



□ 前节内容回顾

- 1 化学平衡
- 反应物与产物的相互转化速率一致，体系内所有组分的比例不随时间变化，与相平衡类似
- 2 最小吉氏函数值的限定原理
- 恒温恒压下，反应自发向总吉氏函数 G_t 减少的方向进行，直至 G_t 值最小的平衡状态为止





□ 3 化学反应进度 ξ

□ 物质生成或消耗的量与其化学计量系数的比值

$$\xi = \frac{n_{A,gen}}{\nu_A} = \frac{n_{B,gen}}{\nu_B} = \frac{n_{C,gen}}{\nu_C} = \frac{n_{D,gen}}{\nu_D}$$

$$d\xi = \frac{dn_{A,gen}}{\nu_A} = \frac{dn_{B,gen}}{\nu_B} = \frac{dn_{C,gen}}{\nu_C} = \frac{dn_{D,gen}}{\nu_D} = \dots\dots$$



□ 化学反应进度 ξ 与组分摩尔数 n_i 及组成的关系

$$dn_i = \nu_i d\xi \quad \int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^\xi d\xi$$

$$x_i = \frac{n_i}{n} = \frac{n_{i0} + \xi \nu_i}{n_0 + \xi \nu} \quad \nu = \sum \nu_i$$

□ 若包含 i 种分子的体系有 r 种化学反应，则需要 r 个 ξ_k 描述 n_i 的变化率

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

遍及一切有 i 种分子参加的化学反应



- 本次课内容
- 1 化学反应平衡常数
- 2 温度和压力对反应平衡的影响
- 3 相平衡与化学反应平衡



□ 7.3 化学反应平衡准则

□ 平衡常数的表达

□ 对于化学反应： $\nu_A A + \nu_B B \rightleftharpoons \nu_C C + \nu_D D$

□ 平衡常数可表达为

$$K = \frac{[C]^{\nu_C} [D]^{\nu_D}}{[A]^{\nu_A} [B]^{\nu_B}}$$

□ $[]$ 为物质的浓度，通常理想体系用气相分压或摩尔浓度，真实体系则以逸度或活度来描述（状态方程模型或活度系数模型）。

□ 系统温度下

$$-RT \ln K(T) = \Delta G(T, p^\theta)$$



- 7.3.1 化学反应进行方向与平衡常数
- 1. 化学反应进行方向和限度
- 最小吉氏函数值限定原理
- 自发向总吉氏函数 G_t 减少的方向进行，直至 G_t 值最小的平衡状态为止
- 敞开体系总吉氏函数的热力学关系式表达为

$$dG_t = -S_t dT + V_t dp + \sum_i^N \left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\}_{\neq i}} dn_i$$



□ 温度、压力恒定时

$$dG_t = \sum_i \left(\frac{\partial G_t}{\partial n_i} \right)_{T, p, \{n\} \neq i} dn_i = \sum_i \bar{G}_i dn_i = \sum_i \mu_i dn_i$$

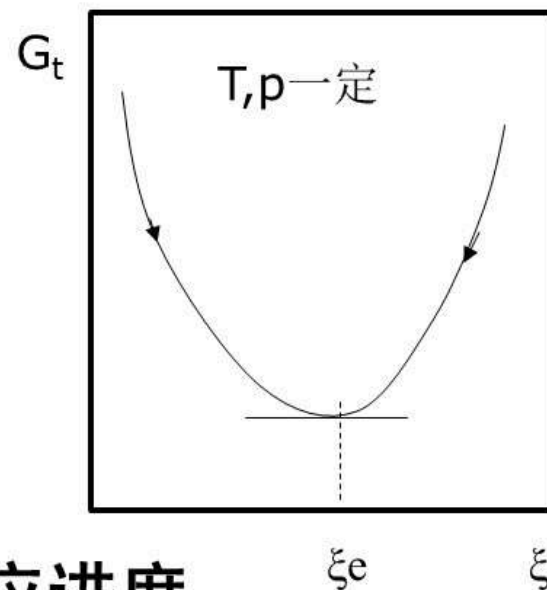
$$\xrightarrow{dn_i = \nu_i d\xi} dG_t = \sum_i \bar{G}_i \nu_i d\xi$$

