

Statistical Plasma Physics
Volume II: Condensed Plasmas

化工熱力學

上 冊

[美]N. 史密斯 原著
林龙儒 译

曉園出版社
世界图书出版公司

化 工 熱 力 學

上 冊

[美]N. 史密斯 原著
林龙儒 译

曉 園 出 版 社
世 界 圖 書 出 版 公 司
北 京 · 廣 州 · 上 海 · 西 安

化工热力学 上册

N. 史密斯 著

林龙麟 译

•
晓园出版社出版

世界图书出版公司北京公司重印

北京朝阳门内大街 137 号

北京中西印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

•
1995 年 5 月第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1995 年 5 月第一次印刷 印张: 11

印数: 0001—680 字数: 2.4 万字

ISBN: 7-5062-1785-6/TQ·8

定价: 11.40 元 (W₉₃12/20)

世界图书出版公司北京公司向晓园出版社购得重印权

限国内发行

原 序

本書的目的是以化學工程的觀點，對熱力學作一初步的探討，我們儘可能地使其內容易於為一般大專程度學生所接受，同時，亦保持健全地熱力學分析所需的嚴密標準。

在過去二十五年中，即第一版及第二版發行以來，需要特別為化學工程師寫一本熱力學教科書的情況迄今仍然沒有改變。不管應用於那一門學科，熱力學的原理均不變易。但是若針對學生所選修的科系而言，本書這些抽象的原理則更易為學生們所接受。因此，指出熱力學在化工上的應用，不僅能引發學生們的興趣，同時可使其對基本原理得到更進一步的了解。

前兩章介紹基本定義及第一定律應用於非流動及穩定流動過程的發展。第三章介紹流體的，壓力、體積與溫度的關係及某些熱效應以便讓讀者能及早了解第一定律應用於重要的化工問題。第二定律及其部份應用則於第五章中介紹。前五章闡明了此學科的基本定律，因此第六及第七章中就可進一步分析流體及流體混合物的熱力性質。所介紹者皆為熱力學應用於相及化學平衡的重要題材。這兩相題材並於第八及第九章中詳為闡述。最後四章的內容與化學的關聯較少，但流體力學是化學工程師不可或缺的知識，因此第十章中特予介紹流動過程的熱力學。第十一及十二章中談到動力的產生及冷凍過程在能源危機的今日更顯出其重要性。最後一章說明真實過程的熱力分析，此關係到能源的利用並提供了許多熱力學在應用上的實例。

本書包含了許多入門教材，亦含了相當份量的深入教材，若能作個適當的選擇，則本書可以適用於大二至研究所一年級的程度。現職工程師亦可作為參考資料。

化 工 熱 力 學

(上册目錄)

第一章 緒 論

1-1 熱力學的範疇	1
1-2 基本量	2
1-3 時 間	2
1-4 長 度	3
1-5 質 量	3
1-6 力	3
1-7 溫 度	5
1-8 導出量	10
1-9 體 積	10
1-10 壓 力	11
1-11 功	13
1-12 能 量	15
1-13 熱	21
習題	24

第二章 熱力學第一定律及其他基本觀念

2-1 焦耳實驗	27
2-2 內 能	27
2-3 熱 力 學 第 一 定 律	28
2-4 熱力狀態及狀態函數	31
2-5 焓	36
2-6 穩定流動過程	38

2-7 平 衡	45
2-8 相 律	46
2-9 可逆過程	48
2-10 熱容量及比熱	56
習題	61

第三章 純流體的體積特性

3-1 純物質的 PVT 關係	67
3-2 維里方程式	73
3-3 理想氣體	77
3-4 維里方程式的應用	93
3-5 狀態的三次方程式	95
3-6 推廣相關式及離心因數	99
3-7 液體的行為	110
習題	113

第四章 熱 效 應

4-1 氣體的熱容量與溫度的關係	124
4-2 固體及液體的熱容量	133
4-3 純物質因相變化所伴生的熱效應	134
4-4 標準反應熱	136
4-5 標準生成熱	138
4-6 標準燃燒熱	142
4-7 溫度對標準反應熱的影響	143
4-8 工業反應的熱效應	147
習題	154

第五章 熱力學第二定律

5-1	第二定律的敘述·····	166
5-2	熱 機·····	167
5-3	熱力溫標·····	169
5-4	理想氣體溫標·····	172
5-5	熵的觀念·····	175
5-6	第二定律的限制及真實過程·····	178
5-7	熵的變化及不可逆性·····	181
5-8	從微視觀點來看熵的觀念·····	187
5-9	熱力學第三定律·····	190
	習 題·····	191

