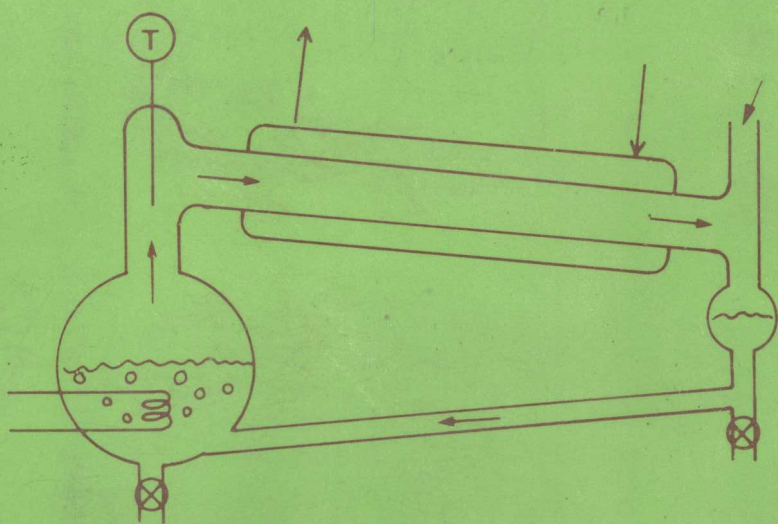


Chemical and process Thermodynamics

化工熱力學

B. G. KYLE 著

陳寶祺 譯



高立圖書有限公司
總經銷新科技書局

Chemical and process Thermodynamics

化工熱力學

B. G. KYLE 著

陳寶祺 譯



高立圖書有限公司
總經銷新科技書局

化工熱力學

中華民國七十四年二月十五日發行

原著者：B.G.KYLE

譯者：陳寶祺

版權人：高阿輝

出版者：高立圖書有限公司

電話：3615330 郵撥：0105614-7

總經銷：新科技書局

電話：3311179 郵撥：0532768-2

住址：臺北市襄陽路 13-2 號 三樓

登記證：行政院新聞局局版臺字第 1423 號

有著作權 • 不准翻印

定價：叁佰貳拾元

前言

本書主要是當做大學化工科系學生的教科書，雖着重在熱力學的應用，但我要盡力的解釋理論基礎，並以應用的方式來發揮主題，目的在使學生不但學習了熱力學科目的“如何”而且學習了“為何”。所選的課題均為大學部通常教授的範圍，雖然可能比正常所想的略不嚴密些，但主題仍沿傳統路線發展，而我在描述文章時要盡量的嚴謹，使學者對結果有信心，才不致於因惱或顯示出無所是從。熱力學的困難不是在於無法去瞭解詳細的推導過程，而是在於無法把握結果的意義，而使熱力學完整的成為前後連貫易於明白的課目。此外，熱力學的優點並不單純在於推導公式，而是在於有效力的自足及共同交聯關係的建立，無論如何總是要抱著樂觀的態度，留心的由嚴密性的降低去糾正，能直接的減輕困難並顯示出此課目的優點。

當接觸熱力學課程時，高等之詞通常暗喻著難度的增加或較複雜的應用，且是較深入的去瞭解而非要較高水準的數學技巧。因符合此點，故本書亦適於研究所水準的課程，用在大學課程時有些章節可以刪去，但應包括在研究所的課程裡，這些課題均儘量的安插在各章的末端，在目錄上用星號表示者即是，刪去這些課題並不影響往後章節之課題順序的發展。事實上，這些課題即令會超過大學生所能接受的範圍，或許將其當做選教的材料使用更為恰當，會使課程的設計富有彈性。

如下之說法會使存在下列定義之其他狀態的不同課題歸一：熱力學實為一處理、計算，以及延伸可能存在平衡狀態之系統實驗所得資

料的研究。雖然公認這個定義不很適當，但我深信此課目應從實驗觀點說明其看法而有了實際價值。的確是真的，我們知道熱力學的應用往往涉及天生抽象而難以建立觀念之變數的使用，若學生缺乏現象或研究之系統的基本觀念，則幾乎難以渴望學生去明白這些應用，這種理解力應包含實驗量度之變數如何決定，其困難何在？同理，只在計算與實驗決定量配合後，才會對熱力學變數感到適應，因此本書的主要特質在於實驗觀點的發展。

維持實驗觀點時，熱力學的功能是不加以說明的，直到需要運用時才提出說明，如果願意的話將他們當做完成特定目標的工具，而非單調無意義的、抽象的，而且是任意定義的函數。這導致相平衡非正式的發展，在其中之部份莫耳性質並未引入，直到四章順序的第四部為止，因此許多共同主題的處理及理論基礎之描述的熱力學研究，在學生尚未遭到別種型態之函數的困難之前會發生。

