

# 燃烧理论基础

曲作家 张振铎 孙思诚 编

国防工业出版社

# 燃烧理论基础

曲作家 张振铎 孙思诚 编

国防工业出版社

## 内 容 简 介

本书阐述燃烧科学的理论基础，在所讨论的具体问题上侧重于兵器及航天、航空工业的需要。本书首先介绍化学热力学、化学动力学、流体力学及传热传质学的理论基础，然后介绍预混气体的着火过程，液体燃料、气体燃料射流和煤的燃烧理论基础，预混气体火焰的传播和稳定以及湍流燃烧的初步理论。

### 燃 烧 理 论 基 础

曲作家 张振铎 孙思诚 编

\*

国防工业出版社出版

(北京市车公庄西路老虎庙七号)

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

\*

787×1092 1/16 印张17<sup>1</sup>/<sub>4</sub> 397千字

1989年6月第一版 1989年6月第一次印刷 印数：0,001—1,200册

ISBN 7-118-00483-9/0·37 定价：3.45元

## 编者的话

本书着重于阐述燃烧科学的理论基础，在所讨论的具体燃烧问题上，则侧重于兵器、航天、航空工业的需要。编者试图为较熟悉流体力学和一般了解化学热力学、化学动力学、传热学的读者掌握现代燃烧理论提供一些方便。期望读者学过本书后再去阅读燃烧理论专著和学术论文不至产生很大困难。

本书的第一、二、三章分别择要阐述了与燃烧理论有关的化学热力学、化学动力学、流体力学及传热传质学的理论基础。第四至第九章分别阐述了预混气体的着火过程，液体燃料、气体射流和煤的燃烧理论基础，预混气体的火焰传播和稳定以及湍流燃烧的初步理论。第十章介绍了固体推进剂的燃烧机理和燃烧规律。第一、四、七、八章由张振铎编写，第九、十章由孙思诚编写，其余由曲作家编写。在编写中借鉴和取材于国内外多种教材。

在本书编写过程中，得到部教材编审室和我们三人的同事和研究生的鼓励和帮助，在此致以谢意。

曲作家 张振铎 孙思诚  
1988年1月 南京

## 目 录

主要符号表 .....	1	2.2.2 孤立变数法 .....	31
绪论 .....	4	2.2.3 半衰期法 .....	32
<b>第一章 燃烧的化学热力学基础</b>		<b>2.3 影响反应速率的因素 .....</b>	<b>32</b>
1.1 基本概念 .....	6	2.3.1 温度的影响 .....	32
1.1.1 体系 .....	6	2.3.2 压力的影响 .....	32
1.1.2 热力学状态 .....	6	2.3.3 混合物组分的影响 .....	33
1.1.3 气体状态参数特性和 状态方程 .....	6	<b>2.4 碰撞理论 .....</b>	<b>34</b>
1.1.4 可逆过程与不可逆过程 .....	7	2.4.1 活化能 .....	34
<b>1.2 热力学定律 .....</b>	<b>7</b>	2.4.2 指数前因子 .....	35
1.2.1 热力学第一定律 .....	7	<b>2.5 过渡态(活化体)理论 .....</b>	<b>38</b>
1.2.2 恒容过程与恒压过程 .....	8	2.5.1 过渡态理论的基本要点 .....	38
1.2.3 热力学第二定律 .....	9	2.5.2 催化剂对反应速率的影响 .....	40
<b>1.3 化学平衡常数 .....</b>	<b>13</b>	<b>2.6 链反应 .....</b>	<b>41</b>
1.3.1 化学平衡常数与标准反应 自由能的关系 .....	13	2.6.1 不分支链反应 .....	42
1.3.2 温度和压力对化学平衡 常数的影响 .....	17	2.6.2 分支链反应 .....	43
<b>1.4 热化学 .....</b>	<b>18</b>	<b>第三章 燃烧的流体力学和 传热传质学基础</b>	
1.4.1 化合物的生成焓和标 准生成焓 .....	18	<b>3.1 输运现象 .....</b>	<b>46</b>
1.4.2 反应焓 .....	19	3.1.1 输运基本定律 .....	47
1.4.3 根据键能计算反应焓 .....	20	3.1.2 输运系数 .....	47
1.4.4 任意温度下反应焓的 计算——基尔霍夫定律 .....	21	<b>3.2 守恒方程 .....</b>	<b>53</b>
1.4.5 燃烧焓 .....	22	3.2.1 总质量守恒方程(连续方程) .....	54
1.4.6 热化学定律 .....	22	3.2.2 组分守恒方程(扩散方程) .....	55
1.4.7 绝热火焰温度 .....	24	3.2.3 动量守恒方程 .....	56
<b>第二章 燃烧的化学动力学基础</b>		3.2.4 能量守恒方程 .....	57
<b>2.1 化学反应速率 .....</b>	<b>26</b>	<b>3.3 边界层中的传热和传质 .....</b>	<b>61</b>
<b>2.2 反应级数实验测定法 .....</b>	<b>29</b>	3.3.1 平板层流边界层 .....	61
2.2.1 积分法 .....	29	3.3.2 自然对流 .....	63
		3.3.3 平板湍流边界层 .....	64
		<b>3.4 燃烧流体力学的几个特殊问题 .....</b>	<b>67</b>
		3.4.1 捷尔道维奇转换 .....	67
		3.4.2 广义雷诺比拟 .....	68

