

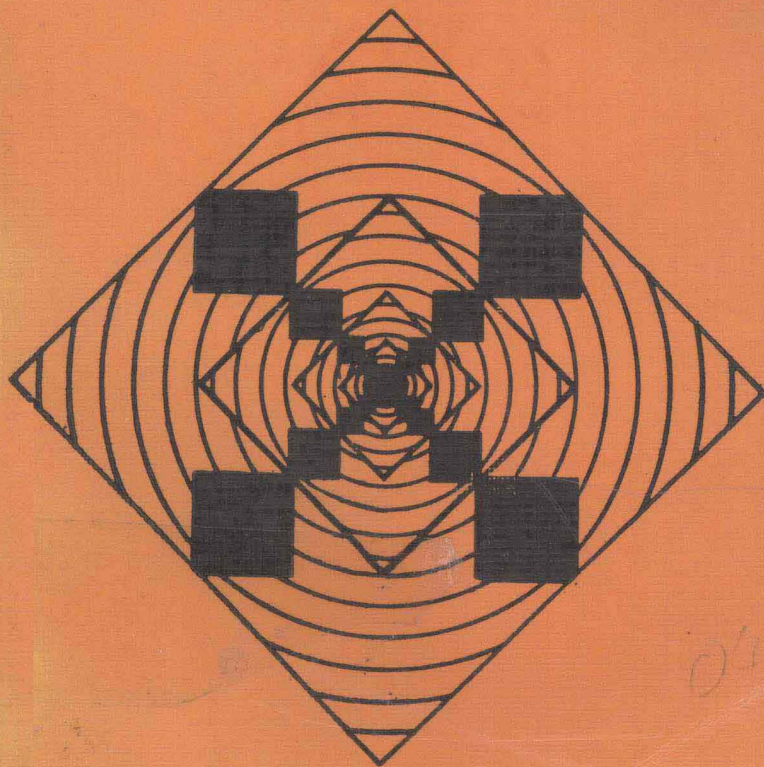
化工熱力學詳解

(一九八〇年修訂版)

INTRODUCTION TO CHEMICAL ENGINEERING THERMODYNAMICS

J.M.SMITH
H.C.VAN NESS

THIRD EDITION



曉園出版社

化工熱力學詳解

張 炎 林
劉 性 麟

編 著

曉 園 出 版 社

香港世界出版社

香港荃灣德士古道220號－248號

荃灣工業中心14樓

電話：0-289081-6

定價：

前 言

研習理工的同學，都有一種認識，那就是：一本書的習題往往是該書的精華所在，藉着習題的印證，才能對書中的原理原則澈底的吸收與瞭解。

有鑒於此，曉園出版社特地聘請了許多在本科上具有相當研究與成就的人士，精心出版了一系列的題解叢書，為各該科目的研習，作一番介紹與鋪路的工作。

一個問題的解答方法，常因思惟的角度而異。曉園題解叢書，毫無疑問的都是經過一番精微的思考與分析而得。其目的在提供對各該科目研讀時的參考與比較；而對於一般的自修者，則有啓發與提示的作用。希望讀者能藉着這一系列題解叢書的幫助，而在本身的學問進程上有更上層樓的成就。

修訂版序

本書是原著最新版“Introduction To Chemical Engineering Thermodynamics, by J.M. Smith and H.C. Van Ness, Third Edition”的習題解答；原有解答或有小錯或以表達方式不盡理想，此次重新修訂，對於每一章的每一題，均經過詳細的講解或說明，其目的是以更好的品質服務讀者。

解答的重新修訂，是曉園出版社的可貴之處。希望本書的修訂，能使研習「化工熱力學」的同學能得到更大的收穫。

最後，值得一提的是，我們增加“圖表使用說明”之部分，集中解說原書中有說明必要的圖表，供讀者在自修有疑問之時，可以參考。

淡江大學化工系

1980年9月

張炎林

郭性麟

圖表使用說明

第三章

圖 3 - 11	一般化第二維拉 (<i>Virial</i>) 係數使用分界線	503
圖 3 - 12	推廣相關法之 Z^0 值	504
圖 3 - 13	推廣相關法之 Z^1 值	505
圖 3 - 14	液體密度之推廣關係圖	506

