整理番号
5

2023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）

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　次の文章を読んで問〔1〕～〔2〕に答えよ．Rは気体定数（$8.31\ \mathrm{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$）を表す．途中式も適宜記述すること．有効数字は適宜判断すること．

〔1〕実在気体の圧力pはvan der Waals状態方程式を用いると以下の式Aで書かれる．

$$p = RT/(V_\mathrm{m} - b) - a/V_\mathrm{m}^2 \quad \cdots 式A$$

V_mはモル体積（体積Vを物質量nで割った値），Tは絶対温度を表す．a, bはvan der Waalsパラメータを表し，温度に依存しないとする．CO_2のvan der Waalsパラメータは$a = 3.66 \times 10^{-1}\ \mathrm{Pa \cdot m^6 \cdot mol^{-2}}$，$b = 4.29 \times 10^{-5}\ \mathrm{m^3 \cdot mol^{-1}}$である．

（1）式Aを用いると，実在気体の臨界点における温度（臨界温度T_c）およびその近傍の温度におけるV_mとpの関係は図1-1のように示される．このとき以下の問いに答えよ．

（1－1）図1-1の特徴を観察し，臨界点において一般にpとV_mが満たす微分方程式二つを書け．

（1－2）式Aに対して（1－1）で求めた微分方程式を適用し，van der Waals状態方程式に対する臨界圧力p_cおよび臨界温度T_cをa, b, Rのうち必要なものを用いて表せ．

（1－3）CO_2におけるp_c [Pa]およびT_c [K]の値を求めよ．

（1－4）臨界温度T_c以上では相状態はどのようになるかを1行程度で答えよ．

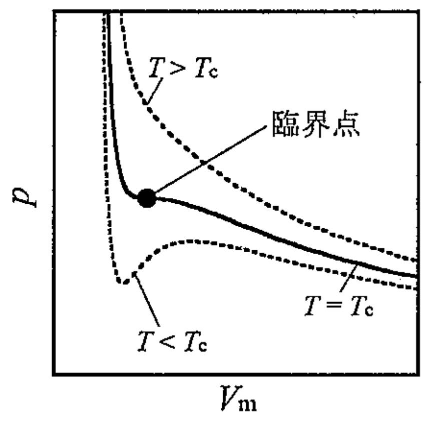

図1-1. 実在気体の臨界点付近におけるモル体積（V_m）と圧力（p）の関係

受験番号	MC－

1 〔1〕続き

（2）温度 $T_0 = 25$ °C の CO_2 において，式 A の圧縮因子 Z（式 A を満たすある圧力の実在気体のモル体積を，同じ圧力の完全気体（理想気体）のモル体積で割った値）の圧力依存性を図示したグラフが図 1-2 である．図 1-2 の $Z = 1$ となる点 B に関して以下の問いに答えよ．

（2－1）点 B における V_m を a, b, R, T_0 を用いて表せ．

（2－2）温度 $T_0 = 25$ °C の CO_2 において，点 B における V_m [m^3·mol^{-1}] および p [Pa] の値を求めよ．

（2－3）van der Waals 状態方程式において，点 B は，どのような状態となっているかをミクロな観点から 3 行程度で答えよ．

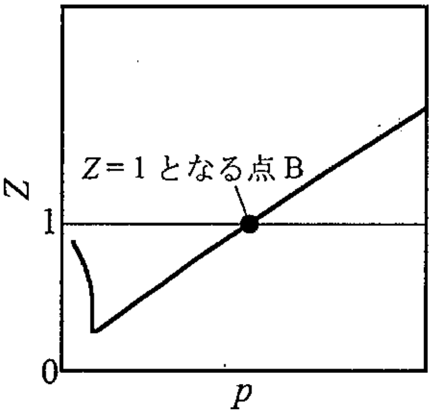

図 1-2. 25 °C の CO_2 における圧力（p）と圧縮因子（Z）の関係

〔2〕二酸化炭素の再資源化のために，CO_2 (g)と H_2 (g)を反応させることで CH_4 (g)と H_2O (g)を生成するメタネーション反応が知られている．この反応に関して以下の問いに答えよ．計算には表 1-1 の熱力学データを用いること．

（1）メタネーション反応の反応式を書け．

（2）この反応における 25.00 °C での標準反応ギブズエネルギー[kJ·mol^{-1}]を求めよ．

（3）25.00 °C における CO_2 (g)および H_2 (g)の標準生成エンタルピー[kJ·mol^{-1}]（表 1-1 における x, y の値）を答えよ．

表 1-1. メタネーション反応に関する熱力学データ

	CO_2 (g)	H_2 (g)	CH_4 (g)	H_2O (g)
標準生成エンタルピー* [kJ·mol^{-1}]	x	y	–74.81	–241.82
標準モルエントロピー* [J·K^{-1}·mol^{-1}]	213.70	130.68	186.26	188.83
標準生成ギブズエネルギー* [kJ·mol^{-1}]	–394.36	0	–50.72	–228.57

*25.00 °C における値

2

充分に広い平板状の発熱体（厚み Y_0 [m]）がある．発熱体の発熱速度は S_e [W/m^3]，熱伝導度は κ_0 [W/(m·K)]でありこれらの値は発熱体の場所によらず一定である．このとき，厚み方向（ y 軸方向）の伝導伝熱のみが起きているとして，定常状態での厚み y [m] 方向に対する温度 T [K] の分布を考えたい．発熱体の一方の面は，完全に断熱されており（ $y = 0$ で断熱 ），もう一方の面（ $y = Y_0$ ）には，平板状の被覆材が，隙間なく貼り付けられている．被覆材の厚みは均等で Y_1 [m]，被覆材の熱伝導度は場所によらず一定で κ_1 [W/(m·K)]である．次の問に答えよ．ただし，〔5〕以外は答えを導く過程も記述せよ．

〔1〕発熱体の内部に，厚み Δy [m]の充分に広い平板状の領域を想定する．そして，その平板状の領域に対する熱収支を取り，さらに Fourier 式を導入することで，定常状態での発熱体内部の温度分布を表す微分方程式を示せ．

〔2〕平板状発熱体と被覆材との境界の温度を T_i [K]としたとき，発熱体内部の定常状態での，温度 T の y 軸方向の分布を表す式を導け（$0 \leqq y \leqq Y_0$ とする）．

〔3〕被覆材の外表面の温度を T_A [K]としたとき，T_i を表す式を求めよ．ただし，$T_i > T_A$ である．

〔4〕被覆材内部についても，温度 T の y 軸方向の分布を表す式を導け（$Y_0 \leqq y \leqq Y_0 + Y_1$ とする）．ただし，T_i は用いないこと．

〔5〕伝導伝熱による熱移動の原理と，オームの法則とのアナロジー（相似性）を 100 文字程度で簡潔に説明せよ．

受験番号　MC－

3

管型反応器を用いて，温度と圧力を一定に保ちながら化学物質Aと化学物質Bから化学物質Cを合成する気相反応を行う．反応器内は押し出し流れ（plug flow）で軸方向の混合はなく，定常状態とする．この反応は2次不可逆反応A+B → Cで，Aの反応速度$-r_A$は以下のように表される．

$-r_A = kC_AC_B$　(1)

ただし，k [m^3 mol^{-1} s^{-1}]は反応速度定数（$k>0$），C_A [mol m^{-3}]とC_B [mol m^{-3}]はそれぞれAとBの濃度である．AとBの初濃度はそれぞれC_{A0} [mol m^{-3}]，C_{B0} [mol m^{-3}]であり，Cは反応初期には存在しないものとする．この反応のAの転化率（反応率）をX_A [−]，この反応に伴う体積変化割合を$\varepsilon_A=(n-n_0)/n_0$（ただし，$n_0$: 反応開始時（$X_A=0$）の物質量 [mol]，$n$: 反応完了時（$X_A=1$）の物質量 [mol]）とする．A，B，Cは完全気体（理想気体）とする．このとき以下の問いに答えよ．答えを導く過程も書くこと．

〔1〕C_Aを，$C_{A0}, X_A, \varepsilon_A$を用いて表せ.

〔2〕$C_{A0}=C_{B0}$のときの反応速度$-r_A$を$k, C_{A0}, X_A, \varepsilon_A$を用いて表せ.

〔3〕〔2〕のときに，この反応器内の化学物質の空間時間τ [s]を求める積分の式を，$k, C_{A0}, X_A, \varepsilon_A$を用いて示せ.

〔4〕〔3〕の定積分を実行し，空間時間τ [s]を求める式を，$k, C_{A0}, X_A, \varepsilon_A$を用いて示せ.

〔5〕$C_{A0}=C_{B0}$で，不活性ガスを供給しないときのε_A [−]を求めよ.

〔6〕〔5〕の条件で，空間時間$\tau_1=1.0\times10^2$ sで$X_A=0.60$に達した．$X_A=0.90$に達するのに必要な空間時間τ_2 [s]を求めよ.

〔7〕一般に，押し出し流れで反応に伴う密度変化が無い以外の反応系では，空間時間τと滞留時間tが異なる．この違いの内容と要因を2−3行程度で説明せよ.

受験番号　MC－

4

次の〔1〕～〔3〕の問いについて，答えを導く過程も記述して答えなさい．

〔1〕ベンゼン（成分1）とトルエン（成分2）の混合物が圧力101.3 kPa，温度373.0 Kにおいて気液平衡状態にある．液相のベンゼンのモル分率は0.260である．また，ベンゼンのトルエンに対する相対揮発度α_{12}は2.43である．理想溶液とみなして，373.0 Kにおける純ベンゼンおよび純トルエンの蒸気圧をそれぞれ求めなさい．

〔2〕排ガス中の成分Aを水に吸収させる操作を定常的に行う．A以外の気体成分は水に溶解しない．Aの水への溶解平衡は，気相のAの分圧をp [Pa]，液相のAの濃度をC [mol m^{-3}]，比例定数をH [Pa m^3 mol^{-1}]とすると，$p = HC$で表せる．気液界面におけるAの物質移動は二重境膜説で表され，気相物質移動係数はk_G [mol m^{-2} s^{-1} Pa^{-1}]，液相基準の総括物質移動係数はK_L [m s^{-1}]，液相の境膜の厚さはδ_L [m]である．液相の境膜におけるAの濃度分布は線形であり，液相中のAの拡散係数はD_L [m^2 s^{-1}]である．K_Lを，D_L，H，k_G，δ_Lを用いて表しなさい．

〔3〕所定温度での水溶液中の有機化合物Bの活性炭への吸着平衡，すなわちBの吸着量q [mol kg^{-1}]と水溶液中のBの濃度C [mol m^{-3}]の関係は，図1のLangmuir型吸着等温式で表される．以下の各問に答えなさい．

(1) Langmuir型吸着等温式のパラメータである飽和吸着量Q [mol kg^{-1}]および平衡定数K [m^3 mol^{-1}]を有効数字2桁でそれぞれ求めなさい．

(2) 活性炭1.6 kg，Bの濃度0.44 mol/m^3，および溶液体積4.0 m^{3}の初期条件で回分吸着実験を行い，平衡に達したときのqとCをそれぞれ求めなさい．

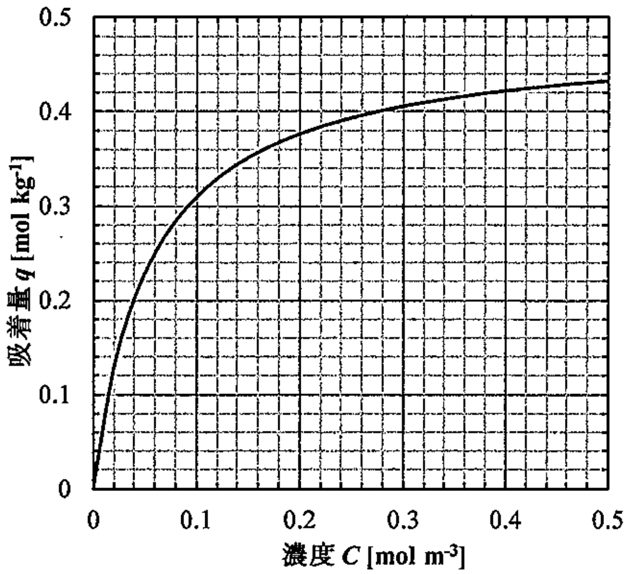

図1　吸着平衡

5

〔1〕真空中に半径 A の導体球を置き，Q の電荷を与えた．ここで，Q を正，球の中心からの距離を r，無限遠（$r=\infty$）の電位を 0，真空の誘電率を ε_0 とし，以下の問いに答えよ．導出過程も示せ．

（1－1）導体球外（$A \leq r$）の電場 $\boldsymbol{E}(r)$の大きさと向きを求めよ．

（1－2）距離 r を横軸に，電位 $\phi(r)$を縦軸にとってグラフを描け．グラフ中には $\phi(0)$，および $\phi(A)$の値を必ず書くこと．

〔2〕図5－1に示すように，真空中に置いた半径 a の導体球の周りに，同心で半径 b（$a<b$）の導体球面を置いた．さらに，これらの間に比誘電率 ε_r の誘電体を詰めた後に，電池を接続したところ，半径 a と半径 b の球面にはそれぞれ q と$-q$ の電荷が帯電した．ここで，q を正，真空の誘電率を ε_0 とする．以下の問いに答えよ．

（2－1）誘電体内部（$a<r<b$）の電場$\boldsymbol{E}(r)$の大きさを求めよ．

（2－2）図5－2は，電池を接続する前の誘電体内部の模式図である．ここで，○は原子，＋は原子核，－は電子を表しており，原子は電気的に中性である．電池を接続し，図の下向きの電場$\boldsymbol{E}(r)$により分極が生じたときの誘電体内部の模式図を描け．

（2－3）分極の大きさと向きを分極ベクトル$\boldsymbol{P}(r)$で表したとき，問い（2－2）で描いた図において，$\boldsymbol{P}(r)$の向きを答えよ．

（2－4）誘電体内部の電束密度$\boldsymbol{D}(r)$を，$\boldsymbol{P}(r)$，$\boldsymbol{E}(r)$，ε_0を用いて表せ．

（2－5）接続した電池の電圧をVとする．Vが一定のとき，比誘電率ε_rが大きいコンデンサは多くの電荷を蓄えることができる．その理由を，分極ベクトル，および，分極電荷という語句を使って説明せよ．ここで，$\boldsymbol{D}(r) = \varepsilon_r\varepsilon_0\boldsymbol{E}(r)$の関係がある．

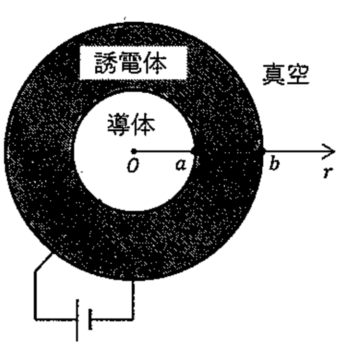

図5－1

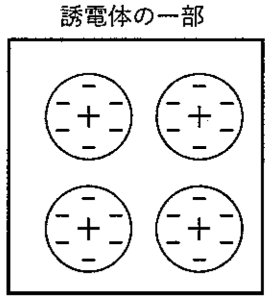

図5－2

6

質量mの粒子が1次元空間のx軸上において，以下のポテンシャル$V(x)$で束縛されている．

$$V(x)=\begin{cases} V_0 & (x<-a, a<x\text{のとき}) \\ 0 & (-a\le x\le a\text{のとき}) \end{cases}$$

ここで，$x<-a$を領域①，$-a\le x\le a$ を領域②，$a<x$を領域③と呼ぶこととする．この粒子の定常状態の運動について以下の問いに答えよ．ただし，プランク定数 h に対して $\hbar=\dfrac{h}{2\pi}$ とする．また，この粒子の全エネルギーをEとし，時間を含まない（時間に依存しない）シュレディンガー方程式の解を $\phi(x)$ とする．

(1) $V_0\to\infty$ としたときの領域①，③における $\phi(x)$ を求めよ．

(2) 問い(1)のときの領域②について，時間を含まないシュレーディンガー方程式を示せ．

(3) 問い(1)のときの領域②において $\phi(x)$ が

$$\phi(x)=\begin{cases} \dfrac{1}{\sqrt{a}}\cos\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right) & (n=1,3,5,\cdots\text{のとき}) \\ \dfrac{1}{\sqrt{a}}\sin\left(\dfrac{n\pi}{2a}x\right) & (n=2,4,6,\cdots\text{のとき}) \end{cases}$$

で表されるとき，$n=1,2$の状態について，確率密度を求めよ．

(4) 問い(3)のとき，$n=1,2$の状態について，粒子が検出される確率が一番大きい位置のx座標を求めよ．

(5) 問い(3)のとき$n=2$の状態について，粒子の位置の期待値と運動量の期待値を求めよ．

(6) 次に，V_0が有限の正の定数であり，$E<V_0$のため粒子が束縛されているときを考える．$k=\sqrt{2mE}/\hbar$，$\rho=\sqrt{2m(V_0-E)}/\hbar$ とおき，$\phi(x)$が領域①②③の全ての境界条件を満たすためのρとkとの関係式を，領域②における$\phi(x)$が偶関数と奇関数の場合に分けて求めよ．

7　ボルツマン定数をk_Bとして以下の問いに答えよ.

〔1〕熱浴と熱的に接触しており，粒子の移動が無い場合を考える．一般に，このような系では，絶対温度$T = \tau/k_\mathrm{B}$の熱浴と接している量子の状態sに対するエネルギーε_sを用いると，分配関数$Z(T)$は以下のように書くことができる.

$$Z(T) = \sum_s \exp\left(-\frac{\varepsilon_s}{k_\mathrm{B}T}\right)$$

以下では，体積Vの容器中に閉じ込められているエネルギー0 とエネルギー ε の 2 つの状態をもつ粒子からなる温度Tの系について以下の問いに答えよ.

（1－1）この粒子１個の２つの状態に対する分配関数を求めよ．和は全ての項を書き下して示すこと.

（1－2）エネルギーεをもつ状態にある確率$P(\varepsilon)$ を示せ.

（1－3）この系の定積熱容量 C_V を求めよ．途中経過も示すこと.

（1－4）$\varepsilon \ll k_BT$と$\varepsilon \gg k_BT$のそれぞれの極限について， C_Vの近似式を求めて温度Tの関数として示せ.

〔2〕外部とエネルギーのやり取りと粒子のやり取りがある場合について，同種粒子からなるフェルミ気体を考える．この場合，平衡状態は，温度と粒子の化学ポテンシャルを用いて記述される．今，色々なエネルギー状態の中で，ある特定のエネルギーε の状態に着目し， このエネルギーの状態を占有する粒子のみを抜き出して， １つの部分系として扱う．化学ポテンシャルをμ， 系の温度を$T = \tau/k_\mathrm{B}$ として， 以下の問いに答えよ． 必要に応じて，$\lambda = \exp(\mu/\tau)$を使っても良い.

（2－1）フェルミ粒子に対するギブス和（大分配関数）$\mathcal{Z}(\mu, T)$を求めよ.

（2－2）エネルギーεを持つ状態にあるフェルミ粒子の数の熱平均値$\langle N(\varepsilon)\rangle$ を求めよ.

（2－3）有限温度におけるフェルミ粒子に対する分布関数$f(\varepsilon)$のグラフについて，その特徴がわかるように解答用紙の所定欄に示せ.