

第 8 号

中国科学院大连化学物理研究所

研究报告与资料

复杂混合物的化学平衡组份计算

吕雨生 丁吉山



一九八〇年十二月

一、引言

根据最小自由能（吉布斯）原理，WHITE等三人在“复杂混合物中的化学平衡”一文中，给出了计算混合物化学平衡组份的新方法，其一叫徒降法。该方法是确定混合物化学平衡组份的一种简便计算方法。在化学激光工作中，它可以预测燃烧室的化学平衡组份，对分析激光器操作条件提供参考数据。本文采用 BASIC 语言，将徒降法编成计算程序，并对 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 这个反应体系进行了计算和分析，结果和标准数相符合。

二、化学平衡和自由能

设一个物体系（混合物）由 n 种化学组份组成，第 i 种组份的克分子数由 x_i 表示。则此物体系的吉布斯函数为：

$$F(X) = \sum_{i=1}^n f_i \quad (1)$$

其中 $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ 为一组克分子数

$$\begin{aligned} f_i &= X_i [C_i + \ln(X_i/\bar{X})] \\ C_i &= (F/RT) + \ln p \end{aligned} \quad (2)$$

P = 总压力（以大气压为单位）

$$\bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i \quad (3)$$

其中 R 为气体常数， $R = 1.9863$ 卡/克分子·度， F/RT 为克分子标准（吉布斯）自由能函数， T 为绝对温度。 X_i 是混合物中第 i 种组份的克分子数。 f_i 是第 i 种化合物的自由能， $F(x)$ 为总的自由能。

设此混合物有 m 种元素，第 i 种组份的一个分子中含有第 j 种元素的原子数记为 a_{ij} ，则物质守恒定律表达为：

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} x_i = b_j \quad (j = 1, 2, 3, \dots, m) \quad (4)$$

公式(4)中 b_j 是开始时第 j 种元素的总原子数。

依热力学理论，一个物体系在温度和压力不变的情况下，对各种可能的变动，平衡态的吉布斯函数最小。

由此，确定平衡态的化学组份等份于寻求一组正的 $x_i (i = 1, 2, \dots, n)$ 。在满足物质守恒公式(4)的条件下，使 $F(X)$ 为最小值。事实上，这是数学中求条件极值的问题。

三、陡降法原理的公式推导

作为计算的初始值 $X=(X_1, X_2, \dots, X_n)$, 我们任意选取一组正的数, 记为 $Y=(y_1, y_2, \dots, y_n)$, 满足(4)式, 则初始计算时, 混合物的自由能:

$$F(Y) = \sum_{i=1}^n y_i (C_i + \ln(y_i/\bar{y})) \quad (5)$$

其中

$$\bar{y} = \sum_{i=1}^n y_i \quad (6)$$

因为 $y_i > 0$, $F(X)$ 可以在 $y=(y_1, y_2, \dots, y_n)$ 处作泰勒展开, 用其二次近似表示 $F(X)$, 记为 $Q(X)$ 。

$$Q(X) = F(Y) + \sum \frac{\partial F}{\partial X_i} \bigg|_{X=Y} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_k} \bigg|_{X=Y} \Delta_i \Delta_k \quad (7)$$

其中 $\Delta_i = X_i - Y_i$, $\Delta_k = x_k - y_k$

令

$$\bar{\Delta} = \bar{X} - \bar{Y}$$

计算可以得到:

$$\frac{\partial F}{\partial X_i} = C_i + \ln(X_i/\bar{X}) \quad (8)$$

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i^2} = -\frac{1}{\bar{x}} \quad (9)$$

当 $i \neq k$ 时,

$$\frac{\partial^2 F}{\partial x_i \partial x_k} = -\frac{1}{\bar{x}} \quad (10)$$

将(8), (9), (10)代入(7)可得

$$Q(X) = F(Y) + \sum (C_i + \ln(x_i/\bar{x})) \cdot \Delta_i + \frac{1}{2} \sum y_i (\Delta_i/y_i - \bar{\Delta}/\bar{y})^2 \quad (11)$$

再做一函数 $G(X)$, 令其为

$$G(X) = Q(X) + \sum_{j=1}^m \pi_j (-\sum_i a_{ij} x_i + b_j) \quad (12)$$

π_j 为拉哥朗日乘数, 为任意常数。显然, 在数组 $X=(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 满足方程(4)的条件时, $-\sum a_{ij} X_i + b_j = 0$

为取 $G(X)$ 为极小, 令 $\frac{\partial G(X)}{\partial X_i} = 0$

从(11)式得:

$$\frac{\partial G(X)}{\partial x_i} = (C_i + \ln(y_i/\bar{y})) + (x_i/y_i - \bar{x}/\bar{y}) - \sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij} = 0 \quad (13)$$

从中解得

$$x_i = -f_i(y) + (y_i/\bar{y})\bar{x} + \left(\sum_{j=1}^m \pi_j a_{ij}\right)y_j \quad (14)$$

$$\text{其中} \quad f_i(y) = y_i \{C_i + \ln(y_i/\bar{y})\} \quad (15)$$

(14)式两边对 i 叠加, 得:

$$\bar{x} = -\sum_{i=1}^n f_i(y) + \bar{x} + \sum_{j=1}^m \pi_j b_j$$

$$\text{所以} \quad \sum_{j=1}^m \pi_j b_j = \sum_{i=1}^n f_i(y) \quad (16)$$

将方程 (14) x_i 代入 (4), 并将常数记为:

$$r_{jk} = r_{kj} = \sum_{i=1}^n (a_{ij} a_{ik}) y_i \quad (17)$$

$$j, K = 1, 2, \dots, m;$$

可以得到 m 个线性方程组, 连同 (16) 式, 共得 $m+1$ 个线性方程组:

$$\left\{ \begin{array}{l} r_{11}\pi_1 + r_{12}\pi_2 + \dots + r_{1m}\pi_m + b_1 u = \sum_{i=1}^n a_{i1} f_i(y) \\ r_{21}\pi_1 + r_{22}\pi_2 + \dots + r_{2m}\pi_m + b_2 u = \sum_{i=1}^n a_{i2} f_i(y) \\ \dots\dots\dots \\ r_{m1}\pi_1 + r_{m2}\pi_2 + \dots + r_{mm}\pi_m + b_m u = \sum_{i=1}^n a_{im} f_i(y) \\ b_1\pi_1 + b_2\pi_2 + \dots + b_m\pi_m + 0 \cdot u = \sum_{i=1}^n f_i(y) \end{array} \right. \quad (18)$$

$$\text{其中} \quad u = -1 + \bar{X}/\bar{Y}$$

四、计 算 步 骤

1. 化学反应起始时含有 m 种元素, 各元素的克原子数记为 b_j , ($j=1, 2, \dots, m$)。

如: $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, 起始时有 0.3 克分子 H_2O , 则 H 的克原子数 $b_1=0.6$, O 的克原子数 $b_2=0.3$ 。

