

〔捷〕 罗伯特·霍勒布

彼 得·沃 卡 编著



气态物系的化学平衡

化 学 工 业 出 版 社

气态物系的化学平衡

〔捷〕 罗伯特·霍勒布
彼得·沃卡 编著

黄仲涛 黄用梗 李再资 译

化 学

C318552

内 容 提 要

本书着重讨论了气态混合物系中化学平衡的计算,论述了平衡热力学的基本概念,处理复杂物系化学平衡的数学方法、步骤及平衡计算的可能性。

全书共分七章,分别介绍了物系的计量分析和计算,平衡热力学基础,理想气体、简单物系、复杂物系及真实气态物系化学平衡的计算,符号演算程序等。附录列出了大量计算数据。

刘之定同志参加了本书的部分翻译工作。

本书可供化工技术人员、大专院校化工系高年级学生和研究生参考。

ROBERT HOLUB PETR VOŇKA
THE CHEMICAL EQUILIBRIUM OF GASEOUS SYSTEMS
D. REIDEL PUBLISHING COMPANY
DORDRECHT-HOLLAND/BOSTON-U. S. A 1976

气态物系的化学平衡

黄仲涛 黄用樵 李再贤 译

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张10字数217千字印数1—9,750

1981年11月北京第1版1981年11月北京第1次印刷

统一书号15063·3290定价1.05元

前 言

本书的目的在于简明而又足够详尽地叙述气体混合物化学平衡的现状和可行的计算方法。它是基于作者之一用捷克文由布拉格科学出版社出版的一书的基础上写成的。自从捷克文版问世以来,近两年这一课题又有了迅速地发展,因此,有必要对所有的章节进行修订,俾使符合当代的知识水平。

撰写本书的理由之一是适应当代工业的实际需要。平衡组成计算的合理运用,可以对工艺流程研究实施的所有步骤提供有价值的讯息。第二个理由是布拉格化学工艺研究院需要一本研究化学热力学这一领域的教科书。

这两个基本动力决定了本书的整个结构和章节的比重与安排。书中包括了基础热力学概念以及求解所涉及的问题和所需的数学工具,并注意到任意复杂程度气相物系中化学平衡计算实际方法的讨论。当然,读者应具有大学化学热力学基础课程的知识水平。

本书分为七章,第一章对拟将讨论的课题作了简单的规定,随后是反应物系的化学计量分析,并提高到应用线性代数方法作出绝对普遍化的论述。

第三章讨论平衡性质的热力学基础,详细说明了平衡依据,简要地指明了可能的平衡特征。

第四章包含了简单物系在理想气体状态下的化学平衡计算,同时确定简单反应变数的影响。

第五章讨论了理想气体状态下复杂化学平衡的计算方法,专门仔细地分析了四种非常可靠而又常用的计算程序。

这些程序已用实例试用过,并已完整地提高到框图计算阶段,由此,很容易发展到实用的计算机程序。因此,可以很容易地用这些程序解决等温和绝热条件下平衡计算的实际工作。

第六章论述了用于真实气体物系中化学平衡的各种计算方法。

第七章严格地考察了热力学数据的来源,数据的计算和估算、制表方法、有关计算结果在工艺上最大利用的说明、以及饶有趣味的实际物系的处理例子;对可能导致计算中不确切的误差,也作了简要的分析。

本书增添了一些附录,它概括了若干非通常使用的数学公式及其证明,汇编了最重要的热化学和物理化学数据。为了对列举的例题易于了解和鼓励活跃在工业战线上研究者的兴趣,我们保留了习惯上使用的单位(卡、 $^{\circ}\text{K}$ 、大气压)。

我们希望本书将加强许多化学平衡计算方法的应用,对于这些应用现代数据处理设备提供了全部必需的条件。从实际应用的观点来说,我们同样希望本书在使大家了解化学热力学这门学科方面作出一些贡献。

