

氣體爆發反應の研究 (第3報)

爆發限界條件の理論的考察

後 藤 康 平

摘 要

從來廣く用ひられて來た爆發反應の微視的連鎖機構説の根本的缺陷を指摘し、氣體爆發反應が活性化エネルギーの互視的傳播過程であると云ふ前提の下に、爆發限界條件式を誘導し、之を基礎として、種々の實驗的事實が記述説明出来る事を示した。

目 次

I 緒 論	VI 上限界壓
II 爆發限界條件と活性化過程	VII 上限界壓と溫度
III 限界濃度と反應熱	VIII 爆發反應と壓力效果
IV 下限界壓と反應氣體の熱傳導度	IX 結 論
V 下限界壓と溫度	

I 緒 言

氣體爆發反應の反應動力學的理論に於ては、從來 Semenov (1927) に依て提唱され、Hinshelwood その他に依て擴張された所謂連鎖反應説が基礎的の理論として承認されて來たものである。

然るに、上述の理論は、氣體爆發反應が氣相均一系の反應であると云ふ潜在的假定を前提條件として始めて成立するものであるが、第2報¹⁾に於て指摘した様に、氣體爆發反應は少く共火花爆發及び熱爆發反應に關する限り、氣相均一反應ではなくて、局部的に誘起された急激反應帶、即ち所謂火焰の傳播現象である事が實驗的に確められるのである。即ち、從來の爆發反應理論はその根本假定が實驗的に否定されたわけであつて、之を基礎として誘導された爆發條件式も、全くその理論的根據を失つた事になる。又從來の理論に於ては、第2報緒論にも示した様に、反應機構として幾多の連鎖的素子反應が假定されて、その綜合效果としての反應速度式が誘導されて居るが、それらの素子反應自身の可能性並にそれら相互間の關係は、實驗的根據の極めて乏しいものである。斯くの如く實驗的根據の乏しい假定を多數に含むと云ふ事も、從來の理論の弱點であると云ふ事が出来る。又從來の爆發反應理論に於ては、實驗的にも理論的にも火焰傳播現象を殆ど全く無視して來た事を指摘する事が出来る。

扨て、然らば氣體爆發反應とは如何なる化學現象であらうか、即ち爆發反應の定義如何といふ問題である。之に對して、第2報に於て

1) 本誌 141頁。

“氣體爆發反應とは

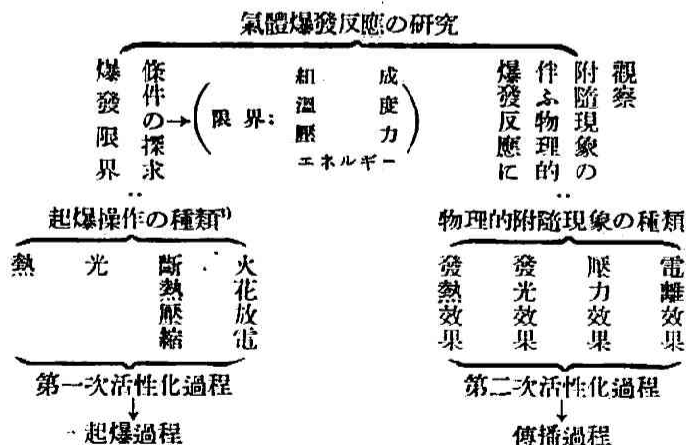
- 1) 局部的急激反應の開始：〔起爆或は點火過程〕
- 2) 急激反應帶の未反應部分への傳播：〔自續或は傳播過程〕

なる二つの過程から成る化學反應過程である。”

といふ定義を與へた。これは爆發反應に關する凡ての實驗條件及び觀察結果が、悉く上の二つの過程に屬するものとして、記述し得ると云ふ事を意味するものである。而して、上の二つの基本過程は何れも實驗的に確認し得る性質のものである。¹⁾

次に、反應速度論に於ては、Arrhenius 以來化學反應が起る爲には反應系が活性化状態を経ねばならないと云ふ事を根本假定とするものであつて、²⁾ 常にこの活性化状態の原子論的吟味が中心問題となつて來たのであるが、今その微視的検討は姑くおき、爆發反應の基本過程を反應系の活性化過程として見ると、起爆過程に於ては、常に活性化エネルギーは反應系外から與へられるのであるのに反して、傳播過程に於ては、活性化エネルギーは反應系内で自給自足される、即ち急激反應帶から未反應部分へ向つて順次傳達されるものと考へる事が出来る。今前者を第一次活性化過程、後者を第二次活性化過程と呼ぶ事にする。この第二次活性化過程は一種の連鎖機構に外ならないものであるが、その傳播方向が實驗的に確認されると云ふ意味に於て、巨視的現象論的な見方に屬するものであつて、從來の連鎖説の様に假定的な原子論的連鎖機構とは區別されなければならない。

上述の見地から過去數十年來行はれ來つた爆發反應に關する實驗的研究を通覽すると、次の二つの系統に總括分類する事が出来る。



1) 光化學的爆發及び壓縮爆發等の場合に就ては、まだ直接實驗はしてゐないが、之を實驗的に確める方法はあると考へられる。

2) Hinshelwood: "The Kinetics of Chemical Change", Oxford (1940), p. 41.