2. 估计反应可能存在的化学组份 (包括起始物在内), 设共有 n 种, $i=1, 2, \dots, n$ 。

如 $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2$, $n=3$ 。即 $i=1, 2, 3$ 。若 $j=1$ 表示元素 H, $j=2$ 表示元素 O, $i=1$ 表示 H_2O , $i=2$ 表示 H_2 , $i=3$ 表示 O_2 , 则 $a_{11}=2, a_{12}=1; a_{21}=2, a_{22}=0; a_{31}=0, a_{32}=2$ 。

3. $X=(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 表示混合物中的每个可能组份的克分子数。每一组 $X=(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 表示了混合物的一种化学组成情况。作为起始计算, 我们任意假定一种组成情况, 记为: $Y=(Y_1, Y_2, \dots, Y_i, \dots, Y_n)$ 。但 $Y_i > 0$ 且满足方程(4), 即

$$\sum_{i=1}^n a_{ij} y_i = b_j, \quad j=1, 2, \dots, m。$$

4. 计算在反应条件下每种组份的吉布斯自由能 $f_i(Y)$ 。

5. 将以上参数代入方程式组(17)及(18)式, 可以解出 $\pi_1, \pi_2, \dots, \pi_j, \dots, \pi_m$ 及 $\bar{X}$ 。将 π_j 及 $\bar{X}$ 代入方程(14), 求出 X_i , 得到一组接近平衡态的一组组份 $X=(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n)$ 。如 $X_i > 0$, 将此组数 $X=(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n)$ 作为下一步计算的起始值, 即为新的 $Y=(Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ 。

6. 如果 $X_i < 0$, 则无意义, 必须进行修正, 以保证所有的 $X_i > 0$ 才有实在的物理意义。修正的方法是选取一个最大的 λ , 令 $X'_i = Y_i - \lambda X \cdot (Y_i - X_i) > 0$, 假定 $X_i < 0$ 的一组值记为 X_k , 则, $\lambda = \max\left(\frac{y_k}{y_k - x_k}\right) - \sigma$, σ 为尽量小的一个正数, 并保证 $\lambda > 0$ 。然后用修正的 X'_i 来代替 X_i , 作为下步计算的起始值 Y_i 。我们这里取 $\sigma = 0.0009$ 。

经过多次迭代计算(迭代次数可以任意选取), 可得到一组十分接近平衡态的组成, 即平衡态的化学组成。

五、参数 F/RT 的选取

参数取自: JANF THERMOCHEMICAL TABLES

计算时需每种组份的自由能:

$$f_i(Y) = Y_i \{C_i + \ln(Y_i/\bar{Y})\},$$

其中 $C_i = (F/RT)_i + \ln p_0$ 。所以需知每种组份的 F/RT 。手册中给出每种物质的热力学常数是: $\frac{-(F-H_{298})}{T}$, 从中求 F/RT , 需知 H_{298} 的绝对数值。

在化学热力学中, 一般把元素分子在一个大气压和绝对温度为 298°K 的热函硬性规定为零。这样当两种或两种以上的元素化合生成一克分子化合物时所吸收的热量, 就算作该化合物的热函。

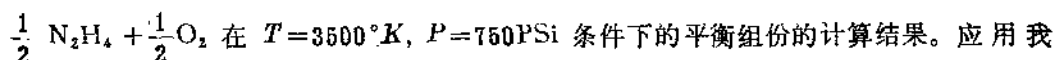
根据这种规定, 从手册中得到每种物质在 298°K 时的吸收热 ΔH 值, 就是 H_{298} 的值。将此值代入 $\frac{-(F-H_{298})}{T}$ 即可求出 F/T , 再除以常数 R , 即得 F/RT 之值。

六、计算程序(见附录)

为在变动参数 P 时计算方便, 计算程序中取 $C_i = F/RT$ 。由此, 原公式 C_i 应为 $C_i + \ln P$ 。

七、程序的考察

“复杂混合物中的化学平衡”一文，给出反应：



们的程序对这一反应进行计算，所得结果与文献一致（见下表）。从而验证了本程序的正确性以及选取修正参数 λ 值的可靠性。

i	组 份	F/RT	$a_{ij}(j=1,2,3)^*$			初 始 值 Y_i	平 衡 组 份 X_i 的 比 较	
			a_{i1}	a_{i2}	a_{i3}		文 献 数 据	本 程 序 计 算
1	H	-10.021	1	0	0	0.1	0.040668	0.040734
2	H ₂	-21.093	2	0	0	0.35	0.147730	0.147841
3	H ₂ O	-37.986	2	0	1	0.5	0.783153	0.783062
4	N	-9.846	0	1	0	0.1	0.001414	0.001416
5	N ₂	-28.853	0	2	0	0.35	0.485247	0.485294
6	NH	-18.918	1	1	0	0.1	0.000693	0.000693
7	NO	-28.023	0	1	1	0.1	0.027999	0.027411
8	O	-14.640	0	0	1	0.1	0.017947	0.017976
9	O ₂	-30.594	0	0	2	0.1	0.037314	0.037343
10	OH	-26.111	1	0	1	0.1	0.093872	0.093945

* $j=1$ 表示元素H, $j=2$ 表示元素N, $j=3$ 表示元素O

对本题 $b_j=(2,1,1)$ 。

应该指出的是，这里的 F/RT 是文献直接给出的。根据本文给出的参数 F/RT 的选取方法，所算出的 F/RT 值与文献给出的 F/RT 是有差别的，但是差别不大。对上面这个反应，其它条件相同，用本文的方法所选取的 F/RT 进行计算，所得结果与用文献给出的 F/RT 计算结果比较如下表。

