物性化学　第8回

エネルギー1：燃焼と爆発

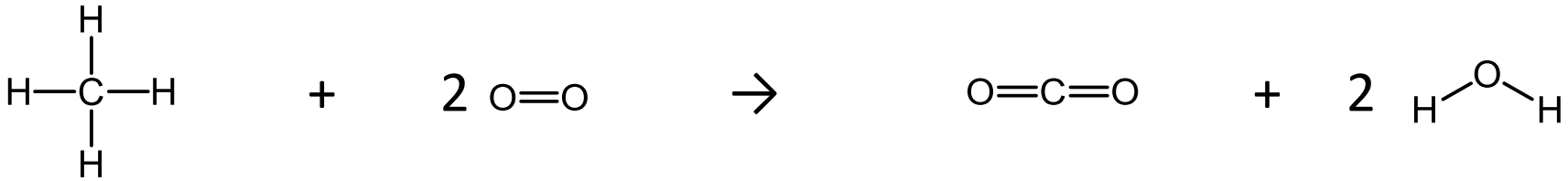
1. 燃焼

燃焼とは何か？

有機物（等）が分解＆酸素と結合し，熱と光を出す反応.
※金属等も燃焼するし，広義にはハロゲン等との反応も含む.

水素-酸素や炭素-酸素の結合は，分極もありかなり強い.
→ 他の結合を切ってでも，水や二酸化炭素になると得
→ 燃焼反応を起こす.

例：メタン1 molの燃焼



C-H：416 kJ/mol×4
1664 kJ

O=O：494 kJ/mol×2
988 kJ

計 2652 kJ

C=O：743 kJ/mol×2
1486 kJ

O-H：460 kJ/mol×4
1840 kJ

計 3326 kJ

「（酸素分子も含め）今現在の結合エネルギーより，
酸素と結びついた場合の結合エネルギーの方が大きい」

時に燃焼が起こる可能性がある．
（※実際には分子間相互作用やエントロピーも関係するのでもう少し複雑）．

このため，窒素分子のように酸素と反応するとむしろ結合エネルギーが減る系では燃焼は進まない（進みにくい）．

例：窒素と酸素から一酸化窒素になる反応の場合

$$\underbrace{\underset{\text{N≡N：943 kJ}}{N{\equiv}N} + \underset{\text{O=O：494 kJ}}{O{=}O}}_{\text{計 1437 kJ}} \rightarrow \underbrace{2\ \dot{N}{=}O}_{\text{計 1264 kJ}}$$

・N=O：632 kJ×2

この反応は，発熱どころかむしろ熱を吸収しないと進まない．
→（室温で）窒素が勝手に燃えて一酸化窒素になっていく事はない

反応し発熱
→温度が上がり，反応速度が上昇
→ますます発熱
→どんどん反応が進む
→明瞭な光と熱を出すほどの反応速度

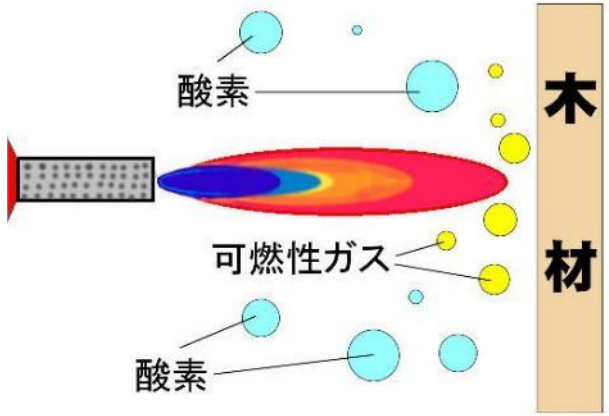
となったものが，「燃焼」と呼ばれる．
起こっている事自体は携帯用カイロと似たようなものだが，その反応速度が格段に大きいため，見てわかるほどの「光と熱」（炎）が観察される．

