燃烧物理学基础

傅维标　卫景彬　编著

机械工业出版社

需要全本请访问 www.ertongbook.com

燃烧物理学基础

傅维标　卫景彬　编著

机械工业出版社

序

燃烧理论是高等学校工程热物理专业、热能专业、航空发动机专业及其他相近专业的一门基本理论课程，也是燃烧科学和燃烧技术各个领域中从事研究、设计及使用的科技人员所必须具备的理论知识。据我所知，到目前为止，国内已出版我国自行编写的燃烧方面教科书，多半是针对某具体工业方面燃烧问题的（如针对锅炉、航空发动机燃烧室、燃气轮机燃烧室等），对一般性较系统而深入的燃烧理论的著作，国内仅出版了一些外文著作的译本，但这些书中有的太偏重于数学描述，有的内容较简单，有的虽然收集理论与实验资料较全面，但内容较庞杂，适于作参考书，而不宜作教科书。因此，这种状况不能适应有关人员的需求。清华大学工程热物理教研室在“文化革命”前曾多次讲授“燃烧物理学”课程，其中傅维标同志和我曾先后任此课讲授工作，并曾分别在校内出版过数次燃烧物理学方面的教材。现在，为适应读者需要，傅维标和卫景彬同志根据多年来讲课的体会，以我们曾经出版过的教材为基础，并适当吸收国外最新教材的某些内容，编写了本书，加以公开出版。

本书力图以阐明燃烧的基本物理现象为重点，使用必要的数学分析（包括基本方程的讨论），和一些主要的实验事实。书中以基础知识为主，未包括较专门的、深入的，或正在探讨中的问题（这些问题将列入另一本专著中去）。本书重点是讨论预混气着火、灭火和火焰稳定，层流预混气燃烧，液滴及碳粒燃烧这类基本规律。其他如湍流燃烧，液雾燃烧等复杂现象则仅作出一般性介绍。就上述重点内容，本书的叙述比较详尽。本书力图自成体系，但也兼顾其他。讲授本课程，可按不同类型专业需要，对本书各部分有所取舍。

我个人认为，就国内而言，比较系统地阐述燃烧基本理论，本书是一种有益的首次尝试。我相信，今后通过广大同行们的教学和科研实践，本书将不断完善和不断更新，从而使本书在教学和科研中发挥它应有的作用。

周力行

1981年7月于

北京清华大学力学系

前　言

燃烧是一门古老的科学。但从五十年代开始，随着航空和空间技术的迅速发展，引起了许多科学家对研究燃烧的兴趣，从而大大推动了燃烧理论及燃烧技术的发展。燃烧理论与燃烧技术的发展，对人类征服空间起着重大作用。现在，人们的注意力已转向地球上的各种问题，尤其是世界性的能源问题、环境污染问题、安全问题（火灾与爆炸）的出现，燃烧再次受到人们的重视。

国际上每年都要发表大量的燃烧理论和燃烧技术的论文及报告，其涉及的内容极为广泛，使人眼花缭乱。涉及的工业领域也很广，从火箭、航空发动机到民用锅炉、燃气轮机、冶金炉、工业炉、内燃机、防火、城市煤气、大气污染等。有关燃烧的书籍大量发行，但其内容、体系相差极大。有的侧重于数学描述，有的则侧重于燃烧技术；有的侧重于气体燃料燃烧，有的则侧重于固体燃料燃烧；有的侧重于喷气发动机燃烧，有的则侧重于民用锅炉、燃气轮机燃烧。对于一个燃烧的初学者，面对内容这样广，对象这样多，书的内容又是这样不统一的情况，真不知从何入手？往往花了不少时间，但仍抓不住基本内容。为此，作者试图写一本燃烧入门的基础教材，以作为进一步学习各领域中复杂燃烧问题的基础。作者在吸取国内外有关燃烧书籍的优点的基础上，并根据教学实践体会，力图以通俗易懂的表达方法来阐述各种基本燃烧现象的物理本质，学习如何合理地建立燃烧物理模型，学习分析、处理燃烧问题的各种方法，以便使读者在有限的时间内较快掌握燃烧这门学科的基本内容及其研究方法。

由于书的篇幅有限，作者根据我国的实际情况及教学体会，选择了最常用的十章作为基本内容。包括：化学热力学和化学动力学；燃烧物理基本方程；预混气的着火、灭火；预混气的层流燃烧；液体燃料滴的燃烧；湍流燃烧；高速气流中的火焰稳定；湍流射流中的燃烧；液雾燃烧；煤的燃烧等。本书在写作过程中有如下几点考虑：

（1）关于系统性问题：由于燃烧这门学科还不太成熟，因此还没有比较完善的系统，目前各书的系统差别极大。本书力图以反应流体力学作为全书分析燃烧问题的基础，避免单纯地罗列大量实验现象，做到定量分析。因此第一、二章是本书的基础。但并不完全受此系统的约束，考虑到实际使用的需要，有时插入了一些经验和半经验的内容，而不单纯追求力学系统的完整性。

（2）本书特别注重各种燃烧现象的物理本质及其物理模型的合理建立。本书以简化分析为主。作者认为简化分析法是处理复杂燃烧问题最常用、最有效的分析方法，尤其对工程设计来说更为重要。学习和掌握对燃烧问题的分析、处理方法，是学习燃烧这门学科的重点。由于燃烧现象太复杂，若不经简化，不抓住主要问题进行分析，则很难得出结果。但要做到这一点，必须对燃烧现象有透彻的了解，因此必须注重实验现象的观察和分析，善于抓住其本质，进行必要的简化，才能建立合理的物理模型。有时同一燃烧现象，可用不同的分析方法，得到大体相同的结果，本书对此也作了不少介绍，目的是使读者学会分析燃烧问题的各种方法。讲授时不要全讲，可选择几种典型方法进行讲解，其他的可由学生自学。当前

国内外燃烧文献繁多，但其基本思想和基本方法大多是如本书中所介绍的各种分析方法的移植或发展。因此学好本书所介绍的各种分析方法是深入解决各种复杂燃烧问题的基础。

（3）物理描述与数学描述相结合：本书力图以一般工科院校的数学为基础，对各种燃烧现象进行必要的数学分析，得出必要的数学表达式，从而达到对燃烧现象进行定量分析的目的。这样，既不致使读者由于复杂的数学分析而分散注意力，但又能达到定量分析的目的，从而更深刻认识各种燃烧现象的物理本质。

本书可作为喷气技术、锅炉、燃气轮机、内燃机、冶金炉、工业炉、化工设备、消防、城市煤气、热能及热物理等专业的燃烧基础教材。本书内容相对较全，以适应各类专业的需要，各专业可以根据本专业的不同要求，合理选取其中有关部分。在此基础上，各专业可按本专业的需要，增设一门“燃烧技术及燃烧设备”的后续课，从而达到全面培养的目的。本书也可供有关科技人员学习和备用。

由于作者水平有限，书中一定会有不少缺点和错误。其中某些章节的内容尚不够完善，某些观点也值得探讨。诚恳地希望同行们读后提出批评并指正，以便今后不断完善和提高。

傅维标，卫景彬

1981.7.1

需要全本请访问 www.ertongbook.com

目　录

第 1 章　化学热力学及化学动力学 …… 1
§1.1　化合物的生成焓，反应焓及燃烧热 …… 1
§1.1.1　化合物的生成焓 …… 1
§1.1.2　反应焓 …… 1
§1.1.3　燃烧热(燃烧焓) …… 4
§1.2　热化学定律 …… 5
§1.3　热力学平衡与自由能，化学平衡与反应自由能 …… 6
§1.4　质量作用定律及可逆反应的平衡常数 …… 7
§1.5　平衡常数和标准反应自由能的关系 …… 8
§1.6　温度和压力对平衡常数的影响 …… 12
§1.7　绝热火焰温度计算 …… 12
§1.8　化学动力学中采用的几个基本概念和定义 …… 15
§1.8.1　浓度及其表示法 …… 15
§1.8.2　化学反应速率的概念 …… 16
§1.8.3　活化能的概念 …… 17
§1.9　反应的分类 …… 17
§1.10　阿累尼乌斯（Arrhenius）定律 …… 18
§1.11　双分子反应碰撞理论 …… 19
§1.12　反应分子数及反应级数 …… 21
§1.13　影响化学反应的因素 …… 22
§1.13.1　化学反应速率与反应物性质的关系 …… 22
§1.13.2　化学反应速率与温度的关系 …… 23
§1.13.3　化学反应速率与反应物浓度（压力）的关系 …… 23
§1.13.4　反应速率与混合物成分的关系 …… 23
§1.14　链锁反应 …… 24
§1.14.1　不分枝链反应 …… 24
§1.14.2　分枝链反应 …… 25
第 2 章　燃烧物理学基本方程 …… 29
§2.1　引言 …… 29
§2.2　多组分气体基本参量 …… 29
§2.3　分子输运基本定律 …… 31
§2.3.1　牛顿（Newton）粘性定律 …… 31
§2.3.2　傅立叶（Fourier）导热定律 …… 31
§2.3.3　费克（Fick）扩散定律 …… 32
§2.4　基本守恒方程 …… 34
§2.4.1　连续性方程 …… 34
§2.4.2　动量守恒方程 …… 35
§2.4.3　扩散方程 …… 37

