

复杂化学平衡计算

赵慕愚 徐宝琨 编著

吉林大学出版社

复杂化学平衡计算

赵慕愚 徐宝琨 编著

 吉林大学出版社

内 容 提 要

本书简明扼要地介绍了复杂化学平衡计算的基本原理和国际上广泛应用的两类计算方法：自由焓最小化方法和求解质量作用方程组的方法；在介绍后者时，较为详细地介绍了作者近年来提出的一种简单、有效的计算方法——独立组元方法。在介绍每种计算方法的同时还给出具体计算及应用实例，便于初学者掌握和应用。最后还给出了热力学数据来源和复杂化学平衡计算原理和方法方面的文献及专著，供读者进一步学习和应用参考。

本书可作为化学、化工、冶金、电子材料、材料科学等类大学本科生和研究生的教学参考书，也可作为有关科技工作者从事复杂化学平衡计算的参考书。

复 杂 化 学 平 衡 计 算

赵慕愚 徐宝琨

编著

责任编辑：唐万新

封面设计：甘莉

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路29号)

吉林省新华书店发行
长春市第四印刷厂印刷

开本：850×1168毫米 1/32

1990年10月第1版

印张：3.3125

1990年10月第1次印刷

字数：81千字

印数：1—1,500册

ISBN 7-5601-0628-5/O·73

定价：1.05元

本书中的常用符号

(以出现的先后次序为序)

G	自由焓
μ_i	i 物种的化学势
n_i	i 物种的摩尔数
T	温度
P	压力、气相总压力
B_e	体系中等 e 个元素的总摩尔数, 又称第 e 个元素的丰度
N	组元的种类数, 又称物种数
M	元素的种类数
$\alpha_{i,e}$	第 e 个元素在第 i 个物种的化学式中的原子数目
λ_e	待定常数
μ_i°	第 i 物种的标准化学势
m_i	为 n_i 的初始估计值
R	气体常数、反应数目
ϕ	相及相数
g	气相及气相数
l	液相及液相数
s	固相及固相数
n_i^ϕ	第 ϕ 相中物种 i 的摩尔数
n^ϕ	第 ϕ 相中物种的总摩尔数
N^ϕ	第 ϕ 相中物种数
n	体系中物种的总摩尔数
$\alpha_{i,e}^\phi$	第 ϕ 相中第 e 个元素在第 i 个物种的化学式中的原子数目

a_i	第 i 物种的活度
γ_i^ϕ	第 ϕ 相中物种 i 的活度系数
r	独立反应数
C	独立组元数
A_i	第 i 个化学物种的代号或化学式
ν_{ji}	第 j 个反应方程式中第 i 个物种化学式 A_i 前的计量系数
r^*	体系中因动力学限制而不能进行的独立化学反应数, 即动力学限制条件数
Z	体系中组元浓度之间的其它限制条件数
E_e	第 e 个元素的代号
P_i	气相第 i 组元的平衡分压力
$K_{P,j}$	第 j 个反应的平衡常数 K_P
A_j	第 j 个导出组元的代号或化学式
A_c	第 c 个独立组元的代号或化学式
ν_{jc}	形成第 j 个导出组元的反应方程式中 A_c 前的计量系数
q_c	与体系初始成分有关的常数
x_i	第 i 个物种的摩尔分数
x_i^ϕ	第 ϕ 相中第 i 个物种的摩尔分数
ξ	反应进度
V_m	摩尔体积
g^E	溶液的超额摩尔自由焓

目 录

本书中的常用符号	(I)
第一章 引言	(1)
1.1 复杂化学平衡计算的重要性	(1)
1.2 复杂化学平衡计算的发展简况和 本书内容简介	(3)
第2章 自由焓最小化方法	(5)
2.1 自由焓最小化方法的基本原理	(5)
2.1.1 基本原理	(5)
2.1.2 一个具体的计算方法	(7)
2.1.3 一个实例	(11)
2.2 一阶近似求解方法	(13)
第3章 求解质量作用程组的方法	(20)
3.1 引言	(20)
3.2 独立化学反应数的确定	(21)
3.2.1 Jouguet 方法	(22)
3.2.2 Brinkley 方法	(24)
3.3 质量作用方程组方法的基本原理及 专用的处理方法	(30)
3.4 Brinkley 方法	(38)
3.4.1 Brinkley 方法的基本原理	(39)
3.4.2 Newton-Raphson 方法	(44)
3.5 反应进度方法	(49)
3.6 独立组元方法	(52)
3.6.1 引言	(52)

