

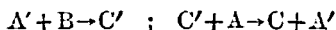
Semenoffの爆発反應に關する理論

後 藤 廉 平

緒 言

Semenoff は1929年の Z.f. phys. Chemie¹⁾ 誌上に於て化學反應速度に關する論文を提出して居るが、その中で彼は第二次活性化なるものの可能性を主張し、延いては一般の發熱反應に於ける連鎖機構に就て論じて居る。之を簡単に述べると次の様である。

今 $A+B \rightarrow C$ なる反應をとつて考へると, Arrhenius の説に依れば A分子と B分子とが衝突しても必ずしも結合が起るとは限らずして、結合が起る爲には少なく共一方の分子が所謂活性化された状態、即ち或程度以上のエネルギーを持たねばならない。今その状態に在る A分子を假に A' で表せば $A'+B \rightarrow C$ に依て反應が進行するのであるが、この時反應生成物 Cは反應直後に於ては Aの活性化エネルギーと反應熱の和に等しい過剰のエネルギーを持つて居るわけである。但しこの過剰のエネルギーは所謂興奮状態の形をとつたり或は運動のエネルギーの形をとる場合が考へられるが、何れにしてもこの過剰のエネルギーを擔ふ部分(之を C' と表す)が A分子と衝突する時に之を活性化すると云ふ場合が考へられる。即ち



の如く進行する事が可能であると考へるのである。反應に先立つて A' が生ずる過程を第一次活性化と呼び、發生機の反應生成物質と Aとの衝突即ち所謂第二种の衝突に依て、新しい活性分子 A' を生ずる過程を第二次活性化と呼ぶ。

Semenoffはこの考への下に一般の熱反應、特に爆発反應の機構を説明し様とするのである。但しこの種の考へ方は曾て Christiansen—Kramers²⁾ 及び Bodenstein³⁾ 等

(2)

(後藤廉平) Semenov の爆発反應に関する理論

に依ても理論的に考へられ特殊なる場合に就て論じられたのであるが、Semenov は之に實驗的根據を與へ、且つ之を一般化したのである。今、その實驗的根據の一として彼の擧げて居る“燐の燃焼に関する研究”及び“一般の爆発反應の機構に関する理論”を紹介し様と思ふ。

1. 低壓に於ける燐の燃焼⁴⁾

この問題に就ては、曾て Chariton—Wain⁵⁾ 等に依る研究が發表され、燐の蒸氣が燃焼を起すには燐と酸素の混合體の全壓力に或限界があつてそれ以下では反應が起らぬと云ふ事及びその限界に對して、不活性氣體が影響を與へると云ふ事が報告された。然るにその結果は直ちに Bodenstein⁶⁾ に依て、實驗方法の缺陷が指摘され従てその結果も信ずるに足らずとされてしまつた。元來 Bodenstein は一旦開始された化學反應がその平衡状態に達する迄に休止すると云ふ現象を信じなかつたのである。之に對して Semenov は實驗方法の缺陷は認めたのであるが、Chariton—Wain に依て發見された二つの傾向、即ち臨界壓の存在と、不活性氣體の影響が存在すると云ふ事はその缺陷とは無關係であつて、見逃す可からざるものと考へ之を確める爲に更めて實驗にとりかゝつたものである。

(1) 臨界壓の存在を示す定性的豫備實驗。

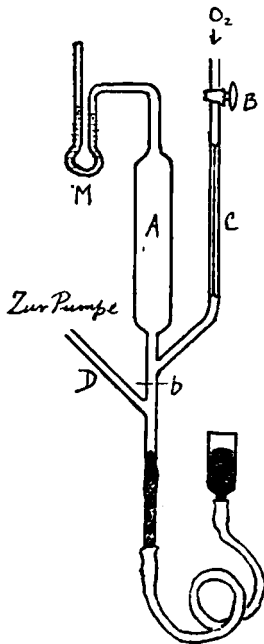
一端を閉じた直徑約 2cm の長い硝子管に燐と、酸素の混合氣體を入れ、他の一端は水銀溜に連結し、その水銀面をネヂに依て次第に上げながら上の氣體を壓縮して見たのである。

先づ燐の入つた管の空氣を去つた後之に酸素を入れて行くと管全體が著しく發光して來る、所謂燃焼が認められるが茲で一旦酸素の注入を止めると光は直ちに消滅する。次に酸素の注入は止めた儘で、水銀面を上げて壓縮して行くと始め暫くは何等の變化も認められぬが約 2mm 水銀面が上つた時突然爆發的發光が起り又直ちに消滅した。次に又水銀を上げて行くと 2mm 上つた時に再び爆發を認めた。斯くして同様の現象を繰り返して 80 回も觀察する事が出来たと云ふ。これ

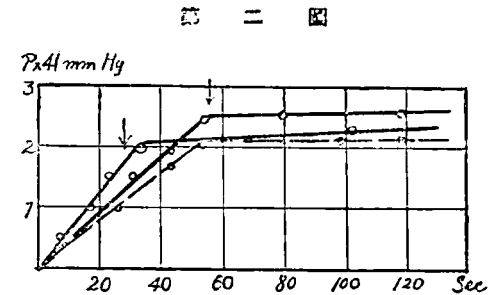
に依て燐の蒸気が爆発を起すには全壓力或は酸素の壓力に二つの限界があつて、且つその間に一定の差がある事が認められたのである。上の現象に於て發光現象が停止する時の壓力が Chariton 等の所謂反應休止點 (Rest Druck) で壓縮されて爆発が起らんとする時の壓力が臨界壓 (Kritische Druck) であると考へる可きである。

(2) 燐を入れた容器に酸素を注入する時の全壓の變化。

上の現象を定量的に確める爲に第一圖の如き装置を用ひた。即ち A に燐を入れ D から空氣を去り h の部分を水銀で閉じる。然る後 c なる毛管を通じて酸素を注入し全壓の變化を M なる硫酸壓力計で讀むのである。その結果、全壓は第2圖に示す如く始め



