

平成19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)

注：1. 電話、FAX、Eメール等での問合せにはお答えできません。

個人の解答の可否など採点に関する問合せについては、お答えできませんのでご了承ください。

2. 合格基準は、法令、保安管理技術及び学識の各科目とも60%以上です。

合格には受験科目のすべてがこの基準に該当することが必要です。

3. 可否の発表等

①可否通知書の発送日：平成20年1月28日(月)

可否の結果に関わりなく発送します。

②合格者の受験番号のホームページ掲載日：平成20年1月28日(月)正午

【問1の解答例】

(1) それぞれのエントロピー変化を ΔS_1 、 ΔS_2 とする。

等量混合であるから混合後の温度は $t = \frac{t_1 + t_2}{2}$ となる。

エントロピー変化は与式において C_p 一定の条件ではそれぞれ積分して、

$$\Delta S_1 = 1 \times C_p \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_1} \quad \text{および} \quad \Delta S_2 = 1 \times C_p \ln \frac{t_1 + t_2}{2t_2} \quad \text{となる。}$$

(2) この液体 1 mol について考えると合計のエントロピー変化は、

$$\begin{aligned} \Delta S &= \Delta S_1 + \Delta S_2 = 1 \times C_p \left\{ \ln \left(\frac{t}{t_1} \right) + \ln \left(\frac{t}{t_2} \right) \right\} \\ &= C_p \ln \frac{t^2}{t_1 t_2} = C_p \ln \frac{(t_1 + t_2)^2 / 4}{t_1 t_2} \\ &= C_p \ln \frac{(t_1 + t_2)^2 - 4t_1 t_2 + 4t_1 t_2}{4t_1 t_2} \\ &= C_p \ln \frac{(t_1 - t_2)^2 + 4t_1 t_2}{4t_1 t_2} \geq C_p \ln 1 = 0 \end{aligned}$$

従って、異なる温度の液体を混合した場合の ΔS は常に正(等号は $t_1 = t_2$ のとき)であり、エントロピーは増大する。(相加平均 \geq 相乗平均の原理)

【問2の解答例】

(1) 逆カルノーサイクルの効率 ε は低温側熱源温度を T_c 、高温側熱源温度を T_H として

$$\varepsilon = \frac{T_c}{T_H - T_c} = \frac{273.15 + 0}{(273.15 + 25) - (273.15 + 0)} = 10.92$$

(2) この機関の効率は $\varepsilon / 2 = 5.46$

したがって、1 kW の熱を得るのに必要な電力は $1 \text{ kW} / 5.46 = 0.183 \text{ kW}$ となる。

【問3の解答例】

(1) $[B] = [A]_0 + [B]_0 - [A]$

$$\begin{aligned} (2) \quad -\frac{d[A]}{dt} &= \frac{d[B]}{dt} = k_1[A] - k_{-1}[B] \\ &= k_1[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0 - [A]) \\ &= (k_1 + k_{-1})[A] - k_{-1}([A]_0 + [B]_0) \end{aligned}$$

