

8.3 / 10
22039

化 学 工 程

(化学反应及反应器)



北 京 化 工 学 院

一九七二年十月

第二节 化学平衡

化学反应过程是化工生产中的关键，我们希望更多地转化为我们所需要的产品，达到多快好省生产的目的。在一定条件下，化学反应进行的限度，以及讨论外界因素（温度、压力、浓度）对反应限度的影响，以便有可能从理论上分析和选择进行化学反应的有利条件。

一、化学反应达到平衡时所遵循的规律：

乙苯脱氢制苯乙烯在560℃、一大气压下，如果有100克分子乙苯，最多只有40克分子乙苯参加反应，乙苯的平衡转化率为40%，也就是在常压、560℃条件下，乙苯脱氢反应的最大限度为40%，这是什么原因呢？因为随着乙苯脱氢为苯乙烯的正反应的进行，苯乙烯加氢变为乙苯的逆反应也在进行（).

当反应进行一定时间之后，两个相反方向的反应速度达到相等，即单位时间内有多少乙苯变为苯乙烯，就有多少苯乙烯变为乙苯，此时反应达到平衡，这时有40%的乙苯变为苯乙烯（如果不考虑副反应）。任何一个反应实际上都是正逆反应同时存在的，开始时正反应速度最大，逆反应速度等于零，随着反应的进行，反应物的浓度不断减小，正反应速度逐渐降低，同时随着生成物的不断生成，其浓度由无变有，由小变大，因而逆反应速度不断增加，当正反应速度等于逆反应速度时，反应就到达平衡状态，只要条件不变，反应物浓度和生成物浓度不再随时间而变化。应该指出：

第一、化学平衡指的是“动态平衡”。平衡状态从外表上看体系中各物质的组成保持不变，而实际上反应物与生成物之间自始至终都存在

着互相斗争与转化，只不过在平衡时两方向反应速度相等而已，即单位时间内有多少反应物变为生成物，就有多少生成物变为反应物，所以反应物与生成物的浓度不随时间而变化。

第二、平衡是相对的，有条件的。所谓平衡，就是指一定条件下矛盾暂时相对的统一。恩格斯在自然辩证法里早就指出“任何一个平衡，都是相对的和暂时的”，只要外界条件有了改变，旧的平衡就打破了，建立新的平衡。在生产中就是要选择适宜的条件（如温度、压力、浓度）使平衡向着有利于生成产品的方向移动。为了对反应限度有一定量概念，下面讨论平衡常数。

1. 平衡常数的性质

化学反应中，当作用物和生成物是处在同一聚集状态时，这种反应称作单相反应，最简单的单相反应如 $H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2HI$ ，作用物与生成物都是气体，称气相反应，对气体来说，浓度可用分压表示，根据质量作用定律，正方向反应速度为：

$$V_{正} = k_{正} \cdot P_{H_2} \cdot P_{I_2}$$

逆方向反应速度

$$V_{逆} = k_{逆} P_{HI}^2$$

当正逆反应速度相等时，体系达到平衡 $V_{正} = V_{逆}$ 则

$$k_{正} P_{H_2} \cdot P_{I_2} = k_{逆} P_{HI}^2 \quad (\text{注意此时分压都是平衡时各物质的分压})$$

将上式整理得 $\frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{k_{正}}{k_{逆}}$ ，从上式可以看出：当温度一定时 $k_{正}$

和 $k_{逆}$ 数值一定，所以 $P_{HI}^2 / P_{H_2} \cdot P_{I_2}$ 的比值为一常数，以 K_p 表示

$$\text{即 } \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = K_p$$

K_p 为平衡常数，其物理意义为：在一定温度下，当化学反应达到平衡时，各生成物分压的乘积与各作用物的乘积之比为一常数。

平衡常数也可用 K_C 或 K_N 表示，如果都是理想气体，根据分压定律： $P_i V = n_i RT$ ， $P_i = \frac{n_i}{V} RT = C_i RT$ ($\frac{n_i}{V}$ 为单位体积的克分子数，以浓度 C_i 表示)，若把平衡时各物质的分压都以 $C_i RT$ 代入则得：

