

令和5年度 甲種化学（学識）

問1

(1)

液体の単位温度変化当たりの体積変化の割合は単位圧力変化当たりの体積変化に比べて非常に大きく、過剰充填すると温度が上昇したときに容器に過大な圧力が生じるため。

(2)

温度が  $\Delta t$  (K) 上昇したときの体積増加をもとの体積まで圧縮する圧力を  $\Delta p$  (Pa) とすると、

$\Delta t = \Delta p \times \text{圧縮率} / \text{体膨張係数}$  なので、

$$\begin{aligned}\Delta t &= \Delta p \times (4.16 \times 10^{-9}) / 2.93 \times 10^{-3} \\ &= 3.00 \times 10^6 \times (4.16 \times 10^{-9}) / (2.93 \times 10^{-3}) \\ &= 4.26\end{aligned}$$

(答え) 4.26 K

## 問 2

(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。

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

モル質量  $M$  (kg/kmol) を用いて kg 単位に換算すると

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

これより

$$8.314 / M = 1.04 - 0.74 = 0.30$$

$$M = 8.314 / 0.30 = 27.7 = 28$$

(答え) 28 kg / kmol

(2)

熱量を  $Q$  (kJ) とすると題意から定容比熱容量を用いて

$$Q = m \cdot c_v \cdot \Delta t \quad \text{より}$$

$$Q = 0.5 \times 0.74 \times 20.0 = 7.4$$

(答え) 7.4 kJ

### 問3

(1)

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2kC_A^2$$

(2)

$$-\frac{dC_A}{dt} = 2kC_A^2 \quad \text{より}$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{dC_A}{C_A^2} = 2k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = 2kt$$

$$C_A = C_{A0}(1-x) \quad \text{より}$$

$$\frac{1}{C_{A0}(1-x)} - \frac{1}{C_{A0}} = 2kt$$

$$\frac{x}{1-x} = 2C_{A0}kt \quad x = \frac{2C_{A0}kt}{1+2C_{A0}kt}$$

(3)

活性化エネルギー  $E_a$  は次式で表される。

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$

ただし、 $k$ は反応速度定数、 $A$ は前指数因子、 $R$ は気体定数、 $T$ は反応温度である。また、温度  $T_1$  および  $T_2$  における反応速度定数  $k_1$  および  $k_2$  の比は次式で表される。

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

ここで  $T_1 = 800 \text{ K}$  で  $k_1 = 0.572 \times 10^{-3} \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$ 、 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$   
 $T_2 = 1000 \text{ K}$  で  $k_2 = 0.145 \text{ m}^3/(\text{mol}\cdot\text{s})$  より

$$\ln \frac{0.572 \times 10^{-3}}{0.145} = -\frac{E_a}{8.31} \left( \frac{1}{800} - \frac{1}{1000} \right)$$

$$\ln (3.94 \times 10^{-3}) = -\frac{E_a}{8.31} (2.50 \times 10^{-4})$$

$$2.30(\log 3.94 - 3) = -\frac{E_a}{8.31} (2.50 \times 10^{-4})$$

常用対数表より

$$2.30(0.595 - 3) = -\frac{E_a}{8.31} (2.50 \times 10^{-4})$$

$$E_a = -\frac{2.30(-2.405) \times 8.31}{2.50 \times 10^{-4}} = 183867 \text{ J/mol} = 184 \text{ kJ/mol}$$

(答え) 184 kJ/mol

問4. 次に示す2種類の物質について、その性質、用途、工業的製造法における原料および製造プロセス（化学反応とその触媒、プロセスの特徴など）について記せ。

(20点)

