

化工熱力學講義

第一回

503450-1



社團
法人
考

考
友
社

出版
發行

第一講 緒 論

命 題 重 點

壹、熱力學的範圍

熱力學 (thermodynamics) 一詞的意義是熱動力 (heat power)，或由熱產生的動力，是由原來的意義應用在蒸汽機的分析上。根據已經完全發展為現代科學的觀點而言，熱力學討論所有類型能量間的轉換。通常的限制是所觀察到發生的所有這些能量轉換符合著名的熱力學第一及第二定律。這些定律無法由數學的觀念來證明，其正確性是依賴經驗的歸納結果。

所給予的數學式，這些定律獲得一組方程式，由此可被推導出廣泛的實用結果和結論，此科學的普遍應用性可由它被物理學家、化學家以及工程師們所應用的事實來證明。基本原理永遠是相同的，但在應用上則相異。化學工程師必須能夠對於各種問題歸類其範圍。其中最重要的是測定物理及化學程序所需要的熱和功，並測定化學反應及化學物種在各相間傳遞的平衡條件。

由熱力學觀點本身不足以用來計算化學或物理程序的速率 (rates)。速率同時和推動力 (driving force) 及對抗力 (resistance) 有關。雖然推動力是熱力變數，而對抗力則否。熱力學既是巨觀性質 (macroscopic-property) 的公式，不能顯示物理或化學程序的微觀 (分子) 機構 (microscopic (molecular) mechanisms)。另一方面物質的微觀行為的知識，可用於熱力性質的計算。此種熱力性質之值對於熱力學實際應用上是很重要的；僅當所需要數據在準確的範圍，熱力分析的數值結果才準確。化學工程師必須處理許多化學物種及其混合物，而實驗數據往往無法獲得。

貳、因次與單位

基本因次 (fundamental dimensions) 是原始的 (primitives) , 經由我們感官的領悟而認定, 並且不用任何較簡單的名稱來定義。但是它們的使用, 需要定義測量的任意標度 (arbitrary scales) , 將大小劃分為特定的單位 (units) 。基本的單位已由國際上承認而定出, 被稱為國際單位制 (International System of Units) (縮寫為 SI) 。

時間的 SI 制單位為秒 (second) , 符號為 s , 定義為銨原子之特定過渡所伴生輻射頻率為 9,192,631,770 週之期間。長度的基本單位為公尺 (meter) , 符號為 m , 定義為光在真空中於一秒的 $1/299,792,458$ 期間所經過的距離。質量的基本單位為公斤 (kilogram) , 符號為 kg , 定義為保存在法國塞佛爾 (Sevres) 城之國際度量衡標準局 (International Bureau of Weights and Measures) 中鉑/銥合金圓柱之質量。溫度之基本單位為克耳文 (Kelvin) , 符號為 K , 等於水三相點熱力溫度的 $1/273.16$ 。溫度更詳細的討論, 為熱力學特性因次, 在第四點中敘述。物質之量的量度為莫耳 (mole) , 符號為 mol , 定義為與 0.012 kg 碳 12 相同數量之基本實體 (elementary entities) (例如分子) 的物質之量。

表 1-1 SI 制單位的前標

分數或 倍數	前標	符號
10^{-9}	塵 (nano)	n
10^{-6}	微 (micro)	μ
10^{-3}	毫 (mili)	m
10^{-2}	厘 (centi)	c
10^3	千 (kilo)	k

10^6	百萬 (mega)	M
10^9	十億 (giga)	G

此量相當於“克莫耳”(gram mole)，是化學家們普遍常用的單位。

SI 制的十進倍數或分數均用前標 (prefixes) 表示。這些前標常用者列於表 1-1 中。例如， $1\text{ cm} = 10^{-2}\text{ m}$ 而 $1\text{ kg} = 10^3\text{ g}$ 。

其他的單位制，譬如英工程制 (English engineering system)，所用的單位以一定的轉換因數 (conversion factors) 與 SI 制相關。因而，呎 (ft) 定義為 0.3048 m ，磅質量 (pound mass) (lb_m) 為 0.45359237 kg ，磅莫耳 (pound mole) (lb mol) 為 453.59237 mol 。

參、力

力的 SI 制單位為牛頓 (newton)，符號為 N，由牛頓第二定律導出，使用質量 m 與加速度 a 之乘積來表示力 F ：

$$F = ma$$

牛頓被定義為作用於 1 kg 質量物體使產生 1 ms^{-2} 加速度的力；因此牛頓為導出單位 (derived unit)，用 1 kgms^{-2} 表示。

