京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２２年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２１年8月２３日　１０：００ ～ １２：３０）

専門科目１

注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅶまで７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。

(計算用紙)

問題 I　（１００点）

図 I は原料 A と B から２つの反応器を用いて製品 P を 1000 mol h^{-1} の速度で生産するプロセスのフローである。

原料 A には不純物 I が含まれ，A と I のモル比は 1000 : 1 である。混合器において原料 A（不純物 I を含む）と溶媒 S および２つのリサイクル流れが混合されて反応器１に供給される。反応器 1 では以下の平衡反応(1)により中間生成物 C が生成する。

$$\mathrm{A} \rightleftarrows \mathrm{C} \qquad (1)$$

以下の式で表せる平衡定数 K [−]

$$K = \frac{C_\mathrm{C}}{C_\mathrm{A}} = 1.000$$ （C_jは成分 j のモル濃度）

となる条件で反応操作を行い，反応器 1 の出口においては平衡に達しているとみなせる。反応器 1 の出口（ストリーム No. 3）において溶媒 S の流量が A の 12.00 倍になるようにストリーム No. 1 からの S の供給量を調整している。正反応の反応エンタルピーは ΔH_{r1} [J mol^{-1}]であり，非常に大きい発熱反応であるため，循環比 γ [−]（ストリーム No. 5 に対するストリーム No. 4 の流量）でリサイクルすることにより単通反応率を低くし，温度変化を抑えている。反応器 1 は断熱反応器であり，ストリーム No. 4 から熱を Q_C [J h^{-1}]の速度で除熱して混合器にリサイクルしている。

反応器 2 では原料 B と反応器 1 で生成した中間生成物 C とが反応して製品 P が生成する。

$$\text{主反応：}\quad \mathrm{B} + \mathrm{C} \longrightarrow \mathrm{P} \qquad (2)$$

また，副反応により副製品 Q が生成する。

$$\text{副反応：}\quad \mathrm{B} + \mathrm{P} \longrightarrow \mathrm{Q} \qquad (3)$$

反応(2)の反応進行度は反応(3)の反応進行度の 6.000 倍であり，成分 B および C は両反応により完全に消失する。

分離器１，２において純度 100 %の製品 P および副製品 Q が完全に分離され，ストリーム No. 9 には製品 P が含まれず，またストリーム No. 11 には副製品 Q が含まれない。分離器 2 で副生品 Q を分離した未反応の原料 A，不純物 I および溶媒 S の混合物は一部パージしてリサイクルする。パージ率（ストリーム No. 11 に対するストリーム No. 13 の流量）は p [−]である。

プロセスが定常状態にあるとき，以下の問いに答えよ。

（次頁へ続く）

問１　流体の定圧熱容量を C_p [J mol^{-1} K^{-1}]とし，温度および組成によらず一定とする。ストリーム No. 0, 1, 12 の温度を全て T_0[K]，反応器１出口（ストリーム No. 3）の温度を T[K], ストリーム No. 3 の総流量を F_3 [mol h^{-1}]とするとき, Q_C を ΔH_{r1}, C_p, T_0, T, F_3, γ および反応(1)の１時間あたりの反応進行度 ξ_1 [mol h^{-1}]を用いて表せ。ただし，圧力変化および相変化はなく，混合熱は無視できるとする。

問２　$p = 1.000\times10^{-2}$, $\gamma = 10.00$ のとき，

i) 反応(1)~(3)の１時間あたりの反応進行度 ξ_1, ξ_2, ξ_3 [mol h^{-1}]を計算せよ。

ii) 全ストリームについて各成分（A, B, C, I, P, Q, S）の流量 [mol h^{-1}]を計算し，解答用紙記載の表に記せ。ただし，問題文中に与えられている値は表中に記載されている。なお，表には流量を小数第１位で四捨五入して記入すること。

iii) 反応器１における A の単通反応率を計算せよ。

問３　問１で得られる Q_C が γ に依存しないことを示せ。また，p の増加とともに Q_C が減少することを示せ。

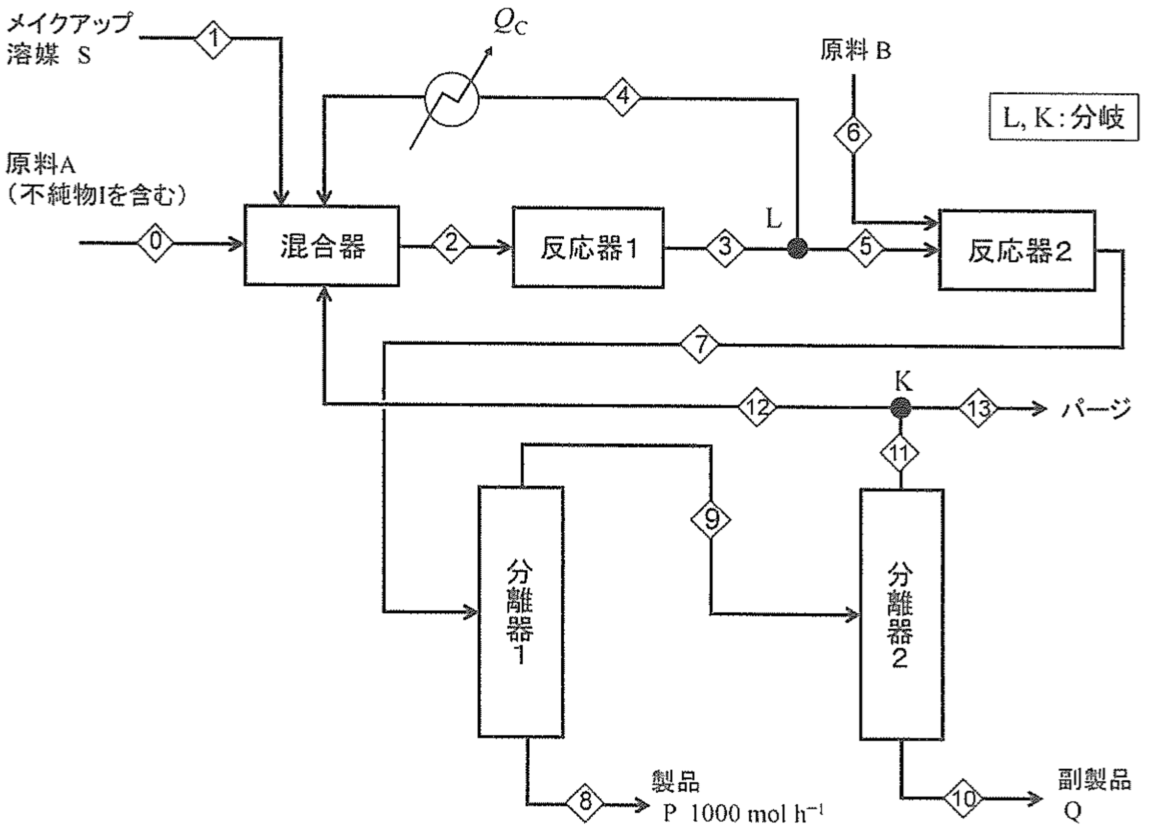
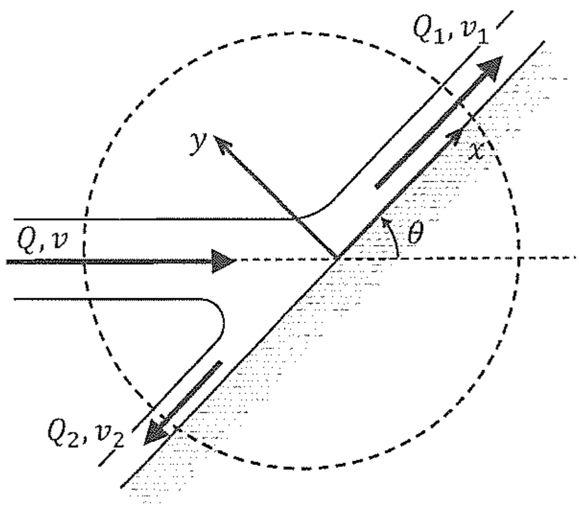


