

科技用書

化工熱力學

INTRODUCTION TO

Chemical Engineering Thermodynamics

J.M. SMITH / H.C. VAN NESS

古維煜 編譯

大行出版社印行

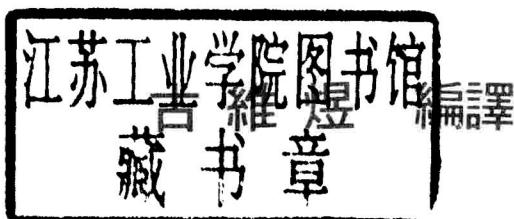
科技用書

化 工 热 力 学

INTRODUCTION TO

Chemical Engineering Thermodynamics

J.M. SMITH / H.C. VAN NESS



大行出版社印行

序 言

本書係以 J.M.SMITH 和 H.C.VAN NESS 合著之
“INTRODUCTION TO Chemical Engineering
Thermodynamics” 為主，及參考一些其他資料編纂而成。

應用於工程上的熱力學，其原理皆相同，然而這些原理經常是很抽象的，因此在教授這些原理時，除非能將學生引入工程方面的興趣，否則不易收到立竿見影的功效，而原書即具有這種特質。原書的主旨，乃以化學工程的觀點，討論一些熱力學的問題。很實用，尤其是例題的解析極為詳盡，一般學生都很樂於接納。

熱力學的變數很多，關係複雜，但因原書講求實用，難免有無法兼顧之嫌。因此筆者在編纂本書時，亦酌情加入，並將熱力學所常用之基本數學，簡列於附錄 A，讀者不妨隨時參考之。第二章和第六章為熱力學的兩個基本定律，第一定律較易懂，第二定律則較抽象；原書對於熱力學為何有了第一定律，還要建立第二定律，交代不甚清晰，本書在第六章的開場白中，即說明其理由，以引起動機。此外，對於熵(**Entropy**)之來源和性質，也以較廣之篇幅敘述之，在使讀者有明晰的基本觀念，然後方可談論其應用。

為了區別及強調狀態函數和非狀態函數的觀念，本書自始至終都分別以 **d** 表示正則微分，改用 **D** 表示非正則微分，以便隨時提醒讀者。此外讀者諸君對於 **Q** 和 **W** 之正負值似應特加留意（尤其是在討論熱機時），本書為了統一起見，除了第十章的冷凍工程外，所規定皆同，此點與原書稍有出入。

本書中所用之符號極為繁多，易於混淆，且可能與其他書籍所使用者不同，例如以 **V** 表示物質之總容積，以 **v** 表示莫耳容積或比容，但所有壓力皆以小寫之 **p** 表示，讀者在閱讀時，請隨時對照目錄後之

符號表。本書內專有名詞之翻譯，大多以新陸書局所印行之“化學化工大辭典”為準，以便於查詢。

本書可作為一般大學化工系，二專，及五專學生之教本或參考書，及工廠技術人員在職進修之用。全書可供作兩學期的課程，亦可省略後半部一些應用的章節，而作為一個學期的教本。

筆者才疏學淺，編譯時雖以縝密認真之態度從事，誤漏之處尚多，敬祈先進學者惠予指正，實所至盼。

編者謹識

中華民國六十三年七月

符 號 表

英文字母

<i>A</i>	面積
<i>A</i>	功函數或 Helmholtz 自由能 = $E - TS$
<i>A</i>	阿瑪加特壓縮因數
<i>a</i>	加速度
<i>a</i>	活度
<i>C</i>	成分數
<i>C_p</i>	等壓莫耳熱容量
<i>C_v</i>	等容莫耳熱容量
<i>c_p</i>	等壓之比熱 (每單位質量之等壓熱容量)
<i>c_v</i>	等容之比熱 (每單位質量之等容熱容量)
<i>D</i>	直徑
<i>D</i>	非正則微分
<i>d</i>	正則微分
<i>E</i>	內能
<i>F</i>	力
<i>F</i>	自由能，或 Gibbs 自由能 = $H - TS$
<i>F_i</i>	成分 <i>i</i> 在溶液中之部份自由能
ΔF°	化學反應之標準自由能變化量
<i>f</i>	純物質之逸壓
<i>f_i</i>	成分 <i>i</i> 在溶液中之逸壓
<i>G</i>	一般之熱力學狀態函數
<i>g</i>	該地區之重力加速度