1974年6月于布拉格

罗伯特·霍勒布

彼得·沃卡

符 号 表

a	C_p 作为温度 T 函数关系式的常数
a_i	$(C_p)_i$ 作为温度 T 函数关系式的常数
a, a_i	贝蒂-布里奇曼方程式常数
a, a_i	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程式常数
a_i	组分 i 的活度
a_{ij}	结构常数 (指化合物 i 中元素 j 的原子数)
A_0	贝蒂-布里奇曼方程常数
A_k	幂级数 K_a 作为温度 T 函数的常数
b	C_p 作为温度 T 函数关系式的常数
b_i	$(C_p)_i$ 作为温度 T 函数关系式的常数
b, b_i	贝蒂-布里奇曼方程式常数
b, b_i	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程式常数
B	常数
B, B'	第二维里系数
B_{jk}	组分 j 与 k 相互作用第二维里系数
B_r	对比第二维里系数
B_j	元素的化学符号或基本粒子的化学式
B_k	第二维里系数作为 T 函数关系式的常数
B_0	贝蒂-布里奇曼方程式常数
B_0	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程式常数
c	C_p 作为 T 函数式的常数
c_i	$(C_p)_i$ 作为 T 函数式的常数
c, c_i	贝蒂-布里奇曼方程式常数
c, c_i	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程式常数
c_i	组分浓度

c_i	$= (G_i^\circ/RT) + (n_iP)$
C, C'	常数
C_P	摩尔比热
$(C_P)_i$	组分 i 摩尔比热
C, C'	第三维里系数
C_{jkl}	j, k 和 l 组分相互作用的第三维里系数
C_k	C_P 作为 T 函数关系式的常数
C_r	对比第三维里系数
d	由后继符号标明物量的全微分
d	键长
D, D'	第四维里系数
D_{jklp}	j, k, l , 和 p 组分相互作用的第四维里系数
e_j	j 元素或基本微粒的 G°/RT 值
E°	标准电动势
f	逸度
f_i	组分 i 的逸度
$f,$	函数符号
F	自由能 (Helmholtz 函数)
F_i	组分 i 自由能 (Helmholtz 函数)
F	法拉第常数
F	函数符号
G	自由焓 (吉布斯函数)
G_i	组分 i 自由焓 (吉布斯函数)
G_f	生成自由焓
H	组分系数矩阵的秩
H	焓
H_i	组分 i 焓
H_f	生成焓
H_r	化学反应焓 (反应热)

I_H	反应热对温度关系的积分常数
$J_{\infty K}$	平衡常数对温度关系的积分常数
$^{\circ}K$	绝对温标
K, K_o, K_p	平衡常数
K_f	生成反应的平衡常数
M	封闭物系中元素（基本粒子）数目
M_i	化合物 i 的分子量
n	物系的总摩尔数
n_i	组分 i 的摩尔数
N	封闭物系中化合物数目
p_i	$= \sum_{k=1}^M a_{ik} \lambda_k - c_i$
P	组分系数矩阵的列的线性组合数
P	物系总压
P_i	组分 i 的分压
P_c	临界压力
P_r	对比压力
$r_{j,k}$	线性方程物系的系数
R	线性独立反应数目
R	气体常数
q_i	$= n_i + \sum_{r=R+1}^N v_{r,i} n_r$
Q	$V, G/RT$ 函数符号
S	嫡
t	总摩尔数的倒数值 ($1/n$)
T	绝对温度
T_c	临界温度 ($^{\circ}K$)
T_r	对比温度
u	函数符号

$$u = (n^{(p+1)}/n^{(p)} - 1)$$

U 内能

v 摩尔体积

v_i 组分 i 摩尔体积

V 总体积

W 函数符号

y_i 组分 i 摩尔分数

z 连接条件

z 压缩因子

z_c 临界压缩因子

上标

o 平衡量

M 混合量

o 标准态 (或纯组分) 量

0 初值 (第 0 次近似)

p 步骤 (以前述符号表示的量的第 p 次近似)

$,$ 同于先前符号的另一个量

$-$ 摩尔分量

$*$ 接近理想气条件

下标

c 临界状态

f 生成反应

i 化合物加和指标 (1, 2, ..., N)

j 元素 (基本微粒) 加和指标 (1, 2, ..., N)

h 加和指标

l 加和指标

m 对混合物的关联

p 加和指标

r 反应加和指标 (1, 2, ..., R)

r	对比状态
s	加和指标
x	用先前符号标记量的需要值

希腊字母

α, α_i	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程常数
α	方向角
β	贝蒂-布里奇曼方程函数表达式
β_r	修正因子, 代替反应坐标 ξ_r
γ	贝蒂-布里奇曼方程函数表达式
γ, γ_i	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程常数
Γ	自由焓无量纲函数 (等于 G/RT , 或 $\sum_{i=1}^N f_i$)
∂	偏微分
δ	贝蒂-布里奇曼方程函数表达式
δ_{ijk}	Kronecker δ ($j \times k$ 维的单位矩阵)
Δ	差值, 或紧接符号的量的偏差
ε	任意小的正数
λ	拉格朗日乘子
λ	步长
λ_i	任意选定矢量, 代替化学计量系数
μ_i	组分 i 的化学位
$\nu_{r,i}$	化学计量系数 (第 γ 个反应中组分 i 的摩尔数)
ξ	反应坐标 (转化率, 反应进展度)
ξ_r	γ 反应的反应坐标
$\prod_{i=1}^N$	遍及 i 的积 ($i = 1, 2, \dots, N$)
σ	摩尔体积倒数 ($1/v$)
$\sum_{i=1}^N$	i 个之和 ($i = 1, 2, \dots, N$)
φ_i	组分 i 的逸度系数
Φ	函数符号

目 录

前言

符号表

第一章 绪言 1

第二章 化学反应的化学计量 2

2.1 化学反应的定义 2

2.2 线性独立反应数的确定 4

2.3 化学计量系数矩阵的计算 8

2.4 物料平衡表达式 17

第三章 物系的化学平衡 21

3.1 一般原理 21

3.2 平衡常数和反应的 ΔG° 24

3.3 标准态的选取 26

3.4 平衡常数对状态变数的依赖关系 29

3.4.1 对温度的依赖关系 29

3.4.2 对压力的依赖关系 36

3.5 平衡常数对化学计量系数绝对值的依赖关系 37

3.6 物系自由焓的性质 38

3.7 计算化学平衡的方法 41

第四章 在理想气体状态下简单物系的化学平衡 45

4.1 反应坐标 45

4.2 简单平衡的计算 48

4.3 转化率对各个反应条件的依赖关系 55

4.3.1 转化率对温度的依赖关系 57

4.3.2 转化率对压力的依赖关系 58

4.3.3 转化率对初始混合物组成的依赖关系 60

4.3.4 转化率对惰性组分的依赖关系	66
4.4 在复杂物系中平衡组成对各个反应	
变数的依赖关系	67
4.4.1 对温度的依赖关系	68
4.4.2 对压力的依赖关系	71
4.4.3 对初始混合物组成的依赖关系	71
4.4.4 对惰性组分数量的依赖关系	82
第五章 理想气体状态下复杂物系的化学平衡	85
5.1 引言	85
5.2 单一用途的计算方法	87
5.3 对物系作化学计量分析的通用方法	98
5.3.1 方法原理	98
5.3.2 具有简化参数的牛顿法	99
5.3.3 布林克利法	101
5.3.4 布林克利法的改进	102
5.3.5 NASA法	105
5.3.6 梯度法	108
5.4 不需要对物系作化学计量分析的通用方法	110
5.4.1 方法原理	110
5.4.2 怀特-约翰逊-丹特齐格法	112
5.4.3 拉格朗日乘子法	115
5.4.4 线性规划和凸函数规划法	116
5.5 评价	120
5.6 推荐方法的论述	121
5.6.1 具有简化参数的牛顿法	121
5.6.2 布林克利法	128
5.6.3 怀特-约翰逊-丹特齐格法	143
5.6.4 拉格朗日乘子法	155
5.6.5 几种方法的比较	161

5.7 在复杂物系中焓平衡的计算	163
5.7.1 绝热温度的计算	164
5.7.2 起始质量衡算的计算	168
第六章 真实气体物系的化学平衡	170
6.1 热力学的基本概念	170
6.1.1 混合物中组分的逸度	170
6.1.2 偏摩尔体积	172
6.1.2.1 维里展开式	173
6.1.2.2 雷德利克-邝方程	176
6.1.2.3 贝蒂-布里奇曼方程	177
6.1.2.4 本尼迪克特-韦布-鲁宾方程	179
6.2 平衡组成的确定	180
6.2.1 通解	180
6.2.1.1 以各反应平衡常数式为基础的方法	180
6.2.1.2 以怀特-约翰逊-丹特齐格法为 基础的方法	182
6.2.1.3 拉格朗日乘法	185
6.2.2 迭代法	187
6.2.3 近似解	191
6.2.3.1 从各个反应的已知平衡常数 确定平衡组成	191
6.2.3.2 从物系总自由焓的极小值确定 平衡组成	193
6.3 物系组分逸度系数的确定	193
6.3.1 高压下逸度系数的确定	194
6.3.1.1 维里展开式	194
6.3.1.2 雷德利克-邝方程	196
6.3.1.3 贝蒂-布里奇曼方程	196
6.3.1.4 本尼迪克特-韦布-鲁宾方程	198