図 I

問題　Ⅱ　（１００点）

図Ⅱ−１および図Ⅱ−２の流れについて考える。図Ⅱ−１のように，密度 ρ の非圧縮完全流体が，体積流量 Q，流速 v で大気中に固定された平板に角度 θ で衝突した後，平板に沿った２方向に分流し，それぞれ体積流量 Q_1, Q_2，流速（絶対値） v_1, v_2 で定常状態に達している。平板や大気に対する流体の摩擦力，重力の影響，および紙面に垂直な奥行方向の流速分布は無視できるものとし，平板に水平な x 方向と垂直な y 方向の xy 平面内で流れを考える。以下の問いに答えよ。



図Ⅱ−１

問１　衝突前の流体によって，円形の点線で囲まれた領域に単位時間当りに流入する運動量の x, y 成分 M_x, M_y を求めよ。

問２　衝突後の流体によって，円形の点線で囲まれた領域から単位時間当りに流出する運動量の x, y 成分 M'_x, M'_y を求めよ。

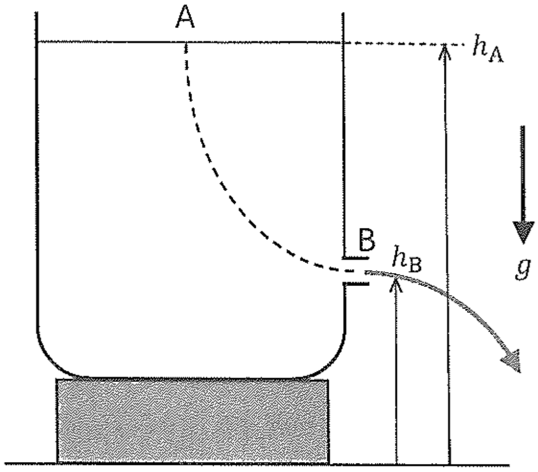
問３　流体の圧力は衝突の前後で変化せず，大気圧 p_0 に等しい。ベルヌーイの定理を用いて，v_1 と v，および v_2 と v の関係をそれぞれ求めよ。

問４　流体が平板に与える力の x, y 成分 F_x, F_y を求めよ。

問５　衝突後の分流の流量比 Q_1/Q_2 と θ の関係式を導出せよ。

（次頁に続く）

図Ⅱ−２のように，容器内に満たされた密度 ρ の非圧縮完全流体が，下部にある流出口から流出している。流出口内の任意の点 (B) を通る流線（点線）をさかのぼれば，必ず水面のある一点 (A) に到達する。水面と流出口において，それぞれ断面積は $S_{\mathrm{A}}, S_{\mathrm{B}}$，流速は $u_{\mathrm{A}}, u_{\mathrm{B}}$，基準面からの高さは $h_{\mathrm{A}}, h_{\mathrm{B}}$，圧力はともに大気圧 p_0 であり，流出口の上下幅は無視してよい。流出口は十分滑らかで短いため圧力損失も内部の速度分布も考える必要がない。以下の問いに答えよ。



図Ⅱ−２

問６　流線上の水面 (A) と流出口 (B) について，質量保存則（連続の式）を表せ。

問７　点 (A) と点 (B) について，エネルギー保存則（ベルヌーイの定理）を表せ。重力加速度は g とせよ。

問８　水面の断面積 S_{A} に比べて流出口の断面積 S_{B} は著しく小さいものとして，流出速度 u_{B} を水面から流出口までの水深 $h\,(\equiv h_{\mathrm{A}} - h_{\mathrm{B}})$ と重力加速度 g のみを用いて表せ。

問９　時刻を t とし，水深 $h(t)$ の時間変化を考える。問６の答の式に $u_{\mathrm{A}} = -\frac{dh(t)}{dt}$ を代入し，さらに問８の答の式と $\alpha\left(\equiv \frac{S_{\mathrm{B}}}{S_{\mathrm{A}}}\sqrt{2g}\right)$ を用いて，$h(t)$ に対する微分方程式を求めよ。

