京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２５年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２４年8月7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１０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－１のように，水平で無限に広い２枚の平板が間隔 D_0 で平行に置かれ，平板間には一様な密度 ρ で一定の粘性係数 μ の非圧縮性ニュートン流体が満たされている。上側 $y = D_0$ の板は静止したまま下側 $y = 0$ の板は水平方向（x 軸方向）に一定の速度 U で移動しており，平板間には x 軸方向に速度 $\boldsymbol{u} = u(y)\boldsymbol{e_x}$ の定常的な流れが生じている（$\boldsymbol{e_x}$ は x 軸方向の単位ベクトル）。この流れは時間変化せず，流体の圧力は x だけに依存する関数 $P(x)$，流体の応力は y だけに依存する関数 $\tau(y)$ で表されるものとする。重力や壁面でのスリップの影響はないものとして，以下の問いに答えよ。

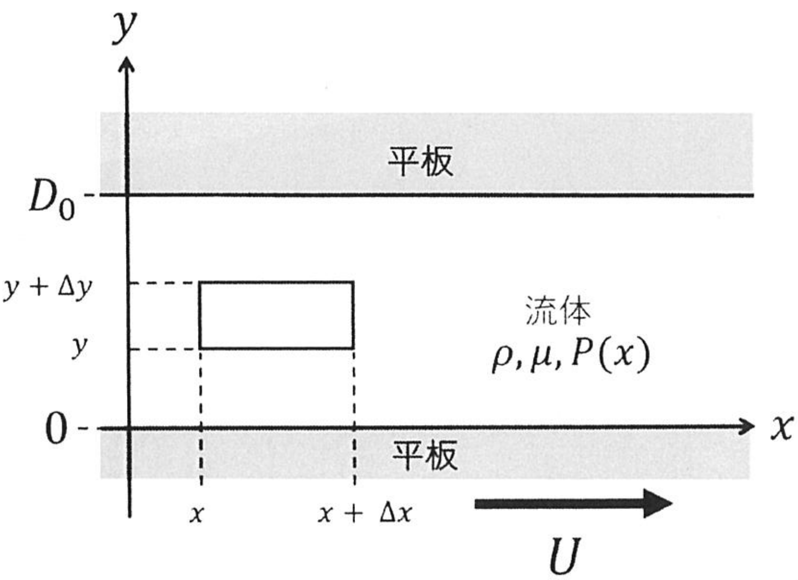
問１　流体中に長さ Δx，Δy の２辺を持つ微小部分を考える。

(a)　x 軸方向に働く流体の応力と圧力の間に成り立つつり合いの関係式を $P(x)$，$P(x+\Delta x)$，$\tau(y)$，$\tau(y+\Delta y)$，Δx，Δy を用いて記せ。

(b)　(a)の結果とニュートンの粘性則を用い，さらに $\Delta x \to 0$，$\Delta y \to 0$ の極限を取ることで，流体の運動方程式を導け。

問２　流れの速度 $u(y)$ を求めよ。解答には $\frac{dP}{dx}$ を用いてよい。

問３　流路の断面を通過する奥行き単位長さあたりの流量 $Q = \int_0^{D_0} u(y)dy$ を求めよ。解答には $\frac{dP}{dx}$ を用いてよい。



図Ｉ－１

（次頁へ続く）

次に，非圧縮性ニュートン流体を満たしたまま上側の平板を交換し，図Ⅰ-2のように上側の平板を下側の平板に対して傾けて置いた。平板の間隔は左端の位置 A（$x=0$）で D_A，右端の位置 B（$x=L$）で D_B であり（ただし，$D_A > D_B$），間隔 $D(x) = D_A + (D_B - D_A)\frac{x}{L}$ は両端の水平距離 L に比べて十分小さいものとする（$D(x) \ll L$）。上側の板は傾いて静止したまま下側の板が x 軸の正の方向にゆっくりと一定の速度 U で移動しており，平板間には速度 $\boldsymbol{u} = u(y)\boldsymbol{e}_x$ の定常的な流れが生じている。このとき $D(x)$ は十分緩やかに変化しており，流体は各位置で x 軸方向に流れているとみなせるため，問２と問３で求めた $u(y)$ と Q において D_0 を $D(x)$ に置き換えることができるものとする。平板間より外側の流体の圧力は P_0 で一定であるとして，以下の問いに答えよ。

問４　流れは定常的であり，流量 Q は x によらず一定である。位置 A における流体の圧力 P_0 を基準とするとき，平板間の流体の圧力 $P(x)$ は次式で与えられる。

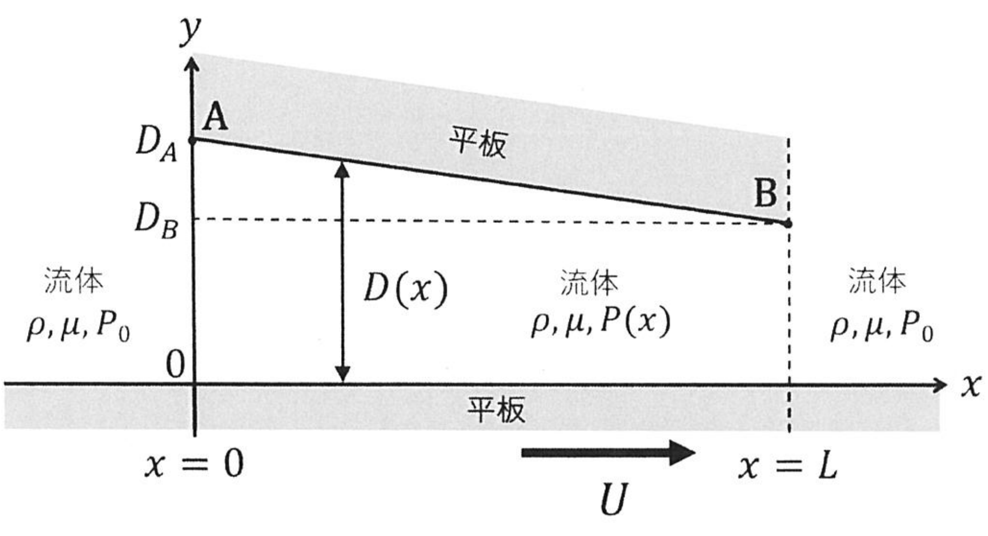
$$P(x) = P_0 + 6\mu\frac{L}{\boxed{イ}}\left\{U\left(\frac{1}{\boxed{ロ}} - \frac{1}{D_A}\right) - Q\left(\frac{1}{\boxed{ハ}} - \frac{1}{\boxed{ニ}}\right)\right\}$$

$\boxed{イ}$ ～ $\boxed{ニ}$ を求めて上の式を完成させよ。

問５　流量 Q を U，D_A，D_B を用いて表せ。

問６　圧力 $P(x)$ が最大となる位置の x 座標（$x = X$，ただし $0 < X < L$）を求めよ。また，流路の３つの領域 ① $0 < x < X$，② $x = X$，③ $X < x < L$ における流れの速度分布の概形をそれぞれ図示せよ。

問７　平板間の流体が上側の板に対して鉛直方向に及ぼす奥行き単位長さあたりの力の大きさ $f = \int_0^L P(x)\,dx$ を求めよ。



図Ⅰ－2

問題　Ⅱ　（１００点）

図Ⅱのように，半径Rの長い円管の内部に，密度ρ，比熱容量c_p，熱伝導率k，粘度μのニュートン流体を一定の体積流量Qで流し，長さLの円筒状ヒーターで管壁から熱流束q_0で均等に加熱する。円管の半径方向をr軸，流れ方向をz軸とすると，管壁面$(r = R)$における熱流束は，$0 \leq z \leq L$の範囲では$q_r = -q_0$，それ以外では$q_r = 0$である。ρ，c_p，k，μ，q_0は正の定数で，流体は円管内で十分に発達した層流となっており，系は定常状態にあるものとする。以下の問いに答えよ。円管壁の厚さ，ヒーター末端の影響，z軸方向の熱伝導，流体の粘性発熱は無視してよい。

