

科學圖書大庫

化工熱力學(下)

原著者 J. M. Smith

譯者 田 福 助

2

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(下)

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

化 工 热 力 学 下
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：14

ISBN 7-5062-0666-8

定价：7.30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

譯 序

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 按化工名詞譯為“可壓因數”(一般人譯為“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，俾再版時更正為感！

譯者謹識 民國七十七年九月於台北

原 序

本書的目的是從化學工程的觀點來介紹熱力學。我們已盡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	III
11 可變組成的系統，非理想行為	1
11-1 部分性質	1
11-2 逸壓及逸壓係數	7
11-3 物種 i 在溶液中的逸壓及逸壓係數	14
11-4 逸壓係數的一般化相關式	18
11-5 過剩吉布士自由能	28
11-6 由 VLE 數據求活性係數	31
問題十一	43
12 在低壓至中度壓力的相平衡	50
12-1 平衡的特性	50
12-2 相律，杜霍姆定理	51
12-3 蒸氣 / 液體系統的相行為	53
12-4 由相關數據求低壓之 VLE	65
12-5 露點和泡點的計算	73
12-6 瞬間計算	89
12-7 組成對 f_i 的相依性	94

12-8	亨利定律爲溶質理想行爲的模式	100
	問題十二	107
13	溶液的熱力學	119
13-1	定組成溶液其部分性質的關係式	119
13-2	理想溶液	121
13-3	基本的剩餘性質關係	123
13-4	基本的過剩性質關係	126
13-5	部分性質的求法	128
13-6	混合的性質變化	135
13-7	混合程序的熱效應	141
13-8	平衡和穩定性	157
13-9	極限液相互溶性的系統	165
	問題十三	177
14	由狀態式求熱力性質及 VLE	188
14-1	由維里狀態式求流體的性質	188
14-2	由三次狀態式求流體的性質	194
14-3	由三次狀態式求蒸氣 / 液體平衡	200
	問題十四	216
15	化學反應平衡	220
15-1	反應坐標	220
15-2	平衡的判別準則應用於化學反應	227
15-3	標準吉布士自由能變化量及平衡常數	228
15-4	平衡常數的溫度效應	234

15-5	平衡常數的計算	237
15-6	平衡常數與組成的關係式	242
15-7	單一反應的平衡轉化率計算	247
15-8	反應系的相律及杜霍姆定理	260
15-9	複反應的平衡	265
	問題十五	277
16	程序的热力分析	287
16-1	穩態流動程序的第二定律關係式	287
16-2	理想功的計算	288
16-3	損失功	294
16-4	穩態流動程序的热力分析	296
	問題十六	307
	附 錄	314
A	換算因數及氣體常數的值	314
B	臨界常數及離心因數	316
C	蒸汽表	318
D	UNIFAC 法	421
E	牛頓法	429
	索 引	432

可變組成的系統，非理想行為

理想氣體及理想溶液的混合性質，僅和純組成物種的性質有關，利用簡單方程式可被求出，如在第十章中的說明。雖然某些流體混合物的行為接近這些模式，它們並不足夠來代表化學工程師有興趣的大多數溶液，而拉午耳定律 (Raoult's law) 對於蒸氣 / 液體平衡，通常不是真實關係。然而，理想行為的這些模式——理想氣體，理想溶液，及拉午耳定律——提供方便的參考，使非理想溶液的行為可被比較。

在本章中我們對於蒸氣 / 液體平衡 (第十二章) 的一般處理，經由引入二個和吉布士自由能相關的輔助熱力性質——逸壓係數及活性係數，來建立基礎。此二性質直接和理想行為的偏差有關，將作為在第十二章中，將拉午耳定律轉換成對蒸氣 / 液體平衡真實一般式的校正因子。它們的定義和導出逸壓 (fugacity) 的觀念有關，它提供另一種和化勢相關，作為相平衡的準則。這樣的處理首先需要介紹一種新的熱力性質，稱為部分性質 (partial properties)。這些量之數學定義賦予它們具有所有存在溶液中，個別物種所有特性的性質。

11-1 部分性質 (PARTIAL PROPERTIES)

由式 (10-1) 化勢的定義為 nG 對莫耳數的導數，此種導數特別用於溶液中的熱力學。例如，我們可寫成

$$\bar{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (11.1)$$

此方程式為溶液中物種 i 的部分莫耳體積 (partial molar volume) $\bar{V}_i$ 的定義。它簡單地表示在定 T 及 P 時, 加入微分量物種 i 於系統中時, 對體積的應答 (response)。對每一種示量熱力性質 (extensive thermodynamic property) 的部分莫耳性質 (partial molar property) 可用相似方式來定義。令 M 代表每一性質的莫耳值, 對於部分莫耳性質, 我們可寫出一般定義方程式為

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_j} \quad (11.2)$$

此處, $\bar{M}_i$ 可能代表部分莫耳內能 $\bar{U}_i$, 部分莫耳焓 $\bar{H}_i$, 部分莫耳熵 $\bar{S}_i$, 部分莫耳吉布士自由能 $\bar{G}_i$ 等。式 (10-1) 與式 (11-2) 寫成吉布士自由能比較, 證明化勢與部分莫耳吉布士自由能是相同的, 即 $\mu_i \equiv \bar{G}_i$ 。

【例 11-1】 對於部分莫耳體積所給予的定義式子有何物理意義?

【解】 考慮一開口燒杯含有等莫耳乙醇及水的混合物。混合物在室溫 T 及大氣壓力 P 所佔總體積為 nV 。現在加入一小滴純水於此溶液中 (仍在 T 及 P), 含有 Δn_w 莫耳, 與溶液完全混合, 許可有足夠時間令其熱交換, 使燒杯內物質回到其原來初溫。溶液在燒杯中的體積變化若干? 假設體積增加的量等於所加入水的體積, 即 $V_w \Delta n_w$, 其中 V_w 為純水在 T 及 P 的莫耳體積。如果此假設成立, 則我們可得

$$\Delta(nV) = V_w \Delta n_w$$

然而, 我們由實驗發現 $\Delta(nV)$ 真實的值稍為小於此方程式所表示的

值。顯然地，在溶液中加入水的有效莫耳體積是小於純水在 T 及 P 的莫耳體積。在溶液中有效的莫耳體積以 $\bar{V}_w$ 表示，我們可寫成

$$\Delta(nV) = \bar{V}_w \Delta n_w \quad (A)$$

或

$$\bar{V}_w = \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} \quad (B)$$

如果這個有效莫耳體積可代表在原來等莫耳溶液中，物種 i 的性質，則它必定根據在此種組成的溶液數據求出。然而，在所述的程序中，有限滴的水加入等莫耳溶液中，只造成其組成上有限的小變化。然而我們可以考慮 $\Delta n_w \rightarrow 0$ 的極限情況。則式 (B) 變成

$$\bar{V}_w = \bar{V}_w = \lim_{\Delta n_w \rightarrow 0} \frac{\Delta(nV)}{\Delta n_w} = \frac{d(nV)}{dn_w} \quad (C)$$

由於 T, P , 及 n_a (乙醇的莫耳數) 均為一定，則此方程式可更適當地寫成：

$$\bar{V}_w = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_w} \right]_{P, T, n_a} \quad (D)$$

它為式 (11-1) 的特殊情況。因而在溶液中水的部分莫耳體積，是總溶液體積在定 T, P , 及 n_a 時隨 n_w 的變化速率。

如果式 (A) 為成對於加入 dn_w 莫耳水於溶液中，它變成：

$$d(nV) = \bar{V}_w dn_w \quad (E)$$

當 $\bar{V}_w$ 被考慮為存在於溶液中水的有效莫耳性質，則總體積變化 $d(nV)$ 僅為此莫耳性質乘以所加入水的莫耳數。

如果 dn_w 莫耳數的水加入一體積的純水中，則我們很有理由可預期系統的體積變化為

$$d(nV) = V_w dn_w \quad (F)$$

其中 V_w 為純水在 T 及 P 的莫耳體積。式 (E) 及 (F) 比較，當溶液當作純水時可得 $\bar{V}_w = V_w$ 。

式 (11-2) 部分莫耳性質的定義，提供由溶液性質數據計算部分性質的方法。顯然在此方程式中含有第二個同等重要的方程式，即由部分

4 化工熱力學(下)

性質的資料可求出溶液的性質。這個第二方程式的導出，由觀察均相的熱力性質為溫度、壓力、及存在均相中個別物種莫耳數之函數來着手。

對於熱力性質 M ，我們可寫成

$$mM = M(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

則 nM 的全微分為

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T, n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P, n} dT + \sum_i \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{P, T, n_i} dn_i$$

其中下標 n 表示所有的莫耳數保持定值，而下標 n_j 表示除了 n_i 成分以外，所有的莫耳數保持定值。因為右邊頭二項偏導數在定 n 及式 (11-2) 的觀點可被求出，則此方程式可用更簡單形式寫出：

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \sum \bar{M}_i dn_i \quad (11-3)$$

其中下標 x 代表在定組成下的微分。

由於 $n_i = x_i n$

$$dn_i = x_i dn + n dx_i$$

以此式代替 dn_i 而以恒等式代替 $d(nM)$

$$d(nM) = n dM + M dn$$

式 (11-3) 我們可寫成

$$n dM + M dn = n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

當含有 n 的各項集合在一起，並與含有 dn 的各項分開，此方程式變成

$$\left[dM - \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP - \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT - \sum \bar{M}_i dx_i \right] n + [M - \sum x_i \bar{M}_i] dn = 0$$

在應用上，可以自由選擇系統的任意大小，正如以 n 代表，並可選擇在其大小 dn 的任一變數。因而 n 及 dn 均為獨立的且任意的。只有當二個括弧內的量為零時，此方程式左邊才為零。因此我們可得：

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT + \sum \bar{M}_i dx_i \quad (11.4)$$