3) 起爆操作としては、尙この外に火焰を用ひる事が出来るが、これは熱、光、壓力及び電氣的等諸效果の綜合されたものと見做される。

茲に、注意すべきは、上記起爆過程に於ては同時に傳播條件が成立して居る事が必要であり、又傳播過程は起爆過程の連続繼起と見做す事が出来るのであるから、活性化過程としては兩基本過程を互に全く分離しては考へられないものではあるが、そのエネルギー授受關係及び時間的先後の關係に於て一應兩者は區別する事が出来るのである。従て、爆發限界條件も一應起爆條件と傳播條件とに分けて考へる事が出来る。而して爆發反應が起つた時には常に起爆傳播兩條件が充たされて居らねばならないが、爆發反應が抑制される爲には、兩條件の中一つが缺除して居れば充分である。

要するに、氣體爆發反應を巨視的な見地から現象論的に、活性化エネルギーの連鎖的傳播現象と考へて、爆發限界條件を理論的に誘導し、之を基礎として、既知の諸事實の記述説明を試みんとするのが本論文の主目標である。

II 爆發限界條件と活性化過程

今この系に起る反應は化學量論的に



なる形式で表されるものとし、その最小要素反應 ($aA + bB$) を以て單位反應對と呼ぶ事にし、この反應分子對の濃度を以て反應系の濃度を表すものとする。茲に (1) 式で q は上の單位反應に於ける反應熱を示すものとする。然るに反應速度論に依れば 第1圖に示す様に I なる状態に在る反應系が反應して、F なる状態に移る爲には、先づ活性状態 A を經なければならぬとされて居る。今この活性化エネルギーを (上の單位反應に關して) ϵ とする。即ち各單位反應毎に活性化エネルギー ϵ を吸収して活性状態となり、然る後 $(\epsilon + q)$ 丈のエネルギー (これを Q で表す) を放出して反應終結状態に移るわけである。¹⁾ 次に反應系中の空間を傳播する平面的火焰先端を第2圖 AA 面を以て表し、この火焰先端から放出されるエネルギーに

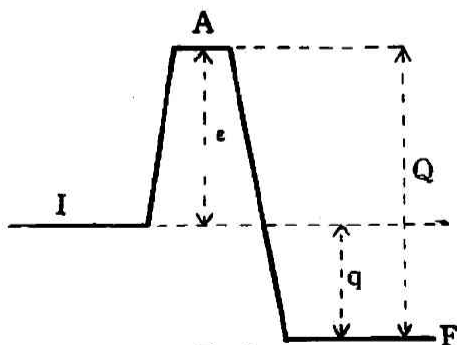


Fig. 1.

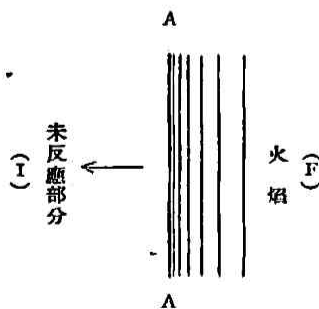


Fig. 2.

1) この ϵ 及び $(\epsilon + q)$ が如何なる形式にて授受されるかに就ては、後の問題として茲では單に状態差としてのエネルギーの出入のみに就て考へる事にする。

依て之に隣接する未反應部分が第1圖に示す様な過程を経て活性化されて反應を起すものと假定する。今ある瞬間に於てこの火焰先端に於ける單位容積中の單位反應對の數を n とすると、そこから放出されるエネルギーは nQ で表される。このエネルギーが全部未反應部分の活性化に用ひられたとすれば、活性化され得る分子對の數は $\frac{nQ}{\epsilon}$ であるが、單に熱エネルギーとなつたり光として輻射されたり、その他反應に與らない方向にエネルギーが消費される事を考へて、有效エネルギーの割合を r (之を假に活性化係數と名付ける) とすると實際活性化される分子對の數は $\frac{rnQ}{\epsilon}$ で表される事となる。次にこの活性化された分子群が反應して放出するエネルギーは前と同様にして $\frac{rnQ^2}{\epsilon}$ となるべきである。然るに火焰が傳播す可き條件は、各反應部分から放出されるエネルギーと活性化の爲に受けたエネルギーとの比 α が1より大きい、少く共等しいかてなければならぬと考へられる。今この α を傳播係數と名付ける。即ち傳播條件として

$$\alpha \equiv \frac{rnQ^2}{\epsilon} / nQ \geq 1 \quad (2)$$

即ち
$$\frac{rQ}{\epsilon} \geq 1 \quad (3)$$

或は
$$\frac{r(q+\epsilon)}{\epsilon} \geq 1 \quad (4)$$

而して、これは最初の起爆過程に於ても成立せねばならぬ關係であるから、今最初に與へられた起爆エネルギーを單位容積に就て W とすると、これが(2)式の nQ に相當せねばならない。即ちこの場合にも

$$\alpha \equiv \frac{rWQ}{\epsilon} / W \geq 1 \quad (5)$$

即ち
$$\frac{rQ}{\epsilon} \geq 1$$

となり、(3)と同じ形となる。即ち(3)及び(4)式は傳播條件を與へると同時に起爆條件を意味するものとなる。之を爆發條件式と呼ぶ事にする。

爆發反應の起る爲には必ず限界條件が充たされねばならないのであるが、之を通覧すると二種類に分類出来る。即ち

- (1) 反應系に與へるエネルギーの限界量に関するもの
- (2) 反應系の限界濃度に関するもの

の二つである。例へば熱爆發に於ける限界溫度は(1)に屬し、限界組成や限界壓は(2)に屬するものである。又火花點火の場合の火花電壓は(1)に屬するものである。而して先に與へた爆發反應の定義に従つて(1)は起爆條件に関するもので、(2)は傳播條件に関するものである事は明かである。

次に之等の限界條件の性質を、爆發條件式(3)と比較して考察して見る。

III 限界濃度と反應熱

起爆條件並に傳播條件を與へる (3) 式に於て活性化係數 γ は單位容積の未反應氣體に對して與へられたエネルギーの中、活性化に用ひられる割合を示す値であるが、この割合は、反應分子對の濃度 c が小さい範圍内では c に比例すると考へられる。そして、(1) 式に於て一方の成分氣體の割合が他に比して小さい場合(例へば燃燒反應に於て酸素或は空氣が燃燒氣體より遙に大きい場合、即ち濃度の下限界に近い場合)には少い方の氣體の濃度が反應分子對の濃度に比例する事になる。即ち、この様な状態に於ては、

Table I.

