

炯理论及其工程应用

赵家凤 薛荣书 朱昌厚 姜章信 袁之华 编著

30881802

重庆大学出版社

炯理论及其工程应用

赵家风 薛荣书 袁之华 编 著
朱昌厚 姜章信

ESIXT
AS

烟理论及其工程应用

赵家凤 薛荣书 编著
朱昌厚 姜章信 袁之华
责任编辑 陈晓阳

重庆大学出版社出版发行
新华书店经销
重庆大学出版社印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 15.5 字数: 387 千
1992年2月第1版 1992年2月第1次印刷
印数: 1—2500
标准书号: ISBN7-5624-0427-5 定价: 6.80 元
TQ·8

前 言

近二三十年来，工业先进国家的许多学者和工程技术人员进行了“焓理论”的研究，并广泛应用于工程实际，以便对用能系统进行科学评价。焓理论能正确揭示系统装置中焓损失的分布、成因与大小，为合理用能提供指导性意见。近些年来我国也开始重视有关焓理论及其应用的研究，取得了不少成果。

一些大型企业的教育中心在对能源工作者进行技术更新培训时，希望得到一本合适的教材，为了满足这一要求，我们在教学和科研的基础上编写了这本书。

由于从事能源工作的同志来自各科专业——电气工程、机械工程、化工机械、自动化、热力工程、石油化工等等，前几种专业很少接触热力学基本定律，而只有熟悉了热力学基本内容之后，才能开展焓理论的研究，所以，本书第一章“热力学基础”是为这些同志编写的。热力工程、石油化工专业的同志对这一章内容已经熟悉，可以跳过，从第二章“焓分析法”开始。第三章介绍了焓的实际应用及分析。

全书共三章，第一、二章由赵家风、朱昌厚编写，第三章由薛荣书、朱昌厚、姜章信、袁之华编写。

本书还可作为高等学校热能动力、石油化工、制冷空调、冶金建材等专业的高年级本科生和研究生的教学用书和教学参考书。

由于作者水平所限，成书又很仓促，错误和不妥之处，欢迎读者批评指正。

编著者

1991年1月

H/K24/24

目 录

前 言

第一章 热力学基础	(1)
§1 热力学第一定律.....	(1)
§2 实际气体.....	(26)
§3 热力学第二定律.....	(32)
§4 化学势和偏摩尔量的概念.....	(55)
§5 溶液.....	(58)
§6 化学平衡.....	(67)
第二章 焓分析法	(75)
引言.....	(75)
§1 焓.....	(77)
§2 焓损失与焓平衡.....	(93)
§3 示例.....	(97)
§4 焓流图和焓流图.....	(108)
§5 加热和冷却过程的焓分析.....	(112)
第三章 焓分析的应用	(119)
§1 混合体系焓的基本计算公式.....	(119)
§2 真实气体混合物系焓的计算.....	(123)
§3 焓分析的基本程序.....	(153)
§4 蒸气动力系统的焓分析.....	(155)
§5 传热过程的焓分析及余热的合理利用.....	(163)
§6 压缩与膨胀过程的焓分析.....	(177)
§7 化学反应能量转换装置的焓分析.....	(182)
§8 分离过程的焓分析.....	(201)
§9 制冷过程的焓分析.....	(214)
§10 综合过程焓分析.....	(222)
主要参考书	(238)

第一章 热力学基础

在研究焔理论之前，先简要复习热力学基本定律和公式。

§1 热力学第一定律

1-1 热力学第一定律的文字叙述

在长期生产实践中人们注意到物质在变化中有能量的转化。例如，以煤为原料的火力发电，煤中的主要成分元素碳，在锅炉的燃烧室中与空气中的氧发生反应生成二氧化碳，释放出大量的热。这个热能用于加热水产生高压水蒸气，高压蒸气推动蒸气机内气缸中的活塞作往复运动通过联杆带动曲轴，继而带动发电机的转子作圆周运动，切割发电机的定子磁场而发电。以煤为原料的火力发电过程中能量转化可以表示为：

化学能→热能→机械能→电能

这就说明：“能量有各种不同的形式，能量可以从一种形式转变为另一种形式，从一个物体传递给另一个物体，而能量在转变和传递中总值不变。”这就是能量守恒定律。能量守恒定律用在有热现象的过程中时，则称为热力学第一定律。

自18世纪产业革命开始以后，工业生产蓬勃发展，人们急需了解推动机器做功所需的能量间的关系，尤其是能量转化为机械功的数量间的关系。在生产实践的推动下，人们注意研究了不同形式的能量互相转化的数量关系。从1830年到1850年，先后有不少人，如像盖斯（Гессе）、迈耶尔（Meyer）、焦尔（Joule）等相继提出能量守恒的概念、其中焦尔做了机械能转化为热能的实验，证明了这两种能量间的转化存在一定的当量关系，为能量守恒原理提供了科学的实验证据。

$$1\text{cal}=4.184\text{J}$$

有人曾想制作一种机器，它消耗较少的能量做出较多的功。或者不消耗任何能量就能做功，结果都失败了。后来人们把这种假想的机器称为第一类永动机。所以，热力学第一定律又可表述为：“第一类永动机是制造不成的。”

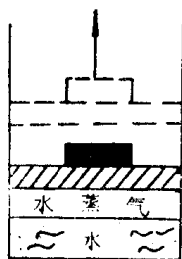


图1-1

应该注意，热力学第一定律是一条经验规律，不是根据什么原理推导出来的。但从18世纪到现在还没有发现任何一个过程违反这个定律，这就最有力地证明了这个定律的正确性。

1-2 封闭体系的热力学第一定律的数学表达式

为了便于计算能量的转换，热力学第一定律必须表示为数学式。现从一个实例进行推导。

在一个气缸中装有水和水蒸气，在一定的温度下处于平衡状态，活塞不动，如图1-1实线所示。

把水和水蒸气作为体系，此时状态是始态，内能用 U_1 表示。当加热气缸时，体系从环境吸收了热量 Q ，部分水受热蒸发，使体系的压力增加，推动活塞上升，体系对环境做功，当达到新的平衡后，称为体系的终态，内能用 U_2 表示。体系完成了变化之后，根据能量守恒定律，列出等式如下：

$$\begin{aligned} U_2 &= U_1 + Q + (-W) \\ U_2 - U_1 &= Q + (-W) \\ \Delta U &= Q - W \end{aligned} \quad (1-1)$$

这即是封闭体系的热力学第一定律的数学表达式。

若体系发生的是一个无限小变化，则体系内能的变化表示为 dU ，体系和环境交换的热和功相应的微小变化为 δQ 和 δW ，式(1-1)可写为

$$dU = \delta Q - \delta W \quad (1-2)$$

式(1-1)和(1-2)的物理意义是：体系吸收的热量 Q 减去消耗于环境所作的功 W 后，体系的內能改变了 ΔU 。也就是说，体系內能的变化可以用体系吸收的热和对外所作的功来衡量。

因为內能是体系性质，是状态函数，所以內能的微小变化用 dU 表示，“ d ”是全微分符号；而热和功不是状态函数，而为过程所决定，所以热和功的微小变化用 δQ 和 δW 表示。

“ δ ”是变分符号。

热和功的符号规定为：体系吸热为正，体系放热为负；体系得功为正，体系对外做功为负。

体系在状态发生变化时， ΔU 、 Q 、 W 三者的单位必需统一，用焦耳(J)或千焦(kJ)。

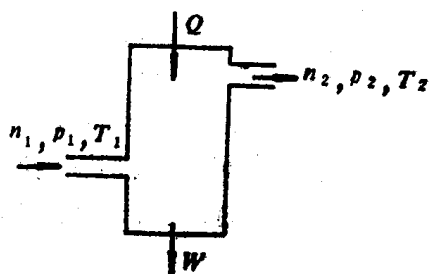


图1-2

1-3 稳定流动过程的热力学第一定律

工程上绝大多数热工设备都是稳定流动的敞开系统，示意如图1-2。

若以处于 p_1 、 T_1 的 n_1 mol 物质为体系的始态，通过热工设备时吸热 Q 对外做功 W ，则体系的终态是处于 p_2 、 T_2 的 n_2 mol 物质。

根据热力学第一定律可得：

$$n_1(u_1 + p_1 V_1) + Q = n_2(u_2 + p_2 V_2) + W \quad (1-3)$$

u_1 是始态时 1 mol 物质的內能， p_1 、 V_1 是体系在始态时的压强和体积，都是体系的性质，是状态函数。在状态一定时都有确定值，它们三者的代数组合也必定是一个确定值。令

$$H = U + pV$$

对 1 mol 物质有

$$h = u + pV$$

H 和 h 称为焓，也是状态函数，也是体系的性质。

将 n_1 mol 物质压入热工设备需对其做流动功 $n_1 p_1 V_1$ ，而 n_2 mol 物质流出热工设备时对环境所做的流动功为 $n_2 p_2 V_2$ ， $p_1 V_1$ 和 $p_2 V_2$ 称为比流动功或比推进功。式(1-3)可写为

$$n_1 h_1 + Q = n_2 h_2 + W$$

$$H_1 + Q = H_2 + W$$

$$H_2 - H_1 = Q - W$$

$$\Delta H = Q - W \quad (1-4)$$

其中 $H_1 = n_1 h_1$, $H_2 = n_2 h_2$ 。式(1-4)是稳流敞开体系的热力学第一定律的数学表达式。也可写为

$$dH = \delta Q - \delta W \quad (1-5)$$

H 和 U 的绝对值是不能求得的, 通常给出的某物质的焓值是该状态下的焓与基准状态下的焓的差值。基准状态是人为规定的。例如, 水和水蒸气的热力学性质(H , U , ...)多取 0°C , 1atm 下的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 的焓值为 0 或 25°C , 1atm 下的 $\text{H}_2\text{O}(l)$ 为 0 ; 氨的数据, 有的以 0°C , 1atm 下的 $\text{NH}_3(l)$ 的焓为 418kJ/kg , 有的取 40°C , 1atm 下 $\text{NH}_3(l)$ 的焓为 0 。显然, 由于基准状态规定不同, 使得能量衡算中每个单项的焓值并无任何意义。

为了克服这一缺点, 在工业计算中引入了热值的概念。热值的定义是: “某物质在一定状态下的焓值与该物质变化成为环境中大量存在的稳定物质的焓值之差称为该物质的热值, 用 HV 表示。”一摩尔物质的热值用 hV 表示, 则:

$$HV = H - H_0 \quad (1-6)$$

下标“ 0 ”表示环境状态(选用常温、常压下的大气、水、岩石等作环境状态)。式(1-4)改写为:

$$\begin{aligned} (H_2 - H_0) - (H_1 - H_0) &= Q - W \\ HV_2 - HV_1 &= Q - W \end{aligned} \quad (1-7)$$