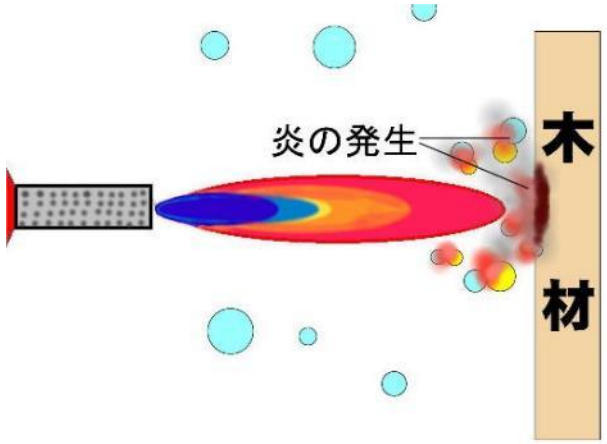
固体有機物の燃焼

有機物の固体が燃える際には,

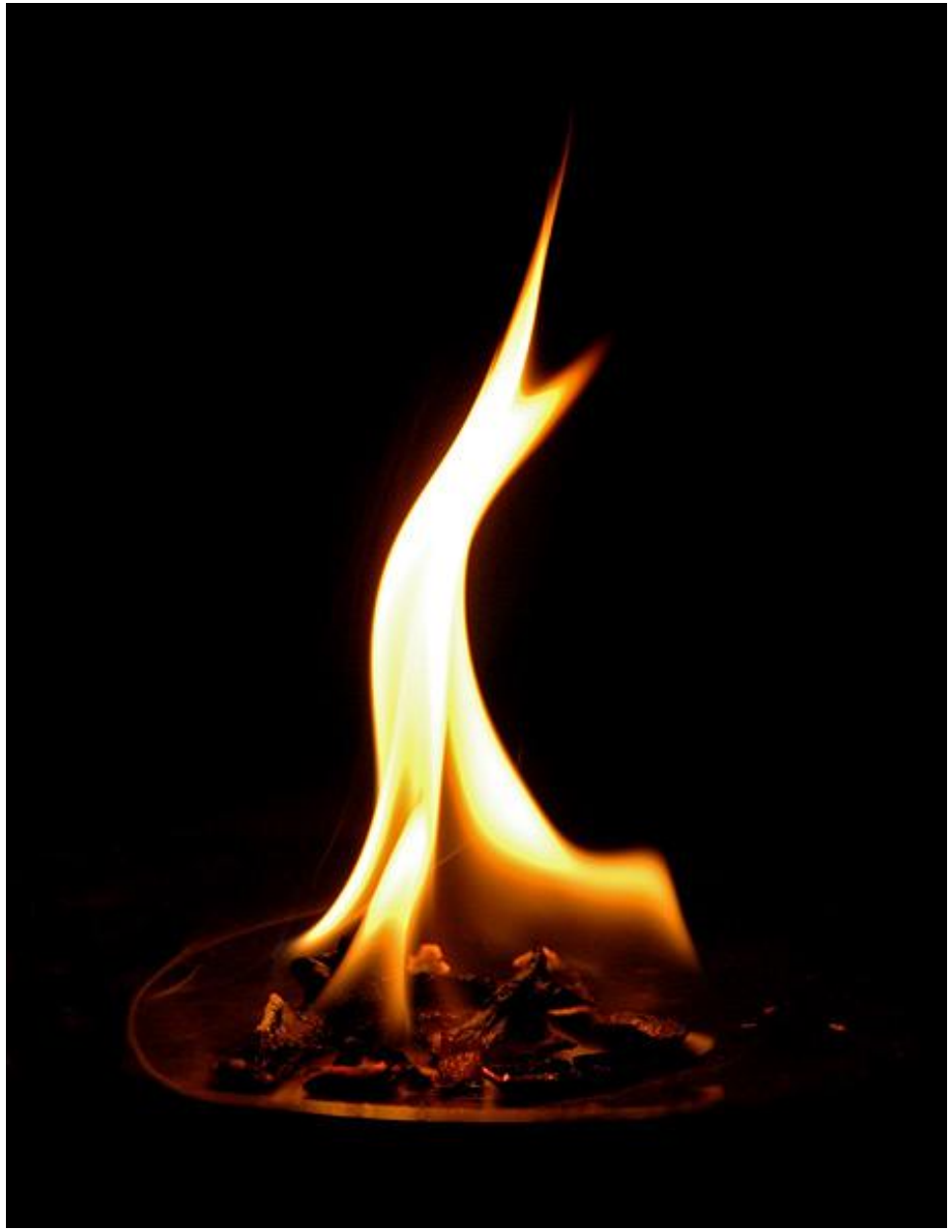
・炎の近くの部分が，加熱により気化（分解することも）
・気化した可燃性気体と酸素が混合
・急速な酸化反応（燃焼）が起こる

という経過を辿る場合が多い（分解燃焼．木や紙の燃焼等）.





http://www.zest-frs.or.jp/zest-2.htmlより



https://ja.wikipedia.org/wiki/燃焼　より

よく見ると木材から少し離れた部分で燃えている．
（可燃性ガスが放出され，それが広がり，酸素とほどよく混合されたところで燃焼反応が起こる）

熱分解を起こさないような安定性の高い固体の場合（例：炭やコークスなど），酸素と接している固体表面のみが，ゆっくりと燃焼する（表面燃焼）．この場合，立ち上るような炎は出ない．（※炎は可燃性のガスが燃えている状態である）

http://www.mat.ibaraki.ac.jp/030628.html

液状有機物の燃焼

液体状の有機物が燃える際には,

・炎の近くの部分が，加熱により気化
・気化した可燃性気体と酸素が混合
・急速な酸化反応（燃焼）が起こる

という燃焼が起こる.
（例えばアルコールランプ，ろうそく，灯油ストーブ等）

気化していない場合，そう簡単には引火しない.

豆知識：引火点，発火点

液体燃料の重要なパラメータに「引火点」と「発火点」がある．

・引火点
この温度以上だと，引火するのに十分な濃度の可燃性蒸気が気化しており，火種を近づけると即座に引火する．
引火点以下なら，火を近づけてもすぐには燃えない．
（ずっと火を近くに置いておくと，その熱で気化して引火することはある）

※なお，引火した火が燃え続けるには，燃焼に十分な量の気化を続ける必要があり，それが可能な温度を燃焼点と呼ぶ（引火点より高い）．

・発火点
この温度以上だと，火種がなくても可燃性ガスが勝手に反応を始め，自然発火する．

いくつかの物質の引火点や発火点

・引火点（℃）
ジエチルエーテル：-45，ガソリン：-45以下，二硫化炭素：-30
アセトン：-20，トルエン：4，
メタノール：11，エタノール：13
灯油：40以上（室温では通常引火しない），重油：60以上
食用油：150-250前後

