京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２４年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２３年8月２１日　９：００　～　１１：３０）

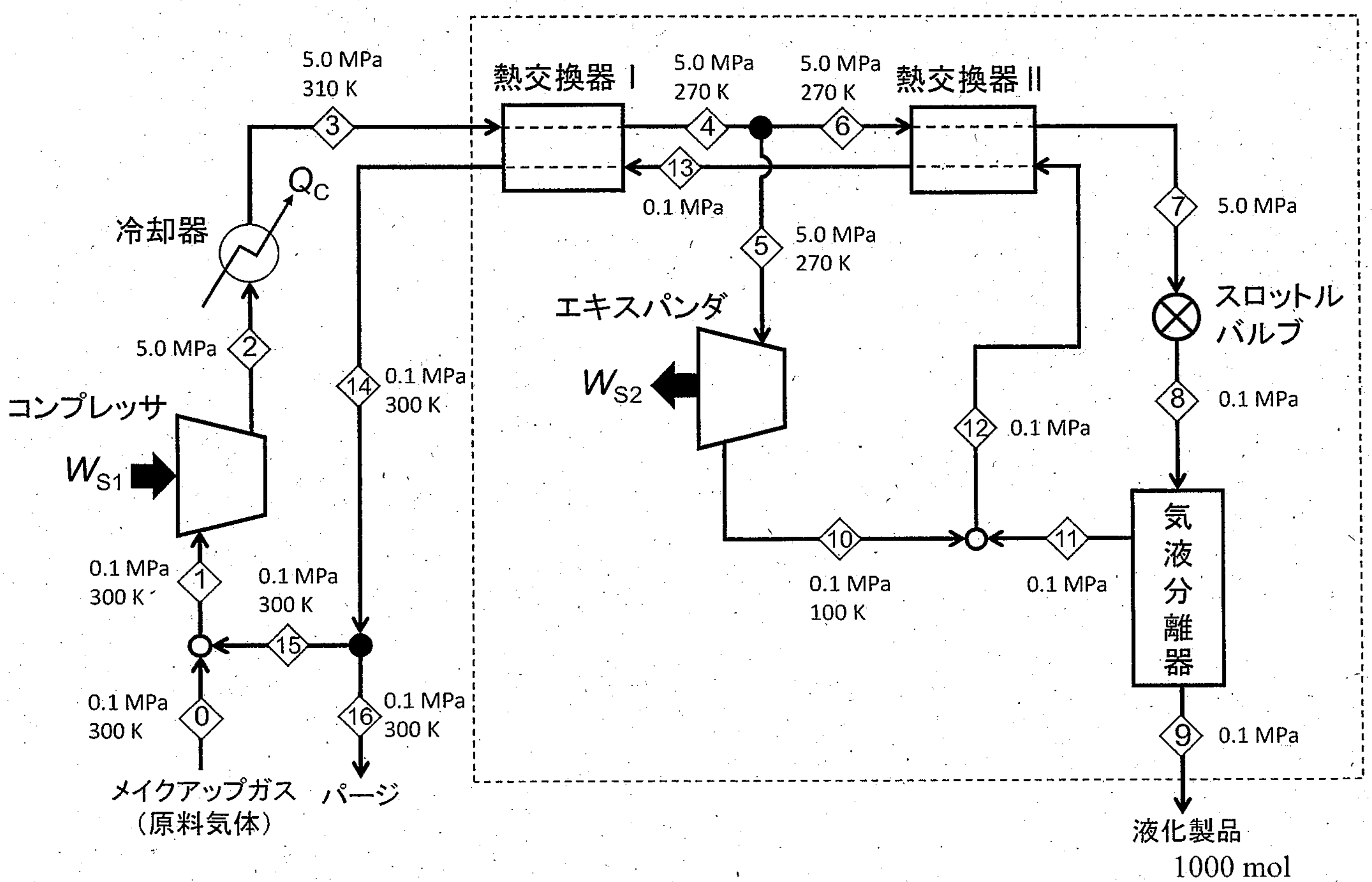
専門科目１

注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅶまで７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〇印を記入せよ。
（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。

問題 I　（１００点）

図Ⅰは 0.1 MPa，300 K の気体を液化するプロセスのフローである。この気体の 0.1 MPa における沸点は 100 K である。各ストリームの圧力 P [MPa]と一部を除く温度 T [K]を図中および答案用紙記載の表に示す。原料気体はリサイクル流と合流後にコンプレッサでの断熱圧縮，冷却器と熱交換器による冷却を経てスロットルバルブでのジュールトムソン膨張により気液共存平衡状態（◇8）となる。気液分離器により気液が完全に分離され，液化製品（◇9）が得られる。本プロセスにおいては◇8と◇9以外のストリームは全て気体である。

熱交換器は２基あり，熱交換器Ⅰの後に一部の気体をバイパスしてエキスパンダでの断熱膨張により冷却する。このバイパス率（◇4に対する◇5の流量比）を x [−] とする。また，原料ガスに微量に含まれる不純物の蓄積を防止するため，液化しなかった原料気体は一部パージしてリサイクルしている。パージ率（◇14に対する◇16の流量比）は１％である。



図Ⅰ

（次頁へ続く）

プロセスが定常状態にあるとき，液化製品の量 1000 mol を基準として以下の問いに答えよ。ただし，プロセス外との熱・仕事の出入りはコンプレッサ，エキスパンダ，冷却器のみであり，運動エネルギー・位置エネルギーは無視できるとしてよい。また，0.1 MPa，100 K の液体を基準とした 0.1 MPa および 5.0 MPa における気体のモルエンタルピーH [J mol^{-1}]，モルエントロピーS [J K^{-1} mol^{-1}]は温度 T [K]の関数としてそれぞれ以下の式で計算できる。

$$0.1\ \mathrm{MPa}: \quad H = 35.0\,T + 4500, \quad S = 35.0 \ln T - 90.0$$
$$5.0\ \mathrm{MPa}: \quad H = 50.0\,T - 1500, \quad S = 52.0 \ln T - 230$$

なお，エキスパンダ効率η_E，コンプレッサ効率η_Cの定義は以下の通りであり，本プロセスにおけるコンプレッサ効率は 80 %である。

$$\eta_\mathrm{E} = \frac{\text{実際に外部になした軸仕事}}{\text{入口条件から目的の圧力まで断熱可逆膨張するときに外部になす軸仕事}}$$

$$\eta_\mathrm{C} = \frac{\text{入口条件から目的の圧力まで断熱可逆圧縮するときに投入すべき軸仕事}}{\text{実際に外部から投入した軸仕事}}$$

