

甲 化工熱力學部份 (50%)

1. 於 25°C 的恆溫下混合 0.1 m Ag⁺ 與 0.1 m I⁻, 發生 Ag⁺ + I⁻ → AgI(s) 反應。請利用下列資料, 計算該不可逆過程的總熵 (total entropy) 改變。

ΔH_{f, 25°C}; Ag⁺ (0.1 m) = 25,200 (cal)(g-mol)⁻¹

ΔH_{f, 25°C}; I⁻ (0.1 m) = -13,370 (cal)(g-mol)⁻¹

ΔH_{f, 25°C}; AgI (s) = -12,940 (cal)(g-mol)⁻¹

可逆電池反應: Ag, AgI(s), KI(0.1 m) : AgNO₃(0.1 m), Ag 在 25°C 時產生

可逆電動勢 (reversible e.m. potential) 0.807 (Volts)

1 Faraday = 96,500 coulombs per gram equivalent.

ΔG_{T,P} = -nFE (15%)}

2. Linde 液化過程中的定焓 (Constant Enthalpy) 步驟, 使氣體部分液化為液體。若祇提供下列資料給你, 你將如何計算定焓過程中產生的液體量 (寫出計算方法及步驟)

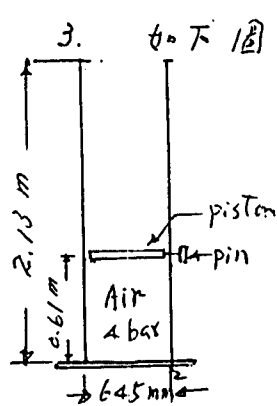
(1) Constant Pressure heat capacity in Ideal-Gas Behavior C_p^{ig}

(2) Critical Pressure P_c, Critical Temperature T_c, Acentric factor ω

(3) Generalized Correlation for Enthalpy and Entropy.

(4) Heat of vaporization ΔH_v.

(15%)



3. 如下圖所示 Tube-Piston 裝置, 管長 2.13 m, 管截面積 645 mm². Piston

重 1.57 kg. Piston 最初以一支 pin 固定於距底部 0.61 m 位置。裡面的空氣狀況為壓力 4 bar, 溫度 305°K. 今把

Pin 移掉, 空氣做絕熱可逆膨脹。請問 piston 移動至管頂的速度是幾少? Piston 可達高度? 假設空氣為

理想氣體。C_v = (5/2)R; R = 0.314 (J)(mol)⁻¹(K)⁻¹ = (cm³)(bar)(mol)⁻¹(K)⁻¹ = 0.3 m³ Pa mol⁻¹ K⁻¹ = 1.987 cal·mol⁻¹·K⁻¹

大氣壓 1 bar.

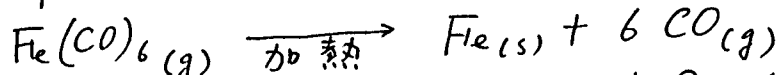
(15%)

4. 證明 (a) (∂T/∂P)_{H} = [T(∂V/∂T)_{P} - V] / C_p (2%)}}

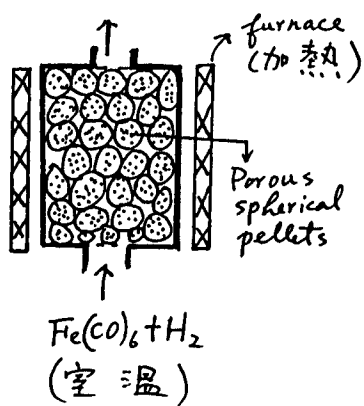
(b) H/RT² = - ∂/∂T (H/T)_{P} (3%)}

乙 化工動力學部份 (四大題, 共五十分)

5. 中油研發人員曾以 Chemical Vapor Deposition (CVD) 的方法, 利用反應氣體的分解在 catalyst pellets 上沈積 (deposit) 金屬以做催化劑用。此分解反應為



此 CVD 法的反應器裝置如左圖。反應器為一 packing bed reactor, 裡面充填了多孔性的球狀 catalyst pellets.



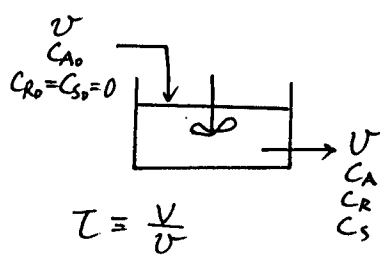
(a) 請用圖描述反應氣體從 Bulk 到 pellet 的 pore 內部之每一可能擴散及反應步驟。(4分)

(b) 中油人員做實驗發現所有的 $Fe(s)$ 都沈積在 pellet 的 external surface, 而非 pore 的

內部表面。請分析原因。(2分) 並提出幾種研究方向 (分析越詳盡越好), 使金屬能均勻的分布在 pore 的內部表面。(8分)

(c) 中油且發現, 靠近反應器管壁的 pellet 沈積 $Fe(s)$ 較多。請解釋並提出建議解決此問題。(2分)

6. 有一反應為 series reaction, $A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ 。其皆為 first order reaction. 現擬用一 CSTR 來進行此反應, 如圖。(a) 請求出產物 R 的 selectivity 和反應器的 space time, τ , 中間的關係式。Selectivity 定義為 "有多少比例的 A 可產生 R"。(10分)



(b) 依常理判斷, selectivity 決定於 k_1/k_2 。 k_1/k_2 越大, selectivity 越高。請解釋 (a) 中的 selectivity 和 k_1, k_2 間的關係。(4分)

乙 化工動力學部份

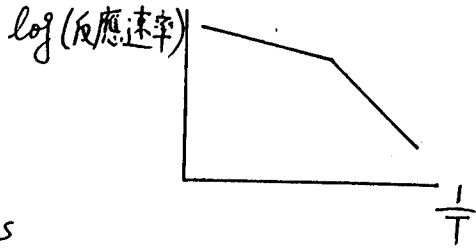
7. 在一充填有多孔性 catalyst pellets 的反應器裡, 觀察到如圖的現象。

(a) 請解釋為何溫度變化會使反應活化能改變。

(2分)

(b) 請分別對 parallel reactions 和 series reaction 探討

溫度跟反應速率的關係, 並作圖如上。(5分)



8. 已知 $A + B \rightarrow R$ 為以固體觸媒催化之氣相反應。且知 (1) A 的 adsorption site 和 B 的 adsorption site 不一樣。且此兩種 sites 是均勻的任意分布在表面上。但 R 可吸附在任何一種 site 上。(2) 表面反應為速率決定步驟, 即 $A(ads) + B(ads) \rightarrow R$ (irreversible)。

(a) 請以 Langmuir-Hinshelwood approach 導出反應速率式。(10分)

(b) Langmuir-Hinshelwood approach 對 solid surface adsorption 有一基本假設, 並不一定在所有 solid surface 上均成立。請問是何假設。

(3分)