

工業化學計算

李博達編著

龍門聯合書局印行

工業化學計算

李博遠編著

龍門聯合書局印行

前 言

一、本書之主旨，係藉例題之演算，討論如何應用化學原理，以分析並闡明化學工廠操作之數據，希讀者能對於工業化學原理及工廠管理，有數量上之了解，並能進一步加以掌握。本書可供高等學校工業化學計算課程之課本，及化工技術人員之參考。

二、本書例題，多為工廠實例。舉凡燃料及燃燒，硫黃及黃鉄礦之燃燒，酸、鹼、石灰、水泥之製造，氮之固定，石油之熱裂，鍋爐用水之處理，鍋爐之試驗，發生爐煤氣，冶金等，以及重要單元處理諸問題之計算，無不涉獵。其主要工具，為物料差額表及能量差額表。

三、本書材料較多，根據作者教學經驗，決非一學期每周二小時所能教完。如採用為課本，希酌量精簡。又書中已解答之問題，以讀者自習為主，上課時不妨另擇習題演算，收效更大。

四、工業化學計算一書，中文字本似猶付闕如，本書之作，志在拋磚引玉。自知學業淺薄，謬誤必多，尚希海內方家，予以指教批評為幸。

目 錄

第 一 章 化學計量之原理

1.1	物質不滅	1-1
1.2	原子量	1-1
1.3	克原子與磅原子	1-2
1.4	克分子與磅分子	1-2
1.5	氣體物質之質量與體積之相關	1-3
1.6	分子單位之應用	1-4
1.7	過量反應物, 限量反應物及過量百分率	1-5
1.8	完成度	1-5
1.9	計算基數	1-8
1.10	重量百分比	1-10
1.11	體積百分比	1-10
1.12	分子分數及分子百分比	1-10
1.13	原子分數及原子百分比	1-12
1.14	單位體積內之質量	1-13
1.15	單位質量內之另一質量	1-13
1.16	密度與比重	1-15
1.17	單位之轉換	1-17
1.18	方程式之轉換	1-18
	習題一	1-20

第 二 章 數學演算與圖解

2.1	演算法則	2-1
2.2	試算差誤法	2-2
2.3	因次之符合	2-3

2.4	因次之分析	2-4
2.5	圖示法	2-7
2.6	用面積分法	2-9
2.7	用體積分法	2-12
2.8	三角形坐標	2-14
2.9	線之定置圖	2-16
	習題二	2-21

第 三 章 理想氣體之行爲

3.1	能	3-1
3.2	溫度及熱	3-2
3.3	氣體運動說	3-2
3.4	氣體定律之單位與常數	3-4
3.5	理想氣體定律之應用	3-5
3.6	標準狀況	3-6
3.7	計示壓力	3-6
3.8	氣體密度與比重	3-7
3.9	離解氣體	3-8
3.10	Dalton 定律	3-9
3.11	Amagat 定律	3-9
3.12	氣體之成分	3-10
3.13	混合氣體之平均分子量	3-12
3.14	混合氣體之密度	3-12
3.15	體積改變連同成分改變	3-14
3.16	純組成體積法	3-16
3.17	部分壓力法	3-17
3.18	化學反應中之氣體	3-18
3.19	理想氣體定律應用之範圍	3-23
3.20	壓縮因數	3-23

習題三	3-30
-----	------

第四章 蒸氣壓力

4.1 液化與液態	4-1
4.2 臨界性質	4-1
4.3 減約狀況	4-2
4.4 汽化	4-3
4.5 遲滯及品質	4-3
4.6 沸點	4-4
4.7 固體之蒸氣壓力	4-5
4.8 溫度對於蒸氣之效應	4-5
4.9 Cox 蒸氣壓力圖之應用	4-7
4.10 臨界性質之估計	4-8
4.11 有機化合物之臨界壓力及蒸氣壓力	4-15
4.12 不互溶之混合溶液	4-18
4.13 汽化與過熱蒸汽	4-20
4.14 均勻溶液	4-21
4.15 Raoult 定律	4-21
4.16 平衡蒸氣壓力與成分	4-22
4.17 不揮發性溶質	4-23
4.18 相對蒸氣壓力	4-24
習題四	4-26

