

# 解離平衡を考慮した爆轟特性値の計算法

(昭和32年12月2日 受理)

疋田 強・久保 謙

(東京大学工学部火薬学教室)

## 1. 序

爆轟波の特性値の間に存在する基本的な関係は、今世紀のはじめ、圧縮性流体力学から一般的に導かれる Rankine-Hugoniot の式と、爆轟波の定常性から得られる Chapman-Jouguet の式という2つの式にまとめられた。その後これに生成物の平衡組成、状態方程式に関する考案をつけ加えて、爆速の理論的算出が試みられた。

気体爆発に対しては、理論計算はかなりの成功を取めたが、固体爆発については各種の困難が未だに除かれず、十分な結果は得られていない。この間の事情については既に別報で述べたので省略する。

本報では爆発生成物が Chapman-Jouguet 面で化学平衡にあると仮定した場合の計算法と若干の計算結果を述べたい。前報までの計算はある一つの想定された分解様式についてなされたが、平衡計算を行った方が合理的であるという意見もあり、果して然りや否やを検討する意味からも、この種の計算は有意義である。

尤も平衡計算は既に Binkley, Jones, Taylor 等も行つておるのであるが、状態方程式が異ると、結果が著しく左右されるという点、及び従来は固相の影響を平衡計算に持込んでいないという点で、本報の新味があるわけである。

## 2. 状態方程式

平衡定数の補正を説明する前に、木原・疋田<sup>1)</sup>が前に提出した状態方程式を再録しておく。

$$\frac{kT}{pv} = f(x) = \frac{1 - \alpha x}{1 + \alpha x + bx^2 + ex^3} \dots\dots(1)$$

ここに、 $v$  は分子1コ当りの平均体積 (飛びまわる

範囲としての) を表わす、 $x$  は

$$x \equiv \left( \frac{\lambda}{pv} \right)^{\frac{n}{n-1}} \cdot v^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

$\lambda, n$  は分子定数で、ここではすべてのガスに対し  $n=9$  とする。

この状態方程式は次のウィリアル型状態方程式

$$pv = kT \left\{ 1 + \sum_{i=1}^{\infty} b_i \left( \frac{\lambda}{kT} \right)^{\frac{3i}{n}} \cdot v^{-i} \right\}$$

の中の  $kT$  を  $pv$  によつて逆に展開し直して、更に高温超高压の固相の状態方程式に滑らかに接続するように数学的に工夫して得られたものである。

## 3. 高温超高压ガスの平衡定数

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 + \dots + v_m A_m = 0$$

で示される気相反応について常圧下の平衡定数は次の方程式で計算される。

$$RT \ln K_{p_0} = - \sum v_i G_i^0$$

ここで

$K_p$ : 分圧によつて表わされた平衡定数即ち

$$K_{p_0} = p_1^{v_1} p_2^{v_2} \dots p_n^{v_n}$$

$o$  ( $K_p$  の右下): 理想気体とみなされることの表示

$i$  (添字): 各気体の分子種の表示

$G$ : Gibbs の自由エネルギー

$G^0$ : Gibbs の標準自由エネルギー

上の方程式は理想気体について成立する式であり、今考えるような超高压のガスに適用することはできない。だから改めて超高压のガスに適用しうる平衡定数の関係式を求める。以後上の反応が平衡に達して、記号については次のように取りきめる。

$g$ : 分子1コ当りの Gibbs の自由エネルギー

$n$ : 分子の個数

1) Fourth Symposium on Combustion, The Williams & Wilkins Co. (1958) p. 458.

$V$ : 全体積, すなわち

$$V = \sum n_i v_i$$

$X_i$ : 分子種  $i$  のモル分率, すなわち

$$X_i = \frac{n_i}{\sum n_i}$$

上記の反応で温度  $T$ , 全圧  $p$ , 組成  $n_i$  にて平衡が成立しており, この中  $T$  と  $p$  とは与えられているとする。そうすると

$$dG=0$$

$$dG = \frac{\partial G}{\partial T} dT + \frac{\partial G}{\partial p} dp + \sum_{i=1}^n \frac{\partial G}{\partial n_i} dn_i$$