物質名	化學式	爆發下限界 濃度 c_0 (容積比)	$\frac{1}{c_0}$	反應熱 q $\frac{\text{K. cal}}{\text{Mol}}$	$q \times c_0 \times 100$
Methan	CH_4	0.05	20.0	191.7	958
Ethane	C_2H_6	0.0322	31.1	336.7	1084
Prapane	C_3H_8	0.0237	42.3	484.7	1147
Butane	C_4H_{10}	0.0186	53.7	634.4	1180
Isobutane	C_4H_{10}	0.0180	56.6	630.6	1135
Pentane	C_5H_{12}	0.0140	71.3	774.9	1085
Isopentane	C_5H_{12}	0.0132	75.7	780.7	1030
Hexane	C_6H_{14}	0.0125	80.0	915.9	1145
Heptane	C_7H_{16}	0.0100	100	1064.5	1065
Octane	C_8H_{18}	0.0095	106	1207.7	1147
Nonane	C_9H_{20}	0.0083	112	1353.0	1123
Decane	$\text{C}_{10}\text{H}_{22}$	0.0077	146	1494.0	1001
Ethylene	C_2H_4	0.0275	36.6	310.9	855
Propylene	C_3H_6	0.0200	50.0	460.5	921
Butylene	C_4H_8	0.0170	58.8	611.7	1040
Amylene	C_6H_{10}	0.0160	62.4	750.6	1201
Acetylene	C_2H_2	0.0250	40.0	301.5	754
Benzene	C_6H_6	0.0141	70.9	750.6	1058
Toluene	C_7H_8	0.0127	82.3	892.0	1133
o-Xylene	C_8H_{10}	0.0100	100	1038.9	1039
Cyclopropane	C_3H_6	0.0240	41.7	465.7	1116
Cyclohexane	C_6H_{12}	0.0133	75.1	875.6	1165
Methylcyclohexane	C_7H_{14}	0.0115	87.0	1017.9	1171
Turpentine	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}$	0.0080	125	1335.5	1108
Methylalcohol	CH_3O	0.0672	14.8	149.8	1007
Ethylalcohol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$	0.0328	30.4	295.9	971
Propylalcohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	0.0255	39.2	438.3	1118
Isopropylalcohol	$\text{C}_3\text{H}_7\text{O}$	0.0265	37.7	432.6	1146
Butylalcohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	0.0170	58.8	585.8	996
Isobutylalcohol	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}$	0.0168	59.5	585.4	983

Amyl alcohol	$C_5H_{12}O$	0.0119	84.0	730.3	869
Isoamyl alcohol	$C_5H_{12}O$	0.0120	83.2	777.6	854
Allyl alcohol	C_3H_6O	0.0240	41.7	410.6	985
Acetaldehyde	C_2H_4O	0.0397	25.4	257.8	1023
Crotonaldehyde	C_4H_6O	0.0212	47.2	510.4	1082
Furfural	$C_5H_4O_2$	0.0210	47.6	538.4	1131
Paraldehyde	$C_6H_{12}O_3$	0.0130	77.0	788.7	1025
Methylethylether	C_3H_8O	0.0200	50.0	467.7	922
Diethylether	$C_4H_{10}O$	0.0185	54.0	598.8	1108
Divinylether	C_4H_6O	0.0170	58.9	569.7	967
Acetone	C_3H_6O	0.0255	39.3	395.0	1007
Methylethylketone	C_4H_8O	0.0181	55.0	540.7	978
Methylpropylketone	$C_5H_{10}O$	0.0155	64.4	682.8	1058
Methylbutylketone	$C_6H_{12}O$	0.0122	81.9	831.8	1015
Acetic acid	$C_2H_4O_2$	0.0405	24.7	188.3	763
Hydrocyanic acid	HCN	0.0560	17.9	154.4	865
Methylformate	$C_2H_4O_2$	0.0505	19.0	212.0	1071
Ethylformate	$C_3H_6O_2$	0.0275	36.7	359.9	990
Methylacetate	$C_3H_6O_2$	0.0315	31.8	349.4	1101
Ethylacetate	$C_4H_8O_2$	0.0218	45.8	494.7	1078
Propylacetate	$C_5H_{10}O_2$	0.0205	48.8	633.0	1298
Isopropylacetate	$C_5H_{10}O_2$	0.0200	50.0	638.0	1276
Butylacetate	$C_6H_{12}O_2$	0.0170	58.9	768.4	1306
Amylacetate	$C_7H_{14}O_2$	0.0110	91.	968.6	1065
Hydrogen	H_2	0.0400	25.0	57.8	231
Carbon monoxide	CO	0.1250	8.0	67.6	845
Ammonia	NH_3	0.1550	6.45	76.2	1181
Cyanogen	C_2N_2	0.0660	15.8	258.3	1705
Pyridine	C_5H_5N	0.0181	55.0	652.1	1180
Ethyl nitrate	$C_2H_5NO_3$	0.0380	26.6	296.0	1125
Ethyl nitrite	$C_2H_5NO_2$	0.0301	33.3	306.2	922
Ethyl oxide	C_2H_4O	0.0300	33.4	281.0	843
Propylene oxide	C_3H_6O	0.0200	50.0		
Dioxan oxide	$C_4H_8O_2$	0.0197	50.8	539.8	1063
Diethyl peroxide	$C_4H_{10}O_2$	0.0234	42.3		
Carbon disulfide	CS_2	0.0125	80.0	246.6	308
Hydrogen sulfide	H_2S	0.0430	23.2	122.5	527
Carbonoxysulfide	COS	0.1190	8.41	130.5	1553
Methyl chloride	CH_3Cl	0.0325	12.1	153.7	1268
Vinyl chloride	C_2H_3Cl	0.0400	25.0	270.9	1084
Ethyl chloride	C_2H_5Cl	0.0400	25.0	295.6	1182
Amyl chloride	$C_5H_{11}Cl$	0.0140	71.4	731.9	1025
Dichloroethylene	$C_2H_2Cl_2$	0.0970	10.3	224.5	2178
Ethylene dichloride	$C_2H_4Cl_2$	0.0620	16.3	249.9	1549
Propylene dichloride	$C_3H_4Cl_2$	0.0340	29.4	396.7	1347
Methyl bromide	CH_3Br	0.1350	7.14	173.5	2342
Ethyl bromide	C_2H_5Br	0.0675	14.8	319.4	2156

