

化工原理與計算

Basic Principles and
Calculations in
Chemical Engineering

(第四版)

原著者：D. M. Himmelblau

譯述者：潘 家 實

序 言

本書目的在介紹化學、石油、以及環境工程領域內之所用原理及技巧。本書所涉之中心論題爲(1)學習如何製作公式且求解(2)物料之均衡，(3)能量之均衡，及(4)二者之均衡；(5)發展求解問題的技巧；以及(6)熟練使用氣體與液體的單位，物理的性質及其行爲。在每章之首爲一資料之流程圖示明在該章內所討論的主題如何與所涉之物料與能量均衡問題能成功的求解有關。在此第四版中我已添增一些新特色，使講授與自修均感暢逸。

做爲一本化工原理與計算的入門書籍，理應(1)不以炫耀學問的語言來引用於適當的方程式及圖解中；(2)提供充分的實例對(3)作詳細解說；(4)表示的構想要簡短易明爲較大架構的一部分；(5)包括檢定及解答能使讀者評鑑其所學；以及(6)爲教師提供用問題及習題之廣泛選擇以評鑑學生的能力。這些特色在此第四版中均已建立了。

Piaget 氏曾辯稱人類才智由具體至抽象做逐漸的進展，教導中重大問題之一是教師爲形式上的推理者（使用抽象）而學生則仍係具體的思考者，或在最佳情勢下轉變爲形式上的運作思考者。我認爲確是如此。因此，大多數論題均以簡單的說明肇其始以說明基本構想。故本書中寧可按照容易吸收的順序排列而不願按照邏輯順序編組上將難與易的章節交互排列，使讀者讀完較難的章節後有鬆一口氣的感覺。舉例來說，不穩態均衡一章須用較多數學與工程的學養，多數學生不能像對穩態均衡那樣容易接受，故這一章直到最後才講。

教育心理學的另一原理是，在介紹一新原理後，以詳細範例加強學習的效果。由經驗得知，要使學生瞭解一個原理與使學生有能力應用此原理，其間仍有一段距離的。本書有許多例題，希望讀者經由這些例題，除加深對原理的瞭解外，還能學到如何井然有序的解決問題。再者，各章後均附有許多習題，其中大約四分之一附有解答。這些

問題可提供各位練習應用各章原理的機會。

雖然本書因問題而使用若干化學工業程序，但並未詳述其本來的性質。而且液-氣相平衡，化學平衡及化學動力學各節亦已刪除。因篇幅有限，而且這些論題須要更多基本知識已超出讀者討論範圍。另一方面，本書介紹了真實氣體，因為過於強調理想氣體會使學生產生錯誤的印象。對這一節不感興趣的同學可以略去並不影響以後的閱讀。本書的內容很豐富，要在一個學期內教完，不太可能。因此教師們可照自己的意思做選擇。在各章後均附有許多參考文獻，有興趣的同學可作進一步的研究。

今再陳述此第四版中之若干特色，均係以往各版所未介紹的。

每節開始先列出目標一覽表，俾讀者易於處理而完成之。姑不論該目標在該節之起始或結尾是否為爭論的問題；而本書應有之目標則否。但往往以如此衆多廣泛而模糊的陳述來介紹我們的目標，這是既非學生也非教師能調查是否學生已完成的。（可惜，這種情況彷彿禁止學生去檢定）。每組目標均十分具體，且在相關之章節後已有相當的自我評鑑的問題與習題。

自我評鑑測驗已包括提供讀者問題及答案，有助於評估及發展有關特定論題之知識。自我評鑑對於一位學生預期為一種教育的體驗。對自我評鑑問題作答的有效性及補充讀物的引證對於更深入的研究是自我評鑑的一種固有特色。協助讀者去思考有關觀念及決定是否更深入的研究對於已評鑑的問題是一項理由。如此行事能參照一種測驗，這種測驗中乃設計在採納測驗者與允許測驗者對參與者能力所得結論間去加以鑑別。故自我評鑑僅針對一位學生的知識並不能滿足其他方面。

你應該是一位使用自我評鑑問題的讀者嗎？有些讀者將先有這種問題。其他則將閱讀這種問題。還有另外一些讀者要先參考答案。如果在處理終結時你能說：“對了，這是一種很好的經驗”。或者說：“我已學到一些東西”。那這些辦法和其辦法都是可接納的。自我評鑑的題材在你的步調上並不是一種定時的工作。我建議你首先要去思考問題與習題，再寫下你所想的對你對此問題認為是最適宜的答案。將

此等答案與附錄 A 中的答案作比較。在與你的答案相左的場合，應重讀該章節，審查諸實例，在該章之末試作若干習題的校外作業。如有必要且查閱參考文獻。若與你的答案是相合的，但你認為與主題尚不適宜，而且這主題是對你有義意的場合，那麼必須在該章之末尾確切的求解若干已提供有答案的習題。做過容易的習題以後，再做較難的可也。

解答文字題總是對教師及學生均為一項氣餒的工作。為什麼學生對文字題如此困擾呢？有些教育家說是學生不去細讀一習題，及消化其中適當的資料。可是我以爲主要的困難是一等到該習題已消化了，但對未發展求解該習題之策略的學生不知如何去着手。習題中有結構上的困難，複雜性，如此則造成一新習題與以前遇到的習題就大不相同了。學生不知道如何開始，去集中注意力，或如何去校正自己對解答的進程。

在此版中尤其注意致力於介紹對物料均衡及能量均衡問題的解答策略，可一再使用之做為解答文字題的一種架構。所有實例均示明如何解答物料與能量均衡問題，這些都是依據這種已經公式化了的策略（參見表 2.1）。在講授中我要求學生去誦記策略，且在所有校外習題及考試中應用之。我不鼓勵去使用自己發明的算術或“烹飪全書”式的方法，它們對某類習題可能成功，但對其它就會錯誤得離譜了。因此導使學生處理習題一般的方式可成功的與不熟知的習題型式相關聯。本書之設計在使學生通曉充分的基本觀念，如此則能(一)繼續其訓練；及(二)開始發覺對新型的問題自行解答。訓練去探索問題，解釋它，蒐集數據，分析及剖析資料，集合基本構想成為範式，而且實際上做每件事總要實驗地去檢定其解答的。

作者準備一新版時總會有兩種困擾的問題：第一是公制 SI 應該用到什麼程度。顯然在美國多數化學工程部門均妥為轉換為 SI，但仍有若干系統抗拒之。相信 SI 是一種重要的量度制度，化學工程必須能處理之，但覺得化工學生必須假以時日才能熟練各種制度。因此，雖然某些期刊已逐漸改用 SI 單位，但對於大學部教科書而言，全面改用仍嫌過早。折衷的辦法是教科書半數的實例與習題及多數表格

可使用 SI 單位。爲便宜計，若干嚴格的表格諸如空氣的表格，則同時用美國工程及 SI 單位表示之。

第二個更令人困擾的問題是對於電算機的需用。我們應如何介紹及介紹到何種程度？若要使學生對電算機使用技術有整體的概念，則能愈早介紹愈好。但必須使學生在讀本書以前或同時，能初步了解電算機程式。選擇適當的習題，指出何者適合使用電算機求解，而何者則否，是很重要的。再次，我們做了某種讓步，在每章末尾都有幾道要求學生完全用電算機程式求解的問題，其它習題，若用電算機比用計算器或計算尺爲方便，則在題號後用星號(*)來標識。我發現用電算機程式可減少許多冗長的嘗試錯誤步驟而增進學習的興趣。

本書完成，我首先要感謝數以百計參與本書原版及修訂版的學生。Robert S. Schechter 及 James B. Riggs 兩位博士惠予提供很多新習題，其他教師則提出建議及改正錯誤。他們人數衆多無法一一例舉其芳名，但我對他們善意的協助要表示無盡感激之忱。