3.4.3 斯蒂芬流 .....	69	5.5.1 概述 .....	116
<b>第四章 化学动力控制的燃烧现象</b>		5.5.2 液雾炬特性 .....	116
4.1 燃烧现象的分类 .....	72	5.6 多相流的颗粒动力学 .....	119
4.2 预混可燃气体的着火 .....	74	5.6.1 在多相流场中作用于液滴	
4.2.1 着火概念 .....	74	上的外力 .....	119
4.2.2 着火条件 .....	75	5.6.2 颗粒动力学 .....	120
4.2.3 燃烧反应的特点 .....	75	5.6.3 向颗粒的传热 .....	121
4.2.4 着火延迟期(着火感应期) .....	77	5.7 液雾燃烧 .....	122
4.3 谢苗诺夫对热着火的非稳态		5.7.1 概述 .....	122
分析法 .....	79	5.7.2 液雾统计守恒方程 .....	123
4.4 谢苗诺夫方程和着火界限 .....	82	<b>第六章 气体燃料的射流燃烧</b>	
4.5 弗朗克-卡门涅茨基稳态分析法 .....	83	6.1 平面自由射流 .....	128
4.6 开口系统中气流的热自燃分析 .....	89	6.1.1 平面自由射流的数学分析 .....	129
4.7 强迫着火 .....	90	6.1.2 层流平面自由射流的解 .....	132
4.7.1 强迫着火与自发着火的		6.1.3 湍流平面自由射流的解 .....	134
比较 .....	90	6.2 圆柱形自由射流 .....	134
4.7.2 点火方法 .....	91	6.2.1 圆柱自由射流的数学分析 .....	135
4.7.3 电火花点火分析 .....	91	6.2.2 层流圆柱自由射流的解 .....	136
4.7.4 点火的可燃界限 .....	96	6.2.3 湍流圆柱自由射流的解 .....	137
4.8 朗威尔反应器理论 .....	98	6.2.4 卷吸量(引射量) .....	138
<b>第五章 液体燃料的燃烧</b>		6.3 平行射流 .....	138
5.1 液滴的蒸发 .....	102	6.4 相交射流 .....	141
5.1.1 液滴的低温蒸发 .....	102	6.4.1 相交射流汇合流的混合	
5.1.2 液滴的高温蒸发 .....	102	变形 .....	141
5.2 静止条件下液滴的稳态燃烧 .....	108	6.4.2 相交射流汇合流的运动方向	
5.2.1 燃烧速率方程 .....	109	及速度衰减 .....	144
5.2.2 液滴燃烧分析 .....	112	6.5 流入静止环境中燃料自由射	
5.3 非稳态条件和有限反应速率对		流的燃烧 .....	145
液滴燃烧的影响 .....	113	6.5.1 基本方程及其解 .....	146
5.3.1 非稳态过程的影响 .....	113	6.5.2 火焰结构 .....	147
5.3.2 有限反应速率的影响 .....	114	6.6 哈瓦变换 .....	152
5.4 对流条件下液滴的蒸发和		6.7 受限射流燃烧 .....	153
燃烧 .....	114	6.7.1 纵向受限射流燃烧 .....	153
5.4.1 自然对流的影响 .....	114	6.7.2 无回流型纵向受限射流	
5.4.2 强迫对流中液滴的蒸发和燃烧		火焰 .....	155
——球对称“折算薄膜”概念 .....	115	<b>第七章 煤燃烧的理论基础</b>	
5.5 液体燃料的雾化 .....	116	7.1 概述 .....	158

