

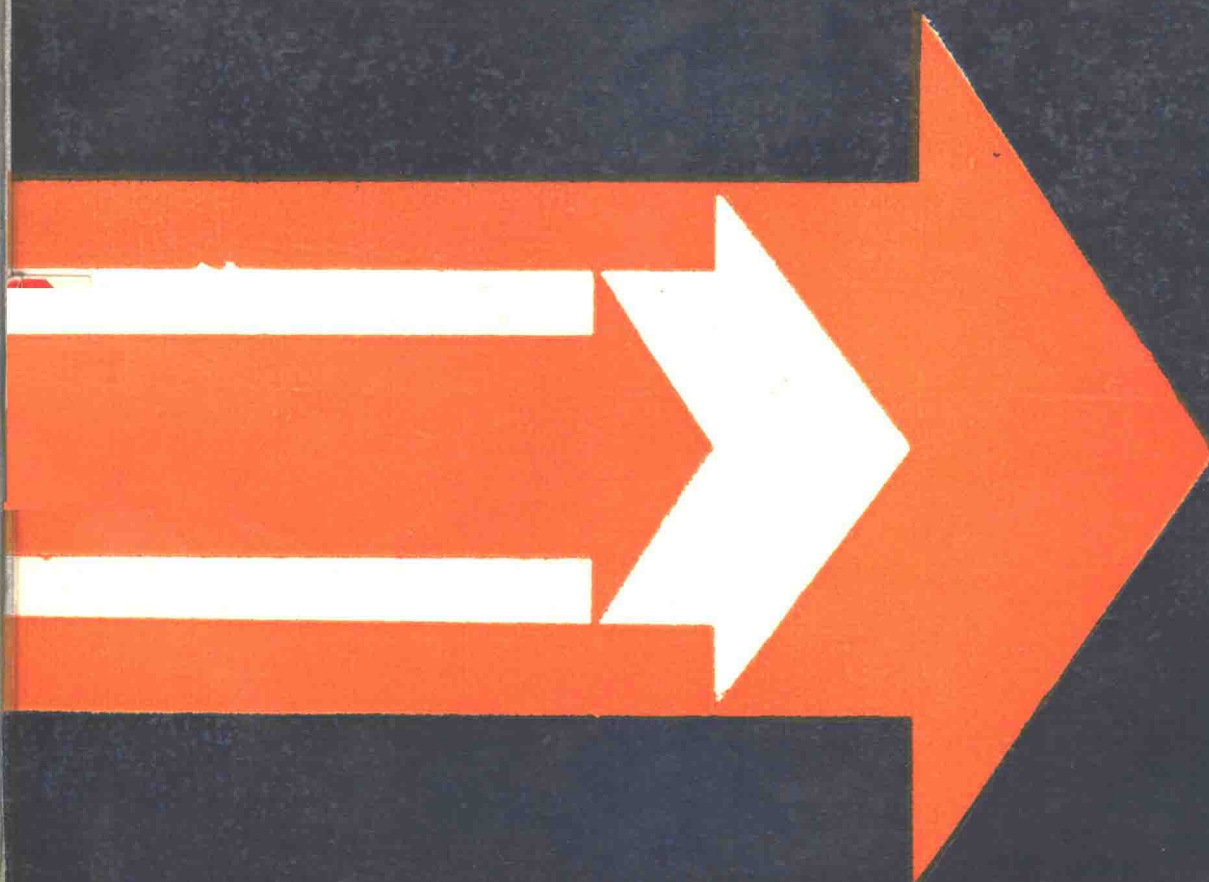
化工动力学

—— 解题指南

● 第三版

● 【美】J.M.史密斯 著

● 化学工业出版社



化工动力学——解题指南

第 三 版

〔美〕 J. M. 史密斯 著

夏代宽 刘期崇

许学书 陈应祥 译

王建华 审校

化学工业出版社

内 容 提 要

本书是美国加州大学J. M. Smith教授所著教材《Chemical Engineering Kinetics》1981年第三版的习题解。全书共14章, 题解238道。包括化学动力学, 理想与非理想反应器, 多相反应过程及有关传递过程, 流—固非催化反应等, 内容丰富, 取材广泛, 引入大量科研成果和文献资料, 理论联系实际, 既是教材的深入和扩充, 又是科研设计的有益指导, 特别对培养学生分析问题和独立工作能力颇有裨益。本题解可供高等学校化学工程专业及有关专业大学生, 研究生课外参考, 也可作教师教学的参考资料, 此外还可供从事化学工业生产, 研究和设计人员的参考。

本书由成都科技大学化工系翻译: 夏代宽译1、3、11及12四章, 刘期崇译2、10、13三章, 许学书译4、5、14三章, 陈应祥译6、7、8、9四章。全书由王建华审校。