台維 M. 希米爾勃勞
奧斯丁，德州

化工原理與計算

目 錄

序 言

第一章 化工計算緒論

1.1	單位與因次	3
1.2	莫耳單位	17
1.3	分析與量度的慣用方法	20
1.4	基 量	29
1.5	溫 度	33
1.6	壓 力	39
1.7	化合物及混合物的物理與化學性質	53
1.8	解題的技巧	57
1.9	化學方程式及計量化學	60
1.10	用於解題的數位電算機	72
1.11	習 題	74
1.12	電算機上習題程序	103
1.13	補充參考文獻	104

第二章 物料均衡

2.1	物料均衡	108
2.2	物料均衡問題的分析程序	119
2.3	直接求解的物料均衡問題	129
2.4	利用代數法求解物料均衡問題	144
2.5	有關結質的問題	156
2.6	迴流、分流與沖洗的計算法	173

2 化工原理與計算

2.7 習題	193
2.8 電算機上習題程序	223
2.9 補充參考文獻	226

第三章 氣體、蒸氣、固體與液體

3.1 理想氣體定律	228
3.2 真實氣體關係式	247
3.3 蒸氣壓	281
3.4 飽和	290
3.5 部分飽和與濕度	299
3.6 凝結程序與氣化程序的物料均衡	306
3.7 相的現象	315
3.8 習題	322
3.9 電算機上習題程序	348
3.10 補充參考文獻	349

第四章 能量均衡

4.1 概念與單位	353
4.2 熱容量	363
4.3 無相變化時焓值變化的計算	373
4.4 相轉移的焓值變化	385
4.5 一般能量均衡	393
4.6 可逆程序與機械能量均衡	417
4.7 具反應熱的能量均衡	425
4.8 溶解熱與混合熱	458
4.9 習題	466
4.10 電算機上習題程序	499
4.11 補充參考文獻	502

第五章 質能均衡綜合問題之應用

5.1	質能均衡併用	503
5.2	焓 - 濃度圖	520
5.3	濕度圖及其應用	541
5.4	複雜問題	558
5.5	習 題	566
5.6	電算機上習題程序	588
5.7	補充參考文獻	590

第六章 非穩定態的質能均衡

6.1	非穩定態的質能均衡	592
6.2	習 題	613
6.3	補充參考文獻	620

附錄 A	自我測驗的答案	622
附錄 B	原子量及原子序	635
附錄 C	蒸汽表	636
附錄 D	各種有機及無機物質的蒸氣物理性質	641
附錄 E	熱容量方程式	650
附錄 F	生成熱與燃燒熱	655
附錄 G	蒸氣壓	659
附錄 H	溶解熱與稀釋熱	660
附錄 I	焓 - 濃度數據	662
附錄 J	熱力學圖	668
附錄 K	石油分餾物的物理性質	671
附錄 L	方程組的求解	677
附錄 M	部分習題答案	684
附錄 N	符號說明	688

第一章 化工計算緒論

1.1	單位與因次	3
1.2	莫耳單位	17
1.3	分析與量度的慣用方法	20
1.4	基量	29
1.5	溫度	33
1.6	壓力	39
1.7	化合物及混合物的物理與化學性質	53
1.8	解題的技巧	57
1.9	化學方程式及化學計量學	60
1.10	用於解題的數位電算機	72

環境與經濟事務今日較以往更為普遍。環境與生產，利益與代價二者之分野在進步上有相反的效果。事實上，在做決定中有廣泛的取捨，而且對於你做成明智的決定需要若干準備的。對於你要學習如何去評估與處理在我們現代科技，尤其在未來科技中會引起的問題，必需要學習一些基本原理及實際的應用。本書將詳述質能均衡的原理，以及在各方面應用這些原理。

首先我們要先複習一些已在基本化學，物理課程上學習過的大部分觀念。為什麼要複習呢？第一，從經驗上說要將這些熟悉的基本觀念，重新用統一而清晰的方式加以陳述；第二，用以增進吾人對於工程問題的瞭解、分析及解答的能力。本章所討論的觀念和原理都是很容易瞭解的，但要熟悉地應用於各種不同的情況卻非易事。一位成功的工程師非但要能承先，而且還要能啓後。

本章先討論單位，因次與換算因子，然後再複習如下的術語

2 化工原理與計算

- (a) 莫耳 (mole) 及莫耳分率 (mole fraction)
- (b) 密度 (density) 及比重 (specific gravity)
- (c) 濃度 (concentration) 之測定
- (d) 溫度
- (e) 壓力