問１０　ある時刻において $h = H$ であった。そこから $h = 0$ となるまでに要する時間 T を H と α を用いて表せ。

問題 III　（１００点）

図IIIのように，３枚の平行平板があり，それらの間にはそれぞれ非圧縮性流体１と２がある。流体i ($i = 1, 2$)は，密度ρ_i，比熱容量c_{pi}（定数）で，x軸の正の方向にのみ一定速度v_iで流れている。このv_iは奥行方向(y)と高さ方向(z)に依存しない。$z = 0$にある板は十分に薄い伝熱板であり，一方，$z = -h$と$z = h$にある板は断熱板である。流体iの温度T_iは，$x = 0$で$T_i^{(\mathrm{in})}$ ($T_1^{(\mathrm{in})} > T_2^{(\mathrm{in})}$)に設定されているが，$x > 0$での温度$T_i$は，$y$方向と$z$方向に一定で，$x$軸に沿った位置と時間$t$にのみに依存し，$T_i(x, t)$である。平板の奥行の長さは$D$で，奥行方向の端の効果は無視できるとする。以下の問いに答えよ。

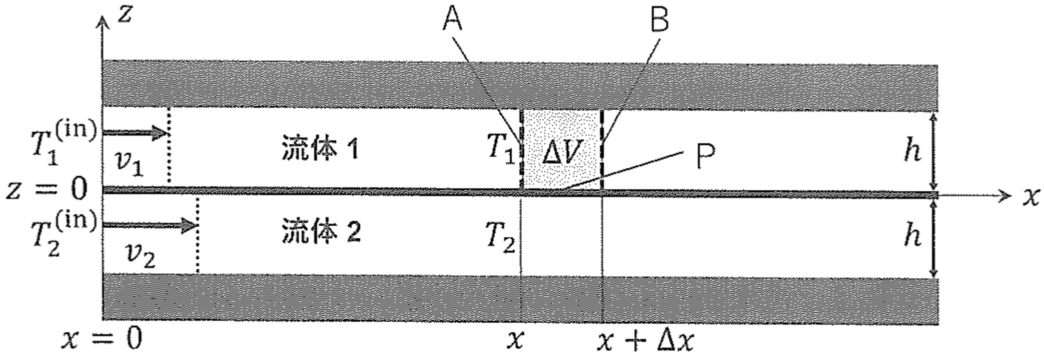


図 III

問１　図IIIの流体１で，x方向に微小幅Δxを持つ体積領域ΔV（体積: $hD\Delta x$）に注目する。時刻tから$t+\Delta t$の間のΔV中の熱量の変化ΔQを$T_1(x, t)$と$T_1(x, t + \Delta t)$を用いた式で表せ。

問２　x軸に垂直な面AとBをとおして単位時間，単位面積あたりに体積領域ΔVへ入る熱流量と出る熱流量をそれぞれ$q_{1x}(x, t)$と$q_{1x}(x + \Delta x, t)$とする。また，領域ΔVからz軸に垂直な面Pを通して単位時間，単位面積あたりに出る熱流量を$q_z^{(1\to 2)}(x, t)$とする。

(a) 時刻tから$t+\Delta t$の間のΔV中の熱量の変化ΔQをq_{1x}と$q_z^{(1\to 2)}$を用いた式で表せ。

(b) 問１と(a)の結果を用いて，熱量保存の式を偏微分方程式で表せ。

問３　(a) $q_{1x}(x, t)$が熱量の移流のみで決まるとして，$q_{1x}(x, t)$を$T_1(x, t)$を用いた式で表せ。

(b) $q_z^{(1\to 2)}$が，Uを正の定数として$q_z^{(1\to 2)} = U\big(T_1(x, t) - T_2(x, t)\big)$で表されるとき，(a)と問２(b)の結果を用いて，$T_1(x, t)$の時間発展方程式を$T_1(x, t)$と$T_2(x, t)$を用いた式で表せ。

(c) 同様に，流体２の温度$T_2(x, t)$の時間発展方程式を$T_1(x, t)$と$T_2(x, t)$を用いた式で表せ。

問４　定常状態でのx軸方向の温度分布$T_1(x)$と$T_2(x)$を求めよ。

問題 IV　（１００点）

図IVに示すように，２基の向流式ガス吸収塔を使用して供給ガス中の成分 A を液中に吸収させる。ガスが最初に供給される吸収塔を第 1 吸収塔とし，第 1 吸収塔から排出されるガスを第 2 吸収塔に供給する。第 1 吸収塔から排出される液の一部を還流し，第 2 吸収塔から排出される液に混合させ，第 1 吸収塔に供給する。第 1 吸収塔に供給するガス流量を G，第 2 吸収塔に供給する液流量を L とし，還流液の流量を rL とする。成分 A は十分に希薄であり，塔内においてガス，液の流量は一定と近似できる。系全体における供給ガス，排出ガス，供給液，排出液中の成分 A のモル分率をそれぞれ y_1，y_2，x_2，x_1，第 2 吸収塔の塔底におけるガス，液中の成分 A のモル分率をそれぞれ y_3，x_3，第 1 吸収塔の塔頂のガス，液中の成分 A のモル分率をそれぞれ y_4，x_4 とする。ただし，ガス組成は第 1 吸収塔から第 2 吸収塔へ移動する間に変化はないので $y_3 = y_4$ である。成分 A の溶解平衡は，x，y を液相および気相の成分 A のモル分率，m を定数として $y = mx$ で与えられる。このガス吸収操作について下の問いに答えよ。なお，塔内ではガスおよび液は均一に流れているとする。

問 1　x_1 を y_1，y_2，x_2，G，L を用いた式で示せ。

問 2　x_3 を y_2，y_3，x_2，G，L を用いた式で示せ。

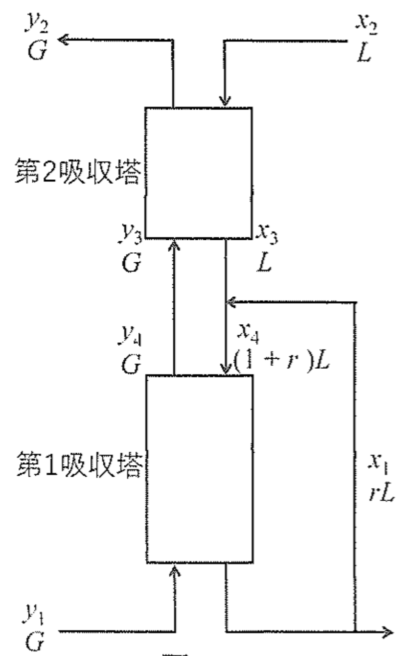
問 3　x_4 を y_2，y_3，x_1，x_2，G，L，r を用いた式で示せ。

