

2024年度

受験番号

化学システム工学専攻

(専門科目(修士))

2023年8月28日(月) 13:00~15:30

【出題】以下の5問題中より3問題を選択して解答せよ。

問題番号	科目名	ページ
第1問	物理化学 1	1~4
第2問	物理化学 2	5~6
第3問	無機化学	7
第4問	化学工学 1	9~11
第5問	化学工学 2	13~15

【注意】

1. 解答用紙を3枚、計算用紙を2枚、配布する。1問につき1枚の解答用紙を使用せよ。解答用紙の表面で足りない場合は裏面にまたがって解答してもよい。
2. 監督者の指示のあるまで問題を見ないこと。
3. 3枚全ての解答用紙に受験番号を記入すること。氏名を書いてはならない。問題冊子、計算用紙および使用しない解答用紙にも受験番号を記すこと。
4. 選択する問題への解答用紙には、その問題番号を記入すること。たとえば白紙解答の場合も同様である。
5. 選択した3つの問題番号を、問題選択票に記入せよ。この問題選択票に記入した問題のみが採点の対象となる。
6. 問題冊子、計算用紙のいずれも持ち帰ってはならない。

第 1 問 (物理化学 1)

I. 閉鎖系における熱および内部エネルギー変化に関する以下の問(1)~(5)に答えよ。

(1) 異なる温度 T_1 、 T_2 における理想気体の圧力 p と体積 V の関係 (p - V 図) を図 1 に示す。図中の矢印で示す経路 ABC と経路 AC それぞれで 1.00 mol の理想気体がした仕事とその気体が得た熱を表す式を示せ。 p_1 、 p_2 、 V_1 、 V_2 、 T_1 、 T_2 、気体定数 R 、定圧モル熱容量 C_p 、定積モル熱容量 C_v の中から必要なものを用いよ。すべての経路は可逆過程とする。

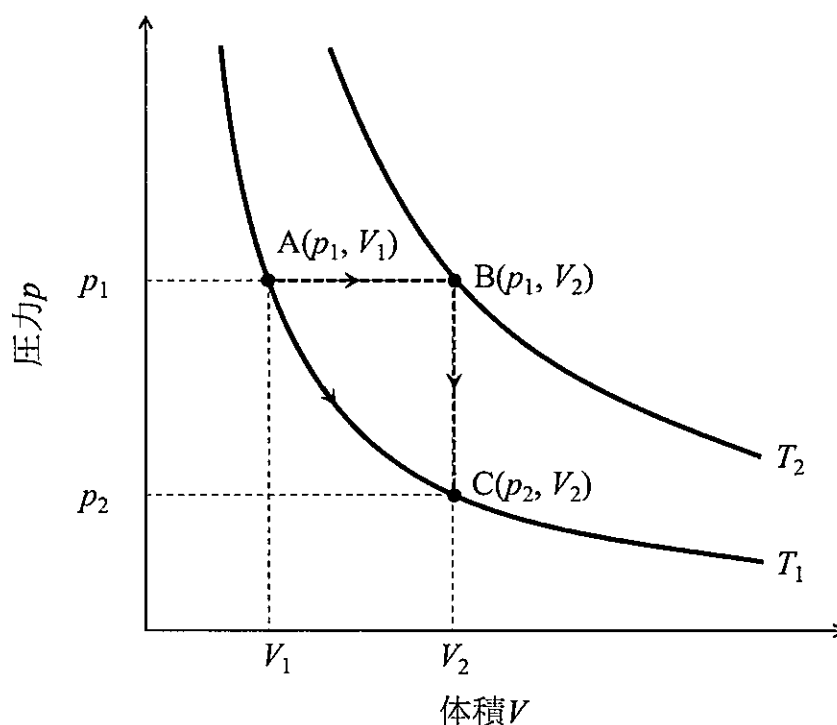


図 1

(2) 理想気体の内部エネルギーは状態量であることを、問(1)の解答をもとに説明せよ。
また、理想気体が温度変化を生じずに膨張するための条件を説明せよ。

(3) 次に、1.00 mol のファンデルワールス気体を等温・可逆的に膨張させた。この状態変化の間、 C_v を一定と仮定する。内部エネルギー変化 dU を表す式を示せ。以下のファンデルワールス気体の状態方程式[1] (a, b は定数)、関係式[2]を用いてもよい。 V_m はモル体積である。

$$p = \frac{RT}{V_m - b} - \frac{a}{V_m^2} \quad [1]$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad [2]$$