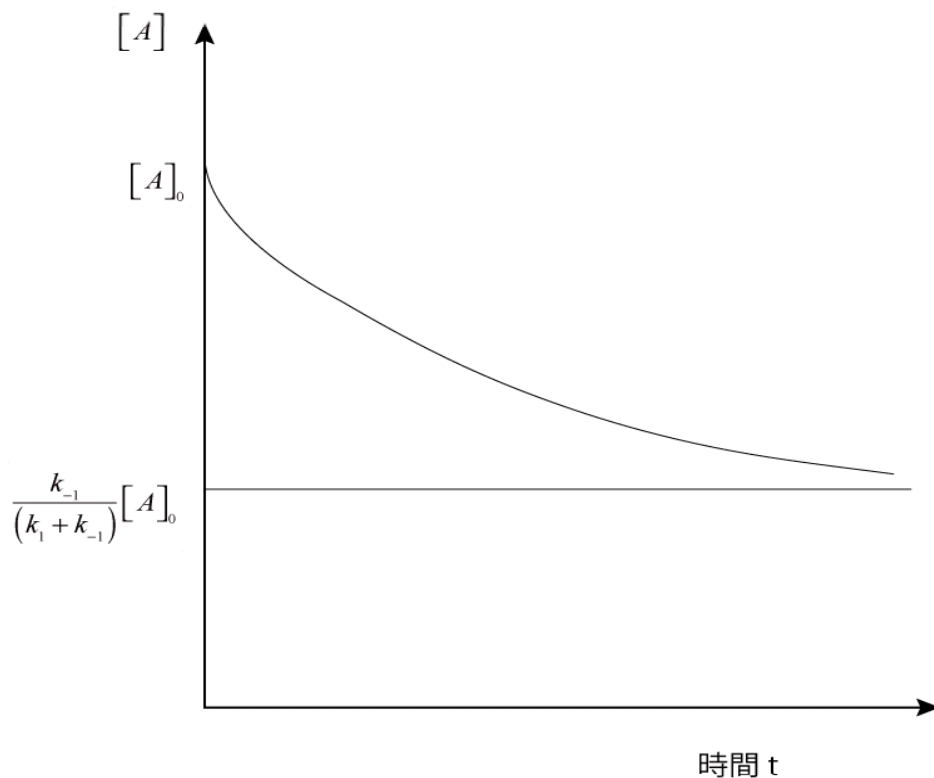
(3) 平衡時 ($[A] = [A]_e$) は、

$$-\frac{d[A]}{dt} = 0 \quad \text{から} \quad [A]_e = \frac{k_{-1}}{k_1 + k_{-1}} ([A]_0 + [B]_0)$$

(4) $-\frac{d[A]}{dt} = (k_1 + k_{-1})([A] - [A]_e)$

$t = 0$ で $[A] = [A]_0$ から

$$\ln \frac{[A] - [A]_e}{[A]_0 - [A]_e} = -(k_1 + k_{-1})t$$



【問4の解答例】

化合物	アンモニア	メタノール
物性、用途	<p>強い刺激臭をもつ無色の可燃性で、かつ、毒性のガス。水、エタノールによく溶け、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え、窒素と水を生ずる。尿素、硝酸、窒素肥料、ソーダ灰やシアン化ソーダ等の工業薬品やアクリロニトリル、カプロラクタム等の合成繊維の原料のほか、冷凍機冷媒、溶剤、金属精錬用等広い用途をもつ。</p> <p>アンモニアは酸と反応してアンモニウム塩をつくり、多くの化合物と反応してアンモニア錯塩をつくる。液化アンモニアは極性溶媒であり、水中と同じようにイオンの電離が起こり、次のような酸塩基反応もみられる。</p> $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{NaNH}_2 \rightarrow \text{NaCl} + 2\text{NH}_3$ <p>アンモニアは空気中で可燃性を有するが、爆発範囲が狭く発火エネルギーが大きいいため、バーナ火炎の形成は容易ではない。しかし、アンモニアと空気との混合ガスに着火すると爆発を起こす。</p>	<p>無色で特有の臭いのある可燃性液体。有毒で水、エタノール、ベンゼン、エーテルなど多くの溶媒とよく混ざり合う。溶剤やホルムアルデヒド製造、エステル原料などの化学原料、燃料など幅広い用途がある。特に最近では燃料電池の燃料として注目されている。</p>
工業的製造法の基礎原料	窒素(あるいは空気)と水素	合成ガス(一酸化炭素と水素)
工業的製造法の合成ルート(化学反応とその触媒、条件等)	<p>ハーバー・ボッシュ法により合成。</p> $\frac{1}{2}\text{N}_2 + \frac{3}{2}\text{H}_2 \rightarrow \text{NH}_3$ <p>平衡アンモニア濃度は圧力が高いほど大きいので、合成は8～20MPaの高圧下で行われる。反応温度は400～500℃で、鉄系触媒がアルミ</p>	<p>合成ガスを200～300℃程度の温度、数百atmの高圧下で金属酸化物(ZnO-Cr₂O₃)を主体とする触媒上で反応させて合成する。最近では、Cu触媒が開発され、より低圧の50～150atmで反応が行われている。</p>

