

科學圖書大庫

化工熱力學(上)

原著者 J. M. Smith
譯者 田 福 助

徐氏基金會出版
世界圖書出版公司

科學圖書大庫

化工熱力學(上)

徐氏基金會出版
世界圖書出版公司

化工热力学 上
J.M. Smith 著 田福助 译

徐氏基金会(台) 出版
世界图书出版公司
(北京朝内大街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

1990年3月第一版 开本: 850×1168 1/32
1990年3月第一次印刷 印张: 13

ISBN 7-5062-0665-X
定价: 6.80元

**经徐氏基金会允许, 世界图书出版公司重印, 1990
限国内发行**

1987年第四版的“化工熱力學”在內容及結構上與前三版有許多相似的地方，而本版分成十六章來介紹熱力學在化工上的應用，更趨完美理想。本書不論在國內或國外均廣泛被採用作教本，因為其內容非常實際。而且歷年來“化工熱力學”在高考、特考以及各研究所入學考試，有很多題目與本書相同或相似。故譯者很樂意推薦給化工科系的學生，這是一本值得熟讀的化工專業書籍！

譯者任教十餘年來，常常發現同一英文名詞，因編者或譯者不同，所使用的中文名稱就不同，而使學生無所適從。年來教育部及許多愛國的學者專家，均主張教材中文化，使科技能早日在國內生根，其中最基本的是名詞的統一。故譯者在教學餘暇從事編著及譯述工作時，均採用教育部所公布的標準名詞為依據，並附英文原名，期能對讀者有所助益，並為科技教材中文化，盡些心力！

譯者譯述本書時發現英文版中有些可能是打字錯誤，已予以一一更正。對有些難懂的敘述，譯者儘可能用括弧加以補充說明。而人名方面，教育部已公布者均採用之，而未公布者則直接用英文表示。本書所用名詞主要根據教育部最新公布的化學工程名詞、化學名詞、機械工程名詞、及數學名詞等為主。例如 converging/diverging nozzle 按機械名詞譯為“漸縮/漸擴噴嘴”（一般人譯為“收斂/發散噴嘴”不太恰當）。又如 complex function 按數學名詞譯為“複數函數”（一般人譯為

“複數函數”不太正確)。又如 compressibility factor 按化工名詞譯爲“可壓因數”(一般人譯爲“壓縮因子”或“壓縮係數”)，可見標準名詞有其必要性。

譯者雖已編譯過廿幾本書，但學淺才疏，或有欠妥之處，尚祈讀者及先進不吝賜正，俾再版時更正爲感！

譯者謹識 民國七十七年九月於台北

本書的目的是從化學工程的觀點來介紹熱力學。我們已儘力使本書的內容很容易被一般大專程度的學生所接受，同時藉健全的熱力分析使其維持嚴謹要求的標準。

作為化學工程師的一本獨立教本而言，本書內容與過去三十七年來已出版的前三版沒有什麼差異。不論應用於任何學科，其熱力學原理均相同。然而當學生選它作為工程的一門選修課程，這些抽象原理均應更實際的被教導。因而指出熱力學在化學工程上的應用，不僅能激發學生的興趣，並可提供對基本原理更進一步的瞭解。

本書的前兩章介紹基本定義及第一定律應用於非流動及簡單穩態流動程序。第三及第四章介紹流體的壓力 - 體積 - 溫度的行為及某些熱效應，使能及早應用第一定律於重要工程問題。第五章討論第二定律及某些應用。第六章討論純流體的熱力性質，第七章討論第一及第二定律對流動程序的一般應用，第八及第九章討論動力的產生及冷凍程序。第十至十五章討論流體混合物，處理化學工程熱力學特殊的主題。第十章中我們介紹最簡單混合行為的敘述，應用於蒸氣 / 液體平衡的應用。第十一及第十二章推廣至一般蒸氣 / 液體平衡應用。第十三章專門討論溶液的熱力學，提供流體混合物的熱力性質。狀態式應用於熱力計算中，特別是應用於蒸氣 / 液體的平衡，將在第十四章中討論。第十五章詳細討論化學反應平衡。最後，第十六章討論真實程序的熱力分析。此章提供