$$r = kc \quad (6)$$

と表し得るものと考へられる。但し k は或恒数である。之を (4) 式に入れると

$$\frac{kc(q+\epsilon)}{\epsilon} \geq 1 \quad (7)$$

今或一定壓力の下に於ける反應分子對の最低限界濃度 c_0 の場合を考へると、この時には、(7) の等式が成立すると考へられる。即

$$\frac{kc_0(q+\epsilon)}{\epsilon} = 1$$

或は
$$\frac{1}{c_0} = \frac{k(q+\epsilon)}{\epsilon}$$

∴
$$\frac{1}{c_0} = k\left(\frac{q}{\epsilon}\right) + k \quad (8)$$

即ち $\frac{1}{c_0}$ と $\left(\frac{q}{\epsilon}\right)$ とは直線關係にある事になる。この ϵ は未知数であるが今試みに Jones¹⁾ の集めた數値表に従ひ約八十種類の物質に就て、爆發下限界濃度 c_0 及び q の數値(第一表)を用ひて、 $\frac{1}{c_0}$ と q との關係を圖に示すと第3圖の様になつた。即ち $\frac{1}{c_0}$ と q とは炭化水素を始め多くの有機化合物の蒸氣に就ては大體直線關係にある事がわかる。この結果と(8)式とを對照して考へると、 k が若し各物質に就て共通と見做し得るならば、各有機化合物の燃焼反應の活性化エネルギー ϵ が、近似的に等しいと云ふ事になる。この意味は不明であるが、有機化合物の燃焼反應は少く共その初期活性化過程に共通な所がある事を暗示するものではないかと考へられる。而して(8)式と第3圖とから k 及び k/ϵ が與へられるならば、從つて活性化エネルギー ϵ も求められるわけである。

第3圖丈から見ると k が極めて小さく近似的に

$$\frac{1}{c_0} = Kq$$

の如き關係を示して居る。試みに q と c_0 との積を示すと第一表の右端の様になり、大體同程度の數値を示して居る事がわかる。併し k や q の數値に就て詳細に論ずる爲には更めて、一定條件の下に實測する必要があると考へられる。

第3圖に於て CS_2 及び H_2 が他の物質群からかけはなれて居る事は注意すべき事であるが、これは k や ϵ が他の物質と非常に異なる事を意味するものであらうとも解釋される所である。

IV 下限界壓と反應氣體の熱傳導度

次に前節(4)式に於ては、活性化係數 γ は單に濃度に比例するとおいたが、熱傳導度の極

1) Jones: *Chem. Rev.*, 22, 1 (1938).

めて大きな氣體(例へば水素の如き)が關與する場合には、熱傳導度が大きくなる程、エネルギーの分散率が増し、従て r は減少すると考へねばならない。

今之を考慮して濃度の代りに壓力 P を用ひ平均の熱傳導度を λ で表し、(6) 式を

$$r = \frac{kP}{\lambda} \quad (9)$$

の如く表し得るものとし、今爆發下限界壓を P_0 とすると (3) 式から

$$\frac{rQ}{\varepsilon} = \frac{kP_0}{\lambda} \frac{Q}{\varepsilon} = 1 \quad (10)$$

(10) を更に書直すと

$$P_0 = \frac{\varepsilon}{kQ} \lambda \quad (11)$$

即ち、限界壓は反應系の熱傳導度の増大すると共に上昇する事を意味して居る。實際酸素、水素混合氣の火花點火の場合に於て、一定火花電壓の下に於ては、下限界壓が過剰水素含量の増加と共に急激に上昇するのである。¹⁾