请注意上式中的两个 H_0 相同, 因为环境中稳定状态只有一种。

式(1-7)可称为稳定流动敞开体系的热力学第一定律在工业上使用的形式。

1-4 等容过程热、等压过程热

1-4-1 等容过程热

式(1-1)中的 W 称为总功, 包括膨胀功 W_e 和非膨胀功 W_f , 即 $W = W_e + W_f$ 。当体系状态发生变化并满足下列条件时, 称为等容过程:

(1) 等容条件: $V = V_2 = V_1$, 即 $dV = 0$, 其中 V_1 是始态的体积, V_2 是终态的体积, V_1 是体系任意时刻的体积。

(2) 不做非膨胀功, $W_f = 0$ 。

因为 $dV = 0$, 所以:

$$W_e = \int_{V_1}^{V_2} p_{\text{外}} dV = 0$$

$$W = W_e + W_f = 0$$

在此条件下, 式(1-1)变化为

$$\Delta U = Q_V \quad (1-8)$$

热量 Q 下标 V 表示等容过程。该式表明: 在等容条件下又不做非膨胀功时, 体系状态发生变化与环境交换的热量在数值上等于体系内能的增量。因内能是状态的函数, ΔU 只决定于体系的始、终态而与途径无关, 所以等容过程的热 Q_V 也必然只决定于体系的始、终态而与变化的途径无关。

1-4-2 等压过程热

当体系状态发生变化并满足下述条件时, 称为等压过程:

(1) 等压条件: $p_1 = p_2 = p_i = p_{\text{外}}$ 即 $dp = 0$, 其中 p_1 是始态的压强, p_2 是终态的压强, p_i 是体系任意时刻的压强, $p_{\text{外}}$ 是环境的压强。

(2) 不做非膨胀功: $W_f = 0$

对式(1-1)进行如下变化:

$$\begin{aligned}\Delta U &= Q - W \\ U_2 - U_1 &= Q - p_{\text{外}}(V_2 - V_1) = Q - (p_2 V_2 - p_1 V_1) \\ (U_2 + p_2 V_2) - (U_1 + p_1 V_1) &= Q \\ H_2 - H_1 &= Q_p \\ \Delta H &= Q_p\end{aligned}\quad (1-9)$$

热量 Q 下标 p 表示等压过程。该式说明在特定条件下, 等压不做非膨胀功, 体系与环境交换的热量在数值上等于体系焓的增量。因为焓是状态函数, ΔH 只决定于体系的始、终态而与途径无关, 所以等压过程的热 Q_p 也必然只决定于体系的始终态而与变化的途径无关。

式(1-8)、(1-9)是两个重要的计算式, 要想计算出 Q_v 和 Q_p , 必须知道热容数据。

1-5 热容

1-5-1 热容的定义

“在不发生相变化和化学反应的条件下, 一定量的物质温度升高(或降低)1℃所吸收(或释放)的热量, 称为该物质的热容。”

如果物质的量是单位重量, 如1g, 在不发生相变化和化学反应的条件下, 温度升高(或降低)1℃所吸收(或释放)的热量称为比热, 单位是 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 如1mol 物质在不发生相变化和化学反应的条件下, 温度升高(或降低)1℃所吸收(或放出)的热量称为摩尔热容, 单位是 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。如1kg 物质在不发生相变化和化学反应的条件下, 温度升高(或降低)1℃所吸收(或放出)的热量称为公斤热容, 单位是 $\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。

1-5-2 热容的表示法

(1) 平均热容

对均相且组成不变的体系加热时, 体系从环境吸收热量 Q , 体系的温度从 T_1 升高到 T_2 , 则

$$\bar{C} = \frac{Q}{T_2 - T_1} \quad (1-10)$$

$\bar{C}$ 称为平均热容。式(1-10)的意思是体系在温度 T_1 到 T_2 区间, 每升高1℃所吸收的热量, 即把 $\bar{C}$ 看成是与温度无关, 每升高1℃需要的热量都是一样的。但是, 实际上热容是和温度有关的, 例如, 1mol Fe 从25℃升到26℃, 吸热 $25.02 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, 而1mol Fe 从726℃升到727℃, 吸热 $54.18 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。可以看出, 同一种物质在不同的温度区间温度升高1℃所吸收的热量是不同的, 而把 $\bar{C}$ 看成与温度无关是比较粗略的。若要精确地表示体系吸热与升温的关系就应该使用真热容。

(2) 真热容

当体系温度的变化很小, 吸热微量时, 式(1-10)可以改写为

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1-11)$$

C 称为真热容。

因为热与过程有关，所以热容也与过程有关。不同的加热方式，有不同的热容数值。对于组成不变的均相体系，在等容过程中的热容称为等容热容，用 C_V 表示，在等压过程中的热容称为等压热容，用 C_P 表示。

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V, \quad \Delta U = Q_V = \int_{T_1}^{T_2} C_V dT \quad (1-12)$$

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P, \quad \Delta H = Q_P = \int_{T_1}^{T_2} C_P dT \quad (1-13)$$