组 份	文 献 给 出 的 数 据		本 文 的 方 法 所 得 数 据	
	F/RT	$X_i^{(0)}$ (平衡时)	F/RT	$X_i^{(0)}$ (平衡时)
H	-10.021	0.040734	-10.22	0.0428329
H ₂	-21.096	0.147841	-21.5	0.166314
H ₂ O	-37.986	0.783062	-38.27	0.750128
N	-9.846	0.001416	-6.15	0.0000323
N ₂	-28.853	0.485294	-28.8	0.482491
NH	-18.918	0.000693	-18.05	0.0000316
NO	-28.023	0.027411	-28.4	0.03503
O	-14.640	0.017976	-14.5	0.0148985
O ₂	-30.594	0.037343	-30.7	0.037843
OH	-26.111	0.093945	-26.56	0.12442

由上表可以看出, 除去含量极少的成份 N , NH 之外, 其它组份, 用两种 F/RT 进行计算所得结果比较接近。由文献中的 F/RT 得出的 X_i 设为 $X_i^{(0)}$, 用本文选取方法得到的 F/RT 代入计算的 X_i 设为 $X_i^{(2)}$, 二者之比 $X_i^{(0)}/X_i^{(2)}$ 如下表。

i	H	H ₂	H ₂ O	N	N ₂	NH	NO	O	O ₂	OH
$X_i^{(0)}/X_i^{(2)}$	0.95	0.89	1.04	4.34	1.00	21.9	0.78	1.21	0.98	0.78

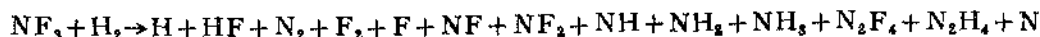
这里两个较大的比值, 正是可以忽略的组份。而有参考意义的组份是接近的。

八、计算 $NF_3 + H_2$ 的化学平衡组份

作为一个具体例子, 我们对 $NF_3 + H_2$ 这个反应进行了计算, 以示具体计算过程, 并对计算结果进行了分析。

(一) 预算反应的可能产物

设此反应混合物中共有15种组份 (包括初始物质在内):



(二) 确定参数

F/RT : 在计算温度条件下 (本计算 $T=800^\circ K$, $T=2000^\circ K$ 两种情况), 将上述15种物质的 F/RT 算出。 α_{ij} 可从物质的分子式直接写出, 结果列于下表。

F/RT				α_{ij}		
i	组 份	$T=800^\circ K$	$T=2000^\circ K$	(F) $j=1$	(H) $j=2$	(N) $j=3$
1	H	-18.1561	-3.3182	0	1	0
2	H ₂	-17.0278	-19.5343	0	2	0
3	HF	-63.1398	-41.0980	1	1	0
4	N ₂	-24.3955	-27.0268	0	0	2
5	F ₂	-25.9182	-28.9131	2	0	0
6	F	-8.2126	-17.1671	1	0	0
7	NF	-10.8889	-14.2293	1	0	1
8	NF ₂	-25.7856	-33.9551	2	0	1
9	NF ₃	-53.3925	-47.9803	3	0	1
10	NH	26.8496	-5.6955	0	1	1
11	NH ₂	1.1491	-17.4055	0	2	1
12	NH ₃	-31.8730	-31.7679	0	3	1
13	N ₂ F ₄	-41.7990	-50.8253	4	0	2
14	N ₂ H ₄	-17.20078	-32.7398	0	4	2
15	N	7.4947	7.4947	0	0	1

(三) 初始值 b_j 及 $X=(X_1, X_2, \dots, X_i, \dots, X_n)$ 的确定。

设初始加入反应物 NF_3 和 H_2 按下述数值反应, $\frac{1}{2}\text{NF}_3 + \frac{1}{2}\text{H}_2 \rightarrow$, 则 b_j 的值: $b_1=1.5$, $b_2=1.0$, $b_3=0.5$ 。加入 NF_3 和 H_2 的克分子数不同, b_j 也随之不同。初始计算的 X 值, 按以前说明可任意假定, 只要满足物质守恒和 $X_i > 0$ 即可。初始值记为 $Y=(Y_1, Y_2, \dots, Y_i, \dots, Y_n)$ 。在这个例子中, 我们假定了三种初始 b_j 值, 在此条件下, 任选了三组 X 初值, 记为 Y 。列表如下:

i	组 份	$b_j=4.5.2.15$	$b_j=6.2.2$	$b_j=9.2.3$
		Y_i	Y_i	Y_i
1	H	0.1	0.1	0.1
2	H ₂	0.1	0.1	0.1
3	HF	0.7	0.7	0.7
4	N ₂	0.2	0.45	0.95
5	F ₂	0.1	0.1	0.1
6	F	2.6	4.1	7.1
7	NF	0.1	0.1	0.1
8	NF ₂	0.1	0.1	0.1
9	NF ₃	0.1	0.1	0.1
10	NH	0.1	0.1	0.1
11	NH ₂	0.1	0.1	0.1
12	NH ₃	0.1	0.1	0.1
13	N ₂ F ₄	0.1	0.1	0.1
14	N ₂ H ₄	0.1	0.1	0.1
15	N	0.1	0.1	0.1

表 1

$b_i=4.5.2.15$

T	i	$P=0.2$	$P=0.5$	$P=1.0$	$P=2.0$	$P=4.0$	$P=10.0$
		X_i	X_i	X_i	X_i	X_i	X_i
$T=800^\circ\text{K}$	H	2.46714E-11	1.38526E-11		5.72693E-12	3.51503E-12	1.79124E-12
	H ₂	9.18879E-14	5.8841E-14		3.09813E-14	2.15366E-14	1.30873E-14
	HF	2	2		2	2	2
	N ₂	0.547002	0.514587		0.470783	0.451561	0.429103
	F ₂	0.266431	0.24708		0.210645	0.191123	0.165273
	F	0.754685	0.598739		0.40834	0.331737	0.24823
	NF	2.30387E-6	1.72003E-6		1.06306E-6	8.0788E-7	5.46918E-7
	NF ₂	5.5032E-3	5.34524E-3		4.89582E-3	4.58332E-3	4.13132E-3
	NF ₃	0.400483	0.465472		0.553527	0.592284	0.637653
	NH	2.43597E-15	1.30669E-15		5.05907E-16	2.9516E-16	1.39828E-16
	NH ₂	3.23027E-20	1.82585E-20		8.04693E-21	4.96203E-21	2.5471E-21
	NH ₃	3.68444E-24	2.47178E-24		1.50157E-24	1.0844E-24	6.94141E-25
	H ₂ F ₂	1.57032E-6	1.96948E-6		2.52398E-6	2.70899E-6	2.87024E-6
	N ₂ H ₄	1.51966E-34	1.48814E-34		1.65046E-35	1.59324E-35	1.51846E-35
	N	2.05166E-11	1.09478E-11		4.04532E-12	2.32317E-12	1.0703E-12

续表

T	i	$P=0.2$	$P=0.5$	$P=1.0$	$P=2.0$	$P=4.0$	$P=10.0$
		X_4	X_4	X_4	X_4	X_4	X_4
$T=2000^\circ\text{K}$	H	2.29474E-8	9.4941E-9	5.0246E-9		1.18823E-9	
	H ₂	8.84669E-12	3.24817E-12	1.81506E-12		4.3676E-13	
	HF	2.00009	2.0001	2.00009		2.00009	
	N ₂	0.750029	0.750053	0.750042		0.750048	
	F ₂	1.08733E-3	2.64822E-3	5.35303E-3		2.05787E-2	
	F	2.49799	2.4949	2.4895		2.45895	
	NF	2.89035E-8	4.51596E-8	7.26812E-8		1.33257E-7	
	NF ₂	3.72497E-8	1.44563E-7	4.44713E-7		2.76611E-6	
	NF ₃	1.59829E-10	1.51943E-9	9.09958E-9		2.53475E-7	
	NH	5.85235E-14	3.67971E-14	2.79359E-14		1.31319E-14	
	NH ₂	2.35799E-19	1.42597E-19	1.10638E-19		5.18953E-20	
	NH ₃	1.35911E-23	8.36552E-24	6.02701E-24		3.93766E-24	
	N ₂ F ₄	1.62336E-24	6.30559E-23	1.07059E-21		2.52328E-19	
	N ₂ H ₄	1.71629E-37	1.71202E-35	1.23456E-33		1.69904E-37	
	N	3.32112E-9	2.13735E-9	1.58495E-9		7.36812E-10	

表 2

 $b_j = 6, 2, 2$

T	i	$P=0.2$	$P=0.5$	$P=1.0$	$P=2.0$	$P=4.0$	$P=10.0$
		X_4	X_4	X_4	X_4	X_4	X_4
$T=800^\circ\text{K}$	H	3.86972E-11	2.27966E-11	1.44557E-11	9.02319E-12	5.54294E-12	2.99634E-12
	H ₂	1.96185E-13	7.31127E-14	5.19091E-14	3.65381E-14	2.54743E-14	1.67253E-14
	HF	2	2	2	2	2	2
	N ₂	0.897845	0.643084	0.604035	0.567839	0.535192	0.497201
	F ₂	0.410819	0.385077	0.360748	0.333443	0.304464	0.265401
	F	1.37287	1.09574	0.909867	0.747571	0.608112	0.45828
	NF	2.97371E-6	2.29865E-6	1.81719E-6	1.41062E-6	1.07749E-6	7.56134E-7
	NF ₂	7.41357E-3	7.3584E-3	7.12696E-3	6.79607E-3	6.3938E-3	5.84145E-3
	NF ₃	0.596885	0.706459	0.784788	0.857311	0.923383	0.999738
	NH	3.13466E-15	1.82281E-15	1.11278E-15	6.6447E-16	3.88488E-16	2.00827E-16
	NH ₂	3.87867E-20	2.47813E-20	1.58499E-20	9.95228E-21	6.13979E-21	3.56264E-21
	NH ₃	3.74509E-24	2.95831E-24	2.1865E-24	1.59776E-24	1.15614E-24	8.65719E-25
	N ₂ F ₄	3.35529E-33	4.5002E-8	5.24114E-6	5.88118E-6	6.30347E-24	7.03462E-6
	N ₂ H ₄	2.93548E-11	1.50187E-34	1.47705E-34	1.46216E-34	1.42722E-34	1.54751E-35
	N	1.98558E-8	1.63928E-11	9.90631E-12	5.84441E-12	3.36724E-12	1.54659E-12
$T=2000^\circ\text{K}$	H	4.43791E-12	7.93259E-9	3.93438E-9		1.00459E-9	4.93737E-10
	H ₂	2.00013	1.77889E-12	8.9283E-13		2.28441E-13	9.55976E-14
	HF	1.00006	2.00011	2.00011		2.00013	2.00013
	N ₂	2.03229E-3	1.00005	1.00005		1.00004	1.00002
	F ₂	3.99619	5.05943E-3	0.010059		3.91126E-2	9.29927E-2
	F	4.91006E-8	3.99014	3.98015		3.92205	3.81429
	NF	7.23478E-8	7.75239E-8	1.09269E-7		2.15479E-7	3.31922E-7
	NF ₂	3.53163E-10	2.85309E-7	8.03021E-7		6.2693E-6	2.35354E-5
	NF ₃	4.89366E-14	3.50444E-9	1.97029E-8		6.09508E-7	5.53249E-6
	NH	1.20712E-19	3.09567E-14	2.16115E-14		1.10828E-14	7.11953E-15
	NH ₂	4.255E-24	7.64297E-20	5.41293E-20		2.78408E-20	1.85205E-20
	NH ₃	4.58235E-24	2.70083E-24	1.93494E-24		1.01046E-24	6.90793E-25
	N ₂ F ₄	4.58235E-24	1.78273E-22	2.82758E-21		6.93634E-19	2.47802E-17
	N ₂ H ₄	1.23456E-33	1.23456E-33	1.23456E-33		1.88108E-35	1.86869E-35
	N	4.51023E-9	2.84742E-9	1.99773E-9		1.00479E-9	6.2904E-10