g_c	因次常數，其值為 $32.1740 (\ell b m / \ell bf) (ft / sec^2)$
H	焓 = $E + pV$
\bar{H}_i	成分 i 在溶液中之部份焓
ΔH°	標準化學反應熱
ΔH_f°	標準生成熱
ΔH_c°	標準燃燒熱
K	相平衡常數
K_c, K_p 等。	化學反應平衡常數
L	長度
M	分子量
m	質量
n	莫耳數
P	相數
p	壓力
p_c	臨界壓力
p_r	對比壓力
p_i	氣體溶液中，成分 i 之純成分壓力
\bar{p}_i	氣體溶液中，成分 i 之分壓力， $\bar{p}_i = y_i p$
p'	蒸氣壓
Q	熱
Q_p	等壓過程之熱
Q_v	等容過程之熱
R	氣體常數
S	熵
s	距離
T	絕對溫度， $^{\circ}K$ 或 $^{\circ}R$
T_c	絕對臨界溫度

T_r	對比溫度
T_o	外界之絕對溫度
t	溫度， $^{\circ}C$ 或 $^{\circ}F$
u	速度
V	變度或自由度
V	總容積
V_i	氣體溶液中，成分 i 之純成分容積
\bar{v}_i	成分 i 在溶液中之部份容積
v	莫耳容積或比容
v_c	臨界容積
W	功
W_s	流動過程之軸功
x_i	成分 i 在溶液中之莫耳分數，尤其是指液相
y_i	成分 i 在氣相之莫耳分數
z	在基準面上之高度
Z	壓縮因數 = $p v / R T$
Z_c	臨界壓縮因數 = $p_c v_c / R T_c$

希臘字母

α	剩餘容積 = $R T / p - v$
α, β, γ	在公式 $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ 中之常數
γ	氣體之莫耳熱容量之比值 = C_p / C_v
γ	活度係數 = $f_i / x_i f_i$
δ	在公式 $p v^\delta = \text{常數}$ ，中之常數
Δ	表示有限量變化；即最終之值減去最初之值
η	焦耳一湯姆遜係數
η_r	需功過程之熱力學效率
η_P	產功過程之熱力學效率

4 符號表

μ 化勢 = \bar{F}_i

μ 黏度

ρ 密度

ϕ 逸壓係數 = f/p ，或 $\bar{f}_i/x_i p$

注 意

- 1 ° 在右上角之符號表示標準狀態
- 2 * 在右上角之符號表示零壓狀態或在任何壓力之理想氣體狀態。
- 3 若要指明任何廣延性質(除了容積以外)之總值，則在記號下面加一條槓，例如， \underline{H} ， \underline{S} ，等。

化工熱力學

目 錄

第一章 緒 論	1
§ 1 - 1 热力學之範圍 (The Scope of Thermodynamics)	1
§ 1 - 2 基本量 (Fundamental Quantities)	2
§ 1 - 3 時 間 (Time)	2
§ 1 - 4 距 離 (Distance)	2
§ 1 - 5 質 量 (Mass)	2
§ 1 - 6 力 (Force)	3
§ 1 - 7 溫 度 (Temperature)	5
§ 1 - 8 次級量 (Secondary Quantities)	9
§ 1 - 9 容 積 (Volume)	9
§ 1 - 10 壓 力 (Pressure)	10
§ 1 - 11 功 (Work)	13
§ 1 - 12 能 量 (Energy)	14
§ 1 - 13 热 (Heat)	17
§ 1 - 14 一些名詞之定義	18
習 題 一	20
第二章 热力學第一定律及其他基本概念 (The First Law and Other Basic Concepts)	22
§ 2 - 1 焦耳熱功實驗 (Joule's Experiments of Work and Heat)	22
§ 2 - 2 內 能 (Internal Energy)	22
§ 2 - 3 热力學第一定律 (The First Law of Thermodynamics)	23