3.6.2	按独立组元计算复杂化学平衡的原理 和具体方法·····	(53)
3.6.3	计算实例及与其它算法的对比·····	(62)
3.6.4	按独立组元计算多元多相复杂化学 平衡的方法·····	(71)
3.6.5	独立组元的选择及 q_c 的讨论·····	(77)
第 4 章	几个问题的处理·····	(81)
4.1	非理想体系·····	(81)
4.1.1	实际气体·····	(81)
4.1.2	实际溶液·····	(83)
4.1.3	非理想体系的算法·····	(86)
4.2	体系中存在的组元及其平衡成分初始 估计值·····	(87)
4.2.1	体系中存在的组元·····	(87)
4.2.2	平衡成分的初始估计值·····	(88)
4.3	计算的精确度和热力学数据的来源·····	(92)
4.3.1	计算的精确度和热力学数据精度 的关系·····	(92)
4.3.2	计算复杂化学平衡所需的热力学数据··	(93)
4.3.3	热力学数据来源·····	(94)
参考文献	·····	(96)

第一章 引言

1.1 复杂化学平衡计算的重要性

在20世纪40年代以前，复杂化学平衡的计算工作很少，计算方法的局限性很大。第二次世界大战中，由于火箭工艺的需要，促进了复杂化学平衡计算的发展。1946年夏，第一台电子管计算机问世，由于计算机的推广使用，为计算提供了有效的工具。复杂化学平衡计算的研究从而得到了迅速的发展，在各个领域找到了广泛的应用。

复杂化学平衡计算通常要解决以下几个问题：

(1) 首先要确定化学体系的平衡状态是否是解决某个问题的有效模型，也就是说过程是否主要由平衡来控制。

(2) 在给定条件下，例如说，在一定温度、压力和起始组成的条件下，平衡状态的成分是怎样的。

(3) 条件的改变对平衡组成将产生什么影响。

在下面的一些情况下，平衡模型是有效的。

(1) 变化速度足够快，过程由平衡控制：当反应温度很高，化学反应和传质都很快，如火箭推进器中燃气的燃烧反应；或者催化剂的活性很高，如硫酸制造过程中，二氧化硫催化氧化转变为三氧化硫的反应；电解质水溶液中的离子反应很快，如容量分析中的许多反应就是这种情况。

在有些情况下，反应体系作为一个整体，没有达到平衡，但其个别关键的局部却由平衡来控制。例如 SiCl_4 的 H_2 还原生长硅单晶薄膜的过程中，平衡计算十分有效就属于这种情况。因而平衡计算可作为选择过程条件的指南。

(2) 当处理某些化学化工过程时, 平衡状态可作为一个重要的参考态或极限状态来考虑, 例如化学电池的电动势、化学反应器的最大转化率等。

(3) 在某些情况下, 从否定的意义来看, 平衡计算也是有效的。例如, 平衡计算表明, 一个反应或过程的转化率太低, 则在给定的条件下, 研究它就没有很大意义。此时, 人们必须考虑改变体系、改变工艺路线或条件。有时, 为了避免某些不必要的产物, 平衡计算对选择反应条件也有帮助。

通过上面的分析, 使我们认识到, 可以从不同的角度来应用化学平衡计算。下面举例说明它在几个方面的应用。

化学的各个领域, 平衡计算都有用武之地。如化学动力学的机理研究中, 根据稳定态假定, 可以作一系列平衡计算, 进而有助于判断反应机理和推导速度公式。平衡计算在无机化学中应用极广, 国内外分别出版了几本不同的无机热力学方面的专著。同样, 化学平衡在分析化学中的应用的专著也有好几本。