第四章

表 4 - 1	有機氣體在理想氣體下的莫耳熱容量	507
表 4 - 2	無機氣體在理想氣體下的莫耳熱容量	508
圖 4 - 1 (a)(b)	氣體在理想氣體下之平均莫耳熱容量	509
圖 4 - 2	液體比熱	512
表 4 - 3	固體莫耳熱容量	513
表 4 - 4	標準生成熱與標準燃燒熱 (25°C 時)	514

第六章

圖 6 - 4	甲烷之 $P-H$ 圖	517
圖 6 - 5	推廣相關法之 $(\Delta H')^0 / RT_c$ 值	519
圖 6 - 6	推廣相關法之 $(\Delta H')^1 / RT_c$ 值	520
圖 6 - 7	推廣相關法之 $(\Delta S')^0 / R$ 值	521
圖 6 - 8	推廣相關法之 $(\Delta S')^1 / R$ 值	521

第七章

圖 7 - 5	推廣相關法之 ϕ^0 值	523
圖 7 - 6	推廣相關法之 ϕ' 值	524
圖 7 - 9	HCl 與 $LiCl$ 之溶解熱	525
圖 7 - 12	硫酸 - 水溶液之 $H-X$ 圖	526
圖 7 - 14	氫氧化鈉 - 水溶液之 $H-X$ 圖	527

第八章

圖 8 - 18	輕 - 碳氫化合物之平衡常數 (低溫範圍)	529
圖 8 - 19	輕 - 碳氫化合物之平衡常數 (高溫範圍)	530

第九章

圖 9 - 3	常見反應之平衡常數與溫度之關係圖	531
---------	------------------------	-----

表 9 - 1	標準生成自由能 (25°C時)	532
---------	-------------------------	-----

第十二章

圖 12 - 6	<i>Freon</i> - 12 之 $P - H$ 圖	534
----------	-------------------------------------	-----

圖 12 - 7	氨之 $P - H$ 圖	536
----------	--------------------	-----

圖 12 - 8	二氧化碳之 $P - H$ 圖	537
----------	-----------------------	-----

表 12 - 2	飽和 <i>Freon</i> - 12 之熱力學性質	539
----------	-----------------------------------	-----

表 12 - 3	飽和氨之熱力學性質	541
----------	-----------------	-----

圖 12 - 11	空氣之 $T - S$ 圖	543
-----------	---------------------	-----

附圖

<i>Mollier</i> 圖 (水蒸汽之 $H - S$ 圖)	545
---	-----

化工熱力問題詳解

目 錄

修訂版序	II
圖表使用說明	V
第一章 緒 論	1
第二章 熱力學第一定律與其他基本概念	7
第三章 純成分流體的體積性質	23
第四章 熱效應	79
第五章 熱力學第二定律	115
第六章 流體的熱力學性質	143
第七章 勻相混合物的熱力學性質	209
第八章 相平衡	261
第九章 化學反應平衡	301
第十章 流動程序熱力學	345
第十一章 熱功轉換循環	391
第十二章 冷凍與液化	425
第十三章 程序的熱力學分析	451

第一章 緒論

1-1 今有一溫度計由注入 100 (atm) 的氫氣作成，試利用例題 1-3 中 100 (atm) 下氫氣的比容數據，來檢查此溫度計讀數的結果是否正確。

解：

t (°C)	100 atm H ₂ (cm) ³ /g
- 100	76.03
0	118.36
50	139.18
100	159.71
200	200.72

在 100 atm 下之氫氣若用為溫度計之流體，則從 0°C 至 100°C 其每一克的體積變化為 $159.71 - 118.36 = 41.35 \text{ (cm}^3/\text{g)}$ ，假設此體積變化在 0 與 100 間等分為 100 個刻度，則每一刻度所代表體積變化為 $0.4135 \text{ cm}^3/^\circ\text{C}$ 。實際溫度為 50°C 時，此溫度計之讀數為

$$\frac{139.18 - 118.36}{0.4135} = 50.4 \text{ (刻度)}。$$

實際溫度為 200°C 時，此溫度計讀數為

$$\frac{200.72 - 118.36}{0.4135} = 199.18 \text{ (刻度)}。$$

實際溫度 (0°C) 溫度計讀數 (°C) 誤差百分率 (%)

