

2025 年度(令和 7 年度)
群馬大学大学院理工学府

博士前期課程

理工学専攻 (化学システム工学プログラム)

入学試験問題

専門科目

注意事項

- ・ 5 科目の中から 3 科目を選択し解答すること。
- ・ 解答用紙の科目名を確認の上、選択した科目には○、非選択の科目には×を記入すること。
- ・ 全ての解答用紙および下書き用紙に受験番号と氏名を記入すること。
- ・ 解答用紙と下書き用紙の全てを提出し、持ち帰らないこと。

- ・ 解答用紙の裏面は使用しないこと。裏面は採点しない。
- ・ 常識的な物理定数，物性値は問題中に与えられていないことがある。記憶している値を用いること。

化学工学基礎

1. プロパン (C₃H₈) を燃料とし、その燃焼熱で熱媒体を加熱する図 1 の装置に関して以下の各問いに答えよ。なお、計算には下記の物性定数表を利用せよ。

- 1) プロパン 1 kg h⁻¹ の燃焼における理論空気量は何 kg h⁻¹ か。
- 2) 過剰空気率 30%で燃焼させた時、プロパンの 90%が完全燃焼したが、残りの 10%は (1) の反応を起こした。このときの排出ガスの煙道ガス組成 (乾きガス組成) を求めよ。



- 3) 燃料の燃焼操作において CO をできるだけ生成させないようにするにはどうしたらよいか。考えを述べよ。
- 4) プロパン、空気、排出ガスのそれぞれのエンタルピーを $\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}$ [kJ h⁻¹]、 ΔH_{Air} [kJ h⁻¹]、 ΔH_{EX} [kJ h⁻¹] とするとき、熱媒体の加熱に利用される熱量 Q [kJ h⁻¹] を $\Delta H_{\text{C}_3\text{H}_8}$ 、 ΔH_{Air} 、 ΔH_{EX} を使って表せ。ただし、装置の熱損失はゼロとする。
- 5) 熱媒体として 298.15 K の水 (液体) が供給され、加熱によって 500 K、1 atm の水蒸気が生成するとき、水 1 kg あたりに必要な加熱量を計算せよ。

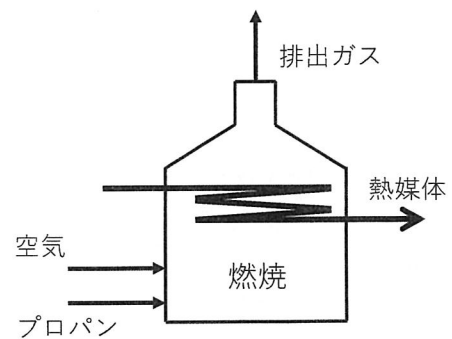


図 1 熱媒体加熱装置

C_p : 定圧分子熱 [J mol⁻¹ K⁻¹] $C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$
 G, L: 298.15K における状態 (G = 気体, L = 液体)
 ΔH_f° : 標準生成熱
 ΔG_f° : 標準生成ギブズエネルギー
 L_{V298} : 298.15K における蒸発潜熱
 T: 温度 [K]

物性定数表

物質 (化学式)	分子量	状態	ΔH_f° [kJ mol ⁻¹]	ΔG_f° [kJ mol ⁻¹]	L_{V298} [kJ mol ⁻¹]	a [J mol ⁻¹ K ⁻¹]	b [J mol ⁻¹ K ⁻²]	c [J mol ⁻¹ K ⁻³]	d [J mol ⁻¹ K ⁻⁴]
C ₃ H ₈	44.10	G	-104.50	-24.10	0.00	-4.044	3.05E-01	-1.57E-04	3.17E-08
H ₂ O	18.02	L	-285.83	-228.59	44.01	32.24	1.92E-03	1.06E-05	-3.51E-09
N ₂	28.01	G	0.00	0.00	0.00	28.90	-1.57E-03	8.08E-06	-2.87E-09
O ₂	32.00	G	0.00	0.00	0.00	25.48	1.52E-02	-7.16E-06	1.31E-09
CO	28.01	G	-110.57	-137.15	0.00	28.16	1.68E-03	5.37E-06	-2.22E-09
CO ₂	44.01	G	-393.51	-394.36	0.00	22.26	5.98E-02	-3.50E-05	7.47E-09

