

火薬類の成分及爆發生成物の比熱に就て

(昭和 18 年 10 月 30 日受理)

會員 山 家 信 次
會員 出 繩 達 之 助

I. 一般

火薬類の成分及火薬類の爆發に依て生成せる物質等の温度に對する比熱値を知ることは火薬類特徴數の計算に必要であるが是等に関しては既に筆者は數次に互つて比熱式を發表した⁽¹⁾がその後新に發表せられた理論及測定等を參考とし再び簡易比熱式を提出する。

氣體の比熱に関しては量子力學の助けによつて二原子瓦斯は勿論多原子氣體迄も相當の程度に解析されて居り又實驗的にこの結果もよい合致を示してゐるから火薬爆發の際發生する如き瓦斯の比熱に関しては既に充分明かになり又理論的に説明し得るとしてよい。熱力學的理論から言へば比熱を決定し得るものは i) Nernst 理論により絶對零度に於て $C_p=0$ であること。ii) 物質の内部エネルギー U は $\frac{\partial U}{\partial v} = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_v - P$ で示されるからこの積分によつて若し氣體の狀態式が與へられて居れば内部エネルギーを見出すことが出来るが然しこの偏微分方程式の積分に當つて比熱の主値を決定すべき温度函数は熱力學理論からは見出せない。理想氣體は分子相互に作用するエネルギーが省略される如き分子の集合とすればこの氣體のエネルギーは各分子の直動のエネルギー U_t , 廻轉のエネルギー U_r , 分子間の振動のエネルギー U_v 及電子のエネルギー U_e の和でなければならぬ。即ち氣體のエネルギーを直動のエネルギーと他のエネルギーとの二つに分つ時は後者を内部エネルギーと稱する。理想氣體一分子の直動エネルギーは $3/2 RT$ であるから U_t を内部エネルギーとすれば氣體のエネルギー U は

$$U = \frac{3}{2} kT + U_t \dots \dots \dots (1)$$

であるが茲に U_t は體積に關係のない性質のものであるから之より分子比熱は

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = \frac{3}{2} R + \frac{dU_t}{dT} \dots \dots \dots (2)$$

同様に

$$C_p = \left[\frac{\partial(U+pV)}{\partial T} \right]_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \dots \dots \dots (3)$$

となり理想氣體では $C_p - C_v = R$ なる關係が得られるが爆發瓦斯の如き場合には狀態式の助けによつて計算すべきである。

一原子瓦斯の比熱には電子の自由度は勵起されないとしてゐる。一般に正常状態から第一の勵起状態までに要するエネルギー ϵ_1 は $4 \sim 20$ e.V. であるが一分子の kT は 8.60×10^{-5} Te.V になる故に ϵ_1/kT は少くとも $\frac{1}{2} \times 10^5 T$ となる。従て比熱の値に關係し初めるのは T が少くとも $10000^\circ K$ 以上でなければならぬ。従て火薬の爆發温度の如き場合の一原子氣體の比熱には電子の勵起による影響はないと考へてよい。氣體の比熱の温度函数に關しては既に述べた如く幾

(1) 山家信次: 瓦斯の比熱に就て (火兵, 16, 1, 1922); 氣體及固體特に爆發生成物の簡單なる比熱式 (火兵, 22, 1, 1928; Proc Imp. Acad., 4, 3, 1928)

多の発表があり又正確なる振動数の測定があるから Einstein の比熱式を用ひ θ に最も適當なる數を選んで用ふればよい。

固体の比熱としては Debye の式が適合することは既に一般に知られてゐるが之が實驗的證明としては C_p を測定し

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{\alpha^2 v}{\beta} T \dots \dots \dots (5)$$

によつて求められる。茲に α は熱膨脹係數、 β は壓縮係數である。斯くして測定された θ_D の値は次の如くである。

θ_D の 値

物 質	θ_D	物 質	θ_D
Pb	88	KCl	230
Tl (Thallium)	96	Zn	235
Hg	97	NaCl	281
I	106	Cu	315
Cd	168	Al	398
Na	172	Fe	453
KBr	177	CaF ₂	474
Ag	215	FeS ₂	645
Ca	226	C (diamond)	1860

次に各元素が群をなして分子を構成する一つ以上の元素よりなる場合即ち分子がS原子よりなる場合には近似的に Debye 理論による $3N$ の振動がありこの外に分子の内部自由度として結晶格子の分子の packing に作用されない $3N(S-1)$ の振動があるからこの場合の C_v は

$$C_v = \frac{\partial}{\partial T} \left[9RT \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{\xi^3}{\xi^3 - 1} d\xi \right] + R \sum_{i=1}^{2s} \frac{\left(\frac{1}{2} \theta_i / T \right)^2}{\sinh^2 \left(\frac{1}{2} \theta_i / T \right)}$$

