京都大学大学院工学研究科
修士課程

平成２９年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（平成２８年8月２２日　９：００ ～ １１：３０）

専門科目１

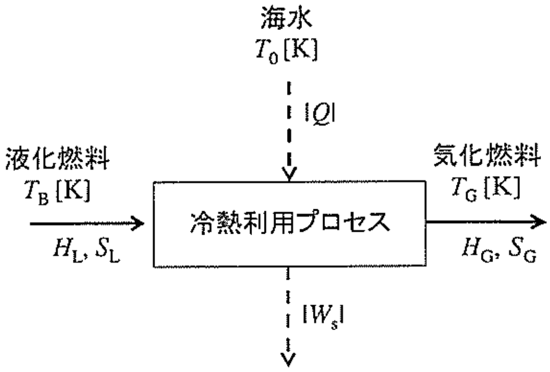
注意（１）問題は問題Ⅰから問題Ⅶまで７題８頁である。問題の頁数が揃っているかどうか確かめよ。
４題を選択して解答せよ。選択した問題については，解答冊子の表紙の該当する問題の欄に〇印を記入せよ。
（２）解答を始める前に、解答冊子の表紙記載の（注意）をよく読むこと。

（計算用紙）

問題 Ｉ　（１００点）

問１～問２全てに解答せよ。

問１ 液化燃料を気化させる際の冷熱を利用して仕事をする図Ｉ－１のプロセスを考える。プロセスは定常状態にあり，圧力は P で一定とする。この圧力 P における沸点 T_{B} の液化燃料をプロセスに供給し，温度 T_0 の海水から熱を得て気化させるとともに軸仕事を行う。気化した燃料は温度 T_{G} で排出される。液化燃料は純物質と見なせ，沸点 T_{B} における液化燃料単位質量当たりの蒸発エンタルピーは ΔH^{vap}, 蒸発エントロピーは ΔS^{vap} である。液化燃料は全て気化し，運動エネルギーと位置エネルギーは無視できるとして，以下の問いに答えよ。なお，図中の記号 $H, S, |Q|, |W_{\mathrm{S}}|$ はそれぞれ供給燃料単位質量当たりのエンタルピー，エントロピー，海水からの供給熱量，プロセスがなす軸仕事を表し，添え字 L, G は液化燃料，気化燃料を表している。気化燃料の定圧比熱 c_{P} は温度によらず一定とする。



図Ｉ－１

（１） 供給燃料単位質量当たりの熱収支式，および海水を含むプロセス全体のエントロピー変化量 ΔS_{T} を表す式を図Ｉ－１中の記号を用いて示せ。

（２） 気化燃料が沸点 T_{B} で排出されるとき，液化燃料単位質量当たりの最大軸仕事 $|W_{\mathrm{max1}}|$ が，海水と液化燃料を熱源としたカルノーエンジンがなす仕事と等しくなることを示せ。

（３） 気化燃料の排出温度が海水温度 T_0 に等しいとき，気化燃料単位質量当たりのエンタルピー H_{G} およびエントロピー S_{G} を $T_{\mathrm{B}}, T_0, c_{\mathrm{P}}, H_{\mathrm{L}}, S_{\mathrm{L}}, \Delta H^{\mathrm{vap}}, \Delta S^{\mathrm{vap}}$ から必要なものを用いて表せ。また，液化燃料単位質量当たりの最大軸仕事 $|W_{\mathrm{max2}}|$ が式(1)で表せることを示せ。

$$|W_{\mathrm{max2}}| = \Delta H^{\mathrm{vap}}\left(\frac{T_0}{T_{\mathrm{B}}} - 1\right) + c_{\mathrm{P}} T_0 \left[\ln\left(\frac{T_0}{T_{\mathrm{B}}}\right) - 1 + \frac{T_{\mathrm{B}}}{T_0}\right] \tag{1}$$

問２ m 成分混合溶液のモル過剰体積 V^{E} は式(2)で定義される。

$$V^{\mathrm{E}} = V - \sum_{i=1}^{m} x_i \bar{V}_i \tag{2}$$

ここで，V, x_i, $\bar{V}_i$ はそれぞれ混合溶液のモル体積，成分 i のモル分率，成分 i の純成分（$x_i = 1$）のモル体積を表す。また，混合溶液中の成分 i の部分モル過剰体積 V_i^{E} は式(3)で定義される。

（次頁へ続く）

$$V_i^{\mathrm{E}} = \left[\frac{\partial\left(nV^{\mathrm{E}}\right)}{\partial n_i}\right]_{T,P,n_j(j\neq i)} \tag{3}$$

ここで，n，n_i, P, T はそれぞれ全物質量，混合物中の成分 i の物質量（$n_i = nx_i$），圧力，温度を表している。等温・等圧下において，混合溶液のモル過剰体積，過剰体積の全微分はそれぞれ式(4)，式(5)で表せる。

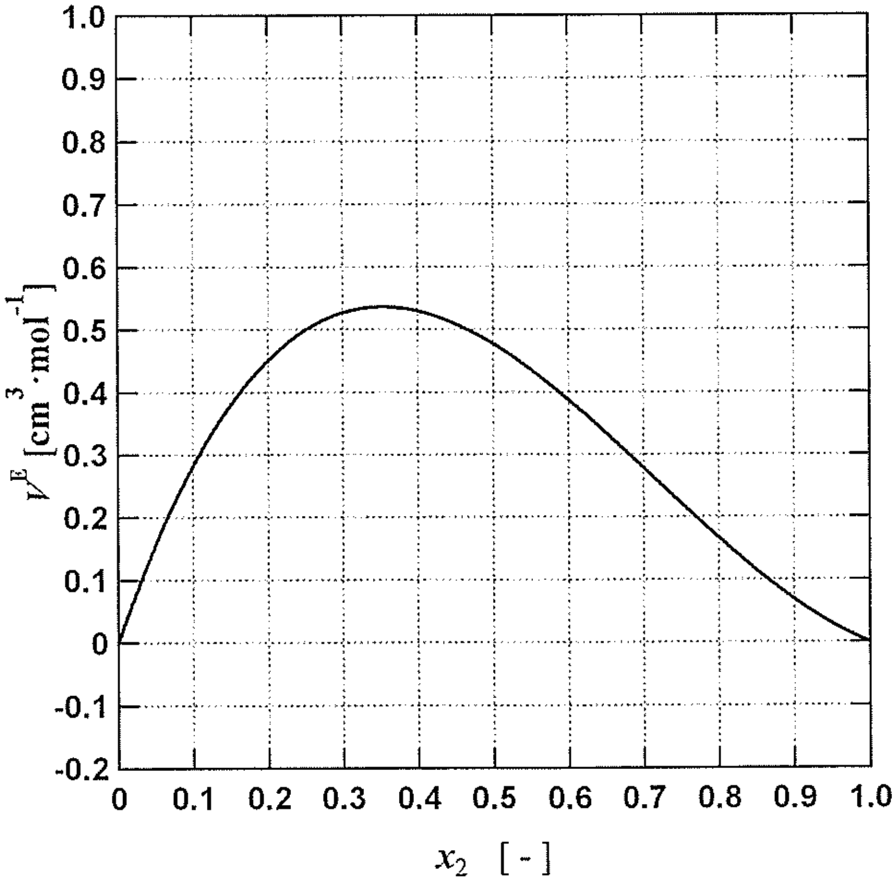
$$V^E = \sum_{i=1}^{m} x_i V_i^{\mathrm{E}} \tag{4}$$