許多熱力學的實際主題。

雖然本書包含許多基本觀念的教材，目的是使大專學生能夠適度的瞭解，亦可用做現職化學工程師有用的參考資料。

我們非常感謝 Professor Charles Muckenfuss, Debra L. Saucke, 及 Eugene N. Dorsi 等對本書的貢獻，他們使用計算機程式來計算蒸汽的熱力性質及附錄 C 的蒸汽表。我們亦感謝下列諸位對本版詳細的檢閱：

[Stanley M. Walas, University of Kansas ; Robert G. Squires, Purdue University ; Professor Donald Sundstrom, University of Connecticut ; 及 Professor Michael Mohr, Massachusetts Institute of Technology]。

最特別感謝的是 M. M. Abbott 教授，他對本書第四版在結構上及特性上提供創造性的理念，並詳閱整本手稿。

J. M. Smith

H. C. Van Ness

目 錄

譯 序	I
原 序	II
1 緒 論	1
1-1 熱力學的範圍	1
1-2 因次與單位	2
1-3 力	3
1-4 溫度	6
1-5 導出量：體積	10
1-6 壓力	11
1-7 功	14
1-8 能	15
1-9 熱	22
問題一	25
2 第一定律及其他基本觀念	27
2-1 焦耳實驗	27
2-2 內能	27
2-3 熱力學第一定律的式子	28

2-4	熱力狀態與狀態函數	31
2-5	槍	37
2-6	穩態流動程序	39
2-7	平衡	47
2-8	相律	47
2-9	可逆程序	50
2-10	記號：定容及定壓程序	57
2-11	熱容量	58
	問題二	65
3	純流體的體積特性	70
3-1	純物質的 PTV 行為關係	70
3-2	維里方程式	77
3-3	理想氣體	81
3-4	維里方程式的應用	98
3-5	狀態的三次方程式	102
3-6	氣體的一般化關係式	108
3-7	液體的一般化關係式	122
	問題三	125
4	熱效應	135
4-1	顯熱的效應	136
4-2	純質相變化所伴生的熱效應	147
4-3	標準反應熱	150
4-4	標準生成熱	152
4-5	標準燃燒熱	158

4-6	標準反應熱的溫度效應	158
4-7	工業反應的熱效應	163
	問題四	171
5	熱力學第二定律	179
5-1	第二定律的敘述	180
5-2	熱機	181
5-3	熱力溫度	184
5-4	理想氣體的可逆循環；克氏溫度作為熱力溫度	187
5-5	熵	191
5-6	理想氣體的可變變化	195
5-7	熵增大的原理；第二定律的數學式	199
5-8	由微觀觀點（統計熱力學）討論熵	205
5-9	熱力學第三定律	208
	問題五	210
6	流體的熱力性質	215
6-1	對於定組成的均相其熱力性質間的關係	216
6-2	剩餘性質	225
6-3	二相系	234
6-4	熱力相圖	238
6-5	熱力性質表	240
6-6	對於氣體的一般化相關熱力性質	244
	問題六	261

7	流動程序的熱力學	269
7-1	基本方程式	270
7-2	管件中的流動	280
7-3	膨脹程序	283
7-4	壓縮程序	301
	問題七	310
8	繪動力循環將熱轉變為功	318
8-1	蒸汽動力廠	320
8-2	內燃機	333
8-3	鄂圖動力機	334
8-4	狄賽耳動力機	337
8-5	燃氣渦輪機動力廠	339
8-6	噴射引擎：火箭引擎	344
	問題八	346
9	冷凍及液化	350
9-1	卡諾冷凍機	350
9-2	蒸氣—壓縮循環	352
9-3	冷凍循環比較	354
9-4	冷媒的選擇	360
9-5	吸收冷凍	365
9-6	熱泵	367
9-7	液化程序	369
	問題九	374

10 可變組成的系統，理想行為	377
10-1 基本性質關係	377
10-2 化勢爲相平衡的判別準則	378
10-3 理想氣體混合物	380
10-4 理想溶液	383
10-5 拉午耳定律	385
問題十	400

第一章

緒論

1-1 熱力學的範圍 (THE SCOPE OF THERMODYNAMICS)