过去二、三十年中, 先进工艺在化学工业中得到了很大的发展, 高温高压工艺过程数量大增, 过程日益复杂, 反应器容量也日益加大, 从而要求快速的计算机自动控制。自动控制过程通常要求知道过程的每一阶段中体系的组成或其他参数。由于竞争日益加剧, 如何使过程最优化也是一个重要课题。通过平衡计算, 可以给出最高产率, 找到提高效益的途径。平衡数据和动力学数据结合在一起, 是设计化工反应器的重要依据。

在材料科学中, 无论是对新材料的制备或工艺过程与条件的改变, 复杂化学平衡计算也是一个有效的研究方法。例如在半导体硅或Ⅲ-V族化合物材料的制备中, 热力学研究都起了极为重要的作用。在钢铁冶炼、化学热处理、有色金属冶炼等过程中, 复杂化学平衡计算也很重要。

在国防工业中，改进火箭推进器的性能是20世纪40年代促使重新研究复杂化学平衡计算方法的重要动力，因为喷咀的排气速度与燃气混合物在反应过程中的焓变成正比。炸药性能的研究也要依赖于复杂化学平衡计算。

化学平衡计算在地球化学和生物化学中也有很重要的应用，这种应用不限于个别事例，而是已经构成若干专著。

正是由于复杂化学平衡计算日趋重要，大学本科的个别物理化学教程、研究生用的化工热力学教程用专门的章来讨论这个课题。

1.2 复杂化学平衡计算的发展简况 和本书内容简介

由于化学平衡理论的历史发展在物理化学教科书及其他化学史书中已有较详细的叙述，此处从略。20世纪20年代，G. N. Lewis 引入了活度和逸度之后，化学平衡的原理本身已经牢固地建立了。但复杂化学平衡的实际计算还有它自己的困难。因为，在复杂化学平衡计算中，要同时处理化学势—活度的对数关系式和质量守恒的线性关系式两组方程。即使最简单的理想气体混合物体系也存在这个困难。

在40年代初，由于第二次大战中火箭研究的需要，复杂化学平衡的手算方法有了发展。1943年G. Damkohler 和 R. Edse^[34]在计算H-C-O体系的化学平衡中，提出了系统的消元和减少方程数的方法，得到仅含两个未知数的两个方程，最后用图解方法求解。这种求解方法原则上可适用于任何体系，但具体解法因体系和个人的技巧不同而异。

1947年S. R. Brinkley^[35]提出了一个求解复杂化学平衡的通用方法，这个方法主要考虑的是质量作用方程组。

50年代中，由于电子计算机的迅速发展和美国空间工程的

火箭推进器的研究，再一次激起了人们对复杂平衡计算的兴趣。1958年 W. B. White 等人^[36]把复杂化学平衡计算看成是一个非线性的最优化问题，他们提出了一个求解这个问题的最小自由能（或称自由焓）方法。在这个方法中，不需要反应的计量方程，因此，他们开拓的一系列的直接最优化方法直到现在仍是数字计算机计算复杂化学平衡最通用的方法。

应该指出，Brinkley方法和最优化方法形式上虽然不同，本质上是相通的。

复杂化学平衡计算方法的最初的对象主要是理想体系，例如，在火箭推进器的问题中，由于反应温度很高，把气体体系近似为理想气体混合物是完全可以的。因此，许多计算复杂化学平衡的方法主要处理一个单一的理想气体相和若干个纯凝聚相构成的体系。但非理想体系也是很重要的，特别是当凝聚相中存在溶液相或固溶体相时，就必须考虑活度。

本书对复杂化学平衡计算的原理和方法作一简要的但是比较系统的介绍。我们假定读者都已掌握了物理化学的基本原理，所以第2章就直接讨论自由焓最小化方法，讨论了这个方法的基本原理、具体的计算方法和实例。根据经验，细心的有一定基础的读者在认真读了这些章节之后，就有可能自编程序，处理自己的体系比较简单的化学平衡问题。第3章讨论求解质量作用方程组的方法，其中介绍了一些我们自己的工作，并举了一些实例。实践表明，第3章所介绍的方法是最容易掌握的。最后，第4章综合地讨论了复杂平衡计算中经常遇到的一些问题，如非理想溶液的处理，平衡成分初始值的估计及热力学数据的有关问题。

