

平成29年度高圧ガス製造保安責任者試験（記述式）の解答例
（甲種化学・学識）

【問1の解答例】

- (1) 理想気体ではマイヤーの関係により、定圧モル熱容量 $C_{m,p}$ と定容モル熱容量 $C_{m,v}$ には以下の式が成り立つ。

$$C_{m,p} - C_{m,v} = R \quad R \text{は気体定数}$$

分子量が2.00であるので、モル質量 M は $2.00 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$

モル質量 M を用いてkg単位で表すと、

$$C_{m,p}/M - C_{m,v}/M = R/M$$

これより

$$c_p - c_v = R/M \quad \text{ここで } c_p \text{ は定圧比熱容量、 } c_v \text{ は定容比熱容量}$$

$$\begin{aligned} \therefore c_v &= 14.3 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} - 8.314 \times 10^{-3} \text{ kJ/(mol} \cdot \text{K)} / 2.00 \times 10^{-3} \text{ kg/mol} \\ &= 10.1 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \end{aligned}$$

(答) 10.1 kJ/(kg・K)

- (2) 熱量を Q とすると

$$Q = mc_v \Delta T \text{より}$$

$$Q = 5.00 \times 10^{-1} \text{ kg} \times 10.1 \text{ kJ/(kg} \cdot \text{K)} \times (60 - 30) \text{ K} = 152 \text{ kJ}$$

(答) 152 kJ

【問 2 の解答例】

- (1) 混合液の沸点：成分 A の沸点 80°C より高い状態から蒸気の発生に伴って高くなる。
発生する蒸気の組成：成分 A の蒸気組成が次第に減少し、成分 B の蒸気組成は次第に増加する。
混合液の組成：液体 A の液組成が次第に低下する。

- (2) 液相の液体 A のモル分率を x とすると、全圧 p は次式となる。

$$p = 101.3 \text{ kPa} = 137.3 \text{ kPa} \times x + 53.32 \text{ kPa} \times (1 - x)$$

$$\therefore x = 0.5713$$

気相の液体 A のモル分率を y とすると、 x と次の関係がある。

$$\begin{aligned} 101.3 \text{ kPa} \times y &= 137.3 \text{ kPa} \times x \\ &= 137.3 \text{ kPa} \times 0.5713 \\ \therefore y &= 0.7743 \end{aligned}$$

(答) 液相モル分率 0.5713
気相モル分率 0.7743

【問3の解答例】

(1) $\Delta H^\circ = \Sigma$ (生成物の標準生成エンタルピー) - Σ (反応物の標準生成エンタルピー) より

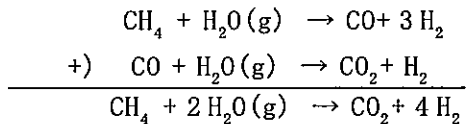
$$\text{水蒸気改質反応} \quad \Delta H^\circ = \{-111 + 3 \times 0\} - \{-75 + (-242)\} = 206 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{シフト反応} \quad \Delta H^\circ = \{-394 + 0\} - \{-111 + (-242)\} = -41 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{メタン燃焼反応} \quad \Delta H^\circ = \{-394 + 2 \times (-242)\} - \{-75 + 0\} = -803 \text{ kJ/mol}$$

(答) 水蒸気改質反応の標準エンタルピー変化 206 kJ/mol
 シフト反応の標準エンタルピー変化 -41 kJ/mol
 メタン燃焼反応の標準エンタルピー変化 -803 kJ/mol

(2)



$$\Delta H^\circ = \{-394 + 4 \times 0\} - \{-75 + 2 \times (-242)\} = 165 \text{ kJ/mol}$$

あるいは

$$\Delta H^\circ = 206 + (-41) = 165 \text{ kJ/mol}$$

(答) 反応式 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}(\text{g}) \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$
 反応の標準エンタルピー変化 165 kJ/mol

(3) メタン x mol を燃焼させ、その燃焼熱 ($-\Delta H^\circ$) $803x$ kJ で水蒸気改質に必要なメタン 1 mol 当たりの熱 206 kJ を供給するので、熱収支より

$$803x = 206$$

$$x = 0.257$$

プロセス全体では、メタン $(1 + 0.257)$ mol から水素 4 mol 生成するから

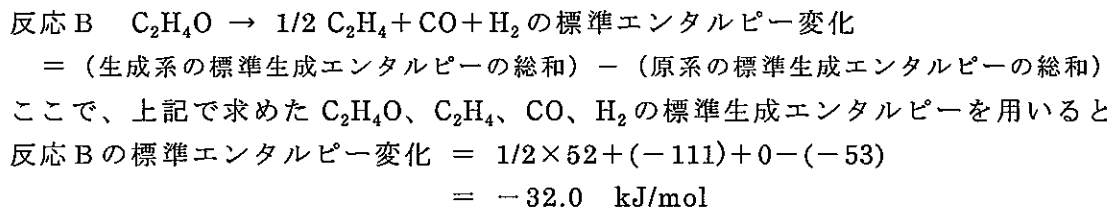
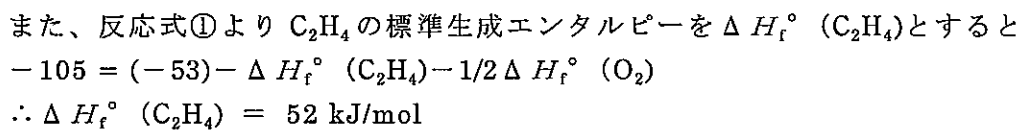
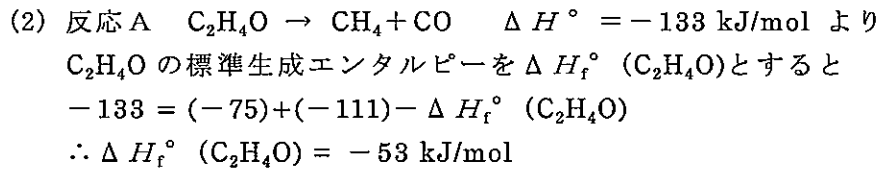
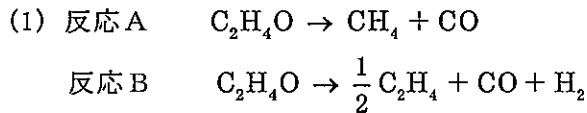
メタン 1 mol 当たり、 $\frac{4}{1.257} = 3.18$ mol の水素が生成する。

(答) 3.18 mol

【問4の解答例】

物 質		メチルアミン	一酸化炭素
性質・用途		<p>モノメチルアミン CH_3NH_2、ジメチルアミン $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$、トリメチルアミン $(\text{CH}_3)_3\text{N}$ がある。無色の可燃性かつ毒性の気体。アンモニアに似た臭気を持ち、濃度がうすくなると独特の魚臭となる。水またはアルコールによく溶ける。強塩基性で酸と反応して塩を生成する。水溶液を冷却すると、結晶性の水和物が生成する。</p> <p>ジメチルホルムアミド製造、アクリル繊維の紡糸溶剤のほか、種々の合成反応における溶剤に用いられる。</p>	<p>無色無臭の可燃性ガス。吸入すれば、赤血球のヘモグロビンと結合してヘモグロビンの機能を阻害するののできわめて有毒。還元性が強く、金属の酸化物を還元して単体金属に変える。鉄族の金属と反応して金属カルボニルを生成する。</p> <p>水素と反応させメタノール合成に用いられる。また、メタノールと反応させ酢酸合成にも用いられる。その他、ブタノールあるいは高級アルコールの合成、金属酸化物の還元などに用いられる。</p>
工業的製造法	原料	メタノール、アンモニア	コークス、石炭、石油 天然ガス
	製造プロセス（化学反応とその触媒、プロセスの特徴など）	<p>メタノールとアンモニアを $400\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$、$1.4\sim 2\text{ MPa}$ でシリカーアルミナ触媒上で気相反応によって合成する。モノ、ジおよびトリメチルアミンの混合物が得られる。アンモニアとメタノールの比率で3種のアミンの生成割合が変わり、アンモニアが多いとモノメチルアミンが増える。需要の多いジメチルアミン収量を増すため生成したモノおよびトリメチルアミンを再循環させる。</p> <p>$\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH} + \text{CH}_3\text{NH}_2 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{NH} + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CH}_3\text{OH} + (\text{CH}_3)_2\text{NH} \rightarrow (\text{CH}_3)_3\text{N} + \text{H}_2\text{O}$</p>	<p>木炭やコークスなどの不完全燃焼で発生するが、工業的には石油あるいは石炭をガス化して得られる水性ガスおよび製鉄所からの副生ガスから回収する方法でつくられる。</p> <p>$\text{C} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$ $\text{C} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ $\text{C} + \text{CO}_2 \rightarrow 2\text{CO}$</p>

【問5の解答例】



(答) -32.0 kJ/mol

- (3) 反応Aの反応熱 $Q = -\Delta H^\circ = +133 \text{ kJ/mol}$ 、
 反応Bの反応熱 $Q = -\Delta H^\circ = +32 \text{ kJ/mol}$ であるので、
 酸化エチレンの分子量44を用いると、
 反応Aの場合のTNT換算量は、

$$\frac{100 \times 10^3}{44} \times \frac{133}{4.19 \times 10^3} = 72.1 \text{ kg}$$

反応Bの場合のTNT換算量は、

$$\frac{100 \times 10^3}{44} \times \frac{32.0}{4.19 \times 10^3} = 17.4 \text{ kg}$$

(答) 反応A 72.1 kg
 反応B 17.4 kg

- (4) 大気圧下の酸化エチレンは、空気が存在しなくても電気火花、静電気放電、火炎などによって爆発を起こす分解爆発性があるので、希釈剤として不活性ガスである二酸化炭素または窒素を加え、分解爆発が起こらないようにする。

【問 6 の解答例】

(1) 爆ごう

非常に激しい爆発であり、爆ごうでは火炎が超音速で伝ばし、衝撃波を伴う。長い管の一端で水素と空気の爆発性混合気に点火すると、燃焼速度が加速し、先行する圧縮波に後方から発生する圧縮波が追いついて重なって爆ごうに転移することがある。

爆ごう範囲は通常の爆発についての爆発範囲の中であって、爆発範囲より狭い。

(2) 断熱火炎温度

燃焼反応で発生した燃焼熱が、熱損失なく全て反応生成物の加熱に使用されると仮定した場合に、反応生成物が達する温度である。火炎の中では高温のために、常温ではほとんど存在しないラジカル類の存在が重要になる。

容器内燃焼（定容燃焼）の場合、等圧燃焼（定圧燃焼）よりも断熱火炎温度は高くなる。

(3) 自然発火

発火源無しに可燃性ガスが発火する現象を自然発火という。たとえば、容器の中に可燃性ガスと空気を混ぜておき、容器温度をある温度以上に保持すると発火が起こる。その温度は、可燃性ガスの種類、濃度、圧力に依存する。

自然発火を説明する理論には、熱発火理論と連鎖発火理論がある。