物質	ブタン	窒素
性質	<ul style="list-style-type: none"> <li>・無色</li> <li>・無臭</li> <li>・可燃性</li> <li>・熱分解でアセチレン、エチレン、プロピレンなどが得られる。</li> <li>・酸素による部分酸化、水蒸気改質で合成ガスが得られる。</li> <li>・ガスの密度が空気より大きいので、低いところに滞留しやすい</li> <li>・引火爆発の危険性が高い</li> <li>・液状のものは電気絶縁性が良い</li> <li>・流動、滴下、噴霧、漏れのとくに静電気が蓄積されやすい。</li> <li>・静電気の放電により発火する危険性がある</li> <li>・酸化窒素など触媒として酸素酸化によりホルムアルデヒドを生じる</li> <li>・水に難溶</li> <li>・アルコール、エーテルに可溶</li> <li>・石油類、動植物油及び天然ゴムをよく溶かす</li> <li>・軽微な麻醉性あり</li> <li>・液体が皮膚に触れると凍傷のおそれあり</li> <li>・常圧で沸点が<math>-1\text{ }^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・空気中に約78.1vol%含まれる</li> <li>・無色</li> <li>・無味</li> <li>・無臭</li> <li>・高温高压では、触媒上で水素と反応してアンモニアを生成する</li> <li>・高温では酸素と反応して酸化窒素(<math>\text{NO}_x</math>)となる。</li> <li>・<math>\text{Mg}</math>, <math>\text{Ca}</math>, <math>\text{Li}</math>などと反応して窒化物(<math>\text{Mg}_3\text{N}_2</math>, <math>\text{Ca}_3\text{N}_2</math>, <math>\text{Li}_3\text{N}</math>)になる。</li> <li>・炭化カルシウムと高温で反応してカルシウムシアナミド(<math>\text{CaCN}_2</math>)になる。</li> <li>・窒息性ガスのため、使用時は換気に注意する。</li> <li>・常圧で沸点が<math>-196\text{ }^{\circ}\text{C}</math></li> </ul>
用途	<ul style="list-style-type: none"> <li>・家庭用燃料</li> <li>・工業用燃料</li> <li>・自動車燃料</li> <li>・都市ガス用</li> <li>・溶接、切断用ガス</li> <li>・アセチレン、エチレン、プロピレンの製造用原料</li> <li>・合成ガスの製造用原料</li> <li>・ニトロパラフィンの製造用原料</li> <li>・ブタジエンの製造の製造用原料</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・アンモニア合成用の原料</li> <li>・化学工業や電子工業における装置のパージガス</li> <li>・工業用雰囲気ガス</li> <li>・工業用キャリアーガス</li> <li>・液体窒素は低温発生用や、急速冷凍用に用いられる。</li> <li>・食品保存用、酸化防止用</li> <li>・可燃性ガスの希釈用</li> <li>・消火用</li> </ul>

<p>工業的製造法における原料および製造プロセス</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・天然ガス及び原油からの回収</li> </ul> <p>C2 以上の炭化水素を含む油田や原油に随伴して得られるガスを圧縮冷却法（濃厚ガスの場合）、吸収法（軽油）による吸収法、活性炭による吸着法（希薄ガスの場合）で回収。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・製油所ガスからの回収</li> </ul> <p>石油の精製工程において、常圧蒸留装置、接触分解装置、接触改質装置、熱分解装置、水素化分解装置などから発生するガス中の C4 炭化水素を脱硫、液化、精留工程で分離して回収。</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>・ナフサ分解生成物からの回収</li> </ul> <p>ナフサ分解によるエチレン製造装置で複製する C4 炭化水素を蒸留によって分離回収。</p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>・空気を原料として、空気液化分離法（深冷分離）で製造される。</li> <li>・空気を原料として、圧力スウィング法（PSA 法）を用いて製造される。</li> <li>・空気を原料として、膜分離法を用いて製造される。</li> </ul>
------------------------------	--	---

問5

(1)

