京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２６年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２５年８月６日　９：００ ～ １１：３０）

専門科目１

注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅵまで６題８頁である。問題の頁数が揃っているかどうか確かめよ。
４題を選択して解答せよ。選択した問題については，解答冊子の表紙の該当する問題の欄に○印を記入せよ。
（２）解答を始める前に，解答冊子の表紙記載の（注意）をよく読むこと。

（ 計 算 用 紙 ）

問題 I　（１００点）

密度ρ，粘度μの非圧縮性ニュートン流体中に，半径Rの固体の球がある。図 I のように球の中心に原点を持つ極座標$[r,\theta,\phi]$を採用し，慣性の影響を無視すると，球の周囲$(r \geq R)$の任意の場所における流体の運動量流束（応力）テンソルの各成分$\pi_{\alpha\beta}$ $(\alpha,\beta \in r,\theta,\phi)$は，以下の式で表される。

$$\pi_{rr} = p - \mu\left[2\frac{\partial v_r}{\partial r}\right]$$
$$\pi_{\theta\theta} = p - \mu\left[2\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial \theta} + \frac{v_r}{r}\right)\right]$$
$$\pi_{\phi\phi} = p - \mu\left[2\left(\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\phi}{\partial \phi} + \frac{v_r + v_\theta\cot\theta}{r}\right)\right]$$
$$\pi_{r\theta} = \pi_{\theta r} = -\mu\left[r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\theta}{r}\right) + \frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial \theta}\right]$$
$$\pi_{\theta\phi} = \pi_{\phi\theta} = -\mu\left[\frac{\sin\theta}{r}\frac{\partial}{\partial\theta}\left(\frac{v_\phi}{\sin\theta}\right) + \frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_\theta}{\partial\phi}\right]$$
$$\pi_{\phi r} = \pi_{r\phi} = -\mu\left[\frac{1}{r\sin\theta}\frac{\partial v_r}{\partial\phi} + r\frac{\partial}{\partial r}\left(\frac{v_\phi}{r}\right)\right]$$

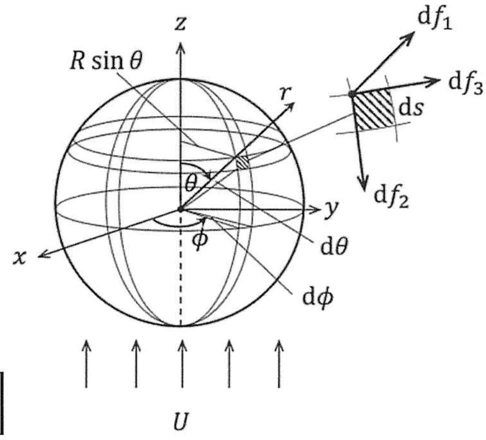


図 I

ここで，$\boldsymbol{v} = (v_r, v_\theta, v_\phi)$は流速ベクトル，$p$は流体の圧力である。球から十分遠方で圧力$p_0$，速度$U$の一様上向き（$+z$方向）の遅い定常流中に静止している球の周囲では，流速と圧力は以下の式で表される。

$$v_r(r,\theta,\phi) = \left[1 - \frac{3}{2}\left(\frac{R}{r}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{R}{r}\right)^3\right]U\cos\theta$$
$$v_\theta(r,\theta,\phi) = \left[-1 + \frac{3}{4}\left(\frac{R}{r}\right) + \frac{1}{4}\left(\frac{R}{r}\right)^3\right]U\sin\theta$$
$$v_\phi(r,\theta,\phi) = 0$$
$$p(r,\theta,\phi) = p_0 - \frac{3}{2}\left(\frac{R}{r}\right)^2\frac{\mu U}{R}\cos\theta$$

次頁の問いに答えよ。必要があれば次の定積分の公式を用いてよい。

$$\int_0^\pi \sin\theta\,\mathrm{d}\theta = 2, \qquad \int_0^\pi \cos\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = 0,$$
$$\int_0^\pi \cos^2\theta\sin\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{2}{3}, \qquad \int_0^\pi \sin^3\theta\,\mathrm{d}\theta = \frac{4}{3}$$

（次頁に続く）

問１ 球面上$(r = R)$で，極角θがθと$\theta + \mathrm{d}\theta$，方位角$\phi$が$\phi$と$\phi + \mathrm{d}\phi$の間の微小面$\mathrm{d}s$の面積を求めよ。

問２ 流体が問１の微小面の法線(r)方向に与える力は$\mathrm{d}f_1 = -\pi_{\square\square}|_{r=R}\,\mathrm{d}s$である。□□の中に当てはまる記号を答えよ。

問３ 問２の法線方向の力により球全体が流体から受けるz方向の力$F_{1,z}$を求めよ。

問４ 流体が問１の微小面の接線(θ)方向に与える力は$\mathrm{d}f_2 = -\pi_{\square\square}|_{r=R}\,\mathrm{d}s$である。□□の中に当てはまる記号を答えよ。

問５ 問４の接線方向の力により球全体が流体から受けるz方向の力$F_{2,z}$を求めよ。

問６ 流体が問１の微小面の接線(ϕ)方向に与える力は$\mathrm{d}f_3 = -\pi_{\square\square}|_{r=R}\,\mathrm{d}s$である。□□の中に当てはまる記号を答えよ。

問７ 問６の接線方向の力により球全体が流体から受けるz方向の力$F_{3,z}$を求めよ。

問８ 球が流体から受ける抵抗力F_zに対し，次式で抵抗係数C_Dを定義する。

$$F_z = C_\mathrm{D}\,(\pi R^2)\left(\frac{\rho U^2}{2}\right)$$

C_Dは粒子レイノルズ数$\mathrm{Re}\left(= \frac{2R\rho U}{\mu}\right)$の値に応じて，以下の式で近似できるものとする。

$$\begin{aligned} C_\mathrm{D} &= \frac{24}{\mathrm{Re}} && (\mathrm{Re} < 2) \\ &= \frac{10}{\sqrt{\mathrm{Re}}} && (2 \le \mathrm{Re} < 500) \\ &= 0.44 && (500 \le \mathrm{Re}) \end{aligned}$$

静止した空気中（密度$1.29\ \mathrm{kg/m^3}$，粘度$1.82 \times 10^{-5}\ \mathrm{Pa\,s}$）を，重力（加速度$g = 9.80\ \mathrm{m/s^2}$）の下で自由落下する直径$1.00 \times 10^{-2}\ \mathrm{m}$の金属球（密度$7870\ \mathrm{kg/m^3}$）の終端速度を求めよ.

問題 Ⅱ　（１００点）

物質Aが物質Bの溶液に液面から溶解する過程について考える。図Ⅱに示すように，口の広い容器にBの溶液が入っており，この溶液上部に物質Aを含む気体がある。この気体のAの濃度は常に一定で，気液界面($z = H$)での液側のAの濃度も一定 (C_{AH})である。時刻 t ($<$ 0)ではAはBの溶液に全く含まれておらず，時刻 $t = 0$で溶液へのAの溶解が開始する。溶液に溶解したAは，Bと反応して物質Rになる。

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{R}; \qquad r = kC_{\mathrm{A}}C_{\mathrm{B}}$$

ここで, C_{A}とC_{B}はAとBの濃度であり，rは反応速度, kは反応速度定数である。時刻 t (> 0), 位置zでのAの濃度を$C_{\mathrm{A}}(z,t)$で表し，z方向のAの物質流束を$N_{\mathrm{A}}(z,t)$で表す。いま，溶液中のBの濃度はAの濃度に対してじゅうぶんに高く，また反応によって生成されるRは微量であるため, Bの濃度は時間的にも空間的にも一定 (C_{B0})とみなせる。容器の端の影響や，温度や溶液の体積の変化はないと考え，以下の問いに答えよ。

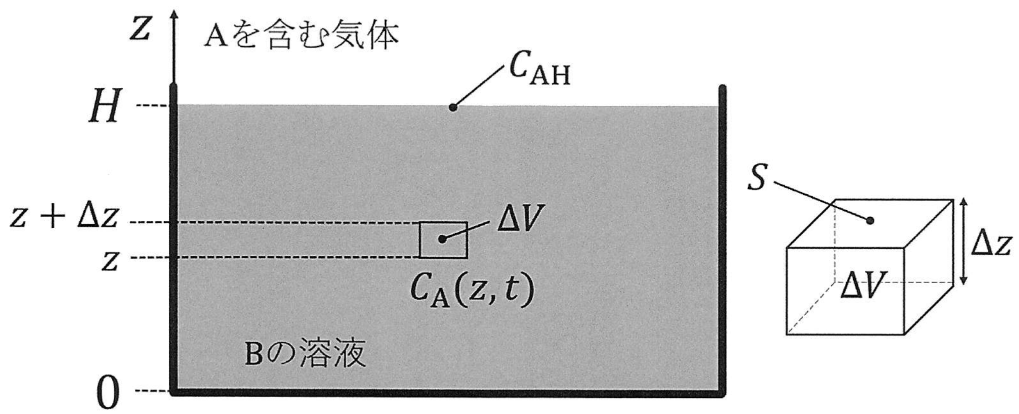


図 Ⅱ

問１ 時刻t (≥ 0)から$t + \Delta t$の間に，図中の微小体積$\Delta V (= S\Delta z)$に，流入，流出する物質Aの量の総和を$N_{\mathrm{A}}(z,t)$を用いて記せ。

問２ 時刻t (≥ 0)から$t + \Delta t$の間に，図中の微小体積 ΔV中で，反応により減少する物質Aの量を記せ。

問３ Bの濃度に対してAの濃度がじゅうぶんに低く，物質流束 $N_{\mathrm{A}}(z,t)$に対してフィックの法則が成り立ち，溶液中でのAの拡散係数Dが一定であるとする。このとき，問１と問２の結果を用いて，$C_{\mathrm{A}}(z,t)$に対する時間発展方程式を導け。

問４ 時刻t (≥ 0)で $z = 0$と$z = H$での $C_{\mathrm{A}}(z,t)$に対する境界条件を記せ。

問５ ある程度時間が経過すると，Aの濃度分布が時間的に変化しなくなる。このときの濃度分布 $C_{\mathrm{A}}(z)$を導け。

問６ 問５の状況において，溶液表面から単位面積，単位時間あたりに溶解するAの量を導け。

問題 Ⅲ　（１００点）

溶質成分 A は酸性水溶液中では分子状で安定であり，塩基性水溶液中では完全に電離する。分子状の成分 A は，相互に溶解しない水溶液溶媒 B 相と B 相より高比重の有機溶媒 C 相にそれぞれ溶解する。成分 A を含む B 相と C 相が接触して溶解平衡となったとき，B 相が酸性の場合，成分 A の B 相中のモル濃度 C_{AB} と C 相中のモル濃度 C_{AC} の関係は分配係数 m を用いて $C_{AC} = mC_{AB}$ で表される。B 相が塩基性のときは，B 相と C 相の界面における分子状の成分 A のモル濃度は常に無視できるほど小さいとみなせる。成分 A はいずれの相においても希薄であり，成分 A の溶解による B 相および C 相の体積変化は無視できる。

成分 A の酸性 B 相側および C 相側の境膜物質移動係数をそれぞれ k_B，k_C とする。また，酸性 B 相中の C_{AB} に対して平衡となる C 相中の成分 A のモル濃度を C_{AC}^* とする。そして，C_{AC} と C_{AC}^* の差を推進力として成分 A が C 相から B 相へ界面を透過する物質移動流束を決定する物質移動係数を，C 相基準の総括物質移動係数 K と定義する。

下の問いに答えよ。

問１　酸性水溶液を B 相に使用する。ここでは，B 相と C 相の界面において，平衡が成り立つと考えてよい。B 相の境膜内における成分 A の物質移動流束と C 相の境膜内における成分 A の物質移動流束の関係から，K を k_B，k_C，m を用いて示す式を導出せよ。

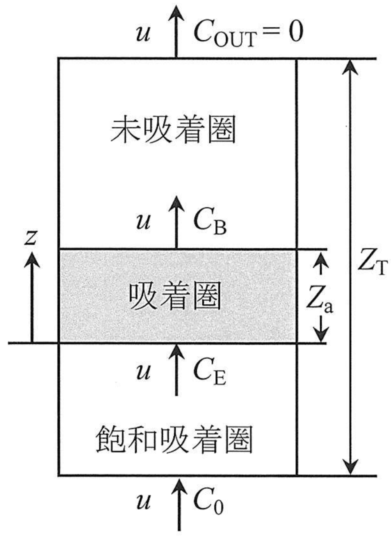
問２　成分 A を含む C 相が成分 A を含まない酸性 B 相の下面に接触して界面を形成しており，接触している界面が乱れない程度にそれぞれの液が撹拌されている。成分 A は C 相から界面を通って B 相に移動する。B 相と C 相の体積はいずれも V であり，界面積は S である。成分 A の移動が開始されてからの時間を t とする。$t = 0$ のとき $C_{AC} = C_{AC0}$ とする。C_{AC} を t の関数として示せ。

問３　成分 A を含む体積 V の C 相に成分 A を含まない酸性 B 相を供給し，撹拌と静置・相分離を行うことで回分抽出を行う。抽出時には液液平衡に達しているものとする。1 回目の抽出から得られる抽残液（C 相）に成分 A を含まない B 相を供給し，2 回目の抽出を行う。この操作では，1 回目と 2 回目の抽出で使用する B 相の体積を同量にすると，所定の総括抽出率を得るための B 相の供給量の合計が最小となることを示せ。

問４　塩基性水溶液を B 相に使用し，成分 A を含む C 相の液滴を B 相内に分散して沈降させる抽出塔を使用して C 相中の成分 A を初期モル濃度の γ 倍（$\gamma < 1$）にする。C 相液滴は塔頂に供給される。液滴内の成分 A のモル濃度は境膜を除いて均一と近似できるとし，液滴の半径 R と沈降速度 v は一定で垂直に沈降する。必要とされる塔高さを k_C，R，v，γ を用いて示せ。

問題 IV　（１００点）

吸着剤Xを用いた成分Aの吸着分離を考える。図IVに示すように，高さZ_T [m]，断面積S [m^2]の吸着装置に，Xを装置体積あたりの密度ρ_X [kg/m^3]の固定層として充填し，Aを濃度C_0 [kg/m^3]で含む気体を空塔速度u [m/s]で流す。吸着圏の長さをZ_a [m]，C_0に平衡な吸着剤単位質量あたりの吸着量をq_0 [kg/kg]，破過濃度をC_B [kg/m^3]，終末濃度をC_E [kg/m^3]，塔頂での濃度をC_{OUT} [kg/m^3]とする。いま，装置内の温度は一定で，また，Aの濃度は希薄であるため吸着が進行しても気体の体積変化は無視できる。



図IV

装置内部において定形濃度分布の近似が成立しているとき，操作線は次式で与えられる。

$$q = \frac{q_0}{C_0}C \qquad (1)$$

ここで，C [kg/m^3], q [kg/kg]は吸着圏の任意の位置z [m]におけるAの濃度と吸着量を表す。さらに，線形推進力近似が成立する場合，吸着圏の長さZ_aは次式で与えられる。

$$Z_a = \frac{u}{K_F a}\int_{C_B}^{C_E}\frac{1}{C - C^*}dC = H_t N_t \qquad (2)$$

ここで，$K_F a$ [1/s]は総括物質移動容量係数，$H_t\,(= u/(K_F a))$ [m]は移動単位高さ，N_t [–]は移動単位数を表す。C^* [kg/m^3]はqに平衡な気体中のAの濃度で，C^*とqの関係は次のLangmuir式で与えられる。

$$q = \frac{q_s K C^*}{1 + K C^*} \qquad (3)$$

q_s [kg/kg]は飽和吸着量，K [m^3/kg]は定数である。$C_B = 0.1C_0$，$C_E = 0.9C_0$，$C_{OUT} = 0$のとき，以下の問いに答えよ。

問１ 異なる２つの温度条件T_1とT_2 ($T_1 > T_2$) におけるC^*とqの関係を，qを縦軸，C^*を横軸に取ったグラフ上に，それぞれの特徴が分かるように概形を図示せよ。なお，いずれの温度条件でも式(3)が成り立つものとする。

問２ 式(2)の導出に用いる線形推進力近似とはどのような近似か，50文字程度で説明せよ。

問３ 吸着圏の移動速度をC_0，q_0，u，ρ_Xを用いて表せ。

問４ 吸着圏の平均吸着量がq_{av} [kg/kg]であるとき，破過時間θ_B [s]をC_0，q_0，q_{av}，u，Z_a，Z_T，ρ_Xを用いて表せ。

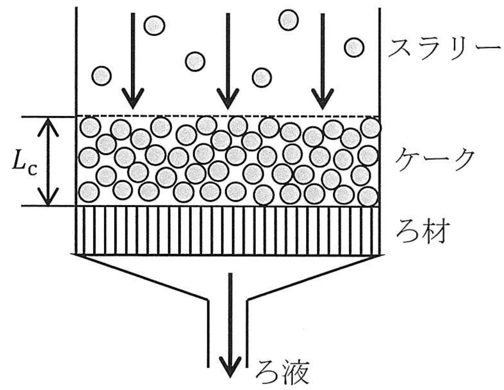
問５ 吸着圏内の位置zと吸着量qとの間の関係式として，zをH_t，q_0，q_sを含むqの関数として表せ。

問６ $H_t = 3.0\times10^{-2}$ m，$KC_0 = 0.50$のとき，Z_aの値を求めよ。

問題 V　（１００点）

直径 D_{P} [m] の粒子が分散したスラリーを，ろ過面積 A [$\mathrm{m^2}$] のろ材を用いて一定のろ過圧力 ΔP [Pa] でろ過する。粒子はろ材上に捕集され空隙率 ε [−] の堆積層（ケーク）を形成し，ろ過の進行に伴いケークの厚さ L_{c} [m] が増大する。ろ液単位体積当りのスラリーの固体質量濃度を C [$\mathrm{kg\,m^{-3}}$]，粒子の密度を ρ_{p} [$\mathrm{kg\,m^{-3}}$]，ろ液の粘度を μ [Pa s] とする。特に説明がない場合には，ケークは非圧縮性であるとする。また，ケーク内の流れは層流であるとする。以下の問いに答えよ。

問１　時刻 $t=0$ にろ過を開始し，時刻 t [s] までに得られたろ液の体積を V [$\mathrm{m^3}$] とする。形成されたケークの L_{c} を C，ρ_{p}，V，A，ε を用いて表せ。ただし，ケーク内に残存している液体の体積は V と比較して無視できるほど小さいものとする。



図V　ケークろ過の模式図

問２　ろ液がケーク内の粒子間空隙を流れるときの水力相当直径 D_{h} [m] を D_{P}，ε を用いて表せ。ただし，水力相当直径は次式で定義される。

$$D_{\mathrm{h}} = 4 \times (\text{空隙の体積})/(\text{濡れ面積})$$

問３　ケークおよびろ材における抵抗をそれぞれ R_{c} [$\mathrm{m^{-1}}$]，R_{m} [$\mathrm{m^{-1}}$] とする。ろ液の体積流量 Q [$\mathrm{m^3\,s^{-1}}$] を A，μ，R_{c}，R_{m}，ΔP を用いて表せ。

問４　R_{c} とろ過面積当たりのろ液量 (V/A) との関係が次式で表されるものとする。ここで k [−] はケークのコゼニー定数である。式中の K_{c} を k，C，ρ_{p}，D_{P}，ε を用いて表せ。

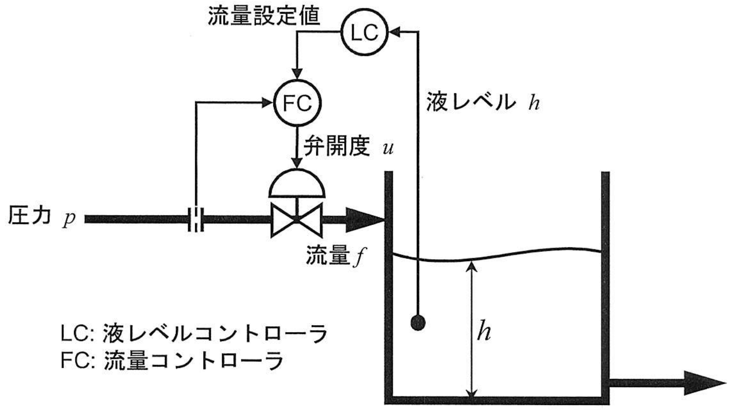
$$R_c = \frac{16kL_{\mathrm{c}}}{D_{\mathrm{h}}^2\varepsilon} = K_{\mathrm{c}}\frac{V}{A}$$

問５　問３，４より V の時間変化に関する微分方程式が得られる。この微分方程式を解いて $V(t)$ を表す式を導出せよ。ただし，問４の K_{c} を用いてよい。また，ろ過を行っている間 R_{m} は変化しないものとする。

問６　ケークが圧縮性である場合の V の時間変化は非圧縮性ケークの場合とは異なる。どのように異なるかを理由とともに述べよ。

問題 VI　（１００点）

図VI-1 のように水が流通しているタンクがある。タンク内の液レベルを一定に保つため，流入する水の量を調節するバルブが設置され，カスケード制御が行われている。この制御系に関する以下の問いに答えよ。



図VI-1

問１　この制御系には，弁開度 u を操作変数，タンクへ流入する水の流量 f を制御変数とする制御系が含まれている。流量 f は弁開度 u によって変化するが，水の供給圧力 p によっても変動する。弁開度 u，圧力 p と流量 f の動的な関係は式(1)で表されるとする。

$$\tau \frac{\mathrm{d}f}{\mathrm{d}t} + f = au\sqrt{p} \tag{1}$$

ここで τ は時定数，a は定数である。

弁開度を操作して流量を制御する制御系に関する以下の問いに答えよ。

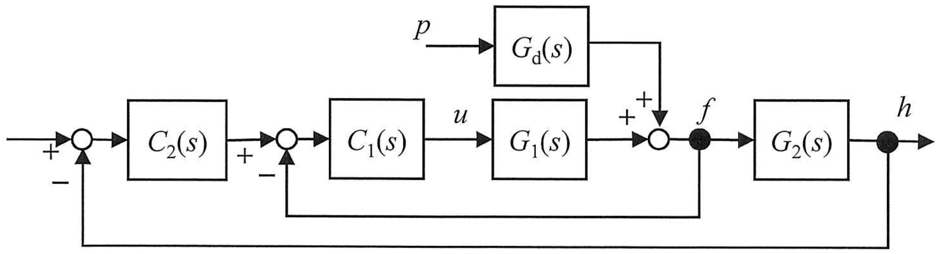
(a) 流量 f，弁開度 u，圧力 p の定常状態における値をそれぞれ f^*，u^*，p^* とし，定常状態からの変化量を Δf，Δu，Δp と表すこととする。式(1)を線形化することにより，Δf，Δu，Δp の動的関係を表す微分方程式を導け。

(b) 弁開度を入力，流量を出力とする伝達関数 $G_1(s)$，および圧力を入力，流量を出力とする伝達関数 $G_\mathrm{d}(s)$ を求めよ。

(c) コントローラとして，比例ゲインが P_1 の比例制御が用いられているとする。外乱である圧力が大きさ 1 のステップ変化をしたときに流量に生じるオフセットの大きさを求めよ。さらに定常点における弁開度 u^* と圧力 p^* の大小によってオフセットがどのように変化するかを述べ，その理由を説明せよ。ただし，流量の設定値は変化しないものとする。

（次頁へ続く）

問２　図VI-1 のカスケード制御系では，弁開度 u を操作変数，タンクへ流入する水の流量 f を制御変数とする制御に加え，液レベル h を制御変数とし，流量設定値を操作変数とする制御も行われている。カスケード制御系全体のブロック線図を図VI-2 に示す。ここで，$G_1(s)$，$G_2(s)$，$G_d(s)$はそれぞれ，弁開度 u から流量 f に至る伝達関数，流量 f から液レベル h に至る伝達関数，圧力 p から流量 u に至る伝達関数である。また $C_1(s)$，$C_2(s)$はそれぞれ流量の偏差をもとに弁開度を操作するコントローラ，液レベルの偏差をもとに流量設定値を操作するコントローラの伝達関数である。



図VI-2

(a) 外乱である圧力から液レベルに至る伝達関数を，G_1(s)，$G_2(s)$，$G_d(s)$，$C_1(s)$，$C_2(s)$を使って表せ。

(b) 伝達関数 $G_1(s)$，$G_2(s)$，$G_d(s)$がそれぞれ式(2)で表されるとする。

$$G_1(s)=\frac{K_1}{T_1 s+1},\quad G_2(s)=\frac{K_2}{T_2 s+1},\quad G_d(s)=\frac{K_d}{T_1 s+1} \tag{2}$$

ここで，K_1，K_2，K_d はそれぞれの伝達関数の定常ゲインであり，T_1 は $G_1(s)$，$G_d(s)$の時定数，T_2 は $G_2(s)$の時定数である。２つのコントローラがいずれも比例制御で，$C_1(s)=P_1$，$C_2(s)=P_2$ であるとき，カスケード制御系が振動的挙動を示さない P_2 の範囲を，K_1，K_2，K_d，T_1，T_2，P_1 のうち必要なものを用いて表せ。

京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２６年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２５年８月６日　１３：００ ～ １５：３０）

専門科目２

注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅶまで７題１１頁である。問題の頁数が揃っているかどうか確かめよ。
４題を選択して解答せよ。選択した問題については，解答冊子の表紙の該当する問題の欄に○印を記入せよ。
（２）解答を始める前に，解答冊子の表紙記載の（注意）をよく読むこと。

（ 計 算 用 紙 ）

問題 I　（１００点）

図Iのブロックフローダイアグラムに示す化学プロセスで次の反応を行い，成分Aから成分Rを生産する。副反応で成分Sも生成する。また，原料には不活性な不純物成分Iがモル分率で1%含まれる。成分A, R, Sの価格はそれぞれ 4円 / mol，10円 / mol，0円 / molである。

$$2\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{R}; \quad \xi_1 \tag{1}$$

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{S}; \quad \xi_2 \tag{2}$$

ただし，ξ_1, ξ_2 は反応(1)と(2)それぞれの流通系反応進行度である。成分Rの選択率 S_R と成分Aの単通反応率(反応器入口基準の反応率) x_A の関係は式(3)で表される。

$$S_\mathrm{R} = 1 - \frac{0.05}{x_\mathrm{A}} \ln \frac{1.05}{1.05 - x_\mathrm{A}} \tag{3}$$

反応器は等温条件となるよう除熱し，成分Aの単通反応率は $x_\mathrm{A} = 0.25$ で運転する。反応温度における成分 A, R, S のモルエンタルピー(25 ℃，完全酸化物基準)は，それぞれ $H_\mathrm{A} = 186$ kJ/mol，$H_\mathrm{R} = 280$ kJ/mol，$H_\mathrm{S} = 116$ kJ/mol である。分離器では完全分離が仮定でき，分離器1の塔頂からは成分Aと成分Iのみが，塔底からは成分Rと成分Sのみが得られる。分離器2では塔頂からは成分Rのみが，塔底からは成分Sのみが得られる。分離器 1 の塔頂の流れの 99 %は反応器入口へとリサイクルされ，残りはパージされる。以下の問いに答えよ。

問１　粗利(製品売り上げと原料費の差)が正の値となる成分 R の総括収率(補給原料として供給した成分Aのうち，成分Rに変換された成分Aの割合) Y_oR の範囲を示せ。

問２　成分Rをモル流量 $F_\mathrm{R7} = 100$ mol/s で生産したい。有効数字3桁で答えよ。

（１）反応器における成分Rの選択率 S_R を求めよ。

（２）反応器入口における成分Aのモル流量 F_A1 を ξ_1, ξ_2 と x_A を用いて表せ。

（３）反応(1)と(2)の流通系反応進行度 ξ_1, ξ_2 を求めよ。

（４）補給原料に必要な成分Aのモル流量 F_A0 と成分Rの総括収率 Y_oR を求めよ。

（５）パージ流れでの成分Iのモル流量 F_I4 を求めよ。

（６）反応器を等温に保つために必要な除熱速度を求めよ。

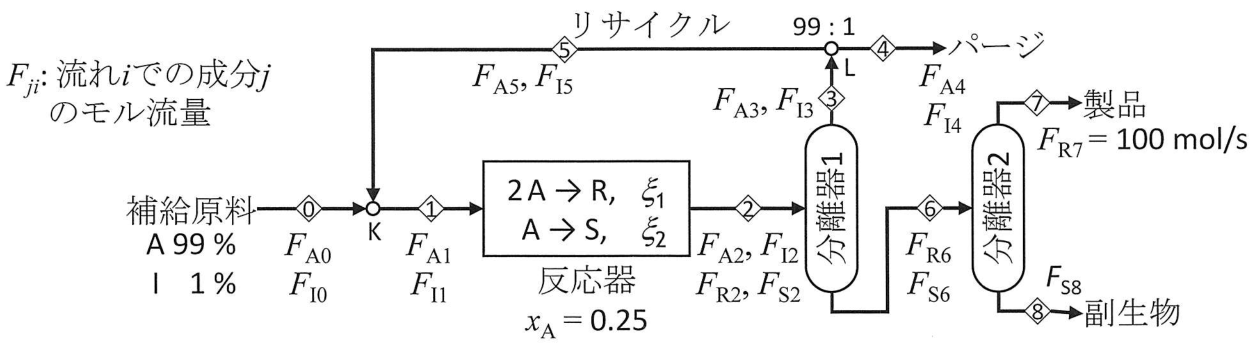


図 I

問題 Ⅱ　（１００点）

温度T, 物質量n, 体積Vの気体が容器内に封入されているものとする。気体の圧力をPとし，気体の状態方程式は以下の van der Waals 方程式で与えられる。

$$P(V,T) = \frac{nRT}{V-nb} - \frac{n^2 a}{V^2}$$

ここでa, bは正の定数（ただし$V > nb$），Rは気体定数である。以下の問いに答えよ。

問１　容器内の気体の内部エネルギーを$U(V,T)$，エントロピーを$S(V,T)$とする。

(1)　以下の二つの式が成り立つことを示せ。

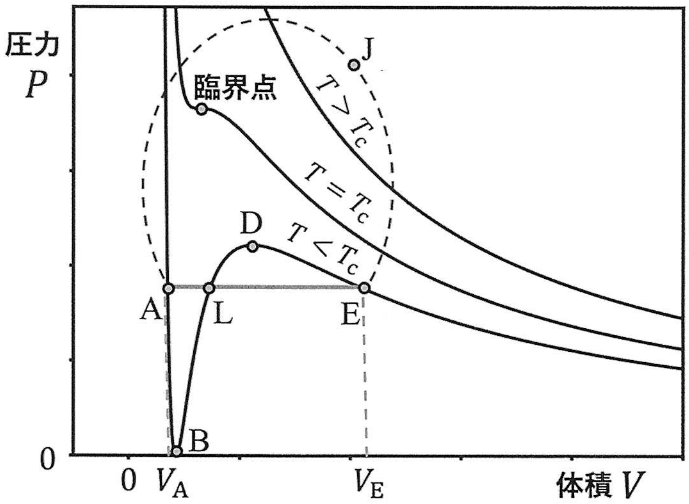
$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T^2 \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{T}\right)_V$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V$$

(2)　気体の定積熱容量C_Vについて，以下の式が成り立つことを示せ。

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0$$

次の図Ⅱは，容器内の気体について van der Waals 方程式の等温線を示したものである。臨界温度T_{C}より低い温度Tにおいては，同じ温度T，同じ圧力Pに対して，準安定な２つの状態が存在し，それぞれ点Ａ（P, V_{A}）および点Ｅ（P, V_{E}）で示される。点Ａは液相，点Ｅは気相を表すとし，各点での内部エネルギーおよびエントロピーをそれぞれ点Ｅで（U_{E}, S_{E}），点Ａで（U_{A}, S_{A}）とする。なお，同じT, Pに対応するが，熱力学的に不安定な状態を点Ｌで示す。以下の問いに答えよ。



図Ⅱ

（次頁へ続く）

問２　気液共存領域を避けて，点 A から点 J を通り，点 E へと至る経路 AJE を考える。経路 AJE をたどる準静的過程において，気体のエントロピー $S(V,T)$ の変化 $\Delta S = S_{\mathrm{E}} - S_{\mathrm{A}}$ を求めよ。

問３　問２と同様の経路 AJE をたどる準静的過程において，気体の内部エネルギー $U(V,T)$ の変化 $\Delta U = U_{\mathrm{E}} - U_{\mathrm{A}}$ を求めよ。

問４　次に，点 E にある気体が，温度 $T < T_{\mathrm{C}}$ の条件下で気液共存領域を経て再び点 A に戻る準静的過程を考える。このとき，実現される熱力学的に安定な経路は，一定の圧力 P_{S} で経路 ELA に沿って状態変化する過程である。ここでの P_{S} は，等温線 ABL と $P = P_{\mathrm{S}}$ の水平線で囲まれる面積が，等温線 LDE と $P = P_{\mathrm{S}}$ の水平線で囲まれる面積に等しくなるようにして定められる。このような状態変化が熱力学的に正しく，水平線 ALE が気液平衡状態を表しているとされる理由を説明せよ。

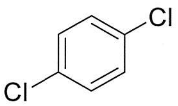
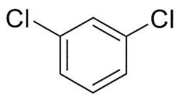
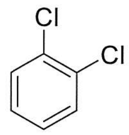
問５　問４のような気液平衡状態にあるときの P_{S} を求めよ。

問題 Ⅲ　（１００点）

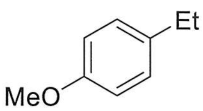
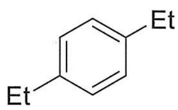
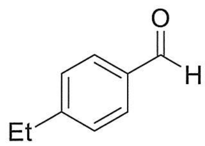
問１　以下の（１）～（５）の問いに答えよ。なお，（１）～（４）の解答は，例にならい不等号を用いて記号で答えよ。

解答例 （ア）　＞　（イ）　＞　（ウ）

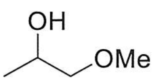
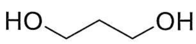
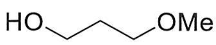
（１）以下の化合物（ア）～（ウ）について，双極子モーメントの大きいものから順に並べよ。

（ア） 　（イ） 　（ウ） 

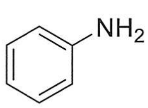
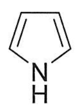
（２）以下の化合物（ア）～（ウ）について，^{1}H NMR で，一重線として観測されるシグナルの化学シフトが大きいものから順に並べよ。

（ア） 　（イ） 　（ウ） 

（３）以下の化合物（ア）～（ウ）について，沸点が高いものから順に並べよ。

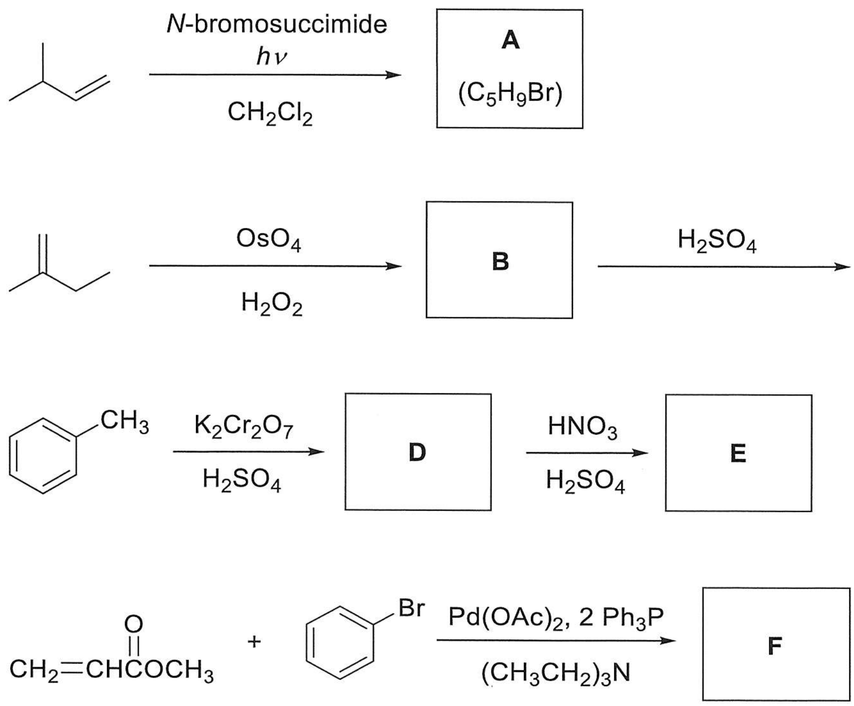
（ア） 　（イ） 　（ウ） 

（４）以下の化合物（ア）～（ウ）について，塩基性の高いものから順に並べよ。

（ア）　$(CH_3CH_2)_2NH$　（イ） 　（ウ） 

（次頁へ続く）

（5）以下に示した合成反応において，**A** ～ **F** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。ただし，エナンチオマーは考慮しなくてよいが，**F** については<u>立体化学がわかるように</u>記せ。



問２　次の文章を読み，**A** ～ **E** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。ただし，化合物 **A** については<u>立体化学がわかるように</u>記せ。それ以外については，立体化学を考慮しなくてもよい。

分子式 C_5H_8O で表される化合物 **A** は，*S* 体のアルデヒドである。化合物 **A** に $Ph_3\overset{+}{P}-\overset{-}{C}H_2$ を作用させると，アキラルな化合物 **B** が得られた。分子式 C_5H_8 で表される鎖状化合物 **C** は，3-buten-2-one との Diels-Alder 反応により六員環化合物 **D** へと変換することができる。化合物 **C** に希硫酸水溶液を作用させると，アキラルなアルコール **E** が主生成物として得られた。化合物 **E** は，化合物 **A** に水素化ホウ素ナトリウムを作用させて得られるアルコールと同じ炭素骨格を持つ構造異性体であった。

問題 IV　（１００点）

次の３つの小問すべてに解答せよ。ただし，導出過程を明記すること。

問１　次の常微分方程式の解を求めよ。

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 4(x + x^2)\ , \qquad \text{初期条件}\quad x(0) = 1$$

問２　以下の問いに答えよ。

(1) 次式で表される関数$f(x)$のフーリエ変換を求めよ。

$$f(x) = \begin{cases} e^x & (0 < x < 1) \\ 0 & (x < 0,\ 1 < x) \end{cases}$$

ただし，フーリエ変換の定義は次式で与えられる。

$$F(k) = \mathcal{F}[f(x)] = \int_{-\infty}^{\infty} f(x) e^{-ikx} \mathrm{d}x$$

(2) 次の無限積分の値を求めよ。(1)の関数が不連続点 $x = 0$ で$f(0) = \frac{1}{2}$となることを用いてよい。

$$\int_0^{\infty} \frac{\cos k + k \sin k}{1 + k^2} \mathrm{d}k$$

ただし，フーリエ逆変換は次式で与えられる。

$$f(x) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(k)\, e^{ikx} \mathrm{d}k$$

問３　$(x,\ y,\ z)$直交座標系を考える。x，y，z方向の単位ベクトルをそれぞれ$\boldsymbol{e}_x$，$\boldsymbol{e}_y$，$\boldsymbol{e}_z$とする。任意の点の位置ベクトルは$\boldsymbol{r} = x\boldsymbol{e}_x + y\boldsymbol{e}_y + z\boldsymbol{e}_z$であり，$r = |\boldsymbol{r}|$である。$\boldsymbol{\nabla} = \boldsymbol{e}_x \frac{\partial}{\partial x} + \boldsymbol{e}_y \frac{\partial}{\partial y} + \boldsymbol{e}_z \frac{\partial}{\partial z}$である。以下の問いに答えよ。

(1) $\boldsymbol{\nabla} r^n$を$\boldsymbol{r}$とnを用いて表せ。

(2) 任意の点で定義される$\boldsymbol{a}$を$\boldsymbol{a} = x^2 z^2 \boldsymbol{e}_x - 2y^2 z^2 \boldsymbol{e}_y + xy^2 z \boldsymbol{e}_z$とする。

(a) 点 $(1, -1, 1)$で$\boldsymbol{\nabla} \cdot \boldsymbol{a}$を求めよ。

(b) 点 $(2, -2, -1)$で$\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{a}$を求めよ。

(c) 点 $(3, -2, 1)$で$\boldsymbol{\nabla} \cdot (\boldsymbol{\nabla} \times \boldsymbol{a})$を求めよ。

問題 V　（１００点）

次の式で表される気相反応を，体積が $V = 5.00\ \mathrm{m^3}$ の反応器で行う。反応器は温度 $T = 500\ \mathrm{K}$ に保たれており，体積は一定である。

$$\mathrm{A} + \mathrm{B} \rightarrow \mathrm{C}; \qquad r = kC_{\mathrm{A}}$$

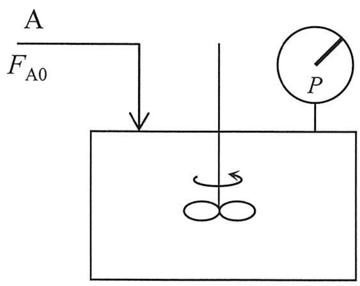
$r\ [\mathrm{mol\ m^{-3}\ s^{-1}}]$は反応速度，$k\ [\mathrm{s^{-1}}]$ は反応速度定数，$C_{\mathrm{A}}\ [\mathrm{mol\ m^{-3}}]$ は成分 A の濃度であり，この反応は成分 A に関して一次反応とみなすことができる。理想気体の状態方程式（気体定数 $R = 8.314\ \mathrm{J\ mol^{-1}\ K^{-1}}$）が成立するとして，以下の問いに答えよ。

問１　反応器に成分 A，成分 B，不活性成分 I からなる気体を $P_0 = 0.100$ MPa で仕込み，回分操作で反応させたところ，60 min 後の反応器内の圧力が $P = 0.0874$ MPa となった。反応開始時における成分 A および成分 B のモル分率はいずれも 0.200 である。

（１）60 min 後の成分 A の反応率 $x_{\mathrm{A}}\ [-]$を求めよ。

（２）k の値を求めよ。

問２　反応器に成分 B のみからなる気体を 0.300 MPa で仕込み，外部から成分 A のみからなる気体を一定のモル流量（$F_{\mathrm{A0}} = 0.300\ \mathrm{mol\ s^{-1}}$）で反応器に供給する半回分操作を行った。反応器内の圧力が $P = 0.600$ MPa に到達した時点で成分 A の供給をやめ，成分 B の反応率が $x_{\mathrm{Bf}} = 0.800$ になるまで反応を継続した。



図V

（１）反応時間を $t\ [\mathrm{s}]$，反応器内に存在する成分 A の物質量を $n_{\mathrm{A}}\ [\mathrm{mol}]$とする。成分 A を供給しているときの $\mathrm{d}n_{\mathrm{A}}/\mathrm{d}t$ を表す式を示し，n_{A} を t，k，F_{A0} を用いて表せ。

（２）P が 0.600 MPa に到達するまでの反応時間 $t_1\ [\mathrm{s}]$を求めよ。

（３）$t = t_1$ までに反応器に供給した成分 A の物質量に対する反応した成分 A の物質量の割合を成分 A の反応率 $x_{\mathrm{A1}}\ [-]$と定義する。$t = t_1$ における x_{A1} を求めよ。

（４）反応を終了するまでの時間 $t_{\mathrm{f}}\ [\mathrm{s}]$ および反応終了時の圧力 $P_{\mathrm{f}}\ [\mathrm{MPa}]$を求めよ。

問題 VI　（１００点）

未反応核モデルに従う式 (1) の気固反応を球形の固体 B 粒子を用いて実施する。

$$\mathrm{A\,(g)} + \mathrm{B\,(s)} \rightarrow \mathrm{C\,(g)} + \mathrm{D\,(s)}\,;\quad -r_{\mathrm{As}} = k_{\mathrm{s}} C_{\mathrm{Ac}} \qquad (1)$$

問１，２で共通して使用する変数の定義は以下のとおりである。

r_0 [m]: 固体 B 粒子の初期半径
r_c [m]: 固体 B の未反応核の半径
r_{As} [mol m^{-2} s^{-1}]: 固体 B の未反応核表面での成分 A の反応速度
C_{Ac} [mol m^{-3}]: 固体 B の未反応核表面の成分 A のモル濃度
k_{s} [m s^{-1}]: 単位表面積あたりの反応速度定数
C_{Ab} [mol m^{-3}]: 気相中の成分 A のモル濃度
ρ_{B} [mol m^{-3}]: 固体 B のモル密度
r_{Ap} [mol s^{-1}]: 粒子１個あたりの成分 A の反応速度
D_{eA} [m^2 s^{-1}]: 固体 D から成る生成物層内の成分 A の有効拡散係数
x_i [-]: 成分 i の反応率

無孔性の固体 B は式 (1) の反応にともない消失し，固体 D からなる多孔性の生成物層を形成する。生成物層を含む粒子の半径は反応にともなって変化せず，ガス境膜物質移動抵抗が無視できるものとして，問１，２に答えよ。

問１　C_{Ab} 一定のもと，異なる温度 T_1，T_2，T_3（$T_1 < T_2 < T_3$）において，r_{Ap} を測定した。r_0 を変化させたところ，ある固体 B の反応率 $x_{\mathrm{B},1}$ のときの粒子１個あたりの成分 A の消失速度 $-r_{\mathrm{Ap}}|_{x_{\mathrm{B},1}}$ が T_1 では $r_0{}^2$ に，T_3 では r_0 に比例した。（１）～（３）の問いに答えよ。

（１）温度 T_1，T_3 のときのそれぞれの律速段階の名称を答えよ。また，その律速段階となる理由を式を用いて説明せよ。

（２）温度 T_2 における $-r_{\mathrm{Ap}}|_{x_{\mathrm{B},1}}$ と r_0 の関係として適切なものを，図VI の①～④からひとつ選んで答えよ。

（３）T_3, $x_{\mathrm{B}} = 0.875$ において，$-r_{\mathrm{Ap}} = (1.82 \times 10^{-4}$ mol m^{-1} s^{-1}$)\, r_0$ の関係が測定された。$r_0 = 2.00 \times 10^{-3}$ m のときの反応完結時間を求めよ。ただし，$\rho_{\mathrm{B}} = 4.00 \times 10^4$ mol m^{-3} であり，律速段階は反応中変わらないものとする。

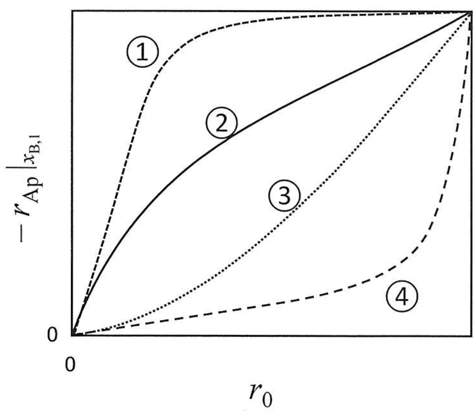


図 VI

（次頁へ続く）

問２　成分Aのみからなる気体と半径 r_0 の固体B粒子を量論比で連続気固反応器に供給して式 (1) の反応を等温で実施する。気体と固体は並流で，それぞれ押出し流れとみなすことができ，反応器内の固体粒子の個数濃度 N [m^{-3}] は場所によらず一定であるとする。反応器体積を V [m^3]，反応器入口の成分Aのモル流量を F_{A0} [mol s^{-1}]，モル濃度を $C_{Ab,0}$ [mol m^{-3}] とし，$r_0 k_s \gg 6D_{eA}$ が成立するものとして，（１），（２）の問いに答えよ。

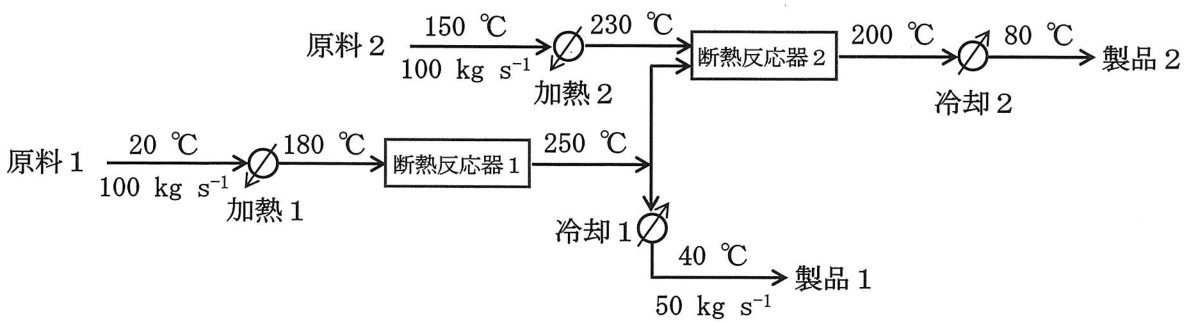
（１）反応器内の微小体積区間における，成分Aについての物質収支式を示せ。ただし，r_{Ap} を用いてよい。

（２）反応器出口の成分Aの反応率が x_{Af} となる V が式 (2) で求められることを示せ。

$$V = \frac{F_{A0}}{4\pi D_{eA} C_{Ab,0} r_0 N} [3\{(1 - x_{Af})^{-\frac{1}{3}} - 1\} + \ln(1 - x_{Af})] \qquad (2)$$

問題 Ⅶ　（１００点）

定常で運転されている図Ⅶのプロセスにおいて，何れの流体も液体であり，２カ所（加熱１，２）で流体が加熱され，２カ所（冷却１，２）で流体が冷却される。加熱される流体は受熱流体と呼ばれ，冷却される流体は与熱流体と呼ばれる。プロセス中の流体間の熱交換（ヒートインテグレーション）に関する以下の問いに答えよ。ただし，流体の比熱は温度によらず一定とし，原料２の比熱は 3.0 kJ kg^{-1} K^{-1}，原料１とその他の流体の比熱は 2.0 kJ kg^{-1} K^{-1} とする。最小接近温度差は 10 ℃とする。なお，作図には定規を用いよ。



図Ⅶ

問１ (1) 熱交換の対象となる受熱流体と与熱流体のデータを表Ⅶに示したい。表中の①～⑯に入る数値を解答用紙の表を用いて答えよ。

表Ⅶ

	受熱／与熱流体の種別	供給温度 [℃]	到達温度 [℃]	流量 [kg s^{-1}]	加熱／冷却熱量[MW]
原料１	受熱流体 a	①	⑤	⑨	⑬
原料２	受熱流体 b	②	⑥	⑩	⑭
製品１	与熱流体 A	③	⑦	⑪	⑮
製品２	与熱流体 B	④	⑧	⑫	⑯

(2) 解答用紙の線図を用いてグランドコンポジットカーブを描くためのデータを作成せよ。線図の全ての行を使う必要はなく，不足する場合には追加すること。

(3) 解答用紙のグラフを用いてグランドコンポジットカーブを実線で描け。ただし，温度軸は与熱流体基準とする。さらに，最少外部加熱量および最少外部冷却量を求めよ。

（次頁へ続く）

(4) 問 1 (3)の最少外部加熱量をまかなう加熱源として，潜熱のみを用いる中圧飽和蒸気（240 ℃）と低圧飽和蒸気（180 ℃）の 2 レベルの蒸気を利用する。中圧飽和蒸気の利用熱量を最少にする場合の低圧飽和蒸気の利用熱量を求め，それに相当する中圧飽和蒸気と低圧飽和蒸気の線を問 1 (3)で作成したグランドコンポジットカーブのグラフに二重線で描け。

(5) 問 1 (3)の最少外部加熱量をまかなう加熱源として，飽和蒸気の代わりに高温油（入口温度 350 ℃，比熱 2.1 $\mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$）を利用するとき，高温油の最少流量を求め，それに相当する高温油の線を問 1 (3)で作成したグランドコンポジットカーブのグラフに破線で描け。

問 2　問 1 (1)の条件における *T–Q* 線図を解答用紙のグラフに描け。

問 3　問 2 で描いた *T–Q* 線図の最少外部冷却量をまかなう冷媒源として冷却水を利用する。冷却塔効率の低下により冷却水の温度が 20 ℃一定から 40 ℃一定に上昇したとき，最少外部冷却量，エクセルギー損失，必要な伝熱面積はどのように変化するか。*T–Q* 線図の変化の様子とともに説明せよ。