化学熱力学

1. 次の各問に答えよ。

- 1) 直方硫黄の 25°C での標準生成ギブズエネルギーは 0 kJ mol^{-1} , 単斜硫黄では $+1 \text{ kJ mol}^{-1}$ である。この温度で安定なのはどちらか、またその理由を答えよ。
- 2) 分子 3 個から成る系があり、その全エネルギーは 3ε である。各分子は、等間隔に開いた 3 つのエネルギー準位 $\{0, \varepsilon, 2\varepsilon\}$ のいずれかを占めることができる。この系がとりうる配置の数 (W) を求めよ。
- 3) 理想溶液として振る舞う混合溶液が、全組成域にわたって満たす法則の名称とその数式を示せ。なお、数式を示すにあたり、純物質 i の蒸気圧 p_i^* 、溶液中の成分 i のモル分率 x_i ならびに、成分 i の分圧 p_i を用いよ。
- 4) 化学反応 $aA + bB \rightleftharpoons cC + dD$ を考える。ここで $A \sim D$ は物質、 $a \sim d$ は化学量論係数とする。この反応の平衡定数 K を、成分 i の活量 a_i を用いて表す式を導け。ここで、成分 i の化学ポテンシャルは、 $\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i$ で与えられるものとする。また、平衡定数 K と標準反応ギブズエネルギー $\Delta_r G^{\circ}$ の関係式も導け。
- 5) ある物質が相 α と相 β に分かれて相平衡にあるとき、両相の化学ポテンシャルが一致することを、数式を用いて説明せよ。なお、相 α から相 β へ $n \text{ mol}$ の物質を移動させたときのギブズエネルギー変化および相平衡の条件から考えるとよい。

無機材料学

1. 次の各問に答えよ。

- 1) 一般に、イオン伝導性無機固体電解質焼結体のイオン伝導率 σ_i の温度依存性は、アレニウスの式で表すことができる。イオンの移動に要する活性化エネルギー E_a 、頻度因子 σ_0 、絶対温度 T 、気体定数 R を用いて、イオン伝導率 σ_i を式で記せ。ただし、イオン伝導性無機固体電解質焼結体のイオン輸率は 1 とする。
- 2) 無機固体材料の固有点欠陥として知られているショットキー欠陥について、以下の語句をすべて用いて、35 字程度で説明せよ。

(語句) 空格子点 カチオン アニオン

- 3) ペロブスカイト型構造を持つ複酸化物 $\text{Ca}_{1-x}\text{La}_x\text{MnO}_3$ の $x = 0.2$ における、Mn 元素の平均酸化数 (平均価数) を記せ。また、計算過程も示せ。
- 4) 蛍石型構造を持つカルシウム置換型酸化ジルコニウム固溶体は、高温で酸化物イオン伝導性固体電解質材料として機能する。その理由を結晶構造の観点より簡潔に述べよ。
- 5) 一般に、非水電解液 (有機電解液) 材料を使用したリチウム二次電池内で生じる有機電解液の電気化学的な還元分解反応に伴って電極表面上に形成される固体保護膜の電気的な性質を説明せよ。