6.3.2	低压下逸度系数的确定	201
6.3.2.1	维里展开式	201
6.3.2.2	雷德利克-邝方程	201
6.3.2.3	贝蒂-布里奇曼方程	202
6.4	纯组分状态方程常数的确定	203
6.4.1	数据表	203
6.4.2	从临界数据确定状态方程常数	203
6.4.2.1	维里展开式	203
6.4.2.2	雷德利克-邝方程	205
6.4.2.3	贝蒂-布里奇曼方程	205
6.4.3	常数的估计	209
第七章	实用计算方法	210
7.1	热化学数据的来源	210
7.1.1	数据的准确性	210
7.1.2	测定热化学数据的方法	213
7.1.2.1	实验方法	213
7.1.2.2	计算方法	215
7.1.3	数据制表方法	222
7.1.4	数据搜集	224
7.2	计算对策	225
7.3	计算结果处理	230
7.4	例子	230
7.4.1	反应的初步分类	231
7.4.2	热化学数据	232
7.4.3	平衡组成的计算	236
7.4.4	工艺结论	251
附录		253
附录 1	非线性方程的解	253
附录 2	非线性方程组的解	257

附录 3	不等式的证明	260
附录 4	渐近关系式的证明	262
附录 5	反应的最大产率	263
附录 6	在理想气体物系中化学平衡问题解的存在 及其确定性质的证明	265
附录 7	最常见化合物的 $-(G^\circ - H_0^\circ/T)$ 值	269
附录 8	最常见化合物的 C_p° 值	281
附录 9	常用有机物临界值	294
附录 10	贝蒂-布里奇曼方程常数	298
附录 11	本尼迪克特-韦布-鲁宾方程常数	299
参考文献		303

第一章 绪 言

当一物系所含组分之间可以发生化学转化时，就会建立化学平衡。起始组分通过化学反应而生成产物，这些产物的鉴定和平衡物系中化学组成的确定，是生产实际中需要解决的经常碰到、重要而又颇有意义的问题之一。

以前，当化学工业主要以煤为基础时，有机合成是从相当纯的单一化合物例如：乙炔、乙烯和苯等出发的，反应物系通常可用一个简单的化学反应表示。近年来，随着化学工业合成路线转向石油和石油化工方面，利用多组分混合物作为原料就日益显得重要了。这种发展趋势，无论从经济观点还是从化学工艺、仪器分析和工程学方面的进展来看，都是可行的。从石油或石油馏分中分离出各单一组分是很费力的事，而且费用巨大，然而，利用现代的分析技术，则可以研究新工艺中极为复杂的反应物系。在这种情况下，如何计算可能发生的几个反应物系的化学平衡，就成为问题的关键。

物系中只有一个化学反应时，平衡计算并不困难，然而，随着同时发生反应数目的增加，计算就变得愈来愈困难了，应用类似单一化学反应平衡的步骤，来计算同时进行三个以上反应的物系，实际上是不可能的。所以，用于复杂化学反应物系的计算技术所根据的原理，与简单的平衡计算所根据的原理是略有不同的。因此，得到了不同复杂程度物系的平衡组成计算方法。这些方法无论对理想气体或真实气体均适用。

本书的主要课题是概括出最重要，而且可普遍推广应用的计算方法，同时指出了解决具体问题的实际步骤。

第二章 化学反应的化学计量

在化学中，化学计量的意义是指出元素或基本粒子，与反应组分之间相互转化时的数量关系。在化学平衡领域内，化学计量可以研究浓度的关系，同样也可以精确决定物系中可能发生的最多反应数目，并据此选择这些反应的最佳组合。基于这种理由，化学平衡的研究特别需要对所涉及的物系作出细致的化学计量分析。这一任务，可以用线性代数来完成。一个封闭物系可以从形式上描述好一个线性代数方程组。

2.1 化学反应的定义

让我们考虑一个由 M 个元素和 N 个反应组分所组成的封闭物系。令 A_i 代表 i 反应组分， B_j 代表 j 元素，则

$$A_i = \sum_{j=1}^M a_{ij} B_j \quad i=1, 2, \dots, N \quad (2.1)$$

式中 a_{ij} 为反应组分系数（以下简称组分系数），它是指在第 i 组分中， j 元素的克原子数目。

为便于应用，此式用于化合物这样的直观概念自无疑问，将它推广到自由基也並不困难。只要把电子看作是基本粒子 B_1 之一即可，离子也可看成是独立的反应组分。

当把化合物看成是组分系数的一个线性矢量时， N 组分物系可定义为 $N \times M$ 元素矩阵。显然，此矩阵的元素必须是非负的整数。按矩阵的物理意义，矩阵所有的行和列都不排