

科技用書

化工熱力學

INTRODUCTION TO
Chemical Engineering Thermodynamics

J.M. SMITH / H.C. VAN NESS

古維煜 編譯

大行出版社印行

科技用書

化工熱力學

INTRODUCTION TO
Chemical Engineering Thermodynamics

J.M. SMITH / H.C. VAN NESS

古維煜 編譯

大行出版社印行



中華民國六十 年 月 日 版
中華民國六十八年二月 日四版
中華民國六十七年十月 日三版
中華民國六十五年八月 日二版
中華民國六十三年七月 日初版

書名：化 工 熱 力 學

著作者：古 維 煜 譯

發行人：裴 振 九

出版者：大 行 一 出 版 社

社址：台南市體育路41巷26號

電話：2 5 3 6 8 5 號

本社免費郵政劃撥帳號南字第32936號

本社登記證字號：行政院新聞局

局版台業字第0395號

總經理：成大書局有限公司

台南市體育路41巷26號

電話：2 2 0 9 1 0 號

特 價：平 276 元 精 376 元

編 號：H 6 3 7 9 - 0 6 2 7 7

同業好友・敬請愛護

序 言

本書係以 J.M.SMITH和H.C.VAN NESS合著之
“INTRODUCTION TO Chemical Engineering
Thermodynamics”爲主，及參考一些其他資料編纂而成。

應用於工程上的熱力學，其原理皆相同，然而這些原理經常是很抽象的，因此在教授這些原理時，除非能將學生引入工程方面的興趣，否則不易收到立竿見影的功效，而原書即具有這種特質。原書的主旨，乃以化學工程的觀點，討論一些熱力學的問題。很實用，尤其是例題的解析極爲詳盡，一般學生都很樂於接納。

熱力學的變數很多，關係複雜，但因原書講求實用，難免有無法兼顧之嫌。因此筆者在編纂本書時，亦酌情加入，並將熱力學所常用之基本數學，簡列於附錄A，讀者不妨隨時參考之。第二章和第六章爲熱力學的兩個基本定律，第一定律較易懂，第二定律則較抽象；原書對於熱力學爲何有了第一定律，還要建立第二定律，交代不甚清晰，本書在第六章的開場白中，即說明其理由，以引起動機。此外，對於熵(*Entropy*)之來源和性質，也以較廣之篇幅敘述之，在使讀者有明晰的基本觀念，然後方可談論其應用。

爲了區別及強調狀態函數和非狀態函數的觀念，本書自始至終都分別以 d 表示正則微分，改用 D 表示非正則微分，以便隨時提醒讀者。此外讀者諸君對於 Q 和 W 之正負值似應特加留意（尤其是在討論熱機時），本書爲了統一起見，除了第十章的冷凍工程外，所規定皆同，此點與原書稍有出入。

本書中所用之符號極爲繁多，易於混淆，且可能與其他書籍所使用者不同，例如以 V 表示物質之總容積，以 v 表示莫耳容積或比容，但所有壓力皆以小寫之 p 表示，讀者在閱讀時，請隨時對照目錄後之

符號表。本書內專有名詞之翻譯，大多以新陸書局所印行之“化學化工大辭典”為準，以便於查詢。

本書可作為一般大學化工系，二專，及五專學生之教本或參考書，及工廠技術人員在職進修之用。全書可供作兩學期的課程，亦可省略後半部一些應用的章節，而作為一個學期的教本。

筆者才疏學淺，編譯時雖以縝密認真之態度從事，誤漏之處尚多，敬祈先進學者惠予指正，實所至盼。

編者謹識

中華民國六十三年七月

符 號 表

英文字母

A	面積
A	功函數或Helmholtz自由能 $= E - TS$
A	阿瑪加特壓縮因數
a	加速度
a	活度
C	成分數
C_p	等壓莫耳熱容量
C_v	等容莫耳熱容量
c_p	等壓之比熱 (每單位質量之等壓熱容量)
c_v	等容之比熱 (每單位質量之等容熱容量)
D	直徑
D	非正則微分
d	正則微分
E	內能
F	力
F	自由能, 或Gibbs自由能 $= H - TS$
F_i	成分 i 在溶液中之部份自由能
ΔF°	化學反應之標準自由能變化量
f	純物質之逸壓
f_i	成分 i 在溶液中之逸壓
G	一般之熱力學狀態函數
g	該地區之重力加速度

2 符 號 表

g_c	因次常數，其值為 $32.1740 \text{ (lbm/lbf) (ft/sec}^2\text{)}$
H	焓 = $E + pV$
$\bar{h}_i$	成分 i 在溶液中之部份焓
ΔH°	標準化學反應熱
ΔH_f°	標準生成熱
ΔH_c°	標準燃燒熱
K	相平衡常數
K_c, K_p 等	化學反應平衡常數
L	長度
M	分子量
m	質量
n	莫耳數
P	相數
p	壓力
p_c	臨界壓力
p_r	對比壓力
p_i	氣體溶液中，成分 i 之純成分壓力
$\bar{p}_i$	氣體溶液中，成分 i 之分壓力， $\bar{p}_i = y_i p$
p'	蒸氣壓
Q	熱
Q_p	等壓過程之熱
Q_v	等容過程之熱
R	氣體常數
S	熵
s	距離
T	絕對溫度， $^\circ K$ 或 $^\circ R$
T_c	絕對臨界溫度

T_r	對比溫度
T_o	外界之絕對溫度
t	溫度, $^{\circ}\text{C}$ 或 $^{\circ}\text{F}$
u	速度
V	變度或自由度
V	總容積
V_i	氣體溶液中, 成分 i 之純成分容積
$\bar{v}_i$	成分 i 在溶液中之部份容積
v	莫耳容積或比容
v_c	臨界容積
W	功
W_s	流動過程之軸功
x_i	成分 i 在溶液中之莫耳分數, 尤其是指液相
y_i	成分 i 在氣相之莫耳分數
z	在基準面上之高度
Z	壓縮因數 = pv/RT
Z_c	臨界壓縮因數 = $p_c v_c / RT_c$

希臘字母

α	剩餘容積 = $RT/p - v$
α, β, γ	在公式 $C_p = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ 中之常數
γ	氣體之莫耳熱容量之比值 = C_p/C_v
γ	活度係數 = $\bar{f}_i/x_i f_i$
δ	在公式 $pv^\delta = \text{常數}$, 中之常數
Δ	表示有限量變化; 即最終之值減去最初之值
η	焦耳一湯姆遜係數
η_r	需功過程之熱力學效率
η_P	產功過程之熱力學效率

4 符 號 表

μ 化勢 = $\bar{F}_i$

μ 黏度

ρ 密度

ϕ 逸壓係數 = f/p , 或 $\bar{f}_i/x_i p$

注 意

1. ° 在右上角之符號表示標準狀態
2. * 在右上角之符號表示零壓狀態或在任何壓力之理想氣體狀態。
3. 若要指明任何廣延性質(除了容積以外)之總值,則在記號下面加一條槓,例如, $\underline{H}$, $\underline{S}$, 等。

化工熱力學

目 錄

第一章 緒 論	1
§ 1 - 1 熱力學之範圍 (The Scope of Thermodynamics)	1
§ 1 - 2 基本量 (Fundamental Quantities)	2
§ 1 - 3 時 間 (Time)	2
§ 1 - 4 距 離 (Distance)	2
§ 1 - 5 質 量 (Mass)	2
§ 1 - 6 力 (Force)	3
§ 1 - 7 溫 度 (Temperature)	5
§ 1 - 8 次級量 (Secondary Quantities)	9
§ 1 - 9 容 積 (Volume)	9
§ 1 - 10 壓 力 (Pressure)	10
§ 1 - 11 功 (Wook)	13
§ 1 - 12 能 量 (Energy)	14
§ 1 - 13 熱 (Heat)	17
§ 1 - 14 一些名詞之定義	18
習 題 一	20
第二章 熱力學第一定律及其他基本概念 (The First Law and Other Basic Concepts)	22
§ 2 - 1 焦耳熱功實驗 (Joule's Experiments of Work and Heat)	22
§ 2 - 2 內 能 (Internal Energy)	22
§ 2 - 3 熱力學第一定律 (The First Law of Thermodynamics)	23

2 目 錄

§ 2 - 4	定質量密閉系統 (The Constant Mass and Close Systems)	24
§ 2 - 5	熱力學之狀態及狀態函數 (The Thermodynamic State and State Functions)	27
§ 2 - 6	焓 (Enthalpy)	28
§ 2 - 7	Q 與 ΔH 間之關係	30
§ 2 - 8	熱容量 (Heat Capacity)	31
§ 2 - 9	C_p 與 C_v 間之關係	33
§ 2 - 10	穩定流動過程 (The Steady-State Flow Process)	35
§ 2 - 11	相 律 (Phase rule)	39
	習 題 二	45
第三章	理想氣體 (The Ideal Gas)	47
§ 3 - 1	理想氣體定律 (The ideal gas law)	47
§ 3 - 2	等容過程 (The Constant-volume, or Isometric, Process)	51
§ 3 - 3	等壓過程 (The Constant-pressure, or Isobaric, Process)	52
§ 3 - 4	等溫過程 (The Constant-temperature, or Isothermal, Process)	53
§ 3 - 5	絕熱過程 (The Adiabatic Process)	54
§ 3 - 6	多變過程 (The Polytropic Process)	57
	習 題 三	63
第四章	流體之壓力 — 容積 — 溫度關係 (Pressure-volume-temperature Relations of Fluids)	66
§ 4 - 1	純物質之 $p-v-T$ 行爲 (The $p-v-T$ Behavior of Pure Substances)	67

§ 4 - 2	氣體之狀態方程式 (Equations of State of Gases)	69
§ 4 - 3	氣體之壓縮因數及對應狀態原理 (The Compressibility Factor and The Principle of Corresponding State)	74
§ 4 - 4	壓縮數據之實驗值 (The Experimental Compressibility data)	80
§ 4 - 5	混合氣體 (Gas Mixtures)	86
§ 4 - 6	液體之行爲 (The Behavior of Liquids)	98
	習 題 四	100
第五章	熱效應 (Heat Effects)	103
§ 5 - 1	氣體之熱容量對溫度之變化 (Heat Capacities of Gases as a Function of Temperature)	103
§ 5 - 2	液體及固體之比熱 (Specific Heats of Liquids and Solids)	114
§ 5 - 3	因相變化所伴生之熱效應 (Heat Effects Accompanying Phase Changes)	117
§ 5 - 4	標準反應熱 (The Standard Heat of Reaction)	122
§ 5 - 5	標準生成熱 (The Standard Heat of Formation)	123
§ 5 - 6	標準燃燒熱 (The Standard Heat of Combustion)	128
§ 5 - 7	溫度對標準反應熱之影響	130
§ 5 - 8	工業反應之熱效應 (Heat Effects of Industrial Reactions)	134
§ 5 - 9	混合過程之熱效應 (Heat Effects of Mixing Processes)	139
	習 題 五	155
第六章	熱力學第二定律 (The Second Law of Thermodynamics)	158

4 目 錄

§ 6 - 1	第二定律之敘述 (Statement of the Second Law)	158
§ 6 - 2	熱 機 (The Heat Engine)	159
§ 6 - 3	卡諾循環 (Carnot Cycle)	161
§ 6 - 4	理想氣體之卡諾循環 (Ideal Gas in a Carnot Cycle)	163
§ 6 - 5	熵之定義 (The Definition of Entropy)	165
§ 6 - 6	證明 S 為熱力學性質 (The Proof That S is a Thermodynamic Property)	167
§ 6 - 7	可逆過程熵之變化	173
§ 6 - 8	不可逆過程熵之變化之實例	176
§ 6 - 9	熵變化及 不可逆性	186
	習 題 六	189
第七章	流體之熱力學性質 (Thermodynamic Properties of Fluids)	191
§ 7 - 1	熱力學性質間之關係 (Relationships among the Thermodynamic Properties)	191
§ 7 - 2	單相系統之熱力學性質 (Thermodynamic Properties of a Single-phase System)	193
§ 7 - 3	兩相區 (The Two-phase Region)	202
§ 7 - 4	熱力學圖形之種類 (Types of Thermodynamic Diagrams)	204
§ 7 - 5	熱力學性質表 (Tables of Thermodynamic Properties)	208
§ 7 - 6	氣體熱力學性質之推廣關係 (Generalized Correlation of Thermodynamic Properties for Gases)	210
§ 7 - 7	混合物或溶液之熱力學性質 (Thermodynamic	

Properties of Mixtures or Solutions).....	220
習 題 七.....	225
第八章 流動過程之熱力學性質 (Thermodynamics of Flow Processes)	230
§ 8 - 1 基本公式 (Fundamental Equations)	231
§ 8 - 2 管內之流動 (Flow in Pipes)	236
§ 8 - 3 管內流動之最大速度 (Maximum Velocity in Pipe Flow)	244
§ 8 - 4 流速計 (Flowmeters)	245
§ 8 - 5 焦耳-湯姆遜膨脹 (Joule-Thomson Expansion)	248
§ 8 - 6 噴嘴 (Nozzles)	250
§ 8 - 7 壓縮機 (Compressors)	256
習 題 八	267
第九章 由熱產生功 (Production of Work from Heat)	269
§ 9 - 1 可冷凝之流體之循環 (Condensable -fluid Cycles).....	270
§ 9 - 2 水蒸氣動力廠循環之分析 (Analysis of the Steam power Plant Cycle)	272
§ 9 - 3 奧圖機 (The Otto Engine)	277
§ 9 - 4 柴油機 (The Diesel Engine)	281
§ 9 - 5 氣渦輪動力廠之效率 (The Efficiency of The Gas-turbine Power Plant)	283
習 題 九	288
第十章 冷凍工程 (Refrigeration Engineering)	290
§10 - 1 卡諾冷凍循環 (The Carnot Refrigeration Cycle)	290
§10 - 2 空氣冷凍循環 (The Air-refrigeration Cycle).....	292
§10 - 3 蒸氣壓縮循環 (The Vapor-Compression Cycle)	294

6 目 錄

§10 - 4	冷凍循環之比較 (Comparison of Refrigeration Cycles)	297
§10 - 5	冷凍劑之選擇 (The Choice of Refrigerant) ...	302
§10 - 6	吸收冷凍 (Absorption Refrigeration)	303
	習 題 十	309
第十一章	程序之熱力學分析 (Thermodynamic Analysis of Processes)	311
§11 - 1	理想功 (Ideal Work) 之計算	311
§11 - 2	損失功 (Lost Work)	314
§11 - 3	實際過程之熱力分析	316
§11 - 4	應用於流體流動 (Application to fluid flow) ...	319
	習 題 十一	321
第十二章	相平衡 (Phase Equilibria)	323
§12 - 1	平衡之性質 (The Nature of Equilibrium)	323
§12 - 2	平衡之標準 (Criteria of Equilibrium)	324
§12 - 3	逸壓 (The Fugacity)	326
§12 - 4	平衡時各相之組成 (The Composition of phases in Equilibrium)	331
§12 - 5	純成分之逸壓 (The Fugacity of a pure Component)	332
§12 - 6	高壓之下相之行爲 (Phase Behavior at Elevated Pressures)	340
§12 - 7	低壓之下相之行爲 (Phase Behavior at Low Pressures)	346
§12 - 8	高壓 (Elevated pressures)	349
§12 - 9	平衡常數之應用 (Applications of Equilibrium Constants)	356

§ 12 - 10	低壓 (Low Pressures)	360
§ 12 - 11	Gibbs - Duhem 公式	364
§ 12 - 12	活度係數之計算 (Evaluation of Activity Coefficients)	371
§ 12 - 13	部分互溶系統 (Partially Miscible Systems) ...	376
§ 12 - 14	不互溶系統 (Immiscible Systems)	382
	習 題 十二	385
第十三章	化學反應平衡 (Chemical-Reaction Equilibrium) ...	387
§ 13 - 1	平衡之標準 (Criteria of Equilibrium)	387
§ 13 - 2	標準自由能變化及平衡常數 (The Standard Free - energy Change and the Equilibrium)	387
§ 13 - 3	溫度之影響 (Effect of Temperature)	390
§ 13 - 4	平衡常數之計算	392
§ 13 - 5	壓力對平衡常數之影響 (Effect of Pressure on the Equilibrium Constant)	401
§ 13 - 6	平衡轉化率之計算 (Calculation of the Equilibrium Conversion)	405
	習 題 十三	423
附 錄 A	熱力學中所應用到之數學	426
A - 1	廣延量和強度量 (Extensive and Intensive Quantities)	426
A - 2	偏微分 (Partial Differentiation)	426
A - 3	正則微分 (Exact Differentials)	429
附 錄 B	水蒸氣表	434
附 錄 C	附圖	467

第一章 緒 論

§ - 1 熱力學之範圍

(The Scope of Thermodynamics)

熱力學係處理各種形式之能量間，互相轉變的科學。這些轉變，皆遵循熱力學第一及第二定律；但這兩個定律不能由數學方法證明，而是由無數次之經驗所下之結論。

熱力學之應用極為廣泛，例如：物理，化學，機械工程，化學工程，及冶金等皆不可或缺；但是其基本原理皆相同。對化學工程而言，熱力學最重要的用途，在於決定物理及化學過程（process）中所需的熱和功；由動力循環（power cycles）計算可獲得的功；以及決定相（phase）與相間之化學反應及質量傳送（mass transfer）之平衡條件。

熱力學之應用亦受到許多限制。單獨應用熱力學，無法計算化學或物理過程的速率（rate）。因為速率的大小與推動力（driving force）及阻力（resistance）有關，若由熱力學能求出推動力，即不可能用相同的方法求出阻力。此外，由熱力學亦無法求得物理或化學過程之機構（mechanism）；所幸這種限制並無影響，因為熱力學的分析不需知道一過程的詳細機構，由最初及最終狀態之資料，即可算得物理或化學過程之能量效應（energy effect）。因此，對於複雜的過程的計算，只要固定最初及最終狀態，即可用最簡單的過程考慮之。

另一種限制是數據的缺乏。熱力學分析的結果之精確與否，全賴數據之來源是否精確，化學工程上所遇到的物質，種類繁多，而已知