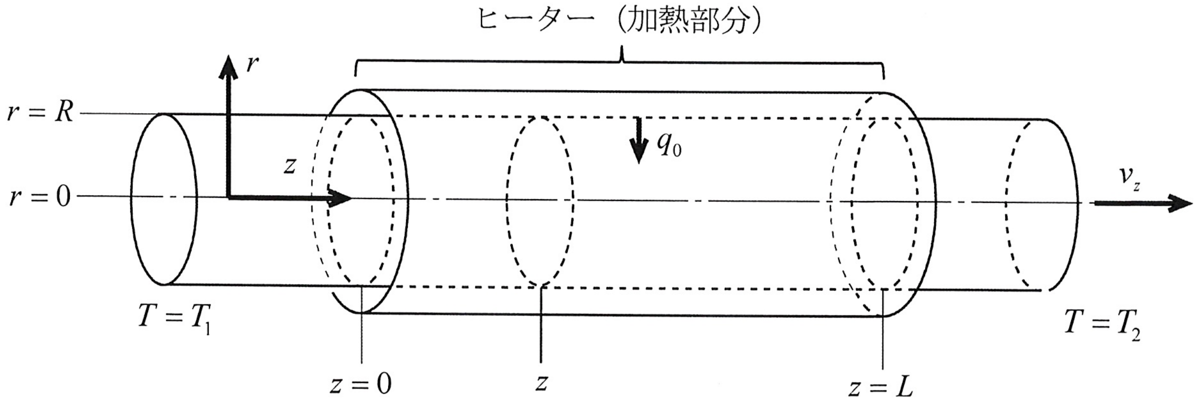


図 Ⅱ

問１ 円管内の流速分布は式(1)で表される。式(1)を完成させよ。vは円管中心の流速で，流体と管壁の間に滑りはないものとする。

$$v_z(r) = v\left[1 - \boxed{}\right] \tag{1}$$

問２ 体積流量Qをvを用いて表せ。

問３ 単位時間あたりにヒーターから流体に供給される熱量をq_0を用いて表せ。

問４ 円管内の流体の温度分布を$T(r,z)$とする。温度T_1で流入する流体が，加熱領域の始点$z = 0$から終点$z = L$までの間に獲得する単位時間あたりの熱量は，式(2)で与えられる。$T(r,L)$とvを用いて式(2)を完成させよ。

$$\int_0^R \left[\boxed{}\right] dr \tag{2}$$

問５ 温度T_1で流入した流体が，混合平均温度T_2で流出した。Qを用いて比熱容量c_pを表せ。

問６ $z = L$の断面において，流体の温度分布は式(3)で与えられる。管壁温度T_wと混合平均温度T_2を用いて，熱伝導率kを表せ。

$$T(r,L) = T_w + \frac{q_0 R}{k}\left[-\frac{3}{4} + \left(\frac{r}{R}\right)^2 - \frac{1}{4}\left(\frac{r}{R}\right)^4\right] \tag{3}$$

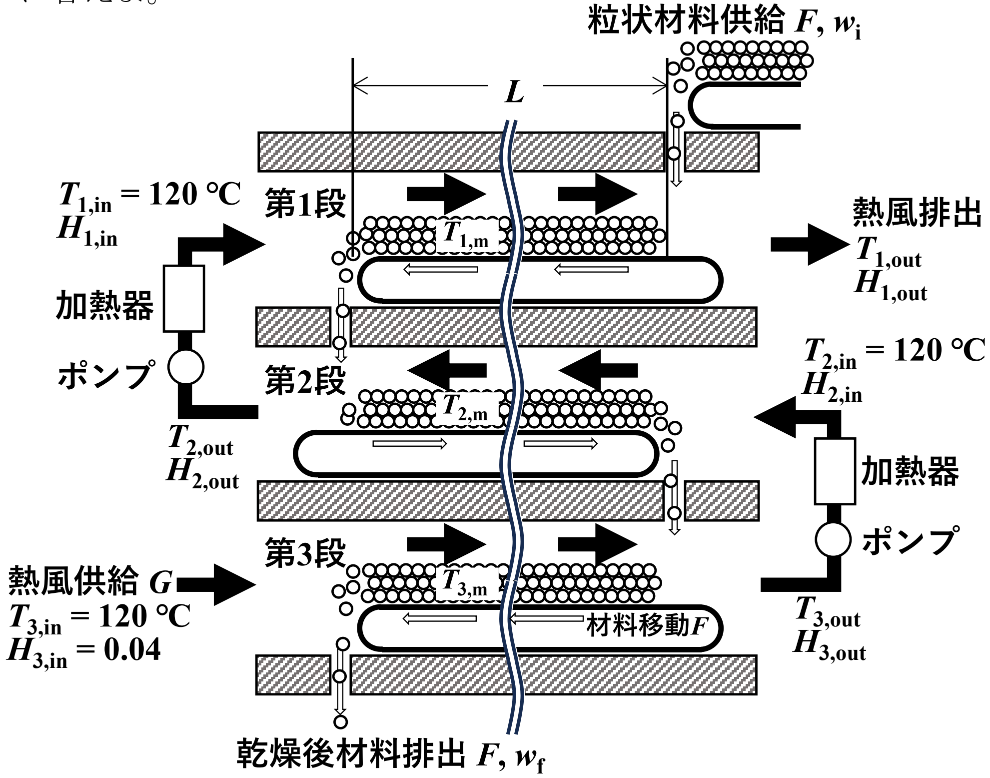
問題 Ⅲ　（１００点）

問題の解答に必要な湿度図表を，解答冊子の問題III解答用ページに示す。(同図では一般的な湿度図表から湿り空気の比熱容量，比容の情報を省略している。）含水率および湿度は，それぞれ水分質量の材料乾燥質量に対する比，水分質量の乾き空気質量に対する比と定義する。

初期含水率 $w_{\mathrm{i}} = 0.03$ の粒状材料を図III−1 に示す多段式通風乾燥機に供給する。図中，温度 T，湿度 H の下付数字は段位置，下付記号 in, out, m はそれぞれ各段における入口，出口，材料を意味する。材料は無水材料供給速度 $F = 0.50\ \mathrm{kg\ s^{-1}}$ で最上段（第1 段）に供給され，輸送方向の長さ $L = 10$ m，幅 $W = 1$ m の材料層がベルトコンベアにより輸送された後に下の段（第 2 段）に落下する。同様の輸送は第 3 段まで方向を変えて行われる。温度 $T_{3,\mathrm{in}} = 120$ ℃，湿度 $H_{3,\mathrm{in}} = 0.04$ の熱風は第 3 段から乾き空気質量流量 $G = 0.13\ \mathrm{kg\ s^{-1}}$ で供給され，向流で材料層と接触した後に $T_{2,\mathrm{in}} = 120$ ℃に加熱されて第 2 段に再供給される。第 2 段から排出される熱風は再度 $T_{1,\mathrm{in}} = 120$ ℃に加熱され第 1 段に供給される。なお，上記以外の各段の間の熱風の出入りは無視できる。第3段から落下する材料は製品として取り出される。この乾燥操作は定常状態にある。

材料の次段への落下は瞬時でありそのときの水の蒸発は無視できる。また，落下時に材料が下段に持ち込む顕熱が乾燥に与える影響も無視できるものとする。すべての段で断熱条件の表面蒸発期間となっており，材料温度は熱風の温度と湿度で決まる湿球温度で各段において均一であるとする。熱風から平面とみなした材料層表面への熱伝達率 $h = 0.020\ \mathrm{kJ\ m^{-2}\ s^{-1}\ K^{-1}}$，および乾燥空気質量あたりの湿り空気の比熱容量 $C_{\mathrm{H}} = 1.05\ \mathrm{kJ\ kg^{-1}\ K^{-1}}$ は装置内で一定であると近似する。