問 1　図 I 点線内のシステムについて物質収支，エネルギー収支をとることにより，$x = 0$（バイパス・エキスパンダなし）の場合について◇3◇の量 F_3 [mol]を求めよ。

問 2　$x = 0.25$ の場合について◇3◇の量 F_3 [mol]を求めよ。

問 3　問 2 の条件における各ストリームの量 F [mol]を計算し，答案用紙記載の表に記せ。なお，表には小数第 1 位で四捨五入した整数で記入すること。

問 4　エキスパンダ効率を求めよ。

問 5　コンプレッサに投入した気体 1 mol 当たりの軸仕事w_S1 [J mol^{-1}]および冷却器による除熱量q_C [J mol^{-1}]を答えよ。

問 6　問 2 の条件における各ストリームの T, H, S を答案用紙記載の表に記せ。ただし，T, H は小数第 1 位で四捨五入した整数，S は有効数字 4 桁で記入すること。

第 1 問答案

整理番号

(記入しない)

問3，問6　解答用

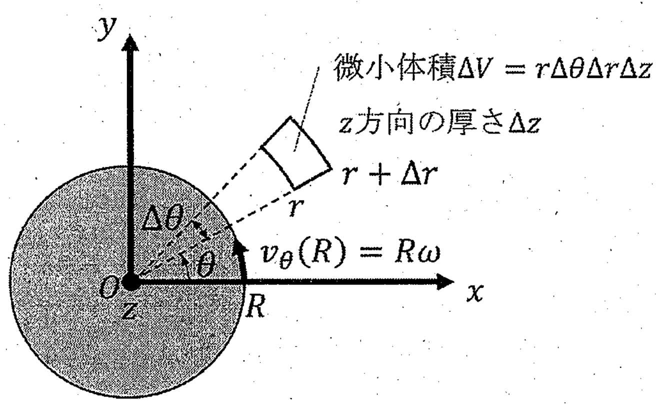
各ストリームの量・状態量

	ストリーム								
	◇0	◇1	◇2	◇3	◇4	◇5	◇6	◇7	◇8
F [mol]									
P [MPa]	0.1	0.1	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	0.1
T [K]	300	300		310	270	270	270		
H [J mol^{-1}]	15000	15000		14000	12000	12000	12000		
S [J K^{-1} mol^{-1}]	109.6	109.6		68.30	61.12	61.12	61.12		

	ストリーム								
	◇9	◇10	◇11	◇12	◇13	◇14	◇15	◇16	
F [mol]	1000								
P [MPa]	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	
T [K]		100				300	300	300	
H [J mol^{-1}]		8000				15000	15000	15000	
S [J K^{-1} mol^{-1}]		71.18				109.6	109.6	109.6	

問題　II　（１００点）

図IIのように，密度ρ(一定)，粘度μのニュートン流体中で，半径Rの十分に長い円柱がその中心軸をz軸に固定され角速度ωで回転している。円柱周囲の流れは定常状態に達しており，その流れと圧力は，それぞれ$\boldsymbol{v} = v_\theta(r)\boldsymbol{e}_\theta$，$P = P(r)$であった。ここで，$r$は円柱中心軸からの距離，$\theta$は$x$軸からの角度，$\boldsymbol{e}_r$と$\boldsymbol{e}_\theta$は，それぞれ，$r$方向と$\theta$方向の単位ベクトルである。また，無限遠方 $r = \infty$ では，流体は静止し，圧力はP_0(一定)である。重力の効果，壁面スリップはないものとして，以下の問いに答えよ



図II

問１　図IIのように円筒座標系では，$x = r\cos\theta$，$y = r\sin\theta$の関係がある。また，$\boldsymbol{e}_x$と$\boldsymbol{e}_y$はそれぞれx軸とy軸方向の単位ベクトルである。

(a) $\boldsymbol{e}_r$と$\boldsymbol{e}_\theta$を$\boldsymbol{e}_x$と$\boldsymbol{e}_y$を用いて表せ。(b) $\frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{e}_r$，$\frac{\partial}{\partial \theta}\boldsymbol{e}_r$ $\frac{\partial}{\partial r}\boldsymbol{e}_\theta$，$\frac{\partial}{\partial \theta}\boldsymbol{e}_\theta$を求めよ。

問２　図II中の微小体積$\Delta V(= r\Delta\theta\Delta r\Delta z)$に，単位時間あたりに流入・流出する運動量の総和$\Delta\boldsymbol{M}$の$r$方向成分と$\theta$方向成分を記せ。

問３　微小体積ΔVに圧力が及ぼす力$\Delta\boldsymbol{F}^{(\mathrm{p})}$の$r$方向成分と$\theta$方向成分を記せ。

問４　微小体積ΔVには，周囲の流体から粘性応力由来の力$\Delta\boldsymbol{F}^{(\mathrm{v})}$が働く。系の対称性から，粘性応力$\sigma_{\alpha\beta}$のうち(ここで，$\alpha, \beta = r, \theta, z$)，$\sigma_{r\theta}(r)(= \sigma_{\theta r}(r))$のみが非ゼロである。$\Delta\boldsymbol{F}^{(\mathrm{v})}$を $\sigma_{r\theta}$を用いて表せ。

問５　微小体積ΔV中の単位時間当たりの運動量の変化とΔVに働いている力がつり合っているとして，r方向成分とθ方向成分の微分方程式をそれぞれ導け。

問６　円筒座標系では，ニュートンの粘性則から$\sigma_{r\theta}(r) = \mu\left(\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r}\right)$と表される。問５の結果を用いて，$v_\theta(r)$に対する微分方程式が

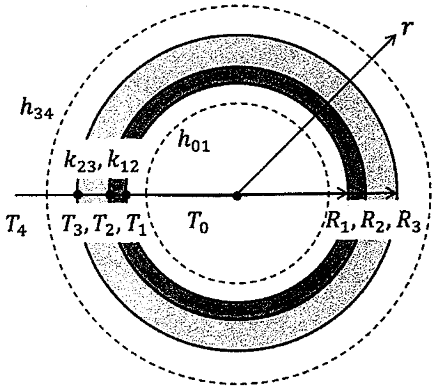
$$\frac{d^2 v_\theta}{dr^2} + \frac{1}{r}\frac{dv_\theta}{dr} - \frac{v_\theta}{r^2} = 0$$

であることを導け。

問７　$v_\theta(r)$と$P(r)$を求めよ。

問題　III　（１００点）

図IIIのように，内壁と外壁で構成される二重円筒壁の内面に温度T_0の高温流体が接触し，外面に温度T_4の低温流体が接触している。二重円筒壁の内半径はR_1，内壁と外壁の接合面の半径はR_2，外半径はR_3で，各面の温度はそれぞれT_1, T_2, T_3である。内壁の熱伝導率k_{12}は定数であるが，外壁の熱伝導率k_{23}は中心からの距離rに依存し，定数k_2を用いて$k_{23}(r) = k_2 R_2/r$と表される。内壁と高温流体，外壁と低温流体の間の熱伝達係数はそれぞれh_{01}, h_{34}である。系は定常状態にあり，長さLの二重円筒壁全体からの単位時間あたりの放熱量をQとする。円筒壁内ではフーリエの法則が成立し，温度分布は円筒壁の半径(r)方向のみにあるとして，以下の問いに答えよ。$\boxed{}$ の中には適当な数式が入るものとする。



図III

問１　内壁内$(R_1 \leq r \leq R_2)$の温度分布$T(r)$と熱流束$q(r)$を求め，次式の形に整理せよ。

$$T(r) = \boxed{}\, T_1 + \boxed{}\, T_2, \qquad q(r) = \boxed{}\,(T_1 - T_2)$$

問２　内壁内の熱伝導について次式が成立する。R_1, R_2を用いてC_{12}を表わせ。

$$Q = 2\pi L\, C_{12}\, k_{12}\, (T_1 - T_2)$$

問３　外壁内$(R_2 \leq r \leq R_3)$の温度分布$T(r)$と熱流束$q(r)$を求め，次式の形に整理せよ。

$$T(r) = \boxed{}\, T_2 + \boxed{}\, T_3, \qquad q(r) = \boxed{}\,(T_2 - T_3)$$

問４　外壁内の熱伝導について次式が成立する。R_2, R_3を用いてC_{23}を表わせ。

$$Q = 2\pi L\, C_{23}\, k_2\, (T_2 - T_3)$$

この二重円筒壁系に対し，具体的な数値として下の値を設定した。これらを用いて以下の問いに答えよ。$e(= 2.718 \ldots)$は自然対数の底である。

$$\frac{R_2}{R_1} = e^{1/4}, \quad \frac{R_3}{R_2} = \frac{3}{2}, \quad \frac{R_1 h_{01}}{k_{12}} = 4, \quad \frac{R_1 h_{01}}{k_2} = 2, \quad \frac{h_{01}}{h_{34}} = \frac{3}{2}e^{1/4}$$

問５　内壁の内面$(r = R_1)$を基準とした総括熱伝達係数U_1を次式で定義する。U_1/h_{01}を数値で求めよ。

$$Q = 2\pi L R_1 U_1 (T_0 - T_4)$$

問６　二重円筒壁の接合面$(r = R_2)$の温度T_2を次式で表わす。x_0，x_4を数値で求めよ。

$$T_2 = x_0 T_0 + x_4 T_4$$

問題IV　（１００点）

x-y線図が解答冊子の図IV-1~3で与えられる２成分系の連続蒸留による分離を考える。還流比2.2で運転し，留出液および缶出液中の低沸点成分のモル分率をそれぞれ0.95および0.05としたい。原料はモル分率で0.40の低沸点成分を含み，蒸留塔へは沸点の液として，流量100 kmol h^{-1}で供給される。塔頂部からの蒸気はコンデンサで全縮される。塔内の圧力は100 kPaで，圧力損失は無視でき，McCabe-Thieleの作図法が適用できるとして，以下の問いに答えよ。なお，解答冊子の図IV-1~3を使う際には，定規を使用し丁寧に作図を行い，解答に使用した作図は必ず残すこと。

問１　最小還流比を求めよ。ただし，解答冊子の図IV-1を使い，計算の考え方を説明すること。

問２　塔内の上昇蒸気流量 V [kmol h^{-1}]を求めよ。

問３　塔内で許容される最大の蒸気空塔速度を0.5 m s^{-1}として，それを満たす最小の塔径を求めよ。ただし，塔頂と塔底での液の沸点は，それぞれ106 ℃と127 ℃とし，蒸気は理想気体とみなしてよい。

問４　塔の理論段数と原料供給段を，解答冊子の図IV-2を使って整数値で求めよ。ただし，リボイラーは理論段数に含めないとする。また，原料供給段での蒸気中の低沸点成分のモル分率を求めよ。

問５　問４で定めた段数，原料供給段で運転していたところ，留出液の取出弁を誤って閉じてしまい，コンデンサで全縮された液は全て塔内へ還流されることになった。段数，原料供給段，リボイラーに加える熱量は変化させずそのまま運転を続けたところ，やがて定常状態に達した。この状態における，濃縮部操作線の傾き，回収部操作線の傾き，缶出液中の低沸点成分のモル分率を求めよ。

問６　問５の状況において，階段作図をリボイラーから上段に向かって行うことで，原料供給段での蒸気中の低沸点成分のモル分率を求めよ。ただし，解答冊子の図IV-3を使うこと。

第 **IV** 問答案 （ 2 ）枚の内の（ 1 ）枚

整理番号

(記入しない)

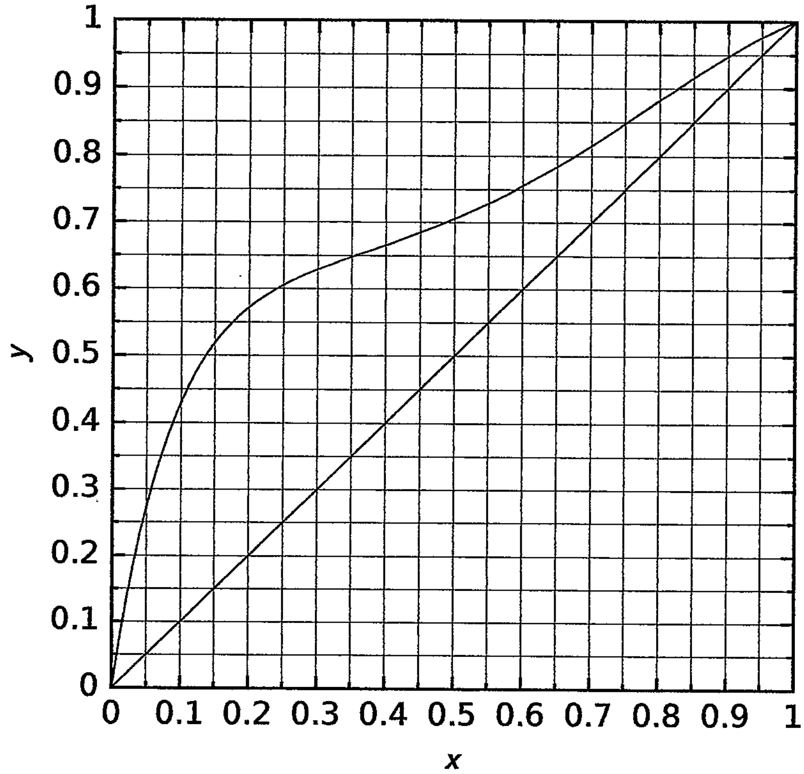


図 IV-1

第 **IV** 問答案 （ 2 ）枚の内の（ 2 ）枚

整理番号

(記入しない)

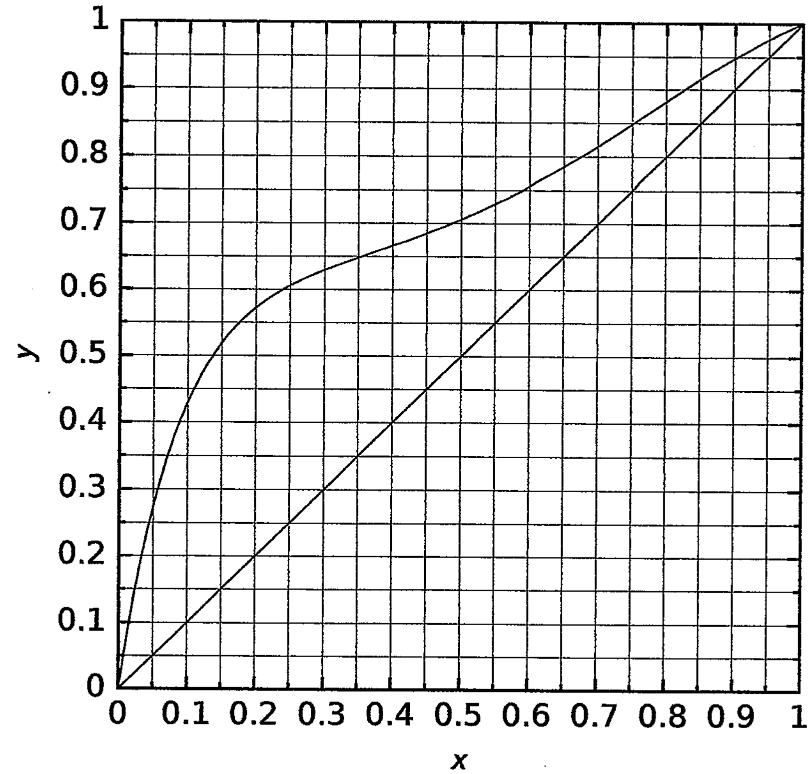


図 IV-2

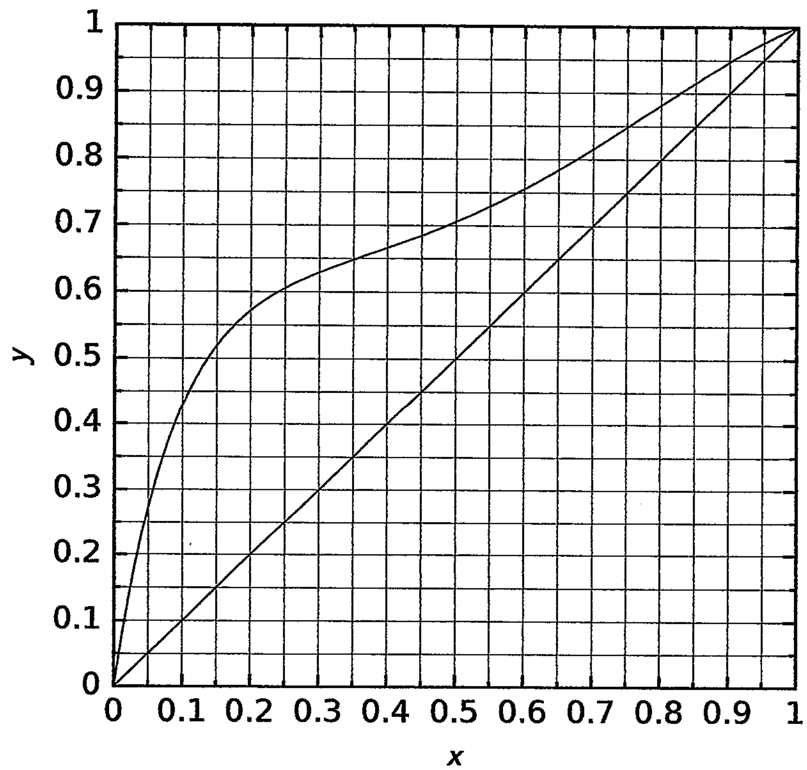


図 IV-3

問題　V　（１００点）

溶液中に溶解している微量成分 A を除去するために，溶液体積 V [m^3] の等温回分吸着装置を用いて吸着分離操作を行う。吸着剤は網状容器内に格納されており，網状容器ごと溶液内への投入，溶液からの取り出しができる。この操作を繰り返し実施することで溶液中の A の濃度を所定濃度以下にしたい。なお，取り出しの際の溶液のロスは無視できるほど小さく，Vは一定に保たれている。また，吸着装置内はよく攪拌されており完全混合状態とみなせ，溶液と吸着剤との接触も常に良好に保たれている。A の濃度 C [kg m^{-3}]は，溶液単位体積あたりの A の質量と定義する。吸着剤単位質量あたりに吸着されている吸着質の質量を平均吸着量 q_{m} [−] とすると，q_{m}に平衡な A の濃度 C^* [kg m^{-3}] とq_{m}の関係は，平衡定数 k_{m}[m^3 kg^{-1}]を用いて以下の式で与えられる。

$$q_{\mathrm{m}} = k_{\mathrm{m}} C^* \tag{1}$$

また，A の吸着速度は，次式で与えられる。

$$\frac{dq_{\mathrm{m}}}{dt} = K_{\mathrm{f}} S (C - C^*) \tag{2}$$

ただし，S : 吸着剤単位質量あたりの外表面積 [m^2 kg^{-1}]，K_{f} : 総括物質移動係数 [m s^{-1}] である。操作開始時の A の濃度は C_0 [kg m^{-3}]とし，一回の操作で溶液に投入する吸着剤量 m [kg]は毎回一定とする。なお，溶液に投入する吸着剤は常に新しいものを使用し，A は吸着していないとする。以下の問いに答えよ。

問１　溶液中の A の濃度と，吸着剤中への A の平均吸着量の変化に着目し，ここで実施する一回目の吸着操作の操作線（Cとq_{m}の関係）の式を導け。

問２　一回の吸着操作で溶液中の A の濃度が C となるまでの時間 θ [s] を導く式を求めよ。

問３　C_0を 0.20 kg m^{-3}とし，一回の吸着操作を 1100 s 実施したところ，A の濃度は 0.10 kg m^{-3}まで低下した。さらに，吸着平衡に達したとみなせるまで吸着操作を継続したところ，A の濃度は0.050 kg m^{-3}まで低下した。$k_{\mathrm{m}}/K_{\mathrm{f}}S$の値を求めよ。

