整理番号
5

2023年度10月・2024年度4月入学　東京農工大学工学府博士前期課程

問　題　用　紙　　専門科目

（化学物理工学専攻）

8枚のうち1	受験番号	MC－

問題は，大問１から大問７まで７問ある．大問１は必ず選択し，大問２から大問７の６問から３問を選択して，合計４問を解答すること．解答する大問に応じた指定の解答用紙を使用すること．大問２から大問７の６問の中から選択した３問以外の解答用紙には左上隅から右下隅，および，右上隅から左下隅まで直線を引き，採点対象としないことを明らかにして提出すること．大問２から大問７のうち，４題以上の大問を解答し提出した場合，大問番号が小さい３題を採点対象とする．解答用紙の裏面を使用しても良い．必要に応じて下書用紙を使用して良いが，採点対象にはならない．

1

問〔１〕，〔２〕に答えよ．計算問題は答えを導く過程も記すこと．

〔１〕理想気体（完全気体）の状態変化についての以下の問（１），（２）に答えよ．本問において理想気体のモル定容熱容量 C_V を $C_V = 20.81\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ とし，熱容量は温度によらず一定とする．気体定数が必要な場合には，$R = 8.31\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$ を用いよ．

（１）以下の（１－１），（１－２）の各変化について，系の内部エネルギー変化 ΔU，系のエンタルピー変化 ΔH，系のエントロピー変化 ΔS をそれぞれ求めよ．

（１－１）理想気体 12.0 mol を，温度 400 K，体積 $2.00 \times 10^{-1}\ \mathrm{m^3}$ の状態から，体積 $3.50 \times 10^{-1}\ \mathrm{m^3}$ の状態まで等温可逆的に膨張させる変化．

（１－２）理想気体を温度 500 K，圧力 300 kPa，体積 $3.00 \times 10^{-1}\ \mathrm{m^3}$ の状態から，一定の外圧 120 kPa に逆らって体積 $5.00 \times 10^{-1}\ \mathrm{m^3}$ まで断熱不可逆的に膨張させる変化．

（２）理想気体を作動流体とする図１に概形を示すようなカルノーサイクルを考える．状態１の温度は 850 K で状態１から状態２へは体積が４倍に膨張し，状態２から状態３へは圧力が 1/5 になるまで膨張している．また，このサイクルには高温熱源から１サイクルあたり 900 kJ の熱が供給されている．以上のカルノーサイクルに関して以下の問　（２－１）～（２－４）に答えなさい．

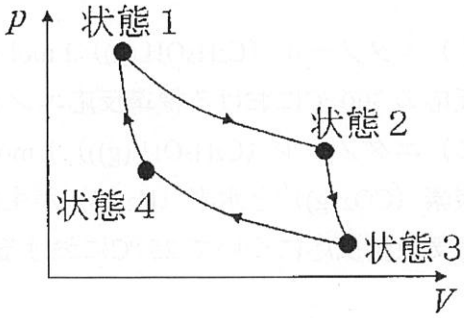

図１　pV 線図上に表したカルノーサイクル（概形）

受験番号	MC－

1　〔1〕（2）続き

（2－1）作動流体として用いている理想気体の物質量を求めよ．

（2－2）状態3の温度を求めよ．

（2－3）このカルノーサイクルの熱効率を求めよ．

（2－4）1サイクルあたり低温熱源に排出している熱量を求めよ．

〔2〕バイオマスから製造されるバイオエタノールは，二酸化炭素排出を低減できる燃料の一つとして注目されている．燃焼による利用や水蒸気改質により水素を製造するなどの利用が考えられている．エタノール（C_2H_5OH (g)）1 mol が酸素（O_2 (g)）と過不足なく反応し，二酸化炭素（CO_2 (g)）と水蒸気（H_2O (g)）が生成する完全燃焼反応の 25 ℃における標準反応エンタルピーを $-1277.38\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ とし，水蒸気（H_2O (g)）1 mol の 25 ℃における標準生成エンタルピーを $-241.82\ \mathrm{kJ \cdot mol^{-1}}$ とする．各物質のモル定圧熱容量 C_p は下記表1に示した値とする（考えている温度範囲で一定値とする）．このとき以下の問（1），（2）に答えよ．