第六章 流體的熱力性質

6-1	熱力性質間的關係·····	198
6-2	單相系統的熱力系統·····	202
6-3	兩相系統·····	216
6-4	熱力圖形的類型·····	220
6-5	熱力性質表·····	224
6-6	氣體熱力性質的推廣相關式·····	225
	習 題·····	238

第七章 均勻混合物的熱力性質

7-1	可變成份系統的性質關係·····	252
7-2	部份莫耳性質·····	254
7-3	逸壓，逸壓係數·····	267
7-4	理想溶液的逸壓，標準狀態·····	282
7-5	混合的性質變化，活性·····	288
7-6	混合過程的熱效應·····	296
7-7	過剩性質，活性係數·····	311

7-8 氣體混合物.....	316
習題.....	327

第一章 緒 論

1-1 熱力學的範疇

熱力一詞原指由熱獲得之“熱動力”(heat power)或“動力”(power)而言，但目前“熱力”一詞已不限於這項定義。“熱力學”(thermodynamics)具有更廣泛的意義，是指研究各種型式之能量間相互轉換的科學。所有觀察到的能量轉換，都遵循著一般性的限制，這些限制即為熟知的熱力學第一定律及第二定律(the first and second laws of thermodynamics)，但這些定律不能由數學觀點來證明，其真實性完全是經驗的結果。

熱力學的價值在於這些定律及某些有關的定義，已能用數學式表出，藉著這些數學式已發展出一套相互關連的方程式組，由此並能導出實用的結果與結論。這門科學的通用性(universal applicability)，可由物理學家，化學家，工程師們同樣地引用這些定律得到最好的證明。在任何情況下，原則不變，而應用自不相同。化學工程師必須克服格外繁雜的問題，其中較為重要的諸如決定許多物理及化學程序所需的熱與功；決定化學反應的平衡條件；及相(phases)間化學物種轉變的平衡條件。

首先必須闡明的是熱力學的限制：只應用熱力學本身不足以計算出化學或物理程序的速率(rates)，速率是由“推動力”(driving force)及“阻力”(resistance)而定，推動力是熱力學上的變數(variables)，而阻力則不是。而且，熱力學無法知悉物理或化學程序的機構(mechanisms)。

在實際應用時，所遭遇的限制，有時起因於欠缺足夠的資料來有

2 化工熱力學

效地應用熱力學。由熱力學分析所得的數字，其準確度充其量與所用資料的準確度相同。化學工程師必須遭遇到許多通常是混合物的化學物質，而準確的資料往往只佔極少部份，因此學習由不足的資料來估計結果，成為化學工程師不可或缺的技巧。

儘管有這些限制，基於二項熱力學基本定律所導出的結論，在數量上及種類上都極為可觀，除了這兩項基本定律外，其餘的都只是定義 (definition) 及推演 (deduction)，因此為了應用熱力學，必須培養推演的能力，推演的要領需要使用到精確的定義，因此本章其餘部份及本書大部份皆著重於定義的闡述。

1-2 基本量

有許多由常識所認知的基本或原始觀念，構成了所有物理上的量度。其中有時間 (time)，長度 (length)，質量 (mass)，力 (force) 及溫度 (temperature)，這些可以認為是“原始因次” (primary dimensions)，因為這些量度必須建立任意的“尺度” (scale)，再分割成特定的單位 (Units) 國際上承認的標準是“國際單位系統” (International system of Units)，簡寫為 SI (Système International)，由“國際度量衡委員會” (International Committee of Weights and Measures) 建議，並經“國際度量衡大會” (the General Conference of Weights and Measures) 制定。其他單位如英制系統 (English system)，可經由“換算因數” (conversion factors) 與 SI 單位互換。

1-3 時間

時間的基本單位 t 是“秒” (second)，符號為“s”。在 1967 年以前時間的單位根據地球的運動而定。最新的方法則採用“原子”標準，根據“銻 133” (cesium 133) 的某項不變性質來定義：

1-4 長 度

長度 l 的基本單位是“公尺”(meter)，符號爲“m”，根據“氪86”(krypton 86)所發出的橘紅波長來定義。英制單位爲“英尺”(foot)，簡寫爲ft，其定義爲0.3048(m)。

1-5 質 量

質量的基本單位 m 爲“公斤”(kilogram)，符號爲“Kg”，原始標準爲保存於法國巴黎附近塞佛爾(Sevres)“國際度量衡局”(International Bureau of Weights and Measures)內的鉑-銥合金圓柱體(cylinder of platinum-iridium)。英制單位爲磅(pound)，簡寫爲 lb_m ，其定義爲0.45359237 Kg。