§2.4.4 能量守恒方程 ……39
§2.4.5 二维边界层守恒方程 ……41
§2.5 泽尔多维奇（Зельдович）转换和广义雷诺比拟 ……42
§2.5.1 泽尔多维奇转换 ……42
§2.5.2 广义雷诺（Reynolds）比拟 ……43
§2.6 斯蒂芬（Stefan）流和相分界面上边界条件 ……44
§2.6.1 斯蒂芬流 ……44
§2.6.2 相分界面的内移 ……46
§2.6.3 液-气分界面边界条件及广义雷诺比拟 ……46
§2.6.4 固-气分界面边界条件 ……48
第3章 预混气的着火与灭火 ……50
§3.1 引言 ……50
§3.2 着火的热自燃理论 ……51
§3.2.1 谢苗诺夫（Семёнов）的非稳态分析法 ……51
§3.2.2 托特斯（Тодес）的非稳态分析法 ……62
§3.2.3 弗朗克-卡门涅茨基的非稳态分析法 ……65
§3.2.4 弗朗克-卡门涅茨基的稳态分析法 ……67
§3.3 开口系统（气流）中的热自燃分析 ……71
§3.4 点燃理论 ……74
§3.4.1 气流中炽热平板的点燃理论—零值边界梯度法 ……75
§3.4.2 电火花点燃理论 ……78
§3.4.3 热气流点燃（火焰点燃） ……85
§3.5 简单开口系统的着火、灭火分析 ……87
§3.6 朗格威尔的均匀搅拌反应器理论 ……92
§3.7 着火的链式反应理论 ……94
第4章 液体燃料滴的燃烧 ……99
§4.1 引言 ……99
§4.2 相对静止高温环境中液滴的蒸发和燃烧 ……99
§4.3 强迫气流中液滴蒸发和燃烧—薄膜理论 ……105
§4.4 数值解 ……108
第5章 预混气的层流燃烧 ……111
§5.1 燃烧波的两种形式——缓燃（或火焰正常传播）及爆震 ……111
§5.2 层流火焰传播及其传播方程的特性 ……114
§5.2.1 火焰传播速度的概念 ……114
§5.2.2 层流火焰的内部结构及其传播机理 ……115
§5.2.3 层流火焰传播的基本方程及其特性 ……116
§5.3 马兰特和利-恰及利耶的简化分析法 ……117
§5.4 层流火焰传播速度的无量纲分析法 ……118
§5.5 泽尔多维奇和弗朗克-卡门涅茨基的分区近似解 ……120
§5.6 分区近似解的改进 ……122
§5.7 精确解 ……12
§5.7.1 董道义法 ……12

§5.7.2 克莱迭代法 ……127
§5.8 物理化学参数对 S_l 的影响及对火焰厚度的影响 ……128
§5.8.1 物理化学参数对 S_l 的影响 ……128
§5.8.2 物理化学参数对火焰厚度 δ 的影响 ……131
§5.9 火焰传播界限 ……132
§5.10 用层流火焰传播速度计算化学动力参数的方法 ……133
§5.11 火焰的基本性质及火焰的几何学 ……134
§5.11.1 火焰的基本性质 ……134
§5.11.2 火焰几何学 ……135
§5.12 本生灯火焰稳定的条件 ……137
§5.12.1 火焰回火的临界条件及回火界限 ……139
§5.12.2 火焰吹熄的临界条件及吹熄界限 ……140
§5.13 层流火焰传播速度的实验测定 ……144
§5.13.1 本生灯法 ……144
§5.13.2 平面形火焰法 ……145
§5.13.3 管内火焰法 ……145
§5.13.4 球弹法（定容法） ……146
§5.13.5 肥皂泡法（定压法） ……146
§5.14 单组元燃料滴燃烧 ……146
§5.14.1 基本方程 ……146
§5.14.2 简化分析解 ……148
第6章 湍流燃烧 ……153
§6.1 湍流燃烧的一般特点 ……153
§6.2 非均匀湍流场的数学模型及雷诺应力的处理方法 ……154
§6.2.1 平均速度场模型 ……156
§6.2.2 平均湍流能量模型——单方程模型和双方程模型 ……158
§6.2.3 平均雷诺应力模型 ……161
§6.3 湍流燃烧及湍流火焰的物理描述 ……162
§6.3.1 邓克尔（Damköhler）和萧尔金（Щелкин）皱折火焰面模型 ……162
§6.3.2 撒曼菲尔特（Summerfield）容积燃烧模型 ……163
§6.3.3 本生灯湍流火焰传播速度实验结果 ……164
§6.4 钝体后方的湍流燃烧 ……166
§6.4.1 通道内钝体后方燃烧的一般特点 ……166
§6.4.2 钱学森的简化模型 ……167
§6.5 突扩口回流区燃烧的数值计算模型 ……169
第7章 高速气流中的火焰稳定 ……172
§7.1 引言 ……172
§7.2 简化热理论 ……175
§7.2.1 威廉姆斯的简化热理论 ……175
§7.2.2 赫特林的简化热理论 ……176
§7.3 朗格威尔的均匀搅拌反应器模型 ……178
§7.4 逆向射流稳定火焰 ……180

§7.5 气-液两相火焰稳定 ……181
第8章 湍流射流中的燃烧 ……183
§8.1 引言 ……183
§8.2 湍流射流的基本方程 ……184
§8.3 湍流圆柱形自由射流的解 ……185
§8.4 湍流射流中的扩散燃烧 ……187
§8.4.1 火焰的形状 ……189
§8.4.2 火焰横截面上的成分分布 ……191
§8.4.3 火焰截面上的温度分布 ……192
§8.5 纵向受限射流火焰 ……193
第9章 液雾燃烧基础 ……196
§9.1 引言 ……196
§9.2 喷嘴特性及雾化特性 ……197
§9.2.1 流量系数及雾化角 ……197
§9.2.2 液滴尺寸分布表达式 ……204
§9.2.3 平均滴径的定义及其表示方法 ……208
§9.2.4 计算平均滴径的准则公式 ……210
§9.3 高温条件下两相流中浓度场的简化分析 ……214
§9.3.1 扩散法 ……215
§9.3.2 液滴轨道法 ……217
§9.3.3 轨道-扩散法 ……222
§9.3.4 高温气流中直流式喷嘴后方燃油浓度场计算方法 ……232
§9.4 液雾燃烧 ……238
§9.4.1 一维滴群扩散燃烧（Probert模型） ……238
§9.4.2 一维滴群扩散燃烧（Spalding-Priem-Иляшенко模型） ……239
§9.4.3 一维滴间燃烧的 Misse 模型 ……240
§9.4.4 液雾两相燃烧的多维模型 ……241
第10章 煤的燃烧基础 ……244
§10.1 引言 ……244
§10.2 煤的快速热分解 ……245
§10.2.1 快速热分解的概念和实验 ……245
§10.2.2 努塞尔收缩热解物理模型 ……246
§10.2.3 热解的动力学描述 ……247
§10.3 挥发份的燃烧 ……249
§10.4 碳粒非均相反应的物理描述 ……251
§10.5 纯扩散控制的碳粒表面非均相燃烧模型 ……253
§10.6 扩散与动力控制的碳粒表面燃烧 ……256
§10.7 具有容积反应的碳粒燃烧模型 ……259
§10.8 碳粒燃烧中的内孔效应和覆盖层的影响 ……267
§10.9 碳粒的着火和灭火理论 ……269
附录A 物性表 ……275
附录B 燃烧物理学基本方程的一般推导及其在柱、球坐标系中的表示式 ……281

本书主要符号表

A	控制体V的表面积；离心喷嘴特性参数
a	导温系数
B	蒸发的无量纲数
b	射流半宽度
C	比热；燃油浓度；音速；摩尔浓度
C_p	定压比热
C_v	定容比热
C_f	阻力系数
D	扩散系数
d	直径
E	活化能；电火花放电能量
e	内能
F	面积
ΔF	反应自由能
f	质量相对浓度；吉布斯自由能
G	总物质流量；液滴燃烧速度
g	单位面积上的物质流量
H	总焓；点火能量；压力头
H_{RT}	反应焓
h	焓；长度
$\vec{J}$（$\vec{j}$）	物质的扩散流
k	蒸发常数；平衡常数；比热比；湍流动能
k_0	反应频率因子
L（l）	湍流特征尺度；特征长度；平均平方偏离
L_0	理论空气-燃料当量比
L	潜热
M（m）	分子量；摩尔数；马赫数；质量
$\overline{M}$	混合物平均分子量
N	分子总数；液滴总数
n	反应级数；分子数；液滴数；均匀度指数；切向槽道数
（p）	压力；电火花放电功率
Q	反应热
q	热流密度
q_r	蒸发热
R	半径；通用气体常数；液滴重量（体积）分布
r	半径
r_1	折算薄膜半径
S	火焰传播速度；熵
T	温度
t	时间
u	x方向速度分量
v	y方向速度分量
W	系统外力对系统做的功
w	z方向速度分量；反应率；原煤质量；
w_r	挥发分质量
$\dot{w}$	挥发分产生速率
$\bar{v}$	均方根速度
V	体积；控制体体积
$\vec{V}$	扩散速度
X, Y	泽尔多维奇综合函数
x	坐标；摩尔相对浓度
y	坐标
z	坐标
Z	碰撞次数
α	对流换热系数；过量空气系数；雾化角
β	化学当量比
γ	阿累尼乌斯（Arrhenius）燃料浓度的指数
Δ（δ）	无穷小量；反应区宽度；液膜厚度；薄膜厚度；无量纲参数
ε	反应度；湍流强度；湍流能量耗散率；充满系数；
σ	表面张力
η	燃烧完全度；效率；无量纲坐标
ξ	无量纲坐标
θ	无量纲温度；电火花放电时间
Λ	加热比；平均自由程
ψ	无量纲发热量；考虑液滴变形阻力的修正系数
λ	导热系数

μ	动力粘度；流量系数
ν	运动粘度；Arrhenius 浓度的指数
τ	应力；时间；
τ_D	扩散特性时间
τ_c	化学反应特性时间
τ_r	散热特性时间
τ_f	停留时间
ρ	密度
Φ	耗散功
φ	轴向速度系数
Σ	求和
Π	求积
Re	雷诺（Renoylds）数
Pr	普朗特（Prandtl)数
Sc	施密特（Schmidt）数
Le	路易斯（Lewis）数
Lp	拉普拉斯（Laplace）数
Nu	努塞尔（Nusselt）数
Pe	丕雷（Peclet）数
We	韦伯（Weber）数
$\vec{\vec{P}}$（$\overleftrightarrow{P}$）	二阶张量或应力张量
$\left.\begin{matrix}\vec{i}\\ \vec{j}\\ \vec{k}\end{matrix}\right\}$	直角坐标系三个方向单位向量
$\left.\begin{matrix}\vec{e}_\theta\\ \vec{e}_r\\ \vec{e}_z\end{matrix}\right\}$	柱坐标系三个方向单位向量
$\left.\begin{matrix}\vec{e}_\theta\\ \vec{e}_\varphi\\ \vec{e}_r\end{matrix}\right\}$	球坐标系三个方向单位向量
$\vec{n}$	法向单位向量
$\vec{t}$	切向单位向量

角标

A	阿勃拉莫维奇（Абрамович）
a	空气
c	临界值；浓度
$D(d)$	扩散
e	蒸发
E	灭火点
$F(f)$	火焰面；燃料
G	产生
g	气相
$I(i)$	着火点
l	液相；层流
L	损失
m	平均；中心线处；最大值
0	分界面；初始值；标准状态
p	固相；压力
s	某种组分；旋转
T	湍流；热
V	挥发
∞	来流值；环境值
ox	氧化剂
max	最大值
min	最小值
iner	惰性
$Pr(p)$	燃烧产物
in	进口
eff	有效
*	参考点；两区的分界面
x, y, z	张量分量
i, j, k	张量分量

需要全本请访问 www.ertongbook.com

第1章　化学热力学及化学动力学

化学热力学是利用热力学第一定律来分析化学能转化为热能时的相互关系；利用热力学第二定律来分析化学平衡的条件，以及在平衡时的平衡常数与自由能的关系。

化学动力学是研究化学反应机理及化学反应速率的一门科学。燃烧是一种剧烈的化学反应，因此化学动力学在燃烧理论中占有重要的地位。但化学动力学是一门独立的学科，对燃烧物理学来说只需利用其中的一些主要概念及理论，因此在本章中只讨论一些在分析燃烧过程中所必须掌握的基础知识。

§1.1　化合物的生成焓、反应焓及燃烧热[1]

§1.1.1　化合物的生成焓

当化学元素在化学反应中构成一种化合物时，根据热力学第一定律，化学能将转变为热能（或者相反）。转变中生成的能称之为化合物的生成焓（kcal/mol）。在计算中常采用标准生成焓，它的定义是：各化学元素在恒压条件下形成1摩尔的化合物所产生的焓的增量。选择的温度是298K，压力是一个大气压。标准生成焓用 Δh^0_{f298} 表示，其下标“298”代表标准温度，上标“0”代表1大气压的标准压力。表1-1表示了某些物质的标准生成焓。例如：

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO,\quad \Delta h^0_{f298} = -26.42\ \text{kcal/[mol(CO)]}$$

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 \longrightarrow HI,\quad \Delta h^0_{f298} = 6.00\ \text{kcal/[mol(HI)]}$$

但注意下列反应；

$$CO + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta h = -67.63\ \text{kcal/[mol}(CO_2)\text{]}$$

其中 $\Delta h = -67.63$ kcal/[mol(CO_2)]不是 CO_2 的生成焓，因为反应物CO不是元素，而是化合物，在生成焓的定义中，反应物一定要是自然状态的元素。

§1.1.2　反应焓

在几种化合物（或元素）相互反应形成生成物时，放出或吸收的热量称为反应焓(kcal)，它可以由反应物及生成物的焓差来计算：

$$\Delta H^0_{RT} = \sum_{s=P} M_s \Delta h^0_{fT_s} - \sum_{j=R} M_j \Delta h^0_{fT_j} \tag{1-1}$$

其中 ΔH^0_{RT} 表示在温度为 T、压力为1大气压下的反应焓。M_s 和 M_j 分别为各生成物和各反应物的摩尔数。“P”表示生成物，“R”表示反应物。例如 $CH_4 + 2O_2 \longrightarrow CO_2 + 2H_2O$ 的反应焓的计算如下：反应物的总焓（由表1-1查出）是：$1\times(-17.9)+2\times(0.0)$kcal；生成物的总焓是：$1\times(-94.0)+2\times(-68.3)$kcal，反应结果焓的增加可以由式（1-1）算出：

$$-94.00-136.6-(-17.9) = -212.7\ \text{kcal}$$

表1-1 几种物质的标准生成焓（1 atm，25℃）[1]

物质	分子式	状态	生成焓 (kcal/mol)	物质	分子式	状态	生成焓 (kcal/mol)
一氧化碳	CO	气	-26.42	丙烷	C_3H_8	气	-24.82
二氧化碳	CO_2	气	-94.05	*n*-丁烷	C_4H_{10}	气	-29.81
甲烷	CH_4	气	-17.89	1-丁烷	C_4H_{10}	气	-31.45
乙炔	C_2H_2	气	54.23	*n*-戊烷	C_5H_{12}	气	-35.00
乙烯	C_2H_4	气	12.56	*n*-已烷	C_6H_{14}	气	-39.96
苯	C_6H_6	气	19.82	*n*-庚烷	C_7H_{16}	气	-44.89
苯	C_6H_6	液	11.72	丙烯	C_3H_6	气	-4.88
辛烷	C_8H_{18}	气	-49.82	甲醛	CH_2O	气	-27.70
n-辛烷	C_8H_{18}	液	-59.74	乙醛	C_2H_4O	气	-39.76
n-辛烷	C_8H_{18}	气	-49.82	甲醇	CH_3OH	液	-57.02
氧化钙	CaO	晶体	-151.80	乙醇	C_2H_6O	液	-66.36
碳酸钙	$CaCO_3$	晶体	-289.50	甲酸	CH_2O_2	液	-97.80
氧	O_2	气	0	醋酸	$C_2H_4O_2$	液	-116.40
氮	N_2	气	0	乙二酸	CH_2O_4	固	-197.60
碳(石墨)	C	晶体	0	四氯化碳	CCl_4	液	-33.30
碳(钻石)	C	晶体	0.45	氨基乙酸	$C_2H_5O_2N$	固	-126.33
水	H_2O	气	-57.80	氨 ①	NH_3	气	-11.00
水	H_2O	液	-68.32	溴化氢①	HBr	气	-8.60
乙烷	C_2H_6	气	-20.24	碘化氢①	HI	气	6.00

