



□ 前节内容回顾

□ 1 化学平衡的判据

$$\left(\frac{dG_t}{d\xi}\right)_{T,p} = \sum_i \bar{G}_i \nu_i = 0$$

□ 2 化学反应平衡常数

$$K(T) = \exp\left[\frac{-\Delta G(T, p^\theta)}{RT}\right] = \prod_i \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)}\right]^{\nu_i}$$





- 3 压力对气相化学反应平衡的影响
- 增加压力使化学反应向总物质的量减小的方向移动
- 4 温度对平衡的影响

$$K(T) = K(T^\theta) \exp \left[-\frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right) \right]$$

温度范围变化较小时

$$\ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

- 5 相平衡与化学反应平衡
- 自由度 $F = N(\text{组分数}) + 2 - M(\text{相数}) - R(\text{独立反应数})$
- 相平衡关系在反应平衡中的应用



- 本次课内容
- 1 多重化学反应平衡
- 2 第七章主要内容
- 3 期末总结
- 4 课堂测试



- 7.5 多重化学反应平衡
- 多个化学反应存在于同一系统
- 1. 多重化学反应平衡的计算
- (1) 应用系数矩阵法确定独立化学反应数 R
- 独立化学反应数 R 决定热力学自由度的降低数目。
- (2) 确定自由度 F
- (3) 反应平衡系统的计算



- 例 P189 7-5 甲烷湿式重整过程，同时存在反应
- $\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO} + 3\text{H}_2$ (1)
- $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$ (2)
- $\text{CH}_4 + \text{CO}_2 = 2\text{CO} + 2\text{H}_2$ (3)
- $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2$ (4)
- 600K，2bar条件下反应，进料组成为摩尔比
甲烷：水=1：2，求平衡状态下系统的组成。



□ 解：系数矩阵判别法确定独立化学反应数

各组分在四个化学反应中的计量系数

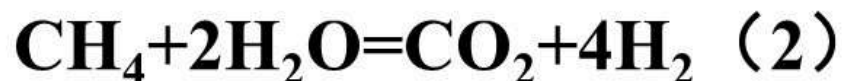
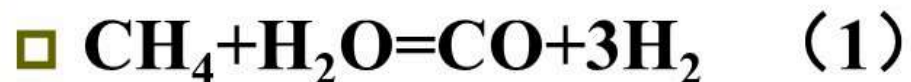
	CH ₄	H ₂ O	CO	CO ₂	H ₂
反应1	-1	-1	1	0	3
反应2	-1	-2	0	1	4
反应3	-1	0	2	-1	2
反应4	0	-1	-1	1	1

$$\begin{vmatrix} -1 & -1 & 1 & 0 & 3 \\ -1 & -2 & 0 & 1 & 4 \\ -1 & 0 & 2 & -1 & 2 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \xrightarrow{\text{消元变换}} \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 0 & 2 & -1 & 2 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$

□ 非零项行的数目为独立反应数，=2



□ 选其中两个反应计算平衡常数



$$dn_i = \sum_k \nu_{ik} d\xi_k$$

□ 设反应1的进度为 ξ_1 ，反应2的进度为 ξ_2

各组分的热力学性质

	CH_4	H_2O	CO	CO_2	H_2
ν_1	-1	-1	1	0	3
ν_2	-1	-2	0	1	4
n_{i0}	1	2	0	0	0
n_i	$1 - \xi_1 - \xi_2$	$2 - \xi_1 - 2\xi_2$	ξ_1	ξ_2	$3\xi_1 + 4\xi_2$
$H_f^\ominus (\text{kJ/mol})$	-74.52	-241.81	-110.53	-393.51	0
$G_f^\ominus (\text{kJ/mol})$	-50.45	-228.42	-137.16	-394.38	0

化学工程与工艺



$$\square n_t = 3 + 2\xi_1 + 2\xi_2$$

$$y_{CH_4} = \frac{1 - \xi_1 - \xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{H_2O} = \frac{2 - \xi_1 - 2\xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{CO} = \frac{\xi_1}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$y_{CO_2} = \frac{\xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2} \quad y_{H_2} = \frac{3\xi_1 + 4\xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}$$

$$K(T) = \prod_i \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, y_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} = \prod_i \left[\frac{py_i \varphi_i^\Lambda}{p^\theta \varphi_i} \right]^{\nu_i}$$

□ 设反应体系为理想气体的理想混合状态，则

$$K(T) = \left[\frac{p}{p^\theta} \right]^{\sum \nu_i} \prod_i [y_i]^{\nu_i}$$



□ 对反应1

$$\begin{aligned} K_1(T) &= \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^2 \frac{y_{CO} y_{H_2}^3}{y_{CH_4} y_{H_2O}} = \frac{\left(\frac{\xi_1}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}\right) \left(\frac{3\xi_1 + 4\xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}\right)^3}{\left(\frac{1 - \xi_1 - \xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}\right) \left(\frac{2 - \xi_1 - 2\xi_2}{3 + 2\xi_1 + 2\xi_2}\right)} \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^2 \\ &= \frac{\xi_1 (3\xi_1 + 4\xi_2)^3}{(1 - \xi_1 - \xi_2)(2 - \xi_1 - 2\xi_2)(3 + 2\xi_1 + 2\xi_2)^2} \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^2 \end{aligned}$$

