

高等学校教学参考书

基本有机化学工程

下 册

天津大学基本有机化工教研室编

人 民 教 育 出 版 社

高等学校教学参考书

DF39/34 05
基本有机化学工程

下 册

天津大学基本有机化工教研室编



人民教育出版社

基本有机化学工程

下 册

天津大学基本有机化工教研室编

*

人民教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

人民教育出版社印刷厂印装

*

1978年3月第1版 1978年8月第1次印刷

书号 15012·038 定价 1.15 元

81.28
2(T-2)

目 录

(下册)

第十三章 化学反应热

§ 13-1 化学反应热和反应温度的控制	1	§ 13-5 化学反应热随温度的改变	11
§ 13-2 化学反应热的实验测定	4	§ 13-6 化学反应热随压力的改变	16
§ 13-3 化学反应热的表示方法	6	§ 13-7 反应器的热平衡	19
§ 13-4 化学反应热的计标	7		

第十四章 化学平衡

§ 14-1 化学平衡在生产实践中的意义	27	§ 14-5 化学平衡常数随温度的变化	49
§ 14-2 化学平衡的热力学基础	31	§ 14-6 加压下的化学平衡	55
§ 14-3 化学平衡常数	38	§ 14-7 化学平衡理论在生产实践中的应用	62
§ 14-4 化学平衡常数的计标	42	§ 14-8 复杂反应系统的化学平衡	70

第十五章 反应器设计基础

§ 15-1 反应器的分类	77	§ 15-6 温度对反应速度的影响	104
§ 15-2 间歇式槽形反应器	80	§ 15-7 有效碰撞理论	108
§ 15-3 化学反应速度和反应速度方程式	86	§ 15-8 连续操作时反应器容积的计标	109
§ 15-4 反应级数的确定	94	§ 15-9 连续操作时反应速度方程式的验证	120
§ 15-5 复杂反应	99		

第十六章 催化与固定床反应器

§ 16-1 固定床反应器的构造	125	§ 16-4 固体催化剂	142
§ 16-2 固定床反应器的计标	130	§ 16-5 气固相催化反应动力学及其应用	153
§ 16-3 催化作用和吸附	136		

第十七章 流化床反应器

§ 17-1 流态化过程	169	§ 17-3 流化床反应器的设计	174
§ 17-2 流化床反应器的构造	173		

第十八章 典型流程分析

§ 18-1 丙烯腈的生产	190	§ 18-2 苯乙烯的生产	211
---------------------	-----	---------------------	-----

附录

一、基本有机化工常用物质热化学数据表	239
二、基本有机化工常用物质在不同温度下理想气体生成反应的平衡常数($\log K_p$)	246

1103716

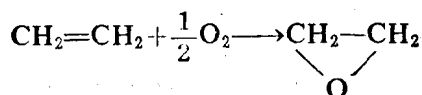
第十三章 化学反应热

在这一章中,我们将讨论化学反应热的问题,也就是讨论热力学第一定律在化工生产中的应用,进一步了解化学反应过程中热量的变化规律。

§ 13-1 化学反应热和反应温度的控制

在化工生产中,许多过程都有热量的变化,特别是化学反应过程,一般都伴随着有热的效应,在化学反应进行时都要放出热量或吸收热量。例如各种氧化反应、氯化反应、水合反应等是放热的;各种裂解反应、脱氢反应、脱水反应等是吸热的。化学反应在进行时所放出或吸收的热量叫做化学反应热或简称反应热。由于这些反应要放热或吸热,在生产中为了控制反应温度,就必须采取适当的有效措施,向反应系统中加入或移出一定的热量,即加热或冷却,这些措施往往是生产中很关键的问题。

为了弄清楚反应热在化工生产中的作用和意义,我们先讨论乙烯氧化制环氧乙烷的典型生产实例。其反应方程式为:



乙烯氧化制环氧乙烷是一个典型的放热反应。环氧乙烷是一种很重要的石油化工合成产品,在工业上有多种用途。它用于制造乙二醇、聚乙二醇、乙醇胺(一乙醇胺、二乙醇胺、三乙醇胺)、各种溶剂、增塑剂、合成洗涤剂 and 很多其他产品。

在工业上生产环氧乙烷有两种方法,即氯乙醇法(也叫次氯酸法)和乙烯直接氧化法。前者虽然有一些工厂正在使用,但它将逐渐被较新的直接氧化法所取代。我国新建的一些有关工厂都是采用后一方法,我们在这里也只讨论这一方法。

一、乙烯直接氧化制环氧乙烷的生产流程

由乙烯直接氧化制环氧乙烷的生产流程示于图13-1。乙烯的直接氧化制环氧乙烷可以在常压下进行,或在稍加压力的情况下进行。这里讨论加压下的情况。

如图中所示,自分离工段来的原料乙烯(乙烯纯度>97%,12公斤/厘米²表压),经缓冲罐进入第一反应器的混合器I。

空气(用其中氧气直接氧化乙烯)先经过滤器以除去所夹带的灰尘,然后经压缩机压缩到12公斤/厘米²(表压),依次进入缓冲罐、冷却器和油分离器。在油分离器中分出压缩空气中夹带