第一圖



第二圖

壓力に達するとこの直線が突然屈折し、同時に容器内に爆発が起るのが認められる。この爆発點までの時間は各實驗毎によく一致した。酸素の注入速度は一定に保たれて居るから、その注入量は時間に比例す可きもので従て爆発點までの時間から所謂酸素の臨界壓が計算される。兎に角この實驗結果からも臨界壓の存在は認められたのである。

(4) (後藤康平) Semenov の爆発反應に關する理論

(3) 爆発休止壓以下で反應は進むか？

Chariton 等は休止壓以下では反應は進まぬと云ふのであるが之を確める度に次の實驗を行つた。即ち前の裝置の水銀閉鎖の代りに括弧を用ひ、始めは先の如く酸素を30秒計り注入して容器間に燃焼を起させた後、酸素の注入を止め、この儘一晝夜放置して置いたのであるが、この間に壓力計に認められる程の壓力の變化は起らなかつた。そこで又酸素を注入すると忽ち爆発が起つた。即ち酸素は休止壓の儘で殘存して居た事がわかつたのである。之に依て Chariton 等の云ふ様に休止壓以下では反應は殆ど起らず、又これが殘留酸素の壓力を示すものであると云ふ事は液體空氣で冷却する事に依ても確められた。従て爆発休止壓は同時に反應休止壓であるとも考へられるのである。

(4) 容器の大きさと臨界壓の關係。

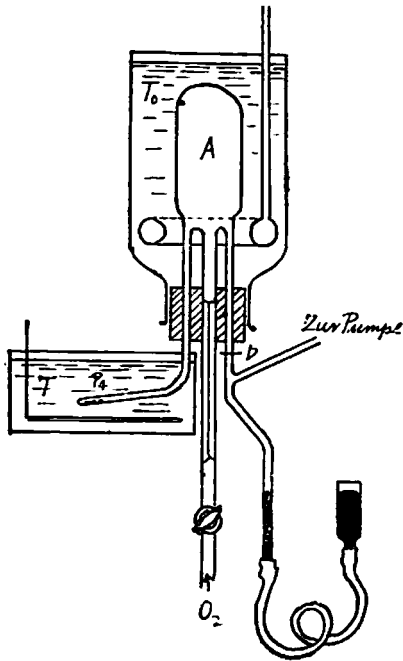
臨界壓と容器の大きさとの間に密接な關係がある事が發見された。即ち容器に太い所と細い所があると發光現象は太い方に於て長く繼續し極めて細い部分には殆ど光を認めなかつた。且つ容器を大きくすると休止壓が遙に下る事を認めたのである。即ち容器の容積が増すと反應が長く繼續されると云ふ事が推察される。又長さ相等しく太さを異にする種々の容器を用ひて實驗を試みる事に依り爆発點は $\frac{t}{V}$ に比例する事及び

$$P_K d^{\frac{3}{2}} = \text{Const.} \dots\dots\dots (i)$$

なる關係が成立する事が認められた。但し t は酸素注入の開始から爆発に至る時間、 V は容器の容積、 P_K は爆発臨界壓、 d は容器の直徑を表して居る。

(5) 臨界壓と溫度並に燐の蒸氣壓との關係。

混合氣體の溫度並に燐の蒸氣壓を調節する爲に第3圖の様な裝置を用ひた。即ち燐は T なる恒溫槽の溫度に相當する蒸氣壓を有し注入された酸素と T_0 なる溫度で A に於て反應するのである。但し常に $T_0 > T$ なる状態の下に色々 T_0 及び T を變じて試みられた。



其結果として T を一定に保つた場合即ち燐の一定壓力の下に於ては T_0 をかへても、臨界壓には殆ど影響を與へないが、 T_0 を一定にして T の方を増し燐の蒸氣壓を高めて行くと P_K が減少を示しその間に次の關係の存在する事が確められた。即ち

$$P_K \sqrt{P_{P_1}} = \text{const.} \dots\dots (ii)$$

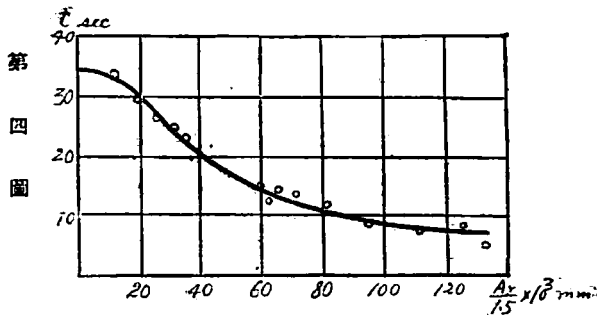
(6) 臨界壓に對する不活性氣體の影響

燐の蒸氣に不活性氣體 Argon を加へて前と同様の實驗を試み、爆發に至る迄の時間と Argon の壓力との間に第四圖の如き關係を見

出した。即ち Argon の量を増すに従ひ爆發に至る時間、從て臨界壓は低下する事を示して居る。換言すれば不活性氣體 Argon を混入したるが爲に反應が起り易くなると云ふ事になる。尙定量的に次の關係の存在する事が認められた。

$$P_K \left(1 + \frac{P_A}{P_K + P_{P_1}} \right) = \text{const.} \dots\dots (iii)$$

以上の實驗結果を總括すれば



(6) (後藤廉平) Semenoff の爆發反應に關する理論

- (a) 臨界壓の存在——成分氣體なる酸素或は磷の一方が或壓力以下になると兩者は全然反應を起さぬか、或は極めて徐々にしか反應せぬ。
- (b) 器壁の影響——臨界壓は容器の壁間の間隔に依て異なり、その間隔が大になる程急にその値を減ずる。これに依れば容器を極めて大にすれば、反應氣體の壓力が如何に小なる場合にも爆發反應が起り得るものの如く考へられる。
- (c) 不活性氣體の影響——不活性氣體の混入は容器を大にする事と同じ影響を與へる。即ち Argon を混入すると爆發が起り易くなる。
- (d) 成分の濃度の影響——成分氣體の一方の分壓を大にすれば他の臨界壓は下る。