問 4　第 1 吸収塔における気相基準の総括物質移動容量係数 $K_y a$ [mol s^{-1}]は塔内液流量 L_P [mol s^{-1}]を用いて $K_y a = 0.600\,L_\mathrm{P}^{0.65}$ で与えられる。$r = 0.750$，$G = 30.0$ mol s^{-1}，$L = 160.0$ mol s^{-1}，$y_1 = 0.040$，$y_2 = 0.001$，$y_3 = 0.010$，$x_2 = 0.000$，$m = 1.60$，塔断面積 $S = 1.00$ m^2 のとき，第 1 吸収塔の高さを計算せよ。なお，第 1 吸収塔におけるガス側基準の総括移動単位数$(\mathrm{NTU})_\mathrm{G}$ は式(1)で計算できる。y_1^*，y_4^*は それぞれ x_1, x_4 に平衡な成分 A の気相仮想モル分率である。

$$(\mathrm{NTU})_\mathrm{G} = \frac{(y_1 - y_4)}{\dfrac{(y_1 - y_1^*) - (y_4 - y_4^*)}{\ln\left(\dfrac{y_1 - y_1^*}{y_4 - y_4^*}\right)}} \qquad (1)$$

問 5　r の値以外は問 4 で使用する数値を採用する。r の値を増加させていったとき，塔内でガス吸収の推進力がなくなる場所が現れる。このときの r を求めよ。

問 6　還流がない状態から r を問 5 で求めた値まで増加させてゆくと 2 塔の高さの合計がどのように変化すると予想されるか，理由とともに述べよ。



図IV

問題 Ｖ　（１００点）

溶液体積 V [m^3] の等温回分吸着装置を用いて，微量吸着質Ａの濃度を低減させる。吸着操作時間 t [s] における溶液単位体積あたりの A の質量を濃度 C [kg m^{-3}]と定義する。いま，m [kg] の吸着剤が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ようになっており，取り出しの際の溶液のロスは無視できるほど小さい。また，吸着装置内はよく攪拌されており，溶液と吸着剤との接触は常に良好に保たれている。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}の関係は以下の式で与えられる。

$$q_{\mathrm{m}} = 2C^* \tag{1}$$

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。なお，操作開始時の A の濃度は 0.20 kg m^{-3}，溶液に投入する新しい吸着剤には A は吸着していない。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，ここで実施している吸着操作の操作線（Cとq_{m}の関係）の式を導け。

問２　$m = 1.0$ kg，$V = 2.0$ m^3 のとき，この操作を平衡状態に至るまで継続した場合の A の濃度（C_{eq}），吸着量（q_{eq}）を求めよ。

問３　前問と同条件にて吸着操作を 1.0 h 実施したところ，A の濃度は0.15 kg m^{-3}まで低下した。$K_{\mathrm{f}}S$の値を求めよ。

問４　吸着操作の繰り返しによって A の濃度を低下させたい。$V = 10$ m^3 とし，ここに 10 kg の吸着剤を投入し，θ [s] の吸着操作によって濃度を 0.080 kg m^{-3} まで低下させる。これを取り出し，直ちに新しい吸着剤 10 kg を投入し，さらに θ [s] の吸着操作を実施して所定の処理を終了させる。操作後の A の濃度を求めよ。ただし，問３で求めた $K_{\mathrm{f}}S$ の値が適用できる。

問題 VI　（１００点）

密度の異なる 3 種類の球形粒子（A, B, C）が，等しい質量濃度で液中に分散しており，密度差を利用して粒子を分離・回収する。粒子密度 ρ_p は A, B, C に対して，それぞれ 2000, 3000, 9000 kg m^{-3} である。粒子径 D_p の分布範囲は，いずれも 30～60 μm であり，個数基準粒子径の頻度分布関数 f は D_p に依存せず一定と仮定する。液体が静止しているとき，すべての粒子は沈降するが，鉛直上向きに一様な流れをつくると，流速 u に応じて粒子は上昇するようになる。粒子の速度は絶対座標系で v とおく。連続供給される粒子は定常状態に達しており，粒子同士の干渉はないものとして，以下の問いに答えよ。

数値の算出には，液の密度 ρ_f = 1000 kg m^{-3}，液の粘度 μ = 1.0 mPa s，重力加速度 g = 9.8 m s^{-2} を用い，有効数字 2 桁で解答せよ。

問 1　重力，浮力および流体抵抗の釣り合いから，粒子の速度 v を $D_p, \rho_p, \rho_f, \mu, u, g$ の関数として導出せよ。ここでは，ストークス域（粒子レイノルズ数 $Re_p < 2$）を仮定し，上向きを正とする。

問 2　$u = 0$ のとき，v（絶対値）の最大値およびそのときの Re_p を答えよ。

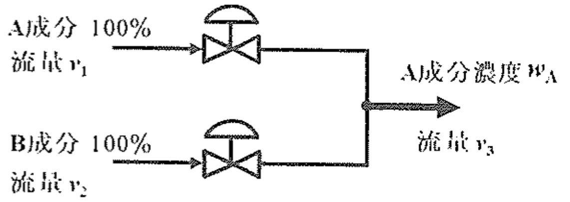
問 3　全粒子を沈降させないことを条件とするとき，上向きの流速 u の最小値およびこの流速における粒子の速度 v の最大値を答えよ。