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{(C_{HI} \cdot RT)^2}{(C_{H_2} \cdot RT)(C_{I_2} \cdot RT)} = \frac{C_{HI}^2}{C_{H_2} \cdot C_{I_2}} = K_C$$

对于等克分子数反应（即反应前的气体的克分子数等于反应后气体的克分子数）来说， $K_p = K_C$ ；如果反应前后气体的克分子数不相等，



$$K_p = \frac{P_{\text{苯乙烯}} \cdot P_{\text{氢}}}{P_{\text{乙苯}}} = \frac{C_{\text{苯乙烯}} \cdot C_{\text{氢}} (RT)^2}{C_{\text{乙苯}} RT} = K_C RT$$

对于 $bB + dD \rightarrow gG + rR$ 的反应，则：

$$K_p = K_C (RT)^{\Delta n} \dots \dots \dots (5-16)$$

一般浓度 C 用克分子/升表示，各物质分压单位是大气压，所以 K_C 的单位是 0.08205 升·大气压/度·克分子。

对气相反应来说，其平衡常数除用分压和浓度表示外，还可用于气体的克分子数来表示。根据分压定律：

$$P_i = P_{\text{总}} \cdot x_i$$

$$K_p = \frac{P_G^g P_R^r (P_{\text{总}} X_G)^g (P_{\text{总}} X_R)^r X_G^g X_R^r (P_{\text{总}})^{g+r}}{P_B^b P_D^d (P_{\text{总}} X_B)^b (P_{\text{总}} X_D)^d X_B^b X_D^d (P_{\text{总}})^{b+d}} = \frac{X_G^g X_R^r (P_{\text{总}})^{g+r}}{X_B^b X_D^d (P_{\text{总}})^{b+d}}$$

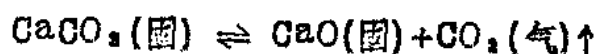
$$\therefore K_p = K_x (P_{\text{总}})^{\Delta n} \dots\dots\dots (5-17)$$

对于等克分子数的反应， $\Delta n=0$ ，此时， $K_p=K_c=K_x$ ，若 $\Delta n \neq 0$ ，则 $K_p=K_c(RT)^{\Delta n}=K_x P^{\Delta n}$ 。

当理解平衡常数的性质时，首先应该注意平衡常数中各物质的浓度（分压，克分子分数），是指反应达到平衡后的浓度。对于理想气体，其平衡常数 K_p 不受浓度和压力的影响，只和温度有关。这是因为平衡常数等于反应速度常数之比 $K=\frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$ ， $k_{\text{正}}$ 与 $k_{\text{逆}}$ 只随温度的改变而改变，

而与浓度（或压力）无关的缘故。对于压力不太高的气体反应来说， K_p 随浓度（或压力）的变化可忽略不计，即可以看作只是温度的函数。对于 K_x ，除了与温度有关外还与总压有关。

平衡常数愈大，表示反应进行的程度越大，达到平衡时，产物就愈多；反之平衡常数愈小，表示反应进行的程度愈小，也即平衡时的产物越少。所以平衡常数的大小能够定量的说明反应进行的程度（在一定条件下）。如果是液相反应，例如蔗糖液，平衡常数可以采用各物质平衡时的浓度来表示；对于浓溶液，则所用压力和浓度都需加以校正。如果参加反应的物质有液体或固体，而且它们并不与反应中的气体生成溶液，此时平衡常数的表示反而比较简单，例如碳酸钙的分解反应：



$$K_p' = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{CaO}}}{P_{\text{CaCO}_3}}$$