(7) 實驗結果に對する考察。

以上の實驗結果より Semenoff は次の二つの法則を導いたのである。

[A] 器壁の反應妨害作用——容器の壁は反應の緒となる可き活性分子を吸着する事に依てその活性を奪ひ、從て反應の進行を妨害するものと考へられる。從て活性分子が其の發生した位置より器壁に到達するに要する時間が長引く程器壁の妨害作用を蒙る割合が減少する筈である。即ち容器を大きくしたり或は不活性氣體を混入したりする事によりこの活性分子の生命を長引かせ、その能力を反應誘發に用ひ得る機會を増加させる事が出来るわけである。

[B] 活性分子の發生と消滅——活性分子の發性過程には次の二通りの方法が考へられる。先づ成分氣體中の或物が衝突或は輻射に依て所謂第一次活性化を受けこの活性分子の或物が反應を遂行し、茲に生ずる反應生成物が所謂第二種の衝突に依てその過剰のエネルギーを放出して新しい活性分子を生ぜしめる、即ち第二次活性化を行ふものと考へるのである。次に活性分子の消失に就て考へると先づ反應を起す事に依てその活性を失ふ物、器壁に吸着される事に依る物、及び容器の内面への輻射に依るものなどが考へられる。この活性消失の割合が活性化に比

して大きくて新活性分子の発生率が統計的に 1 より小なる場合には反應は定常的に進行し、その速度は第一次活性化の速度に依て定められる。若し又新活性分子発生率が 1 より大になれば活性分子の總數は時間と共に増加を示し従て反應速度も亦次第に急激な増加を示し遂に爆發に至るのである。

以上の二つの法則を基とし、尙二三の假定の下に Semenoff は磷の燃焼の問題に就て次の如き理論的考察を試みたのである。

(8) 理論的考察。

〔假定 i〕 磷の蒸氣が酸素と反應する時、所謂活性中心となる可きものを酸素原子とし、之を O—中心と名付る。

〔假定 ii〕 この O—中心は次の二通りの方法で發生するものとす。

(a) O_2 分子が第一次的に分解して O 中心を發生する場合。

(b) 反應直後にして未だそのエネルギーを失はない反應生成物と O_2 との衝突即ち第二種の衝突に依て生ずる場合。但し上の生成物が P_4 に衝突する

、場合にはそのエネルギーを放出するのみとす。

〔假定 iii〕 上の二つの假定より次の如き反應機構を假定す。

1. $O + P_4 = P_4O'$ $\begin{cases} P_4O' + O_2 = P_4O + O + O & \dots\dots\dots(a) \\ P_4O' + P_4 = P_4O + P_4 & \dots\dots\dots(b) \end{cases}$
2. $P_4O' + O_2 = P_4O_2 + O$
3. $P_4O_2 + O_2 = P_4O_4'$ $\begin{cases} P_4O_4' + O_2 = P_4O_4 + O + O & \dots\dots\dots(a) \\ P_4O_4' + P_4 = P_4O_4 + P_4 & \dots\dots\dots(b) \end{cases}$
4. $P_4O_4 + O_2 = P_4O_4'$ $\begin{cases} \dots\dots\dots \\ \dots\dots\dots \end{cases}$
5. $\dots\dots\dots$
6. $P_4O_8 + O_2 = P_4O_{10}'$ $\begin{cases} P_4O_{10}' + O_2 = P_4O_{10} + O + O & \dots\dots\dots(a) \\ P_4O_{10}' + P_4 = P_4O_{10} + P_4 & \dots\dots\dots(b) \end{cases}$

茲に ' の印を附したものは發生機の反應生成物質を示す。

偕、上の機構を假定し、反應が (a) 型に従て進行するものとすれば 1 個の O—中心は 11 個の O—中心を生む事になる。併し (b) なる場合も起り得るのであるから、この二つの場合の中 (a) が起る機會を α とすれば

(8)

(後藤康平) Semcnoff の爆発反応に関する理論

$$\alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{P_1}}$$

但し P_{O_2} 及び P_{P_1} は夫々 O_2 及び P_1 の分壓である。従て $P_1 + O \rightarrow P_1O$ なる反應が起る毎にそれから生み出され得る新しい O 中心の平均数は $(1+10\alpha)$ となる。

今反應が一定の速度で定常的に進行する場合を考へてその速度式を求め、その特殊な場合として爆発の起る可き條件を求めんとするのである。

今一次的に起る反應即ち $P_1 + O \rightarrow P_1O'$ が單位時間に起る回数を N で表せば反應の連鎖的進行に連れて第二次的に發生する新しい O 中心の数は $N(1+10\alpha)$ で與へられる。又第一次活性化に依て生ずる O —中心の数を n_0 とすれば單位時間に生ずる O —中心の總数は $n_0 + N(1+10\alpha)$ である。次に消滅して行く O 中心の数は、單位時間に N 回起る第一次的反應に依て失はれるものと器壁に吸着されて失はれるものと和であると考え。今 1 個の O —中心が、發生してから器壁に達する迄に P_1 と結合する機會を A とすれば結合せずに壁に到達し得る機會は $(1-A)$ である。且つ單位時間に消滅する O 中心の總数は $\frac{N}{A}$ であるから器壁に吸着される数は $\frac{N}{A}(1-A)$ である。然るに今は反應が定常的進行を示す場合を考へるのであるから活性化と活性消失とが相殺する場合と考ふればよい。即ち

$$n_0 + N(1+10\alpha) - \frac{N}{A} = 0$$

$$\therefore N = \frac{n_0 A}{1 - A(1+10\alpha)}$$

而して n_0 即ち O_2 の自然分解速度は極めて小さいものであるから $A(1+10\alpha) < 1$ なる限り N の値、従て反應速度は一般に可成り小さい値をとる可きである。併し乍ら、 $A(1+10\alpha)$ の値が次第に 1 に近づくに従ひ N も相當の値をとる様になり、

$$A(1+10\alpha) = 1 \dots\dots\dots (1)$$

なる極限に於ては N の値は遂に ∞ となる。この場合には反應は最早定常的ではあり得ぬ事を意味する。即ち反應は爆発的に進むのである。即ち上の (1) なる關係は反應が爆発的になる條件を與へるものである。