・発火点（℃）
水素，メタン，プロパン，エチレン：4-500あたり
灯油，軽油，重油，ガソリン：250-300あたり
食用油：350-450前後

・引火点が低い物質は温度が低くても引火するので，火種を近づけない．
・発火点が低い物質は火種が無くても過熱で発火するので，温度に注意．

可燃性ガスの燃焼

簡単に予想できることだが，可燃性ガスと空気との混合物は火種があれば急速に燃焼を起こす．しかし可燃性ガスの濃度が濃すぎても，逆に薄すぎても，燃焼は持続しない．

・可燃性ガスが薄すぎる or 濃すぎる（＝空気が少ない）場合：

燃焼が連鎖できるほど反応の密度が上がらず，燃焼の連鎖による発熱よりも，熱が逃げる速度の方が早くなってしまう．
→温度が下がり，燃え続ける事が出来ない．

可燃性ガスが燃焼できる濃度範囲（通常vol%で表す）の事を，燃焼範囲（または爆発範囲，爆発限界）と言う．

なお，可燃性液体の引火点とは，その温度での気化した成分の濃度が燃焼範囲に届く温度を意味している．

有機物が燃えると，どの程度のエネルギーが出てくるのか？

有機物の燃焼では，主に以下の過程で熱が出る．

炭素　→　二酸化炭素　　水素　→　水

（※なお炭素原子の方が，同数燃えたときの熱は大きい）

同じ個数の分子（例えば1 molあたり，等）で比べるなら……

分子中に多数のC（やH）がある方が燃焼熱は大きい

同じ重さ（例えば1 kgあたり，等）で比べるなら……

Hを多めに含む場合に燃焼熱は大きい

同じ体積で比べるなら……

（組成が似ているなら）密度が高い方が燃焼熱は大きい

代表的な物質の燃焼熱（おおよその値）

ガソリン（C_5～C_{12}程度）：45 MJ/kg，35 MJ/L

灯油（C_{12}～C_{18}程度）：46 MJ/kg，37 MJ/L,

重油（C重油，C_{18}～C_{30}程度？）：45 MJ/kg，42 MJ/L,

エタノール：1.4 MJ/mol，30 MJ/kg，24 MJ/L

食用油：37 MJ/kg前後，34MJ/L

石炭：22-26 MJ/kg程度
蒸し焼きにしたコークスだと30 MJ/kg程度

砂糖（ショ糖）：5.6 MJ/mol，17 MJ/kg
酸素を含むと熱量少（既に一部燃えたようなもの）

薪：15 MJ/kg程度（含水率20%程度の場合）

※例えば，家庭の風呂を沸かすのに，ロス無しで23 MJほど必要.
薪を利用したボイラーは効率50%，およそ45 MJ（3 kg）ほどが必要になる.
なお，家庭用の給湯器の熱効率は80%程度となる.

2. 火薬と爆薬

火薬・爆薬（＝火薬類）と通常の可燃物との違いは何だろうか？

爆発するものが火薬類……ではない.

爆発：何らかの原因で圧力が急上昇して破裂や膨張する現象
例：圧力容器の破裂（物理的爆発），可燃性ガスの急激な燃焼,
　　ガソリンエンジン中でのガソリンの燃焼，火薬類の爆発.

火薬類と単なる可燃物との違い：
　火薬類は起爆されると急速な燃焼反応（または分解反応）を起こし，熱やガスを発する
　※気体を生じないものも一部存在する.

　この時，反応速度が早すぎるため火薬類の外部からの酸素供給は無視できる程度となる．従って，火薬類の反応は「自分自身が抱え込んでいるものだけを使った反応」である.
（通常の燃焼では，外部の酸素を利用する）

よって，火薬類の反応は，主に以下の2種類となる.

1. 不安定化合物であり，安定な化合物へと変化する際に熱を
発生し爆発する.
例：銀および銅アセチリド，アジド・アジ化物，N を多数含む系，等.

2. 自身の内部に酸素の供給源を持っており，そこから発生した
酸素を使用する事で燃焼反応を起こす事が出来るもの.

2-1. 酸素を発生する置換基をもつ可燃性物質
例：ニトロセルロース・ニトログリセリン・TNT等のニトロ化合物
やニトロエステルを持つもの，過酸化物等.

2-2. 酸素を発生する物質と，可燃物との混合物
例：有機物と過塩素酸塩（$MClO_4$）との混合物,
有機物と硝酸塩（MNO_3）の混合物（黒色火薬など）.

1. 分解性の不安定物質

銀および銅アセチリド　M^{+}--C^{-}≡C^{-}---M^{+}

銀・銅：酸化されにくく中性に戻りやすい（イオン状態は安定性低い）

炭素：電気陰性度はそんなに高くなく，負イオンはあまり安定ではない
（＝中性に戻りたがっている）
さらに，不飽和結合はエネルギーが高めなので，重合してより
低エネルギーの巨大分子（グラファイトなど）になろうとする
傾向がある．

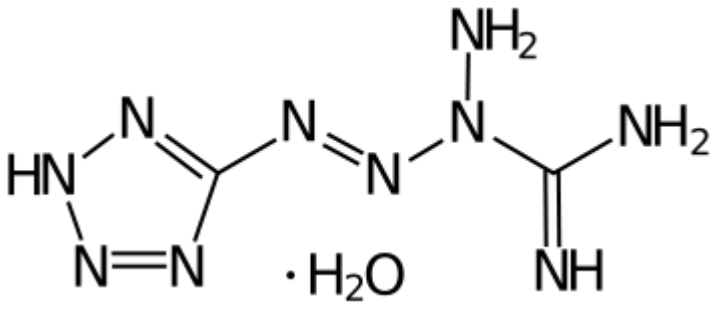
∴M^{+}-C^{-}≡C^{-}-M^{+}は炭素から金属イオンへと迅速に電荷移動を起こし，中性の金属 + 中性の炭素の重合体へと分解する．
この際に結合エネルギーが大幅に増大し（＝物質のエネルギーが大きく下がり），余ったエネルギーが熱となる．
（この熱で周囲の大気が加熱され急膨張し爆発する．ただしアセチリドの分解反応そのものでは気体はほぼ発生しない）

