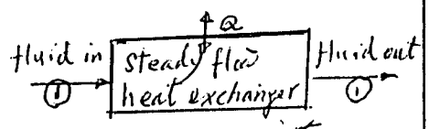
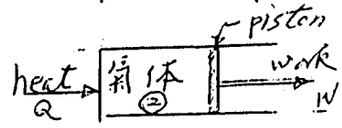
甲. 化工熱力學 (50分)

(一) 請以熱力學第一及第二定律式解答下面各問題 (16分)

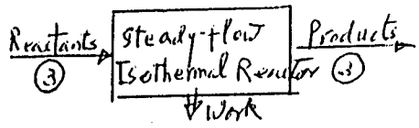
(1) 流体經過穩定流動熱換器所產生的熱效應等於流体 ① 熱力性質的改變值



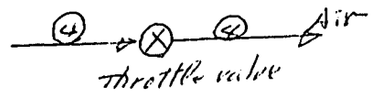
(2) 氣体於恆溫可逆膨脹過程產生的功等於氣体 ② 熱力性質的改變值



(3) 穩定流動恆溫反應器化學反應所產生的功等於各反應物和各生成物的 ③ 熱力性質的改變值 (假設為可逆過程)



(4) 空氣經過 Linde 液化過程中的 Throttle vale, 其 ④ 熱力性質不變.



1st Law: $d\left[m\left(U+\frac{V^2}{2g_c}+\frac{g}{g_c}Z\right)\right]_{system}=\left(H+\frac{V^2}{2g_c}+\frac{g}{g_c}Z\right)_i\delta m_i-\left(H+\frac{V^2}{2g_c}+\frac{g}{g_c}Z\right)_e\delta m_e+\delta Q-\delta W$

2nd Law: $d[mS]_{system}=S_i\,\delta m_i-S_e\,\delta m_e+\frac{\delta Q}{T}+\frac{\delta \Delta W}{T}$

式中 m, δm_i, δm_e 分別代表系統, 進入出流出流体的質量; V, Z 分別為速度及高度; δQ 與 δW 分別為熱與功; S 與 T 分別為熵與絕對溫度; $\delta \Delta W$ 是損失功;

(二) 1 mole 某氣体, 自溫度 T_1, 壓力 P_1 被可逆絕熱壓縮至壓力 P_2, 請計算所需功 W_s 及溫度 T_2。若該氣体在上述的條件下, 不能視為理想氣体。不過若手上有下給資料, 就可以處理上述答案: (a) 該氣体在理想氣体狀態的定壓熱容 (constant pressure heat capacity) (b) 臨界溫度 T_c, 臨界壓力 P_c (c) P_c 與 acentric factor; ω (d) generalized correlation 的 $(H^R)^1$, $(H^R)^0$, $(S^R)^1$, $(S^R)^0$ 圖 (H^R 與 S^R 分別為 residue enthalpy 及 residue entropy) (16分)

請依據上述資料, 寫出計算步驟.

(三)-(1) 双成分溶液的 Gibbs-Duhem 式為 $x_1 d\bar{G}_1+x_2 d\bar{G}_2=0$, 式中 x_i 為溶液中成分 i 之莫耳組成, $\bar{G}_i$ 為成分 i 之 partial free energy。定義 $d\bar{G}_i=RT\,d\ln\hat{f}_i$, $\hat{f}_i$ 為成分 i 在溶液中之 fugacity。若成分 1 在某組成範圍 ($0<x_1<x_1^*$) 滿足 Henry 定理即 $\hat{f}_1=x_1K_1$, K_1 為 Henry 常數, 請說明成分 2 在該組成範圍遵循 Raoult 定理 (9分)

(2) 請由 $x_1 d\bar{G}_1^E+x_2 d\bar{G}_2^E=0$: $\bar{G}_i^E$ 為成分 i 在溶液中之 Excess Partial free energy 以及 $d\bar{G}_i^E=RT\,d\ln\gamma_i$, 証明 $\int_{x_1=0}^{x_1=1}\ln\frac{\gamma_1}{\gamma_2}\,dx_1=0$, γ_i 為成分 i 之 activity coefficient. (9分)

073

乙. 化工動力學部份

(四) (1) 對於以固体酶媒催化之反應 A + B → products，有何簡便的方法可以判斷該反應是 ① A 先被吸附再與 B 反應，或 ② B 先被吸附再與 A 反應，或 ③ A 與 B 皆被吸附後，再相互反應？ (6分)

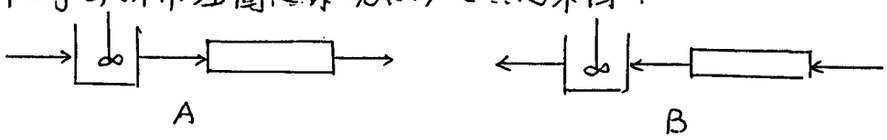
(2) 何謂初速率法 (method of initial rate)？有何优劣？ (6分)

(五) (1) 以一批式反應器 (batch reactor) 進行零階反應 (zero-order reaction) $A \xrightarrow{k} 2B$，已知反應速率常數 $k = 0.25$ mole/ℓ-hr，若初濃度 $C_{A0} = 2$ mole/ℓ，試問 10 小時後之轉化率為多少？ (6分)

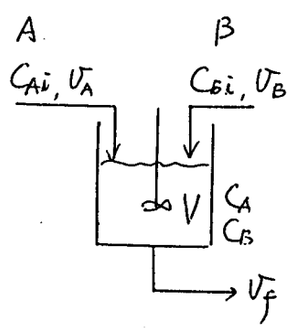
(2) 對 $A + 2B \xrightarrow{k_1} D$ (欲產製之生成物)，$A + 2B \xrightarrow{k_2} U$ (非欲產製者)

已知 $r_D = k_1 C_A C_B$　　$r_U = k_2 C_A C_B$　且 $E_1 < E_2$，試問：如何增加轉化率並減少分離成本？ (6分)

(3) 有些書本對於採用圖示二種反應器系統首以總体積大小為考慮要素。其實在實用上体積大小並非最重要的因素，你是否能舉出採用左圖之系統(A)之其他原因？ (6分)



(六) 右圖為一混合均勻之續流反應器，用以進行 A + 2B → products 之反應。$t = 0$ 時，器內反應物之体積為 V_0，A 與 B 之濃度分別為 C_{A0} 與 C_{B0}。$t > 0$ 時，A 與 B 分別進料，流率保持定值，反應器下方亦以定流率洩出反應混合物。已知反應前後密度不變，且 A 與 B 混合時總体積不變。



(1) 請寫出 A 之質量平衡式。 (7分)

(2) 在何种情況下此反應系統才可能達到 Steady state？ (3分)

(3) 如何操作才可使速達到 Steady state？ (3分)

(4) 若 $-r_A = k C_A C_B$，且反應器在 Steady state，試寫出轉化率與 V/v_f 之關係式。 (7分)