



北京理工大学“双一流”建设精品出版工程

Combustion Chemistry

燃烧化学

[美]王海 (Hai Wang) 编著
陈东平 译



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



燃 烧 化 学

Combustion Chemistry

[美] Hai Wang 编著

陈东平 译

 **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 (C I P) 数据

燃烧化学 / (美) 王海编著; 陈东平译. --北京:
北京理工大学出版社, 2021.9

书名原文: Combustion Chemistry

ISBN 978-7-5763-0330-8

I. ①燃… II. ①王…②陈… III. ①化学热力学②
化学动力学 IV. ①O64

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2021) 第 186628 号

北京市版权局著作权合同登记号 图字: 01-2021-3280

出版发行 / 北京理工大学出版社有限责任公司

社 址 / 北京市海淀区中关村南大街 5 号

邮 编 / 100081

电 话 / (010) 68914775 (总编室)

(010) 82562903 (教材售后服务热线)

(010) 68944723 (其他图书服务热线)

网 址 / <http://www.bitpress.com.cn>

经 销 / 全国各地新华书店

印 刷 / 北京虎彩文化传播有限公司

开 本 / 787 毫米×1092 毫米 1/16

印 张 / 10.75

彩 插 / 1

字 数 / 256 千字

版 次 / 2021 年 9 月第 1 版 2021 年 9 月第 1 次印刷

定 价 / 66.00 元

责任编辑 / 徐 宁

文案编辑 / 宋 肖

责任校对 / 周瑞红

责任印制 / 李志强

图书出现印装质量问题, 请拨打售后服务热线, 本社负责调换

译者序

本书是美国斯坦福大学机械系 Prof. Hai Wang 撰写的燃烧化学领域的优秀教材，曾作为国际燃烧学会在美国普林斯顿大学暑期学校（2012 年）的化学反应动力学课程的教材使用。本书详细阐述了气体燃烧过程中涉及的化学反应动力学基础，适用于燃烧和爆炸研究的相关专业，如兵器科学与技术、安全工程、特种能源与烟火技术、能源与动力等，可作为研究生培养和学习的专业基础书之用。

本书内容分为三个部分。第一部分是化学热力学基础（第 1 章和第 2 章），阐述热力学三大定律、热力学参数计算、碳氢化合物的热力学性质等。第二部分是燃烧化学反应动力学（第 3 章、第 4 章和第 5 章），是本书的精华部分，包括化学动力学基础、双分子反应、单分子反应等，作者通过统计力学和量子化学对化学反应进行了详细的论述，许多内容在其他同类书籍中不多见的。第三部分是火焰动力学部分（第 6 章和第 7 章），主要阐述预混和扩散火焰、爆轰传播和爆燃转爆轰等问题，着重于基础理论的阐述和工程实例的分析，以期读者能够掌握燃烧过程的基本理论和知识，为后续专业课程的学习奠定基础。

本书译者感谢许亚北、王宏宇、常晓雅、赵蕊、刘佳鑫、郑富德等在翻译过程中提供的帮助和支持。书中若有不当或疏漏之处，敬请读者指正。

陈东平
北京理工大学机电学院
2020 年 8 月于北京

目 录

CONTENTS

第 1 章 热力学	001
1.1 热力学第一定律	001
1.2 热力学第二定律	002
1.3 化学反应	004
1.4 生成焓和燃烧焓	005
1.5 化学平衡	008
1.6 绝热火焰温度	012
1.7 热力学性质的参数化	014
1.8 平衡状态绝热火焰温度问题的求解	016
第 2 章 碳氢化合物的化学、物理及热力学性质	018
2.1 有机分子中的化学键	018
2.1.1 烷烃	018
2.1.2 烯烃和炔烃	019
2.1.3 芳香烃	020
2.1.4 含氧衍生物	021
2.1.5 自由基	022
2.2 碳氢燃料的物理性质	022
2.3 热力学性质	023
2.3.1 官能团贡献法	023
2.3.2 键能	026
2.3.3 热力学性质的统计力学描述	028
第 3 章 化学动力学基础	042
3.1 化学反应速率	042
3.1.1 总包反应与基元反应	042
3.1.2 基元反应类型和反应速率	042
3.1.3 质量作用定律	044
3.1.4 链式反应与稳态假设	044