問 4　粒子 A を上昇により，粒子 C を沈降により，両者を完全に分離することが可能な流速 u の範囲を算出せよ。

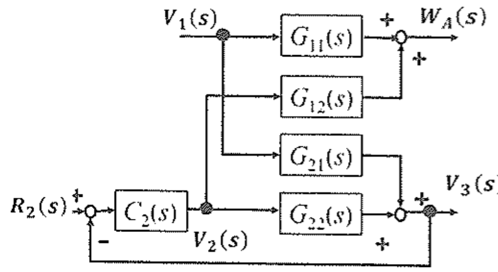
問 5　粒子 A のすべてを上昇させて回収するが，他の粒子の混入は最小にしたい。このとき，上昇させて回収した粒子の総質量に対して，混入した粒子の質量の割合 η を算出せよ。

問題 VII　（１００点）

多変数系のプロセスで多重ループ制御系を設計する場合，一方の制御変数を制御するための操作が他方の制御変数の制御性に影響を与えることがある。多重ループ制御系の制御変数と操作変数のペアの決め方によって，その影響（干渉度）の大きさも変わってくる。２種類の液を所定の濃度に混合するプロセスの濃度と流量の多重ループ制御系で，そのことを考えてみよう。



図VII－1 液体混合パイプライン



図VII－2　一方のフィードバック制御ループだけを閉じた系のブロック線図

密度は同じでＡ成分 100％とＢ成分 100％と組成は異なる２種類の液を，それぞれ流量 v_1 と v_2 で流しパイプライン上で混合しているプロセスがある（図VII－1）。流入量 v_1, v_2 を操作変数として，混合後のＡ成分の重量組成 w_A と総流量 v_3 を制御したい。各操作変数から２つの制御変数への伝達特性は，図VII－2 に示す伝達関数$G_{ij}(s)$を使って次式のように与えられる。

$$W_A(s) = G_{11}(s)V_1(s) + G_{12}(s)V_2(s) \tag{1}$$

$$V_3(s) = G_{21}(s)V_1(s) + G_{22}(s)V_2(s) \tag{2}$$

ここで，$W_A(s), V_1(s), V_2(s), V_3(s)$は，$w_A$, v_1, v_2, v_3 の定常状態からの変化量をラプラス変換した変数である。（以下の設問で変数の右肩の*印は，変数が定常状態の値であることを意味する。）

問１　図VII－2 のように$W_A(s)$は制御せず，コントローラ$C_2(s)$を使って，$V_2(s)$を操作変数とし$V_3(s)$を制御するフィードバック制御系を設計した。$V_3(s)$の設定値を$R_2(s)$として，$R_2(s)$と$V_1(s)$から$V_3(s)$への伝達関数①，②を$G_{ij}(s)$と$C_2(s)$を使って表現せよ。

$$V_3(s) = \boxed{\quad ① \quad} V_1(s) + \boxed{\quad ② \quad} R_2(s) \tag{3}$$

問２　$G_{22}(s) = \frac{1}{\tau_{22}s+1}$とする。$C_2(s)$を比例ゲイン$K_{C2}$の比例コントローラとした。このとき$R_2(s)$のステップ変化（$R_2(s) = \frac{R_2^*}{s}$）に対して$V_3(s)$にオフセットが残ること，操作量に上下限制約がない場合にはK_{C2}を正の値でどんなに大きい値にしても制御系は不安定にならないことを示せ。但し，$\tau_{22} > 0$である。

（次頁に続く）

問３　同じ$G_{22}(s)$に対して$C_2(s)$を比例積分コントローラ$K_{C2}\left(1+\frac{1}{T_{I2}s}\right)$にした。このとき$R_2(s)$のステップ変化$\left(R_2(s)=\frac{R_2^*}{s}\right)$に対して$V_3(s)$にオフセットが残らないことを示せ。

問４　$C_2(s)$を使って$V_2(s)$を操作して$V_3(s)$を制御しているとき，$V_1(s)$および$R_2(s)$から$W_A(s)$への伝達関数③，④を$G_{ij}(s)$と$C_2(s)$を使って表現せよ。このとき，$W_A(s)$を制御変数として$V_1(s)$を操作するフィードバック制御ループは，図Ⅶ－２のように閉じられていないものとする。

$$W_A(s)=\boxed{\quad ③ \quad}V_1(s)+\boxed{\quad ④ \quad}R_2(s) \tag{4}$$

問５　$C_2(s)$の比例ゲインK_{C2}を$\frac{1}{C_2(s)}\cong 0$と見なせるほど大きな値にしたときの，$G_{11}(s)$と伝達関数③との定常ゲインの比が，$W_A(s)$を$V_1(s)$で制御するフィードバック制御系への他方の制御ループ（$V_2(s)$で$V_3(s)$を制御するループ）の影響（干渉度）を見る指標（λ）となる。λは，次式のようになることを示せ。

$$\lambda=\frac{G_{11}(s=0)}{③の伝達関数(s=0)}=\frac{G_{11}(0)G_{22}(0)}{G_{11}(0)G_{22}(0)-G_{21}(0)G_{12}(0)} \tag{5}$$

問６　物質収支から定常状態では$v_3^*=v_1^*+v_2^*$が成り立ち，かつ，混合後のＡ成分の重量組成w_Aが$w_A:=\frac{v_1}{v_1+v_2}$と定義されている場合，$G_{ij}(s)$の定常ゲイン$G_{ij}(0)$は以下のようになる。このときの指標λを求めよ

$$G_{21}(0)=G_{22}(0)=1,\ G_{11}(0)=\frac{v_2^*}{(v_1^*+v_2^*)^2},\ G_{12}(0)=\frac{-v_1^*}{(v_1^*+v_2^*)^2} \tag{6}$$

問７　λが１に近いほど，他方のフィードバック制御ループからの影響が小さい。すなわち，２つの制御ループ間の干渉が低いといえる。本プロセスでは，v_1とv_2のどちらの流量を操作して，混合後のＡ成分重量組成w_Aを制御すべきかをλの値を用いて述べよ。

京都大学大学院工学研究科
修士課程

２０２２年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（２０２１年8月２３日　１３：３０ ～ １６：００）

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を確かめよ。
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１に示す$p-V$線図上のA→B→C→D(→A)のサイクルによって作動する熱機関を考える。作動流体は物質量 n の理想気体とする。用いる高温熱源の温度は T_H，低温熱源の温度は T_L で，いずれも一定である。また，定圧および定容モル熱容量C_pおよびC_Vは一定としてよい。以下の問いに答えよ。

