

第三版

化工熱力學

M. SMITH
C. VAN NESS

丁立謀 譯



雲陽出版社

第三版

化工熱力學

丁立謀 譯

Third Edition

**INTRODUCTION
TO CHEMICAL
ENGINEERING
THERMODYNAMICS**

**M. SMITH
C. VAN NESS**

雲陽出版社印行

譯者序

本書作者以其多年的經驗將熱力學第一及第二定律以深入淺出的方法加以闡述，並舉出許多實際工程問題來說明，使讀者能將理論與實際融和貫通。同時還對流體力學及輸送現象的基本概念作一簡單的介紹，是故，此書不僅能使讀者具備熱力學的知識，還對以後的課程奠下基礎，因此，很值得推薦給讀者。

目前市面上有部份的中譯本，往往未能考慮中、英文在基本結構的不同，而翻譯的很生硬，因此造成讀者閱讀上的困難，尤其對於像熱力學這種著重觀念性的課目，這樣的譯法無疑是讀者學習上的致命傷。鑑於此，譯者在翻譯時，儘量地以口語化的文字來闡述作者的本意，同時對於關鍵性的觀念，也力求避免使用含混曖昧的字眼，使能觀念明確，因此譯者相信，本書一定能對讀者有所助益。

譯者本身才疏學淺，且匆促付稿，疏漏之處在所難免，希望讀者不吝指教為荷。

丁 立 謀
謹識於台北
七十二年七月

作者序

本書的目的是以化工的觀點來介紹熱力學。我們希望本書的內容能夠為一般大專生所了解，同時還能維持熱力分析嚴格要求的標準。

整理出一本分類的教科書，對化學工程師而言，在過去的二十五年當中並沒有改變，而在這期間，本書已出了兩版。不管對那一類工程而言，其所應用的熱力學原理都是相同的。然而，若能了解應用的層面，則這些抽象的原理將能更有效地被傳授，因此，工業上的實際應用，證明了化工熱力學的價值，不僅可刺激學生的興趣，更能使學生對化工熱力學的基本原理有更佳的認識。

本書的前兩章是討論基本的定義，及導證可應用於非流動或穩定流動程序的熱力學第一定律。第三章和第四章處理流體的壓力一體積—溫度行為及一些熱效應，同時將熱力學第一定律應用於一些重要的工程問題。在第五章中則介紹熱力學第二定律及其應用。前五章是本書的基礎，並由此導出第六章和第七章純流體及流體混合物的熱力學性質，這些是熱力學用於相及化學平衡的基礎，後者將在第八章及第九章中討論。本書的最後四章在化學上較不重要，但是流體力學卻是化學工程師必備的知識，因此，第十章致力於流動程序熱力學的發展。十一章及十二章則討論動力的產生及冷凍程序，主要著眼於用較少的能量而能達到更高的效率。第十三章處理真實程序的熱力分析，此章的內容與能量的使用有關，並對熱力學作一總複習。

儘管本書包含許多介紹性的內容，但仍能被合理的了解。故若

2 化工熱力學

適當的選取其中的章節，本書可適用於大二至研一的學生，對化學工程師而言，本書也是一本很有用的參考資料。

在本書的前兩版期間，我們收到許多由老師及學生們所提的寶貴意見和批評。在此，特別要感謝M.M. 教授，因為他參與了第三版的修訂並提供了許多建設性的意見。

J.M. Smith

H.C. Van Ness

符號表

A	面積
A	Helmholtz 自由能 $= U - TS$
a	加速度
a	活性
a_i	純物質 i 的活性
a_i	溶液中 i 成份的活性
B	第二 <i>Virial</i> 係數
C_P	定壓下的熱容
C_V	定容下的熱容
D	直徑
E	能量 (普通型式)
E_K	動能
E_P	位能
F	力
F	摩擦力
F	自由度
f	摩擦因數
f	混合物的逸壓
f_i	純物質 i 的逸壓
f_i	溶液中成份 i 的逸壓
G	質量速度
G	Gibbs 自由能 $= H - TS$

2 化工熱力學

ΔG°	標準Gibbs 自由能變化量
ΔG°_f	標準Gibbs 自由能生成變化量
g	當地的重力加速度
g_c	因次換算常數 = $1 \text{ (kg) (m) / (N)(s)}^2$ 或 $32.1740 \text{ (lb}_m\text{)(ft) / (lb}_f\text{)(s)}^2$
H	焓 = $U + PV$
$\Delta H'$	剩餘焓 = $H' - H$
ΔH°	標準焓變化量
ΔH°_f	標準生成熱
ΔH°_c	標準燃燒熱
K_i	在相平衡的 K 值 = $\frac{y_i}{x_i}$
K	化學反應平衡常數
k	Herry 定律常數
L	長度
l	位移
M	分子量
M	示量熱力性質 (一般型式)
M	Mach 數
m	質量
N	化學品的數目
n	莫耳數
P	壓力
P_c	臨界壓力
P_r	對比壓力
P_i	成份 i 的分壓 $\equiv y_i P$
P^{sat}	蒸氣壓
Q	熱
R	國際氣體常數
r	獨立反應數
S	熵

$\Delta S'$	剩餘熵 = $S' - S$
T	絕對溫度, (K) 或 (R)
T_c	臨界溫度
T_r	對比溫度
T_0	周境溫度
t	溫度, ($^{\circ}\text{C}$) 或 ($^{\circ}\text{F}$)
t	時間
U	內能
u	速度
V	體積
V	控制體積
V_c	臨界體積
V_r	對比體積
$\Delta V'$	剩餘體積 $\equiv V' - V$
W	功
W_s	流動程序中的軸功
x	乾度
x_i	液相成份 i 的莫耳分率
y_i	氣相成份 i 的莫耳分率
Z	壓縮因子 = PV/RT
Z_c	臨界壓縮因子 = $P_c V_c / RT_c$
z	參考平面上的高度
α	相對揮發度
β	體積膨脹度
γ	熱容比 = C_P/C_V
γ_i	活性係數 = $\hat{f}_i/x_i f_i^{\circ}$
Δ	表示初末狀態, 混合前後或反應前後性質的改變量
ϵ	反應標度
η	效率

4 化工熱力學

η	Joule-Thomson 係數
k	定溫壓縮率
μ	粘度
μ_i	成份 i 的化學勢 $\equiv G_i$
ν_i	化學品 i 的計量數
π	相數
ρ	密度
ρ_c	臨界密度
ρ_r	對比密度
τ	切應力
ϕ	混合物的逸壓係數 $= f / P$
ϕ_i	純物質 i 的逸壓係數 $= f_i / P$
ϕ_i	成份 i 的逸壓係數 $= \hat{f}_i / y_i P$
ω	離心因子

注 意

1 °	表示標準狀態
2 '	表示理想氣體狀態
3 -	表示部份莫耳性質
4 ^t	表示總量
5 ^E	表示過量性質
6 ^{i, j}	表示理想溶液性質

目 錄

序

- 1 作者序
- 2 譯者序

符號表..... 1 ~ 4

第一章 簡介

1—1 熱力學的範圍.....	1
1—2 基本量.....	2
1—3 時間.....	2
1—4 長度.....	3
1—5 質量.....	3
1—6 力.....	3
1—7 溫度.....	5
1—8 導出量.....	10
1—9 體積.....	10
1—10 壓力.....	11
1—11 功.....	13
1—12 能.....	15
1—13 熱.....	21

第二章 熱力學第一定律及其它基本觀念

2—1 焦耳實驗.....	27
2—2 內能.....	27

2 化工熱力學

2—3	熱力學第一定律的型式	28
2—4	熱力學狀態及其狀態函數	31
2—5	焓	37
2—6	穩定狀態的流動過程	38
2—7	平衡	45
2—8	相律	46
2—9	可逆過程	48
2—10	熱容與比熱	57

第三章 純流體的體積性質

3—1	純物質的 <i>PVT</i> 關係	67
3—2	<i>Virial</i> 方程式	74
3—3	理想氣體	77
3—4	<i>Virial</i> 方程式的應用	92
3—5	立方狀態方程式	94
3—6	一般化關係式與離心因子	98
3—7	液體的行為	108

第四章 熱效應

4—1	氣體的熱容與溫度的關係	123
4—2	固體與液體的熱容	130
4—3	純質發生變化時的熱效應	131
4—4	標準反應熱	133
4—5	標準形成熱	135
4—6	標準燃燒熱	138
4—7	溫度對標準反應熱的影響	138
4—8	工業上反應的熱效應	144

第五章 熱力學第二定律

5—1	熱力學第二定律的敘述	162
-----	------------	-----

5—2	熱機	163
5—3	熱力學溫度標	165
5—4	理想氣體溫度標	167
5—5	熵的觀念	170
5—6	第二定律的限制及真實過程	173
5—7	熵變化與不可逆性	175
5—8	由微視的觀點論熵(統計熱力學)	180
5—9	熱力學第三定律	183

第六章 流體的熱力性質

6—1	熱力性質間的關係	
6—2	單相系統的熱力性質	194
6—3	兩相系	208
6—4	熱力學線圖的各種型式	212
6—5	熱力學性質圖表	215
6—6	氣體熱力學性質的一般修正關係式	217

第七章 均相混合物的熱力性質

7—1	變組成系統的性質關係式	242
7—2	部份莫耳性質	244
7—3	逸壓、逸壓係數	256
7—4	理想溶液的逸壓、標準狀態	271
7—5	混合的性質改變、活度	276
7—6	混合過程的熱效應	284
7—7	過量性質、活性係數	297
7—8	氣體混合物	302

第八章 相平衡

8—1	平衡的本質	329
8—2	平衡準則	330

4 化工熱力學

8—3	相律, <i>Duhem</i> 定律	334
8—4	氣液平衡, 基本問題, 理想化	335
8—5	互溶系統的相圖	342
8—6	互溶系統氣液平衡的計算	353
8—7	從實驗數據決定活性係數	370
8—8	<i>Gibbs-Duhem</i> 方程式, 共存方程式, 穩定性	385
8—9	部份互溶的液相系統	398

第九章 化學反應平衡

9—1	反應標度	420
9—2	平衡準則於化學反應的應用	426
9—3	標準 <i>Gibbs</i> 自由能變化量和平衡常數	428
9—4	平衡常數的溫度效應	433
9—5	平衡常數的計算	435
9—6	平衡常數與組成的關係	442
9—7	單一反應的平衡轉化率計算	447
9—8	反應系統的相律和 <i>Duhem</i> 定律	462
9—9	多重反應平衡	466

第十章 流動程序的熱力學

10—1	基本方程式	490
10—2	管內的流動	503
10—3	管內流動的最大速度	510
10—4	量度與節流程序	511
10—5	噴嘴	515
10—6	壓縮器	521
10—7	噴射器	528
10—8	高度流速的溫度量度	529

第十一章 動力循環的熱功轉換

11—1 蒸氣循環：水蒸汽動力工廠	542
11—2 水蒸汽動力工廠循環的分析	545
11—3 內燃機， <i>Otto</i> 引擎	550
11—4 <i>Diesel</i> 引擎	553
11—5 燃氣渦輪動力工廠	555
11—6 噴射引擎，噴射推進循環	560
11—7 火箭引擎	562

第十二章 冷凍與液化

12—1 <i>Carnot</i> 冷凍循環	568
12—2 空氣冷凍循環	570
12—3 蒸氣壓縮循環	571
12—4 冷凍循環的比較	574
12—5 冷凍劑的選擇	576
12—6 吸收冷凍機	577
12—7 熱泵	590
12—8 液化程序	591

第十三章 程序的熱力分析

13—1 理想功的計算	603
13—2 損耗功	608
13—3 穩流程序的熱力分析	612

附錄A 換算因子	627
附錄B 臨界常數和離心因子	628
附錄C 水蒸汽表	630
附錄D 第七章補遺	661
D-1 部份莫耳性質	661
D-2 溶液逸壓和其與成份逸壓的關係	662
D-3 以 T 和 V 為獨立變數的方程式	666

6 化工熱力學

D-4 *Gibbs*自由能和相關函數的一般方程式.....672

D-5 標準狀態的選取和活性係數的關係.....674

索引.....679

第一章

簡介

1 — 1 熱力學的範圍

熱力學的定義原是僅指由熱轉換成動力而言，然而，這種偏狹的定義早已不爲人所採用。廣義的說：凡是研討能量由某一形式轉換成另一形式的科學，皆可稱之爲熱力學。所有能量的形式轉換都遵循著熱力學第一定律及第二定律，這些定義並非純由數學推演而得，而是憑經驗歸納出來的。

所幸的是，熱力學的價值在於它的定律及其附帶的定義都可以某種數學公式加以表達出來，並且發展出一套前後連貫的網狀架構，推而至應用於實際用途；熱力學的應用範圍很廣泛，凡是化學家、物理學家、工程師都可以加以應用，應用的層面雖然不同，但基本理論則不變。化學工程師必須處理各式各樣的問題，在這些問題當中，最重要的莫過於決定物理及化學程序中所需要的熱及功、化學反應中的平衡狀態及異相間化學分子的轉換關係。

首先，我們必須了解，應用熱力學方法所受到的限制，由熱力學觀點來探討問題，並不足以顯示物理或化學程序中的速率，一般來說，速率決定於驅動力及阻力，驅動力可算是熱力學中的變數，

2 化工熱力學

但阻力卻不是。同時，我們必須注意到，熱力學並不提供任何有關物理或化學程序中的機構。

另外，利用熱力學時，經常會碰到缺乏數據的實際問題，而往往只有在數據完整時，熱力學分析結果才夠準確，化學工程師必須處理的化學物資非常廣泛，且經常是混合物狀態，所以，可利用的數據不多，是故，化學工程師必須學習從貧乏的已知數據中估算結果。

除了上述的限制之外，熱力學可經由二大基本定律，推論出許多結論，因此，學者必須學習利用由已被正確定義的名詞中，訓練出由一推論至另一推論的邏輯推理能力，以期能熟練的應用熱力學。所以，本章其餘部份以及下一章將專門討論基本量的定義。

1 — 2 基本量

許多基本量的概念，是得自平常生活的體驗，這些概念構成了物理測量的基礎。物理測量包含了時間、長度、質量、力與溫度，通稱為基本因次。基本因次須有某些特定的量度，其中又分為許多不同的大小單位來表示，世界公認的標準是國際單位系統，簡稱 *SI*，是由度量衡總會基於國際度量衡委員會的推荐所建立的，其它系統，如英制，可經由固定的轉換因子加以換算成 *SI* 制單位。

1 — 3 時間

時間 (t) 的基本單位是秒，符號 (s)，在1967年以前，時間的定義是根據地球的運轉，目前，則是利用鉍 133 的不變特性來定義。