第五章 濕度與飽和

5.1 部分飽和	5-3
5.2 濕度	5-5
5.3 露點	5-6
5.4 汽化處理	5-6
5.5 凝結	5-8
5.6 乾濕球溫度測定法	5-10

5.7 濕度表.....	5-11
5.8 絕緣汽化.....	5-15
習題五.....	5-17

第 六 章 溶解度與收着

6.1 溶解與結晶.....	6-1
6.2 固體在溶劑中不生成化合物之溶解度.....	6-2
6.3 固體在溶劑中生成溶劑合物有符合點之溶解度.....	6-3
6.4 固體在溶劑中生成溶劑合物無符合點之溶解度.....	6-6
6.5 粒子大小對於溶解度之效應.....	6-7
6.6 過飽和.....	6-8
6.7 溶解.....	6-9
6.8 結晶.....	6-10
6.9 不生成溶劑合物之結晶.....	6-10
6.10 生成溶劑合物之結晶.....	6-13
6.11 由平衡圖之線節計算結晶量.....	6-15
6.12 分結晶.....	6-16
6.13 溶液面上之蒸氣壓力及相對濕度.....	6-22
6.14 不互溶溶劑中溶質之分佈.....	6-25
6.15 部分互溶之二元溶液.....	6-28
6.16 部分互溶之三元溶液.....	6-29
6.17 氣體之溶解度.....	6-32
6.18 Henry 定律.....	6-32
6.19 氣體之吸着.....	6-35
6.20 van der Waals 吸着.....	6-35
6.21 微管凝結.....	6-35
6.22 平衡吸着.....	6-36
6.23 吸着等溫線.....	6-37
6.24 汽提.....	6-39

6.25 優先吸着.....	6.39
習題六.....	6.40

第 七 章 物料差額表

7.1 物料差額表.....	7-1
7.2 稀釋法.....	7-1
7.3 物料差額表之程序.....	7-2
7.4 蒸餾.....	7-6
7.5 乾燥.....	7-11
7.6 吸收.....	7-12
7.7 萃取與滲濾.....	7-13
7.8 蒸發.....	7-16
7.9 鹽酸之製造.....	7-20
7.10 氫氧化鈉之製造.....	7-23
7.11 鍋爐用水之處理.....	7-28
7.12 石油之熱裂.....	7-32
7.13 回流中貯存有雜質或惰性物質.....	7-41
7.14 支流.....	7-43
7.15 石灰之製造.....	7-47
7.16 水泥之製造.....	7-48
7.17 玻璃之製造.....	7-52
習題七.....	7-53

第 八 章 熱 物 理 學

8.1 能單位之定義.....	8-1
8.2 熱含量.....	8-1
8.3 氣體之熱容量.....	8-2
8.4 分子熱容量之實驗方程式.....	8-4
8.5 氣體熱容量之特殊單位.....	8-5
8.6 氣體之平均熱容量.....	8-6

8.7	原子熱容量	8-8
8.8	Kopp 氏法則	8-9
8.9	液體及溶液之熱容量	8-15
8.10	熔解熱	8-20
8.11	轉變熱	8-22
8.12	汽化熱	8-23
8.13	Trouton 氏法則	8-23
8.14	Kistyakowsky 方程式	8-23
8.15	Calingaert-Davis 方程式	8-24
8.16	汽化熱及溫度關係之實驗式	8-25
8.17	Gordon 氏汽化熱實驗方程式	8-27
8.18	蒸汽之熱含量	8-30
8.19	濕空氣熱含量	8-31
8.20	空氣之濕熱容量	8-32
	習題八	8-33

第九章 熱化學

9.1	標準反應熱	9-1
9.2	習慣與符號	9-1
9.3	生成熱	9-2
9.4	熱化學定律	9-13
9.5	標準燃燒熱	9-14
9.6	由生成熱計算標準反應熱	9-20
9.7	由燃燒熱計算標準反應熱	9-22
9.8	酸及鹼之中和熱	9-23
9.9	鹽溶液之熱中性	9-24
9.10	游離之生成熱	9-24
9.11	氣體之離解熱	9-26
9.12	標準積分溶解熱	9-27