$$\mathrm{d}\left(nV^{\mathrm{E}}\right) = \sum_{i=1}^{m} V_i^{\mathrm{E}}\mathrm{d}n_i \tag{5}$$

また，式(4)と式(5)から式(6)の関係が成立する。

$$\sum_{i=1}^{m} x_i \mathrm{d}V_i^{\mathrm{E}} = 0 \tag{6}$$

ある２成分混合溶液の V^{E} を種々の混合比で測定し，図Ｉ－２のような結果を得た。式(4)と式(6)が成立することを利用して，ある x_2 における各成分の部分モル過剰体積 $V_1^{\mathrm{E}}, V_2^{\mathrm{E}}$ を図Ｉ－２上で求める方法を説明せよ。また，$x_2 = 0.5$ における $V_1^{\mathrm{E}}, V_2^{\mathrm{E}}$ を有効数字２桁で求めよ。



図Ｉ－２

問題 Ⅱ　（１００点）

図Ⅱのように，半径 R_0 と $R_1(>R_0)$の同軸二重円筒の間に置かれている密度ρ，粘度μの非圧縮性ニュートン流体を考える。内側の円筒を固定し，外側の円筒を図Ⅱの$\mathbf{e}_\theta$方向に回転させると流れ$\boldsymbol{v}$は定常状態に達し，$\boldsymbol{v}=v_\theta(r)\mathbf{e}_\theta$となった。ここで$r,\theta,z$は円柱座標，円柱軸方向を$z$方向とする。また$\mathbf{e}_r,\mathbf{e}_\theta,\mathbf{e}_z$はそれぞれ$r,\theta,z$方向の単位ベクトルである。重力の効果は無視でき，円筒壁面で流体が滑らないとして以下の問いに答えよ。

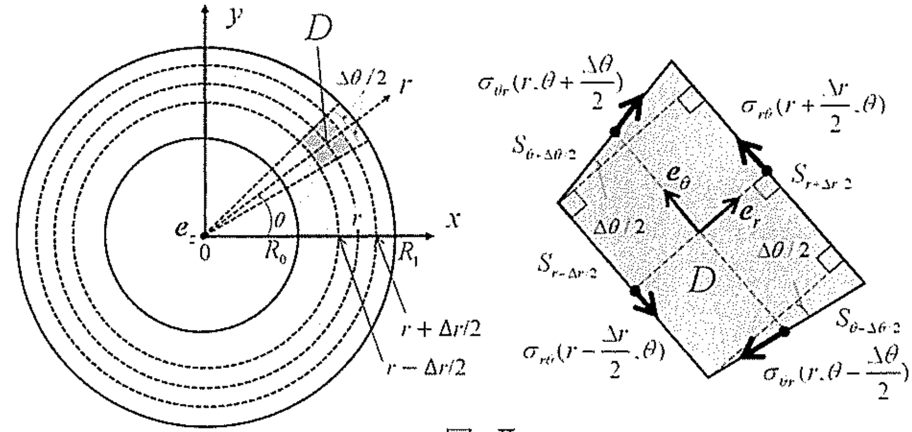


図 Ⅱ

問１　$\mathbf{e}_r$方向を向いた面に$\mathbf{e}_\theta$方向に働く応力を$\sigma_{r\theta}$で表し，$\mathbf{e}_\theta$方向を向いた面に$\mathbf{e}_r$方向に働く応力を$\sigma_{\theta r}$で表す。半径 $r-\Delta r/2$ と $r+\Delta r/2$ の位置にある２つの面（面積$S_{r-\Delta r/2}$，$S_{r+\Delta r/2}$）と角$\theta-\Delta\theta/2$と$\theta+\Delta\theta/2$の位置にある２つの面（面積$S_{\theta-\Delta\theta/2}$，$S_{\theta+\Delta\theta/2}$）で囲まれた領域$D$に働く$\mathbf{e}_\theta$方向の力の釣り合いを考える。

（１）面 $S_{r-\Delta r/2}$，$S_{r+\Delta r/2}$を介して$\mathbf{e}_\theta$方向に働く力の和F_1と，面 $S_{\theta-\Delta\theta/2}$，$S_{\theta+\Delta\theta/2}$を介して$\mathbf{e}_\theta$方向に働く力の和$F_2$を，それぞれ$\sigma_{r\theta}$，$\sigma_{\theta r}$，$r$，$\Delta r$，$\theta$，$\Delta\theta$，$S_{r-\Delta r/2}$，$S_{r+\Delta r/2}$，$S_{\theta-\Delta\theta/2}$，$S_{\theta+\Delta\theta/2}$の中から適切な記号を用いて表せ。

（２）領域Dに働く力の釣り合いを考え，$\Delta r\to 0$と$\Delta\theta\to 0$の極限で得られる微分方程式を$\sigma_{r\theta}$，$\sigma_{\theta r}$，rを用いて表せ。