若想计算出体系从 T_1 变化到 T_2 与环境交换的热量 Q 的数值，必须知道该过程中的热容 C 与 T 的关系。这种函数关系因物质、物态、温度的不同而异。而且，直到现在从理论上还没有办法找出 C_V 和 C_P 与温度的关系式，只有借助于经验公式。由于等压过程在工业上更具普遍意义，所以在手册上见到的热容经验公式常常是等压过程的。常见的有下述两种形式：

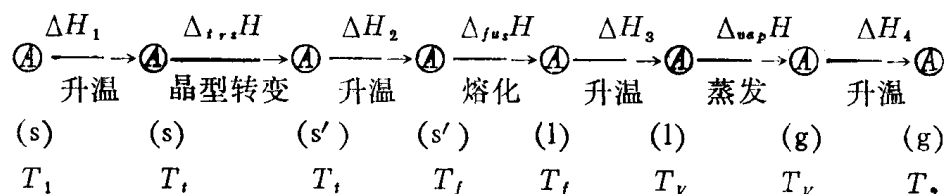
$$C_{P,m} = a + bT + cT^2 + \dots \quad (1-14)$$

$$C_{P,m} = a + bT + c'T^{-2} + \dots \quad (1-15)$$

式中 a 、 b 、 c 、 c' …是热容常数，由各种物质本身的特性决定。查表时请注意经验式的使用温度范围和物态或晶型。

用式(1-13)求 ΔH 时，如果在 T_1 到 T_2 间隔中有相变化，如晶型转变、熔化、蒸发等，应把相变热计入，如下面通式所示：

以 A 表示体系



则

$$\begin{aligned}
 \Delta H &= \Delta H_1 + \Delta_{f,s}H + \Delta H_2 + \Delta_{f,u}H + \Delta H_3 + \Delta_{v,s}H + \Delta H_4 \\
 &= \int_{T_1}^{T_i} C_p(s) dt + \Delta_{f,s}H + \int_{T_i}^{T_f} C_p(s') dT + \Delta_{f,u}H \\
 &\quad + \int_{T_f}^{T_v} C_p(l) dT + \Delta_{v,s}H + \int_{T_v}^{T_2} C_p(g) dT \quad (1-16)
 \end{aligned}$$

式中 T_i 、 T_f 、 T_v 分别是晶型转变温度，熔点和沸点， $\Delta_{f,s}H$ 、 $\Delta_{f,u}H$ 、 $\Delta_{v,s}H$ 分别是晶型转变热、熔化热和蒸发热，对确定的物质它们都是常数，可从手册中查到。 s 和 s' 代表固体的两种晶型， l 表示液体， g 表示气体。

1-6 化学反应的反应热

1-6-1 化学反应的反应热

在化学反应过程中，当生成物与反应物的温度相同，并且在反应过程中只作膨胀功而不作其他功时，体系吸收或放出的热量称为该化学反应的反应热。

反应热是和反应条件有关的，等容反应热和等压反应热是不同的。

1-6-2 等容反应热和等压反应热的关系

为了比较等容反应热 Q_V 和等压反应热 Q_P ，可以通过 $Q_V=\Delta U$ ， $Q_P=\Delta H$ 两个关系式，再增添一个第Ⅲ过程把两个终态连接起来，如图1-3所示。

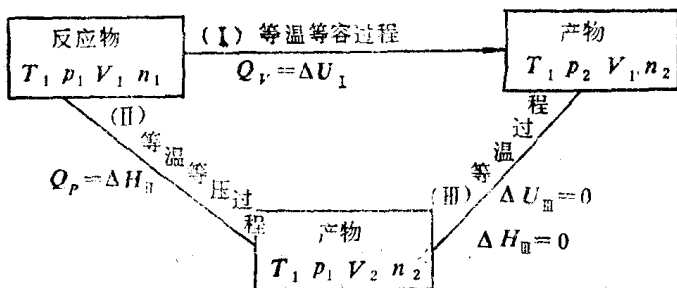


图1-3

设等温过程的反应可经由等温等容(Ⅰ)和等温等压(Ⅱ)两个途径进行，这两个途径达到两个不同的终态，而产物相同。现用一个等温过程(Ⅲ)把两个终态连接起来。由于 H 是状态函数，故

$$\Delta H_{\text{I}} = \Delta H_{\text{I}} + \Delta H_{\text{II}}$$

而

$$\Delta H_{\text{I}} = \Delta U_{\text{I}} + \Delta(pV) = \Delta U_{\text{I}} + p_2V_1 - p_1V_1$$

$$\Delta H_{\text{II}} = \Delta U_{\text{II}} + \Delta(pV) = \Delta U_{\text{II}} + p_1V_2 - p_2V_1$$

对于理想气体， H 和 U 仅是温度的函数， $\Delta H_{\text{II}}=0$ ， $\Delta U_{\text{II}}=0$ ，对于其他物质， ΔH_{II} 和 ΔU_{II} 虽不一定等于零，但其数值与化学反应的 ΔH 或 ΔU 比较起来，则微不足道，可以略去，即

$$\Delta H_{\text{II}}=0, \Delta U_{\text{II}}=0$$

所以

$$\begin{aligned} \Delta H_{\text{I}} &= \Delta U_{\text{I}} + p_2V_1 - p_1V_1 + \Delta U_{\text{II}} + p_1V_2 - p_2V_1 \\ &= \Delta U_{\text{I}} + p_1V_2 - p_1V_1 \\ &= \Delta U_{\text{I}} + p_1\Delta V \end{aligned}$$

对于理想气体有 $p_1\Delta V = \Delta nRT$

$$\therefore \Delta H_{\text{I}} = \Delta U_{\text{I}} + \Delta nRT$$

$$\text{又} \quad \Delta H_{\text{II}} = Q_P, \Delta U_{\text{I}} = Q_V$$

所以，对于一般体系

$$Q_P = Q_V + p\Delta V \quad (1-17)$$

由于凝聚相的体积变化甚小， $\Delta V \approx 0$ ， $\therefore Q_P = Q_V$ 。

对于理想气体

$$Q_P = Q_V + \Delta nRT$$

化学反应的反应热通常是在实验室中的量热计中测量的，所以测出的是等容反应热 Q_V ，而工业生产上往往又是在等压下进行生产，可以通过上述关系式由 Q_V 换算为 Q_P 。

1-6-3 热化学方程式

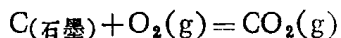
标明了化学反应热数据的化学方程式称为热化学方程式，生产过程基本上是在等压条件下进行的，所以反应热用 Q_P 或 ΔH 表示。反应热和物质的聚集状态、物质的量、温度、压力等条件有关，所以在书写热化学式时应明确地注明各物质的聚集状态和晶型，以g, l, s分别表示气态，液态和固态。还应注明反应的温度和压力。例如



ΔH 的右上标“ $\circ$ ”表示反应在101.325kPa(1atm)下进行,规定101.325kPa(1atm)为标准状态。“298K”表示反应的温度,下标“ m ”表示反应进度为1mol,即反应按化学反应计量方程从左向右发生了1单位反应。

热化学方程式可以进行代数运算,这一结论可从下例得出

碳和氧化合成一氧化碳的反应热不能直接从实验测出,因为产物中必然混有二氧化碳。为了得到碳和氧化合成一氧化碳的反应热,可以设想



按如下两个途径完成:

途径 I, 使C(石墨)与 $\text{O}_2(\text{g})$ 反应生成 $\text{CO}_2(\text{g})$, 其反应热为 ΔH_1 ;

途径 II, 先设C(石墨)与 O_2 反应生成 $\text{CO}(\text{g})$, 其反应热为 ΔH_3 , 然后, $\text{CO}(\text{g})$ 与 $\text{O}_2(\text{g})$ 再反应生成 CO_2 , 其反应热为 ΔH_2 。途径 II 的反应热为 $\Delta H_3 + \Delta H_2$ 。

示意如下:

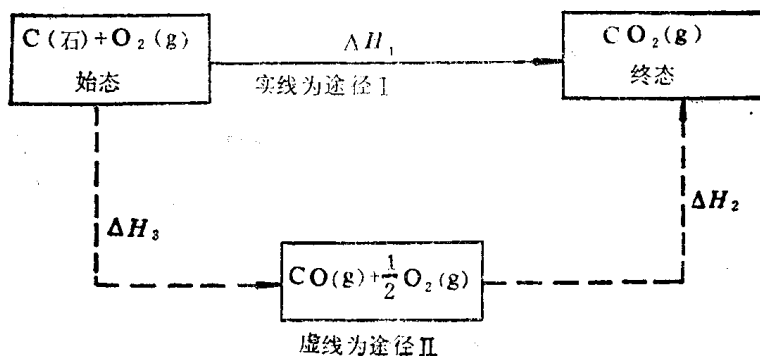


图1-4

因为焓(H)是状态函数, 它的改变值只与始终态有关而与变化的途径无关, 所以

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

$\therefore$

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

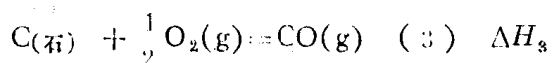
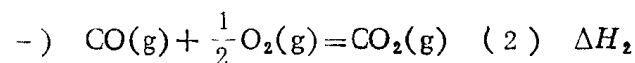
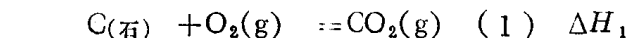
由此可以看出,



由反应式(1)的反应热 ΔH_1 减去反应式(2)的反应热 ΔH_2 就得:



的反应热 ΔH_3 。相应地, 反应式也可做类似代数运算:



在实际计算时不需绘方框图，只需将相应的反应式做代数运算得出所需求的方程式，反应热也相应运算就行了。反应方程式在进行代数运算时必须注意两点：

- (1) 只有在反应温度相同，物质的聚集状态相同时，同一物质才能相消和合并；
- (2) 当反应物和生成物同乘(除)以某数时，相应的反应热数值也应同乘(除)以该数。

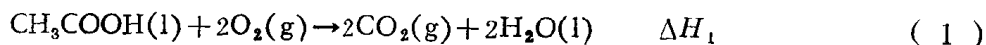
热化学方程式可以进行代数运算，给以后的计算工作带来方便。

热化学方程式有成千上万个，是不是要把这些千万种反应的反应热数据都列出来以供查阅呢？这既不必要也不可能。人们发现只要选用某一类型的反应作为基本反应，知道了这类基本反应的热效应的数据，根据状态函数的性质就可算出其余各反应的反应热，这类基本反应就是生成反应和燃烧反应。下面分别进行讨论。

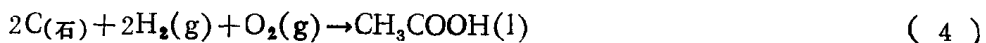
1-6-4 生成热

由元素的稳定单质生成化合物的反应称为生成反应。在一定条件下由元素的稳定单质生成1mol化合物的等压反应热称为该化合物的生成热，用 $\Delta_f H_m(T)$ 表示，若在101.325kPa下由元素的稳定单质生成1mol化合物的等压反应热则称为标准生成热，用 $\Delta_f H_m^\circ(T)$ 表示。请注意，标准状态只规定了压力，并未规定温度。从定义可以看出稳定单质的生成热为0。

但有很多化合物是不能直接由单质合成的，例如从C、H₂和O₂不能直接合成CH₃COOH(l)，但可用热化学方程式进行代数运算，间接求得其生成热：



由[(2)+(3)×2-(1)]得

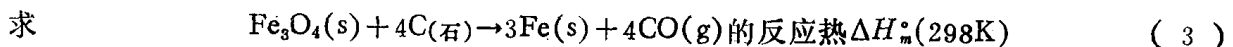
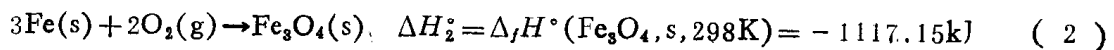
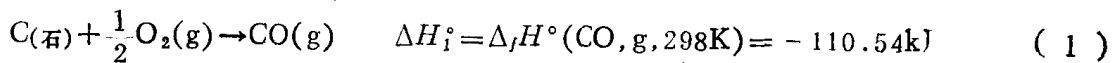


$$\Delta H_4 = (\Delta H_2 + \Delta H_3 \times 2) - \Delta H_1$$

通常298K时的标准生成热可从手册上查到。

怎样用标准生成热计算化学反应的反应热呢？根据状态函数的性质，再联系生成热的概念，就可以很方便的计算反应热了。例如：

已知：



可以通过式(1)、(2)代数运算得到式(3)：

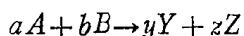
$$4 \times (1) - (2) = (3)$$

$$\therefore \Delta H_m^\circ(298\text{K}) = \Delta H_1^\circ - \Delta H_2^\circ = 679.97\text{kJ}$$

ΔH_1° 是CO的标准生成热， ΔH_2° 是Fe₃O₄的标准生成热， $\Delta H_m^\circ(298\text{K})$ 是式(3)的化学反应的标准反应热。上述计算表明：“化学反应的标准反应热等于生成物标准生成热之和减去反

应物标准生成热之和。”

对于任一在101.325kPa, 298K下的化学反应



可以写出:

$$\begin{aligned}\Delta H_m^\circ(298K) &= [y\Delta_f H^\circ(Y, 298K) + z\Delta_f H^\circ(Z, 298K)] \\ &\quad - [a\Delta_f H^\circ(A, 298K) + b\Delta_f H^\circ(B, 298K)] \\ &= \sum_B \nu_B \Delta_f H_B^\circ(298K) \quad (1-18)\end{aligned}$$

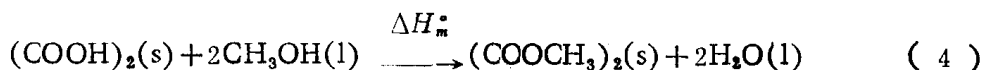
其中 ν_B 为反应方程式中各物质的化学计量数。由上式看出, 只要从手册上查到反应物和生成物的标准生成热 $\Delta_f H_B^\circ(298K)$ 的数据, 就可按式(1-18)计算该反应的标准反应热 $\Delta H_m^\circ(298K)$ 。

1-6-5 燃烧热

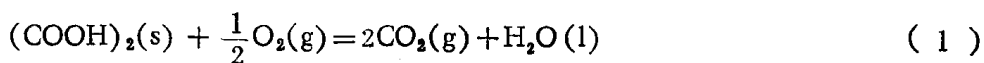
许多无机化合物的生成热可以通过实验来测定, 而有机化合物的分子比较庞大和复杂, 很难由元素的单质合成, 所以有机化合物的生成热数据很难由实验得到。但是, 有机化合物很容易燃烧, 分解成一些稳定的化合物和单质, 而且燃烧时放出的热量容易准确地测量出来。把“1mol物质完全燃烧时的等压反应热称为该物质的燃烧热”。所谓“完全燃烧”是指物质分子中的元素变成了最稳定的化合物或单质。例如C变成 $\text{CO}_2(\text{g})$, H变成 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, S变成 $\text{SO}_2(\text{g})$, N变成 $\text{N}_2(\text{g})$, Cl变成 $\text{HCl}(\text{aq})$, 金属成为游离状态, 等等。由于它们不再燃烧, 因此, 把它们的燃烧热规定为0。在温度 T 及标准状态(101.325kPa)下测得的物质的燃烧热称为标准燃烧热, 用符号 $\Delta_c H_B^\circ(T)$ 表示, 单位用 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

燃料燃烧时的等压反应热, 在工业上称为“发热量”。若燃料中的H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$, 燃烧时的等压反应热称为高发热量, 若燃烧中的H变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{g})$, 燃烧时的等压反应热称为低发热量。

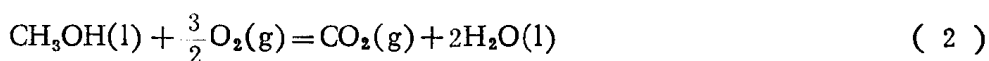
标准燃烧热有什么用途? 用途在于用它计算出有机反应的反应热和有机化合物的标准生成热。因此, 燃烧热也是热化学的重要数据。例如, 利用燃烧热求298K、101.325kPa下的酯化反应的反应热:



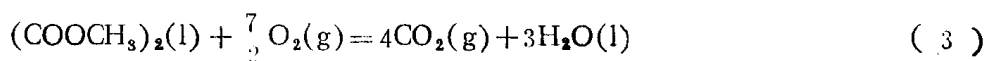
已知:



$$\Delta H_{m,1}^\circ = -246.05\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{m,2}^\circ = -726.64\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



$$\Delta H_{m,3}^{\circ} = -1677.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

反应(1)、(2)、(3)的 ΔH_m° 分别为 $(\text{COOH})_2$ 、 CH_3OH 和 $(\text{COOCH}_3)_2$ 的燃烧热,可以通过式(1)、(2)、(3)代数运算得到式(4):

$$(1) + 2 \times (2) - (3) = (4)$$

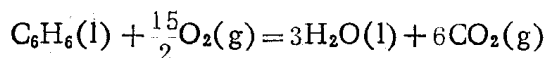
$$\begin{aligned} \therefore \Delta H_m^{\circ}(298\text{K}) &= \{\Delta_c H^{\circ}[(\text{COOH})_2, s, 298\text{K}] + 2\Delta_c H^{\circ}(\text{CH}_3\text{OH}, l, 298\text{K})\} \\ &\quad - \Delta_c H^{\circ}[(\text{COOCH}_3)_2, l, 298\text{K}] = -21.55 \text{ kJ} \end{aligned}$$

由上例计算可以得到这一规则:“任意1个化学反应的反应热等于反应物的燃烧热之和减去生成物的燃烧热之和”,即

$$\Delta H_m^{\circ}(298\text{K}) = -\sum_B \nu_B \Delta_c H_B^{\circ}(298\text{K}) \quad (1-19)$$

也可根据燃烧热数据计算有机化合物的生成热。例如:已知 $\Delta_c H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, l, 298\text{K}) = -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,求 $\Delta_f H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, l, 298\text{K})$ 。

苯的燃烧反应方程式为



从上述方程式可以看出, C_6H_6 的燃烧热就是该反应的反应热,所以

$$\Delta H_m^{\circ}(298\text{K}) = \Delta_c H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, l, 298\text{K}) = -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

从手册上可查:

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{CO}_2, g, 298\text{K}) = -393.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{H}_2\text{O}, l, 298\text{K}) = -285.85 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta_f H^{\circ}(\text{O}_2, g, 298\text{K}) = 0$$

代入式(1-19),得

$$\begin{aligned} -3267.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} &= \{3 \times (-285.85) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} + 6 \times (-393.50) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\} \\ &\quad - [\Delta_f H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, l, 298\text{K}) + 0] \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \end{aligned}$$

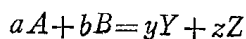
$$\text{解出 } \Delta_f H^{\circ}(\text{C}_6\text{H}_6, l, 298\text{K}) = 49.05 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

由上可知标准状态只规定了压力没规定温度,所以标准状态是指101.325kPa(1atm),如果反应不是在1atm下进行,化学反应的 ΔH_m 怎样求?任一化学反应的反应热确切地说是随压力和温度的改变而改变的。但是,由于压力对 ΔH_m 影响很小,可以忽略不计,所以 ΔH_m° 上的“ $\circ$ ”可以不写,写为 ΔH_m 即可,只需考虑温度对 ΔH_m 的影响就行了。

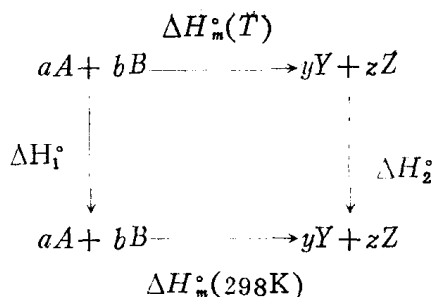
手册上查到的生成热和燃烧热的数据都是298K下的,使用它们只能求出298K下的反应热,许多在高温下进行的反应,用实验方法直接测定其反应热远不如常温下容易,其误差也较大,因此往往利用298K的反应热来计算高温下的反应热。下面讨论温度对反应热的影响。

1-6-6 基尔霍夫定律

对于下列反应



已知298K时的反应热 $\Delta H_m^{\circ}(298\text{K})$,可按下述方法求其他温度下的反应热 $\Delta H_m^{\circ}(T)$:



由于焓(H)是状态函数, 它的改变值只与始终态有关而与途径无关, 因此由上述方框图可以得出:

$$\Delta H_m^\circ(T) = \Delta H_1^\circ + \Delta H_m^\circ(298K) + \Delta H_2^\circ$$

$$\Delta H_1^\circ = - \int_{298K}^T \{a(C_{p,m}(A) + bC_{p,m}(B))\} dT$$

$$\Delta H_2^\circ = \int_{298K}^T \{yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z)\} dT$$