下の問いに答えよ。



図Ⅲ−1

（次頁へ続く）

問１　材料層の長さ L と第３段入口，出口の熱風温度 $T_{3,\mathrm{in}}$，$T_{3,\mathrm{out}}$ および第３段の材料温度 $T_{3,\mathrm{m}}$ との関係は式(1)で示される。材料層終端から熱風の流れ方向の距離 z と $z+\Delta z$ の間の微小区間（図Ⅲ−2）における熱収支から同式を導出せよ。

$$L = \frac{GC_{\mathrm{H}}}{hW} \ln\left(\frac{T_{3,\mathrm{in}} - T_{3,\mathrm{m}}}{T_{3,\mathrm{out}} - T_{3,\mathrm{m}}}\right) \qquad (1)$$

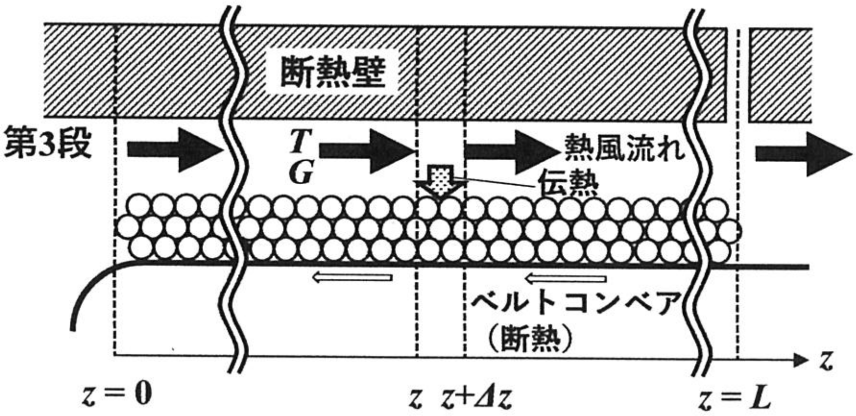
問２　第３段における材料温度 $T_{3,\mathrm{m}}$ を求めよ。

問３　第３段から排出される熱風の温度 $T_{3,\mathrm{out}}$ を求めよ。

問４　湿度図表に，第３段に供給され第１段から排出されるまでの熱風の状態の変化を示す線を書き込め。また，装置から排出される熱風の温度 $T_{1,\mathrm{out}}$ と湿度 $H_{1,\mathrm{out}}$ を求めよ。

問５　装置全体における単位時間あたりの水の蒸発量 [kg s^{-1}]を求めよ。

問６　装置出口における材料の含水率 w_{f} を求めよ。



図Ⅲ−2

問題 IV　（１００点）

充填塔を用いたガス吸収を考える。塔底から溶質成分を含むガスを，塔頂から吸収液をそれぞれ供給する。変数を以下のように定める。

x：溶質成分の液相中のモル分率
y：溶質成分の気相中のモル分率
x_1：溶質成分の塔底での液相中のモル分率
y_1：溶質成分の塔底での気相中のモル分率
x_2：溶質成分の塔頂での液相中のモル分率
y_2：溶質成分の塔頂での気相中のモル分率
G_M'：同伴ガスのモル流量
L_M'：溶媒のモル流量

同伴ガスは塔頂から，吸収液は塔底から全て流出し，同伴ガスの吸収および溶媒の蒸発は無視できるものとする。系は定常状態にあるとして，以下の問いに答えよ。なお，希薄系の近似は用いないこと。

問１　塔底と塔頂の間で成立する溶質成分の物質収支式を，x_1，y_1，x_2，y_2，G_M'，L_M' を用いて示せ。

問２　問１の結果から，最小液ガス比$(L_M'/G_M')_{\min}$を表す式を，x_2，y_1，y_2，および，y_1 に平衡な液相中のモル分率 x_1^*を用いて示せ。

問３　アセトンと空気の混合ガスを供給し，アセトンの 80 %を吸収させたい。塔底でのアセトンのモル分率は 0.10 であり，吸収液として純水を用いる。このときの最小液ガス比$(L_M'/G_M')_{\min}$を求めよ。なお，溶解平衡関係は $y = 1.6\,x$ であるとする。ただし，数値は有効数字 2 桁とせよ。

問４　問３の場合に，最小液ガス比の 2 倍の液ガス比 L_M'/G_M'で操作する。このときの操作線の式を x と y のみを用いて示せ。ただし，数値は有効数字 2 桁とせよ。

問題 V　（１００点）

電解質水溶液中の荷電粒子の周囲には電気二重層が形成される。この層の厚さ λ は Debye 長と呼ばれ，z:z型（カチオンの価数が$+z$，アニオンの価数が$-z$）の電解質水溶液中の球形荷電粒子の場合は式(1)で与えられる。

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2z^2 e^2 n}} \tag{1}$$

ここで，ε_0 は真空の誘電率，ε_r は溶媒の比誘電率，e は素電荷，k_B は Boltzmann 定数，T は系の絶対温度，n は荷電粒子から十分に離れた場所でのカチオン（あるいはアニオン）の数密度である。

問１　電気二重層について述べた下記文章の（　）内に入る語句を答えるとともに，その語句を簡単に説明せよ。

電解質水溶液中の荷電粒子の周囲には電気二重層が形成される。電気二重層は２つの層で形成されており，それぞれ荷電粒子表面に近い方から（①）と（②）と呼ばれる。

問２　ある電解質濃度における Debye 長が λ_0 であった。電解質濃度を α 倍にしたときの Debye 長を λ_0 を用いて表せ。ただし電解質濃度以外の値は不変である。

（次頁へ続く）

荷電粒子が Debye 長に比べて十分に大きく，さらに電気二重層が問１の②の層のみで形成されている場合を考える。この場合，粒子表面から距離 x における電荷密度 $\rho(x) = zen^+(x) - zen^-(x)$と電位 $\psi(x)$ との関係は，式(2)の Poisson 方程式で与えられる。ここで，$n^+(x)$，$n^-(x)$ は粒子表面から距離 x におけるカチオンとアニオンの数密度である。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon_0\varepsilon_r} \tag{2}$$

一方，$n^+(x)$，$n^-(x)$ はそれぞれ式(3)の Boltzmann 分布によって $\psi(x)$ と関係づけられる。

$$n^+(x) = n\exp\left(\frac{-ze\psi(x)}{k_BT}\right), \quad n^-(x) = n\exp\left(\frac{ze\psi(x)}{k_BT}\right) \tag{3}$$

