

令和2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) ヘンリーの法則 $p = Hx$ (p : 分圧、 H : ヘンリー定数、 x : モル分率) に
 $p = 0.1013$ MPa、 $H = 4420$ MPaを代入して、溶解している酸素のモル分率 x を
求めると

$$x = p / H = 0.1013 / 4420 = 2.29 \times 10^{-5}$$

質量分率 X に変換すると

$$X = 32x / (32x + 18(1-x)) = 4.07 \times 10^{-5}$$

(答) 4.07×10^{-5}

- (2) 溶解した酸素の量を W kgとすると、

$$W \times (1 - X) / X = 997 \times 0.25 = 249.3$$

$$\begin{aligned} \text{また、} W \times (1 - X) / X &= W \times (1 - 4.07 \times 10^{-5}) / 4.07 \times 10^{-5} \\ &= W \times 2.46 \times 10^4 \end{aligned}$$

$$\text{従って、} W = 249.3 / 2.46 \times 10^4 = 0.01013$$

(答) 10.1 g

【問 2 の解答例】

- (1) 混合気体のモル質量は、 $28 \times 3 / 4 + 2 \times 1 / 4 = 21.5 \text{ kg/kmol}$
 0°C 、 0.1013 MPa の理想気体 1 mol の体積はおよそ 0.0224 m^3 である。
従って密度は、 $21.5 \times 10^{-3} / 0.0224 = 0.960 \text{ kg/m}^3$

(答) モル質量 21.5 kg/kmol
密度 0.960 kg/m^3

- (2) 容器内の全圧は $0.117 \times (3 + 1) / 3 = 0.156 \text{ MPa}$
充てん量(g)をMとすると
 $0.156 \times 10^6 \times 0.01 = M / 21.5 \times 8.314 \times (273 + 40)$
 $M = 21.5 \times 0.156 \times 10^6 \times 0.01 / (8.314 \times 313) = 12.9$

(答) 12.9 g

【問3の解答例】

(1)

$$\theta_A = \frac{[AM]}{[M]_0} \quad \text{より} \quad [AM] = \theta_A [M]_0 \quad (3)$$

また、 $[M]_0 = [M] + [AM]$ より $[M] = [M]_0 - [AM]$

これに③を代入して

$$[M] = [M]_0 - \theta_A [M]_0 = (1 - \theta_A) [M]_0 \quad (4)$$

$$\begin{aligned} \text{(答え)} \quad [AM] &= \theta_A [M]_0 \\ [M] &= (1 - \theta_A) [M]_0 \end{aligned}$$

(2)

③式、④式を①式に代入して

$$K = \frac{[AM]}{[A][M]} = \frac{\theta_A [M]_0}{p_A (1 - \theta_A) [M]_0} = \frac{\theta_A}{p_A (1 - \theta_A)} \quad (5)$$

⑤式を θ_A について解くと、

$$\theta_A = \frac{Kp_A}{1 + Kp_A} \quad (6)$$

$$\text{(答え)} \quad \theta_A = \frac{Kp_A}{1 + Kp_A}$$

(3)

⑥式に②式に代入すると

$$-\frac{dp_A}{dt} = \kappa \theta_A = \kappa \frac{Kp_A}{1 + Kp_A} \quad (7)$$

K が非常に小さいとき ($1 \gg K$) は、⑥式より $\theta_A \approx Kp_A$ と近似できる。したがって、

⑦式は $-\frac{dp_A}{dt} = \kappa Kp_A$ となり、反応速度がAの分圧 p_A に比例する見かけ1次反応となる。

(答え) 1次

(4)