- 100	- 102.4	2.34
0	0	0
50	50.4	0.80
100	100	0
200	199.18	0.41

1-2 3,000 (atm) 以下的壓力需由靜重壓力計 (dead-weight gauge) 來測量，活塞的直徑為 1/8 (in)，要使用這壓力計，大約需要多少總質量的重量？

解： $F = PA$, $1 \text{ atm} = 14.7 \text{ (lb}_f/\text{in}^2)$

$$\begin{aligned}
 &= 3000 \times 14.7 \times \frac{\pi}{4} \times (1/8)^2 \\
 &= 541 \text{ (lb}_f\text{)} \\
 F &= \frac{1}{g_c} (m)(g) \\
 \therefore m &= \left(\frac{g_c}{g} \right) \cdot F \\
 &= 541 \text{ (lb}_m\text{)}
 \end{aligned}$$

1-3 水銀壓力計在 70°F 之讀數為 14.37 in. ，重力加速度為 32.120 ft/sec^2 ，氣壓計在 70°F 之讀數為 29.91 in.Hg 。試求壓力計所測得之絕對壓力，以 psia 表示。

解：在 70°F 下，絕對壓力 = $14.37 + 29.91$
 $= 44.28 \text{ (吋Hg)}$

$$70^\circ\text{F 時} \quad \rho_{\text{Hg}} = 13.543 \text{ g/cm}^3$$

$$0^\circ\text{C 時} \quad \rho_{\text{Hg}} = 13.595 \text{ g/cm}^3$$

水銀之高度與重力加速度，密度呈反比之關係。

$$\begin{aligned}
 \therefore h &= 44.28 \left(\frac{13.543}{13.595} \right) \left(\frac{32.12}{32.174} \right) \\
 &= 44.15 \text{ (in)} \\
 P &= 44.15 \times \frac{14.7}{29.92} \\
 &= 21.6 \text{ (psia)}
 \end{aligned}$$

1-4 一種用來測量火星重力加速度的儀器，是懸著 0.24 kg 質量的彈簧。在地球某一點的重力加速度為 9.8 m/s^2 ，彈簧伸長 0.61 公分 ，當此儀器放於火星時，資料顯示彈簧伸張 0.2 cm ，求火星之重力加速度？

解：彈簧伸張量和外力成正比，設 k 為彈力係數。

$$\begin{aligned}
 F &= \frac{ma}{g_c} \quad \text{on earth :} \quad 0.61\text{ k} = 0.24 \times 9.8 \\
 &\quad \text{on Mars :} \quad 0.20\text{ k} = 0.24 \times a_2 \\
 \therefore a_2 &= 3.21 \text{ (m/s}^2\text{)} \dots\dots\dots \text{Ans}
 \end{aligned}$$

1-5 一群科學家登陸於月球，他們想決定好幾個不尋常的石頭的質量，他們有一個刻度單位為磅質量的彈簧，刻度刻畫以在重力加速度 32.2 呎/秒^2 的

地點為準。其中一個月球石頭顯出 25 的讀數。它的質量為何？在月球的重量為何？在月球表面的 g 值為 5.47 呎/秒^2 。

解：彈簧伸張受引力大小之影響

$$\text{real mass on the moon} : 25 \times \frac{32.2}{5.47} = 147.1 \text{ (lb}_m\text{)} \cdots \text{Ans (1)}$$

$$\text{real wt on the moon} : F = \frac{ma}{g_c} = \frac{147.1 \times 5.47}{32.2} = 25 \text{ (lb}_f\text{)} \\ \text{Ans (2)}$$

1-6 某氣體裝入一有活塞之圓筒，活塞之直徑為 2 in. ，在活塞上放一砝碼，活塞和砝碼之總重為 8 lb_m ，當地之重力加速度為 32.00 ft/sec^2 。假定大氣壓力為 1 atm 。

