

化 学 工 程

(第 四 册)

天津大学化工系化学工程教研室

1976年12月

符 号 表

A	面积
A	反应组分 A , 常指着眼组分
A_l	单位床层长度的传热表面
C	浓度
C_p	定压比热
C_{pm}	平均定压比热
D	管的直径
D	分子扩散系数
D_e	有效扩散系数
D_{ea}	轴向有效扩散系数
D_{er}	径向有效扩散系数
d_p	粒子直径
E	活化能
F	衡分子流量
f	逸度
G	质量流速
g	重力加速度
H	床层高度
H	焓
ΔH	反应热效应, 放热为负, 吸热为正
h	给热系数
hw	以管内床层平均温度为基准的壁给热系数
K	化学平衡常数
K_A	A 组分的吸附平衡常数
k	反应速度常数
k_o	频率因子
k_g	气相传质系数
L	长度
M	分子量
M_m	平均分子量
N	衡分子数
N_{Ao}	A 组分初始衡分子数
P	压强
p	分压
Q	热量

R —— 气体常数
 r —— 化学反应速度
 r —— 径向座标
 r_w —— 以质量为基准的反应速度
 S —— 熵
 S —— 表面积
 S_v —— 空间速度
 T —— 绝对温度
 t —— 温度
 U —— 总括传热系数
 u —— 气流表观线速度
 u_{mf} —— 临界流化速度
 u_t —— 带出速度
 V_R —— 反应器有效容积
 V —— 容积
 v —— 容积速度
 W —— 催化剂重量
 x —— 转化率
 y —— 衡分子分数
 Z —— 自由能
 z —— 反应器床层长度座标

准数

Pe —— 彼列克准数
 Re —— 雷诺准数

希腊字母

α —— 给热系数
 γ —— 重度
 Δ —— 差值
 δ —— 壁厚
 ε —— 床层空隙率
 ε —— 膨胀系数
 η —— 催化剂的有效利用系数
 η —— 反应器的有效利用系数
 λ —— 导热系数
 λ_e —— 催化剂床层有效导热系数
 μ —— 粘度
 ρ —— 密度
 τ —— 时间
 ϕ —— 催化剂粒子形状系数

下标

- A —— 组分
- B —— 催化剂床层
- g —— 气相
- i —— 任意的 i 组分
- i —— 内部
- L —— 液体
- m —— 平均值
- n —— 顺序数, 如第 n 个槽
- o —— 初始的, 入口的
- p —— 颗粒
- r —— 径向
- s —— 固体
- t —— 管
- W —— 壁
- $*$ —— 平衡值

目 录

第十九章 化学反应工程的任务及化学反应器的分类	(1)
19—1 化学反应工程的任务.....	(1)
19—2 化学反应器的主要类型.....	(1)
19—2—1 根据反应物料的聚集状态分类.....	(2)
19—2—2 根据反应器结构形式分类.....	(2)
19—2—3 根据反应器操作方法分类.....	(5)
19—2—4 根据反应温度条件及换热方式分类.....	(5)
第二十章 化学反应器热力学基础	(6)
20—1 化学反应热效应.....	(6)
20—1—1 化学反应热效应.....	(6)
20—1—2 热化学方程式.....	(6)
20—2 化学反应热的计算.....	(7)
20—2—1 由生成热计算反应热.....	(9)
20—2—2 由燃烧热计算反应热.....	(10)
20—2—3 由键能数据估算反应热.....	(12)
20—3 温度和压力对反应热的影响.....	(14)
20—3—1 温度对化学反应热的影响.....	(14)
20—3—2 压力对化学反应热的影响.....	(18)
20—4 反应器的热量衡算.....	(20)
20—5 化学反应平衡.....	(22)
20—5—1 化学反应平衡常数的推导.....	(22)
20—5—2 化学反应平衡常数的几种表示方法.....	(24)
20—5—3 化学反应平衡组成的计算.....	(26)
20—6 化学反应的标准自由能变化及其计算.....	(28)
20—6—1 化学反应的等温方程式.....	(28)
20—6—2 化学反应的标准自由能变化 ΔZ° 的计算.....	(29)
20—7 各种因素对化学平衡的影响.....	(34)
20—7—1 温度对化学平衡的影响.....	(34)
20—7—2 压力对化学平衡的影响.....	(38)
20—7—3 反应物比例对化学平衡的影响.....	(40)
20—7—4 惰性气体对化学平衡的影响.....	(40)
20—8 复杂反应系统中的化学平衡.....	(42)