3.1.5	单分子反应的物理实质	046
3.1.6	Arrhenius 定律	048
3.1.7	活化能	049
3.1.8	反应速率系数与压力和温度的关系	049
3.2	燃烧化学反应机理	049
3.2.1	国际象棋问题	050
3.2.2	氢气的爆炸极限	050
3.2.3	一氧化碳的氧化	054
3.2.4	碳氢燃料的爆炸极限	054
3.2.5	甲烷的低温燃烧机制	055
3.2.6	甲烷的中温燃烧机制	056
3.2.7	甲烷的高温燃烧机制	057
3.2.8	长链烷烃的 NTC 现象	059
3.2.9	发动机爆震和辛烷值	060
3.2.10	长链烷烃的高温燃烧	062
3.2.11	乙烯和其他烯烃分子的氧化机理	064
3.2.12	乙炔氧化机理	065
3.3	燃烧污染物	065
3.3.1	空气污染的类型和影响	066
3.3.2	化石燃料燃烧形成污染物的机理	071
第 4 章	双分子反应速率系数	075
4.1	硬球碰撞	075
4.2	平均分子速度	076
4.3	非刚性球的碰撞	078
4.4	势能面	081
4.5	PES 与分子振动的关系	084
4.6	过渡态理论	085
4.6.1	平衡常数与配分函数的关系	086
4.6.2	过渡态理论	088
4.6.3	过渡态与碰撞理论的关系	089
4.6.4	过渡态理论 (具体案例)	090
4.6.5	热力学公式中的过渡态理论	091
4.7	隧穿效应	092
4.8	结束语	093
第 5 章	单分子反应	095
5.1	单分子反应的类型	095

5.2	化学活化反应	096
5.3	单分子反应理论	097
5.3.1	Lindemann 机理的 Hinshelwood 修正	097
5.3.2	RRKM 理论	098
5.3.3	RRKM 理论在单分子解离/消除反应中的应用——强碰撞模型	102
5.3.4	RRKM 理论与过渡态理论的比较	103
5.3.5	弱碰撞	103
5.3.6	单分子异构化反应	104
5.3.7	化学活化反应	106
5.3.8	修正强碰撞模型的问题	107
5.3.9	角动量守恒	107
5.4	碰撞能量转移主方程	109
5.5	单分子反应速率系数的参数化	110
第 6 章	均质反应流	112
6.1	反应流的类型	112
6.2	激波管	113
6.2.1	设计与操作原理	113
6.2.2	激波管的仿真计算	115
6.3	湍流反应器	118
6.4	完全搅拌反应器	118
6.5	开发反应机理	119
6.6	速率系数评估	119
第 7 章	层流预混火焰	122
7.1	爆燃与爆轰	122
7.2	层流预混火焰的定性特征	124
7.3	控制方程	124
7.4	物质扩散与热扩散导致的输运问题	126
7.5	层流预混火焰的简化分析	127
7.6	层流火焰速度	128
7.7	层流预混火焰的详尽分析	131
7.7.1	分子输运理论	132
7.7.2	多组分性质	140
7.8	火焰模拟与火焰结构	140

附录	142
附录 A1 部分 JANAF 表	142
附录 A2 物质 A 取自 Ritter 和 Bozzelli 的官能团贡献法中各个官能团的参数值	160
参考文献	163

第 1 章

热力学

热力学是众多工学和理学问题的基础，它使我们对特定物理过程中的驱动力和极限有了基本的了解。热力学理论的发展与燃烧密切相关，特别是通过热力学第二定律可以证明永动机是不存在的。

1.1 热力学第一定律

热力学第一定律指出：当能量从一种形式转换成另一种形式时，能量是守恒的。在燃烧体系中，对于特定物质（或工质）的能量变化可以表述为

$$Q - W = \Delta U \quad (1.1)$$

式中： Q 为从工质传递到周围环境的热量（kJ 或 kcal）； W 为工质对周围环境所做的功（kJ 或 kcal）； U 为工质的内能（kJ 或 kcal）。

需要指出的是，能量转换总是涉及一个初始状态（1）和最终状态（2）的过程。因此， $\Delta U = U_2 - U_1$ 是工质内部能量从初始状态到最终状态的变化。热力学分析遵循以下规定：如果工质向周围环境释放热量， Q 为负值；如果工质从周围环境接收热量，则 Q 为正值。例如，在一个简单的冷却过程中，工质将其内部能量传递给周围环境（降低其温度），因此 $\Delta U < 0$ 。假设不对外做功（ $W = 0$ ），则 $Q < 0$ 。同样，如果工质对周围环境做正功，则 W 为正；如果周围环境对工质做正功，则 $W < 0$ 。对于绝热压缩（ $Q = 0$ ），周围环境对工质所做的功将转化为其内能，因为 $-W = \Delta U > 0$ 。

内能是物体总能量的量度，用 U 表示。例如，除去原子核能，空气的内能是每个原子动能的总和。因此，如果将内能定义为单位质量的内部能量（一种强度性质），在此表示为 u （kJ · kg⁻¹）或 \bar{u} （kJ · kmol⁻¹），则可以将其定义为材料属性。在本书中，我们将遵循这样的概念，即强度性质以小写字母表示。