□ 对反应2，同理

$$K_2(T) = \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^2 \frac{y_{CO_2} y_{H_2}^4}{y_{CH_4} y_{H_2O}^2} = \frac{\xi_2 (3\xi_1 + 4\xi_2)^4}{(1 - \xi_1 - \xi_2)(2 - \xi_1 - 2\xi_2)^2 (3 + 2\xi_1 + 2\xi_2)^2} \left(\frac{p}{p^\theta}\right)^2$$



- 反应温度下的平衡常数由标准态热力学数据计算

$$K(T) = K(T^\theta) \exp \left[-\frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right) \right]$$

$$K(T^\theta) = \exp \left[-\frac{\Delta G(T^\theta, p^\theta)}{RT^\theta} \right]$$

- 将平衡常数的数据 $K_1=0.20306$ 、 $K_2=0.28466$ 代入 $K(T_1)$ 和 $K(T_2)$ 的方程组
- 解方程组可得反应程度 ξ_1 、 $\xi_2 \rightarrow y_i$ ，见P191表
- 若体系为真实状态，如何计算？
- 选状态方程，初设组成 $y_{i0} \rightarrow \hat{\varphi}_i$ 、 $\varphi_i \rightarrow \xi_1$ 、 $\xi_2 \rightarrow y_i$



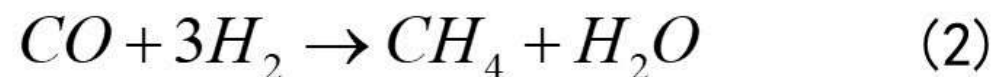
- 2 复杂反应平衡问题的解决方法
- 1) 确定平衡系统中显著存在的物种及反应关系
- 2) 确定独立反应数
- 3) 确定平衡的类型
- 4) 运用相律确定独立变量数
- 5) 建立数学模型进行求解
- 3 平衡转化率和平衡产率的确定

$$\text{平衡转化率} = \frac{\text{平衡时消耗了的反应物的摩尔数}}{\text{加料中的反应物的摩尔数}}$$

$$\text{平衡产率} = \frac{\text{平衡时转化成产物的摩尔数}}{\text{理论上转化为产物的摩尔数}}$$



□ 练习：系数矩阵法确定独立反应数



	CO	H ₂	CH ₃ OH	CH ₄	H ₂ O
(1)	-1	-2	1	0	0
(2)	-1	-3	0	1	1
(3)	0	-1	-1	1	1



$$\begin{vmatrix} -1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -3 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \longrightarrow \begin{vmatrix} -1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix}$$
$$\longrightarrow \begin{vmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & -2 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & -1 & 1 & 1 \end{vmatrix} \quad \square \text{ 独立反应数为2}$$

□ P191 习题1



□ 设参与反应的 N_2 为 $n\text{mol}$



$$\xi = \frac{-n}{-1} = \frac{-3n}{-3} = \frac{2n}{2} = n \quad \frac{1}{3} < n < 1$$

□ ξ 最小为1/3，最大为1

□ 反应进度为 ξ ，各物质的初始量为1mol

$$dn_i = \nu_i d\xi$$

□ $n_{\text{N}_2}=1-\xi$ $n_{\text{H}_2}=1-3\xi$ $n_{\text{NH}_3}=1+2\xi$ $n_{\text{He}}=1$ $\Sigma n=4-2\xi$

$$x_{\text{He}} = \frac{1}{4-2\xi} = 0.3 \rightarrow \xi = \frac{1}{3}$$



- 第七章主要内容
- 1 化学反应进度：概念、与反应体系各物质的量 n_i 及摩尔分数的关系
- 2 化学反应进行方向与限度：最小吉氏函数的限定原理
- 3 反应平衡的判据 $\left(\frac{dG_t}{d\xi}\right)_{T,p} = \sum_i \bar{G}_i \nu_i = 0$
- 4 反应平衡常数、反应平衡时进度及平衡组成的计算
- 5 温度、压力对平衡的影响
- 6 相平衡与化学反应平衡共存的分析
- 7 多重化学反应独立反应数的确定及平衡计算



- 期末总结
- 1 相处愉快
- 2 同学们各有所长
- 3 质疑精神可嘉
- 4 期末考试题型：
 - 简答、填空、判断、选择：各章基本的概念和理论
 - 作图与分析题：3，5，6章，练习与测试
 - 计算：3，4，5，6，7章
 - 讲课过程特别提示记住的公式
 - 课堂练习及各章测试为主线



- 课堂测试题：
- 写一篇不少于500字的课程总结报告（100分）