第二十一章 化学反应器动力学基础 (46)

21—1	化学反应速度的表示方法	(46)
21—2	浓度对反应速度的影响	(48)
21—2—1	单元反应和质量作用定律	(48)
21—2—2	反应级数和反应分子数	(49)
21—2—3	一级反应	(50)
21—2—4	二级反应	(51)
21—3	复杂反应动力学	(55)
21—3—1	对行反应	(55)
21—3—2	平行反应	(59)
21—3—3	连串反应	(60)
21—3—4	链锁反应	(62)
21—4	间歇物系反应动力学研究方法	(64)
21—5	温度对反应速度的影响	(68)
21—5—1	温度对反应速度影响的几种类型	(68)
21—5—2	温度对反应速度影响的经验关系式	(69)
21—5—3	活化能的实质及其对反应速度的影响	(70)
21—5—4	活化能的求算	(72)
21—6	催化作用基础知识	(74)
21—6—1	催化剂的作用	(75)
21—6—2	催化作用的特征	(75)
21—6—3	催化反应的分类	(76)
21—6—4	催化剂的性质	(76)

第二十二章 理想反应器 (80)

22—1	理想反应器的基本概念和计算的基本原理	(81)
22—1—1	理想反应器的基本概念	(81)
22—1—2	反应器计算的基本原理	(81)
22—2	间歇式槽形反应器	(82)
22—2—1	有效体积的计算	(82)
22—2—2	实际体积的计算	(84)
22—3	理想置换反应器	(86)
22—4	理想混合反应器	(95)
22—5	多段理想混合反应器	(97)
22—6	理想反应器性能的比较	(102)
22—6—1	简单反应	(102)
22—6—2	复杂反应	(104)

第二十三章 连续流动反应器的逆向混合及停留时间分布 (112)

23—1	问题的提出	(112)
23—2	什么叫逆向混合及什么叫停留时间分布	(113)

23—3	停留时间分布的表示方法	(114)
23—4	停留时间分布的测定	(115)
23—5	连续流动反应器的停留时间分布	(119)
23—5—1	两种理想流动反应器的停留时间分布	(120)
23—5—2	多级串联槽式反应器的停留时间分布	(122)
23—6	非理想流动反应器的设计计算	(124)
23—6—1	有效扩散系数	(124)
23—6—2	扩散模型的数学表达式	(125)
23—6—3	扩散模型参数的确定	(128)
23—6—4	多级理想混合模型	(129)
第二十四章	非均相催化反应动力学	(131)
24—1	非均相催化反应的历程	(131)
24—2	非均相催化反应动力学方程式	(132)
24—2—1	吸附	(132)
24—2—2	表面反应过程的速度方程式	(135)
24—2—3	内扩散过程的速度方程式	(140)
24—2—4	外扩散过程的速度方程式	(143)
24—3	非均相催化反应动力学研究方法	(144)
24—3—1	外扩散与内扩散影响的排除	(145)
24—3—2	积分反应器和微分反应器	(146)
24—3—3	动力学数据的处理	(149)
第二十五章	气固相固定床催化反应器	(157)
25—1	固定床反应器的结构与操作	(157)
25—1—1	绝热式反应器	(157)
25—1—2	多段绝热式反应器	(153)
25—1—3	列管式反应器	(159)
25—1—4	自热式反应器	(160)
25—2	平衡曲线与最佳温度曲线	(162)
25—3	固定床反应器的设计	(163)
25—3—1	设计的基本原则	(168)
25—3—2	绝热反应器的设计举例	(172)
25—3—3	非绝热变温反应器的简化设计	(178)
25—3—4	非绝热变温反应器的严格设计	(186)
25—4	固定床反应器的最佳化问题	(197)
25—4—1	可逆放热反应过程的最佳化	(197)
25—4—2	复杂反应过程的最佳化	(198)
25—5	固定床反应器的压强降	(199)
第二十六章	流化床反应器	(203)

