

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

第三章 理想氣體之行爲 (Behavior of Ideal Gases)

3.1 能 上章述及物質之轉變，由一物理的或化學的狀態，轉變爲另一狀態，並指出物質不滅定律，爲完成此系統之研究，尙有一性質存在。

移動之球，擺動之擺，旋轉之飛輪，其性質與該物質在靜止時有異，其動靜不同耳。動者作功 (work)，功之定義，爲作用之力 (force)，使其移動一距離。同樣，同一金屬板，在溫度不同時，其性質亦異，赤熱之金屬板，對於視覺，觸覺，悉有異於冷者。此重要之性質，稱爲能 (energy)。

各種物質，及物質之各種性質，皆顯示能之存在。能爲物質作功之能力，如物體之移動，物體因太陽之輻射能而熱，及蓄電池放電時，其成分之變化，皆係能存在之證明。能以各種形式，散佈於宇宙，並能直接的，間接的，由一形式之能，變爲另一形式之能。

依照能之分類，潛能 (potential energy) 所含之能，與運動所生者有別。由於物質之地位，及排列之不同，如高舉之石鎚，壓縮之彈簧，充電之蓄電池，以致一桶汽油，一塊煤炭，皆含有潛能。同樣，一原子內部之互相吸引，亦存有潛能。以是潛能又可分爲外潛能 (external potential energy) 及內潛能 (internal potential energy)。前者係一組物體中物體互相吸引或拒斥 (如地心吸引，電或磁的吸引，與拒斥等) 之結果，後者係由於物質之構造。

反之，物質因運動所生之能，謂之動能 (kinetic energy)。如江水之滾滾東流，彈子之飛行，飛輪之旋轉，悉係動能之代表。同樣，動能亦可再分爲外動能 (external kinetic energy)，與內動能 (internal kinetic energy)。

energy)。前者有關物體之外運動(external motion)，後者有關分子及原子之構造。

熱力學，為研究能由一形式轉變為另一形式之科學。能由一形式，轉變為另一形式，其量不變，即所謂能常住(conservation of energy)，亦即熱力學之第一定律。

3.2 溫度及熱 能不但可由一形式，轉變為另一形式，即同為一能，亦可由物質之一部，傳於他部，不論其為由一能轉變為另一能，或由物體之一部，傳遞於他部，必需有驅動力(driving force)主使之。如一熱金屬板，與冷金屬板相觸，前者將冷，而後者將熱。熱度(hotness)之意義，即表示物質之內動能也。

驅動力，其無電力，磁力，或機械力存在，而可使能轉移者，為溫度(temperature)。因溫度之不同，能由一物體，傳遞於另一物體者為熱(heat)。

3.3 氣體運動說 依據運動說(kinetic theory)，假說各種物質，悉由微細之粒子組成，此細粒決定其物性及化性。氣體由分子組成，並彼此分離。依據 Newton 定律，物體在空間自由運動，並假設每一粒子，為完全彈性之圓體粒子，互相衝擊，或衝擊容器後，其總動能或運動量(momentum)不變。根據此種假設，許多物理現象，可解釋為：物質之每一粒子，有其一定之移動動能，由此動能，粒子恆動，互相衝擊，及衝擊容器。

能可以物質各組成粒子含能之總和代表者，可稱為總內能(total internal energy)。當氣體加熱時，其各組成粒子之動能增加。氣體粒子所含平均移動動能，決定其溫度。在任何指定溫度，氣體含有一定不變之移動動能，僅因熱之增減，溫度之不同而有異。溫度增加，平均移動動能增加。反之，其平均移動動能增加，其溫度亦增加。

依據上述之理論，氣體粒子衝擊容器，而生壓力。其移動動能，係假設為無目的，各方面的，並假設在通常情形下，每單位體積內氣體粒

子，係完全平均分佈於空間。容器之表面，繼續承受細粒之衝擊，而受有壓力。在純粹的，不離解的氣體，其粒子可視為同樣大小，同樣質量。本此假設，由力學之原理，可演繹壓力之方程式如下：

$$p = \frac{2}{3} \frac{v}{V} \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) \quad (3.1)$$

其中 v = 分子之數量

V = v 分子所佔之體積

m = 每分子之質量

u = 分子之平均移動速度

由分子單位定義，已知每 mole 物質，含一定數之單獨分子，且各物質相同，以是：

$$v = nN \quad (3.2)$$

其中 n = V 體積中之 mole 數

N = 每 mole 之分子數，爲一常數，計每 mole 含 6.023×10^{23}

每 lb-mole 含 2.73×10^{26}

聯合 (3.1) 及 (3.2)

$$pV = n \frac{2}{3} N \left(\frac{1}{2} m u^2 \right) = n \frac{2}{3} U_t \quad (3.3)$$

