

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	用圓錐分法	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 不揮發性蒸質	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 鹼鹼用水之處理	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 理論火燄溫度.....	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	摩式亞硫酸鹽之製造	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 硫酸鈉-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
 共軛線.....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 時酸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 在大氣壓下烷屬烴氣體之比熱.....11-12
 圖 11.6 氫碳化合物及石油分餾物之汽化熱.....11-12
 圖 11.7 液體氫碳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

第十一章 燃料及燃燒

工業方面使用之燃料有固體，液體及氣體。其化學成分甚為複雜，但悉以碳，氫為主。工業所需者，為其所能供給之熱量（在冶金時，以焦炭作還原劑），故通常均直接試驗其在完全燃燒時，所能供給之熱量，名曰熱值 (heating value)。其絕對值與其標準燃燒熱相等，而符號則相反，此值除直接用卡計測定外，亦可間接推算。

11.1 總熱值及淨熱值 (total and net heating values) 燃料完全燃燒後，主要生成物為二氧化碳，水及二氧化硫。通常表示熱值有二法，係依照燃燒後水存在之狀態不同而別。

總熱值，係燃料在溫度 18°C 時及恆壓下，完全燃燒所放出之熱，其所生成之水及燃料中原有以液態存在者，視作冷凝為 18°C 液態。淨熱值，除上述規定外（恆壓，溫度 18°C ），水係以蒸氣狀態在 18°C 存在。總熱值有時稱為「較高」(higher)，或「全」(gross) 熱值。淨熱值有時稱為「較低」(lower) 熱值。淨熱值係由總熱值內，減去水分在 18°C 之汽化潛熱，此水分包括在燃燒時所生成者，及被蒸發者。

11.2 煤之分析 煤之分析通常有二法，元素分析 (ultimate analysis) 及組成定量分析 (proximate analysis)。在組成定量分析中，成分以水分，揮發物，固定碳及灰分表示，亦偶爾測定硫之成分。在元素分析中，成分以水分，灰分(校正的)，碳，有效氫(或稱淨氫)，硫，氮及化合水表示。茲舉一例，以表示各分析之結果。其分析方法，詳見分析書籍，故從略。

組成分析		元素分析	
水分	9.61%	水分	9.61%
灰分	9.37%	灰分(校正的)	9.19%
揮發物	30.68%	碳	66.60%
固定碳	50.34%	有效氫	3.25%
	<u>100.00%</u>	硫	0.49%
		氮	1.42%
		化合水	<u>9.44%</u>
			100.00%

在組成定量分析時，灰分係煤在高溫空氣中完全燃燒後之剩餘物，此值甚為重要，為計算爐灰 (refuse) 量之依據。但由此方法檢驗所得之灰分，不能代表煤之礦物成分，蓋在燃燒時，已起變化。煤中最重要之礦物成分為黃鐵礦 (FeS_2)，燃燒後生成 SO_2 及 Fe_2O_3 ，後者留存於灰分內。當黃鐵礦被氧化時，4 克原子 (128 克) 之硫，被 3 克原子 (48 克) 之氧所代替，重量之損失，相當於黃鐵礦中硫量之 $5/8$ ，即 $(128 - 48)/128 = 5/8$ 。以是檢驗煤中之確實礦物成分，如包括黃鐵礦中之硫者，必需於稱出灰分 (ash-as-weighed) 增加黃鐵礦硫量之 $5/8$ 。如確實灰分，不包括黃鐵礦中之硫者，則其校正法，係由稱出之灰分量內減去黃鐵礦含硫量之 $3/8$ 。其他次要校正，亦應用於灰分。表示灰分除特別指明外，概為稱出灰分量。

同理，在元素分析中，所得之灰分量，亦係稱出灰分量。其校正之方法，亦假定煤中之硫，悉存在於黃鐵礦中，據此，則

$$\% \text{ 校正灰分量} = \% \text{ 稱出灰分量} - 3/8 (\% \text{ S}) = \% \text{ 礦物含量} - \% \text{ S}$$

其中 $\% \text{ S}$ 代表煤中含硫之百分率 (硫之成分，如已另列一項，並假設其悉以 FeS_2 存在，燃燒生成 SO_2 及 Fe_2O_3 ，本此灰分內增加氧相當於 $3/8$ 硫)。但此校正方法，僅係近似值，硫非全以黃鐵礦存在，且其他之礦物成分於燃燒時，亦起變化。

上例煤之分析，其硫之成分為 0.49%，故其校正灰分量為 9.37%
 $-0.49\% \times \frac{8}{3} = 9.37\% - 0.18\% = 9.19\%$ 。

又在元素分析時，先求其硫，碳，總氫，氮及校正灰分，以差額法表示其中之氧成分。由此氧成分，除去游離水分（即 moisture 通常稱水分）含氧，求化合物之成分，再於總氫內減去各水分之氫，而得有效氫，或稱淨氫，以其有燃燒價值。

11.3 煤之等級 (rank of coal) 煤中固定碳百分率與揮發物百分率之比，稱為燃料比 (fuel ratio)。煤之等級，或為無煙煤，或為煙煤，可由燃料比估計，普通分類，有