我們必須了解的是“質量”是物質多寡的量度，儘管“質量”(mass)與“重量”(weight)有關，但二者並不相同，“重量”指重力(gravity)作用於物質的“力”(force)。在某一地方，重量與質量成正比，但兩者間的比例常數，則因地而異。故物質的重量處處不同，而質量始終不變。

1-6 力

力的基本單位 F 爲“牛頓”(newton)，符號爲“N”，使1公斤質量的物體產生每秒每秒1公尺的加速度所需的力爲1牛頓。這個定義是根據牛頓的運動第二定律(Newton's second law of motion)此定律顯出力與質量、加速度乘積之比例值

$$F = \frac{ma}{g_c} \quad (1-1)$$

其中 $1/g_c$ 爲比例常數，方程式(1-1)顯出四個基本量，時間，長度，質量，力之間的關係，不論使用何種單位，此式皆成立。如按1-3至1-5所述之時間，長度，質量之定義，則選擇力的單位後，即

4 化工熱力學

可由 Eq (1-1) 決定 g_c 的值。在 SI 單位中，力的單位的決定是爲了使 g_c 爲 1，因此由 Eq (1-1)

$$1(\text{N}) = \frac{1(\text{kg}) \times 1(\text{m})/(\text{s})^2}{g_c}$$

及

$$g_c = 1(\text{kg})(\text{m})/(\text{N})(\text{s})^2$$

g_c 的單位可從兩方面來考慮，如將牛頓當作獨立的單位，則 g_c 的單位如上述，但如將牛頓的單位當作只是 $(\text{Kg})(\text{m})/(\text{s})^2$ 的合併而已，則 g_c 就沒有單位，方程式 (1-1) 可以重新寫爲：

$$F = ma$$

在美國化學工程師常使用另一套單位，稱爲“英國工程制”(English Engineering System)，即有“磅力”(pounds force) 亦有“磅質量”(pounds mass)，本書以簡寫符號 lb_f 及 lb_m 分別之。這兩個單位的定義並未使用方程式 (1-1)，因此 g_c 不爲 1，“磅質量”表示某一數量的物質，其定義如 1-5 節所述，即等於 $0.45359237(\text{Kg})$ ，“磅力”的定義爲在重力加速度 (acceleration of gravity) 爲標準值 ($32.1740(\text{ft})/(\text{s})^2$) 的地方，重力作用於 1 磅質量物質所生的力。故 1 磅力可使 1 磅質量的物質產生 $32.1740(\text{ft})/(\text{s})^2$ 的加速度，將這些數值代入方程式 (1-1)，得

$$1(\text{lb}_f) = \frac{1(\text{lb}_m) \times 32.1740(\text{ft})/(\text{s})^2}{g_c}$$

解 g_c

$$g_c = 32.1740 \frac{(\text{lb}_m)(\text{ft})}{(\text{lb}_f)(\text{s})^2}$$

因此在英國工程制中， g_c 爲具有單位的常數，其值等於標準重力加速度值，但單位不同，1 磅力等於 $4.4482216(\text{N})$ 。

由上述的討論，很清楚地知道：磅質量與磅力不是同一數量，因此不能互相抵消。當一方程式中同時出現 lb_f 及 lb_m 時， g_c 亦必同時

出現，以保持單位的一致。

“重量”一詞應指重力作用於物體的“力”，質量則指物體內物質的數量，但二者並不永遠涇渭分明，質量的標準亦常認為是重量，在使用天平比較物質的質量時亦稱為“稱重”(weighing)，因此讀者必須學習辨別，在偶然或非正式的場合時，“重量”一詞指的是質量還是力。

例 1-1 某地重力加速度為 $32.000(\text{ft})/(\text{s})^2$ ，質量為 $12.00(\text{lb}_m)$ 的物質，所受的地心引力或重量為多少？

解：由方程式 (1-1)

$$F = \frac{ma}{g_c} = \frac{mg}{g_c}$$

或

$$F = \frac{(12.00)(32.000)}{32.174} = 11.94(\text{lb}_f)$$

例 1-2 某彈簧秤在重力加速度為標準值 $32.174(\text{ft})/(\text{s})^2$ 的地方校準後，另移至重力加速度為 $32.300(\text{ft})/(\text{s})^2$ 之某地，量得某物體質量為 $15.00(\text{lb}_m)$ ，問該物體的真實質量為何？