問３　式(2)と式(3)より，x の関数として$\psi(x)$ のみを含む微分方程式（Poisson-Boltzmann 方程式）を導出せよ。

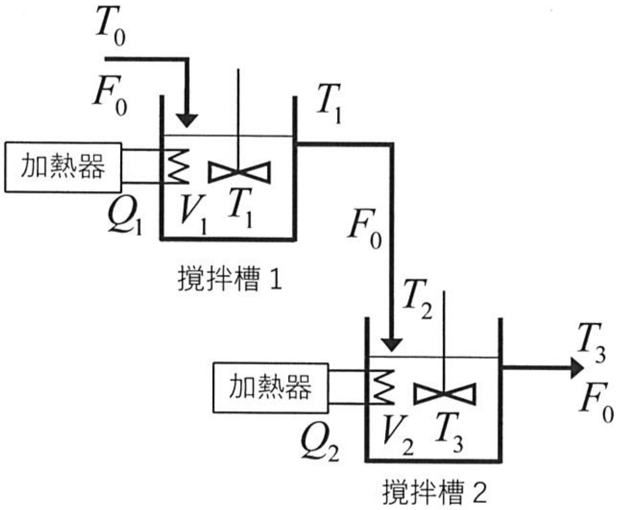
問４　問３で導出した式に対して $\psi(x) \ll (k_BT/ze)$ の仮定を導入し，式(4)の微分方程式（線形化 Poisson-Boltzmann 方程式）を導出せよ。κ は x によらない正の定数である。

$$\frac{d^2\psi(x)}{dx^2} = \kappa^2\psi(x) \tag{4}$$

問５　Debye 長 λ と κ の関係を導出せよ。

問題 VI　（１００点）

加熱撹拌槽システムを図VIに示す。図中の T_0 ～T_3 は温度 [K]，F_0 は流量 [L min^{-1}]，Q_1，Q_2 は加熱量 [kJ min^{-1}]を表す。各槽内の液容量（液ホールドアップ）V_1，V_2 [L]は一定に保たれており，完全混合状態とみなしてよい。撹拌槽１から流出した温度 T_1 の流体は配管を通り温度変化することなく 0.5 min 後に撹拌槽２に流入している。



図VI

撹拌槽１，２のエネルギー収支式はそれぞれ以下の式(1)，(2)で表せる。

$$V_1 \rho c_P \frac{dT_1}{dt} = F_0 \rho c_P \left(T_0 - T_1\right) + Q_1 \tag{1}$$

$$V_2 \rho c_P \frac{dT_3}{dt} = F_0 \rho c_P \left(T_2 - T_3\right) + Q_2 \tag{2}$$

ここで，ρc_P は単位体積当りの熱容量 [kJ K^{-1} L^{-1}]であり，定数とみなしてよい。

システムの初期定常状態 $F_0 = \bar{F}_0, T_0 = \bar{T}_0, T_1 = T_2 = \bar{T}_1, T_3 = \bar{T}_3, Q_1 = \bar{Q}_1, Q_2 = \bar{Q}_2$ から１～３の操作を個別に行い，それぞれ以下の結果を得た。

1．F_0 をステップ状に 2 L min^{-1} 減少させると，T_1 は一次遅れ系とみなせる挙動を示し，22 min 後には 4 K 上昇し，最終的には 6 K 上昇した。また，T_3 は最終的に 10 K 上昇した。
2．Q_1 をステップ状に 100 kJ min^{-1} 増加させると，T_1 は一次遅れ系とみなせる挙動を示し，最終的に 2 K 上昇した。
3．Q_2 をステップ状に 200 kJ min^{-1} 増加させると，T_3 は一次遅れ系とみなせる挙動を示し，最終的に 4 K 上昇した。また，T_3 の初期変化速度は 0.4 K min^{-1} であった。

以上の結果を用いて，次の問いに答えよ。ただし，変数 $X(t)$ の初期定常状態 $\bar{X}$ からの正の変化量を $\Delta X\ (= X(t) - \bar{X})$，$\Delta X$ をラプラス変換した変数を $X(s)$ と表す。

問１ 式(1)を線形化し，以下の微分方程式を導け。また，係数 a_1 ～ a_4 を $\bar{X}$ および V_1，ρc_P を用いて表せ。

$$a_1 \frac{d\Delta T_1}{dt} = -\Delta T_1 + a_2 \Delta Q_1 + a_3 \Delta T_0 + a_4 \Delta F_0 \tag{3}$$

問２ F_0, T_0, Q_1 から T_1 への伝達関数を a_1 ～ a_4 を用いて表せ。

（次頁へ続く）

問３ 操作１～３の結果を用いて，伝達関数 $T_1(s)/F_0(s)$ および伝達関数 $T_3(s)/F_0(s)$ を s のみを変数とする数式で表せ。

問４ T_3 を制御変数，Q_2 を操作変数，Q_1, F_0, T_0 を外乱とするフィードバック系のブロック線図を示せ。このとき，操作１～３に基づいて導出できる伝達関数を用い，コントローラの伝達関数は G_C とせよ。

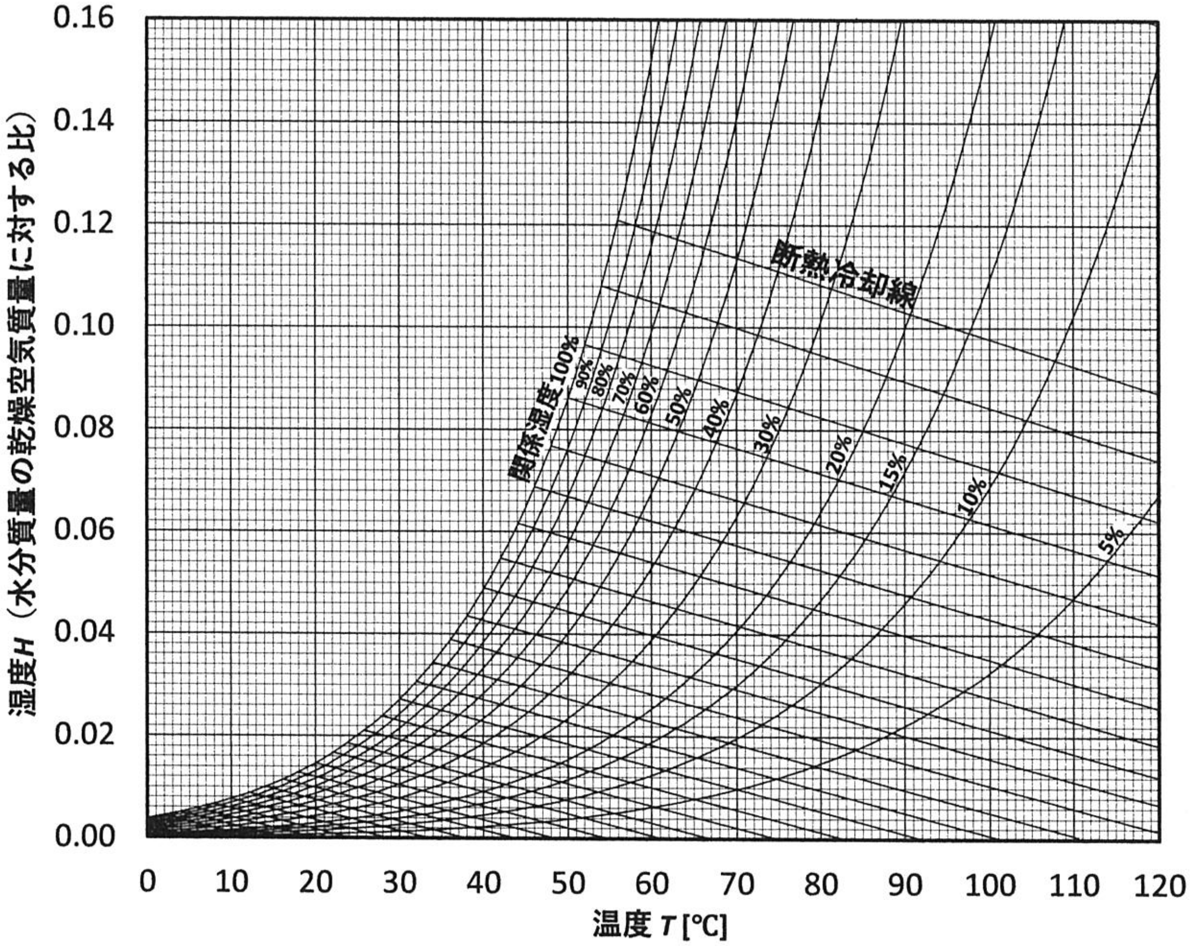
問５ T_3 を制御変数，Q_1 を操作変数，Q_2, F_0, T_0 を外乱とするフィードバック系のブロック線図を問４と同様に示せ。

