



化学系 II 化学工学分野

以下の7問題のうち問題1は必修である。問題2から問題7の中から選択した4問と合わせて合計5問に解答せよ。なお、各問題ごとに別々の答案用紙を用いよ。

問題1

地球環境に関する以下の設問に答えよ。ただし、計算に必要と思われる定数・物理量はこの問題の最後に与えられている。

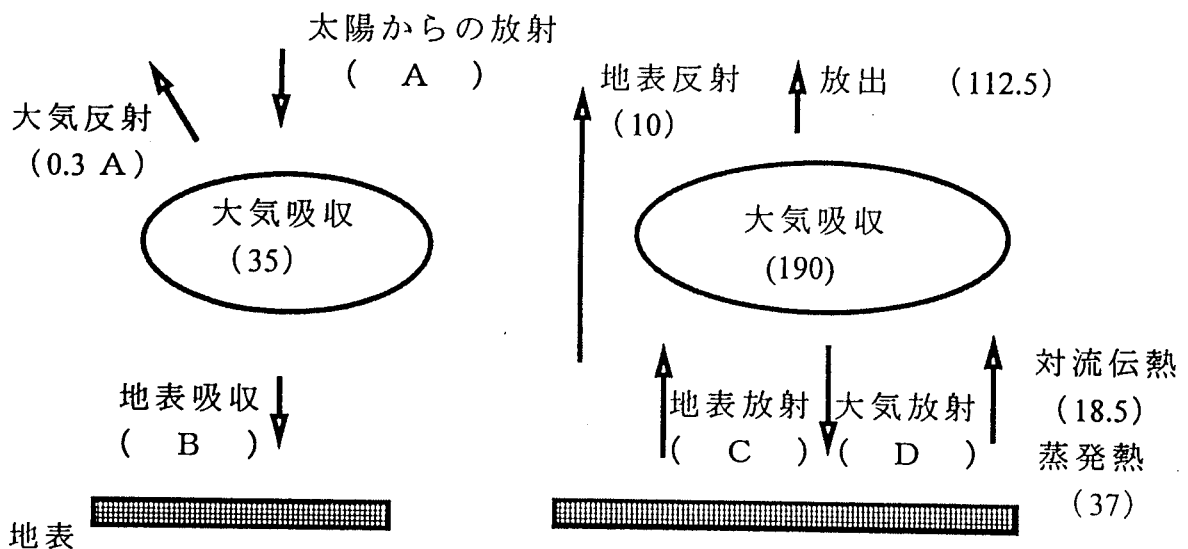
[A] 地球に到達する太陽の放射エネルギーを単位時間・単位断面積あたりのエネルギーで表現したものを太陽定数 S と呼ぶ。太陽からの放射に黒体放射を仮定すると単位面積・単位時間当たりのエネルギー流出速度 q は Stefan-Boltzmann 定数 σ と太陽表面有効温度 T を用いて、 $q = \sigma T^4$ で表される。太陽と地球の平均距離 r が十分大きいことから、太陽の直径 D を用いて、 $S = qD^2/(4r^2)$ と見積もられる。また、Wien 則によると Planck の最大分布の波長 λ と黒体温度 T との間に $\lambda \cdot T = 2.884 \text{ mm} \cdot \text{K}$ の関係が成立する。

(a) 太陽からの入射エネルギーと地球からの放射エネルギーの収支より地表単位面積当たりのエネルギー流入速度 Q は次式で表されることを示せ。また、この式を解いて大気のない場合の地球表面温度を求めよ。

$$Q = (1-a)S/4 - \sigma T_e^4$$

ここで、 a と T_e はそれぞれ地球の反射係数と大気のない場合の地球表面温度である。

(b) 大気の保温効果を考慮した地球表面でのエネルギー収支は下図のように表される。図中の A、B、C、D の数値を求めよ。

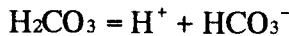


* : () 内の数字は PW の単位、接頭語 P (ペタ) は 10^{15} の意味

(c) 実際の地球平均気温と設問 (a) で求めた地球平均気温とが大きく異なる理由を Wien の法則を用いて説明せよ。

[B] 水の蒸発・凝縮現象に関連する次の設問に答えよ。

(d) 水蒸気が凝縮した雨滴は落下中に大気中の二酸化炭素を溶解する。雨滴中の分子状態および水分子と結合した二酸化炭素をまとめて H_2CO_3 と表現すると雨滴中での解離平衡は次式で表される。



第2解離は無視できるとして、見かけの解離定数 K [$\text{kmol} \cdot \text{m}^{-3}$] は次式で定義する。

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]}$$

モル濃度 $[\text{H}_2\text{CO}_3]$ は大気中の二酸化炭素の分圧に比例し、その比例定数を H とする。この雨滴の pH を求めよ。ただし、 $H = 0.537 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{Pa}^{-1}$ 、 $K = 0.339 \text{ mmol} \cdot \text{m}^{-3}$ とする。また、水の平均蒸発熱を $42 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とし、降雨によって年間に大気中から除去される二酸化炭素の総量を求めよ。

(e) 海洋の水深 100 m より上側には表面混合層が存在し、深海と隔離され、水の蒸発によってもその境界面は移動しないものとする。地球が氷期に移行し、1 万年後には氷河が $1.0 \times 10^{21} \text{ mol}$ だけ増加したとする。氷期以前の海水は H_2^{16}O が 99.80 mol%、 H_2^{18}O が 0.2000 mol% の混合溶液であったとして、表面混合層海水の同位体濃度変化について、表面混合層中の水量 L 、表面混合相中および大気中の H_2^{16}O のモル分率を x 、 y とし、微分方程式を導き、1 万年後の H_2^{18}O の濃度を求めよ。ただし、表面混合層は純水と仮定し、大気との間で平衡関係が成立し、 H_2^{16}O の比揮発度 α は 1.0098 で一定とする。

(f) 表面混合層に棲んでいた有孔虫の化石から、当時の地球気温を推測することが出来る。その根拠を設問 (d)、(e) の結果を参考にして説明せよ。

————— 計算に使用する定数・物理量 —————

地球半径：6.38 Mm、 太陽半径：0.696 Gm、 太陽からの平均距離：149.6 Gm、
 太陽表面有効温度：5780 K、 地球表面平均気温：288.17 K、 Stefan-Boltzmann
 定数：56.7 nW · m⁻² · K⁻⁴、 地球海洋表面率：0.7、 地球反射係数：0.3、
 二酸化炭素の大気中濃度：0.035 mol%

問題 2

メタノールの濃度が 50 mol% のメタノール・エタノール混合液（沸点溶液） $1 \text{ mol} \cdot \text{h}^{-1}$ を大気圧下で連続蒸留し、98 mol% のメタノール留出液と 98 mol% のエタノール缶出液に分離したい。メタノールとエタノールの混合液は、Raoult 則に従うとし、比揮発度は、温度、組成によらず 2.0 で一定であるとする。供給液は、その沸点温度（70.7 °C）でその温度の供給段に供給される。また、塔頂および、塔底の温度はそれぞれ 64.8 °C および 78.0 °C とする。このとき、以下の設問に答えよ。ただし、メタノールとエタノールの混合液の蒸発潜熱は、温度、組成によらず $37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ としてよい。

- (a) 次の語句の意味を説明し、その値を求めよ。
- (1) 最小理論段数
 - (2) 最小還流比
- (b) 還流比を 4 としたとき、リボイラーで加えられる単位時間当たりの熱量を求めよ。
- (c) 70.7 °C における分離に必要な熱力学的な最小エネルギーを求め、蒸留の場合と比較して極めて小さいことを示せ。
- (d) 凝縮器で系外に取り出される熱量を求め、これを塔頂温度と室温（20 °C）との間の熱機関の仕事として取り出すときの最大の仕事量を求めよ。

問題 3

体積 $V_L[\text{m}^3]$ の原料水溶液中に含まれる微量溶質成分（初期濃度 $C_F[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ ）を体積 $V_A[\text{m}^3]$ の吸着剤を用いて、回分吸着操作により分離回収する。ただし、溶質の吸着は Henry 型吸着平衡 $q = KC$ （ q は吸着剤単位体積あたりの吸着量 $[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}]$ ）に従い、 $K[-]$ は溶質濃度 C によらずに一定であり、また吸着剤の初期吸着量は無視してよい。以下の設問に答えよ。

- (a) 同一量の吸着剤を用いて、単一段で吸着操作を行う場合と、3段で各段に吸着剤を3等分して多段操作を行う場合の、最終の溶質濃度の比を求めよ。また、作図による解法の概略も併せて示せ。
- (b) 設問 (a) において、単一段で非定常の吸着操作を行う。原料液単位体積・単位時間当たりの溶質の吸着速度 $R[\text{mol} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{h}^{-1}]$ は、液側の物質移動過程が律速であり、 $R = k_L a(C - C^*)$ で近似できる。溶質の回収率 $((C_F - C)/C_F)$ の経時変化を求めよ。ただし、 $k_L a$ は原料液体積基準の液側物質移動容量係数 $[\text{h}^{-1}]$ であり、 C^* は吸着剤と平衡にある仮想溶質濃度である。また、これに基づき平衡到達時間（平衡状態での回収率の95%を得るに要する時間）を表せ。
- (c) 設問 (b) に基づいて、 $k_L a$ を推算する方法を簡潔に述べよ。

問題 4

液相 2 次不可逆反応： $A + B \rightarrow C + D$ の反応速度 r_A は、次式で表される。

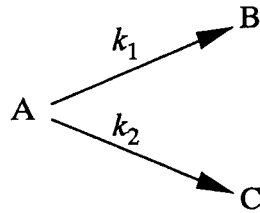
$$-r_A = -dC_A/dt = k C_A C_B$$

ここに、 C_A 、 C_B は、それぞれ成分 A、B の濃度 [$\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$]、 k は反応速度定数 [$\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$] である。以下の設問に答えよ。

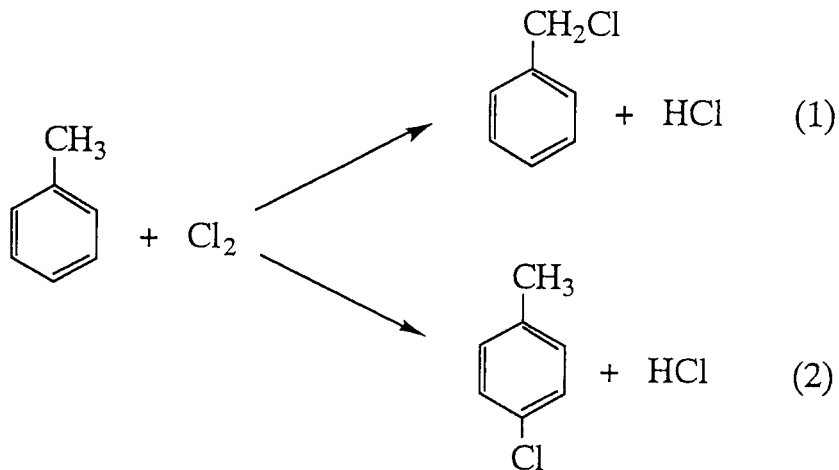
- (a) 反応容積 V [m^3] の流通槽型反応器に、入口で、A の初期濃度 $C_{A0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 、B の初期濃度 $C_{B0} = 1 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ で供給し、空間時間 $\tau_c = 750 \text{ s}$ のとき、A の転化率として 60% を得た。反応速度定数の値を求めよ。
- (b) 設問 (a) で用いた流通槽型反応器の後に、管型反応器（反応容積 = $V/2$ [m^3]）を直列に連結した。槽型反応器入口での A と B の初期濃度を同じとし、管型反応器出口において、A の転化率を同じく 60% とするとき、その処理流量は、設問 (a) の流通槽型反応器単独の場合に比べて、何倍となるか。

問題 5

A から B と C を生成する並発反応について、以下の設問に答えよ。



- (a) A の濃度 C_A の変化を反応時間 t の関数として表せ。ただし、B および C はともに A に関する一次不可逆反応で生成するものとし、その速度定数を k_1 および k_2 とする。また、A の初濃度を C_{A0} とし、B と C の初濃度はともにゼロであるとする。
- (b) B と C のそれぞれの濃度変化を、設問 (a) と同じ条件のもとに、反応時間 t の関数として表せ。
- (c) 速度定数 k_1 および k_2 を決定するために、B と C の濃度変化を反応時間とともに測定した。このデータから、グラフを用いて k_1 と k_2 を決定する方法について説明せよ。
- (d) このような形式の反応の一例として、次式のようなトルエンの塩素化がある。反応 (1) および (2) の各々を選択的に進めるためには、どのような反応条件を選んだらよいか述べよ。



問題 6

伝熱面積 A 、総括伝熱係数 U の攪拌伝熱槽を用いて加熱操作を行う。槽①には加熱用ジャケットが側壁に付いており、飽和蒸気を導入して壁温 $T_w =$ 一定の条件で加熱できる。槽②には電熱コイルが側壁に巻いてあり、通電することによって熱量 $Q =$ 一定の条件で加熱できる。これらの槽は完全混合槽であるとして以下の設問に答えよ。

[A] 両槽に初期温度 T_0 の溶液（密度 ρ 、比熱 C_p 、体積 V ）を入れ、加熱を開始した。

(a) それぞれの槽内の液温 T と時間 θ の関係を表す式を導出せよ。

(b) 攪拌速度を変化させると、両槽の液温 T 対時間 θ の関係はどのように変化するか。グラフを描いて説明せよ。

[B] 槽①の液温が T_1 になったときに流通操作に切り換え、温度 T_2 の同じ溶液を流量 G で供給し、同時に攪拌槽内の溶液を同一流量で排出した。

(c) 槽①の液温変化を表す次の微分方程式を導出せよ。また、式中の τ_1 、 τ_2 を問題に与えられた変数を用いて表し、それぞれの物理的意味を書け。

$$\frac{dT}{d\theta} = \left(\frac{T_w}{\tau_1} + \frac{T_2}{\tau_2} \right) - \left(\frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2} \right) T$$

(d) 定常状態の液温 T_3 を求め、定常に至るまでの液温の時間変化を T_3 、 τ_1 、 τ_2 を用いて表せ。

問題7

下図に示されるように、半径 a の円筒型容器がある。容器底部には小孔があいており、上部から水を流入させると底部の小孔から水が流出しながら水位が上昇する。そのときの水位 H と流出水量 F_2 の関係は次式で与えられる。

$$F_2 = C\sqrt{H} \quad (1)$$

いま、水位 H を検出して流量制御弁により流入水量 F_1 を調節し、次式に従って水位を制御することを考える。

$$F_1 = F_2^0 + \beta(H^0 - H) \quad (2)$$

ただし、 β 、 C は定数、 H^0 は目標水位、 F_2^0 は目標水位に保ったときの流出水量である。

次の設問に答えよ。必要な変数があれば各自記号を定めて用いてよい。

- (a) 目標水位を一定値 H_c^0 とし、十分長い時間経過すると流入水量および流出水量がそれぞれ定常値 F_{1c}^0 および F_{2c}^0 になった。 H_c^0 、 F_{1c}^0 および F_{2c}^0 の間の関係式を求めよ。
- (b) この定常状態から目標水位を微小量、 ΔH^0 、変化させると、流入水量、流出水量、および水位も微小量だけ変化する。それらの微小量の満たすべき3つの関係式を導け。ただし、微小量をそれぞれ Δ をつけて表し、
 $H = H_c^0 + \Delta H$, $F_1 = F_{1c}^0 + \Delta F_1$, $F_2 = F_{2c}^0 + \Delta F_2$, $H = H_c^0 + \Delta H$
とせよ。
- (c) 目標水位の変動 ΔH^0 を入力、容器内水位の変動 ΔH を出力としたときの伝達関数を求めよ。
- (d) ステップ応答が漸近安定となる β の値の範囲を答えよ。

