

反应体系中的限制条件和线性特征

殷福珊

(化学工程系)

摘要 定义和区分了化学反应体系中可能存在的两类限制:计量限制和附加限制,从而 Gibbs 计量规则可用等式 $I = m - R_s - k$ 表示。着重讨论了附加限制条件以及它对反应体系线性特征的影响,它不影响原子矩阵,但改变计量矩阵和限制矩阵的结构。提出了寻找被修饰的计量矩阵和限制矩阵的方法。

关键词 化学计量学;独立变量数;线性特征

0 引言

化学计量学的主要内容之一是研究反应体系中的变量和限制条件之间的相互关系。确定反应体系中的独立变量数,对于化工物料衡算和化学平衡计算都至关重要。大体说来,有三种求独立变量数的方法(见下节)。作者提出的由原子矩阵经初等变换得到一组独立计量方程式和一组独立计量限制方程的方法,就是原子矩阵计算方法的一种改进。该方法不仅简单、直观,通用性强,而且避免了其他方法可能遇到的困难^[1,2]。

化学计量学着重于确定反应体系中的独立变量数,以及找出相应的独立计量方程式。实际上,实验测定了反应体系中的组分后,就需要确定组分间发生了一些怎样的化学反应,并写出相应的化学方程式。这是所谓的反应图式(reaction scheme;也叫做反应网络, reaction network)问题。这是研究复杂反应动力学和机理时首当其冲的问题,但迄今尚未完全解决。习惯上,反应图式的建立仍然凭化学家的经验和知识,因而带有任意性。作者提出了一个矩阵变换方法,可以系统地揭示出反应体系的线性特征,从而为建立反应图式提供了合理的依据^[3]。

研究反应体系中的限制条件和线性特征时,难点是附加限制条件。其中尤其是以线性代数方程形式出现的动力学附加限制条件,因为它们在形式上和计量限制方程相同,无法识别。这在计量学上困惑了半个多世纪的问题,迄今尚无满意的答案。作者进一步发展了已经提出的矩阵变换法,因而圆满地解决了这一问题。

收稿日期:1993-10-05

1 反应体系中的独立变量和限制条件

既然反应体系中各组分的变化量之间存在着某些制约关系,那么能够独立变化的组分数(独立变量数)是多少?自从1876年Gibbs研究化学平衡时提出了组分和独立反应的概念以来,这个独立变量数一直被叫做独立反应数,而组分数成了限制条件数。这使得长期以来,计量学中关于组分和反应的定义和术语相当混乱,典型的例子见文献[10,11,14]。本文力求将有关术语和线性代数中有关定义一致起来,以避免混淆。决定体系中的独立变量数,大体上分三种方法。

1.1 Brinkley 法

倘反应体系中有 m 个组分,它们由 e 个元素组成。总可以写出 $(m \times e)$ 维原子矩阵。用 B 表示该矩阵。倘 B 有秩 R_B ,按 Brinkley 的判断,体系的独立变量数 I 应是^[4]

$$I = m - R_B \quad (1)$$

1.2 Jouguet 法

已知 m 个组分,直接在它们之间尽可能地写出各种计量方程,构成计量矩阵,用 A 表示。倘 A 有秩 R_A ,按 Jouguet 的判断,有^[5]

$$I = R_A \quad (2)$$

由式(1)和(2),显然有 $R_A + R_B = m$ (3)

实际上,仅当体系中没有附加限制条件时,此式才成立。一般情形下,第一个方法只得到最多可能的独立变量数 $I_{\max}, I_{\max} \geq I$ 。第二个方法则是经验方法。仅对反应数目较少的体系,当它的反应图式已经确定时,才能保证得到正确的 I 值。因此,式(3)一般需要修正,得到所谓的 Gibbs 计量规则(Gibbs' Stoichiometric Rule)^[6~8]

$$I \leq m - R_B \quad (4)$$

基于式(4),Aris 和 Mah 提出了一个实验测定 I 的方法。

1.3 实验测定独立变量数^[8]

按照该方法,在反应过程中至少要进行 $(m + 1)$ 次测量。所有测量数据构成一个 $(m + 1)^2$ 维的方阵。该方程的秩即独立变量数 I 。该法要求定量测定所有组分的变化量,不仅工作量可观,而且由于不可避免的实验误差,在正确判断矩阵的秩时仍有不少困难。

如果反应体系没有附加限制,则 $I_{\max} = I$,第一个方法最方便。许多学者仍然建议采用此法,并不断改进,以处理各种特殊情形^[9~11]。但是该方法也遭到强烈的批评。例如,Björn-bom 曾连续发表多篇文章说明该方法的无效^[12~14]。实际上Björn-bom 讨论的都是有附加限制的反应体系。这正是本文要着重讨论的情形。