7.2	煤的热解与努塞尔收缩热解模型	158
7.3	热解的动力学描述	160
7.4	碳粒非均相反应的物理描述	162
7.5	纯扩散控制的碳粒表面非均相燃烧模型	163
7.6	扩散与动力因素同时控制的碳粒表面的燃烧	166
7.7	具有容积反应的碳粒燃烧模型	170
7.8	碳粒燃烧中的内孔效应和覆盖层的影响	172
7.8.1	内孔效应	172
7.8.2	覆盖层(灰层)的影响	174
7.9	沸腾床燃烧概述	175
7.9.1	沸腾床燃烧原理	175
7.9.2	沸腾床单颗粒燃烧物理模型	176
7.9.3	沸腾床燃烧的优缺点	176

## 第八章 预混气体火焰

8.1	火焰传播的两种基本形式——火焰正常传播与爆震	178
8.2	正常燃烧火焰的基本性质	180
8.3	本生灯火焰的稳定	182
8.3.1	本生灯火焰稳定界限	184
8.3.2	火焰吹熄的临界条件和吹熄界限	186
8.4	高速气流中的火焰稳定	187
8.4.1	高速气流中火焰稳定的意义	187
8.4.2	用钝体稳定器稳定火焰	188
8.4.3	火焰稳定的理论研究	190
8.5	层流火焰的传播	193
8.5.1	基本概念	193
8.5.2	火焰传播机理	194
8.6	层流火焰传播的基本方程	195
8.7	马兰特-利·恰特利尔的简化分析法	196
8.8	捷尔道维奇和弗朗克-卡门涅茨	

	基的分区近似解法	197
8.9	董道义精确解法	199
8.10	影响层流火焰传播速度的各种因素	201
8.10.1	不同燃料与空气混合燃烧时的火焰传播速度	201
8.10.2	燃料结构对火焰传播速度的影响	202
8.10.3	压力对火焰传播速度的影响	202
8.10.4	混气初温对火焰传播速度的影响	204
8.10.5	火焰温度对火焰传播速度的影响	205
8.10.6	惰性添加物对火焰传播速度的影响	206

## 第九章 湍流燃烧初步

9.1	湍流燃烧的一般特点	207
9.1.1	湍流的物理本质	207
9.1.2	湍流燃烧的特点	207
9.2	湍流的数学描述	209
9.2.1	雷诺方程	209
9.2.2	平均速度场模型	212
9.2.3	平均湍动能模型(单方程模型)	213
9.2.4	双方程模型	214
9.3	湍流燃烧的物理模型	215
9.3.1	邓克勒-谢尔金皱折火焰面模型	215
9.3.2	萨默菲尔德容积燃烧模型	218
9.4	实用湍流燃烧的某些实验结果	219
9.4.1	本生灯湍流火焰的传播速度	219
9.4.2	钝体后的湍流燃烧	220

## 第十章 固体推进剂的燃烧

10.1	固体推进剂及其燃烧特性概述	221
------	---------------	-----

10.1.1	固体推进剂 .....	221	10.4.2	侵蚀燃烧的物理机理和 理论模型 .....	247
10.1.2	固体推进剂燃烧的宏观 规律 .....	222	10.4.3	侵蚀燃速的工程计算 .....	251
10.2	双基推进剂的稳态燃烧机理 .....	224	10.5	固体推进剂的燃烧不稳定性 .....	253
10.2.1	多阶段燃烧模型的物理 描述 .....	225	10.5.1	燃烧不稳定现象 .....	253
10.2.2	双基推进剂的理论燃速 公式 .....	231	10.5.2	推进剂燃烧表面对声波的 响应 .....	254
10.3	复合推进剂的稳态燃烧机理 .....	236	10.5.3	推进剂燃烧响应的线性 理论 .....	257
10.4	固体推进剂的侵蚀燃烧 .....	240	10.5.4	固体推进剂燃烧的非声不 稳定性 .....	264
10.4.1	侵蚀燃烧概述 .....	240			