諸上の關係に含まれた A なる値を成分氣體の分壓と反應容器の大きさに依て現

して見よう。今 O 中心がその發生點より c なる速度で直線距離 x 丈移動したとすれば Smoluchowski の公式に依てそれに要する時間 t は次の如く與へられる。

$$t = \frac{3}{4} \frac{\pi x^3}{\lambda c} \dots\dots\dots (2)$$

但し λ は平均自由行路を表すものとす。この時間内に O 中心は ct 丈移動するのであるからその間に起る他の分子との衝突数 n は次の如く與へられる。

$$n = \frac{ct}{\lambda} \dots\dots\dots (3)$$

今不活性氣體 Argon を混じた場合を考へ O_2, P_4 及び A の分壓を夫々 P_{O_2}, P_{P_4} 及び P_A で表せば t 時間内に O 中心が P_4 分子に衝突する回数 ν は次の様に表はされる。但し各分子の大きさは夫々相等しいと見做す。

$$\nu = n \frac{P_{P_4}}{P_{O_2} + P_{P_4} + P_A} \dots\dots\dots (4)$$

且つこの時の平均自由行路は次の如く表はされる。

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{P_{O_2} + P_{P_4} + P_A} \dots\dots\dots (5)$$

茲に λ_0 は單位壓力に於ける平均自由行路を表すものとす。上の四つの關係から

$$\nu = \frac{3}{4} \frac{\pi x^2}{\lambda_0} (P_{O_2} + P_{P_4} + P_A) P_{P_4}$$

今簡單の爲に O—中心がその發生點より器壁までの平均距離を $\frac{d}{2}$ とすれば (但し d は器壁間の平均距離を示す)

$$\nu = \frac{3}{16} \frac{\pi d^2}{\lambda_0} (P_{O_2} + P_{P_4} + P_A) P_{P_4} \dots\dots\dots (6)$$

茲に ν なる値は O 中心が器壁に達する迄に P_4 に衝突し得る回數を表すものであるが、但し衝突しても結合が起らぬ場合の事である。故に衝突の際に結合が起る確率を γ とすれば、 ν 回の衝突に對して結合が起らぬ確率は $(1-\gamma)^\nu$ である。従て器壁に達する迄に O 中心が結合を起す確率即ち A は次の如く與へられる。

$$A = 1 - (1-\gamma)^\nu = \alpha \nu - \frac{\nu(\nu-1)}{1 \cdot 2} \gamma^2 + \dots\dots\dots (7)$$

茲に於て ν が $\frac{1}{\gamma}$ に比し遙に小なりとすれば上の關係から近似的に次の關係が得られる。

$$A = \gamma \nu \dots\dots\dots (8)$$

(10) (後藤廉平) Semenov の爆発反応に関する理論

この関係を先に擧げた爆発の條件に適用すると、

$$\begin{aligned} A(1+10\alpha) &= \gamma \nu \left(1 + \frac{10P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{P_1}}\right) \\ &= \frac{3}{16} \frac{\pi d^2}{\lambda_0^2} (P_{O_2} + P_{P_1} + P_A) P_{P_1} \cdot \gamma \cdot \left(1 + \frac{10P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{P_1}}\right) = 1 \end{aligned}$$

之を變形すれば

$$P_{P_1} (11P_{O_2} + P_{P_1}) \left(1 + \frac{P_A}{P_{O_2} + P_{P_1}}\right) d^2 = \text{Const.}$$

且つ P_{P_1} は $11P_{O_2}$ に比し遙に小なる値であるから上の関係は更に次の如く表はされる。

$$P_{P_1} P_{O_2} \left(1 + \frac{P_A}{P_{O_2} + P_{P_1}}\right) d^2 = \text{const.} \dots \dots \dots (9)$$

然るに先に實驗的に得られた結果 (i) (ii) 及び (iii) より

$$P_{O_2} \sqrt{P_{P_1}} \left(1 + \frac{P_A}{P_{O_2} + P_{P_1}}\right) d^{\frac{3}{2}} = \text{const.}$$

之を上の理論的に導かれた関係と比較すれば可成り近いものと云ふ事が出来る。

尙茲に注意すべきは (8) 式に依て表される関係である。今容器が極めて大なる場合を考へると ν は (6) 式に従て急激に増大し、従て $(1-\gamma)\nu$ は減少し遂には

$$A = 1$$

に近づく。故に爆発臨點に於ては (1) より

$$1 = A(1+10\alpha) = (1+10\alpha)$$

$$\therefore \alpha = \frac{P_{O_2}}{P_{O_2} + P_{O_1}} = 0 \quad \text{或は} \quad P_{O_2} = 0$$

これは容器が極めて大なる場合には O_2 の臨界壓が低下して O_2 の分壓が如何程小さく共爆発が起り得る事を示して居るものと解する事が出来る。且つこれは實驗結果より推察するに難くないのである。又 d 即ち容器の大きさを有限にとれば α 、従て P_{O_2} の値が有限となつて、これは O_2 の壓力に臨界壓が存在す可き事を示すものと解せられる。

上の結果は二つの特殊な假定より導かれたものといふ事が出来る。即ち一回の反應が起れば少く共一つの O—中心を發生すると云ふ事、—これが $(1+10\alpha)$ の 1

に該當するものである—及び O 中心は反應に依る外に器壁に於てのみその活性を奪はれると云ふ二つの假定に依るものである。

以上の考察から Semenoff は彼の考へる反應機構の特徴即ち反應が特殊の活性中心から始まる事、二次的活性化の可能性、及び器壁の妨害作用などの考へが實驗的事實を説明するに足るものと信ずるのである。

