10^{-23} \text{J/K}$ )       |
| $K$                          | 化学反应平衡常数, 湍流脉动动能(J/kg)                                      |
| $K_E$                        | 化学反应平衡常数, $K_E = k_f/k_b$                                   |
| $L$                          | 阿伏加德罗(Avogadro)常数( $6.022169 \times 10^{23} \text{l/mol}$ ) |
| $Le$                         | 刘易斯(Lewis)数   |
| $L_v$                        | 蒸发潜热(J/kg)  |
| $m$                          | 反应级数, 分子质量, 质量(kg)  |
| $\dot{m}$                    | 颗粒质量消耗率(kg/s), 液滴蒸发率(kg/s), 气体质量流率(kg/s)                    |
| $m_p$                        | 一个颗粒质量(kg)  |
| $\dot{m}_p$                  | 一个颗粒的质量消耗率, $\dot{m}_p = dm_p/dt$                           |
| $M$                          | 摩尔质量(kg/mol), 相对分子质量  |
| $n_p$                        | 颗粒数密度   |
| $Nu$                         | Nusselt 数   |
| $Nu_s$                       | 斯托克斯流 Nusselt 数   |
| $p$                          | 压力(Pa)  |
| $p_i$                        | 组分 $i$ 的分压(Pa)  |
| $Pr$                         | 普朗特(Prandtl)数   |
| $q$                          | 分子有效碰撞分数  |

|                |  |
|----------------|--|
| $Q_p$          | 固体推进剂或固体燃料凝相反应反应热(J/kg)  |
| $Q_F$          | 单位质量燃料燃烧的反应热(J/kg)   |
| $Q_s$          | 净生成单位质量组分 $s$ 的反应热(J/kg)   |
| $r$            | 半径(m), 燃速(mm/s)  |
| $\dot{r}$      | 后退速率(mm/s)   |
| $R$            | 气体常数(J/kg·K)   |
| $Re$           | 雷诺(Reynolds)数  |
| $R_u$          | 通用气体常数(8.314J/mol·K)   |
| $S, S_0$       | 摩尔熵和标准摩尔熵(J/mol·K)   |
| $Sc$           | 施密特(Schmidt)数  |
| $Sh$           | 沙伍德(Shawood)数  |
| $t$            | 时间(s)  |
| $T$            | 温度(K)  |
| $u, v, w$      | 速度分量(m/s)  |
| $\mathbf{v}$   | 速度矢量(m/s)  |
| $\mathbf{v}_s$ | 组分 $s$ 的速度矢量(m/s), $\mathbf{v}_s = \mathbf{V}_s + \mathbf{v}$        |
| $V$            | 容积(m <sup>3</sup> )  |
| $\mathbf{V}_s$ | 组分 $s$ 相对于混合气的速度(m/s)  |
| $X$            | 摩尔分数   |
| $Y$            | 质量分数   |
| $Z$            | 综合变量   |
| $Z_{AB}$       | 分子碰撞频率   |
| $\alpha$       | 热扩散系数(m <sup>2</sup> /s)   |
| $\delta$       | 边界层厚度(m)   |
| $\gamma$       | 比热容比   |
| $\epsilon$     | 湍流耗散率, 反应进行度   |
| $\lambda$      | 导热系数, 气体导热系数(J/s·m·K)  |
| $\mu$          | 动力粘性系数(Pa·s)   |
| $\rho$         | 密度, 气体密度(kg/m <sup>3</sup> )   |
| $\rho_p$       | 固体药柱密度, 颗粒相浓度(kg/m <sup>3</sup> )                                    |
| $\sigma$       | 分子碰撞截面, 分子平均碰撞直径, 表面张力(N/m)  |
| $\sigma$       | 斯蒂芬-玻耳兹曼常数( $5.6697 \times 10^{-8} \text{ W/m}^2 \cdot \text{K}^4$ ) |
| $\sigma_{ij}$  | 应力张量的分量(N/m <sup>2</sup> )   |