## 主要符号表

符号	意 义	符号	意 义
$A$	面积；指数前因子；经验常数	$K_p$	化学平衡常数（以分压表示）
$a$	燃速系数	$k$	湍动能；化学反应速率常数；常数
$B$	守恒变量；传质数	$k^0$	玻尔兹曼常数
$b$	守恒变量；燃速系数	$L$	长度；汽化热；火焰高度
$C$	摩尔浓度；常数	$Le$	路易斯数
$C_D$	湍流动能扩散系数	$l$	混合长度；自由程
$C_f$	摩擦阻力系数	$M$	摩尔质量
$C_g$	燃气定压比热容（第十章）	$M$	马赫数
$C_l$	液体比热容	$\bar{M}$	平均摩尔质量；摩尔数（第二章）
$C_p$	气体定压比热容；推进剂的比热容（第十章）	$m$	质量
$C_u$	湍流动能系数	$\dot{m}$	质量流量；质量燃速
$D$	扩散系数；直径	$\dot{m}_s$	质量燃速（燃气每秒生成量）
$Dd$	邓克勒(Damköhler)数	$\dot{m}_a$	质量流量（燃气每秒排气量）
$d$	直径	$N$	粒子数
$d_g$	猝熄距离	$N^0$	阿佛加罗德常数
$E$	能量；活化能	$Nu$	努塞尔数
$e$	比能；肉厚	$n$	反应级数；摩尔数；粒子数浓度；燃速压力指数
$F$	力；功函；赫姆霍兹自由能	$P$	功率
$f$	表面力；化学计量比；摩擦系数；配分函数	$Pe$	贝克莱数
$\Delta f$	生成自由能	$Pr$	普朗特数
$G$	吉布斯自由能；质量流量	$p$	压力（压强）
$G_k$	湍动能产生率	$Q$	热量
$Gr$	格拉晓夫数	$q$	热量流量
$g$	重力加速度；流量密度	$R$	半径；摩尔气体常数
$H$	焓	$Re$	雷诺数
$h$	比焓；高度；普朗克常数；对流换热系数	$R_g$	燃气气体常数
$h_i$	生成焓	$R_p$	压力响应函数
$J$	扩散流量	$r$	半径；燃速
$K$	化学平衡常数（以浓度表示）	$S$	熵；无因次频率
$K_n$	面喉比	$Sc$	施密特数
		$S_l$	层流火焰传播速度
		$S_t$	湍流火焰传播速度
		$s$	比熵；表面积

$T$	温度
$T_f$	火焰温度; 燃烧温度
$T_g$	气相区温度
$T_0$	初温
$T_s$	表面温度
$T_w$	界面温度
$T_\infty$	环境温度; 自由流温度
$t$	时间
$t_b$	燃烧时间
$t_{1/2}$	半衰期
$U$	内能
$u$	比内能; 气流速度 ( $x$ 方向); 分子运动速度
$u_\infty$	自由流速度
$u_i$	喷口喷射速度
$u_m$	对称轴处射流速度
$V$	容积; 体积; 扩散速度
$v$	速度; 气流速度 ( $y$ 方向)
$W$	功率
$w$	化学反应速率; 气流速度 ( $z$ 方向)
$X$	摩尔分数
$x$	坐标; 长度
$Y$	质量分数
$\hat{Y}$	声导纳
$y$	坐标
$Z$	碰撞频率
$z$	比例系数; 坐标
$\alpha$	热扩散系数; 燃烧余气系数; (振幅) 增长常数; 等值反应率常数
$\beta$	热膨胀系数 (体积); 常数; 角度
$\gamma$	比热比
$\Delta$	综合参数
$\delta$	厚度
$\varepsilon$	键能; 林纳德-琼斯势; 湍动能耗散率; 侵蚀比; 湍流运动粘度 (湍流动量输运系数); 反应度; 孔隙率
$\varepsilon_L$	湍流扩散系数 (湍流质量输运系数)
$\varepsilon_f$	火焰辐射系数