問６ 問４と問５の制御構造のどちらがより良い制御を実現できるか答えよ。また，その理由を 100 字程度で述べよ。

第 Ⅲ 問答案 （　　）枚の内の（　　）枚

整理番号

（記入しない）



湿度図表（湿度対温度）

京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２５年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２４年8月7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）

反応式 (1) に示す不可逆反応により，モル分率 0.952 の成分 R1 とモル分率 0.048 の不活性成分 I から成る原料 A と，モル分率 1.00 の成分 R2 から成る原料 B から，成分 P のモル分率が 0.990 となる製品を P の生産速度 99.0 kmol h^{-1} で製造する。

$$\mathrm{R1} + \mathrm{R2} \longrightarrow \mathrm{P} \qquad (1)$$

反応器では反応式 (2) に示す可逆反応により，副生成物 D が生成する。

$$2\,\mathrm{R2} \rightleftarrows \mathrm{D} \qquad (2)$$

図Iに示すフローのプロセスを用いるものとし，設定条件や仮定は以下のとおりとして，問１～３に答えよ。

[設定条件]

・反応器での成分 R1 の単通反応率（反応器入口基準の反応率）を 0.900 とする。
・反応器入口の成分 R1 と R2 のモル流量が同じとなるようにする。
・分離器１では，成分 R1，R2 の混合物と成分 P，D，I の混合物に完全に分離し，前者は反応器入口にリサイクルし，後者は分離器２へ供給する。
・分離器２では，成分 P，D の混合物と成分 D，I の混合物に分離し，前者は製品流れ⑥となり，後者は一部をパージして，反応器入口へリサイクルする。

[仮定]

・定常状態である。
・反応器内の成分はすべて気体である。
・反応 (2) は迅速に進行し，反応器出口では平衡に達する。

問１　反応 (1) の反応進行度 ξ_1 およびメイクアップ流れ①の成分 R1 のモル流量を求めよ。

問２　流れ⑦のパージ率（流れ⑦に対するパージ流れ⑧の流量割合）を10.0％としたとき，<u>反応器出口流れ③の成分 D のモル流量が，成分 R2 のモル流量の 4.20 倍</u>となった。次の問いに答えよ。

(a)　下線部の関係を，反応器入口流れ②の成分 D のモル流量 F_{D2} および反応 (2) の反応進行度 ξ_2 を用いた式で表せ。

(b)　ξ_2 およびメイクアップ流れ①の成分 R2 のモル流量を求めよ。

（次頁へ続く）

問３　反応器出口温度の設定を問２の場合から変更したところ，反応 (2) の平衡定数が 2.69 倍となった。流れ⑦のパージ率 γ のみを変更して，メイクアップ流れ①の成分 R2 の流量を問２の場合と同じにしたい。次の問いに答えよ。

(a)　反応器出口流れ③の成分 D および成分 I のモル流量を γ を用いて表せ。

(b)　γ を求めよ。

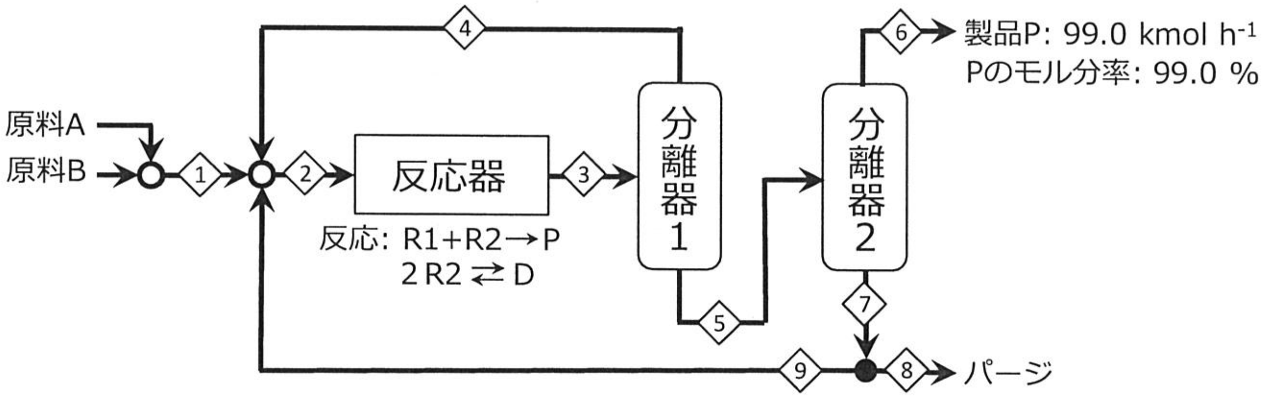


図 I

問題 II　（１００点）

純物質Aは，圧力$P = P_1$，温度$T = T_1$で相αと相βの間で一次相転移を示す。αとβのモル体積 v は圧力，温度によらず一定とみなせ，$v_\alpha < v_\beta$の関係がある。また，両相のモルエントロピー s には$s_\alpha > s_\beta$の関係がある。ここで，添字は相を表す。この相転移現象を，ギブス自由エネルギーGおよび１モルあたりのGである化学ポテンシャルμを用いて記述することを考える。以下の問いに答えよ。なお，各種熱力学量は必要に応じて，通例にしたがって定義せよ。

問１　αとβが共存する平衡状態において，温度，圧力一定条件下でαからβに，Aを微小物質量dnだけ移動させる操作を考える。この操作によってαを構成するAの物質量はdn減少しβを構成するAの物質量はdn増加するが，それによって生じるGの微小変化dGから，両相の化学ポテンシャルμ_α，μ_βに関する平衡条件を導出せよ。

問２　圧力P_1におけるμ_α，μ_βとTの関係を，Tを横軸，μを縦軸に取ったグラフ上に，その概形を相転移温度がわかるように図示した上で，相転移温度以上の温度でαとβのどちらが安定相かを，理由とともに答えよ。

問３　圧力P_2 ($P_2 > P_1$)，温度T_1における系の平衡状態が，i) α，ii) β，iii) αとβの共存状態のいずれであるかを，理由とともに答えよ。

問４　温度Tにおけるαからβへの相転移に伴う，モルエントロピー変化とモルエンタルピー変化の関係を求めよ。α，βのモルエンタルピーは，h_α，h_βとせよ。

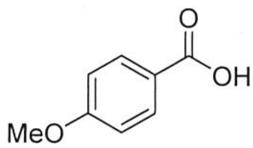
問５　転移に伴うモルエンタルピー変化が温度と圧力に依存しないと近似することで，P–T 線図における相境界の圧力を温度の関数として導出せよ。

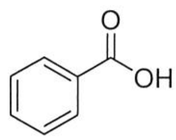
問題 Ⅲ　（１００点）

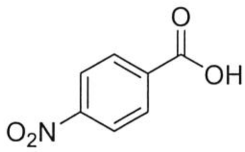
以下の（1）～（5）の問いに答えよ。なお，（1）～（3）の解答は，例にならい不等号を用いて記号で答えよ。

解答例
（ア）　＞　（イ）　＞　（ウ）

（1）　以下の化合物（ア）～（ウ）を，強い酸から順に並べよ。

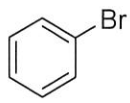
（ア）


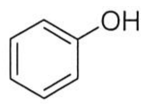
（イ）


（ウ）


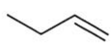
（2）　以下の化合物（ア）～（ウ）を，芳香族ニトロ化反応が速いものから順に並べよ。