(6) 式に於て、濃度 c の代りに P を用ひて

$$r = kP$$

と置くと、爆發條件式 (3) は

$$\frac{kPQ}{\varepsilon} \geq 1$$

となる。従て下限界以下に於ては P 即ち反應對の濃度は少なくなつて、上の關係が満足されなくなつたと考へる事が出来る。即ち下限界に於ては、傳播條件が不足して居ると云ふ事になる。これは火花爆發の下限界壓に就ても同様である。

V 下 限 界 壓 と 温 度

爆發條件式 (3) に於て、 r と溫度との關係を考へると

$$r = kPc^{-\frac{E}{RT}}$$

と置く事が出来る。元來 r とは定義に依り、一定のエネルギーに依て單位容積内の反應分子對が活性化される確率に關する値であるからである。²⁾ 従て限界條件に於ては、(3) 式は

1) 未發表。これは、水素の熱傳導度のみに依るものではなく、反應濃度の減少にも依る事は勿論であるが、酸素過剰の場合に比し、水素過剰の場合の方が遙に點火し難い理由の一つは茲にあるものと考へられる。第1報, Fig. 12, 13, 14 に於て認められる現象も、之に類するものと考へられる。

2) Hinshelwood; "The Kinetics of Chemical Change" Oxford (1940), p. 46 參照。火焰先端に隣接する未反應部分には Maxwell-Boltzman の分布則が適用出来るものと假定する。

$$kP_0 e^{-\epsilon/RT_0} \frac{Q}{\epsilon} = 1$$

となる。但し P_0 は爆發限界壓、 T_0 は爆發溫度である。兩邊の對數をとると

$$\log k + \log P_0 - \frac{\epsilon}{RT_0} + \log \frac{Q}{\epsilon} = 0$$

或は

$$\log P_0 = \frac{\epsilon}{RT_0} + A \quad \left(\text{但し } A = \log \frac{\epsilon}{kQ} \right)$$

これは Semenoff の導いた¹⁾

$$\log \frac{P_0}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B$$

或は

$$\log P_0 = \frac{A}{T_0} + B$$

に相當する關係であつて、且つ實驗結果にも大體一致を示すものであるが、この關係は Semenoff の様に爆發反應を均一氣相反應と假定せず、火焰傳播現象と考へても導く事が出来るのである。²⁾

VI 爆發上限界壓

低壓に於ける熱爆發反應に於ては、第4圖に示す様に爆發上限界壓が存在し、この現象が反應速度論上の重要な問題となつて居る事は第2報緒論に於て述べた所である。而してこの事實に對して、Hinshelwood 等は反應にあづかる活性物質が、氣相中に於て三分子衝突の爲に活性を失ふ確率が、壓力の増加と共に増大し、分枝連鎖反應の確率を凌駕する事に起因すると假定して、現象を理論的に説明せんとしたのである。即ち上の様に三分子衝突數を表す關係式から



なる關係式が導かれ、この歸結は Hinshelwood 等の實驗結果とよく一致を示したのである。³⁾

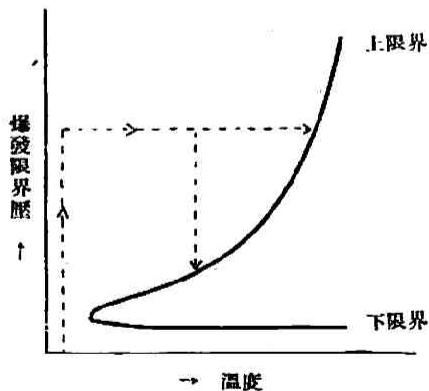


Fig. 4.

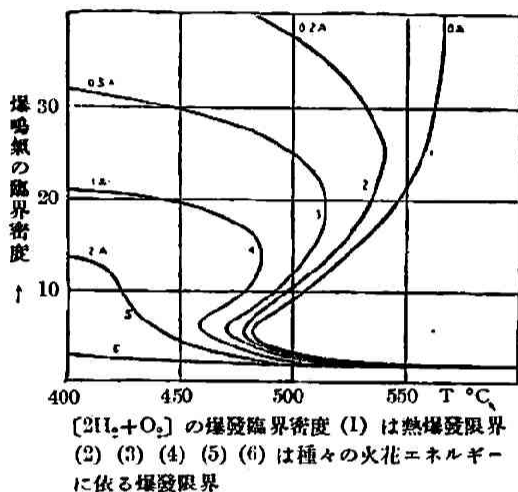
1) 第一報緒論、参照。

2) 第1報にも述べた様に、所謂爆發溫度は反應容器の表面狀態の影響を受けるものであるから、 P_0 と T_0 との關係がこの様に與へられるのは、表面狀態が大體一定と見做し得る時に限るのである。

3) 本誌 144頁 参照。

然るに吾々は、第2報に示した実験結果から高温閉鎖反応系に於て認められる熱爆発反応は器壁表面の急激觸媒反応を起爆過程とする 火焰傳播現象と考へざるを得ない事になつたのである。

一方に於て Gorchakov の実験結果¹⁾を見ると、第5圖に示す様に上限界壓以上の壓力に於ても火花放電に依て爆発反応を起し得る事は明かである。この事實に依て、起爆條件さへ與へる



(Gorchakov)

Fig. 5.

ならば、上限界壓以上に於ても爆発反応は起り得ると云ふ事になる。即ち火焰傳播條件は満足されて居るものと考へねばならない。又早川一後藤²⁾の研究に依れば(第6圖参照)火花點火の場合にも火花電壓に關して上限界壓の存在が認められるのであるが、この上限界壓は、明かに火花放電の上限界であつて、起爆條件が抑制されて居る事は明かである。之等の事實を併せ考へると、熱爆発反応に於ける上限界壓は、起爆條件としての表面反應が抑制されて居るものと推論する事が出来る。而して、木俣、青水及び筆者等の研究³⁾並に第1報⁴⁾から水蒸氣

が急激表面反應を抑制する事及び上限界壓を低下させる事は明かである。而も上限界壓曲線上の各點に反應系を持來る爲には第4圖の點線が示した様な經路を經ねばならない。從てその道程に於ては當然硝子器壁表面に觸媒反應が起り、且つその反應生成物質たる水蒸氣の爲に自家中毒現象が起り得る事が容易に推察される。而してこの表面反應の抑制現象は水蒸氣の表面吸着に依ると考へても、又水蒸氣の擴散速度がおそいと考へてもよいが、⁵⁾ 何れにしても強い毒作用ではなくて、溫度を上げたり或は減壓して内部を攪拌する事に依てその抑制作用を除き得る程度のものでと假定すると、第4圖の點線の如き經路を經て上限界壓曲線上に到達した時に、丁度器壁表面の抑制物質が除かれて、急激表面反應が限界値を超過し、茲に始めて起爆條件が成立して爆発反應が起り得るものと考へられる。

從て上限界壓は、

1) Gorchakov, Semenov: "Chemical Kinetics and Chain Reactions" p. 212.

2) 早川一後藤: 本誌 15, 118 (昭16).

3) 木俣、青水、後藤: 本誌 15, 42 (昭16); 化研講演集, 第12輯, 63頁 (昭16).

4) 第1報: 本誌 16, 101頁.

5) 表面前處理の影響が著しく認められると云ふ事から考へると、主として表面吸着に依るものと推察される。

- (1) 氣體を流動させて反應物質に依る表面反應の抑制作用を減少させる事。
- (2) 急激に減壓して反應物質の擴散速度或は蒸發速度を増大する事。(この時流動作用も作ふ)
- (3) 出来る丈急速に加熱して反應物質の生成を減少させる事。極端な場合として成分氣體を各々別々に

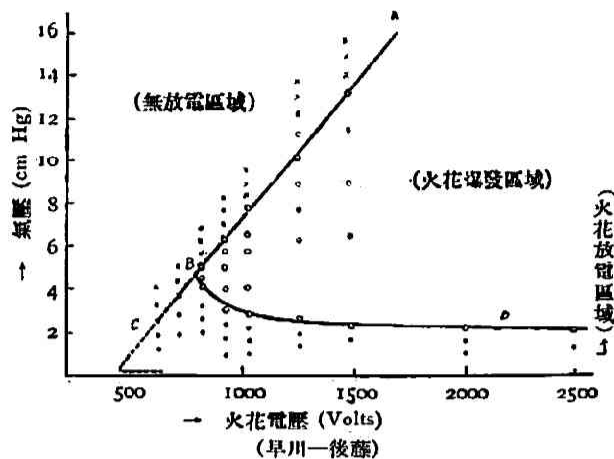


Fig. 6.

加熱しておいて急にその隔壁を破つて成分氣體を急激に混合する。

等の操作に依て上昇する事が豫想される。又

- (4) 器壁表面にアルカリ鹽類を塗附して觸媒反應を抑制する事。
- (5) 上限界壓曲線に向ふ溫度上昇速度を小さくする事。
- (6) 減壓法に於ては減壓速度を低下させる。
- (7) 觸媒能の大きな金屬線を挿入するか、水蒸氣を添加する。
- (8) 反應後の表面排氣を不充分にする。

等の操作に依て上限界が低下する事が豫想される。而して之等の現象は何れも既に行はれた種々の實驗事實の中に指摘する事が出来るのである。

即ち(1)は Semenoff-Sagulin-Kowalsky 及び Kopp の流動法に依る實驗に於て、正しく上限界曲線は流動速度と共に上昇を示して居る。¹⁾ 又(2)の現象は木俣、青水—著者等の實驗²⁾に於て認められて居る。次に(3)は木俣等の實驗にも記述されて居るが、それよりも、もつと明かな事實は城野氏の實驗³⁾に於て之を見る事が出来る。即ち酸素及水素を各々別に加熱しておいて隔壁を破壊して混合すると、豫め觀察された上限界壓より遙に高壓で爆發反應が起つて居るのである。その上この時酸素中に微量の水素を豫め添加しておけば又上限界以上では爆發反應が起らないと云ふ事が發見されて居る。更に城野氏の—酸化炭素の爆發反應⁴⁾に於ては急激混合の際には所謂爆發半島の溫度範圍より遙に低い溫度でさへ爆發して居るのであるが、何れも表面反應の急激開始に都合のよい條件であると解釋する事が出来る。

(4) (5) (6) (7) (8)、に相當する事實は既に木俣等の實驗に依て認められた處である。

1) Sagulin, Kowalsky, Kopp and Semenoff: *Z. physik. Chem.*, B, 6, 307 (1930).

2) 木俣、青水、後藤: 本誌, 15, 42 (昭16).

3) 城野: 本誌, 9, 1 (昭10).

4) 城野: 本誌, 15, 18 (昭16).

要するに、上限界以上の壓力に於ては、表面反應生成物に依て起爆條件となる可き急激表面反應が抑制されて居る爲に爆發條件が成立しないものと考へる事が出来る。

VII 上限界壓と温度

上述の如く、上限界壓以上に於ては表面反應生成物の爲に表面反應が抑制されて居ると考へられるのであるが、今上限界曲線上ではこの反應抑制物質の蒸發速度が大きくなつて、その爲に表面反應が再び促進されて、茲に起爆條件が成立するものと假定する。

次に蒸發速度 V は近似的に氣相の壓力 P^n に逆比例するものとし¹⁾表面反應速度 $\left(\frac{dx}{dt}\right)$ が抑制物質の蒸發速度に比例するものと假定すると

$$\frac{dx}{dt} = kV = k'k''P^{-n} \quad (17)$$

而してこの速度恒數 k' は表面抑制物質の蒸發熱を L とすると次の様な關係が成立すると考へられる。²⁾

$$k' = k''T^m e^{-L/RT} \quad (m < 2) \quad (18)$$

但し、 k'' は温度に無關係な或恒數である。従て (17) 式は近似的に次の如く書直される。

$$\frac{dx}{dt} = KP^{-n} e^{-L/RT} \quad (19)$$

但し K は或恒數である。而して起爆條件が成立する爲にはこの $\frac{dx}{dt}$ が或一定限界値に到達せねばならないと考へられる。即ち、爆發上限界壓 P_0 に於てはこの表面反應速度 $\frac{dx}{dt}$ は大體一定と考へると (19) 式から

$$P_0^n = K' e^{-L/RT}$$

或は

$$\log P_0 = A - \frac{B}{T} \quad (20)$$

但し A 及び B は或恒數である。即ち上限界壓の對數と温度の逆數との關係は直線的となる筈である。これは第2報緒論に於て引用した、Hinshelwood の導いた關係と全く同一であつて第2報第2圖に示す様に實驗事實にもよく一致するものであるが、上の如く全く異なる解釋がなされ得るのである。即ち Hinshelwood 等は上限界壓現象を、氣相中に於ける三分子衝突に依て活性分子の消失する事を假定して導いたものであるが、上述の様に反應物質に依る表面抑制作用を假定する事に依ても説明されるのである。³⁾

- 1) 一旦表面反應が吸着物質に依て抑制された状態に就て考へる。因に、不活性氣體中に於けるタングステンの蒸發速度は $\sqrt{P}$ に逆比例する事が知られて居る。(Sophus Weber: Chem. Abstract, 16,2443 (1922)).
- 2) 熱電子放出に關する Richardson の式に相當する關係である。
- 3) 第2報、第2圖から計算される活性化エネルギーはこの場合、上述の抑制物質の蒸發熱に相當するものと解釋される。

斯くの如くして、下限界壓以下では傳播條件(氣相)が不充分であり、上限界壓以上では起爆條件(表面)が不充分の爲に、爆發反應が抑制されて居ると云ふ事になる。結局、第2報の緒論に於て述べた様な、從來一般に認められて來た見解とは全く異なる解釋が成立する事が示されたわけである。

VIII 爆發反應と壓力效果

從來の爆發反應理論に於ては、均一系連鎖反應の速度が極めて大となつた極限の場合を以て爆發反應を定義し、且つその反應速度が反應系の全壓力變化に對應するものと考へて理論的考察を行つて居る¹⁾が、一般に壓力變化が所謂反應速度に對應するのは、少く共氣相反應系が、溫度、組成及び濃度等に關して均一と見做し得る場合に限る事を忘れてはならない。

然るに爆發反應に於ては、急激表面反應及び火焰の存在を認める限り反應の進行中、微頭微尾反應系は巨視的な意味に於て不均一であると考へねばならない。従て、この際壓力計に及ぼす壓力效果は、決して所謂反應速度に直接對應するものではあり得ないわけである。更に換言すれば、爆發反應に於ては、單位時間に就て單位容積内に起る平均の反應分子數と云ふ意味に於ける所謂反應速度を壓力變化に依て實測する事は本質的に不可能事と云はねばならない。即ちこの場合には反應速度と云ふ言葉自身、その實驗的意義を失つた事になる。従つて、反應速度の大小を以て爆發反應を定義する事は、實驗的にも理論的にも全く無意味と云はざるを得ないのである。

但し、爆發反應に伴ふ特殊な壓力效果を觀察する事は決して無意味ではなく、實用的な立場から、寧ろ、必要な事であるのは云ふまでもないが、この場合にも壓力記錄には、壓力計自身の特性が混入してその一般的考察を困難ならしめる場合がある事を考慮に入れておく可きである。²⁾ 何れにしても、從來の様な動力學的研究法をその儘延長して爆發反應に適用する事は妥當ではない。従て、從來得られた實驗的事實から、直接爆發反應の全面的機構を原子論的に考察する事には原理的な困難があると考へられる。

IX 結 論

要するに、氣體爆發反應は、活性化エネルギーの巨視的連鎖傳播過程と考へる事に依て、爆發限界條件式が誘導され、之を基礎として、現象論的に諸種の事實を記述説明する事が出来る。而して爆發反應を均一反應過程として取扱つて來た從來の連鎖機構説には原理的な缺陷があると考へられる。

本研究を遂行するに當り終始御懇篤なる御指導並に御鞭撻を賜つた堀場教授に衷心より感謝の意を表する次第である。

京 都 帝 國 大 學

化 學 研 究 所

(昭和17年7月29日受領)

- 1) Semenov, "Chemical Kinetics and Chain Reaction". p. 242. Lewis and von Elbe, "Combustion, Flames and Explosions of Gases." Cambridge (1938), p. 30.
- 2) 後藤一浦久保, 本誌 16, 29 (昭17).

ON EXPLOSIVE REACTIONS OF GASES.

III. Theoretical Consideration on Explosive Reactions of Gases.

By REMPEI GOTO.

(Abstract)

(1) Definition of Explosive Reaction.

From the experimental results reported in the previous papers¹⁾ is drawn the conclusion that an explosive reaction induced in the reaction vessel heated at high temperatures is as the case of spark ignition or an explosive reaction induced by heated metal ribbon, a chemical process to satisfy the following two conditions:

(1) Condition for starting: Generation of locally concentrated reaction zone (or flame)

—*Primary activation.*

(2) Condition for propagation: Propagation of the reaction zone—*Secondary activation.*

Since the condition for propagation can be regarded as the condition for starting successively satisfied, these two conditions are energetically identified with each other, but operatively they must be distinguished: i.e. the energy for the primary activation must be supplied externally, while the energy for the secondary activation is selfsupported in the reaction system. The outbreak of an explosion requires both conditions; but it is readily checked by the lack of one of them. The author presumed two fundamental postulates as follows:

a) Every reaction zone emits the energy Q with respect to the elementary reaction which corresponds to the sum of the activation energy ϵ and the reaction heat q . And this energy can activate the adjacent zone.

b) For the necessary condition for propagation of reaction zone, the energy emitted must be larger than the energy given for activation.

Let n represent the number of the elementary reactions in unit volume of the flame front, then the energy to be evolved due to the reaction and the number of the elementary reactions to be induced with the energy will be represented by nQ and $\frac{\gamma nQ}{\epsilon}$, where γ is the efficiency coefficient of activation, respectively; hence the energy to be evolved from the new reaction zone is to be $\frac{\gamma nQ^2}{\epsilon}$.

Therefore, the condition for propagation is

$$\text{or} \quad \frac{\gamma nQ^2}{\epsilon} / nQ \geq 1 \quad \text{or} \quad \frac{\gamma Q}{\epsilon} \geq 1 \quad (\text{A})$$

For the condition for starting, representing the primary activation energy by W and putting $nQ=W$ in equation (A), we have

1) This journal, 16, 101, (1942); 16, 141 (1942).

$$\frac{\gamma Q}{\varepsilon} \geq 1 \quad (B)$$

Thus, the equation (B) denotes both conditions for explosion.

(2) Lower concentration limit and reaction heat.

Assuming that the efficiency coefficient γ is proportional to concentration c in the neighbourhood of lower concentration limit we have

$$\gamma = kc$$

where k is a constant.

Hence, in the lower concentration limit c_0 ,

$$\frac{kc_0 Q}{\varepsilon} = 1 \quad [Q = (q + \varepsilon)]$$

or

$$\frac{1}{c_0} = \frac{k}{\varepsilon} q + k.$$

In the case of the vapours of miscellaneous compounds, the observed values of $1/c_0$ and q plotted give Fig. 3. The figure shows that there holds a linear relation between $1/c_0$ and q except the cases of CS_2 and H_2 . This suggests approximate equality of ε for each compound, and also shows that both carbon disulfide and hydrogen belong to any other group so far as the activation energy is concerned.

(3) Lower pressure limit.

With respect to the lower pressure limit P_0 which is observed in an explosion, putting $\gamma = kP_0$, we have

$$\frac{kP_0 Q}{\varepsilon} = 1$$

Under concentrations and pressures lower than c_0 and P_0 respectively, even if the condition for starting is satisfactory, when the condition for propagation is lacking, the above equation is not established; thus no explosion takes place.

(4) Upper pressure limit.

According to the present author's consideration, in the upper pressure limit the reaction product generated by the surface reaction proceeding slowly checks an abrupt acceleration of the surface reaction: thus the primary activation process may be retarded. Under the presumption that the surface reaction velocity $\frac{dx}{dt}$ is proportional to the evaporation velocity of the reaction product and is in inverse proportion to the total pressure, we obtain

$$\frac{dx}{dt} = kP^{-n}e^{-L/RT}$$

where L is the evaporation heat of the reaction product and k is a constant. If the critical velocity of the surface reaction necessary to make an explosive reaction break out is regarded to be constant the above mentioned P gives the upper pressure limit, namely,

$$P^n = k' e^{-L/RT}$$

or

$$\log P = A - \frac{B}{T}$$

This is qualitatively in good agreement with the experimental results. Hinshelwood drew the same conclusion from assuming the deactivation by ternary collision²⁾, but his assumption has not been supported by evidence.

(5) Lower explosion pressure and temperature.

The efficiency coefficient of secondary activation γ may be expressed from a statistical consideration, thus:

$$\gamma = k P e^{-\epsilon/RT}$$

where k is a constant.

Namely, the condition for explosion is

$$\frac{k P e^{-\epsilon/RT} Q}{\epsilon} \geq 1$$

Hence, in the lower pressure limit P_0 ,

$$\log P_0 = \frac{A}{T} + B$$

This is the relation deduced by Semenov for heat explosion or chain explosion³⁾.

In short, it is concluded that some important experimental results of explosive reactions of gases can be satisfactorily expressed in the term of flame propagation. This is to be called a sort of *macroscopic chain theory*, whose characteristics is to take into account a definite direction of the propagation of reaction zone. Such a characteristics has hitherto been neglected in *the microscopic chain theory*.

Chemical Institute

Kyoto Imperial University.

(July, 29, 1942)

2) Hinshelwood: "Reaction between Hydrogen and Oxygen," Oxford, (1934).

3) Semenov: "Chemical Kinetics and Chain Reactions," Oxford, (1935).