本書主要用 S.I. 單位，但並非絕對地，因有時工程師會用 psi 校正壓力計示計，溫度計用 $^{\circ}\text{F}$ ，而物性數據採用多種不同的單位，因此學生應能用任何系統之單位進行計算。除外，熱力學主要應用一為相平衡與化學平衡——S.I. 單位提供了計算上的某些便利，事實上因標準狀態維持 1 atm，用在處理化學平衡時常造成混淆或錯誤，由於這個理由，在 12 與 13 章中之逸壓總是用大氣壓表示。

我自己的理解力間歇的在大學或研究所教授熱力學前後超過二十年期間有了進展，並由許多作者提供資料。其中對我影響最多的那些作者是 K. Denbigh (*Principle of Chemical Equilibrium*, Cambridge University Press) 及 H. Reiss (*Methods of Thermodynamics*, Ginn-Blaisdell)。那兩位作者均着重在理論基礎之後的方法及應用的發展，因此這些書有適當的文字對問題的比例，就此觀點我要採用他們的例子，加上為了熱力學研究的理論基礎可得到較好

的說明，在本書中有多數的例子遍佈其間。

記得我在觀念上遭到困難或發現理論基礎不穩的那些領域，我希望能帶給學生回嚮並能提供合適的解釋與討論。同理，我認為自己發現了有力並另人振奮的結果與應用，且仍持續著。因此我寫完我想研究的熱力學教科書；這愛的代價帶給我更多的快樂與滿意。亦希望讀過或研究過這本書後的那些人，在經驗上有相同的感受。

我要感謝系主任 L.T.Fan 博士在打字、起草以及複印上的協助，使我的工作順利的進行，並在本書準備出版時檢查系上研究計劃遺漏之處，我亦感謝讀過部份手稿並給予有價值建議的同事：Robert E. Crank, Larry A. Glasgow, William H. Honstead, 及 John C. Matthews 等。最後，而且是最重要的，我要向我所崇拜的上帝 Almighty God 並感謝祂帶給我勇氣與信心，使我加強努力並日夜的趕工而完成它。

我將本書獻給一位有助而友愛的同伴，一位親愛的朋友，以及我心目中特殊人物之一的 Trisha。

B.G. Kyle
Manhattan, Kansas

目 次

符號說明	1
第一章 緒 論	5
1-1 熱力學剖析	5
1-2 熱力學名詞	8
1-3 熱力學之變數與量	9
1-4 平衡與平衡狀態	16
1-5 相律	18
1-6 可逆程序	19
第二章 熱力學第一定律	23
2-1 第一定律與內能	23
2-2 焓	29
2-3 熱容量	34
2-4 開放系統的第一定律	36
第三章 流體的行爲	49
3-1 流體的 PVT 行爲	49
3-2 狀態方程式	53
3-3 理想氣體	55
3-4 壓縮因素	63

2 目 次

第四章 熱力學第二定律	71
4-1 熱機與卡諾循環	71
4-2 理想氣體卡諾循環	73
4-3 絕對溫標	76
4-4 熵函數	79
4-5 熵及自然程序的自發性	82
4-6 熵變化的計算	83
4-7 開放系統	93
4-8 第二定律的應用	94
4-9 熵的微視觀點	103
4-10 熱力學第三定律	104
第五章 熱力學性質間的關係	111
5-1 自由能函數	111
5-2 克勞修斯不等式與基本公式	112
5-3 熱力學關係	114
5-4 可量度之量	117
5-5 H 與 S 為 T 與 P 函數的計算	118
5-6 由對應狀態估計性質	124
* 5-7 傑克賓方法	131
* 5-8 熱力學方法的通用性	140
第六章 熱效應	155
6-1 計算路徑	155
6-2 因溫度變化之熱效應	156

6-3	因壓力變化之熱效應	160
6-4	因相變化之熱效應	160
6-5	混合熱效應	161
6-6	焓值 - 濃度圖	168
6-7	化學熱效應	174
6-8	溶液的生成熱	179
6-9	熱化學應用	182
第七章	平衡與穩定度	201
7-1	平衡準則	201
7-2	化學熱能	204
7-3	平衡準則的應用	207
7-4	熱力學的重要性	211
* 7-5	穩定度	214
* 7-6	限制、平衡、以及虛變化	220
第八章	純物質的熱力學	225
8-1	相圖	225
8-2	克雷布龍方程式	228
8-3	固 - 液平衡	232
8-4	固體 - 蒸汽與液體 - 蒸汽平衡	234
8-5	熱力學性質數據的表示	238
第九章	相平衡原理	243
9-1	蒸汽 - 液體平衡數據的表示	244
9-2	決定蒸汽 - 液體平衡數據	248

4 目 次

9-3	有關相律之熱力學基礎	250
9-4	逸壓	251
9-5	決定純物質的逸壓	253
9-6	混合物中逸壓的決定	262
9-7	理想系統	266
9-8	活性係數	277
9-9	實驗決定活性係數	281
9-10	亨利定律	286
9-11	活性係數方程式	287
9-12	相平衡的熱力學研究	289
第十章 相平衡應用		295
10-1	蒸汽 - 液體平衡的完整熱力學關係	296
10-2	恆壓 VLE 數據	306
10-3	總壓數據	307
10-4	共沸物	308
10-5	熱力學一致性試驗	313
10-6	多成份系蒸汽 - 液體平衡	319
10-7	部份互溶系統的相行為	321
10-8	液體 - 液體平衡	329
* 10-9	三成份液體 - 液體平衡	331
10-10	從不全的數據計算	334
10-11	摘要	344
第十一章 相平衡增加的課題		355
11-1	部份莫耳性質	355

11-2	實驗決定混合物與部份莫耳性質	395
11-3	理想溶液的混合性質	364
* 11-4	依據亨利定律的活性係數	368
* 11-5	氣體在液體中的溶解度	373
* 11-6	固體 - 液體平衡	377
* 11-7	由狀態方程式而來的蒸汽 - 液體平衡	388
* 11-8	溶液行為的預測	392
第十二章 化學平衡		409
12-1	化學計量係數概說	411
12-2	化學反應的平衡條件	413
12-3	標準狀態與 ΔG°	416
12-4	平衡常數與溫度的關係	421
12-5	實驗決定熱化學數據	424
12-6	其他自由能函數	431
12-7	均勻氣相反應	433
12-8	異相化學反應	439
12-9	溶液中之反應	446
* 12-10	在稀薄水溶液中的反應	456
第十三章 複雜化學平衡		475
13-1	有反應系統的相律	475
* 13-2	分析複雜化學平衡問題	486
* 13-3	用公式表示複雜化學平衡問題	496
* 13-4	CHO 系統與積碳邊界	502

第十四章 程序的熱力學分析	513
14-1 功與自由能函數	513
14-2 便利函數	515
14-3 混合及分離程序	524
* 14-4 熱交換	532
14-5 涉及化學變換之系統	540
第十五章 物理機械程序	567
15-1 氣體的壓縮與膨脹	567
15-2 焦耳 - 湯姆遜膨脹	571
15-3 氣體的液化	573
15-4 冷凍	582
15-5 熱泵	589
15-6 動力的產生	591
15-7 蒸汽與動力一併產生	596
第十六章 可壓縮流體流動	601
16-1 流體力學的基本方程式	601
16-2 音速	605
16-3 等熵流動	608
16-4 流經噴嘴的等熵流動	610
16-5 非等熵流動	614
附 錄	621
部份題解	637

符號說明

拉丁符號

A	面積	$\bar{c}_p$	平均熱容量
A	自由能, 含量性質	D	直徑
A, B, C	實驗常數	E	總能, 含量
A	表面積	ϵ	總能, 不含量
a, b, c	實驗常數	ϵ	功當量, 含量
A_i	化學種類	ϵ	功當量, 不含量
a_i	成份 i 之活性	E_K	動能, 含量
a_{12}, a_{21}	在威爾遜方程式中之參數	E_p	位能, 含量
B	第二維里係數	F	進料速率
B	便利函數, 含量	F	力
b	便利函數, 不含量	$\mathcal{F}$	一般力
b_l	元素 l 在系統中之原子 重量數	$\mathcal{F}$	自由度
C	成份的數目	f	摩擦因數
c	音速	f	逸壓
C_p	恒壓熱容量, 含量	f	液化分率
c_p	恒壓熱容量, 不含量	f_i	成份之逸壓
C_v	恒容熱容量, 含量	G	吉伯自由能, 含量
c_v	恒容熱容量, 不含量	G	質量通量
		g	吉伯自由能, 不含量
		g	重力加速度
		G_{12}, G_{21}	在威爾遜方程式中之參數

2 化工熱力學

ΔG^f	生成自由能	P°	蒸汽壓
H	焓, 含量	p_i	成份在混合物中之分壓
h	焓, 不含量	Q	熱流
$\mathcal{H}$	磁場強度	Q	混合物之熱力學函數
ΔH^f	生成熱	q	每單位流動流體的熱流
Δh^*	焓差值	R	氣體常數
Δh_i	積分溶解熱	R	獨立化學反應的數目
I	磁化強度	r	一般位移
K	平衡常數	S	化學量計限制的數目
K_i	平衡比	S	熵, 含量
k_i	亨利定律常數	s	熵, 不含量
k'_i	以重量莫耳濃度為基準 之亨利定律常數	Δs^*	熵差值
L	液體速率	T	絕對溫度
L	長度	t	實驗溫度
l	位移或距離	T_m	熔點
L_m	熔解潛熱	T_o	介質的溫度
M	任何含量性質	U	內能, 含量
m	任何不含量性質	u	內能, 不含量
m	質量	V	蒸發速率
μ	馬赫數	V	體積, 含量
$\dot{m}$	質量流速	v	體積, 不含量
m_i	成份之重量莫耳濃度	v	速度
N	化學種類數	W	功
n	莫耳數	w	在開放系統中之總功
P	壓力	w	在密閉系統中之總功
		W_e	電功

W_f	流體功
W_s	軸功
w_s	每單位流動流體的軸功
W'	淨功，或有用功
W^x	熱的當量功
X^l	第 l 元素
x_i	成份 i 之液體莫耳分率
y_i	成份 i 之蒸汽分率
Z	壓縮因素
z	高度
z_i	在進料中之化合物 i 的 莫耳分率

希臘符號

α	相對揮發度
α	反應程度
β_{ij}	種類化學式係數
ν	熱容量比
ν_i	成份 i 的活性係數
δ	溶解度參數
η	一般之效率但以第二定 律為根據
Θ	試驗性絕對溫度
θ	理想氣體溫度
θ	凝固點下降
λ	拉格拉奇乘數

μ_i	成份 i 的化學熱能
ν_i	化學計量係數
π	相的數目
π	拉格拉奇乘數
ρ	密度
ρ	化學式係數方陣的秩
ρ	拉格拉奇乘數
σ	產生之熵
σ	表面張力
ϕ_i	成份 i 的逸壓係數
φ_i	體積分率

運算子

δ	表示明顯的變化
Δ	狀態性質的一定變化
d	微量變化或總微量
∂	偏微分
$\int$	積分
$\oint$	封閉路徑之積分
$\ln$	自然對數 (以 e 為底)
$\log$	一般對數 (以 10 為底)
Π	連乘積
Σ	累積和

特別符號

(如 f_i) 表示一成份在混合物中

之性質
(如 H_i) 表示部份莫耳性質

註 腳

$A, B, C, \dots$, 表示系統狀態或在
混合物中之種類

c 臨界性質

P 定壓

r 對比壓力

s 飽和相

V 恒容

$\circ$ 參考狀態, 初態或
靜態

$1, 2, 3, \dots$, 表示系統狀態或在
混合物中之種類

上 標

e 有運算子 Δ 表示混
合超量性質變化

i 有運算子 Δ 表示形
成理想溶液之性質
變化

L, S, V, α, β 相

$'$ 撇表示理想氣體狀
態或液相

$"$ 兩撇表示液相

$\circ$ 標準狀態, 有運算
子 Δ 表示標準狀態
變化

$*$ 或 $**$ 由無限稀薄液行為
外插至假設之純成
份狀態

∞ 無限稀薄溶液

第一章

緒論

1-1 熱力學剖析 (The Anatomy of Thermodynamics)

花費許多時間且致力於某一課目的研究之前，追問下列兩個問題是合理的：此為，它是什麼？它的益處在那裡？關於熱力學，第二個問題比較容易回答；但欲回答第一個問題，必須對此課目有所瞭解。雖然我們會懷疑許多專家或學者是否同意對熱力學下一簡單與精巧的定義，但對熱力學下一個定義仍屬必然，然而，當我們討論熱力學的應用後，可得最完善的定義。

熱力學的應用：有兩個主要熱力學應用均對化學工程師很重要：

1. 程序中熱與功效應的計算，及從程序中可得最大功的計算或是驅動程序所需最小功的計算。
2. 描述處於平衡狀態之系統變數間關係的建立。

首一應用被建議命名為熱力學，此暗示著熱的流動。這些計算大都能由第一與第二定律直接完成；計算壓縮氣體之功、整個程序或程序單元之能量均衡、分離乙醇與水之混合物所需最小功的計算，或是計算氨合成工廠的效率等即為首一應用的例子。

將熱力學運用在特別系統中，而定義有用性質並建立了性質與其他變數之間的交聯關係；如壓力、溫度、體積，及莫耳分率間的關係。除非有一方法存在，需要使用第一與第二定律計算所需熱力學性質變