II. 爆發反應の理論^{a)}

上に述べた様な考への下に、一般に氣體反應が爆發的に進行する場合の條件に就て考へて見やうとするのである。

一般に $A+B \rightarrow C$ なる反應に就て考へ、この反應を起すに必要な所謂活性中心なるものを A 分子中の活性分子 A' にて表せば、Boltzmann の法則に依て

$$n_{A'} = n_A e^{-\frac{E}{RT}}$$

但し n_A 及び $n_{A'}$ は A 分子の總數及び活性分子 A' の數を表し、E は活性化エネルギーを示すものである。今、單位體積中の A、 A' 、及び B の分子數を夫々 a 、 a' 及び b で表せば反應速度 ω は A' と B との衝突數に依て定まる。即ち Arrhenius の反應速度式に依て

$$\omega = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u b a' = Z a b e^{-\frac{E}{RT}} \quad (Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u = \text{Const.})$$

これに依ればこの反應速度は溫度 T の増加と共に指數函数的に増大す可きであるが、實際反應速度の溫度係數がこの法則に従ふといふ事は實驗的に可成り精密に確められて居る所である。併し乍ら、この Arrhenius に依る反應速度式は第一次的に起る化學變化に對して意義を有するものであつて、全體としての變化に對してはこれが決定的のものでないと云ふ場合が屢々存在する。即ち第一次的に起る反應に依て放出されたエネルギーが全體としての速度に影響を及ぼす場合を考へねばならない。但しこのエネルギーの與へる影響に二通り考へられる。即ち一はそれが熱として働いて反應體の溫度を高め反應速度を増す場合と、今一つは前節に述べた様に、二次的活性化に依て、連鎖的に活性分子を發生して速度を増し

(12) (後藤廉平) Semenoff の爆発反應に關する理論

行く場合である。

緒、第一次的變化の結果として反應體が爆發に達する場合即ち反應能力が極端に増大した場合に就て考へ様とするのであるが、この状態に到る道程を二つに分けて考へる事が出来る。即ち、

(1) 第一次反應の結果が熱作用或は熱作用と連鎖機構とを伴つて反應を爆發に導く場合—(熱爆發)。

(2) 熱作用が極めて微小で、主として連鎖的に反應速度が進行して爆發に到る場合—(連鎖爆發)。

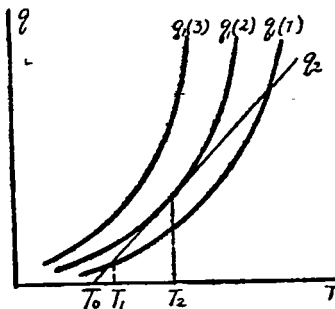
この(1)の場合が普通に起るもので、その條件なども多くの人々に依て研究されて居る所である。(2)の場合は一回の第一次反應に依て少なく共一つ以上の新活性分子を生ずる様な場合に起り得るもので、先に挙げた P_4 及び $S^{10)}$ の燃焼の場合は之に屬するものと考へられる。今この二つの場合及び其の境界に就て考へて見様とするのである。

(1) 熱爆發 (Wärmeexplosion)

今 $A+E \rightarrow C$ なる反應に依て發生する熱量を 1 モルに就き Q カロリーとすれば單位時間に發生する熱量は

$$q_1 = \frac{Q}{N} Z_{ab} e^{-\frac{F}{RT}} V = \Gamma_{ab} e^{-\frac{F}{RT}}$$

茲に N は Avogadro の恒數、 V は容器の容積、 B は恒數である。次に器壁の溫度



第 五 圖 第 五 圖 第 五 圖
を T_0 とし反應體の溫度を T とすれば單位時間に器壁に奪はれる熱量は Newton の冷却法則に依り近似的に

$$q_2 = x(T - T_0)$$

但し x は或恒數である。この二つの關係を一般的に圖示すれば第5圖の様になる。 q_1 の T に対する關係は a 及び b の値に依

て種々の位置をとり得るわけであるが、 q_2 の T に對する關係を表す q_2 直線に對して三つの特殊な位置が考へられる。之を夫々 $q_1(1)$, $q_1(2)$, 及び $q_1(3)$ を以て表すものとす。

(i) 先づ $q_1(1)$ 曲線に就て考へると、反應が容器の溫度 T_0 より始まるものとすれば、この時圖に依て $q_1 > q_2$ となる。即ち發生する熱量は器壁に奪はれる熱量よりも大となる故に、反應氣體の溫度は次第に高まり T_1 に至れば $q_1 = q_2$ となつてそれ以上溫度は昇り得ない。茲に於て、反應はその溫度を保ちつゝ Arrhenius の式に従て進行して行くのである。

(i) 次に $q_1(3)$ 曲線に於ては何れの點をとつても常に $q_1 > q_2$ となる。即ち反應體の溫度は時間と共に増大する一方で、從て反應速度と溫度の關係を表す Arrhenius の式に従ひ、急激に増大して爆發に至る。是即ち典型的の熱爆發である。

(iii) 最後に q_1 曲線が q_2 直線に切する場合即ち $q_1(2)$ 曲線に就て考へるとこれは先の二つの場合の境界點とも云ふ可きもので、溫度が T_2 に至るまでは (i) と同じ過程をとりつつ定常的に進行して T_2 で止まるのであるが、反應體の溫度が T_2 を越すと、(ii) と同じ過程に依て熱爆發の道をとるのである。即ち T_2 なる状態は、反應の進行形式が定常的から爆發的に移る境界點を意味するものである。今この點に於ける數式的關係を考へると以下の様になる。即ち T_2 に於ける $q_1(2)$ 曲線上の點に於ては次の如き關係が成立する。

$$q_1(T_2) = q_2(T_2) \rightarrow BaLe^{-\frac{E}{RT_2}} = x(T_2 - T_0) \dots\dots(1)$$

$$\left(\frac{dq_1}{dT}\right)_{T_2} = \left(\frac{dq_2}{dT}\right)_{T_2} \rightarrow BaBoe^{-\frac{E}{RT_2}} = \frac{xRT_2^2}{E} \dots\dots(2)$$

