



## 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。ただし、問題1、3、4を選択する場合、解答の一部には専用の解答用紙を用いよ。

### 問題1

図1に示される摩擦のない往復ピストン型の圧縮機に関して以下の間に答えよ。作動流体は理想気体（完全気体）であり、圧力、体積、温度、定圧モル熱容量、定容モル熱容量は、それぞれ $p$ 、 $V$ 、 $T$ 、 $c_p$ 、 $c_v$ 、比熱比は $k$ （＝ $c_p/c_v$ ）と表される。吸入弁からシリンダー内へ作動流体の導入を開始する時点では、ピストンとシリンダー底部との間に隙間はなく、問（b）、（c）では、作動流体の圧縮時にはいずれの弁も閉まっているものとする。また、周囲は真空であるとする。

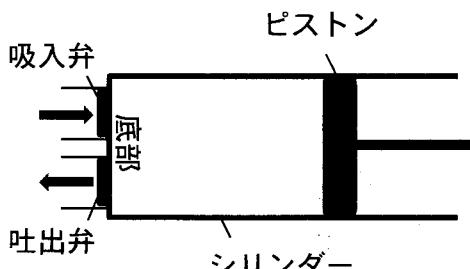


図1

（a）次の①、②ではピストンの移動が生じる。これにより外界に対して行う仕事を表す領域を、専用の解答用紙の $p$ - $v$ 線図上に示せ。各領域を示した根拠も簡潔に述べよ。 $v$ は作動流体1molあたりの体積を表す。また、変化は可逆的であるとする。

- ①吸入弁と吐出弁が閉じた $p_1$ 、 $v_1$ の作動流体が入っているシリンダーに、外界から熱を加えて作動流体を膨張させ、 $p_2$ 、 $v_2$ の作動流体とする。
- ②吸入弁と吐出弁が開いたシリンダー内に、吸入弁より $p_1$ 、 $v_1$ の作動流体を連続的に流入させ、吐出弁から $p_2$ 、 $v_2$ の作動流体として連続的に流出させる。

(問題1のつづき)

(b) シリンダー内に、吸入弁より  $p_1$  にて導入された作動流体が、断熱可逆的に圧縮された後に吐出弁から  $p_2$  にて排出されるプロセスについて考える。なお、断熱変化では、 $pV^k = \text{一定}$  である。

(b-1) シリンダー内における作動流体の  $p$ 、 $V$  の変化の様子はどのように書けるか。専用の解答用紙の  $p$ - $V$  線図上に実線で示せ。実線を示した根拠も簡潔に述べよ。

なお、図2の  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4$  は、シリンダー内の作動流体が、等温可逆的に圧縮された場合の変化の様子であるとする。

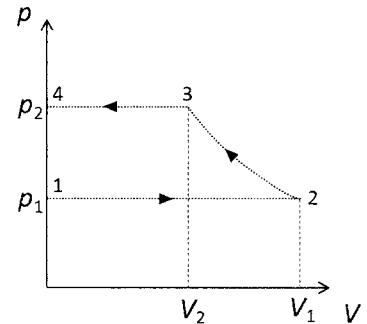


図2 (専用の解答用紙中の図)

(b-2) シリンダー内に、1 mol の作動流体を導入してから排出するまでに外界にする仕事  $W$  は、次式で表されることを示せ。

$$W = \frac{k p_1 V_1}{k-1} \left[ 1 - \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{k-1}{k}} \right]$$

(c) 2個の圧縮機を用い、以下のステップ  $1 \rightarrow 2 \rightarrow 3 \rightarrow 4 \rightarrow 5$  により、1 mol の作動流体を  $p_1$  から  $p_3$  に断熱可逆的に圧縮する2段圧縮について考える。