其中 U_t 代表每 mole 氣體所含有總移動動能。

由精確之實驗，證實理想氣體定律之無誤。絕對溫度制，即依據此理論。

$$pv = RT \quad (3.4)$$

$$\text{或 } pV = nRT \quad (3.5)$$

其中 R = 比率常數

T = 絕對溫度

v = 一 mole 氣體之體積

n = 氣體之 mole 數

$V = n \text{ moles}$ 氣體之體積

再行排列(3.4)

$$R = \frac{pv}{T} \quad (3.6)$$

依照 Avogadro 原理；同溫同壓同分子數之各種氣體，佔有同樣之體積，由此可知公式(3.6)氣體定律中之 R ，成爲一常數。Avogadro 原理，及理想氣體定律，已經實驗之證明，各氣體在極稀薄時，即每單位體積內分子極少時，其結果亦幾完全正確。

聯合方程式(3.3)及(3.5)

$$\frac{2}{3} U_t = RT \quad (3.7)$$

$$\text{或} \quad \frac{1}{2} mu^2 = \frac{3}{2} \frac{R}{N} T \quad (3.8)$$

由方程式(3.7)，可知在氣體狀態時之移動分子，其平均動能，與絕對溫度成正比。在絕對零度時，各分子之動能爲零，其分子運動停止。事實上已知氣體常數 R ，及 Avogadro 常數，爲永久不變之常數，以是方程式(3.7)可應用於各氣體。換言之，氣體分子所賦予之平均移動動能，僅攸關其絕對溫度，與其性質及大小無關。氫之分子與溴之分子，在同溫度下，含有相同之平均移動動能。溴分子之質量較氫分子之質量大八十倍，以是氫分子之運動，有相當較大之移動速度。如溫度增加，各分子移動速度之平方數，同一比例增加。

3.4 氣體定律之單位與常數 應用上列各方程式時，宜注意其單位，及常數 R 之數值。溫度概以絕對溫度計，通用者有二，其一爲愷氏標度 (Kelvin scale)，其單位度數相當於攝氏標度 (Centigrade scale 或 Celsius scale)。攝氏零度，相當於愷氏 273° ，即

$$x^\circ\text{C} = (x + 273)^\circ\text{K} \quad (3.9)$$

*嚴格言之爲 273.15° ，溫度以 $^\circ\text{K}$ 及 $^\circ\text{R}$ 計者，通常用 T 表示、以 $^\circ\text{F}$ 及 $^\circ\text{C}$ 計者，用 t 表示。

另一爲阮氏標度 (Rankine scale), 其單位度數相當於華氏標度 (Fahrenheit scale), 華氏零度, 相當於阮氏 460 度。即

$$x^{\circ}\text{F} = (x + 460)^{\circ}\text{R} \quad (3.10)$$

絕對零度爲 -273.1°C , 或 -460°F 。

下表列舉各種單位下 R 之值:

壓力單位	分子單位	溫度單位	體積單位	R	R 之 單 位
大氣壓	克分子	$^{\circ}\text{K}$	立方呎	82.06	(atm)(cm) ³ /(g-mole)($^{\circ}\text{K}$)
每方吋磅	磅分子	$^{\circ}\text{R}$	立方吋	18,510	(lb/in. ²)(in.) ³ /(lb-mole)($^{\circ}\text{R}$)
每方吋磅	磅分子	$^{\circ}\text{R}$	立方呎	10.71	(lb/in. ²)(ft) ³ /(lb-mole)($^{\circ}\text{R}$)
大氣壓	磅分子	$^{\circ}\text{R}$	立方呎	0.729	(atm)(ft) ³ /(lb-mole)($^{\circ}\text{R}$)
每方呎磅	磅分子	$^{\circ}\text{R}$	立方呎	1,543	(lb/ft ²)(ft) ³ /(lb-mole)($^{\circ}\text{R}$)

3.5 理想氣體定律之應用 物質以氣體狀態存在者, 依據其重量, 溫度, 壓力與體積之相互關係, 問題可分爲二類: 其一包括後列三項, 即壓力, 溫度與體積, 如敘述氣體之體積, 必需指明其溫度與壓力。如環境改變, 已知最後狀況下之二項, 即可計算其第三項, 此類計算無需涉及氣體之重量。另一較爲普通, 敘明氣體之重量, 如已知溫度, 壓力及體積之二項, 即可求其第三項。反言之, 如敘明其溫度, 壓力及體積, 即可求其重量。

在第一類問題, 不包括重量, 應用氣體定律, 以比例求之。

$$p_1 V_1 = nRT_1$$

$$p_2 V_2 = nRT_2$$

$$\text{聯合二式} \quad \frac{p_1 V_1}{p_2 V_2} = \frac{T_1}{T_2} \quad (3.11)$$

此方程式可直接應用於任何數量之氣體, 其壓力, 體積及絕對溫度之單位, 均可任意使用, 但需始終同一單位。