ただしこの偏微分は

$$G = G(T, p, n_1, n_2, \dots, n_m)$$

とした上で行なわれるものとする。更に

$$\frac{dn_1}{v_1} = \frac{dn_2}{v_2} = \dots = \frac{dn_m}{v_m}$$

$$dT=0, dp=0$$

以上5つの方程式から

$$\sum \frac{\partial G}{\partial n_i} v_i = 0 \dots \dots \dots (3)$$

ここで  $G$  を求める必要が生ずる。 $G_i^0$  を既知とする。すなわち,  $g_i^0 = G_i^0/N$  ( $N$ : アボガドロ数) も既知である。このガス  $i=1 \sim m$  を  $n_i$  個ずつ持つて来て混合してその  $G$  を求めるのであるが, 混合による  $G$  の変化は理想気体を除いては一般に未知なので, まずこれらのガスを無限大に膨張させて理想気体にしておき, それから混ぜ合わせ, 最後に圧縮して望みの超高压に至らせることにする。まず等温膨張では

$$dG = V dp - S dT, dT=0 \text{ より}$$

$$g_i = g_i^0 + \int_1^0 v_i dp$$

次にこの分子を  $A_i$  につき  $n_i$  個ずつ取つて混ぜ合わせると

$$\sum n_i g_i^0 + \sum n_i \int_1^0 v_i dp + \sum n_i kT \ln X_i$$

但し上式第三項は混合による自由エネルギーの減少を示している。最後に全圧  $p$  にまで圧縮する。

$$\sum n_i g_i^0 + \sum n_i \int_1^0 v_i dp + \sum n_i kT \ln X_i + \int_0^p V dp$$

第四項を分解して

$$\begin{aligned} & \int_0^p \left( V - \frac{\sum n_i kT}{p} \right) dp + \int_0^p \frac{\sum n_i kT}{p} dp \\ &= \int_0^p \left( V - \frac{\sum n_i kT}{p} \right) dp + \int_0^1 \frac{\sum n_i kT}{p} dp \\ & \quad + \sum n_i kT \ln p \end{aligned}$$

これと  $pX_i = p_i$  より

$$\begin{aligned} G &= \sum n_i g_i^0 + \sum n_i kT \ln p_i \\ & \quad + \int_0^p \left( V - \frac{\sum n_i kT}{p} \right) dp + \int_1^0 \sum n_i v_i dp \\ & \quad + \int_0^1 \left( \frac{\sum n_i kT}{p} \right) dp \end{aligned}$$

1気圧から0気圧までの間でガスを理想気体とみなすと, 右辺の第四項第五項の和は0である。故に

$$\begin{aligned} G &= \sum n_i g_i^0 + \sum n_i kT \ln p_i \\ & \quad + \int_0^p \left( V - \frac{\sum n_i kT}{p} \right) dp \end{aligned}$$

$$\left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = g_i^0 + kT \ln p_i + \int_0^p \left\{ \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} - \frac{kT}{p} \right\} dp \dots \dots \dots (4)$$

これは一般的な方程式である。状態方程式 (1) (2) から右辺第3項を求めるために,

$$\sigma \equiv \frac{1}{f(x)} \dots \dots \dots (1)'$$

$$z_1 \equiv (\sum n_i)^{\frac{1}{2}} (\sum n_i \lambda_i^{\frac{1}{2}})$$

とおくと, (1) 及び (2) は次のようになる。

$$V = \sum n_i kT \sigma p^{-1} \dots \dots \dots (1)''$$

$$x = p^{-\frac{1}{2}} V^{-\frac{1}{2}} z_1 \dots \dots \dots (2)''$$

ただし次の方程式が成立するとしている。

$$\lambda_i^{\frac{1}{2}} = \frac{\sum n_i \lambda_i^{\frac{1}{2}}}{\sum n_i} \dots \dots \dots (5)$$

又  $z_1$  は式を簡単にするために使つた記号であり, 特別の意味を持つものではない。以後に現れる  $z_1, z_2, z_3$  等についても同様である。

(1)'' と (2)'' とから

$$\left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} = kT p^{-1} \left\{ \sigma + \sum n_i \sigma' \left( \frac{\partial \sigma}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j} \right\}$$

$$\left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} = x \left\{ -\frac{4}{3} \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j} - \frac{kT}{p} \right\} dp \dots \dots \dots (4)$$

$$+ \frac{1}{z_1} \left(\frac{\partial z_1}{\partial n_i}\right)_{p, T, n_j}$$

この二つの方程式を  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)$ ,  $\left(\frac{\partial x}{\partial n_i}\right)$  を二変数とする連立一次方程式とみなして  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)$  を求めると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right) = \frac{kT}{p} \frac{\sigma + x\sigma'z_2}{1 + \frac{4}{3} \frac{\sigma'}{\sigma} x}$$

ただし

$$z_1 \equiv (\sum n_i) z_1^{-1} \left(\frac{\partial z_1}{\partial n_i}\right) \equiv \frac{1}{3} + \frac{\lambda_i^{\frac{1}{2}}}{\lambda^{\frac{1}{2}}}$$

同様に (1)'' と (2)'' とから  $V$  を消去して

$$p = \frac{1}{z_1} (\sum n_i)^{\frac{1}{2}} x (kT\sigma)^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore dp = p \left( \frac{1}{x} dx + \frac{4}{3} \frac{\sigma'}{\sigma} dx \right)$$