(4) 2 つの異なる条件でのファンデルワールス気体の p - V 図を図 2 (a), (b) に太線で示す。理想気体の挙動も比較のために細線で示す。それぞれの図に示すファンデルワールス気体の挙動になるための必要条件を簡単に述べよ。

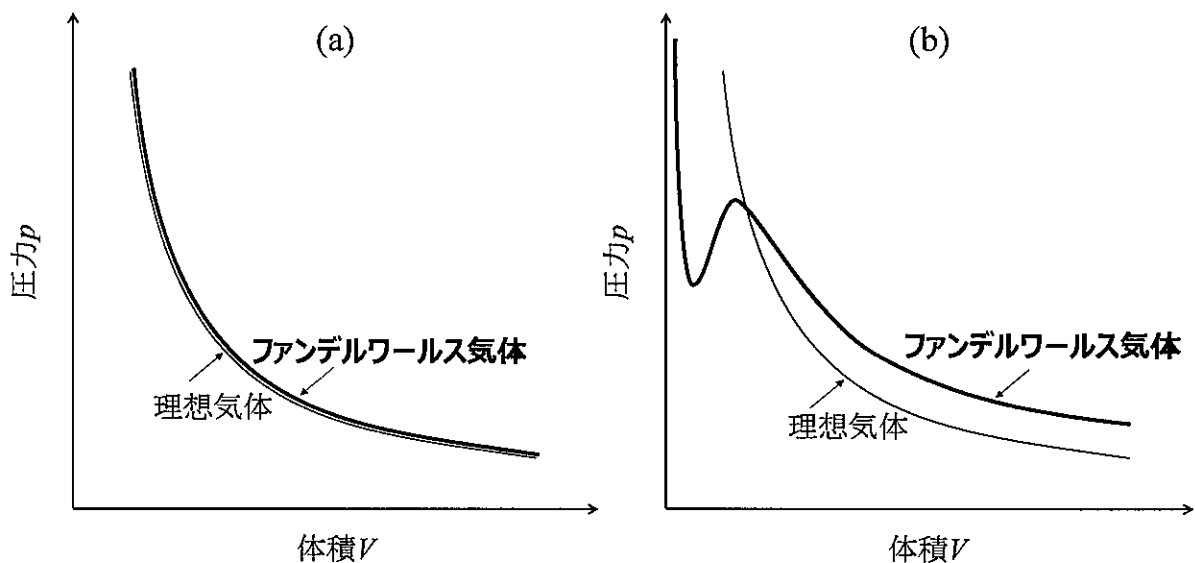


図 2

(次ページに続く)

- (5) ある実在気体を圧縮すると、図3の p - V 図になった。どのような現象が関わっていたか、簡単に説明せよ。

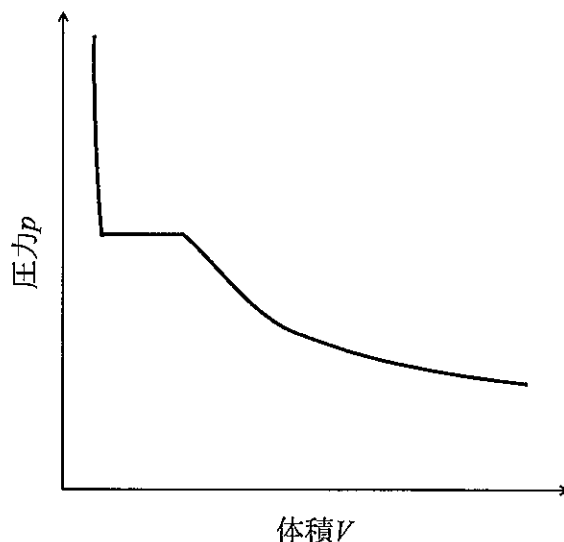


図3

II. メタンに関する以下の問(1)~(6)に答えよ。気体定数 $R = 8.31 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。

- (1) メタンの完全酸化反応による膨張仕事を行う。298 K における反応の標準エンタルピー変化 ΔH° および標準エントロピー変化 ΔS° を算出せよ。計算には以下の表1に示す熱力学データを用いよ。

表1 298 K における標準生成エンタルピーおよび標準エントロピー

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-74.4	186
$\text{H}_2\text{O}(\text{l})$	-286	69.9
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205
$\text{CO}_2(\text{g})$	-394	214

- (2) この酸化反応により期待されるモルあたりの最大仕事と最大効率を算出せよ。

- (3) メタン水蒸気改質による水素生成は、以下の平衡反応[3]に支配される。298 K における反応の標準自由エネルギー変化 ΔG° を算出し、圧平衡定数 K_p を求めよ。計算には以下の表 2 に示す熱力学データを用いよ。

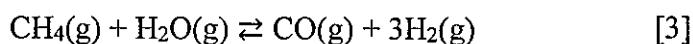


表 2 298 K における標準生成エンタルピーおよび標準エントロピー

	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	$S^\circ / \text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
CH ₄ (g)	-74.4	186
H ₂ O(g)	-242	189
H ₂ (g)	0	131
CO(g)	-111	198

- (4) 等量のメタンと水蒸気を原料に使用したメタン水蒸気改質を温度一定、常圧でおこなったところ、メタンの残留が全気体の 8.00 vol% となり、系は平衡となった。そのときの K_p と反応温度を算出せよ。関係式[4]を用いてもよい。

$$\ln \frac{K_{p2}}{K_{p1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad [4]$$

- (5) 問(4)と同じ温度で、メタンの物質量のみを 10.0 倍に増加させた時、得られる水素量は何倍に増加するか。
- (6) メタン水蒸気改質において、メタン量を増やさずに水素を多く製造するための手段を三つ、理由も含めて提案せよ。

第2問(物理化学2)

分子の振動に関する以下の問に答えよ。

- (1) CO₂分子の基準振動モードはいくつあるか。
- (2) 以下に示す分子の中で赤外活性な振動モードを持つものを全て選べ。

H₂, He, CH₄, CO, CO₂, N₂, N₂O

- (3) 分子振動のエネルギー準位を求めるために、1次元の調和振動として扱える二原子分子の振動を考える。調和振動のポテンシャルエネルギー V^H は式[1]のように表される。

$$V^H = \frac{1}{2} kx^2 \quad [1]$$

ただし、 k はばね定数、 x は変位である。式[1]を用いて、時間に依存しないシュレディンガー方程式を示せ。換算プランク定数 \hbar 、有効質量 m 、エネルギー E 、波動関数 $\psi(x)$ を用いよ。

- (4) 問(3)で求めたシュレディンガー方程式で、 $\omega = \sqrt{\frac{k}{m}}$ 、 $\xi = \sqrt{\frac{m\omega}{\hbar}} x$ 、 $\lambda = \frac{2E}{\hbar\omega}$ とおく。以下の式[2]を導け。

$$\frac{d^2\psi(\xi)}{d\xi^2} - (\xi^2 - \lambda)\psi(\xi) = 0 \quad [2]$$

- (5) 波動関数を $\psi(\xi) = f(\xi)\exp(-\frac{1}{2}\xi^2)$ と仮定し式[2]に代入すると、

$$\frac{d^2f(\xi)}{d\xi^2} - 2\xi \frac{df(\xi)}{d\xi} - (1 - \lambda)f(\xi) = 0 \quad [3]$$

を満たす。 $f(\xi)$ を式[4]のべき級数の形で表し、式[3]に代入することで、 $\psi(\xi)$ が発散しないために λ が満たすべき条件について、導出過程を含めて示せ。ただし b_l は定数とする。

$$f(\xi) = b_0 + b_1\xi + b_2\xi^2 + \dots = \sum_{l=0}^{\infty} b_l \xi^l \quad [4]$$

- (6) 調和振動子の振動のエネルギー準位を \hbar 、角振動数 ω を用いて表せ。また、 ω を波数 $\tilde{\nu}$ 、光速 c 、および π を用いて表せ。
- (7) $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ と $^1\text{H}^{35}\text{Cl}$ の有効質量をそれぞれ求めよ。これらの分子の振動におけるばね定数がそれぞれ 1855 N m^{-1} 、 516 N m^{-1} であるとき、赤外吸収が見られる波数を求めよ。倍音は考えなくてよい。原子量を ^1H : 1.00、 ^{12}C : 12.0、 ^{16}O : 16.0、 ^{35}Cl : 35.0 とし、アボガドロ定数を $6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ 、 $\pi = 3.14$ 、光速 $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$ とする。
- (8) 実際の分子の振動では非調和性を考慮する必要がある。二原子分子において非調和性を考慮したモーソ振動子のポテンシャルエネルギー V^{M} は式[5]のように表される。このポテンシャルエネルギー V^{M} と原子間距離 R の関係の概形を図示せよ。

$$V^{\text{M}} = 2\pi\hbar c \tilde{D}_e [1 - \exp\{-a(R - R_e)\}]^2, \quad a = \left(\frac{m\omega^2}{4\pi\hbar c \tilde{D}_e}\right)^{\frac{1}{2}} \quad [5]$$

ここで、 \tilde{D}_e はポテンシャルの極小の深さ、 R_e は平衡結合距離である。

- (9) モーソ振動子について、シュレディンガー方程式を解くことでエネルギー準位 (E_n^{M} とする) に関する式[6]が得られる。

$$E_n^{\text{M}} = E_n^{\text{H}} - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \frac{\pi\hbar c \tilde{\nu}^2}{2\tilde{D}_e}, \quad n = 0, 1, 2, \dots, \quad E_{n+1}^{\text{M}} > E_n^{\text{M}} \quad [6]$$

ここで、 E_n^{H} は調和振動子のエネルギー準位である。調和振動子、モーソ振動子のエネルギー準位の概形を図示し、その違いを説明せよ。

- (10) 分子の振動と非調和性の応用として、 CO_2 と N_2 の混合気体を用いたレーザーの原理について考える。 N_2 を用いる理由を、振動のエネルギー準位を考慮して説明せよ。

第3問（無機化学）

I. 物質の対称性に関する以下の問(1)～(4)に答えよ。

- (1) 結晶系とブラベー格子は何種類あるか。それぞれの数字を答えよ。
- (2) なぜ底心立方格子がブラベー格子とならないかを図を用いて説明せよ。
- (3) ミラー指数を (hkl) とするとき、面心立方格子の回折における消滅則を h, k, l を用いて示せ。
- (4) 岩塩型構造をもつKClとKBrの粉末試料のX線回折パターンにおいて、KBrでは面心立方格子の全部の回折ピークが現れるのに対して、KClでは単純立方格子であるかのようなピークが現れる。理由を100字程度で答えよ。

II. 鉄と酸素に関する以下の問(1)～(6)に答えよ。

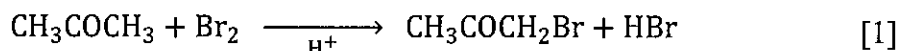
- (1) 鉄の原子番号を答えよ。
- (2) 自由イオン状態における Fe^{2+} と Fe^{3+} の未対電子数をそれぞれ答えよ。
- (3) 磁鉄鉱 Fe_3O_4 について、結晶構造の名称を答えよ。また、結晶中での四面体位置と八面体位置を占有する鉄イオンがとる価数をそれぞれ答えよ。
- (4) 磁鉄鉱の磁気秩序状態であるフェリ磁性状態について記述せよ。
- (5) 分子軌道理論に基づき、基底状態における酸素分子 O_2 の電子配置を図示せよ。
- (6) O_2 は電子を1個受容して超酸化物イオン O_2^- を形成する。 O_2^- の酸素-酸素結合の結合次数を答えよ。

III. 半導体に関する以下の問(1)～(3)に答えよ。

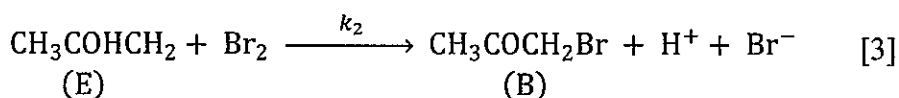
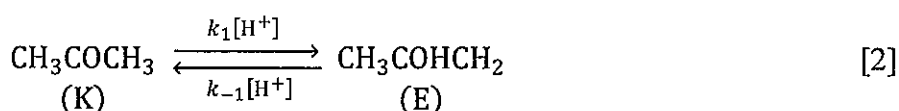
- (1) バンド理論に基づき、図を用いて真性半導体を金属および絶縁体と比較し、三者の違いについて150字程度で説明せよ。
- (2) p型およびn型半導体の例をそれぞれ二つずつ挙げよ。
- (3) p-n接合を用いた応用の例を一つ挙げ、その動作原理を説明せよ。

第4問 (化学工学1)

アセトンは、式[1]に示す酸を触媒とした臭化反応でブロモアセトンを生じる。



この反応は以下のように、アセトンのケト体 CH_3COCH_3 (以下K) とエノール体 $\text{CH}_3\text{COHCH}_2$ (以下E) との互変異性化 (式[2]) と、Eへの臭素付加によるブロモアセトン $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{Br}$ (以下B) の生成 (式 [3]) という 2 つの素反応からなるものとする。



ここで、 k_1 [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$]、 k_{-1} [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$]、 k_2 [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$]はそれぞれ、反応速度定数を示す。また、K、E、B、 H^+ 、 Br_2 の濃度をそれぞれ、 $[\text{K}]$ 、 $[\text{E}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Br}_2]$ [mol L^{-1}]と表す。式[2]の正反応の速度は $[\text{H}^+]$ と $[\text{K}]$ に、逆反応の速度は $[\text{H}^+]$ と $[\text{E}]$ に、それぞれ1次で比例する。また、式[3]の反応速度は $[\text{E}]$ と $[\text{Br}_2]$ に1次で比例する。反応前のアセトンは全てケト体であり、生成したHBrは完全に解離するものとする。反応は全て液相で進行し、揮発は無視してよい。

臭素の初濃度 $[\text{Br}_2]_0$ [mol L^{-1}]が十分に高いとき、Bの生成速度 r [$\text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$]は総括反応速度定数 k_{A1} [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$]を用いて式[4]で記述された。一方で、 $[\text{Br}_2]_0$ が十分に低いとき、 r は総括反応速度定数 k_{A2} [$\text{s}^{-1} \text{mol}^{-1} \text{L}$]を用いて式[5]で記述された。

$$r = \frac{d[\text{B}]}{dt} = \begin{cases} k_{A1} [\text{K}] [\text{H}^+] & [4] \\ k_{A2} [\text{K}] [\text{Br}_2] & [5] \end{cases}$$

まず、反応速度に関する以下の問(1)~(4)に答えよ。

- (1) 式[2]、[3]より、 $[\text{E}]$ 、 $[\text{B}]$ の時間変化を表す微分方程式を、 k_1 、 k_{-1} 、 k_2 、 $[\text{K}]$ 、 $[\text{E}]$ 、 $[\text{B}]$ 、 $[\text{H}^+]$ 、 $[\text{Br}_2]$ のうち必要なものを用いてそれぞれ表せ。

- (2) $[\text{Br}_2]_0$ が十分に高いとき、 $[\text{E}]$ に定常状態近似が適用でき、かつ $k_2[\text{Br}_2] \gg k_{-1}[\text{H}^+]$ であるとする。 k_{A1} を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 のうち必要なものを用いて表せ。
- (3) $[\text{Br}_2]_0$ が十分に低いとき、式[2]の平衡が瞬時に成立するものとする。 k_{A2} を k_1 、 k_{-1} 、 k_2 のうち必要なものを用いて表せ。
- (4) $[\text{Br}_2]_0$ の低下によって r の記述が式[4]から式[5]に変化した理由を、律速段階の観点から説明せよ（100字程度）。

次に、 $[\text{Br}_2]_0$ が十分に高い条件下で、回分反応器を用いてBを生産することを考える。Kの初濃度 $[\text{K}]_0$ を $5.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、 H^+ の初濃度 $[\text{H}^+]_0$ を $1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ とする。このとき、反応は式[4]に従い自触媒的に進行し、Kの転化率 x [-]と r の関係は図1のように表された。 $[\text{E}]$ は $[\text{K}]$ 、 $[\text{B}]$ と比べて十分に小さく、無視して良いものとする。以下の問(5)~(7)に答えよ。

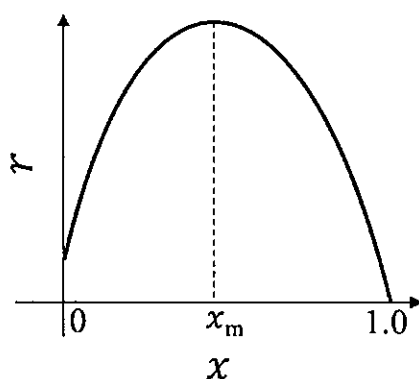


図1

- (5) 図1において、 r が x に対して上に凸の曲線を描いた理由を説明せよ（100字程度）。
- (6) 式[4]より、 r を x 、 k_{A1} 、 $[\text{K}]_0$ 、 $[\text{H}^+]_0$ を用いて表せ。
- (7) r が最大となるKの転化率 x_m [-]の値を求めよ。

最後に、同様に r が式[4]に従う条件下において、Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) および Plug Flow Reactor (PFR) を用いてBを連続生産することを考える。

$[K]_0 = 5.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ 、 $[H^+]_0 = 1.0 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ の原料液を使用し、反応器出口でのKの転化率 x_{out} [-]を 9.5×10^{-1} としたい。[E]は[K]、[B]と比べて十分に小さく、無視して良いものとする。体積流量は反応器の入口と出口で等しいとする。以下の問(8)、(9)に答えよ。

(8) 以下のそれぞれの場合について、空間時間 τ [s]を $[K]_0$ 、 r 、 x_{out} を用いて表せ。

(i) CSTR を単独で使用する

(ii) PFR を単独で使用する

(9) 反応器の空間時間（複数の反応器を組み合わせて用いる場合は、各反応器の空間時間の総和）を最小にするための操作として最も適切なものを、以下の(a)～(d)から選べ。またその理由を、 x を横軸、 $[K]_0/r$ を縦軸とした概念図を用いて説明せよ（200字程度）。

(a) CSTR を単独で使用する

(b) PFR を単独で使用する

(c) CSTR と PFR をこの順番で直列に接続する

(d) PFR と CSTR をこの順番で直列に接続する

第 5 問 (化学工学 2)

図 1 は、円管内で液滴を用いて微粒子を捕捉し、微粒子を含む空気（以下「空気」と呼ぶ）から微粒子を除去する定常集塵プロセスを示す。空気と液滴は円管入口からそれぞれ流入する。円管内で液滴と微粒子の衝突が起こり、円管出口からは清浄化された空気と微粒子を含む液滴が排出される。図 2 は、円管中における 1 個の液滴と微粒子の間の衝突の拡大模式図である。微粒子の直径は液滴の直径よりも十分に小さく、無視できる。液滴に衝突した全ての微粒子は、液滴内に捕捉される。

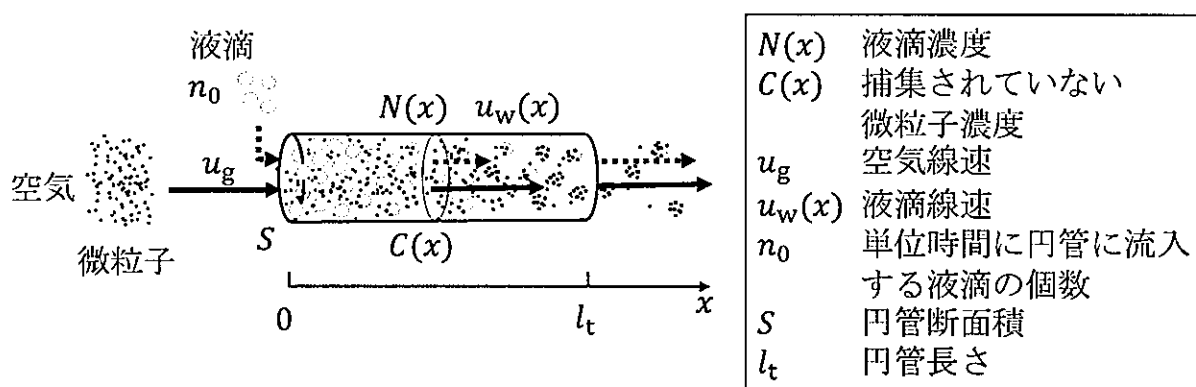


図 1

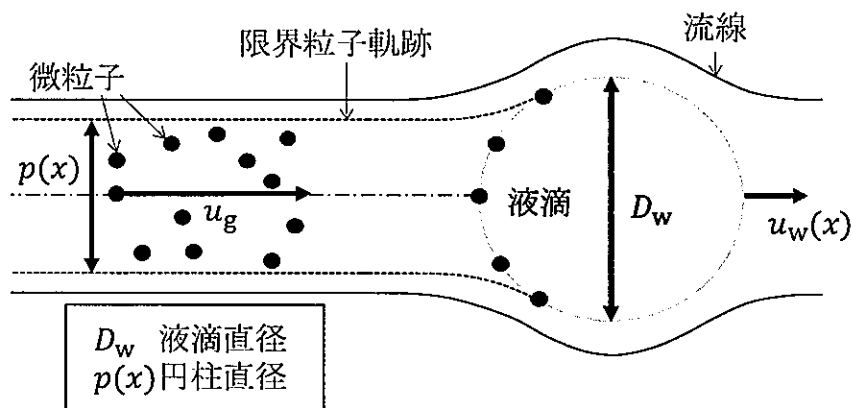


図 2

全ての現象は円管長さ方向の 1 次元座標 x で記述され、管径方向の変化は無視できる。 x の関数は全て $f(x)$ の形式で示す。微粒子は、液滴近傍を除き、空気と同じ速度で運動する。重力の影響はない。液滴の衝突・分裂・合一は起こらない。個々の液滴による集塵プロセスは他の液滴の影響を受けない。液滴や微粒子の個数の単位を # で表

し、例えば 10 #は 10 個の微粒子あるいは液滴を意味する。空気の粘度 $\mu = 1.8 \times 10^{-5} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 、空気密度 $\rho_g = 1.2 \text{ kg m}^{-3}$ で一定値である。以下の問(1)~(9)に答えよ。

まず、図 2 に示す単一液滴の集塵プロセスについて考える。液滴は球形で、液滴直径 D_w [m]は管の直径よりも十分に小さい。空気および液滴の線速は、それぞれ u_g [m s^{-1}]および $u_w(x)$ [m s^{-1}]で表される。

(1) 液滴は微粒子よりも低速で移動する。1 個の液滴は、限界粒子軌跡で囲まれる直径 $p(x)$ [m]の円柱に含まれる微粒子と衝突する。1 個の液滴が単位時間あたりに洗浄する空気の体積 $Q_p(x)$ [$\text{m}^3 \text{ s}^{-1} \text{ #}^{-1}$]を $p(x)$, $u_w(x)$, u_g を用いて表せ。

次に、図 1 に示す円管での集塵プロセスを考える。円管の断面積は S [m^2]、長さは l_t [m]である。 n_0 [# s^{-1}]は円管入口($x = 0$)から単位時間あたりに円管に流入する液滴の個数である。

(2) 空気は円管入口から $u_g = 80 \text{ m s}^{-1}$ で流入する。液滴は直径 $D_w = 8.0 \times 10^{-5} \text{ m}$ であり、円管入口から $u_w(0) = 1.0 \text{ m s}^{-1}$ で流入する。円管入口における液滴の粒子レイノルズ数 Re_p を計算せよ。

(3) 円管入口と円管出口($x = l_t$)の液滴の Re_p はどちらが大きいのか答えよ。150 字程度で簡潔に理由も記せ。

(4) 液滴の流束は位置 x によらず常に一定と与えられることを考慮し、液滴濃度 $N(x)$ [# m^{-3}]を S , n_0 , $u_w(x)$ を用いて表せ。

(5) 捕集されていない微粒子の濃度を $C(x)$ [# m^{-3}]で表す。定常状態で、円管長さ方向の微小空間における微粒子の物質収支を考え、 $C(x)$, $Q_p(x)$, S , n_0 , u_g , $u_w(x)$ の関係を微分方程式で表せ。

(6) 1 個の液滴が円管を通過する間に洗浄する空気の体積 R [$\text{m}^3 \#^{-1}$] は

$$R = \int_0^{l_t} \frac{1}{u_w(x)} Q_p(x) dx \quad [1]$$

で表される。また粒子透過率は $C(l_t)/C(0)$ [-] で定義される。問(5)で得られた微分方程式を解き、 $C(l_t)/C(0)$ を R , n_0 , u_g , S を用いて表せ。

(7) ある条件において、 $C(l_t)/C(0) = 0.10$ であった。他のパラメーターを变えることなく、 n_0 を 3 倍に変更すると、 $C(l_t)/C(0)$ は何倍に変化するか答えよ。

(8) 問(6)の解答を参考に、粒子透過率に影響を与えるパラメーターについて 150 字程度で簡潔に論ぜよ。

最後に、集塵機として広く知られるベンチュリスクラバーの全体構造を図3に示す。ベンチュリ管の直径は狭まり部において減少し、断面積一定の、のど部に至る。さらに広がり部では直径がゆるやかに増加し、広がり部出口で、狭まり部入口と同じ直径の円管となる。前掲の図1は図3におけるのど部の拡大模式図である。

(9) ベンチュリ管を集塵プロセスに用いる利点を 150 字程度で簡潔に論ぜよ。

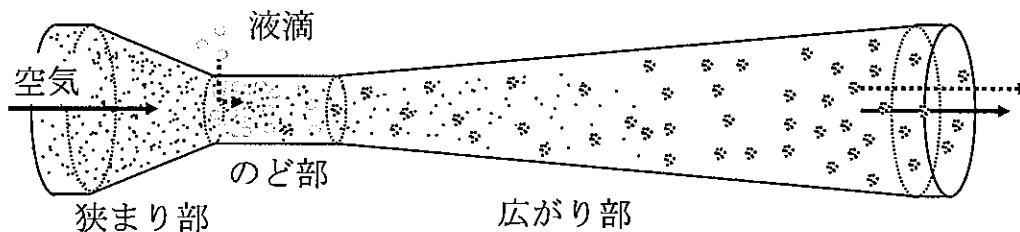


図3