として示されてゐる。然し上式の實驗的證明は尙満足でないから實用式としては計算上及積分等の便宜から略近式として割合に使用便利で又適用性の多い Nernst-Lindemann 式を用ひた。即ち定壓比熱として

$$C_p = 3nRE_L \left(\frac{\theta}{T} \right) + aT^{3/2}$$

茲に $n \dots$ 分子組成原子數或は實驗的に決定したる數

$$E_L = \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{2T} \right)^2 / \sinh^2 \left(\frac{\theta}{2T} \right) + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta}{4T} \right)^2 / \sinh^2 \left(\frac{\theta}{4T} \right)$$

である。

上式中 θ, n 及 a の決定は次の如くにして求めた。

- i) 比熱の測定成績範圍内に於ける温度比熱實驗曲線を觀察して比熱が温度により著しき變化を示す範圍に於て Nernst-Lindemann 式よりこの値に相當する θ/T より θ の平均値を求む。
- ii) 分子熱に對しては Neumann の法則を適用した。即ちこの法則によれば原子熱は Dulong-petit の法則に従ひ 6.4 となるから分子熱は之に原子數 n を乗ずることに依つて得られる。この Neumann の値を分子熱の究極の値としたが實驗的に適合しないものには適當に n を修正した。

iii) 斯くして決定した θ 及 n の値から任意の高温度に於ける比熱値を計算し同温度の實驗値との差 Δ を求め $\Delta = aT^{3/2}$ とし任意の温度に於ける a の平均値を出す。

II. 氣體の比熱

一原子分子氣體

$$C_v = \frac{3}{2} R$$

直線型多原子分子氣體

$$C_v = \frac{5}{2} R + R \sum_1^n E_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right)$$

非直線型多原子分子氣體

$$C_v = 3R + R \sum_1^n E_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right)$$

茲に $E \left(\frac{\theta}{T} \right)$ は Einstein 函數で

$$E \left(\frac{\theta}{T} \right) = \left(\frac{\theta^2}{4T^2} \right) / \sinh^2 \left(\frac{\theta}{2T} \right)$$

であり θ の値を次に示す。

二原子氣體の θ

物質	θ	物質	θ
H ₂	5050	O ₂	2220
Cl ₂	488	S	1030
Br ₂	465	Se	570
CHLi	545	Te	360
Li ₂	495	N ₂	3374
Na ₂	225	HO	5110
K ₂	130	NO	2680
NaK	175	CO	3060
HF	4130		
HBr	3660	二原子氣體	3300 (水素を除く)

多原子分子氣體

物質	nR	n_1	θ_1	n_2	θ_2	n_3	θ_3	n_4	θ_4	n_5	θ_5
CO ₂	5/2 R	2	954	1	1890	1	3260				
HCN	5/2 R		1017		2094		4714				
N ₂ O	5/2 R	2	850	1	1840	1	3200				
H ₂ O	3 R	1	2292	1	5160	1	5370				
NH ₃	3 R	1	1360	2	2330	1	4800	2	4880		
CH ₄	3 R	3	1870	2	2180	1	4180	3	4310		
C ₂ H ₂	5/2 R	2	910	2	1044	1	2820	1	4690	1	4830

III. 固體の比熱

固體の比熱に関しては火薬類の爆發計算に必要な物質に就き金屬、酸化物及鹽類に分別記載した。金屬類としては銀 (Ag), アルミニウム (Al), 金 (Au), 銅 (Cu), 鐵 (Fe), マグネシウム (Mg), ニッケル (Ni), 鉛 (Pb), 亜鉛 (Zn) 及ダイヤモンド並に黒鉛である。

酸化物及鹽類としては酸化アルミニウム (Al₂O₃), 酸化カルシウム (CaO), 酸化鐵 (Fe₂O₃), 三四酸化鐵 (Fe₃O₄), 酸化マグネシウム (MgO), 酸化珪素 (SiO₂), 炭酸カルシウム (CaCO₃), 炭酸カリ及炭酸ナトリウム (K₂CO₃ & Na₂CO₃), 硫酸バリウム (BaSO₄), 硫酸カリ及硫酸ナトリウ

表 1. 金属類の比熱

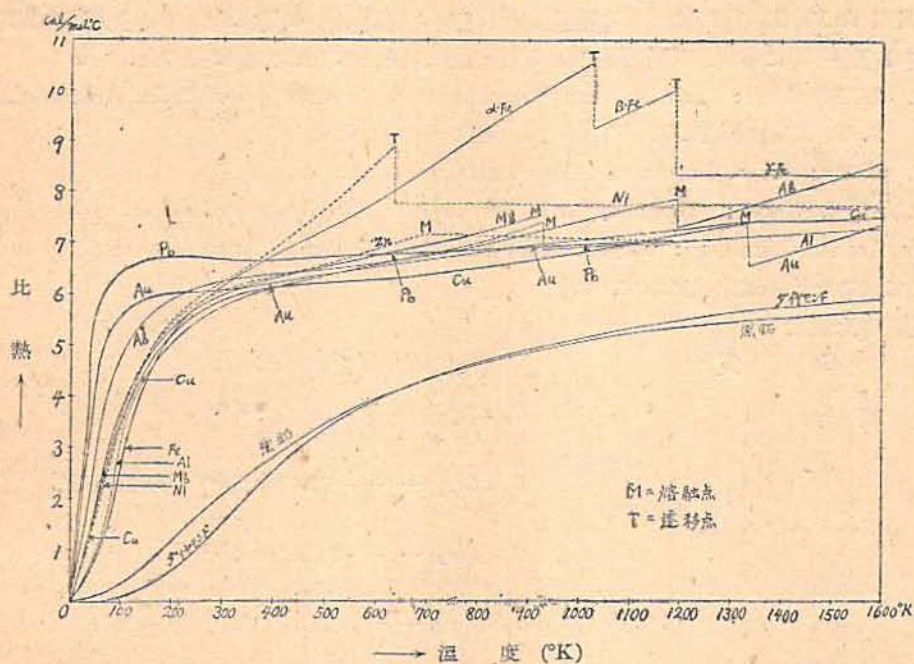
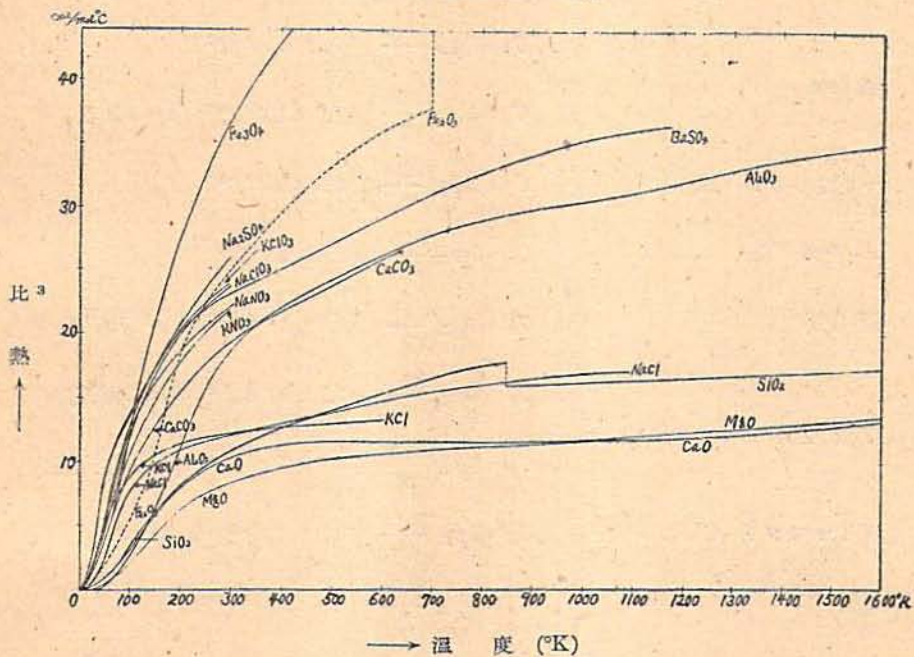


表 2. 酸化物及鹽類の比熱



ム (K_2SO_4 & Na_2SO_4), 硝酸カリ及硝酸ナトリウム (KNO_3 & $NaNO_3$), 鹽化カリ及鹽化ナトリウム (KCl & $NaCl$), 鹽素酸カリ及鹽素酸ナトリウム ($KClO_3$ & $NaClO_3$) であり是等の實驗曲線は表 1 及表 2 に示す。又計算基準たる實驗値は主として次の文獻に據つた。

1. H. Miething: Tabellen zur Berechnung des gesamten und freien Wärmeinhalts fester Körper (1920).
2. Kelly: U. S. Bureau of Mines Bulletin, 371, (1934).
3. H. C. Weber: Thermodynamics for Chemical Engineering (1939).
4. Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen (5 Auf.).