こうして計算した  $\left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)$  と  $dp$  とを (4) の右辺第3項に代入すると

$$\left(\frac{\partial V}{\partial n_i} - \frac{kT}{p}\right) dp = \frac{kT}{x} \left\{ \sigma + x\sigma'z_2 - \left(1 + \frac{4}{3} \frac{\sigma'}{\sigma} x\right) \right\} dx$$

$$\int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial n_i} - \frac{kT}{p}\right) dp = kT \left\{ \int_0^x \frac{\sigma-1}{x} dx + z_2(\sigma-1) - \frac{4}{3} \ln \sigma \right\} \dots \dots \dots (6)$$

大括弧の中をひとまず  $Z(x, z_2)$  とおくことにする。すなわち

$$Z(x, z_2) \equiv \int_0^x \frac{\sigma-1}{x} dx + z_2(\sigma-1) - \frac{4}{3} \ln \sigma$$

改めて (3) (4) (6) を書き並べると

$$\sum \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) v_i = 0 \dots \dots \dots (3)$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right) = g_i^0 + kT \ln p_i + \int_0^p \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right)$$

$$\int_0^p \left\{ \left(\frac{\partial V}{\partial n_i}\right) - \frac{kT}{p} \right\} dp = kTZ(x, z_2) \dots (6)$$

(4) (6) を (3) に代入して

$$\sum v_i g_i^0 + kT \sum v_i \ln p_i + kT \sum v_i Z(x, z_2) = 0$$

となり、これに

$$\sum v_i G_i^0 = -RT \ln K_{p_0}$$

$$\sum v_i \ln p_i = \ln K_p$$

の2つの方程式を代入し、第1項第3項を移項すると

$$RT \ln K_p = RT \ln K_{p_0} - RT \sum v_i Z(x, z_2)$$

$$\therefore \ln K_p = \ln K_{p_0} - \sum v_i Z(x, z_2)$$

ここで

$$\left. \begin{aligned} \log K_1 &\equiv (-\sum v_i) \xi_1 \\ \xi_1 &\equiv \log_{10} e \left\{ \int_0^x \frac{\sigma-1}{x} dx + \frac{1}{3}(\sigma-1) \right\} - \frac{4}{3} \log_{10} \sigma \\ \log K_2 &\equiv \left( -\sum \frac{v_i \lambda_i^{\frac{1}{2}}}{\lambda_i^{\frac{1}{2}}} \right) \xi_2 \\ \xi_2 &\equiv (\sigma-1) \log_{10} e \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (7)$$

と定義すると

$$\log K_p = \log K_{p_0} + \log K_1 + \log K_2 \dots (8)$$

これが求めようとしていた新しい平衡定数の方程式であり、 $\log K_1, K_2$  は従来の  $\log K_{p_0}$  に対する補正項と見なされるものである。補正係数を2つの項に分けたのは全く後の数値計算の便宜のためである。 $\xi_1$  及び  $\xi_2$  を Fig. 1 に示したが容易にわかるようにこれは  $x$  のみの函数である。

最後にモル分率によつて表現された平衡定数について少しつけ加える。以後

$K$ .....モル分率によつて表わされた平衡定数すなわち  $K = X_1^{v_1} X_2^{v_2} \dots X_m^{v_m}$  とする。

又  $p_i = p X_i$  より  $K_p = p^{\sum v_i} K$  となるから

$$K_{p_0} = p^{\sum v_i} K_0 \quad \text{すなわち}$$

$$\log K_0 = \log K_{p_0} - (\sum v_i) \log p$$

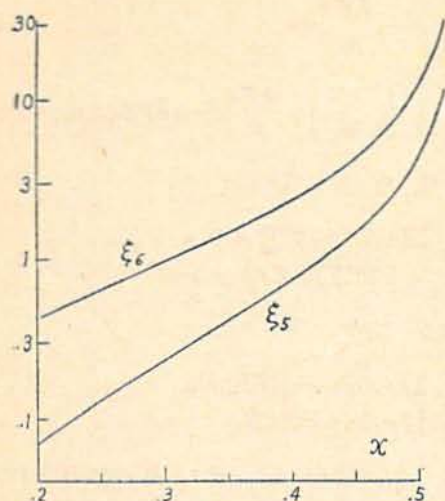


Fig. 1.