• 1 •

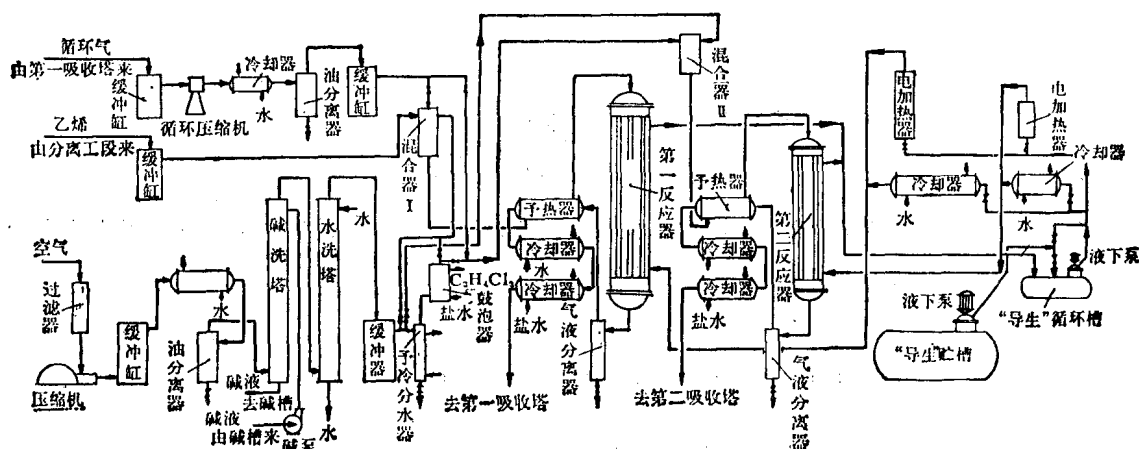


图 13-1 乙烯直接氧化制环氧乙烷的生产流程

的油和水分。空气离开油分离器后，先进碱洗塔，塔中用碱液喷淋，以除去空气中可能有的有害气体杂质，如硫化氢和氯等。然后进入水洗塔，塔中用水喷淋，从除去空气中由碱洗塔带来的碱雾。空气经水洗后进入缓冲罐，从这里分几路分配使用：

(1) 一路经过预冷分水器，然后进入二氯乙烷鼓泡器。空气在鼓泡器中鼓泡通过时就夹带了一定量的二氯乙烷的蒸气。二氯乙烷蒸气将在反应器中起促进剂的作用，使有利于主反应的进行而抑制完全氧化的副反应。空气从鼓泡器中带走的二氯乙烷的量，在一定的温度下(用盐水冷却，保持接近于 0°C)用进入的空气流量来调节。为了避免空气中水分冷凝在鼓泡器中，先在预冷分水器中用盐水冷却，以预先分出其中水分。

(2) 另一路与离开二氯乙烷鼓泡器的一部分空气混合后进入第一反应器的混合器 I。

(3) 又一路直接进入第二反应器的混合器 II。

循环气中含有在第一反应器中未起反应的乙烯。离开第一反应器的气体混合物中，含有乙烯的氧化产物环氧乙烷，经第一吸收塔用水喷淋吸收其中的环氧乙烷后，未被吸收的气体从塔顶出来送去再用，这就是图中所称的“循环气”。这股气体经缓冲罐进入循环压缩机以提高其压力，然后经冷却器、油分离器，进入压缩后缓冲罐。从这里分配为两路：85% 进入混合器 I，然后去第一反应器循环使用；另一路15%与离开二氯乙烷鼓泡器的另一部分空气混合后进入混合器 II，去第二反应器进一步反应。

再归总说一下，进入混合器 I 的是新鲜原料乙烯、空气和二氯乙烷，还有部分循环气；进入混合器 II 的是部分循环气、空气和二氯乙烷。

离开混合器 I 的混合气体(含乙烯 3.5%，一般情况下含二氯乙烷 1~2PPm)经过预热器，与反应后气体进行热交换，升温至 150°C ，然后进入第一反应器。反应器中温度一般在 $200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 之间，压力为 10 公斤/厘米²(表压)。反应后的气体(含环氧乙烷 0.7%)先经过气液分离器，以除去气体中可能夹带的用作催化剂的粘结剂的液态物质，然后进入上述预热器以进行冷却，再经过串联的水冷却器和盐水冷却器，将温度降低至 $5\sim 10^{\circ}\text{C}$ ，最后去第一吸收塔(图中未示出)，以

吸收反应产品环氧乙烷。未吸收的气体送回循环使用。

离开混合器Ⅱ的混合气体(含乙烯 2.1%)也是先经过预热器,然后进入较小的第二反应器。离开第二反应器的气体(含环氧乙烷 0.4%),和上述第一反应器的情况一样,经过气液分离后,再经过冷却,然后去第二吸收塔(图中未示出)以吸收反应产物。在第二吸收塔中未被吸收的气体,其中乙烯已很少,主要是氮气,还有一些氧气,就由塔顶向大气排放,称为放空。

由两个吸收塔底所得到的含环氧乙烷的水溶液,还要一并送至解吸塔(图中未示出)进行解吸、冷凝,以获得反应产品。

二、怎样移走反应热——“导生”循环系统

反应器为列管式,和以前讲过的管壳式换热器相似,它是由很多列管组合而成,管中装有银催化剂,温度一般在 200~300°C 之间。温度太高会使乙烯完全烧掉,并使催化剂烧坏失活;温度太低会使反应停止进行。所以控制适宜的反应温度是很重要的。控制温度靠管外“导生”流通,以控制和调节反应温度。在停工时,“导生”都装在“导生”贮槽中,用时由液下泵打至“导生”循环槽。生产时用液下泵把“导生”从循环槽送至冷却器或加热器(在这个流程图上是用的电热),然后分别进入第一反应器和第二反应器,离开反应器后又回到循环槽,这样循环使用。在正常进行反应的情况下,由于反应放热,“导生”就要通过冷却器进行冷却,从反应器移走热量,这是“导生”的主要作用。当开工时,反应器需要升温,可以利用“导生”向反应器加热,“导生”就通过加热器吸收热量,使其温度升高。“导生”循环系统就是为了从反应器移走化学反应热,以保持适宜的反应温度而设计的,它对于反应的正常进行起很重要的作用。

