



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答案用紙を用い、問題番号を明記すること。

問題1

$A \xrightarrow{k_1} R \xrightarrow{k_2} S$ で表される液相逐次反応について、以下の間に答えよ。

ただし、 k_1 、 k_2 は各段階における反応速度定数である。また、各段階における反応は、反応物質濃度に関し1次反応で進行し、原料溶液には、R と S は含まれないものとする。

(a) 回分反応において、 $k_1 \neq k_2$ のとき、中間生成物 R の濃度 C_R の経時変化は次式で与えられる。

$$C_R = \frac{C_{A0}k_1 \{ \exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t) \}}{k_2 - k_1}$$

ここで、 C_{A0} は A の初濃度、 t は反応時間である。

(a-1) A および S の濃度の経時変化を与える式をそれぞれ示せ。

(a-2) R の濃度が最大となる反応時間 t_{\max} とそのときの R の最大濃度 $C_{R,\max}$ を、 C_{A0} 、 k_1 、 k_2 を用いて表せ。

(b) 回分反応において、 $k_1 = k_2$ のとき、 $C_{R,\max}$ は A の初濃度のみに依存することを示せ。

(c) この逐次反応を連続式攪拌槽型反応器 (CSTR) により実施し、反応器出口で R の濃度が最大となるように運転している。いま、他の条件は変えず反応温度だけを変更したところ、入口での原料溶液の体積流入速度を 3 倍にする必要があった。温度の変更により、反応速度パラメータの何がどのように変化したかを定量的に説明せよ。

問題2

流体が n 種類の成分で構成されている場合、成分 i のモル濃度 (c_i) 基準の流束は以下で表される。

$$\text{モル流束} : \vec{N}_i = c_i \vec{v}_i$$

$$\text{モル拡散流束} : \vec{J}_i = c_i (\vec{v}_i - \vec{v}^*)$$

ここで \vec{v}_i は成分 i の移動速度、 \vec{v}^* は以下の式で定義されるモル平均速度である。なお、 x_j は成分 j のモル分率である。

$$\vec{v}^* = \sum_{j=1}^n x_j \vec{v}_j$$

以下の間に答えよ。

(a) Fick の拡散法則を用いて以下の式を導出せよ。

$$\vec{N}_i = -c D_i \nabla x_i + x_i \sum_{j=1}^n \vec{N}_j$$

ここで、 D_i は成分 i の拡散係数、 c は以下で表される全成分モル濃度である。

$$c = \sum_{j=1}^n c_j$$

(b) 空間内の物質収支を考え以下の式を導出せよ。ただし化学反応はないものとする。
また t は時間を表す。

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla \cdot \vec{N}_i = 0$$

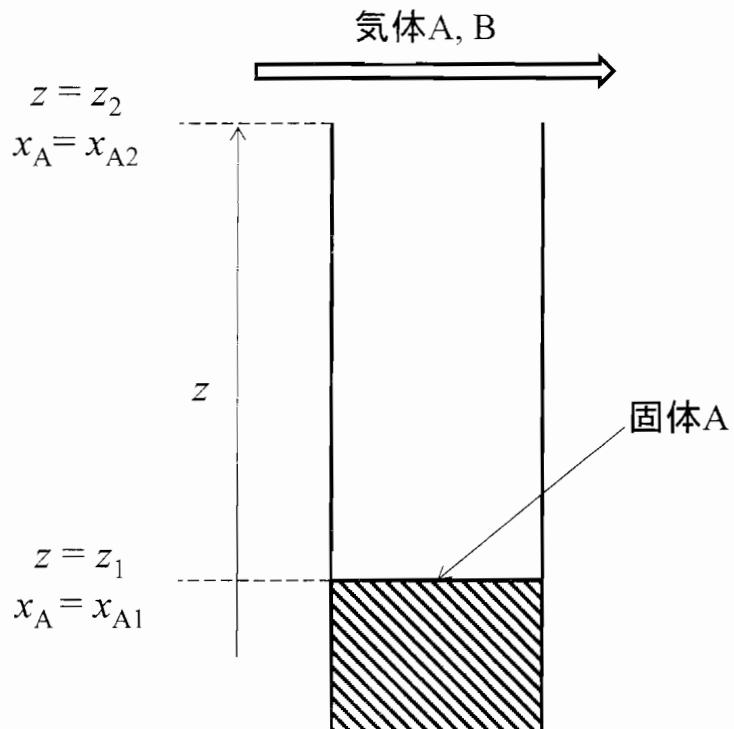
(問題2のつづき)

(c) 図に示すような容器に固体Aが入っており、気体中に昇華する場合を考える。また容器の上部には成分AとBからなる二成分混合気体が流れている。界面($z = z_1$)における成分Aのモル分率を x_{A1} 、容器上端($z = z_2$)における成分Aのモル分率を x_{A2} 、全モル濃度を c 、成分Aの拡散係数(一定値)を D_A とする。このとき以下の仮定が成り立つものとする。

- ・系は等温、等圧であり、定常状態とみなせる。
- ・拡散は z 方向のみに生じ、水平方向の濃度分布はない。
- ・容器上部の流れは容器内気体に乱れを生じさせない。
- ・界面位置の時間変化は無いとみなせる。
- ・成分Bの流束は無視できる。

(c-1) 成分Aのモル分率 x_A を座標 z の関数として表せ。

(c-2) 界面における、単位面積当たりの昇華速度を本問題で与えられた諸量を用いて表せ。



問題3

2成分系の多段蒸留操作を考える。各段に出入りする目的成分の組成を求めるには、物質収支だけでなく、エネルギー収支を考慮する必要がある。理想段を仮定して、以下の間に答えよ。ここで n 段目における蒸気の流量と組成を V_n [mol/s] と y_n 、 n 段目における液の流量と組成を L_n [mol/s] と x_n 、留出液の流量と組成を D [mol/s] と x_D 、コンデンサーにおける除熱速度を Q_C [J/s]、蒸気および液のエンタルピーを H_n [J/mol] と h_n [J/mol] とする。

- (a) 図1の破線で囲まれる領域の全成分と目的成分の物質収支式を示せ。
- (b) 蒸気と液それぞれの流量が各段で等しいとき、 $n+1$ 段目の蒸気組成と n 段目の液組成の関係を表す式を、還流比 R ($=L_D/D$)を用いて導け。
- (c) 蒸気と液のエンタルピーの組成に対する依存性を考慮に入れて、図1の破線で囲まれる領域のエネルギー収支式を導け。また、その式を用いて以下の関係式を導け。

$$\frac{L_n}{D} = \frac{x_D - y_{n+1}}{y_{n+1} - x_n} = \frac{(h_D + Q_C/D) - H_{n+1}}{H_{n+1} - h_n}$$

- (d) 図2にエンタルピーと組成の関係を示す。図中の曲線はそれぞれ沸点曲線（沸点における液のエンタルピーと液の組成との関係を表す曲線）と露点曲線（露点における蒸気のエンタルピーと蒸気の組成との関係を表す曲線）を表す。点Aを $(x_D, h_D + Q_C/D)$ と与える。 n 段目の液の状態を表す沸点曲線上の点C (x_n, h_n) と点Aを直線で結ぶとき、その直線と露点曲線の交点Bが、 $n+1$ 段目の蒸気の状態を表すことを説明せよ。また、線分ABとBCの比を求めよ。

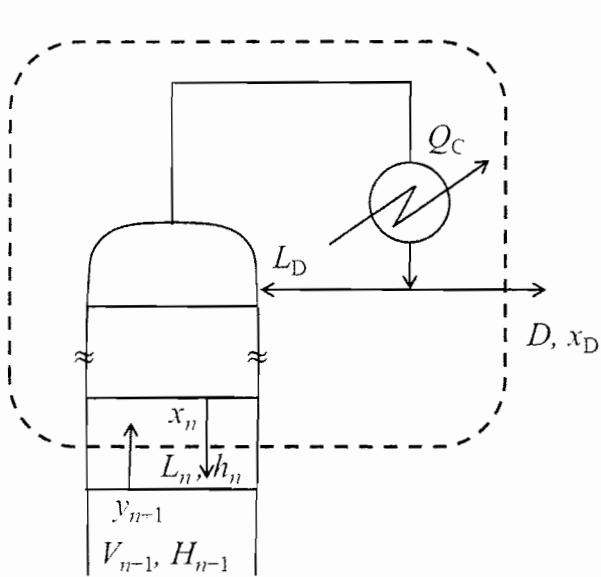


図1 蒸留塔概略図

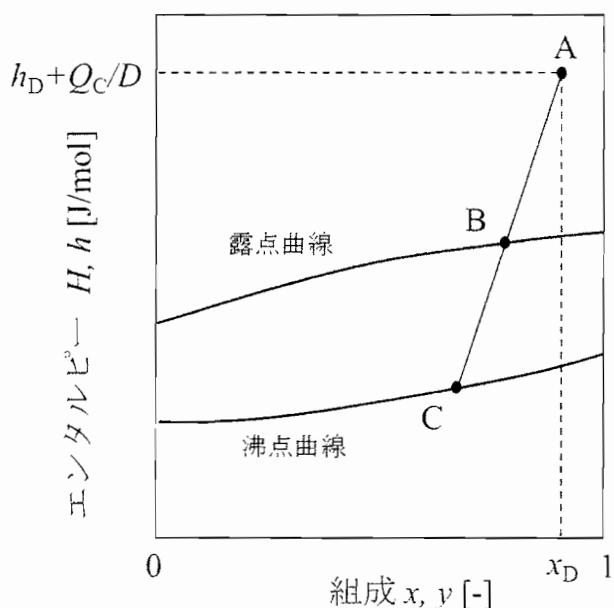


図2 エンタルピー組成線図

問題4

液膜法とは、原料側水相（F）の水溶性成分を、有機相（液膜）中に含まれるキャリアと複合体を形成させることにより、透過側水相（S）に移動させる方法である（図1）。

液膜における物質移動に関する以下の間に答えよ。

（a）液膜に含まれるキャリア \overline{C} は両水相界面において反応（式(1)）し、成分 A または B と常に複合体（ \overline{AC} または \overline{BC} ）を形成して移動する。両界面では常に反応平衡が成立する（平衡定数 K 、式(2)）。

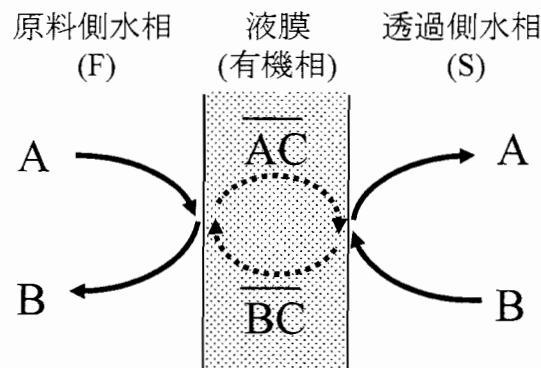
成分 A の濃度分布が図2のように示される場合、物質移動の推進力は液膜内の複合体（ \overline{AC} ）の水相近傍の濃度差で表される。このとき、透過流束 N_A が式(3)で表されることを示せ。

ただし、液膜における相互拡散係数を D_A 、液膜の厚さを δ 、全濃度 $[\overline{C}_T] = [\overline{AC}] + [\overline{BC}]$ とする。



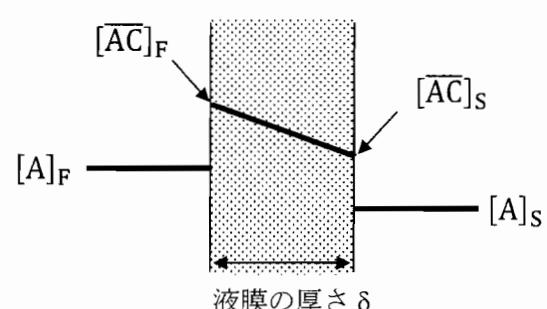
$$K = \frac{[\overline{AC}]_F [B]_F}{[\overline{BC}]_F [A]_F} = \frac{[\overline{AC}]_S [B]_S}{[\overline{BC}]_S [A]_S} \quad (2)$$

$$N_A = \frac{K D_A [\overline{C}_T]}{\delta} \frac{([A]_F [B]_S - [A]_S [B]_F)}{([B]_F + K [A]_F) ([B]_S + K [A]_S)} \quad (3)$$



A, B : 水相中の成分
 $\overline{AC}, \overline{BC}$: 液膜中の成分-キャリア複合体

図1 液膜の概念図



$[A]_i$: 水相iにおける成分Aの濃度
 $[\overline{AC}]_i$: 水相i近傍の有機相における複合体 \overline{AC} の濃度
i : 水相の種類 (F, S)

図2 成分Aの濃度分布の概要

(次ページにつづく)

(問題4のつづき)

(b) 問(a)において、透過側水相で成分Aが速やかに別の化学種に変換されて $[A]_s \approx 0$ とみなせる場合について考える。 D_A と δ が未知であっても、異なる $[A]_F / [B]_F$ における N_A を測定するだけで、平衡定数 K を求めることができる。式(3)を1次式の形に変形し、データの直線回帰から K を求める方法を示せ。

(c) 問(a)において、量論係数の異なる反応(式(4)と式(5))の場合について考える。



$$K = \frac{[\overline{AC}]_F [B]_F^n}{[\overline{B_nC}]_F [A]_F} = \frac{[\overline{AC}]_S [B]_S^n}{[\overline{B_nC}]_S [A]_S} \quad (5)$$

(c-1) 充分長い時間が経過して、両水相濃度が定常に達した場合、[A]と[B]の原料側と透過側の関係式を示せ。

(c-2) [B]を水素イオン濃度とし、また $n=2$ とする。問(c-1)において、成分Aの透過側水相濃度を原料側の 10^3 倍としたい。原料側水相のpHが7である場合、設定すべき透過側水相のpHを答えよ。ただし、導出過程も示すこと。

問題5

断面積 A の円筒型の水槽の底部に小さな穴があいている。流量 $F(t)$ で水を供給するとき、水深 $h(t)$ の時間 t に対する変化は以下の式でモデル化される。

$$A \frac{dh(t)}{dt} = F(t) - C \sqrt{h(t)}$$

ただし C は穴の断面積などに依存する正の定数である。

$t \leq 0$ で流量 F_s 、水深 h_s で定常状態にあった水槽に対し流量 $F(t)$ を操作することで水深 $h(t)$ を制御する。以下の間に答えよ。

なお、時間 t の関数 $X(t)$ を t 領域から s 領域にラプラス変換した関数を $\overline{X(s)}$ と表記する。

(a) 定常状態からの変化量 $\Delta F(t) \equiv F(t) - F_s$ 、 $\Delta h(t) \equiv h(t) - h_s$ が十分に小さいとして線型化近似を適用し、伝達関数 $G_p(s) \equiv \overline{\Delta h(s)} / \overline{\Delta F(s)}$ を求めよ。

(b) $t > 0$ において、水深の目標値 $h^*(t)$ と実測値との差を入力として $\Delta F(t)$ を調節する PID 制御によるフィードバック制御を行う。線型化近似が成立するとして、系全体の伝達関数 $G_{\text{Total}}(s) \equiv \overline{\Delta h(s)} / \overline{\Delta h^*(s)}$ を求めよ。

ただし $\Delta h^*(t) \equiv h^*(t) - h_s$ である。

また、水深センサー、流量調節器を含め、PID 制御機器の伝達関数を

$$G_c(s) \equiv \frac{\overline{\Delta F(s)}}{h^*(s) - h(s)} = \frac{\overline{\Delta F(s)}}{\overline{\Delta h^*(s)} - \overline{\Delta h(s)}} = K_p \left(1 + \frac{1}{T_i s} + T_D s \right)$$

(ここで K_p 、 T_i 、 T_D は正の定数) と記述する。

(c) 問 (b) の系全体が漸近安定となることを示せ。

問題6

Gibbs エネルギー G は $G = H - TS$ と定義される (H : エンタルピー、 T : 温度、 S : エントロピー)。以下の間に答えよ。なお、解答に必要であれば次の記号を使用せよ。 U : 内部エネルギー、 V : 体積、 P : 圧力、 w : 仕事、 q : 熱、 R : 気体定数。なお、他の記号を使用する場合には、その説明を明示すること。

- (a) 可逆変化において、次式が成り立つことを示せ。ただし、仕事は体積変化によるもののみとする。

$$dG = VdP - SdT \quad (1)$$

- (b) 定圧で起こる可逆変化において次式が成り立つことを示せ。

$$\left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{G}{T} \right) \right]_P = -\frac{H}{T^2} \quad (2)$$

- (c) 定温、定圧で起こる変化について、最大の非膨張の仕事は、Gibbs エネルギー変化で与えられることを示せ。

- (d) Clausius-Clapeyron の式に関する以下の間に答えよ。ただし、蒸気は理想気体として扱え、その体積は同じ物質量の液体および固体の体積よりも十分大きいとする。

- (d-1) 気-液平衡状態にある物質の、温度、圧力、蒸発エンタルピーの関係を表す Clausius-Clapeyron の式を、式 (1) を用いて導け。

- (d-2) 縦軸に圧力、横軸に温度をとる $P-T$ 線図上の気-固共存曲線と気-液共存曲線が交わる三重点において、両曲線の勾配の大小関係について述べよ。ただし、その理由も示すこと。