假设我们在运行一个热力学过程，在此过程中唯一的功是与在恒定压力 $P_1 = P_2 = P$ 的条件下与边界功相关联的功（如活塞功），所做的功可以用下式计算：

$$W = \int_1^2 P dV = P(V_2 - V_1) \quad (1.2)$$

将式（1.1）代入式（1.2），可得

$$Q = (U_2 + P_2 V_2) - (U_1 + P_1 V_1) \quad (1.3)$$

式中： V 为工质的体积。

在热力学过程中传递的热量对应于初始状态和最终状态之间 $U+PV$ 量的净变化。在热力学中，定义了一个新的热力学性质——焓：

$$H = U + PV \quad (1.4a)$$

$$h = u + Pv \quad (1.4b)$$

$$\bar{h} = \bar{u} + P\bar{v} \quad (1.4c)$$

式中： V 和 \bar{V} 为单位质量的物质所占有的容积（比容），单位分别为 $(\text{m}^3 \cdot \text{kg}^{-1})$ 和 $(\text{m}^3 \cdot \text{kmol}^{-1})$ 。显然，这两种比容分别与质量密度 ρ 和摩尔密度（或浓度） c 有关，即 $v = 1/\rho$ 和 $\bar{v} = 1/c$ 。

一般来说，内能 u 和焓 h 仅取决于两个独立的热力学状态，如 (T, P) ， (T, v) 或 (P, v) 。对于像空气或可燃气体这样的低密度气体， T 、 P 和 v 可以由理想气体状态方程表示为

$$P\bar{v} = R'T \quad (1.5a)$$

$$P\bar{v} = R_u T \quad (1.5b)$$

式中： R_u 为理想气体常数， $R_u = 8.314 \text{ kJ}/(\text{kmol} \cdot \text{K})$ ； R' 为单位摩尔质量下的气体常数（ $R' = R_u/MW$ ，其中 MW 是物质的相对分子质量）。

对于低密度气体，内能主要是 T 的函数，即 $\bar{u} \approx \bar{u}(T)$ 。这种关系可以通过定义比定容热容 \bar{c}_v ($\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 表示：

$$\bar{c}_v = \left(\frac{\partial \bar{u}}{\partial T} \right)_v \quad (1.6)$$

对于理想气体，可以使用 $d\bar{u} = \bar{c}_v dT$ 。同理，焓和温度之间的关系可以通过定义比定压热容 \bar{c}_p ($\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 和 $d\bar{h} = \bar{c}_p dT$ 建立：

$$\bar{c}_p = \left(\frac{\partial \bar{h}}{\partial T} \right)_p \quad (1.7)$$

上述定义的两个比热容代表了将一种物质的温度升高 1 K 所需的热量。对于理想气体，有 $d\bar{h} = d\bar{u} + d(P\bar{v}) = d\bar{u} + R_u dT$ 和 $\bar{u} \approx \bar{u}(T)$ ，可以发现 \bar{h} 和 \bar{c}_p 也只是关于温度的函数。由 $d\bar{h}$ 和 $d\bar{u}$ 之间的关系可以得出： $\bar{c}_p = \bar{c}_v + R_u$ 。

需要特别注意的是，到目前为止讨论的焓变只涉及加热或冷却一种物质。这种类型的焓称为显焓或显热。稍后，我们将介绍另外两种类型的焓，其中一种对燃烧问题至关重要。

热力学第一定律实际上不足以完整描述能量转换。式 (1.1) 表明可以自发地冷却一定质量的物质（降低其内能 U ），并将能量传递到周围环境。换言之，根据热力学第一定律，热量从低温体传递给高温体有可能发生。当然我们知道这是不成立的，下边将要讨论通过热力学第二定律解决这个问题。

1.2 热力学第二定律

与热力学第一定律相比，第二定律相对较难理解。开尔文·普朗克 (Kelvin Planck) 对该定律的陈述是：“不可能制造出这样一种装置，其在一个热力学循环中，除了增加质量和与一个热源交换热量外，不产生任何其他影响。”换句话说，不可能构造出热机做到：① 从热源持续接收热量；② 将接收的热量完全转化为功；③ 不引起其他变化。在不深入探讨热力

