



## 問題1. シアン化水素の合成

シアン化水素 (HCN) は特徴的なアーモンド臭を持つ無色液体である。水素、窒素、および炭素を含む系に十分なエネルギーを与えることで生成するため、様々な方法で製造できる。しかし、現時点で経済的に重要な製造法は、炭化水素とアンモニアから合成する方法のみである。主要なHCN製造プロセスとして、以下の2種類がある。

- デグサ法 (BMA法) :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g})$
- アンドルソフ法 :  $\text{CH}_4(\text{g}) + \text{NH}_3(\text{g}) + 3/2 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{HCN}(\text{g}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{g})$

いずれのプロセスも、1000 °C以上かつ常圧で進行し、特殊な白金触媒を必要とする。

1.1 デグサ法 (BMA法)、アンドルソフ法のそれぞれについて、1500 Kにおける反応エンタルピー変化  $\Delta_r H_m$  を計算せよ。以下の表に示す生成エンタルピー  $\Delta_f H_m$  の値を用いよ。

化合物	$\Delta_f H_m(1500 \text{ K}), \text{kJ mol}^{-1}$
$\text{CH}_4(\text{g})$	-90.3
$\text{NH}_3(\text{g})$	-56.3
$\text{HCN}(\text{g})$	129.0
$\text{H}_2\text{O}(\text{g})$	-250.1
$\text{H}_2(\text{g})$	0
$\text{O}_2(\text{g})$	0

- 1.2 デグサ法 (BMA法)、アンドルソフ法のうち、反応系を1500 Kに保つために外部熱源を必要とするのはどちらか。その理由も示すこと。
- 1.3 1500 Kおよび1600 Kの両温度において、デグサ法 (BMA法) の反応の平衡定数  $K$  を計算せよ。また、その結果はルシャトリエの原理に従っているだろうか。なお、1500 Kにおける標準反応ギブズエネルギー変化  $\Delta_r G_m$  は  $-112.3 \text{ kJ mol}^{-1}$  である。また、1500 Kから1600 Kまでの温度範囲で反応エンタルピーが一定である (1500 Kにおける値から変わらない) と仮定する。
- 1.4 温度が1500 Kから1600 Kに変化すると、アンドルソフ法における平衡定数  $K$  は増加するか、それとも減少するか。ルシャトリエの原理に基づいて答えよ。