問２　応力の式$\sigma_{r\theta}=\sigma_{\theta r}=\mu(dv_\theta/dr-v_\theta/r)$と問１の結果を用い，$v_\theta$に対する微分方程式を求めると$\dfrac{d}{dr}\left(\dfrac{1}{r}\dfrac{d}{dr}(rv_\theta)\right)=0$となる。

（１）外側円筒を角速度Ωで$\mathbf{e}_\theta$方向に回転させた。

(a)　$v_\theta(r)$をr, Ω, R_0, R_1を用いて表せ。

(b)　半径rの位置でのz方向の渦度$\omega_z=(\nabla\times\boldsymbol{v})_z$を求めよ。

(c)　z軸方向の長さがLの内側円筒部に，流体が及ぼすトルクのz成分を μ, Ω, L, R_0, R_1を用いて表せ。

(d)　外側の円筒が単位時間単位面積あたりに流体にする仕事Wを μ, Ω, R_0, R_1を用いて表せ。

（２）外側円筒面に$\mathbf{e}_\theta$方向の一定の応力σ_0を印加し，外側円筒を回転させた。外側円筒の角速度Ω_0を μ, σ_0, R_0, R_1を用いて表せ。

問題 III　（１００点）

密度ρ, 比熱 C_p が一定の流体が，半径 R の円管内を円管の長さ方向 x の正の向きに一定速度 v の押し出し流れで流れている。$x > 0$ の部分には円管の外壁にヒーターが取り付けられており，壁から一様な熱流束 q で熱が流体に与えられている。$x = 0$ での流体の温度 T_0 は，円管の半径方向の距離 r に依らず一定であるとする。流体において熱流束に対するフーリエの法則が成立しており，熱伝導率 k は定数とする。系は定常状態にあり，また，x 方向の熱伝導は無視できるとして，以下の問いに答えよ。

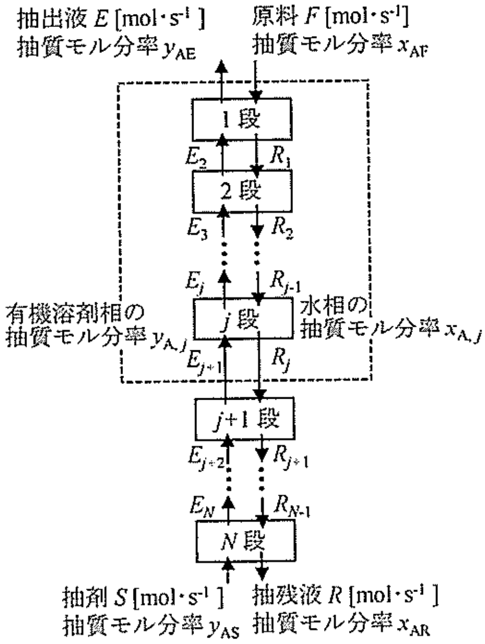
問１　$x > 0$ の領域における流体の温度分布 $T(x, r)$ の x および r に関する微分方程式を導出せよ。

問２　x が十分に大きい領域では，近似的に $T(x, r) = C_0 x + f(r)$（C_0 は定数，$f(r)$ は r の関数）の形で表される。これを用いて問１の微分方程式を解き，この領域での $T(x, r)$ を求めよ。ただし，この近似解は，$x = 0$ において $T = T_0$ という境界条件を満たさないことに注意せよ。代わりに，$x = 0$ から任意の位置 x の区間での流体の熱収支を用いよ。

問３　この系の熱輸送に関するヌッセルト数が $Nu = \dfrac{h \cdot 2R}{k}$ で表され，熱伝達率 h が $q = h\{T(x, R) - T_{\mathrm{ave}}\}$ を満たすとき，問２の結果を用い，x が十分に大きい領域におけるヌッセルト数を求めよ。なお，T_{ave} は次式で与えられる。

$$T_{\mathrm{ave}} = \frac{\int_0^R T(x,r) \cdot 2\pi r dr}{\int_0^R 2\pi r dr}$$

問題 Ⅳ　（１００点）



図Ⅳ－1

成分 A を抽質，水を原溶媒，水と相互に溶解しない有機溶剤を純抽剤として使用した N 段の向流多段抽出を考える（図Ⅳ－１）。各段において水相と有機溶剤相の間で平衡が成り立っているとし，j 段から排出される抽出液と抽残液のモル流量をそれぞれ E_j，R_j，それらの液に含まれる成分 A のモル分率をそれぞれ $y_{A,j}$，$x_{A,j}$ とする。また，１段および N 段に供給する原料および抽剤のモル流量をそれぞれ F，S，１段および N 段から排出される抽出液および抽残液のモル流量をそれぞれ E，R とする。それらの４種類の液に含まれる成分 A のモル分率をそれぞれ x_{AF}，y_{AS}，y_{AE}，x_{AR} とする。E_j と R_j は段毎に変化する。

水相と有機溶剤相の間における平衡関係を解答用紙に示す（図Ⅳ－２）。モル比 X_j と Y_j を式(1)および式(2)で定義する。以下の問いに答えよ。解答に使用した作図は必ず残すこと。

$$X_j = x_{A,j}/(1-x_{A,j}) \qquad (1)$$

$$Y_j = y_{A,j}/(1-y_{A,j}) \qquad (2)$$

問１　1 段から j 段までの部分（図Ⅳ－１の中で点線で囲まれた部分）に出入りする成分 A の物質収支の式を示せ。

問２　不溶解溶媒系では，各段から排出される抽残液中に含まれる水のモル流量 B と抽出液に含まれる有機溶剤のモル流量 C は一定である。B と C を E_j，R_j，$x_{A,j}$，$y_{A,j}$ を用いた式で示せ。さらに，B と C を E，F，y_{AE}，x_{AF} を用いて表す式も示せ。

問３　操作線の式を X_j，Y_{j+1}，X_F，Y_E，B，C を用いて示せ。ただし，X_F，Y_E はそれぞれ１段に供給する原料および１段から排出される抽出液におけるモル比である。

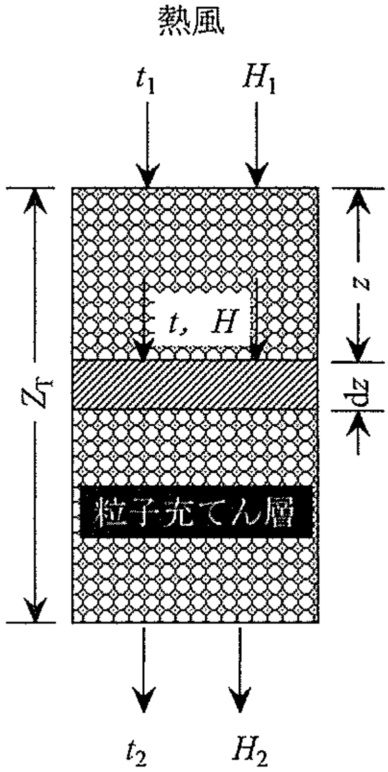
問４　$x_{AF} = 0.200$，$x_{AR} = 0.024$，$y_{AS} = 0.000$，$F = 100.0$ mol·s^{-1}，$S = 30.0$ mol·s^{-1} とし，原料に含まれる成分 A の 90% を１段から排出される抽出液に回収したい。このときの X_R, X_F, Y_S, Y_E を求めよ。

問５　問４の条件下での操作線を図Ⅳ－２に示し，理論段数を作図によって求めよ。

問６　x_{AF}，x_{AR}，y_{AS} が決められている場合，原料のモル流量 F に対する抽剤のモル流量 S の比（S/F）を減少させるには限界がある。平衡関係に $Y = mX$ の分配則が成立する場合（m は定数），その限界のモル流量の比を x_{AF}，x_{AR}，y_{AS}，m を用いた式で示せ。

問題 V （１００点）

右図のように，最初均一の含水率 c_0 [kg-水・(kg-無水材料)$^{-1}$] の粒状材料を厚さ Z_T [m] に充てんして温度 t_1，湿度 H_1 の熱風で通気乾燥する。熱風の質量速度は G_0 [kg-乾き空気・h^{-1}・(m^2-層断面積)$^{-1}$]，充てん層出口の空気の温度，湿度は，t_2, H_2 である。表面蒸発期間では材料温度はどの位置でもすべて (t_1, H_1) に対する湿球温度 t_w に等しくなる。



図V

右図中の dz について水分収支をとれば，式 (1) が成立する。

$$G_0 dH = ka \boxed{\quad A \quad} dz = -\rho_B(dc/d\theta)dz \qquad (1)$$

ここで，ka は物質移動容量係数 [kg-乾き空気・h^{-1}・(m^3-層)$^{-1}$]，ρ_B は無水材料の見かけ密度 [kg-無水材料・(m^3-層)$^{-1}$]，H_w は t_w における飽和湿度 [kg-水蒸気・(kg-乾き空気)$^{-1}$]，c は局所含水率 [kg-水・(kg-無水材料)$^{-1}$]，θ は時間 [h] である。

式 (1) を z について積分（$z = 0$ ～ Z_T）すれば，式 (2) が得られる。

$$kaZ_T/G_0 = N_t = \ln(\boxed{\quad B \quad}) \qquad (2)$$

以下の問いに答えよ。なお，移動単位数 N_t は 2.0，材料は表面蒸発期間にあるとする。また，問題に与えられた記号以外を使用する場合は，明確に定義すること。

問１　空欄 A，B に入れるべき記号を示せ。また，式 (2) を導出せよ。

問２　θ_1 時間後の層上面と層中央の局所含水率を c_1, c_{c1} として，$(c_0 - c_{c1})/(c_0 - c_1)$ の値を求めよ。

問３　材料層内の含水率をより均一にするために，θ_1 時間後に空気条件と通気流量を問２と同一にして通気の方向のみを逆にして，熱風を下面から同じ時間 θ_1 通気した。$2\theta_1$ 時間後の層上面（または下面）と層中央の局所含水率を c_2，c_{c2} として，$(c_0 - c_{c2})/(c_0 - c_2)$ の値を求めよ。

問題 VI　（１００点）

密度の異なる 2 種類の球形粒子（粒子 A と粒子 B）が水中に懸濁しており，密度差を利用して粒子を分離する。粒子 A および粒子 B の密度 ρ_p は，それぞれ 2000 $kg \cdot m^{-3}$ および 9000 $kg \cdot m^{-3}$ であり，粒子径 D_p は，いずれも 40～140 μm の範囲に分布する。図VIに示す円筒型連続分離装置を用い，上部から懸濁水を，下部から水を供給して，浮上する粒子を回収する。下部供給水の流量は，上部供給懸濁水に比べて十分に多く，粒子は水中に十分に分散しており，分級部を上昇する水の流速は半径方向に一定とみなせる。上部供給懸濁水に含まれる粒子の個数基準粒子径の頻度分布関数は一定と仮定する。水の密度を ρ_f = 1000 $kg \cdot m^{-3}$，水の粘度を μ = 1.0 mPa·s，重力加速度を g = 9.8 $m \cdot s^{-2}$ とし，水の流速 u の条件下で粒子は瞬時に終末速度 v_t に達するものとして，以下の問いに答えよ。計算問題は有効数字 2 桁で解答せよ。

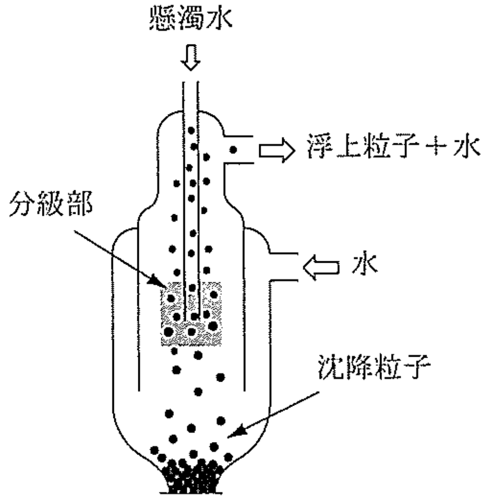


図 VI

問 1　粒子にはたらく重力と浮力の合力が，ストークスの流体抵抗と釣り合っているとき，粒子の運動方程式から v_t を $u, \rho_p, \rho_f, \mu, g, D_p$ の関数として導出せよ。ただし，鉛直下向きを正とする。