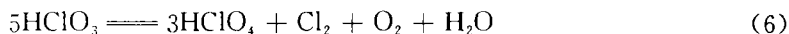
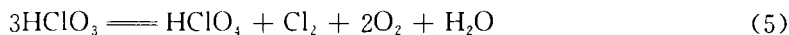
由此可见,首先需要澄清反应体系中可能存在的不同性质的限制条件。此限制条件可分为两类:

计量限制条件——它是基于反应过程中的原子守恒。只要体系中 m 个组分已知,就可以系统地找出所有的计量限制方程,并构成计量限制矩阵^[3]。该矩阵的秩等于原子矩阵的秩。

附加限制条件——是由反应条件下体系本身的特点所产生的限制条件。它们往往来自于体系的热力学和动力学(和机理)行为,并独立于上述计量限制条件。只有通过实验观察才

能确定体系中是否存在附加限制条件。

附加限制条件是使计量学出现困惑和争论的主要原因。需要强调的是,仅当能够判断限制条件的种类后,才能正确解决体系中的独立变量数和线性特征问题。例如,在一定的实验条件下氯酸溶液分解产物中有高氯酸、氯气、氧气和水。为了写出适当的化学方程式,发现可以有許多组不同的计量系数,如



以及它们适当的线性组合,等等。实际上,这种计量式的数目是无限的。出现这种情况的原因就是该体系中存在附加限制条件。为了找出正确描述反应过程的计量方程式,必须首先找出附加限制条件。

如果体系的计量限制矩阵已经求出,那么任何不属于该矩阵的限制方程必然是附加限制。或者,先在计量限制矩阵中选定一组独立的计量限制方程,将它们和别的(由实验或推断得到的)限制方程合并成新的矩阵。如果新矩阵的秩增大,那么这些限制方程是附加限制。

于是,Gibbs 计量规则可以修改成

$$I = m - R_B - k \quad (7)$$

这里 k 是独立的附加限制条件数。

2 反应体系的线性特征

化学反应体系有一个基本特点,即:组分是元素的线性组合,化学方程式又是组分的线性组合。由此可见,化学反应体系必然存在着某些基本的线性特征。揭示这些线性特征,不仅丰富了化学计量学的内涵,也有助于深入研究复杂反应过程,例如复杂反应的热力学和动力学研究。

这里所谓的基本线性特征,是指 m 个组分确定后,它们之间必然存在着的一些线性关系。以往,多数学者局限于从原子矩阵出发,通过解线性代数方程组^[10,11],或者通过矩阵非奇异变换^[7,8]求得一组独立的化学计量式,而且往往只处理没有附加限制的体系。由于独立计量方程组不具有唯一性。因而找出的一组计量方程能否代表实际的化学反应过程,“应该由化学家去作进一步判断”^[8]。值得提出的是,Petho^[15]首先注意到一类所谓好的或简单的化学方程式,它含有最少必要数目的组分。Petho通过解一系列线性代数方程组求出这些简单化学方程式。在近期一篇论文中,Petho和 Kumar 用解 Simplex series 的方法得到本文中所述的计量矩阵 A ^[16]。

数年前,作者已经提出了一个简单的矩阵变换方法来揭示反应体系中的线性特征^[3],但是也限于没有附加限制的情形。按照该方法,体系的原子矩阵 B 如下排列:

$$B = \begin{array}{c|cccc} & E_1 & E_2 & \cdots & E_r \\ \hline M_1 & b_{11} & b_{12} & \cdots & b_{1r} \\ M_2 & b_{21} & b_{22} & \cdots & b_{2r} \\ \cdots & & & & \\ M_m & b_{m1} & b_{m2} & \cdots & b_{mr} \end{array} \quad (8)$$

这里 $M_1, \dots, M_m$ 代表各组分的分子式, 构成组分向量 M ; $E_1, \dots, E_e$ 代表元素, 构成元素向量 E . $b_{11}, b_{12}, \dots$ 是 M_1 中各元素的数量*. 注意矩阵 B 有唯一性, 即对应于向量 M , 只有一个唯一的原子矩阵。