アジド・アジ化物

よく知られるように，窒素「分子」は三重結合を作りかなり安定である．アジド・アジ化物はN=N=Nという構造を含んでいるが，この部分の結合エネルギーはそれほど高くないため，分解して窒素ガスを生じる事でエネルギーがかなり下がる．
このためアジ化物は容易に分解し，熱と窒素ガスを放出する．
特に酸化されにくい金属のアジ化物では，以下のような電荷移動反応が起こりやすいために爆発性が高くなる．

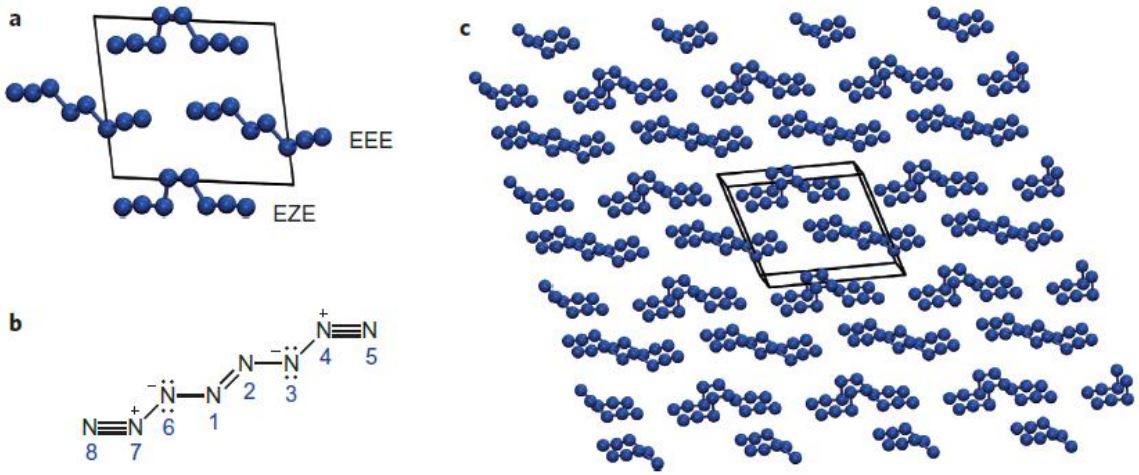
過剰の窒素原子を含む有機物

例：(5-tetrazolyl)-4-guanyl tetrazene hydrate



大量のN_2（等）へと分解し，
熱と窒素ガスを放出する．

例2：純窒素固体N_8（理論計算）



超高圧下で生成？
常圧に戻しても構造を
維持できるとの予測．
TNTの2倍前後の爆発熱
を発生？（計算）

Nature Chemistry, **6**, 52-56 (2014)

硝酸系の爆薬（現在ではダイナマイトの代わりに使用）

硝安油剤爆薬（ANFO）

成分のほとんどが硝酸アンモニウム(95％)，少し軽油（5%）．
硝酸アンモニウムの分解反応の連鎖で爆発が起こる．軽油はちょっと燃えてそれを促進するぐらい？吸水により劣化．手に入りやすい材料をもとに簡単に作れてしまうので，テロや爆破事件に使われて問題に．
（硝酸アンモニウムは肥料で使うので，手に入りやすい）

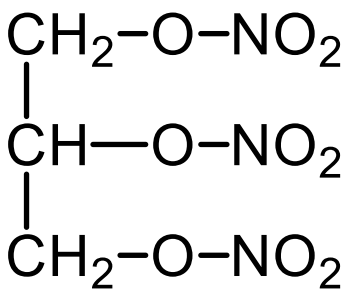
含水爆薬（硝酸アンモニウム+水）

硝酸アンモニウム45％程度に，水，アルミ粉末（発熱剤）などを数～10％前後程度ずつ混合した爆薬．こちらも硝酸アンモニウムの分解反応が主．
吸湿性の硝酸アンモニウムに最初から水を加えるという逆転の発想．ゲル化剤や糊状物質などとともに用いることで余剰な水の侵入を防げるため湿気に強く，保管・使用が楽になった．液状なので発破穿孔に充填しやすく，水は圧縮されにくいため爆速が早いなどの利点もある．
水は水蒸気となる際に熱を奪う＆局所的な熱を逃がすため，多量の水を含むと感度が低く，爆発しにくい（ので，適度な鋭感剤を加える）

2-1. ニトロ基・硝酸エステルや過酸化物など，酸素を発生する置換基をもつ物質

大部分の火薬や爆薬はこの仲間となる．これらの物質は，熱や衝撃により分解して酸素を発生，それを使って炭素や水素部分が燃焼する事でさらに熱を発する．これが連鎖すると爆発を引き起こす．

