

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	4-16
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

第五章 濕度與飽和

當氣體或氣體混合物，停留於液體表面時，如氣體所含該液體之蒸氣部分壓力，小於該溫度液體之平衡蒸氣壓力時，則該液體繼續蒸發。待達此平衡數值，即係被蒸氣所飽和，不再需要蒸氣。飽和氣體之蒸氣含量，可由液體之蒸氣壓力測定，亦可由蒸氣壓力數據檢出。

飽和氣體之蒸氣部分體積，可由第三章所述者，而演釋其互相關係。如理想氣體定律可資應用時，則：

$$V_v = V \frac{p_v}{p} \quad (5.1)$$

其中 V_v = 蒸氣之部分體積

p_v = 蒸氣之部分壓力 = 該溫度時液體之蒸氣壓力

V = 總體積

p = 總壓力

由方程式(5.1)可計算蒸氣飽和氣體之體積成分。當理想氣體定律可資應用時，蒸氣飽和氣體之體積成分，攸關總壓力，及液體之性質與溫度，對於氣體之性質無關。計算重量成分時，因氣體與液體之性質，溫度及總壓力等不同而各異。

工程方面為計算便利，其敘述氣體中蒸氣含量之方法有三：即每單位體積氣體蒸氣混合物內，所含蒸氣之重；每單位重量無蒸氣氣體內所含蒸氣重；及每 mole 無蒸氣氣體所含蒸氣之 mole 數。每 mole 無蒸氣氣體之蒸氣 mole 數，等於每單位氣體部分體積之蒸氣部分體積。當氣體所含蒸氣飽和，用第一法敘述其成分時，與氣體之性質及總壓力無關，但因液體之溫度與性質不同而異。用第三法時，與氣體性質無關，但因液體之性質，溫度及壓力不同而各異。由平衡蒸氣壓力之知識，

可用上述三法之任何方法，以計算蒸氣飽和氣體之成分。

例一 乙醚 ($C_2H_5OC_2H_5$) 在溫度 $20^\circ C$ 時之蒸氣壓力為 442 mm Hg，計算氮及乙醚飽和混合氣體之成分，其溫度為 $20^\circ C$ ，壓力為 745 mm Hg。以下列各項表示：

- 體積成分之百分率。
- 重量成分之百分率。
- 每 cu ft 混合物，含蒸氣之磅數。
- 每磅無蒸氣氣體，含蒸氣磅數。
- 每磅分子無蒸氣氣體，含蒸氣磅分子數。

解：

- (a) 基數：混合氣體 1 cu ft

$$\text{蒸氣部分體積} = 1.0 \times 442 / 745 = \dots\dots\dots 0.593 \text{ cu ft}$$

體積成分：

$$\text{醚蒸氣} \dots\dots\dots 59.3\%$$

$$\text{氮} \dots\dots\dots 40.7\%$$

- (b) 基數：混合氣體 1 lb-mole

$$\text{存在之蒸氣} = 0.593 \text{ lb-mole} \text{ 或 } \dots\dots\dots 43.9 \text{ lb}$$

$$\text{存在之氮} = 0.407 \text{ lb-mole} \text{ 或 } \dots\dots\dots 11.4 \text{ lb}$$

$$\text{總混合氣體} \dots\dots\dots 55.3 \text{ lb}$$

重量成分：

$$\text{醚蒸氣} = 43.9 / 55.3 \times 100\% = \dots\dots\dots 79.4\%$$

$$\text{氮} = 1 - 79.4\% = \dots\dots\dots 20.6\%$$

- (c) 基數：同(b)

$$\text{體積} = 359 \times \frac{760}{745} \times \frac{293}{273} = \dots\dots\dots 393 \text{ cu ft}$$

$$\text{每 cu ft 含醚重} = 43.9 / 393 = \dots\dots\dots 0.112 \text{ lb}$$

此結果與總壓力無關，如增加總壓力，則每 mole 混合物之體積減少。

其所含蒸氣重量，亦將同樣減少。

(d) 基數：同(b)

$$\text{每磅氮含醚重} = 43.9/11.4 = \dots\dots\dots 3.85 \text{ lb}$$

(e) 基數：同(b)

$$\text{每磅分子氮含醚磅分子數} = \frac{0.593}{0.407} = 1.455$$

此結果，即每單位氮之部分體積，含醚之部分體積 $(\frac{442}{745-442} = 1.455)$ 。

5.1 部分飽和 氣體所含蒸氣之部分壓力，如較該液體在該溫度時之蒸氣壓力為低，此混合氣體，僅部分飽和 (partial saturation)。二壓力之百分率，謂之相對飽和 (relative saturation)。以是相對飽和，為混合氣體之成分與溫度之函數，如同蒸氣之性質。