(1) 及び (2) より

$$T_2 = \frac{E}{2R} \left(1 - \sqrt{1 - \frac{4RT_0}{E}}\right)$$

然るに一般に $\frac{4RT_0}{E}$ は可成小さい値をとる故に ($R=2$; $T_0=500^\circ-1000^\circ$; $E=30000-100000$)、近似的に

(14) (後藤廉平) Semenov の爆発反応に関する理論

$$T_2 = T_0 \left(1 + \frac{RT_0}{E} \right)$$

之を (2) に適用して

$$Babe^{-\frac{E}{RT_0}} + 1 = \frac{xRT_0^2}{E} = 2.8Babe^{-\frac{E}{RT_0}}$$

今 $n = (a+b)$; $r = \frac{n}{a+b}$ とすれば $a = rn$; $b = (1-r)n$: 従て上の関係より

$$2.8B(1-r)rn^2e^{-\frac{E}{RT_0}} = x \frac{RT_0^2}{E} \dots\dots\dots (3)$$

次に一定容積に於て一般に分子密度を δ と表す時に $n = \frac{n_0 \delta}{\delta_0}$ なる関係が成立するものとすれば——但し r_0 及び δ_0 は 0°C . 1 気壓に於ける總分子數及び密度を表す——上の関係は次の如く變形される。

$$\begin{aligned} n_0^{2.8} B(1-r) r \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^2 e^{-\frac{E}{RT_0}} \\ = C \left(\frac{\delta}{\delta_0} \right)^2 e^{-\frac{E}{RT_0}} = \frac{xRT_0^2}{E} \dots\dots\dots (4) \end{aligned}$$

この (4) なる関係は、器壁の温度 T_0 に對して夫々臨界密度が存在し、その密度がそれ以上になれば爆発に至る事を示すものであると同時に混合氣體の或密度に對して器壁の温度に臨界温度が存在する事をも示すものである。

次に (4) の $\log$ をとれば

$$\log \frac{\delta}{T_0 \delta_0} = \frac{1}{2} \frac{E}{RT_0} \log e + \frac{1}{2} \log C', \quad (C' = \frac{xR}{EC})$$

これは又次の如く書直す事が出来る。

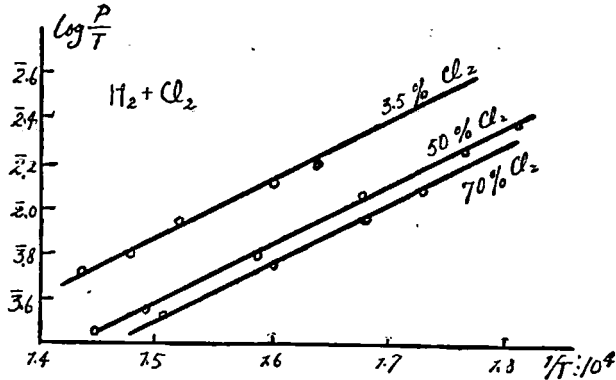
$$\log \frac{\sigma}{T_0} = \frac{A}{T_0} + C_2 \quad (A \text{ 及び } C_2 \text{ は夫々恒數})$$

然るに分子密度 σ は壓力 P に比例する値であるから上の関係は更に次の如く表はされる。

$$\log \frac{P_m}{T_0} = \frac{A}{T_0} + B \quad (B \text{ は恒數}) \dots\dots\dots (5)$$

この最後の式 (5) は、熱爆発が起る時の最小壓力 (Minimal Druck) と容器の温度との関係を示すもので、 $\log \frac{P_m}{T}$ と $\frac{1}{T}$ の間には直線的関係があると云ふのである。この関係は直ちに Sagulin に依て實驗的に確められた、例へば H_2 と Cl_2 との

第 六 圖

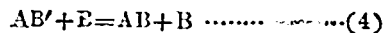
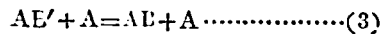
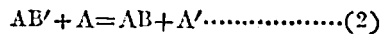
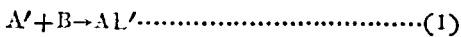


混合體の場合に就ては第6圖の如き結果を得た。元來Aなる値は上の關係からわかる様に反應成分に關するもので同じ成分に就ては一定のものであるが、Bは成分氣體相互の割合、或は容器の大きさなど

に依てその値を變ずるから、從て $(\log \frac{P}{T}, \frac{1}{T})$ 直線は同じ成分に對しては、その成分の%或は容器の大きさを變ずるに従ひ次第に平行に移動す可きであるが、實驗結果に於てもその關係が第6圖に表はされた様に、理論とよく一致する事を示した。

(2) 連鎖爆発 (Kettenexplosion)

この場合には反應は一般に次の形で表はされる。即ち



即ち一次的反應(1)に依て生ずる反應生成物 AB' が所謂二第種の衝突に依て新活性分子 A' を生じ得る場合に就て考へんとするのである。(2) 及び (3) の中(2)に依て新活性分子を生じ得る機會を β とすれば、 AE' がA分子との衝突に依てその過剰のエネルギーを放出する際に A' を生じ得る機會 α は

(16)

(後藤廉平) Semenoff の爆発反應に關する理論

$$\alpha = \frac{a}{a+b} \beta$$

茲に a 及び b は單位體積中に含まれる A 分子及び B 分子の數を表す。但しこの場合常に $\alpha < 1$ の如く見えるが一般的に考へて A が二原子分子であつてそれが活性化される時二つの原子に分解すると云ふ様な場合をも併せ考へるならば $\alpha > 1$ になる事もあり得るのである。