解：由方程式 (1-1)

$$m = \frac{Fg_c}{g} = \frac{(15.00)(32.174)}{32.300} = 14.94(\text{lb}_m)$$

1-7 溫 度

溫度 (temperature) 及溫標 (temperature scale) 的定義並不如想像中的容易，測量溫度最常用的方法是使用“玻璃管內盛液”型的溫度計 (liquid-in-glass thermometer)，其方法則基於液體遇熱膨脹的原理。在均勻的玻璃管內盛入部份水銀，酒精或其他物質，則液柱的高度即表示溫度的“熱度”，但是熱度的數值可經由任意定義而決定。在攝氏溫標中 (celsius scale)⁺，冰點（在標準大氣壓下，與

空氣成飽和狀態下水的凝固點) 爲 0, “沸點 (標準大氣壓下純水的沸點) 爲 100, 因此可將溫度計挿於冰槽中, 將管內液面高度標記爲 0, 再浸於沸水中, 再將管內液面高度標記爲 100, 在這兩個刻度間平均分割成 100 小格, 稱爲“度”(degrees), 同時在 100 度之上, 0 度之下亦可加刻同寬的小格, 以延伸溫度計的適用範圍。這種測量溫度的設計有多大的精確度呢? 所有的溫度計, 無論使用何種液體, 在 0 度及 100 度這兩個刻度總是準確的, 但在其他各點則未必準確, 因爲液體膨脹特性各不相同。選擇任意液體, 都能適用於許多目的, 但在科學工作中, 可以選用理想氣體溫標 (ideal-gas temperature scale) 作爲基準。這種刻度的定義是根據氣體的性質加以確定的, 詳細的討論, 容待第三章中詳述。但是必須了解的是這種刻劃是絕對的, 並且是建立在“溫度下限”的觀念上 (concept of a lower limit of temperature), 這種溫標的度數以符號 T 表示, 稱爲克耳文 (kelvin) 溫標, 度數符號爲 (K)。攝氏溫度以 t 表示, 與凱氏溫度的關係定義如下:

$$t = T - 273.15 \quad (1-2)$$

攝氏溫度以 ($^{\circ}C$) 表示, 度數間的刻距與凱氏溫標相同, 但低於凱氏溫標 273.15 度。此即表示溫度的下限, 即凱氏溫標的絕對零度, 等於攝氏 $-273.15(^{\circ}C)$ 。

實際應用則根據 1968 年的國際實用溫標 (International practical Temperature scale of 1968), IPTS-68, 廣泛地使用於科學及工業界的量度。在英語系教科書中, 對 IPTS-68 的定義, 經由國際度量衡委員會所同意, 發表於 *Metrologia*, 5 (2): 35-44 (1969)。

IPTS-68 溫標的選定, 取決於是否能達到非常接近理想氣體溫度的標準, 其差異已在測量本身的精確度以內。IPTS-68 是建立在許多可再建立的平衡狀態 (固定點), 並於標準儀器刻上這些溫度, 固定點間溫標的刻劃, 是根據標準儀器讀數與國際實用溫度的關係方

程式來決定的。這些固定點，都是純物質各相間某些特定的平衡狀態（將於 2-7，及 2-8 詳述），如表 1-1 所示。

表 1-1：1PTS-68 的固定點

平衡狀態	國際實用溫度 指定值	
	T_{68} (K)	t_{67} (°C)
平衡氫的固、液、氣相之平衡點（平衡氫的三相點）	13.81	-259.34
平衡氫液、氣相間之平衡點—在壓力 33,330.6 N/(m ²) 下〔25/76 標準氣壓〕	17.042	-256.108
平衡氫液、氣相間之平衡點（平衡氫之沸點）	20.28	-252.87
氬液、氣相間之平衡點（氬之沸點）	27.102	-246.048
氮固、液、氣相之平衡點（氮之三相點）	54.361	-218.789
氧液、氣相之平衡點（氧之沸點）	90.188	-182.962
水固、液、氣相之平衡點（水之三相點）	273.16	0.01
水液、氣相之平衡點（水之沸點）	373.15	100.00
鋅固、液相之平衡點（鋅之凝固點）	692.73	419.58
銀固、液相之平衡點（銀之凝固點）	1235.08	961.93
金固、液相之平衡點（金之凝固點）	1337.58	1064.43

+ 除了三相點及一個平衡氫的平衡點〔17.042 (°K)〕外，其餘的溫度指定值，都是在 1 標準大氣壓下的平衡狀態測得。

適用於 -259.34 (°C) 至 630.74 (°C) 間的標準儀器是鉑電阻溫度計 (platinum resistance thermometer)，適用於 630.74 (°C) 至 1064.43 (°C) 間的是鉑 - 10% 鈦 / 鉑熱偶溫度計 (platinum-10 per-