9.13 在溶液中化合物之生成熱.....	9.28
9.14 水合物之溶解熱.....	9.33
9.15 混合熱.....	9.31
9.16 部分熱含量.....	9.31
9.17 不完全反應.....	9.34
9.18 壓力對於反應熱之效應.....	9.35
9.19 溫度對於反應熱之效應.....	9.36
9.20 絕熱反應.....	9.39
9.21 理論火藥溫度.....	9.42
習題九.....	9.45

第 十 章 能量差額表

10.1 能量差額表.....	10.1
10.2 熱量差額表.....	10.2
10.3 蒸發.....	10.7
10.4 蒸餾.....	10.9
10.5 吸收.....	10.13
10.6 高溫分解.....	10.16
10.7 聚合.....	10.19
10.8 烴化.....	10.26
10.9 鼓風爐.....	10.31
習題十.....	10.45

第十一章 燃料及燃燒

11.1 總熱值及淨熱值.....	11.1
11.2 煤之分析.....	11.1
11.3 煤之等級.....	11.3
11.4 煤之熱值.....	11.3
11.5 煤熱值之計算法.....	11.4
11.6 石油之特性.....	11.7

11.7	石油之氮含量	11-8
11.8	石油在液態之比熱	11-9
11.9	石油在氣態之比熱	11-10
11.10	石油之汽化熱	11-11
11.11	石油之燃燒熱	11-12
11.12	燃料氣體之總熱值	11-14
11.13	燃料之不完全燃燒	11-17
11.14	未燃着之可燃物	11-18
11.15	煙道氣分析之要旨	11-20
11.16	煙道氣及燃料分析之相關	11-21
11.17	煙道氣中水蒸氣量之計算	11-23
11.18	略去氮之效應	11-29
11.19	略去硫之效應	11-31
11.20	鍋爐試驗	11-32
11.21	發生爐煤氣	11-47
11.22	燃燒問題之圖算	11-56
	習題十一	11-56

第十二章 硫化合物之製造

12.1	硫之燃燒	12-1
12.2	二氧化硫轉變百分率之計算	12-2
12.3	黃鐵礦之燃燒	12-5
12.4	酸式亞硫酸鹽之製造	12-6
12.5	硫酸之製造	12-10
	習題十二	12-37

附 圖 目 錄

第 一 章 化學計量之原理

圖 1.1	氯化鈉水溶液之密度	1-16
-------	-----------	------

第 二 章 數學演算與圖解

圖 2.1	例四之解答	2-9
圖 2.2	用圖積分法之原理	2-9
圖 2.3	例五之數據	2-10
圖 2.4	例五之解答	2-10
圖 2.5	例五之積分曲線	2-12
圖 2.6	微分曲線	2-14
圖 2.7	四氯化碳,二溴乙烷及甲苯三元溶液	2-15
圖 2.8	線之定置圖	2-16
圖 2.9	乘除圖	2-18
圖 2.10	例八之解答	2-20

第 三 章 理想氣體之行爲

圖 3.1	氮之壓縮因數 (指定溫度及壓力)	3-25
圖 3.2	氮之壓縮因數 (指定分子容積及溫度)	3-26
圖 3.3	氮之壓縮因數 (指定壓力及分子容積)	3-26
圖 3.4	氣體及蒸氣之壓縮因數	3-28
圖 3.5	T_r 之圖解	3-30