倘 B 的秩是 R_B , 对 B 作初等变换后得到如下形式的矩阵 $B'^{[1]}$:

$$B' = \begin{array}{c|cccccc} & E_1 & E_2 & \cdots & E_{R_B} & \cdots & E_e \\ \hline \sum_{j=1}^{R_B} a_{ij} M_j & b'_{11} & b'_{12} & \cdots & b'_{1R_B} & \cdots & b'_{1e} \\ \sum_j a_{ij} M_j & O & b'_{22} & \cdots & b'_{2R_B} & \cdots & b'_{2e} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_j a_{ij} M_j & O & O & \cdots & b'_{R_B R_B} & \cdots & b'_{R_B e} \\ \hline \sum_{j=1}^{R_B} a_{(R_B+1)j} M_j + a_{(R_B+1)(R_B+1)} M_{(R_B+1)} & O & O & \cdots & O & \cdots & O \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_{j=1}^{R_B} a_{mj} M_j + a_{m(R_B+1)} M_m & O & O & \cdots & O & \cdots & O \end{array} \quad (9)$$

该变换的实质, 是对体系中所有元素依次配平。 B' 中左下角 $(m - R_B)$ 个式子就是一组配平了的计量方程。这样得到的计量方程有两个特点:

- 1) 每个方程中组分数不大于 $(R_B + 1)$ 个;
- 2) 每个方程中有一个组分被表示成其余 R_B 个组分的线性组合, 即有:

$$M_j = \sum_{i=1}^{R_B} \beta_{ij} M_i \quad (j = R_B + 1, \dots, m) \quad (10)$$

β_{ij} 为组合系数。令 t 是计量方程中的组分数。我们定义简单计量方程 (Simple Stoichiometric Equation, SSE) 必须满足如下两个必要条件:

$$1) \quad t \leq R_B + 1 \quad (11)$$

2) 包含最少组分数。这意味着如果在一个 SSE 中再删去任何一个组分, 该计量方程便不能成立。

值得指出的是, 用上述矩阵变换方法唯一地得到 SSE. 相反, 不满足 SSE 条件的计量方程叫做组合计量方程 (Combined Stoichiometric Equation, CSE).

区分简单计量方程和组合计量方程有重要意义。已经证明, m 个组分间能够构成的 SSE 的最大数目 $S_{\max}$ 是^[3]

$$S_{\max} = \binom{m}{R_B + 1} = \frac{m!}{(R_B + 1)!(m - R_B - 1)!} \quad (12)$$

因此, 反应体系中 SSE 的数目是有限的, 而且可用矩阵变换法或其他方法求出。相反, CSE 的数目是无限的, 它们一定可以表示成 SSE 的线性组合。式 (5)、(6) 是 CSE 的例子。

* 倘同一组分处于不同相态, 可用下标 g, l, S_1, S_2 等区分, 这样各态可看成一个组分; 倘用离子式表示组分, E 中应包括电荷项。

如果反应体系中共有 w 个简单计量方程, 它们构成一个特定的集合 A :

$$A = \begin{array}{c|cccc} & M_1 & M_2 & \cdots & M_m \\ \hline A_1 & a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1m} \\ A_2 & a_{21} & a_{22} & \cdots & a_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ A_w & a_{w1} & a_{w2} & \cdots & a_{wm} \end{array} \quad (13)$$

A 叫做计量矩阵。显然, A 和 B 一样有唯一性。倘 A 的秩是 R_A , 类似式(10)有

$$A_j = \sum_{i=1}^{R_A} \alpha_{ij} A_i \quad (j = R_A + 1, \cdots w) \quad (14)$$

α_{ij} 为组合系数。一般情形下, 只有 SSE 才能描述化学反应过程, 因此矩阵 A 提供了选择适当的化学方程式的基础。换言之, 任何图式应当由 A 中 SSE 的一部或全部构成。

将 A 的转置矩阵 A^T , 或者更方便些, 将 A 中 R_A 个线性独立的计量方程构成的子矩阵的转置矩阵 A_I^T 作如下安排:

$$A_I^T = \begin{array}{c|cccc} & A_1 & A_2 & \cdots & A_{R_A} \\ \hline \triangle n_1 & a_{11} & a_{21} & \cdots & a_{R_A 1} \\ \triangle n_2 & a_{12} & a_{22} & \cdots & a_{R_A 2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \triangle n_m & a_{1m} & a_{2m} & \cdots & a_{R_A m} \end{array} \quad (15)$$

式中 $\triangle n_i = n_i - n_i^0$, 表示体系中任一时刻组分 i 的变化量。对矩阵 A_I^T 作类似的初等变换, 得到矩阵 A_I^{T*} 如下:

$$A_I^{T*} = \begin{array}{c|cccc} & A_1 & A_2 & \cdots & A_{R_A} \\ \hline \sum_{j=1}^{R_A} l_{1j} \triangle n_j & a'_{11} & a'_{21} & \cdots & a'_{R_A 1} \\ \sum_j l_{2j} n_j \triangle_j & O & a'_{22} & \cdots & a'_{R_A 2} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_j l_{ij} \triangle n_j & O & O & \cdots & a'_{R_A R_A} \\ \hline \sum_{j=1}^{R_A} l_{(R_A+1)j} \triangle n_j + l_{(R_A+1)(R_A+1)} \triangle n_{(R_A+1)} & O & O & O & \cdots & O \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \sum_{j=1}^{R_A} l_{mj} \triangle n_j + l_{m(R_A+1)} \triangle n_m & O & O & O & \cdots & O \end{array} \quad (16)$$