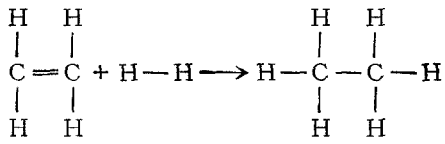
① 温度为18℃。

负的反应焓表示反应是放热反应。

如果反应物是元素，生成物为1摩尔的化合物，则其反应焓的数值就等于化合物的生成焓之数值。

有时，某些化合物之生成焓并不知道，这时不可能用热力学的方法来计算它们的反应焓，而有可能用化学键能的概念来计算反应焓。

我们知道，要分裂两个原子之间的化学键，必须给以一定的能量，该能量即为键能 ε。相反，两原子结合形成新化学键时，便会放出一定的键能。将键分裂的键能减去键合成的键能就相当于反应焓。表1-2列出了某些原子不同结合方式的键能值。现以 $C_2H_4+H_2\longrightarrow C_2H_6$ 的反应为例来说明这种计算方法。若用分子结构形式表示该反应式，则为：



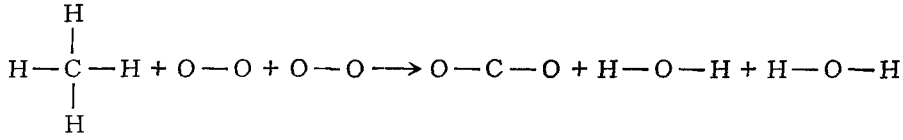
在该反应中可以看到，一个C═C键和一个H—H键被分裂，而一个C—C键和二个C—H键被合成。根据表1-2可知，分裂时所需的键能为：$\varepsilon_{C=C}+\varepsilon_{H-H}=143+103=246$ kcal。合成时放出的键能为：$\varepsilon_{C-C}+2\varepsilon_{C-H}=85+196=281$ kcal，这时反应焓 $\Delta H_R=246-281=-35$kcal，即在1摩尔的乙烯氢化时放出35 kcal的热量（负号表示“新”键含有的能比“旧”键含有的能小）。

根据表1-1可知，乙烯的生成焓和乙烷的生成焓分别为12.56 kcal和-20.24 kcal，则按式（1-1）算得 $\Delta H_R=1\times(-20.24)-(1\times12.56+1.0)=-32.8$ kcal，它与根据键能概念计算得到的数值大体相同。

表1-2 键能（kcal/键）[1]

键	能 量	键	能 量	键	能 量	键	能 量
C—C	85	C—Br	67	O—H	109	H—Cl	103
C═C	143	C—I	64	O—N	150	H—Br	88
C≡C	198	C—F	102	N—H	88	H—I	72
C—H	98	C—S	64	P—P	48	H—F	135
C—O	86	O—O	33	S—S	50	H—P	76
C═O	173	O═O	117	Cl—Cl	57	H—S	81
C—N	81	N═N	60	Br—Br	46	P—Cl	78
C≡N	210	N≡N	225	I—I	36	P—Br	64
C—Cl	78	H—H	103	F—F	36	S—Cl	60

再举一例：甲烷直接氧化生成二氧化碳和水蒸汽的反应焓的计算。其化学结构式为：



由上式可以看出有四个C—H键被分裂；二个C—O键和四个O—H键被合成。分裂四个C—H键和二个O—O键所需的能量为：$(4\times98+2\times33)=458$ kcal。而形成二个C—O键和四个O—H键释放的能量为：$(2\times86+4\times109)=608$ kcal，因此 $\Delta H_R=458-608=-150$kcal，即甲烷的氧化反应其反应焓约为 -150kcal。

虽然用键能来计算反应焓是较粗糙的，但在没有化合物的生成焓资料的情况下，采用键能的概念来计算反应焓是很有用的。

前面讲的反应焓都是指的反应焓的标准值，即是在压力为1标准物理大气压，温度为25℃时确定的。那么对任意给定的压力和温度下的反应焓应如何计算呢？我们知道，对于理想气体来说，焓与压力无关，但与温度有关，现以最简单的反应来说明反应焓与温度的关系。设反应物R有 r 个摩尔，经化学反应后变成 p 个摩尔的生成物P，即：$r\mathrm{R}\longrightarrow p\mathrm{P}$。反应焓应等于R变到P过程中系统的焓的减少，即：

$$\Delta H_{pR}=\Delta H_P-\Delta H_R=p\Delta h_P-r\Delta h_R \tag{1-2}$$

ΔH_{pR} 随温度的变化为：

$$\left.\frac{\mathrm{d}\Delta H_{pR}}{\mathrm{d}T}\right|_p=p\left.\frac{\mathrm{d}\Delta h_P}{\mathrm{d}T}\right|_p-r\left.\frac{\mathrm{d}\Delta h_R}{\mathrm{d}T}\right|_p$$