とおくと (8) は

$$\log K = \log K_0 + \log K_1 + \log K_2 \dots (8)''$$

となる。

#### 4. 生成系中に固相の存在する場合

生成系中に固相の存在する場合、その全自由エネルギーは単純に

$$G = G_g + G_s$$

となる。ここで添字  $g$  及び  $s$  はそれぞれ気相と固相を示すものとする。固相が2種以上存在すれば

$$G_s = \sum G_j$$

である。添字  $j$  はすべての固相の分子種の上にかかるものとする。

ここでは  $G_s$  のみを解析するから、 $G_s$  を  $G$  と書くことにする。常圧では  $G^0$  から  $G$  を求める際に  $dG = Vdp - SdT$  における  $Vdp$  の項は無視された。それは  $V$  の小さいのに比べて、 $\int V dp$  はさほど大きくなかなかつたからである。ところが高压になるとこれは無視できなくなる。 $\int V dp$  を求めるためには  $V$  は  $p$  の関数として表わされていなければならない。これについては、前報に述べたように、

$$V = V_0 (1 + 4kp)^{-\frac{1}{2}} \dots (9)$$

を採用した。そうすると

$$g = g_0 + \int_1^p v_0 (1 + 4kp)^{-\frac{1}{2}} dp$$

$$= g_0 + \frac{v_0}{3k} \{(1 + 4kp)^{\frac{3}{2}} - 1\}$$

$\kappa$  は小さい数なので  $p=1 \text{ atm}$  で  $(1 + 4kp)^{\frac{3}{2}} = 1$  とした。 $\mu_2$  を次のように定義すると

$$\mu_2 \equiv (1 + 4kp)^{\frac{3}{2}} - 1 \dots (10)$$

$$\frac{\partial G_s}{\partial n_2} = \frac{1}{3k} V_0 \mu_2$$

これらの考察を前節の結論につけ加えると、(3) 及び (8)' は

$$\left. \begin{aligned} \log K_p &= \log K_{p_0} \\ &+ \log K_1 K_2 + \log K_3 \\ \log K &= \log K_0 \\ &+ \log K_1 K_2 + \log K_3 \end{aligned} \right\} \dots (8)''$$

ただし

$$\log K_3 \equiv \frac{-\log_{10} e}{3RT} \sum v_j \frac{\mu_{2j} V_j}{\kappa_j} \dots (7)'$$

固相としてはさし当り炭素のみが存在するとして、その  $\mu_2$  値を計算し Fig. 2 に示した。

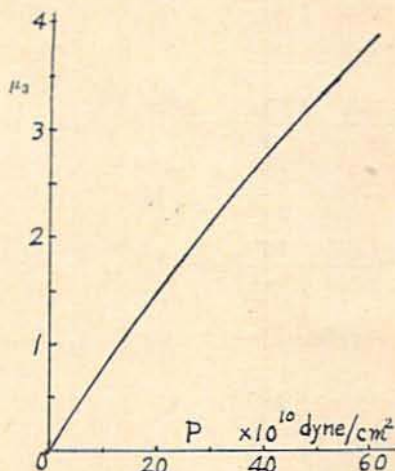


Fig. 2.

#### 5. 実際に計算された補正係数の例

こうして導き出された  $\log K_1 K_2$ ,  $\log K_3$  について、はたしてどの程度の数になるのか実例を示してみよう。比較のために  $\log K_0$  をも示す。先に述べたように  $\log K_0 = \log K_{p_0} - (\sum v_i) \log p$  であり、この  $K_{p_0}$  は多くの熱化学資料集に  $K_p$  としてのせられているものである。ここでは便宜上  $\log K_{p_0}$  の  $5,000^\circ \text{K}$  における近似式として (Table 6)

$$\log K_{p_0} = a_0 - \frac{a_1}{T \times 10^{-3}}$$

を採用し、間接的に  $\log K_0$  を求めた。以下次の順序で計算される。

$$\log K_0 = a_0 - \left( \frac{a_1}{T \times 10^{-3}} \right) - (\sum \nu) \log p$$

$$\log K_1 = \xi_1 \times (-\sum \nu_i)$$

$$\log K_2 = \xi_2 \times \left( -\frac{\sum \nu_i \nu_i^{\frac{1}{2}}}{\lambda^{\frac{1}{2}}} \right)$$

$$\log K_1 K_2 = \log K_1 + \log K_2$$

$$\log K_3 = \mu_3 \times \left( \frac{2786}{T} \right) \times (-\sum \nu_c)$$

$$(1) \quad K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$$

ここで  $[\text{CO}]$  は  $\text{CO}$  のモル濃度を示す

$$x = 0.307, T = 3,092^\circ\text{K}, p = 6.10 \times 10^4 \text{atm}$$

( $\Delta = 1.0$  の TNT 爆発において実現される例)

$$\log K_0 = 8.209 - \left( \frac{6,676}{3,092} \right) - \log (6.10 \times 10^4)$$

$$= 8.209 - 2.159 - 4.785 = 1.265$$

$$\log K_1 = 0.511 \times (-1) = -0.511$$

$$\log K_2 = 1.748 \times \left( \frac{-9.70}{14.22} \right) = -1.192$$

$$\log K_1 K_2 = -0.511 - 1.192 = -1.703$$

$$\log K_3 = 0.5170 \times \left( \frac{2786}{3092} \right) \times (+1) = 0.466$$

