

燃焼反応に関する速度定数について

倉 谷 健 治

Selected Rate Constants for Combustion Reactions

By

Kenji KURATANI

Abstract : The rate constants of many high temperature elementary reactions were compiled and critically evaluated by Dr. Baulch et al., and they recommended the most reliable rate parameters together with the error limits and the temperature range of validity. The results were originally issued from the University of Leeds and later published as monographs from Butterworth. These publications are very valuable. However, if we are too sensitive to the reliability of rate data, the temperature range of validity becomes narrower and the equations recommended by these monographs are not applied without modifying the original form to the temperature range from 300 to 2500K, where the most of the combustion reactions in air take place. That is, when we extrapolate the original Baulch's equation to outside the recommended range without necessary precautions, the large amount of error will happen. Under these circumstances we feel that it is better and the more convenient to use an equation of less accuracy but having a wider limiting temperature range than Baulch's equation. Accordingly we tried to obtain the alternative expression which describes the rate constants from 300 to 2500K, and if it is impossible at least from 1500 to 2500K, by a single equation.

To attain this object, sometimes when it seems not erratic, we expand the temperature range a little wider, but in most cases following technique was used successfully. That is, if there exist only insufficient data for the forward reaction rate constant k_f , we calculate the rate expression k_f from the reverse reaction rate constants k_r by using the relationship between the equilibrium constant K_c and both rate constants: $K_c = k_f/k_r$. The whole of these rate data were used to derive the simple expression for the forward rate constant. This treatment is useful to expand the temperature range, since in most of the reaction systems only one of the forward or reverse reaction was studied in greater detail at the lower temperature range, and the other was investigated thoroughly at the higher temperature range, or vice versa.

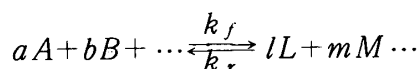
The results obtained in this paper have tentative nature, and are not so accurate, but they may be convenient for the computer calculation of the combustion phenomena.

複雑な化学反応の系を素反応群による機構を組立て、連立微分方程式を数値積分する場合、いかなる素反応群を選定するかと同様に、いかなる速度定数を用いるかによって結論がかなり大巾に左右される。ことに衝撃波管での高温反応や、空気中での炭化水素の燃焼反応を論ずる場合、高温での素反応速度定数がよく知られていない場合が多く、その選定に悩まされる。

一方、高温までの各種素反応の速度定数について、Baulch [1, 2] は実験結果に批判を加え、適用温度範囲、誤差も見積って、最も信頼し得る速度式を推薦している。これらは、極めて有用であるが、厳密性を尊重すると適用温度範囲が狭くなり、我々が空気中での燃焼反応を対象として、300–2500 Kの挙動を調べようとする、Baulchの式は往々にして、そのまま用いられなくなる。したがって適用温度範囲が我々の期待と一致し、しかもBaulch以降新しい実測値も見られない素反応については、ここでもBaulchの結論をそのまま採用したが、それ以外の場合については、下記に各論するような検討を加え、できれば300–2500 K、それが無理であれば1500–2500 Kに適用できる代案を求めた。これらの代案は実用性を主眼としているので折線近似を避けて単一の速度式で全温度範囲を表わすように努めており、厳密性が不十分で、便宜的なもの（任意性の高いもの）もあり、誤差範囲も明確ではなく、全く暫定的なものに過ぎない。しかし、Baulchの式を無批判に適用温度範囲外に外挿するよりは妥当とみられる*

このような一連の検討を加えたのは機械学会、「燃焼反応に伴う環境汚染物質の挙動」研究分科会[3]で、各委員より燃焼反応の検討結果が紹介されたが、その場合に使用されている速度定数がまちまちであったため、導き出された多くの貴重な結論が速度定数の差によるものか否か決し得ない場合もあった。それゆえ、森康夫主査をはじめ分科会委員各位より、現状で最も使い易い速度定数式を選定するようおすすめを受けたのが動機である。

速度定数を求めるには、文献に散見される反応



の正反応速度定数 k_f^{**} の実測値のほか、この素反応の逆反応速度定数 k_r の実測値も $K = k_f/k_r$ の関係を利用して正反応の速度定数に換算し、これらすべてが測定されている全温度範囲について、適用可能な k_f の速度式を最小二乗法で統合する事とした。逆反応速度定数 k_r は、このようにして求めた k_f と JANAF の表[4]に与えられている平衡定数 K とから、

* 単純に外挿しても差支えない場合も多いが、常に外挿し得るとは限らない事を強調した。本文は Baulch の改訂版[2]が単行本の形で出版される以前より手がけていたので改訂版の出た現在では記述の一部は Baulch と重複している個所もある。改訂版入手を機会に従来よりまとめていた部分もすべて見直した。

** $-d[A]/dt = ak_f[A]^a \cdot [B]^b \dots$ と定義する。

$K = k_f/k_r$ の関係式より k_r を 100 K おきに求め、それらを最小二乗法で表式化する方法に依った。

I. H_2 , O_2 系 (H-series)

H_2O_2 , HO_2 の関与する反応は P-series として別記する事とし, H_2 , O_2 , H , O , OH , H_2O のみの関与する反応をここで論ずる. はじめに H-series の検討結果を表 1 に示す.

表 1 H-series の速度定数*

反 応 式	kf					kr				
	A	n	Ea	range		A	n	Ea	range	
1 $H+O_2 \rightarrow OH+O$	2.24 E14	0	16800	300-3000	Baulch	1.41 E13	0	1250	300-2500	本 文
2 $O+H_2 \rightarrow OH+H$	1.8 E10	1.0	8900	400-2500	Baulch	8.3 E9	1.0	6950	400-2500	Baulch
3 $H_2+OH \rightarrow H+H_2O$	2.19 E13	0	5150	300-3000	Baulch	9.3 E13	0	20360	300-2500	Baulch
4 $O+H_2O \rightarrow 2OH$	6.8 E13	0	18360	300-2500	Baulch	6.52 E12	0	1100	300-2500	本 文
5 $H_2+M \rightarrow H+H+M$	4.58 E14	0	99880	1500-2500	本 文	3.24 E18	-1.20	0	1500-3800	Wagner
5 $O_2+M \rightarrow O+O+M$	1.78 E18	-1.0	117960	1500-2500	本 文	1.16 E17	-1.04	0	1500-2500	本 文
7 $OH+H+M \rightarrow H_2O+M$	1.59 E19	-0.9639	10	300-3300	本 文	1.03 E17	0	117420	300-3300	

* 本文では濃度単位はモル/cm³, 活性化エネルギーは cal/モルを使用する.
速度定数は原則として $k = AT^n \exp(-E_a/RT)$ の形で示されている.

H-1) $H+O_2 \rightarrow OH+O$

正反応については Baulch [2] が 700-2500 K (旧刊では 300-3000 K) に適用できる式として

$$k_f = 2.24 \times 10^{14} \exp(-16800/RT) \quad (H-1)$$

を推薦している. 温度範囲も我々の目的とする領域と一致しているので, このまま 300-3000 K の式として採用する.

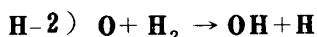
逆反応については新刊 [2] では推薦していないが, 旧刊では (300-1500 K)

$$k_r = 1.30 \times 10^{13} \quad E_a = 0 \quad (H-2)$$

が推薦されていた. したがって, (H-2) を 2500 K まで外挿するのも良いが (H-1) と平衡定数とより 300-2500 K に対する式として最小二乗法で得られた

$$k_r = 1.41 \times 10^{13} \exp(-1250/RT) \quad (H-3)$$

の方が妥当であろう.



Baulch は, はじめ 400-3000K の式として [1]

$$k_f = 1.74 \times 10^{13} \exp(-9450/RT) \quad (\text{H-4})$$

を推薦したが, その後 400-2000K に適用範囲を縮小して [2]

$$k_f = 1.8 \times 10^{10} T^{1.0} \exp(-8900/RT) \quad (\text{H-5})$$

を改めて推薦した. 温度範囲のみからは (H-4) 式の方が我々の目的と一致するが, 実測値の分布を調べると 2000K 以上では, 両式を識別し得る程のものは Baulch の著書 p. 50 の図からも見られない. それゆえ, より多数の実測値にもとづいている. (H-5) 式を 2500K まで外挿可能と仮定した.

逆反応は上式と平衡定数より, Baulch は 400-2000K で

$$k_r = 8.3 \times 10^9 T^{1.0} \exp(-6950/RT) \quad (\text{H-6})$$

を推薦している. 我々はこれを 2500K まで外挿し得ると仮定しておく.



Baulch は旧刊では 300-3000K の式として [1]

$$k_f = 2.19 \times 10^{13} \exp(-5150/RT) \quad (\text{H-7})$$

を推薦したが, この値はその後見出された実験値

Stuhl [5] 298°K 4.25×10^9

Westenberg, de Haas [6]

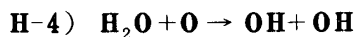
298	352	403	518	628	745K
4.6×10^9	10.6×10^9	19.6×10^9	8.2×10^{11}	2.2×10^{11}	4.0×10^{11}

Greiner [7] 300-500K $k_f = 10^{12.61 \pm 0.10} \exp(-4020 \pm 180/RT)$

等とも比較的一致がよい (図 H-1)*

逆反応については, 新刊で温度域も 300-2500K に縮小して, 次式が推薦されている[2].

$$k_r = 9.3 \times 10^{13} \exp(-20360/RT) \quad (\text{H-8})$$



Baulch は新刊で適用温度範囲を 300-2000K として, 次式を推薦した[2], これを 2500K まで拡張可能とみる.

$$k_f = 6.8 \times 10^{13} \exp(-18360/RT) \quad (\text{H-9})$$

逆反応については Baulch が 300-2000K の式として

$$k_r = 6.3 \times 10^{12} \exp(-1090/RT) \quad (\text{H-10})$$

* 図 H-1 には Dean, Kistiakowski [8] の 1700-2600K の提案式 $k_f = 9 \times 10^{13} \exp(-10000/RT)$ も合せて示した.

を推薦しているが, (H-9) を 2500 K まで拡張して, それに対応する k_r を 300-2500 K で最小二乗法で求めると

$$k_r = 6.52 \times 10^{12} \exp(-1100/RT) \quad (\text{H-11})$$

を得る.

