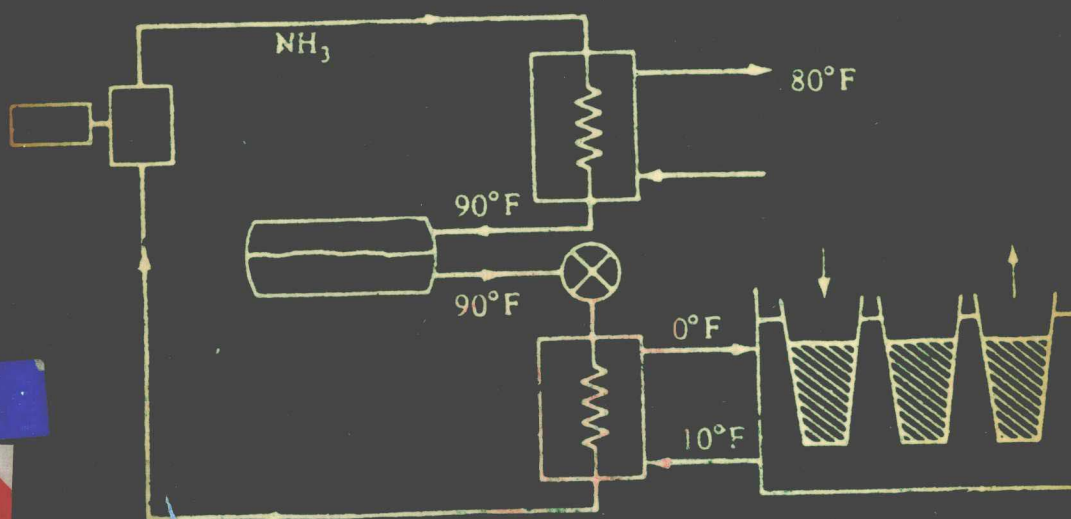


RICHARD E. BALZHISER
MICHAEL R. SAMUELS
JOHN D. ELIASSEN

化工熱力學

能、熵及平衡之研究

孫正軻 譯



雲陽出版社印行

化工熱力學

孫正軻 譯

CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

**The Study of Energy,
Entropy, and Equilibrium**

Richard E. Balzhiser
University of Michigan

Michael B. Samuels
John D. Eliasser,
University of Delaware

雲陽出版社印行

化工熱力學

版權所有 翻印必究

29

作者 孫正軻
出版者 雲陽出版社

台北市光復南路17巷46號

7629705 7610482
郵政特准掛號18247
登記證局版台業字第0908號

發行人 陳文惠

台北市光復南路17巷46號
7629705

印刷者 達利印刷廠
台北市萬大路534巷24號
3711088

基價 線裝 陸圓；精裝 柒圓

版次 中華民國71年6月初版
中華民國 年 月 版

學校及團體用書請向本社直接洽購

原序

大部份的熱力學家在與此複雜的課題苦鬥若干年後仍記得當初如何廓清一些紛雜的觀念而抓住此課題的一些基本重要的概念。這經常是由於一種希望藉此“獨一無二”的方式來洞察此課題之神秘性的欲望而成。讀者會見到，我們以作者的身份儘量推動此一欲望，並盡力協助讀者澄清熱力學上的一些困難。

並且我們希望對機械及化學的熱力學作工程上的處理，而在研究熵時加上微視的考慮。但在討論的方式上已予簡化，希望使讀者不需廣泛的統計熱力學或量子理論基礎就能了解熵。

我們將強調下列基本的觀念：能，熵及平衡；其相互關係及他們形成的工程關係式。與其他大學教課書相比，我們放了較多的注意力在熵上。損失功的概念用來建立熵生成項因而強調了減少能量潛能的耗損程序。我們把以熱和溫度來定義熵的慣用方式稍作延後，希望學者能先抓住熵與系統成份最可能的空間和能量分佈方式相關的基本概念。再以此概念，提供熵和溫度及熱之間定量關係的解釋。