应该指出，本书只是简要介绍复杂化学平衡计算，读者如果需要进一步学习或工作中碰到困难，请参考下列作者的专著：Smith 和 Missen (1982)^[37]，Van Zeggeren和Sforey (1970)^[38]，Holub 和 Vonka(1976)^[39]。

第2章 自由焓最小化方法

2.1 自由焓最小化方法的基本原理

2.1.1 基本原理

从数学的角度看，复杂化学平衡计算可以当作受线性约束条件制约的某一目标函数的极值化问题来处理。例如，在恒温恒压（或恒容）条件下是体系的自由焓（或自由能）的最小化；在内能和体积不变的条件下，是体系的熵值的最大化等。我们仅讨论自由焓最小化。这个方法最早是由White等人引入的。〔36, 40〕

设体系由 N 个组元组成，在一定温度（ T ）压力（ P ）的条件下，体系的自由焓与体系中诸组元的摩尔数 n_i （ $i=1, 2, \dots, N$ ）的关系为

$$G = \sum_i \mu_i n_i \quad (2.1.1)$$

μ_i 是在指定温度压力下体系中组元 i 的化学势。在恒温恒压条件下，体系处于平衡状态时，诸 n_i 值应使 G 为最小值。此外， n_i 值还应满足以下两个条件：

（1）所有的 n_i 值都应满足

$$n_i \geq 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.1.2)$$

的条件。因为在一个实际的化学平衡体系中，某一组元的摩尔数不可能为负值。

（2）由于质量守恒所引起的边界条件

$$\sum_i a_{ie} n_i = B_e \quad (e=1, 2, \dots, M) \quad (2.1.3)$$

B_e 是体系中第 e 个元素的总摩尔数，又叫元素的丰度。体系中元素的个数是 M ，在一般体系中，特别是在高温体系中，常有 $N \geq M$ 。 a_{ie} 是第 e 个元素在组元 i 的化学式中的原子数。在化学反应中， n_i 是个变数， B_e 却是个常数，故(2.1.3)式成立。(2.1.3)式是一组比较容易处理的线性方程。在计算电解质溶液的体系时，还应考虑离子的电荷平衡。

总结起来，自由焓最小化方法就是在恒温恒压条件下，满足边界条件(2.1.3)式时，求一组 n_i 的正值，使体系的自由焓值为最小。处理这种附有约束条件的某一目标函数的最小化问题，常用拉格朗日待定常数法。根据(2.1.3)式，移项可得

$$\sum_i a_{ie} n_i - B_e = 0 \quad (2.1.4)$$

将(2.1.4)式乘以待定常数 λ_e ，得：

$$\lambda_e \left(\sum_i a_{ie} n_i - B_e \right) = 0 \quad (2.1.5)$$

对 λ_e 来说， $e=1, 2, \dots, M$ ，共 M 个待定常数。定义函数 L 为

$$L = \sum_i \mu_i n_i - \sum_e \lambda_e \left(\sum_i a_{ie} n_i - B_e \right) \quad (2.1.6)$$

在恒温恒压下，体系的诸 n_i 值满足(2.1.3)式并使 G 取极值，则可令：

$$\left(\frac{\partial L}{\partial n_i} \right) = 0 \quad (2.1.7)$$

把(2.1.6)式代入(2.1.7)式，并加以整理，可得一组联立的非线性方程组：

$$\mu_i - \sum_e \lambda_e a_{ie} = 0 \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (2.1.8)$$

(2.1.8)式共 N 个方程，(2.1.4)式共 M 个方程，二者之和共 $(N+M)$ 个方程。在这 $(N+M)$ 个方程中，未知数是 n_i ($i=1, 2, \dots, N$) 和 λ_e ($e=1, 2, \dots, M$)，也是 $(N+M)$ 个。