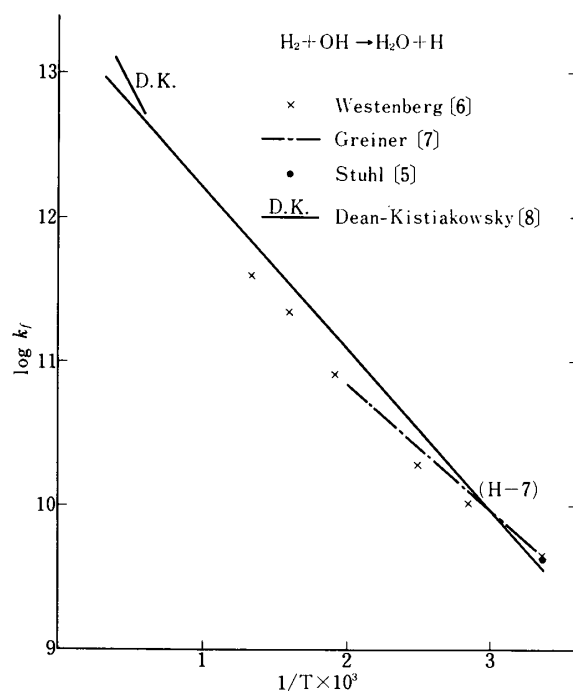


図 H-1

H-5) $\text{H}_2 + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{M}$

Baulch の旧刊では, この反応は取扱っていないだったので文献値の集録より始めた.

表 2 水素の解離-再結合反応速度定数

M	温度範囲	速度式	著者
H_2	291K	$k_r = (3.4 \pm 0.8) \times 10^{15}$	Larkin [9]
Ar	213, 291, 349	$k_r = (2.8 \pm 0.4), (2.3 \pm 0.4), (2.1 \pm 0.4) \times 10^{15}$	"
Ar	300	$k_r = (9 \pm 7) \times 10^{15}$	Careri [10]
Xe	3000-4500	$k_f = 1.8 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-103200/RT)$	Gardiner [11]
H_2	"	$= 1.8 \times 10^{20} T^{-1.5} \exp(-103200/RT)$	"
Ar	2900-4700	$= 4.17 \times 10^{18} T^{-1.025} \exp(-103240/RT)$	Jacobs [12]
Ar	2290-3790	$= 2.23 \times 10^{12} T^{0.5} \exp(-92600/RT)$	Myerson [13]
Ar	2300-3800	$k_r = 3.24 \times 10^{18} T^{-1.2}$	Wagner [14]

H ₂	2500–7000	$k_r = 2.0 \times 10^{20} T^{-1.5}$	Hurle [15]
H ₂	2950–5330	$= 7.5 \times 10^{18} T^{-1.0}$	Patch [16]
Ar	"	$= 7.5 \times 10^{17} T^{-1.0}$	"
H ₂	2800–5000	$= 3 \times 10^{18} T^{-1.0}$	Rink [17]
Xe	"	$= 1.5 \times 10^{18} T^{-1.0}$	"
H ₂	2500–5300	$= 2.7 \times 10^{18} T^{-1.0}$	Sutton [18]
Ar	"	$= 6.4 \times 10^{17} T^{-1.0}$	"

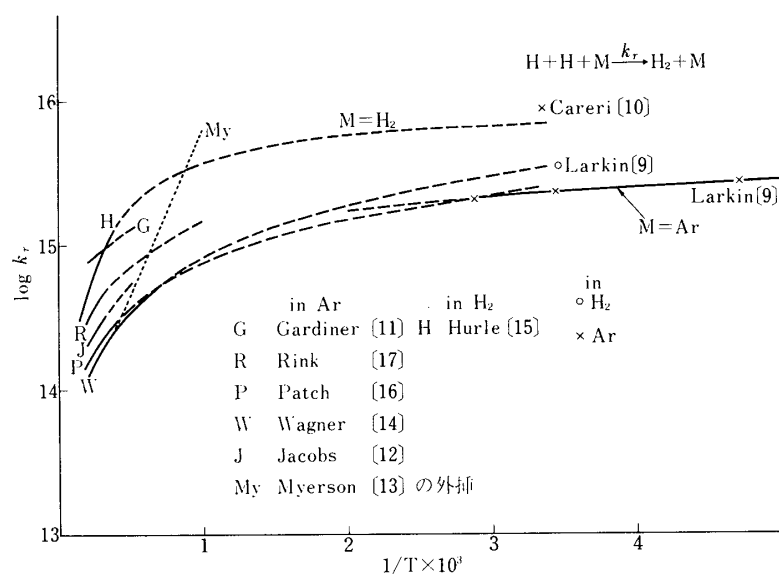


図 H-2

これらの中で最も信頼されているのは Myerson, Larkin の実験値で, Dove [19] も Myerson を信頼している. そこで, 主として $M = \text{Ar}$ の場合につき, 再結合速度定数の形で整理すると, Myerson の k_f と平衡定数とを組合わせて 2300–3800 K で Wagner が算出した速度式 k_r は, 300 K 近くの低温域に拡張しても, 低温域の Larkin の実験値に比較的良好に接近するので, 本文では, 少なくとも, 1500–3800 K では Wagner の式が適用できると考えた.

$$k_r = 3.24 \times 10^{18} T^{-1.2} \quad (\text{H-12})$$

これに対し, Baulch は近刊で, 正反応については 2500–5000 K で

$$k_f = 2.2 \times 10^{14} \exp(-96000/RT) \quad (\text{H-13})$$

を与えているが, 適用温度範囲が我々の目的とする所と異っているので, ここでは採用しない (高温側では (H-13) は Myerson の値とほぼ一致する). むしろ実用的な見地からは 1500–2500 K の温度域に対する正反応速度定数は (H-12) と平衡定数とより算出した,

$$k_f = 4.58 \times 10^{14} \exp(-99880/RT) \quad (\text{H-14})$$

が有用であろう。

H-6) $\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{M}$

O_2 の解離，再結合反応速度定数を Kaufman の総説 [20] を参照して多数の文献値から $\text{M} = \text{Ar}, \text{N}_2$ の場合のみを集めた。

表 3 酸素の解離-再結合反応速度定数

第 3 体 M	温度範囲	速 度 定 数	著 者
Ar	300K	$k_r = 9.7 \times 10^{14}$	Reeves [21]
Ar	300	$k_r = 8 \sim 14 \times 10^{14}$	Kaufman [20]
N_2	196–327	$k_r = 1.0 \times 10^{14} \exp(+1400/RT)$	Campbell, Thrush [22]
N_2	298	$k_r = 1.12 \times 10^{15}$	Clyne, Stedman [23]
Ar	2800–5000	$k_f = 8.65 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-D_0/RT) \cdot (D_0/RT)$	Byron [24]
Ar	3400–7500	$k_f = 6.0 \times 10^{13} \exp(-D_0/RT) \cdot (D_0/RT)^1$	Camac [25]
Ar	1500–18000	$k_f = 2.5 \times 10^{16} T^{-0.5} \exp(-D_0/RT)$	Wray [26]
Ar	2850–5500	$k_f = (1.85 \pm 0.26) \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-95700/RT)$	Watt [38]
Xe	3000–6000	$k_r = 4.7 \times 10^{17} T^{-1.0}$	Rink [27]

$D_0 = 117960 \text{ cal/モル}$

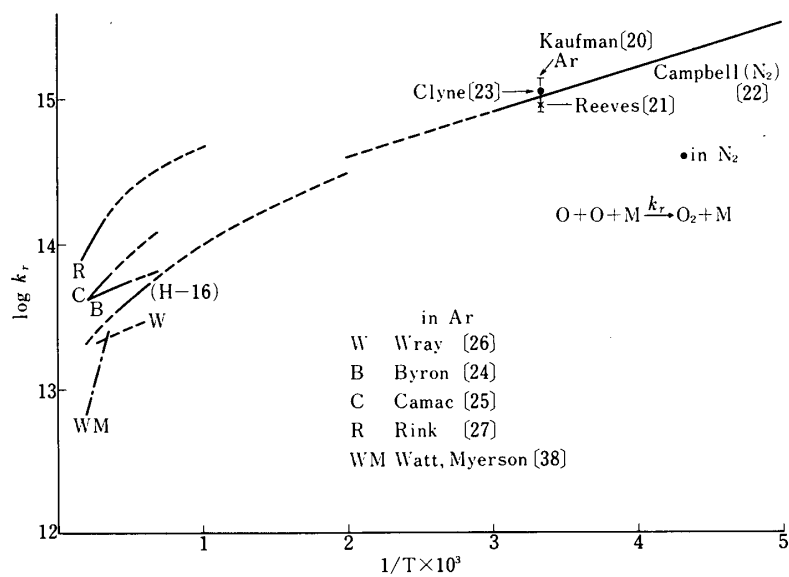


図 H-3

これらの中で、高温域では Wray の実験値が最も信頼されている。しかし 1500–2500 K に限定して、低温域の Campbell の実験値と円滑に結ぶには、全く任意的であるが、実用上の見地から Camac の値の 1/2 をとる事とした。(M=Ar)

$$k_f = 1.78 \times 10^{18} T^{-1.0} \exp(-117960/RT) \quad (\text{H-15})$$

したがって、逆反応の再結合速度定数は 1500–2500 K で

$$k_d = 1.16 \times 10^{17} T^{-1.04} \quad (\text{H-16})$$

が、(H-15) 式と平衡定数とから導かれる。

H-7) $\text{H} + \text{OH} + \text{M} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{M}$

Baulch は、はじめ 2040 K での速度定数 $k_f = 2.34 \times 10^{16}$ のみを推薦していたが [1], その後 1000–3000 K の式として (M=N₂)

$$k_f = 2.2 \times 10^{22} T^{-2.0} \quad (\text{H-17})$$

を改めて推薦している [2].