26—1	流化床的基本知识	(203)
26—1—1	流态化现象	(203)
26—1—2	散式流态化与聚式流态化	(204)
26—1—3	流化床中的不正常现象	(205)
26—1—4	流化床内的混合与颗粒的带出	(205)
26—1—5	流化床的特点	(206)
26—2	流化床反应器的构造	(206)
26—3	流化床反应器的设计	(210)
26—3—1	床型的选择	(210)
26—3—2	流化床主体尺寸的确定	(211)
26—3—3	气体分布板、予分布器和内部构件	(223)
26—3—4	流化床的传热	(229)
26—3—5	内过滤器和内旋风分离器	(234)
第二十七章	化学反应器的放大	(244)
27—1	近代化工放大简介	(244)
27—2	化学反应器的放大方法	(245)
27—2—1	经验放大法	(245)
27—2—2	相似放大法	(246)
27—2—3	数学模拟放大法	(246)
27—3	数学模型的建立	(247)
27—3—1	化学反应动力学模型	(248)
27—3—2	传递过程模型	(248)
27—4	气固相固定床催化反应器的传递过程模型	(253)
27—5	固定床反应器数学模拟放大一例—乙烯直接水合反应器的数学模拟放大	(257)
27—5—1	乙烯直接水合反应过程的特点	(257)
27—5—2	乙烯直接水合反应器数学模型的建立	(257)
27—5—3	数学模型参数的确定	(262)
27—5—4	乙烯直接水合反应器的数学模型及其在数字电子计算机上的计算	(266)

第十九章 化学反应工程的任务及化学反应器的分类

19—1 化学反应工程的任务

化学工业生产是利用物质发生化学变化的客观规律，将原料加工成生产资料和生活资料所进行的工业生产。

任何化工生产都包括化学反应过程。如合成氨生产中的氢与氮的合成、聚氯乙烯生产中单体氯乙烯的合成、氯乙烯的聚合、乙烯水合生成乙醇、邻二甲苯氧化制取苯酐等都是化学反应过程。它是化工生产过程的核心部分。化学反应过程进行得好坏，对整个生产有很大影响。一般对反应过程的要求是：反应物转化为所要求的产物（目的产物）要尽可能的高，转变成付产物的比率要尽可能的低。但不管怎样，反应物有可能不完全进行反应，反应后会有原料存在；产物里也会有付产物存在。因此，在反应过程后边，一般有一个分离过程，以便从产物的混合物系中，把指定浓度的产品分离出来。化学反应过程进行得好，付反应少，就有可能精简流程或减轻分离提纯过程的负担。因此，尽管化学反应设备在外表上不象精馏塔那样引人注目，但应该说它往往是化工生产中的一个关键设备，消耗在反应设备上的钢材和投资有时虽然不大，但它却影响着分离提纯设备钢材和投资的需要。

近年来，在化学工程领域里，化学反应工程的问题已愈来愈被人们所重视。廿年前，化学工程长期停留在主要研究物理过程的领域内，到了五十年代后期随着化学工业的发展，特别是石油化学工业的迅猛发展，大量新产品、新工艺不断涌现，新工艺放大周期不断缩短，生产装置日益增大，生产实践要求搞清放大规律和合理地设计大型设备。在这种情况下，人们对化学反应动力学和传递过程的研究都积累了一定的经验，已有可能把二者结合起来加以系统化，划分出化学工程一个新的分支——化学反应工程。

化学反应过程比传热、传质过程更加复杂，它不仅受传热、传质因素的影响，还必须严格按照温度、压力、浓度等一系列工艺条件的规定才能进行生产。因此，化工生产中进行的反应过程除遵循反应动力学的规律外，还受流体流动、传热、传质等传递过程因素的影响。只有综合考虑“三传一反”两方面的因素，才能保证反应器的正确选型、合理设计、有效放大以及最佳化控制等。这些就是化学反应工程所研究的内容和它应完成的任务。

在我国解决这方面的任务也是十分迫切的。比如，我们在开始进行某些新工艺的小试研究时间也不算迟，但是工业化放大周期过长，有时反应器放大后效率得不到保证。这要求研究放大规律，采用近代放大技术进行放大工作。同时，我国不能走外国技术发展的老路，我们工业发展的方针是中小同时并举。因而，对不同规模的反应装置的设计应该有不同的考虑。总之，为了加速我国的工业化，与帝修反抢时间比速度，多快好省地建设社会主义，我们必须在化学反应工程这一化学工程新的领域内创造出更多的成绩。