$\varepsilon_t$	湍流热扩散系数 (湍流热量输运系数)
$\zeta$	无因次坐标; 相对质量流量
$\theta$	角度; 无因次温度
$\kappa$	通气参量
$\lambda$	导热系数; 反应程度; 特征根; 常数
$\mu$	动力粘度 (粘性系数); 化学位
$\mu_t$	湍流粘性系数
$\mu_{eff}$	有效粘性系数
$\nu$	运动粘度 (运动粘性系数); 化学计量系数
$\xi$	反应进程; 无因次长度
$\dot{\xi}$	反应速度
$\rho$	密度
$\sigma$	分子直径; 表面张力; 斯蒂芬-玻尔兹曼常数
$\sigma_p$	压力的温度敏感度
$\sigma_r$	燃速的温度敏感度
$\tau$	特征时间; 剪切应力
$\varphi$	有效碰撞几率因子; 隧道系数; 角度
$\chi$	侵蚀燃烧形状系数
$\Psi$	耗散功
$\psi$	角度
$\Omega$	复频率
$\omega$	圆频率

## 下 标 表

符号	意 义
$AP$	过氯酸铵
$a$	环境的
$b$	燃烧的
$c$	临界的
$D$	扩散的
$d$	暗区; 排出
$e$	侵蚀的
$eff$	有效值
$F$	燃料
$f$	火焰区
$g$	气相

$I$	惰性物质	$S$	固相; 表面
$i$	内部的; 起始的; 第 $i$ 种组分; 第 $i$ 个空间坐标	$s$	不同物质组分
$j$	第 $j$ 种组分; 第 $j$ 个空间坐标	$T$	温度; 热的
$K$	化学动力学	$t$	湍流
$l$	液体; 层流	$th$	界限值
$m$	最大值	$v$	蒸发
max	最大值	$w$	界面
min	最小值	$x$	$x$ 坐标方向
$n$	反应级数	$y$	$y$ 坐标方向
$OX$	氧化剂	0	初始的
$P$	燃烧产物	$\infty$	自由流状态
$p$	恒压; 推进剂 (第十章)	*	临界值 ( $M = 1$ 时)

## 绪 论

在日常生活中，人们习惯上把燃烧的表现现象简称为火。火是人类最早发现和应用的自然现象之一，大约已有几十万年的历史了。由于火的发现和应用使人类脱离了茹毛饮血和黑暗寒冷的生活环境，进入了文明社会。而人类文明进程的每一个里程碑，如陶器、铜器、铁器、蒸汽机，以至工业化、电气化的发展都是和燃烧技术的进步紧密地联系在一起。直到今天，人类使用最多的能源还是以煤、石油、天然气为代表的化学能源，据统计约占人类使用各种能源的百分之九十。燃烧各种燃料是释放和应用化学能源的最基本手段。因此，燃烧技术不仅在冶金、电力、机械、化工、轻工、交通、农机等各生产领域得到了广泛地应用，而且还渗透到日常生活的各个方面。对于航空、航天、兵器这些特殊的技术领域，更可说是完全建筑在以燃烧技术为核心的综合技术基础之上。有人把人类征服宇宙的运载工具——火箭的发展，称作人类驯火的过程。这个评论是恰如其分的。

但是，我们也应看到另一方面。尽管现代人类文明正在飞速发展，对于燃烧技术的掌握和应用已有了相当高的水平，但由于燃烧是一个复杂的物理化学综合演变过程，至今我们对燃烧现象的认识还是很不完善、很肤浅的，人类对燃烧的控制能力也是有限度的。因此燃烧并不总是给人们带来光明、温暖和进步。失去控制的燃烧会酿成灾害。每年由于火灾使成千上万的人失去了生命，亿万万元的财富被毁灭。此外，由于燃烧装置的不断增多，废气不断地大量地向大气排放，形成了越来越严重的公害，正在破坏地球的生态平衡，威胁着人类的生存。因此，强化燃烧、节约能源、防火灭火、防止污染这四大问题是当今燃烧技术发展最迫切、最热门的课题。