学第二定律的情况下，首先定义熵 S ($\text{kJ} \cdot \text{K}^{-1}$):

$$S = \left(\frac{\delta Q}{T} \right)_{\text{int, rev}} \quad (1.8)$$

式中: $(\delta Q)_{\text{int, rev}}$ 为在无限小且内部可逆的过程中，特定质量吸收的热量。

根据热力学循环的分析，对于一个自发过程的发生，特定质量物体的熵必须等于或大于 0，即

$$\Delta S = S_2 - S_1 \geq 0 \quad (1.9)$$

普朗克的陈述和式 (1.8) 都没说明熵的物理意义，在后面的章节中介绍统计热力学时，将进一步阐述熵的含义。这里，我们将以一种非严格的方式来讨论熵。简单来说，熵是分子随机性的量度，这种随机性可以通过物质中原子位置的可预测性推测。例如，晶体材料中原子基本被“锁定”在晶格中，所以晶体材料的熵很小。实际上，热力学第三定律指出，纯晶体物质在热力学零度 (0 K) 下的熵为 0。换句话说，纯晶体中的原子在 0 K 处被“冻结”（无振荡）。因此，它们的空间位置是完全可预测的。相反，气体的熵值很大，这是因为组成气体的分子在空间中不断移动，导致其位置的可预测性较小。另外，气体温度的升高导致分子运动速度的增加和分子位置的可预测性变小，熵随着温度的升高而增加。相反，压力的增加导致分子间的间距更小，分子在空间上变得更加受到限制，因此高压下熵会变小。化学物质的分解反应生成气态小分子总是导致熵的增加，这是因为小分子的空间位置比反应物更难预测。

式 (1.9) 说明：对于一个自发过程，体系的熵必须增加，即自然过程更倾向于增大随机性而不是变得更有秩序。从概念上讲，这是有道理的，因为生活经验告诉我们，建筑物可以自发坍塌成一堆瓦砾，但是一堆瓦砾不会自发地变成建筑物（没有外在干预情况下）。另外，两种不同的气体，如 N_2 和 O_2 ，总是混合在一起，它们在空间上不会自发地分离。

熵的概念与我们的生活息息相关。以工作狂的生活为例，热力学第一定律指出，他/她有可能以食物的形式接收热量 Q ，并希望在不增加体重的情况下 ($\Delta U=0$) 将热量完全转化为工作 W 。由热力学第二定律可知，他/她做不到这一点。也就是说，随着时间的推移，他/她的办公室会变得越来越混乱，他/她需要清理办公室（并不是所有的能量都用在了工作上）。

熵是随机性的量度，并且由 T 和 P 决定，因此我们可以认为熵是一种物质的属性，可以用 s ($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 或 \bar{s} ($\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) 表示物质的熵。尽管我们暂时还不知道如何直接测量熵，但是可以根据一些关系确定熵值。在这里，我们将热力学第一定律应用于定温定压体系内部发生可逆过程（如非常缓慢地用活塞压缩浸没在恒温槽中的体积）：

$$\delta Q_{\text{int, rev}} - \delta W_{\text{int, rev}} = dU \quad (1.10)$$

因为 $\delta Q_{\text{int, rev}} = TdS$ 和 $\delta W_{\text{int, rev}} = PdV$ ，可得

$$TdS = dU + PdV \quad (1.11)$$

或

$$d\bar{s} = \frac{d\bar{u}}{T} + \frac{Pd\bar{v}}{T} = \bar{c}_v \frac{dT}{T} + \frac{Pd\bar{v}}{T} \quad (1.12)$$

使用 $\bar{h} - T\bar{s}$ 替换 \bar{u} ，可得

$$d\bar{s} = \frac{d\bar{h}}{T} - \frac{\bar{v}dP}{T} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - \frac{\bar{v}dP}{T} \quad (1.13)$$

结合理想气体定律，可以将式 (1.12) 和式 (1.13) 重写为

$$d\bar{s} = \bar{c}_v \frac{dT}{T} + R_u \frac{d\bar{v}}{\bar{v}} \quad (1.14)$$

$$d\bar{s} = \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \frac{dP}{P} \quad (1.15)$$

整合式 (1.14) 和式 (1.15)，可得

$$\Delta\bar{s} = \bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \int_1^2 \bar{c}_v \frac{dT}{T} + R_u \ln \frac{\bar{v}_2}{\bar{v}_1} \quad (1.16)$$

$$\Delta\bar{s} = \bar{s}_2 - \bar{s}_1 = \int_1^2 \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \ln \frac{P_2}{P_1} \quad (1.17)$$

由式 (1.17) 可知，如果 \bar{c}_p 为一个常数，温度从 T 升高 ΔT ，会导致熵增加 $\bar{c}_p \ln(1 + \Delta T / T)$ ；压力从 P 升高 ΔP ，会导致熵降低 $R_u \ln(1 + \Delta P / P)$ 。根据热力学第三定律，确定了熵在 0 K 下为零。如果 \bar{c}_p 已知，那么理想气体在给定的热力学状态下 (T 和 P) 的熵是可以确定的。

由式 (1.17) 可知，与焓和内能不同，理想气体的熵是温度和压力的函数。在应用中，我们定义标准熵为

$$\Delta\bar{s}^0 = \bar{s}_2^0 - \bar{s}_1^0 = \int_1^2 \bar{c}_p \frac{dT}{T} = \left[\int_0^{T_2} \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \ln(P^0) \right] - \left[\int_0^{T_1} \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \ln(P^0) \right] \quad (1.18)$$