<p>ナ、酸化カリウム等の助触媒と合わせて用いられる。アンモニアの生成率は数%～20%だが、生成アンモニアを冷却液化分離した後、未反応ガスを循環再利用することによって効率を上げている。反応熱を回収し有効利用している。</p>	<p>$\text{CO} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$</p> <p>メタノール合成反応は強い発熱反応であり、いかに反応熱を速やかに除去するかがプロセスの工夫する点である。近年、経済性の追求により反応器の大型化が進んでいる。</p>
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

【問5の解答例】

(1)

- ① $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$
- ② $\text{O} + \text{H}_2 = \text{OH} + \text{H}$
- ③ $\text{OH} + \text{H}_2 = \text{H} + \text{H}_2\text{O}$
- ④ $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$

(2) Mは第三体と呼ばれ、全濃度をあらわし、したがって全圧を P 、温度を T 、気体定数を R とすると $(M) = P/RT$ で与えられる。Mの役割はHと O_2 が再結合して生成する HO_2 のエネルギーを除去して、結合状態の HO_2 を生成させることである。

(3) ①と②が連鎖分岐反応である。これらの連鎖分岐反応では1つのラジカルから2つのラジカルを生じる。したがって、これらの反応が進行することにより、系内ではラジカル濃度がねずみ算的に(指数関数的に)増加し、やがて発火にいたる。

(4) 圧力が 10^3 Pa の場合、①の $\text{H} + \text{O}_2 = \text{OH} + \text{O}$ の反応速度は④の $\text{H} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{HO}_2 + \text{M}$ の反応速度より速く、したがって①の反応によりラジカルが指数関数的に増加して爆発にいたる。ところが、④の反応速度はMの濃度(= P/RT)に比例するため、圧力が高くなって 10^4 Pa になると④の反応速度のほうが①の反応速度より大きくなる。この場合、①の反応による連鎖分岐が起こらなくなり、④の反応で HO_2 が生成するようになる。 HO_2 はHに比べると反応性が低いので、この場合にはラジカルが増加せず爆発が起こらない。

【問6の解答例】

(1) 爆ごう

爆ごうとは超音速で伝播する燃焼のことである。(音速以下で伝播する燃焼は爆燃と呼ばれる。) 爆ごうは衝撃波を伴う燃焼でありその背後の圧力、温度は非常に高くなる。爆ごう波背後の温度および圧力は爆燃に比して高くなる。また、管内を伝播する爆ごうの特徴として、爆ごう波が減衰せずに一定の速度で伝播することが挙げられる。これは爆ごうが衝撃波背後の化学反応により自己維持されるためである。

(2) 蒸気爆発

加圧下で過熱された状態の液体に対して、容器が破壊されるなどして圧力が急激に開放されると、気液平衡が崩れて突沸状態になって液体が爆発的に蒸発する現象を蒸気爆発という。蒸気爆発は物理的な爆発である。たとえば、石油タンクが火災時に火炎であぶられて内圧があがり、タンクが破れたときなどに BLEVE という現象が起こることがあるが、これも蒸気爆発の一種である。低温の液化ガスや、赤熱状態の金属が水面に落ちたときにも同じような現象が起こる。

(3) 最小発火エネルギー

燃焼・爆発が起こるためには、可燃性物質の濃度が爆発範囲内にあり、それが発火するだけの発火エネルギーが必要である。可燃性物質の発火エネルギーは可燃性物質の濃度や支燃性物質の状態などにより異なるが、可燃物質と支燃性物質を常温・常圧で混合し、もつとも発火しやすい状態での発火に必要な最小エネルギーを最小発火エネルギーという。