8 化工熱力學

cent rhodium/platinum thermocouple) , 高於 $1337.58(\text{K})$ [$1064.43(^{\circ}\text{C})$] 者 , 則以普朗克輻射定律 (plank's law of radiation) 來定義 , 以 $1337.58(\text{K})$ 作為基準溫度。

除了凱式及攝氏溫標外 , 尚有兩種溫標為美國工程師普遍使用 : 冉肯溫標 (Rankine scale) 及華氏溫標 (Fahrenheit scale) 冉肯溫標與克耳文溫標的直接關係式如下 :

$$T(\text{R}) = 1.8T(\text{K})$$

為絕對溫標的一種。

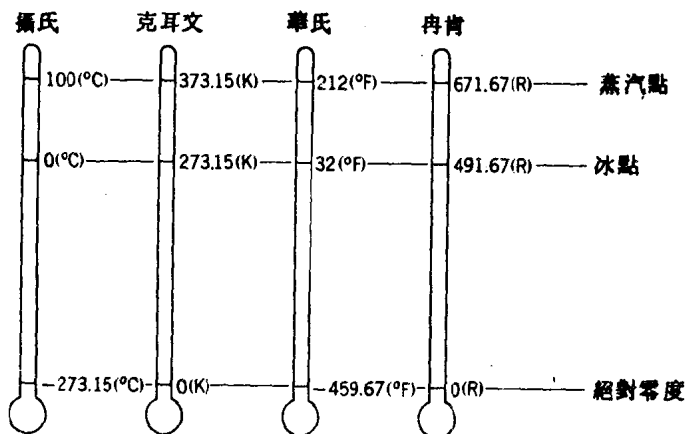


圖 1-1 各種溫標關係圖

華氏溫標與冉肯溫標的關係與方程式 (1 - 2) 近似 :

$$t(^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

因此溫度的下限在華氏溫標為 $-459.67(^{\circ}\text{F})$, 華氏與攝氏溫標的關係式如下 :

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8t(^{\circ}\text{C}) + 32$$

在華氏溫標中 , 冰點為 $32(^{\circ}\text{F})$, 水的正常沸點為 $212(^{\circ}\text{F})$ 。

就溫度間隔而言 , 攝氏與克耳文溫標相同 , 華氏與冉肯溫標亦同。

$1(^{\circ}\text{C})$ [或 $1(\text{K})$] 等於 $1.8(^{\circ}\text{F})$ [或 $1.8(\text{R})$] , 四種溫標的關係

如圖 1-1 所示。在熱力學中，如未特別指明，則所指溫度都是絕對溫度。

例 1-3 表 1-2，列出水，汞，氫（1 大氣壓下），氫（100 大氣壓下）在各種國際實用溫標下的比容，假定使用這些物質作為溫度計內的流體，並如本節開始時所述的方法刻劃冰點及沸點，這些溫度計的準確度如何？並計算表中所列各真實溫度在這些溫度計上的讀數為何？

表 1-2

IPTS $t(^{\circ}\text{C})$	比 容 $(\text{cm})^3/(\text{g})$			
	水	汞	H_2 在 1(atm)下	H_2 在 100(atm)下
-100			7,053	76.03
0	1.00013	0.073554	11,125	118.36
50	1.01207	0.074223	13,161	139.18
100	1.04343	0.074894	15,197	159.71
200	1.1590	0.076250	19,266	200.72

解：用這種方法刻劃時，我們假定在某一溫度計上，每一度都能用溫標上相同的距離代表，即等於假定每一溫度的改變，溫度計內的流體也改變相同的比容或體積。如以水當作溫度計內流體，則在 0 至 100 ($^{\circ}\text{C}$) 中，比容的變化為 $1.04343 - 1.00013 = 0.04330 (\text{cm})^3$ ，若假定比容在 0 至 100 ($^{\circ}\text{C}$) 中平均地改變，則每度溫差比容的改變為 $0.000433 (\text{cm})^3 / (^{\circ}\text{C})$ ，如果這些假設錯誤，則該溫度計的讀數無法與國際實用溫標一致。在水的例子中，比容在 0 至 50 ($^{\circ}\text{C}$) 間，實際上的改變為 $1.01207 - 1.00013 = 0.01194 (\text{cm})^3$ 由上面的計算，在水溫度計中，每度溫差比容的變化為 $0.000433 (\text{cm})^3$ ，所以比容變化為 $0.01194 (\text{cm})^3$ 時，溫度的變化應為 $0.01194 / 0.00043 = 27.6$ 度，故水溫度計，當實用溫度為 50°C 時，其讀數僅為 27.6 度。

在 200 ($^{\circ}\text{C}$) 時，水的實際比容為 $1.1590 (\text{cm})^3$ ，從 0 至 200°C