或

$$\bar{s}^0 = \int_0^T \bar{c}_p \frac{dT}{T} - R_u \ln(P^0) \quad (1.19a)$$

式中： P^0 为标准 1 大气压， $P^0 = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 0.1 \text{ MPa}$)。

式 (1.19a) 可以简化为

$$\Delta\bar{s}^0 = \int_0^T \bar{c}_p \frac{dT}{T} \quad (1.19b)$$

通过将标准熵列表，可以很容易地确定理想气体在任意条件下的熵变：

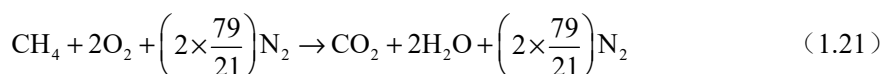
$$\bar{s}(T, P) = \bar{s}^0(T) - R_u \ln \frac{P}{P^0} \quad (1.20)$$

1.3 化学反应

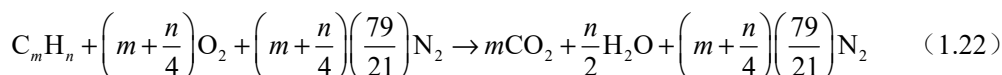
在将上述热力学原理应用于燃烧分析之前，需要回顾化学反应的一些基础概念。从反应过程来看，化学反应可以看作进入反应器（初始状态）的反应物向离开反应器（最终状态）产物的转化过程。例如，甲烷 (CH_4) 与空气 (21% O_2 和 79% N_2) 一起进入反应器，假设 O_2 与 CH_4 的摩尔比为 2:1。我们可以把燃烧 1 mol CH_4 的过程写为



这里的产物是 1 mol CO_2 ，2 mol H_2O 和 $(2 \times 79/21)$ mol N_2 。当然，我们在写反应方程式时，会省略中间部分而简单写为



上述反应称为完全燃烧反应，燃料中的所有 C 都被氧化为 CO_2 ，所有的 H_2 都被氧化为 H_2O ，这些化合物称为完全燃烧产物。如果没有过量的 O_2 （在氧化过程中消耗了所有的 O_2 ），则特征燃料与 O_2 的摩尔比称为化学计量比（ CH_4 为 1/2）。通过写出完整的化学计量反应，可以确定任意燃料 C_mH_n 的化学计量比为 $1/(m+n/4)$ ：



但是，在实际的燃烧过程中，燃料与 O_2 的摩尔比通常不为化学计量比。例如，汽油发动机在冷启动时燃烧条件通常略高于化学计量比，其原因将在后面讨论。为了描述实际燃烧过程中的燃料氧气比，可以引入当量比，即实际燃烧过程中燃料与 O_2 的摩尔比与化学计量条件下燃烧的摩尔比：

$$\phi = \frac{(\text{燃料分子摩尔数} / \text{氧气分子摩尔数})_{\text{act.}}}{(\text{燃料分子摩尔数} / \text{氧气分子摩尔数})_{\text{stoi}}}$$

当然，可以用燃料与空气的摩尔比或燃料与 O_2 和燃料与空气的质量比计算当量比。通过检查当量比，可以看出燃料/空气混合物的燃烧条件：如果 $\phi=1$ ，燃烧是在化学计量条件下反应；如果 $\phi < 1$ ，有多余的 O_2 没有完全用于燃烧过程，这种燃烧反应称为贫燃料燃烧；如果 $\phi > 1$ ，燃料较多，这种燃烧是富燃料燃烧：

$$\phi = \begin{cases} < 1, & \text{贫燃料 (fuel lean)} \\ 1 & \text{, 等当量 (stoichiometric)} \\ > 1, & \text{富燃料 (fuel rich)} \end{cases}$$

在富燃料燃烧中，燃烧反应会产生不完全的燃烧产物，如 CO 和 H_2 等。

1.4 生成焓和燃烧焓

在 1.1 节中我们提到有三种类型的焓。第一种与物质的加热或冷却有关，第二种是潜焓（或者热），这是与物质相变有关的焓。例如， H_2O 的蒸发潜热为

$$\bar{h}_{lg} = \bar{h}_g - \bar{h}_l \quad (1.23)$$

式中： \bar{h}_g 和 \bar{h}_l 分别为水在其气态和液态下的焓。

除去以上两种焓，对燃烧体系更重要的是燃烧焓。例如，式（1.21）中描述的化学反应是通过化学键重排而释放出一定量的热量。结合式（1.3）和式（1.4a），可得

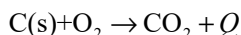
$$Q = H_2 - H_1 \quad (1.24)$$

由于状态 1 和状态 2 分别对应反应物和产物，式（1.24）表明：① 在非绝热反应器中，从反应器中释放的热量等于燃烧产物的总焓减去反应物的总焓；② 对于燃烧过程， $Q < 0$ ， $H_2 < H_1$ ，即产物的总焓低于反应物的总焓。