第 四 章 蒸 氣 壓 力

圖 4.1	分子間之吸引力	4-1
圖 4.2	Cox 蒸氣壓力圖	4-8
圖 4.3	定蒸氣濃度之溫度	4-10
圖 4.4	液體熱膨脹與壓縮	4-11

圖 4-5	石蠟煙之臨界壓力與蒸氣壓力常數	4-18
圖 4-6	氫氧化鈉水溶液之 Dühring 線	4-24
圖 4-7	硫酸溶液之蒸氣壓力	4-25

第五章 溫度與飽和

圖 5-1	分子溫度表	5-12
圖 5-1a	分子溫度表	5-13
圖 5-2	溫度表之壓力校正	5-16

第六章 溶解度與收膏

圖 6-1	萘在苯中之溶解度	6-2
圖 6-2	氯化鐵在水中之溶解度	6-5
圖 6-3	硫酸鈉在水中之溶解度	6-6
圖 6-4	碳酸鈉-硫酸鈉在水中之溶解度	6-17
圖 6-5	$\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{Na}_2\text{SO}_4-\text{H}_2\text{O}$ 體系低溫之溶解度	6-18
圖 6-6	氯化鈣溶液面上之蒸氣壓力及相對濕度	6-24
圖 6-7	酚在水中之溶解度	6-28
圖 6-8	四氯乙烷-異丙醇-水體系在溫度 77°F 之溶解度曲線及 共扼線	6-30
圖 6-8	異丙醇之平衡分佈	6-31
圖 6-9	氣體在水中之溶解度	6-33
圖 6-10	氮在水中之溶解度	6-34
圖 6-11	各種物質在 77°F 平衡水分含量	6-37
圖 6-12	活性炭吸着苯之等溫線	6-38
圖 6-13	乾燥劑之平衡水分含量	6-40

第七章 物料差額表

圖 7-1	二元體系之蒸餾	7-7
圖 7-2	分餾塔	7-8
圖 7-3	例五之程序圖	7-9
圖 7-4	例六之程序圖	7-10

圖 7.5	例八之程序圖	7-13
圖 7.6	逆流萃取程序圖	7-14
圖 7.7	三效蒸發器	7-16
圖 7.8	石油熱裂之程序圖	7-33
圖 7.9	丙烷去氫設備之程序圖	7-35
圖 7.10	同流之洩出	7-42
圖 7.11	氧化矽膠移去空氣中水蒸氣之分數	7-44
圖 7.12	三元溶液之蒸餾	7-60

第 八 章 熱 物 理 學

圖 8.1	恆壓時氣體之真實分子熱容量	8-6
圖 8.2	恆壓時氣體之平均分子熱容量	8-7
圖 8.3	元素及焦炭之比熱	8-9
圖 8.4	常用氧化物之比熱	8-10
圖 8.5	數種鈣化合物之比熱	8-11
圖 8.6	20°C 時酸液之比熱	8-15
圖 8.7	20°C 時鹼液之比熱	8-16
圖 8.8	20°C 時氯化物水溶液之比熱	8-16
圖 8.9	20°C 時硫酸鹽水溶液之比熱	8-17
圖 8.10	20°C 時硝酸鹽水溶液之比熱	8-17

第 九 章 熱 化 學

圖 9.1	18°C 時鹽在水中之積分溶解熱	9-28
圖 9.2	18°C 時鹼在水中之積分溶解熱	9-28
圖 9.3	18°C 時氯化物在水中之積分溶解熱	9-29
圖 9.4	18°C 時硫酸鹽在水中之積分溶解熱	9-29
圖 9.5	18°C 時硝酸鹽在水中之積分溶解熱	9-29
圖 9.6, 9.6a	切線斜率法計算部分熱含量	9-33
圖 9.7	切線截距法計算部分熱含量	9-34

第十章 能量差額表

圖 10.1 蒸餾之程序圖.....	10-10
圖 10.2 吸收之程序圖.....	10-13
圖 10.3 鐵及熔渣之熱含量.....	10-44

第十一章 燃料及燃燒

圖 11.1 石油分餾物之分子量,臨界溫度及特性因數	11-7
圖 11.2 122°F 時由黏度求特性因數.....	11-8
圖 11.3 特性因數對氫含量重量百分比.....	11-9
圖 11.4 液體石油在 $K=11.8$ 時之比熱, $K \neq 11.8$ 時乘以校正因數.....	11-10
圖 11.5 在大氣壓下烴類烴氣體之比熱.....	11-12
圖 11.6 烴化合物及石油分餾物之汽化熱.....	11-12
圖 11.7 液體烴化合物及石油分餾物之燃燒熱(總熱值).....	11-13
圖 11.8 燃料燃燒圖	11-55

第十二章 硫化合物之製造

圖 12.1 酸式亞硫酸鹽液之製造.....	12-10
圖 12.2 硫酸製造程序簡圖.....	12-15
圖 12.3 20°C 時硫酸水溶液之微分及積分溶解熱	12-26
圖 12.4 20°C 時硫酸水溶液之部份及總熱容量	12-28