表 3

 $b_j = 9, 2, 3$

T	i	$P=0.2$	$P=0.5$	$P=1.0$	$P=2.0$	$P=4.0$	$P=10.0$
		X_i	X_i	X_i	X_i	X_i	X_i
$T=800^\circ\text{K}$	H	5.8628E-11	3.30648E-11	2.09848E-11	1.38811E-11	8.6055E-12	4.44721E-12
	H ₂	1.30686E-13	8.42886E-14	5.9986E-14	4.57083E-14	3.22223E-14	2.00436E-14
	HF	2	2	2	2	2	2
	N ₂	1.00087	0.898463	0.82567	0.759571	0.698986	0.628969
	F ₂	0.635453	0.605242	0.572121	0.53254	0.490009	0.431417
	F	2.74641	2.19169	1.82095	1.50312	1.22408	0.920243
	NF	4.62239E-6	3.52085E-6	2.78986E-6	2.22405E-6	1.70372E-6	1.17165E-6
	NF ₂	1.14222E-2	0.011403	0.01111	1.07182E-2	1.01154E-2	9.19796E-3
	NF ₃	0.986602	1.19166	1.33751	1.4701	1.59186	1.73282
	NH	5.11813E-15	2.75738E-15	1.8766E-15	1.98436E-15	6.36329E-15	3.06448E-15
	NH ₂	6.02776E-20	3.43729E-20	2.19295E-20	1.56702E-20	9.67904E-21	5.04647E-21
	NH ₃	4.90384E-24	3.35165E-24	2.48181E-24	2.13884E-24	1.56902E-24	1.02751E-24
	N ₂ F ₄	9.3027E-8	1.26141E-5	1.49578E-5	1.74467E-5	1.91535E-5	2.0709E-5
	N ₂ H ₄	1.23456E-33	1.23456E-33	1.23456E-33	1.4695E-34	1.44446E-34	1.41164E-34
	N	5.09108E-11	2.71399E-11	1.63292E-11	1.000828E-11	5.82318E-12	2.73504E-12
$T=2000^\circ\text{K}$	H	1.90075E-8	7.6123E-9	3.7928E-9		9.58979E-10	3.87022E-10
	H ₂	2.338852E-12	9.63862E-13	4.85596E-13		1.2467E-13	5.21611E-14
	HF	2.00013	2.00012	2.00011		2.00011	2.0001
	N ₂	1.50007	1.50006	1.50008		1.50006	1.50003
	F ₂	4.29354E-3	1.05785E-2	2.08518E-2		7.95095E-2	0.186129
	F	6.9917	6.97913	6.95853		6.84121	6.62783
	NF	9.54022E-8	1.50302E-7	2.11042E-7		4.1391E-3	6.29978E-7
	NF ₂	1.63748E-7	6.41888E-7	1.79377E-6		1.37964E-5	5.11506E-5
	NF ₃	9.49016E-10	9.32365E-9	5.20291E-8		1.58074E-6	1.42831E-5
	NH	4.88219E-14	2.96589E-14	2.08933E-14		1.05957E-14	6.80386E-15
	NH ₂	6.57408E-20	4.1841E-20	2.95973E-20		1.49277E-20	1.00481E-20
	NH ₃	1.34099E-24	8.54355E-25	5.9981E-25		3.12251E-25	2.12911E-25
	N ₂ F ₄	1.37283E-23	5.34042E-22	8.89812E-21		2.13808E-18	7.56735E-17
	N ₂ H ₄	1.23456E-33	1.23456E-33	1.23456E-33		2.06331E-35	2.06894E-35
	N	7.5596E-9	4.77901E-9	3.36195E-9		1.57419E-9	1.04121E-9

(四) 作图

由上面三个表的数据, 分别作 X_i-P 图(实线表示 $T=800^\circ\text{K}$, 虚线表示 $T=2000^\circ\text{K}$, HF 在 800°K 和 2000°K 为同一条线), 对每一初始条件 b_j , 考察平衡组份随压力的变化(对平衡组份 $X_i < 10^{-2}$ 量级的组份略去)。

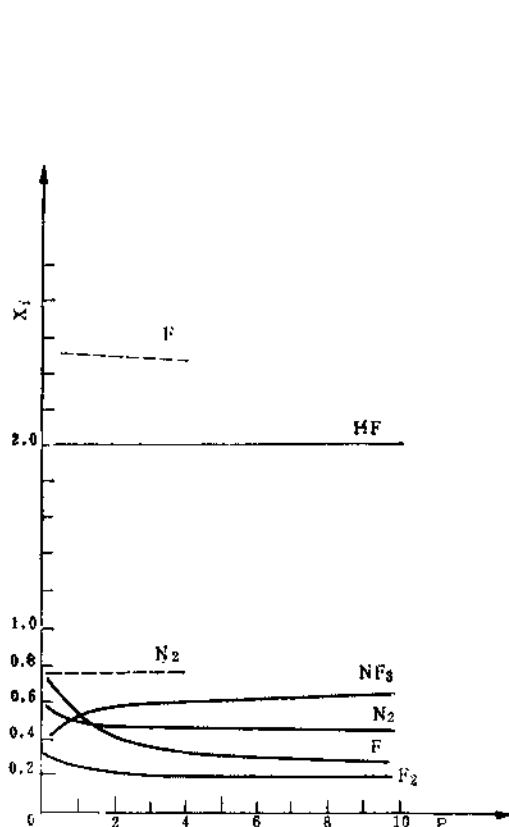


图 1 (对应表 1)

X_i : 克分子数 P : 大气压

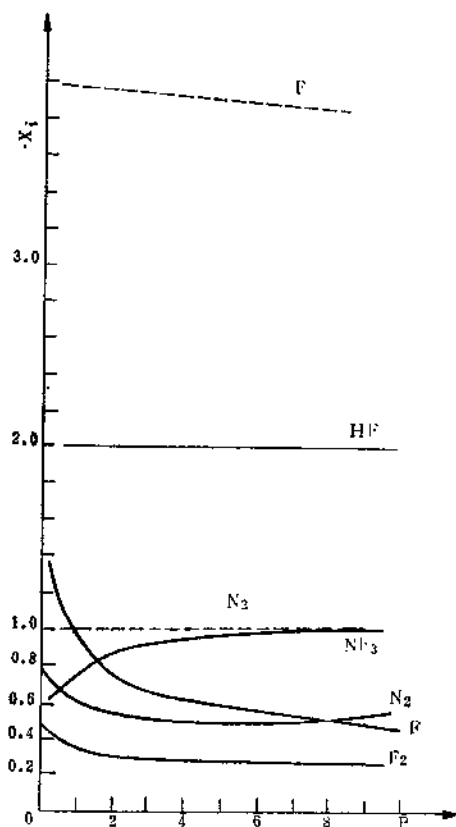


图 2 (对应表 2)