J. M. Smith

CHEMICAL ENGINEERING KINETICS

Third Edition

Solutions Manual to Accompany

化工动力学——解题指南

第 三 版

夏代宽 刘期崇

许学书 陈应祥 译

王建华 审校

责任编辑: 陈 丽

封面设计: 任 辉

*

化学工业出版社 出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

通县马驹桥印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

开本787×1092¹/₁₆印张24¹/₄字数 616 千字

1990年3月第1版1990年3月北京第1次印刷

印 数 1—1500

ISBN 7-5025-0873-0/TQ·274

定 价14.60元

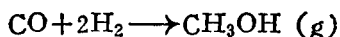
目 录

第一章	导论	1
第二章	化学动力学	19
第三章	设计基础与理想反应器的质量守恒	64
第四章	均相等温反应器	76
第五章	非等温反应器	138
第六章	非理想反应器的特性	171
第七章	多相过程, 催化与吸附	189
第八章	固体催化剂	204
第九章	流-固催化反应的速率方程	214
第十章	多相过程中外部传递过程	242
第十一章	内部传递过程——多孔催化剂内的反应与扩散	283
第十二章	实验反应器——实验数据的处理	309
第十三章	多相催化反应器的设计	322
第十四章	流-固非催化反应	375

(注: 上列各章题目译名, 如与教材译文不一致, 则以教材为准)

第一章 导 论

习题1-1 气相反应制取甲醇，其反应为：



进料组成一定，温度400K和1atm时，反应达平衡。气相中含氢40(mol)%，其余成分仅是一氧化碳和甲醇。400K时，平衡常数为1.52， $\Delta H^\circ = -22,580 \text{ cal/mol}(\text{co})$ 。

a. 假设符合理想气体行为，求平衡气体的组成？

b. 进料组成相同，500K、1atm时，平衡气体中含氢是高于或低于40%？

解 a) $\text{CO} + 2\text{H}_2 \longrightarrow \text{CH}_3\text{OH}$

① ② ③

$$\nu_1 = -1 \quad \nu_2 = -2 \quad \nu_3 = 1 \quad \nu \equiv \sum \nu_i = -2$$

理想气体的平衡表达式 (1-9) 为：

$$\frac{y_3}{y_1 y_2^2} = P^2 K$$

由于 y_2 和 P ， K 的值已给出，要求的是 y_1 或 y_3 ，从而可得下式：

$$y_1 + y_2 + y_3 = 1 \quad \text{或} \quad y_3 = 1 - y_1 - y_2$$

由此得：

$$\frac{1 - y_1 - y_2}{y_1 y_2^2} = P^2 K \quad \text{或} \quad y_1 = \frac{1 - y_2}{1 + (y_2 P)^2 K}$$

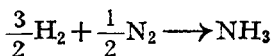
所以

$$y_1 = \frac{1 - 0.4}{1 + (0.4)^2 (1.52)} = 0.482$$

$$y_3 = 1 - y_1 - y_2 = 1 - 0.482 - 0.400 = 0.118$$

b) 大于40%。因为 ΔH° 为负，根据式 (1-15) 对于放热反应，温度 (T) 升高，会使平衡向左移动 (甲醇减少)。

习题1-2 氮合成反应：



求此反应的标准自由能变和温度773K时的平衡常数。其热容数据如下 (T 为开氏温度)， $C_p = \text{cal/g} \cdot \text{mol}$ 。

$$\text{N}_2 C_p = 6.83 + 0.90 \times 10^{-3} T$$

$$\text{H}_2 C_p = 6.52 + 0.78 \times 10^{-3} T$$

$$\text{NH}_3 C_p = 7.11 + 6.0 \times 10^{-3} T$$

解 对于氮合成反应 $\frac{3}{2}\text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{N}_2 \rightleftharpoons \text{NH}_3$ 可用式 (1-17)，根据所给热容数据得：

$$\Delta a = 7.11 - \frac{3}{2} (6.52) - \frac{1}{2} (6.83) = -6.085$$

$$\Delta b = [6.00 - \frac{3}{2} (0.78) - \frac{1}{2} (0.90)] \times 10^{-3} = 4.38 \times 10^{-3}$$

根据表1-1, 在298.1K时

$$\Delta H_{298}^{\circ} = -11,040 \text{ cal}$$

将这些数据代入式(1-1)中得:

$$\Delta H_{298.1K} = \Delta H_0^{\circ} + \Delta a (T-0) + \left(\frac{\Delta b}{2} \right) (T^2-0) \quad (A)$$

当 $T=298.1K$ 时, 解式(A)得:

$$\Delta H_0^{\circ} = -9,585 \text{ cal}$$

根据表1-2, 298.1K时

$$\Delta F_{298.1K}^{\circ} = -3,976 \text{ cal} \quad \text{由此得:}$$

$$\ln K = - \frac{\Delta F^{\circ}}{R_g T} = \frac{3976}{1.987(298.1)} = 6.71 \quad (K=822)$$

将 ΔH_0° 和 K 值代入式(1-17), 在 $T=298.1K$ 时得:

$$6.71 = \frac{1}{1.987} \left[\frac{9585}{298.1} - 6.085 \ln(298.1) + 4.38 \times 10^{-3} (298.1) \frac{1}{2} \right] + C$$

解之得: $C=7.79$

因此, 根据式(1-17)。任何温度下 K 值的表达式为:

$$\ln K_T = \frac{4824}{T} - 3.062 \ln T + 1.10 \times 10^{-3} T + 7.79$$

在500℃ (773.1K) 时

$$\ln K_{773.1} = \frac{4824}{773.1} - 3.062 \ln(773.1) + 1.10 \times 10^{-3} (773.1) + 7.79 = -5.50$$