## 火箭发动机燃烧原理

|                  |  |         |
|------------------|--|---------|
| $\tau_{ij}$      | 切应力张量分量(N/m <sup>2</sup> )                   | Q       |
| $\tau_k$         | $k$ 颗粒动量传递松弛时间(s)                            | Q       |
| $\tau_t$         | 涡旋生存期(s)                                     | Q       |
| $\tau_R$         | 颗粒穿过涡旋的时间(s)                                 | Q       |
| $\tau_T$         | 颗粒热量传递松弛时间(s)                                | Q       |
| $\tau_V$         | 颗粒动量传递松弛时间                                   | Q       |
| $\nu$            | 运动粘性系数, $\nu = \mu/\rho$ (m <sup>2</sup> /s) | Q       |
| $v_j', v_j''$    | 反应物、产物化学计量系数                                 | Q       |
| $\Phi_D$         | 粘性耗散能  | Q       |
| $\dot{\omega}_i$ | 单位体积中组分 $i$ 的质量净生成率(kg/m <sup>3</sup> ·s)    | Q       |
| $\dot{\omega}$   | 化学反应速率                                       | Q       |
| 下标               |  | Q       |
| $e$              | 边界层外缘  | T       |
| $f$              | 火焰面  | u, v, w |
| $F$              | 燃料   | v       |
| $g$              | 气体   | v       |
| $l$              | 液体   | V       |
| $O$              | 氧化性气体  | V       |
| $s$              | 表面, 固体, 组分                                   | X       |
| $t$              | 湍流   | Y       |
| $w$              | 壁面   | Z       |

# 前 言

本书是为航空航天推进学科研究生编写的教材，是作者在多年的教学经验和科研成果的基础上编写而成的，并吸取了众多研究生的研究成果和国内外的先进科技成果。

本书共 10 章，第 1~3 章，主要回顾与火箭发动机燃烧有关的一般燃烧基础，第 4~7 章，主要叙述火箭发动机燃烧基础，第 8~10 章利用前几章的理论研究液体火箭发动机、固体火箭发动机和固液火箭发动机的燃烧。火箭发动机燃烧涉及的问题很多，本书只研究了发动机的稳态燃烧。

在本书的编写过程中，发现许多科技文献和教科书关于化学反应热效应的符号不统一。有的采用热力学中的定义，认为化学反应放热值为负，吸热值为正。但有的反之，或两者兼有。本书统一采用热力学的定义，燃烧反应的放热值是负的，负得越大，放热越多。这样，本书的许多公式和某些教科书不一致，望读者注意这一点。

本书由作者们分工起草，然后共同讨论，最后由方丁酉教授统一修改定稿。

本书编写中力求物理概念清楚，数学推导严谨，内容选择理论联系实际，反映最新科技成果。但由于科技发展很快，作者水平有限，缺点和错误在所难免，恳请读者不吝指正。

感谢国防科技大学研究生院和航天与材料工程学院对本书的关心和支持。感谢王振国教授、夏智勳教授、张为华教授、张炜教授及他们的学生们的帮助，特别感谢胡建新博士提供了大量参考文献。感谢责任编辑对本书出版所作的努力。感谢所有为本书出版提供帮助的人们。

作者

2008.9





|       |                                     |      |
|-------|-------------------------------------|------|
| 2.2   | 基本守恒方程                              | (33) |
| 2.2.1 | 雷诺(Reynolds)输运定理                    | (33) |
| 2.2.2 | 混合气体质量守恒方程                          | (35) |
| 2.2.3 | 组分质量守恒方程(扩散方程)                      | (35) |
| 2.2.4 | 动量守恒方程                              | (36) |
| 2.2.5 | 能量守恒方程                              | (37) |
| 2.3   | 泽尔多维奇(Zeldovich)转换和广义雷诺(Reynolds)比拟 | (43) |
| 2.3.1 | Zeldovich 转换                        | (43) |
| 2.3.2 | 广义 Reynolds 比拟                      | (44) |
| 2.4   | 斯蒂芬(Stefan)流和相分界面上的边界条件             | (45) |
| 2.4.1 | Stefan 流                            | (46) |
| 2.4.2 | 相分界面的内移                             | (49) |
| 2.4.3 | 固相-气相分界面上的边界条件                      | (49) |
| 2.4.4 | 液相-气相分界面上的边界条件                      | (52) |
| 2.5   | 化学反应(或燃烧)相似准则                       | (53) |
|       | 参考文献                                | (54) |

### 第三章 层流燃烧

|       |                                |      |
|-------|--------------------------------|------|
| 3.1   | 层流预混燃烧                         | (56) |
| 3.1.1 | 缓燃波与爆轰波                        | (56) |
| 3.1.2 | 雨果尼奥(Hugoniot)曲线               | (57) |
| 3.1.3 | 层流火焰传播的热理论                     | (60) |
| 3.2   | 气体燃料射流扩散燃烧                     | (60) |
| 3.2.1 | 射流燃烧的物理现象与基本方程                 | (65) |
| 3.2.2 | 限制性射流燃烧的贝克-舒曼(Burke-Schumann)解 | (67) |
|       | 参考文献                           | (70) |