然後介紹“如何解題”，這對我們以後的工作有很大的幫助。最後複習化學計量學，及不完全反應的處理技巧。圖 1-0 表示本章所研討該題的關連性，以及如何經由物料與能量的均衡去解決問題。

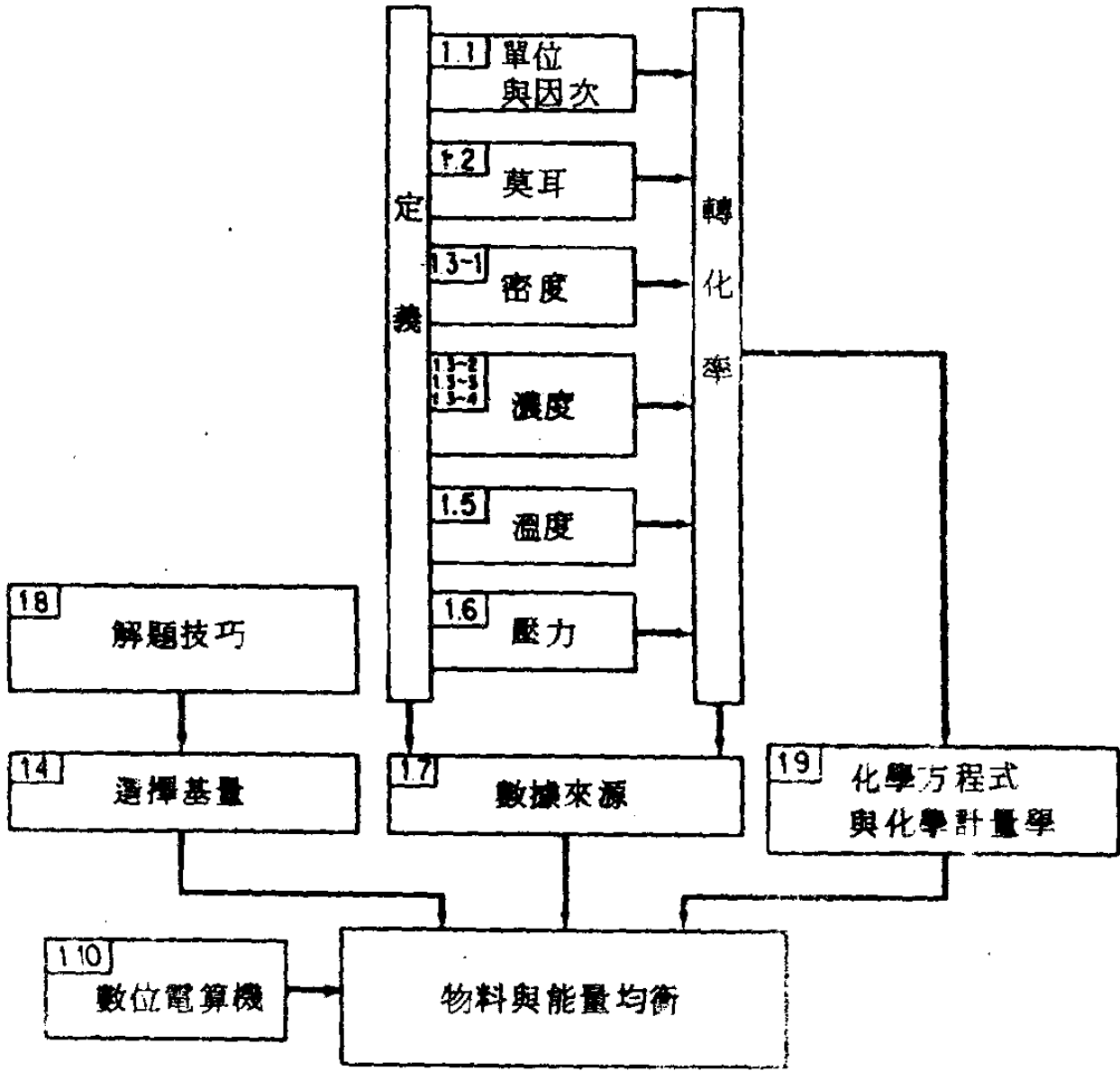


圖 1-0 本章研討主題的關係圖（節次數目在格子的左上角）

1.1 單位與因次

研讀本節目的是能夠

1. 以數字加、減、乘、及除各單位。
2. 在一函數或方程式中將一組單位轉換為另一組相當的質量、長度、面積、體積、時間、能量及力。
3. 詳細說明 SI 及美國工程制中質量、長度、體積、密度、及時間，以及其同等之基量與導出單位。
4. 解釋重量與質量間之不同。
5. 定義及知曉如何運用重力的轉換因子 g_c 。
6. 引用因次的一致性觀念以確定一函數中任何一項之單位。

每位學生一定都有過解題的煩惱。有時計算或答案不能如你所希望的。這些煩惱大致出於單位運用的不嫻熟。在做化工計算時，應較以前更加注意附在數字後面的單位 (units) 或因次 (dimensions)，如此則可避免許多惱人的經驗。正確的使用因次及單位，不僅可以有邏輯觀點的正確性，而且可以有助於分析與問題的求解。

因次是量度的基本觀念，諸如長度、時間、質量、溫度等；單位則是用以表達因次的方法，如長度用 ft、cm 表示；時間用小時、秒表示。有人可能誤將一些單位看作是無因次 (dimensionless) 的，例如“分子量” (molecular weight)，其實它是表示某種物質之一莫耳 (mole) 的質量。所以對一切有因次的量度，將單位緊附在數字之後，可以得到下列幾項非常實用的益處

- (a) 可減少計算中某些部分因疏忽而倒置的可能性。
- (b) 可將計算化為簡單的比值，便於計算尺的使用。
- (c) 可減少中間計算步驟，節省解題時間。
- (d) 可正確瞭解題目，而不需死記公式。
- (e) 可表示出所用各數字之物理意義。

4 化工原理與計算

每位新鮮人（大一新生）都知道蘋果加橘子是水果色拉。處理單位的法則十分簡單：處理單位就像你處理代數符號一樣。你會加、減或同等看待單位，諸如磅、瓦特等等，但不相同的單位則不可。故對於

$$5 \text{ 呔} + 3 \text{ 卡}$$

的運算是無意義的，因為這兩項的因次不相同。數字的運算如

$$10 \text{ 磅} + 5 \text{ 克}$$

是可以的（因為其因次是相同的質量），只要轉換相同的單位，無論是磅，或克，或盎司等等。在乘或除中，你可以乘或除不同的單位，諸如 $(10 \text{ cm} + 4 \text{ sec}) = 2.5 \text{ cm/sec}$ ，但不可以刪除 cm/sec 。單位之含有內容資料之有意義的量不能視若無睹。在有效的解答問題也是一種南針，不久便可看出。

【例題 1-1】 因次與單位

如下兩式相加

(a) $1 \text{ 呎} + 3 \text{ 秒}$

(b) $1 \text{ 馬力} + 300 \text{ 瓦特}$

解：對(a)而言，呎與秒代表不同的因次。1呎為長度的單位，3秒為時間的單位，故毫無意義。

對(b)而言

$$1 \text{ hp} + 300 \text{ 瓦特}$$

雖然同因次（單位時間的能量），但單位卻不相同。故需將其化為相同的單位如馬力，瓦特或其它單位才可相加。因為 $1 \text{ 馬力} = 746 \text{ 瓦特}$ ，故

$$746 \text{ 瓦特} + 300 \text{ 瓦特} = 1046 \text{ 瓦特}$$

【例題 1-2】 單位的換算

若一飛機其速度為兩倍音速（設音速約為 1,100 ft/sec），問其飛行速度折合每小時若干哩？

解：

$$2 \times \frac{1100 \text{ ft}}{\text{sec}} \times \frac{1 \text{ mi}}{5280 \text{ ft}} \times \frac{60 \text{ sec}}{1 \text{ min}} \times \frac{60 \text{ min}}{1 \text{ hr}} = 1500 \frac{\text{mi}}{\text{hr}}$$

或

$$2 \times \frac{1100 \text{ ft}}{\text{sec}} \times \frac{60 \frac{\text{mi}}{\text{hr}}}{88 \frac{\text{ft}}{\text{sec}}} = 1500 \frac{\text{mi}}{\text{hr}}$$

在例題 1-2 中，使用所謂因次方程式（dimensional equation）。其中包含單位與數字。原速度 2,200 ft/sec，乘幾個同值的時間或距離的比例（或稱換算因子）乃求得答案。當然，我們可在手冊中查出這些換算因子，以期簡化計算過程。如例 1-2 中，用 60 mi/hr 等於 88 ft/sec。但我們若能熟知此數值，而不向手冊去檢出則更可節省時間。在本書內封裡已刊載一般常用的換算因子。

因次方程式中，用豎線將各比值隔開。這些豎線在因子之間，實際上有相乘的意義。本書中將使用這種型式的因次方程式，使讀者在解題時清晰地記住單位的重要性。因此除了很簡單的計算外，單位與數字永遠是一體的，直到讀者能熟悉，且能靈活地運用為止。

在因次方程式中任何位置，可先決定淨餘的單位是什麼，再決定尚要那些換算。下列方式是一種方便的方法，即在因次方程式下另畫斜線，將淨餘的單位列於線下，用目視法就可消去並累計單位。

$$\begin{array}{ccccccc} 2 \times 1100 \text{ ft} & 1 \text{ mi} & 60 \text{ sec} & 60 \text{ min} & & & \\ \text{sec} & 5280 \text{ ft} & 1 \text{ min} & 1 \text{ hr} & & & \\ & \frac{\text{ft}}{\text{sec}} & \frac{\text{mi}}{\text{ft}} & \frac{\text{sec}}{\text{min}} & \frac{\text{min}}{\text{hr}} & & \end{array}$$

【例題 1-3】單位的使用

將 $400 \text{ in.}^3/\text{day}$ 換算為 cm^3/min 。

解：

$$\frac{400 \text{ in.}^3}{\text{天}} \times \left(\frac{2.54 \text{ cm}}{1 \text{ in.}} \right)^3 \times \frac{1 \text{ 天}}{24 \text{ hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{60 \text{ min}} = 4.56 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

本例中應注意，不僅數字為三次方，單位亦隨之為三次方。

全英國有一套一致的度量衡標準來量度，酒、燕麥、穀物、布匹的幅度、重量等等。

當年英國大憲章（1215年6月）訂立標準度量條款時就這樣呼籲着。但直至十九世紀才有一套度量衡標準制定出來。在美國脫離英國統治獨立時，保留了英國度量衡制度，這可能因為那是當時最完整，而且使用最廣泛的度量衡制度。

十九世紀的歐洲各國各城市，各行貿易都有不同的度量方式。這種不統一的情況使法國國民大會在大革命期間制定一套法令（1790年五月八日）要求法國科學院與英國皇家攜手合作來設立一種度量的共同標準。但英國認為他們的英制已足敷使用，而未參與法國的計畫。結果由法國獨自發展一套為人熟知的公制（metric system）。

美·英制中確實有太多的混淆。有一個老問題：“一磅的羽毛或一磅的黃金，何者較重？”實在是一項詭密，而且是不明顯的。一磅的羽毛較重，因為黃金是用全衡（troy）單位，其相當的磅僅含有 12 oz 而不是 16 oz。但一 oz 羽毛比一 oz 黃金輕些，因為全衡〔或稱“藥劑師盎司”（apothecary ounce）〕比“常衡盎司”（avoir-du-pois ounce）重些！這種實例說明“慣用單位”（customary units）的問題：一種名稱卻有許多不同的單位。

十九世紀的科學家都喜愛公制，一方面因為這是以國際通用的度量單位獨立設定，另一方面十進位的方式有許多便利之處。隨着科學的進步，科學家們發展了許多新單位，而且以公制為基準。但英美卻

改革他們的英制以符合新進技術與商業上的需要，而遲遲不理會世界其它各國愈來愈受重視的公制。

由於電與磁的單位規定問題，導使許多國際性會議提出修正矛盾意見，且在 1960 年在第十一屆重量與量度一般會議中採納 SI (國際公制) 的單位制度。而當時美國卻是最後仍未採用 SI 單位的大國。

表 1-1 及 1-2 列出了近數十年來最常用的單位制。注意，SI、cgs、fps (英國絕對制) 及英國工程制中皆含有三個基本量，而第四個單位則從這三個基本量導出。

SI 制中尚有許多導出單位均具特定名稱 (見表 1-2) 以物理學家之姓氏名之，且有相當的符號。例如力的單位，其符號 $\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ ；為便利計以人名 newton 及符號 N 組合之。同理，能量的單位為 newton-meter (牛頓 - 米)

$$\text{N} \cdot \text{m} \Leftrightarrow \text{m}^2 \cdot \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$$

具簡短的名稱 joule (焦耳)，及符號 J。功率 (power) 的單位為 watt (瓦特)，其定義為每秒一焦耳。

只有在美國工程制中則含有四個基本量，所以要另外加上一個換算因子 g_c (為一常數，但數值不一定)，以便能得到適當的單位。我們可由牛頓第一定律來看單位的換算情形

$$F = Cma \quad (1.1)$$

其中 F = 力

m = 質量

a = 加速度

C = 常數，隨 F 、 m 、 a 所選的單位而不同

在 cgs 制中，力的單位定義為達因 (dyne)，故若 $C = 1 \text{ dyne}/(\text{g})(\text{cm})/\text{sec}^2$ ，則當 1 g 物質作 $1 \text{ cm}/\text{sec}^2$ 加速時

¹ 一批命名法，分列在本書之末。

表 1-1 常用的單位制度

	長度	時間	質量	力	能量	溫度	附註
絕對(動態)制	cm	sec	gram	dyne*	erg, joule, 或 calorie	K, °C	正式用於科學上的
英國絕對制	ft	sec	lb	poundal*	ft poundal	°R, °F	
SI (或MKS)	meter	sec	kilogram	牛頓 (N)*	joule(J)	K, °C	國際上使用在一般與科學的單位
重力制							
英國工程	ft	sec	slug*	磅重	Btu (ft)(lb) (ft)(lbr)	°R, °F	
美國工程	ft	sec	pound mass (lb _m)	磅力 (lbr)	Btu 或 (hp)(hr)	°R, °F	被美國化學與石油工程師使用

* 由基本單位導出的, 所有能量單位均為導出的

表 1-2 在本書中常見之 SI 單位

基本的SI單位			
物理量	單位名稱	單位符號*	
長度	米	m	
質量	千克	kg	
時間	秒	s	
熱力學溫度	kelvin度	K	
物質之量	莫耳	mol	
導出之SI單位			
物理量	單位名稱	單位符號	單位之定義
能量	焦耳	J	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-2}$
力	牛頓	N	$\text{kg} \cdot \text{m} \cdot \text{s}^{-2} \Leftrightarrow \text{J} \cdot \text{m}^{-1}$
動力	瓦特	W	$\text{kg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-3} \Leftrightarrow \text{J} \cdot \text{s}^{-1}$
頻率	赫茲	Hz	cycle/s
面積	平方米		m^2
容積	立方米		m^3
密度	每立方米千克		$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$
速度	每秒米		$\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
角速度	每秒弧度		$\text{rad} \cdot \text{s}^{-1}$
加速度	每秒平方米		$\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$
壓力	每平方米牛頓，巴斯噶		$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$, Pa
比熱	每(千克·凱爾文)焦耳		$\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
交替單位			
物理量	承認的單位	單位之符號*	
時間	分	min	
	時	h	
	日	d	
	年	a	
溫度	攝氏度	$^{\circ}\text{C}$	
容積	升，升(dm^3)	L	
質量	噸，噸(Mg)	t	
	克	g	
壓力	巴(10^5Pa)	bar	

* 單位之符號不用多數形式，但對於非縮寫名稱則可使用多數