2 目 錄

§ 2 - 4 定質量密閉系統 (The Constant Mass and Close Systems)	24
§ 2 - 5 热力學之狀態及狀態函數 (The Thermodynamic State and State Functions)	27
§ 2 - 6 焓 (Enthalpy)	28
§ 2 - 7 Q 與 ΔH 間之關係	30
§ 2 - 8 热容量 (Heat Capacity)	31
§ 2 - 9 C_p 與 C_v 間之關係	33
§ 2 - 10 穩定流動過程 (The Steady - State Flow Process)	35
§ 2 - 11 相 律 (Phase rule)	39
習 題 二	45
第三章 理想氣體 (The Ideal Gas)	47
§ 3 - 1 理想氣體定律 (The ideal gas law)	47
§ 3 - 2 等容過程 (The Constant - volume , or Isometric, Process)	51
§ 3 - 3 等壓過程 (The Constant - pressure , or Isobaric, Process)	52
§ 3 - 4 等溫過程 (The Constant - temperature , or Isothermal , Process)	53
§ 3 - 5 絶熱過程 (The Adiabatic Process)	54
§ 3 - 6 多變過程 (The Polytropic Process)	57
習 題 三	63
第四章 流體之壓力 — 容積 — 溫度關係 (Pressure-volume-temperatate Relations of Fluids)	66
§ 4 - 1 純物質之 $p - v - T$ 行為 (The $p - v - T$ Behavior of Pure Substances)	67

§ 4 - 2 氣體之狀態方程式 (Equations of State of Gases)	69
§ 4 - 3 氣體之壓縮因數及對應狀態原理 (The Compressibility Factor and The Principle of Corresponding State)	74
§ 4 - 4 壓縮數據之實驗值 (The Experimental Compressibility data)	80
§ 4 - 5 混合氣體 (Gas Mixtures)	86
§ 4 - 6 液體之行為 (The Behavior of Liquids)	98
習題四	100
第五章 热效應 (Heat Effects)	103
§ 5 - 1 氣體之熱容量對溫度之變化 (Heat Capacities of Gases as a Function of Temperature)	103
§ 5 - 2 液體及固體之比熱 (Specific Heats of Liquids and Solids)	114
§ 5 - 3 因相變化所伴生之熱效應 (Heat Effects Accompanying Phase Changes)	117
§ 5 - 4 標準反應熱 (The Standard Heat of Reaction)	122
§ 5 - 5 標準生成熱 (The Standard Heat of Formation)	123
§ 5 - 6 標準燃燒熱 (The Standard Heat of Combustion)	128
§ 5 - 7 溫度對標準反應熱之影響	130
§ 5 - 8 工業反應之熱效應 (Heat Effects of Industrial Reactions)	134
§ 5 - 9 混合過程之熱效應 (Heat Effects of Mixing Processes)	139
習題五	155
第六章 热力學第二定律 (The Second Law of Thermodynamics)	158

4 目 錄

§ 6 - 1	第二定律之敘述 (Statement of the Second Law)	158
§ 6 - 2	熱 機 (The Heat Engine)	159
§ 6 - 3	卡諾循環 (Carnot Cycle)	161
§ 6 - 4	理想氣體之卡諾循環 (Ideal Gas in a Carnot Cycle)	163
§ 6 - 5	熵之定義 (The Definition of Entropy)	165
§ 6 - 6	證明 S 為熱力學性質 (The Proof That S is a Thermodynamic Property)	167
§ 6 - 7	可逆過程熵之變化	173
§ 6 - 8	不可逆過程熵之變化之實例	176
§ 6 - 9	熵變化及不可逆性	186
	習 題 六	189
第七章	流體之熱力學性質 (Thermodynamic Properties of Fluids)	191
§ 7 - 1	熱力學性質間之關係 (Relationships among the Thermodynamic Properties)	191
§ 7 - 2	單相系統之熱力學性質 (Thermodynamic Properties of a Single-phase System)	193
§ 7 - 3	兩相區 (The Two-phase Region)	202
§ 7 - 4	熱力學圖形之種類 (Types of Thermodynamic Diagrams)	204
§ 7 - 5	熱力學性質表 (Tables of Thermodynamic Properties)	208
§ 7 - 6	氣體熱力學性質之推廣關係 (Generalized Correlation of Thermodynamic Properties for Gases)	210
§ 7 - 7	混合物或溶液之熱力學性質 (Thermodynamic	