第一章 化學計量之原理 (Stoichiometric Principles)

1.1 物質不滅 化學工業方面若干重要單元處理 (unit operation), 設備浩繁, 管理艱難, 若一究其根本功效, 僅係成分之變化 (composition change)。如言蒸發 (evaporation), 係減少溶劑; 乾燥 (drying), 係除去剩餘之液體。在晶析 (crystallization) 時, 溶質析出, 溶液之成分變化。反之, 在溶解時, 則增加溶液內之溶質成分。其在漚濾 (leaching), 萃取 (extraction), 氣體吸收 (absorption of gas), 混合物之成分變化, 係可溶性成分被除去。

在以上各種處理中, 於作業之前後, 任何物質之總量始終不變, 即所謂物質不滅定律。本此每一計算問題, 可列一物料差額表* (material balance), 以為計算之基準, 兼可檢討計算之是否正確。

質量 (mass) 與重量 (weight) 二名辭, 嚴格言之, 各有區別, 但在工業化學計算方面, 可以混用。

1.2 原子量 根據 Dalton 理論, 物質全係極小之顆粒所組織, 其不能分裂成為更小顆粒者名曰原子。相同物質之原子相同, 其重量亦相同。不同物質之原子之重量亦不同。原子化合後所成之獨立集團, 名曰分子。一切化學反應, 悉為原子之綜合, 析散, 置換, 或頂替。

原子量為各原子重量相對之比數, 以正常 (normal) 氧元素之原子量為 16 作標準。氧有三同位素, 即 O^{16} , O^{17} 及 O^{18} , 此等同位素係依其正常存量率 (relative abundance) 混合存在, 此所謂化學標度 (chemical scale) 原子量。與此名稱相當者為物理標度 (physical scale) 原子量, 係以 O^{16} 為標準。以此為標準者, 則 O^{17} 之原子量應

* 物料差額表或譯物質清算亦名重量差額表 (weight balance)。

爲 17.0045, 二者有別, 化學方面所用者當屬前類。

1.3 克原子與磅原子 元素之重量單位以克計, 其比數(numeric)相同於該原子量時, 名曰一克原子(gram-atom 簡寫爲 g-atom), 含一定數量之原子, 此數值爲一常數, 名曰 Avogadro 常數 (Avogadro number), 可以各種方法試驗之, 其平均數值爲 6.0235×10^{23} 。

同理, 元素之重量以磅計, 其比數相同於該原子量時, 名曰一磅原子 (pound-atom 簡寫爲 lb-atom)。依上定義, 可得下列諸式:

$$\text{元素之克原子數} = \frac{\text{以克計之質量}}{\text{原子量}}$$

$$\text{元素之克數} = \text{克原子數} \times \text{原子量}$$

$$\text{元素之磅原子數} = \frac{\text{以磅計之質量}}{\text{原子量}}$$

$$\text{元素之磅數} = \text{磅原子數} \times \text{原子量}$$

1.4 克分子與磅分子 化合物之化學式, 以原子說視之, 係表示其所含原子之種類及原子相對個數。如化學式 NaCl , 係表示氯化鈉由鈉及氯原子所化合, 並表示由一原子鈉, 與一原子氯化合而成。一克分子 (gram-mole 簡寫 g-mole) 係表示化合物之重量單位以克計, 其比數相同於該分子量 (molecular weight)。

在分析化學及理論化學方面, 常以克原子及克分子爲計量之單位; 在化工計算, 則用磅原子及磅分子 (pound-mole 簡寫爲 lb-mole)。一磅分子所代表化合物之重量, 其比數等於分子量, 而單位爲磅。

依上定義, 可得下列諸式:

$$\text{物質之克分子數} = \frac{\text{以克計之質量}}{\text{分子量}}$$

$$\text{物質之磅分子數} = \frac{\text{以磅計之質量}}{\text{分子量}}$$

$$\text{物質之克數} = \text{克分子數} \times \text{分子量}$$

$$\text{物質之磅數} = \text{磅分子數} \times \text{分子量}$$