熱力學 (thermodynamics) 一詞的意義是熱動力 (heat power)，或由熱產生的動力，是由原來的意義應用在蒸汽機的分析上。根據已經完全發展為現代科學的觀點而言，熱力學討論所有類型能量間的轉換。通常的限制是所觀察到發生的所有這些能量轉換符合著名的熱力學第一及第二定律。這些定律無法由數學的觀念來證明，其正確性是依賴經驗的歸納結果。

所給予的數學式，這些定律獲得一組方程式，由此可被推導出廣泛的實用結果和結論，此科學的普遍應用性可由它被物理學家、化學家以及工程師們所應用的事實來證明。基本原理永遠是相同的，但在應用上則相異。化學工程師必須能夠對於各種問題歸類其範圍。其中最重要的是測定物理及化學程序所需要的熱和功，並測定化學反應及化學物種在各相間傳遞的平衡條件。

由熱力學觀點本身不足以用來計算化學或物理程序的速率 (rates)。速率同時和推動力 (driving force) 及對抗力 (resistance) 有關。雖然推動力是熱力變數，而對抗力則否。熱力學既是巨觀性質 (macroscopic-property) 的公式，不能顯示物理或化學程序的微觀 (分

2 化工熱力學 (上)

子) 機構 (microscopic (molecular) mechanisms)。另一方面物質的微觀行為的知識，可用於熱力性質的計算。此種熱力性質之值對於熱力學實際應用上是很重要的；僅當所需要數據在準確的範圍，熱力分析的數值結果才準確。化學工程師必須處理許多化學物種及其混合物，而實驗數據往往無法獲得。因此我們必須有效的使用由有限的數據基礎所推導的相關數據，而在缺乏數據時用一般化來提供估計值。

熱力學的應用於任何實際問題，從物質特殊物體的確認開始，作為注意的焦點，此種物質的量被稱為系統 (system)，而其熱力狀態 (thermodynamic state) 利用少數可測定的巨觀性質來定義。這些量與科學的基本因次 (長度、時間、質量、溫度及物質的量) 有關。

1-2 因次與單位 (DIMENSIONS AND UNITS)

基本因次 (fundamental dimensions) 是原始的 (primitives)，經由我們感官的領悟而認定，並且不用任何較簡單的名稱來定義。但是它們的使用，需要定義測量的任意尺度 (arbitrary scales)，將大小劃分為特定的單位 (units)。基本的單位已由國際上承認而定出，被稱為國際單位制 (International System of Units) (縮寫為 SI)。

時間的 SI 制單位為秒 (second)，符號為 s，定義為鉀原子之特定過渡所伴生輻射頻率為 9,192,631,770 週之期間。長度的基本單位為公尺 (meter)，符號為 m，定義為光在真空中於一秒的 $1/299,792,458$ 期間所經過的距離。質量的基本單位為公斤 (kilogram)，符號為 kg，定義為保存在法國塞佛爾 (Sevres) 城之國際度量衡標準局 (International Bureau of Weights and Measures) 中鉑/銥合金圓柱之質量。溫度之基本單位為克耳文 (Kelvin)，符號為 K，等於水三相點熱力溫度的 $1/273.16$ 。溫度更詳細的討論，為熱力學特性因次，在第 1—4 節

中敘述。物質之量的量度為莫耳 (mole)，符號為 mol，定義為與 0.012 kg 碳 12 相同數量之基本實體 (elementary entities) (例如分子) 的物質之量。

表 1-1 SI 制單位的前標

分數或 倍數	前標	符號
10^{-9}	厘 (nano)	n
10^{-6}	微 (micro)	μ
10^{-3}	毫 (mili)	m
10^{-2}	厘 (centi)	c
10^3	千 (kilo)	k
10^6	百萬 (mega)	M
10^9	十億 (giga)	G

此量相當於“克莫耳”(gram mole)，是化學家們普遍常用的單位。

SI 制的十進倍數或分數均用前標 (prefixes) 表示。這些前標常用者列於表 1-1 中。例如， $1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$ 而 $1\text{ kg} = 10^3\text{ g}$ 。