Properties of Mixtures or Solutions).....	220
習題七.....	225
第八章 流動過程之熱力學性質 (Thermodynamics of Flow Processes).....	230
§ 8 - 1 基本公式 (Fundamental Equations)	231
§ 8 - 2 管內之流動 (Flow in Pipes)	236
§ 8 - 3 管內流動之最大速度 (Maximum Velocity in Pipe Flow)	244
§ 8 - 4 流速計 (Flowmeters)	245
§ 8 - 5 焦耳—湯姆遜膨脹 (Joule-Thomson Expansion)	248
§ 8 - 6 噴嘴 (Nozzles)	250
§ 8 - 7 壓縮機 (Compressors)	256
習題八.....	267
第九章 由熱產生功 (Production of Work from Heat).....	269
§ 9 - 1 可冷凝之流體之循環 (Condensable -fluid Cycles).....	270
§ 9 - 2 水蒸氣動力廠循環之分析 (Analysis of the Steam-power Plant Cycle)	272
§ 9 - 3 奧圖機 (The Otto Engine)	277
§ 9 - 4 柴油機 (The Diesel Engine)	281
§ 9 - 5 氣渦輪動力廠之效率 (The Efficiency of The Gas-turbine Power Plant)	283
習題九.....	288
第十章 冷凍工程 (Refrigeration Engineering)	290
§ 10 - 1 卡諾冷凍循環 (The Carnot Refrigeration Cycle)	290
§ 10 - 2 空氣冷凍循環 (The Air-refrigeration Cycle)	292
§ 10 - 3 蒸氣壓縮循環 (The Vapor-Compression Cycle)	294

6 目 錄

§10 - 4	冷凍循環之比較 (Comparison of Refrigeration Cycles)	297
§10 - 5	冷凍劑之選擇 (The Choice of Refrigerant) ...	302
§10 - 6	吸收冷凍 (Absorption Refrigeration)	303
	習題十.....	309
第十一章	程序之熱力學分析 (Thermodynamic Analysis of Processes)	311
§11 - 1	理想功 (Ideal Work) 之計算.....	311
§11 - 2	損失功 (Lost Work)	314
§11 - 3	實際過程之熱力分析.....	316
§11 - 4	應用於流體流動 (Application to fluid flow) ...	319
	習題十一.....	321
第十二章	相平衡 (Phase Equilibria)	323
§12 - 1	平衡之性質 (The Nature of Equilibrium)	323
§12 - 2	平衡之標準 (Criteria of Eguilibrium)	324
§12 - 3	逸壓 (The Fugacity)	326
§12 - 4	平衡時各相之組成 (The Composition of phases in Eguilibrium)	331
§12 - 5	純成分之逸壓 (The Fugacity of a pure Component)	332
§12 - 6	高壓之下相之行爲 (Phase Behavior at Elevated Pressures)	340
§12 - 7	低壓之下相之行爲 (Phase Behavior at Low Pressures)	346
§12 - 8	高壓 (Elevated pressures)	349
§12 - 9	平衡常數之應用 (Applications of Equilibrium Constants)	356