该变换的实质是将第 $(R_A + 1)$ 个组分及其以后各组分的变化量用 R_A 个独立组分变化量的线性组合表示出来。因此,式(16)中左下角 $(m - R_A)$ 个方程式,即表示一组线性独立的计量限制方程。这种限制方程同样有两个特点:每个限制方程中所含的组分数不超过 $R_A + 1$ 个;每个限制方程中有一个组分变化量可表示成其余 R_A 个组分变化量的线性组合。即有

$$\Delta n_j = \sum_{i=1}^{R_A} \gamma_{ji} \Delta n_i \quad (j = R_A + 1, \dots, m) \quad (17)$$

γ_{ji} 是组合系数。令 u 是计量限制方程中的组分数。定义简单计量限制方程(Simple Stoichiometric Restrictive Equation, SSRE)需满足两个必要条件:

- 1) $u \leq R_A + 1$ (18)
- 2) 包含最少组分数。含意同 SSE。

用上述矩阵变换法唯一地得到 SSRE。 m 个组分间能够构成的 SSRE 的最大数目 $SS_{\max}$ 是^[3]

$$SS_{\max} = \binom{m}{R_A + 1} \quad (19)$$

因此,反应体系中 SSRE 的数目也是有限的,而且可以系统地找出。设体系中 SSRE 的数目是 v 个,它们构成一个特定的集合 L 如下:

$$L = \begin{array}{c|cccc} & \Delta n_1 & \Delta n_2 & \cdots & \Delta n_m \\ \hline L_1 & l_{11} & l_{12} & \cdots & l_{1m} \\ L_2 & l_{21} & l_{22} & \cdots & l_{2m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ L_v & l_{v1} & l_{v2} & \cdots & l_{vm} \end{array} \quad (20)$$

同样地,矩阵 L 也有唯一性。倘 L 有秩 R_L , 同样有

$$L_j = \sum_{i=1}^{R_L} \delta_{ij} L_i \quad (j = R_L + 1, \dots, v) \quad (21)$$

δ_{ij} 是组合系数。

矩阵 L 有两个用途:用以识别简单计量限制方程,组合计量限制方程(Combined Stoichiometric Restrictive Equation, CSRE)以及附加限制方程(Additional Restrictive Equation, ARE)。CSRE 必然是 SSRE 的线性组合,ARE 则不是。因此,如果任何方法得到的限制方程和矩阵 L 合并后,新矩阵的秩大于 R_L , 它们就必然是 ARE;只要实验测定了 R_L 个独立组分的变化量,就可以在 L 中直接找出 $(m - R_L)$ 个相应的 SSRE,从而求得所有组分的变化量^[17]。

例 1. 讨论氯酸分解的例子。据式(5)、(6),该体系组分数 $m = 5$, 它的原子矩阵 B 是:

$$B = \begin{array}{c|ccc} & \text{H} & \text{Cl} & \text{O} \\ \hline \text{HClO}_3 & 1 & 1 & 3 \\ \text{HClO}_4 & 1 & 1 & 4 \\ \text{Cl}_2 & 0 & 2 & 0 \\ \text{O}_2 & 0 & 0 & 2 \\ \text{H}_2\text{O} & 2 & 0 & 1 \end{array} \quad (22)$$

秩 $R_B = 3$. 由 B 可以得到计量矩阵 A . 由式(10), 该体系 $S_{\max} = 5$, 实际只得到4个 SSE, 它构成如下的计量矩阵:

$$A = \begin{array}{c|ccccc} & \text{HClO}_3 & \text{HClO}_4 & \text{Cl}_2 & \text{O}_2 & \text{H}_2\text{O} \\ \hline A_1 & -2 & 2 & 0 & -1 & 0 \\ A_2 & -7 & 5 & 1 & 0 & 1 \\ A_3 & 0 & -4 & 2 & 7 & 2 \\ A_4 & -4 & 0 & 2 & 5 & 2 \end{array} \quad (23)$$

