

化學熱力學

H. C. Weber 原著
張震旦 譯
程瀛章 校

中國科學圖書儀器公司
出版

化 工 熱 力 學

H.C. WEBER 原 著

張 震 旦 譯 述

程 瀛 章 校 閱

中 國 科 學 圖 書 儀 器 公 司

出 版

化 工 熱 力 學

Thermodynamics for Chemical Engineers

by

H. C. Weber

John Wiley & Son, 1939

版權所有



不准翻印

一九五二年十一月刊版

定價人民幣二萬元

譯	者	張	日
校	訂	者	程
出	考	者	瀛
總	發	行	所
分	銷	處	中

中國科學圖書儀器公司
上海(18)延安中路537號

中國科技圖書聯合發行所
上海中央路24號304室
電話 19566 電報掛號 21968

譯 序

熱力學是研究能量的科學，主要討論熱能與功能間相互變換的關係。化學家，物理學家及工程師，都應用熱力學為處理有關能量問題的工具。雖然不管應用的領域如何，其所依據的基本原理都屬相同，但實際應用的方法，則隨問題的性質而異。故於研究熱力學時，最好能將理論與實際切實地聯系起來。化工熱力學即是一個顯著的例。

熱力學理論在化工操作上的應用，還是比較新闢的領域，所以有關化工熱力學的專籍，不僅在我國尙付闕如，即在西文書中亦比較少見。本書是西文此類專籍中較早出版的一種，全書分二十章，內容簡要賅備，剪裁得宜，其中第一、二、七、九、十、十六至十八各章，尤多精闢獨到之論，頗適合高等學校化工系教本之用，或供工廠技術人員參攷之需。

本書原本，曾經譯者在蘇州東吳大學及無錫江南大學講授多次，認為編制體例，均尙便於教學。爰不揣鄙陋，亟為譯出，譯文但求不失原義，初不計其工拙。原書間有誤植及顯著不妥處，亦經一一訂正。惟限於學力時間，錯誤自屬不免，尙希海內同志，不吝指正。部分譯文曾得朱勉齋教授潤飾，謹致謝忱。

張震旦

一九五二年九月於無錫

原 序

有兩類旨趣迥異的人，廣泛地應用熱力學的分析方法。第一類的代表是化學家，他的主要興趣，在於有關化學反應的問題。在觀察中的物量，爲了防止物系及其外圍的質量交換，往往被封閉於器皿中。不但如此，化學家所作的實驗，大抵在接近定壓、定溫的情況下進行之。他的興趣，可能是純科學的。他的工作重心，偏於可逆、等溫、非流動的變化。在這些情況下，以用自由焓的觀念來分析，較爲直捷了當。

工程師，特別是機械工程師，所需處理的變化，近乎穩定流動的情況。變化往往是物理的，而不是化學的。爲了提高效率，各式的熱損失和摩擦效應，都須在經濟可能的幅度內，儘量地減免。因此，類似引擎及輪機的機械設備，都以近於絕熱、可逆的操作爲目標而設計之。在這些情況下，機械工程師覺得以用熵的觀念爲便。

但是，化學工程師必須兼習此二種解釋的方法。他須能善用這兩種不同方法的關係，以解決在攷慮中的特種問題。

本書就致力於介紹比較重要的熱力學關係，以特別適應化學工程師的需要。

倘以本書作爲大學教本，則前十四或十五章所含的材料，可能已足敷二學期教學之用。熟習物理學的基本理論，是有用處的；而與物理化學同時修習，亦可獲相得益彰之效。有人認爲書中不免涉及許多不必要的重複，但由作者多年講授大學熱力學的經驗，得

知僅有少數學生，具有不需重複而能充分理解的能力，所以這些重複，對於多數學生却是必要而且有用的。

隨着新材料的增加，學者最好能將前幾章中所討論的問題，以更進一步的瞭解的目光，來重予解釋。例如，第二章末的習題，先可以一般的數學式解之；而在讀了蒸氣（如蒸汽）及理想氣體的性質後，則可假定各題中的流體，先是蒸汽，再是理想氣體而重算之；並求其數字的答案。往後，這些習題可用以計算諸如熵，自由焓或可用性之類的函數變化。這方法可使學生深切地體會，將問題先按基本的熱力學原理來分析的重要性，並且瞭解這種分析實與經歷變化的物質種類無關。（下略）。