$$(2) \quad K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$$

$$x = 0.441, T = 2,885^\circ\text{K}, p = 15.414 \times 10^4 \text{atm}$$

( $\Delta = 1.6$  の TNT の爆発において実現される例)

$$\log K_0 = 8.209 - \left( \frac{6,676}{2,885} \right) - \log (15.414 \times 10^4)$$

$$= 8.209 - 2.314 - 5.188 = 0.707$$

$$\log K_1 = 1.260 \times (-1) = -1.260$$

$$\log K_2 = 3.797 \times \left( \frac{-9.70}{15.27} \right) = -2.412$$

$$\log K_1 K_2 = -1.260 - 2.412 = -3.672$$

$$\log K_3 = 1.207 \times \left( \frac{2786}{2885} \right) + (+1) = 1.166$$

$$(3) \quad K = \frac{[\text{CO}]^2}{[\text{CO}_2]}; \text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$$

$$x = 0.337, T = 3,253^\circ\text{K}, p = 5.90 \times 10^4 \text{atm}$$

(liq  $\text{CH}_4 + \text{liq O}_2 (1:1) \Delta = 0.65$  の爆発において実現される例)

$$\log K_0 = 8.209 - \left( \frac{6,676}{3,253} \right) - \log (5.90 \times 10^4)$$

$$= 8.209 - 2.052 - 4.772 = 1.385$$

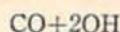
$$\log K_1 = 0.350 \times (-1) = -0.350$$

$$\log K_2 = 1.305 \times \left( \frac{-9.70}{10.75} \right) = -1.174$$

$$\log K_1 K_2 = -0.350 - 1.174 = -1.524$$

$$\log K_3 = 0.502 \times \left( \frac{2786}{3253} \right) \times (+1) = 0.291$$

$$(4) \quad K = \frac{[\text{CO}][\text{OH}]^2}{[\text{CO}_2][\text{H}_2\text{O}]}; \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons$$



$$x = 0.310, T = 5,146^\circ\text{K}, p = 6.52 \times 10^4 \text{atm}$$

(liq  $\text{CH}_4 + 2 \text{liq O}_2, \Delta = 0.76$  によつて実現される例)

$$\log K_0 = 9.929 - \left( \frac{36,96}{5,146} \right) - \log (6.52 \times 10^4)$$

$$= 9.929 - 7.166 - 4.814 = -2.051$$

$$\log K_1 = 0.265 \times (-1) = -0.265$$

$$\log K_2 = 1.06 \times \left( \frac{-1.90}{13.64} \right) = -0.148$$

$$\log K_1 K_2 = -0.265 - 0.148 = -0.413$$

$$(5) \quad K = \frac{[\text{CO}]^2 [\text{O}_2]}{[\text{CO}_2]^2}; 2\text{CO}_2 \rightleftharpoons 2\text{CO} + \text{O}_2$$

$$x = 0.350, T = 4,037^\circ\text{K}, p = 7.05 \times 10^4 \text{atm}$$

(liq  $\text{CH}_4 + 4 \text{liq O}_2, \Delta = 0.98$  によつて実現される例)

$$\log K_0 = 8.278 - \left( \frac{27,52}{4,037} \right) - \log (7.05 \times 10^4)$$

$$= 8.278 - 6.858 - 4.848 = -3.428$$

$$\log K_1 = 0.412 \times (-1) = -0.412$$

$$\log K_2 = 1.475 \times \left( \frac{-1.90}{14.15} \right) = -0.198$$

$$\log K_1 K_2 = -0.412 - 0.198 = -0.610$$

以上の5つの例のすべてからわかるように  $\log K_1$ ,  $K_2$ ,  $\log K_2$  は  $\log K_0$  に比べてどうしても無視しえない程の値を持つ。これは補正の不可欠を示している。

## 6. 爆轟特性値の計算割

次にこれらの補正係数を使用して得た凝相爆薬の爆轟特性計算値を示すことにする。

### 1. T.N.T.

T.N.T. については  $d=1.0$  及び  $d=1.6$  の2つの場合につき、双方共、爆発生成物中には、 $H_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $CO_2$  及び固体炭素(グラハイト)のみが熱化学的平衡の状態に存在するものと仮定して計算した。その結果を表1に示した。

表1 T.N.T. についての計算結果

unit	$d=1.0$	$d=1.6$	Taylor による計算値*	
			$d=1.0$	$d=1.5$
$H_2$ mol %	6.33	0.68	3.3	0.2
$N_2$ mol %	13.64	13.64	13.6	13.6
$CO$ mol %	22.80	3.32	23.6	6.2
$H_2O$ mol %	16.40	22.05	18.3	22.5
$CO_2$ mol %	7.67	14.59	6.0	13.0
C graphite mol %	33.16	45.76	34.2	44.7
$T$ deg°K	3,092	2,885	3,870	3,870
$p$ $10^4$ atm	6.10	15.41	5.6	11.0
$D$ m/sec	4,860	6,500	5,060	6,480