秩 $R_A = 2$. 因此, 假如体系中没有附加限制条件, 它至少应该包括两个化学反应. 由 A 或它的子矩阵的秩置阵可以进而求出计量限制矩阵 L . 按式(19), 该体系 $SS_{\max} = 10$, 实际上只得到8个 SSRE. 它们组成如下的矩阵 L :

$$L = \begin{array}{c|ccccc} & \Delta n_{\text{HClO}_3} & \Delta n_{\text{HClO}_4} & \Delta n_{\text{Cl}_2} & \Delta n_{\text{O}_2} & \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \\ \hline L_1 & 0 & 0 & -1 & 0 & 1 \\ L_2 & 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ L_3 & 1 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ L_4 & -1 & 0 & -7 & 2 & 0 \\ L_5 & 5 & 7 & 0 & 4 & 0 \\ L_6 & 0 & 1 & -5 & 2 & 0 \\ L_7 & 0 & -1 & 0 & -2 & 5 \\ L_8 & 1 & 0 & 0 & -2 & 7 \end{array} \quad (24)$$

秩 $R_L = 3$, 表示该体系中任何真实的化学方程式必须满足式(24)中一组 R_L 个独立的计量限制条件. 注意式(24)中式 L_1 , 它表示

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} - \Delta n_{\text{Cl}_2} = 0$$

或

$$\Delta n_{\text{H}_2\text{O}} = \Delta n_{\text{Cl}_2}$$

即, 该体系中氯气和水的生成量必然相等. 式(25)是一个 SSRE, 与实际反应方程无关! 假如体系中反应按式(5)进行, 则必然有下述计量限制:

$$\Delta n_{\text{HClO}_4} \begin{array}{c} \parallel \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \\ \parallel \\ \Delta n_{\text{Cl}_2} \end{array} \quad (26)$$

式(26)中包括两个 ARE 和一个 SSRE. 如果反应按式(6)进行, 必须有计量限制:

$$\Delta n_{\text{Cl}_2} \begin{array}{c} \parallel \\ \Delta n_{\text{H}_2\text{O}} \\ \parallel \\ \Delta n_{\text{O}_2} \end{array} \quad (27)$$

式(27)同样包括两个 ARE 和一个 SSRE.

由此可见,如果没有一个系统的方法,便无法区别不同种类的限制条件。这就是化学计量学中难以确定独立变量(独立反应)数的关键所在。

由此可见,一旦反应体系中 m 个组分被确定,它的原子矩阵 B 、计量矩阵 A 和计量限制矩阵 L 也就完全确定。这些矩阵概括了反应体系固有的线性特征。

由线性代数知识,矩阵的秩表示相应线性空间的维数。一旦空间中一组线性独立的组元被选定(这种选择方式不是唯一的),就可以由它们组合出该空间中所有其余的组元。这种将组元分为线性独立和线性相关两部分的方法同样适用于化学反应体系。由 B 、 A 和 L 的结构可知:原子矩阵相应于组分空间,它的秩 R_B 表示体系的独立组分数,而式(10)表示独立组分和非独立组分间的关系;类似地,计量矩阵相应于反应空间,它的秩 R_A 表示体系的独立反应数,式(14)表示独立反应和非独立反应间的关系;计量限制矩阵有完全类似的意义。因此,独立组分,独立反应,独立计量限制条件等都只是相对的概念。我们可以在矩阵 B 、 A 和 L 中分别选择 R_B 、 R_A 和 R_L 个线性独立量,它们有明确的数学含意,但并不一定有明确的化学含意。

3 附加限制对反应体系线性特征的影响

如果不能区分两类不同的限制条件,势必无法定义什么是附加限制。以往多数研究工作,局限在 Gibbs 计量规则范围内讨论独立反应数问题,直接涉及附加限制条件的讨论不多。

Björnbom 指出,至少有四种情形使得 $I < m - R_B$ ^[13]: 没有化学反应发生;组分中包含惰性物;某些分子中有惰性基团,它们在反应过程中是惰性的,引起分子变化过程的限制。例如甲苯临氢脱甲基反应中的芳环是惰性的;反应机理引起的限制。

上述第一种情形自然没有意义。第二种情形实际上不引起附加限制。倘如体系中每增加一个惰性物(指不参与反应的介质),组分数和秩 R_B 均增加一个单位,因而独立限制条件数不变。第三种情形,实际上无法定义所谓惰性基团究竟是什么。第三和第四种情形都可归结于动力学限制,而它们必然可由实验手段检测出来。

Smith 和 Missen 提出附加计量限制的概念^[18]。但是事实上并未能区分计量限制和附加限制。他们处理附加条件的方法是用它去修饰原子矩阵。这样固然减少了独立变量数,但是使原子矩阵 B 失去了唯一性。本文已经表明,矩阵 B 是分析体系线性特征的基础。