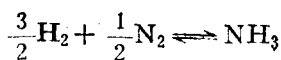
$$K_{773.1} = 4.07 \times 10^{-3}$$

$$\Delta F_{773.1}^{\circ} = -RT \ln K_{773.1} = -1.987 (773.1)(-5.50)$$

$$= 8460 \text{ cal}$$

习题1-3 运用题1-2求得的平衡常数 K 。在进料气中所含氢氮的摩尔比为3, 温度为773K, 250大气压时, 求氮转化为氨的最大转化率? 假设气体混合物的行为可视为理想溶液, 用求纯组分逸度的关系式(见Smith和Van Ness的标准热力学教程), 试计算250大气压, 500K时体系各组分的逸度。

解:



在习题2中求得 $K_{773.1K} = 4.07 \times 10^{-3}$

取氢的初始摩尔数为 $\frac{3}{2}$, 氮为 $\frac{1}{2}$, 可满足初始氢氮比为 3。为此, 令 ε = 氮转化为氨的转化率 (或者是氢)。达平衡时各组分的摩尔数为:

$$\begin{aligned} n_{H_2} &= \frac{3}{2}(1-\varepsilon) & y_{H_2} &= \frac{3(1-\varepsilon)}{2(2-\varepsilon)} \\ n_{N_2} &= \frac{1}{2}(1-\varepsilon) & y_{N_2} &= \frac{1-\varepsilon}{2(2-\varepsilon)} \\ \frac{n_{NH_3}=\varepsilon}{n_t=2-\varepsilon} & & y_{NH_3} &= \frac{\varepsilon}{2-\varepsilon} \end{aligned}$$

设反应体系的气体混合物为理想溶液, 因此, 根据式 (1-11) 得:

$$f_i = f'_i \quad y_i = (\phi'_i P_i) y_i$$

而 $\phi'_i = f'_i / P_i$ = 纯组分 i 的逸度系数。 (A)

将式 (A) 代入式 (1-12) 中得:

$$K = \left(\frac{y_{NH_3}}{y_{H_2}^{3/2} y_{N_2}^{1/2}} \right) \left(\frac{\phi'_{NH_3}}{\phi_{H_2}'^{3/2} \phi_{N_2}'^{1/2}} \right) P_i^{-1} \quad (B)$$

以 ε 表示 y_i , 代入式 (B) 整理得:

$$\frac{\varepsilon(2-\varepsilon)}{\left[\frac{3}{2}(1-\varepsilon) \right]^{3/2} \left[\frac{1}{2}(1-\varepsilon) \right]^{1/2}} = \frac{\phi_{H_2}'^{3/2} \phi_{N_2}'^{1/2}}{\phi_{NH_3}'} P_i K \quad (C)$$

在求得 ϕ'_i 情况下, 由式 (C) 可求解 ε 。

根据 Smith 和 Van Ness 著“化工热力学导论”描述的方法及例子可以求得 ϕ'_i 。所需数据如下:

	$T_c(K)$	$P_c(atm)$	$T_i=773.1/T_c$	$P_i=250/P_{ci}$	B^*
H_2	33.2	12.8	23.3	19.5	0.0
N_2	126.2	33.5	6.13	7.46	0.04
NH_3	405.6	111.3	1.91	2.25	0.250

利用式 (7-43) (根据 Smith 和 Van Ness) 求 ϕ'_i

$$\ln \phi'_i = \frac{P_{ri}}{T_{ri}} (B^* + \omega B')$$

由式 (3-37) 和 (3-38) (Smith 和 Van Ness) 计算 B^* 和 B' 。

	B°	B'	$I_{\text{H}}\phi_i'$	ϕ_i'
H_2	0.080	—	0.0671	1.069
N_2	0.060	0.139	0.0798	1.083
NH_3	-0.067	0.128	-0.0350	0.966

将解出的 ϕ_i' , $P_t=50\text{atm}$, $K=4.07 \times 10^{-3}$ 代入式 (C) 得:

$$\varepsilon(2-\varepsilon)/(1-\varepsilon)^2=1.57$$

解之得: $\varepsilon=0.377$

然后根据前述 y_i 的表示式求得:

$$y_{\text{H}_2}=0.576 \quad y_{\text{N}_2}=0.192 \quad y_{\text{NH}_3}=0.232$$

$$\text{其转化率}=38\% \quad (=100\varepsilon)$$

设初始反应物中 $n_{\text{H}_2}=4.5\text{mol}$, $n_{\text{N}_2}=1.0\text{mol}$

ε = 达平衡时氮的摩尔数, 则得:

$$n_{\text{H}_2}=4.5-3/2\varepsilon \quad y_{\text{H}_2}=\frac{4.5-1.5\varepsilon}{5.5-\varepsilon}$$

$$n_{\text{N}_2}=1-\frac{1}{2}\varepsilon \quad y_{\text{N}_2}=\frac{1-0.5\varepsilon}{5.5-\varepsilon}$$

$$\frac{n_{\text{NH}_3}=\varepsilon}{n_t=5.5-\varepsilon} \quad y_{\text{NH}_3}=\frac{\varepsilon}{5.5-\varepsilon}$$

其 ϕ_i' 值不变 (在假定为理想溶液下), 式 (C) 经整理得:

$$\left[\frac{\varepsilon(2-\varepsilon)}{\left[\frac{3}{2}(1-\varepsilon)^{3/2} \right] \left[\frac{1}{2}(1-\varepsilon)^{1/2} \right]} \right] = \left[\frac{0.996}{(1.069)^{3/2} (1.083)^{1/2}} \right]^{-1} (250) \times 4.07 \times 10^{-3}$$