今單位體積中に含まれる AB 及び AB' の數を夫々 c , 及び c' 表し $a+b=n$ とすれば、次の様な關係が考へられる。

$$\frac{da'}{dt} = -Za'b + \beta Zc' + n_0 = -Za'b + \alpha Znc' + n_0 \dots\dots\dots(6)$$

$$\frac{dc'}{dt} = Za'b - Zc'n \dots\dots\dots(6')$$

$$\omega = \frac{dc}{dt} = Zc'n \quad (Z = \sqrt{2} \pi \sigma^2 u) \dots\dots\dots(6'')$$

茲に n_0 は單位時間に第一次活性化に依る A' の發生數、Z は各分子の大きさを等しいと見て互に共通であるとする。然るに a なる分子中 E 以上のエネルギーを存するものの數を x_0 とすれば $x_0 = ae^{-\frac{F}{RT}}$, 従て $n_0 = \frac{x_0}{\tau}$ となる。但し τ は活性分子の平均生命である。今 α が 1 に近い場合を考へ、(6) 及び (6') を積分すれば次の如き關係が得られる

$$1) \quad \alpha < 1 : \omega = \frac{n_0}{1-\alpha} \left(1 - e^{\frac{-Zbn(1-\alpha)t}{b+n}} \right) \dots\dots\dots(7)$$

$$2) \quad \alpha > 1 : \omega = \frac{n_0}{\alpha-1} \left(e^{\frac{+Zbn(1-\alpha)t}{b+n}} - 1 \right) \dots\dots\dots(7')$$

$$3) \quad \alpha = 1 : \omega = \frac{Zbn n_0}{b+n} t \dots\dots\dots(7'')$$

茲に於て $t = \infty$ なる場合を考へると

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha < 1 \text{ に対して } \omega_{\infty} = \frac{n_0}{1-\alpha} \end{array} \right. \quad (a)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha \geq 1 \text{ に対して } \omega_{\infty} = \infty \end{array} \right. \quad (b)$$

—(紹 介)—

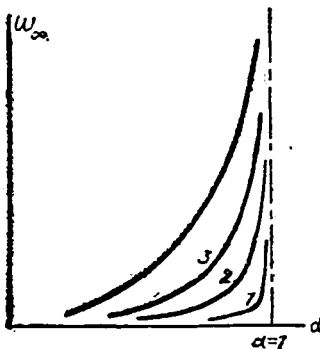
≥ 1 即ち、 $\alpha < 1$ なる限り反應の定常的進行が可能であるが $\alpha \geq 1$ なる場合には反應は次第に極り無く増加し得る事を示す。即ち、 $\alpha \geq 1$ が又爆發の起り得可き條件を與へるものである。先の實驗例として挙げた P_4 の燃焼はこの場合に屬し、且つ α は酸素の壓力の函數であるから $\alpha \geq 1$ なる條件は酸素の壓力の臨界値を與へるものである。即ちそれ以上の壓力の下にあつては反應は P_4 の蒸發速度で進行するのである。

先に斯る臨界壓は溫度の影響を餘り受けぬ事を認めたが、これは第二種の衝突に依て移動するエネルギーの量が熱運動のエネルギーに比し遙に大である事から期待される所である。これが熱爆發と連鎖爆發の根本的相異點であつて、前者の場合には臨界壓は溫度の影響を強く受けるのである。

(3) 熱爆發と連鎖爆發との境界點

次に ω_∞ を α の函數とし(7)式に従て圖示すれば第7圖の様になる。即ち何れの曲線も $\alpha=1$ なる垂直線を漸近線に有して居る。但し曲線(1)は n_0 が小さい場合で、 n_0 が大になるにつれて曲線(2)或は(3)とその位置を變じて行くのである。

第 七 圖



$$\left(\text{但し } n_0 = \frac{ae^{-\frac{E}{RT}}}{\tau} \right)$$

今曲線が $\alpha=1$ に近づくに従つて反應速度 ω_∞ が増大して行く場合に、始めはその影響を無視して居た反應熱が熱作用として影響を與へ得るに至ると云ふ場合を考へて見よう。

然るに熱爆發の條件は前の (2), (3) 等の關係から

$$\omega \frac{Q}{N} V = \frac{xRT_0^2}{2.8E}$$

(18.)

(後藤廉平) Semenov の爆発反應に關する理論

次に、又上の (a) 式から連鎖反應の終速度は

$$\omega_{\infty} = \frac{n_0}{1-\alpha} = \frac{ae^{-\frac{E}{RT}}}{\tau(1-\alpha)}$$

故に連鎖反應が熱爆發に終る場合には次の關係が考へられる。

$$\frac{ae^{-\frac{E}{RT}}}{\tau(1-\alpha)} = \frac{xRT_0^2}{2.8E}$$

$$\therefore 1-\alpha = \frac{2.8Eae^{-\frac{E}{RT}}}{xRT_0^2} \dots\dots\dots (8)$$

但しこの場合 $T=T_0$ である。この轉移點に於ても臨界壓（この場合 a ）は α が 1 に近い時温度の影響を受けぬものと考へるならば、上の (8) 式は α と臨界壓との關係を表すものであつて、且つ壓力を少し變ずる事に依て α に大きな影響を與へ得る事を示して居る。又この關係式から其温度に於ては T の影響を壓力を僅に加減する事に依て調節する事が出来る事をも示して居るのである。

(4) n_0 が極めて小なる場合に就て

n_0 が極めて小さい場合に於ても上述の如く反應が爆發に達する爲には $\alpha=1$ であればよいわけであるが但しそれには相當の時間を要する事になる。従て場合に依ては $\alpha=1$ の條件が充された丈では事實上爆發が起り得ないと云ふ事もあり得る。併し乍ら若しこの場合に於ても n_0 を人工的に増加させる事が出来れば短時間内に爆發が起り得るわけである。