因为纯的液体或固体，在一定温度下的饱和蒸气压为一定值，与固体或液体量的多少无关，所以可拼入 K_p' 一项中，即：

$$K_p' \cdot \frac{P_{\text{CaCO}_3}}{P_{\text{CaO}}} = P_{\text{CO}_2}$$

$$\therefore K_p = P_{\text{CO}_2} \quad (5-18)$$

(5-18) 式说明：只要温度一定，固体（或液体）物质分解时，其平衡常数只与气体的压力有关，而与固体（或液体）的量无关。平衡时气体的压力称为该物质的分解压力，许多氧化物和碳酸钙的分解都是如此。物质的分解压力越大就越不稳定，越容易分解，所以化合物的分解压力的大小，可以说明它们的稳定程度。物质是否能分解除与物质本身分解压力的大小有关之外，还与当时该物质上面空间中气体产物的实际压力有关，如果气体产物在空间中的实际压力小于它的分解压力，则物质继续分解；如果空间气体产物的实际压力等于分解压力，则达到平衡；如果大于分解压力，则不但不能分解，反而会引起逆反应，使空间中的气体减少直到达到平衡为止。这就是事物内部矛盾着的两方面因为一定的条件而各向着和自己相反的方向转化了去，向着它的对立方面所处的地位转化了去，我们应该了解这种矛盾转化的辩证关系，不必死记。例如在 500°C 时 CaCO_3 在空气中不能分解，因为这时它的分解压力为 0.000096 气压（由表可查），小于平常空气中 CO_2 的分压（ 0.0003 气压），在 600°C 时其分解压力为 0.0024 气压，此时 CaCO_3 就可以分解。

例如：对于气固相反应平衡：



已知平衡时体系的总压力为 760mmHg，求(1) K_p 值(2)当在 NH_3 的分压为 400mmHg 的体系中通入 CO_2 ，而不使 $\text{NH}_4\text{COONH}_4$ 发生沉淀，问 CO_2 所能达到的最高压力是多少？

$$(1) K_p = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}, \quad P_{\text{总}} = P_{\text{NH}_3} + P_{\text{CO}_2}$$

$$P_{\text{NH}_3} = \frac{2}{3} P_{\text{总}} \quad P_{\text{CO}_2} = \frac{1}{3} P_{\text{总}}$$

$$K_p = \left(\frac{2}{3} P_{\text{总}}\right)^2 \cdot \left(\frac{1}{3} P_{\text{总}}\right) = \frac{4}{27} P_{\text{总}}^3$$

$$K_p = \frac{4}{27} \times 760^3$$

$$(2) K_p = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2}, \quad \frac{4}{27} \times 760^3 = P_{\text{NH}_3}^2 \cdot P_{\text{CO}_2} \\ = 400^2 \cdot P_{\text{CO}_2}$$

$$\therefore P_{\text{CO}_2} = 408 \text{ mmHg}$$

2. 平衡常数的计算

(1) 测定平衡时各物质的分压 (或浓度) 计算出平衡常数：

求平衡常数的一个最直接的办法是作平衡实验，即当反应达到平衡后测定反应系统各物质的分压 (或浓度)，就可以直接计算出平衡常数。必须注意的是只有反应已确实达到平衡时，才能进行测定，所以首先必须判断反应是否已到达平衡，判断方法有：

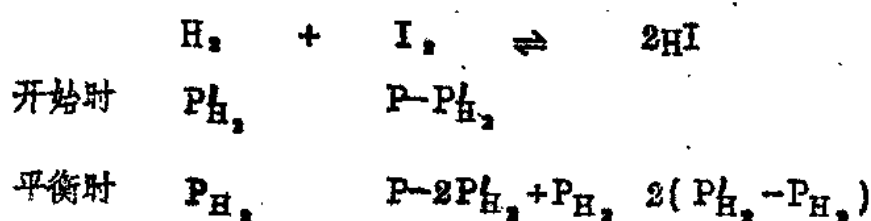
① 反应开始从正向进行，或者反应从生成物开始逆向进行，到达平衡后，所得到的平衡常数应相等。

② 任意改变反应物及生成物原始物质的浓度，测出平衡常数不变。

③ 经任何时间，反应中各物质浓度已不再改变。

测定平衡时各物质的分压 (或浓度)，可以采用物理方法，即测定

与浓度有关系的某种物理性质例如： H_2 和 I_2 生成 HI 的反应，特点是 H_2 为反应物，即可利用 H_2 在高温时能透过金属钨或铂的性质，在反应器上连结一个管通气压计，即可单独量出氢的分压力。实验可测出总压力 P ， H_2 在反应开始前的分压力 P'_{H_2} 和到达平衡后 H_2 的分压力 P_{H_2} ，则反应前 I_2 的分压为总压减去 H_2 的分压为 $(P - P'_{H_2})$ ，反应到达平衡后 H_2 的分压为 P_{H_2} ，则 HI 的平衡分压是反应掉 H_2 的2倍，因为按反应方程式，反应掉1克分子的 H_2 ，将生成2克分子的 HI ，所以 HI 的平衡分压为 $2(P'_{H_2} - P_{H_2})$ ， I_2 的平衡分压应该是总压减去 H_2 和 HI 的分压为： $P - P_{H_2} - 2(P'_{H_2} - P_{H_2}) = P - 2P'_{H_2} + P_{H_2}$ 。



把平衡时各物质的分压代入平衡常数公式中

$$K_p = \frac{P_{HI}^2}{P_{H_2} \cdot P_{I_2}} = \frac{4(P'_{H_2} - P_{H_2})^2}{(P_{H_2})(P - 2P'_{H_2} + P_{H_2})}$$

即可算出 K_p 值。

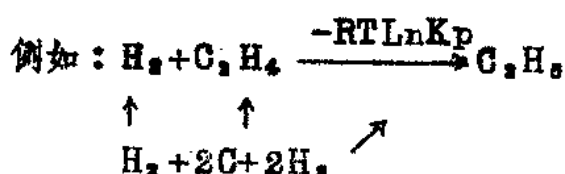
除测定分压外，也可测定其他物理性质如：折光率、粘度、体积等，物理方法的优点是实验时不扰动平衡且测定迅速，缺点是不能直接测出每种物质的浓度（或分压），当有副反应存在时，可能会引起很大的误差。另外，也可以采用化学方法，即设法将平衡“冻结”（如骤冷、破坏催化剂、移走催化剂或加入抑制剂等），再用化学分析方法测定平衡系统的组成。用实验测定各物质浓度然后求取平衡常数的方法，对实验技术要求很高，而且不易控制（尤其是许多反应多在高温下进行）。特

別是确定达到平衡和保持平衡比较困难，所以目前有许多平衡常数不是直接测定。下面介绍一种从热力学函数表计算平衡常数的方法。

(2) 从热力学函数表计算平衡常数

从热力学对反应进行研究，例如：已知反应的 $(-RT \ln K_p)$ 与反应的一种热力学状态函数变化值有关，我们要求某一反应的 $-RT \ln K_p$ 值，可以象热化学中利用参加反应各物质的标准生成热计算反应热一样来计算。反应的 $(-RT \ln K_p)$ 值可用参加反应各物质的标准生成反应的 $(-RT \ln K_p)$ 来计算。

$$(-RT \ln K_p)_{\text{反应}} = [\sum (-RT \ln K_p)_{\text{生成}}]_{\text{生成物}} - [\sum (-RT \ln K_p)_{\text{生成}}]_{\text{反应物}} \cdots (5-19)$$



$$-RT \ln K_p = [(-RT \ln K_p)_{\text{生成}}]_{\text{C}_2\text{H}_6}$$

$$-[(-RT \ln K_p)_{\text{生成}}]_{\text{H}_2} - [(-RT \ln K_p)_{\text{生成}}]_{\text{C}_2\text{H}_4}$$

而 $(-RT \ln K_p)_{\text{生成}} = \Delta Z^0_{\text{生成}}$ ， $\Delta Z^0_{\text{生成}}$ 表示在标准状态（25°C，

1 大气压）下由单质直接生成一克分子化合物时的等压位变化值，称该化合物的标准生成等压位以 $\Delta Z^0_{\text{生成}}$ 表示。即：

$$-RT \ln K_p = (\Delta Z^0_{\text{生成}})_{\text{C}_2\text{H}_6} - [(\Delta Z^0_{\text{生成}})_{\text{H}_2} + (\Delta Z^0_{\text{生成}})_{\text{C}_2\text{H}_4}]$$