新しく求めた比熱式は次に示す。

金屬類の比熱式

物 質	比 熱 式
銀 (Ag)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{204}{T} \right) + 4.4 \times 10^{-5} T^{3/2}$
アルミニウム (Al)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{355}{T} \right) + 4.6 \times 10^{-5} T^{3/2}$ (0~1000°K)
	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{355}{T} \right) + 3.8 \times 10^{-2} T^{1/2}$
金 (Au)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{116}{T} \right) + 4.3 \times 10^{-5} T^{3/2}$ (0~700)
	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{116}{T} \right) + 3.1 \times 10^{-3} T^{1/2}$
銅 (Cu)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{340}{T} \right) + 2.9 \times 10^{-5} T^{3/2}$
鐵 (Fe)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{396}{T} \right) + 7.60 \times 10^{-5} T^{3/2}$
	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{396}{T} \right) + 1.1 \times 10^{-4} T^{3/2}$ (0~800°K)
マグネシウム (Mg)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{333}{T} \right) + 6.0 \times 10^{-5} T^{3/2}$
ニッケル (Ni)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{319}{T} \right) + 5.9 \times 10^{-2} T^{1/2}$
鉛 (Pb)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{75}{T} \right) + 4.1 \times 10^{-5} T^{3/2}$ (0~1100°K)
亜鉛 (Zn)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{305}{T} \right) + 7.1 \times 10^{-5} T^{3/2}$ (0~700°K)
	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{305}{T} \right) + 4.5 \times 10^{-2} T^{1/2}$ (500~1200°K)
ダイヤモンド (C)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{1843}{T} \right) + 6.15 \times 10^{-5} T^{3/2}$
黒鉛 (C)	$C_p = 3\varphi_L \left(\frac{1600}{T} \right) + 5.0 \times 10^{-6} T^{3/2}$

酸化物及鹽類の比熱式

物質

酸化アルミニウム (Al_2O_3)	$C_p = 15 \varphi_L \left(\frac{1015}{T} \right) + 8.4 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
酸化カルシウム (CaO)	$C_p = 6 \varphi_L \left(\frac{595}{T} \right) + 1.6 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
酸化鐵 (Fe_2O_3)	$C_p = 11 \varphi_L \left(\frac{433}{T} \right) + 1.1 \times 10^{-3} T^{3/2}$	
三四酸化鐵 (Fe_3O_4)	$C_p = 24 \varphi_L \left(\frac{650}{T} \right) + 4.3 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
酸化マグネシウム (MgO)	$C_p = 6 \varphi_L \left(\frac{779}{T} \right) + 2.5 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
酸化珪素 (SiO_2)	$C_p = 9 \varphi_L \left(\frac{921}{T} \right) + 3.7 \times 10^{-6} T^{3/2}$	
炭酸カルシウム ($CaCO_3$)	$C_p = 12 \varphi_L \left(\frac{524}{T} \right) + 1.3 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
炭酸カリ (K_2CO_3)	$C_p = 15 \varphi_L \left(\frac{600}{T} \right) + 6 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
炭酸ナトリウム (Na_2CO_3)	$C_p = 15 \varphi_L \left(\frac{610}{T} \right) + 5 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
硫酸バリウム ($BaSO_4$)	$C_p = 18 \varphi_L \left(\frac{899}{T} \right) + 4.0 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
硫酸カリウム (K_2SO_4)	$C_p = 15 \varphi_L \left(\frac{350}{T} \right) + 8 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
硫酸ナトリウム (Na_2SO_4)	$C_p = 15 \varphi_L \left(\frac{410}{T} \right) + 7 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
硝酸カリ (KNO_3)	$C_p = 12 \varphi_L \left(\frac{389}{T} \right)$	(0~300°K)
硝酸ナトリウム ($NaNO_3$)	$C_p = 12 \varphi_L \left(\frac{456}{T} \right) + 3.1 \times 10^{-4} T^{3/2}$	
鹽化カリ (KCl)	$C_p = 6 \varphi_L \left(\frac{200}{T} \right) + 10.6 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
鹽化ナトリウム ($NaCl$)	$C_p = 6 \varphi_L \left(\frac{307}{T} \right) + 8.5 \times 10^{-5} T^{3/2}$	
鹽素酸カリ ($KClO_3$)	$C_p = 13 \varphi_L \left(\frac{428}{T} \right) + 8.3 \times 10^{-5} T^{3/2}$	(0~400°K)
鹽素酸ナトリウム ($NaClO_3$)	$C_p = 14 \varphi_L \left(\frac{487}{T} \right)$	