

2026 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

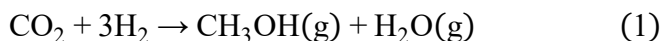
専門科目

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. 二酸化炭素からメタノールを合成する以下の反応について次の各問に答えよ。なお、計算には下記の物性定数表を利用せよ。



- 1) この反応の標準反応熱 [kJ/mol-CO₂]を求めよ。
- 2) この反応の 600 K における反応熱[kJ/mol-CO₂]を求めよ。
- 3) 2)の条件において(1)式の変化は吸熱、発熱のどちらか答えよ。
- 4) CO₂ 10.0 mol%、H₂ 90.0 mol%の原料ガスを毎時 100 mol で供給しメタノール合成反応を行うプロセスがある。反応は 600 K で行われ、そのときの CO₂ の転化率が 90.0 %である。排出ガスの組成を各成分のモル百分率[mol%]として求めよ。このプロセスでは(1)式の反応のみが進行し、副反応は生じないものとする。
- 5) 4)において原料ガスが 600 K で供給されるとしたとき、排ガスの温度を 600 K に制御するために、このプロセスに加えるべき（あるいは除くべき）熱量[kJ]は毎時いくらか。

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]	Lv_{298} [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]
CO ₂	44.01	G	-393.51	-394.36	0.00	22.26	5.98E-02	-3.50E-05	7.47E-09
H ₂	2.02	G	0.00	0.00	0.00	29.11	-1.92E-03	4.00E-06	-8.70E-10
CH ₃ OH	32.04	L	-239.10	-162.90	37.50	19.05	9.152E-02	-1.218E-05	-8.039E-09
H ₂ O	18.02	L	-285.83	-228.59	44.01	32.24	1.92E-03	1.06E-05	-3.51E-09

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

Lv_{298} : 298.15K における蒸発潜熱

T: 温度 [K]

化学熱力学

1. 次の各問に答えよ。ここで、 μ^0 : 標準状態における化学ポテンシャル、 R : 気体定数、 T : 絶対温度とする。

1) 完全気体について、化学ポテンシャルが圧力 p に依存して次のように表されることを示せ。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln (p/p^0)$$

ここで、 p^0 : 標準圧力 (= 1 bar)。

2) 活量 a は圧力 p を用いて $a = p/p^0$ で与えられる。このとき、1) の化学ポテンシャルを、 a を用いて表せ。

3) 希薄水溶液中の溶質成分について、活量を濃度で近似できるとき、化学ポテンシャルが次の形で表されることを説明せよ。

$$\mu = \mu^0 + RT \ln (c/c^0)$$

ここで、 c : 溶質成分の濃度 [mol dm^{-3}]、 c^0 : 溶質成分の標準濃度 (1 mol dm^{-3})。

4) 現在、物質の標準状態は 1 bar (= 10^5 Pa) において定義されているが、以前は 1 atm (= 101325 Pa) において定義されていた。298.15 K において、現在の定義による標準化学ポテンシャルは以前の定義による値とどれだけ違うか。

5) 20.0 °C でグルコース水溶液のグルコース濃度を、 0.10 mol dm^{-3} から 1.00 mol dm^{-3} に変化させたとき、グルコースの化学ポテンシャル変化はどれだけか。

無機材料学

1. 次の各問に答えよ。

1) 無機固体材料において確認されているフレンケル欠陥に関する以下の a) と b) の各問に答えよ。

a) どのような欠陥か、以下の語句を用いて 30 字程度で説明せよ。

(語句) 格子間

b) 一般にフレンケル欠陥が生じやすい条件を以下のすべての語句を用いて 30 字程度で説明せよ。

(語句) 配位数 共有結合

2) リチウムインターカレーション材料である TiS_2 にリチウムイオンを電気化学的に挿入した。挿入後の化合物に対する組成が、 $\text{Li}_{0.7}\text{TiS}_2$ のとき、Ti 元素の平均酸化数 (平均価数) を記せ。また、計算過程も示せ。

3) 酸化物イオン伝導体からなる緻密な焼結体膜を隔壁とし、その両端に多孔質白金電極を取り付けた。そして、一方の電極側に高酸素分圧ガスを、他方の電極側に低酸素分圧ガスを導入する濃淡電池 (酸素濃淡電池) を構築した。以下の a) ~ d) の各問に答えよ。

a) 構築した濃淡電池を放電させたとき、高酸素分圧ガス側で起こる電極反応を電子 e^- を含む反応式で記せ。

b) 構築した濃淡電池を放電させたとき、低酸素ガス分圧側で起こる電極反応を電子 e^- を含む反応式で記せ。

c) 高酸素分圧ガス側の酸素分圧を $p(1)$ 、低酸素分圧ガス側の酸素分圧を $p(2)$ とし、絶対温度 T における濃淡電池の起電力 E を式で記せ。ただし、発生する起電力はネルンスト式にしたがうとする。また、ファラデー定数を F 、気体定数を R とする。

d) 高酸素分圧側の酸素分圧 $p(1)$ を 0.210 atm とし、低酸素分圧側の酸素分圧 $p(2)$ を 0.00100 atm としたとき、 750°C において生じる起電力を記せ。また、ファラデー定数 $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ 、気体定数 $R = 8.314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ とする。有効数字 2 桁とし、計算過程も記せ。

反応工学

1. 一次反応で表される $A \rightarrow 2B$ なる液相反応を反応器体積 3.0 dm^3 の完全混合流れ反応器で行ったところ、反応器出口の生成物 B の濃度は $7.2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ となった。原料の供給速度を $30 \text{ dm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ 、原料溶液中の成分 A と B の初期濃度を、それぞれ、 $C_{A0} = 5.0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $C_{B0} = 0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ とし、次の各問に答えよ。なお、この反応は定容系としてよく、液相体積と反応器容積は同じとしてよい。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 の反応率 x を求めよ。
 - 2) この反応の反応速度定数 k を求めよ。
 - 3) 上記の反応を押出し流れ反応器で行い、反応器出口における成分 A の反応率 x を 1) と同じにしたい。必要な反応器体積を求めよ。
2. 熱天秤を用いて、直径 3.0 mm 、試料重量 70.7 mg の緻密な二硫化鉄球状粒子 (FeS_2) を 1 atm の空気で焙焼した際の酸化鉄 (Fe_2O_3) の生成挙動 ($4\text{FeS}_2(\text{s}) + 11\text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + 8\text{SO}_2(\text{g})$) を調べた。反応時間 60 min における試料重量は 50.1 mg であった。また、反応は 120 min で完了した。次の各問に答えよ。ただし、この反応は未反応核モデルが適用でき、反応により粒子径は変化しないものとする。また、ガス境膜内拡散の影響は無視できるものとする。なお、原子量は、 $\text{Fe}:56$ 、 $\text{O}:16$ 、 $\text{S}:32$ とし、空気中の O_2 の分圧 p_{O_2} は 0.21 atm 、 FeS_2 のモル密度は $\rho = 4.17 \times 10^4 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ とせよ。
 - 1) 実験に用いた FeS_2 の見掛け密度を求めよ。
 - 2) 反応時間 60 min における FeS_2 の反応率 x を求めよ。
 - 3) 同様の実験を直径 1.5 mm および 6.0 mm の緻密な FeS_2 粒子を用いて行ったところ、反応完了時刻はそれぞれ 60 min および 240 min であった。この反応が生成物相内拡散律速あるいは表面反応律速のいずれであるか推定せよ。また、その根拠を記せ。

プロセスシステム工学

1. 図1は、ポリエチレン製造プロセスのうち、中低圧法に分類される流動層気相重合プロセスの一例である。このプロセスについて、次の各問に答えよ。

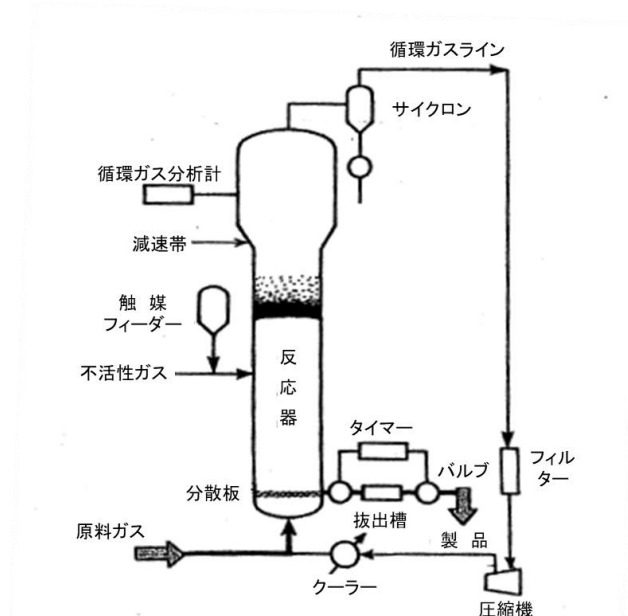


図1 ポリエチレン流動層気相重合プロセス

出典: 化学工学会編、「化学プロセス—基礎から技術開発まで—」、東京化学同人、東京(1998)

- 1) 原料ガスとして投入されている物質を答えよ。
- 2) 循環ガスラインに設置されたフィルターを通過して圧縮機に導入されるリサイクルガスの主要成分を答えよ。
- 3) このプロセスは、第3世代に分類される。同じ第3世代であるスラリー重合プロセスの物質フローは図2で表される。流動層気相重合プロセスがスラリー重合プロセスと異なっている点を答えよ。

第三世代(無脱灰、無脱フックス)



図2 スラリー重合プロセスの物質フロー

出典: 化学工学会編、「化学プロセス—基礎から技術開発まで—」、東京化学同人、東京(1998)

(次ページへ続く)

- 4) 反応器に供給された触媒は回収されていない。その理由を説明せよ。
- 5) 気相重合プロセスは、重合反応で発生する熱をすみやかに除去することが性能向上の鍵である。そのため、リサイクルガス圧縮機出口に設置されたクーラーで主要成分の一部を凝縮させている。ある圧力条件で、凝縮相が生成し始める温度が $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ であった。圧縮動力の低減のために、ガス圧縮機出口圧力を 0.5 MPa だけ低下させるとき、凝縮相を生成させるために必要なクーラーの温度を求めよ。ただし、副生物や不活性ガスの影響は無視してよい。計算には以下のアントワン式を利用して、有効数字 3 桁で求めよ。また、その導出過程も記せ。

$$\log_{10} P = A - \frac{B}{t + C}$$

P : 主要成分の蒸気圧[kPa]、 t : 温度[$^{\circ}\text{C}$]、主要成分のアントワン定数: $A=5.872$ 、 $B=585$ 、 $C=255$

2. 図 3 のような 3 つの熱交換操作が内在するプロセスがある。これについて次の各問に答えよ。



図 3 プロセスに内在するストリームと熱交換操作

- 1) 熱交換に必要な最小温度差 $\Delta T_{\min} = 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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) $\Delta T_{\min} = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 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。