本文では M=N₂ の k_f の実測値を Baulch の成書 [2] より抜き出し

Dixon-Lewis [28]	1070K	5.5×10^{16}	Halstead [33]	1900K	0.32×10^{16}
"	[29]	" 4.5	Getzinger [34]	1518–1912, 平均 1715	0.86
McAndrew [30]	2080	2.2	Gay [35]	1400–2200, 平均 1800	0.94
Rosenfeld [31]	1400	4.7	Black [36]	300	5.37
Macfarlane [32]	2570	2.23~2.86	Baulch I [1]	2040	2.34
"	2950	1.65			

および、逆反応について Homer [37] が 2600–3300 K で得た実験値に近く、Baulch が提案した [2]

$$k_r = 3.5 \times 10^{15} \exp(-105000/RT) \quad [\text{M}=\text{N}_2] \quad (\text{H-18})$$

を平衡定数と組合わせて、100° K おきに k_f を算出し、これらすべてより最小二乗法で、速度式が

$$k_f = A \cdot T^n$$

型で表わされると仮定し

$$k_f = 1.54 \times 10^{19} T^{-0.9639} \quad (\text{H-19})$$

を導いた。適用温度範囲は用いた実験値の分布より 300–3300 K とする。

逆反応については (H-19) 式と平衡定数とより、300–3300 K について

$$k_d = 1.03 \times 10^{17} \exp(-117420/RT) \quad (\text{H-20})$$

が得られる。

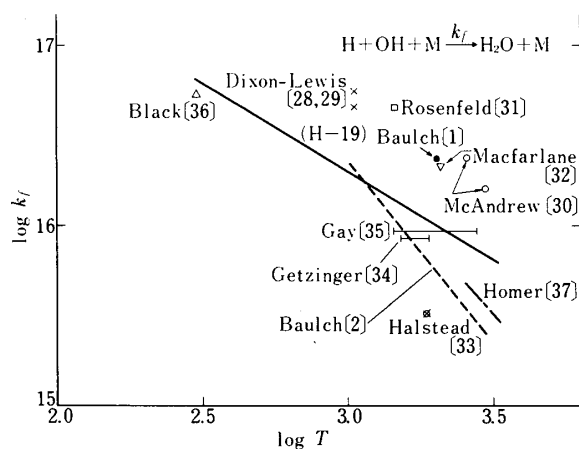


図 H-4

Reference

- [1] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, "High Temperature Reaction Rate Data", Vol. 1-5, Univ. of Leeds (1968-70).
- [2] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.C. Lloyd, "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vol. 1, 2, Butterworths (1973).
- [3] 日本機械学会「燃焼反応に伴う環境汚染物質の挙動」研究分科会報告書, 昭和50年
- [4] JANAF Thermochemical Tables, Dow Chem. Co. (1966)
- [5] F. Stuhl, H. Niki, J. Chem. Phys., **57**, 3671 (1972).
- [6] A.A. Westenberg, N. DeHaas, J. Chem. Phys., **58**, 4061 (1973).
- [7] N.R. Greiner, J. Chem. Phys., **51**, 5049 (1969).
- [8] A.M. Dean, G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., **53**, 830 (1970).
- [9] E.S. Larkin, Can. J. Chem., **46** 1005 (1968).
- [10] G. Careri, J. Chem. Phys., **21**, 749 (1953).
- [11] W.C. Gardiner, G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., **35**, 1765 (1961).
- [12] T.A. Jacobs, R.R. Giedt, N. Cohen, J. Chem. Phys., **47**, 54 (1967).
- [13] A.L. Myerson, W.S. Watt, J. Chem. Phys., **49**, 425 (1968).
- [14] H.Gg. Wagner, 8th Shock Symp., No.4 (1971).
- [15] I.R. Hurle, 11th Comb. Symp., 827 (1967).
- [16] R.W. Patch, J. Chem. Phys., **36**, 1919 (1962).
- [17] J.P. Rink, J. Chem. Phys., **36**, 262 (1962).
- [18] E.A. Sutton, J. Chem. Phys., **36**, 2923 (1962).
- [19] J.E. Dove, D.G. Jones, J. Chem. Phys., **55**, 1531 (1971), Chem. Phys. Letter, **17**, 134 (1972).
- [20] F. Kaufman. Prog. Reaction Kinetics, **1**, 1 (1961), Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 45 (1969).

- [21] R.R. Reeves, G. Mannella, P. Harteck, J. Chem. Phys., **32**, 632 (1960).
 [22] I.M. Campbell, B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A, **296**, 222 (1967).
 [23] M.A.A. Clyne, D.H. Stedman, Trans. Faraday Soc., **64**, 2698 (1968).
 [24] S. Byron, J. Chem. Phys., **30**, 1380 (1959).
 [25] M. Camac, V. Vaughan, J. Chem. Phys., **34**, 460 (1961).
 [26] K.T. Wray, J. Chem. Phys., **37**, 1254 (1962), **38**, 1518 (1962).
 [27] J.P. Rink, J. Chem. Phys., **34**, 1912 (1963).
 [28] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, 10th Comb. Symp., 495 (1965).
 [29] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, Disc. Faraday Soc., **33**, 205 (1962).
 [30] R. McAndrew, R. Wheeler, J. Phys. Chem., **66**, 229 (1962).
 [31] J.L.J. Rosenfeld, T.M. Sugden, Comb. Flame, **8**, 44 (1964).
 [32] J.J. Macfarlane, J.E.C. Topps, National Gas Turbine Establishment, NGTE R295 (1967), from ref. [2].
 [33] C.J. Halstead, D.R. Jenkins, Comb. Flame, **14**, 321 (1970).
 [34] R.W. Getzinger, L.S. Blair, Comb. Flame, **13**, 271 (1969).
 [35] A. Gay, N.H. Pratt, from ref. [2].
 [36] G. Black, G. Porter, Proc. Roy. Soc. A, **266**, 185 (1962).
 [37] J.B. Homer, I.R. Hurle, Proc. Roy. Soc. A, **314**, 585 (1970).
 [38] W.S. Watt, A.L. Myerson, J. Chem. Phys., **51**, 1638 (1969).

II. N_2-O_2 系 (N-series)

窒素およびその酸素化合物の関与する反応を論ずる。N-H型, N-H-O型化合物についてはここではふれない。はじめに検討結果を表4に一括しておく。

表4 N-series の速度定数

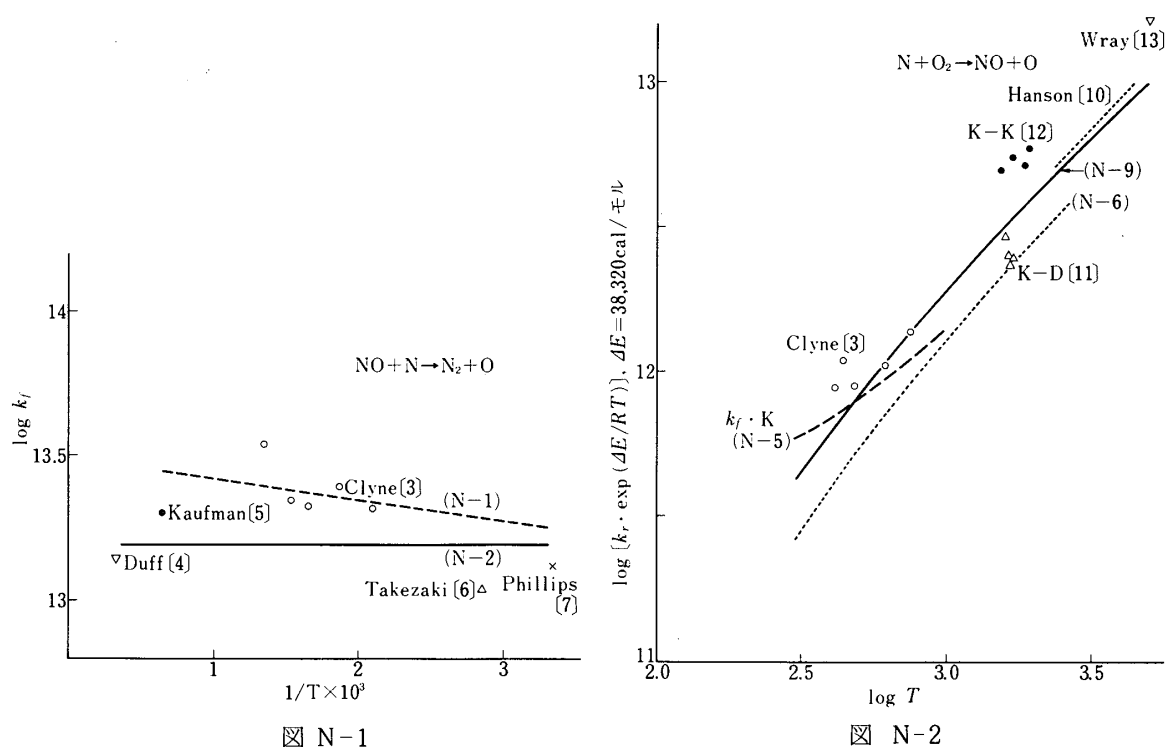
		kf					kr			
		A	n	Ea	range		A	n	Ea	range
1.	$NO+N \rightarrow O+N_2$	1.55 E13	0	0	300-5000	Newhall	6.89 E13	0	75100	300-5000
2.	$N+O_2 \rightarrow NO+O$	9.81 E9	1.0	6610	300-5000	本文	2.10 E9	1.0	38550	300-5000
3.	$N+OH \rightarrow NO+H$	4.2 E13	0	0	300-2500	Campbell	1.36 E14	0	48520	300-2500
4.	$N_2+M \rightarrow N+N+M$	1.89 E18	-0.85	224950	1500-2500	本文	2.88 E17	-0.987	0	1500-2500
5.	$N+O+M \rightarrow NO+M$	6.44 E16	-0.5	0	200-(2500)	Baulch	3.31 E16	-0.5	150540	300-2500
6.	$NO_2+M \rightarrow NO+O+M$	1.41 E21	-1.31	71860	300-2500	本文	1.83 E20	-1.63	0	300-2500
7.	$N_2O+H \rightarrow N_2+OH$	7.6 E13	0	15100	700-2500	Baulch	2.80 E12	0	79640	700-2500
8.	$N_2O+O \rightarrow N_2+O_2$	5.17 E13	0	26310	1500-2500	本文	3.63 E13	0	108330	1500-2500
9.	$N_2O+O \rightarrow 2NO$	5.17 E13	0	26310	1500-2500	本文	1.70 E12	0	65050	1500-2500
10.	$NO_2+O \rightarrow NO+O_2$	7.65 E12	0	430	300-2500	本文	1.91 E12	0	46650	300-2500
11.	$2NO+O_2 \rightarrow 2NO_2$	4.0 E9	0	0	300-2500	本文	1.60 E12	0	26250	300-2500
12.	$H+NO_2 \rightarrow NO+OH$	3.5 E14	0	1470	300-(2500)	Baulch	5.50 E12	0	31020	300-2500
13.	$N_2O+M \rightarrow N_2+O+M$	1.0 E15	0	61000	1500-2500	Jost	3.24 E13	0	24860	1500-2500

N-1) $\text{NO} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$

Baulch は, はじめ Clyne [3] の実験値を重視し, 300~1600 K で適用できる式として
 [1] $k_f = 3.1 \times 10^{13} \exp(-334/RT)$ (N-1)

を提案したが, 3000 K における Duff [4] の実験値 (これは逆反応の値) と一致しない. したがって本文では Kaufman [5], Takezaki [6], Phillips [7] らの実験値を考慮し, Newhall [8] の提案式 (N-2) が 300~5000 K で適当と考えた.

$$k_f = 1.55 \times 10^{13} \quad (\text{N-2})$$



この提案は Cherry [9] とも一致し, また最近では Baulch も推薦式として 300~5000 K で
 [2] $k_f = 1.6 \times 10^{13}$ (N-3)

に改訂した.