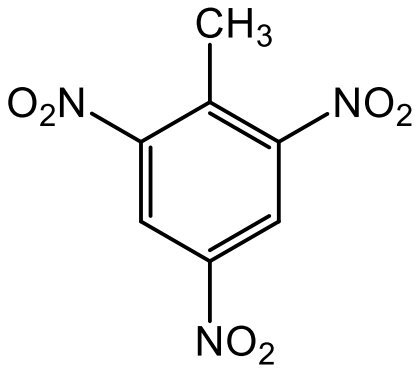
ニトログリセリン



$$C_3H_5N_3O_9 \rightarrow 3CO_2 + 5/2H_2O + 3/2N_2 + 1/2O$$

自分の発生する酸素で全部燃焼する事が出来る．
（酸素が少し余るので，別なものも酸化する事が可能）

TNT（トリニトロトルエン）



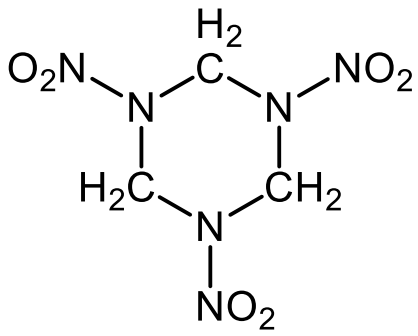
$C_7H_5N_3O_6 \rightarrow 7C + 7CO + 5H_2O + 3N_2$

酸素が足りないので，不完全燃焼となる．

安定性が高く，ちょっとやそっとでは爆発しないので良く使用されている．少量で熱がこもらないならば，火を付けても単に燃焼するだけにとどまる．安定性は，実用的な爆薬に不可欠．
雷管などを用いるなどして起爆すれば，その衝撃波で分解し衝撃波を生む，という連鎖が始まり，爆発する．

よく用いられる指標に，「TNT換算で〇〇トン分」などというものがある．そういった標準となるぐらいに各所で利用されている．

RDX（シクロトリメチレントリニトラミン，ヘキソーゲン）

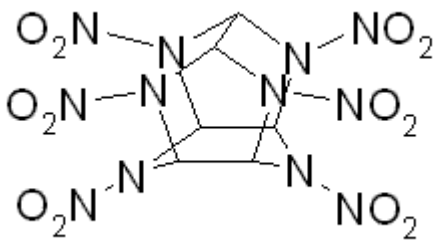


$C_3H_6N_6O_6 \rightarrow 3CO + 3H_2O + 3N_2$

酸素が足りないので，不完全燃焼となる．

TNTとの混合物や，プラスチック（＝可塑性）爆薬の主成分として利用されている．
単体ではやや感度が高い＝何かの弾みに爆発しやすいので，各種ワックス類や他の爆薬類と混ぜた形で感度を落とし利用される．
例えば加熱溶融したTNTに溶かして混ぜ込むと，安定で扱いやすいコンポジションBという爆薬が得られるし，ワックスと混合すると柔らかいプラスチック爆薬の一つであるC4が得られる．
C4は非常に低感度で安定性が高く，引火してもそのまま燃え続けるほど感度が低い（起爆には信管/雷管等が必要）．

HNIW（ヘキサニトロヘキサアザイソウルチタン）

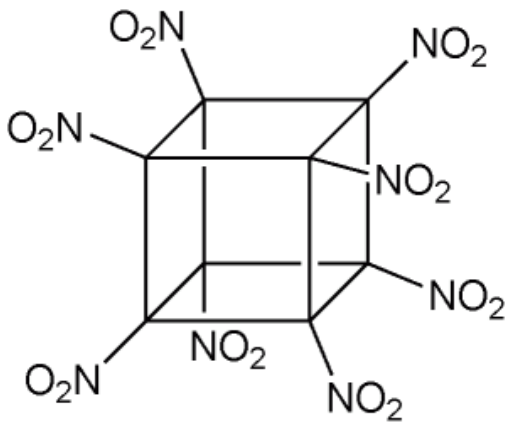


$C_6H_6N_{12}O_{12}$ → $3CO_2 + 3CO + 3H_2O + 6N_2$

酸素が足りないので，不完全燃焼となる．

恐らく世界で初めて，計算化学をもとに開発された．
そこそこ歪んだ骨格（＝結合エネルギーが低く分解しやすい）に，大量のニトロ基と窒素を含む．
実用的な化合物としては最強クラスの爆発力を誇る．チオコール社（米）による開発後，初期に知られていた3種の結晶形（α，β，γ）はいずれも感度が高すぎたため実用性は無かったが，その後に安定な結晶形（ε）が見つかり，さらに旭化成がその安価な量産法を開発した．現在では実用化もだいぶ進んでいる最新鋭爆薬．
（α・β・γの結晶をメタノールに溶解し，貧溶媒を加えた後メタノールを蒸発させる事で析出させると，ε型になる）