燃烧焓的性质与显焓有很大不同，前者是由于化学键的重新排列，而后者是由于加热或冷却，没有改变物质的化学性质。为了计算确切的燃烧焓值，进而计算释放的热量。为此，

需要首先理解生成焓的概念和应用。

在特定温度下的生成焓 \bar{h}_f^0 的定义是：在该温度下，用处于标准状态的各种元素的最稳定单质生成标准状态下单位物质的量（1 mol）某纯物质的热效应。根据此定义，元素的参考生成焓均为 0。例如，石墨（C（s））、氢气（H₂）、氧气（O₂）、氮气（N₂）和氯气（Cl₂）。二氧化碳（CO₂）的生成焓可以通过假设在一定条件下，1 mol C（S）和 1 mol O₂ 反应，产生 1 mol CO₂ 来计算：



式中：Q 为上述过程释放的热量（在 T=298 K 条件下，Q=-393.522 kJ）。

通过式（1.23），可得

$$\begin{aligned} Q &= -393.522 \text{ kJ} = H_2 - H_1 = 1 \times \bar{h}_{f,298 \text{ K}}(\text{CO}_2) - 1 \times [\bar{h}_{f,298 \text{ K}}(\text{C(S)}) + \bar{h}_{f,298 \text{ K}}(\text{O}_2)] \\ &= \bar{h}_{f,298 \text{ K}}(\text{CO}_2) \end{aligned}$$

此处，CO₂ 在 298 K 下的生成焓经计算可得 $\bar{h}_f^0(\text{CO}_2) = -393.522 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。同理，可以通过这种方式得到 CO 的生成焓：



在 298 K 温度下， $\bar{h}_f^0(\text{CO}) = -110.53 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在上面例子中，反应器、反应物和产物的温度都是相同的，这个条件称为标准条件，通常使用上标“0”表示标准状态，如上述的生成焓实际是标准生成焓 \bar{h}_f^0 。

显然，如果在标准条件下，不同的温度下进行反应（见式（1.25）），释放的热量不一定相同。换言之，生成焓依赖于温度，而温度与显热有关。为了说明物质在两种不同温度下生成焓间的关系，可以参考图 1.1。

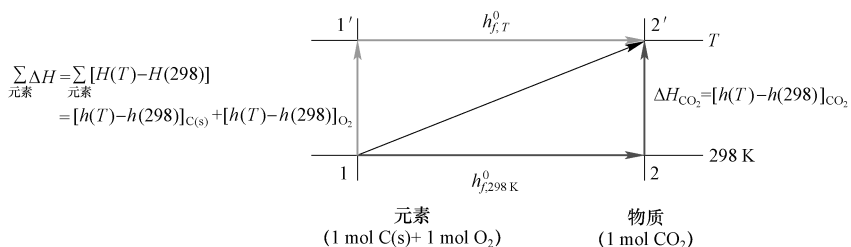


图 1.1 在两种温度下生成焓间的关系

焓是一个状态函数，即对于理想气体，如果温度已知，物质的焓是完全确定的，体系焓变与路径无关，可以写为

$$\begin{aligned} H_2 - H_1 &= H_2 - H_2 + (H_2 - H_1) = [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{CO}_2} + \bar{h}_{f,298}^0(\text{CO}_2) \\ &= H_2 - H_1 + (H_1 - H_1) = \bar{h}_{f,T}^0(\text{CO}_2) + [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{C(s)}} + [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{O}_2} \end{aligned}$$

同时，有

$$\bar{h}_{f,T}^0(\text{CO}_2) = \bar{h}_{f,298}^0(\text{CO}_2) + [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{CO}_2} - \left\{ [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{C(s)}} + [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{\text{O}_2} \right\}$$

以上公式可以推广为

$$\bar{h}_{f,T}^0 = \bar{h}_{f,298}^0 + [h(T) - h(298)]_{\text{物质}} - \sum_{\text{元素}} v_i [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_i \quad (1.25a)$$

式中： v_i 为反应中第 i 个反应物的化学计量系数。

因此，如果物质的比热容或显焓是已知的，我们只需要特定温度下（通常为 298 K 条件下）的生成焓值，见表 1.1。

在燃烧分析中，我们通常将式（1.25a）的第一项和第二项归类为总焓：

$$\bar{h}_T^0 \equiv \bar{h}_{f,298}^0 + [h(T) - h(298)]_{\text{物质}} \quad (1.25b)$$