K が非常に大きいとき ($K \gg 1$) は、⑥式より $\theta_A \approx 1$ と近似できる。したがって、

⑦式は $-\frac{dp_A}{dt} = \kappa$ となり、反応速度がAの分圧 p_A に依存しない見かけ0次反応となる。

(答え) 0次

【問 4 の解答例】

物 質		塩化ビニル	ブタジエン
性質・用途		<p>無色のガスで、クロロホルムに似た特異な臭気をもち、極めて可燃性が強い。毒性がある。水にはほとんど溶解しないが、通常の溶剤には大体溶ける。化学的に活性で、熱、光、ラジカル触媒によって容易に重合する。</p> <p>重合してポリ塩化ビニル。フィルム、シート、容器および塗料などに用いられる。</p>	<p>無色で微かな芳香のある可燃性ガス。常温でも空気中の酸素と反応して、徐々に重合性の過酸化物をつくる。比較的容易に二量体を生成し、さらには重合体を形成する。二重結合をもっているため反応性に富み、縮合、重合、環化、酸化および付加反応によって種々の生成物が得られる。麻酔性、発がん性がある。重合により BR、共重合により SBR、NBR など、塩素化したクロロプレンの重合により CR、共重合で ABS 樹脂、塩素化して PBT 樹脂、12-ナイロンなどが製造される。</p>
工業的製造法	原料	エチレンと塩素	ブタン、ナフサ
	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>1) EDC 熱分解法: 塩化鉄(III)を触媒とし液相でエチレンと塩素を反応させて 1,2-ジクロロエタン (EDC) をつくり、これを熱分解して製造。</p> $\text{CH}_2 = \text{CH}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \rightarrow \text{CH}_2 = \text{CHCl} + \text{HCl}$ <p>2) オキシ塩素化法: EDC 合成 → EDC 熱分解 → オキシ塩素化で製造。EDC 熱分解で生成する HCl をオキシ塩素化で利用。反応熱の除去が重要。反応温度 250~350℃ で、触媒には塩化銅にアルカリあるいはアルカリ土類金属を添加したものが用いられる。</p>	<p>ブタンを脱水素してブテンとなり、さらに脱水素するとブタジエンが得られる。約 600℃ の温度で減圧または水蒸気の存在下で反応させる。</p> <p>反応は、反応 → スチームパージ → 触媒再生、昇温 → スチームパージ → 反応、とサイクリックに操作される。触媒には、Cr₂O₃-Al₂O₃ 系、Fe₂O₃-Cr₂O₃-K₂O 系などが用いられる。また、ナフサの熱分解ガス中の C4 留分には 25~40% のブタジエンが含まれており、抽出蒸留法によって分離精製する。</p>

【問5の解答例】

- (1) 加成性則を用いて標準生成エンタルピーを求める。

$$\Delta H_f^\circ = 5 \times [\text{C} - \text{H}] + [\text{C} - \text{C}] + [\text{C} - \text{O}] + [\text{O} - (\text{NO}_2)]$$

$$= 5 \times (-16) + 11 + (-50) + (-13) = -132$$

(答) -132 kJ/mol

- (2) 完全燃焼する場合の生成物は

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 + (7/4)\text{O}_2 \rightarrow 2\text{CO}_2 + (5/2)\text{H}_2\text{O} + 0.5\text{N}_2$ より、標準燃焼エンタルピーは、

$$\Delta H_C^\circ = 2 \times (-393.5) + 2.5 \times (-241.8) - (-132) = -1259.5 \text{ [kJ/mol]}$$

(答) -1260 kJ/mol

- (3) 爆発的分解する場合の生成物は¹

$\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3 \rightarrow 0.5\text{N}_2 + 2.5\text{H}_2\text{O} + 0.25\text{CO}_2 + 1.75\text{C}$ より、この反応の標準エンタルピー変化は、

$$\Delta H_E^\circ = 2.5 \times (-241.8) + 0.25 \times (-393.5) - (-132) = -570.9 \text{ [kJ/mol]}$$

(答) -571 kJ/mol

- (4) 硝酸エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_3$ のモル質量は

$$12 \times 2 + 5 \times 1 + 14 + 3 \times 16 = 91 \text{ [kg/kmol]} \text{ より、}$$

硝酸エチル 100 kg が爆発的分解したときの TNT 換算量は、
 $100 / (91 \times 10^{-3}) \times 570.9 / 4190 = 149.7 \text{ [kg]}$

(答) 150 kg

【問6の解答例】

- (1) ファン・デル・ワールスが提案した実在気体の状態方程式を、「分子間力」と「排除体積」の2つの用語を使って説明せよ。

回答例

実在気体の状態方程式は、分子間力がはたらき、分子に大きさがあるため、他の分子が入り込めない排除体積があると仮定して理想気体の状態方程式を補正したものである。nモルの気体について、分子間力は濃度の2乗に比例して増加するとして気体の圧力を $a(n/V)^2$ 分圧力に加え、nbを引いた体積から得られる。

$$\{p + a(n/V)^2\}(V - nb) = nRT$$

式中の a, b は物質固有の定数である。

- (2) アセチレンが爆発的に分解する理由を、「生成エンタルピー」の用語を使って説明せよ

回答例

生成エンタルピーが正の値を示すものは、生成反応の逆の反応（分解反応）が発熱反応である。アセチレンは生成エンタルピー ΔH_{fo} が 227 kJ/mol であり、水素と炭素への分解反応で大きな発熱がある。いったん分解反応が進行し始めると、それによって熱が発生し、その熱によって温度が上昇し、さらに分解反応が促進され、爆発に至る。