反応工学

1. 気固触媒反応の速度 r_{As} が単位触媒表面積あたり原料成分 A に注目して、ある温度、およびある反応成分濃度の条件下で $r_{As} = -5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ で与えられたとする。触媒の比表面積（単位質量あたりの表面積）が $S = 15.0 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 、触媒充填層単位体積あたりの質量が $\rho = 1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、また、触媒層の充填率が 0.60 であるとき、次の各問に答えよ。
 - 1) 触媒充填層単位体積当たりの反応速度 r_A を求めよ。
 - 2) 触媒粒子の単位体積当たりの反応速度 r_{Av} を求めよ。
2. 一次反応で表される $A \rightarrow 2C$ なる液相反応を押し出し流れ反応器を用いて行い、生成物 C を 1 日に 6,000 mol 生産したい。反応器出口における成分 A の反応率 x_A は 0.8、反応速度定数 k は 10 h^{-1} である。原料溶液中の各成分 A、C の初期濃度は、それぞれ、 $C_{A0} = 2.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $C_{C0} = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、次の各問に答えよ。なお、この反応は定容系としてよい。また、 n 次反応で表される単一反応の速度 r_A は、反応速度定数 k 、反応時間 t 、および濃度 C_A を用いて、 $r_A = dC_A/dt = -kC_A^n$ で表される。
 - 1) 反応器出口における成分 A および C の濃度 (C_{Af} , C_{Cf}) を求めよ。
 - 2) 原料供給速度は何 $\text{dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ とすればよいか。
 - 3) 反応器容積は何 dm^3 とすればよいか。なお、液相体積と反応器容積は同じとして良い。

プロセスシステム工学

1. 次ページの図 P1 は、トルエンの脱アルキル反応によってベンゼンを製造するプロセスフローの一例である。次の各問に答えよ。
 - 1) P-101 はトルエン送液ポンプである。P-101 で送られたトルエンは、その後流で 2 分岐されて、一部が貯留容器 (V-101) に返送されている。なぜこのような構造となっているか説明せよ。また、返送されるトルエン流量がどのように制御されているか答えよ。
 - 2) E-101 および H-101 はどのような操作をする機器か説明せよ。また、この順番に並んでいる理由を説明せよ。
 - 3) ストリームの状態から、反応器 (R-101) において生じている脱アルキル反応が発熱反応か吸熱反応か答えよ。また、その理由を説明せよ。
 - 4) 反応器 (R-101) に繋がるストリーム 7 の流量制御用の計装記号として図中(a)に入る最も適した文字記号を答えよ。さらに、どのように反応器 (R-101) の温度が制御されているか説明せよ。
 - 5) V-102 および V-103 は、高圧および低圧気液分離器である。低圧分離器 (V-103) を取り除き、1 段とした場合に V-104 とストリーム 16 を繋ぐストリーム 19 がどのように変化するか答えよ。

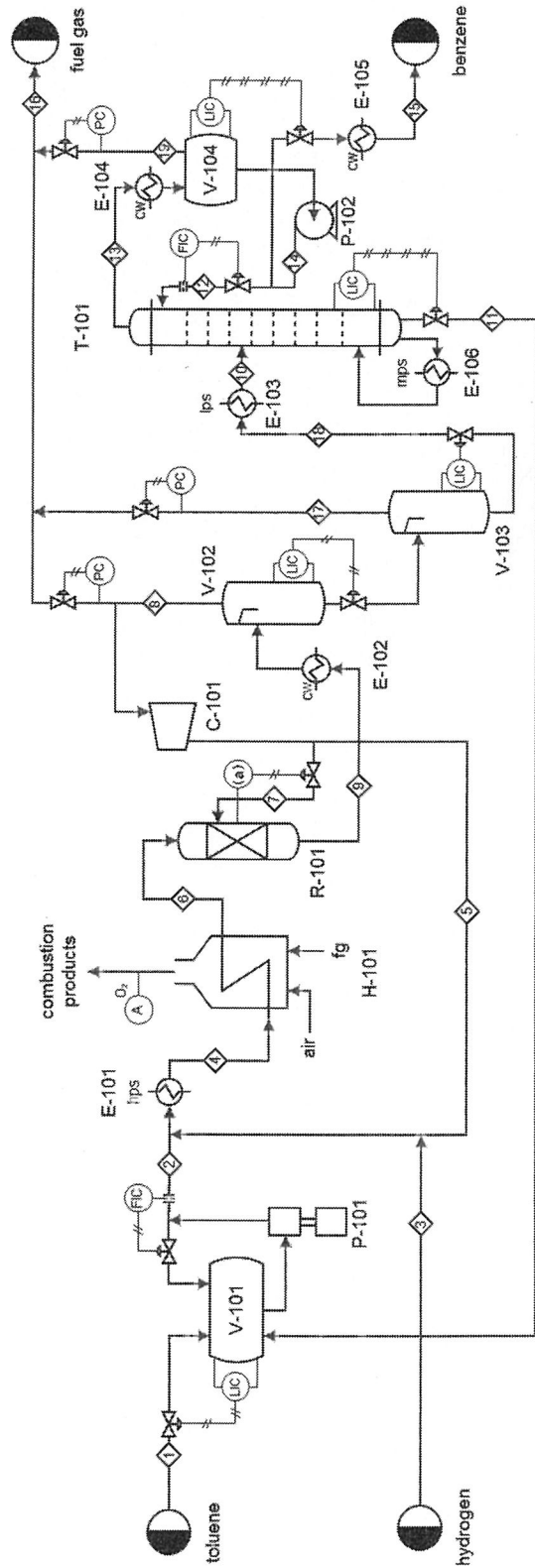
2. 今、プロセスの内部に以下に示すような 4 つの流れがある。次の各問に答えよ。

ストリーム #	タイプ	初期温度 [°C]	最終温度 [°C]	熱量 [H.U.*]	熱容量係数 [H.U.* / °C]
1	Cold	100	600	10000	20
2	Cold	400	500	2000	20
3	Hot	800	400	4000	10
4	Hot	400	200	8000	40

*H. U. 熱量単位

- 1) 熱交換に必要な最小温度差 $\Delta T_{\min} = 0^{\circ}\text{C}$ とした場合の熱複合線図を解答用紙のグラフに作図せよ。また、最小加熱要求量および最小冷却要求量を求めよ。
- 2) $\Delta T_{\min} = 100^{\circ}\text{C}$ とした場合の、最小加熱要求量および最小冷却要求量を求めよ。

V-101	E-101	H-101	R-101	C-101	E-102	V-102	V-103	E-103	E-106	T-101	E-104	V-104	P-102	E-105
Toluene Feed Drum	Toluene Feed Preheater	Heater	Reactor	Recycle Gas Compressor	Reactor Effluent Cooler	High Phase Sep.	Low Phase Sep.	Preheater Reboiler	Benzene Reboiler	Benzene Column	Benzene Condenser	Reflux Drum	Reflux Pump	Product Cooler



Stream No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
Temp. [°C]	25	59	25.8	25.5	25.5	41	600	41	38	654	90	147	112	112	38	38	38	38	112	
Pressure [bar]	1.90	25.8	25.5	25.2	25.5	25.0	25.5	23.9	24.0	2.6	2.8	3.3	2.5	3.3	2.3	2.5	2.8	2.9	2.5	
Mass Flow [t/h]	10.0	13.3	0.82	20.5	6.41	20.5	0.36	9.2	20.9	11.6	3.27	14.0	22.7	22.7	8.21	2.61	0.07	11.5	0.01	
Mole Flow [kmol/h]	108.7	144.2	301.0	1204.4	758.8	1204.4	42.6	1100.8	1247.0	142.2	35.7	185.2	290.7	290.7	105.6	304.2	4.06	142.2	0.90	
Component Mole Flow [kmol/h]																				
Hydrogen	0.0	0.0	286.0	735.4	449.4	735.4	25.2	651.9	652.6	0.02	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	178.0	0.67	0.02	0.02	
Methane	0.0	0.0	15.0	317.3	302.2	317.3	16.95	438.3	442.3	0.88	0.0	0.0	0.0	0.88	0.0	123.05	3.10	0.88	0.88	
Benzene	0.0	1.0	0.0	7.6	6.6	7.6	0.37	9.55	116.0	106.3	1.1	184.3	289.46	289.46	105.2	2.85	0.26	106.3	0.0	
Toluene	108.7	143.2	0.0	144.0	0.7	144.0	0.04	1.05	36.0	35.0	34.6	0.88	1.22	1.22	0.4	0.31	0.03	35.0	0.0	

図 P1 ベンゼン製造プロセスフロー図

(Richard Turton/Richard C. Bailie/Wallace B. Whiting/Joseph A. Shaeiwitz, Analysis, Synthesis, and Design of Chemical Processes, Second edition, Pearson Education, Inc. を一部改変)