$$\xrightarrow{\quad} \frac{dG_t}{d\xi} = \sum_i \bar{G}_i \nu_i$$



- 对于一个化学反应， T ， p 恒定的条件下，反应达到平衡时， G_t 有最小值，且不随反应进度变化，即

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



- 此为化学平衡的判据

- 如图，图中的 ξ_e 就是平衡时的反应进度

- **问题：**如何计算反应系统中的 \bar{G}_i



□ 由组分逸度的定义 $d\bar{G}_i = RTd \ln \hat{f}_i$ (T 一定)

□ 取参考态为与研究态同温、压力为 p^θ 的纯组分i, 积分, 得

$$\bar{G}_i(T, p, x_i) - G_i(T, p^\theta) = RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]$$
$$\bar{G}_i(T, p, x_i) = G_i(T, p^\theta) + RT \ln \left[\frac{\hat{f}_i(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]$$

□ 对化学反应系统, 规定 $T^\theta=25^\circ\text{C}$, $p^\theta=1\text{atm}$ 下的纯组分i为标准状态, 标态下有大量的标准生成焓、标准生成吉氏函数、标准熵可方便的查取。



□ 将 \bar{G}_i 的表达式代入反应平衡的判据 $\sum_i \bar{G}_i \nu_i = 0$

$$\sum \nu_i \bar{G}_i(T, p, x_i) = \sum \nu_i \left\{ G_i(T, p^\theta) + RT \ln \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right] \right\} = 0$$

□ 即

$$\sum \nu_i \bar{G}_i(T, p, x_i) = \sum \nu_i G_i(T, p^\theta) + \sum \nu_i \left\{ RT \ln \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right] \right\} = 0$$



□ 由此得

$$-\sum \nu_i G_i(T, p^\theta) = \sum \nu_i \left\{ RT \ln \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right] \right\}$$

□ 参考态反应吉氏函数变化，即 $\Delta G(T, p^\theta)$

□ 指数化处理得

$$\begin{aligned} \exp \left[\frac{-\Delta G(T, p^\theta)}{RT} \right] &= \exp \sum \nu_i \ln \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right] = \exp \sum \ln \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} \\ &= \exp \left\{ \ln \prod \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} \right\} = \prod_i \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, x_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} \end{aligned}$$



□ 2 反应平衡常数计算

□ 1) 由参考态生成自由焐计算

$$-RT \ln K(T) = \Delta G(T, p^\theta)$$

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

□ 2) 由反应热计算

□ 应用热力学基本关系式

$$-RT \ln K = \Delta G^\theta = \Delta H^\theta - T\Delta S^\theta$$



- 例：P181 7-1
- 标准状态下的反应 $\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
- 标准摩尔生成吉氏函数，查表P240A-5，对目标化学反应

$$\begin{aligned}\Delta G(T^\theta, p^\theta) &= \sum \nu_i G_i(T^\theta, p^\theta) = (-G_{\text{C}_2\text{H}_6}^\theta) + G_{\text{H}_2}^\theta + G_{\text{C}_2\text{H}_4}^\theta \\ &= 32 + 68.48 = 100.48 \text{ kJ} / \text{mol}\end{aligned}$$

$$K(T^\theta) = \exp\left[\frac{-\Delta G(T^\theta, p^\theta)}{RT}\right] = \exp\left(\frac{-100.48 \times 10^3}{8.314 \times 298}\right) = 2.44 \times 10^{-18}$$



$$K(T^\theta) = \prod_i \left[\frac{f_i^\Lambda(T^\theta, p^\theta, y_i)}{f_i(T^\theta, p^\theta)} \right]^{v_i} = \left[\frac{f_{C_2H_6}^\Lambda}{f_{C_2H_6}} \right]^{-1} \left[\frac{f_{C_2H_4}^\Lambda}{f_{C_2H_4}} \right]^1 \left[\frac{f_{H_2}^\Lambda}{f_{H_2}} \right]^1$$