問４　二回の繰り返し操作によって A の濃度を0.030 kg m^{-3}まで低下させる。C_0を 0.20 kg m^{-3}とし，一回目の処理時間を 1100 s と設定した際の二回目の処理に必要な時間を求めよ。

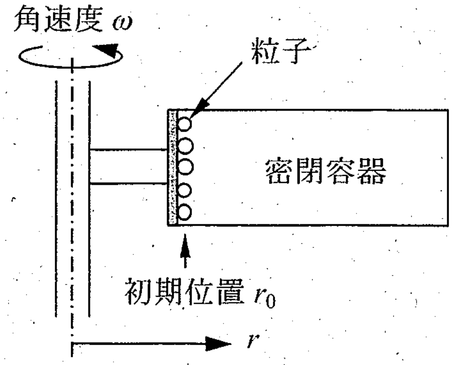
問５　二回の繰り返し操作によって A の濃度を0.030 kg m^{-3}まで低下させる。総処理時間が最小となるように操作を実施する場合の総処理時間を求めよ。なお，C_0は 0.20 kg m^{-3}とする。

問題 VI　（１００点）

平板に付着している球形粒子を遠心機の密閉容器内で脱離する（図VI参照）。容器内は液体で満たされており，粒子と平板の付着力 f_a は次式で表される。

$$f_a = k D_p \qquad (1)$$

ここで，k は定数，D_p は粒子径である。重力は，粒子と平板の付着力に比べて十分に小さいので無視してよい。密閉容器内の液体に移流はなく，ブラウン運動および粒子同士の相互干渉は無視できるが，粒子にはたらく遠心場の浮力は粒子の脱離に影響する。脱離後の粒子は，遠心力，浮力，流体抵抗（ストークス域）に支配されながら，遠心機の半径方向に移動する。遠心力と浮力は粒子の移動とともに大きくなるが，遠心力，浮力，流体抵抗は極めて短時間で釣り合って終末速度に達するので，粒子の移動速度は粒子の半径方向の位置の関数として表せる。式の導出には，粒子脱離時の角速度 ω，粒子密度 ρ_p，液体の密度 ρ_f（ただし，$\rho_f < \rho_p$），液体の粘度 μ，粒子の初期位置 r_0，移動する粒子の半径方向の位置 r，移動する粒子の半径方向の移動速度 v，粒子脱離後の時間 t を用いて，以下の問いに答えよ。



図VI

問１　粒子脱離時の角速度 ω を D_p を含む関数として表せ。

問２　D_p には分布があり，個数基準篩下分布 $F(D_p)$ を次式で近似する。

$$F(D_p) = \sqrt{a D_p - b} \qquad (2)$$

ここで，a と b は正の定数である。分布の下限値と上限値に対応する粒子径をそれぞれ D_{pS} と D_{pL} とおくとき，定数 a および定数 b を D_{pS} と D_{pL} を用いて表せ。

問３　問２で与えられた分布を用いて，初期付着粒子数に対する脱離した粒子数の割合 η を D_{pS}, D_{pL}, ω を含む関数として表せ。ただし，$0 < \eta < 1$ の範囲とする。

問４　半径方向に移動する粒子の速度 v を r, ω, D_p を含む関数として表せ。

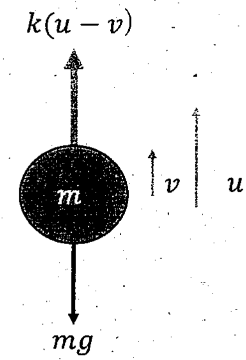
問５　半径方向に移動する粒子の位置 r を ω, D_p, t を含む関数として表せ。

問題 Ⅶ　（１００点）

気相流動床反応装置の中の触媒粒子の位置 x を，下方からのガス流速uを操作して制御する，粒子浮揚プロセスの制御系の設計を，次式の触媒粒子 1 個の一次元の運動方程式をモデルとして使って行おう。

$$m\frac{\mathrm{d}v}{\mathrm{d}t} = -mg + k(u - v) \qquad (1)$$

ここで，t：時間，m：触媒粒子の質量，g：重力加速度，k：正の係数，　v：触媒粒子の速度



図Ⅶ

問 1　初期定常状態($x(0) = v(0) = 0$)では，重力とガスから受ける力が釣り合っている($-mg + k\big(u(0) - v(0)\big) = 0$)とする。その初期定常状態からの変化量($\Delta x, \Delta v, \Delta u$)に関する微分方程式を上式より導け。

問 2　変化量($\Delta x, \Delta v, \Delta u$)をラプラス変換した変数$X(s), V(s), U(s)$を使って次式の伝達関数$G_1(s)$，$G_2(s)$を導け。

$$V(s) = G_1(s)U(s) \qquad (2) \qquad\qquad X(s) = G_2(s)V(s) \qquad (3)$$

問 3　粒子の速度$V(s)$を制御変数とし，ガス流速$U(s)$を操作変数とした，比例制御$U(s) = K_{C1}(R(s) - V(s))$ を設計した。このとき，$R(s)$は，粒子速度の設定値の定常状態の値$v(0)$からの変化量をラプラス変換した変数，K_{C1}はコントローラの比例ゲインを表す。このフィードバック制御系のブロック線図を描き，$R(s)$から $V(s)$と$X(s)$への伝達関数を導け。

問 4　上記の制御系で，速度$V(s)$の設定値$R(s)$にステップ状の変更を与えた場合，最終的には一定速度で粒子を移動させられるが，設定値変更に対してオフセットが残る制御系となることを示せ。

問 5　粒子の位置$X(s)$を制御変数として，ガス流速$U(s)$を操作変数とした比例制御$U(s) = K_{C2}(SP(s) - X(s))$ を設計した。このとき，$SP(s)$は，粒子位置の設定値の定常状態$x(0)$からの変化量をラプラス変換した変数を表す。また，K_{C2}は比例ゲインを表す。この制御系のブロック線図を描け。さらに，この比例制御で制御系が振動性を示さないためにK_{C2}が満たすべき条件を求めよ。また，ステップ状の$SP(s)$の変更に対し，この比例制御系でオフセットが残るか否かを明らかにせよ。

京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２４年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２３年８月２１日　１３：００ ～ １５：３０）

専門科目２

注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅵまで６題７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。