19—2 化学反应器的主要类型

由于化工生产中进行的化学反应的种类很多，操作条件差异很大，物料的聚集状态也各不一样，因此形成的工业反应器的种类也是各式各样。这样，要对工业反应设备作严格的分

类是很困难的事。同时，由于反应器的类型多，差异大，分类方法也就很多。下面介绍几种常用的分类方法（表19—1）：

表 19—1

化学反应器的分类

聚 集 状 态	结 构 形 式	操作方法	传 热 情 况
均相：{ 气相 液相	槽式：{ 单个 多个串联	间歇式	等温式
非均相： { 气—液相 气—固相 液—液相 液—固相 气—液—固相 固—固相	管式 塔式：{ 填料塔 板式塔 鼓泡塔 固定床 流化床	连续式 半间歇式	非等温式： { 绝热式 外热式 自热式

19—2—1 根据反应物料的聚集状态分类

按聚集状态划分可把反应器分为均相和非均相反应器两大类，前者又可分为气相反应器和液相反应器两种，后者则分为气—液、气—固、液—液、液—固、固—固、气—液—固等六种反应器。在近代石油化学工业中，应用最多的是气—固相反应。它是一种以固体物质为催化剂所进行的气相反应。对于同一相态的反应，化学反应速度往往服从于同一套规律。因此按反应物料的相态来分类实际上是以反应动力学为背景来进行划分的。而反应动力学是描绘化学反应内在规律的，所以划分工业反应器首先以物料的聚集状态来划分是最恰当的。这有助于分析和设计反应器。我们在以后的章节中，也是首先按聚集状态来分类，先讨论均相反应动力学和均相反应器的设计，然后再讨论非均相反应动力学和非均相反应器的设计（主要讨论气—固相催化反应器）。

19—2—2 根据反应器结构形式分类

按照反应器结构形式的特征，工业反应器可分为槽式反应器、管式反应器、塔式反应器、固定床反应器和流化床反应器等。

按照反应器结构形式分类对于研究设备的设计计算是恰当的，因为在同类结构的装置内的物料具有共同的流体流动、传热、传质方面的特性。这样反应器设计的物理模型近似，它可以用同类数学模型加以描述。因此在大多数反应工程的教材中，对于反应器的分类除了按相态划分外，就按反应器结构型式来划分。下面我们对按结构型式划分的各种反应器，逐一作些介绍：

（1）槽式反应器：通常用它进行液相反应和液—液非均相反应，有时也用来进行气—液相反应。它的结构主要包括三个部分：外壳、搅拌器和换热装置。外壳一般是高径比较小的小的直立圆筒体。搅拌器的作用是保证反应物料得以均匀混合以及强化传热、传质过程。在进行多相反应时，可以保证相间接触良好。

搅拌器可根据反应物料的性质（如粘度）和需要搅拌的程度来选取。对于液—固、液—

液以及液相反应一般都采用机械搅拌器。当反应物料属于粘稠性液体时，可选用桨式、框式和锚式搅拌器，其转速较低。对于在槽式反应器中进行气液反应时，通常不用机械搅拌，而利用参与反应的气体或其它惰性气体进行搅拌。对于较小的反应器，甚至可不设搅拌器，而以摇动或转动反应器来达到搅拌的目的。

为了保证反应过程所必需的温度，反应釜需设有换热装置。工业上槽式反应器所采用的换热装置有六种（如图19-1所示）。夹套式换热的特点是结构简单、清理容易，但是对单位体积来说，其传热面积较少，传热系数也较小，而且它不适宜用在压力下进行的反应。蛇管式和列管式换热的槽式反应器具有较大的换热面积和传热系数，但是清理操作比较困难。外热循环式的换热过程是在反应器外的换热器中进行的，换热器与反应器构成一循环系统，用泵进行强制循环，因此这种型式的换热面不受反应釜容积的限制。当反应过程有低沸点液体操作时，反应热的引出是靠蒸发部分反应物来实现的，这就是回流冷凝式（图19-1 e）槽式反应器。在反应过程中，釜内产生的蒸汽进入釜外的回流冷凝器冷凝冷却后，再返回反应釜中，以调节釜内的反应温度。因此，这种型式只适用于放热反应。图（19-1 f）中的外热式型式是当釜内进行吸热过程且又要求较高的温度时，可采用这种型式，它是用燃料直接加热反应器。总之，可以根据具体情况来选择上述任何一种换热装置。

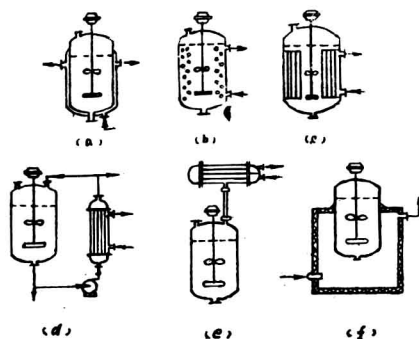


图19-1 搅拌槽式反应器的热交换装置

- （a）夹套式；（b）蛇管式；（c）列管式；（d）外热循环式；
（e）回流冷凝式；（f）直接火加热

槽式反应器在化学工业中是应用得最普遍的一种类型的反应器，它可以在一个很广泛的压力和温度范围内使用，并适用于从小到中等生产能力的间歇或连续操作的情况。在连续操作时，反应釜常采用多釜串联起来使用。

（2）管式反应器：管式反应器广泛应用在气相或液相的连续反应，尤其在压力下反应的情况更为适合。如一氧化碳与氢氧化钠合成甲酸钠的反应，高压聚乙烯反应等。石油化学工业中采用的管式反应器经常是在其中装填有固体催化剂，叫做列管式或壳管式反应器，因而实际上是气固相固定床反应器的一种，这在下面还要详细介绍。

石油化工中一种常用的管式反应器，在工业上称为管式炉。它是由内衬耐火砖的燃烧室组成的，室内装有串联和并联的反应管，管内进行反应，管外利用燃料燃烧所产生的辐射热将管内反应物料加热。工业上甲烷水蒸汽转化制氢气，烃类热裂化产生乙烯等过程都是在这这种管式炉反应器内进行的。

（3）塔式反应器：塔式反应器一般系指高度超过其直径数倍以上的反应设备，在工业上广泛进行着气-液反应和液-液反应，例如异丙苯氧化为过氧化氢异丙苯、乙炔水合制乙

醛、甲醇羰基化制醋酸等等。

工业上这种反应器有三种类型（如图19—2所示）：填料塔式、板式塔式和鼓泡塔式。前二种与精馏、吸收的塔设备没有什么区别，或者说就是化学吸收、反应精馏过程。鼓泡塔式是应用最普遍的一种塔式反应器。鼓泡塔式反应器是一个直立圆筒，里面充满了液体，反应气体从塔底通入，以鼓泡形式通过液层，所以叫做鼓泡塔。这种塔最大的优点是结构简单。

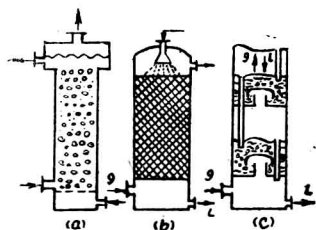


图19—2 塔式反应器示意图

a—鼓泡塔 b—填料塔 c—板式塔

气固相流化床反应器也可算是塔式反应器的一种。

（4）固定床反应器：固定床反应器是内部充填着静止不动的固体颗粒的反应器。流体流过固体颗粒层即在其间进行反应。石油化工中最常见的是气—固相固定床反应器，固体颗粒是反应所用的催化剂，参加反应的物料是气体。固定床反应器换热强度较小，床层温度分布容易不均。因此固定床反应器按换热方式的不同可分为绝热式和换热式两大类，前者又有单段绝热床和多段绝热床，后者又有外部换热式和自热式（如图19—3）。单段绝热床适用于放热较小的反应过程如乙烯直接水合制乙醇。自热式固定床反应器只适用于放热反应过程，工业上合成氨、合成甲醇常用这种反应器。外热式反应器可适用于放热反应和吸热反应，邻二甲苯氧化制苯酐属于前者、乙苯脱氢制苯乙烯属于后者。

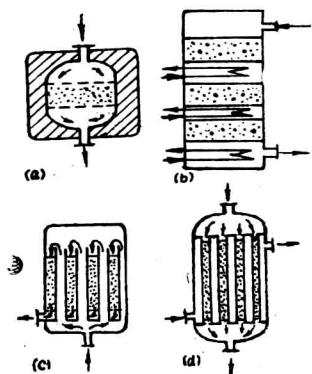


图19—3 固定床反应器

a—单段绝热式 b—多段绝热式
c—自热式 d—外部换热式

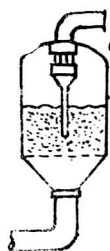


图19—4 流化床反应器

(5) 流化床反应器：流化床反应器的特点是固体处于流动状态。它主要应用于气-固相反应。有时固体就是催化剂。如萘氧化制苯酐的反应器等（如图19—4）。流化床反应器外壳是直立圆筒状，下部有一个气体分布装置，气体通过它从下部引入，反应器内有时装有换热装置和挡板等内部构件，用以保持床层温度和保证床层流化状态良好。由于流化床所用的固体颗粒很细，气流速度较大，所以从床层出来的气体常带走许多细小颗粒，需要装有一个气-固分离装置，把这些小颗粒收集下来，返回床层，这个气固分离装置可以放在器内，也可放在器外。流化床反应器生产能力大，催化剂可以连续再生，这是固定床反应器所不如的地方。