問 2　粒子 A を沈降させない条件で操作するとき，流速 u の最小値を求めよ。また，この流速における粒子 A の最大粒子レイノルズ数を求めよ。

問 3　粒子 B を浮上させない条件で操作するとき，流速 u の最大値を求めよ。また，この流速における粒子 B の最大粒子レイノルズ数を求めよ。

問 4　粒子 B を混入させず，粒子 A のみ回収するとき，粒子 A の回収率の最大値 η_{max} を質量百分率で表す式を記すとともに，その値を答えよ。

問 5　粒子 A をすべて浮上させて回収するとき，回収粒子に対する粒子 B の混入率の最小値 λ_{min} を質量百分率で表す式を記すとともに，その値を答えよ。

問題 Ⅶ　（１００点）

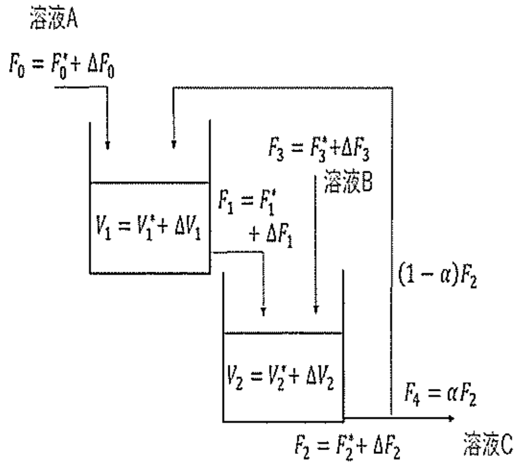
図Ⅶのような２つの完全混合槽からなる溶液混合プロセスがある。図に示すように，第１槽では，第２槽の流出液の一部をリサイクルさせた液と溶液 A を混合している。第１槽の流出液は第２槽の流入液となり溶液 B と混合されている。第２槽の流出液は流量比 α の割合でプロセスから排出され，（$1-\alpha$）の割合で第１槽にリサイクルされる。α は $0<\alpha<1$ の範囲の値をとる。このプロセスでは次の仮定が成り立つとする。

i. 溶液の密度は混合により変化せず，すべての液で同一である。

ii. 流出液量 F_1, F_2 はそれぞれの混合槽液体積 V_1, V_2 に比例する。
すなわち, $F_1=k_1V_1$, $F_2=k_2V_2$ が成り立つ。

iii. リサイクル流量比 α は一定に保たれる。

このプロセスの第２槽の液体積 V_2 を制御変数，溶液 A の流入量 F_0 を操作変数とする制御系を設計することを考える。この制御系設計に関する以下の問いに答えよ。



図Ⅶ

問１　各混合槽の動的な物質収支式（時間 t に関する常微分方程式）は式(１)と式(２)のようになる。

$$\frac{\mathrm{d}V_1}{\mathrm{d}t} = F_0 - F_1 + (1-\alpha)F_2 \qquad (1)$$

$$\frac{\mathrm{d}V_2}{\mathrm{d}t} = F_1 + F_3 - F_2 \qquad (2)$$

ある定常状態での流量および体積の値を F_i^*, V_i^* とし，その定常状態からの変化量を $\Delta F_i = F_i - F_i^*$, $\Delta V_i = V_i - V_i^*$ と考え，それらの変化量に関して成り立つ物質収支式（時間 t に関する常微分方程式）を式(１)と式(２)より導け。

問２　問１で導いた変化量に関して成り立つ物質収支式をラプラス変換することにより次の変数間の伝達関数を求めよ。

（１）　溶液 A の流入量の定常状態からの変化量 ΔF_0 から，第２槽の液体積の定常状態からの変化量 ΔV_2 への２次遅れ系の伝達関数。

（２）　溶液 B の第２槽への流入量の定常状態からの変化量 ΔF_3 から，第２槽の液体積の定常状態からの変化量 ΔV_2 への２次遅れ系の伝達関数。

問３　問２で導いた溶液Aの流入量の定常状態からの変化量 ΔF_0 から第２槽の液体積の定常状態からの変化量 ΔV_2 への伝達特性は，リサイクル流量比 α が $0<\alpha<1$ でどのような値を取っても，振動系にはならないことを示せ。必要なら次の相加相乗平均の関係式を用いてもよい。

変数 a, b には $\dfrac{a+b}{2} \geq \sqrt{ab}$ なる関係が成り立つ。

問４　流入量 F_0 を操作して第２槽の液体積を制御する制御系を次式のような比例制御系で設計した場合，比例ゲイン K_c の値の取り方によっては，制御系が振動系になる場合があることを示せ。

$$\Delta F_0 = -\,K_c \Delta V_2 \qquad (3)$$

京都大学大学院工学研究科
修士課程

平成２９年度入学資格試験問題
化学工学専攻

（平成２８年8月２２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）

熱力学には種々の関数が定義されているが，ギブズ自由エネルギーGはその一つであり，温度Tと圧力pが一定の系の状態変化の記述に便利な関数である。以下の問いに答えよ。

問題文中の記号を用いてよい。各種熱力学量は通例に従って定義せよ。また気体定数はRとせよ。

問１　Clausius の不等式(1)は，自発変化の際に生じるエントロピーSの変化の条件を与える。ここでqは系に加えられる熱量である。なお可逆変化の際は等号が成立する。一成分系について，ギブズ自由エネルギーGを定義し，式(1)をもとに，それがT，p一定条件下において，自発変化で減少し平衡で最小値をとることを証明せよ。

$$dS \geq \frac{dq}{T} \tag{1}$$

問２　dGをdTとdpの関数として表せ。

問３　一成分系の化学ポテンシャルμは単位物質量あたりのGで与えられる。二相α，βの平衡状態を想定し，T，p一定条件下で相βから相αに微少物質量dnを移す仮想変化から，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４　固液平衡において，通常物質では，固相モル体積＜液相モル体積であるがH_2Oは逆である。μ-T線図を用いて，通常物質とH_2Oを対比しつつ，融点の圧力依存性を説明せよ。ただし，両相のエントロピーは温度に対して各々一定で，また，圧力に対する変化は無視できるとする。

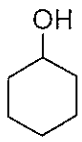
問５　p-T線図上の相境界線の傾きを与える Clapeyron の式を導出せよ。さらに，これを気液平衡に適用し，蒸気圧を温度の関数として導出せよ。なお蒸発エンタルピーΔH_{vap}は一定，また蒸気相は理想気体と仮定してよい。

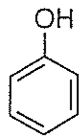
問題 Ⅱ　（１００点）

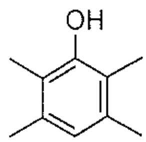
問１　以下の問いに答えよ。ただし，解答は下の例にならい（ア），（イ），（ウ）の順を，不等号を用いて記せ。

解答例：　（ア）＞（イ）＞（ウ）

（１）　酸性度の高いものから順に並べよ。

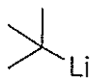
（ア） 

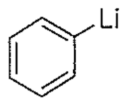
（イ） 

（ウ） 

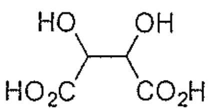
（２）　塩基性度の高いものから順に並べよ。

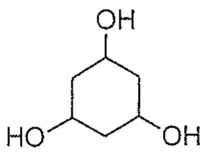
（ア） 

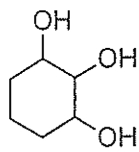
（イ） 

（ウ） 

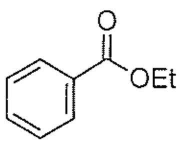
（３）　立体異性体の数の多いものから順に並べよ。

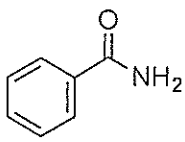
（ア） 

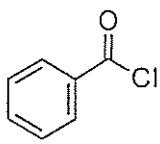
（イ） 

（ウ） 

（４）　IR スペクトルにおいて，カルボニル基由来のピークが高波数のものから順に並べよ。

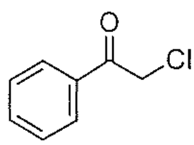
（ア） 

（イ） 

（ウ） 

（５）　アセトン中で KI との反応速度が速いものから順に並べよ。

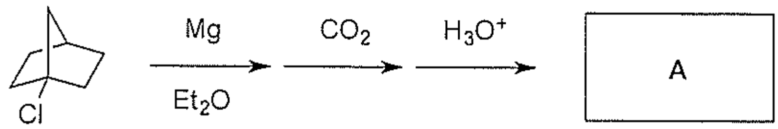
（ア）　Me−Cl
（イ） 

（ウ） 

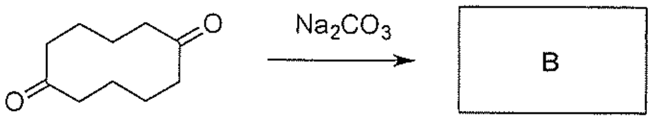
（次頁へ続く）

問２　以下の反応式（１）～（５）について，空欄に当てはまる最も適切な化合物 **A** ～ **J** の構造式を記せ。

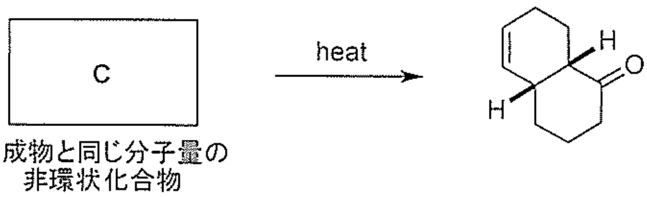
（１）



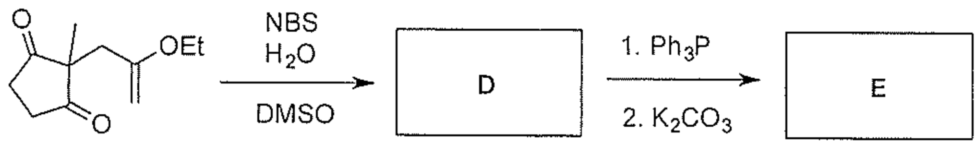
（２）



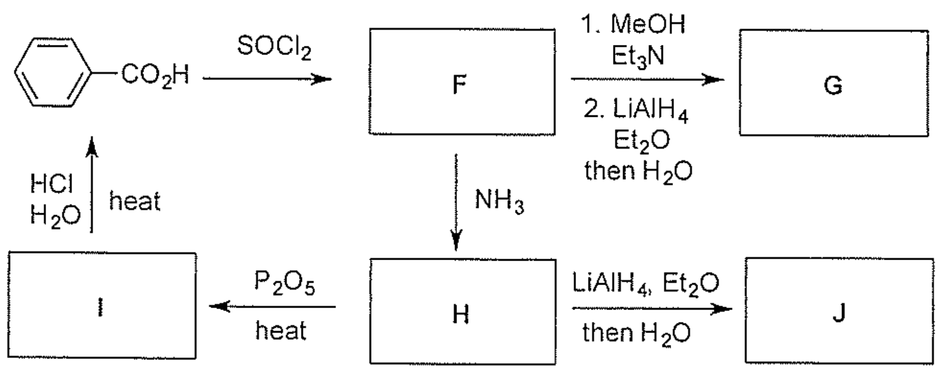
（３）



（４）

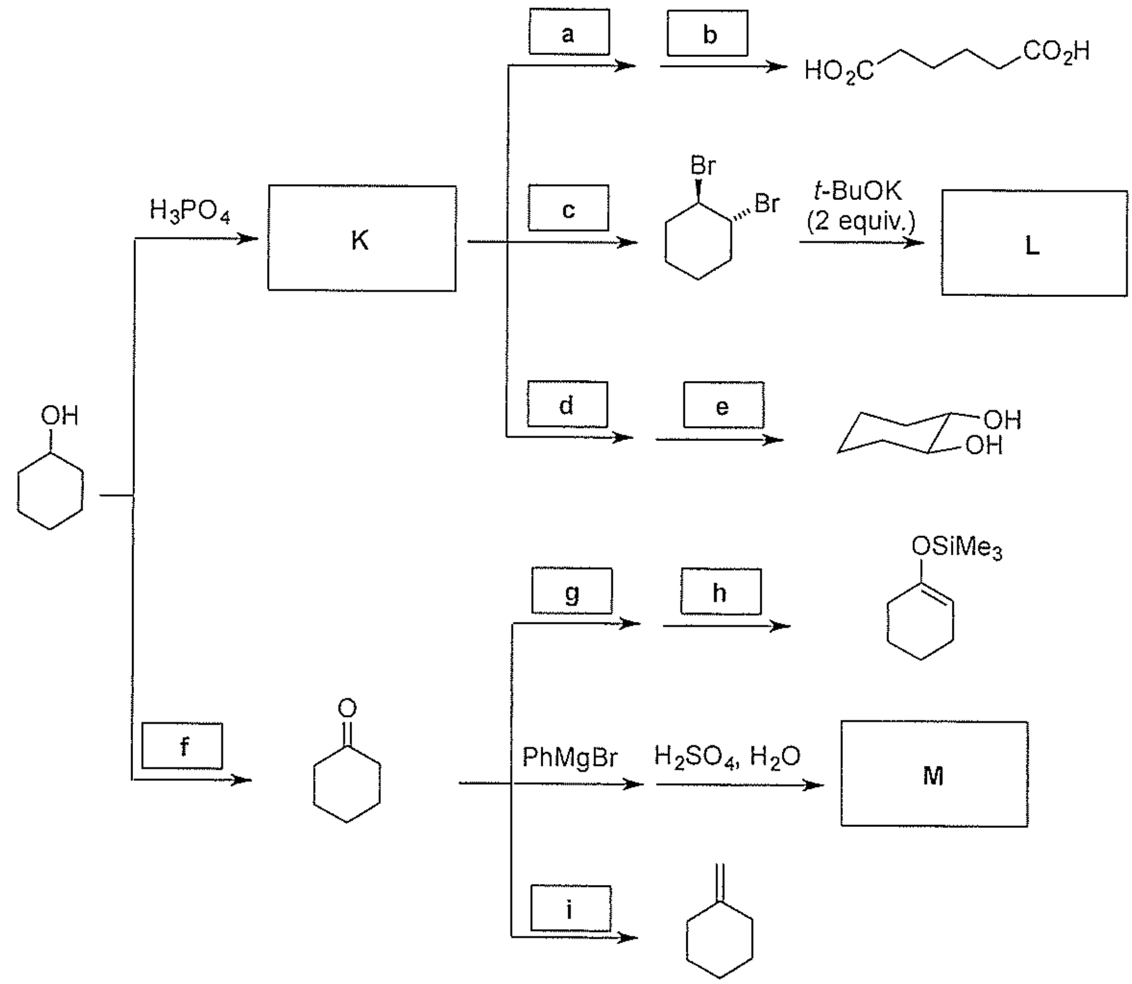


（５）



（次頁へ続く）

問３　以下の反応式について，最も適切な反応剤 **a** ～ **i** を【解答群】から選び，記号で答えよ。ただし，全て異なる反応剤を選ぶこと。また，化合物 **K** ～ **M** の構造式を記せ。



【解答群】

（ア）OsO_4	（イ）*m*-CPBA	（ウ）PCC	（エ）DMSO
（オ）O_2	（カ）O_3	（キ）$HClO_4$ aq.	（ク）Me_2S
（ケ）MeLi	（コ）LDA	（サ）H_2O	（シ）H_2O_2
（ス）HCHO	（セ）Ph_3P^+-$^-CH_2$	（ソ）Me_4Si	（タ）Me_3SiCl
（チ）HBr	（ツ）KBr	（テ）Br_2	

略号　*m*-CPBA: *m*-chloroperoxybenzoic acid; PCC: pyridinium chlorochromate; LDA: lithium diisopropylamide

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) $$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + \frac{x}{t+2} = 3t, \qquad x(0) = -2$$

(2) $$\frac{\mathrm{d}^2x}{\mathrm{d}t^2} + 2\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} + 5x = \cos 2t - 4\sin 2t, \qquad x(0) = 2,\ x'(0) = 1$$

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

問２　次の偏微分方程式の解を求めよ。

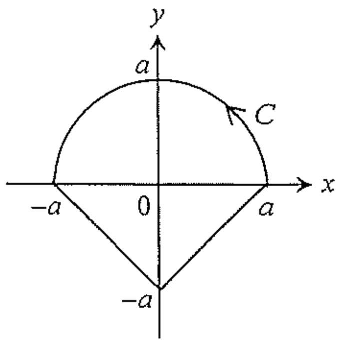
$$\frac{\partial^2 u}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 u}{\partial x^2}, \qquad \text{初期条件} \begin{cases} u(x,0) = \cos x \\ u_t(x,0) = 0 \end{cases} \qquad (c\text{は正の定数})$$

ただし，$u_t(x,t) \equiv \dfrac{\partial u}{\partial t}$ である。

問３　$\boldsymbol{i}$, $\boldsymbol{j}$ を基底ベクトルとする x–y 平面上に，半径 a の半円と２本の直線からなる右図のような閉曲線 C がある。次式で与えられるベクトル場 $\boldsymbol{X}$ の C に沿った線積分

$$\oint_C \boldsymbol{X} \cdot \mathrm{d}\boldsymbol{r}, \qquad \boldsymbol{X} = \frac{x\boldsymbol{i} + y\boldsymbol{j}}{(x^2 + y^2)^{3/2}}$$

を求めよ。ただし原点から見て反時計回りを正の向きとする。



問題 IV　（１００点）

次の式で表わされる気相反応を，連続槽型反応器（完全混合流れ反応器）を用いて一定の圧力 $P = 2.00 \times 10^5$ Pa で行う。

$$\mathrm{A} \rightarrow \mathrm{B}, \qquad r = kC_\mathrm{A}\,; \qquad \Delta H_\mathrm{R}{}^\circ = -40.0\times10^3\ \mathrm{J\ mol^{-1}} \qquad (1)$$

$\Delta H_\mathrm{R}{}^\circ$：標準反応エンタルピー [J mol^{-1}]，r：反応速度 [mol m^{-3} s^{-1}]，
k：反応速度定数 [s^{-1}]，C_A：成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}]

原料ガスは，成分 A と不活性成分 I のみを含み（成分 A のモル分率 $y_{A0} = 0.300$），反応器に成分 A のモル流量 $F_{A0} = 0.540$ mol s^{-1}，温度 $T_0 = 400$ K で供給する。反応器内流体の定圧モル熱容量 C_P は，温度によらず一定（$C_\mathrm{P} = 30.0$ J mol^{-1} K^{-1}）であり，反応が進行しても変化しないと考えてよい。k はアレニウスの式に従い，400 K では $k = 1.80\times10^{-4}$ s^{-1}，活性化エネルギーは $E = 40.0$ kJ mol^{-1} であることがわかっている。なお，本反応系では理想気体の法則が成立し，気体定数は $R = 8.314$ J mol^{-1} K^{-1} を用いることとする。以下の問いに答えよ。