問題 I　（１００点）

問１および問２に解答せよ。

問１　高温熱源として燃焼ガスを用いる熱機関では，高温熱源の熱容量が有限であり，仕事を取り出すと高温熱源の温度が低下する。高温熱源として初期温度が T_{H} で圧力が環境と同じ P_0 にある 1 mol の理想気体を考える。高温熱源の温度と環境温度 T_0（一定）で作動するカルノーサイクルを考えることにより，高温熱源が T_{H} から T_0 まで冷却されるプロセスにおいて得られる最大仕事 W_{max} を求めよ。高温熱源の熱容量は C_P とし、温度によらず一定であるとせよ。

問２　物質 A と物質 B が温度 T で気液平衡状態にある系を考える。圧力が低いため，気体を理想気体と見なす。標準圧力を P_0 とすると，気体および液体中の成分 i の化学ポテンシャルは以下の式で表せる。

$$\mu_i(\mathrm{g}) = \mu_i^*(\mathrm{g}) + RT\ln(P_i/P_0) \qquad \text{(i)}$$

$$\mu_i(\mathrm{l}) = \mu_i^*(\mathrm{l}) + RT\ln\gamma_i x_i \qquad \text{(ii)}$$

$\mu_i(\mathrm{g}), \mu_i(\mathrm{l})$：気体および液体中の成分 i の化学ポテンシャル

$\mu_i^*(\mathrm{g}), \mu_i^*(\mathrm{l})$：純物質 i の標準状態における気体および液体の化学ポテンシャル

R：気体定数　　T：温度 [K]　　P_i：気相中の成分 i の分圧

γ_i：成分 i の活量係数　　x_i：液相中の成分 i のモル分率

（１）$\gamma_i = 1$ の系は理想溶液と呼ばれる。すべての組成で理想溶液と見なせる二成分系の液体の性質を分子間相互作用の観点から説明せよ。

（２）化学ポテンシャルに関する Gibbs–Duhem 式から以下の Duhem–Margules 式を導出せよ。

$$\left(\frac{\partial\ln P_{\mathrm{A}}}{\partial\ln x_{\mathrm{A}}}\right)_{P,T} = \left(\frac{\partial\ln P_{\mathrm{B}}}{\partial\ln x_{\mathrm{B}}}\right)_{P,T} \qquad \text{(iii)}$$

（３）成分 B が十分に希薄な場合，成分 A に関しては Raoult の法則が成立する。この条件下で成分 B に関して Henry の法則が成立することを Duhem–Margules 式から証明せよ。

（４）過剰ギブズエネルギー G^{E} に関する以下の式を導出せよ。

$$\frac{G^{\mathrm{E}}}{RT} = x_{\mathrm{A}}\ln\gamma_{\mathrm{A}} + x_{\mathrm{B}}\ln\gamma_{\mathrm{B}} \qquad \text{(iv)}$$

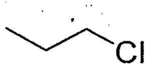
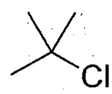
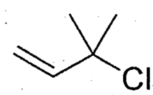
（５）常温常圧で水 1 mol とエタノール 1 mol を混合すると 820 J の発熱がある。また，水-エタノール系の混合溶液はすべての組成で $\gamma_i > 1$ である。水とエタノールの蒸気圧に関して分子間相互作用と混和状態の観点から考察せよ。

問題 II　（１００点）

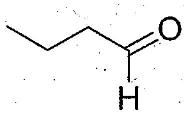
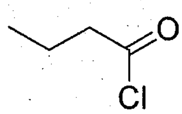
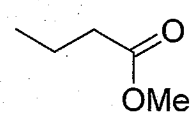
問１　以下の（１）～（５）の問いに答えよ。なお，（１）～（４）の解答は，例にならい不等号を用いて記号で答えよ。

解答例
（ア）　＞　（イ）　＞　（ウ）

（１）　以下の化合物（ア）～（ウ）をエタノールと反応させた。反応が速いものから順に並べよ。

（ア） 　（イ） 　（ウ） 

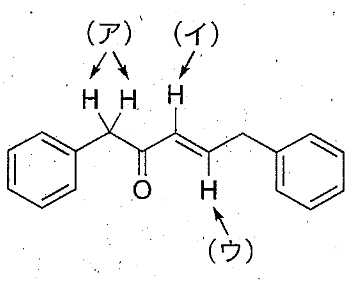
（２）　以下の化合物（ア）～（ウ）について，赤外吸収スペクトルにおける C＝O 伸縮振動の波数が大きいものから順に並べよ。

（ア） 　（イ） 　（ウ） 

（３）　以下の化合物（ア）～（ウ）について，^{13}C NMR において観測されるシグナルの数が多いものから順に並べよ。

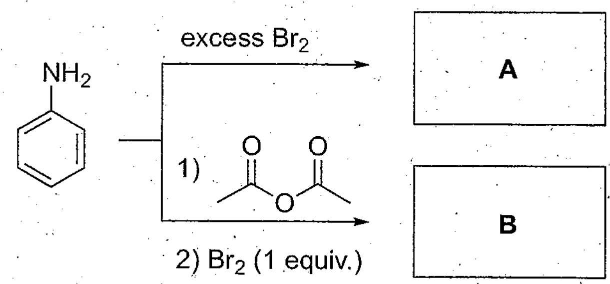
（ア）　4-chlorobenzaldehyde　　（イ）　1,3,5-trimethylbenzene
（ウ）　1,4-di-*tert*-butylbenzene

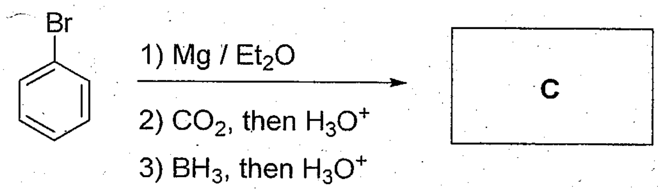
（４）　以下の化合物を塩基性重水（D_2O）に溶解させると一部の水素原子が重水素原子に交換される。化合物中に含まれる（ア）～（ウ）の水素原子のうち，重水素置換反応の反応速度が大きいものから順に並べよ。

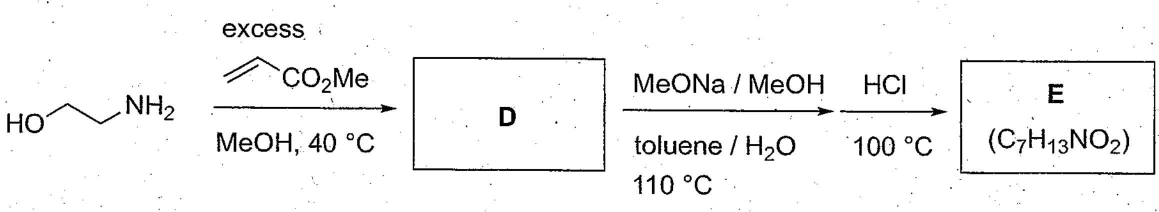


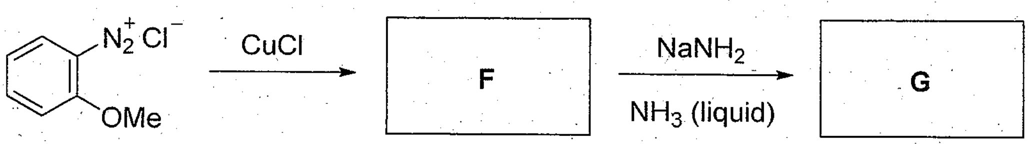
（次頁へ続く）

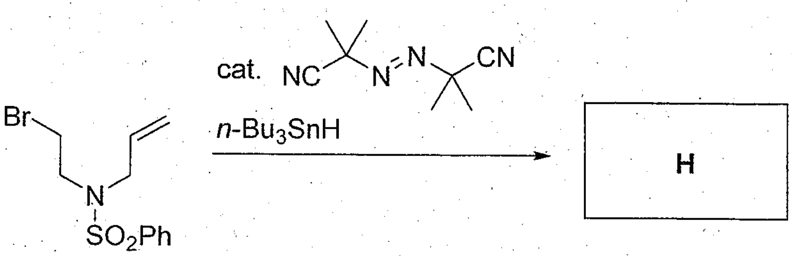
（5） 以下に示した合成反応について，空欄 **A〜J** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。

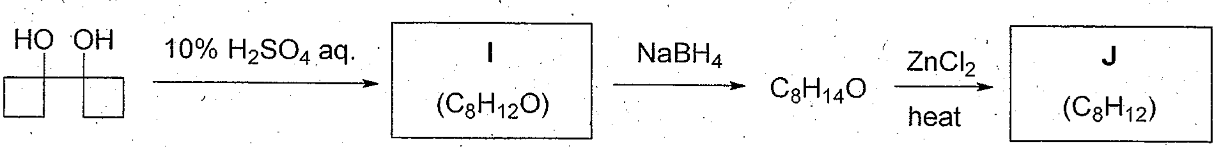












問題 III　（１００点）

次の３つの小問から２問を選択して解答せよ。選択した２つの小問について○印を解答冊子表紙の所定欄に記入すること。

問１　次の常微分方程式の解を求めよ。

(1) $\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = 2(1 + x^2)$,　　　　初期条件 $x(0) = 0$

(2) $\dfrac{\mathrm{d}^2 x}{\mathrm{d}t^2} + 2\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + 5x = 4e^{-t}$,　　初期条件 $x(0) = 1,\ x'(0) = -3$

ただし，$x'(t) \equiv \dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t}$ である。

問２　以下の問いに答えよ。

(1) 次式で表される関数 $f(x)$ をフーリエ変換せよ。

$$f(x) = \begin{cases} \cos x & (|x| \leq \pi) \\ 0 & (|x| > \pi) \end{cases}$$

ただし，フーリエ変換の定義は次式で与えられる。

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

(2) 以下の定積分を求めよ。

$$\int_{-\infty}^{\infty} \frac{x \sin(\pi x)}{1 - x^2} \mathrm{d}x$$

問３　複素数に関する以下の問いに答えよ。

(1) $e^{i\theta}$ のマクローリン展開を用いて，次のオイラーの公式を導出せよ。

$$e^{i\theta} = \cos\theta + i \sin\theta$$

(2) $\cos 3\theta$を$\cos\theta$を用いて表す式を導出せよ。

(3) 以下の複素積分を計算せよ。ただし閉曲線 C は複素平面上の点 $z = a$ を中心とした半径 R の円であり反時計回りを正の向きとする。また，n は自然数である。

$$\oint_C \frac{1}{(z - a)^n} \mathrm{d}z$$

問題 Ⅳ　（１００点）

図１に示す連続撹拌槽型反応器(CSTR)と管型反応器(PFR)を直列に接続した反応器システムで，次式で表される液相複合反応を行う。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{R} + \mathrm{S}; \quad r_1 = k_1 C_\mathrm{A} \qquad (1)$$

$$\mathrm{S} \rightarrow \mathrm{T}; \quad r_2 = k_2 C_\mathrm{S} \qquad (2)$$

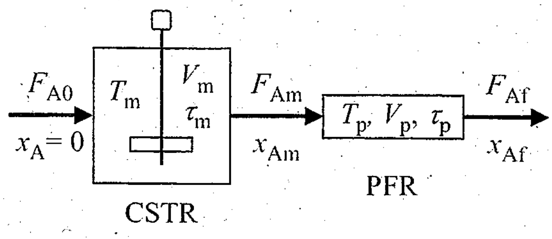


図１　反応器システム

ただし，r_1, r_2はそれぞれ反応(1)，(2)の反応速度 [mol m^{-3} s^{-1}]，k_1, k_2 は反応速度定数で，$C_\mathrm{A}, C_\mathrm{S}$ はそれぞれ成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}] と成分 S のモル濃度 [mol m^{-3}] である。

反応器システム入口基準で成分 A の反応率 x_A を考える。成分 A と不活性な溶媒からなる溶液(成分 A のモル濃度 C_{A0} = 1.0 kmol m^{-3})を反応器システム入口に供給し，成分 R を生産速度 F_{Rf} = 1.8 mol s^{-1} で生産する反応器システムを設計する。CSTR は温度 T_m，PFR は温度 T_p で運転し，CSTR 出口における成分 A の反応率は x_{Am} = 0.75，PFR 出口における成分 A の反応率は x_{Af} = 0.90 とする。

各温度における反応速度定数の値は，表１のとおりである。反応に伴う体積変化は無視できるものとする。以下の問いに答えよ。

表１　反応速度定数

温度	T_m	T_p
k_1 / s^{-1}	6.0×10^{-4}	2.1×10^{-3}
k_2 / s^{-1}	2.1×10^{-4}	1.7×10^{-2}

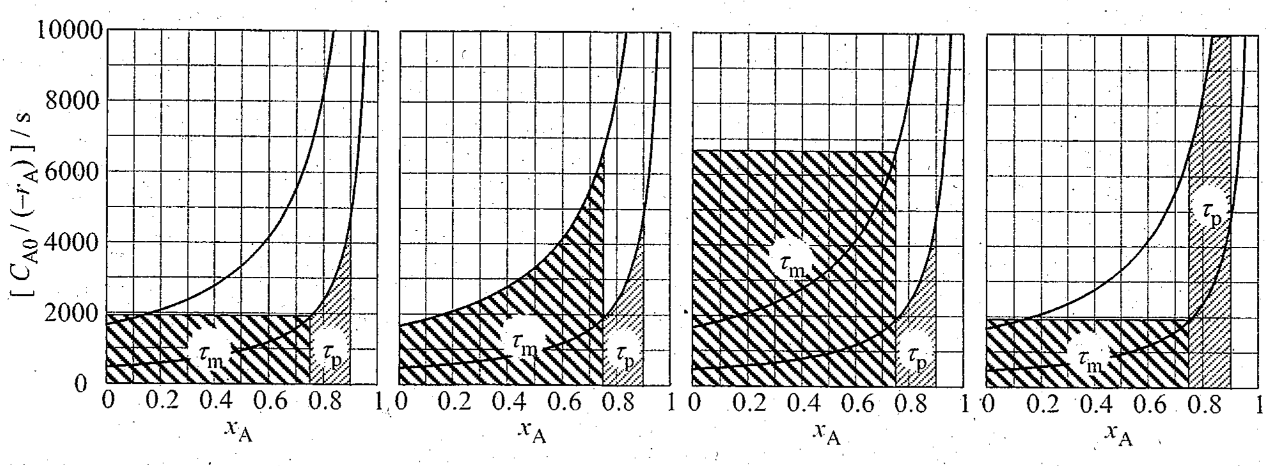
問１　反応器システム入口に供給するべき成分 A のモル流量 F_{A0} ならびに溶液の体積流量 v_0 を求めよ。

問２　CSTR の空間時間 τ_m と反応器体積 V_m，PFR の空間時間 τ_p と反応器体積 V_p を求めよ。

問３　CSTR 出口における成分 R, S, T のモル流量 $F_{\mathrm{Rm}}, F_{\mathrm{Sm}}, F_{\mathrm{Tm}}$ を求めよ。

問４　PFR 出口における成分 S のモル流量 F_{Sf} を求めよ。

問５　図(a)～(d)には $T_\mathrm{m}, T_\mathrm{p}$ における，C_{A0} と成分 A の消費速度 $-r_\mathrm{A}$ の比を x_A に対して示している。図(a)～(d)のうち，τ_m と τ_p を面積で適切に表示しているものを選べ。



図(a)　図(b)　図(c)　図(d)

問題 V　（１００点）

以下の式で表される気固反応は未反応核モデルに従う。

$$A(g) + B(s) \rightarrow C(g) + D(s) \quad ; \quad -r_{As} = k_s C_A^{\,n} \qquad (1)$$

ただし，r_{As} は固体 B 表面での成分 A の反応速度 [$\mathrm{mol\,m^{-2}\,s^{-1}}$]，$k_s$ は表面反応速度定数 [$\mathrm{mol^{1-n}\,m^{3n-2}\,s^{-1}}$]，$C_A$ は成分 A のモル濃度 [$\mathrm{mol\,m^{-3}}$]，n は反応次数である。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。この反応を半径 r_0 [m] の球形の固体 B 粒子を用いて行う。生成物層を含む粒子の半径は反応にともなって変化しないとする。ガス境膜物質移動抵抗が無視でき，気相中の成分 A のモル濃度 C_{Ab} [$\mathrm{mol\,m^{-3}}$] と温度が一定と見なせる条件において反応が進行するとき，以下の問いに答えよ。なお，生成物層内の成分 A の有効拡散係数を D_{eA} [$\mathrm{m^2\,s^{-1}}$]，未反応核の半径を r_c [m] とする。

問１　$n=1$ の場合について，擬定常状態を仮定して，粒子１個あたりの成分Aの消失速度 $-r_{pA,1}$ [$\mathrm{mol\,s^{-1}}$] を与えられた変数を用いて C_{Ab} を含む式で表せ。

問２　$n=0.5$ の場合について，$M=\dfrac{k_s r_c^{\,2}}{D_{eA}}\left(\dfrac{1}{r_c}-\dfrac{1}{r_0}\right)$ として，次の問いに答えよ。

（１）擬定常状態を仮定して，粒子１個あたりの成分Aの消失速度 $-r_{pA,0.5}$ を与えられた変数を用いて C_{Ab} を含む式で表せ。

（２）表面反応律速の場合の粒子１個あたりの成分Aの消失速度 $-r_{pA,0.5}{}^*$ を与えられた変数を用いて C_{Ab} を含む式で表せ。

（３）C_{Ab} を大きくすると，同じ r_c のときの $r_{pA,0.5}/r_{pA,0.5}{}^*$ はどのような値に漸近するか答えよ。

問３　次の（１）～（３）それぞれの場合について，C_{Ab} と律速過程の関係を理由とともに答えよ。ただし，同一の r_c における律速過程を考えればよい。また，C_{Ab} と律速過程の関係は，「C_{Ab} が十分小さいときは表面反応律速に，C_{Ab} が十分大きいときは生成物層内拡散律速に近づく。」や「C_{Ab} は律速過程に影響を及ぼさない。」のように答えればよい。

（１）$n<1$

（２）$n=1$

（３）$n>1$

問題 VI　（１００点）

溶液ＡとＢを原料として，製品ＰとＱを製造するプロセスがある。溶液ＡとＢの価格はそれぞれ１トンあたり 15 万円と 10 万円である。１トンの溶液Ａからは 2 kg の製品Ｐと 9 kg の製品Ｑを，１トンの溶液Ｂからは 4 kg の製品Ｐと 6 kg の製品Ｑを製造できる。また，製品ＰとＱはそれぞれ 40 kg 以上，90 kg 以上製造する必要がある。このプロセスに関する以下の問いに答えよ。

問１　溶液の購入金額の合計が最小となる溶液ＡとＢの量を求める問題を線形計画問題として定式化せよ。なお，制約は等式で記述すること。

問２　問１で求めた線形計画問題の初期可能解を求める問題を，人為変数を用いて定式化せよ。

問３　問２の線形計画問題をシンプレックス法によって解き，初期可能解を求めよ。なお，シンプレックス法においては可能な限り溶液ＡとＢの量を基底変数として選択すること。また，計算の過程を示すこと。

問４　シンプレックス法によって溶液の購入金額の合計が最小となる溶液ＡとＢの量，および潜在価格を求めよ。なお，シンプレックス法においては可能な限り溶液ＡとＢの量を基底変数として選択すること。また，計算の過程を示すこと。

問５　問４で求まる最適解において，制約の１つは潜在価格が０であるにもかかわらず制約式の等号が成立している。この制約はどれか。さらに，そのような解が得られる理由を潜在価格の一般的な解釈を踏まえて説明せよ。