在此種方式下，平衡狀態即為自然發生最可能的組態，而更重要的是我們要導出平衡狀態的巨視標準以能對多成份系統的物理及化學平衡加以研討。因此我們建立了運算上的關係式——就是系統在平衡時將不會對外作功。此一關係當平衡系統受到離心力、重力及其他力場作用時尤其有用。多年以來，*J. J. Martin* 教授即致力

於這些論點的探討，以作為他的學生來講，我們很幸運能得到他的指導，而以作個作者來講，我們把他處學得的經過自由地自行剪裁，我們希望以自己的觀點將他的資料稍作添加而付印此熱力學教課書。

本書對各個重要的原理原則均配合詳細的說明及例題，因此我們相信學者對於原理原則的建立，只要看書本就足夠，而教授上課時可以將時間投注在問題分析及學生問題的討論上。例題都極具研討的價值，學生應仔細研究以求能由它們得到最大的幫助。我們並加上了需用電子計算機解決的例題，希望使學者知道此一工具在解決複雜的工程及計算問題上的潛力。

在每章後均列有不同方向的習題。其難易性由只須簡單討論的題目一直到需要用計算機計算的複雜題目，因此許多此種題目僅適於作課後作業。我們並未編入許多性質的表及圖，但涵蓋的數據及資料對大部份的問題已夠用。雖然不反對讓學者偶而用到圖書館的資料，但完全用此書已足夠達到全部的教育目的而不必讓學者四處去找尋資料。

前八章是討論有關單一成份系統的熱力學，前三章主要是讓學者對熱力學性質尤其是焓能認識及了解。第四、五章就對系統內能量及焓變化作定量關係的探討。能及焓的平衡以及用在狀態性質上數學的處理形成所有熱力學分析包括熱、化學、機械及其他方面的基礎。因此，四、五、六章為任何一學季或兩學季課程的骨幹。七、八兩章則分別是在能量轉換及流體流動上的應用。雖然這兩章跳過後並不影響課程的連續性，但第七章定量地討論熱能轉換成機械能的種種限制，任何研讀熱力學的學者對這方面都應有徹底的認識。

第九章則以第六章的材料為基礎帶引學者進入多成份的系統。在此章分別以理論及經驗的觀點來對各種非理想溶液加以探討。不發生反應系統內的相分離及平衡的問題則在第十章。在十一、二十三章對反應系統的研究包括了化學及電化學方面的問題。在第十四章介紹不可逆性熱力學的概念。此章十分簡短，只希望對這方面的問題加以簡介。

可以說平衡的定性觀念貫穿了本書全部。單一成份不同相間的平衡運算在第六章，而同樣的邏輯分別用在第十章及十一章對多成份系統及化學反應系統的平衡問題上。如果此三章不以原來的順序來教，就會減損部份的連續性。

使用本書有幾種不同的方式如下：

內容重點	章
(A)機械熱力學 (<i>mechanical Thermodynamics</i>)	1-8 [14]
(B)熱力基礎 (<i>Thermodynamic Fundamentals</i>)	1-6, 9 [7, 14]
(C)化學熱力學 (<i>Chemical Thermodynamics</i>)	1-6, 9-11 [7, 12, 13, 14]

以上的幾種組合方式（不含選用的材料）應該可以在十五週的學季中上完。而全本書則需兩個學季（每週三小時）才夠用；此時我們建議第一學季教 1~8 章，而第二學季上 9~14 章。

除了感謝 *J. J. Martin* 教授外，我們還感謝許多同事在看過或用過手稿之後對我們的建議。第一版有許多錯誤，使用過的學者亦幫我們減少了許多這種錯誤。最重要的是他們的熱心鼓舞了我們。化工系 (*Delaware* 大學) 的 *Stanley I. Sandler* 教授提供了第十一章有關的許多有趣的討論。*Delaware* 大學的研究生 *David M. Wetzel* 及 *Robert Tharnton* 對各章所附例題及習題數值上的校對提供了極大的幫助。