表1　各物質のモル定圧熱容量

物質	C_p [$\mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$]
C_2H_5OH (g)	65.44
O_2 (g)	29.36
CO_2 (g)	37.11
H_2O (g)	33.58

（1）エタノール（C_2H_5OH (g)）1 mol の完全燃焼反応の反応式を書け．また，この完全燃焼反応の 300 ℃における標準反応エンタルピーを求めよ．

（2）エタノール（C_2H_5OH (g)））1 mol が水蒸気（H_2O (g)）と過不足なく反応して，二酸化炭素（CO_2 (g)）と水素（H_2 (g)）が生成する水蒸気改質反応の反応式を書け。また，この水蒸気改質反応について 25 ℃における標準反応エンタルピーを求めよ．

受験番号	MC－

２

荷電粒子の運動をもとにホール効果と電気伝導を考える．単位系は SI とする．なお，ベクトル量は太字で記しスカラー量と区別すること．

図２のように，直方体の導体の x 軸の正の向きに電流を流し，z 軸の正の向きに一様な磁束密度 $\boldsymbol{B} = (0,0,B)$ を印加した．このとき，x 軸方向に運動する質量 m，電荷 q の荷電粒子はローレンツ力を受ける．その結果，y 軸に垂直な直方体の表面 S_1，S_2（y 軸との交点の y 座標は S_1 が S_2 より大きい）に電荷が蓄えられ，y 軸方向に新たなホール電場 $\boldsymbol{E}_H = (0,\ E_H, 0)$ が生じる．定常状態では荷電粒子が受ける磁場によるローレンツ力とホール電場による力がつりあい，荷電粒子は x 軸に沿って直進し電流密度 $\boldsymbol{J} = (j, 0,0)$ が定常となる．定常状態における荷電粒子の速度を $\boldsymbol{v}$ とする．また，単位体積あたりの荷電粒子の数を n とする．

〔１〕x 軸の正の向きに電流を流していることに注意して，荷電粒子の電荷 q の符号が正および負の場合について，荷電粒子の速度 $\boldsymbol{v}$ のベクトルと荷電粒子の磁場によるローレンツ力によって受ける力 $\boldsymbol{F}$ のベクトルをそれぞれ図示せよ．ただし，ベクトルは始点を原点に取り，大きさは任意とする．

〔２〕問い〔１〕において，S_1，S_2 に蓄えられる電荷の符号を求めよ．

〔３〕定常状態での電流密度 $\boldsymbol{J}$ と荷電粒子の速度 $\boldsymbol{v}$ の関係を記せ．

〔４〕ホール電場の大きさ E_H を，n，j，q，B を用いて表せ．答えを導く過程も記すこと．

次に，x 軸方向にかかっている電場を $\boldsymbol{E}$ とする．このとき，速度 $\boldsymbol{v}$ に比例する抵抗を受けながら運動する電荷 q，質量 m の荷電粒子によって，x 軸の正の向きに流れる電流が作られていると考える．荷電粒子の運動は，抵抗による緩和の時間を τ とすると，

$$m\frac{d\boldsymbol{v}}{dt} = q\boldsymbol{E} - \frac{m\boldsymbol{v}}{\tau}$$

と表すことができる．導体の電気伝導率を σ としたとき，電流密度 $\boldsymbol{J}$ はオームの法則 $\boldsymbol{J} = \sigma\boldsymbol{E}$ に従う．

〔５〕定常電流のときの荷電粒子の速度 $\boldsymbol{v}$ を記せ．

〔６〕電気伝導率 σ を n，m，q，τ を用いて表せ．

〔７〕ホール効果の測定から求められる $R_H = {E_H}/{jB}$ をホール定数と呼ぶ．電気伝導率 σ とホール定数 R_H の積を求めよ．また，問い〔５〕の結果を参考に，その積の物理的意味を１行程度で説明せよ．

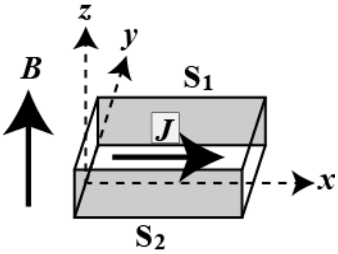

図２

受験番号	MC－

３

以下の問い〔１〕～〔３〕に答えよ．

〔１〕水平に設置されている円管内に流体が定常的に乱流状態で流れているとする．円管の内径は，入口から管の途中までは D_1 であり，その後狭くなって D_2 になっているとする（$D_2 < D_1$）．内径 D_1 の区間内の断面 1 と内径 D_2 の区間内の断面 2 における流体の圧力を p_1，p_2，断面平均流速を v_1，v_2 とする．流体が非圧縮性の液体のとき，圧力差 p_2-p_1 を表す式を示せ．ただし，流体の密度は一定とし，摩擦は無視できるものとする．

〔２〕図３に示すように間隔 h = 2.00 mm だけ離れた二枚の平行平板間に流体が満たされている場合を考える．下板は固定され，上板を x 軸の正方向に速度 v = 4.00 mm/s で移動させたときの流体の y 軸方向の速度勾配およびせん断応力の大きさを求めよ。ただし，層流を仮定し，流体の粘度 μ = 1.00 mPa·s，密度 ρ ＝ 876 kg/m^3 とする．

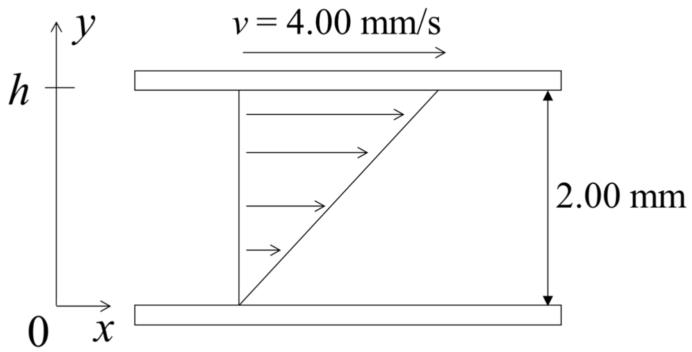

図３

〔３〕炉の内側から，耐火レンガ，断熱レンガ，建築レンガの 3 層の平板からなる炉壁を作る．耐火レンガ，断熱レンガ，建築レンガの厚みをそれぞれ 225 mm，120 mm，225 mm とする．炉の内壁の表面温度を 1200 K，外壁の表面温度を 330 K とする．耐火レンガ，断熱レンガ，建築レンガの熱伝導率をそれぞれ 1.40 W/(m·K)，0.200 W/(m·K)，0.700 W/(m·K) としたとき，単位面積あたりの伝熱量を求めよ．また，耐火レンガと断熱レンガの接合部の温度 T_1，断熱レンガと建築レンガの接合部の温度 T_2 を求めよ．ただし，放射熱を考慮しないものとする．

4

1次元調和振動子型ポテンシャル中の質量 m の粒子の量子力学的ハミルトニアン H は

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m}\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2}m\omega^2 x^2$$

で与えられる。ここでxは粒子の1次元座標、ωは正の定数、$\hbar$はディラック定数である。このとき、以下の問いに答えよ。ただし以下の設問においては、波動関数は時間依存しない空間部分の$\psi(x)$のみを扱うものとする。なお、1次元調和振動子の固有状態は縮退していないことがわかっている。

〔1〕 以下のように、xの関数および微分演算子に対して変数xの符号を反転させる演算子をPとする。

$$P\psi(x) = \psi(-x)、P\frac{\partial}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial(-x)} = -\frac{\partial}{\partial x}$$

なお、Pは微分演算子が作用したxの関数に対しては次のように作用する。

$$P\left(\frac{\partial}{\partial x}\psi(x)\right) = \frac{\partial}{\partial(-x)}\psi(-x) = -\frac{\partial}{\partial x}\psi(-x)$$

このとき上記のハミルトニアンHに対して、$PH = H$となることを示せ。

〔2〕 問い〔1〕で示した$PH = H$の関係を利用して、波動関数$\psi(x)$がHに対する固有値Eの固有関数であるならば、$P\psi(x) = \psi(-x)$もまた同じ固有値のHに対する固有関数となることを示せ。

〔3〕 Hの固有関数$\psi(x)$は偶関数または奇関数のどちらかになることを示せ。

〔4〕 Hの固有関数は存在確率の有限性から$x \to \pm\infty$の極限において0に収束しなくてはならない。この条件を満たす、固有関数の候補となる偶関数として、$\psi(x) = \exp(-\alpha x^2)$を考える。ここで$\alpha$は正の定数である。この関数が実際に$H$の固有関数となることを示せ。また、固有関数となるための定数αの条件、および固有値Eを求めよ。

〔5〕 Hの固有関数のなかで奇関数となるものは全て問い〔4〕で求めた固有関数と直交することを説明せよ。

〔6〕 問い〔4〕とは異なる偶関数の固有関数の候補として$\psi(x) = (x^2 + \gamma)\exp(-\beta x^2)$を考える。ここで$\gamma$は実の定数、$\beta$は正の定数である。解答欄に示した$\gamma$の各条件に対して、関数$\psi(x)$の概形を描け。ただし、ピークや0点の$x$座標、ピークの高さなどを示す必要はない。

〔7〕 問い〔4〕の固有関数と問い〔6〕の固有関数は直交しなくてはならない。このことからγの符号について考えられることを説明せよ。

5

定常状態で運転されている連続撹拌槽型反応器（CSTR）に体積流量 v_0 [m^3 s^{-1}]で成分 A と B を含む溶液を供給する．反応器入口での成分 A のモル流量を F_{A0} [mol s^{-1}]とする．反応器内の温度 T [K]は一定である．反応器内では，反応 1（A+B→C）と反応 2（C+B→D）が起こる．2 つの反応は定容液相反応であり，反応器内の液相の体積は V [m^3]である．成分 B は成分 A に対して過剰に供給されており，反応 1，2 はそれぞれ成分 A，C の濃度に関する 1 次反応であるとみなせる．反応 j（j=1, 2）の反応速度を r_j [mol s^{-1} m^{-3}]，反応速度定数を k_j [s^{-1}]とする．反応器出口での成分 i（i = A, B, C, D）のモル濃度を C_i [mol m^{-3}]，モル流量を F_i [mol s^{-1}]とする．以下の問いに答えよ．

〔1〕成分 A, B, C, D の反応速度 r_A, r_B, r_C, r_D [mol s^{-1}]をそれぞれ r_1, r_2, V を用いて表せ．

〔2〕成分 A の反応率 x_A [-]を v_0, V, k_1 を用いて表せ．

〔3〕成分 C の選択率 S_C [-]を $F_C/(F_C+F_D)$と定義する．x_A を k_1, k_2, S_C を用いて表せ．また，x_A と S_C の関係を，$k_1 = k_2$ の場合について実線で，$k_1 = 2k_2$ の場合について点線で，それぞれ解答用紙の図中におおまかに示せ．

〔4〕k_1 の活性化エネルギーE_1 [J mol^{-1}]が k_2 の活性化エネルギーE_2 [J mol^{-1}]より大きいとする．このとき，反応器内の温度 T が S_C に及ぼす影響について問〔3〕の内容を参考にしながら 200 文字以内で説明せよ．ただし，$k_{j,0}$ [s^{-1}]を頻度因子，R [mol J^{-1} K^{-1}]をガス定数，$k_j = k_{j,0}\exp(-E_j/(RT))$とし，$k_{j,0}$ と E_j は温度によらず一定であるとする．

受験番号	MC−

6

振動数 ω で互いに独立に振動する N 個の量子的な 1 次元調和振動子を考える。j 番目 $(j=1,2,\cdots,N)$ の振動子の量子数を $n_j=0,1,2,\cdots$ とすると，取り得るエネルギー ε_{n_j} は

$$\varepsilon_{n_j}=\left(n_j+\frac{1}{2}\right)\hbar\omega$$

と表せるとして，以下の問いに答えよ。ただし，絶対温度 T，ボルツマン定数 k_B，プランク定数 h であり，$\hbar=h/2\pi$ とする。

〔1〕まず，有限温度 $(T>0)$ において，外界との間にエネルギーの出入りがない孤立系であり，零点振動エネルギー $(\hbar\omega/2)$ を除いた全エネルギーが $5\hbar\omega$ である $N=7$ の系を考える。

（1－1）取りうる全てのエネルギー分布を例にならって示せ。ただし，零点振動エネルギーの分配については考えないものとする。

（1－2）（1－1）で示したエネルギー分布の中から平衡状態のエネルギー分布を選び，その分布の上部の記号を記入し，その状態を選んだ理由を述べよ。

〔2〕次に，カノニカル分布に従う N 個の調和振動子の系を考える。すなわち，N は変化しないが温度 T の熱浴と接触しているのでエネルギーは変化する系を扱う。ただし，N 個の調和振動子は区別できるものとする。

（2－1）1 振動子の分配関数を $Z_1=\exp(-\hbar\omega/2k_\mathrm{B}T)/\{1-\exp(-\hbar\omega/k_\mathrm{B}T)\}$ とする。温度 T における分配関数 Z_N を，Z_1 を使って表せ。

（2－2）温度 T における内部エネルギー u を Z_N, Z_1 を使わずに表せ。

（2－3）温度 T におけるヘルムホルツの自由エネルギー f を Z_N, Z_1 を使わずに表せ。

〔3〕アインシュタインは平衡状態での固体の格子振動の様子を 1 つの振動数 ω をもつ量子的な調和振動子の集まりと見なした。ただし固体を形成している各原子は，平衡位置を中心として x, y, z の各方向に等しく振動するため，1 原子当たり 3 つの 1 次元調和振動子とみなした方が正確である。そこで，以下では N 個の原子からなる固体をカノニカル分布に従う $3N$ 個の独立な調和振動子の集まりとして扱う。

（3－1）温度 T における固体の内部エネルギー U を（2－2）の u を使って表せ。

（3－2）温度 T における固体の定積比熱 C_V を U,u を使わずに表せ。

（3－3）（3－2）で求めた定積比熱 C_V を T の関数としてグラフに示せ。その際，高温の極限 $(T\to\infty)$ での C_V の値をグラフに示すこと。

7　次の〔1〕～〔3〕の問いについて，答えの導出過程も記述して有効数字3桁で答えなさい．

〔1〕ベンゼン 30.0 mol%，トルエン 70.0 mol%からなる混合物を 200 kmol h^{-1} の流量で連続蒸留塔に供給し，ベンゼン 80.0 mol%の留出液を 65.0 kmol h^{-1} で取り出す．このとき，以下の各問に答えなさい．

（1）缶出液の流量 [kmol h^{-1}]を求めなさい．

（2）缶出液中のベンゼンの濃度 [mol%]を求めなさい．

〔2〕1 atm, 20°Cにおいて，アンモニアを 1.50 mol%含む空気を，430 mol m^{-3} のアンモニア水溶液に接触させた瞬間のアンモニア吸収について考える．気液界面におけるアンモニアの物質移動は二重境膜説で表され，気相物質移動係数 k_G は 3.30×10^{-6} mol m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}，液相物質移動係数 k_L は 1.06×10^{-4} m s^{-1} である．また，アンモニアの水への溶解平衡はヘンリーの法則で表され，ヘンリー定数 H は 1.40 Pa m^3 mol^{-1} である．以下の各問に答えなさい．

（1）気相基準の総括物質移動係数 K_G [mol m^{-2} Pa^{-1} s^{-1}]を求めなさい．

（2）アンモニアの吸収速度 [mol m^{-2} s^{-1}]を計算しなさい．

〔3〕1 atm, 25°Cにおいて，2.00 mol%のメタノールを含む空気を 100 mol h^{-1} の流量で吸収塔の塔底に供給し，塔頂からは水を連続的に供給し，両者を向流接触させて，塔頂から排出される空気に含まれるメタノール濃度を 0.1 mol%にする．水の流量 [mol h^{-1}]は，この操作を行うために最低限必要な水の流量（最小液流量）の2倍とする．気相および液相の流量は塔内で一定とみなしてよいものとする．液相および気相のメタノールのモル分率をそれぞれ x [-]および y [-]とする気液平衡関係は，$y = 0.25\,x$ で表される．このとき，以下の各問に答えなさい．

（1）吸収塔内の任意の高さ位置における x と y の関係式を求めなさい．

（2）気相基準の総括移動単位数を求めなさい．