\* Condensed explosives p. 118 (1952)

### 2. 液体メタン+液体酸素

メタン対酸素の分子数の比が(A) 1:4, (B) 1:2 (C) 2:3 (D) 1:1 の四通りの場合について特性値を計算した。生成物中の分子種としては  $H$ ,  $H_2$ ,  $O$ ,  $O_2$ ,  $OH$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$  及び  $C$  の存在を仮定した。その結果を表2に示す。又この場合に熱化学的平衡の計算と平行して生成物が4つの場合につき次のように簡単な組成を持つと仮定した場合についても同様の計算を行った。

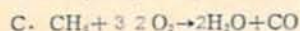
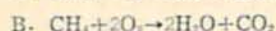
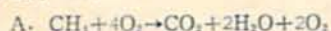


表2 液体メタン液体酸素系についての計算結果

unit	A	B	C	D
$\rho$ gr/cm <sup>3</sup>	0.98	0.76	0.71	0.65
$CH_4$ mol %	20.0	33.3	40.0	50.0
$O_2$ mol %	80.0	66.7	60.0	50.0
(graphite) C mol %	0.000	0.000	0.000	4.622
H mol %	0.009	0.347	0.406	0.046
$H_2$ mol %	0.071	2.454	11.871	32.062
$CO$ mol %	0.301	8.508	21.650	25.240
$CO_2$ mol %	19.528	22.253	11.398	3.422
$H_2O$ mol %	38.802	55.356	53.433	34.565
$O_2$ mol %	39.190	3.571	0.033	0.000
OH mol %	2,161	7.081	1.183	0.000
O mol %	0.233	0.424	0.023	0.000
$T$ deg°K	4,037	5,146	4,638	3,253
$p$ $10^4$ atm	7.05	6.51	6.54	5.90
$D$ m/sec	5,095	5,398	5,494	5,611
Dobs* m/sec	3,325	5,210	5,110	4,615

\* A. V. Grosse ちによる測定値(私信)

### D. $CH_4 + O_2 \rightarrow 2H_2O + C$ (graphite)

この結果は表2には示されていないが、Fig. 3, 4, 5 の中に表2のものと同じように示した。図中  $D^*$  のように\*の印のついているものは、このように反応を固定して計算して得たものを示している。なお表2の生成物の組成については Fig. 6 にその様子を示した。計算に必要な数値は附表1~4に掲げている。

## 7. 考 案

先ず T.N.T. について見よう。我々が T.N.T. を計算例として選んだのは他の著者による計算例が多いこと及びそれが互いに喰い違っていること。更に T.

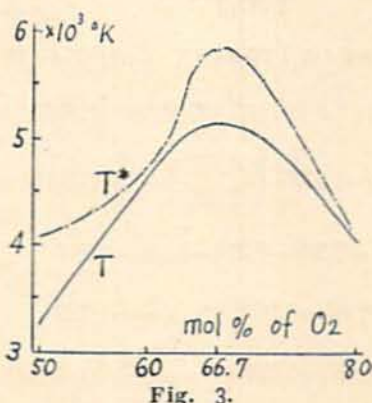


Fig. 3.

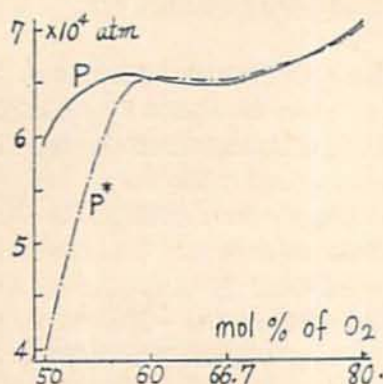


Fig. 4.

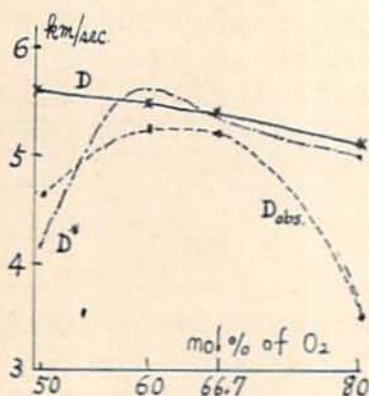


Fig. 5.

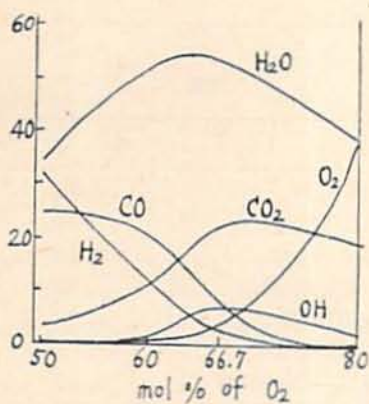


Fig. 6.