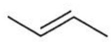
（ア）

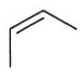

（イ）


（ウ）


（3）　以下の化合物（ア）～（ウ）を，水素化熱が大きいものから順に並べよ。

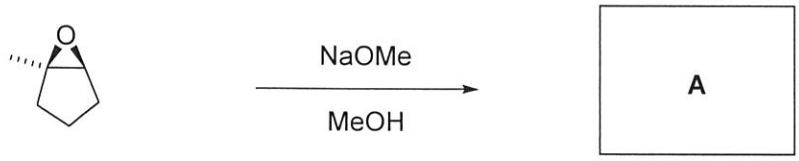
（ア）


（イ）


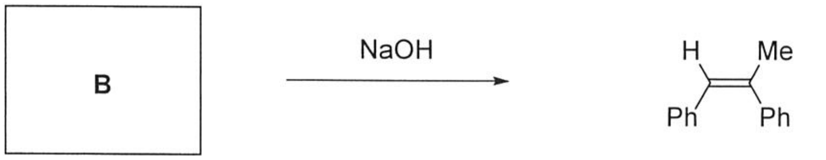
（ウ）


（次頁へ続く）

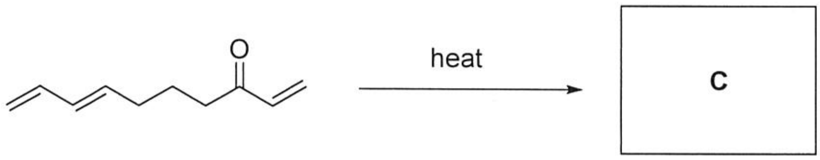
（4） 以下に示した反応について，空欄 **A** ～ **F** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお，空欄 **A, B** および **C** の化合物については<u>立体化学がわかるように</u>記せ。



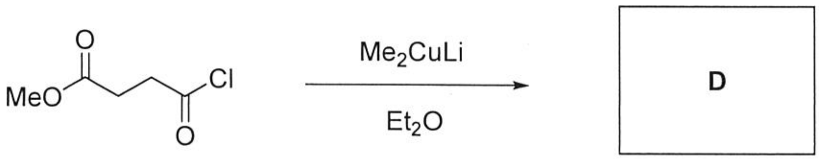
立体化学

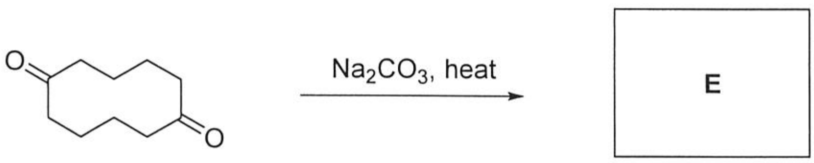


($C_{15}H_{15}Br$)
立体化学

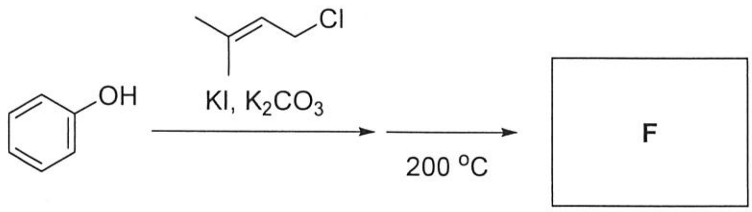


立体化学





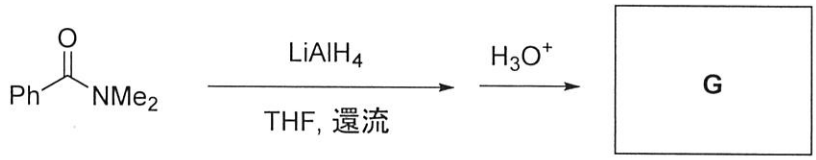
($C_{10}H_{14}O$)

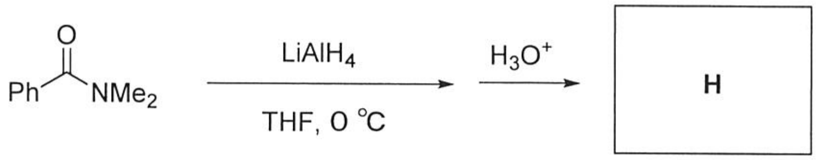


($C_{11}H_{14}O$)

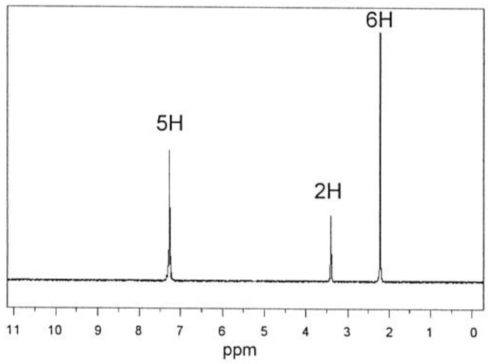
（次頁へ続く）

（5） アミドと水素化アルミニウムリチウムの反応では反応条件によって異なる生成物を与える。以下に示す ^{1}H NMR スペクトルならびに赤外吸収スペクトルを参考にして，化合物 **G** および **H** にあてはまる最も適切な構造式を記せ。

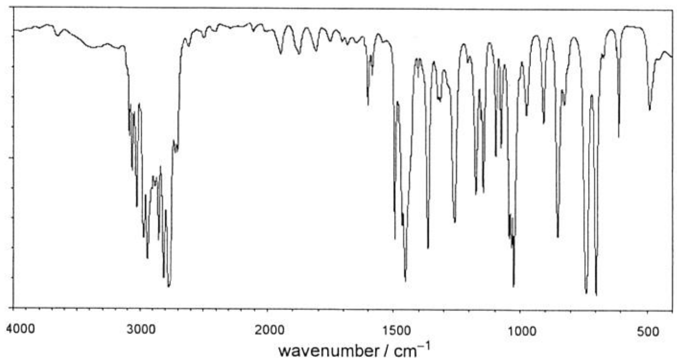




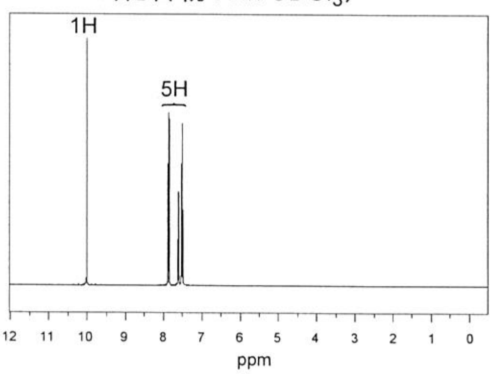
^{1}H NMR（化合物 **G** in $CDCl_3$）



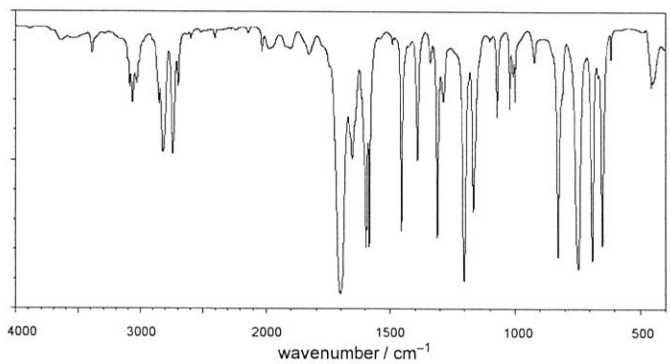
IR（化合物 **G**）



^{1}H NMR（化合物 **H** in $CDCl_3$）



IR（化合物 **H**）



問題 Ⅳ　（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 以下の問いに答えよ。

(1) 行列 $\boldsymbol{A}=\begin{bmatrix}3 & 4\\ 4 & -3\end{bmatrix}$の固有値$\lambda_1$と$\lambda_2$ ($\lambda_1>\lambda_2$)を求めよ。そして，固有値 λ_1, λ_2 に対する固有ベクトル $\boldsymbol{v_1}$, $\boldsymbol{v_2}$ をそれぞれ求め，行列 $\boldsymbol{A}$ を次のように対角化する行列$\boldsymbol{U}$ を求めよ。

$$\boldsymbol{U}^{\mathrm{t}}\boldsymbol{A}\boldsymbol{U}=\boldsymbol{\Lambda} \qquad \text{ただし } \boldsymbol{\Lambda}=\begin{bmatrix}\lambda_1 & 0\\ 0 & \lambda_2\end{bmatrix},\ \boldsymbol{U}^{\mathrm{t}}\text{は}\boldsymbol{U}\text{の転置行列}$$