Harold C. Weber

一九三九年七月

譯 例

1 本書譯名大抵依中國科學院化學名詞草案(化學排印本),及物理學名詞草案(打字油印本)爲準。

2 有些名詞,在草案中數種譯名並列,則私懸一例,確定在本書中的用法,以期先後一致。

例: Volume——固體的稱“體積”,流體(液體及氣體)的則稱“容積”。

Constituent——譯爲“成分”; Component——譯爲“組分”; Composition 則爲“組成”。

Mol——譯爲“衡分子”;但 Gram-mol 逕稱“克分子”;同樣, Pound-mol 逕稱“磅分子”。

3 有些名詞,原屬一套,但在草案中未曾全列,乃爲擬譯補足之。

例: Molality——草案中有,但擬改譯爲“重量衡分子濃度”,在多數情形下,“重量”二字可略,簡稱“衡分子濃度”。

Molarity——草案中無,擬譯爲“容積重量衡分子濃度”,簡稱“容積衡分子濃度”。

Weight-molality——草案中有,但擬改譯爲“溶劑重量衡分子濃度”,亦得簡稱爲“衡分子濃度”。

Weight-molarity——草案中無,擬譯爲“溶液重量衡分子濃度”,簡稱“溶液衡分子濃度”。

4 有些名詞,草案中陳義不全,則加以補充。

例: Quantity——草案中祇列量或(數)量一義(其餘各義,與此無關,故不舉),擬補譯“變量”,因在若干情況下,其義與“Variable”同。

5 有些名詞,草案中未備,乃試增譯之。

例: Availability——譯為“可用性”。

Bubble point——譯為“(發)泡點”。

6 有些名詞,草案中命名未盡妥善,則另擬改譯之。

例: Partial molal quantities——草案中譯為“微分克分子(數)量”,鄙見略有不妥,擬改譯為“偏微衡分子變量”。

7 主要的熱力學函數中,關於內能、焓及熵的命名和符號,各國作家大致已取得一致的意見;惟對於“自由焓”及“自由能”兩個功函數的命名和符號,則至不一致,其紛歧混淆的情況,可由下表(每一國家祇舉一個作家為例)略窺一斑:

作 家	函數 $G = H - TS$	函數 $A = E - TS$
蘇聯(Леонтович)	自由焓或熱力勢, ψ	自由能, ϕ
德國(Schmidt)	自由焓, G	自由能, F
意大利(Fermi)	總熱力勢或定壓熱力勢, ϕ ,	自由能或定容熱力勢, F
英國(Guggenheim)	有用能或 Gibbs 函數, G	自由能或 Helmholtz 函數, F
法國(Febry)	定壓熱力勢, H	可用能, F
美國化學(Lewis, Weber)	自由能, F	功函數, A
美國其他(Zemansky)	Gibbs 函數, G	Helmholtz 函數, A

由上表可見,大多數的作家,都稱函數 $A = E - TS$ 為“自由能”;其以“自由能”名函數 $G = H - TS$ 者,祇代表多數美國化學家(特別是 G. N. Lewis 的門人)的習慣,自不足為訓。我國科學名詞,正在釐定期中,對於此類名詞,似有規正之必要。為此,譯者首先擬出了下列幾對命名和符號:

其中定壓熱力勢及定容熱力勢二辭,意義雖至明顯,但視其他諸函數之以一字(焓,熵)或二字(內能)命名,繁簡不稱,略嫌累贅。有用能及可用能二辭,易於混淆;而用人名命名,亦不很妥當,故擬

	函數 $G = H - TS$	函數 $A = E - TS$
命 名	自由焓 定壓熱力勢 Gibbs 函數 有用能	自由能 定容熱力勢 Helmholtz 函數 可用能
符 號	G, ψ	A, F, ϕ

從蘇聯及德國作家習慣，採用自由焓及自由能二辭。符號方面，則擬從若干國際命名組織的建議，採用 G 及 A 。最後，再列一表以示譯本與原本間，對此二函數的命名及符號上的異同，幸乞讀者指正：

函 數	原 本	譯 本
$G = H - TS$	自由能, F	自由焓, G
$A = E - TS$	功函數, A	自由能, A

8 本書曾經譯者在東吳大學及江南大學試教數次，凡原文間有誤植或顯著不妥處，均已一一訂正。譯文則但求不失原義，不拘文體之文白工拙，惟限於學力時間，錯誤定然不免，尙祈海內同志不吝指正。