問題文中と図中の記号および気体定数 R は定義せずに解答に用いてよい。それ以外の記号を用いる場合はその定義を示せ。

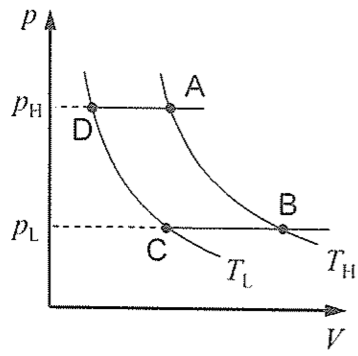


図１　熱機関のサイクル

問１　A→B は温度 T_H での等温可逆膨張過程である。この過程で作動流体になされる仕事 w_{AB} および作動流体が吸収する熱量 q_{AB} を表す式を導け。

問２　B→C の過程においては，圧力 p_L 一定のもとで，低温熱源を用いて作動流体を温度 T_H から T_L まで冷却する。この過程での，作動流体のエントロピー変化ΔS_{BC}および低温熱源のエントロピー変化ΔS_L を導け。また，低温熱源と作動流体を含めた系のエントロピー変化ΔS_Tが正になることを証明せよ。

問３　C→D は等温可逆圧縮過程，D→A は高温熱源を用いた定圧加熱過程である。これらの過程で，作動流体になされる仕事 w_{CD} と w_{DA}，作動流体が吸収する熱量 q_{CD} と q_{DA} を導け。

問４　この熱機関の効率を

$$\eta = \frac{(\text{作動流体が外界になした正味の仕事})}{(\text{作動流体が高温熱源から得た熱量})}$$

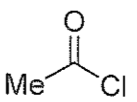
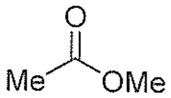
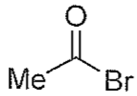
と定義する。η を導け。さらに，この効率を，高温熱源温度 T_H と低温熱源温度 T_L で作動するカルノーエンジンの効率と比して論ぜよ。

問題Ⅱ　(１００点)

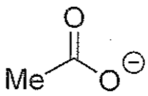
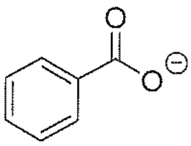
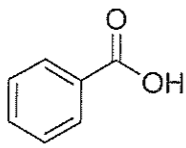
以下の（1）～（4）の問いに答えよ。なお，（1）～（3）の解答は，例に従い不等号を用いて記号で答えよ。

(例) （ア）　＞　（イ）　＞　（ウ）

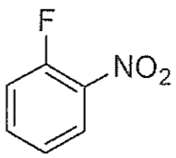
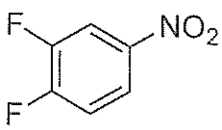
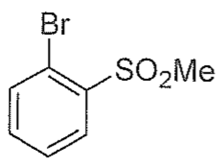
（1）　以下の化合物（ア）～（ウ）を，塩基存在下で加水分解した。反応が速いものから順に並べよ。

（ア） 
（イ） 
（ウ） 

（2）　以下の化合物（ア）～（ウ）について，求核性の高いものから順に並べよ。

（ア） 
（イ） 
（ウ） 

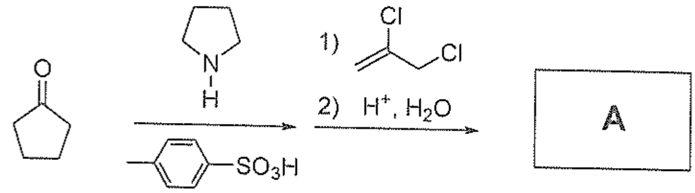
（3）　以下の化合物（ア）～（ウ）について，芳香族求核置換反応を行った。反応が速いものから順に並べよ。

（ア） 
（イ） 
（ウ） 

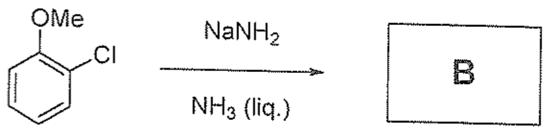
(次頁へ続く)

（4） (i) ～ (vii) に示した合成反応について，空欄 **A** ～ **I** にあてはまる最も適切な化合物の構造式を記せ。なお，化合物 **C** については，立体化学がわかるように記せ。

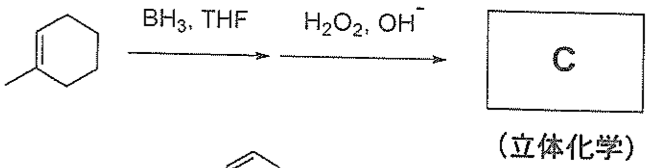
(i)



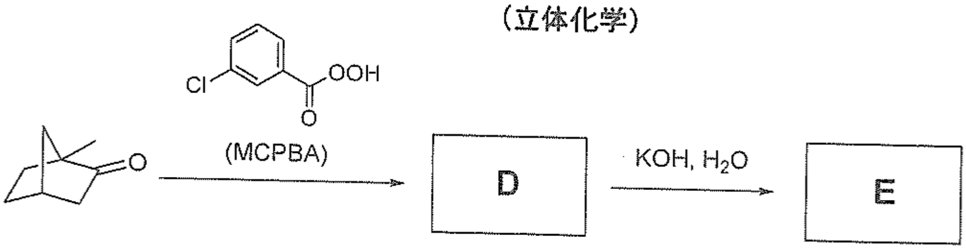
(ii)



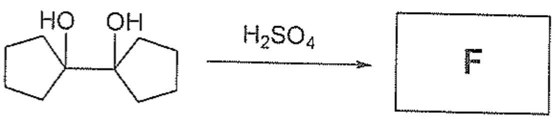
(iii)



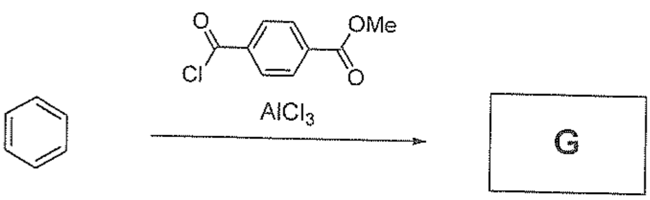
(iv)