把上两式代入前式, 得

$$\Delta H_m^\circ(T) = \Delta H_m^\circ(298K) + \int_{298K}^T \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT \quad (1-20)$$

式中 $\sum_B \nu_B C_{p,m}(B) = yC_{p,m}(Y) + zC_{p,m}(Z) - aC_{p,m}(A) - bC_{p,m}(B)$

若已知 T_1 时的反应热 $\Delta H_m^\circ(T_1)$, 式(1-20)也可写为下述一般式:

$$\Delta H_m^\circ(T_2) = \Delta H_m^\circ(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

因为压力对反应热的影响很小, 故可把上标“ $\circ$ ”符号略去, 写为

$$\Delta H_m(T_2) = \Delta H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \sum_B \nu_B C_{p,m}(B) dT$$

1-7 热平衡示例

1-7-1 锅炉的热平衡

(1) 设备概要

锅炉形式	放射再热式
最大连续蒸发量: t/h	1950
最高使用压力(表压): kPa	268×101.325
常用压力(表压): kPa	255×101.325
过热温度: $^{\circ}\text{C}$	541
通风方式	加压通风
燃烧方式	柴油燃烧
传热面积: m^2	
锅炉及水冷壁	6175
过热器	7470

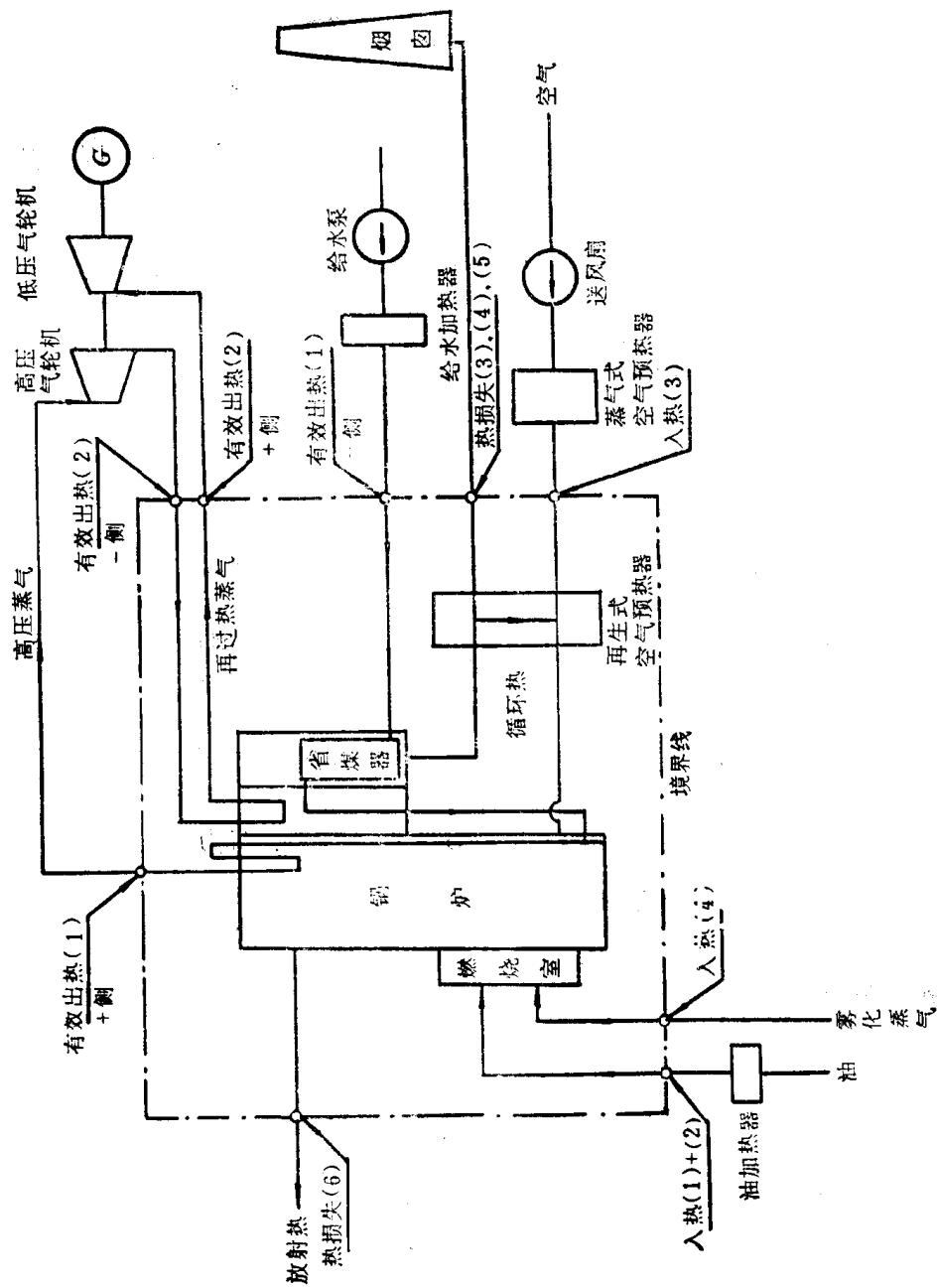


图 1-5