在英工程單位制中，力被視為與長度、時間，及質量併存的另一獨立因次。磅力 (pound force) (lb_f) 定義為使一磅質量物質產生 32.1740 每秒每秒呎加速度所須的力。牛頓定律此處必須包含一個有因次的比例常數，使它與此定義相符合。因此我們寫成下式

$$F = \frac{1}{g_c} ma$$

因此

$$1(\text{lb}_f) = \frac{1}{g_c} \times 1(\text{lb}_m) \times 32.1740(\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

而

$$g_c = 32.1740(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}$$

磅力相當於 4.4482216 N 。

由於力及質量為不同觀念，故一磅力及一磅質量為不同的量，其單位彼此不能消去。當一方程式同時含有二個單位（ lb_f ）及（ lb_m ）時，則其因次常數 g_c 必須出現在方程式中，使其因次正確。

重量（weight）與重力作用於物體有關，因此正確地表示，以牛頓或磅力為單位。

不幸地，質量的標準往往使用”砝碼“（weights），使用天平以比較質量稱為”稱重“（weighing）。因此在不明確或非正式的方式中我們必須辨別，”重量“（weight）是指力或質量。

肆、溫度

溫度測量最常用的方法是使用液體裝在玻璃內的溫度計測量。當他被加熱時，此方法與流體的膨脹有關。因而一均勻管，部分注入汞、乙醇、或某些其他流體，能夠用”熱度“（hotness）來表示，可簡單地用流體液柱的高度表示。但是，各種熱度的數值隨定義不同而異。

對於攝氏溫標（Celsius scale）而言，冰點（與標準大氣壓之空氣共存的飽和水之凝固點）為 0，而蒸氣點（純水在標準大氣壓下之沸點）為 100。我們可以將溫度浸入冰浴中，在液位處劃一刻度表示零度，然後將它浸入沸水中，在較大液位處劃一刻度表示 100，將其間分成 100 等分的刻度稱為度（degree）則可得到附有數值標度的溫度計。在低於 0 度及高於 100 度的空間可用相同大小間隔的刻度延伸至零下或 100°C 以上，以便延長溫度計的範圍。

克氏溫度的符號為 T ；攝氏溫度的符號為 t ，它與克氏溫度的關係定義為：

$$t^{\circ}\text{C} = T \text{ K} - 273.15$$

攝氏溫度的單位為攝氏度（ $^{\circ}\text{C}$ ）等於克耳文。但是，攝氏溫標的溫度比克氏溫標低 273.15 度。這表示溫度的下限，稱為絕度零度（absolute zero），在克氏溫標上為 -273.15°C 。

在實用上，1968 年國際實用溫標（International Practical Tem-

perature Scale of 1968 (IPTS - 68)，它用來校正科學上及工業上的儀器。此溫標特別選擇溫度被測定時十分近似理想氣體溫度；其差異在測量準確度所存在的極限內。IPTS-68是建立在許多平衡狀態（定義固定點）及標準儀器在這些溫度的校正。在二固定點溫度之間內插，是由標準儀器的讀數及國際實用溫度之數值二者之間，基于其相關式所提供的內插法。上述所限定的各固定點是各種純質之特定相平衡狀態的溫度，如表 1 - 2 所示。

標準儀器適用於 -259.34 至 630.74°C 者為鉑電阻溫度計，適用於 630.74 至 1064.43°C 者為鉑-10%銦/鉑熱電偶。高於 1064.43°C 的溫度由蒲朗克輻射定律 (Planck's radiation law) 來定義。

除了克氏及攝氏溫標之外，另有二種溫標被美國的工程師們所使用：冉肯溫標 (Rankine scale) 及華氏溫標 (Fahrenheit scale)。冉肯溫標與克氏溫標的直接關係為：

$$T(\text{R}) = 1.8 T \text{ K}$$

冉肯溫標是一絕對溫標。

華氏溫標與冉肯溫標的關係係與攝氏和克氏溫標的關係類似：

$$t(^{\circ}\text{F}) = T(\text{R}) - 459.67$$

因而華氏溫標的下限為 $-459.67 (^{\circ}\text{F})$ 。華氏與攝氏溫標的關係為

$$t(^{\circ}\text{F}) = 1.8 t^{\circ}\text{C} + 32$$

此式可得到冰點為 $32 (^{\circ}\text{F})$ 而水的正常沸點為 $212 (^{\circ}\text{F})$ 。

攝氏度和克耳文溫度代表相同的溫度區間 (temperature interval)，華氏度與由肯溫度亦是一樣。但是 1°C (或 1K) 相當於 $1.8 (^{\circ}\text{F})$ [或 $1.8 (\text{R})$]。此四種溫標間之關係，如圖 1 - 1 所示。在熱力學中，當溫度的參考未指明時，表示為絕對溫度。

表 1 - 2 對於 IPTS - 68 的各固定點所設定的值

平衡狀態	$T_{\text{fix}} / \text{K}$	$t_{\text{fix}} / ^{\circ}\text{C}$
------	-----------------------------	-------------------------------------

精選試題

【題一】 一太空人在德州的休士頓其重量為 730N，在該處的重力加速度為 $g = 9.792\text{ms}^{-2}$ 。此太空人在重力加速度為 $g = 1.67\text{ms}^{-2}$ 之月球上，其質量及重量各多少？

【解】 令 $a = g$ ，我們寫出牛頓定律如下

$$F = mg$$

因此

$$m = \frac{F}{g} = \frac{730 \text{ N}}{9.792 \text{ m s}^{-2}} = 74.55 \text{ N m}^{-1} \text{ s}^2$$

由於牛頓 N 之單位為 kgms^{-2} ，此結果可簡化為

$$m = 74.55 \text{ kg}$$

此太空人的質量和地域位置無關，但他的重量和當地的重力加速度有關。因而在月球他的重量為

$$F_{\text{moon}} = mg_{\text{moon}} = 74.55 \text{ kg} \times 1.67 \text{ m s}^{-2}$$

或

$$F_{\text{moon}} = 124.5 \text{ kg m s}^{-2} = 124.5 \text{ N}$$

欲使用英工程單位制解出此問題，我們將太空人的重量轉換成 (lb_f)，而 g 值轉換成 $(\text{ft})(\text{s})^{-2}$ 。由於 $1 \text{ N} = 0.224809 (\text{lb}_f)$ ，而 $1 \text{ m} = 3.28048 (\text{ft})$ ，我們可得：

$$\text{在休士頓太空人重量} = 164.1 (\text{lb}_f)$$

$$g_{\text{Houston}} = 32.13 \quad \text{及} \quad g_{\text{moon}} = 5.48(\text{ft})(\text{s})^{-2}$$

此處牛頓定律得到

$$m = \frac{Fg_c}{g} = \frac{164.1(\text{lb}_f) \times 32.1740(\text{lb}_m)(\text{ft})(\text{lb}_f)^{-1}(\text{s})^{-2}}{32.13(\text{ft})(\text{s})^{-2}}$$

或

$$m = 164.3(\text{lb}_m)$$

因而太空人在休士頓的質量以 (lb_m) 為單位而重量以 (lb_f) 為單位，其數值幾乎相同，但在月球上則情況就不同：

$$F_{\text{moon}} = \frac{mg_{\text{moon}}}{g_e} = \frac{(164.3)(5.48)}{32.1740} = 28.0(lb_f)$$

【題二】 表 (一) 列出水、汞、在 1atm 下之氫及 100atm 下之氫的比容 (specific volumes) 及許多國際實用溫標。假定在溫度計內的流體，在冰點及蒸汽點 (即沸點) 間按此段開頭，校正其冰點及蒸汽點，以決定這些溫度計如何優良，計算所給予數據，每一讀數的真正溫度。

【解】 在校正一溫度計過程中，假設每一度的溫度變化，以一固定溫標長度來代表。這是相當於藉一固定的體積或比容變化，或所用去的溫度計流體。對水而言

表 (一) 比容 ($cm^3 g^{-1}$)

$t/^\circ C$	水	汞	H_2 1(atm)	H_2 100(atm)
-100			7,053	76.03
0	1.00013	0.073554	11,125	118.36
50	1.01207	0.074223	13,161	139.18
100	1.04343	0.074894	15,197	159.71
200	1.1590	0.076250	19,266	200.72

【題三】 一靜重壓力計具有 1 cm 直徑之活塞，被用來準確地測定壓力。在特殊例子中有一質量為 6.14kg (包含活塞與盤) 放入天平中稱量。若當地重力加速度為 $9.82ms^{-2}$ ，所測出的計示壓力為若干？若大氣壓力為 748 (torr)，則其絕對壓力若干？

【解】 作用於活塞、稱盤，及砝碼的重力為

$$F = mg = (6.14)(9.82) = 60.295 \text{ N}$$

$$\text{計示壓力} = \frac{F}{A} = \frac{60.295}{(1/4)(\pi)(1)^2} = 76.77 \text{ N cm}^{-2}$$