目次

譯序	i
原序	iii
譯例	v
第一章 熱力學的基本概念	1
導言——能——習用術語的定義——溫度——溫度的計量	
——液體溫度計——氣體溫度計——熱——功——膨脹功——	
電功——溫度計標的方向——可逆過程——不可逆過程——提要	
第二章 熱力學第一定律或能常住定律	17
能常住定律——內能——內能的變化——內能乃一點函數	
——第一律方程式——第一律在穩定流動情況上的應用——僅	
涉及機械效應的可逆穩定流動功——複流的流動方程式——始	
——提要——第二章符號彙釋——習題	
第三章 平衡及相律	31
平衡——完全平衡——平衡的類型——摩擦力——化學勢	
——平衡與可逆性——相律——相——律要的條件——組分	
——外定及內定變量——可變度——含有不超過二獨立變量的	
物系——習題	
第四章 相的關係	40
一般關係——單組分系——定義——壓溫容關係——單變	
量變化——臨界現象——組分完全互溶的二元混合物——逆返	
凝縮,第一型——逆返凝縮,第二型——決定逆返凝縮型式的因	
素——有限互溶的液體——多組分混合物	
第五章 熱容及反應熱	55
熱容——定壓熱容——定容熱容——熱容的估定——適用	
於固體元素的 Dulong 及 Petit 定律——適用於固體化合物	

的 Kopp 氏定律——固體的熱容——純粹液體及溶液的熱容——氣體的熱容——反應熱——測熱法——反應熱——在定壓(或定容)下的溫度效應——在定溫下的壓力(或容積)效應——熱數據——溶解熱和稀釋熱——提要——第五符號彙釋——習題

第六章 材料的性質.....76

圖——相圖——表——數據的代數表示法——近似值公式——純粹液體的汽壓——純粹物質的臨界常數——汽化潛熱或汽化焓——熔化潛熱或熔化焓——第六章符號彙釋——習題

第七章 理想氣體.....99

理想氣體定律——影響氣體定律之適用性的條件——理想氣體的能關係——二熱容間的關係——典型氣體變化的能效應——可逆等溫變化——可逆絕熱變化——等溫及絕熱可逆功效應的比較——多變變化——理想氣體混合物——理想氣體混合物的能關係——具有不變及相等分子熱容的氣體之絕熱混合——往復壓氣機——壓氣機要略——壓容關係——第七章符號彙釋——習題

第八章 壓力,容積,溫度的綜合關係..... 121

純蒸氣及氣體的壓容溫近似關係——對比等容線—— μ 圖——通用的對比壓容溫關係——虛臨界常數——氣體混合物的壓容溫近似關係——純粹液體的壓容溫關係——第八章符號彙釋——習題

第九章 熱力學第二定律..... 135

第二律原理概述——熱機——第二律之量的分析——第二律數學式的推演——可逆循環過程的推廣特性——可逆過程的推廣特性——永恒運動——第二律的限度——熱力溫度標——提要——習題

第十章 第二律原理釋義..... 153

各種功效應的計算——非流動可逆等溫過程——帶溫度

變化的非流動可逆過程——位能，磁能及其他類似型式的能之效應——可逆流動過程——自由焓及可用性——自由焓——可用性——另一功函數——較重要的功函數之通性——各種功函數在工程上的重要性——熵及不可用能——不可逆過程的第二律分析——分析的方法——實際流動過程中 $\int PdV$ 的求法——Bernoulli 氏定理——一種圖解的闡釋法——提要——第十章符號彙釋——習題

第十一章 流體的流動..... 172

問題的分析——問題的闡釋——在勻直管路中流動的摩擦——影響摩擦的其他因數——流動流體的測量法——定義——Pitot 管——噴嘴——基本關係式——實際操作——定義——流體流過噴嘴的若干特性——理想噴嘴——孔流速計——縮脈——流速無定的效應——適用於非壓縮性流體的孔口公式——適用於可壓縮流體的孔口公式——Venturi 流速計——噴射器——提要——第十一章符號彙釋——習題

第十二章 動力循環..... 190

引言——實際的動力循環——Rankine 循環——現代的動力循環——熱的吸取——流體在發動機或輪機中的作用——熱的棄置——回熱給水加熱法——多流體循環——再熱循環——循環效率——蒸汽的價值——提要——習題

第十三章 蒸汽機及汽輪機..... 203

基本考察——蒸汽機——往復汽機——汽缸過程——示功器——指示功——閥的校準——調速法——由於熱流動的低效率——汽機的圖表分析法——往復汽機的缺點——汽輪機——輪機之型式——輪機級——抽汽或放汽輪機——若干常用術語的定義——第十三章符號彙釋——習題

第十四章 致冷..... 218

基本原理——致冷過程的熱力效率——術語的定義——致冷機循環——壓縮循環——吸收循環——噴注致冷法——暖氣機——提要——習題

第十五章 逸度及活度	227
引言——逸度——氣體系逸度的求法——由 μ 圖計算逸度	
——液體及固體的逸度——活度——標準態的扶擇——活度係	
數——提要——第十五章符號彙釋——習題	
第十六章 平衡常數	240
一般攷察——理想氣體的平衡常數——平衡常數與標準自	
由焓——平衡數：一般情形——複相平衡常數——濃度的效應	
——相平衡——提要——習題	
第十七章 壓力，容積及溫度對於物質的熱力性質的效應 ...	250
一般攷察——Maxwell關係式——焓——內能——熵——	
自由焓——自由焓作為溫度的函數之計算法——逸度——活度	
——自由能——平衡常數——理想氣體系中的平衡常數——提	
要——第十七章符號彙釋——習題	
第十八章 偏微衡分子變量	268
偏微衡分子的概念——偏微衡分子概念的用途——氣體混	
合物中各組分的逸度——混合物的汽液平衡的近似算法——壓	
力，溫度及濃度對偏微衡分子變量的效應——偏微衡分子變量	
的測定法——提要——習題	
第十九章 電化學效應	279
基本攷慮及範例——電動勢的符號——液接點——引起電	
壓的過程——電池的種類——涉及簡單物理變化的電池——帶	
遷移的濃差電池——不帶遷移的濃差電池——化學電池——電	
池中的可逆性——電池和電極的可復演性——標準電極——電	
動序——熱力攷察——數據的列表法——pH 的電勢測定法	
——電位滴定法——不可逆過程——第十九章符號彙釋——習題	
第二十章 熱力學第三定律	291
問題的分析——基本假定——結論——熵的測定法——絕	
對熵的意義——提要——第二十章符號彙釋	
附 錄	297
索 引	299

第一章

熱力學的基本概念

§導言 研究熱力學，貴有明確翔實的思索力。欲達此目的，必先對各種術語有透澈的瞭解。惜乎很多術語的用法很泛，義無確指；而有很多術語，其性質過於基本，殆無法給以確切的定義。在本章中，我們將對若干比較重要的概念，或定其義，或撮述其梗概。祇有對於能量、溫度、熱及功之類的基本概念，具有明晰的認識後，再假助於少數實驗的結果，才能推究整個廣泛而稍形繁複的熱力學體系⁽¹⁾。若於基本概念缺乏明確的理解，則欲就較複雜的問題而作透澈的分析，殆不可能。

學者可能覺得，關於這些基本概念，歷久自明；但他還是應該細讀開始幾章中的內容，並須對每一概念，都切實地瞭解清楚。唯有如此，才能避免此後所將遭遇的困難。

§能 幾於在每一門科學中，開始時總須作一些假定。比如，幾何學中的“公理”，所述的乃假定可不言而喻的事實，因而其翔實性自亦不容置疑。同樣，在熱力學中，也須首先同意若干事實。不過這些事實已經廣泛地認識，其真實亦已普遍接受。承認了“物質”的真實性，就須立即假定，有某種能深切左右其性質的“東西”，伴同物質而存在。

運動中的槍彈，其性質與在靜止中的同一槍彈有異。曝於日光

(1) superstructure of thermodynamics

中的鐵球，其性質則與該球在冷卻時不同。同樣，磁性體或荷電體，具有若干特性，非各該物體不受磁電影響時所有。即使一本插在架上的書，亦能發生一些效應，非此書放在地板上時所能為；例如，若任此書從架上落到地上，則由適當的機動裝置⁽¹⁾，就可利用之以舉重。

為了解釋這些現象，我們假定了能(量)⁽²⁾的存在，這是以解釋宇宙間各種活動的一種實體⁽³⁾。

能的存在，僅能由其對於物質的作用而測知。它可以很多的形式出現。其能輕易地析為單純的形式者，大抵都有一專名。運動的槍彈，具有運動的能，謂之動能⁽⁴⁾；在日光中的鐵球，則曾為輻射能⁽⁵⁾所透入。磁性體具有磁能⁽⁶⁾，而荷電體則稱其含有電能⁽⁷⁾。在架上的書，由於其所處的位置，較之它在地上時，含有較高的位能⁽⁸⁾。

發生化學反應時所釋出的能，每泛之為化學能⁽⁹⁾；而由實驗得知，所有物質都含有由於分子的振動，旋轉及相對位置的能，往往概括地稱之為內能⁽¹⁰⁾。

通常所反復引用的“能可以作功”一語，實非完善的說法，且在“功”的定義未經確立之前，其用處極少，殆可斷言。

§習用術語的定義 隨着熱力學的進展，新辭激增。術語的本身，並不代表基本原理，但在分析熱力學的問題上，至為便利，故學者宜熟習之。

-
- | | | |
|----------------------|----------------------|---------------------|
| (1) mechanism | (2) energy | (3) entity |
| (4) kinetic energy | (5) radiant energy | (6) magnetic energy |
| (7) electric energy | (8) potential energy | (9) chemical energy |
| (10) internal energy | | |

熱力系⁽¹⁾者，在討論中的物質本體⁽²⁾也。在熱力學分析中，對於比較複雜的事例，需能選擇適當的“系”，此項知識至關重要。在某系中的物量，往往僅限於適合討論中問題的最小範圍。如在氣體壓縮的問題中，可取氣體為系，而不包括壓氣機本身。

凡不與外圍交換能量或質量的，謂之孤立系⁽³⁾。

凡熱力系所經歷的變化或變換⁽⁴⁾，不論是物理的或化學的，概稱之為過程⁽⁵⁾。若干重要的變化類型，具見表一。

物系的性質若經固定，則稱此系在定態⁽⁶⁾中。

倘物系的一部或全部性質發生變化，則稱此系遭遇了物態的變化⁽⁷⁾；如終始情況為已知，態的變化即得以確切測定之。

倘物系遭遇一連串的變換，最後仍回復到原始狀態，則此整個變化，稱為循環⁽⁸⁾，或循環過程⁽⁹⁾。但此並不意味外圍的情況不變。

表 一 習見的熱力過程

變化的類型	賦予熱力系的限制條件
絕熱 ⁽¹⁰⁾	不與外圍交換熱量
等溫 ⁽¹¹⁾	溫度不變
等容 ⁽¹²⁾	容積不變
等壓 ⁽¹³⁾	壓力不變

§溫度 要搞清楚溫度的涵義，可先就與外圍隔絕的兩固體物，A 及 B (見圖 1-1) 而攷慮之。姑且假定，它們彼此間並無顯著的

- (1) thermodynamic system (2) body of matter (3) isolated system
 (4) transformation (5) process (6) state
 (7) change of state (8) cycle (9) cyclic process
 (10) adiabatic (11) isothermal (12) isomeric
 (13) isobaric 或 isopiestic

電、磁、化學或其他類似的效應。茲令此二物體，隔一介入的剛壁⁽¹⁾而相互接觸。這剛壁可任能量自由通過，但却阻止物質的通過。由實驗，每可得下列二項結果之一：即二者均遭遇了物理變化(圖 1-1 a)，或二者均不發生變化(圖 1-1 b)。即使二者的質量相差很大，在較大的物體中的變化分率可能很小，也絕不致於發生一個變，

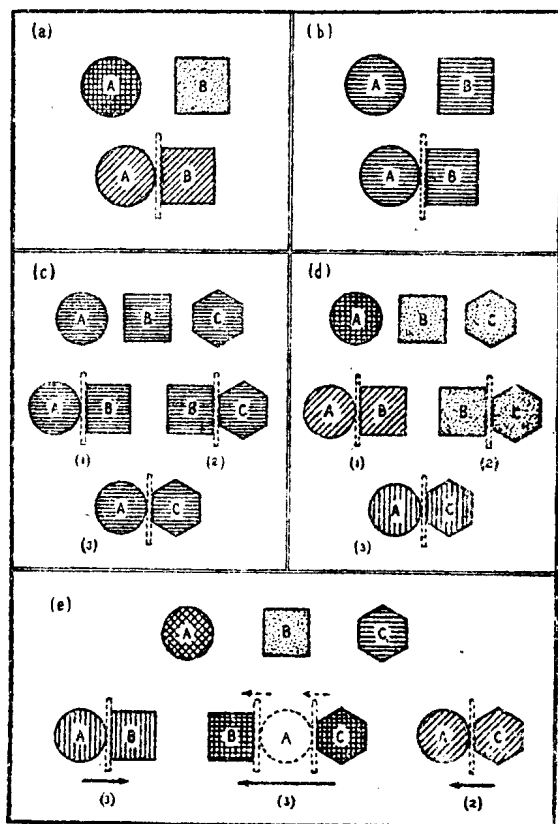


圖 1-1 溫度的概念

(1) rigid wall