其他的單位制，譬如英工程制 (English engineering system)，所用的單位以一定的轉換因數 (conversion factors) 與 SI 制相關。因而，呎 (ft) 定義為 0.3048 m ，磅質量 (pound mass) (lb^m) 為 0.45359237 kg ，磅莫耳 (pound mole) (lb mol) 為 453.59237 mol 。

1-3 力 (FORCE)

力的 SI 制單位為牛頓 (newton)，符號為 N，由牛頓第二定律導

出，使用質量 m 與加速度 a 之乘積來表示力 F ：

$$F = ma$$

牛頓被定義為作用於 1kg 質量物體使產生 1ms^{-2} 加速度的力；因此牛頓為導出單位 (derived unit)，用 1kgms^{-2} 表示。

在英工程單位制中，力被視為與長度、時間，及質量併存的另一獨立因次。磅力 (pound force) (lb_f) 定義為使一磅質量物質產生 32.1740 呎每秒平方呎加速度所須的力。牛頓定律此處必須包含一個有因次的比例常數，使它與此定義相符合。因此我們寫成下式

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

因此 *

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

而

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

磅力相當於 4.4482216N 。

由於力及質量為不同觀念，故一磅力及一磅質量為不同的量，其單位彼此不能消去。當一方程式同時含有二個單位 (lb_f) 及 (lb_m) 時，則其因次常數 g_c 必須出現在方程式中，使其因次正確。

重量 (weight) 與重力作用於物體有關，因此正確地表示，以牛頓或磅力為單位。

不幸地，質量的標準往往使用“砝碼” (weights)，使用天平以比較質量稱為“稱重” (weighing)。因此在不明確或非正式的方式中我們必須辨別，“重量” (weight) 是指力或質量。

【例 1-1】一太空人在德州的休士頓其重量為 730N ，在該處的重力加速度為 $g = 9.792\text{ms}^{-2}$ 。此太空人在重力加速度為 $g = 1.67\text{ms}^{-2}$

* 此處使用英制單位時，所有單位的縮寫，寫在括弧內表示。

之月球上，其質量及重量各多少？

【解】令 $a = g$ ，我們寫出牛頓定律如下

$$F = mg$$

因此

$$m = \frac{F}{g} = \frac{730 \text{ N}}{9.792 \text{ m s}^{-2}} = 74.55 \text{ N m}^{-1} \text{ s}^2$$

由於牛頓 N 之單位為 kgms^{-2} ，此結果可簡化為

$$m = 74.55 \text{ kg}$$

此太空人的質量和地域位置無關，但他的重量和當地的重力加速度有關。因而在月球他的重量為

$$F_{\text{moon}} = mg_{\text{moon}} = 74.55 \text{ kg} \times 1.67 \text{ m s}^{-2}$$

或

$$F_{\text{moon}} = 124.5 \text{ kg m s}^{-2} = 124.5 \text{ N}$$

欲使用英工程單位制解出此問題，我們將太空人的重量轉換成 (lb_f)，而 g 值轉換成 $(\text{ft})(\text{s})^{-2}$ 。由於 $1 \text{ N} = 0.224809 (\text{lb}_f)$ ，而 $1 \text{ m} = 3.28048 (\text{ft})$ ，我們可得：

$$\text{在休士頓太空人重量} = 164.1 (\text{lb}_f)$$

$$g_{\text{Houston}} = 32.13 \quad \text{及} \quad g_{\text{moon}} = 5.48 (\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

此處牛頓定律得到

$$m = \frac{F g_c}{g} = \frac{164.1 (\text{lb}_f) \times 32.1740 (\text{lb}_m) (\text{ft}) (\text{lb}_f)^{-1} (\text{s})^{-2}}{32.13 (\text{ft})(\text{s})^{-2}}$$

或

$$m = 164.3 (\text{lb}_m)$$

因而太空人在休士頓的質量以 (lb_m) 為單位而重量以 (lb_f) 為單位，其數值幾乎相同，但在月球上則情況就不同：

$$F_{\text{moon}} = \frac{m g_{\text{moon}}}{g_c} = \frac{(164.3)(5.48)}{32.1740} = 28.0 (\text{lb}_f)$$