オクタニトロキュバン

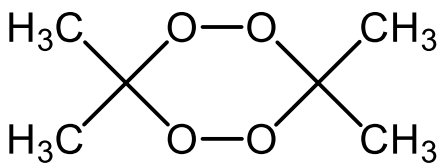


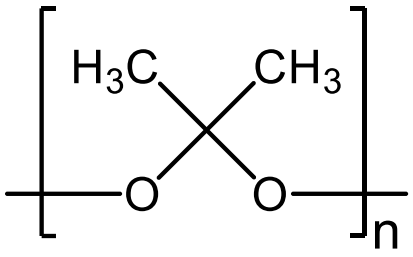
$C_8N_8O_{16} \rightarrow 8CO_2 + 4N_2$

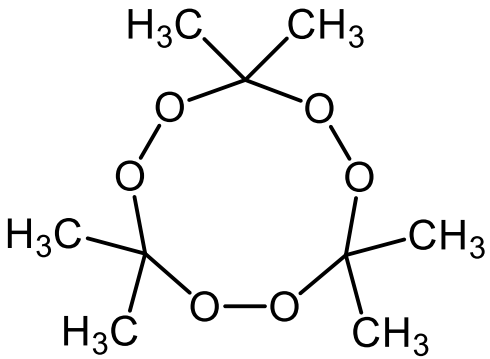
過不足無く完全燃焼できる．

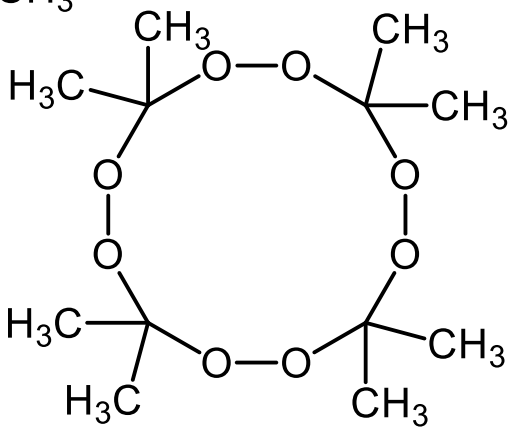
ぴったり完全燃焼できるうえに，多量の窒素を発生し，さらにもとの骨格が非常に強く歪んでいる（※sp^3の標準的な角度は109.5度なのに，90度にねじ曲げられている）ため，かなり爆発力が高い（非常に大きな爆発熱をもつ）．
ただ，合成が非常に困難で量産ができず，また前述のヘキサニトロヘキサアザイソウルチタンに比べその爆発力等も優れているわけでもないため，実用化はされないと言われている．

過酸化アセトン

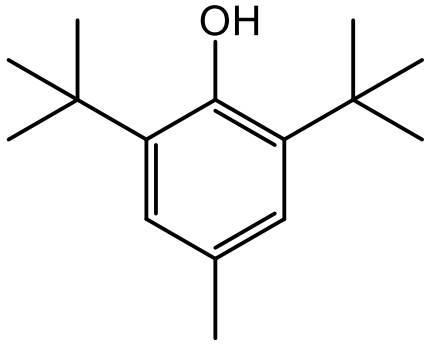








アセトンの酸化により簡単に得られる．そのため爆発物マニアが製造して事故を起こしたり，テロなどに使用されたりと色々と問題を引き起こす．安定性に欠けるため，実用的な爆薬として使用される事は無い．類似物にメチルエチルケトンの過酸化物や，エーテル類の過酸化物などが存在する．溶媒が空気酸化により変化して生成し蒸留時に爆発事故を起こす事があるので，THFなどにはBHT（右図）等の安定化剤が加えられていることが多い．



BHT

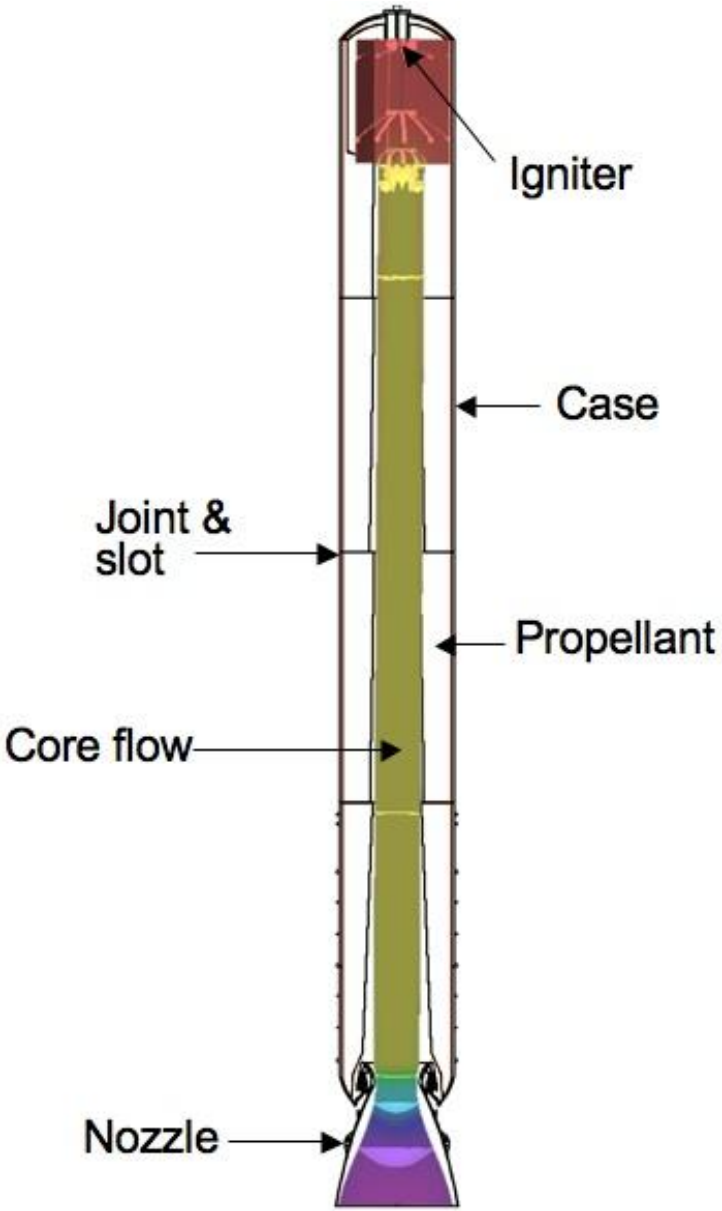
2-2. 酸化性物質と燃料との混合物

さまざまなものが用いられている．例えば，いわゆる爆薬以外にも，固体燃料ロケットの推進薬としても用いられる．
（ロケットや弾道ミサイルの推進薬は，火薬類の用途の一つである）．