三、物料的循环使用

循环使用反应物是不少工业生产所采用的方法。乙烯直接氧化制环氧乙烷,在上述反应条件下,对于第一反应器,乙烯的转化率为 30%,尚有大部分(70%)的乙烯未参加反应,必须设法循环使用。在实际生产中,通常是控制第一反应器使乙烯生成环氧乙烷的选择性尽量提高,而转化率稍低,没有参加反应的乙烯可以循环使用。对于第二反应器的情况则相反,尽量提高乙烯的转化率,选择性与第一反应器相比却略有下降。

在气体循环使用时,要注意不能把未起反应的气体全部循环使用,因为这样就会使惰性气体如氮气,在系统中不断累积。所以必须将部分气体从系统中引出。为了更有效地利用其中所含的乙烯,可以把这部分气体送到第二反应器,使它再进行反应成为环氧乙烷。在第二反应器中,必须使乙烯尽量转化,尾气则放空。

乙烯氧化制环氧乙烷是一个放热反应。对于吸热反应,如乙苯脱氢制苯乙烯等,化学反应进行时要吸收热量,为保持适宜的反应温度,必须采取相应的措施,进行加热,以满足生产条件的要求。从这里可以看出,化学反应热对化工生产是一个很重要的因素。为了能够解决化工生产中的这类问题,就需要对化学反应热作进一步的讨论,总结这方面的规律。不同的化学反应放热或吸热多少?如何求得不同化学反应的反应热数值?下面就来讨论这方面的问题。

§ 13-2 化学反应热的实验测定

一、实验测定的方法

获得化学反应热的根本方法是通过实验测定。一般测量化学反应的反应热都用一种叫做“量热计”或叫“卡计”的仪器。量热操作的基本原理是：将反应器放在充满水的绝热容器中，如果反应是放热的，则所放出的热量就传入水中，如果水的重量和比热都已知道，准确测出水温的变化，就可以求出反应所放出的热量，常用的“量热计”为“氧弹式量热计”如图 13-2 所示。

图 13-2 是测定物质燃烧热(下面讲解)的装置，称为氧弹式(绝热)量热计。 A 是弹形反应室，弹外 B 处装水，并有搅拌器 D 及精密温度计 C 。把一定量的物质放在弹形反应室中，旋紧顶盖并充以氧气约到 10~15 大气压，把反应室放到 B 中后，经由一定长度和一定规格的细铁丝 F ，通入电流使物质燃烧，记下水温的变化，计算燃烧热时应扣除细铁丝的燃烧热和量热器本身的热容量。

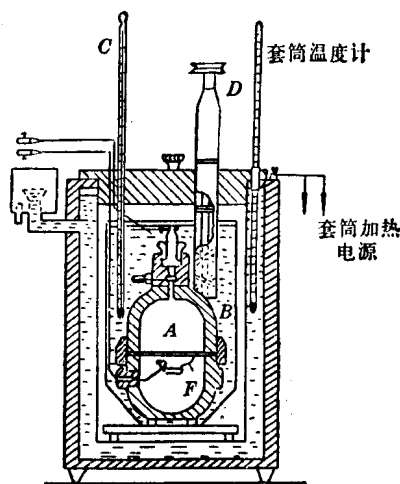


图 13-2 氧弹式量热计

二、恒容反应热与恒压反应热

对于这样的实验测定，因为反应是在一个固定容积的密闭室中进行，反应系统的体积保持恒定。在这种情况下，系统和外界没有任何功的交换。根据热力学第一定律：

$$\Delta E = Q - W$$

由于

$$W = 0, \text{ 所以}$$

$$Q = \Delta E$$

系统所吸收的热量等于它的内能增加。也就是说可以用 ΔE 表示这个反应系统的反应热。对于放热反应 ΔE 是负值。

实际上，即使是间歇过程，大多数的化学反应不是在恒容下进行，而是在等压条件下进行的。即在反应过程中，反应系统的压力保持恒定。在这种情况下，系统对外界所作的功为 $P\Delta V$ ， ΔV 是系统体积的增加， P 是外界作用于系统的恒定的压力。由热力学第一定律：

$$Q = \Delta E + W = \Delta E + P\Delta V = \Delta E + \Delta(PV) = \Delta H$$

为表示出等压过程的特征，在 Q 的右下角注上“ P ”，即 $Q_P = \Delta H$ 。

对于这样的过程，系统所吸收的热量等于它的焓的增加。也就是说，可以用 ΔH 表示这个反应系统的反应热。对于放热反应， ΔH 为负值。

化学工业生产中，更多的反应是在连续稳定的流动系统中进行的，通常不是等容也不是等压过程。对于这样的流动系统，根据第一章中所讨论的流动系统的总能量衡算方程式：

$$Q - W = \Delta H + \Delta Z + \frac{\Delta u^2}{2g}$$

对于反应器来说, 外功 $W=0$, 反应器进出口的动能和位能差可忽略不计, 即 $\Delta Z=0$, $\frac{\Delta u^2}{2g}=0$, 可得:

$$Q = \Delta H$$

系统所吸收的热量等于它的焓的增加。也可以用 ΔH 表示这个反应系统的反应热。

这里就会提出这样一个问题, 从实验得到的通常是恒容反应热, 而实际需要的通常不是恒容而是恒压下或流动系统的反应热, 怎样把实验所得的 ΔE 换算为 ΔH 呢? 换算方法如下:

根据 H 的定义

$$H = E + PV$$

对于一个任意过程, 焓变

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV)$$

因为 $\Delta H = Q_p$, $\Delta E = Q_v$, 代入上式得:

$$Q_p = Q_v + \Delta(PV) = Q_v + (P_2V_2 - P_1V_1) \quad (13-1)$$

此式就是恒压反应热与恒容反应热的关系式。对于一个化学反应来说, 式中的 $(P_2V_2 - P_1V_1)$ 是表示反应前和反应后的压力与体积的乘积的改变, 这种改变是由于反应物消失和产物形成, 即有物质的变化所引起的。若消失的反应物和形成的产物都是固体或液体, 则引起的 (PV) 的变化很小, 可以不考虑; 若是气体, 则引起的 PV 的变化就很大。但是当反应压力不高, 把参加反应的气体可看作是理想气体时:

$$\begin{aligned} Q_p - Q_v &= \Delta H_p - \Delta E_v \\ &= \Delta E_p + P\Delta V - \Delta E_v \end{aligned}$$

对于理想气体, 内能只是温度的函数, 所以

$$\Delta E_p = \Delta E_v$$

$$\therefore Q_p - Q_v = P\Delta V$$

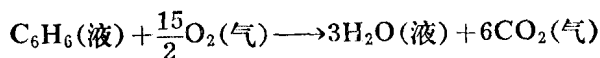
在恒温恒压的条件下理想气体

$$P\Delta V = \Delta n \cdot RT$$

$$\therefore Q_p - Q_v = \Delta n \cdot RT$$

例 13-1 在弹式量热计中, 测得 25°C 的一克分子液体苯, 完全燃烧生成液体水和气体 CO_2 时, 放热为 780.1 千卡, 计算此反应的 ΔH 。

解: 此反应式可写为:



$$\Delta E = -780.1 \text{ 千卡}$$

由反应式可看出:

$$\Delta n = n_{\text{CO}_2} - n_{\text{O}_2} = 6 - 7.5 = -1.5$$

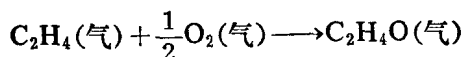
$$\therefore \Delta H = \Delta E + \Delta nRT = -780.1 + [(-1.5) \times 1.987 \times 298] \times 10^{-3} \\ = -781.0 \text{ 千卡}$$

计算结果表明,恒压和恒容的反应热相差不大。

本节中必须明确指出的是,热量不是状态函数,它与所经途径有关,途径不同,热量的变化不同。但是在某些特殊情况下,如在恒温恒容或恒温恒压以及流动系统中,反应热与状态函数 ΔE 或 ΔH 联系起来了。

§ 13-3 化学反应热的表示方法

从上面的讨论可知,根据不同的情况,化学反应热可用 ΔH 或 ΔE 来表示,由于等压过程和流动系统的反应热都可以用 ΔH 来表示, ΔH 就显得更为重要,所以下面我们只就反应的 ΔH 进行讨论。仍以乙烯氧化制环氧乙烷为例,可以写成下列形式:

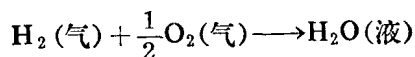


$$\Delta H = -24.69 \text{ 千卡/克分子 (25}^\circ\text{C, 1 大气压)}$$

为了有别于一般化学方程式,把凡是注明反应物和产物所处状态、反应温度、压力和热效应的方程式称为热化学方程式。我们在书写热化学方程式时需注意以下几点:

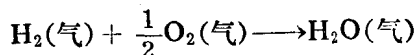
(1) 说明反应物与产物的聚集状态。因聚集状态不同,反应热也不同。

例如,1 克分子氢燃烧生成液态水时放热 68.317 千卡。



$$\Delta H_{298}^\circ = -68.317 \text{ 千卡}$$

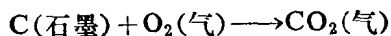
若生成气态水蒸气,则放热 57.798 千卡



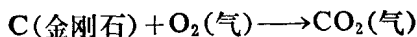
$$\Delta H_{298}^\circ = -57.798 \text{ 千卡。}$$

很明显,按状态函数的特性,这两个 ΔH_{298}° 之差就是 25°C 水的气化潜热。

又如,碳有两种晶型,一是石墨,一是金刚石,它们燃烧时的反应热也不同



$$\Delta H_{298}^\circ = -94.05 \text{ 千卡/克分子}$$



$$\Delta H_{298}^\circ = -94.505 \text{ 千卡/克分子}$$

(2) 注明反应温度和压力。因为温度、压力不同,反应热也不同。

例如,甲醇脱氢生成甲醛,在 25°C 时吸热 20.38 千卡/克分子



$$\Delta H_{298}^\circ = 20.38 \text{ 千卡/克分子}$$

若在 700°C 下反应, 则吸热 20.868 千卡/克分子, 即 $\Delta H_{973}^{\circ} = 20.868$ 千卡/克分子。

又如, 由 CO 和 H_2 合成甲醇, 在 1 大气压和 25°C 时放热 21.664 千卡/克分子, 即 $\Delta H_{298}^{\circ} = -21.664$ 千卡/克分子。若在 310 大气压和 25°C 下反应, 则放热 21.946 千卡/克分子, 即 $\Delta H_{298} = -21.946$ 千卡/克分子 (310 大气压)。