习惯上规定单质的标准生成等压位值为零，一般化合物的标准生成等压位数值都可在热力学函数表上查到。

$$(\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}})_{\text{C}_2\text{H}_6} = -7787 \text{ 卡/克分子};$$

$$(\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}})_{\text{C}_2\text{H}_4} = 16279 \text{ 卡/克分子} \quad ; \quad (\Delta Z^{\circ}_{\text{生成}})_{\text{H}_2} = 0.$$

$$\therefore -RT \ln K_p = [1 \times (-7787)] - [1 \times (16279) + 0]$$

$$= -24066 \text{ 卡/克分子}$$

$$-1.987 \times (273 + 25) \times 2.303 \log K_p = -24066$$

$$K_p = 5.56 \times 10^{-7}$$

二、外界条件对平衡移动的影响

化学平衡是在一定的条件下，正逆反应速度达到相等时的矛盾暂时的统一，但是矛盾的斗争是绝对的，外界条件改变，有利于矛盾着的正逆反应的某一方，斗争将向着另一方转化，并在新的条件下重新建立平衡。下面我们讨论外界条件——温度、压力、浓度等对平衡的影响。

1. 温度对平衡移动的影响

毛主席教导我们：“人们总是首先认识了许多不同事物的特殊的本质，然后才有可能更进一步地概括工作，认识诸种事物的共同的本质。”

乙苯脱氢为苯乙烯是吸热反应，实验测定在 1.2 大气压下，不同温度的 K_p 值如下：

温度 (°C)	400	500	600	700
K_p	1.7×10^{-3}	2.5×10^{-2}	2.3×10^{-1}	1.4

从上面数据看出随着温度升高，平衡常数数值亦增加。可是对于苯烃化反应情况就不一样，实验测得：

温度 (°C)	50	100	150	250	500
K_p	1.23×10^{11}	7.29×10^8	5.49×10^6	1.82×10^5	2.46

随着温度升高，平衡常数减少。人们在生产斗争和科学实验中，从各类反应的个性中，找出了温度与平衡常数的关系服从范特荷甫方程式：

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \dots\dots\dots (5-20)$$

式中 ΔH 为反应热。

对于吸热反应 ΔH 是正值，则 $\frac{d \ln K_p}{dT} > 0$ ，即平衡常数随温度升高而增大，换句话说，当温度为 T_1 时有一个 $(K_p)_1$ ，温度为 T_2 时有一个 $(K_p)_2$ ，吸热反应时，当 $T_2 > T_1$ ，则 $(K_p)_2 > (K_p)_1$ ，这说明平衡由左向右移（向吸热方向移动），如果是放热反应，则 ΔH 是负值， $\frac{d \ln K_p}{dT} < 0$ ，即 K_p 随温度的上升而减小。

要具体计算平衡常数随温度的变化，必须将 (5-20) 式积分。若温度变化范围不大时， ΔH 可近似看作常数，积分得：

$$\log \frac{(K_p)_2}{(K_p)_1} = \frac{\Delta H}{2.303R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \dots\dots\dots (5-21)$$

因为 ΔH 的单位是卡，所以 R 用 1.987 卡/度·克分子。 $(K_p)_1$ 、 $(K_p)_2$ 分别为 T_1 、 T_2 温度下的平衡常数。当已知 T_1 温度下的平衡常数 $(K_p)_1$ ，已知反应热 ΔH ，就可以求出 T_2 温度下的平衡常数 $(K_p)_2$ 。

当温度变化范围较大时， ΔH 是温度的函数

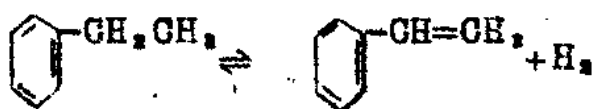
$$\Delta H = A + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b T^2 + \frac{1}{3} \Delta c T^3 + \dots\dots$$