19—2—3 根据反应器操作方法分类

按操作方法不同，反应器可分为三类：间歇式（分批式）、连续式和半间歇式（如图19—5）。

间歇式反应器是将反应物料分批进行反应，将反应物料一次加入反应器中，经过一定反应时间后取出反应产物。它的特点是在反应期间，反应物和产物的浓度均随时间而变化。所以间歇反应是一个不稳定过程。间歇式操作是分批地进行生产，每批生产都包括加料、反应、卸料、清洗等操作。因此设备的利用率不高，工人劳动强度大，操作不易自动控制等。它的优点是灵活，适合于生产小批量、多品种的产品。

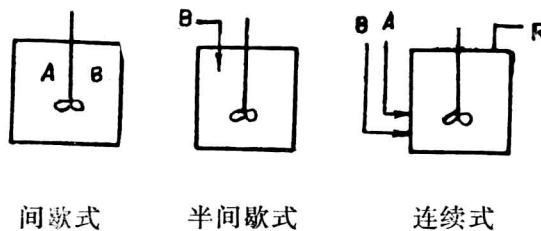


图19—5 按反应器操作方法分类的示意图

连续式操作特点是反应物不断地加入到反应器内，反应不断地进行，反应产物连续不断地取出。因此它是一个稳定过程。反应器内任何一点反应物或产物的浓度均不随时间而改变。连续式操作便于连续化、自动化，劳动生产率高，手工劳动可减到最少，获得的产品质量也较高。所以现代化大生产都采用连续过程。

半间歇操作的特点是反应物料一次间歇地加入反应器内而连续地取出产物，或者与之相反。因此它也是一个不稳定过程，反应器内反应物和产物的浓度均随时间而变化。

19—2—4 根据反应温度条件及换热方式分类

按照温度条件反应器可分为两大类：等温反应器和非等温反应器。非等温反应器根据换热方式又可分为：绝热式反应器、外热式换热反应器和自热式反应器（如图19—3）。

因为温度是影响反应速度最敏感的因素，而化学反应总是伴随着有热效应的产生，因此采用不同的换热方式保持反应器内适宜的温度是反应工程中极为重要的问题。显然等温反应器可使设备计算大为简化。非等温反应则依据不同的换热方式计算又各有不同。因此对于非等温反应过程常需根据换热方式不同来对反应器进行分类。正如前面介绍的，固定床反应器特点是床层温度分布不均，因此在固定床反应器一章中就是这样对反应器进行分类而讨论的。

第二十章 化学反应器热力学基础

在化工生产的化学反应中，一般都伴随有热效应。例如，用邻二甲苯氧化制苯酐是强烈的放热反应；用乙烯水合制乙醇是比较弱的放热反应；而用乙苯脱氢制苯乙烯则是吸热反应。在实际生产中，为维持化学反应在一定的温度下进行，就需要向反应系统中加入或移出一定的热量。如果能够知道这一定的热量的具体数值，那末对于充分利用能量、合理设计反应器、稳定生产操作，具有重要意义。

我们知道，多数化学反应是可逆反应，即反应可以同时向正、反两个方向进行。而且在一定条件下，以一定方向进行着的化学反应，常常不能进行到底，而是有一定的限度，即存在着化学平衡状态。例如，以1:3的 N_2 、 H_2 混合气体，在500℃、300大气压下进行 NH_3 的合成反应，当达到平衡状态时，最多只能得到26%的 NH_3 ，还剩有74%的 N_2 、 H_2 原料气没有发生反应。“所谓平衡，就是矛盾的暂时的相对的统一。”当条件发生变化时，原来的平衡就会被破坏，并在新的条件下建立起新的平衡。通过研究化学反应平衡的规律性，我们就能有效地控制和改变反应条件，促使平衡向有利于我们所希望的方向进行，以达提高产品产率的目的。