必须指出,动力学附加限制不仅使体系的独立变量数减少,而且改变了计量矩阵的结构。换言之,矩阵 A 中的 SSE 已不再能描述实际反应过程。实际的,可以描述反应过程的计量方程必须包括附加限制条件的影响。既然 SSE 已不适用,实际化学方程式必然属于组合计量方程(CSE),怎样找出满足附加限制条件的所有可能的 CSE?据作者知,还没有一个系统方法。因而在决定包含附加限制条件的复杂体系的反应图式时,出现任意性乃至错误的选择。

倘已知体系有 k 个独立的附加限制条件,那么体系中独立限制条件总数增加到 $(R_L + k)$ 个,同时独立反应数减少到 $(m - R_L - k)$ 个。这意味着反应空间维数的减少和计量限制空间维数的增加。因此,矩阵 A 和 L 的结构必然发生变化。为研究附加限制的影响,先将矩阵 L 中一组线性独立的 SSRE 和 k 个独立的 ARE 合并,按下式构成工作矩阵 W :

$$\begin{array}{c|ccccccc}
 & L_1 & L_2 & \cdots & L_{R_L} & L_{R_L+1} & \cdots & L_{R_L+k} \\
 \hline
 W = & \begin{array}{c} M_1 \\ M_2 \\ \cdots \\ M_m \end{array} & \begin{array}{c} w_{11} \\ w_{21} \\ \cdots \\ w_{m1} \end{array} & \begin{array}{c} w_{12} \\ w_{22} \\ \cdots \\ w_{m2} \end{array} & \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \\ \cdots \\ \cdots \end{array} & \begin{array}{c} w_{1R_L} \\ w_{2R_L} \\ \cdots \\ w_{mR_L} \end{array} & \begin{array}{c} w_{1(R_L+1)} \\ w_{2(R_L+1)} \\ \cdots \\ w_{m(R_L+1)} \end{array} & \begin{array}{c} \cdots \\ \cdots \\ \cdots \\ \cdots \end{array} & \begin{array}{c} w_{1(R_L+k)} \\ w_{2(R_L+k)} \\ \cdots \\ w_{m(R_L+k)} \end{array}
 \end{array} \quad (28)$$

注意 W 中列向量是 M 而不是 ΔN . $w_{11}, w_{21}, \cdots, w_{m1}$ 是限制方程 L_1 中相应组分变化量 Δn_i 的系数。显然, 矩阵 W 有秩 $R_w = R_L + k$. 用文献[3]中相同方法对 W 作变换, 即可得到新的, 经修饰的计量矩阵 A_m . 新矩阵 A_m 有如下特点:

$$1) \quad \text{秩 } R_{A_m} = m - R_w = m - R_L - k = R_A - k \quad (29)$$

R_{A_m} 等于体系的独立变量数。

$$2) \quad A_m \text{ 中各计量方程包含的组分数 } t_m \text{ 满足条件}$$

$$t_m \leq R_L + k + 1 = R_B + k + 1 \quad (30)$$

注意这些计量方程已经是 CSE, 但满足 $R_L + k$ 个独立计量限制条件。

$$3) \quad \text{满足上述条件的 CSE 的最大数目 } S'_{\max} \text{ 是}$$

$$S'_{\max} = \binom{m}{R_B + k + 1} \quad (31)$$

因此, 这组 CSE 的数目也是有限的。

由此可见, 矩阵 A_m 和 A 一样具有唯一性。得到 A_m 后, 再找出新的, 经修饰的计量限制矩阵 L_m 就容易了, 方法完全相同。得到的 L_m 有如下特点:

$$1) \quad \text{秩 } R_{L_m} = R_L + k \quad (32)$$

$$2) \quad L_m \text{ 中各计量限制方程中组分数 } u_m \text{ 满足}$$

$$u_m \leq R_A - k + 1 \quad (33)$$

它们仍然满足 SSRE 的必要条件。

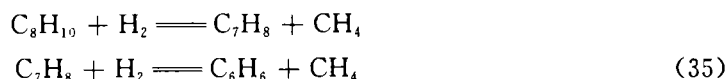
$$3) \quad \text{最多可能的方程数目 } SS'_{\max} \text{ 是}$$

$$SS'_{\max} = \binom{m}{R_A - k + 1} \quad (34)$$

因此, 经修饰的 SSRE 的数目也是有限的, 故和 L 一样, 矩阵 L_m 也有唯一性。

综上所述, 附加限制条件不改变原子矩阵 B , 但改变计量矩阵和计量限制矩阵的秩和结构。经修饰的矩阵 A_m 和 L_m 可以系统地找出, 它们和原有矩阵 A 和 L 有类似性质。因此, 对于有附加限制的反应体系, 它的矩阵 B 、 A_m 和 L_m 构成基本的线性特征。