X_i : 克分子数 P : 大气压

(五) 对计算数据的分析

① $T=800^\circ\text{K}$ 时, 平衡组份主要是五种: HF, F, N_2 , NF_3 , F_2 。温度升高至 2000°K , NF_3 , F_2 分解, 此时平衡组份主要是三种: HF, F, N_2 。

② $T=2000^\circ\text{K}$, 三种主要成份随压力的变化变动不大。在温度较低时, 如 $T=800^\circ\text{K}$, 平衡组份随压力的变动而变动较为显著。从图中可以看出, NF_3 是随压力增大而增加, 其它主要成份则减少。

③ 由于含H的组份(除HF外)都很少, 所以 HF 含量稳定不变, 即不随温度、压力而变化。F 这个组份在 $T=2000^\circ\text{K}$ 时, 含量最高。在 $T=800^\circ\text{K}$ 时, 随压力变化也最灵感, 在压力较低时, 压力的变化对 F 含量的影响很显著。从图还可以看出, F_2 的含量比 F 少。平衡产物中, 不出现 N, 只有 N_2 存在, 在温度较高时, N_2 含量稳定不变, 在温度较低 ($T=800^\circ\text{K}$) 时, 随压力增加, N_2 含量稍稍降低。

④ 从图中可以看出, 温度较低时, 在压力较低的范围, 压力的变化对组份的影响较大。压力较高, 压力的变动对组份的影响不显著。

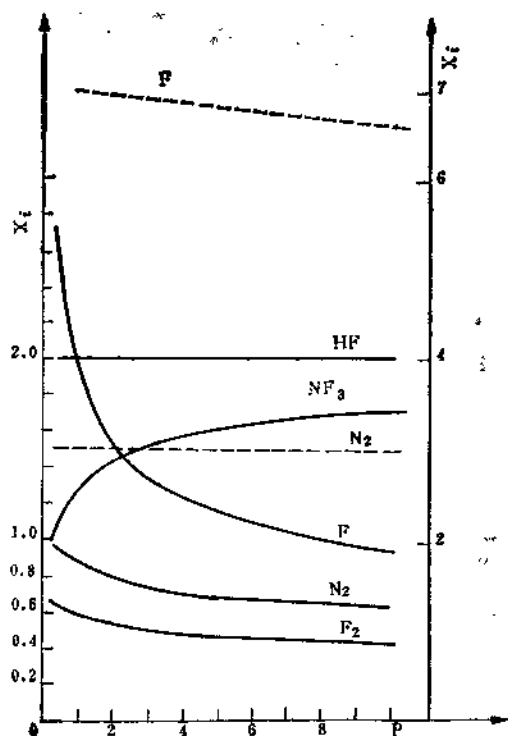


图 3 (对应表 3)

X_i : 克分子数 P : 大气压 F : 对应右边坐标

九、结 论

用本文的方法编写的BASIC语言程序, 在国产DJS-130 和 DJS-131 小型通用电子数字计算机上计算的结果与文献上给出的结果一致, 因此方法是可行的, 程序是可靠的。

本程序稍加修改, 也可用于计算反应的绝热温度。

化学激光器燃烧室内的化学组份、温度和压力等条件, 对激光器的性能有重要影响。本方法可以很简便的在相当宽的温度和压力范围对燃烧室内的化学组份进行计算, 因而可对研究激光条件最佳化和研究激光新体系的工作, 提供依据。

本文对 $\text{NF}_3 + \text{H}_2$ 这个反应体系, 提供了数据, 可做评价这一反应体系的参考。

参 考 文 献

- (1) J. C. P., 28.6751(1958)
- (2) JANAF THERMOCHEMICAL TABLE, PB 168 370, Aug., 1965.

附 录

程序使用说明。

一、本程序是用BASIC语言编写的。在DJS-130和DJS-131机上计算的。

二、本程序用到的线性代数方程组求解, 是采用高斯主元消去法。方程组的系数是按行排列的, 方程

组的形式为

$$\sum_{k=1}^m A_{ik}x_k = A_{i,m+1} \quad (i=1, 2, \dots, m)$$

三、程序中所需的原始数据从第 200 行或第 600 行开始书写，其顺序为 $\alpha_{ij}; C_i; X_i; b_j$ 。

其中 α_{ij} 为第 i 个组分中元素 j 的原子数目， α_{ij} 是一个二维数组，应以行排列。

C_i 为第 i 个组份的自由能函数，其表达式为 $C_i = F_i / RT$

X_i 为第 i 个组份的克分子数

b_j 为开始时混合物中的元素 j 的原子量的总数。

α_{ij}, X_i, b_j 应满足质量平衡：

$$\sum_{i=1}^N \alpha_{ij} X_i = b_j \quad (j=1, 2, \dots, m)$$

四、本程序用 RUN 启动工作后，需键盘输入变量参数 N, m, P 之值。而 N 是混合物中的化学组份的总个数， m 是混合物中的不同元素的原子总个数， P 是大气的总压力。

如果 N, m 不采用键盘输入，则可用赋值语句把 N, m 的已知数赋值给 N, m ，那么第五行和第六行可改为

5 LET $N = \times \times$

6 LET $m = \times \times$

将更为方便。

五、本程序的第 133 行的 D 为一个小量，第 154 行的 E 为相对误差，第 162 行的 H 为控制迭代变量，数 31 为控制迭代次数。它们可根据需要改大或改小。