逆反応は (N-2) と平衡定数より 300~5000 K で

$$k_r = 6.89 \times 10^{13} \exp(-75100/RT) \quad (\text{N-4})$$

と計算される.

N-2) $\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$

適用温度範囲を 300~2000 K に限定するならば, Baulch [2] の

$$k_f = 6.4 \times 10^9 \cdot T \cdot \exp(-6250/RT) \quad (\text{N-5})^*$$

* Livesey [14] も高温域では (N-5) 式より大きな値が妥当としている.

$$k_r = 1.5 \times 10^9 \cdot T \cdot \exp(-38600/RT) \quad (\text{N-6})$$

が適しているかも知れない。しかし、この式では 1500~5000 K での逆反応の実測値との一致が良くない。たまたま、最近 Hanson [10] が実験値を追加したので

300~1000 K	式 (N-5) で表される約 40 の k_f 値
1575 K	Kaufman, Decker [11] の k_r 4 点
1500~2000 K	Kaufman, Kelso [12] の k_r 4 点
5000 K	Wray [13] の k_r 1 点
2540~4100 K	Hanson らの k_r 13 点

に基づいて速度式を改めて求める事とした。この際 300~1000 K の 40 コの実験値をそのまま用いるのは繁雑であるので、式 (N-5) より 100 K おきに求めた定数値に重率をそれぞれ 5 かける事によって代用し、その他の逆反応の定数は JANAF の平衡定数により、正反応速度定数 k_f に換算し、速度式は

$$k_f = A \cdot T \exp(-E_a/RT)$$

の形に整理されるとして最小二乗法を適用し、300~5000 K の式として

$$k_f = 9.81 \times 10^9 T \cdot \exp(-6610/RT) \quad (\text{N-7})$$

を得た。

Hanson らは 2400~4500 K の適用式として

$$k_r = 2.36 \times 10^9 T \exp(-38640/RT) \quad (\text{N-8})$$

を提示したが、高温域に偏っているので、本文のように取扱った。

正反応に (N-7) 式を選んだので、逆反応の速度式は平衡定数と組合わせる事によって 300~5000 K で

$$k_r = 2.10 \times 10^9 T \exp(-38550/RT) \quad (\text{N-9})$$

が得られる。図 N-2 は各式の僅差を明確にするため、縦軸には $\log[k_r \cdot \exp(38320/RT)]$ を目盛っている。また、図を簡素化するため、低温域の実験値からは Clyne, Thrush [3] のデータのみを記入した。

N-3) $\text{N} + \text{OH} \rightarrow \text{NO} + \text{H}$

従来, Campbell の 300 K の値 [15]

$$k_f = 4.2 \times 10^{13} \quad (\text{N-10})$$

を唯一のより所とし、活性化エネルギーを 0 と仮定して 2500 K まで適用域を拡大して来た。最近 Flower (2400~4500 K) [16], 浅羽 (2300~3500 K) [17] が逆反応の速度定数を実測し

$$k_r = 1.34 \times 10^{14} \exp(-49200/RT) \cdots \text{Flower} \quad (\text{N-11})$$

$$k_f = 5.02 \times 10^{13} \exp(-48700/RT) \cdots \text{浅羽} \quad (\text{N}-12)$$

を提案した。しかし、これらを採用すると正反応の 300 K での不一致が目立つので、当分の間 (N-10) 式と平衡定数とより 300~2500 K の間で

$$k_f = 1.36 \times 10^{14} \exp(-48520/RT) \quad (\text{N}-13)$$

とする。

N-4) $\text{N}_2 + \text{M} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{M}$

この反応は Baulch の初版では取上げられていなかったで、数年前、Blocklehurst の総説 [18] 等をもとに実験値の集成に努めた。表 5 がその結果である。

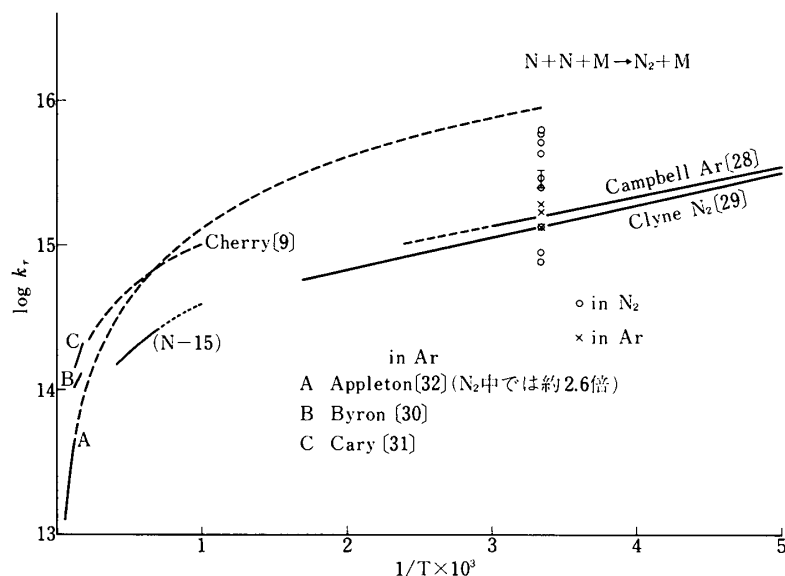


図 N-3

この中で高温域では Appleton の実験値が最も信頼性高く、Baulch も近著で 6000~15000 K の範囲で Appleton の式を推薦し、低温域では 100~600 K で Campbell の式を推している。しかし、1500~2500 K に適用できる実用的な式としては、全く任意に Appleton と Campbell の両実験値をグラフ上で滑らかに連ぐものとして*

$$k_f = 1.89 \times 10^{18} T^{-0.848} \exp(-224950/RT) \quad (\text{N}-14)$$

逆反応は上式と平衡定数とより次式が導かれる。

$$k_r = 2.88 \times 10^{17} T^{-0.987} \quad (\text{N}-15)$$

* $k_f = A \cdot T^n \exp(-4E_0^0/RT)$ で表わされるとして整理した。

ただし	T	1000	1200	1400	1500	1600	2000	2500	
	$\log k_f$	14.59	14.50	14.43	14.40	14.37	14.27	14.16	と仮定した。

これらの式は導き方よりみても極めて任意性が高く、全く根拠はないが、図N-3よりも明かなように1500~2500 KにAppletonの式を外挿して適用する事よりは、実用上有利と考えている。

表5 窒素の解離-再結合反応速度定数

第3体 M	温度範囲 T K	圧力 P torr	$k_r \times 10^{15}$	著者
N ₂	195~453	1~10	2.8±0.4	Herron [19]
Ar	297	1~10	1.4±0.15	"
N ₂	300	0.1~1	6.0	Wentink [20]
N ₂	300	0.5~1.3	6.2±0.6	Harteck [21]
N ₂	300	0.4~4	5.2±0.9	Mavroyannis [22]
N ₂	300	2.4~11.2	4.4	Dunford [23]
N ₂	300	2~8.5	0.77	Kretchmer [24]
N ₂	350	0.7~2.2	0.84	" [25]
N ₂	300	5	2.5	Barth [26]
N ₂	298	2~10	1.38	Campbell [27]
Ar	298	<10	1.38±0.11	Campbell [27]
Ar, N ₂	196~327	2~10	$k_r=3.05 \times 10^{14} \exp(1000/RT)$	Campbell [28]
N ₂	90~611	1~13	$k_r=2.54 \times 10^{14} \exp(1000/RT)$	Clyne [29]
M	T	速度式		著者
N ₂	6000~9000	$k_f=4.8 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-224950/RT)$		Byron [30]
Ar	"	$=1.9 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-224950/RT)$		"
N ₂	"	$k_r=2.6 \times 10^{16} T^{-0.5}$		"
Ar	"	$=1.0 \times 10^{16} T^{-0.5}$		"
N ₂	6000~10000	$k_f=5.6 \times 10^{22} T^{-1.7} \exp(-225170/RT)$		Cary [31]
Ar	"	$=2.6 \times 10^{19} T^{-1.0} \exp(-225170/RT)$		"
N ₂	800~15000	$k_f=3.7 \times 10^{21} T^{-1.6} \exp(-225000/RT)$		Appleton [32]
Ar	"	$=1.4 \times 10^{21} T^{-1.6} \exp(-225000/RT)$		"
		$k_f=4.57 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-224900/RT)$		Newhall [8]
		$k_r=6.1 \times 10^{14}$		"
		$k_f=5.20 \times 10^{15} \exp(-223760/RT)$		Cherry [9]
		$k_r=1.0 \times 10^{18} T^{-1.0}$		"
		$k_f=2.07 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-225000/RT)$		Sulzmann [33]
		$k_r=1.17 \times 10^{16} T^{-0.5}$		"

N-5) $N + O + M \rightarrow NO + M$

Baulch は $M = N_2$ の場合について 200~400 K で次式を推薦している[2].

$$k_f = 3.9 \times 10^{15} (273/T)^{0.5} = 6.44 \times 10^{16} T^{-0.5} \quad (N-16)$$

逆反応については, この式が 2500~5000 K まで外挿できるとして, 平衡定数と組合わせる事により[1]

$$k_r = 2.27 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-148830/RT) \quad (N-17)$$

と提案した. 高温の逆反応については 3000~4365 K の Freedman, $[M = Ar]$ [34], 4200~6000 K の Wray [13] の値

$$k_r = 4.0 \times 10^{20} T^{-1.5} \exp(-150000/RT) \quad [M = Ar, N_2] \quad (N-18)$$