例2 Björnborn 从分析反应机理着手, 认为二甲苯临氢脱甲基反应体系是由下述两个反应组成^[14]:



在此情形下, 显然, 氢的消耗量和甲烷的生成量必然相等。即有条件

$$\Delta n_{H_2} + \Delta n_{CH_4} = 0 \quad (36)$$

暂且,我们未知式(36)是计量限制还是附加限制。该体系组分数 $m = 5$, 它的原子矩阵是:

$$B = \begin{array}{c|cc} & C & H \\ \hline C_8H_{10} & 8 & 10 \\ C_7H_8 & 7 & 8 \\ C_6H_6 & 6 & 6 \\ CH_4 & 1 & 4 \\ H_2 & 0 & 2 \end{array} \quad (37)$$

秩 $R_B = 2$, 因此 $t \leq 3$, $S_{\max} = \begin{pmatrix} 5 \\ 3 \end{pmatrix} = 10$, 得到的计量矩阵是:

$$A = \begin{array}{c|ccccc} & C_8H_{10} & C_7H_8 & C_6H_6 & CH_4 & H_2 \\ \hline A_1 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ A_2 & -10 & 11 & 0 & 3 & 0 \\ A_3 & -7 & 8 & 0 & 0 & 3 \\ A_4 & 0 & -9 & 10 & 3 & 0 \\ A_5 & 0 & -6 & 7 & 0 & 3 \\ A_6 & -9 & 0 & 11 & 6 & 0 \\ A_7 & -3 & 0 & 4 & 0 & 3 \\ A_8 & 0 & 0 & -1 & 6 & -9 \\ A_9 & 0 & -1 & 0 & 7 & -10 \\ A_{10} & -1 & 0 & 0 & 8 & -11 \end{array} \quad (38)$$

秩 $R_A = 3$. 因此 $u \leq 4$, $SS_{\max} = \begin{pmatrix} 5 \\ 4 \end{pmatrix} = 5$, 得到的计量限制矩阵是:

$$L = \begin{array}{c|ccccc} & \Delta n_{C_8H_{10}} & \Delta n_{C_7H_8} & \Delta n_{C_6H_6} & \Delta n_{CH_4} & \Delta n_{H_2} \\ \hline L_1 & 8 & 7 & 6 & 1 & 0 \\ L_2 & -11 & -10 & -9 & 0 & 1 \\ L_3 & 0 & -3 & -6 & 11 & 8 \\ L_4 & 3 & 0 & -3 & 10 & 7 \\ L_5 & 2 & 1 & 0 & 3 & 2 \end{array} \quad (39)$$

秩 $R_L = R_B = 2$.

方程(35)没有包括在矩阵 A 中, 而组分数 $t = 4$. 显然, 式(35)是组合计量方程。现在将式(36)和(39)合并, 结果使秩增加。因此, 式(36)是附加限制条件, 记作 L_k .

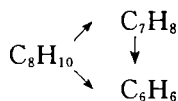
为了得到矩阵 A_m , 任取 L 中一组独立计量限制方程, 如 L_1 和 L_3 , 并使之和 L_k 合并成工作矩阵:

$$W = \begin{array}{c|ccc} & L_1 & L_3 & L_k \\ \hline C_8H_{10} & 8 & 0 & 0 \\ C_7H_8 & 7 & -3 & 0 \\ C_6H_6 & 6 & -6 & 0 \\ CH_4 & 1 & 11 & 1 \\ H_2 & 0 & 8 & 1 \end{array} \quad (40)$$

将矩阵 W 当作原子矩阵 B , 用同样方法变换出经修饰的计量矩阵如下:

$$A_m = \begin{array}{c|ccccc} & C_8H_{10} & C_7H_8 & C_6H_6 & CH_4 & H_2 \\ \hline A'_1 & -1 & 2 & -1 & 0 & 0 \\ A'_2 & -1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\ A'_3 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 \\ A'_4 & -1 & 0 & 1 & 2 & -2 \end{array} \quad (41)$$

A_m 的秩 $R_{A_m} = 2$, 而且 $t_m \leq 4$, $S'_{\max} = \binom{5}{4} = 5$ 矩阵 A_m 构成了满足所有限制条件的所有可能的组合计量方程的一个特定的集合。Björnborn 提出的, 包含两个 CSE 的反应图式, 即矩阵 A_m 中的 A'_2 和 A'_3 . 这只是一种可能的图式。实际上, 由 A'_2 、 A'_3 和 A'_4 构成的三角形图式可能是比较全面的考虑:



由 A_m 的转置矩阵 A_m^T , 经同样的变换得到经修饰的计量限制矩阵如下:

$$L_m = \begin{array}{c|ccccc} & \Delta n_{C_8H_{10}} & \Delta n_{C_7H_8} & \Delta n_{C_6H_6} & \Delta n_{CH_4} & \Delta n_{H_2} \\ \hline L'_1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ L'_2 & 0 & -1 & -2 & 1 & 0 \\ L'_3 & 0 & 1 & 2 & 0 & 1 \\ L'_4 & 1 & 0 & -1 & 1 & 0 \\ L'_5 & -1 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ L'_6 & 2 & 1 & 0 & 0 & -1 \\ L'_7 & 2 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ L'_8 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 \end{array} \quad (43)$$

L_m 的秩 $R_{L_m} = 3$, 而且满足 $u_m \leq 3$, $SS'_{\max} = \binom{5}{3} = 10$. 注意附加限制式(36)已经包括在 L_m 中。 L_m 中任意一组 R_{L_m} 个线性独立的计量限制方程可被用于物料衡算。注意 L'_1 和 L'_8 是线性相关的两个附加限制条件, 因而 $k = 1$.

本文限于讨论动力学(线性)限制条件对反应体系线性特征的影响,这是附加限制问题的关键所在。非线性限制条件必然独立于线性限制条件,它们容易被识别。例子见文献[2]。

4 结 论

1) 在研究反应体系中独立变量和限制条件的相互关系时,由原子矩阵出发的方法是最佳方法。Gibbs 计量规则可修饰为如下等式

$$I = m - R_B - k$$

该式适用于各种反应体系。

2) 反应体系中的限制条件分为两大类:计量限制和附加限制。区分并识别两类限制条件,是正确把握反应体系中组分和反应关系问题的关键。

3) 任一反应体系,只要 m 个组分确定,就可以通过矩阵变换系统地找出它的原子矩阵 B ,计量矩阵 A 和计量限制矩阵 L 。这三个矩阵都有唯一性,表征反应体系固有的基本线性特征。

4) 附加限制,主要是动力学附加限制条件,它不影响矩阵 B ,但改变矩阵 A 和 L 的结构。阐述附加限制条件影响的方法已经被提出。用该方法得到的、经修饰的计量矩阵 A_m 和计量限制矩阵 L_m 也都具有唯一性,能够正确描述实际反应体系。 A_m 、 L_m 和 B 一起,共同表征有附加限制的反应体系的基本线性特征。

参 考 文 献

- 1 殷福珊,刘文华. 化学通报,1987,(6):53
- 2 殷福珊. 化学通报,1988,(8):46
- 3 Yin Fushan. Ind Eng Chem Res, 1990,(29):34
- 4 Brinkley S R. J Chem Phys. 1946,(14):563
- 5 Jouguet E, Polytech J Ec. (Paris) Ser. 2, 1921, 21:61
- 6 Christiansen J A. Advances in Catalysis, 1953,(5):311
- 7 H. Ø. 斯捷潘诺夫等. 物理化学中的线性代数方法. 科学出版社, 1982
- 8 Aris R, S Mah R H. Ind Eng Chem. Fundam. 1963,(2):90
- 9 Whitwell J C, S R Dartt. AIChE J. 1973,(19):1114
- 10 Smith W R, Missen R W. Chem Eng Education, 1979, Winter, 26
- 11 Hofman H, Schubert E. Int. Chem. Eng. 1976,(16):132
- 12 Björnborn P H. AIChE J. 1974,(20):1026
- 13 Björnborn P H. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1975,(14):102
- 14 Björnborn P H. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1981,(20):161
- 15 Pethö A. Chem. Eng Sci. 1965,(20):791
- 16 Pethö A, Kumar S. Int Chem Eng, 1985,(25)267
- 17 殷福珊. 石油化工. 1987,(16)704
- 18 Smith W R, Missen R W. Chemical Reaction Equilibrium Analysis. John Wiley, 1982

The Restrictive Equations and Linear Characters in a Chemical Reaction System

Yin Fushan

(Dept. of and Chem. Eng.)

Abstract Two different kind of restrictive conditions may occur in a chemical reaction system, i. e. stoichiometric restrictions and additional restrictions, and they have been defined and distinguished each other, so that the Gibbs' stoichiometric rule has been modified as $I = m - R_B - k$. Additional restrictive conditions and their influence on the linear characters of a reaction system have been discussed. It has been proved that they do not influence the atomic matrix but change the structures of both stoichiometric matrix and restrictive matrix. The method for finding such modified matrices has been discovered.

Key-words Stoichiometry; Independent variables; Linear character