(a) 假設活塞與圓筒間無摩擦，試求大氣壓力，活塞，及砝碼等作用於該氣體之力，以 lb_f 表示。

(b) 氣體之壓力為若干 psia ？

(c) 若將圓筒內之氣體加熱，則氣體必膨脹，將活塞及砝碼往上推，活塞及砝碼上升 8 in ，試求氣體所作之功。又活塞及砝碼之位能變化若干？

解：(a) $F = \text{Gravitational Force} + \text{Atmospheric Pressure} \times \text{Area}$

$$= 8 \times \frac{32.00}{32.174} + 14.7 \times \frac{\pi}{4} \times (2)^2$$

$$\doteq 8 + 46.2$$

$$= 54.2 \text{ (lb}_f\text{)}$$

$$(b) P = F / A$$

$$= \frac{54.2}{\frac{\pi}{4} \times (2)^2}$$

$$= 17.3 \text{ (psia)}$$

$$(c) W = FS$$

$$= 54.2 \times \frac{8}{12} = 36.1 \text{ (ft} \cdot \text{lb}_f\text{)}$$

1-7 有一汽車之質量為 3000 lb ，以 55 miles/hr 之速率馳行，試求其能量，以 $\text{ft} \cdot \text{lb}_f$ 及 Btu 表示。若將此汽車停止下來，需作多少功？

$$\begin{aligned}
 \text{解: } K.E. &= \frac{1}{2g_c} mv^2 \quad 1 \text{ (mile/hr)} = 1.4667 \text{ (ft/s)} \\
 &= \frac{1}{2 \times 32.174} \times 3000 \times 55 \times 1.4667 \\
 &= 3760 \text{ (lb}_f\text{-ft)} \\
 &= 3760 \times \frac{1}{778} \\
 &= 28.2 \text{ (Btu)}
 \end{aligned}$$

使汽車停止所需之最小功必與汽車本身所具有之動能相等
 $\therefore$ 使汽車停止所需之功 $= -3760 \text{ lb}_f\text{-ft} = -28.2 \text{ Btu}$

1-8 某 1 lb_m 之物體，在真空中受重力由靜止而下落

(a) 該物體下落之速度與距離之關係為何？

(b) 試以能量不滅定律解釋此問題。

$$\text{解: (a) } v^2 = v_0^2 + 2gs$$

$$v_0 = 0$$

$$\therefore v = (2gs)^{\frac{1}{2}}$$

$$(b) \text{ At } t = 0$$

$$KE + PE = 0 + 0$$

$$= 0$$

$$\text{於任何時刻 } KE + PE = \frac{1}{2}mv^2 - mgs$$

$$= \frac{1}{2}m(\sqrt{2gs})^2 - mgs$$

$$= mgs - mgs$$

$$= 0$$

$\therefore$ Energy is conserved

1-9 有一水電廠，利用水在 100 ft 高處落下，以推動渦輪發電，假定 95% 之位能轉變為電能，且電能在輸送過程中損失 10%。若要維持一 10-watt 之燈泡之照明，則每小時需水若干 tons？

解：發電廠之渦輪係由 100 呎高度落下之水所驅動，設由水之位能變成電能之 efficiency 為 95%，且在電力輸送時之損耗為所產生電能之 10%，則

$$W = Pt$$

$$= 100 \times 3600$$

$$= 3.6 \times 10^5 \text{ joule}$$

所須之電能爲

$$3.6 \times 10^5 / 0.9 = 4 \times 10^5 \text{ joule}$$

∴ 所須之位能爲：

$$4.0 \times 10^5 / 0.95 = 4.22 \times 10^5 \text{ Joule}$$

$$= 3.99 \times 10^5 \text{ Btu}$$

$$399 = (mgh/g_c) \times \frac{1}{778}$$

$$= \frac{m \cdot (32.2) \cdot (100)}{(32.2)} \times \frac{1}{778}$$

$$m = 3170 \text{ lb}_m = \frac{3170}{2000} \text{ tons}$$

$$= 1.57 \text{ tons}$$

1-10 靜重計的活塞面積，通常不易測得，可由已知之壓力與已知之重量達成平衡而求得。今知 57.43 (lb_m) (包含活塞及盤狀物) 的重物可由 CO_2 在 0 ($^{\circ}\text{C}$) 的蒸氣壓平衡，此壓力爲 34.40 (atm)，若 g 爲 32.38 ($\text{ft}/(\text{s})^2$) 且壓力計的壓力爲 29.68 (in Hg)，試求活塞的面積。