复杂混合物的化学平衡组份计算程序：

5 PRINT 'N,M'	32 READ C(I)
6 INPUT N,M	33 PRINT C(I),
7 PRINT '====P====';	34 NEXT I
8 INPUT P	35 PRINT;
9 PRINT;	41 FOR I=1 TO N
10 LET PI=LOG(P)	42 LET C(I)=C(I)+PI
15 DIM A(M+1,M+2), Z(N,M), Y(N),	44 NEXT I
S(M+2)	50 PRINT '====X(I)====';
16 DIM W(M+1), F(N), B(M), C(N),	51 FOR I=1 TO N
X(N)	52 READ X(I)
17 LET N1=N	53 PRINT X(I),
20 FOR I=1 TO N	54 NEXT I
21 FOR J=1 TO M	55 PRINT;
22 READ Z(I,J)	60 PRINT '====B(J)====';
24 NEXT J	61 FOR J=1 TO M
25 NEXT I	62 READ B(J)
30 PRINT '====C(I)====';	63 PRINT B(J),
31 FOR I=1 TO N	64 NEXT J

```

65 PRINT;
70 LET H=0
72 LET Y=0
73 FOR I=1 TO N
74 LET Y(I)=X(I)
75 LET Y=Y+Y(I)
76 NEXT I
77 LET F=0
78 FOR I=1 TO N
79 LET F(I)=Y(I)*(C(I)+LOG(Y(I))
  - LOG(Y))
80 LET F=F+F(I)
81 NEXT I
82 LET A(M+1,M+2)=F
83 FOR J=1 TO M
84 FOR K=1 TO M
85 LET A(J,K)=0
86 FOR I=1 TO N
87 LET A(J,K)=A(J,K)+Y(I)*Z(I,J)*
  Z(I,K)
88 NEXT I
89 NEXT K
90 NEXT J
91 FOR J=1 TO M
92 LET A(J,M+2)=0
93 FOR I=1 TO N
94 LET A(J,M+2)=A(J,M+2)+Z(I,
  J)*F(I)
95 NEXT I
96 LET A(J,M+1)=B(J)
97 LET A(M+1,J)=B(J)
98 NEXT J
99 LET A(M+1,M+1)=0
100 LET N=M+1
101 GOSUB 517
105 LET N=N1
106 FOR I=1 TO N
107 LET G=0
108 FOR J=1 TO M
109 LET G=G+Z(I,J)*S(J)
110 NEXT J
111 LET X(I)=(1+S(M+1)+G)*Y(I)-
  F(I)

```

```

112 NEXT I
125 LET S=1
126 FOR I=1 TO N
127 IF X(I)>=0 GOTO 131
128 LET G=Y(I)/(Y(I)-X(I))
129 IF G>8 GOTO 131
130 LET S=G
131 NEXT I
132 IF S=1 GOTO 154
133 LET D=0.0009
134 LET S1=S-D
135 IF S1>0 GOTO 138
136 LET D=D/2
137 GOTO 135
138 LET S=S1
139 LET X=0
140 FOR I=1 TO N
145 LET X(I)=Y(I)-S*(Y(I)-X(I))
146 IF X(I)=0 GOTO 152
147 LET X=X+X(I)
151 GOTO 153
152 LET X(I)=1.11111E-33
153 NEXT I
154 LET E=0.0005
155 FOR I=1 TO N
156 IF ABS((X(I)-Y(I))/X(I))>E
  GOTO 161
157 NEXT I
160 GOTO 166
161 LET H=H+1
162 IF H<31 GOTO 72
165 PRINT '==APPROXIMATION OF
  X(I)===';
166 PRINT '==Y(I)===','==X(I)===',
  '==X(I)/==';
167 PRINT;
170 FOR I=1 TO N
171 PRINT Y(I),X(I),(X(I)/X)
172 NEXT I
177 STOP

517 FOR I=1 TO N
520 LET E=0

```

```

521 FOR J=I TO N
522 FOR K=1 TO N
523 IF ABS(A(J,K)) <= ABS(E) GOTO 527
524 LET E=A(J,K)
525 LET Q=K
526 LET P=J
527 NEXT K
528 NEXT J
529 IF ABS(E) > 1E-30 GOTO 532
530 PRINT 'NO SOLUTION'
531 STOP
532 FOR K=1 TO N+1
533 LET S(K)=A(I,K)
534 LET A(I,K)=A(P,K)
535 LET A(P,K)=S(K)
536 NEXT K
537 FOR J=1 TO N
538 IF J=I GOTO 544
539 IF A(J,Q)=0 GOTO 544
540 LET R=A(J,Q)/A(I,Q)
541 FOR K=1 TO N+1
542 LET A(J,K)=A(J,K)-A(I,K)*R
543 NEXT K
544 NEXT J
545 LET W(I)=Q
546 NEXT I
547 FOR I=1 TO N
548 LET Q=W(I)
549 LET S(Q)=A(I,N+1)/A(I,Q)
550 NEXT I
551 RETURN

```

附 注:

1. 公式推导

$$F(X) = \sum_{i=1}^n X_i [C_i + \ln(X_i / \bar{X})], \text{ 其中 } \bar{X} = \sum_{i=1}^n X_i$$

$$(1) \quad \frac{\partial F}{\partial X_i}$$

$$\frac{\partial F}{\partial X_i} = C_i + \ln(X_i / \bar{X}) + X_i \frac{\partial}{\partial X_i} \ln(X_i / \bar{X}) + \sum_{j=1}^n X_j \frac{\partial}{\partial X_i} \ln(X_j / \bar{X})$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial X_i} \ln(X_i / \bar{X}) = \frac{X_i}{X_i} \cdot \frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{X_i}{X_1 + \dots + X_i + \dots + X_n} \right) = \frac{\bar{X}}{X_i} \cdot \frac{\bar{X} - X_i}{\bar{X}^2} = \frac{1}{X_i} - \frac{1}{\bar{X}}$$

$$\therefore \frac{\partial}{\partial X_i} \ln(X_j / \bar{X}) = \frac{\bar{X}}{X_j} \cdot \frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{X_j}{\bar{X}} \right) = -\frac{1}{\bar{X}}$$