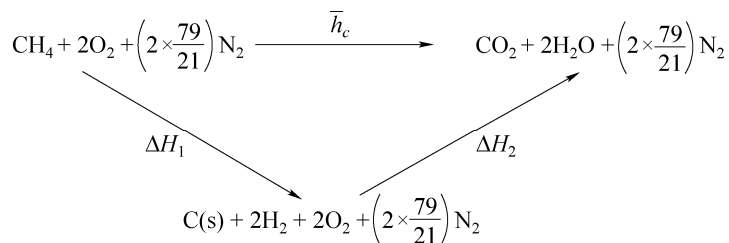
则

$$\bar{h}_{f,T}^0 = \bar{h}_T^0 - \sum_{\text{元素}} v_i [h(T) - h(298)]_i \quad (1.25c)$$

表 1.1 主要的燃烧物质在气态条件下的标准生成焓

物质	名称	$\bar{h}_{f,298}^0 / (\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$
H ₂ O	水	-241.8
CO	一氧化碳	-110.5
CO ₂	二氧化碳	-393.5
CH ₄	甲烷	-74.9
C ₂ H ₆	乙烷	-84.8
C ₃ H ₈	丙烷	-104.7
C ₄ H ₁₀	丁烷	-125.6
C ₈ H ₁₈	辛烷	-208.4
C ₂ H ₄	乙烯	52.5
C ₂ H ₂	乙炔	226.7
CH ₃ OH	甲醇	-201.0
C ₆ H ₆	苯	82.9
H•	氢原子	218.0
O•	氧原子	248.2
OH•	羟基	39.0

标准燃烧焓 \bar{h}_c ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 定义为 1 mol 燃料在 298 K 下完全燃烧释放的热量。以 CH₄ 的完全燃烧为例（见式（1.21）），我们可以通过利用焓与路径无关的性质说明标准燃烧焓可由产物的生成焓之和（乘以产物与燃料的摩尔比）减去反应物的生成焓之和确定：



$$\bar{h}_c(\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}) = \Delta H_1 + \Delta H_2 = -1 \times \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{CH}_4) + 1 \times \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{CO}_2) + 2 \times \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{H}_2\text{O})$$

对于任意一种正在燃烧的燃料 (C_mH_n) (式 (1.22)), 将其燃烧焓定义为

$$\bar{h}_c(\text{kJ} \cdot \text{kmol}^{-1}) = m \times \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{CO}_2) + \frac{n}{2} \times \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{H}_2\text{O}) - \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(\text{C}_m\text{H}_n)$$

此外, 对于任意给定的反应, 有



式中: A_i 和 A'_i 分别为第 i 个的反应物和产物; ν_i 为化学计量系数。

任意温度 T 下的反应焓可以通过下式测定:

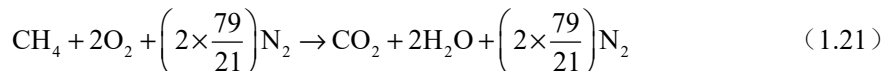
$$\begin{aligned} \Delta H_{r,T}^0 &= \sum_{\text{产物}} \nu_i \bar{h}_T(A'_i) - \sum_{\text{反应物}} \nu_i \bar{h}_T(A_i) \\ &= \sum_{\text{产物}} \nu_i \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(A'_i) - \sum_{\text{反应物}} \nu_i \bar{h}_{f,298\text{K}}^0(A_i) + \left\{ \sum_{\text{产物}} \nu_i [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{i'} - \sum_{\text{反应物}} \nu_i [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_i \right\} \\ &= \Delta H_{r,298\text{K}}^0 + \left\{ \sum_{\text{产物}} \nu_i [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_{i'} - \sum_{\text{反应物}} \nu_i [\bar{h}(T) - \bar{h}(298)]_i \right\} \end{aligned}$$

由于反应物和生成物中各元素的总数相同, 因而式 (1.25c) 中各元素的显焓项被消去了。如果 $\Delta H_{r,T}^0 > 0$, 反应吸收热量, 这种类型的反应为吸热反应; 如果 $\Delta H_{r,T}^0 < 0$, 反应释放热量, 这种类型的反应为放热反应。

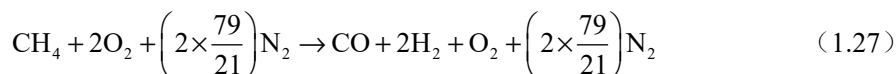
1.5 化学平衡

式 (1.21) 和式 (1.22) 给出的完全燃烧反应本质上对应着最大热释放。也就是说, 如果生成除 CO_2 和 H_2O 以外的产物, 则反应焓将明显降低。在实际燃烧过程中, 燃烧反应通常不能完全反应。相反, 燃烧产物将获得化学平衡状态。尽管这些生成物通常以完全燃烧产物为主, 但不完全燃烧产物 (CO 、 H_2 、碳烟、 NO 等) 在燃烧过程也总会出现。