N.T. は酸素不足が甚しいので平衡計算による生成物の変化が大きいこと等の為である。表1で分るように最初の密度が1.0の時と1.6の時とでは平衡組成は著しく相違する。そしてそれらの組成はTaylorの得た組成とかなり似ている。

今参考の為に各著者によるT.N.T.の爆速、圧力、温度(勿論O-J面での値)を比較してFig.7に描

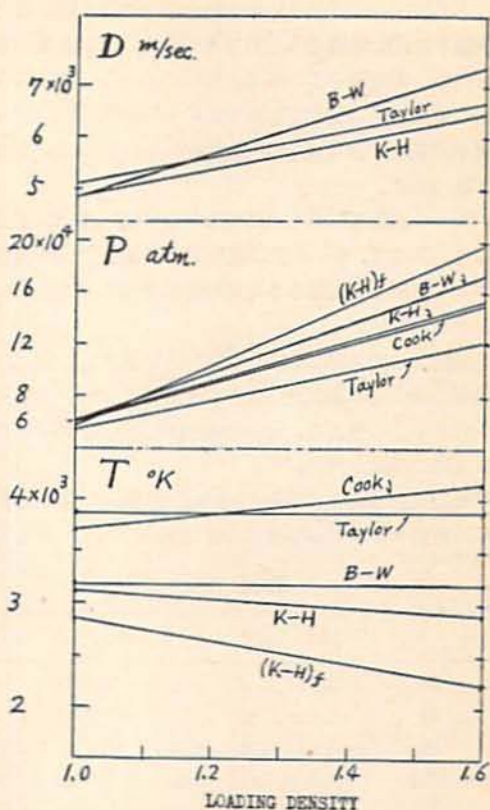


Fig. 7.  $K-H$ : equilibrium (Kihara-Hikita)  $(K-H)_f$ : fixed

いて見た。この図は $d=1.0$ と $d=1.6$ 又は $d=1.5$ の密度の時の値を直線で結んであり、中間領域では若干直線から外れることもあるだろうが、傾向は変らぬものとする。このうち $(K-H)_f$ は前に木原と疋田が平衡を考慮せずに求めた値であり、他は平衡を考慮したものである。Fig.7から分るように、爆速 $D$ では今回の我々の計算は、Taylorに近く、圧力 $p$ はCookと殆んど同じ、温度 $T$ はBlinkleyとWilsonの値に近い、という風にまちまちである。

密度1.0の時の圧力が何れの値もほぼ一致して6万気圧であることは注目されて良いだろう。高密度の場合は、状態方程式による差異及び平衡成立を仮定するか否かで結果が著しく異ってくる。殊に爆発温度は差異が顕著である。高密度になるにつれてCookのように温度が上昇するもの、我々のように下るもの、TaylorやBlinkleyのように一定のものとの3型あり、しかも絶対値はかなり異っている。

木原・疋田の前の計算では高密度の場合うんと温度が低く出たのが、今回の平衡計算の結果は全般に高温となると共に、低密度と高密度の差が減少した。

どの状態方程式が良いかを検定するのは、爆速値は状態方程式に鈍感である為適当でなく、爆発温度が最も良い。最近漸くこの温度測定の方法がつかいて来たのであるが、計算で出るのは  $C-J$  面の温度であり、実測で果して  $C-J$  温度を求めうるか否かというのが鍵である。

我々の状態方程式や Binkley らの式は斥力を重視しているので、 $C-J$  面以後稀薄化の途上で斥力開放による温度上昇の起りうる可能性があることを注意せねばならない。

結論としては T.N.T. のような酸素不足の甚しい爆薬の場合は平衡成立を仮定して計算した方が良さそうであるとは言える。ただし高密度の時は完全平衡の成立には疑問も残る。

尚他の著者達は  $2CO \rightleftharpoons CO_2 + C$  の平衡に於て固相 C の自由エネルギーの平衡に与える効果を考えていない

附表 1

	$\lambda^{\frac{1}{2}}$	$\varphi$	$z$	$(Q+q)$	$q$
H	2.65	0.00	3.00	-51,438	0
O	6.85	0.00	3.00	-56,583	0
H <sub>2</sub>	5.30	3.77	6.77	3,940	3,940
OH	9.50	3.83	6.83	9,522	3,546
N <sub>2</sub>	15.60	3.90	6.90	2,300	2,300
CO	15.60	3.94	6.94	29,833	2,626
O <sub>2</sub>	13.70	3.97	6.97	2,077	2,077
H <sub>2</sub> O	11.20	8.59	11.59	66,076	8,986
CO <sub>2</sub>	21.50	9.90	12.90	100,245	6,278
graphite	-	-	6.00	2,979	2,979