本章将通过讨论化学反应热和化学反应平衡的讨论，初步掌握设计和操作反应器所需的热力学基础知识。

20—1 化 学 反 应 热 效 应

20—1—1 化学反应热效应

在一个体系内发生了化学反应，若反应是在恒温的情况下进行，则体系所吸收或放出的热量叫做化学反应热效应。

化学反应热效应可以由实验进行测定。如果化学反应在恒压下进行，则测得的热效应叫恒压热效应，以 Q_P 表示。如果化学反应在恒容下进行，测得的热效应叫恒容热效应，以 Q_V 表示。

化工生产中的化学反应大都在恒压条件下进行，所以我们将热力学第一定律应用于恒压的情况，看看有什么结果。

恒压时，因为 $p_{\text{外}} = p = \text{常数}$ ，则

$$\Delta U = Q_P - p \cdot \Delta V = Q_P - \Delta(PV)$$

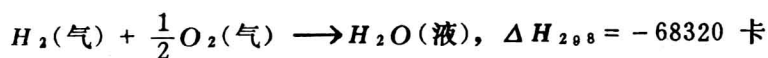
所以： $Q_P = \Delta U + \Delta(PV) = \Delta(U + pV) = \Delta H$

由上式可知，在恒压过程中，化学反应热效应等于体系焓的变化。

由于焓是状态函数，故焓变 ΔH 只取决于体系的始末状态。因此恒压热效应 Q_P 也只取决于体系的始末状态，与变化的途径无关。

20—1—2 热化学方程式

表示化学反应与热效应关系的方程式称为热化学方程式。例如



就是包括反应热效应在内的化学方程式。该式表示 1 克分子气态 H_2 和 $\frac{1}{2}$ 克分子气态 O_2 完全作用后, 生成一克分子液态水, 在 $298^\circ K$ 时产物与反应物的焓差为 -68320 卡, 即

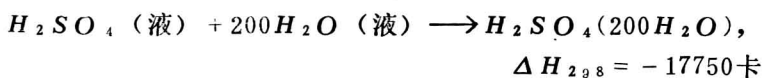
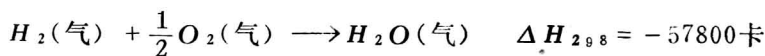
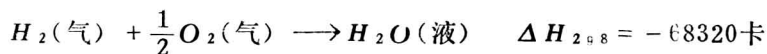
$$\Delta H_{298} = H_{H_2O(\text{液})} - [H_{H_2(\text{气})} + \frac{1}{2}H_{O_2(\text{气})}] = -68320 \text{ 卡}$$

式中各 H 指 1 克分子该物质的焓值。 ΔH 为负值说明该反应的产物热焓总和小于反应物热焓总和, 为放热过程。 ΔH_{298} 是指在 $25^\circ C$ 时的恒压热效应。负号表示放热。

由于焓 H 与很多因素有关, 所以在写热化学方程式时需注意以下几点:

(1) 注明发生反应时的温度和压力。压力如不注明就是一大气压。

(2) 注明各物质的聚集状态。对气体以 (气) 表示, 液体以 (液) 表示, 固体以 (固) 表示。对于固体如果结晶形状不同, 也应分别注明, 如 C (石墨), C (金刚石), S (正交晶体), S (单斜晶体) 等。因为结晶形状不同, 它们的焓值也不同, 于是化学反应的 ΔH 也不同。对于溶液则需注明浓度。例如:

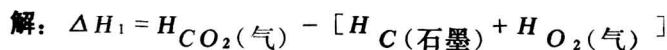
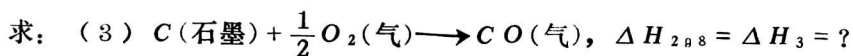
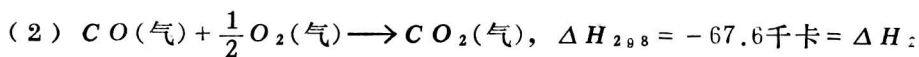
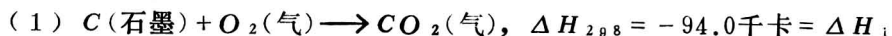


20—2 化学反应热的计算

化学反应热效应在实际应用中很重要, 而化学反应的数目又极多, 是否每个反应的热效应都需一一测定并加以记载作为考查之用?

前已指出, 焓 H 是状态函数, 某过程中的焓变 ΔH 只决定于物系的始末状态, 而与变化途径无关。根据热力学第一定律, $\Delta H = Q_P$, 故化学反应的恒压热效应也与化学反应的途径无关, 因此可根据前面讲过的状态函数法利用实验测得的一些化学反应的热效应去推算有关反应的热效应。

例20—1: 已知



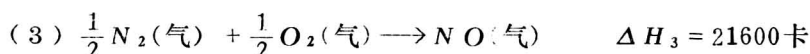
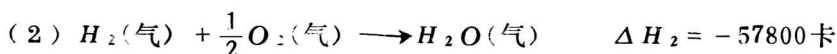
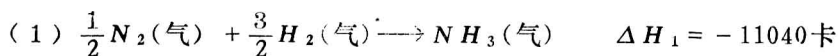
$$\Delta H_2 = H_{CO_2(气)} - [H_{CO(气)} + \frac{1}{2}H_{O_2(气)}]$$

$$\Delta H_3 = H_{CO(气)} - [H_{C(石墨)} + \frac{1}{2}H_{O_2(气)}]$$

$$\begin{aligned}\Delta H_1 - \Delta H_2 &= H_{CO_2(气)} - H_{C(石墨)} - H_{O_2(气)} - H_{CO_2(气)} + \\ &+ H_{CO(气)} + \frac{1}{2}H_{O_2(气)} \\ &= H_{CO(气)} - H_{C(石墨)} - \frac{1}{2}H_{O_2(气)} = \Delta H_3\end{aligned}$$

所以 $\Delta H_3 = \Delta H_1 - \Delta H_2 = (-34.0) - (-67.6) = -29.4$ 千卡

例 10—2 已知下列反应在 1 大气压、25℃ 时的恒压热效应为：

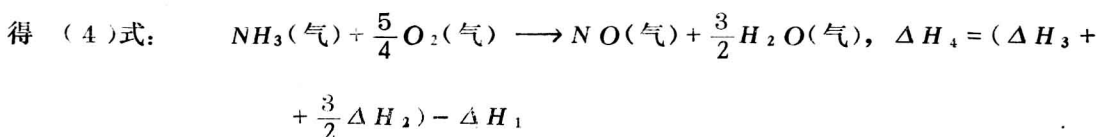
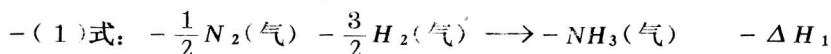
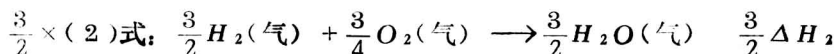
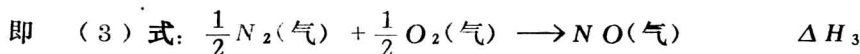


求反应 (4) $NH_3(气) + \frac{5}{4}O_2(气) \longrightarrow NO(气) + \frac{3}{2}H_2O(气)$, $\Delta H_{298} = ?$

解：利用状态函数法进行计算时，设法消去待求反应中不存在的物质而保留存在的物质，再适当考虑系数，使已知各反应通过加减的结果等于待求的反应，而相应的 ΔH 的运算就是待求的 ΔH 。热化学方程式与代数方程式相类似，即左右移项时改变正负号。

按以上原则，本题可计算如下：

$$(3) \text{ 式} + \frac{3}{2} \times (2) \text{ 式} - (1) \text{ 式} = (4) \text{ 式}$$



所以: $\Delta H_4 = (\Delta H_3 + \frac{3}{2}\Delta H_2) - \Delta H_1$

$$= -54060 \text{ 卡}$$

需要指出, 在利用状态函数法计算反应热时, 已知反应中各物质的 T 、 P 、聚集状态应与待求反应的 T 、 P 、聚集状态完全相同才能相加或相消。

在恒温恒压下，由处于稳定状态的单质化合成 1 克分子某化合物时的热效应，称为该化合物的生成热。在 1 大气压时的生成热就称为该化合物的标准生成热。一般温度为 25℃，我们习惯以 ΔH_{298}° 表示。例如



从前面例20—2的计算结果可知，待求反应的热效应等于产物生成热的总和减去反应物生成热的总和。即：

写成通式就是:

式中 n_i 表示反应式中各物质前的系数。 Σ 表示总和。各种化合物的生成热数据可从有关化学、化工手册中查得。利用查得的生成热数据, 由式 20—1 即可计算有关化学反应的反应热。

$$(2) \quad C_8H_{10}(\text{液}) + 3O_2(\text{气}) \xrightarrow{\Delta H_2} C_8H_4O_3(\text{固}) + 3H_2O(\text{液})$$

(邻二甲苯) (苯酐)

$$\Delta H_{\text{生成}, \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{气})} = -56.24 \text{ 千卡/克分子}$$