§ 12 - 10 低壓 (Low Pressures)	360
§ 12 - 11 Gibbs-Duhem 公式	364
§ 12 - 12 活度係數之計算 (Evaluation of Activity Coefficients)	371
§ 12 - 13 部分互溶系統 (Partially Miscible Systems)	376
§ 12 - 14 不互溶系統 (Immiscible Systems)	382
習題十二	385
第十三章 化學反應平衡 (Chemical-Reaction Equilibrium)	387
§ 13 - 1 平衡之標準 (Criteria of Equilibrium)	387
§ 13 - 2 標準自由能變化及平衡常數 (The Standard Free-energy Change and the Equilibrium)	387
§ 13 - 3 溫度之影響 (Effect of Temperature)	390
§ 13 - 4 平衡常數之計算	392
§ 13 - 5 壓力對平衡常數之影響 (Effect of Pressure on the Equilibrium Constant)	401
§ 13 - 6 平衡轉化率之計算 (Calculation of the Equilibrium Conversion)	405
習題十三	423
附錄 A 熱力學中所應用到之數學	426
A - 1 廣延量和強度量 (Extensive and Intensive Quantities)	426
A - 2 偏微分 (Partial Differentiation)	426
A - 3 正則微分 (Exact Differentials)	429
附錄 B 水蒸氣表	434
附錄 C 附圖	467

第一章 緒論

§ - 1 热力學之範圍

(The Scope of Thermodynamics)

熱力學係處理各種形式之能量間，互相轉變的科學。這些轉變，皆遵循熱力學第一及第二定律；但這兩個定律不能由數學方法證明，而是由無數次之經驗所下之結論。

熱力學之應用極為廣泛，例如：物理，化學，機械工程，化學工程，及冶金等皆不可或缺；但是其基本原理皆相同。對化學工程而言，熱力學最重要的用途，在於決定物理及化學過程 (process) 中所需的熱和功；由動力循環 (power cycles) 計算可獲得的功；以及決定相 (phase) 與相間之化學反應及質量傳送 (mass transfer) 之平衡條件。

熱力學之應用亦受到許多限制。單獨應用熱力學，無法計算化學或物理過程的速率 (rate)。因為速率的大小與推動力 (driving force) 及阻力 (resistance) 有關，若由熱力學能求出推動力，即不可能用相同的方法求出阻力。此外，由熱力學亦無法求得物理或化學過程之機構 (mechanism)；所幸這種限制並無影響，因為熱力學的分析不需知道一過程的詳細機構，由最初及最終狀態之資料，即可算得物理或化學過程之能量效應 (energy effect)。因此，對於複雜的過程的計算，只要固定最初及最終狀態，即可用最簡單的過程考慮之。

另一種限制是數據的缺乏。熱力學分析的結果之精確與否，全賴數據之來源是否精確，化學工程上所遇到的物質，種類繁多，而已知

2 化工熱力學

的數據卻有限。在此情況下，化學工程師則須發揮「估計」的技巧。

雖然有這些限制，然而由熱力學第一及第二定律所達到的成果卻是相當可觀。

§ 1 - 2 基本量 (Fundamental Quantities)

常用之基本量為時間、距離、質量、力，及溫度等五種。這些量代表基本之概念，只能從吾人之經驗中體會到。然而為了賦予它們定量之意義，必須規定度量之標準單位，茲分述於下。

§ 1 - 3 時間 (Time)

時間 θ 之基本單位為秒，1 秒相當於平均太陽日之 $\frac{1}{86,400}$ ，所有其他時間單位皆以秒定之。

§ 1 - 4 距離 (Distance)

距離 s 或長度 L 之基本單位為米 (meter)，以保存在法國 Sevres 之鉑銻合金上之兩個記號，在 0°C 之距離為 1 米。所有其他長度單位皆以此為準，例如呎 (foot) 等於 0.3048006 米。

§ 1 - 5 質量 (Mass)

質量 m 之基本單位為公斤 (kilogram)，亦以保存在法國 Sevres 之鉑銻合金為標準。所有其他質量之單位皆以此為準，最常用之英制質量為磅質量 (1b_m)， 1b_m 等於 0.4535924 公斤。須了解的是，質量係度量“物質之量”，質量有時亦用來度量物質之性質，如慣性 (inertia)。質量與重量 (weight) 不同，但其間有一定之關係，重量係指重力 (gravity) 作用於物質上之力。在某一地區，重量與質量成正比，但比例常數隨地區而不同，雖然物體之重量