があるが, Baulch はこれらに信頼を置いていない. したがって, 300~2500 K の近似を求めるために (N-16) 式がこの領域で適用できると仮定し, (N-16) 式と平衡定数とより, 300~2500 K のみに適用できる逆反応速度式が

$$k_r = AT^{-0.5} \exp(-E/RT)$$

の形で書き表わされるとして最小二乗法で求めた.

$$k_r = 3.31 \times 10^{17} T^{-0.5} \exp(-150540/RT) \quad (N-19)$$

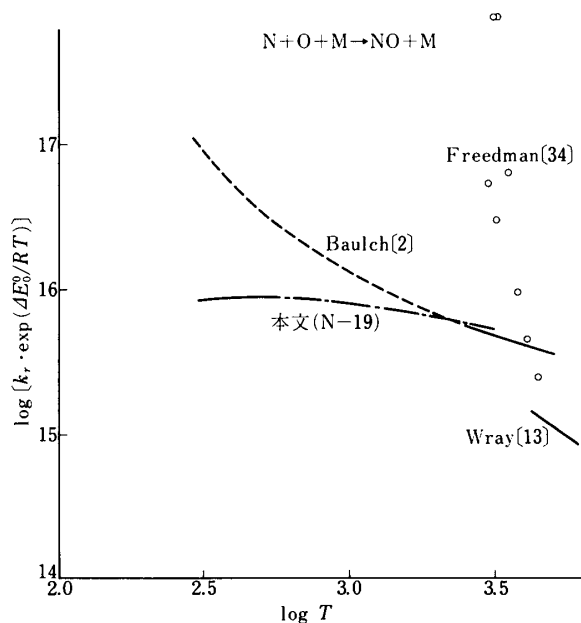


図 N-4

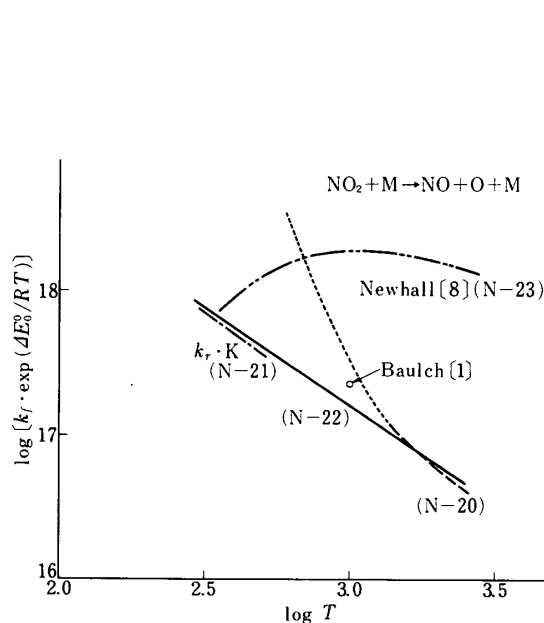


図 N-5

が, かくして求めた値で, 図 N-4 では, これらの相違を見易くするため, 縦軸に

$\log [k_r \cdot \exp(\Delta E_0^0/RT)]$ ($\Delta E_0^0 = 150060$ cal/モル)を採用してある. この図からも(N-19)式は Freedman の実測値とはかなり食い違っていること, Baulch の 2500~5000 K の式は 300 K 付近に外挿すると, 新しく導いた (N-19) 式と 1 桁程度違っている事が読み取られる.

N-6) $\text{NO}_2 + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{O} + \text{M}$

正反応については $\text{M} = \text{Ar}$ のデータが Troe (1450~2000 K)[35], Huffman (1700~2000 K)[36], Zimet (1350~2000 K)[37], Fishburne (1400~2100 K)[38] によって発表されているので, Baulch はこれらをもとにして, 1400~2400 K の適用式として[2]

$$k_f = 1.1 \times 10^{16} \exp(-65000/RT) \quad (\text{N-20})$$

を導いた. 一方逆反応については多数のデータがあり, Baulch は $\text{M} = \text{Ar}$ と O_2 とでは速度定数に差のないこと, $\text{M} = \text{N}_2$ もほぼこれに準ずることを指摘すると共に 200~500 K で

$$k_r = 1.1 \times 10^{15} \exp(+1870/RT) \quad (\text{N-21})$$

を提案している.

実験結果はそれぞれの温度範囲内では上式で最も良く表わされるが, 300~2500 K に適用する式としては, このままでは不便である. そこで低温域の正反応速度はその温度域のみでは (N-21) 式の k_r と平衡定数とより $k_r \cdot K$ で表わされるとし, 全温度域で, 反応速度式が,

$$k_f = A \cdot T^{-n} \exp(-\Delta E_0^0/RT), \quad \Delta E_0^0 = 71860 \text{ cal/モル}$$

で表わされると仮定して整理した. 図 N-5 では広い温度範囲での速度定数の僅差を拡大する意味もあって,

$$\log [k_f \cdot \exp(\Delta E_0^0/RT)] \sim \log T$$

の形で図示した. その結果, 高温域の実験値〔式 (N-20) で表わされる〕と低温域の k_f 値〔式 (N-21) の $k_r \cdot K$ 〕を共に満足する速度定数式として, 最小二乗法により*

$$k_f = 1.41 \times 10^{21} T^{-1.31} \exp(-71860/RT) \quad (\text{N-22})$$

を導いた. この式は図 N-5 に見られるように全温度域をよく表わしている. なお同図には参考のために

$$\text{Newhall [8]} \quad k_f = 5.4 \times 10^{21} T \exp(-74000/RT) \quad (\text{N-23})$$

の式も合わせて示した.

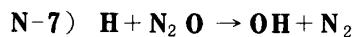
正反応が 300~2500 K でこのようにして決定されると, 逆反応速度式は平衡定数と組合わせて

$$k_f = 1.83 \times 10^{20} T^{-1.63} \quad (\text{N-24})$$

と導かれる.

*測定点数に応じ 300 K 15, 500 K 5, 1400~2400 K は 100 K おきに 2 の重率をかけて最小二乗法を適用した.

この反応は文献に見られる速度式を無批判に適用温度外に外挿し得ないことを示す好例で、Baulch の式 (N-20) を低温域まで外挿すると図 N-5 の点線に明らかなように、実験値とかなり大きな食い違いが生ずる。



Dixson-Lewis の 423, 900, 1357 K の実験値には [39], 彼の

$$k_f = 5.0 \times 10^{13} \exp(-13000/RT) \quad (\text{N-25})$$

がよく一致し [40], 我々もこれを 300~2500 K に適用できるとしていた。というのは Fenimore [41] の 1273~1773 K での

$$k_f = 4.0 \times 10^{14} \exp(-16000/RT) \quad (\text{N-26})$$

とも比較的よく一致するからである。しかし Baulch は Gehring [42], Baldwin [43] の最近のデータも追加して 700~2500 K の式

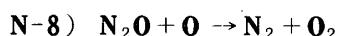
$$k_f = 7.6 \times 10^{13} \exp(-15100/RT) \quad (\text{N-27})$$

を最近推薦しており、式 (N-25) よりは実験的根拠の多い (N-27) 式の方が妥当と見られるのでこれに追随する。

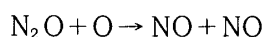
逆反応は実験例が皆無であるので検討のしようがないが、形式的に (N-27) 式と平衡定数とから 700~2500 K で