在这里要注意到, 对于放热反应, ΔH 为负值; 对于吸热反应, ΔH 为正值。

此外, 在应用热化学方程式时, 要注意 ΔH 是表示反应物完全变成产物后所吸收或放出的热量。对于可逆反应是指一克分子反应物完全反应时所放出或吸收的热量。

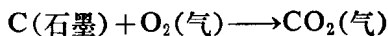
§ 13-4 化学反应热的计算

虽然从实验测得化学反应热是一根本的方法, 但化学反应太多, 新反应不断增加, 对每一个反应都进行这种测定是不现实的, 也是不必要的, 而且也不是所有的反应都可以方便地在“卡计”中进行。因此, 就必须把已有的实验数据加以整理, 并使之系统化, 达到“由此及彼、由表及里”的目的, 从而总结出对未知化学反应热的计算方法。下面介绍两种化学反应热的计算方法。为此先介绍在热力学中普遍应用的热化学定理。

一、热化学定理

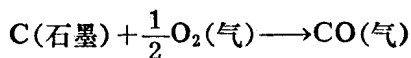
前面我们已经导出, 对于恒压反应热, $Q_p = \Delta H$, 而 ΔH 是状态函数, 只与始态和终态有关, 而与反应中间过程 (是一步完成, 还是分几步完成) 无关。由此可得: 恒压条件下, 不管化学反应分几步完成, 整个过程的热效应是一样的。换句话说: 化学反应热效应只依物质的始态和终态这两个状态下物质的种类而定, 而与转变的途径无关。这就是热化学定理或称为盖斯定律。

举个实例, 大家熟知的碳燃烧生成 CO_2

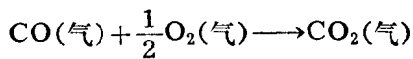


$$\Delta H_1 = -94.052 \text{ 千卡/克分子}$$

但这个燃烧反应也可分成两步, 即

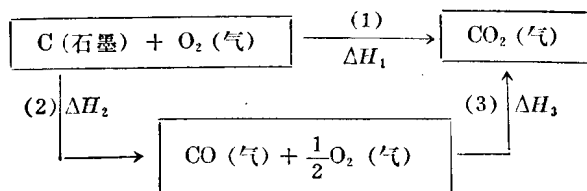


$$\Delta H_2 = -26.416 \text{ 千卡/克分子}$$



$$\Delta H_3 = -67.636 \text{ 千卡/克分子}$$

用图来表示

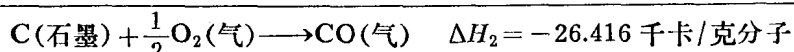
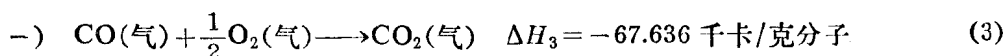


反应物始态是C和O₂,终态是CO₂。无论是通过(1)的途径一次完全燃烧,或是通过(2)、(3)的途径,先氧化成CO再进一步氧化为CO₂这两种途径的热效应,在恒压条件下ΔH是一样的。即

$$\Delta H_1 = \Delta H_2 + \Delta H_3$$

实际上反应(1)和(3)的热效应可由实验直接测定,但反应(2)的实验难做,因氧化深度难控制,所以反应(2)的热效应可利用热化学定理,由反应(1)和(3)的热效应来求得,即

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 - \Delta H_3$$



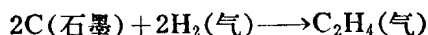
热化学定理使整个热化学的计算大大简化,它的重要意义就在于能使热化学方程象普通代数方程那样进行运算。

二、标准生成焓,由标准生成焓计算化学反应热

某一物质的标准生成焓就是由有关的元素物质生成这一物质时焓的增值,这一物质和有关的元素物质都是在所选定的标准状态。我们所选定的标准状态一般是在298K和各自在1大气压下,并处于其稳定的聚集状态的纯物质。对C选石墨为标准聚集态,对H₂、O₂、N₂等选气态为标准聚集态,对Br₂、Hg选液态为标准聚集态。

很明显,所谓一化合物的标准生成焓(或标准生成热)就是指在1大气压、25°C下由稳定的单质生成1克分子该化合物的恒压反应热。我们习惯从ΔH°₂₉₈来表示标准生成焓。

例如由元素物质碳和氢气生成乙烯可用反应方程式表示如下:



$$\Delta H^\circ_{298} = 12.496 \text{ 千卡/克分子}$$

ΔH°₂₉₈就是乙烯的标准生成焓。

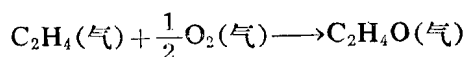
附录中列出了石油化工常用物质的标准生成焓数值。

对于在标准状态下并以其稳定态而存在的元素物质,按照上述标准生成焓的定义,它们的生成焓或焓的增值都等于零,即标准生成焓为零。例如在25°C、1大气压下的H₂(气)、O₂(气)、C(石墨)等的生成焓都等于零。

由标准生成焓数据,运用热化学定理可以很方便地求算化学反应的反应热。

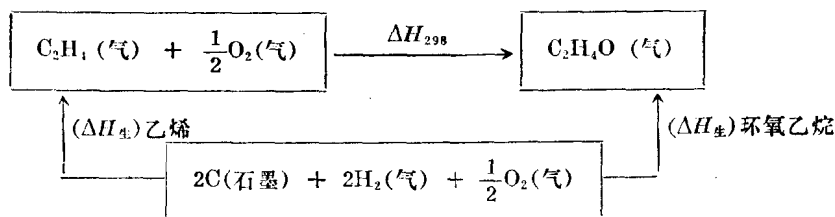
例 13-2 从有关物质的标准生成焓计算乙烯氧化为环氧乙烷的反应热。

解: 这一反应的方程式如下:



对于这一反应,我们可以设想由两条不同的途径从C₂H₄和O₂得到C₂H₄O。两条途径都是从有关的元素物质开始,其中一条先由元素物质生成乙烯,然后再按上列反应方程式生成环氧乙

烷。另一条是由元素物质直接合成 C_2H_4O 。可用图表示:



各物质都是在 298K 和 1 大气压,即标准态。图中 $(\Delta H_{\text{生}})_{\text{乙烯}}$ 就是乙烯的标准生成焓(氧没有参与这一步反应), $(\Delta H_{\text{生}})_{\text{环氧乙烷}}$ 就是环氧乙烷的标准生成焓, ΔH_{298} 是我们所要求的未知数,根据热化学定理,因为这两条途径的起始状态和最终状态是相同的,所以这两个途径的焓变是相等的,即

$$\Delta H_{298} + (\Delta H_{\text{生}})_{\text{乙烯}} = (\Delta H_{\text{生}})_{\text{环氧乙烷}}$$

整理得: $\Delta H_{298} = (\Delta H_{\text{生}})_{\text{环氧乙烷}} - (\Delta H_{\text{生}})_{\text{乙烯}}$

由附录查得:

$$(\Delta H_{\text{生}})_{\text{乙烯}} = 12.496 \text{ 千卡/克分子}$$

$$(\Delta H_{\text{生}})_{\text{环氧乙烷}} = -12.19 \text{ 千卡/克分子}$$

$$\therefore \Delta H_{298} = -12.19 - 12.496 = -24.69 \text{ 千卡/克分子}$$

由此看出,该反应的反应热即为产物和反应物的标准生成焓之差。故由标准生成焓的概念根据热化学定理,可得出这样一条规律:“任意一反应的反应热 ΔH 等于产物生成焓之和减去反应物生成焓之和”。即:

$$\Delta H_{298} = (\sum n \cdot \Delta H_{\text{生}})_{\text{产物}} - (\sum n \cdot \Delta H_{\text{生}})_{\text{反应物}} \quad (13-2)$$

式中 n 为物质在反应式中的系数。

正如上面已经提到的,各物质都各自处于其标准状态,所以这样算出的反应热 ΔH 可以写成 ΔH_{298}° , 也称为标准化学反应热。

三、燃烧热,由燃烧热计算化学反应热

上面讨论用“卡计”测量物质在燃烧时所放出的热量,我们称这热量为燃烧热。并给它下这样的定义“1 克分子物质完全氧化(燃烧)时所产生的热量 ΔH , 就称为该化合物的燃烧热”。所谓氧化是指碳被氧化成 CO_2 (气), 氢被氧化成 H_2O (液)或 H_2O (气), 硫被氧化成 SO_2 (气), 氮被氧化成 NO_2 (气)。燃烧热也随着参加反应物质的聚集状态以及温度和压力的不同而改变。人们也习惯以 $25^\circ C$ 和 1 大气压下各物质处于稳定的聚集状态的燃烧热作为标准燃烧热。用符号 $\Delta H_{\text{燃}298}^\circ$ 表示。

石油化工中常用物质的标准燃烧热数据见附录。

由表中数据可看出, ΔH 全为负值, 这是因为燃烧反应都毫不例外地是放热反应。

应该注意的是在表示燃烧热时,所生成的水的状态可以有两种情况,即气态或液态,相应的燃烧热数值也就不同。当水是液态时所放出的热量叫高热值,因为它比水是气态时所放出的热量要高,后者相对地称为低热值。两者的差数等于水的蒸发潜热。

此外,由燃烧热的定义可知,CO₂(气),H₂O(液)为燃烧产物,O₂(气)为助燃剂,都不能再“燃烧”了,所以它们的燃烧热为零。

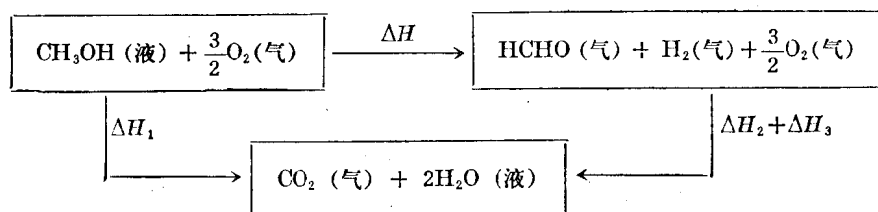
下面举例来说明怎样从燃烧热计算某一化学反应的反应热。

例 13-3 从有关物质的燃烧热计算甲醇脱氢生成甲醛反应的反应热。

解: 此反应方程式为:



为了计算该反应的反应热,我们可以设想由两条不同的途径从CH₃OH得到燃烧产物CO₂和H₂O,一条是CH₃OH直接燃烧成CO₂和H₂O,另一条是CH₃OH先脱氢为HCHO和H₂,然后HCHO和H₂再燃烧成CO₂和H₂O,用图来表示:



第一条途径的焓的增值 ΔH_1 就是 CH₃OH(液)的燃烧热($\Delta H_{\text{燃}298}^\circ$)_{甲醇}。第二条途径的焓的增值是 $\Delta H + \Delta H_2 + \Delta H_3$, 其中 ΔH 是甲醇脱氢为甲醛和氢气的反应热,虽然写上了氧气,但它没有参加反应。状态也没有改变。 ΔH_2 和 ΔH_3 分别为甲醛和氢的燃烧热($\Delta H_{\text{燃}298}^\circ$)_{甲醛}, ($\Delta H_{\text{燃}298}^\circ$)_{氢气}。

根据热化学定理,两条途径的焓变相等,所以

$$\Delta H_1 = \Delta H + \Delta H_2 + \Delta H_3$$

即:

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_1 - (\Delta H_2 + \Delta H_3) \\ &= (\Delta H_{\text{燃}298}^\circ)_{\text{甲醇}} - [(\Delta H_{\text{燃}298}^\circ)_{\text{甲醛}} + (\Delta H_{\text{燃}298}^\circ)_{\text{氢气}}] \end{aligned}$$

三个燃烧热数据可从附录中查得,代入上式可得:

$$\Delta H = -173.67 - (-134.7 - 68.317) = 29.347 \text{ 千卡/克分子}$$

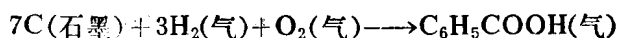
由此看出该反应的反应热即为反应物和产物的燃烧热之差。故由燃烧热数据运用热化学定理可得到这样一条规则:“任意一反应的反应热 ΔH , 等于反应物燃烧热之和减去产物燃烧热之和”。即:

$$\Delta H = (\sum n \Delta H_{\text{燃}})_{\text{反应物}} - (\sum n \Delta H_{\text{燃}})_{\text{产物}} \quad (13-3)$$

式中 n 为物质在反应方程式中的反应系数。

上面已讲过用化合物的生成焓来计算反应热,当某一化合物的生成焓数据不易得到,而其燃烧热很易从实验测得,因此可用燃烧热计算生成焓。

例 13-4 下列反应的反应热无法直接测量,试由燃烧热数据求苯甲酸的生成热 $\Delta H_{\text{生}}^\circ$ 。



解: 从附录中查得: $(\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{C}} = -94.052$ 千卡/克分子; $(\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{H}_2} = -68.317$ 千卡/克分子;
 $(\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{苯甲酸}} = -771.85$ 千卡/克分子

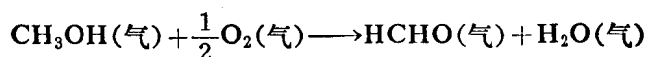
根据(13-3)式

$$\begin{aligned} (\Delta H_{\text{生}}^\circ)_{\text{苯甲酸}} &= [7(\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{C}} + 3(\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{H}_2}] - (\Delta H_{\text{燃}}^\circ)_{\text{苯甲酸}} \\ &= [7 \times (-94.052) + 3 \times (-68.317)] - (-771.85) \\ &= -91.465 \text{ 千卡} \end{aligned}$$

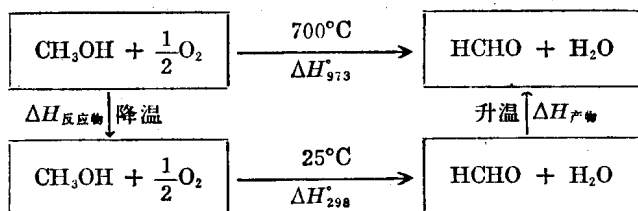
§ 13-5 化学反应热随温度的改变

上节利用化合物的标准生成焓 $\Delta H_{\text{生}}^\circ$ 和标准燃烧热 $\Delta H_{\text{燃}}^\circ$ 数据只可算得 25°C 和 1 大气压下的反应热。一般讲从实验中也只能测量一些反应在接近室温条件下的反应热, 因为在远离室温时测量误差较大。但是, 实际的化学反应往往都是在比较高的温度下进行的。例如, 上面讨论的乙烯氧化为环氧乙烷的反应是在 $200 \sim 300^\circ\text{C}$ 进行的, 甲醇氧化制甲醛是在 $600 \sim 700^\circ\text{C}$ 左右进行的。乙苯脱氢制苯乙烯的吸热反应也是在 $500 \sim 600^\circ\text{C}$ 下进行的。至于燃烧反应, 例如烃类的燃烧, 则在更高的温度下进行。因此就产生了这样的问题, 怎样求得在反应温度下的反应热?

我们先从一个实例开始讨论。已知甲醇氧化为甲醛的反应:



在 25°C 和 1 大气压下的反应热 $\Delta H_{298}^\circ = -37.42$ 千卡/克分子。用电解银作催化剂时, 实际生产的反应温度是 700°C , 在 700°C 和 1 大气压下该反应的反应热可通过下述方法获得, 用图示意如下:



可以先把反应物从 700°C 降温至 25°C , 让反应在 25°C 下进行, 此过程的反应热可由生成焓算得。然后把产物再升温至 700°C , 在这个变化途径(反应物降温——反应——产物升温)中的焓变值与反应物直接在 700°C 反应的焓变值相等。即:

$$\Delta H_{973}^\circ = \Delta H_{\text{反应物}}^\circ + \Delta H_{293}^\circ + \Delta H_{\text{产物}}^\circ$$

式中 $\Delta H_{\text{反应物}}^\circ$ 和 $\Delta H_{\text{产物}}^\circ$ 分别表示反应物在降温过程中放出的热量, 即降温过程中的焓变和产物在升温过程中吸收的热量, 即升温过程中的焓变。这种变温过程中的焓变的计算, 前面已讨论过。因此只要把 $\Delta H_{\text{反应物}}^\circ$ 、 $\Delta H_{\text{产物}}^\circ$ 和 ΔH_{298}° 分别计算出来, 就可以得到 700°C 时反应热的数据。也就是说在任何温度下的化学反应热可以从某一温度下的化学反应热计算而得。

为了得到一个普遍适用的计算公式，抛开具体反应后可写成：

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{T_1}^{\circ} &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \Delta H_{\text{产物}(T_1 \rightarrow T_2)} + \Delta H_{\text{反应物}(T_2 \rightarrow T_1)} \\
 &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{产物}} dT + \int_{T_2}^{T_1} \sum n C_{P\text{反应物}} dT \\
 &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{产物}} dT - \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_{P\text{反应物}} dT \\
 &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\sum n C_{P\text{产物}} - \sum n C_{P\text{反应物}}) dT \\
 &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} \sum n C_P dT
 \end{aligned} \tag{13-4}$$

式中 $\sum n C_P = \sum n C_{P\text{产物}} - \sum n C_{P\text{反应物}}$

这就是由常温(25°C)反应热和热容数据计算其它温度下反应热的公式。

在第一章中已经讨论过各物质的热容和温度的关系。特别是气体一般地可用下列形式的方程式来表示：

$$C_p = a + bT + cT^2$$

则

$$\sum n C_P = \alpha + \beta T + \gamma T^2$$

式中： $\alpha = \sum n a_{\text{产物}} - \sum n a_{\text{反应物}}$

$$\beta = \sum n b_{\text{产物}} - \sum n b_{\text{反应物}}$$

$$\gamma = \sum n c_{\text{产物}} - \sum n c_{\text{反应物}}$$

代入(13-4)式，积分：

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{T_2}^{\circ} &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \int_{T_1}^{T_2} (\alpha + \beta T + \gamma T^2) dT \\
 &= \Delta H_{T_1}^{\circ} + \alpha(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}\beta(T_2^2 - T_1^2) + \frac{1}{3}\gamma(T_2^3 - T_1^3)
 \end{aligned} \tag{13-5}$$

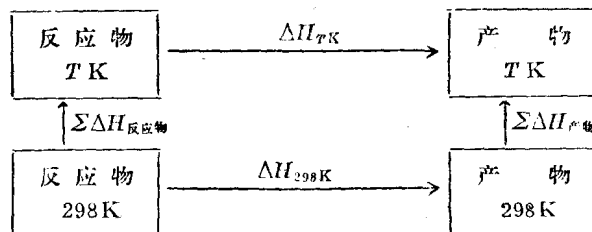
因此在作具体计算时，只需由生成热或燃烧热算出 ΔH_{298}° (即 $\Delta H_{T_1}^{\circ}$) 的数值和根据热容公式分别算出 α 、 β 、 γ 数值代入上式，即可得到不同温度下的反应热 ($\Delta H_{T_2}^{\circ}$) 的数值。

当 $C_P = f(T)$ 的关系成直线或者是曲线关系，但 T_1 和 T_2 的温度范围较窄，可将 C_P 看作是恒值或者可以取它的平均值，我们就可以得到不带积分的简化式：

$$\Delta H_{T_2} = \Delta H_{T_1} + (\sum n C_P)_{\text{平均}}(T_2 - T_1) \tag{13-6}$$

用这一关系式进行计算是比较简便的，对计算结果所引起的误差一般也不大。

在石油化工中，不少物质已整理出焓图或焓表，可以很方便地利用焓图或焓表来计算不同温度下的反应热。



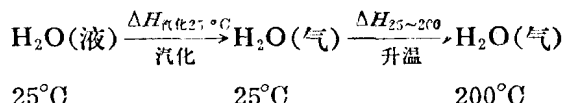
由上图可知

$$\Delta H_{298} + \sum \Delta H_{\text{产物}} = \Delta H_T + \sum \Delta H_{\text{反应物}}$$

整理得:

$$\Delta H_T = \Delta H_{298} + \left(\sum_{298}^T \Delta H_{\text{产物}} - \sum_{298}^T \Delta H_{\text{反应物}} \right) \quad (13-7)$$

应该指出,在上面的讨论中,假定了各有关物质在变温过程中没有发生相变。如果有相变发生,就要把相变热计算进去,并要考虑到状态不同, $C_P = f(T)$ 的关系式不同。例如把 25°C 的水升温到 200°C 的水蒸汽,它的焓的增值可按下述途径:

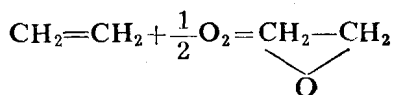


例 13-5 在例 13-2 中已算出乙烯氧化为环氧乙烷的反应热 $\Delta H_{298}^\circ = -24.69$ 千卡/克分子,现在要求计算这一反应在反应温度 25°C 时的反应热。

已知热容 C_P 的数据如下(以卡/克分子 $^\circ\text{C}$ 表示):

$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	10.7(298K)	16.0(523K)
O_2	7.07(298K)	7.58(523K)
$\text{CH}_2-\text{CH}_2(\text{气})$	11.05(300K)	24.6(800K)
		

解: 环氧乙烷的 C_P 数据是 300K 和 800K 的值, 300K 的 C_P 可近似看作是 298K 的 C_P , 523K 差不多是 300K 和 800K 的平均值。为了近似计算,可以把 300K 和 800K 的 C_P 的平均值看作是 523K 的 C_P , 即 18.1 卡/克分子 $^\circ\text{C}$, 按(13-6)式计算如下:



各物质的 C_P

C_{P_1} C_{P_2} C_{P_3}

$$\sum n C_P = C_{P_1} - C_{P_2} - \frac{1}{2} C_{P_3}$$

$$298\text{K} \quad \sum n C_P = 11.5 - 10.7 - \frac{1}{2} \times 7.07 = -2.7$$

$$523\text{K} \quad \sum n C_P = 18.1 - 16.0 - \frac{1}{2} \times 7.58 = -1.7$$

采取平均值: $\frac{1}{2}[(-2.7) + (-1.7)] = -2.2$

代入关系式(13-6)

$$\Delta H_2 = \Delta H_1 + (\sum n C_P)_{\text{平均}}(T_2 - T_1)$$

$$\Delta H_{523}^\circ = -24690 - 2.2(523 - 298) = -25190 \quad (\text{卡/克分子})$$