

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

第二章 數學演算與圖解

2.1 演算法則 物性之有多寡大小,可設法計量,而以數值(value)表示者,稱為物性量(physical quantity)。如質量 m (mass), 長度 l (length), 及時間 t (time)三者,常被稱為基本物性量(fundamental physical quantity)。數值分為兩部分,其一為單位,即預先規定之計量標準,以作比較之用;另一為比數,即所求量與所用單位之比值。如言李君體重 108 市斤,意即謂此君與一重為 1 市斤之砝碼相較,兩者重量之比為 108,故上述體重數值中,市斤為單位,108 為比數。

(一)比數之精確度,或其欠確度(uncertainty),以有效數字最後一位之 ± 1 為準。李君重 108 市斤,其最近真值(most probable value)應界於 107 市斤及 109 市斤之間。換言之,其絕對(absolute)精密度為 ± 1 市斤,其相對(relative)精密度,則為 ± 1 市斤/103 市斤 = 1%,但如云其體重 108.0 市斤,其精密度應為 ± 0.1 市斤,或相對精密度為 0.1%也。

(二)取比數之對數時,其尾數(mantissa)之位數,應與該比數有效數字之位數同,其首數(characteristic)則絕非有效數字。例如 $\log 108 = 2.003$, 但 $\log 108.0 = 2.003$ 。

(三)減少比數之位數時,應四捨五入。

(四)比數互相加減時,以絕對精密度最低之比數為準,其結果亦如之。例如

$$12.34 + 0.0056 + 0.789 = 12.34 + 0.01 + 0.79 = 13.14.$$

(五)比數互相乘除時,以相對精密度最低之比數為準,其結果亦如之。例如

$$12.34 \times 0.0056 \times 0.789 = 12.34 \times 0.0056 \times 0.79 = 0.054.$$

在化工計算方面,可利用十吋計算尺(slide rule),或利用對數,倘應用

對數，則乘除變為加減，可參照法則(二)以決定各尾數之位數。

(六)取四個或四個以上比數之平均數 (average) 時，其有效數字，可多取一位，例如 1, 3, 5 三個比數之平均數為 3，但 1, 3, 5, 7 四個比數之平均數則為 4.0。

2.2 試算差誤法 此法之演算，係先擬一數值代入計算式，求其結果是否正確，如結果有差誤，再設一數值代入，待正確而止，此所謂試算差誤 (trial-and-error calculation) 也。其應用甚廣，舉例如下：

例一 70°F 之水流過一長管，其計算之方法，有如下方程式：

$$\Delta P = \frac{0.0269/LV^2}{D}$$

其中 ΔP = 通過管件後，壓力減低數，lb/sq in.

L = 管長，ft

V = 水流過管件時之平均直線速度，ft/sec.

D = 管件之內徑，ft

f = 摩擦係數，其值攸關 DV 之積，有如下表：

f	DV
0.0100	0.0454
0.0080	0.1077
0.0060	0.378
0.0050	1.077
0.0042	3.78
0.0037	10.77
0.0032	37.8

茲假設有有效壓力 (available pressure)，適合於水流經管件時之壓力減低數，計 12.1 lb/sq in.，管長 1000 ft，管內徑 8.065 in. 求水流量。

解： f 之值，依賴 V 之數值，而 V 又為所求者，在此情形下，祇有應用試算誤差法，先假設 f 或 V 之數值。由 f 及 DV 之相關，進而求另

一未知數，再由方程式中計算 ΔP 之值，驗正所假設之數值，是否符合。

假設： $f = 0.0042$

$$\text{則 } V = \frac{3.78}{\frac{6.065}{12}} = 7.48 \text{ ft/sec.}$$

$$\Delta P = \frac{(0.0269)(0.0042)(1000)(7.48)^2}{0.505} = 12.5 \text{ lb/sq in.}$$

此數值與 1.21 lb/sq in. 不符。

再假設： $f = 0.0050$

$$\text{則 } V = \frac{1.077}{0.505} = 2.13 \text{ ft/sec.}$$

$$\Delta P = \frac{(0.0269)(0.0050)(1000)(2.13)^2}{0.505} = 1.21 \text{ lb/sq in.}$$

此數值與有效之 ΔP 相符。

管中流過之水量為：

$$\frac{(3.14)(0.505)^2(2.13)}{4} = 0.426 \text{ cu ft/sec.}$$

$$\text{或 } (0.426)(7.48)(60) = 191.5 \text{ gal/min.}$$

上例 f 之數值增加少許，而 V 及 ΔP 之數值減小甚大。故計算 ΔP 之數值時，假設 f 之數值較為方便。有時所得之結果，隨假設之數值而增加，計算輒費時較多。

2.3 因次之符合(dimensional consistency) 在計算問題時，對於因次(dimension)，宜加注意。自己演釋之方程式，或使用其他方程式，宜注意是否攸關因次，一切基本方程式，其因次均係符合。

在例一中所應用之公式：

$$\Delta P = \frac{0.0269 f L V^2}{D}$$

其因次並不符合，左項之因次，為單位面積之力（以磅表示），一磅力

係地球對於在海平面一磅重質量所施之力，亦即使一磅質量運動時，其加速度相當於 g 所施之力，故較一磅達 (poundal) 之力，大 32 倍。磅達之因次為 $(\text{lb})(\text{ft sec}^{-2})$ 。力為質量與加速度之相乘積，其因次為 $(\text{lb})(G \text{ sec}^{-2})$ ，其中 G 為一單位長度，等於 $g \text{ ft}$ 或 32.2 ft ，以是上式左項之因次成為 (力之 $\text{lb})/(\text{in.}^2)$ 或 $(\text{lb})(G \text{ sec}^{-2})/(\text{in.}^2)$ 。

式之右項，摩擦係數 f ，係無因次，再除去無因次之常數外，其因次為 $(\text{ft})(\text{ft sec}^{-1})^2(\text{ft}^{-1})$ 或 $(\text{ft}^2)(\text{sec}^{-2})$ ，同時上式中長度單位有三，即 in. , ft 及 G 。

若使長度單位合一，將其他二單位化為另一單位，設以 ft 為準，則左項以 $(\text{ft } G^{-1})$ 相乘，使 G 轉變為 ft 。又以 $(\text{in.}^2 \text{ ft}^{-2})$ 相乘，使 in.^{-2} 轉變為 ft^{-2} ，則左項之因次成為 $\text{lb-ft}^{-1} \text{ sec}^{-2}$ ，即磅達/平方呎 (poundal/sq ft)。

左項單位轉變後，其數值亦變動，較原來者大 $(32.2)(144)$ 或 4637 倍。使方程式之兩面相等，故右項亦乘以 4637。

流體之摩擦係數，與其密度 ρ 成正比例，水之 ρ 在 70°F 時為 62.3 lb/cu ft 。如將此項插入右項，則其比例常數應除以 62.3，得 $(0.0269)(4637)/62.3$ 或 2.0，右項因次變為 $(\text{ft}^2 \text{ sec}^{-2})(\text{lb ft}^{-3})$ 或 $(\text{lb})(\text{ft}^{-1})(\text{sec}^{-2})$ ，則與左項者相符合，同為磅達/平方呎。

方程式既經轉變後，二面之因次完全符合，但壓力，或壓力減低，通常以每單位面積磅力表示，爾今係以磅達/平方呎表示，應以 g^{-1} 或 $1/32.2$ 乘左項，同時右項亦應以 32.2 除之，而得最後之方程式為：

$$\Delta P = \frac{2/LV^2\rho}{gD}$$

此即所謂 Fanning 方程式也。

2.4 因次之分析 Bridgman 曾謂因次之分析 (dimensional analysis) 可應用於通常之基本方程式，蓋基本方程式，其因次符合，具有下列二要性：(1) 量度時不論應用何種單位，在同一單位內，各數值

之比恆相等，如量度二速度，不論用何種單位，其數值之比恆相等。(2)科學上及工業上應用之方程式，其典型 (type) 對於所用之量度單位無關。

應用因次分析，可分三步驟：(1)檢出有關之變數，(2)排列一方程式，將每一變數之因次代入，(3)本因次符合之原理，方程式左右項應因次符合，進而求各變數之指數。茲舉例以明之。

例二 假設擺之擺動時間，攸關其長度，質量及地心吸力之加速度。應用因次分析，演繹一公式。

解：

第一步驟

變數	符號	因次
擺長	l	L
擺之質量	m	M
地心吸力	g	LT^{-2}
擺動時間	t	T

第二步驟

$$t = C l^a m^b g^c$$

C 為比例常數，指數 a, b, c 即所求者，將每一變數之因次代入

$$T = L^a M^b (LT^{-2})^c$$

第三步驟

方程式中每項之因次必等，即其左面各單位之指數，與右面者必相等。

以 T 言 $1 = -2c$ ，因左面 T 之指數為 1，右面為 $-2c$

以 L 言 $0 = a + c$ ，因左面 L 之指數為 0，右面為 $a + c$

以 M 言 $0 = b$ ，因左面 M 之指數為 0，右面為 b 。

解三方程式，得三未知數，計

$$c = -\frac{1}{2}, \quad a = \frac{1}{2}, \quad b = 0,$$