煤之等級	燃料比 = 固定碳% / 揮發物%
無煙煤 (anthracite)	10-60
半無煙煤 (semi-anthracite)	6-10
半煙煤 (semi-bituminous)	3-7
煙煤 (bituminous)	$\frac{1}{2}$ -3

在煙煤等級以下者，有次煙煤 (sub-bituminous)，褐煤 (lignite) 及泥煤 (peat)，其燃料比低於煙煤，其水分及氧之成分則較高。

煤依上法分類，在各方面並不適合，尙有其他較正確之方法。

11.4 煤之熱值 煤之總熱值，可用卡計直接檢驗，以 Btu/lb 表示。其淨熱值，係總熱值內減去水分在 18°C 之汽化潛熱，此水分包括在燃燒時生成者及被蒸發者。

$$\text{淨 H.V.} = \text{總 H.V.} - 9 \times H \times 1056 \quad (11.1)$$

其中 H.V. = 熱值，Btu/lb。

H = 總氫之重量分數率 (weight fraction)，總氫包括淨氫，水分中之氫及化合物中之氫。

當卡計測定煤之熱值時，煤中之硫及氧化合為硫酸。依正常言，燃料燃燒時，硫僅生成二氧化硫，以是卡計所測定之熱值，應校正二氧化硫與水生成硫酸所發之熱量。

11.5 煤熱值之計算法 煤之熱值，可用計算法計算之。茲述四法如下：

(a) Dulong 氏方程式 其方程式為：

$$\text{總 } H.V. = 14,495 C + 61,000 H_2 + 5,770 S \quad (11.2)$$

其中 $H.V.$ = 熱值, Btu/lb.

C, H_2, S = 碳, 有效氫及硫之重量分數。

元素	燃燒熱
C	14,495 Btu/lb
H_2 (燃燒後成爲液體水) ...	61,000 Btu/lb
H_2 (燃燒後仍爲蒸氣)	51,550 Btu/lb
S	5,770 Btu/lb

上例煤之總熱值由實驗方法爲 11,725 Btu/lb, 由方程式計算：

$$(14,495 \times 0.666) + (61,000 \times 0.0325) + (5,770 \times 0.0049) = 11,920 \text{ Btu/lb}$$

$$\text{差誤率} = +1.7\%$$

此法忽略煤中化合物之生成熱，但差誤率不會超過 3%。元素分析較直接由卡計測定熱值爲繁雜，此法並不方便，僅能藉此式於已知碳及硫之成分後，預測其有效氫之成分。

上例：

$$\begin{aligned} & [11,725 - (14,495 \times 0.666) - (5,770 \times 0.0049)] \div 61,000 \\ & = (11,725 - 9,654 - 28) \div 61,000 \\ & = 2,043 / 61,000 = 0.0335 \text{ 或 } 3.35\% \text{ (預測之有效氫)}. \end{aligned}$$

(b) Uehling 方法 Uehling 就美國礦務局所發表煤之分析結果，指出煤之等級與每磅總碳之煤熱值 (heating value of coal per pound of total carbon) 之關係，在每一等級之煤中，每磅總碳之煤熱值，其相差甚少超過 2%。又每磅總碳中所含之有效氫量，亦相差甚微。本此，各級煤中煤之熱值及有效氫量，可建立如下之相關表：

表 11·1

煤之標準熱值及有效氫含量

 $H.V.$ = 每磅總碳之熱值, Btu. H_a = 每磅總碳之有效氫含量.

等級	$H.V.$	H_a
焦炭	14,495	0.0
無煙煤	16,100	0.029
半煙煤	17,400	0.049
煙煤	17,900	0.054
次煙煤	17,600	0.045
褐煤	17,100	0.037

仍用前例,燃料比為 $50.34/30.68 = 1.64$,此煤屬於煙煤等級. 由上表預計其熱值為 $17,900 \times 0.666 = 11,920$ Btu/lb

預計其有效氫含量為 $0.666 \times 0.054 = 0.036$ 或 3.6%

前者差誤率為 +1.7%,後者實驗結果為 3.25%.

以試驗總碳量較卡計試驗熱值為麻煩,可用 Uehling 方法,由熱值及組成定量分析,而估計其元素分析. 通常煤之樣品成分與全體煤之成分,常相差 5%. 本此估計,可供物料及能量差額表之使用.

再用上例,估計元素分析中碳及有效氫含量. 由組成定量分析,得燃料比,而知此煤屬於煙煤等級,又知熱值為 11,725 Btu/lb, 則

碳成分 = $11,725 \div 17,900 = 0.655$ 或 65.5% 差誤率 -1.3%

有效氫含量 = $0.655 \times 0.054 = 0.0353$ 或 3.53% 差誤率 +8.6%

(o) Goutal 氏方法

$$\text{總 } H.V. = 14,760(F.C.) + A(V.M.), \text{ Btu/lb} \quad (11-2a)$$

其中 F.C. = 煤中固定碳之重量分數.

V.M. = 煤中揮發物之重量分數.

A = 變數,如下表所列: