



化学工学Ⅱ

以下の6問題の中から5問題を選択して解答せよ。なお、各問題ごとに別々の解答用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題1

酵素反応の速度式に関する以下の問に答えよ。問題末尾の記号表に与えられていない記号を用いる場合は、必要に応じて定義すること。

(a) 酵素を触媒とする一基質不可逆反応の反応機構は、一般に次の素反応に基づいて説明される。



ここで、Aは基質、Eは酵素、EAは酵素-基質複合体、Pは生成物を表す。

上記の素反応に対して、定常状態近似法（中間体濃度が定常状態にあると仮定）または律速段階近似法（(2)式の素反応が反応全体の律速過程であると仮定）を適用すると、いずれの場合にも次のような同形の反応速度式が導出される。

$$v = V_{\text{max}} C_A / (C_A + K_m) \quad (3)$$

(a-1) 定常状態近似法、律速段階近似法それぞれの場合について、 K_m を k_1 、 k_2 、 k_{cat} を用いて表せ。

(a-2) 微分法により速度パラメータを求める方法として Lineweaver-Burk プロット (x 軸に $1/C_A$ 、 y 軸に $1/v$ をプロット) がある (図解法)。このプロットに基づいて k_{cat} 、 K_m を求める方法を記述せよ。

(次ページにつづく)

(問題1のつづき)

(b) 反応系に阻害剤 I が存在する場合の代表的な阻害様式として拮抗阻害、不拮抗阻害、非拮抗阻害があり、それぞれの反応速度式として次式が導出される。

$$v = V_{\max} C_A / \{C_A + K_m(1 + C_I/K_{I1})\} \quad (\text{拮抗阻害}) \quad (4)$$

$$v = V_{\max} C_A / \{C_A(1 + C_I/K_{I2}) + K_m\} \quad (\text{不拮抗阻害}) \quad (5)$$

$$v = V_{\max} C_A / \{(C_A + K_m)(1 + C_I/K_{I3})\} \quad (\text{非拮抗阻害}) \quad (6)$$

いま、ある酵素反応に対する阻害様式が不明な物質について、拮抗阻害、不拮抗阻害、非拮抗阻害のいずれであるかを判別したい。Lineweaver-Burk プロットに基づいて阻害様式を判別する方法を記述せよ。また、それぞれの阻害定数 K_{I1} 、 K_{I2} 、 K_{I3} を求める方法を記述せよ。

(c) 基質が高濃度時には基質自体が阻害作用を及ぼす場合がある。この基質阻害のある場合の反応速度式として次式が導出される。

$$v = V_{\max} C_A / \{C_A(1 + C_A/K_A) + K_m\} \quad (7)$$

この場合の Lineweaver-Burk プロットの概略図を示せ。また、基質阻害定数 K_A を求める方法を記述せよ。

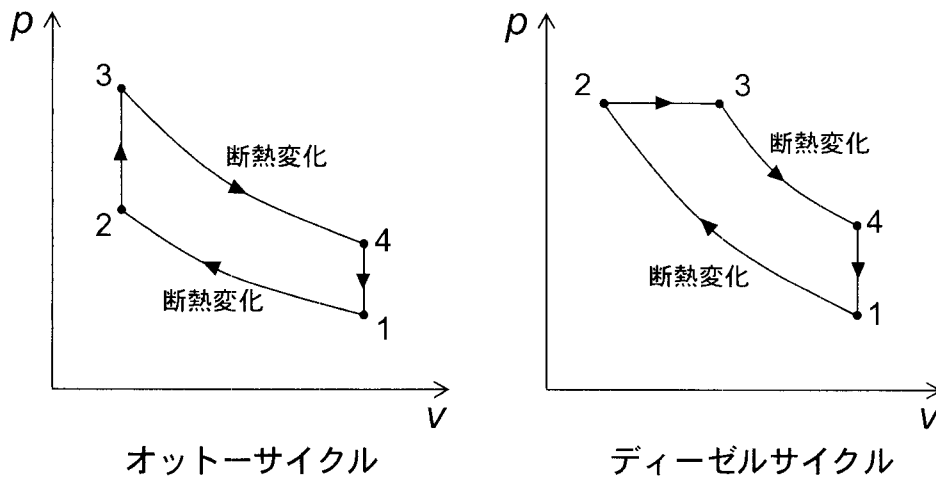
記号表

C_A : 基質濃度	K_{I1} : 拮抗阻害定数
C_I : 阻害剤濃度	K_{I2} : 不拮抗阻害定数
k_1 : (1)式における速度定数	K_{I3} : 非拮抗阻害定数
k_2 : (1)式における速度定数	K_A : 基質阻害定数
k_{cat} : (2)式における速度定数	v : 反応速度
K_m : 酵素-基質間の親和性に関する定数	V_{\max} : 最大反応速度

問題2

ガソリンエンジンでは、燃料と空気を混合した状態のガスを圧縮した後、火花点火により燃焼させる。ディーゼルエンジンでは、シリンダー内を移動するピストンで圧縮された空気の中に燃料を噴射し、自発的に燃焼させる。以下の問に答えよ。解答に必要であれば、下図の各点1～4の温度、圧力、体積は、それぞれ T_x 、 p_x 、 v_x (x は1～4) で記すこと。

(a) ガソリンエンジンの理論サイクルであるオットーサイクルと、ディーゼルエンジンの理論サイクルであるディーゼルサイクルの p - v 線図を下図に示す。各線図の顕著な相違点を述べ、その要因について、上の問題文中の破線部に着目して2～3行で説明せよ。



(b) 各理論サイクルの圧縮比と比熱比を ε ($= v_1/v_2$) と κ ($= c_p/c_v$; c_p は定圧モル熱容量、 c_v は定容モル熱容量) とし、ディーゼルサイクルの等圧膨張比を σ ($= v_3/v_2$) とする。なお、両サイクルの作動流体は理想気体である。

(b-1) オットーサイクルの熱効率を、 ε 、 κ の関数として表せ。導出過程も示すこと。

(b-2) ディーゼルサイクルの熱効率を、 ε 、 κ 、 σ の関数として表せ。導出過程も示すこと。

(b-3) 各サイクルの ε が等しく κ も等しい場合、各サイクルの熱効率の大小関係はどのようなになるか。なお、 $\sigma^\kappa - \kappa\sigma + \kappa > 1$ である。

(c) 一般に、同じ車体に各エンジンをそれぞれ搭載した場合、燃料1リットルで走行可能な距離で表される燃費は、ディーゼルエンジンの方が数十%優れている。その理由を、熱効率を表す式の特徴も示しながら説明せよ。なお、ガソリンおよびディーゼル燃料(軽油)の1リットルあたりの燃焼熱の違いは、主たる要因ではない。

問題 3

図1に示すように、式(1)で与えられる伝達関数 $G_p(s)$ の化学プロセスを、式(2)で与えられる伝達関数 $G_c(s)$ (比例動作) の調節計を用いて制御することを考える。ここで $X(s)$ 、 $E(s)$ 、 $R(s)$ は、それぞれ、出力 $x(t)$ 、偏差 $e(t)$ 、出力の目標値 $r(t)$ のラプラス変換である。以下の間に答えよ。

$$G_p(s) = \frac{1}{(s+1)(s+2)} \quad (1)$$

$$G_c(s) = K \quad (2)$$

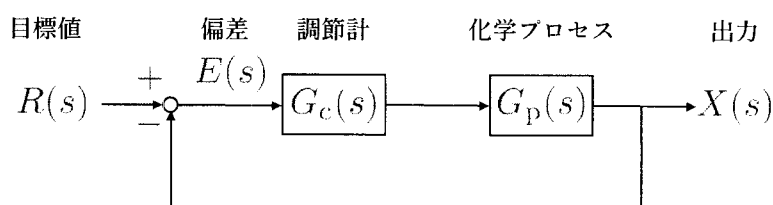


図1

- (a) 目標値 $R(s)$ を入力、偏差 $E(s)$ を出力としたときの伝達関数を求めよ。
- (b) 目標値 $R(s)$ に大きき1のステップ状の変化が起こったときの偏差 $e(t)$ の定常値を求めよ。また、偏差 $e(t)$ が0に戻らないことを示せ。ただし、ラプラス変換と原関数の最終値の関係式(3)を用いて良い。

$$\lim_{s \rightarrow 0} sF(s) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t) \quad (3)$$

- (c) ステップ応答の過渡特性や安定性は特性方程式の根によって理解できる。特性方程式の根を $-\sigma \pm j\omega$ とするとき、以下の間に答えよ。ただし、 $K > 1/4$ とする。

(c-1) σ および ω を求めよ。

(次のページにつづく)

（問題3のつづき）

(c-2) 図2に示すように、式(4)で与えられるステップ応答の出力 $x(t)$ を考える。

$$x(t) = 1 - \frac{\exp(-\beta\omega_n t)}{\alpha} \{ \beta \sin(\alpha\omega_n t) + \alpha \cos(\alpha\omega_n t) \} \quad (4)$$

ここで、 ω_n は固有角周波数、 $\beta (0 < \beta < 1)$ は減衰係数であり、さらに式(5)、(6)、(7)が成り立つ。

$$\sigma = \beta\omega_n \quad (5)$$

$$\alpha = \sqrt{1 - \beta^2} \quad (6)$$

$$\omega = \alpha\omega_n \quad (7)$$

また、 $x(t)$ の時間微分は式(8)で与えられる。

$$\frac{dx}{dt} = \frac{\omega_n \exp(-\beta\omega_n t)}{\alpha} \sin(\alpha\omega_n t) \quad (8)$$

このとき、1回目の行き過ぎ量 ε_1 が式(9)で表されることを示せ。

$$\varepsilon_1 = \exp\left(-\pi \frac{\beta}{\sqrt{1 - \beta^2}}\right) \quad (9)$$

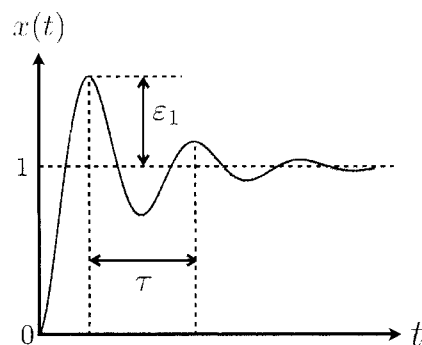


図2

(c-3) 実際の操作では K を変えることにより、なるべく収束時間を短くすると同時に行き過ぎ量も小さくしたい。振動の周期 $\tau (= 2\pi/\omega)$ および1回目の行き過ぎ量 ε_1 を、 K を用いて表せ。また、 τ と ε_1 の関係を示せ。

問題4

電気抵抗により一様に発熱する直線状の電熱線を考える。この電熱線は十分に長く、半径は R_1 、熱伝導率は k_1 である。また、単位体積、単位時間当たり、熱量 q を発生する。伝熱は電熱線の軸を中心に対称であり、軸から半径方向のみに生じる。なお、輻射、対流の効果は無視できるものとする。以下の問に答えよ。

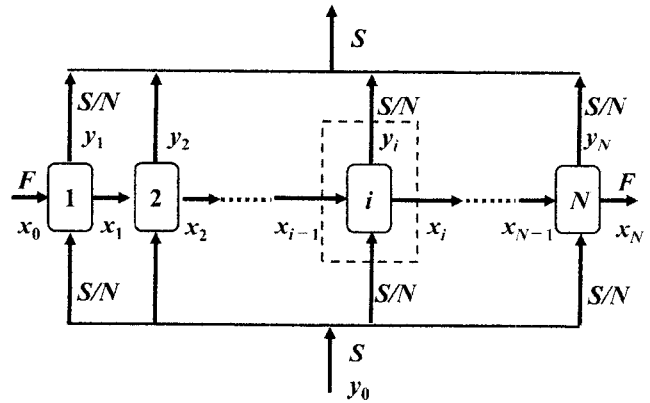
- (a) 電熱線の表面から周囲に向かい伝熱し定常に達した。
- (a-1) 周囲温度が T_∞ のとき、熱伝達係数を h として電熱線の表面温度 T_w を求めよ。
- (a-2) 電熱線の中心軸における温度 T_0 と表面温度 T_w との差を求めよ。
- (b) この電熱線の表面を熱伝導率 k_2 の保温材によって半径 R_2 まで一様に覆ったところ、保温材の表面温度が T_c で定常に達した。このときの電熱線と保温材との界面における温度を T_w とする。
- (b-1) 保温材内部の半径 r において、軸に沿って長さ L をもつ面を通過する単位時間当たりの熱量を求めよ。
- (b-2) 保温材内部の半径 r における温度を求めよ。
- (b-3) 電熱線と保温材との界面における温度 T_w と保温材の表面温度 T_c との差を求めよ。
- (b-4) $R_1 = 2.0 \text{ mm}$ 、 $k_1 = 15.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $k_2 = 1.0 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $q = 60.0 \times 10^6 \text{ W} \cdot \text{m}^{-3}$ とする。電熱線の中心軸における温度が $T_0 = 160.0^\circ\text{C}$ のとき、保温材の表面温度を $T_c = 36.0^\circ\text{C}$ としたい。このときの R_2 の値を求めよ。

問題5

原料から成分Aを取り出す抽出プロセスについて考える。ここで、操作前の抽剤にAは含まれていない。また、原溶媒と抽剤の相互溶解ならびに各段における原溶媒と抽剤の流量変化は無視できるものとする。ここで、Aは微量であり、分配係数 $K(=y_i/x_i)$ は一定である。解答には文中、図、表に記載の記号を用いよ。

(a) 抽剤のモル流量 S を N 分割した多段
十字流プロセスについて考える。

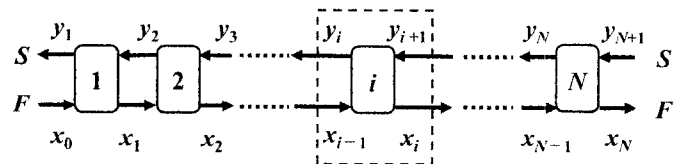
- (a-1) 第 i 段における A の収支式を示せ。
- (a-2) 収支式と平衡の関係より、 N 段操作後の A の残存率 (x_N/x_0) を求めよ。



多段十字流プロセス

(b) 向流多段プロセスについて考える。
ここで、 $KS \neq F$ である。

- (b-1) 第 i 段における A の収支式を示せ。
- (b-2) 収支式と平衡の関係より、理論段数 N を求めよ。
- (b-3) N 段操作後の A の残存率 (x_N/x_0) が以下の式で表されることを証明せよ。



向流多段プロセス

$$\frac{x_N}{x_0} = \frac{\left(\frac{KS}{F}\right)^{-1} - 1}{\left(\frac{KS}{F}\right)^{N+1} - 1}$$

- (b-4) A の抽出率 (= 1 - A の残存率) を抽出因子 $E = KS/F$ で表せ。また、段数の増加に伴い、A の抽出率はどのような値に収束するか、 $E > 1$ と $1 > E > 0$ の場合について答えよ。

表：使用記号の定義

F ：原料のモル流量	S ：抽剤のモル流量	K ：分配係数	N ：理論段数
x_0 ：原料中の成分 A のモル分率			
$x_i (i = 1 \sim N)$ ：抽残液中の成分 A のモル分率			
$y_i (i = 1 \sim N)$ ：抽出液中の成分 A のモル分率			
y_0 ：多段十字流プロセスにおける抽剤中の成分 A のモル分率 (ただし、 $y_0 = 0$)			
y_{N+1} ：向流多段プロセスにおける抽剤中の成分 A のモル分率 (ただし、 $y_{N+1} = 0$)			

問題6

溶液中の溶質分子が球状粒子に向かって拡散し、粒子表面で析出し、時刻 t において半径 R の球状粒子が得られたとする（右図を参照）。以下の問に答えよ。

(a) 球状粒子周辺の溶質分子の拡散は次式で表される。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (1)$$

ここで r, C, D は、それぞれ半径方向の座標、溶質分子の濃度および拡散係数を表す。

(a-1) 定常状態とした場合の溶質の濃度分布を求めよ。

ただし、粒子表面の濃度を C_R 、粒子表面から十分に離れた位置の濃度を C_b とする。

(a-2) 設問 (a-1) の設定のとき、溶質分子が粒子に向かう方向の拡散流束 $J = D(dC/dr)_{r=R}$ を求めよ。

(b) 界面張力 γ の影響のため、半径 R の粒子が形成する飽和濃度 C_R は、粒子の表面が平面である場合の飽和濃度 C_∞ よりも高くなる。このとき C_R は次式で表される。

$$C_R = C_\infty \exp\left(\frac{2V_m\gamma}{R_gTR}\right) \quad (2)$$

ここで V_m, R_g, T はそれぞれ溶質分子のモル体積、気体定数、絶対温度を表す。

(b-1) 半径 R の球状粒子にかかる Laplace 圧が $\Delta p = 2\gamma/R$ となることを証明せよ。

(b-2) 表面が平面である粒子と球状粒子の化学ポテンシャルの差は $\Delta\mu = \Delta p V_m$ となる。

粒子の固溶状態が理想溶液と仮定できるとき、式 (2) が成立することを証明せよ。

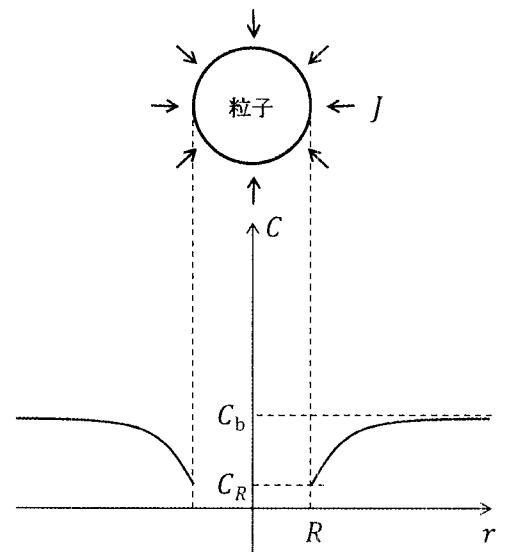
(c) 設問 (a) と (b) の設定のもとでは、粒子の成長速度は次式で表される。

$$\frac{dR}{dt} = \frac{V_m D}{R} \left(\Delta - \frac{\alpha}{R} \right) \quad (3)$$

ここで、 $\Delta = C_b - C_\infty$ 、 $\alpha = 2V_m\gamma C_\infty / R_g T$ とする。

(c-1) $R \gg 2V_m\gamma / R_g T$ のとき、式 (2) をテイラー展開し、式 (3) を導出せよ。

(c-2) 粒子がある半径より大きくなると、粒子は成長する。そのときの半径を求めよ。



(上図) 粒子成長の概略図

(下図) 粒子の中心を原点としたときの溶質分子の濃度分布