### 第四章 湍流燃烧

|       |                     |      |
|-------|---------------------|------|
| 4.1   | 湍流与湍流燃烧概述           | (71) |
| 4.1.1 | 湍流                  | (71) |
| 4.1.2 | 湍流燃烧概述              | (73) |
| 4.2   | 多组分化学反应流守恒方程        | (74) |
| 4.3   | 化学反应湍流 Favre 平均守恒方程 | (75) |
| 4.3.1 | 湍流平均值               | (76) |

|       |                                 |       |
|-------|---------------------------------|-------|
| 4.3.2 | 可压缩化学反应湍流 Favre 平均守恒方程          | (78)  |
| 4.3.3 | 雷诺方程封闭——雷诺应力模拟                  | (79)  |
| 4.3.4 | 能量守恒方程封闭                        | (85)  |
| 4.3.5 | 组分质量守恒方程封闭——反应速率直接封闭            | (86)  |
| 4.4   | 湍流扩散火焰的 PDF 模型                  | (92)  |
| 4.4.1 | 守恒量与混合分数                        | (93)  |
| 4.4.2 | 概率密度分布函数(PDF)                   | (97)  |
| 4.4.3 | $K - \epsilon - \bar{f} - g$ 方程 | (101) |
| 4.4.4 | 方程组数值解方法                        | (103) |
| 4.5   | 湍流预混火焰涡旋破碎模型(简称 EBU 模型)         | (104) |
| 4.5.1 | 涡旋破碎模型(EBU 模型)                  | (105) |
| 4.5.2 | 湍流预混火焰的 $K - \epsilon - g_Y$ 模型 | (107) |
| 4.6   | 湍流燃烧模型评述                        | (109) |
| 4.7   | 多步反应模型                          | (112) |
| 4.7.1 | 两步反应系统                          | (112) |
| 4.7.2 | 四步反应系统                          | (115) |
|       | 参考文献                            | (118) |

## 第五章 两相流动和两相湍流燃烧

|       |                            |       |
|-------|----------------------------|-------|
| 5.1   | 悬浮两相流的基本运动方程               | (120) |
| 5.1.1 | 体积平均值                      | (120) |
| 5.1.2 | 混合物热力学                     | (122) |
| 5.1.3 | 作用于颗粒上的力                   | (124) |
| 5.1.4 | 两相间热量传递                    | (128) |
| 5.1.5 | 体积平均的稀疏悬浮两相反应流守恒方程         | (130) |
| 5.2   | 两相湍流燃烧                     | (139) |
| 5.2.1 | 颗粒轨道模型两相反应湍流的 Favre 平均方程组  | (140) |
| 5.2.2 | 双流体模型                      | (146) |
| 5.2.3 | $K - \epsilon - K_p$ 双流体模型 | (152) |
| 5.2.4 | $K - \epsilon - A_p$ 双流体模型 | (152) |
| 5.3   | 两相湍流燃烧模型评述                 | (153) |
|       | 参考文献                       | (154) |

## 第六章 颗粒燃烧

|                       |       |
|-----------------------|-------|
| 6.1 液滴燃烧              | (156) |
| 6.1.1 液滴在静止气体中的蒸发     | (156) |
| 6.1.2 液滴在静止气体中的蒸发燃烧   | (160) |
| 6.1.3 液滴在强迫对流中的蒸发和燃烧  | (169) |
| 6.1.4 静止气流中液滴的超临界燃烧   | (170) |
| 6.2 固体颗粒燃烧            | (173) |
| 6.2.1 缩球模型            | (174) |
| 6.2.2 颗粒燃烧的缩核模型       | (188) |
| 6.2.3 硼颗粒点火和燃烧        | (193) |
| 6.3 金属颗粒燃烧            | (203) |
| 6.3.1 金属颗粒燃烧模型        | (204) |
| 6.3.2 金属氧化物覆盖时的金属颗粒燃烧 | (213) |
| 参考文献                  | (216) |

