

甲. 化工熱力學部分 (50%)

1. 請利用熱力學第一、第二定律判斷下列問題的「真」、「偽」

a. 一個密閉系統 (closed system) 經歷了等容加熱過程 (constant volume heat process), 該系統的焓 (Enthalpy) 變化值等於系統所獲的熱量。 (7%)

b. 任何熱機 (Heat engine) 操作於溫度分別為  $100^\circ\text{C}$  及  $27^\circ\text{C}$  的兩個熱源 (heat reservoirs), 均能獲得  $(373 - 300)/373 \times 100\%$  效率 (efficiency). (7%)

c. 打開置於一間絕熱密閉房間內的「冰箱門」，可降低房間溫度的效果 (8%)

d. 於含有 1 mole, 2 atm,  $27^\circ\text{C}$  理想氣體的 piston-cylinder 裝置放置於一個  $25^\circ\text{C}$  的恆溫槽內。 piston 上的外界壓力為 1 atm；外界溫度為  $25^\circ\text{C}$ 。 piston 與 cylinder 間有摩擦 (friction)，同時是熱良導體。假設 piston-cylinder 組成理想氣體與外界達熱平衡後，移開 piston 上的固定閂，piston 則慢慢被推動，直至與外界壓力相同。今若選擇筒內理想氣體為熱力系統，則系統的熵 (Entropy) 變化值為  $\Delta S_{sys} = -R \ln \frac{V_f}{V_i}$  依熱力學第一定律  $\Delta U_{sys} = Q_{sys} - W_{sys}$  系統的  $\Delta U_{sys} = 0$  因此系統的熱量與功量為  $Q_{sys} = W_{sys} = RT \ln \frac{V_f}{V_i}$ ，又因  $Q_{sys} + Q_{sur} = 0, \Delta S_{sur} = Q_{sur}/T_{sur} = -Q_{sys}/T_{sur} = -\frac{RT \ln \frac{V_f}{V_i}}{T_{sur}} = -R \ln \frac{V_f}{V_i}$ 。究其外界的熵 (entropy) 變化值  $\Delta S_{sur} = Q_{sur}/T_{sur} = -Q_{sys}/T_{sur} = -\frac{RT \ln \frac{V_f}{V_i}}{T_{sur}} = -R \ln \frac{V_f}{V_i}$ 。

[\*  $d(U + \frac{1}{2}PV^2 + \frac{1}{2}\pi r^2 z)_{sys} = dQ - dW$ ;  $+ dS = \frac{dQ}{T} + \frac{dW}{T}$ ;  $\Delta L.W.$ : Lost Work] (8%)

2. 通入 1 mole  $\text{H}_2(g)$  和  $\frac{1}{2}$  mole  $\text{O}_2(g)$  於一個燃耗爐以反應產生 1 mole  $\text{H}_2\text{O}(l)$ ，反應溫度  $25^\circ\text{C}$ 。你可假設該反應在恒溫、恒壓、準定狀態過程中進行。請問你：自該反應最多可獲得多少功？The enthalpy of formation of  $\text{H}_2\text{O}(l)$  at  $25^\circ\text{C}$ ,  $\Delta H_f^\circ = -68.32 \text{ kJ/mol}$ ; the entropy of  $\text{H}_2\text{O}(l)$ ,  $S_{298}^\circ = 16.72 \text{ cal/(ok)(mole)}$ ;  $(\Delta G_f^\circ)_{\text{H}_2\text{O}(l)} = -58.69 \text{ kJ/mol}$  (15%)

3-a 下列各曲線的斜率是什麼？

- (1)  $G$  vs  $N$  plot (constant  $T$  and  $P$ )
  - (2)  $A$  vs  $V$  plot (constant  $T$  and  $N$ )
  - (3)  $G$  vs  $T$  plot (constant  $P$  and  $N$ )
  - (4)  $H$  vs  $P$  plot (constant  $S$  and  $N$ )
- (8%)

b. 證明  $\frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\Delta G^{Ex}}{T} \right) \Big|_{P,N} = - \frac{\Delta H}{T^2}$  (7%)

上式各記號： $G$ : Gibbs Free Energy;  $A$ : Helmholtz Free energy

$H$ : Enthalpy;  $N$ : moles;  $V$ : Volume;  $T$ : Temperature;  $P$ : pressure

$\Delta G^{Ex}$ : Excess Gibbs Free Energy of Mixing;  $\Delta H$ : Enthalpy change of Mixing.

乙. 化工動力學部份 (50%)

4. (1) 請寫出半批式反應器適用之反應。(4%)

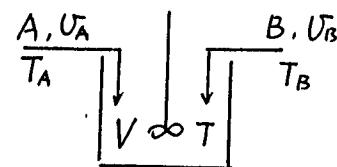
(2) 對右圖半批式反應器寫出能量平衡式

反應為  $A + B \rightarrow C$ . 器內有溶劑 D。(4%)

(3) 繪圖表示以批式反應器 (Batch reactor) 進行

自催化反應 (Autocatalytic reaction) 時，反應速率與轉化率之關係。

(4) 對自催化反應，宜選用何種反應器？何故？(3%)



5. (1) 對下列反應各舉出一種固体觸媒：

a. Hydrogenation b. Oxidation c. Isomerization (3%)

(2) 舉出幾個重要的(a) 觸媒物理性質 (b) 觸媒化學性質 (7%)  
(舉出 4 個) (舉出 3 個)

6. 已知  $A + B \xrightarrow{k_1} D$   $r_D = k_1 AB$  D 為主產物，B 與 C 難分離。  
 $A + C \xrightarrow{k_2} L$   $r_L = k_2 AC$   $E_1 > E_2$  (E 為活化能)

(1) 今以 B 與 C 之混合物進行上列反應，說明求出  $k_2/k_1$  之方法。(4%)

(2) 如何分別求出  $k_1$  與  $k_2$ ？(假設無法購得 B 與 C) (4%)

(3) 如何增加 D 之產率？(4%)

7. 比較工業用固定床(或稱填充床)反應器與流化床反應器。(8%)

8. 試寫出從事均相反應動力學實驗研究 (1) 研究之項目及  
(2) 注意事項。(6%)