

114年專門職業及技術人員高等考試建築師、
25類科技師（含第二次食品技師）、大地工程
技師考試分階段考試（第二階段考試）
暨普通考試不動產經紀人、記帳士考試試題

等 別：高等考試
類 科：化學工程技師
科 目：化學反應工程（亦稱化工動力學）
考試時間：2 小時

座號：_____

※注意：(一)可以使用電子計算器。

(二)不必抄題，作答時請將試題題號及答案依照順序寫在試卷上，於本試題上作答者，不予計分。

(三)本科目得以本國文字或英文作答。

一、某催化反應系統 $\text{CO}_2 + 3\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$ （簡化為 CO_2 氫化反應）。此反應在等壓下測得之初速率數據如下（在相同 H_2 過量且活性不變條件下）：

$[\text{CO}_2]$ ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$):	0.10	0.20	0.40
r_0 ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$):	1.2×10^{-3}	2.4×10^{-3}	4.8×10^{-3}

(一)請判定對 CO_2 的反應級數並寫出反應速率式。(8 分)

(二)若在 473 K 時 $k = 0.012 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，於 523 K 測得 $k = 0.035 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ，請計算活化能 E_a ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$) 與前指因子比 (pre-exponential factor) A_2/A_1 （假設 Arrhenius 適用）。(12 分)

(三)詳述在工業化操作上，如何在兼顧選擇性與反應速率下選擇操作溫度。(5 分)

二、可逆一階氣相反應： $\text{A} \rightleftharpoons \text{R}$

於理想混合式反應器 (CSTR) 中操作。在 300°C 、相同進料條件下，若要達成 A 的轉化率 60%，所需反應器體積為 100 L。

(一)若在 400°C 、相同進料與相同轉化率 (60%) 下，所需反應器體積為何？(15 分)

(二)請詳細敘述步驟及說明：如何找出使所需 CSTR 體積最小的操作溫度。(10 分)

已知資料：

$$k_1 = 10^3 \exp(-4800/RT)$$

$$\Delta C_p = 5 \text{ cal/mol} \cdot \text{K}$$

$$\Delta H_T = -4000 \text{ cal/mol @ } 300^\circ\text{C}$$

$$K = 10 \text{ @ } 300^\circ\text{C}$$

進料為純 A；總壓力固定不變

三、設物質 A 可能經由兩條不同反應途徑生成產物，且兩途徑皆為一階(first order)：

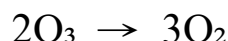


其中 B、C 為可期望產物，而 D、E 為副產物。假設兩反應之頻率因子 (frequency factor) 相同且與溫度無關，但(a)的活化能 (E_a) 大於(b)的活化能 (E_b)。

(一)在同一圖上，半定量繪製 $\log k$ 對 $1/T$ 的圖 (Arrhenius 型式) 比較相對應之 k_1 與 k_2 。(10 分)

(二)請說明在任何反應溫度下，(a)反應是否有可能比(b)反應更快(或更慢)。(10 分)

四、臭氧均相分解 (homogeneous decomposition of ozone) 反應：



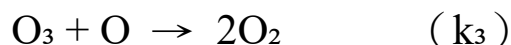
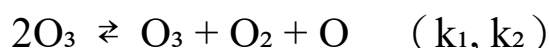
其分解反應可被多種氣體催化，其中之一為 CO_2 。如下表給出在 $50^\circ C$ 、初始由 O_3 與 CO_2 組成的混合氣體，其“總壓 (P_{total})”隨時間變化的數據。

(一)請判斷 Run 1 的表觀級數 (apparent order)，並計算 k_{app} 。(4 分)

(二)假設完整反應速率式為 $d[O_3]/dt = -k [O_3]^a [CO_2]^b$ ，求指數 b 的數值，並計算 k。(8 分)

(三)若 k，每升高 $10^\circ C$ 即變為四倍，請寫出可用來求得 E_a (活化能 activation energy) 的方程式及 E_a ，且此式中僅 E_a 為未知數。(8 分)

(四)在無 CO_2 時，其推測反應機制 (proposed mechanism) 如下：



在穩態假設 (steady-state approximation) 下，請推導其反應速率式。(10 分)

表

Run 1		Run 2	
$[CO_2] = 0.01 \text{ mole/liter}$		$[CO_2] = 0.005 \text{ mole/liter}$	
Time (min)	P_{tot} (mm Hg)	Time (min)	P_{tot} (mm Hg)
0	400	0	300
30	450	30	330
60	475	60	350
∞	500	120	375
		∞	400