## 第七章 层流边界层燃烧

|   |       |
|---|-------|
| 7.1 二维层流反应边界层流动方程和边界条件                          | (218) |
| 7.1.1 二维层流反应边界层流动方程                             | (218) |
| 7.1.2 边界条件                                      | (221) |
| 7.2 化学动力学                                       | (222) |
| 7.2.1 表面反应                                      | (222) |
| 7.2.2 均相反应                                      | (224) |
| 7.3 有相似性解的层流反应边界层                               | (225) |
| 7.3.1 相似性解的概念                                   | (225) |
| 7.3.2 方程变换                                      | (226) |
| 7.3.3 相似性解方程                                    | (228) |
| 7.3.4 存在相似性解的条件                                 | (229) |
| 7.4 $(\xi, \eta)$ 坐标系中层流反应边界层流动方程               | (233) |
| 7.4.1 $(\xi, \eta)$ 坐标系中的边界层流动方程                | (233) |
| 7.4.2 相似性解边界层流动方程和 $(\xi, \eta)$ 坐标系中边界层流动方程的比较 | (236) |
| 7.4.3 非相似层流反应边界层流动方程的数值解                        | (236) |
| 7.5 轴对称层流反应边界层流动                                | (238) |

|                        |  |       |
|------------------------|--|-------|
| 7.5.1                  | 轴对称层流反应边界层流动方程                             | (238) |
| 7.5.2                  | 颗粒燃烧边界层方程                                  | (239) |
| 7.5.3                  | 方程变换                                       | (241) |
| 7.5.4                  | 非相似反应边界层方程级数解                              | (242) |
|                        | 参考文献                                       | (257) |
| <b>第八章 液体火箭发动机喷雾燃烧</b> |  |       |
| 8.1                    | 推进剂组元雾化                                    | (259) |
| 8.2                    | 组元的混合和相之间的热量和质量交换                          | (262) |
| 8.3                    | 液雾两相反应湍流数学模型                               | (264) |
| 8.3.1                  | 基本假设                                       | (265) |
| 8.3.2                  | 液雾两相反应流的守恒方程                               | (265) |
| 8.3.3                  | 液雾两相湍流反应流方程                                | (269) |
| 8.4                    | 气相湍流燃烧模型——涡旋破碎模型( $K - \epsilon - g_y$ 模型) | (273) |
| 8.5                    | 算例   | (275) |
|                        | 参考文献                                       | (283) |
| <b>第九章 固体火箭发动机燃烧</b>   |  |       |
| 9.1                    | 概述   | (284) |
| 9.2                    | 双基推进剂稳态燃烧                                  | (286) |
| 9.2.1                  | 双基推进剂的燃烧波结构                                | (286) |
| 9.2.2                  | 双基推进剂稳态燃烧的 KOCS 模型                         | (289) |
| 9.2.3                  | 双基推进剂的超速、平台和麦撒燃烧现象                         | (294) |
| 9.3                    | 复合推进剂稳态燃烧                                  | (296) |
| 9.3.1                  | 粒状扩散火焰模型(GDF模型)                            | (296) |
| 9.3.2                  | BDP 多火焰模型                                  | (301) |
| 9.3.3                  | 小系综模型(PEM模型)                               | (313) |
| 9.4                    | 侵蚀燃烧                                       | (320) |
| 9.4.1                  | 基于中心高温气流对流传热理论的模型                          | (321) |
| 9.4.2                  | 基于输运特性增强理论的模型                              | (322) |
| 9.4.3                  | 基于燃烧波结构变化的模型                               | (323) |
| 9.4.4                  | 基于边界层反应湍流理论的模型                             | (325) |
|                        | 参考文献                                       | (333) |

## 第十章 固液火箭发动机燃烧

|        |                        |       |
|--------|------------------------|-------|
| 10.1   | 固液火箭发动机燃烧的物理模型         | (335) |
| 10.2   | 基于湍流边界层传热理论的后退速率模型     | (336) |
| 10.2.1 | 理论模型                   | (336) |
| 10.2.2 | 后退速率沿轴向长度的分布           | (340) |
| 10.2.3 | 沿通道长度的平均后退速率           | (341) |
| 10.2.4 | 时间平均和空间-时间平均后退速率       | (342) |
| 10.2.5 | 实验得到的燃面后退速率模型          | (342) |
| 10.3   | 固液火箭发动机燃烧与流动过程的数值模拟    | (345) |
| 10.3.1 | 几何模型和基本假设              | (345) |
| 10.3.2 | 控制方程                   | (346) |
| 10.3.3 | 低雷诺数 $K-\epsilon$ 湍流模型 | (347) |
| 10.3.4 | 边界条件                   | (348) |
| 10.3.5 | 固体燃料热分解和气相反应化学动力学模型    | (350) |
| 10.3.6 | 气相燃烧模型                 | (352) |
| 10.3.7 | 计算结果及分析                | (353) |
| 10.4   | 提高燃面后退速率的方法            | (355) |
| 10.4.1 | 固体药柱中添加含能物质            | (355) |
| 10.4.2 | 气体氧化剂旋流                | (358) |
| 10.4.3 | 熔化层液滴飞溅质量传递            | (367) |
| 10.4.4 | 燃气发生器式固液火箭发动机          | (378) |
| 10.4.5 | 提高燃面后退速率方法简评           | (380) |
|        | 参考文献                   | (380) |