由定压比热的定义得：

$$\left.\frac{\mathrm{d}H_{pR}}{\mathrm{d}T}\right|_p=pC_{pP}-rC_{pR} \tag{1-3}$$

这就是说反应焓随温度的变化率等于定压下反应物和生成物的比热差，这个关系称之为基尔-荷夫（Kirchoff）定律。积分式（1-3）得：

$$\Delta H_{pR}=\int_{298}^{T}(pC_{pP}-rC_{pR})\,\mathrm{d}T+\Delta H^0_{R298} \tag{1-4}$$

其中 ΔH^0_{R298} 可根据生成焓算得。C_{pP}、C_{pR} 随温度的变化可查有关物性表。这样可由式（1-4）计算任意温度下的反应焓。

若 C_{pP} 和 C_{pR} 与温度无关，则：

$$\Delta H_{pR}=(pC_{pP}-rC_{pR})(T-298)+\Delta H^{0}_{R298} \tag{1-5}$$

Kirchoff 定律可以进一步推广到反应物和生成物多于一种的反应系统中去，若反应为：

$$A+B+C+\cdots\cdots\longrightarrow M+N+O+\cdots\cdots$$

这时只要将比热取为平均值即可，即：

$$C_{pR}=x_A C_{pA}+x_B C_{pB}+\cdots\cdots=\sum_S x_S C_{pS}$$

$$C_{pP}=x_M C_{pM}+x_N C_{pN}+\cdots\cdots=\sum_K x_K C_{pK}$$

其中 x_S、x_K（S = A、B、C……；K = M、N、O……）分别为第 S 种和 K 种成分的摩尔相对浓度。

例：计算水在 90℃时的反应焓。假定初始的混合物是按化学当量混合的。且 $C=a+bT$，对 H_2 来说 $a=6.94$，$b=-0.2\times10^{-3}$；对 O_2 来说 $a=6.09$，$b=3.25\times10^{-3}$。

解：由表 1-1 知，在标准情况下水的反应焓为 68.32 kcal/mol。初始混合物为：$H_2+\frac{1}{2}O_2$，因此 $r=\frac{3}{2}$；最终混合物为 H_2O，所以 $p=1$。于是 $x_{H_2}=\frac{1}{3/2}=\frac{2}{3}$；$x_{O_2}=\frac{1/2}{3/2}=\frac{1}{3}$。

$$C_{pR}=\frac{2}{3}(6.94-0.2\times10^{-3}T)+\frac{1}{3}(6.09+3.25\times10^{-3}T)$$

$$=6.64-0.00024T\ \ \text{cal/(mol·K)}$$

$$C_{pP}=C_{pH_2O}=18\ \ \text{cal/(mol·K)}$$

$$pC_{pP}-rC_{pR}=18-\frac{3}{2}(6.64-0.00024T)=8.04+0.00036T$$

代入式（1-4）得：

$$\Delta H_{pR}=\int_{298}^{363}10^{-3}(8.04+0.00036T)dT+(-68.32)\ \text{kcal}$$

$$\Delta H_{pR}=-67.782\ \text{kcal}$$

反应焓还与其物理状态有关。例如氧与氢反应生成水，生成的水可以是汽态，也可以是液态，这取决于温度。表 1-1 列出了液态水和汽态水的生成焓值。表 1-1 中的其他各项也指出了 Δh_f 值与产物的状态有关。表 1-3 表明燃料的燃烧热 Δh_c 也和它的状态有关。例如：

$$H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2\text{(液态)},\ \Delta h_f=-68.31\,\text{kcal}$$

如果产生的水是蒸汽状态，我们必须将蒸发焓加到 H_2O(液)的生成焓上去，即：

$$H_2O\text{(液)}\longrightarrow H_2O\text{(汽)},\ \Delta h_{vap}=10.52\ \text{kcal}$$

根据盖斯定律（见下节）有：

$$H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O\text{(汽)},\ \Delta h_f=-57.79\ \text{kcal}$$