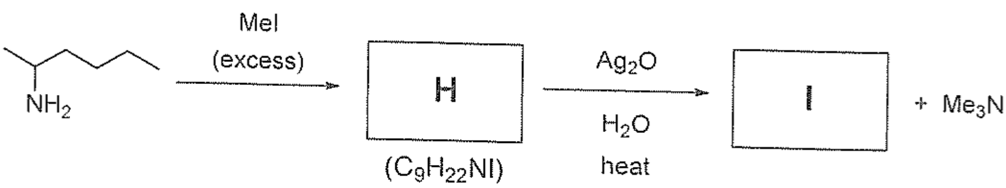
(v)



(vi)



(vii)



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

(2) $\dfrac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 4\dfrac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + 5x = 8\cos t$,　　初期条件 $x(0) = 1,\ x'(0) = 0$

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) 次式で表される周期関数$f(x)$をフーリエ級数展開せよ。

$$f(x) = \begin{cases} 0 & (-\pi \le x < 0) \\ \sin x & (0 \le x \le \pi) \end{cases}, \qquad f(x + 2\pi) = f(x)$$

(2) 次の無限級数の値を求めよ。(1)の結果を利用してよい。

$$\sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{4n^2 - 1}$$

問３　(x, y, z)直交座標系に閉曲線Cを境界とする曲面Sがある。$\boldsymbol{a}$を定ベクトル，$\boldsymbol{r}$を位置ベクトルとする。以下の問いに答えよ。

(1) ストークスの定理を用いて，次式が成り立つことを示せ。

$$I = \oint_C (\boldsymbol{a} \times \boldsymbol{r}) \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r} = 2\int_S \boldsymbol{a} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{S}$$

(2) $\boldsymbol{a}, C$ が以下のように表されるとき，線積分 I を求めよ。(1)の結果を利用してよい。

$$\boldsymbol{a} = \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \\ 1 \end{pmatrix}, \qquad C : \left(\frac{x}{2}\right)^2 + y^2 = 1$$

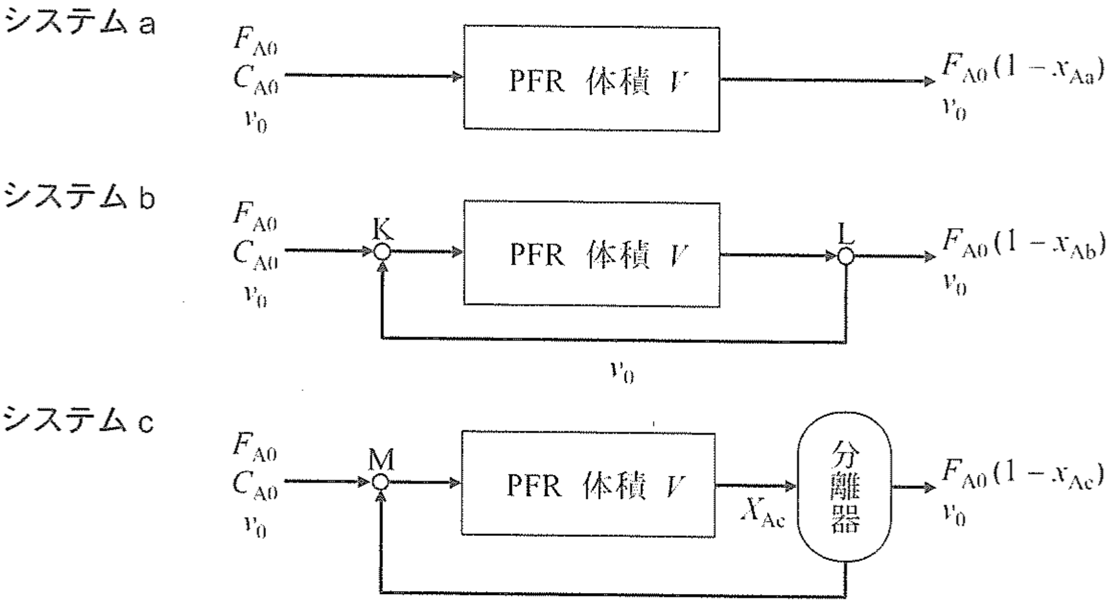
問題 Ⅳ　（１００点）

図に示す 3 種類のシステムに成分 A のみを供給して、次式で表される液相反応を行う。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{R}; \quad r = k\,C_{\mathrm{A}} \tag{1}$$

ただし、r は反応(1)の反応速度 [mol m^{-3} s^{-1}]、k は濃度に依らない正の定数、C_{A} は成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}] である。

システム a は、単一の管型反応器（PFR）である。**システム b** では PFR の出口(点 L)で流れを 2 等分し、1 つを反応器入り口(点 K)にリサイクルしている。**システム c** では、PFR 出口の流れを、分離器を用いて未反応の成分 A と生成物 R に完全に分離し、成分 A のみを反応器入り口(点 M)にリサイクルしている。供給原料の体積流量は v_0、原料の成分 A のモル濃度は C_{A0}、モル流量は F_{A0} である。3 つの反応器体積はいずれも V である。定常状態を考える。以下の問いに答えよ。ただし、反応に伴う体積変化は無視できるものとする。



問 1　**システム a** での成分 A の反応率 x_{Aa} を k と τ_{a} で表せ。ただし $\tau_{\mathrm{a}} = V / v_0$ とする。

問 2　**システム b** での成分 A の総括反応率（システム入り口基準の反応率）x_{Ab} を k と τ_{b} で表せ。ただし $\tau_{\mathrm{b}} = V / (2 v_0)$ とする。

問 3　**システム c** は、$kV / v_0 > 1$ の条件でのみ定常運転が可能で、成分 A の総括反応率が $x_{\mathrm{Ac}} = 1$ となる。定常運転時の τ_{c} と単通反応率 X_{Ac}（反応器入り口基準の反応率）の関係を表す式を求めよ。ただし $\tau_{\mathrm{c}} = V / (v_0 / X_{\mathrm{Ac}})$ とする。