知道某一温度下的 ΔH ，就可求出常数 A ，将上式代入 (5-20) 式积分得：

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{A}{RT^2} + \frac{\Delta a}{RT} + \frac{\Delta b}{2R} + \frac{\Delta c}{3R} T + \dots\dots$$

$$\ln K_p = \left(-\frac{A}{RT^2} \right) \frac{1}{T} + \frac{\Delta a}{R} \ln T + \frac{b}{2R} T + \frac{C}{6R} T^2 + \dots\dots I' \dots\dots (5-22)$$

I' 为积分常数，如果已知某一温度的平衡常数代入 (5-23) 式，则就能求得 I' ，也就能求得另一温度的平衡常数。上面所讨论的范特荷甫方程式，一方面说明了温度对平衡常数的影响，另一方面也说明了温度对平衡移动的影响。由于平衡常数的改变，平衡转化率一定改变，则平衡向某一方向移动。例如：乙苯脱氢制苯乙烯为吸热反应，在 1 大气压下，温度为 527℃ 时的 $K_p = 4.688 \times 10^{-2}$ 求平衡转化率？



设 开始	1 克分子		0
平衡时	1 - n	n	n

平衡时总的克分子数 $n_{\text{总}} = (1-n) + n + n = 1+n$

平衡时各物质的克分子分数

$$x_{\text{乙苯}} = \frac{1-n}{1+n}, \quad x_{\text{苯乙烯}} = \frac{n}{1+n}, \quad x_{\text{氢}} = \frac{n}{1+n}$$

平衡时各物质的分压 (根据分压定律) 为：

$$P_{\text{乙苯}} = P_{\text{总}} \times \left(\frac{1-n}{1+n} \right)$$

$$P_{\text{苯乙烯}} = P_{\text{总}} \times \left(\frac{n}{1+n} \right)$$

$$P_{\text{氢}} = P_{\text{总}} \times \left(\frac{n}{1+n} \right)$$

$$\text{平衡常数 } K_p = \frac{P_{\text{苯乙烯}} \cdot P_{\text{氢}}}{P_{\text{乙苯}}}$$

把平衡时各物质的分压代入 K_p 的表示式中

$$K_p = \frac{P_{\text{总}} \left(\frac{n}{1+n} \right) \cdot P_{\text{总}} \left(\frac{n}{1+n} \right)}{P_{\text{总}} \left(\frac{1-n}{1+n} \right)} = \frac{P_{\text{总}} \cdot n^2}{(1+n)(1-n)} = \frac{P_{\text{总}} n^2}{1-n^2}$$

将 800°K 时 $K_p = 4.688 \times 10^{-2}$, $P_{\text{总}} = 1$ 大气压 代入上式得:

$$4.688 \times 10^{-2} = \frac{1 \times n^2}{1-n^2}, \quad n^2 = 4.688 \times 10^{-2} - 4.688 \times 10^{-2} n^2$$

$$n^2 = \frac{4.688 \times 10^{-2}}{1.047} = 0.0446, \quad n = 0.211 \quad \text{即说明一克分子乙}$$

苯中有 0.211 克分子转化为苯乙烯和氢。

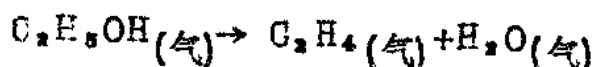
$$\therefore \text{乙苯的转化率} = \frac{0.211}{1} = 21.1\%$$

当压力不变, 温度升高至 627°C , $K_p = 0.878$, 代入

$$K_p = \frac{P_{\text{总}} \cdot n^2}{1-n^2} \text{ 式, 可得 } n = 0.522 \text{ 即在 } 900^\circ\text{K} \text{ 下乙苯的转化率为 } 52.2\%$$

综上所述, 对于吸热反应, ΔH 为正值, 随着温度的升高, 平衡常数的增大, 平衡转化率增加, 即说明温度升高, 平衡向吸热方向移动。对于放热反应, ΔH 为负值, 随着温度升高, 平衡常数减小, 平衡转化率降低, 平衡则向左方移动。

目前北京化工三厂是用乙醇气相脱水的方法制取聚乙烯生产的单体乙烯的。反应式如下:

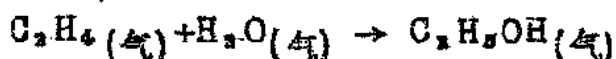


此反应的平衡常数

$$K_p = \frac{P_{\text{C}_2\text{H}_4} \cdot P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}}}$$

在常温 25℃ 下 $K_p = 10^{-11.44}$ 或 $K_p \sim 0.036$ 。 K_p 值小，显然对乙烯生产不利。因为它是一个吸热反应，我们可以通过提高反应温度，加大 K_p 值，变不利为有利。当反应温度提高到 360℃ 时，则 K_p 值增大到 6.46×10^2 。因此化工三厂实际的反应温度选择在 340 ~ 380℃ 的范围，这是有着理论根据的。温度再高催化剂将要丧失活性。

应当指出这样制取乙烯是不合理的，随着石油化工工业的发展，乙烯大量来自石油原料，而由粮食发酵制取的乙醇可以由乙烯与水合成而得了。



上述反应是个放热反应，如单纯考虑这点，在较低温度下反应进行有利但低温时反应速度很低，为了使其保持一定的反应速度和其他因素，还应选择在较高的温度下进行。由此可见对于吸热反应，温度升高时平衡转化率及反应速度都提高，因此在高温下反应有利。当然温度过高催化剂活性降低或丧失活性。另外在工业生产上，大量使用耐高温材料；热能供应等方面还存在着许多实际困难。此外，改变温度还可能影响到反应的选择性，即副反应可能增加。所以工艺条件的选择必须全面地看问题，要做综合考虑。对于放热反应，情况就不同了，温度升高，反应速度增快，但反应的平衡转化率却要降低，因此也有一个最适宜的温度的问题。

2. 压力对平衡移动的影响：

平衡常数 K_p 是温度的函数，在温度不变时平衡常数 K_p 不变，即平衡时产物分压之乘积与反应物分压乘积之比值不变。当温度不变，压力改变时，虽然平衡常数 K_p 不变，但是各物质的平衡分压可以改变，平衡可以移动。对于乙醇脱氢反应

$$K_p = \frac{P_{\text{乙醇}} \cdot P_{\text{氢}}}{P_{\text{乙苯}}}$$

根据道尔顿分压定律，各物质的分压可以用总压（ P ）和克分子分数（ $\%$ ）的乘积表示，代入上式

$$\text{则 } K_p = \frac{P_{\text{总}} \cdot \% \text{ 苯乙烯} \cdot P_{\text{总}} \cdot \% \text{ 氢}}{P_{\text{总}} \cdot \% \text{ 乙苯}} = \frac{P_{\text{总}} \cdot \% \text{ 苯乙烯} \cdot \% \text{ 氢}}{\% \text{ 乙苯}}$$

虽然一定温度下 K_p 是常数，但降低体系总压力，显然可提高产物中苯乙烯和氢的克分子分数。乙苯脱氢，反应前气体克分子数（ n_1 ）为 1，反应后气体克分子数（ n_2 ）为 2，反应前后克分子数的变化 $\Delta n = n_2 - n_1 = 1$ 是增加体积的反应。对于苯与乙烯或丙烯的烃化反应 $\Delta n = 0 - 1 = -1$ ，是减少体积的反应。（参加反应的液体和固体其体积和气体体积相比可忽略不计，所以计算 Δn 时只需计算反应后气体的克分子数总和，减去反应前气体克分子数的总和）。对体积减小反应，增加压力对反应有利。总之，增加压力，平衡向着缩小体积方向移动。对于等克分子数的反应，即反应前后之气体克分子数相等的反应（ $\Delta n = 0$ ），由于压力对正反应速度与逆反应速度的影响相等，所以压力对平衡没有影响。例如：乙苯脱氢反应由前可知：

$$K_p = \frac{P_{\text{总}} \cdot n^2}{1 - n^2}$$

温度为 527℃ 压力为 1 大气压，转化率为 21.1%；若温度保持不变（ K_p 不变），压力变为 0.1 大气压，则：

$$4.688 \times 10^{-2} = \frac{0.1 \times n^2}{1 - n^2} \quad n = 0.564$$

乙苯转化率为 56.4%。即同一温度下，压力由 1 大气压降至 0.1 大气压时，转化率由 21.1% 增至 56.4%。

实验测出：乙苯脱氢时，温度、压力对平衡转化率的影响如图（见次页）（5-2）所示。

由图可以看出：在任何温度下，0.1大气压的转化率都比1.0大气压的转化率高。即降低压力，平衡转化率提高。

3. 其他因素对平衡移动的影响

毛主席教导我们：“分析的方法就是辩证的方法。”

