

甲、化工熱力學部分 (50%)

- 一、請利用熱力學第一定律式， $\Delta H + \Delta E_K + \Delta E_P = Q_o + W_o$   
 式中  $\Delta H$  = 流體在過程的焓改變  
 $\Delta E_P, \Delta E_K$  = 流體在過程的位能，動能的改變  
 $Q_o, W_o$  = 热，功

說明下給過程之能型轉換：

- (1) 流體流經穩定狀態過程之絕熱 NOZZLE
- (2) 流體流經穩定狀態過程之絕熱 COMPRESSOR (壓縮機)
- (3) 流體流經穩定狀態過程之絕熱 VALVE (閥)
- (4) 反應物流入一穩定狀態過程之反應器而生成產物 (10%)

二、一莫耳理想氣體於一套活塞圓筒裝置進行下述過程：

- (1) 自初狀態 10 atm, 27°C 絶熱可逆膨脹至 1 atm。請求該理想氣體在該過程產生之功和熵 (entropy) 之該變。
- (2) 自初狀態 10 atm, 27°C 恒溫不可逆膨脹至 1 atm°C 若產生之功，只有上問(1)功之 60%，請求該理想氣體在該過程產生之熵該變和總熵該變 [既系統和外界之熵該變和] 已知該氣體之定壓熱容量  $C_p = 7$ ；定容熱容量  $C_v = 5$ ；氣體常數  $R = 0.82 \text{ atm-l/mole } ^\circ\text{K}$  (10%)

- 三、下給表是過熱蒸氣自 1 atm 至 14.7 atm 之溫度 (T) — 比容 (v) — 壓力 (P) 數據，請利用此表計算 1 lbm 過熱蒸氣自 1 atm 加壓至 14.7 atm 之熵該變值 (10%)

T OF	v ( $\text{ft}^3/\text{lbm}$ )			
	p=1.0 psi	5.0psi	10 psi	14.7psi
240	416.4	83.0	41.3	28.0
280	440.3	87.8	43.8	29.7
320	464.2	92.6	46.2	31.7
360	488.1	97.5	48.6	33.0
400	511.9	102.0	51.0	34.7

提示： $(\partial S / \partial P)_T = -(\partial V / \partial T)_p$

(背面仍有題目，請繼續作答)

四. Acetonitrile (1) 與 nitromethane (2) 所形成的溶液可視作理想溶液。其在  $75^{\circ}\text{C}$  時之蒸氣壓分別為：

$$P_1^{\text{sat}} = 83.21, \quad P_2^{\text{sat}} = 41.98 \text{ kPa}.$$

請製作此溶液系統在  $75^{\circ}\text{C}$  時之  $P_{xy}$  diagram 並在所製作之  $P_{xy}$  diagram 上標示 "subcooled liquid", "superheated vapor", "two-phase region", "locus of bubble points", "locus of dew points" 之區域或曲線。 (10%)

五.

下列何者正確，何者錯誤，錯誤者請更正後得出正確的式子。 (10%)

(1) 對 solution 中之同一 component, 分割  $\gamma_L$  Lewis/Randall rule 與 Henry's law 算其 fugacity 與 activity coefficient, 分別得  $\hat{f}_i^L(LR)$ ,  $\hat{f}_i^L(HL)$ ,  $\gamma_i^L(LR)$  與  $\gamma_i^L(HL)$ , 則  $\hat{f}_i^L(LR) = \hat{f}_i^L(HL)$ .

(2) 上項中,  $\gamma_i^L(LR) = \gamma_i^L(HL)$ .

(3)  $x_i \rightarrow 1$  時,  $\gamma_i^L(LR) \rightarrow 1$ .

(4)  $x_i \rightarrow 0$  時,  $\hat{f}_i^L = x_i K_i$ , ( $K \equiv \text{Henry's constant}$ ).

(5)  $x_i \rightarrow 0$  時,  $\hat{f}_i^L = \gamma_i^{200}(LR) x_i f_i^L$ .

(6)  $K_i = \gamma_i^{200}(LR) f_i^L$ .

( $\gamma_i^{200}$  為  $x_i \rightarrow 0$  時之  $\gamma_i^L$ ,  $f_i^L$  為 pure liquid  $i$  之 fugacity.)

## 乙、化學反應工程部份(50分)

## (一) 簡答下列問題：

- (1) 以固體觸媒進行催化反應。若由實驗獲知反應速率與濃度之一次方成正比，你將如何判定此反應是受薄膜擴散控制或它是真正一階反應？(5分)
  - (2) 以固體觸媒進行催化反應。若由實驗獲知反應是受孔內擴散所控制，則求得之外視(apparent)活化能會低於真正之活化能(通常前者約為後者之半)，請說明原因。(亦可以用推導式子說明)(5分)
  - (3) 氣液固三相反應 [例如： $A(G) + B(L) \xrightarrow{\text{catalyst}} D(L)$ ] 跟二相反應 [例如： $A(G) + B(G) \xrightarrow{\text{catalyst}} D(G)$ ] 互相比較，前者有何優點？為何？(4分)
  - (4)  $A + B \rightleftharpoons R + S$  為以固體觸媒催化之反應，請簡單說明判定它為 dual-site mechanism 或是 Eley-Rideal Mechanism 之方法。(3分)
  - (5) 那些情況下使用批式反應器(batch reactor)而不使用連續式反應器(continuous reactor)？理由為何？(4分)
  - (6) 何謂 pseudo-steady-state hypothesis ?(4分)
- (二) 就可逆反應  $A \rightleftharpoons B$  而言，若反應速率表示式為  $-r_A = k_a C_A^\alpha - k_b C_B^\beta$ ，請說明求 Reaction orders ( $\alpha, \beta$ ) 及 rate constants ( $k_a, k_b$ ) 的步驟。(10分)

- (三) You are operating a CSTR with a coil in it. The reaction is first-order, liquid phase, and exothermic. The rate of flow within the coil is high enough so that its temperature does not change significantly as it flows through the coil. Calculate what temperature you should have of the material within the coil. (15分)

Reaction:  $A \rightarrow B$        $r_A = -kC_A$

Desired operating temperature: 200 °C.

Value of  $k$  at 200 °C:  $2 \times 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ .

Heat capacity of all components:  $0.7 \text{ J/(g)(}^\circ\text{C)}$ .

Density of all components:  $50 \text{ g/m}^3$ .

$\Delta H_f$ :  $-14,000 \text{ J/(g-mole)}$ .

Volume of reactor:  $50 \text{ m}^3$ .

Inlet (and outlet) flow rate:  $0.5 \text{ m}^3/\text{sec}$ .

Inlet is pure A, with a concentration of  $0.5 \text{ g-mole/m}^3$ .

Temperature of inlet stream is  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Overall heat transfer coefficient between fluid within coil and contents of reactor:  $72 \text{ J/(hr)(m}^2)(^\circ\text{C})$ .

Surface area of coil for heat transfer:  $100 \text{ m}^2$ .