

# 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 圖 書 出 版 公 司

# 化工熱力學

上 册

[美]N. 史密斯 原著  
林龙儒 译

曉 園 出 版 社  
世界图书出版公司  
北京·广州·上海·西安

# 化 工 熱 力 學

下 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

## N. 史密斯 著

晓园出版社出版

此書由上海人民出版社北京公司重印

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 (W<sub>9312/20</sub>)

世界图书出版公司北京公司向晓园出版社购得重印权

限國內發行

化工热力学 下册

N. 史密斯 著

林龙儒 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: 11.75

印数: 0001—650 字数: 2.6 万字

ISBN: 7-5062-1786-4/TQ·9

定价: 12.20 元 (W<sub>93</sub>12/21)

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層的了解。

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。

我們真摯地感謝那些曾使用過本書前兩版的教師及學生們給我們的建議及批評。尤其感謝 *M. M. Abbott* 教授，承蒙其對本書第三版的修訂給予校審及許多建設性的寶貴意見。

*J. M. Smith*

*H. C. VanNess*

# 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 |

# 化 工 熱 力 學

## (下 冊 目 錄)

### 第八章 相 平 衡

|     |                             |     |
|-----|-----------------------------|-----|
| 8-1 | 平衡的特性                       | 343 |
| 8-2 | 平衡的準則                       | 344 |
| 8-3 | 相律; Duhem 定理                | 348 |
| 8-4 | 氣 - 液平衡、基本問題, 理想化           | 349 |
| 8-5 | 互溶系統的相圖                     | 356 |
| 8-6 | 互溶系統之蒸汽與液體之平衡計算             | 369 |
| 8-7 | 由實驗數據而來的活性係數                | 387 |
| 8-8 | Gibbs-Duhem 方程式, 共存方程式, 穩定度 | 404 |
| 8-9 | 有限互溶之液相系統                   | 417 |
|     | 習題                          | 427 |

### 第九章 化學反應平衡

|     |                   |     |
|-----|-------------------|-----|
| 9-1 | 反應座標              | 443 |
| 9-2 | 平衡準則在化學反應式之應用     | 449 |
| 9-3 | 標準吉布士自由能變化及平衡常數   | 450 |
| 9-4 | 溫度對平衡常數的影響        | 456 |
| 9-5 | 平衡常數的計算           | 459 |
| 9-6 | 平衡常數與組成的關係        | 465 |
| 9-7 | 單一反應平衡轉化率之計算      | 471 |
| 9-8 | 反應系統的相律及 Duhem 理論 | 485 |
| 9-9 | 複反應平衡             | 489 |

|    |     |
|----|-----|
| 習題 | 500 |
|----|-----|

## 第十章 流動過程之熱力學

|                |     |
|----------------|-----|
| 10-1 基本方程式     | 515 |
| 10-2 管中之流動     | 529 |
| 10-3 管中流動的最大速度 | 536 |
| 10-4 測量與節流過程   | 538 |
| 10-5 噴 嘴       | 542 |
| 10-6 壓 縮 機     | 548 |
| 10-7 噴 射 器     | 555 |
| 10-8 高速度時之溫度測量 | 556 |
| 習題             | 558 |

## 第十一章 利用動力循環將熱轉換成功

|                  |     |
|------------------|-----|
| 11-1 蒸汽循環：水蒸汽動力廠 | 568 |
| 11-2 水蒸汽動力廠循環之分析 | 571 |
| 11-3 內 燃 機       | 576 |
| 11-4 柴油引擎        | 580 |
| 11-5 燃氣渦輪動力廠     | 582 |
| 11-6 噴射引擎・噴射推進循環 | 587 |
| 11-7 火箭引擎        | 589 |
| 習題               | 590 |

## 第十二章 冷凍及液化

|                |     |
|----------------|-----|
| 12-1 卡諾冷凍循環    | 595 |
| 12-2 空氣 - 冷凍循環 | 597 |
| 12-3 蒸氣壓縮循環    | 599 |
| 12-4 冷凍循環的比較   | 602 |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 12-5 冷媒的選擇..... | 611 |
| 12-6 吸收式冷凍..... | 612 |
| 12-7 熱 泵.....   | 618 |
| 12-8 液化過程.....  | 619 |
| 習題.....         | 625 |

### 第十三章 過程的熱力學分析

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 13-1 理想功的計算.....     | 632 |
| 13-2 損 失 功.....      | 637 |
| 13-3 穩定流動過程的熱力學..... | 641 |
| 習題.....              | 647 |

### 附錄 A 換算因數

### 附錄 B 臨界常數與離心因數

### 附錄 C 水蒸汽表

### 附錄 D 第七章之補充

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| D-1 部份莫耳性質 方程式.....         | 693 |
| D-2 溶液之逸壓及其與成份逸壓之關係.....    | 695 |
| D-3 吉布士自由能及相關方程式之一般方程式..... | 698 |
| D-4 以 T 及 V 為獨立變數的方程式.....  | 704 |
| D-5 活性係數與標準狀態選擇之關係.....     | 706 |

# 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)，符號為“m”，根據“氪86”(krypton 86)所發出的橘紅波長來定義。英制單位為“英尺”(foot)，簡寫為ft，其定義為0.3048(m)。

## 1-5 質 量

質量的基本單位 $m$ 為“公斤”(kilogram)，符號為“Kg”，原始標準為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)。英制單位為磅(pound)，簡寫為 $lb_m$ ，其定義為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 $F$ 為“牛頓”(newton)，符號為“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為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 $1/g_c$ 為比例常數，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