並且要特別謝謝 *Alvaley* 及 *Sharon Poole* 太太處理了大部份手稿的打字工作以及 *Delaware* 大學化工系的助理們協助文稿的印製。

最後要感謝我們的內人從六年前開始整個工作期間他們所給予我們的耐心與鼓勵。

Ricnard E. Balzhiser
Michael R. Samuels
John D. Eliassen

譯 序

對每個從事化工工作者而言，熱力學爲其必修的基礎科目，因爲任何化工程序離不開熱、功、能、焓及平衡等現象。本書爲筆者所見極好的熱力課本，它不偏重於純粹數學式子的推導，也不會鑽研冷僻的理論探討而注重各個基本觀念的反覆陳述說明，並配以適當的例題，使學者對課文的敘述能有透徹的了解而能將各種理論應用到實際的問題上。尤其焓 (*entropy*) 對許多學者，多有一種模糊甚至畏懼的感覺，作者特別對此觀念在不同的章節適當地以定性、定量及舉例的方式反覆詳論其在熱力學上扮演的角色，使學者能由淺入深地對它認識，進而熟悉到能靈活用在實際問題的分析上。文內的翻譯名詞儘量以部頒的「化工名詞」爲準，如未曾列入者，都儘量與其他的化工中文書的名詞一致，以免讀者混淆。

本書在數學上不會流於艱深，只用到簡單的微積分及偏微分，同時在使用前作者均在文內詳細地說明，因此本書對專科及大學化工科系的同學均極適用。原書內數學式子的推導及例題演算中偶有正負號或符號的錯誤在譯本中均予以改正。關於各章節與教學上的配合使用方式，作者序中已提及，此處不再贅言。

筆者才疏學淺，雖多次校對，唯付印匆促，恐仍有疏漏之處，希望讀者不吝指正。並希望本書對學者有所助益。

孫 正 軻
謹識於台北
七十一年五月

目 錄

第一章 工程學，能，熵及平衡

簡介	1
1—1 工程學	2
1—2 能	4
1—3 熵	6
1—4 平衡	7

第二章 熱力學簡介

2—1 系統一定義	11
2—2 系統的特性	12
2—3 程序-系統和周界間的相互作用	13
2—4 可逆 (<i>Reversible</i>) 及不可逆 (<i>Irreversible</i>) 程序	14
2—5 系統分析	17
2—6 單位	19
習題	25

第三章 熱力學性質

3—1 可量度的 (<i>Measurable</i>) 及純觀念的 (<i>Conceptual</i>) 量	27
3—2 不含量的 (<i>Intensive</i>) 和含量的 (<i>Extensive</i>) 性質	28
3—3 質量和體積	29
3—4 內能	29

2 目 錄

3—5	熵	35
3—6	溫度和壓力	53
3—7	各性質間的關係	55
3—8	狀態方程式	59
3—9	對應狀態定律 (<i>The Law of Corresponding States</i>)	76
3—10	其他的性質表示法	78
習題		80

第四章 能量平衡

簡介		85
4—1	功	86
4—2	可逆及不可逆功	91
4—3	熱	99
4—4	能量守恒	101
4—5	狀態函數和路徑函數	102
4—6	能量平衡	105
4—7	流動功 (<i>Flow work</i>) 和軸功 (<i>Shaft work</i>) 及其計算法	108
4—8	能量方程式的特殊情況	112
4—9	熱容	116
4—10	例題	117
習題		135

第五章 熵平衡

簡介		143
5—1	熵流	144
5—2	熵生成及損失功	151
5—3	熵平衡	157
5—4	不可逆熱力學	170

習題.....	171
---------	-----

第六章 性質間的關係及其數學探討

6—1	性質間的關係式.....	179
6—2	便利函數及其性質關係.....	182
6—3	<i>Maxwell</i> 關係式	184
6—4	性質變化的數學研究.....	186
6—5	其他有用的表示法.....	192
6—6	理想氣體的熱力學性質.....	199
6—7	各種程序的 $\underline{U}$, $\underline{H}$ 及 $\underline{S}$ 變化的求值.....	203
6—8	逸壓及逸壓係數.....	234
6—9	由狀態方程式計算逸壓.....	236
6—10	以對應狀態定律求 $\Delta \underline{H}$, ν 及 $\Delta \underline{S}$	237
6—11	相平衡.....	247
6—12	液體及固體逸壓的求值.....	251
6—13	<i>Clausius-Clapeyron</i> 方程式.....	259
習題.....		262

第七章 能量轉換的熱力學探討

簡介	275
7—1 非循環式熱機—蒸氣引擎	276
7—2 循環式程序— <i>Carnot</i> 循環	281
7—3 熱力學第二定律	287
7—4 熱力學溫標	289
7—5 國際溫標	293
7—6 熱機的實際考慮	294
7—7 <i>Rankine</i> 循環	296
7—8 <i>Rankine</i> 循環的改良	303
7—9 二元循環	313
7—10 內燃機	314

4 目 錄

7—11	蒸氣壓縮冷凍循環.....	320
7—12	串級循環.....	330
7—13	氣體的液化—冷凍溫度.....	333
習題.....		335

第八章 流體流動的熱力學

8—1	機械能平衡.....	347
8—2	音速.....	381
8—3	流經噴嘴及擴散器的可壓縮性流動流體.....	384
8—4	收斂—發散噴嘴.....	401
習題.....		410

第九章 多成份系統

簡介.....		415
9—1	部份莫耳性質 (<i>Partial Molar Properties</i>) ...	417
9—2	部份莫耳 <i>Gibbs</i> 自由能—化學潛能.....	422
9—3	混合物性質的列表與使用.....	425
9—4	逸壓 (<i>Fugacity</i>)	433
9—5	<i>Lewis-Randall</i> 定則—理想溶液.....	441
9—6	理想氣體混合物.....	443
9—7	實際氣體, 液體及固體溶液的行為.....	445
9—8	活性及活性係數 (<i>Activity, Activity Coefficient</i>)	447
9—9	活性係數因溫度和組成的變化.....	452
9—10	實際氣體 <i>P-V-T</i> 行為的預測.....	457
9—11	液相和固相混合物性質的預測.....	465
9—12	過量性質.....	466
9—13	規則溶液.....	473
9—14	其他的溶液理論.....	476
習題.....		477

第十章 多成份混合物的相平衡

簡介.....	483
10—1 平衡標準.....	484
10—2 部份逸壓的計算.....	486
10—3 蒸氣—液體平衡的描述.....	498
10—4 共沸混合物的行為.....	504
10—5 蒸氣—液體系統以外的系統相平衡.....	511
10—6 自由能—組成圖.....	514
10—7 <i>Gibbs-Duhem</i> 方程式的應用.....	520
習題.....	535

第十一章 化學反應系統的平衡

簡介.....	545
11—1 化學反應系統作的功.....	546
11—2 平衡常數的建立.....	557
11—3 由生成 <i>Gibbs</i> 自由能計算 ΔG°	561
11—4 用可量度性質來表示平衡常數.....	567
11—5 壓力對平衡轉換率的影響.....	572
11—6 K_a 因溫度變化而改變的情形.....	577
11—7 絕熱反應.....	584
11—8 相互競爭反應間的平衡.....	595
習題.....	620

第十二章 非均相平衡及 *Gibbs* 相則

簡介.....	635
12—1 <i>Gibbs</i> 相則.....	635
12—2 非均相反應的平衡.....	639
12—3 固相成份對平衡的影響.....	645
12—4 相互競爭的非均相反應.....	652

6 目 錄

12—5	反應速率效應	668
習題		669

第十三章 電化學程序

簡介.....	681
13—1 簡單的電流電池.....	684
13—2 電池電位因溫度的變化.....	693
13—3 電極反應及標準氧化電位.....	697
13—4 電化學反應的平衡.....	699
習題.....	704

第十四章 不可逆熱力學

簡介.....	711
14—1 快集系統的熵生成.....	712
14—2 系統內有性質梯度的熵生成.....	718
14—3 通量—力間的相互關係.....	721
14—4 <i>Onsager</i> 相互關係.....	723
14—5 對偶程序.....	728
14—6 對偶程序—證明及應用.....	729
14—7 熱力學在速率程序上的應用.....	742

附錄A	<i>Mollier</i> 圖	745
附錄B	蒸氣表	748
附錄C	對比性質的修正圖	761
附錄D	部份化合物的性質圖	765
附錄E	熱力學性質表	775
附錄F	部份化合物的蒸氣壓	784
符號索引		787
索引		793

第一章

工程學，能，熵及平衡

簡介

相信本書的許多讀者在唸本書之前就已經在一些物理及化學的課程中遇到熱力學這門課題。對這些同學來說所謂熱力學的“三 E ”——能(*energy*)，熵(*entropy*)及平衡(*equilibrium*)就算沒有深刻的了解，也會十分熟悉它們的名稱。在本書中，將採用這三個概念發展出一系列對工程師非常有用的熱力學關係式。對這三個概念徹底的了解是非常重要的，不但可使學者熟悉這“三 E ”，同時也可對它們有更精闢的認識。首先在本章中我們將對它們作一個簡介，而在第三章中作更詳細的探討；在第三章以後這些概念就會被具體地用來發展出像能量平衡，熵平衡等有用的工程關係式，這些在第四、五章會深入討論。

本書討論這些觀念的方式和其他一些物理或物化課程的方式不同點在於這些發展出來的關係式在工程上的應用方向。也因為如此，在簡介中我們同樣要探討第四個 E ，工程學(*Engineering*)。

1—1 工程學

好比說政治是理想和它的最後實行結果的橋樑，工程這門學問就正是科學家的實驗室和工業界的產品之間的橋樑。的確，當我們愈是深入觀察工程師在社會中所扮演的角色，就愈會了解在今天的社會結構中有一段需要藉著工程這行業來彌補的深溝。在學術上來說工程師正位於科學社會和企業界的交界處。當經濟上可行時，工程師則將科學家在實驗室中的成果轉變成工業成品。而這個轉換時機却是非常重要的，這就有賴工程師在經濟學及本行技術上的訓練，而能成功地扮演他的角色。

一個工程師的責任由設計一個程序及定下它的操作狀況，需要的設備大小、形式，一直到現金的流通，折舊率以及這個程序的利潤。扮演這個角色需要深入地瞭解數學、自然科學、經濟學及其他相關的常識。不過，往往單靠這些還是不夠的，因為在將一個程序放大應用在實際工程上時僅是一些方程式，很少能取代經驗和直覺的。假如工程這行尚未發展到離開“藝術”的範疇而進入“科學”的話，上面所說的經驗和直覺將很難達到能和這個高度工業化的社會相配合的程度。

由於大家的合作和分享近年來在各方面的努力，使得我們能對許多物理現象有深一層的認識。不過許多看似簡單的程序像管路中的流體流動及通過某一界面的熱流等，我們都仍缺乏完全的了解。通常工程師用一個簡化的模型來逼近這個程序而繞過因對它不了解所生的困擾。藉著找到影響這個程序的關鍵參數並有規則地改變它們，觀察它們對程序的影響，往往可以發展出一個包含各個重要參數的關係式。

對管中流體流動問題的探討，正可作為說明此種近似模擬法效能的一個非常好的例子。改變管徑、壓力降及流體的性質，而度量它的流速，就可能導出一個包含這些參數的經驗式。如此一來，我

們儘管並不完全了解渦狀流動，或管壁對流動的阻力，我們仍能利用這樣一個經驗式定下針對某一問題的管徑大小及所用的幫浦。經大家共同使用這些資料，很快地我們就可在許多問題上得到更理想的關係式。

以上所說的這個解決問題的方式被工程師們一再地使用而將許多大家的經驗組織起來，有效地應用在工程上。假設、實驗、尋找關係式，再求精確——是我們工程這一行發展的有效工具。這步驟也正如同 *Mendeleev* 及其他化學家在建立週期表的進行方式。雖然這表上元素的各種性質可觀察到，並且我們甚至可在某一元素尚未由實驗測得前，預測它的存在，但這週期表的基礎——原子的概念本身就可能完全是錯的。

這也往往是許多科技的同樣情況，因為科技的推展就是一種嘗試錯誤。每得到一個與模型相符合的觀測結果，就增加一份這模型的可用性及可信度。因此儘管許多定律現在被認為是絕對真理，但當我們再往前發展，很可能，它們都會成為無稽之談。

許多工程上的關係式經由這種方式得到，而提供我們在對某一程序做評估時，相當的可信度。常常公認在最後定下某一設計時要加入一個安全因子，這只是工程師們用來彌補某一使用方法的可信度之方式。同樣地，我們也常用效能來表示一個程序在實際情況上所有的性能與非常理想的模式之間的關係。這些技術都是一個工程師所能使用的一系列愈來愈複雜的工具的一部份。

熱力學就是這些工程學的“工具”之一，而往往被稱作“工程科學”，這個稱呼部份是因它是起源於科學，而部份是因它日漸增加的複雜性與可用性。常常熱力學中的許多定律之所以為定律，只是因至今無人能推翻它們而已。而它們的形成就是科學家、工程師用前述的方式得到的。能和熵是一種觀念的“模型”，二者都是在若干年前建立起來後，被一再的改進與擴展而成。

當人類進一步向未知拓展時，將會有更多的變化發生。在這樣往前推進時，同時會嘗試在已有的知識基礎上引導學者了解未來可能的發展。不可逆 (*irreversible*) 熱力學及統計 (*statistical*)

熱力學正是兩個可能發展的方向，二者都和熵與平衡有著密切的關係。雖然在大學課程內對二者稍有探討，但是這兩者將在研究所的課程中擔任日漸重要的角色。

1—2 能

熱和溫度間的關係一直到十九世紀才有較深入的了解，而熱本身在熱力學的觀念上也是在那時才有所發展。熱和溫度混淆不清的一些例子，仍時有所見；例如：這物體因與火焰接觸而到達高熱（不說高溫）。一直到能的觀念建立起來後，溫度和熱之間的關係才澄清。

一個物體會因與比它冷或熱的物體接觸而改變溫度，這個觀察到的現象幾乎與人類本身的歷史一樣久遠。既然一個物體的溫度改變了，科學家就推論這物體必定是得到或失掉了某些“東西”，在十八世紀，這個“東西”就被稱作爲“卡”（*caloric*），並且被認爲是一種無體積、無重量而能藉著溫差在物體間流動的物質。根據這“卡”的理論，一個物體含卡的量愈多，溫度就愈高。

不過，到了十八世紀末，*Count Rumford*（爲巴伐利亞政府工作的 *Woburn, Mass.* 本地人）發現承受鑽孔機反覆機械運動的圓柱會變得非常熱，他首先覺得奇怪，爲何圓柱會發熱？最後他得到的結論是由於往復的摩擦造成加熱的效果，因此只要鑽孔機繼續運動，這加熱就必然繼續。他的觀察在當時造成了相當深遠的影響。接著幾年內，*Rumford* 結論許多機械的工作（就是力作用一段距離的效果）都有加熱的效應，他更進一步觀察發現一個一定量的機械功，不論何種形式，只要作用在同一物體上就必造成相同的溫度差。

將這些表面不相關的現象，聯結起來，“能”的概念就形成了。這個觀念的基本在於假設物體擁有許多形式的能，在物理學上，我們熟知在引力場中的物體具有位能，而由於運動具有動能。在這