水素 50 vol%、空気 40 vol%、不活性ガス 10 vol%

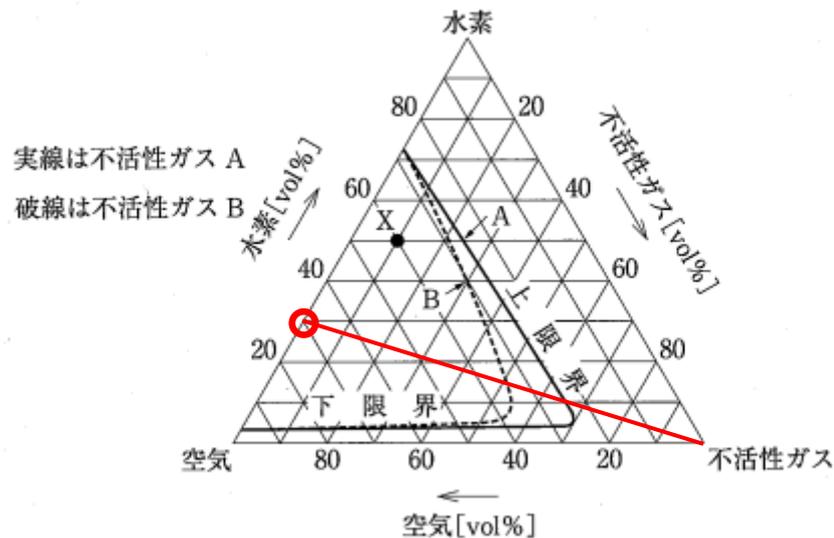
(2)

化学量論組成では、 $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$  で反応する。完全に水素が反応する場合、窒素：酸素：水素の比は 79:21:42 となる。

従って空気－水素混合ガスの化学量論組成は  $42 / 142 = 0.296 \approx 0.30$  より、組成は 30vol%である。

(3)

(2)で求めた化学量論組成の混合ガスの点と不活性ガス A 100 vol%の点を結んだ線と、不活性ガス A による爆発範囲の交点は、水素 10 vol%、空気 25 vol%、不活性ガス 65 vol%となる。従って酸素の割合は、 $25 \times 0.21 = 5.25 \approx 5.3$  vol% である。



(4)

窒素と比べて二酸化炭素はモル熱容量が大きく冷却効果が高いため爆発範囲が小さいことから、Bが二酸化炭素である。

## 問6

(1)

棒状の電極を用いた場合、電極間の距離を狭くしていくと、はじめは発火エネルギーが小さくなるが、そのうち極小を記録し、さらに狭くすると逆にエネルギーが大きくなり始める。電極に絶縁性のフランジを付けると、フランジ間隔がある値以下になると最小発火エネルギーの値は急激に大きくなり発火が不可能になる。

(2)

バージェス-ホイーラーの法則は飽和炭化水素の爆発下限界濃度を $L$ 、燃焼熱を $Q$ とすると以下のように表せる。

$$LQ = K \quad (\text{ただし } K \text{ は定数とする})$$

この式は、混合ガスを構成する飽和炭化水素の成分 1, 2, …それぞれについても成立することから、成分 $i$ の爆発下限界濃度を $L_i$ 、燃焼熱を $Q_i$ とすれば以下の式が成り立つ。

$$L_1 Q_1 = L_2 Q_2 = \dots = L_i Q_i = K$$

飽和炭化水素の各成分が互いに反応することがない場合、混合ガスの燃焼熱は、成分 $i$ の濃度を $C_i$  [vol%]とすれば以下のように表すことができる。

$$Q_{\text{total}} = \frac{C_1}{100} Q_1 + \frac{C_2}{100} Q_2 + \dots + \frac{C_i}{100} Q_i$$

$$Q_{\text{total}} = \frac{C_1}{100} \frac{K}{L_1} + \frac{C_2}{100} \frac{K}{L_2} + \dots + \frac{C_i}{100} \frac{K}{L_i}$$

混合ガスについてもバージェス-ホイーラーの法則が成り立つことから、混合ガス全体の爆発下限界濃度 $L$ を用いると以下のように表すことができる。

$$\frac{K}{L} = \frac{C_1}{100} \frac{K}{L_1} + \frac{C_2}{100} \frac{K}{L_2} + \dots + \frac{C_i}{100} \frac{K}{L_i}$$

式変形を行うことによって、ル・シャトリエの式が導かれる。

$$\frac{100}{L} = \frac{C_1}{L_1} + \frac{C_2}{L_2} + \dots + \frac{C_i}{L_i}$$