$$k_r = 2.80 \times 10^{12} \exp(-79640/RT) \quad (\text{N-28})$$

を導いておく。



Baulch は表記の反応は 1000~2800 K で



と同じ速度をもつと結論した。彼らは従って

$$k_f = 1.0 \times 10^{14} \exp(-28020/RT) \quad (\text{N-29})$$

を 1200~2000 K に適用可能としたが、上の結論に従えば、我々も、反応 N-9) に対する式

$$k_f = 5.17 \times 10^{13} \exp(-26310/RT) \quad (\text{N-30})$$

が 1500~2500 K で採用されるとき得る。

逆反応は (N-30) と平衡定数とから 1500~2500 K で

$$k_r = 3.63 \times 10^{13} \exp(-108330/RT) \quad (\text{N-31})$$

と計算されるが、Baulch の 1200~2000 K の式

$$k_r = 6.3 \times 10^{13} \exp(-109690/RT) \quad (\text{N-32})$$

との一致はかなり良い。

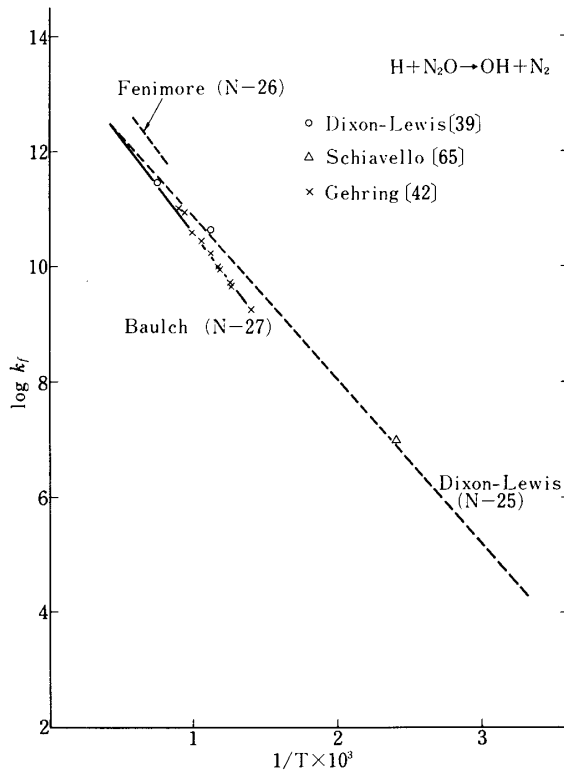


図 N-6

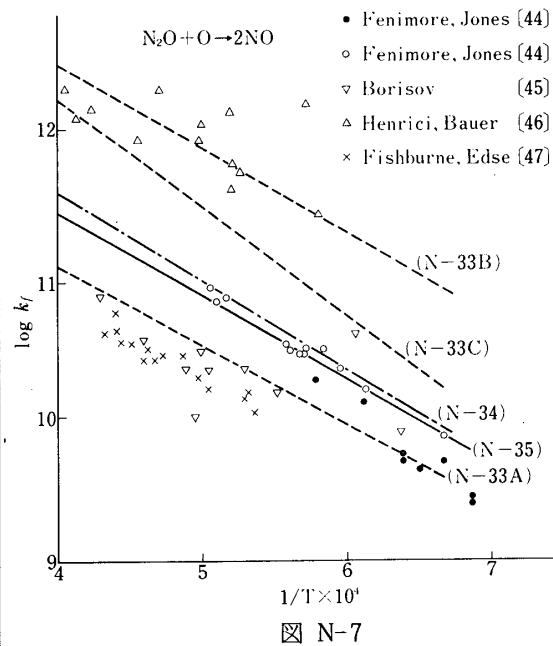


図 N-7

N-9) $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{NO}$

Baulch は、はじめ全実験値を

$$k_f = 2.5 \times 10^{13} \exp(-26900/RT) \quad (\text{N-33A})$$

$$= 6 \times 10^{14} \exp(-26700/RT) \quad (\text{N-33B})$$

$$= 3.2 \times 10^{15} \exp(-37800/RT) \quad (\text{N-33C})$$

のいずれで表わすかを決定していなかったが、近刊では Fenimore, Jones [44] の提案する

$$k_f = 1.0 \times 10^{14} \exp(-28020/RT) \quad (\text{N-35})$$

を 1200~2000°K で の式として推している。本文では、この反応が素反応か否か疑わしいので、正反応に関する実測値のみを取上げ

Fenimore, Jones [44] 1456~1730K 8点, 1500~1980K 12点

Borisov [45] 1570~2330K 10点,

Henrici, Bauer [46] 1725~2470K 13点,

Fishburne, Edse* [47] 1865~2315 K 15 点
 の計 58 点を等重率にとって最小二乗法で 1500~2500 K に適用する式として

$$k_f = 5.17 \times 10^{13} \exp(-26310/RT) \quad (\text{N-35})$$

を導いた. この値は図 N-7 にも見られるように式 (N-34) との一致はかなり良い.

逆反応については Baulch は, はじめ

$$k_r = 9.4 \times 10^{11} \exp(-66000/RT) \quad (\text{N-36 A})$$

$$= 2.4 \times 10^{13} \exp(-65840/RT) \quad (\text{N-36 B})$$

$$= 1.0 \times 10^{14} \exp(-76000/RT) \quad (\text{N-36 C})$$

のいずれかを決定していなかったが, 近刊では Kaufman, Kelso [12] の 1200~2000 K での実験式**

$$k_r = 1.3 \times 10^{12} \exp(-63790/RT) \quad (\text{N-37})$$

を推薦している. 我々も, はじめ

Wise [49] 1525~1912 K 4 点

Yuan [50] 1573~2087 K 16 点

Camac [51] 1610~2860 K 6 点

Kaufman, Kelso [48] 1123~1533 K 14 点

の逆反応の実験値のみより, 最小二乗法で 1100~2900 K に適用する式として

$$k_r = 4.30 \times 10^{14} \exp(-77290/RT) \quad (\text{N-38})$$

を導き, これを使用していたが (図 N-8), 最近我々が NO-CO 系につき衝撃波管を用いて実験した結果を説明するには, この (N-38) 式では約 5 倍高過ぎることが明らかとなった. そこで, 正反応に関する (N-35) 式より平衡定数と組合わせて, 逆反応速度定数を導くと, 1500~2500 K で

$$k_r = 1.70 \times 10^{12} \exp(-65050/RT) \quad (\text{N-39})$$

が得られる. この式は Kaufman, Kelso の結果とよく一致するが, 我々の NO-CO 系の実験値を説明するには, やや小さ過ぎる. しかし, この (N-39) 式は (N-35) 式と平衡定数で結ばれているので, 暫定的にこの (N-39) 式を採用する. 従って適用範囲も正反応と同じく 1500~2500 K に制約される.

最近 Flower [16] らは逆反応につき 2400~4500 K で

$$k_r = 5.7 \times 10^{12} \exp(-63800/RT) \quad (\text{N-40})$$

* 平行して $\text{N}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}_2$ が同程度進むので, $d[\text{N}_2\text{O}]/dt$ として求めた Fishburne の値の 1/2 をここでは採用した.

** Wilde [52] も 1070~1330 K でこの式を採用した.

を実験的に求めたが、実験結果はこの反応の速度定数に余り敏感ではないこと、温度範囲が我々の対象としている領域外であることより、ここでは検討に加えなかった。

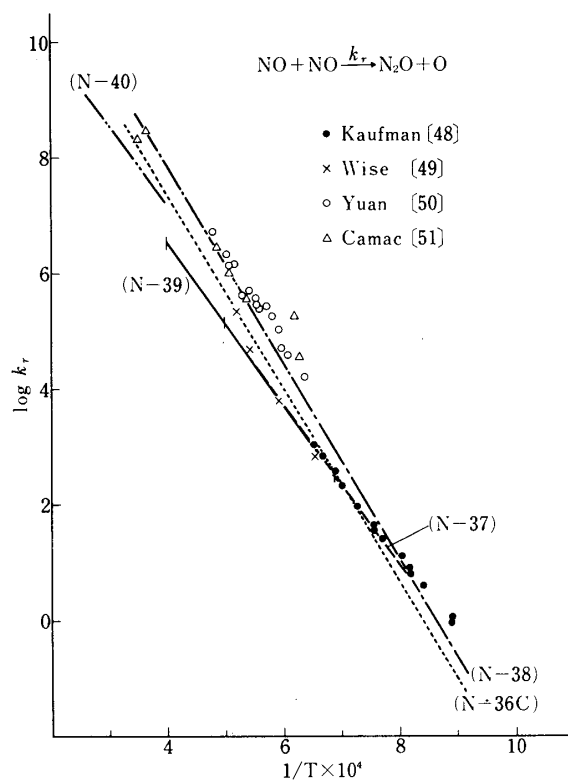


図 N-8

N-10) $\text{NO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$

Baulch は

Klein [53] 278~375 K 12 点

Smith [54] 298~410 K 2 点

Westenberg [55] 297~543 K 6 点

の実験値をもとにして 280~550 K の推薦式として

$$k_f = 1.0 \times 10^{13} \exp(-600/RT) \quad (\text{N-41})$$

を導いたが、このままでは高温域に適用できない。したがって、これらに

Huffman [36] 2000 K 1 点

Felmlee [56] 1035 K 1 点

の実測値を追加して最小二乗法により

$$k_f = 7.65 \times 10^{12} \exp(-430/RT) \quad (\text{N-42})$$

を導いた。実験値は 2000 K が上限であるが、活性化エネルギーも小さいので 2500 K まで外

挿しても余り大きな誤差は招かないものと判断した。

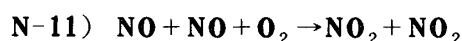
逆反応は (N-42) 式と平衡定数とより 300~2500 K で

$$k_r = 1.91 \times 10^{12} \exp(-46650/RT) \quad (\text{N-43})$$

と導かれるが, Baulch は 300~550 K の式として

$$k_r = 1.7 \times 10^{12} \exp(-46500/RT) \quad (\text{N-44})$$

を推薦している。後者は式 (N-43) とかなりよく合っている。



Baulch は 273~660°K で正反応については

$$k_f = 1.2 \times 10^9 \exp(+1050/RT) \quad (\text{N-45})$$

逆反応については 600~2000 K で

$$k_r = 2.0 \times 10^{12} \exp(-26900/RT) \quad (\text{N-46})$$

を推薦している。今, 後者と平衡定数とから 600~2000 K の k_f 式を求めると

$$k_f = 5.93 \times 10^9 \exp(-1140/RT) \quad (\text{N-47})$$

が導かれ, これら正反応速度式を Arrhenius 図に表わすと 図 N-10 にみられるように活性

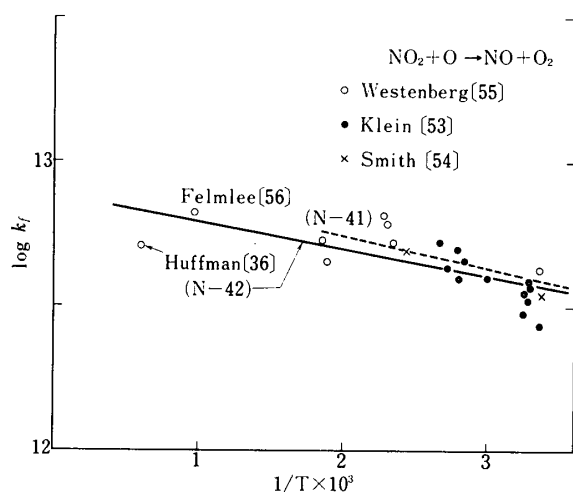


図 N-9

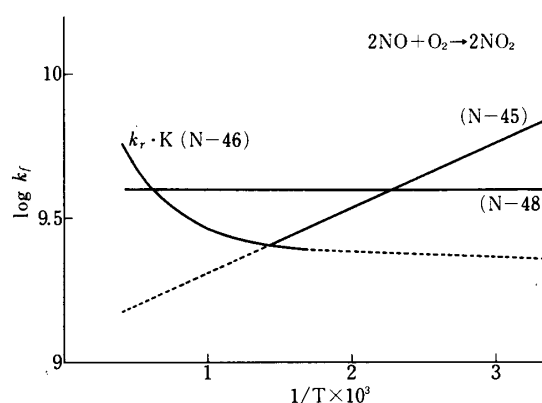


図 N-10

化エネルギーの符号が逆転した形となる。したがって繁雑をいとわなければ, 正反応速度式は 273~660°K で (N-45) 式, 600~2000 K で (N-47) 式と使い分けるのが良いが, も少し差を無視して統一した表式を採用する簡便法をとるならば, 図 N-10 より両式の平均値として, 300~2500 K で

$$k_f = 4.0 \times 10^9 \quad (\text{N-48})$$

とし、逆反応速度については本式と平衡定数とより

$$k_r = 1.6 \times 10^{12} \exp(-26250/RT) \quad (\text{N-49})$$

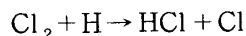
を用いる事ができる.