§1.1.3 燃烧热（燃烧焓）

1摩尔的燃料完全燃烧释放的热量称为化合物的燃烧热。如果燃烧发生于定压过程，这时的燃烧热称为燃烧焓。某些燃料的燃烧热列于表 1-3 中。

表1-3 25℃时的燃烧热[1]（产物：N_2，H_2O（液）和CO_2）

燃料名称	状态	分子式	ΔH_c (kcal/mol)	燃料名称	状态	分子式	ΔH_c (kcal/mol)
碳（石墨）	固	C	-93.9	乙醇	液	C_2H_5OH	-327.6
氢	气	H_2	-68.3	甲醇	液	CH_3OH	-170.9
一氧化碳	气	CO	-67.6	苯	液	C_6H_6	-782.3
甲烷	气	CH_4	-210.8	环庚烷	液	C_7H_{14}	-1087.3
乙烷	气	C_2H_6	-368.4	环戊烷	液	C_5H_{10}	-783.6
丙烷	气	C_3H_8	-526.3	醋酸	液	$C_2H_4O_2$	-209.4
丁烷	液	C_4H_{10}	-686.1	苯酸	固	$C_7H_6O_2$	-771.2
戊烷	液	C_5H_{12}	-833.4	乙基醋酸盐	液	$C_4H_8O_2$	-536.9
庚烷	液	C_7H_{16}	-1149.9	萘	固	$C_{10}H_8$	-1232.5
辛烷	液	C_8H_{18}	-1302.7	蔗糖	固	$C_{12}H_{22}O_{11}$	-1349.6
十二烷	固	$C_{12}H_{26}$	-1943.7	茨酮	固	$C_{10}H_{16}O$	-1411.0
十六烷	气	$C_{16}H_{34}$	-2559.1	甲苯	液	C_7H_8	-934.2
乙烯	液	C_2H_4	-337.3				

§1.2 热化学定律

从热力学第一定律能量守恒出发还可导出两个重要的热化学定律，即 Lavoisier-Laplace 定律和盖斯求和定律。

Lavoisier-Laplace 定律：使一化合物分解成为组成它的元素所要求供给的热量和由元素生成化合物产生的热量相等，即化合物的分解热等于它的生成焓，例如：

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO,\quad \Delta h_f = -26.42\ \text{kcal/mol}$$

$$CO \longrightarrow C + \frac{1}{2}O_2,\quad \Delta h_d = 26.42\ \text{kcal/mol}$$

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 \longrightarrow HI,\quad \Delta h_f = 6\ \text{kcal/mol}$$

$$HI \longrightarrow \frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2,\quad \Delta h_d = -6\ \text{kcal/mol}$$

盖斯求和定律：化学反应中不管过程是一步或分多步进行，其产生或吸收的净热量是相同的。这就是说在研究能量转换过程中最重要的是系统的初始和最终状态，而与反应过程中的中间状态无关。盖斯定律告诉我们，热化学方程可以用代数方法作加减。这样，难以直接测定的反应焓可以从较容易用试验方法取得生成焓的反应中算得。现举例说明之。

$$C + \frac{1}{2}O_2 \longrightarrow CO,\quad 求\ \Delta h_f = ?$$

如果我们能用实验的办法或从文献中找到用下面二个方程描述的 CO_2 生成过程的生成焓，就能算出 Δh_f。

$$C + O_2 \longrightarrow CO_2 \qquad \Delta h_f = -94.05$$

$$CO+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO_2 \qquad \Delta H_R=-67.62$$

两式相减得：

$$C+O_2-CO-\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO_2-CO_2-94.05+67.62$$

即

$$C+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow CO-26.43$$

∴

$$\Delta h_f=-26.43$$

盖斯定律的另一个用处就是根据已知的各反应物和生成物的燃烧焓来求出反应焓。例如：

$$C_2H_4+H_2\longrightarrow C_2H_6,\ 求\ \Delta H_R=?$$

从表1-3中查得乙烯、氢和乙烷的燃烧热在标准温度下分别为－337.3、－68.3和－368.4kcal。写出下列三个燃烧方程：

$$C_2H_4+3O_2\longrightarrow 2CO_2+2H_2O,\ \Delta h_c=-337.3\ \text{kcal}$$

$$H_2+\frac{1}{2}O_2\longrightarrow H_2O,\ \Delta h_c=-68.3\ \text{kcal}$$

$$C_2H_6+\frac{7}{2}O_2\longrightarrow 2CO_2+3H_2O,\ \Delta h_c=-368.4\ \text{kcal}$$

若用头二个方程的和减去第三个方程，则得：

$$C_2H_4+H_2\longrightarrow C_2H_6,\ \Delta H_R=-37.2\ \text{kcal}$$

§1.3 热力学平衡与自由能，化学平衡与反应自由能

热力学平衡意味着系统的各参数保持恒定并均匀分布，判别热力学系统是否能达到平衡状态，可由热力学第二定律来描写。由热力学第一定律知：

$$dq=de+pdv$$

对于不可逆过程，则根据热力学第二定律有：

$$dS>\frac{dq}{T}$$

∴

$$TdS>de+pdv$$

或

$$de+pdv-TdS<0$$

对于定压、定温过程，上式可改写成：

$$d(e+pv-TS)_{T,p}<0$$

或

$$d(h-TS)_{T,p}<0$$

$f=h-TS$——吉布斯（Gibbs）自由能

∴

$$(df)_{T,p}<0$$

因此等温等压过程总是向自由能减小的方向进行。当过程达到平衡状态时，则自由能为最小，这时 $(df)_{T,p}=0$，因而在等温等压下热力学平衡的条件可以写成 $(df)_{T,p}=0$。这个判别式可以推广到化学平衡中去，这时必须定义一个“反应自由能”。对于标准反应自由能的定义可

需要全本请访问 www.ertongbook.com