(2) 次の微分方程式の解 $x_1(t), x_2(t)$を求めよ。

$$\frac{\mathrm{d}x_1(t)}{\mathrm{d}t}=3x_1(t)+4x_2(t)$$

$$\frac{\mathrm{d}x_2(t)}{\mathrm{d}t}=4x_1(t)-3x_2(t)$$

初期条件　$x_1(0)=1,\ x_2(0)=0$

問２ 以下の問いに答えよ。

(1) 次式で表される周期関数$h(x)$をフーリエ級数展開せよ。

$$h(x)=x^2 \quad (-1<x\leq 1)\ ,\quad h(x)=h(x+2)$$

(2) 次の無限級数の値を求めよ。(1)の結果を利用してよい。

$$\sum_{n=1}^{\infty}\frac{1}{n^4}$$

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 $\boldsymbol{r}$ は $\boldsymbol{r}=x\boldsymbol{e}_x+y\boldsymbol{e}_y+z\boldsymbol{e}_z$であり， $r=|\boldsymbol{r}|$, $\boldsymbol{\nabla}=\boldsymbol{e}_x\frac{\partial}{\partial x}+\boldsymbol{e}_y\frac{\partial}{\partial y}+\boldsymbol{e}_z\frac{\partial}{\partial z}$, $\Delta=\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}$である。以下の問いに答えよ。

(1) (a) Δr^nをrを用いて表せ。（ただし，$r=0$を除く）

(b) $g(r)$がrのみの関数であるとき，$\boldsymbol{\nabla}\cdot(\boldsymbol{r}g(r))$を$r$と$g(r)$を用いて表せ。

(2) $f(x,y,z)=z-(x^2+xy+y^2-2)$に対し，

(a) 任意の点: (x,y,z)での勾配 $\boldsymbol{\nabla}f$を求めよ。

(b) 等値面 $f(x,y,z)=0$ 上の点: $(1,1,1)$における同面に対する単位法線ベクトルを求めよ。

(c) 点: $(1,1,1)$で，$\boldsymbol{a}=\boldsymbol{e}_x+2\boldsymbol{e}_y+3\boldsymbol{e}_z$方向に沿った$f$の方向微分係数を求めよ。

問題 V　（１００点）

不活性な溶媒（成分 I）中では，式(1)で表される液相反応が進行する。

$$A \rightarrow R + S; \qquad r_1 = k_1 C_A \tag{1}$$

溶媒に成分 B を用いると，式(1)の反応に加えて，式(2)で表される液相反応が進行する。

$$A + B \rightarrow S + T; \qquad r_2 = k_2 C_A / (1 + K C_A) \tag{2}$$

ただし，r_1, r_2 はそれぞれ式(1)，(2)の反応の反応速度 [mol m^{-3} s^{-1}]，k_1, k_2 は反応速度定数で，K は正の定数である。C_A は成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}] 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。

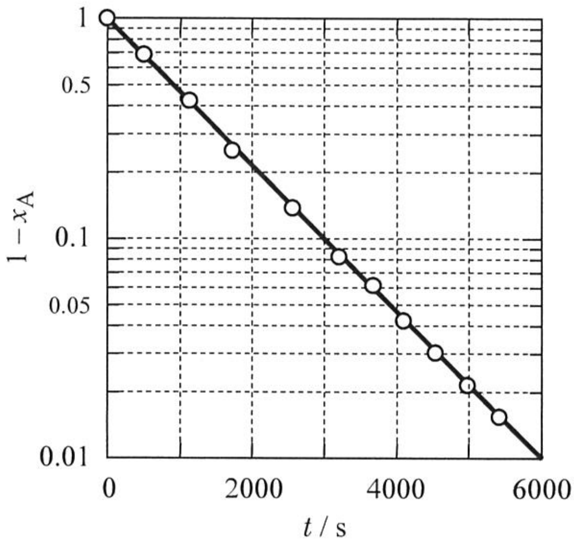


図 V　溶媒 I 中での反応

問 1　回分反応器に成分 I と成分 A を仕込み，成分 A のモル濃度の経時変化を測定したところ，図 V に示す反応時間 t と未反応率 $1-x_A$ の関係が得られた。反応速度定数 k_1 の値を求めよ。

問 2　流通反応器に成分 I と成分 A を供給し，成分 R を生産したい。入口条件が同じ場合に所定の生産速度をより小さな反応器体積で達成できるのは，管型反応器と撹拌槽型反応器のいずれか。理由とともに答えよ。

問 3　回分反応器に成分 B と成分 A を仕込み反応させたときの，成分 A の反応率 x_A と成分 R の収率 Y_R（$= C_R / C_{A0}$）の関係が式(3)で表されることを示せ。

$$Y_R = x_A + \frac{k_2}{k_1 K C_{A0}} \ln\left(1 - \frac{K C_{A0} x_A}{1 + k_2/k_1 + K C_{A0}}\right) \tag{3}$$

ただし，C_R は成分 R のモル濃度，C_{A0} は反応開始時の成分 A のモル濃度である。

問 4　流通反応器に成分 B と成分 A を供給し，成分 R を生産したい。入口条件が同じで，成分 A の出口反応率も同じ場合に，成分 R をより高い収率で製造できるのは，管型反応器と撹拌槽型反応器のいずれか。理由とともに答えよ。

問題 VI（１００点）

次の式で表される気相反応を球形の多孔質固体触媒が充填された反応器を用いて行い，製品である成分Ｂを生産する。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}, \quad -r_{\mathrm{Am}} = k_{\mathrm{m}} C_{\mathrm{A}} \qquad (1)$$

なお，反応は全て同温度，同圧力で行っており，触媒外表面での物質移動抵抗は無視できるものとする。記号の定義を以下に示す。

$-r_{\mathrm{Am}}$：触媒質量あたりの成分Ａの反応速度，　k_{m}：真の反応速度定数
C_{A}：成分Ａの濃度，　$(-r_{\mathrm{Am}})_{\mathrm{obs}}$：触媒質量あたりの成分Ａの見かけの反応速度
R：触媒粒子半径，ρ_{p}：触媒の見かけ密度　C_{As}：触媒粒子表面の成分Ａの濃度
D_{eA}：Ａの触媒粒子内の有効拡散係数，　$\phi = (R/3)(k_{\mathrm{m}}\,\rho_{\mathrm{p}}/D_{\mathrm{eA}})^{0.5}$

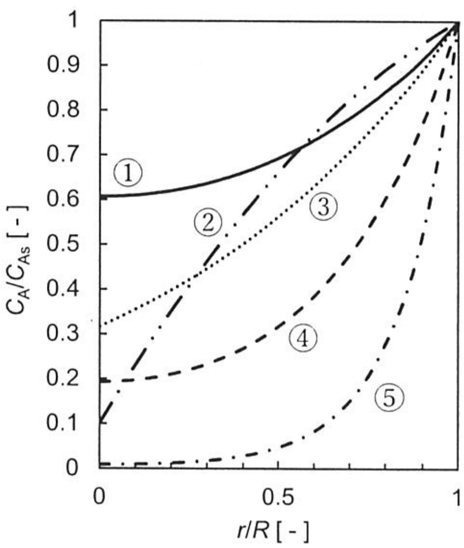
$R = 2.00$ mm，$\rho_{\mathrm{p}} = 1200$ kg m^{-3} である触媒粒子を用いて $C_{\mathrm{As}} = 3.00$ mol m^{-3} における $(-r_{\mathrm{Am}})_{\mathrm{obs}}$ を測定したところ，$(-r_{\mathrm{Am}})_{\mathrm{obs}} = 7.50\times10^{-4}$ mol kg^{-1} s^{-1} であった。一方，粒子内拡散の影響が無視できるように微粉砕した触媒粒子を用いた場合，同じ C_{As} において，$(-r_{\mathrm{Am}})_{\mathrm{obs}} = 1.25\times10^{-3}$ mol kg^{-1} s^{-1} であった。