従来、我々は Phillips [57], Rosser [58], Ashmore [59] の実験値から Schofield [60] が導いた

$$k_r = 7.2 \times 10^{14} \exp(-1930/RT) \quad (\text{N-50})$$

を採用していたが、Rosser の実験値は表記の反応と



との相対速度から導かれているため、引用者によって、その値はかなり広範囲に変化している (508~548°K で $1.2 \times 10^5 \sim 3 \times 10^{13}$ 程度). Baulch は Rosser のデータを用いて 298~630 K で適用できる式として

$$k_f = 3.5 \times 10^{14} \exp(-1470/RT) \quad (\text{N-51})$$

を導いている. 高温域の実験値は皆無であるが、元来活性化エネルギーは小さいと見られているので (N-51) 式を 2500 K まで外挿しても大きな誤差は招かないであろう.

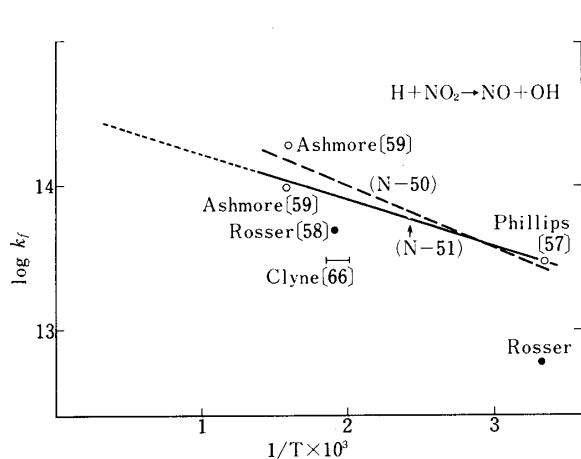


図 N-11

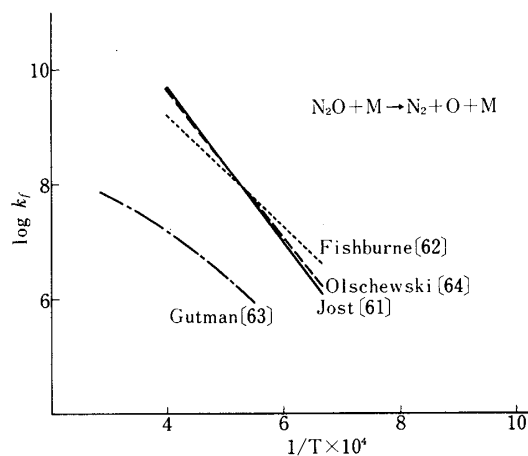
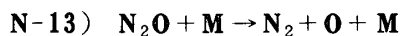


図 N-12

逆反応については (N-51) 式と平衡定数とより形式的に

$$k_r = 5.50 \times 10^{12} \exp(-31020/RT) \quad (\text{N-52})$$

が導かれる.



衝撃波管の実験値として

Jost [61] 1500~2500 K $k_f = 1.0 \times 10^{15} \exp(-61000/RT)$ (N-53)

Fishburne [62] 1500~2500 K $= 1.4 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-41700/RT)$

Gutman [63] 1800~3500 K $= 1.25 \times 10^7 T^{0.5} (60000/RT)^{5.09}$
 $\cdot \exp(-60000/RT)$

等があるが, Jost は N_2O に関し低濃度で実験している事からみて最も信頼性が高いと考えられ, (N-53) 式を採用した. Baulch は Olschewski [64] の 1500~2500 K の実験値に従って

$$k_f = 5 \times 10^{14} \exp(-58000/RT) \quad (\text{N-54})$$

を推薦しているが, Jost と Olschewski はほとんど差がない.

逆反応については (N-53) 式と平衡定数より 1500~2500 K で

$$k_r = 3.24 \times 10^{13} \exp(-24860/RT) \quad (\text{N-55})$$

を得る. この値も Baulch の提案式

$$k_r = 1.4 \times 10^{13} \exp(-20670/RT) \quad (\text{N-56})$$

に極めて近い.

以下に挙げる諸反応については実測値も少なく, 検討が不十分で速度定数は未確定である. したがって各論に際して提示した速度式は信頼性に乏しく, 単に一つの目安と見なされよう.



この反応については Baulch [2] は推薦式を示さず, 実験例のみを集録している. 原系からは次の 4 経路が考えられ, 300 K での相対比等をまとめると,

		相 対 比		絶対値 $\log k$
		Phillips [67]	Dmitriev [68]	Harteck [75]
$\text{N} + \text{NO}_2$	$\xrightarrow{k_1 = k_{14}} \text{NO} + \text{NO}$	33 ± 7 %	12 %	10.5 ± 0.5
	$\xrightarrow{k_2 = k_{15}} \text{N}_2\text{O} + \text{O}$	43 ± 4	59	10.3 ± 0.3
	$\xrightarrow{k_3 = k_{16}} \text{N}_2 + \text{O}_2$	10 ± 12	24	————
	$\xrightarrow{k_4} \text{N}_2 + 2\text{O}$	13 ± 11	5	10.1 ± 0.3

$$\text{全速度 } \Sigma k_i = 1.1 \times 10^{13} \text{ ———}$$

となる. このほか全速度に当るものを Verbeke [69] は 773 K で $4.5 \sim 5.3 \times 10^{12}$ と求めている. Harteck の値は低すぎると見なされるので, 結局, 標記の速度定数は 300 K での Phillips 3.6×10^{12} のみが絶対値として残される. この値は Verbeke にも近く信頼性が高いと

みられるが, Clyne, Thrush [66] は 293~708 K で $k_2/k_1 = 4.7 \pm 1.2$, $k_2/k_3 > 1.2$ を与え, 温度変化のない事, 相対比が Dmitriev に近い事を示している.

速度式としては Schofield [60] は 300 K の Phillips の値を採り, $E_a = 0$ cal/モル とし, これに衝突論を加味して

$$k_{1f} = 2.11 \times 10^{11} \sqrt{T} \quad (\text{N-57})$$

を提案している. Phillips の値は Clyne らの言うように, やや高過ぎるかも知れないが, 詳論する程の実験的事実もないので, Phillips の値をそのまま採用する事も考えられ, Schofield に代る速度式として

$$k_{1f} = 3.6 \times 10^{12} \quad (\text{N-58})$$

を提案する. いま (N-58) が 300~2500 K に適用可能と仮定すると, 逆反応は平衡定数と組合わせる事により

$$k_{1r} = 1.8 \times 10^{11} \exp(-78070/RT) \quad (\text{N-59})$$

が導かれる.



Pyroynamics [70] には多数の文献が引用されているが, 温度範囲も不詳であり, 原文を入手し得ないものがほとんどで, (N-14) の項に挙げた実験事実以上に付加するものはない. したがって, ここでも Phillips [67] に従い

$$k_f = 4.7 \times 10^{12} \quad (\text{N-60})$$

を採用する. Schofield [60] もこの値を採用している. 元来この値は 300 K での実験値であるが, 300~2500 K に適用可能とすると, 平衡定数と組合わせて逆反応速度式は

$$k_r = 1.36 \times 10^{13} \exp(-41400/RT) \quad (\text{N-61})$$

と導かれる. この値は Ludwig [71] が理論より推定した

$$k_r = 3.7 \times 10^{14} T^{-0.5} \exp(-41800/RT) \quad (\text{N-62})$$

に近い.



この反応についても (N-14), (N-15) と全く同様, 実験値としては Phillips [67] の 300 K での値 1×10^{12} のみである. いま

$$k_f = 1 \times 10^{12} \quad (\text{N-63})$$

が 300~2500 K に適用可能と拡張解釈すると, 逆反応速度定数は平衡定数と組合わせて

$$k_r = 1.06 \times 10^{12} \exp(-121170/RT) \quad (\text{N-64})$$

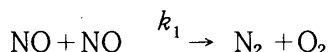
となる. この値は Edelman [72] が採用した Ludwing [71] の推定理論式

$$k_r = 2.7 \times 10^{14} T^{-1.0} \exp(-120500/RT) \quad (\text{N-65})$$

に近い.



この反応については Kaufman, Kelso [12], Freedman, Daiber [34] は

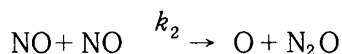


であるとし, それぞれ

$$k_f = 1.3 \times 10^{12} \exp(-32100/T) \quad (1370 \sim 1535 \text{ K}) \quad (\text{N-66})$$

$$k_f = 2.4 \times 10^{23} T^{-2.5} \exp(-85000/RT) \quad (3000 \sim 4265 \text{ K}) \quad (\text{N-67})$$

を与えていた. その後, 原系はむしろ



として進行する事が, 多くの人によって認められ, なかでも, Camac ら [51] は $-1/2 \cdot d[\text{NO}]/dt = d[\text{O}]/dt$ であることを証明した. したがって, Wise, Frech [49] の実験値を含めて, すべてが k_1 ではなく k_2 を測定している事となり, これら3者の実験値を満足する次の表式は k_{2f} とみられる.

$$k_{2f} = 10^{14} \exp(-76000/RT)^* \quad (\text{N-68})$$

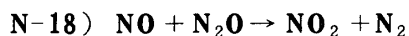
Camac は更に k_{1f} は k_{2f} の 1/10 以下であると指摘しているので, 本文では暫定値として 1370~4370 K で

$$k_{1f} = 10^{13} \exp(-76000/RT) \quad (\text{N-69})$$

を採り, 逆反応速度式も, (N-69) を用いて 1400~4300 K で

$$k_{1r} = 2.04 \times 10^{14} \exp(-119100/RT) \quad (\text{N-70})$$

を得る.



Kaufman, Kelso [48] が 924~1028 K で実験的に

$$k_f = 2.5 \times 10^{14} \exp(-50000/RT) \quad (\text{N-71})$$

を導いた. Schofield [60] はこのほか Fishburne, Edse [62] の 1600~2200 K の実験式

* k_{2f} は先に反応 N-9) でとりあげたもので, 本式は (N-36 C) に相当する.