ここで  $\varphi$  及び  $q$  は  $T=5,000^\circ K$  の時の近似式として

$$E_T - E_0 = \frac{R}{2} \varphi T - q$$

を採用することによつて定義された式であり更に

$$\varphi = \phi - 3$$

$$Q = -E_0$$

$E_0, \dots$  構成元素の標準単体の値を原点としたその物質の  $0^\circ K$  に於ける内部エネルギー増分

附表 2

$$\Delta E (\text{liq CH}_4 \text{ at } 114^\circ K) = -17,213$$

$$\Delta E (\text{liq O}_2 \text{ at } 90^\circ K) = -1,004$$

$$\Delta E (\text{T.N.T. at standard state}) = -10,300$$

但し  $\Delta E$  は構成元素の標準単体の値を原点とした時の指定された物質の内部エネルギー増分単位は cal/mol

が、計算例から分るように高密度ではこの影響は無視出来ない。

次に液体メタンと液体酸素の爆発であるが、これについては Grosse らの測定値のあること及びこの簡単な組成の場合反応は比較的理想的に近い状態で進行するのではないかと考えて計算した。

結果は Fig. 5 のように化学量論比に近い組成の場合は理論爆速は平衡を仮定した時も、簡単な分解式を想定した時も実測値に近い値を示したが、メタン又は酸素が著しく過剰の時は良い一致を与えない。実測値の数も少いし、かつ実測時の液体の温度従つて密度が正しく測られているかどうか疑問の点もあるもので実測との不一致も、計算と実測の何れに責任があるかはつきりしない。この場合圧力はかない低いので、平衡を仮定する方が良いと思われる。

工業爆薬のように、完全酸化に近い場合は平衡計算の必要は無いと思う。全体としての計算精度がそこ迄行っていないからである。

附表 3

graphite の状態方程式 (9) について

$$\kappa = 3.0 \times 10^{-12} \quad \text{c.g.s.}$$

$$\rho = \frac{1}{v_0} = 2.5 \quad \text{c.g.s.}$$

附表 4

	$a_0$	$a_1$
H <sub>2</sub> → 2H	6,471	24.26
O <sub>2</sub> → 2O	7,067	26.74
H <sub>2</sub> O → H <sub>2</sub> + ½O <sub>2</sub>	3,134	13.42
H <sub>2</sub> O → OH + ½H <sub>2</sub>	4,462	18.31
CO → ½O <sub>2</sub> + C	-4,070	7.084
CO <sub>2</sub> → CO + ½O <sub>2</sub>	4,139	18.76
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O	1,005	0.34

但し  $a_0$  及び  $a_1$  は  $T=4,500^\circ K$  の時の  $K_p$  の近似式として

$$\log K_p = a_0 - \frac{a_1 \times 10^3}{T}$$

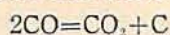
を採用することによつて定義された式であり、その元の数値は B. Lewis. & G. von Elbe の Combustion Flames and Explosion of Gases の付録によつた。



## Calculation of Equilibrium Composition of Detonation Products at Chapman-Jouguet Plane

by Tsutomu Hikita and Ken Kubo

The thermodynamic procedure for a calculation of equilibrium composition of detonation products at Chapman-Jouguet plane is presented. Here the Kihara and Hikita's equation of state for hot, dense gases and an assumed equation of state for solid phase are employed. The effect of free energy term due to solid carbon upon the equilibrium calculation of



at high pressures is also taken into consideration.

Sample computations for TNT of densities of 1.0 and 1.6 and for mixtures of liquid methane-oxygen system are carried out with the results shown in tables 1 and 2. In figures 3,4,5 and 6, the detonation temperatures, pressures, velocities as well as equilibrium compositions of liquid methane-oxygen mixtures are shown in comparison with the curves of  $T^*$ ,  $P^*$  and  $D^*$  which are calculated on the assumption of fixed reaction products. The calculated velocities of liquid methane-oxygen detonation agree with the observed ones obtained by Grosse and Kirschenbaum only for near stoichiometric mixtures where the reaction rate may be considered to be fast enough.

One can see in figure 7 the differences existing among the values of detonation velocities, pressures and temperatures of TNT of densities of 1.0 and 1.6 or 1.5, calculated by different authors and by different methods. Values of temperature are most widely scattered according to equation of state adopted. In our calculation the assumption of chemical equilibrium at  $C-J$  plane gives a higher temperature than does the assumption of a fixed composition of products throughout whole range of densities.

It still holds, however, in our repulsive model of equation of state that a higher density TNT yields a somewhat lower temperature; thereby it should be noticed that  $C-J$  temperatures thus calculated may rise owing to the liberation of repulsive energy during the initial period of expansion.

Although it remains uncertain whether the real equilibrium exists at  $C-J$  plane, one had better adopt the assumption of chemical equilibrium for the explosives with marked oxygen deficiency like TNT.

Laboratory of Explosives, Faculty of  
Engineering, University of  
Tokyo, Bunkyo-ku, Tokyo