求解 ε 得:

$$\varepsilon=0.994$$

再求解得:

$$y_{\text{H}_2}=0.668 \quad y_{\text{N}_2}=0.112 \quad y_{\text{NH}_3}=0.220$$

不按化学计量进料, 氮、氢的转化率是不同的。氢、氮的转化率 X_{H_2} 、 X_{N_2} 分别为:

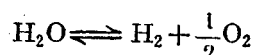
$$X_{\text{H}_2} = \left(\frac{m_i - m}{m_i} \right)_{\text{H}_2} = 4.5 - [4.5 - 1.5(0.994)] / 4.5 = 0.33$$

$$X_{\text{N}_2} = \left(\frac{m_i - m}{m_i} \right)_{\text{N}_2} = 1 - [1 - 0.5(0.994)] / 1 = 0.50$$

用Smith及Van Ness书中7-8节中所述方法, 理想溶液的假定可以去掉。假定为理想溶液时所确定的 y_i 值可用于式 (7-17) 时的初步结果。

习题1-4 在2000℃, 总压为1atm达平衡时, 水汽有1.85(mol)%的分解. 计算25℃, 1atm时水汽的平衡分解率.

解 水汽的分解反应为:



由于总压为1 atm, 所以, 可假设气体混合物为理想气体. 因此, 运用式(1-9)得:

$$K = \frac{P_{\text{H}_2} P_{\text{O}_2}^{1/2}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{y_{\text{H}_2} y_{\text{O}_2}^{1/2}}{y_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (A)$$

选1摩尔 H_2O 为基准, 令 x 为水分解的摩尔数. 当 $x=0.0185$ 时, 平衡状况下, 物料平衡结果列于下表.

	摩尔数	摩尔分数
H_2O	$1-x=0.9815$	$y_{\text{H}_2\text{O}}=0.9725$
H_2	$x=0.0185$	$y_{\text{H}_2}=0.01833$
O_2	$\frac{x}{2}=0.00925$	$y_{\text{O}_2}=0.00917$
总计	$1+\frac{x}{2}=1.00925$	$\Sigma=1.000$

将各值代入式(A)中, 可求得在2000℃和1 atm下的平衡常数:

$$K = \frac{0.01833(0.00917)^{1/2}}{0.9725} = 1.805 \times 10^{-3}$$

H_2O 、 H_2 、 O_2 的热容为(见J.M.Smith and H.C.Van Ness, "Int. to Chem. Eng. Thermo.", 2ndEd. table 5-1):

$$(C_p)_{\text{H}_2\text{O}} = 7.256 + 2.298 \times 10^{-3}T + 0.283 \times 10^{-6}T^2$$

$$(C_p)_{\text{H}_2} = 6.947 - 0.2 \times 10^{-3}T + 0.481 \times 10^{-6}T^2$$

$$(C_p)_{\text{O}_2} = 6.148 + 3.102 \times 10^{-3}T - 0.923 \times 10^{-6}T^2$$

$$\text{令 } \Delta = \text{H}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 - \text{H}_2\text{O}$$

则得:

$$\Delta a = 6.947 + \frac{1}{2}(6.148) - 7.256 = 2.765$$

$$\Delta b = (-0.2 + \frac{1}{2}(3.102) - 2.298) \times 10^{-3} = 0.947 \times 10^{-3}$$

$$\Delta C = (0.481 - \frac{1}{2}(0.923) - 0.283) \times 10^{-6} = -0.263 \times 10^{-6}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 57,798 \text{ cal/g} \cdot \text{mol} \text{ (由表1-1查得)}$$

将这些值代入式 (1-1), 可得到25℃, 1 atm下的表达式:

$$57.798 = \Delta H_0 + 2.765 (298) - \frac{0.947(298)^2}{2} \times 10^{-3} - \frac{0.263(298)^4 \times 10^{-6}}{3}$$

$$\therefore \Delta H_0 = 57,018$$

有了这些值, 平衡常数及式 (1-17), 便可得到2000℃和1 atm下的关系式:

$$\ln(1.805 \times 10^{-3}) = -6.319 = -\frac{57018}{R_g(2273)} + \frac{2.765}{R_g} \ln 2273$$

$$- \frac{0.947(2273)}{2R_g} \times 10^{-3} - \frac{0.263(2273)^2}{6R_g} \times 10^{-6} + C$$

$$\therefore C = -3.778$$

将 ΔH_0 , C 代入式 (1-1) 中, 得到一个为温度函数的 K 值通式:

$$\ln K = -\frac{57,018}{R_g T} + \frac{2.765}{R_g} \ln T - \frac{0.947 \times 10^{-3}}{2R_g} T - \frac{0.263 \times 10^{-6}}{6R_g} T^2 - 3.778 \quad (B)$$