随着科学技术的进步，人们对燃烧的认识也在不断地变化。当前，通常把一切强烈放热的、伴随有光辐射的快速化学反应过程都称为燃烧。强烈的氧化反应是最典型的燃烧，此外与氧化反应相类似的氮化、氟化、氯化、溴化等反应也是燃烧现象。在有两种组分参加的燃烧反应中，把放出活泼氧原子（或类似的原子）的物质称为氧化剂，而另一类组分就称为燃料。前者如氧、空气、发烟硝酸、双氧水等，后者如碳、氢、汽油、煤油、天然气、木材、钾、镁、硫、硼等。此外，推进剂和火药则是靠药剂自身既提供氧化剂又提供可燃物的一种特殊材料。

从化学观点看，在燃烧过程中，原来物质的分子结构遭到破坏，原子中的外层电子重新组合，经过一系列中间产物的变迁，最后产生了新的物质，即燃烧产物。在化学反应中，总的位能降低了，即所谓化学能降低了。这部分能量大都以热能和光能的形式释放出来，表现上形成了火焰。从物理观点看，燃烧过程总是发生在物质流动系统中，这种流动可能是均相流也可能是多相流，流态可能是层流也可能是湍流；其次，燃烧现象总是在不均匀物质场条件下进行，多种物质组分间的混合、扩散在不断地进行着，甚至还有相的变化；第三，燃烧引起的不均匀温度场，使燃烧经常伴随有能量的传递；最后，外界环境（如电磁场、重力场）对燃烧还会产生显著地影响。因此燃烧是一种物理和化

学的综合变化过程，是一个复杂的不断变化着的动态过程。因此现代燃烧理论用连续介质力学和边界层理论来分析和处理燃烧问题，这就是“反应流体力学”(Reacting Fluid Dynamics)的方法。

由于燃烧现象的复杂性，研究燃烧最重要的方法还是实验法。大体上又可分为三类：一、基本现象的研究。利用实验室手段，人为造成单一的简化条件，使综合的燃烧现象转化为其他条件稳定单一条件变化的燃烧问题。这种方法有利于分析各种条件对燃烧的影响，如密闭容器中燃烧（减少了环境气流的影响）、本生灯火焰（减少了扩散的影响，造成预混气体条件）、液滴、碳粒、单粒推进剂燃烧等都属此类。但这种研究方法只有理论价值，与实用条件有较大差距，只是基础性研究方法。二、综合性研究。在实用燃烧装置条件下对各种工况的燃烧规律进行研究，也包括模型装置和中间装置的研究。如内燃机燃烧室、固体火箭发动机、燃气轮机的实验研究等。这类研究很有实用价值，所得各种规律可以直接指导工程实践。但由于燃烧现象复杂，这种方法难于剖析其机制。三、介于前两者之间的半基本半综合性的研究。本书作为燃烧理论基础的教科书，着重取材第一类问题，如要进一步解决工程实际问题，则必须参阅其他专著。

近十几年来，人们正在利用激光技术和各种现代测试手段，在实验上研究一系列特殊物理因素条件下的燃烧规律问题，如声场、磁场作用条件下的燃烧、振荡燃烧、超音速燃烧、渗流燃烧、两相燃烧、沸腾燃烧、催化燃烧等，并期望把这些研究成果应用到工程实践上去。在实验基础上建立起燃烧的各种物理数学模型，过去主要借助数学工具求得解析解或简化解，由于电子计算机的应用，燃烧模型的数值计算方法近年来有了迅速的发展，已形成了计算燃烧学。当前燃烧理论发展的最薄弱的环节还是在燃烧的化学反应机制上。虽然实践证明，限制和控制燃烧过程的大多不是反应动力学因素，而是物理因素。但这并不能降低进一步发展燃烧理论的紧迫性。

# 第一章 燃烧的化学热力学基础

燃烧过程通常是包括物理变化过程在内的燃料剧烈的氧化放热过程。对于这样的反应过程，需要回答以下几个问题：（1）在已知初始反应态（反应物的组成、温度和压力等）时，其最终状态是怎样的？（2）各种热力学参数如何变化？（3）在给定的条件下，所研究的化学反应能否发生，以及为使反应发生，需要什么样的条件？（4）燃烧后的最高温度是多少？燃烧反应中的热量如何计算？这些理论和实际问题的回答，都需要用热力学基础理论来解决。因此，简要地回顾有关热力学知识是十分必要的。热力学是一门很严谨的科学，它的一切结论都是建筑在从实验现象中归纳出的三个基本定律上，而没有其它假设。但经典热力学只限于研究以平衡态（或称可逆状态）为基础的规律和关系。下面首先介绍所要用到的一些基本概念。