由经验可知, 如果一个过程或反应释放热量, 它将是自发的。例如, CH_4 的燃烧会自发地产生 CO_2 和 H_2O , $\Delta H_{r,298\text{K}}^0 < 0$, 但是 CO_2 和 H_2O 的混合物不会自发地反应产生 CH_4 和 O_2 。另外, 1 mol CO_2 的熵明显小于 1 mol CO 和 0.5 mol O_2 混合物的熵。同样, 1 mol H_2O 的熵小于 1 mol H_2 和 0.5 mol O_2 的混合物的熵。因此可以说反应



产生的热量最大, 但是反应熵变较小。而反应式 (1.27) 产生的热量较少, 但是反应熵变较大:



我们从热力学第二定律中可知, 没有热量的释放或吸收, 一个自发的过程将朝着增加熵的方向进行。因此, 燃烧体系必须在焓和熵的释放之间做出选择。这种选择是化学平衡的原因, 可以用吉布斯 (Gibbs) 函数或吉布斯自由能量化:

$$G \equiv H - TS \quad (1.28a)$$

$$g \equiv h - Ts \quad (1.28b)$$

$$\bar{g} \equiv \bar{h} - T\bar{s} \quad (1.28c)$$

图 1.2 包含了在给定时间和压力下放热反应进行过程中，焓、熵乘以温度 (TS)、吉布斯函数变化的可能情况。我们在此定义了一个反应进程变量 ε ，使纯反应物体系的 $\varepsilon = 0$ ，纯产物体系的 $\varepsilon = 1$ 。如果反应放热，则反应气体（反应物和生成物）的总焓随 ε 的增大而减小。这里，化学能的自发释放推动着反应的进行。

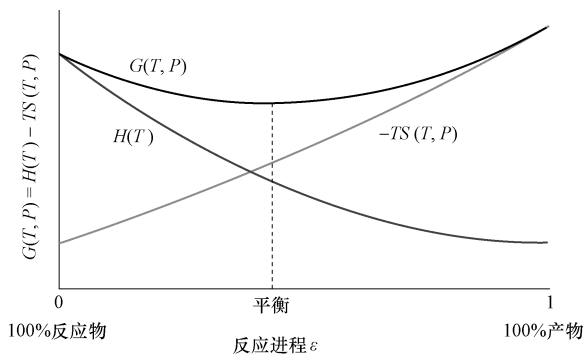


图 1.2 放热反应的焓、熵和吉布斯函数的变化曲线

如果反应伴随着熵的降低（如 $\text{H}_2 + 1/2\text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ ），则 $-TS(T, P)$ 函数将随着反应的进行而单调增加。这种熵的减少给化学反应的进程带来了阻力。总的来说，吉布斯函数必须在开始时减小，但是由于 $-TS$ 项的增加，最终必须随着 ε 的增加而增大。换句话说，吉布斯函数一定在某个 ε 值达到最小值。因此，化学平衡的定义为

$$\frac{dG(T, P)}{d\varepsilon} = 0 \quad (1.29a)$$

或者简化为

$$dG(T, P) = 0 \quad (1.29b)$$

同样，上述化学平衡代表了 H 和 $-TS$ 的竞争，因为两者都比较倾向于最小化。因此，化学反应的驱动力在于吉布斯函数的最小化。

由式 (1.26) 给出的任意反应气体的吉布斯函数可以写为

$$G(T, P) = \sum_{\text{反应物}} n_i \bar{g}_i(T, P) + \sum_{\text{产物}} n_{i'} \bar{g}_{i'}(T, P) \quad (1.30)$$

式中： n_i 为第 i 种物质的摩尔数。

将式 (1.30) 代入式 (1.29a)，在恒温和恒压的条件下可得

$$\frac{dG(T, P)}{d\varepsilon} = \sum_{\text{反应物}} \bar{g}_i(T, P) \frac{dn_i}{d\varepsilon} + \sum_{\text{产物}} \bar{g}_{i'}(T, P) \frac{dn_{i'}}{d\varepsilon} = 0 \quad (1.31)$$

通过质量守恒可得

$$-\frac{1}{v_1} \frac{dn_1}{d\varepsilon} = -\frac{1}{v_2} \frac{dn_2}{d\varepsilon} = \dots = -\frac{1}{v_n} \frac{dn_n}{d\varepsilon} = \frac{1}{v_{i'}} \frac{dn_{i'}}{d\varepsilon} = \frac{1}{v_{j'}} \frac{dn_{j'}}{d\varepsilon} = \dots = \frac{1}{v_{N'}} \frac{dn_{N'}}{d\varepsilon} = \gamma(\varepsilon) \quad (1.32)$$

式中： N 和 N' 分别为反应物和生成物的总数； $\gamma(\varepsilon)$ 为仅依赖于 ε 的函数。