由 (B) 式可求得25℃, 1 atm时的平衡常数:

$$\ln K = \frac{-57,018}{R_g(298)} + \frac{2.765}{R_g} \ln 298 - \frac{0.947(298)}{2R_g} \times 10^{-3} - \frac{0.263(298)^2}{6R_g} \times 10^{-6} - 3.778$$

$$= -92.25$$

$$\therefore K = 1.0 \times 10^{-40}$$

应该注意到, 如果采用表1-2中列出的水的标准自由能变化, 会得到相同的 K 值, $K = 10^{-40}$

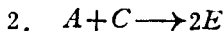
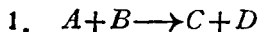
此外, 选择1 mol水为基准, 令 x 为在25℃, 1 atm达平衡时水离解的摩尔数, 作物料平衡得:

$$K = 1.0 \times 10^{-40} = \frac{x(x/2)^{1/2}}{(1-x)(1+\frac{x}{2})^{1/2}}$$

$$\therefore x = 2.7 \times 10^{-27}$$

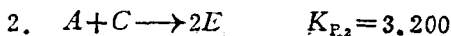
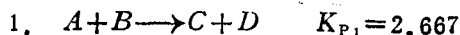
所以, 在25℃, 1 atm时水汽有 $2.7 \times 10^{-27}\%$ 离解。

习题1-5 设在一个反应器内发生如下两个气相反应:



在反应温度下, $K_{P_1} = 2.667$, $K_{P_2} = 3.200$ 。反应时的总压力为10 atm, 入反应器的 A 组分为2摩尔, B 组分为1摩尔。若发生的两个反应都达到了平衡, 计算反应器流出物的组成。

解 气相反应为:



令 α = 反应1中 A 转化了的摩尔数。

β = 反应2中 A 转化了的摩尔数。

达平衡时各组分的摩尔数为:

$$\begin{aligned}
 A &= 2 - \alpha - \beta \\
 B &= 1 - \alpha \\
 C &= \alpha - \beta \\
 D &= \alpha \\
 E &= 2\beta
 \end{aligned}
 \tag{A}$$

总计=3

因为在反应(1)和(2)中摩尔数没有变化,式(1-14)给出 $K_p = K_y$, 所以, 由式(1-14)和(A), 两式中的 α 和 β 可表示为:

$$K_{P_1} = 2.667 = \frac{\alpha(\alpha - \beta)}{(1 - \alpha)(2 - \alpha - \beta)} \tag{B}$$

以及

$$K_P = 3.200 = \frac{(2\beta)^2}{(2 - \alpha - \beta)(\alpha - \beta)} \tag{C}$$

联解式(B)和(C), 可得到 $\alpha = 0.834$, $\beta = 0.46$, 将此值代入式(A)求得达平衡时, 反应器流出物组成如下:

组 分	摩尔数	(Mol)%
A	0.708	23.53
B	0.166	5.53
C	0.374	12.47
D	0.834	27.80
E	0.920	30.66
总 计	3.000	100.00

习题1-6 利用如下的数据计算 $\text{Ag}_2\text{O}(s)$, 在 200°C 时的分解压。

$$\Delta H^\circ = 6950 \text{ cal/g mol}$$

$$\Delta F^\circ = 2230 \text{ cal/g mol}$$

$$C_p = \begin{cases} 5.60 + 1.5 \times 10^{-3}T \\ 6.50 + 1.0 \times 10^{-3}T \end{cases}$$

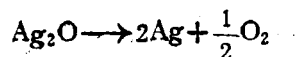
25°C 时

$\text{Ag}(s)$ 时

$\text{O}_2(g)$ 时

式中 T 为开尔文 (Kelvin) 度。

解 Ag_2O 的分解反应为:



由式(1-6), 用相应组分的活度表示的平衡常数为:

$$K = \frac{a_{\text{Ag}}^2 a_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{\text{Ag}_2\text{O}}}$$

对于纯固体物质其活度为1, 假设气体为理想气体, 则平衡常数为:

$$K = a_{\text{O}_2}^{1/2} = p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (A)$$

式中 p_{O_2} 为达平衡时氧的分压, 即是等于 Ag_2O 的分解压。 Ag_2O 的 C_p 实验数据不可利用。然而, 根据 KOPP 规则可估算 Ag_2O 的 C_p 。

$$(C_p)_{\text{Ag}_2\text{O}} = 2(C_p)_{\text{Ag}} + (C_p)_0$$

运用 $(C_p)_0 = 4$, $(C_p)_{\text{Ag}} = 5.60 + 1.5 \times 10^{-3}T$ 原子热容数据, 则可得到:

$$(C_p)_{\text{Ag}_2\text{O}} = 15.2 + 3.0 \times 10^{-3}T$$

$$\text{令 } \Delta = 2\text{Ag} + \frac{1}{2}\text{O}_2 - \text{Ag}_2\text{O}$$

$$\Delta a = 2(5.6) + \frac{1}{2}(6.5) - (15.2) = -0.75$$

$$\Delta b = (2 \times 1.5 + \frac{1}{2} - 3.0) \times 10^{-3} = 0.5 \times 10^{-3}$$

$$\Delta H_{298}^\circ = 6950 \text{ cal/gmol}$$

$$\ln K_{298} = - \frac{\Delta F_{298}^\circ}{R_g T} = - \frac{2230}{1.987(298)} = -3.77$$

将以上各值代入式 (1-1) 和 (1-17), 则得到 25℃ 时的表达式:

$$6950 = \Delta H_0 - 0.75(298) + \frac{0.5}{2}(298)^2 \times 10^{-3} \quad (B)$$