触媒有効係数 η は，$(-r_{\mathrm{Am}})_{\mathrm{obs}}$ と粒子内拡散の影響がない場合の式（１）の反応速度の比であり，ϕ との関係を次頁の図VI-１に示している。図VI-１を利用し，以下の問いに答えよ。

問１　$R = 2.00$ mm の触媒粒子内の成分Ａの濃度分布はどのようになっているか。図VI-２の①～⑤の中から選べ。なお，r は触媒粒子内の半径位置を示すものである。

問２　k_{m} と D_{eA} の値を算出せよ。

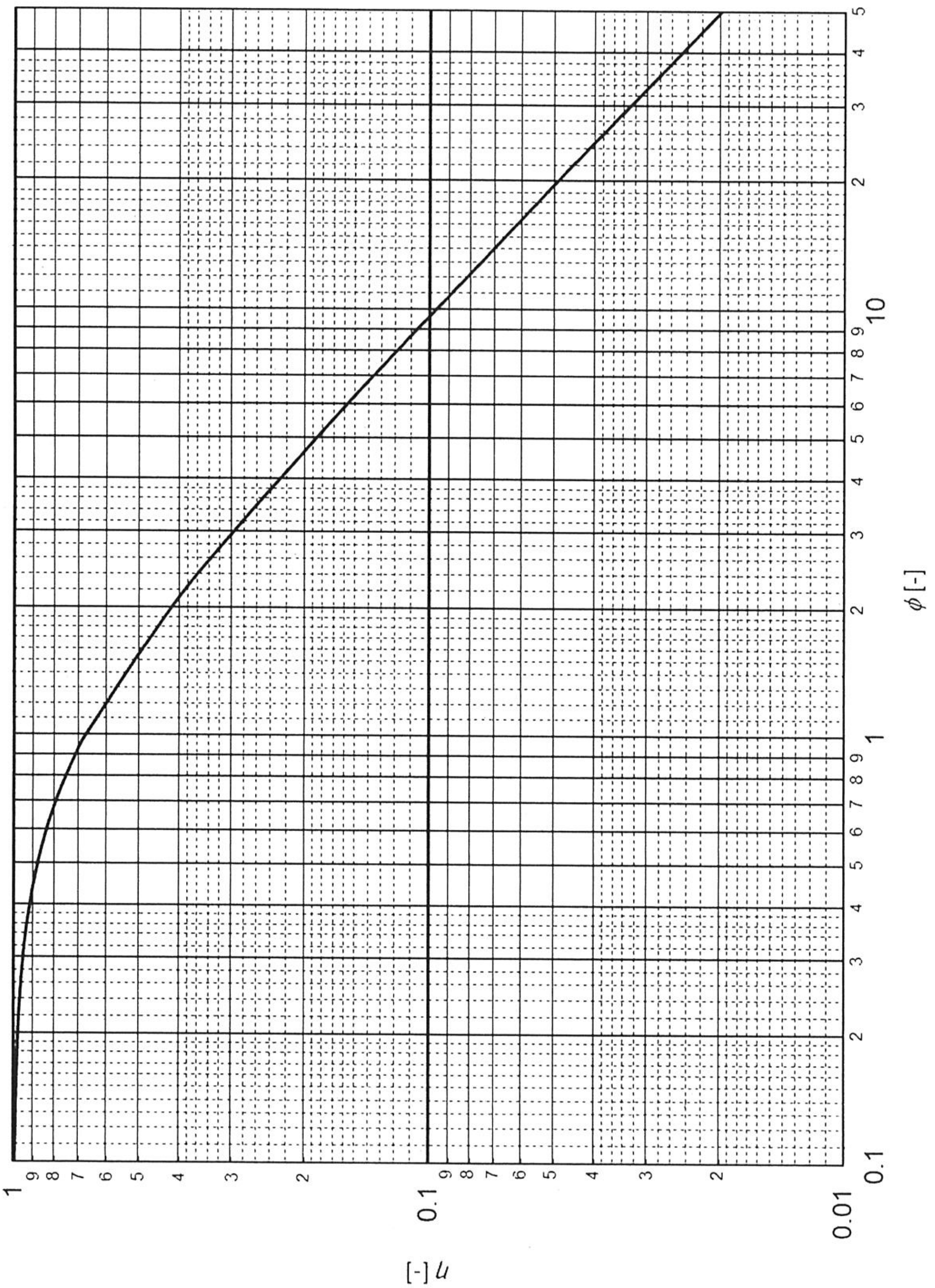
問３　$R = 2.00$ mm の触媒を充填した固定層触媒反応器に $C_{\mathrm{A}} = 3.00$ mol m^{-3} の原料ガスを供給し，反応器出口の成分Ａの反応率が 0.800 となるように操作する。成分Ｂの生産速度を 1.20×10^{-1} mol s^{-1} とするのに必要な触媒重量 W を求めよ。



図VI-２

問４　問３の条件で運転している途中に被毒物質が混入して触媒の活性が均一に低下し，k_{m} が 1/4 になった。触媒粒子内の成分Ａの濃度分布を図VI-２の①～⑤の中から選ぶとともに成分Ｂの生産速度がどの程度低下するかを答えよ。なお，ρ_{p} および D_{eA} は変化しないものとする。

（次頁へ続く）



図VI- 1

問題 Ⅶ　（１００点）

熱交換の対象となる受熱流体と与熱流体の条件が表Ⅶのように与えられているとする。受熱流体はいずれも液体である。与熱流体Aは常圧での沸点が 150 ℃，蒸発潜熱が 750 kJ kg^{-1} の純物質であり，熱交換する前は気体，熱交換後は液体である。これらの流体のヒートインテグレーションに関する次の問いに答えよ。ただし，比熱と蒸発潜熱は圧力によらず一定であり，最小接近温度差は 10 ℃とする。

表Ⅶ　受熱流体と与熱流体の条件

	温度変化 [°C]	流量 [kg s^{-1}]	比熱 [kJ kg^{-1} K^{-1}]
受熱流体 a	80→180	8.0	2.5
受熱流体 b	20→220	5.0	2.0
与熱流体 A	200→100	4.0	2.0（気体） 2.5（液体）

問１　与熱流体Aが常圧である場合について，グランドコンポジットカーブを描くためのデータを，解答用紙の表を埋めることによって作成せよ。さらに，最小外部加熱量および最小外部冷却量を求めよ。なお，表のすべての枠を使う必要はない。

問２　問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　与熱流体Aの沸点は圧力によって変化する。圧力が高くなった場合に T–Q 線図および最小外部加熱量，最小外部冷却量がどのように変化するかを説明せよ。ただし，圧力の変化によって温度変化範囲は変化しないものとする。

第 Ⅲ 問答案　（ 1 ）枚の内の（ 1 ）枚

整理番号

(記入しない)

（1）	

（2）	

（3）	

（4）	A		B	
	C		D	
	E		F	

（5）	G		H	

第 Ⅶ 問 答 案　（　　）枚の内の（　　）枚

整理番号

(記入しない)

問１　グランドコンポジットカーブのデータ

与熱流体	温度［℃］		受熱流体	与熱量過不足

問２　T–Q 線図