

830008

化工熱力學

鄧禮堂 著

科學技術叢書／三民書局印行



化工熱力學

鄧禮堂著

學歷：國立台灣大學化工碩士

現職：大同工學院化工系副教授

三民書局印行

中華民國六十七年十月初版

◎化工熱力學

基本定價肆元陸角柒分

著者 鄧禮堂

發行人 劉振強

出版者 三民書局股份有限公司

印刷所 三民書局股份有限公司

臺北市重慶南路一段六十一號
郵政劃撥九九九八號

行政院新聞局登記版業字號二〇〇二號

序

筆者在大同工學院講授「化工熱力學」多年，深感優良之教材實為有效教學之基礎；國外有關化工熱力學之著述雖多，然國內尚缺乏大專適用之中文教材，欲求一能配合國情使用公制之中文教本尤未多見，有鑒於此，故不揣鄙陋，著成此書，以應需要。

熱力學為研究各種能間轉換問題之科學，而化工熱力學為熱力學在化學工程方面之應用，乃化工最重要基本工程學科之一。所有與化工程序及裝置設計有關之能量結算，以及各種理想程序終極平衡狀態之推定，均係以化工熱力學為基礎；甚至涉及程序速率之「輸送現象」及「化工動力學」亦莫不以不可逆熱力學為奠基（見第四章）。本書即以化工熱力學為化學工程基本學科之觀點，以基本概念及基本定義解說為經緯，貫徹下列三項目標：

1. 使學生了解熱力學之基本觀念，並使能運用熱力學原理去解決工程上實際問題。
2. 注重實際問題之分析，以培養學生分析與判斷能力。
3. 闡述各重要關係式之推演，務使學生了解在推演過程中所作之假設是否合理。並強調由於這些假設，使關係式之應用範圍受到限制，以培養學生思考之合理化。

本書內容豐富，取材精審而均衡，適用於大專化工系科三、四年級之教學或參考，亦可供與化學工業有關之技術人員在職進修之用。每章之後均適當配有習題供學生練習，又全書所用名詞均採用六十年十月教育部公布之化學工程名詞。

筆者才疏學淺，而此書倉促付梓，漏誤之處，在所難免，尚祈國內外先進，不吝批評與指教，俾再版時得以修正，無任感荷。

鄧禮堂 謹識

民國六十七年九月於大同工學院化工系

目 次

第一章 熱力學緒論

1-1	系統之定義	1
1-2	系統之特性	3
1-3	程序——系統與其環境間之交互作用	5
1-4	可逆與不可逆程序	6
1-5	系統分析	8
1-6	單位	9

第二章 熱力性質

2-1	可測定性質與觀念性質	17
2-2	集中性質與廣泛性質	17
2-3	質量與體積	19
2-4	內能	20
2-5	熵	23
2-6	溫度與壓力	29
2-7	性質間之關係	39
2-8	狀態方程式	46
2-9	對應狀態定律	59
2-10	性質之其他表示法	65

第三章 第一定律與能量均衡

3-1	功	75
-----	---	----

3-2	可逆與不可逆功	80
3-3	熱	86
3-4	能量之轉換	88
3-5	能量均衡	90
3-6	流功與軸功及其計算	94
3-7	能量方程式之特例（包括第一定律）	96
3-8	熱容量	103

第四章 第二定律與熵之均衡

4-1	循環程序——卡諾循環	121
4-2	熱力學第二定律	130
4-3	熵流	138
4-4	損失功與熵生成	139
4-5	熵之均衡	144
4-6	不可逆熱力學	150
4-7	熱力學第三定律	154

第五章 性質間之關係與性質數學

5-1	性質間之關係	159
5-2	合適函數與其性質關係	161
5-3	麥克斯威爾關係	162
5-4	性質變化之數學	165
5-5	理想氣體之熱力性質	168
5-6	各種不同程序中，內能、焓及熵之變化之估計	173
5-7	逸壓與逸壓係數	189
5-8	由狀態方程式計算逸壓	190