# 第一章 热化学和化学动力学基础

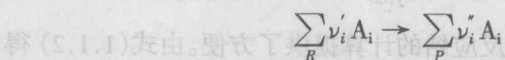
热化学利用热力学第一定律分析化学反应中化学能和热能的相互转换。化学动力学研究化学反应机理和化学反应速率。燃烧是一种剧烈的化学反应。本章简要回顾涉及燃烧领域的有关热化学和化学动力学基础知识。

## 1.1 热化学

### 1.1.1 反应焓、生成焓和燃烧焓

#### 1. 化学反应的反应焓(反应热)

对于一般化学反应



反应物在定压、绝热条件下完成化学反应后,产物冻结回到反应物温度时放出或吸收的热量称为定压反应焓(J)。大多数化学反应都在定压条件下进行,简称定压反应焓为反应焓,或称为化学反应的热效应或反应热。

由热力学第一定律,反应焓为反应物温度下产物与反应物的焓差,即

$$\Delta H_r^T = \sum_P \nu_i'' H_{A_i}^T - \sum_R \nu_i' H_{A_i}^T \quad (1.1.1)$$

式中  $\nu_i'$  和  $\nu_i''$  为化学反应计量系数,即反应式中反应物和产物的摩尔数;  $A_i$  为反应物或产物第  $i$  种化学物质,简称组分;  $\Delta H_r^T$  为温度  $T$  时的反应焓,  $H_{A_i}^T$  为组分  $A_i$  在温度  $T$  时的焓(J/mol)。

如果产物的焓比反应物的焓高,则反应是吸热的,  $\Delta H_r^T$  为正值;反之,则是放热的,  $\Delta H_r^T$  为负值。

如果反应在标准状态(298K, 101.325kPa)下进行,则

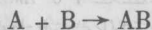
$$\Delta H_r^0 = \sum_{P,R} (\nu_i'' - \nu_i') H_{A_i}^0 \quad (1.1.2)$$

式中  $\Delta H_r^0$  为标准反应焓,  $H_{A_i}^0$  是组分  $A_i$  的标准焓。

## 2. 化合物的生成焓(生成热)

在标准状态(298K和101.325kPa)下由单质合成1摩尔化合物的反应称为生成反应,生成反应的反应焓称为化合物的生成焓,或生成热(J/mol)。单质指标准状态下最稳定、由单一元素组成的自然物质,例如气态  $O_2$ 、 $N_2$ 、 $H_2$ 、 $F_2$ 、 $Cl_2$ 、固体碳(石墨)和金属 Al、Be 等。CO 不是由单一元素组成,C(金刚石)不是最稳定的自然物质,它们都不是单质。

设一般生成反应为

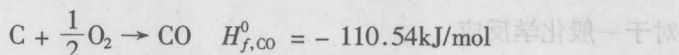


则生成焓为生成反应的标准反应焓,即

$$H_{f,AB}^0 = H_{AB}^0 - H_A^0 - H_B^0 \quad (1.1.3)$$

式中  $H_{f,AB}^0$  为化合物 AB 的生成焓;  $H_{AB}^0$ 、 $H_A^0$  和  $H_B^0$  为化合物 AB、单质 A 和 B 的标准焓。

在热力学的范围内,只能测定物质焓值的变化,而无法测定物质焓的绝对值大小。在实际工程中,通常只要知道物质焓的变化即可解决问题。因此规定:单质的标准焓值为零。这样,  $H_A^0 = H_B^0 = 0$ ,  $H_{f,AB}^0 = H_{AB}^0$ , 即生成焓就是化合物的标准焓。某些物质的生成焓可在参考文献[1]中找到。例如