乙苯脱氢反应是吸热反应，从前边数据看出：常压时只有在高温下才有可能获得较高的平衡转化率。但是由于高温下乙苯及其脱氢产物将会发生大量裂解结焦等副反应，不仅使物料大量损失，更重要的是使过程无法进行，因此有必要寻找其他途径以提高乙苯脱氢的平衡转化率。由于该反应是体积增加的反应，降低压力可以提高乙苯的转化率，但是在工业上采用高温低压条件在技术上是比较困难的。最方便的是在反应系统中加入不影响催化剂、对反应物质为惰性的气体如氮气、甲烷、二氧化碳和水蒸汽来降低反应系统的分压。一般是加入水蒸汽，例如：乙苯脱氢加入水蒸汽，丁烯氧化脱氢加入水蒸汽，丙烯的氨氧化制备丙烯腈反应也加入水蒸汽，水蒸汽此时不仅起稀释剂的作用，同时可以除去催化剂表面上的积碳，

($2\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}_2$) 还可以作为供热的热载体，因为此反应能放出大量的热（对于放热反应，水蒸汽可使热量均匀分布）。水蒸汽各种稀释程度下乙苯转化率与温度的关系：

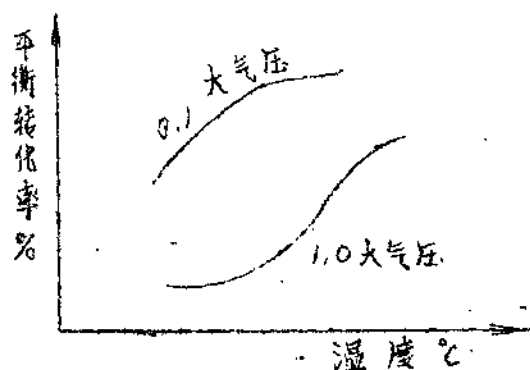


图 5-2 乙苯脱氢，温度、压力对平衡转化率的影响。

(下表中的 n 表示当乙苯的克分子数为 1 时, 水蒸汽的克分子数)

温 度 ℃	平衡常数 K_p	转 化 率				
		$n=0$	$n=16$	$n=18$	$n=19$	$n=20$
520	0.034	0.18	0.54	0.55	0.56	0.57
540	0.056	0.23	0.62	0.63	0.64	0.65
560	0.089	0.29	0.70	0.71	0.72	0.73
580	0.135	0.36	0.76	0.77	0.78	0.79
600	0.199	0.41	0.82	0.83	0.84	0.85
620	0.295	0.48	0.86	0.87	0.88	0.89
640	0.430	0.55	0.90	0.90	0.91	0.91

增加用水蒸汽稀释的程度会对乙苯转化为苯乙烯的转化率有良好的影响。但是, 既要看到事物的正面, 又要看到事物的反面, 加入水蒸汽量过多, 会降低设备的生产能力, 降低技术经济指标, 因此在生产上乙苯与蒸汽必须控制一定的比例。

除了温度、压力、惰性气体影响平衡外, 平衡组成还随着原料的配比而变化。例如烃化反应, 在乙烯与苯烃化生成乙苯的同时, 乙苯再与乙烯进行烃化而生成多乙苯, 这些多乙苯又能与苯进行反烃化反应而生成乙苯。反应系统中存在着烃化和反烃化的矛盾, 控制系统中乙烯和苯的比例, 对提高苯的转化率和降低多乙苯有很大影响。平衡时各物质的分配与乙烯和苯的分子比关系如下表: