

『標準 化学工学Ⅱ 反応・制御・速度差分離』

演習問題

(2018年3月5日作成)

第 1 章

【演習 1.1】

ある反応の初速度 v_0 が物質 A の濃度によって次のように変化した。A についての反応次数と速度定数を求めなさい。

$[A]_0 \times 10^{-3} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1.85	3.72	32.6
$v_0 \times 10^{-4} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$	6.00	25.0	190

【演習 1.2】

塩化スルフルル SO_2Cl_2 の分解反応は一次気相反応である。45 分間同じ温度で加熱したところ SO_2Cl_2 の 12.5% が分解した。この反応の一次反応速度定数 k と半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。

【演習 1.3】

ある物質 A の分解反応は二次反応で進行する。初濃度 0.50 mol/dm^3 の 20 % が 25 分間で分解した。この反応の速度定数 k と半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。

【演習 1.4】

ある物質の一次反応について以下の問いに答えよ。

- ①速度定数が $k=4.93 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 時の半減期 $t_{1/2}$ を求めよ。
- ②半減期が 20 min であるときの速度定数 k を求めよ。

【演習 1.5】

ある物質の分解反応は二次反応である。初濃度が 0.1 mol/dm^3 のとき、50 分で 20 % 分解した。以下の問いに答えよ。

- ①この反応の速度定数 k を求めよ。
- ②半減期 $t_{1/2}$ を求めよ

【演習 1.6】

次のような反応機構をもつ仮想的な反応について、以下の問いに答えよ。

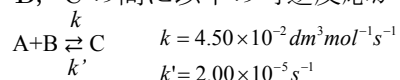
ただし、C は反応中間体である。

- (1) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}$ 反応速度定数 : k_1
- (2) $\text{C} \rightarrow \text{A} + \text{B}$ 反応速度定数 : k_1'
- (3) $\text{C} + \text{B} \rightarrow 2\text{D}$ 反応速度定数 : k_2

- ①全体の反応を表す反応式を書きなさい。
- ②各成分(A から D)について濃度の時間変化($d[A]/dt$, $d[B]/dt$, $d[C]/dt$, $d[D]/dt$)を示す式を導きなさい。
- ③中間体 C について定常状態近似を適用し A の反応速度式を求めなさい。

【演習 1.7】

A, B, C の間に以下の可逆反応がある。



① 反応の平衡定数を求めよ。

② $[A]=4.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[B]=2.00 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[C]=5.00 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$ の時, C の正味の生成速度を求めよ。

【演習 1.8】

次の酵素反応における生成物の生成速度の基質濃度依存性を調べ、実験値を得た。本反応の Michaelis 定数 K_M を求めよ。

[S] (mol dm ⁻³)	2	1	0.1	0.05
$v \times 10^{-4}$ (mol dm ⁻³ s ⁻¹)	250.0	166.7	22.7	11.9

【演習 1.9】

He 原子 1 個が 10^3 m/s の速度で壁に直角に衝突して跳ね返った時の運動量変化はいくらか。ただし, He のモル質量は 4.00 g/mol とする。

【演習 1.10】

1.00 mol の単原子気体の温度が 2.00 K 上昇したときの並進運動エネルギーの変化量を求めよ。

【演習 1.11】

2.00 mol の He を電気エネルギーで 20.0 J を使って加熱した。すべてのエネルギーが並進運動エネルギーに変換されたとして温度上昇を計算せよ。

【演習 1.12】

1000 K , 101 kPa における等モル混合気体 H_2 ($d = 200 \text{ pm}$) と I_2 ($d = 400 \text{ pm}$) について次の値を求めよ。ただし, 両気体のモル質量はそれぞれ 2.02 g/mol , 253.8 g/mol である。

- ① 平均相対速度 ② 全衝突頻度

【演習 1.13】

気相反応 $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{NO}_2 + (1/2)\text{O}_2$ の各温度での速度定数は次のとおりである。

T / K	293	303	313	323	333	343
$k / \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$	0.179	0.664	2.72	8.67	29.2	78.2

- この反応の活性化エネルギーと頻度因子を求めよ。
- 温度 310 K における速度定数を求めよ。

【演習 1.14】

ある反応で反応熱は -30.0 kJ/mol であり, 速度定数の温度依存性は以下の通りである。

$T / ^\circ\text{C}$	-20	-10	0	10	20	30
$k / \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$	0.595	1.05	1.95	3.50	5.70	9.00

- 1) この反応の活性化エネルギーと頻度因子を求めよ。
- 2) 逆反応の活性化エネルギーを求めよ。

【演習 1.15】

反応の活性化エネルギーを 50.0 kJ/mol として、反応温度が 27°C から速度定数が 2 倍になる温度を求めよ。頻度因子は温度に依存しないとする。

【演習 1.16】

ある一次反応($\text{S} \rightleftharpoons \text{T} \rightarrow \text{P}$)において、反応熱は $-50.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ であり、速度定数 k の温度依存性は表 1 の通りである。透過係数 κ が 0.8 であるとして、各問に答えよ。なお、S は出発物、P は生成物、T は遷移状態を示す。また、各定数は以下の値を使用すること。(気体定数 $R=8.314 \text{ J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$, ボルツマン定数 $k_B=1.380 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$, プランク定数 $h=6.626 \times 10^{-34} \text{ Js}$)

表 1 各温度において決定した速度定数

$T / ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	50
$k \times 10^3 / \text{s}^{-1}$	0.595	1.05	1.78	2.92	7.17

- 1) この反応の活性化エネルギー E_a を求めよ。
- 2) 50°C におけるこの反応の活性化自由エネルギー ΔG^\ddagger , 活性化エンタルピー ΔH^\ddagger , 活性化エントロピー ΔS^\ddagger を求めよ。

第 2 章

【演習 2.1】

塩化ナトリウム (NaCl) 水溶液中から冷却操作により結晶を析出させるときの均質核発生を考える。50°C の NaCl 飽和水溶液を 40°C まで冷却し、核発生させる際の過飽和比 S は 1.0066 である。NaCl の表面エネルギー σ は 0.038 J/m^2 、結晶のモル体積 v は $2.7 \times 10^{-5} \text{ [m}^3/\text{mol}]$ として NaCl の臨界半径を求めよ。また、自由エネルギー差 ΔG の極大値を求めよ。

【演習 2.2】

冷却および蒸発操作により、塩化カリウム KCl の結晶を得たい。以下の問いに答えよ。ただし、KCl の分子量は 74.6 g/mol 、溶解度曲線は図 1 に示すように $m = 0.605 \ln T - 3.100$ で近似できるものとする。ここで、 m は KCl の飽和濃度 (溶解度) $[\text{mol/kg-water}]$ 、 T は溶液温度 $[\text{K}]$ である。

- (1) 353 K の KCl 飽和水溶液をつくる場合、2 kg の水に何 g の KCl を溶解させればよいか。
- (2) 冷却操作により、(1) の飽和水溶液から、14.9 g の KCl 結晶を得るためには、何°C まで冷却すればよいか。
- (3) 等温での蒸発操作により、(1) の飽和水溶液から、等温で 14.9 g の KDP 結晶を得るためには、何 g の水を蒸発させればよいか。

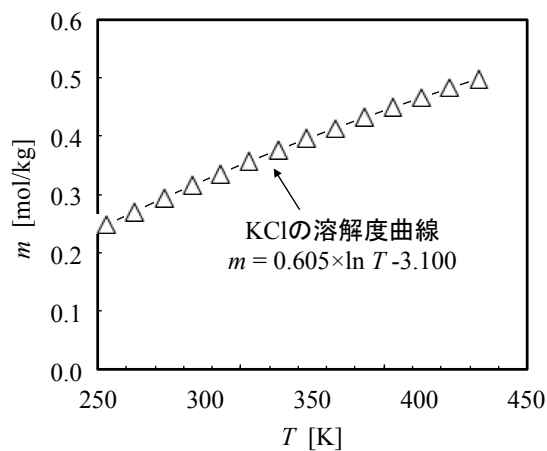


図 1 KCl の溶解度曲線

【演習 2.3】

塩化ナトリウム NaCl の回分式の完全混合槽を用いた蒸発晶析操作において、立方体粒子の直径が $100 \mu\text{m}$ の NaCl 種結晶を 1 kg 懸濁させた条件下において過飽和度を 1.0 kg/m^3 に設定して結晶成長操作を行った。その際、質量成長速度は $0.05 \text{ kg/m}^2 \cdot \text{s}$ であった。NaCl の成長結晶はいずれも立方体型であり、粒子径が分布をもたない、添加した種結晶以外の結晶核は発生しないと仮定した場合の粒子径の増加速度 (粒子直径の増加速度) を求めよ。ただし、NaCl 結晶密度 ρ_c は 2.16 g/cm^3 とする。

【演習 2.4】

現行の工業晶析プロセスでは、水溶液から塩化カリウムを晶析させる場合には冷却晶析法を、

塩化ナトリウムは蒸発晶析法を用いている。溶解度の観点からこれらの晶析法が選定される理由を説明せよ。

【演習 2.5】

透過係数 P_{mA} が $5.3 \times 10^{-13} \text{ mol}/(\text{m} \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ 、厚さ $80 \mu\text{m}$ の膜を用いて酸素を分離する時、境膜物質移動抵抗の全抵抗に占める割合(%)を計算せよ。また、この膜を複合化して、有効膜厚さを 600 nm とした場合はどうなるか。ただし、 $k_{AW} = k_{AQ} = 1.5 \times 10^{-6} \text{ mol}/(\text{m}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{Pa})$ とする。

【演習 2.6】

多孔質膜を用いてガス分離を行う。膜中の流れがクヌーセン拡散支配であるとき、次の系 (A/B) の分離係数 α_{AB} を計算せよ。

H_2 / N_2 系, N_2 / O_2 系の場合

【演習 2.7】

$\alpha = 20$ のシリコーン膜モジュールを用いて、空気の酸素富化を行う。操作条件として、 $\theta = 0.4$ 、圧力比 $\gamma = 0.2$ とした場合の透過ガス y_{AQ} および非透過ガス x_{AW} の組成を求めよ。ただし、成分 A が酸素、成分 B が窒素とし、空気中の酸素濃度は $21 \text{ vol}\%$ ($x_{AF} = 0.21$) とする。また、この膜で得られる最大酸素濃度 $y_{AQ, \max}$ はいくらか求めよ。

【演習 2.8】

多段ガス濃縮プロセスを用いて空気 (酸素 $21 \text{ vol}\%$ ($x_{AF} = 0.21$)) から酸素を濃縮分離し、酸素富化空気を製造する。操作条件として、カット $\theta = 0.4$ 、圧力比 $\gamma = 0.2$ は各段で同じとする。 $95 \text{ vol}\%$ 以上の酸素富化空気を製造するには何段必要か。なお、膜には $\alpha = 20$ のものを用いるとする。