为求解上述两组方程，需要知道 μ_i 和 B_i 。对于理想气体

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln P_i \quad (2.1.9)$$

$$P_i = x_i P$$

$$x_i = \frac{n_i}{\sum n_i} \quad (2.1.10)$$

μ_i^0 值可按热力学的一般方法计算得到。 B_i 可由体系的初始成分确定。这样(2.1.4)、(2.1.8)两组方程中的未知数只有 n_i 和 λ_i ，原则上可以求解。这就是自由焓的最小化方法的基本原理。

2.1.2 一个具体的计算方法

(2.1.4)、(2.1.8)两组线性/非线性方程的求解过程是复杂的，文献[37, 38]提供了许多求解方法。我们介绍一个比较易于理解的方法，基本上就是White等人最初使用的方法。[36.40]

假定体系仅包含理想气体混合物，温度和压力恒定。求解多个联立的线性/非线性方程，常用迭代法。为此，要事先给出每个组元的平衡成分的初始估计值。设平衡时，诸 n_i 值的初始估计值为 m_i ，这组估计值满足质量平衡条件(2.1.3)；同时 $n_i - m_i = \delta m_i$ 的值比较小，也就是说，初始估计值比较理想。体系的自由焓 G 函数可以在 m_i 点附近展开为泰勒级数，略去高次项，可以得到 $G(n_i)$ 的近似值 $Q(n_i)$ ：

$$Q(n_i) = G(m_i) + \sum_i \left(\frac{\partial G}{\partial m_i} \right) \delta m_i + \frac{1}{2} \sum_i \sum_l \left(\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_l} \delta m_i \delta m_l \right) \quad (2.1.11)$$

l 是替代 i 的傀标， $l = 1, 2, \dots, N$ 。根据(2.1.1)，(2.1.9)，(2.1.10)三式可得

$$\left(\frac{\partial G}{\partial m_i}\right) = \mu_i = \mu_i^0 + RT \ln \left[\left(\frac{m_i}{m}\right) P \right] \quad (2.1.12)$$

$$m = \sum_i m_i \quad (2.1.13)$$

$$\frac{\partial^2 G}{\partial m_i \partial m_i} = RT \left(\frac{\delta_{i,i}}{m_i} - \frac{1}{m} \right) \quad (2.1.14)$$

(2.1.14) 式中, $\delta_{i,i}$ 是 Kronecker 符号, 当 $i = l$ 时, $\delta_{i,i} = 1$; $i \neq l$ 时, $\delta_{i,i} = 0$. 把 (2.1.12)、(2.1.14) 代入 (2.1.11) 式, 并除以 RT , 加以整理, 得

$$\begin{aligned} \frac{Q(n_i)}{RT} &= \frac{G(m_i)}{RT} + \sum (c_i + \ln \frac{m_i}{m}) \delta m_i \\ &+ \frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{(\delta m)^2}{m} \right] \end{aligned} \quad (2.1.15)$$

(2.1.15) 式中,

$$c_i = \frac{1}{RT} \left[\mu_i^0 + RT \ln P \right] \quad (2.1.16)$$

为求平衡成分的下一组计算值, 可使 $\frac{Q(n_i)}{RT}$ 为极小, 并满足质量守恒方程 (2.1.3), 应用拉格朗日待定常数法, 得到 $\frac{Q(n_i)}{RT}$ 为极值的条件是

$$(c_i + \ln \frac{m_i}{m}) + \left(\frac{n_i}{m_i} - \frac{n}{m} \right) - \sum_e \lambda_e a_{e,i} = 0 \quad (2.1.17)$$

下面导出 (2.1.17) 式. 按拉格朗日待定常数的原理, 可令

$$L = \frac{Q(n_i)}{RT} - \sum_e \lambda_e \left(\sum_i a_{e,i} n_i - B_e \right)$$