5-9	由對應狀態定律計算焓與熵之變化及逸壓係數	191
5-10	相間之平衡	201
5-11	液相與固相之逸壓之計算	203
5-12	克洛休士-克拉貝隆方程式	204

第六章 能量轉換之熱力學

6-1	熱機之實際考慮	211
6-2	冉肯循環	217
6-3	冉肯循環之改進	224
6-4	雙循環	227
6-5	內燃機	229
6-6	冷凍循環	235
6-7	氣體之液化	245

第七章 多成分系統

7-1	部分莫耳性質	251
7-2	化勢	256
7-3	混合物性質之實驗數據之應用	260
7-4	理想溶液——路以士-冉道耳法則	264
7-5	理想氣體混合物	266
7-6	活性與活性係數	269
7-7	活性係數隨溫度與組成之變化	274
7-8	真實氣體混合物之壓力、體積及溫度間關係之預測	279
7-9	液體及固體混合物性質之預測	285
7-10	過剩性質	286
7-11	正常溶液及其他溶液理論	293

第八章 多成分相之平衡

8-1	平衡準則	301
8-2	部分逸壓之計算	302
8-3	氣-液平衡之描述	307
8-4	共沸現象	315
8-5	氣-液系統外其他系統之相平衡	318
8-6	自由能-組成圖	321
8-7	<u>吉布士-杜汗</u> 方程式之應用	327

第九章 化學反應系統之平衡

9-1	平衡常數	345
9-2	由生成 <u>吉布士</u> 自由能計算平衡常數	349
9-3	平衡常數與可測定性質間之關係	352
9-4	溫度及壓力之變化對平衡常數之影響	356
9-5	絕熱化學反應	365

第十章 不均勻平衡

10-1	<u>吉布士</u> 相則	379
10-2	不均勻化學反應之平衡	384
10-3	固相對平衡之效應	390

第十一章 流體流動之熱力學

11-1	機械能之均衡	403
11-2	聲速	425
11-3	可壓縮流體經過噴嘴及擴散器之流動	428
11-4	收斂-發散噴嘴	440

附錄一	氣體之臨界常數	449
附錄二	蒸汽表	451
	飽和蒸汽表 (溫度基準)	452
	飽和蒸汽表 (壓力基準)	454
	過熱蒸汽表	456
附錄三	標準生成熱及標準生成吉布士自由能	461
附錄四	單位換算表	465
	中英文名詞對照表	
	參考書籍	

第一章 熱力學緒論

(Introduction to Thermodynamics)

1-1 系統之定義 (Definition of the System)

熱力學系統 (Thermodynamic System) 為分析或研究熱力學之主題 (Subject), 由研究者決定之。系統可能為宇宙內一定量之物質, 或空間中一固定區域以備研究其中所發生之情況; 而宇宙內其餘各部分即系統以外者統稱為環境 (Surroundings)。吾人藉適當之邊界 (Boundary) 將系統與環境劃分, 此邊界可能為真實者, 亦可能為假想者。為明確地表示一系統, 常於其邊界處畫一封閉線, 線內示系統, 線外示環境, 如圖 1-1 所示。

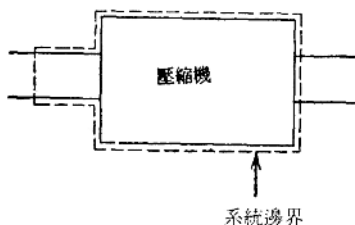


圖 1-1 將系統與其環境劃分之封閉線: 線內示系統

系統與環境不發生質量傳遞 (Mass Transfer) 時, 該系統稱為密閉系統 (Closed System), 密閉系統仍能與環境交換功與熱; 可與環境交換物質及能 (Energy) 之系統稱為開放系統 (Open System)。如系統係指某定量物質, 則在邊界處不可能有物質流入或流出, 此系統為密閉系統; 如系統係指空間一固定區域, 則可能有物質由邊界處

流入或流出，或同時流入流出，此系統為開放系統。故對於系統，須明確地指出其為某定量物質，或某固定區域，此項系統之定義，須極為清晰。此外，系統與環境既無物質傳遞，又無能量傳遞時，則系統稱為孤立系統 (*Isolated System*)。例如一密閉於汽缸 (*Cylinder*) 與活塞 (*Piston*) 間之一定量氣體為密閉系統之實例 (見圖 1-2)，因在氣體之壓縮或膨脹中，此時可見邊界 (活塞部分) 可以移動，然密閉其中之氣體質量始終不變。一銅管或一渦輪機 (*Turbine*, 見圖 1-3) 可視作一開放系統，若經由此管或渦輪機有物質 (流體) 跨過邊界流

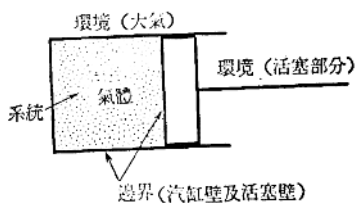


圖 1-2 密閉系統：汽缸內之定量氣體

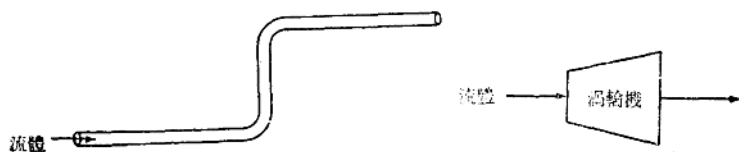


圖 1-3 開放系統 (a) 銅管

(b) 渦輪機

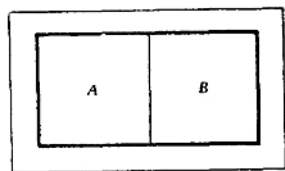


圖 1-4 孤立系統：兩不同溫度但與環境完全絕緣之銅塊 A 及 B

入或流出，或同時流出流入至環境；兩不同溫度但與環境完全絕緣之鋼塊構成一孤立系統，如圖 1-4 所示。

在熱力學之研究中，系統可能為一小質點，或大至於一複雜之化工廠，甚至整個地球之大氣層，故在解決任何熱力問題時，首須對所選定之系統給與一明確之定義；在本書以後各章中，吾人將熱力學系統作為分析之基準，故修習熱力學者，首須對系統之定義及系統之選定法確實地了解。

1-2 系統之特性 (*Characterization of the System*)

一系統在任何特定時間所具有之特殊條件或狀況稱為該系統之狀態 (*State*)。系統之狀態可藉一組適當之性質 (*Property*) 如壓力、溫度及密度等物理量描述 (或定義) 之。一系統之狀態改變時，用以描述狀態之性質亦隨之改變；但若系統恢復其原來狀態時，其所有性質必須恢復原來之數值。系統之性質既僅隨狀態改變，則該性質為狀態函數 (*State Function*)，所謂狀態函數，乃狀態變化時，性質之改變量與狀態變化之途徑 (*Path*) 無關，而僅與始終兩端點之狀態有關，此觀念在熱力學上非常重要；與狀態函數相反者為途徑函數 (*Path Function*)，此時改變量與途徑有關。吾人常稱一系統之性質為狀態性質 (*State Property*)，許多平日熟知之性質如壓力、溫度及密度皆為狀態性質。

一系統可含有一個或一個以上之相 (*Phase*)。所謂「相」乃系統內具均勻之化學組成與物理性質部分，藉明顯之邊界可資與系統內其他均勻部分劃分者。氣體、氣體混合物、液體、液體混合物、固體、

*若一物理量為狀態函數，則該物理量為系統之性質。

固溶體 (*Solid Solution*) 等, 均為一相。雖然冰與水具有均勻之組成, 惟因密度互異, 故為二不相同之相; 此外, 二不互溶液體組成互異, 則不管二者之密度如何, 視為兩分離之相。

在描述一系統時, 可採用微觀 (*Microscopic*) 或巨觀 (*Macroscopic*) 任一種看法。所謂「微觀看法」乃考慮構成系統之原子或分子, 研討其個別之質量、位置、速度及交互作用等, 若分子之數目相當大時, 則須採用統計方法處理; 「巨觀看法」者乃不考慮構成系統之個別分子, 而係使用某些性質如溫度、壓力或密度來描述系統以研討系統與環境之交互作用。例如選定一氣體容器作為系統, 則由微觀看法, 此系統含有許多分子, 分子在容器內不停地運動; 雖然各氣體分子在構造上皆可能相同, 但由於不停在運動, 各分子在容器內之位置與速度並不相等。若將注意力集中於某些分子, 吾人會感覺到似乎系統一直在變而無法達到平衡 (*Equilibrium*); 但當所考慮之分子數目增加時, 將會發覺雖然某些分子之速度在減慢或方向在改變, 但此改變之效應將為其他分子之運動所抵消。故吾人可了解: 雖然一系統中各分子不停地在變動, 個別分子之速度不一; 但對整個系統而言, 系統有一平均速度及均勻之分子分布狀態, 此二者皆不隨時間改變, 由此可知容器中之氣體實處於一平衡狀態, 此即為巨觀看法。

綜合言之, 今日熱力學之研究已概分為古典熱力學 (*Classical Thermodynamics*) 與統計熱力學 (*Statistical Thermodynamics*) 兩大支流, 前者以巨觀現象作為研究之範圍, 後者藉微觀分子作為討論之媒介。本書所指之熱力學係屬於前者, 即使用「巨觀看法」作為系統分析之操作過程 (*Operational Procedure*)。

*平衡乃泛指: 巨觀之無變化狀態或無淨推動力 (*Driving Force*) 之均衡狀態。平衡分為穩定 (*Stable*)、介穩定 (*Metastable*) 及不穩定 (*Unstable*) 三種。

1-3 程序——系統與其環境間之交互作用

(Processes-Interactions of a System and Its Surroundings)

一系統之性質起變化時，系統之狀態隨之變化。「程序」為性質或狀態變化之方式；程序可定義為：由一任意完全確定之初狀態，經過一聯串連續變化之過渡狀態至一任意完全確定之終狀態所歷經之途徑。

化工熱力學所討論之程序甚多。依某一性質保持恒定不變而分為：等溫 (*Isothermal*)、等壓 (*Isobaric*)、等容 (*Isochoric*)、等熵 (*Isentropic*)、等焓 (*Isenthalpic*) 等程序；依可逆性分為可逆 (*Reversible*) 與不可逆 (*Irreversible*) 程序；保持系統與環境間無熱之傳送則謂絕熱 (*Adiabatic*) 程序；若系統經一聯串之階段，完成一程序，最後系統仍恢復初狀態時，稱為循環 (*Cyclic*) 程序；位置固定之密閉系統中發生之程序為非流 (*Non-flow*) 程序；開放系統中發生之程序為流動 (*Flow*) 程序；若流動程序中任何中間狀態不隨時間改變，則稱為穩流 (*Steady Flow*) 程序；若流動程序中任何中間狀態隨時間改變，則為不定流動 (*Unsteady Flow*) 程序，通常化工問題所討論者大都屬於穩流程序。

由以上程序之分類可知所謂「程序」乃指系統與其環境間之變化情形。例如一氣體流經一渦輪機時膨脹產生功即為一程序，吾人可選擇一定量之氣體（密閉系統）或渦輪機（開放系統）作為熱力分析之系統；但無論如何選定系統，程序皆涉及系統與其環境間之交互作用。若選擇定量之氣體作為系統，則氣體膨脹推動渦輪機（環境）之輪葉使軸心轉動，如軸心與某些適當之裝置連接乃得有用之功，在此

程序中系統（氣體）與其環境二者之狀態俱有所變化；若選擇渦輪機作為系統，則系統與環境間之交互作用與前面有所不同，此時有相當能量之物質（氣體）傳送入系統中，繼而氣體之動能轉化為軸功（*Shaft Work*），最後低能量氣體由渦輪機排氣口排出，在此程序中，環境（氣體）之狀態產生變化，而系統本身雖不停地操作，其狀態並無變化。

此例說明系統與程序之關係。一程序須以某特定變化——如氣體由高壓膨脹為低壓產生軸功——來表示，雖然在該問題之熱力分析中可任意選擇不同對象作為系統，但系統之選定須同時考慮及程序以使分析之結果有意義。例如現今有二不同溫度之金屬塊，若將此二金屬塊放在一起，最後二者之溫度相等，其程序為熱能由高溫之金屬塊傳至低溫者。若將二金屬塊同時定為系統（見圖 1-4），則程序在系統之邊界內部進行，系統與環境間無能量之淨變化發生，故若欲求知二金屬塊間所傳送之熱量時，則不宜選擇此孤立系統；反之，若選擇任一金屬塊作為系統，則程序為熱能由系統傳送至其環境之一部分，此時便可求出所傳送之熱量。總之，系統之選定對宇宙之最終狀態無影響，即如對兩金屬塊而言，無論選擇何者作為系統，二者之溫度終於相等，但必須適當之選擇使能進行較有意義之分析。

1-4 可逆與不可逆程序

熱力學主要目的之一為描述當一系統由一（平衡）狀態移至另一狀態時系統與環境間之交互作用（如熱與功）。例如在一絕緣良好汽缸中之氣體（系統）藉膨脹推動活塞，並將機械能傳至環境。若活塞無摩擦且在汽缸內之移動極為緩慢，則無摩擦損失，氣體所作之功剛與環境所接受之機械能相等，且環境所接受之機械能可貯存（例如舉

高一重物)，並用來使系統與環境二者恢復其最初之狀態。

反之，若活塞與汽缸之間有摩擦，則氣體在膨脹時將有一部分功轉化為熱能而不能以機械能方式貯存於環境中；同理，當活塞折回時，由環境所作之功亦非全部傳至氣體，而有一部分由於摩擦轉化為熱能。因此，若此汽缸-活塞組合要恢復其原來狀態，則環境須在壓縮氣體時供給氣體更多之功，此功量須超過在氣體膨脹時環境所接受者；同理，氣體須將等量之熱傳送回環境（以恢復其原來之能位）。因此，此具摩擦之膨脹-壓縮循環之總效應為淨 (*Net*) 機械能傳入氣體中及等量之淨熱能傳回環境內，因而導致宇宙產生不可逆之淨變化。

為區分上述之二種程序，吾人定如下之定義：在一程序中，系統與其環境若二者俱能恢復其原來狀態時，該程序稱為可逆程序；任何不能符合此條件之程序稱為不可逆程序。

事實上，完全可逆程序為一假想程序，祇可近而不可達，因可逆程序要求推動力趨近於零；變化之速率等於推動力與阻力 (*Resistance*) 之比，推動力趨近於零時，則完成特定變化所需時間為無窮大，此誠屬不可能，則自然界一切程序皆為不可逆者：由經驗知，機械之自然程序 (*Spontaneous Process*)，或有不可忽略之阻力，或均需推動力在有限時間內完成有限變化，或具有不可逆之變化方向而不能隨意往返，故均為不可逆程序。

在原理上因可逆程序產生最大功 (*Maximum Work*，見第三章 3-2 節)，故實際設計某種程序時，皆盡量減少其不可逆性以獲取較大之功，即是以可逆程序為實際程序之理想極限；又任何狀態函數之變化，其結果並不因將實際程序之不可逆假設為可逆而有任何差別，況且真正之可逆程序雖無法達成，惟吾人可將實際程序之效率 (*Efficiency*) 與此一理想值作比較，從而求得實際之值。

總括而論，可逆程序雖然實際上並不存在，而為一純虛構之理想