酸化剤としては，例えば過塩素酸アンモニウムや過塩素酸カリウム等の過塩素酸塩（$MClO_4$），硝酸塩（MNO_3），ヒドラジニウムニトロフォルメート（$[NH_2\text{-}NH_3]^+[C(NO_2)_3]^-$），アンモニウムジニトラミド（$[NH_4]^+[N(NO_2)_2]^-$）などが用いられる．

燃料＝酸化される側としては，例えば炭化水素系ポリマー（ポリエチレン等やゴム）やアルミなどの金属粉末が用いられ，これと酸化剤を良く混合して固めたものが利用される．

点火・起爆されると，酸化剤が分解して酸素が発生し，それが燃料部分を燃焼させる事で熱が発生．この反応が連鎖する事で膨大な熱とガスを発生させる．



http://www.csar.illinois.edu/images_web/Booster.html

固体燃料ロケットは単純な構造である．
中空の燃料に外装を付け，下部にノズル，
上部に点火装置を付けたようなものと
なっている．
一度点火すればあとは燃料形状に従って
徐々に燃焼を続け，燃え尽きるまで止ま
らない．
このため安定性・確実性は高いが，細か
な出力調節はできない．

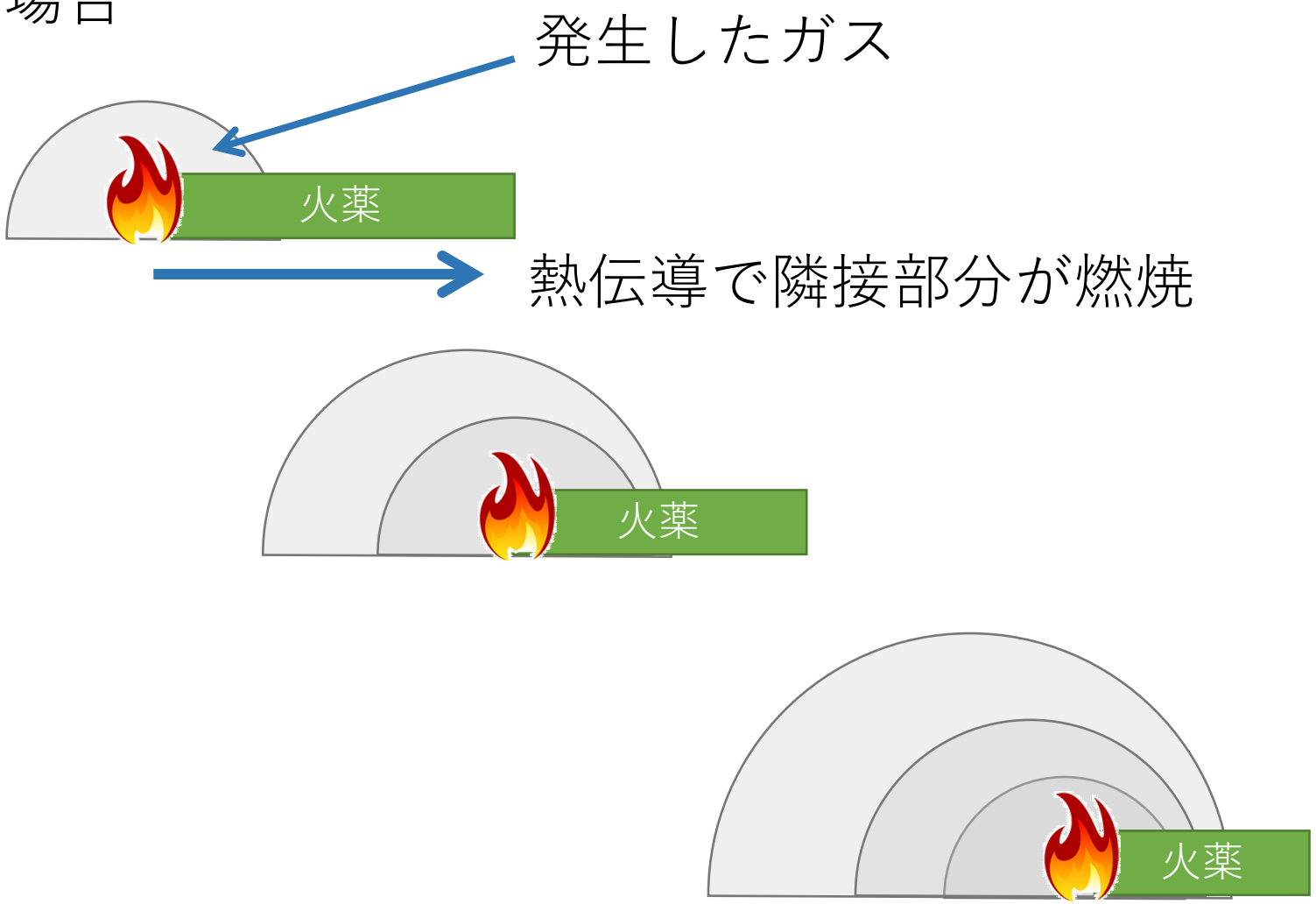
火薬と爆薬との違い

火薬と爆薬で起こる反応自体は同じなのだが，その燃焼速度が大きく異なる（燃焼速度により，分類が変わる）．燃焼速度が音速以下のものが火薬，超音速のものが爆薬に分類される．

例えば黒色火薬の燃焼速度は数 cm/s～数百 cm/sとかなり遅い（導火線など）．これに対しTNTの爆速は7 km/s，RDXやニトログリセリンなどでは8 km/sにもなる．

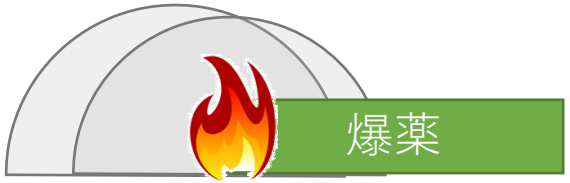
爆薬では燃焼速度が音速を超えた結果，最初に燃焼した部分で発生した圧力波が飛び去る前に，他の部分から生じる高圧部分が押し込まれてくる．
このため，非常に高密度に圧縮された粗密波＝衝撃波が生じ，大きな衝撃を周囲にまき散らすこととなる．

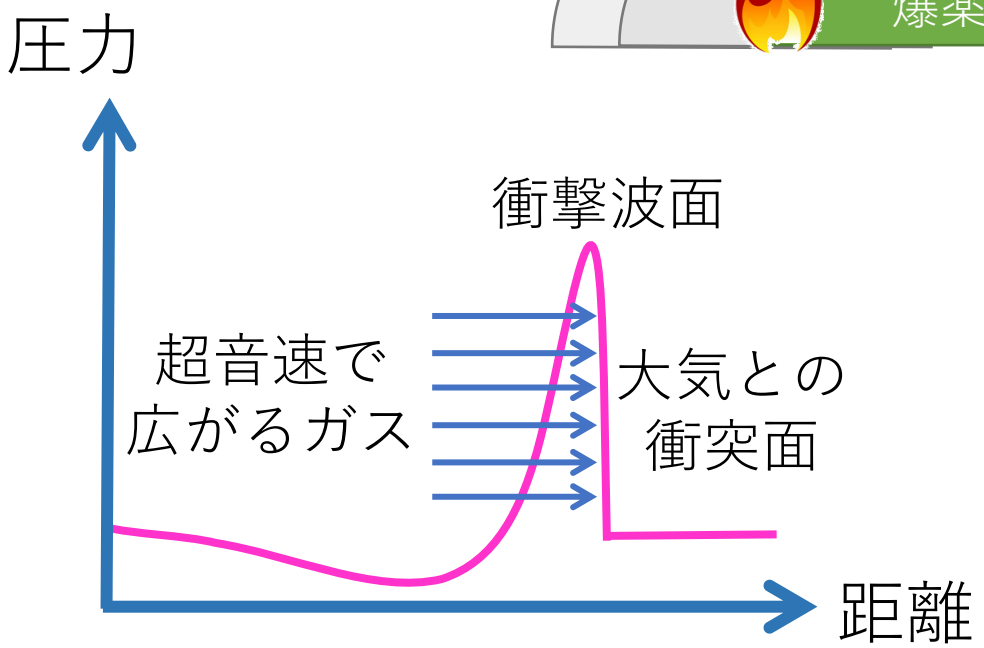
火薬の場合



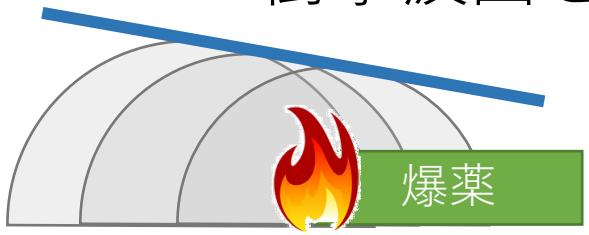
爆薬の場合

超音速の衝撃波が爆薬中を伝播
（その衝撃で連続的に反応）





超音速で飛び散るガスが
衝撃波面を形成



3. 燃料と火薬類の比較

爆薬は可燃性の燃料よりも高エネルギーか？

実はイメージに反し，
「爆薬の爆発熱」
「燃料の燃焼熱」
を比較すると，後者の方が出てくるエネルギーが大きい.

例：ニトログリセリン（ダイナマイトの主成分）と灯油の比較

ニトログリセリン1 kgの爆発熱：6.6 MJ
灯油1 kgの燃焼熱：47 MJ前後

→ 灯油を燃やした方が圧倒的にエネルギーが大きい

なぜ爆薬から出てくるエネルギーが低いのか？

爆薬は，酸素も含め燃焼に必要な成分を全て自分で抱え込んでいる．このため，酸素を外部からとってくれば良い燃料に比べると無駄が多く，重量あたりや体積あたりでの発熱量が小さくなる原因となる．

酸素も含めて考えると……

ニトログリセリン1 kgの爆発熱：6.6 MJ
灯油（平均組成$C_{12.2}H_{23.3}$）と酸素合わせて1 kg（灯油0.23 kg, 酸素0.77 kg）の燃焼熱：11 MJ前後

→そこそこ近い値になる．

爆薬の利点

・高エネルギーをコンパクトに収納できる．
燃料だと，燃やすために多量の酸素が必要となる．発破のように「小さな穴に高エネルギーを詰め込む」という用途では，通常の燃料は向かない（酸素をもってこれない）．

・一瞬に大エネルギーが放出される．
例えば1 L（＝1.6 kg）の立方体状のニトログリセリン（燃焼速度8 km/s）の端で起爆すると，逆端が爆発するのはおよそ12.5 μ秒後．この短時間に10.6 MJのエネルギーが放出される．つまり．およそ850 GWの出力に相当する．これは日本全国で発電される電力（の時間平均）の約8倍という非常に高いエネルギー密度に相当する（もちろん，一瞬なのでトータルでのエネルギー量はそこまで大きくないが）．