問 4　$kV / v_0 = 1.20$ の場合の $k\tau_{\mathrm{a}}, k\tau_{\mathrm{b}}, k\tau_{\mathrm{c}}$ の値と各システムでの総括反応率の値を求めよ。

問 5　**システム b** では**システム a** よりも、空間時間が短く、総括反応率も低い。一方、**システム c** では**システム a** よりも、空間時間が短いにもかかわらず、総括反応率は高い。この理由を定性的に説明せよ。

問題 V　（１００点）

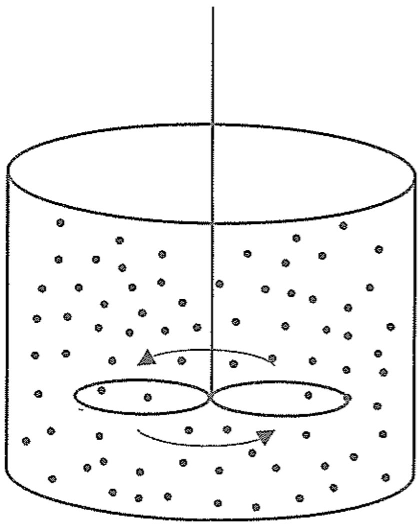
以下に表される気固反応は未反応核モデルに従い，粒子外表面のガス境膜内における成分 A の拡散が律速段階となって粒子直径が一定の状態で反応が進行する。

$$3\mathrm{A(g)} + 2\mathrm{B(s)} \rightarrow 2\mathrm{C(g)} + 2\mathrm{D(s)} \qquad (1)$$

原料ガスは成分 A と不活性成分のみからなり，成分 A のモル分率は $y_{A0} = 0.21$ である。原料固体 B の粒子直径は $d_p = 3.00\ \mathrm{mm}$，見掛け密度は $\rho_p = 4.00\times10^3\ \mathrm{kg\ m^{-3}}$，モル密度は $\rho_B = 4.00\times10^4\ \mathrm{mol\ m^{-3}}$ である。ガス境膜物質移動係数 k_C は，圧力に依存しないが，絶対温度の 1.5 乗に比例し，500 K において $k_{C0} = 3.87\times10^{-2}\ \mathrm{m\ s^{-1}}$ である。理想気体の法則が成立する。以下の問いに答えよ。

問１　温度 500 K，圧力 0.100 MPa において，原料ガス流通下で反応を実施する。反応完了時間 t_1*の値を求めよ。なお，原料ガスは大過剰で供給されているため，気相中の成分 A の濃度は一定とする。

問２　温度 $T_0 = 500\ \mathrm{K}$，体積 $V = 4.00\ \mathrm{m^3}$ の等温定容回分反応器を用いて反応を実施する。反応器内は固体粒子を含めて十分に撹拌されているので，温度，気相の組成は均一と考えてよい。反応開始時の反応器内の圧力は，$P_0 = 0.100\ \mathrm{MPa}$ である。原料固体 B の仕込み量は $W_0 = 1.00\ \mathrm{kg}$ であり，体積は無視できるものとする。



（１）反応時間 t に対する反応器内の成分 A の濃度 C_A の変化の概略を図示せよ。計算する必要はない。反応完了時間 t_2*を t の範囲に含めること。

（２）成分 B の反応率 x_B の時間変化 $\mathrm{d}x_B/\mathrm{d}t$ を x_B のみを用いて表せ。

（３）t_2*の値を求めよ。

問３　断熱定容回分反応器を用いて反応を実施する。反応開始時の温度は $T_0 = 500\ \mathrm{K}$ である。$\mathrm{d}x_B/\mathrm{d}t$ を x_B のみを用いて表せ。なお，反応エンタルピーおよび反応器内に存在するガスおよび固体の合計の熱容量は本条件内では一定である。固体 B が完全に反応したときの反応器内温度は 550 K であり，その他の条件は問２と同じである。

問題 VI （１００点）

廃棄物 A を以下の反応によって有価物 P に変換する場合を考える。この反応が過度に進行すると P は価値のない化合物 E に変化する。

$$A \rightarrow P \rightarrow E \qquad (1)$$

このとき、A の反応率 x と P の収率 y_P との関係は以下の式で表される。

$$y_P = \frac{(1-x)-(1-x)^K}{K-1} \qquad (2)$$

ここで K は定数であり，(1)式の反応の場合は 1.2 である。廃棄物 A の量を削減すると報酬が得られ，また，有価物 P は売却することができる。これらによる総収入 J が以下の式で表されるとする。

$$J = 2.0x + 4.0y_P \quad [億円] \qquad (3)$$

実行可能領域は(2)式と $y_P = 0$ の線で囲まれる領域である。総収入 J を最大とする x と y_P を線形計画法で近似的に求めることとする。このため図 1 に示すように(2)式が表す曲線を 3 本の直線で近似する。直線 1 は原点を通り，(2)式に接する線である。直線 2 は (0, 0.5) を通り傾きが −0.25 である。直線 3 は (1, 0) を通り傾きが −2.0 である。以下の問いに答えよ。

問 1　この最適化問題を，等号制約のみからなる線形計画問題として定式化せよ。

問 2　シンプレックス法によって J を最大化する x と y_P の近似値を求めよ。なお，計算の過程を解答用紙に記すこと。

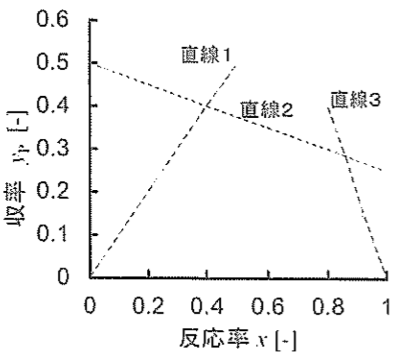


図 1

問 3　問 2 で求めた近似解が実際に実行可能かどうかを判断せよ。

問 4　直線 2 を(0, 0.45)を通るように平行移動させたとする。このとき，線形計画問題を解いて求まる J の値がどれだけ変化するかを答えよ。

問 5　線形計画法によってより精度の高い近似解を求めるための方法を提案せよ。