ステップ1)  $p_1$ 、 $V_1$ 、 $T_1$  の作動流体を、1台目の圧縮機へ吸入弁から導入する。

ステップ2) 圧縮した後、吐出弁から  $p_2$  の作動流体として全て押し出す。

ステップ3) 中間冷却器に作動流体を導入して  $T_1$  とする。

ステップ4)  $p_2$ 、 $T_1$ 、 $V_2$  の作動流体を、2台目の圧縮機へ吸入弁から導入する。

ステップ5) 圧縮した後、 $p_3$ 、 $V_3$ 、 $T_3$  の作動流体として吐出弁より全て押し出す。

$p_2$ 、 $V_2$  は操作条件により変動するものとする。また、中間冷却器内の作動流体の残存は無視できるものとする。

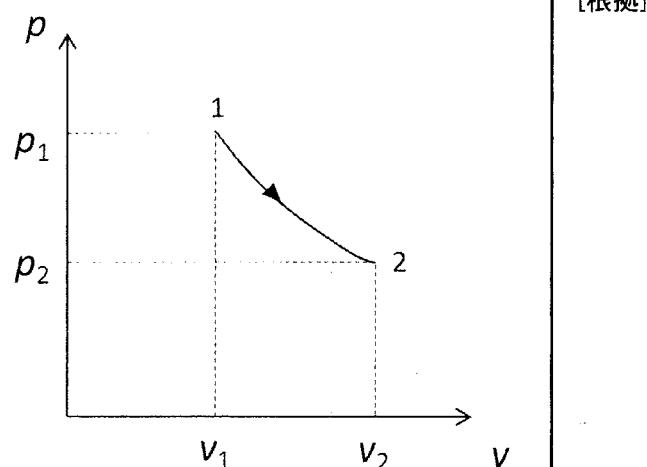
(c-1) この2段圧縮に要する仕事を表す式を示せ。ただし  $T_1$ 、 $T_3$ 、 $V_2$  を含まない式とすること。

(c-2) この2段圧縮に要する仕事を最小とする、1台目と2台目の圧縮機の圧縮比  $z_1 (= p_2/p_1)$  と  $z_2 (= p_3/p_2)$  の関係を示せ。

受験科目名	志望専攻領域名		受験番号	※ 成績
	専攻	創成専攻	領域	点
	領域	領域		

問題 1 専用の解答用紙

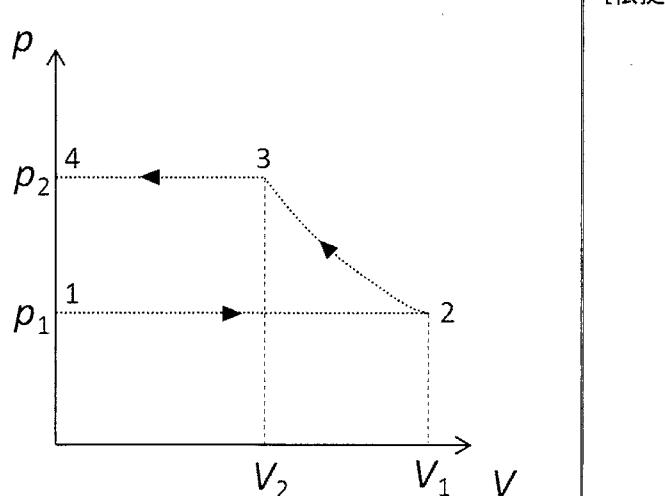
(a)



(矢印は変化の方向を示す)

(b)

(b-1)



(矢印は変化の方向を示す)

問題2

次の気相不可逆反応を、温度  $T=500\text{ K}$ 、圧力  $P=0.5\text{ MPa}$  の条件下、管型反応器 (PFR) を用いて行う。



ここで、気相反応における物質量の変化率  $\varepsilon_{\text{A}}$  は、次式で与えられる。

$$\varepsilon_{\text{A}} = (m_{\infty} - m_0)/m_0 \quad (2)$$

$m_0$ 、 $m_{\infty}$  は、それぞれ  $\text{A}$  の転化率  $X_{\text{A}} = 0$  および  $X_{\text{A}} = 1$  での総物質量である。

以下の間に答えよ。ただし、気相は理想気体（完全気体）であり、気体定数は  $R=8.31\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  とする。

(a) 反応速度  $-r_{\text{A}}$  が成分  $\text{A}$  の濃度  $C_{\text{A}}$  について1次の場合を考える。反応速度定数  $k=1.0 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$  である。いま、純粋な  $\text{A}$  を原料ガスとして体積流量  $v_0=5.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  で反応器に導入し、反応器出口における  $\text{A}$  の転化率  $X_{\text{A}}=0.8$  を得たい。必要な反応器体積  $V$  を求めよ。

(b)  $-r_{\text{A}}$  が  $C_{\text{A}}$  について2次の場合を考える。 $k=1.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$  である。いま、 $\text{A}$  と不活性ガスを等モル含む混合ガスを  $v_0=5.0 \times 10^{-2}\text{ m}^3\cdot\text{s}^{-1}$  で反応器に導入し、 $X_{\text{A}}=0.8$  を得たい。この場合、空間時間  $\tau$  は次式で与えられる。

$$\tau = M [(1+\varepsilon_{\text{A}})^2 X_{\text{A}} / (1-X_{\text{A}}) + 2\varepsilon_{\text{A}}(1+\varepsilon_{\text{A}}) \ln(1-X_{\text{A}}) + \varepsilon_{\text{A}}^2 X_{\text{A}}] \quad (3)$$

$M$  の値および必要な反応器体積  $V$  を求めよ。

(c) PFRにおける平均滞留時間  $\theta$ について考える。問(a)および問(b)の各反応条件において、温度、原料ガス組成、体積流量、 $\text{A}$  の出口転化率を変更せず、圧力のみを変えたとき、 $\theta$ はどのような影響を受けるか。問(a)、問(b)それぞれの場合について、理由とともに記せ。ただし、圧力を変えてても  $k$  の値は変化しないものとする。

## 問題3

平衡分離操作(蒸留および抽出)に関する以下の間に答えよ。

(a) 2成分混合物の蒸留操作について考える。対象系の気液平衡関係(大気圧)を図1に示す。ここで $x$ ,  $y$ は、液相中、気相中における低沸点成分のモル分率である。

(a-1) 2成分系の平衡温度-組成関係( $T$ - $x$ ,  $y$ 線図)の概念図を描き、この系の特徴を簡潔に説明せよ。

(a-2) 原料混合物( $x=0.5$ )を精留塔に供給する前に、予め純粋な高沸点成分を添加して混合物の組成を調整した場合、添加量に応じて留出液の組成に違いが見られた。その違いを簡潔に説明せよ。

(b) 溶質成分(抽質)の多段抽出操作について考える(図2)。原料液(質量流量 $F$ 、質量分率 $z_F=0.6$ )に対し溶媒(質量流量 $S$ 、質量分率 $z_S=0$ )を用いて2回抽出した後、抽残液(質量流量 $R_i$ 、質量分率 $z_{Ri}$ ,  $i$ : 抽出段)から分離して回収した抽出液(質量流量 $E_i$ 、質量分率 $z_{Ei}$ ,  $i$ : 抽出段)に対し、純水(原溶媒、質量流量 $A$ 、質量分率 $z_A=0$ )を用いて洗浄した。ここで相互溶解度は無視可能であり、また、 $S=F=A=E_1=E_2=R_i$  ( $i=1, 2, 3$ )としてよい。

(b-1) 3成分系の平衡関係を専用の解答用紙の三角線図に示した。作図により各段の質量分率を決定せよ。ただし、図中に $z_{Ei}$ ,  $z_{Ri}$ を明記すること。

(b-2) 抽質の回収率 $\eta$ (=抽出液中の抽質量/原料液中の抽質量)を計算せよ。

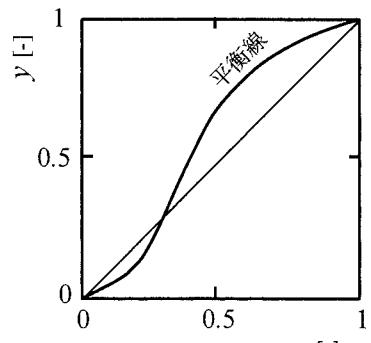


図1

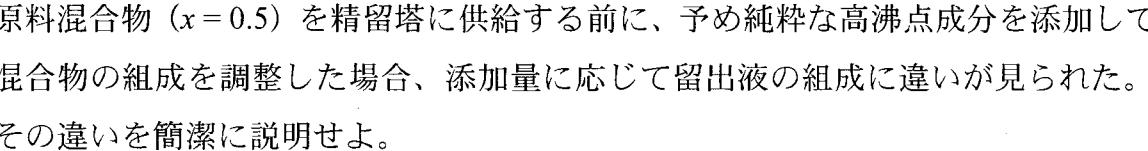
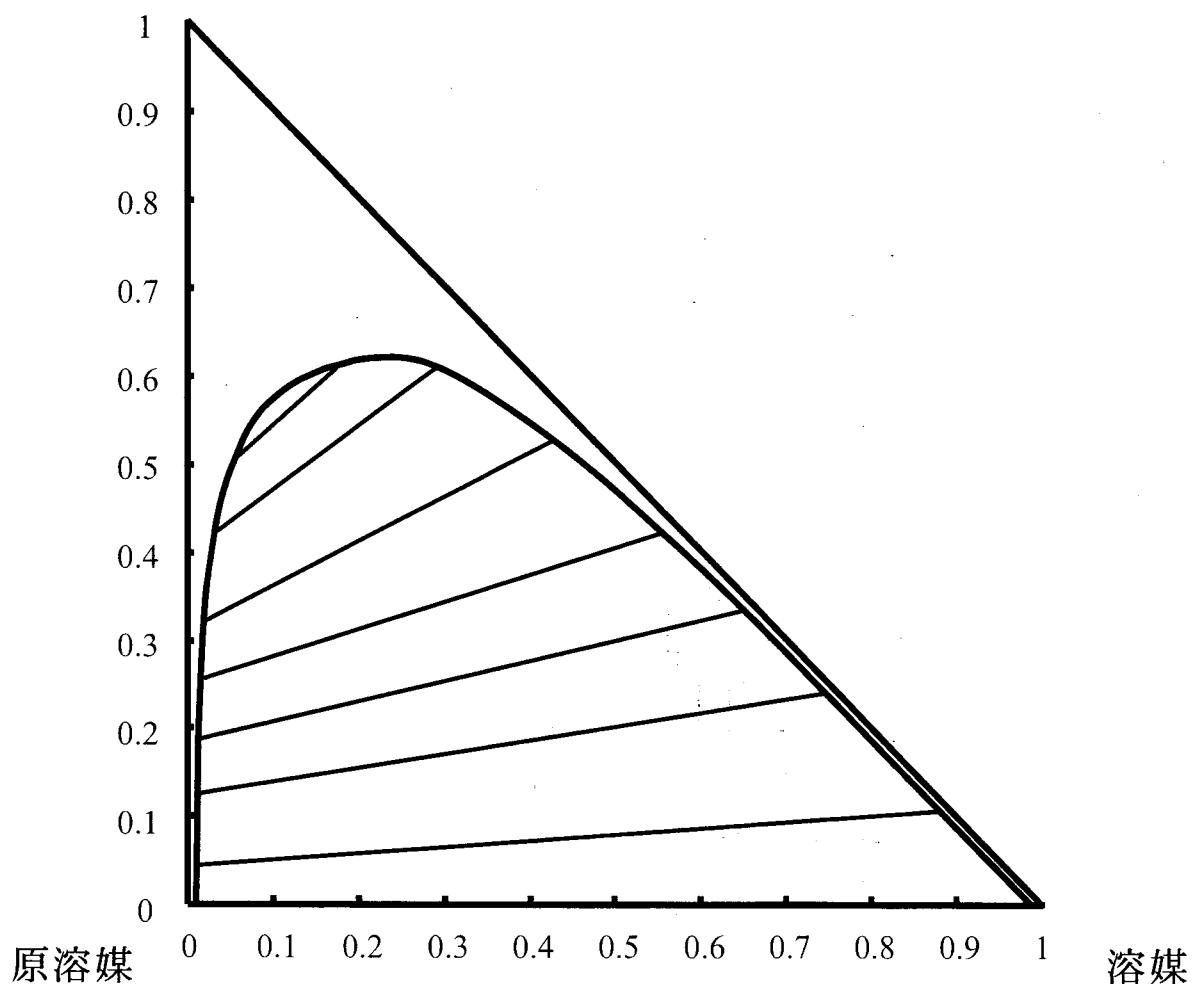


図2

受験科目名	志望専攻領域名		受験番号	※ 成績
	専攻 領域	創成専攻 領域		
				点

問題3 (b-1)専用の解答用紙

抽質



問題4

図に示すように、 $x$ 、 $y$ 軸をとり、距離  $H$  だけ離れた無限に広い平行平板間を流れる非圧縮性ニュートン流体を考える。板1を静止させ、板2を速さ  $U$  で平行に動かしたところ、流れは2次元的な層流で、定常状態に達した。一般に、外力が無視できるとすれば、非圧縮性ニュートン流体の2次元定常流れは(1)～(3)式によって決まる。

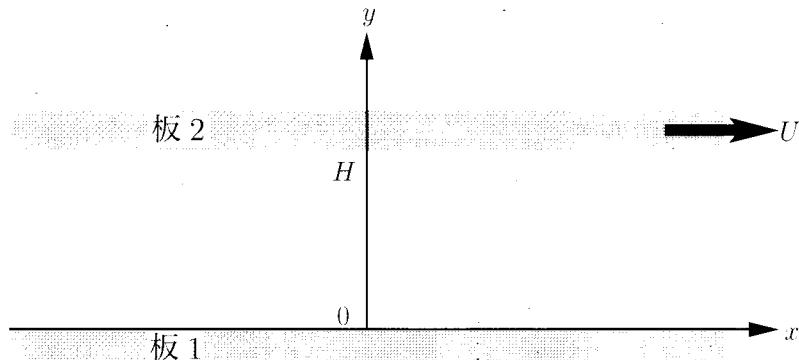
$$\frac{\partial u_x}{\partial x} + \frac{\partial u_y}{\partial y} = 0 \quad (1)$$

$$\rho \left( u_x \frac{\partial u_x}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_x}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial x} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_x}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_x}{\partial y^2} \right) \quad (2)$$

$$\rho \left( u_x \frac{\partial u_y}{\partial x} + u_y \frac{\partial u_y}{\partial y} \right) = -\frac{\partial p}{\partial y} + \mu \left( \frac{\partial^2 u_y}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u_y}{\partial y^2} \right) \quad (3)$$

ここで、 $u_x$ 、 $u_y$  は  $x$  および  $y$  方向の速度、 $p$  は圧力、 $\rho$  は密度、 $\mu$  は粘度である。

以下の間に答えよ。ただし、境界条件は  $y = 0$  で  $u_x = 0$ 、 $y = H$  で  $u_x = U$  であり、また圧力勾配は既知の一定値として与えられたとする。



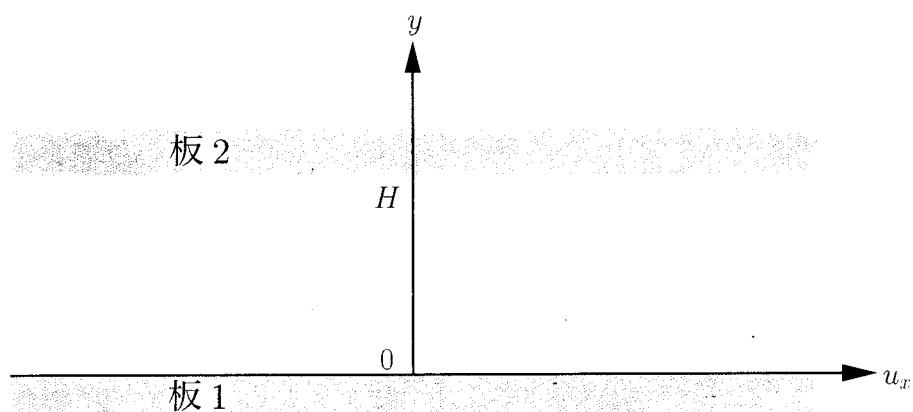
- (a) 圧力  $p$  が  $x$  座標のみに依存することを示せ。
- (b) 速度分布  $u_x$  を求めよ。
- (c) 板2の面におけるせん断応力を求めよ。
- (d) 圧力勾配が0の場合の速度分布  $u_x$  を専用の解答用紙に図示せよ。
- (e) 板1の面近傍で逆流が生じるための圧力勾配に対する条件を求めよ。
- (f) 問(c)のときの速度分布  $u_x$  を専用の解答用紙に図示せよ。

大阪大学大学院基礎工学研究科 入試解答用紙

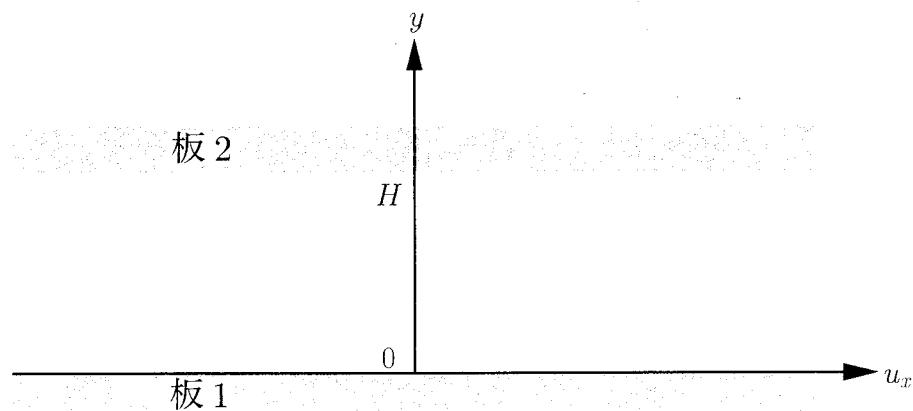
受験科目名	志望専攻領域名		受験番号	※ 成績
	専攻	創成専攻		点
	領域	領域		

問題4 専用の解答用紙

( d )



( f )



問題5

フィードバック制御に関する以下の間に答えよ。ここで、 $X(s)$ 、 $Y(s)$ 、 $D(s)$ 、 $F(s)$ はそれぞれ $x(t)$ 、 $y(t)$ 、 $d(t)$ 、 $f(t)$ のラプラス変換を表す。

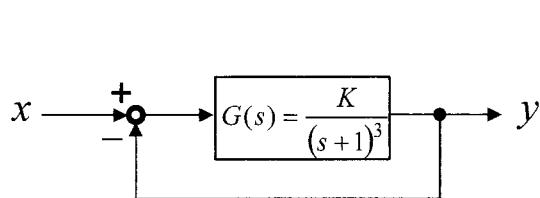


図1

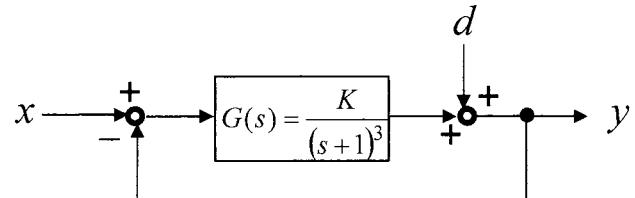


図2

(a) 図1に示すような入力が $x(t)$ 、出力が $y(t)$ のフィードバック系を考える。図中の伝達関数 $G(s)$ が $K / (s+1)^3$ のとき、ステップ応答が漸近型となる $K$ の範囲をフルビツツの判別法により求めよ。なお、(1)式の特性方程式のフルビツツ行列 $H_n$ は(2)式で表される。

$$a_0 s^n + a_1 s^{n-1} + a_2 s^{n-2} + \cdots + a_n = 0 \quad (1)$$

$$H_n = \begin{vmatrix} a_1 & a_0 & 0 & 0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_3 & a_2 & a_1 & a_0 & 0 & 0 & \cdots & 0 \\ a_5 & a_4 & a_3 & a_2 & a_1 & a_0 & \cdots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{2n-1} & a_{2n-2} & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & a_n \end{vmatrix} \quad (2)$$

(b) 図1の系に外乱 $d(t)$ が入ったフィードバック制御系(図2)を考える。

(b-1)  $Y(s)$ を $G(s)$ 、 $D(s)$ 、 $X(s)$ を用いて表せ。

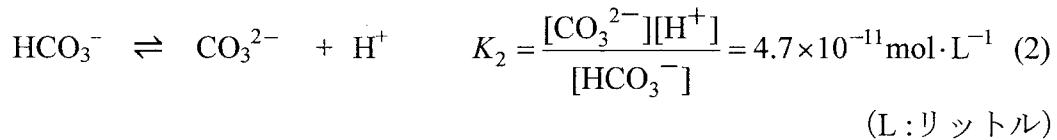
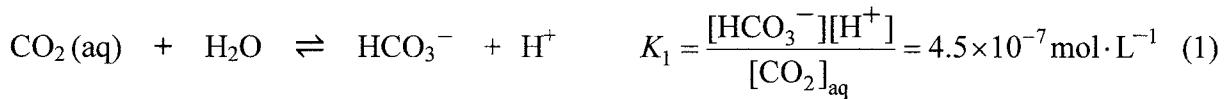
(b-2) 入力を外乱 $d(t)$ 、出力を $y(t)$ とする。外乱 $d(t)$ がステップ状に1だけ変化したとき、系が安定になる $K$ の条件を求めよ。ただし、 $x(t) = 0$ とする。

(b-3) 問(b-2)において、系が安定である場合、定常状態での $y(t)$ を求めよ。ただし、

$\lim_{s \rightarrow 0} sF(s) = \lim_{t \rightarrow \infty} f(t)$ の関係を用いてもよい。また、外乱の影響をできるだけ小さくするための $K$ の条件を答えよ。

問題6

水に溶解した二酸化炭素( $\text{CO}_2(\text{aq})$ )の解離平衡は以下の式で表される。ただし、25°C、大気圧とする。



また、二酸化炭素に関するすべての化学種の濃度の総和  $S [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$  は、  
 $S = [\text{CO}_2]_{\text{aq}} + [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}]$  で表される。

以下の間に答えよ。

(a)  $S$ について考える。

(a-1)  $S$ を  $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$  で表せ。

(a-2) 問(a-1)の結果に基づいて、pHの低下に伴う  $S$  の変動を簡潔に説明せよ。

(b)  $\text{CO}_2(\text{aq})$ 、 $\text{HCO}_3^-$ 、 $\text{CO}_3^{2-}$ の総モル数と等モルの水酸化ナトリウムを反応させ、平衡状態とした場合を考える。ただし、この反応において、気相中からの  $\text{CO}_2$  の溶解は無視でき、 $S$  は一定である。

(b-1)  $[\text{CO}_2]_{\text{aq}}$ 、 $[\text{HCO}_3^-]$ 、 $[\text{CO}_3^{2-}]$ についてそれぞれ、 $S$ 、 $K_1$ 、 $K_2$ 、 $[\text{H}^+]$ で表せ。

(b-2) 溶液中の陽イオンと陰イオンの電荷の総和は等しい(電気的中性条件)。この状態を各種イオン濃度で表せ。

(b-3) 問(b-1)、問(b-2)の結果に基づいて、反応後の溶液の pH は  $\text{pH} = \frac{(\text{p}K_1 + \text{p}K_2)}{2}$  と表せることを証明せよ。この際、証明に用いた近似の根拠も簡潔に説明せよ。

なお、 $S \gg K_1$ 、 $SK_2 \gg K_w$  ( $K_w$ :水のイオン積) とする。