## 1.1 基本概念

### 1.1.1 体系（系统）

热力学的研究方法，需要把所研究的一部分物质或空间与其余的物质或空间分开（可以是实际的也可以是想象的），所研究的这部分物质或空间叫作体系，其余的叫作环境，体系的界面可以是任意的数学表面。根据体系与环境之间的能量和质量交换关系，热力学体系可分为：

1. 孤立体系。与环境之间没有任何物质或能量交换的体系，它们不受环境改变的影响。
2. 封闭体系。与外界只有能量交换而没有物质交换的体系。
3. 开放体系。与外界既有物质又有能量交换的体系。
4. 绝热体系。与外界热交换为零的体系（功交换不一定为零）。

### 1.1.2 热力学状态

热力学状态或简称状态，是在某一指定瞬间热力学体系所具有的物理特性和化学特性的总集合。如果体系的状态在没有外界影响的条件下不随时间而改变，这时体系就处于热力学平衡状态，否则就是不平衡状态。对均相平衡状态必须满足力平衡、热平衡和化学平衡。力平衡条件是体系内部压力均匀一致，并等于外压；热平衡条件是体系内部的温度均匀一致，并等于外界温度；化学平衡条件是指体系内各组分成分不变。

### 1.1.3 气体状态参数特性和状态方程

体系处于平衡状态时，可用状态参数描述，通常需用四类变数描写状态，才能完整地表述其性质，这就是几何变数、力学变数、电磁变数和化学变数。不考虑电磁现象和

化学组分变化的单一气体，可以用两个独立变数来描述平衡态，如压力  $p$  和温度  $T$ 。由于在燃烧学中所要研究的是具有化学反应的多组分气体，因此必然要引入化学变数。体系的热力学状态一经确定，则状态参数的数值也就确定。确定状态参数的函数叫态函数或点函数。状态参数的变化量，永远等于终态和始态的状态参数的差值，而与过渡方式无关。状态函数的微分是全微分。描写平衡系统各变数间的关系式称为状态方程。没有化学反应的气体处于平衡状态时，基本状态参数 ( $p, V, T$ ) 维持一定的函数关系，即

$$f(p, V, T) = 0 \quad (1.1)$$

这个关系叫作气体状态方程。在高温低压条件下，为了数学关系简便，热力学常采用一个极其特殊的气体模型，即分子只有质量而不占有体积，分子间没有相互作用力的完全气体，这时状态方程为

$$pV = RT \quad (1.2)$$

对于无化学反应的多种成分组成的混合气体，状态方程

$$pV = \sum_{i=1}^n n_i RT \quad (1.3)$$

$n_i$  是第  $i$  种物质的摩尔数。与宏观纯物理量成正比的态函数，称为广延函数（如体积和重量等），与宏观物理量无关的性质，称为强度性质（如压力和温度等）。

#### 1.1.4 可逆过程与不可逆过程

过程是指体系状态变化的特性。

可逆过程：体系经过某一个过程，由状态 1 变到状态 2 之后，如果能使体系和环境都完全复原（即体系回到原始状态，同时消除了原来过程对环境所产生的一切影响），则原来的过程就称为可逆过程。反之，如果任何方法都不可能使体系和环境完全复原，则称为不可逆过程。实际上，可逆过程是一个假想的过程，实际发生的过程都是不可逆过程。

## 1.2 热力学定律

热力学定律的根据是三件事实：

1. 不能制成永动机；
2. 不能使一个自然发生的过程完全复原；
3. 不能得到绝对零度。

这也就是热力学第一定律、第二定律和第三定律。本章只讨论热力学第一定律和第二定律。

### 1.2.1 热力学第一定律

过程属性：在过程中才有的热力学量称为过程属性，如热量 ( $\delta Q, Q$ ) 和功量 ( $\delta W, W$ )。态函数是状态属性或单态属性，而不是过程属性。