及

$$M = \sum x_i \bar{M}_i \quad (11.5)$$

式 (11-5) 乘以 n 產生另一式子

$$nM = \sum n_i \bar{M}_i \quad (11.6)$$

式 (11-4) 事實上恰好為式 (11-3) 的特殊情況，令 $n=1$ 及 $n_i = x_i$ 就可得到。另一方面，式 (11-5) 及 (11-6) 均為新的且重要的式子。它們許可由部分性質求出混合物的性質，扮演與式 (11-2) 相同的角色，式 (11-2) 是由混合物的性質來求出部分性質。

由式 (11-4) 及 (11-5) 可直接導出一個更重要的方程式。由於式 (11-5) 為對於 M 的一般式，微分產生對於 dM 的一般式：

$$dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dx_i$$

此方程式與對於 dM 另一個一般式〔式 (11-4)〕比較，產生吉布士 / 杜霍姆 * 方程式 (Gibbs / Duhem * equation)：

$$\left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T, x} dP + \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P, x} dT - \sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (11.7)$$

此方程式必定可滿足對於均相中由狀態變化造成的所有 P , T , 及 $\bar{M}_i$ 的變化。對於在定 T 及 P 重要的特殊情況之變化，它可簡化成：

$$\sum x_i d\bar{M}_i = 0 \quad (\text{定 } T, P) \quad (11.8)$$

式 (11-5) 表示莫耳溶液性質 (molar solution property) 由其部分的總和求出，而 $\bar{M}_i$ 為存在於溶液中物種 i 的莫耳性質。這是一個合適的

* Pierre-Maurice-Marie Duhem (1861-1916), French physicist.

解釋，提供我們瞭解對於 $\bar{M}_i$ 的定義方程式，式(11-2)，是一個分配公式 (apportioning formula) 它可任意地指定任一物種 i 對混合性質的分配，為式(11-5)的主要約束。*

一溶液的組成事實上是親密地相互混合，歸因於分子相互作用使其不能有其自己的性質。雖然如此，它們可以設定性質的值，及部分莫耳性質的值，正如式(11-2)所定義者，具有存在於溶液中個別物種的所有特性性質。

溶液的性質以符號 M 代表，可以根據單位質量基準或一莫耳基準。和溶液性質相關的方程式其型式均未改變；我們只要將代表莫耳數的不同 n ，用代表質量的不同 m 來代替，即寧願用部分比性質 (partial specific properties) 而不用部分莫耳性質。為了適應二者，我們通常只說部分性質。

由於此處我們主要關心溶液的性質，我們只用符號 M 代表溶液的莫耳(或單位質量)性質。部分性質以上面短線表示，而下標代表物種，以符號 M_i 代表。此外，我們需要一符號以表示個別物種當它們以純狀態在溶液的 T 及 P 而存在時的性質。這些莫耳(或單位質量)性質僅用一下標表示，符號為 M_i 。總之，有三種性質用於溶液熱力學，以下列符號來區別：

溶液性質	M	例如, U, H, S, G
部分性質	$\bar{M}_i$	例如, $\bar{U}_i, \bar{H}_i, \bar{S}_i, \bar{G}_i$
純物種性質	M_i	例如, U_i, H_i, S_i, G_i

【例 11-2】 在實驗室中 $2,000 \text{ cm}^3$ 的抗凍溶液，包含 $30 \text{ mol}\%$ 甲醇於水中。多少純甲醇及純水在 25°C 的體積，必須混合以形成 $2,000 \text{ cm}^3$ 的抗凍劑。甲醇和水在 $30 \text{ mol}\%$ 甲醇溶液在 25°C 為

* 其他分配方程式，它表示混合物性質不同的分配，均可能成立。

$$\text{甲醇(1): } \bar{V}_1 = 38.632 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{水(2): } \bar{V}_2 = 17.765 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

對於純物種在 25°C 爲：

$$\text{甲醇(1): } V_1 = 40.727 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

$$\text{水(2): } V_2 = 18.068 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

【解】 對於二成分溶液的體積，式 (11-5) 可寫成

$$V = x_1 \bar{V}_1 + x_2 \bar{V}_2$$

在右邊所有量爲已知，則我們可計算抗凍劑溶液的莫耳體積：

$$V = (0.3)(38.632) + (0.7)(17.765) = 24.025 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$$

所需要溶液的總體積爲

$$V' = nV = 2,000 \text{ cm}^3$$

因而所需要總莫耳數爲

$$n = \frac{V'}{V} = \frac{2,000}{24.025} = 83.246 \text{ mol}$$

由於溶液有 30% 甲醇及 70% 水，故

$$n_1 = (0.3)(83.246) = 24.974 \text{ mol}$$

$$n_2 = (0.7)(83.246) = 58.272 \text{ mol}$$

每一純物種的體積爲 $V'_i = n_i V_i$ ；因而

$$V'_1 = (24.974)(40.727) = 1,017 \text{ cm}^3$$

$$V'_2 = (58.272)(18.068) = 1,053 \text{ cm}^3$$

注意最初體積簡單的總和爲 2,070 cm³，比形成溶液的體積大 3%。

11-2 逸壓及逸壓係數 (FUGACITY AND FUGACITY COEFFICIENT)

對於定組成流體在定溫時，式 (6-10) 變成

$$dG = VdP \quad (\text{定 } T) \quad (11.9)$$