問１　連続槽型反応器を用いて，反応温度 $T = 400$ K で $T = 650$ K と同じ反応率 x_A を得たい。反応器体積 V を何倍にしなければいけないか。なお，P，F_{A0} および y_{A0} は両条件において同じである。

問２　反応器を完全に断熱して反応を行ったところ，$T = 760$ K となった。x_A および V を求めよ。

問３　問２の反応器に伝熱管を挿入し，冷媒を流して冷却を行う。定常状態で運転している場合の熱収支式を示せ。管壁温度は $T_\mathrm{s} = 400$ K であり，一定と考えてよい。問題で定義されていない記号を使用する場合は，定義および単位を示すこと。

問４　問３において，定常運転時の反応温度を計算したところ，$T = 650$ K であった。この温度は安定操作点（外乱に対して自己制御性を持つ操作点）と言えるか。反応温度が外乱により 670 K に変化したと仮定して検討せよ。

問題 V　（１００点）

粒子半径 R の球形多孔質固体触媒を用いて，以下の式で表される気相複合反応を行う。ただし，成分 B の濃度は十分高く，反応による成分 B の濃度変化は無視できる。

$$\mathrm{A + B \rightarrow C + D};\qquad r_{\mathrm{m1}} = k^{\circ}_{\mathrm{m1}}\, C_{\mathrm{A}}\, C_{\mathrm{B}} = k_{\mathrm{m1}}\, C_{\mathrm{A}} \tag{1}$$

$$\mathrm{2\,B \rightarrow E + F};\qquad r_{\mathrm{m2}} = k^{\circ}_{\mathrm{m2}}\, C_{\mathrm{B}}^{2} = k_{\mathrm{m2}} \tag{2}$$

ただし，$r_{\mathrm{m1}}, r_{\mathrm{m2}}$ は触媒反応速度 [mol kg^{-1} s^{-1}]，k°_{m1}，$k^{\circ}_{\mathrm{m2}}, k_{\mathrm{m1}}, k_{\mathrm{m2}}$ は触媒反応速度定数であり，C_{A} は成分 A のモル濃度 [mol m^{-3}] である。

触媒粒子外表面位置での気相中の成分 A のモル濃度を C_{As} と表す。触媒粒子周りの境膜物質移動抵抗が無視できるものとして，以下の問いに答えよ。ただし，等温等圧とみなせるものとする。

問１　触媒粒子内の成分 A の無次元濃度 ψ $(= C_{\mathrm{A}} / C_{\mathrm{As}})$ と無次元半径座標 ξ $(= r / R)$ の関係は，次の式(3)で表される。

$$\psi = \begin{cases} \dfrac{\sinh(3\phi\xi)}{\xi \sinh(3\phi)} & (\xi > 0) \\ \dfrac{3\phi}{\sinh(3\phi)} & (\xi = 0) \end{cases} \qquad \text{ただし}\quad \phi = \frac{R}{3}\sqrt{\frac{\rho_{\mathrm{p}} k_{\mathrm{m1}}}{D_{\mathrm{eA}}}} \tag{3}$$

ただし，ρ_{p} は触媒粒子のみかけ密度，D_{eA} は成分 A の粒内有効拡散係数である。実際の式(1)の反応速度と粒内拡散抵抗がない場合の式(1)の反応速度の比を触媒有効係数 η とする。η と Thiele 数 ϕ の関係を表す式を導出せよ。

問２　反応律速とみなせる場合の成分 A の粒内無次元濃度分布と拡散律速とみなせる場合の成分 A の粒内無次元濃度分布を図示せよ。ただし，必ずしも計算する必要はなく，特徴がわかる概略図を示せばよい。

問３　反応した成分 B のうち成分 C に転換された割合を成分 C の選択率とする。C_{As} が同一の場合，触媒粒径 R が大きくなると成分 C の選択率は高くなるか低くなるかあるいは変わらないかを，理由とともに答えよ。ただし，実際に選択率を求める必要はなく，定性的に説明できればよい。

問題 Ⅵ　（１００点）

ある製品の生産能力が 10 kg h^{-1}である設備 1 と，20 kg h^{-1}である設備 2 を用いて，連続生産を行っている工場がある。各設備運転に必要な電力は単位時間あたりの生産量に比例し，設備 1 では 5 kW h kg^{-1}，設備 2 では 4 kW h kg^{-1}である。また，工場全体での電力利用量の上限は 100 kW である。生産された製品はすべて売れるものとし，利益は使用した設備に依存せず，製品 1 kg あたり 100 円である。設備 1，2 の単位時間あたりの製品生産量を，それぞれ x_1 [kg h^{-1}]，x_2 [kg h^{-1}]として，以下の問いに答えよ。

問 1　電力および設備の生産能力の制約を満たし，工場全体での利益 z [円 h^{-1}]を最大にする x_1，x_2 を求める問題を，線形計画問題として定式化せよ。

問 2　問 1 で定式化した問題にスラック変数を導入し，標準型線形計画問題（制約式は等号制約，変数は非負，制約式の右辺定数項は全て非負の線形計画問題）に変換せよ。

問 3　x_1 と x_2 を基底変数に含む基底可能解を 1 つ示せ（導出過程は不要）。また，そのときの目的関数 z を，非基底変数のみの関数として示せ。

問 4　問 3 で得られた解は最適解か否かを，理由とともに示せ。最適解でない場合は，最適解となる基底変数の組を求めよ（導出過程は不要）。

問 5　工場全体での電力利用量の上限を，100 kW から 120 kW にする設備更新を検討したい。この更新には 2000 万円必要である。生産した製品は全て売れ，常に利益が最大になるように 2 設備を運転すると仮定する。設備更新による生産増で得られる利益差額をこの設備更新の費用に充てると考えたとき，投資した費用の回収にかかる期間を求めよ。ただし，設備は年間 8000 時間稼働とし，金利は無視してよい。