过程前后态函数的变化量（如内能  $\Delta u$ ），也不是过程属性，因为没有过程时，两点间态函数的数值差还存在。任何过程前后的态函数变化量是双态属性而不是过程属性，但这个双态属性与过程属性之间有一个关系——热力学第一定律。热力学第一定律就是能量守恒定律，其数学表达形式为

$$\delta Q = \delta A + du \quad (1.4)$$

或

$$Q = A + \Delta u \quad (1.5)$$

对于循环过程，态函数内能  $u$  不变，即

$$\Delta u = 0$$

$$Q = A$$

对于孤立系统， $\delta Q = \delta A = 0$ 。因此，热力学第一定律也可表达为：孤立体系的内能守恒。只考虑膨胀功的可逆过程热力学第一定律可表示为：

$$\delta Q = du + p dV \quad (1.6)$$

### 1.2.2 恒容过程与恒压过程

在两种恒量过程中， $\delta Q$  等于一个态函数的全微分，这两个过程是恒容过程；即  $dV = 0$ ，由 (1.6) 式可知

$$dQ_v = du$$

恒容热容量

$$C_v = \left( \frac{\delta Q}{dT} \right)_v = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_v \quad (1.7)$$

恒压过程：即  $dp = 0$ ，由 (1.6) 式可得

$$\delta Q_p = d(u + pV)_p = dH_p$$

从而得到另一个态函数  $H$ ，称  $H$  为焓，即

$$H = u + pV$$

$$dH = du + p dV + V dp$$

恒压则有

$$\delta Q_p = dH_p$$

恒压热容量

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (1.8)$$

如果气体属于完全气体，则

$$du = C_v dT + \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T dV \quad (1.9)$$

完全气体的内能仅是温度的单值函数，故

$$\left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T = 0 \quad (1.10)$$

$$C_v = \text{常数}$$

又因

$$H = u + pV = u + RT = (C_v + R) T$$



故

$$C_p = C_v + R$$

或

$$C_p - C_v = R \quad (1.11)$$

由此可见，完全气体的两种热容量是常数，分子运动的微观理论给出了这些常量的数值。

1 摩尔完全气体的单、双、多原子气体的定容热容量分别为  $\frac{3}{2}R$ ， $\frac{5}{2}R$  和  $3R$ 。令

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (1.12)$$

称  $\gamma$  为比热比。完全气体的比热比  $\gamma$  也是一个常数。在绝对零度时，完全气体的内能和焓都为零。

对于实际气体、液体和固体，由于分子的运动和分子间的相互作用力存在，关系比较复杂，因此摩尔比容  $C_p$  和  $C_v$  都不再是与温度无关的常量了。在实验和工业生产上将恒压摩尔热容量表示为温度的函数，即

$$C_p = a + bT + cT^2 \quad (1.13)$$

其中  $a$ 、 $b$ 、 $c$  各值在表 1.1 给出。

根据热容定义和  $u$  与  $H$  的关系，可求得定压热容量和定容热容量  $C_v$  更一般的关系

$$C_p - C_v = \left[ \left( \frac{\partial u}{\partial V} \right)_T + p \right] \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (1.14)$$

对无化学反应的混合气体的热容量可通过下式进行计算

$$C_p = \sum_{i=1}^n X_i C_{p,i} \quad (1.15)$$

其中

$$X_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (1.16)$$

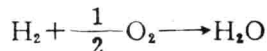
式中  $n_i$  —— 第  $i$  种气体的摩尔数；

$X_i$  —— 第  $i$  种气体的摩尔分数。

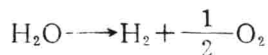
### 1.2.3 热力学第二定律

#### 一、热力学第二定律的陈述与数学对偶

热力学第一定律虽是一种普遍定律，但仍有其限制，也就是说并不是所有满足热力学第一定律的现象都会发生。例如，反应



发生后，体系的内能减少了。但只要水分解



时，体系内能增加等于化合时内能的减少，即与第一定律不矛盾，但分解反应能否发生，第一定律是不能回答的，即第一定律不能解决过程进行的方向问题。为了解决过程进行的方向问题，又从实践中总结出了热力学第二定律。热力学第二定律有许多陈述，但各