由上述定義，相對飽和亦表示下列諸比率：

(a) 蒸氣在混合氣體中之體積成分，與在該溫度及總壓力下，蒸氣飽和氣體中蒸氣之體積成分之百分率比。

(b) 蒸氣在每單位體積混合氣體中之重量，與在該溫度及總壓力下蒸氣飽和氣體中所含蒸氣重量之百分率比。

另一敘述含有蒸氣氣體之常用方法，為百分率飽和 (percentage saturation)。百分率飽和之計算，係規定為每單位體積無蒸氣氣體中之蒸氣重，與該單位體積無蒸氣氣體在該溫度及壓力下應飽和之蒸氣重之百分率。百分率飽和亦表示下列諸比率：

(a) 每 mole 無蒸氣氣體中蒸氣之 mole 數與每 mole 無蒸氣氣體在該溫度及總壓力下應飽和之蒸氣 mole 數之百分率比。

(b) 每單位體積無蒸氣氣體中蒸氣之部分容積，與每單位體積無蒸氣氣體在該溫度及總壓力下應飽和蒸氣之部分容積之百分率比。

相對飽和與百分率飽和二名詞，不可紊亂，在蒸氣濃度近乎零時，二值相等。在其他情形下，百分率飽和較小於相對飽和。

以方程式表示其互相關係，則：

$$\text{相對飽和} = \frac{p_a}{p_s} \times 100\% = s_r \quad (5.2)$$

其中： p_a = 蒸氣確實存在之部分壓力

p_s = 蒸氣在飽和時之部分壓力

$$\text{百分率飽和} = \frac{n_a}{n_s} \times 100\% = s_p \quad (5.3)$$

其中： n_a = 每 mole 無蒸氣氣體，確實存在之蒸氣 mole 數

n_s = 每 mole 無蒸氣氣體，在飽和時之蒸氣 mole 數

由 Dalton 定律

$$\frac{n_a}{1} = \frac{p_a}{p - p_a} \quad \text{及} \quad \frac{n_s}{1} = \frac{p_s}{p - p_s} \quad (5.4)$$

$$\text{或} \quad \frac{n_a}{n_s} = \frac{p_a}{p_s} \left(\frac{p - p_s}{p - p_a} \right) \quad (5.5)$$

$$\text{即} \quad s_p = s_r \left(\frac{p - p_s}{p - p_a} \right) \quad (5.6)$$

其中：

p = 總壓力

例二 混合氣體含丙酮 (acetone) 蒸氣及氮，其體積成分計丙酮 14.8%。計算在溫度 20°C ，壓力 745 mm Hg 時，混合氣體之相對飽和，及百分率飽和。

解：

溫度 20°C 時丙酮之蒸氣壓力應為 184.8 mm Hg

丙酮之部分壓力 = $745 \times 0.148 =$ 110.0 mm Hg

相對飽和 = $110/184.8 = 0.597$ 或 59.7%

基數：混合氣體 1 lb-mole

丙酮 0.148 lb-mole

氮 0.852 lb-mole

每 mole 氮存在之丙酮 mole 數 = $0.148/0.852 = 0.174$

基數：飽和混合氣體 1 lb-mole 20°C, 745 mm Hg

丙酮之體積成分 = $184.8/745 = \dots\dots\dots 24.8\%$

丙酮之 lb-mole 數 = $\dots\dots\dots 0.248$

氮之 lb-mole 數 = $\dots\dots\dots 0.752$

每 mole 氮中存在之丙酮 mole 數 = $0.248/0.752 = 0.329$

百分率飽和 = $0.174/0.329 = 0.529$ 或 $\dots\dots 52.9\%$

部分飽和之氣體蒸氣混合物，如其相對飽和或百分率飽和及溫度，壓力已規定，則其成分一定不變。如成分，壓力，及溫度為已知，亦可計算其相對飽和及百分率飽和。如指定壓力下成分已知，可計算生成某部分飽和之溫度。

例三 濕空氣在溫度 30°C 時，每 cu ft 含水蒸氣 8.1 grains，計算熱至何溫度，其相對飽和為 15.0%。

解：

基數：濕空氣 1 cu ft

水 = $8.1/7,000 = 1.16 \times 10^{-3}$ lb 或 $\dots\dots 6.42 \times 10^{-5}$ lb-mole

水蒸氣之部分體積 = $6.42 \times 10^{-5} \times 359 = 0.0230$ cu ft (S.C.)

水蒸氣之部分壓力 = $760 \times \frac{0.0230}{1} \times \frac{303}{273} = \dots 19.4$ mm Hg

飽和時之水蒸氣部分壓力 = $19.4/0.15 = \dots\dots\dots 130$ mm Hg

由蒸氣壓力表查出，此壓力相當於溫度 57°C。

5.2 濕度 (humidity) 水蒸氣廣佈於各種氣體中，故有特別術語之規定。氣體之濕度，普通規定為每單位重量無水氣體 (moisture-free gas) 中存在之水重。分子濕度 (molar humidity) 即每 mole 無水氣體中存在之水 mole 數。在部分飽和時，若蒸氣為水蒸氣，其百分率飽和，則稱為百分率濕度 (percentage humidity) H_p 。同樣，相對飽和則稱為相對濕度 (relative humidity) H_r 。二者之相互關係，如