令

$$\frac{\partial L}{\partial n_i} = 0$$

• • •

$$\begin{aligned}
&= \frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \frac{G(m_i)}{RT} + \sum_i \left(c_i + \ln \frac{m_i}{m} \right) \delta m_i \right. \\
&+ \left. \frac{1}{2} \left[\sum_i \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{(\delta m)^2}{m} \right] - \sum_i \lambda_i \left(\sum_i a_i n_i - B_i \right) \right\} \\
&\hspace{15em} (2.1.17)
\end{aligned}$$

然后分别求 (17') 式中的各项。因 m_i 为定值，故 $G(m_i)$ 也为定值，所以，

$$\begin{aligned}
&\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{G(m_i)}{RT} \right] = 0 \\
&\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_i \left(c_i + \ln \frac{m_i}{m} \right) \delta m_i \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_i \left(c_i + \ln \frac{m_i}{m} \right) (n_i - m_i) \right] \\
&= c_i + \ln \frac{m_i}{m} \\
&\frac{\partial}{\partial n_i} \left\{ \frac{1}{2} \sum_i \frac{(\delta m_i)^2}{m_i} - \frac{(\delta m)^2}{m} \right\} \\
&= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{1}{2} \sum_i \frac{(n_i - m_i)^2}{m_i} \right] \\
&= \frac{\partial}{\partial n_i} \left[\frac{1}{2} \frac{(n - m)^2}{m} \right] \\
&= \frac{n_i - m_i}{m_i} \frac{\partial (n_i - m_i)}{\partial n_i} \\
&\quad - \frac{(n - m)}{m} \frac{\partial (n - m)}{\partial n_i} \\
&\hspace{10em} (\text{因 } n = \sum n_i) \\
&= \frac{n_i - m_i}{m_i} - \frac{n - m}{m} = \frac{n_i}{m_i} - \frac{n}{m}
\end{aligned}$$

$$\frac{\partial}{\partial n_i} \left[\sum_j \lambda_j \left(\sum_i a_{ij} n_i - B_j \right) \right] = \sum_j \lambda_j a_{ij}$$

因此, (2.1.17') 式中各项整理后即转化为 (2.1.17) 式。把 (2.1.17) 式改写为

$$n_i = -m_i \left(c_i + \ln \frac{m_i}{m} \right) + \left(\frac{m_i}{m} \right) n + \sum_j \lambda_j a_{ij} m_j \quad (2.1.18)$$

为书写方便起见, 又令

$$\Gamma_i = m_i \left(c_i + \ln \frac{m_i}{m} \right) \quad (2.1.19)$$

把 (2.1.18) 式对 i 求和

$$\sum_i n_i = - \sum_i \Gamma_i + \sum_i \frac{m_i}{m} n + \sum_j \sum_i \lambda_j a_{ij} m_j$$

即得

$$\sum_i \Gamma_i = \sum_j \lambda_j B_j \quad (2.1.20)$$

同时, 把 (2.1.18) 式乘以 a_{if} , 对 i 求和, 并加以化简,

$$\sum_i \left(\sum_j a_{ij} a_{if} m_j \right) \lambda_j + B_f \left[\left(\frac{n}{m} \right) - 1 \right] = \sum_i a_{if} \Gamma_i \quad (2.1.21)$$

(2.1.21) 式中, f 是替代 e 的傀标, 即 a_{if} 可替代 a_{ij} , B_f 替代 B_j , $f = 1, 2, \dots, M$, 故 (2.1.21) 共 M 个方程。

若给定平衡成分的初始估计值 m_i , 根据 (2.1.21) 式的 M 个方程和 (2.1.20) 式的一个方程, 共 $(M+1)$ 个方程, 可以求出 M 个 λ_j 和 $(n/m) - 1$ 的值。从 $(n/m) - 1$ 的值可以求出 n 值。有了 λ_j 和 n 的值, 根据 (2.1.18) 式可以计算所有 N 个 n_i 的第一轮计算值, 这样就完成了第一轮计算。所得的这一组 n_i 值可用作下一轮迭代用的平衡成分的估计值 m_i , 以进行新一轮迭代运算。

迭代运算的基本循环归纳如下: