

令和元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) 混合気体のモル質量を M_{mix} とすると

$$M_{\text{mix}} = 40 \times 10^{-3} \times 0.3 + 2.0 \times 10^{-3} \times 0.7 = 13.4 \times 10^{-3} \text{ kg/mol}$$

質量分率は

$$M_{\text{Ar}}/M_{\text{mix}} = 40 \times 10^{-3} \times 0.3 / 13.4 \times 10^{-3} = 0.896$$

$$M_{\text{H}_2}/M_{\text{mix}} = 2 \times 10^{-3} \times 0.7 / 13.4 \times 10^{-3} = 0.104$$

(答) アルゴン 0.896
水素 0.104

(2) kg基準の比熱容量 C_p 、 C_v とし、比熱容量の比を γ とすると $\frac{C_p}{C_v} = \gamma$ $C_v = \frac{C_p}{\gamma}$

また、質量を M とすると $C_p - C_v = \frac{R}{M}$

$$C_p - \frac{C_p}{\gamma} = \frac{R}{M}$$

$$C_p \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) = \frac{R}{M}$$

$$C_{p_{\text{Ar}}} = \left(\frac{\gamma}{\gamma - 1}\right) \frac{R}{M}$$

$$= \left(\frac{1.67}{0.67}\right) \times \frac{8.314}{40 \times 10^{-3}} = 518.17 \text{ J/kg}\cdot\text{K} = 0.5182 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$C_{p_{\text{H}_2}} = \left(\frac{1.41}{0.41}\right) \times \frac{8.314}{2 \times 10^{-3}} = 14296 \text{ J/kg}\cdot\text{K} = 14.30 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

$$C_{p_{\text{mix}}} = 0.5182 \times 0.896 + 14.30 \times 0.104 = 1.95 \text{ kJ/kg}\cdot\text{K}$$

(答) 1.95 [kJ/kg·K]

【問 2 の解答例】

(1) 臨界定数を T_c 、 p_c 、 $V_{m,c}$ とすると、

$$T = T_r \cdot T_c$$

$$V_m = V_{m,c} \cdot V_r \quad \text{ここで } V \text{ はモル体積}$$

$$p = p_r \cdot p_c$$

$$p V_m = z R T \quad \text{から} \quad z = \frac{p V_m}{R T}$$

$$p_c V_{m,c} = z_c R T_c \quad \text{から} \quad z_c = \frac{p_c V_{m,c}}{R T_c}$$

$$\frac{z}{z_c} = \frac{\frac{p V_m}{R T}}{\frac{p_c V_{m,c}}{R T_c}} = \frac{p V_m T_c}{p_c V_{m,c} T} = \frac{p_r p_c V_{m,c} V_r T_c}{p_c V_{m,c} T_r T_c} = \frac{p_r V_r}{T_r}$$

$$z = z_c \frac{p_r V_r}{T_r}$$

(2)

$$T_r = \frac{T}{T_c} = \frac{173+273.2}{405.4} = 1.10$$

$$p_r = \frac{p}{p_c} = \frac{22.54 \times 10^3}{11.27 \times 10^3} = 2.00$$

図より $z=0.4$

$$p V_m = n z R T \quad \text{なので} \quad V_m = \frac{n z R T}{p}$$

$$V_m = \frac{30 \times 0.4 \times 8.314 \times 446}{22.54 \times 10^6} = \frac{4.45 \times 10^4}{22.54 \times 10^6} = 0.00197 \text{ m}^3$$

(答) 0.00197 m^3

【問 3 の解答例】

(1)

$$\Delta H^\circ = (-393.5) + 0 - ((-110.5) + (-241.8)) = -41.2 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta G^\circ = (-394.4) + 0 - ((-137.2) + (-228.6)) = -28.6 \text{ [kJ/mol]}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \text{ より}$$

$$-28.6 = -41.2 - 298 \times \Delta S^\circ$$

$$\Delta S^\circ = -0.0423 \text{ [kJ/mol K]} \quad (\text{答})$$

(2)

$$K = \frac{P_{\text{CO}_2} P_{\text{H}_2}}{P_{\text{CO}} P_{\text{H}_2\text{O}}} \quad (\text{答})$$

$$-\Delta G / RT = \ln K \quad \text{また } K = 1 \quad \text{より } \ln K = 0$$

$$\text{従って、} -\Delta G = 0$$

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = 0 \quad \text{より}$$

$$T = 41.2 / 0.0423 = 974 \text{ K} \quad (\text{答})$$

(3)

$$\Delta G = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ = -41.2 - (-0.0423 \times 671) = -12.82$$

$$-\Delta G / RT = 2.3 \log K \text{ より}$$

$$2.3 \log K = -(-12.82) / \left((8.314 \times 10^{-3}) \times 671 \right) = 2.30$$

$$\log K = 1$$

$$\text{したがって } K = 10 \quad (\text{答})$$

(4)

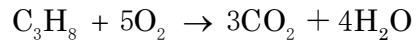
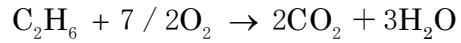
等温、定容下で平衡定数 K は一定であるので、この系に多量の水蒸気を加えると H_2O の分圧 $P_{\text{H}_2\text{O}}$ が増え、その結果 P_{H_2} および P_{CO_2} が増え、 P_{CO} が下がる。すなわち、平衡が生成側にシフトする。

【問 4 の解答例】

物 質		アンモニア	酸化エチレン
性質・用途		<p>常温で無色、強い刺激臭のある可燃性かつ毒性の気体。圧縮すると簡単に液化する。水に非常によく溶け、水溶液は弱アルカリ性を示す。酸素中で黄色い炎をあげて燃焼する。空気中では、発火エネルギーが大きく発火は容易ではない。尿素、硝酸、アンモニウム塩（硫安、硝安）の製造など。肥料用が主だが、工業用としては尿素樹脂のほかメラミン、シアヌル酸、ヒドラジンなどの合成原料、炭酸ナトリウム、シアン化ソーダ、ヘキサメチレンテトラミンなどの工業薬品、カプロラクタム、アクリロニトリルなどの合成繊維の原料に用いられる。</p>	<p>無色でエーテル臭（高濃度では刺激臭）のある可燃性ガス。10℃以下の低温で液体。毒性がある。水、アルコール、エーテルおよび大部分の有機溶剤に全ての割合で溶解する。分解爆発性がある。反応性に富み、水、アルコール、酸、アミンなどによく反応し、多くの誘導体を生成する。最も大きな用途はエチレングリコールの製造用で、その他エタノールアミン、ポリエチレングリコール類、グリコールエチレンなどの合成原料として用いられる。種々の重合法によりポリエチレンオキシドを合成し、洗剤の原料、合成樹脂などに用いられる。</p>
工業的製造法	原料	窒素（または空気）と水素	エチレンと酸素（または空気）
	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>ハーバー・ボッシュ法により合成。</p> $1/2N_2 + 3/2H_2 \rightarrow NH_3$ <p>アンモニア合成は高圧ほど化学平衡的に有利なので、8～20 MPaで行う。反応温度は400～500℃で、主に鉄系触媒（Fe₃O₄-Al₂O₃-K₂O）が用いられている。反応器出口ガス中のアンモニア濃度は12～20%と低いが、生成アンモニアを冷却液化して分離した後、未反応ガスを循環再利用している。</p>	<p>エチレンを空気または酸素で直接酸化することによって製造する。アルミナ担体に銀を担持させた触媒を用いて、1～3 MPa、200～300℃で反応させる。副反応として完全燃焼反応が起こる。多管式反応器を用いて、外側に熱媒体を循環させ反応熱を除去し、温度制御を行う。</p> $C_2H_4 + 1/2O_2 \rightarrow H_2C - \underset{\text{O}}{\text{C}}H_2$ $C_2H_4 + 3O_2 \rightarrow 2CO_2 + 2H_2O$

【問5の解答例】

(1)



より、それぞれ

$$Q_{\text{ethane}} = -83.8 - (-393.5 \times 2 - 241.8 \times 3) = 1429 \text{ kJ/mol}$$

$$Q_{\text{propane}} = -104.7 - (-393.5 \times 3 - 241.8 \times 4) = 2043 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{エタンの燃焼熱} \quad 1429 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{プロパンの燃焼熱} \quad 2043 \text{ kJ/mol}$$

(2)

バージェス-ホイーラー (Burgess-Wheeler) の法則 $LQ_c=K$ より、
プロパンの爆発下限界をLP とすると、

$$3.0 \times 1429 = \text{LP} \times 2043 \quad \text{より、} \quad \text{LP} = 2.10 \text{ vol\%}$$

$$\text{(答)} \quad 2.1 \text{ vol\%}$$

(3)

ル・シャトリエの法則より $100/L = 50/3.0 + 50/2.1 = 40.5$ から

$$L = 2.5 \text{ vol\%}$$

$$\text{(答)} \quad 2.5 \text{ vol\%}$$

(4)

爆発上限界では酸素不足のため不完全燃焼生成物のほか、分解や重合なども進み複雑な反応となるため。

【問6の解答例】

(1) 熱力学の第一法則

閉じた系になされた仕事をW、系に流入した熱をQ、その結果起こる系の内部エネルギーの変化を ΔU とすると、

$$\Delta U = Q + W$$

となり、系内に入った仕事と熱の総和は内部エネルギーの増分として保存されている。これを熱力学第一法則またはエネルギー保存則という。

(2) 連鎖反応

連鎖反応は、活発な遊離原子や遊離基が反応中間物として存在し、これらが再生されつつ進行する反応である。連鎖反応には、連鎖開始反応、連鎖伝ば（成長）反応、連鎖分岐反応および連鎖停止反応がある。反応中間体である遊離基の濃度は低く、反応中ほとんどの期間その濃度は一定であり、定常状態法が適用可能である。

(3) 蒸気爆発

加圧下で加熱された状態の液体があるときに、容器が破れたりして圧力が急に開放されると、気液平衡がくずれて突沸状態になって液体が爆発的に蒸発する。これを蒸気爆発という。石油タンクなどが火災時に火炎であぶられて内圧が上がり破れたりするときなどに起こる BLEVE という現象が起こることがある。