次にこの爆發状態を繼續させる爲にはこの爆發に至る過程を促進せねばならない。その爲には (7') 式に従へば α を増さねばならない。即ち壓力を臨界壓以上に保たねばならない。且つこの場合爆發の起る時の壓力は $\alpha=1$ に對するものよりは高くなる筈である。而して一旦開始された繼續的爆發は $\alpha=1$ になる迄續いて茲で停止するものと考へられるから、この時の壓力即ち爆發反應停止壓は $\alpha=1$ に對應する値を取る可きである。

即ち爆發反應なるものは、(7') 式に表はされる意味に於て、反應速度が指數函

數的に増加する事に依て起るものであるが若しその爆發が發光を伴ふ様な場合——一例へば硫黃の燃焼の如き場合——にはこの發光が反應が始まつてから或時間後に突然認められるであらう。

今 (7') 式に表はされる所を、具體的に示すと次の様になる。反應成分氣體の壓を 10^{-2} mm 程度とすれば近似的に $\alpha - 1 = 10^{-2}$, 従て, $\omega = 10^2 n_0 e^{10^4}$, 次に 1 秒間に 10^{14} の分子が反應する時發光が認められるものとすればその時には $\omega = 10^{14}$. 即ちその時には $n_0 = 10^4$ に於ては兩氣體が反應を始めてから 1.6 秒後に爆發が認められるわけである。可成り小數の活性中心に依て爆發が起る可き事を示して居る。

(5) 硫黃蒸氣の燃焼に就て¹⁰⁾

斯くの如く理論的に導かれた結果は續いて發表された硫黃の燃焼の研究に依て實驗的に確められた。之を簡単に述べると次の通りである。

$120^\circ - 80^\circ \text{C}$ の範圍に於て S を入れた容器 (この時 S の蒸氣壓は 0.001 mm) に酸素を入れても發火は認められないが (但し S の發火點は $0.1 - 760 \text{ mm}$ に於て 285°C) 之に感應電流に依る無極放電を行ふとか、或は既に燃焼が起つて居る容器の酸素を少し入れるか或は又豫め放電を受けた酸素を入れると 5 秒乃至 1 分後に突然發光が認められた。これは丁度上に述べた $\alpha \gg 1$ にして n_0 が小さい場合の理論によく一致を示して居る。且つこの場合活性中心は明かに O 原子であると考へられる。

尙 ($\text{H}_2 + \text{O}_2$), 或は ($\text{CO} + \text{O}_2$) 等の混合瓦斯に於て火花放電に依て爆發を起させ得ると云ふ事實も之に類似のものと考へられる。即ちこの場合にも n_0 を人工的に増す事に依て爆發に至る過程が促進されるのであらう。

(6) 水分と反應速度

化學反應に對する水分の影響と云ふ事は從來多くの人々に依て研究されて來た問題である。例へば充分乾燥された状態に於ては $\text{HCl} + \text{NH}_3$; $\text{Na} + \text{Cl}_2$; $\text{Na} + \text{O}_2$,

(20)

(後藤廉平) Semenoff の爆発反應に関する理論

$P_4 + O_2$; $H_2 + O_2$, $CO + O_2$ 等の反應が起り得なかつたと云ふ事が報告されて居るが、この種の現象を上の場合と比較して考へて見ると、此等の反應に於ても n_0 が極めて小さくてその儘では事實上反應が起り得ないが、水分が存在する事に依て活性化エネルギー E の値を小ならしめ、茲に n_0 が多少増加されて、それが爲反應が急に促進されるのではないかと考へられる。且つ先に述べた様に反應が起る爲にはは随分小さくて充分であるから、極少量の水分が斯くの如く化學反應に對する根本的役割を勤めると云ふ事も考へられぬ事ではない。更に注意すべきは上の様な水分の影響が認められるのは、大部分激しい發熱反應の場合であつて、これは第二次活性化説にとつて有利な根據を與へるものである。

○

要するに Semenoff は反應の連鎖機構並に第二次活性化の可能性、及び容器壁面の負觸媒作用を前提として導かれた理論的結果が實驗的事實をよく説明するに足るものと信ずるのである。曾て Christiansen 等に依て提出され Semenoff に依て根據づけられたこの種の考へは其後多くの人々の爆発反應¹¹⁾に関する研究が進むにつれて次第に其の妥當性が認められて來た所であつて、特に氣體の燃焼の場合には大抵連鎖機構説が用ひられる様になつた。元來この化學反應の連鎖機構説なるものは光化學反應の機構を説明する爲に Bodenstein に依て始めて提出されたものであるが、近來次第に一般化され、少なく共氣體反應に於ては其の研究が進むに連れて一層その適用範圍を擴大せんとする傾向がある。尙この連鎖機構説に就ては 1929 年及び 1930 年の Chemical reviews 誌上¹²⁾に Semenoff 及び Bodenstein¹³⁾の論文が掲載されて居る。(1930. 10.22.)

文 献

- 1) N. Semenoff : Z. f. physik. Chemie ; B, 2, 161 (1929)
- 2) Christiansen-Kramer : Z. f. physik. Chemie ; 104, 451 (1923)

- 3) M. Bodenstein : Z. f. elekt. Chemie ; 22, 53 (1916)
- 4) N. Semenoff : Z. f. Physik ; 46, 109 (1928).
- 5) Chariton-Walta : Z. f. Physik ; 39, 547 (1926).
- 6) M. Bodenstein : Z. f. Physik ; 41, 548 (1927).
- 7) C. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc. ; 119, 606 (1928).
- 8) N. Semenoff : Z. f. Physik ; 48, 571 (1928).
- 9) A. Sagulin : Z. f. physik. Chemie; B, 1, 275 (1928).
- 10) Semenoff-Rjalnin : Z. f. physik. Chemie ; B, 1, 192 (1928).
- 11) C. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc. ; 122, 610 (1929); B. Lewis : J. Am Chem. Soc., 52, 3905 (1930) ; Kistiakowsky-Lenher: J. Am. Chem So ; 52, 3785, (1930).
- 12) N. Semenoff ; Chemical Reviews, VI, 347 (1929).
- 13) M. Bodenstein ; Chemical Reviews, VII, 215 (1930).