□ 假设反应系统为理想气体组成的理想混合物

□ 对理想体系

$$f_i^\Lambda = p y_i \phi_i^\Lambda = p y_i \times 1 \quad f_i(T^\theta, p^\theta) = p^\theta$$

□ 代入得

$$K(T^\theta) = \left[\frac{p^\theta y_{C_2H_6}}{p^\theta} \right]^{-1} \left[\frac{p^\theta y_{C_2H_4}}{p^\theta} \right]^1 \left[\frac{p^\theta y_{H_2}}{p^\theta} \right]^1 = \frac{y_{C_2H_4} y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} = 2.44 \times 10^{-18}$$



□ 问题：假设反应初始

$$n_{C_2H_6} = 2mol \quad n_{C_2H_4} = 0 \quad n_{H_2} = 0$$

□ 如何计算反应平衡进度 ξ_e ？反应达平衡时的组成？

□ 根据 $\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^\xi d\xi$

$$\int_2^{n_{C_2H_6}} dn_{C_2H_6} = - \int_0^\xi d\xi \quad \text{得 } n_{C_2H_6} = 2 - \xi_e$$

$$\int_0^{n_{C_2H_4}} dn_{C_2H_4} = \int_0^\xi d\xi \quad \text{得 } n_{C_2H_4} = \xi_e$$

$$\int_0^{n_{H_2}} dn_{H_2} = \int_0^\xi d\xi \quad \text{得 } n_{H_2} = \xi_e$$

$$\Sigma n = 2 + \xi_e$$

$$\rightarrow y_i \rightleftharpoons \xi$$

高等化工热力学



$$y_{C_2H_6} = \frac{2 - \xi_e}{2 + \xi_e} \quad y_{C_2H_4} = \frac{\xi_e}{2 + \xi_e} \quad y_{H_2} = \frac{\xi_e}{2 + \xi_e}$$

$$K(T^\theta) = \frac{y_{C_2H_4} y_{H_2}}{y_{C_2H_6}} = \frac{\frac{\xi_e}{2 + \xi_e} \times \frac{\xi_e}{2 + \xi_e}}{\frac{2 - \xi_e}{2 + \xi_e}} = 2.44 \times 10^{-18}$$

□ 解方程得 $\xi_e = 3.12 \times 10^{-9} \rightarrow y_i$



- 7.3.2 压力对平衡的影响
- 反应平衡常数是温度的函数
- 计算平衡组成时需考虑压力对组分逸度的影响
- 压力对气相反应的影响更明显
- (1) 压力对气相化学反应平衡的影响

$$K(T) = \prod_i \left[\frac{f_i^\Lambda(T, p, y_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} = \prod_i \left[\frac{py_i \varphi_i^\Lambda}{p^\theta \varphi_i} \right]^{\nu_i} = \left[\frac{p}{p^\theta} \right]^{\sum \nu_i} \prod_i \left[\frac{y_i \varphi_i^\Lambda(T, p, y_i)}{\varphi_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i}$$
$$\Rightarrow \left[\frac{p^\theta}{p} \right]^{\sum \nu_i} K(T) = \prod_i \left[\frac{y_i \varphi_i^\Lambda(T, p, y_i)}{\varphi_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} \quad (7-12)$$

□ 压力的影响取决于 $\sum \nu_i$



- 若 Σv_i 为正值，表明产物量增大，即反应物量减小，增加压力会使平衡向反应物方向移动
- 若 Σv_i 为负值，表明产物的量减小，增加压力会使平衡向产物方向移动
- 即：增加压力使化学反应向总物质的量减小的方向移动
- 若 $\Sigma v_i=0$ ，压力对平衡转化率没有影响
- 惰性组分增加了系统总压力，其影响也与 Σv_i 有关



□ (2) 压力对液相化学反应平衡的影响

□ 对于液相组分 $f_i^{\Lambda}(T, p, x_i) = x_i \gamma_i f_i(T, p)$

□ 则有
$$K(T) = \prod_i \left[\frac{f_i^{\Lambda}(T, p, y_i)}{f_i(T, p^{\theta})} \right]^{v_i} = \prod_i \left[\frac{x_i \gamma_i f_i(T, p)}{f_i(T, p^{\theta})} \right]^{v_i}$$