将此二式代入 $\frac{\partial F}{\partial X_i}$ 得:

$$\begin{aligned} \frac{\partial F}{\partial X_i} &= C_i + \ln(X_i / \bar{X}) + X_i \left(\frac{1}{X_i} - \frac{1}{\bar{X}} \right) + \sum_{j=1}^n \left(-\frac{X_j}{\bar{X}} \right) = C_i + \ln(X_i / \bar{X}) + 1 - \frac{X_i}{\bar{X}} - \left(\frac{\bar{X} - X_i}{\bar{X}} \right) \\ &= C_i + \ln(X_i / \bar{X}) \end{aligned}$$

$$(2) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} = \frac{\partial}{\partial X_i} \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \right) = \frac{\partial}{\partial X_i} [C_i + \ln(X_i / \bar{X})] = \frac{\partial}{\partial X_i} \ln(X_i / \bar{X}) = \frac{1}{X_i} - \frac{1}{\bar{X}}$$

$$(3) \quad \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} \quad (i \neq j)$$

$$\begin{aligned}\frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_j} &= \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{\partial F}{\partial X_i} \right) = \frac{\partial}{\partial X_j} [C_i + \ln(X_i / \bar{X})] = \frac{\partial}{\partial X_j} \ln(X_i / \bar{X}) \\ &= \frac{\bar{X}}{X_i} \cdot \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{X_i}{\bar{X}} \right)^{i+j} \frac{\bar{X}}{X_i} \cdot X_i \cdot \frac{\partial}{\partial X_j} \left(\frac{1}{\bar{X}} \right) = -\frac{1}{\bar{X}}\end{aligned}$$

$$(4) \quad \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_k} A_i A_k = F \left(\sum_{k=1}^n \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_k} A_i A_k + \frac{\partial^2 F}{\partial X_i^2} A_i^2 \right)$$

(2)与(3)代入

$$= \sum_i \left[-\frac{1}{\bar{X}} A_i (\bar{A} - A_i) + \frac{A_i^2}{X_i} - \frac{A_i^2}{\bar{X}} \right] = \sum_i \left(-\frac{A_i \bar{A}}{\bar{X}} + \frac{A_i^2}{X_i} \right) = \sum_i X_i \left[\left(\frac{A_i}{X_i} \right)^2 - \frac{A_i \bar{A}}{X_i \bar{X}} \right]$$

$$\begin{aligned}\therefore \sum_i X_i \left[-\frac{A_i \bar{A}}{X_i \bar{X}} + \left(\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2 \right] &= \sum_i \left[-\frac{\bar{A}}{\bar{X}} A_i + \left(\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2 X_i \right] = \left(\sum_i A_i \right) \left(-\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right) + \left(\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2 \sum_i X_i \\ &= \bar{A} \cdot \left(-\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right) + \left(\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2 \bar{X} = -\frac{\bar{A}^2}{\bar{X}} + \frac{\bar{A}^2}{\bar{X}} = 0\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\therefore \sum_i \sum_k \frac{\partial^2 F}{\partial X_i \partial X_k} A_i A_k &= \sum_i X_i \left[\left(\frac{A_i}{X_i} \right)^2 - \frac{A_i \bar{A}}{X_i \bar{X}} \right] + \sum_i X_i \left[-\frac{A_i \bar{A}}{X_i \bar{X}} + \left(\frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2 \right] \\ &= \sum_i X_i \left(\frac{A_i}{X_i} - \frac{\bar{A}}{\bar{X}} \right)^2\end{aligned}$$

由以上几个等式代入(7), 可得方程(11)。

2. 拉格朗日乘数 π_j

本文求最小自由能, 相当于在限定条件下(物质守恒方程), 求多元函数的极小值问题。所以其方法也可参见高等数学的有关内容。

现简单说明如下:

在本文中, 求极小值的函数是 $Q(X)$, 它是自由能函数的二级近似表示。限定条件 $\phi_j(X) = 0$ 是物质守恒方程: $\phi_j(X) = -\sum_i a_{ij} X_i + b_j = 0$, 共有 m 个限定条件。因为: $j=1, 2, \dots, m$ 。

在 $X=(X_1, X_2, \dots, X_n)$ 变动区域, $Q(X)$ 在限定条件 $\phi_j = 0$ 时有最小值的条件是

$$\frac{\partial Q}{\partial X_i} + \sum_j \pi_j \frac{\partial \phi_j}{\partial X_i} = 0 \quad (1)$$

$$\sum_i \sum_k \frac{\partial^2 Q}{\partial X_i \partial X_k} \delta_i \delta_k + \sum_j \left(\pi_j \sum_{ik} \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial X_i \partial X_k} \right) \delta_i \delta_k > 0 \quad (2)$$

(1)是有极值的必要条件。在本文中, 引入 $G(X) = Q(X) + \sum_j \pi_j \phi_j$, 而 $\frac{\partial G}{\partial X_i} = 0$, 即相当于条件(1)

现在要说明的是, 在本计算中, 由于 $G(X)$ 的具体表达形式, 条件(2)自然满足。也就是, 只要通过(1)的条件, 在本计算中就可以求得极小值了。说明如下:

$$\phi_j = -\sum_i a_{ij} X_i + b_j$$

$$\therefore \frac{\partial^2 \phi_j}{\partial X_i \partial X_k} = 0$$

由此, (2)式成立, 只需 $\sum_{i,k} \frac{\partial^2 Q}{\partial X_i \partial X_k} \delta_i \delta_k > 0$

(3)

由计算得到:

$$\frac{\partial Q}{\partial X_i} = [C_i + \ln(Y_i/\bar{Y})] + (X_i/Y_i - \bar{X}/\bar{Y})$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial X_i^2} = -\frac{1}{Y_i} - \frac{1}{\bar{Y}}$$

$$\frac{\partial^2 Q}{\partial X_i \partial X_k} = -\frac{1}{\bar{Y}}, \quad i \neq k$$

将此式代入(3)式左边, 并令 $\bar{\delta} = \sum_i \delta_i$, 采取注1(4)的同样步骤, 得:

$$\sum_{i,k} \frac{\partial^2 Q}{\partial X_i \partial X_k} \delta_i \delta_k = \sum_i Y_i \left(\frac{\delta_i}{Y_i} - \frac{\bar{\delta}}{\bar{Y}} \right)^2$$

在 $Y_i > 0$ 的条件下, 此式恒大于零。

应该指出的是, $Q(X)$ 是 $F(X)$ 在初始值 $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ 处的展开近似表示。上面求出的一组极小条件的组份 $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$, 是在 $Y = (Y_1, Y_2, \dots, Y_n)$ 附近的, 更逼近平衡组份。再由求得的 $X = (X_1, X_2, \dots, X_n)$ 作为下次循环计算初值, 又求得一组 X , 比上一组 X 更逼近平衡组份。由此步步逼近, 得到精确的平衡组份。这就是本方法称为陡降法的原因。