有了化合物的生成焓,就为反应焓的计算提供了方便。由式(1.1.2)得

$$\Delta H_r^0 = \sum_i (\nu_i'' - \nu_i') H_{f,i}^0 \quad (1.1.4)$$

由基尔霍夫(G. Kirchhoff)定律,化合物 AB 在温度  $T$  时的焓为

$$H_{AB}^T = H_{f,AB}^0 + \int_{298}^T C_{p,AB} dT \quad (1.1.5)$$

式中  $C_{p,AB}$  是组分 AB 的定压摩尔热容(J/mol·K);式中的积分项称为化合物 AB 的热焓,或显焓。

由式(1.1.1),反应在温度  $T$  时的反应焓为

$$\Delta H_r^T = \Delta H_r^0 + \sum_i \int_{298}^T (\nu_i'' - \nu_i') C_{p,i} dT \quad (1.1.6)$$

因此,当已知各组分的生成焓和各组分定压摩尔热容随温度的变化关系,由式(1.1.6)即可求得任何温度下的反应焓。

例如反应:  $C_3H_8(g) + 5O_2(g) \rightarrow 3CO_2(g) + 4H_2O(l)$ ,查表得气态  $C_3H_8$ 、 $O_2$ 、 $CO_2$  和液态  $H_2O$  的生成焓分别为  $-103.85$ 、 $0$ 、 $-393.51$  和  $-285.85$ kJ/mol,由式(1.1.4)

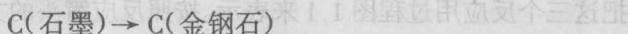


得标准反应焓为

$$3 \times (-393.51) + 4 \times (-285.85) - 1 \times (-103.85) - 5 \times 0 = -2220.08 \text{ kJ}$$

负的反应焓说明该反应是放热的。

在计算反应焓时,除注明反应物和产物的物态(气、液、固)外,还应注明固态物质的晶型,不同的晶型,反应焓是不同的。例如碳的同素异形体 - 石墨和金刚石,它们的生成焓是不同的。例如反应



查表得:  $H_{f,\text{C(金刚石)}}^0 = 1.88 \text{ kJ/mol}$ ,  $H_{f,\text{C(石墨)}}^0 = 0$ , 由此得反应的标准反应焓为

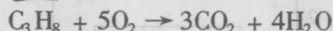
$$\Delta H_{r,0} = 1 \times H_{f,\text{C(金刚石)}}^0 - 1 \times H_{f,\text{C(石墨)}}^0 = 1.88 \text{ kJ}$$

反应焓为正,说明该反应是吸热的。

为了简便,在下面的标注中,气相不标注物态。

### 3. 燃烧焓(燃烧热)

1 mol 燃料完全燃烧的反应焓称为燃烧焓,或燃烧热(J/mol)。在标准状态下的燃烧焓称为标准燃烧焓,用  $\Delta H_c^0$  来表示。例如丙烷在氧中燃烧



其标准燃烧焓为

$$\begin{aligned} \Delta H_{c,\text{C}_3\text{H}_8}^0 &= 4H_{f,\text{H}_2\text{O}}^0 + 3H_{f,\text{CO}_2}^0 - H_{f,\text{C}_3\text{H}_8}^0 \\ &= 4 \times (-241.82) + 3 \times (-393.52) - (-103.85) \\ &= -2043.99 \text{ (kJ/mol)} \end{aligned}$$

燃烧反应是放热的,燃烧焓值是负的。但燃料的热值与产物的物态有关,且是正值,两者不要混淆。由碳、氢、氧、氮元素组成的燃料燃烧时,有两种热值。产物中的水为液态时的热值称为高热值,产物中的水为气态时称为低热值。

## 1.1.2 赫斯(Hess)定律

1940年,俄国化学家 Hess 在大量实验的基础上指出,反应的热效应只与初始状态和终了状态有关,与反应的途径无关,即不论反应是一步完成,还是分几步完成,只要始态和终态一样,其化学反应的热效应是相同的。这就是赫斯定律。实际上,前面已经指出,反应焓只与反应物和产物的焓有关,而焓是状态的函数,只与始态和终态有关,而与反应经历的过程无关。因此,赫斯定律是热力学第一定律的必然结果。

有了赫斯定律,就可以用来确定某些不易精确测定或根本不可能测定的化学反应的热效应。例如反应:  $\text{C(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{CO}$ , 因为碳燃烧不可能全部生成 CO, 总会