□ 由液体逸度与压力的关系

$$\left(\frac{\partial \ln f}{\partial p} \right)_T = \frac{V}{RT} \Rightarrow \frac{f_i(T, p)}{f_i(T, p^{\theta})} = \exp \left[\frac{V_i^l (p - p^{\theta})}{RT} \right] \approx 1$$

□ 压力对液相反应影响可忽略，平衡常数简化为

$$K(T) = \prod_i (x_i \gamma_i)^{v_i}$$



□ 例 P183 7-2 丁烷裂解

□ $C_4H_8 \rightleftharpoons C_3H_6 + CH_4$, 500K、25bar (25atm) 的稳态反应器, 丁烷进料速率10mol/s, 物料流出反应器时反应已达平衡, 反应平衡常数为0.931, 计算丙烯的出料速率。

□ (1) 物料为理想气体理想混合物

□ (2) 各组分逸度由合适的状态方程计算

□ 解: (1) 理想气体

$$K(T) = \prod_i \left[\frac{f_i^{\Lambda}(T, p, y_i)}{f_i(T, p^{\theta})} \right]^{v_i} = \prod_i \left[\frac{py_i \varphi_i^{\Lambda}}{p^{\theta} \varphi_i} \right]^{v_i} \rightarrow 1$$



□ 方程写为

$$K(T) = \left[\frac{p}{p^\theta} \right]^{\sum \nu_i} \prod_i [y_i]^{\nu_i} = 25 \times \frac{y_{C_3H_6} y_{CH_4}}{y_{C_4H_{10}}} = 0.931$$

$$\frac{y_{C_3H_6} y_{CH_4}}{y_{C_4H_{10}}} = \frac{0.931}{25} = 0.03724$$

化学计量系数如表

C_4H_{10}	C_3H_6	CH_4
-1	1	1

□ 设反应进度为 ξ ，由关系 $\int_{n_{i0}}^{n_i} dn_i = \nu_i \int_0^\xi d\xi$



□ 得 $\int_{10}^{n_{C_4H_{10}}} dn_{C_4H_{10}} = -\int_0^{\xi} d\xi$ 得 $n_{C_4H_{10}} = 10 - \xi$

$\int_0^{n_{C_3H_6}} dn_{C_3H_6} = \int_0^{\xi} d\xi$ 得 $n_{C_3H_6} = \xi$

$\int_0^{n_{CH_4}} dn_{CH_4} = \int_0^{\xi} d\xi$ 得 $n_{CH_4} = \xi$

$$n = \sum n_i = n_{C_4H_{10}} + n_{C_3H_6} + n_{CH_4} = 10 + \xi$$

□ 由此可得各组分的摩尔分数

$$y_{C_4H_{10}} = \frac{n_{C_4H_{10}}}{n} = \frac{10 - \xi}{10 + \xi} \quad y_{C_3H_6} = \frac{n_{C_3H_6}}{n} = \frac{\xi}{10 + \xi} \quad y_{CH_4} = \frac{n_{CH_4}}{n} = \frac{\xi}{10 + \xi}$$



□ 代入反应平衡时组分关系的表达式得

$$\frac{y_{C_3H_6} y_{CH_4}}{y_{C_4H_{10}}} = \frac{\left(\frac{\xi}{10+\xi}\right)\left(\frac{\xi}{10+\xi}\right)}{\left(\frac{10-\xi}{10+\xi}\right)} = 0.03724$$

□ 解方程得 $\xi=1.89$

丙烯的出料速度为 $n_{C_3H_6} = \xi = 1.89 \text{ mol/s}$

出料组成如何? $y_{C_3H_6} = 0.159$ $y_{C_4H_{10}} = 0.682$



- (2) 假设混合物看作理想溶液，各组分为非理想气体

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

$$K(T) \left[\frac{p^\theta}{p} \right]^{\sum \nu_i} = \prod_i \left[\frac{y_i \varphi_i(T, p)}{\varphi_i(T, p^\theta)} \right]^{\nu_i} = \frac{\left[\frac{y_{C_3H_6} \varphi_{C_3H_6}(T, p)}{\varphi_{C_3H_6}(T, p^\theta)} \right] \left[\frac{y_{CH_4} \varphi_{CH_4}(T, p)}{\varphi_{CH_4}(T, p^\theta)} \right]}{\left[\frac{y_{C_4H_{10}} \varphi_{C_4H_{10}}(T, p)}{\varphi_{C_4H_{10}}(T, p^\theta)} \right]}$$

- 假设流体符合PR方程，应用软件计算逸度系数值，代入公式求解 ξ



	C_4H_{10}	C_3H_6	CH_4
$\ln\phi_i(T,p)$	-0.1519	-0.0748	-0.004
$\ln\phi_i(T,p^\theta)$	-0.0061	-0.0031	-0.0002

$$\frac{\left[\frac{y_{C_3H_6} \phi_{C_3H_6}(T,p)}{\phi_{C_3H_6}(T,p^\theta)} \right] \left[\frac{y_{CH_4} \phi_{CH_4}(T,p)}{\phi_{CH_4}(T,p^\theta)} \right]}{\left[\frac{y_{C_4H_{10}} \phi_{C_4H_{10}}(T,p)}{\phi_{C_4H_{10}}(T,p^\theta)} \right]} = \frac{\left(\frac{\xi}{10+\xi} \right) (0.931) \left(\frac{\xi}{10+\xi} \right) (0.996)}{\left(\frac{10-\xi}{10+\xi} \right) (0.864)} = 0.03724$$

□ 解得 $\xi=1.96$

丙烯的出料速度为 $n_{C_3H_6} = \xi = 1.96 \text{ mol/s}$ $y_{C_3H_6} = 0.164$



- 7.3.3 温度对平衡的影响
- 计算反应平衡常数用 $\Delta G(T, p^\theta)$
- 文献可查的标准态为 (T^θ, p^θ) , 系统温度下的参考态的数值则需由标准态数据和合适的等压热容模型计算
- 由Gibbs-Helmholtz关系式可得

$$\frac{d\left[\frac{\Delta G(T, p^\theta)}{RT}\right]}{dT} = -\left[\frac{\Delta H(T, p^\theta)}{RT^2}\right] = -\left[\frac{\sum_i \nu_i H_i(T, p^\theta)}{RT^2}\right]$$



□ 已知 $dH = C_p dT \Rightarrow H_i(T, p^\theta) - H_i(T^\theta, p^\theta) = \int_{T^\theta}^T C_{p,i} dT$

$$\sum_i \nu_i H_i(T, p^\theta) = \sum_i \nu_i H_i(T^\theta, p^\theta) + \underbrace{\int_{T^\theta}^T \sum_i \nu_i C_{p,i} dT}_0$$
$$\Delta H(T, p^\theta) \approx \Delta H(T^\theta, p^\theta)$$

$$d \left[\frac{\Delta G(T, p^\theta)}{RT} \right] = - \left[\frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{RT^2} \right] dT$$

积分可得 $\frac{\Delta G(T, p^\theta)}{RT} = \frac{\Delta G(T^\theta, p^\theta)}{RT^\theta} + \frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^\theta} \right)$

□ **系统温度参考态下**的反应吉氏函数变化值可通过标准态的反应热力学数据计算



□ 平衡常数与温度的关系可表达为

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

□ 令

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

□ 则

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

温度范围变化较小时

$$K_1 \rightarrow K_2 \quad \ln \frac{K(T_2)}{K(T_1)} = \frac{\Delta H(T^\theta, p^\theta)}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



□ 7.4 相平衡与化学反应平衡

□ 1 复杂体系的自由度

□ $F = N$ (组分数) + 2 - M (相数) - R (独立反应数)

□ 2 同时存在化学平衡与相平衡的体系

□ 例 P188 7-4 乙醇脱水的反应 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightleftharpoons \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O}$

□ 120°C、压力7bar，求平衡状态下的组成

□ 解：系统条件下，乙醇、水为液态，乙烯为气态

□ $N=3$ ， $M=2$ ， $R=1$ ，自由度 $F=2$ ，体系的热力学状态由温度、压力确定。

□ 根据反应平衡
$$K(T) = \prod_i \left[\frac{f_i(T, p, y_i)}{f_i(T, p^\theta)} \right]^{v_i}$$



- 具体到乙醇脱水反应，对于反应平衡，可得方程

$$K(T) = \left(\frac{\overset{\Delta}{f}_{C_2H_4} \overset{\Delta}{f}_{H_2O}}{\overset{\Delta}{f}_{C_2H_5OH}} \right)$$

- 反应温度、标准态压力下， $p^\Theta = 1 \text{ atm}$

- 同时满足气液相平衡关系 $\overset{\Delta}{f}_i^l = \overset{\Delta}{f}_i^v$

- 假设平衡的气相为理想气体混合物
$$\overset{\Delta}{f}_{C_2H_5OH} = p_{C_2H_5OH}^s x_{C_2H_5OH} \gamma_{C_2H_5OH} = py_{C_2H_5OH}$$
$$\overset{\Delta}{f}_{H_2O} = p_{H_2O}^s x_{H_2O} \gamma_{H_2O} = py_{H_2O}$$
$$\gamma_{C_2H_4}^* = 1 \quad \overset{\Delta}{f}_{C_2H_4} = H_{C_2H_4} x_{C_2H_4} = py_{C_2H_4}$$



□ 乙烯的溶解度很小，归一化条件可简化为

$$x_{\text{EtOH}} + x_{\text{H}_2\text{O}} = 1 \quad y_{\text{EtOH}} + y_{\text{H}_2\text{O}} + y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1$$

$$y_{\text{C}_2\text{H}_4} = 1 - y_{\text{EtOH}} - y_{\text{H}_2\text{O}} = 1 - \frac{p_{\text{EtOH}}^s x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}}}{p} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{p}$$

□ 将此关系带如反应平衡常数表达式

$$K(T) = \left(\frac{f_{\text{C}_2\text{H}_4}^\Lambda f_{\text{H}_2\text{O}}^\Lambda}{f_{\text{EtOH}}^\Lambda} \right) = \frac{(py_{\text{C}_2\text{H}_4})(p_{\text{H}_2\text{O}}^s x_{\text{H}_2\text{O}} \gamma_{\text{H}_2\text{O}})}{(p_{\text{EtOH}}^s x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}})}$$
$$= \frac{p \left[1 - \frac{p_{\text{EtOH}}^s x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}}}{p} - \frac{p_{\text{H}_2\text{O}}^s (1 - x_{\text{EtOH}}) \gamma_{\text{H}_2\text{O}}}{p} \right] [p_{\text{H}_2\text{O}}^s (1 - x_{\text{EtOH}}) \gamma_{\text{H}_2\text{O}}]}{(p_{\text{EtOH}}^s x_{\text{EtOH}} \gamma_{\text{EtOH}})}$$



□ 根据标准态生成热力学数据计算平衡常数

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

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

- 数值代入后迭代计算
- 设活度系数初值为 $\gamma=1 \rightarrow$ 一组 $x, y \rightarrow$ 活度系数模型方程求解 $\gamma \rightarrow$ 至 γ 接近为止
- 若体系为完全非理性状态，组分逸度系数需要由状态方程迭代计算，参考工程案例3



□ 练习1:

- 1 化学反应总是向着（ ）的方向进行，达到平衡时（ ）最小，此时（ ）=0。
- 2 增加压力化学反应向着（ ）方向移动。
- 3 对于含有N个组分，M个相，R个反应的体系，其自由度 $F=（ ）$
- 4 丁烷在1atm、1000K条件下以100mol/h的流量进入稳态化学反应器进行裂解反应 $C_4H_{10} \rightleftharpoons C_3H_8 + CH_4$ ，出料时反应已达平衡状态。已知1000K的反应平衡常数为814，按理想混合计算丙烯的出料速率及出料组成。

化学工程与工艺