以及

$$-3.77 = - \frac{\Delta H_0}{R_g(298)} - \frac{0.75}{R_g} \ln 298 + \frac{0.5}{2}(298) \times 10^{-3} + C \quad (C)$$

由式 (B)、(C) 可解出 ΔH_0 和 C , 其结果为:

$$\Delta H_0 = 7152 \text{ cal} \quad C = 10.41$$

因此, 根据方程 (1-17), 求 K 的一般表达式为:

$$\ln K = - \frac{7152}{R_g T} - \frac{0.75}{R_g} \ln T + \frac{0.5}{2} \times 10^{-3} T + 10.41 \quad (D)$$

根据式 (D) 可以求得 200℃ 时的平衡常数:

$$\begin{aligned} \ln K &= - \frac{7152}{R_g(473)} - \frac{0.75}{R_g} \ln 473 + \frac{0.5}{2}(473) \times 10^{-3} + 10.41 \\ &= 0.594 \end{aligned}$$

$$K = 1.811 = P_{\text{O}_2}^{1/2}$$

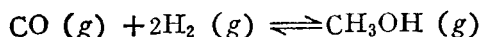
$$\therefore p_{\text{O}_2} = (1.811)^2 = 3.27 \text{ atm}$$

所以在 200℃ 时 Ag_2O 的分解压为 3.27 atm

习题1-7 设在1 atm、300℃时，甲醇合成反应的 $K_p=9.28 \times 10^{-3}$ ，在此温度下列压力下，各 K 值为多少？

- (a) $P_i=1$ atm时， K 为多少。
 (b) $P_i=10$ atm时， K_p 为多少。
 (c) $P_i=50$ atm时， K_p 为多少。
 (d) 在10和50atm总压时， K 为多少。
 (e) 在1，10和50 atm总压时， K_r 为多少。

解 甲醇合成反应为：



在此，假设气体混合物是理想溶液，则用式(1-12)可得到：

$$K = K_r \frac{f'_m}{f'_c f'_H^2} = K_p K' \quad (A)$$

式中 ϕ' 为逸度系数， $\phi' = f'_i / P_i$

纯组分的逸度系数可由普遍化关系式进行计算，同时可以估算某温度时，平衡混合物的压力。运用对比温度 and 对比压力概念可计算出：

$$\begin{aligned} \text{对于CO和CH}_3\text{OH} \quad T_r &= T/T_c & P_r &= P/P_c \\ \text{对于H}_2 \quad T_r &= T/(T_c + 8K) & P_r &= P/(P_c + 8\text{atm}) \end{aligned}$$

求得逸度系数 $\phi_i = f'_i / P_i$ 的近似值如下：

总压 P_i , atm	逸度系数, $\phi' = f' / P_i$		
	CO	H ₂	CH ₃ OH
1.0	1.0	1.0	1.0
10	1.0	1.0	0.97
50	1.0	1.0	0.86

将表列值代入式(A)，可求得300℃时的平衡常数（注： $K_{\phi'} = \phi'_M / [(\phi'_C)(\phi'_{H_2})^2]$ ）

(a) $K = (1)(9.28 \times 10^{-3}) = 9.28 \times 10^{-3}$

(b) 因为 K 不是总压的函数，故

$$K = 9.28 \times 10^{-3} = K_{\phi'} K_p = \frac{0.97}{(1)(1)^2} K_p$$

$\therefore K_p = 9.6 \times 10^{-3}$

(c) $K = 9.28 \times 10^{-3} = K_{\phi'} K_p = \frac{0.85}{(1)(1)^2} K_p$

$$K_p = 10.9 \times 10^{-3}$$

(d) 因为 K 不是总压的函数, 根据标准态的定义:

$$K = 9.28 \times 10^{-3}$$

(e) 根据式 (1-14)

$$\text{在 } P_t = 1 \text{ atm 时} \quad 9.28 \times 10^{-3} = \frac{1}{(1)(1)^2} K_y$$

$$K_y = 9.28 \times 10^{-3}$$

$$\text{在 } P_t = 10 \text{ atm 时} \quad 9.6 \times 10^{-3} = \frac{10}{10(10)^2} K_y$$

$$K_y = 0.96$$

$$\text{在 } P_t = 50 \text{ atm 时} \quad 10.9 \times 10^{-3} = \frac{50}{50(50)^2} K_y$$

$$K_y = 29$$

习题1-8 根据牛顿 (Newton) 和道奇 (Dodge) 报道, 以及他们测得甲醇合成中 CO 、 H_2 、甲醇的平衡组成, 用以下摘引的他们著作中的数据, 计算 309°C 时的 K 和 ΔF°

$$t = 309^\circ\text{C} \quad p_t = 170 \text{ atm}$$

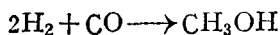
达平衡时气体分析用 (mol) % 表示, 其组成为

$$\text{氢} = 60.9 \quad \text{甲醇} = 21.3$$

$$\text{一氧化碳} = 13.5 \quad \text{惰性气体} = 4.3$$

$$\text{总计} = 100.00$$

解 设反应为:



由于反应物和产物均有摩尔数变化, 达平衡时反应产物量要受入口反应混合物压力的影响。其重要的一点必须把气体混合物视为理想溶液。这样, 运用式 (1-12) 可得到:

$$\begin{aligned} K &= K_y \frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f'_{\text{CO}} f'^2_{\text{H}_2}} = \frac{y_{\text{CH}_3\text{OH}}}{y_{\text{CO}} y_{\text{H}_2}^2} \frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f'_{\text{CO}} f'^2_{\text{H}_2}} = \frac{0.213}{0.135(0.609)^2} \frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f'_{\text{CO}} f'^2_{\text{H}_2}} \\ &= 4.25 \frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{f'_{\text{CO}} f'^2_{\text{H}_2}} \end{aligned} \quad (A)$$

纯组分的逸度可根据普遍化式来确定。同时可以计算出在某温度下, 平衡混合物的压力:

$$\frac{f'_{\text{CH}_3\text{OH}}}{p_t} = 0.58 \quad \frac{f'_{\text{CO}}}{p_t} = 1.01 \quad \frac{f'_{\text{H}_2}}{p_t} = 1.02$$

把这些数据代入式 (A) 可得:

$$K = 4.25 \frac{0.85}{1.01(1.02)^2} \frac{1}{(170)^2} = 8.12 \times 10^{-5}$$

$$\begin{aligned} \text{及} \quad \Delta F^\circ &= -RT \ln K = -1.987 (582) (-9.42) \\ &= 10,900 \text{ cal/g mol} \end{aligned}$$

习题1-9 将题1-8中的全部结果归纳如下:

$1000/T, K^{-1}$	1.66	1.73	1.72	1.75	1.82	1.81	1.82	1.82
$\log K$	-4.15	-3.75	-3.65	-3.30	-3.10	-3.20	-3.00	-2.90
$1000/T^{-1}$	1.83	1.88	1.91	1.91	1.92	2.05	2.05	2.05
$\log K$	-2.95	-2.60	-2.70	-3.00	-2.30	-2.30	-2.15	-2.35

根据这些数据，以下式格式确定出 K 和 T 之间的最佳表达式。

$10^3/T=x$	$\log k=y$	$(x-\bar{x})$	$(x-\bar{x})^2$	$(y-\bar{y})$	$(x-\bar{x})(y-\bar{y})$
1.66	-4.15	-0.20	0.0400	-1.19	0.2380
1.73	-3.75	-0.13	0.0169	-0.79	0.1072
1.72	-3.65	-0.14	0.0196	-0.69	0.0967
1.75	-3.30	-0.11	0.0121	-0.34	0.0374
1.82	-3.10	-0.04	0.0016	-0.14	0.0056
1.81	-3.20	-0.05	0.0025	-0.24	0.0120
1.82	-3.00	-0.04	0.0016	-0.04	0.0016
1.82	-2.90	-0.04	0.0016	+0.06	-0.0024
1.83	-2.95	-0.03	0.0009	0.01	-0.0003
1.88	-2.60	+0.02	0.0004	0.36	+0.0072
1.91	-2.70	-0.05	0.0025	0.26	0.0130
1.91	-3.00	0.05	0.0025	-0.04	-0.0020
1.92	-2.30	0.06	0.0036	+0.66	+0.0396
2.05	-2.30	0.19	0.0361	0.66	0.1254
2.05	-2.15	0.19	0.0361	0.81	0.1539
2.05	-2.35	0.19	0.0361	0.61	0.1159

解 运用最小二乘法，以下列步骤可确定出需要的关系式：

$$\begin{aligned}\bar{x} &= 1.86 & y &= a + h(x - \bar{x}) \\ \bar{y} &= -2.96 & \log K &= a + h\left(\frac{10^3}{T} - 1.86\right)\end{aligned}$$

$$a = \frac{\sum_{n_i} y_i}{n_i} = \bar{y} \qquad h = \frac{\sum_{n_i} (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{\sum_{n_i} (x_i - \bar{x})^2}$$

$$\sum (x - \bar{x})^2 = 0.2141 \qquad \sum (x - \bar{x})(y - \bar{y}) = 0.9443$$

$$\therefore a = -2.96 \qquad h = \frac{0.9443}{0.2141} = 4.41$$

最终得到：

$$\text{Log} K = -2.96 + 4.41 \left[\left(\frac{10^3}{T} \right) - 1.86 \right] = -11.16 + \frac{4410}{T}$$

或:

$$\ln K = -25.66 + \frac{10140}{T}$$

习题1-10 在习题1-8中确定 K 值的依据是直接测量平衡组成。利用下表列的卡热量数据和热力学第三定律, 为甲醇合成反应作 $\log K$ 对 $\frac{1}{T}$ 标绘的图, 温度范围为298—800K。将所得曲线与题1-9所得结果作比较。

一氧化碳气体在298.16K时为理想气体状态, 1 atm时的熵为47.30cal/(g·mol)(K), 氢的熵值为31.21。298.16K时甲醇的蒸发热为8943.7cal/g mol, 蒸汽压为0.1632atm, 甲醇成理想气态, 1 atm时的生成热为-48,490cal/g mol, 甲醇的低温比热及传热数据如下:

T, K c_p, cal (gmol)(°C)	18.80	21.55	24.43	27.25	30.72	34.33	37.64	40.87	43.93
	1.109	1.512	1.959	2.292	2.829	3.437	3.982	4.427	4.840
T, K c_p, cal (gmol)(°C)	48.07	56.03	59.53	63.29	69.95	73.97	77.61	81.48	85.52
	5.404	6.425	6.845	7.252	8.001	8.392	8.735	9.001	9.295
T, K c_p, cal (gmol)(°C)	89.29	93.18	97.22	111.14	111.82	117.97	118.79	121.44	125.07
	9.693	9.939	10.23	11.23	11.48	11.64	11.64	11.74	12.18
T, K c_p, cal (gmol)(°C)	132.98	133.71	147.86	152.29	153.98	164.14	166.23	167.75	181.09
	12.28	12.64	12.97	13.69	14.12	11.29	11.63	11.68	16.60
T, K c_p, cal (gmol)(°C)	185.10	189.06	196.77	210.34	235.84	256.34	273.58	285.15	292.01
	16.67	16.77	16.78	16.97	17.41	17.70	18.30	18.70	19.11

在157.4K时, 甲醇晶体经历相变, 其相变 $\Delta H = 154.3\text{cal/g mol}$, 熔点为175.22K, 熔化热为757.0cal/g mol, 298.16K以上的比热数据如下:

T, K $C_p, \text{CH}_3\text{OH cal}/(\text{gmol})(^\circ\text{C})$	298.16	300	400	500	600	700	800
	10.8	10.8	12.7	14.5	16.3	17.8	19.2
$T, ^\circ\text{C}$ $C_p, \text{CO cal}/(\text{g})(^\circ\text{C})$	25	100	200	300	400	500	600
	0.249	0.250	0.253	0.258	0.264	0.271	0.276
$C_p, \text{H}_2 \text{ cal}/(\text{g})(^\circ\text{C})$	3.42	3.45	3.47	3.47	3.48	3.50	3.53

解 甲醇在25°C和0.1632 atm下的绝对熵可由下式估算:

$$S_{298} = \int_0^{298} \frac{C_p dT}{T} + \sum \frac{\Delta H_i}{T_i}$$

利用甲醇的低温比热数据及热力学第三定律, 用 C_p/T 对 T 作图, 进行图解积分而计算出 $\int_0^{298} C_p dT/T$ 的值。注意到 $C_p/T_0 = 0$, $T=0$ 时, 用热力学第三定律可得到:

$$\int_0^{298} \frac{C_p dT}{T} = 25.21 \text{ cal}/(\text{g mol})(\text{K})$$

$$\sum \frac{\Delta H_i}{T_i} = \frac{154.3}{157.4} + \frac{757.0}{175.22} + \frac{8948.7}{298.16} = 35.29 \text{ cal}/(\text{g mol})(\text{K})$$

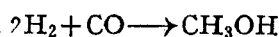
将以上各值代入式 (4) 中, 便可求出在 25°C、0.1632 atm 下, 甲醇的绝对熵。

$$S = 60.5 \text{ cal}/(\text{g mol})(\text{K})$$

这样, 在 25°C 和 1 atm 下, 成理想气体状态的甲醇的绝对熵可由下式求得:

$$\begin{aligned} \int_{298}^0 &= 60.5 - \int_{0.1632}^1 \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p dT = 60.5 - 1.987 \ln (1/0.1632) \\ &= 56.9 \frac{\text{cal}}{(\text{g mol})(\text{K})} \end{aligned}$$

对于反应:



$$\Delta = \text{CH}_3\text{OH} - 2\text{H}_2 - \text{CO}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{298}^\circ &= \left(\Delta H_f^\circ \right)_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2 \left(\Delta H_f^\circ \right)_{\text{H}_2} - \left(\Delta H_f^\circ \right)_{\text{CO}} \\ &= -48,490 - 0 - (-26,416) \\ &= -22,074 \text{ cal/g mol} \end{aligned}$$

一氧化碳和氢的绝对熵可由豪根和华生的表 68 中查得。

$$\begin{aligned} \Delta S_{298}^\circ &= (S_{298}^\circ)_{\text{CH}_3\text{OH}} - 2 (S_{298}^\circ)_{\text{H}_2} - (S_{298}^\circ)_{\text{CO}} \\ &= 56.90 - 47.30 - 2 (31.21) \\ &= -52.82 \text{ cal}/(\text{g} \cdot \text{mol})(\text{K}) \end{aligned}$$

在任一温度下:

$$\Delta H_T^\circ = -22,074 + \int_{298}^T \Delta C_p dT \quad (B)$$

$$\Delta S_T^\circ = -52.82 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (C)$$

$$\Delta T_T^\circ = \Delta H_T^\circ - T \Delta S_T^\circ \quad (D)$$

$$\log K_T = -\frac{\Delta F_T^\circ}{2.303 R T} \quad (E)$$

式 (B) 及 (C) 可用所给的比热数据积分, 以 ΔC_p 和 $\Delta C_p/T$ 对 T 标绘, 作图解积分而求出。根据图解积分求得的值和式 (D)、(E) 可以得出以 $1/T$ 的函数表示的甲醇合成的平衡常数, 结果示于表 1-10A 中。

表 1-10A 中以 $1/T$ 的函数示出的平衡常数, 用连续直线示于图 1-10 中。题 (1-9) 中所列 $\log K$ 的实验数据也在图 A 中标绘出 (虚线)。由热化学数据计算结果只给出了平衡常数的最高值。