$$\begin{aligned} \text{解：} P_{\text{gauge}} &= F / A = mg / g_c & 1 \text{ atm} &= 14.696 \cdot (\text{lb}_f / \text{in}^2) \\ &= \frac{57.43 \times 32.38}{32.174} & &= 29.92 \text{ (inHg)} \\ &= 57.80 \text{ (lb}_f\text{)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{abs}} &= 34.40 \times 14.696 \\ &= 505.5 \text{ (psia)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{\text{gauge}} &= 505.5 - 29.68 \times 14.696 / 29.92 \\ &= 490.9 \text{ (psig)} \end{aligned}$$

$$\therefore 490.9 = 57.68 / A$$

$$A = \frac{57.80}{490.9}$$

$$= 0.1177 \text{ (in}^2\text{)}$$

1-11 氣體在高壓下第一次準確的測出其性質，是在 1869 與 1893 年間由法國的 E.H. Amagat 所完成，在靜重壓力計發明以前，他在礦坑中工作，並使用水銀壓力計來測量壓力，他測得一壓力為 430 (atm)，如果 g 是 $32.10 (ft)/(s)^2$ ，而且水銀壓力計的溫度是 $20 (^\circ C)$ ，他須用多高的壓力計才能量得這個壓力？

解：At $20^\circ C$ $\rho_{Hg} = 13.543 g/cm^3$ $1(g/cm^3) = 62.4(lbm/ft^3)$

$$P = h \rho g / g_c$$

$$430 \times 14.696 = h \times \frac{13.543 \times 62.4}{1728} \times \frac{32.10}{32.174}$$

$$\therefore h = 12951 (in)$$

$$= 1079.21 (ft)$$

第二章 熱力學第一定律和其他基本概念

2-1 一個絕熱及非傳導性容器中裝有一攪拌器，盛有 20 (lb) 在 68 (°F) 的水，由一質量為 50 (lb) 的重量之下落水轉動攪拌器。當地的重力加速度為 32.00 (ft)/(s)²，重量慢慢的下降 30 (ft) 的距離，假設重力作用於重量所作的功均傳送至水中，求：

- (a) 作用於水的功，以 (ft-lb_f) 表之。
- (b) 水的內能改變，以 (ft-lb_f) 及 (Btu) 表之。
- (c) 水的最後溫度，以 (°F) 表之。
- (d) 多少的熱量需從水中移去，才能使水回復到原來的溫度。
- (e) 整體的總能量變化，因(1)重量的下降過程(2)使水冷卻至原來溫度的過程，及(3)兩個過程一起考慮時。

解：(a) 作用於水之功即為重量之位能變化量

$$\therefore W = mgz/g_c = (50) \left(\frac{32.00}{32.174} \right) (-30) = -1492 \text{ ft-lb}_f$$

(b) $\Delta U = Q - W$ (熱力學第一定律)

因絕熱，非導體系統 $\therefore Q = 0$

$$\begin{aligned} \Delta U &= -W = -(-1492 \text{ ft-lb}_f) = 1492 \text{ ft-lb}_f \\ &= 1.92 \text{ (Btu)} \end{aligned}$$

(c) $m_{\text{H}_2\text{O}} \Delta T = 1492 \text{ (ft-lb}_f)$

$$\therefore \Delta T = \frac{(1492)}{(778)(20)} = 0.096 \text{ (°F)}$$

$$\therefore T_{\text{final}} = 68 + 0.096 = 68.096 \text{ (°F)}$$

(d) 自水中移出之熱量即為內能之增加量

$$\therefore Q_{\text{removed}} = 1.92 \text{ Btu}$$

(e) (i) 重量下降過程：

$$\Delta U_{\text{sys}} = 1.92 \text{ Btu}, \quad \Delta U_{\text{surr}} = -1.92 \text{ Btu}$$

即系統之內能增加(環境以位能減低之方式將能量傳至系統)。

(ii) 使水冷至原來之溫度過程：

$$\Delta U_{\text{sys.}} = -1.92 \text{ Btu}, \Delta U_{\text{surr.}} = 1.92 \text{ Btu}$$

系統將熱傳至環境而損失

(iii) 兩個過程一起發生時：

系統一方面由於環境之位能減低而獲得能量，而所得獲得之能量不斷的由冷却水而傳至環境，總能量不變。

由(i)(ii)(iii)可知 U_{universe} 之總能量不變。

2-2 於習題 2-1 中，若容器的溫度也和水一樣的改變，且其熱容量等於 5

(lb_m) 水的熱容器，由兩種方法解此問題：

(a) 將水和容器視為一系統，及 (b) 只視水為系統。

解： *Basis: water and its container*

$$(a) W = 1492 \text{ (lb}_f\text{-ft)}$$

$$(b) \Delta U = 1.92 \text{ Btu} = 1492 \text{ ft-lb}_f$$

$$(c) \frac{1.92}{(20+5)} = 0.0768 \text{ (}^\circ\text{F)} = \Delta T$$

$$\begin{aligned} \therefore T_2 &= T_1 + \Delta T = 68 + 0.0768 \\ &= 68.0768 \text{ (}^\circ\text{F)} \end{aligned}$$

(d) 移去 1.92 Btu 之能量。 (e) 總能量不變

System: 20 lb_m 水

$$(a) W = 1492 \text{ ft-lb}_f$$

$$\begin{aligned} (b) \Delta U &= -W = -(-1492) \frac{20}{25} \\ &= 1193.6 \text{ (ft-lb}_f\text{)} \\ &= 1.534 \text{ Btu} \end{aligned}$$

$$(c) \Delta T = \frac{1.534}{25} = 0.061^\circ\text{F}$$

$$T_2 = T_1 + \Delta T = 68.061^\circ\text{F}$$

(d) 移去 1.534 Btu 之能量。 (e) 程序(1)~(3)之總能量不變。

2-3 有人認為在夏天裡，將廚房的門緊閉，打開冰箱的門，可使廚房溫度降低，請對此加以評斷正確否？並說明所根據的原理。

解： 將廚房視為一系統，假設廚房內之溫度經由房壁傳導至外面的速

率極慢而予忽略，由電能使冰箱內之 compressor 運轉之能量為 E ，則由能量不減原理，傳入冰箱之電能最後必以熱能散出在廚房內，故廚房之溫度事實上反而會上升。

- 2-4 (a) 液體水在 $212(^{\circ}F)$ 及 $1(atm)$ 下具有 $180.02(Btu)/(lb_m)$ 之內能（以任意量作基準），其焓是多少？在此條件下液體水的比容是 $0.01672(ft)^3/(lb_m)$
- (b) (a) 中的水，在 $400(^{\circ}F)$ 及 $100(psia)$ 下使其變為蒸氣狀態，此狀態下其比容為 $4.937(ft)^3/(lb_m)$ ，且其焓為 $1228.4(Btu)/(lb_m)$ ，求此過程之 ΔU 及 ΔH 。

解：(a) $PV = \frac{(14.7)(144)(0.01672)}{(778)}$
 $= 0.05(Btu/lb_m)$
 $E = 180.02 Btu$
 From def. $H = E + PV$
 $= 180.07(Btu/lb_m)$

(b) $PV = 100 \times 144 \times 4.936 / 778$
 $= 91.4(Btu/lb_m)$
 $H = 1228.4(Btu/lb_m)$
 在 $400^{\circ}F$ ， $100 psia$ 時，水之內能由定義
 $E = H - PV$
 $= 1228.4 - 91.4$
 $= 1137.0(Btu/lb_m)$
 $\therefore \Delta E = 1137.0 - 180.02$
 $= 957.0(Btu/lb_m)$
 $\Delta H = 1228.4 - 180.07$
 $= 1048.33(Btu/lb_m)$

- 2-5 (a) 多少的高度差可使一物質的位能變化等於 $1(Btu)/(lb_m)$ ？
- (b) 一流體當進入一裝置時之速度為 $100(ft)/(s)$ ，此流體離開該裝置的速度應該為多少，才能使其進入與離開的動能差等於 $1(Btu)/(lb_m)$ 流體？
- (c) 由這些問題可得什麼結論？

解：(a) 取 $m = 1 lb_m$ 物質之位能 $= m \frac{g}{g_c} z$