** Schofield [60] は k_{1f} に (N-67) を, Edelman [72], Pyrodynamics [70] は (N-67) と平衡定数を組合せた式を $k_r = 9.1 \times 10^{24} T^{-2.5} \exp(-128500/RT)$ としているが, 本文に述べたように, これらは妥当ではない.

$$k_f = 2.0 \times 10^{14} \exp(-50000/RT) \quad (\text{N-72})$$

も引用している。我々の対象とする温度範囲に近い事から (N-72) を 1000~2500 K に適用可能と仮定すると、逆反応速度定数は

$$k_r = 3.75 \times 10^{14} \exp(-84420/RT) \quad (\text{N-73})$$

となる。この値は Anderson [73] が Garvin [74] より引用した

$$k_r = 1.4 \times 10^{14} \exp(-83000/RT)$$

に比較的近い*

* Pyrodynamics [70] にはこのほか数個の速度式を引用しているが、温度範囲が不詳であり原文も入手し得ないので、ここでは検討外とした。

Reference

- [1] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, "High Temperature Reaction Rate Data", Vol. 1-5, Univ. of Leeds (1968-70).
- [2] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.C. Lloyd, "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vol. 1, 2, Butterworths (1973).
- [3] M.A.A. Clyne, B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A, **261**, 259 (1961).
- [4] R.E. Duff, N. Davidson, J. Chem. Phys., **31**, 1018 (1959).
- [5] F. Kaufman, L.J. Decker, 7th Comb. Symp., 57 (1959).
- [6] Y. Takezaki, S. Mori, Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto, **45**, 388 (1967).
- [7] L.F. Phillips, H.I. Schiff, J. Chem. Phys., **36**, 1509 (1962).
- [8] H.K. Newhall, 12th Comb. Symp., 604 (1969).
- [9] S.S. Cherry, et al., Pyrodynamics, **6**, 275 (1968).
- [10] R.K. Hanson, W.L. Flower, C.H. Kruger, Comb. Sci. Tech., **9**, 79 (1974).
- [11] F. Kaufman, L.J. Decker, 7th Comb. Symp., 57 (1958).
- [12] F. Kaufman, J.R. Kelso, J. Chem. Phys., **23**, 1702 (1955).
- [13] K.L. Wray, J.D. Teare, J. Chem. Phys., **36**, 2582 (1962).
- [14] J.B. Livesey, A.L. Roberts, A. Williams, Comb. Sci. Tech., **4**, 9 (1971).
- [15] I.M. Campbell, B.A. Thrush, Trans. Faraday Soc., **64**, 1265 (1968).
- [16] W.L. Flower, R.K. Hanson, C.H. Kruger, 15th Comb. Symp. Preprint Abs. 155 (1974).
- [17] H. Ando, T. Asaba, Int. J. Chem. Kin., to be publ.
- [18] B. Blocklehurst, K.R. Jennings, Prog. Reaction Kinetics, **4**, 1 (1967).
- [19] J. T. Herron, J.L. Franklin, P. Bradt, V.H. Dibeler, J. Chem. Phys., **30**, 879 (1959).
- [20] T. Wentink, J.O. Sullivan, K.L. Wray, J. Chem. Phys., **29**, 231 (1958).
- [21] P. Harteck, R.R. Reeves, G. Mannella, J. Chem. Phys., **29**, 608 (1958).
- [22] C. Mavroyannis, C.A. Winkler, Can. J. Chem., **37**, 1601 (1961).
- [23] H.B. Dunford, J. Phys. Chem., **67**, 258 (1963).

- [24] C.B. Kretschmer, H.L. Petersen, J. Chem. Phys., **39**, 1772 (1963).
- [25] C.B. Kretschmer, Aerojet-General Corp., Rep. AN-671 (1963).
- [26] C.A. Barth, Jet Propulsion Lab., JPL Research Summary, 36-9 (1964).
- [27] I.M. Campbell, B.A. Thrush, Chem. Comm., 250 (1965).
- [28] I.M. Campbell, B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A, **296**, 201 (1967).
- [29] M.A.A. Clyne, D.H. Stedman, J. Phys. Chem., **71**, 3071 (1967).
- [30] S. Byron, J. Chem. Phys., **44**, 1378 (1966).
- [31] B. Cary, Phys. Fluids, **8**, 26 (1965).
- [32] J.P. Appleton, M. Steinberg, D.J. Liquornik, J. Chem. Phys., **48**, 599 (1968),
49, 2468 (1968).
- [33] K.G.P. Sulzmann, L. Leibowitz, S.S. Penner, 13th Comb. Symp., 291 (1971).
- [34] E. Freedman, J.W. Daiber, J. Chem. Phys., **34**, 1271 (1961).
- [35] J. Troe, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **73**, 144 (1969).
- [36] R.E. Huffman, N. Davidson, J. Amer. Chem. Soc., **81**, 2311 (1959).
- [37] E. Zimet, J. Chem. Phys., **53**, 515 (1970).
- [38] E.S. Fishburne, D.M. Bergbauer, R. Edse, J. Chem. Phys., **43**, 1847 (1965).
- [39] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, 10th Comb. Symp., 495 (1965).
- [40] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, J. Chem. Soc., 5724 (1965).
- [41] C.P. Fenimore, G. W. Jones, J. Phys. Chem., **63**, 1154 (1959).
- [42] M. Gehring, K. Hoyer mann, H. Schacke, J. Wolfrum, 14th Comb. Symp., 99 (1972).
- [43] R.R. Baldwin, A. Gethin, R.W. Walker, from ref. [2].
- [44] C.P. Fenimore, G. W. Jones, 8th Comb. Symp., 127 (1962).
- [45] A.A. Borisov, Kin. i. Kat., **9**, 482 (1968).
- [46] H. Henrici, S.H. Bauer, J. Chem. Phys., **50**, 1333 (1969).
- [47] E.S. Fishburne, R. Edse, J. Chem. Phys., **44**, 515 (1966).
- [48] F. Kaufman, J.R. Kelso, J. Chem. Phys., **23**, 602 (1955).
- [49] H. Wise, M.F. Frech, J. Chem. Phys., **20**, 1724 (1952).
- [50] E.L. Yuan, J. I. Slaughter, W.E. Koerner, F. Daniels, J. Phys. Chem., **63**, 952 (1959).
- [51] M. Camac, R.M. Feinberg, 11th Comb. Symp., 137 (1967).
- [52] K.A. Wilde, Comb. Flame, **13**, 173 (1969).
- [53] F.S. Klein, J.T. Herron, J. Chem. Phys., **41**, 1285 (1964).
- [54] I.W.M. Smith, Trans. Faraday Soc., **64**, 378 (1968).
- [55] A.A. Westenberg, N. deHaas, J. Chem. Phys., **50**, 707 (1969).
- [56] W.J. Felmlee, R.V. Petrella, R.W. Diesen, AD 482393 (1966).
- [57] L.F. Phillips, H.I. Schiff, J. Chem. Phys., **37**, 1233 (1962).
- [58] W.A. Rosser, H. Wise, J. Phys. Chem., **65**, 532 (1961).
- [59] P.G. Ashmore, B.J. Tyler, Trans. Faraday Soc., **58**, 1108 (1962).
- [60] K. Schofield, Planet Space Sci., **15**, 643 (1969).
- [61] W. Jost, K.W. Michel, J. Troe, H. Gg. Wagner, Z. Naturfor. **19a**, 59 (1964).
- [62] E.S. Fishburne, R. Edse, J. Chem. Phys., **41**, 1297 (1964).

- [63] D. Gutman, R.L. Belford, A.J. Hay, R. Pancirov, J. Phys. Chem., **70**, 1793 (1966).
- [64] H.A. Olschewski, J. Troe, H.Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **70**, 450 (1966).
- [65] M. Schiavello, G.G. Volpi, J. Chem. Phys., **37**, 1510 (1962).
- [66] M.A.A. Clyne, B.A. Thrush, Trans. Faraday Soc., **57**, 69, 2176 (1961).
- [67] L.F. Phillips, H.I. Schiff, J. Chem. Phys., **42**, 3171 (1965).
- [68] L.A. Dmitriev, S.A. Kamenetskaya, S. Ya. Pshezhetski, Khim. Vys. Energ., **1**, 205 (1967), from ref. [2].
- [69] G.J. Verbeke, C.A. Winkler, J. Phys. Chem., **64**, 319 (1960).
- [70] Pyrodynamics, **5**, 49, 75 (1967).
- [71] C.B. Ludwig, K.G.P. Sulzmann, Convair Div./General Dynamics Coop. Rep. ZPh-082 (1961), from ref. [70].
- [72] R.B. Edelman, O. Fortune, G. Weilerstein, "Emission from Continuous Combustion Systems", ed. by W. Cornelius, W.G. Agnew, Plenum Press, P.55 (1972).
- [73] L.B. Anderson, J.W. Meyer, W.L. McLeen, AIAA J., **12**, 56 (1974).
- [74] D. Garvin, ed., "A Compendium of Evaluated and Estimated Rate Coefficients", NBS Rept., 9884 (1968).
- [75] P. Hartack, S. Dondes, J. Chem. Phys., **27**, 546 (1957).

Ⅲ. HO_2 , H_2O_2 系列 (P-series)

最近になって、炭化水素の火炎後流での挙動を調査中、 H_2O_2 , HO_2 の存在も無視し得ない事に気付く、この series をまとめる事にした。文献には主として Baulch の近刊 [1] のみを利用し、これに Lloyd [13] の総説を加えて検討した。したがって速度定数値も Baulch の推薦値をそのまま採用したものが多い。ただ温度範囲が狭いので、実用上の見地から、 H_2O_2 を含む系では 300~1500 K, その他では 300~2500 K にこれらの式が適用できると仮定して、逆反応速度定数を、この広い温度範囲について再計算した。

はじめに表 6 にこの series の暫定的推薦値を一括しておく。

P-1) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{OH}$

Baulch が 290~800°K で [1]

$$k_f = 2.5 \times 10^{14} \exp(-1900/RT) \quad (\text{P}-1)$$

を推薦している。Dixon-Lewis は [2]

$$k_f = 2.72 \times 10^{14} \exp(-1100/T) \quad (\text{P}-2)$$

を提案しているが図 P-1 に見られるように両者に大差はない。

逆反応については (P-1) 式より Baulch は同じ温度範囲につき

$$k_r = 1.2 \times 10^{13} \exp(-40140/RT) \quad (\text{P}-3)$$

表 6 暫定的推薦値

P-		kf			kr*						
		A	n	Ea	range	Baulch	A	n	Ea	range	
1	H+HO ₂ →OH+OH	2.5 E14	0	1900	290-800°K	Baulch	1.2 E13	0	40140	290-800°K	Baulch
2	H+HO ₂ →H ₂ +O ₂	2.5 E13	0	695	290-800	Baulch	[1.71 E13	0	40460	300-2500]	Baulch
3	H+HO ₂ →H ₂ O+O	5.0 E13	0	1000	300-1000	Lloyd	5.5 E13	0	57830	290-800	Baulch
							[6.06 E13	0	57910	300-2500]	
4	HO ₂ +HO ₂ →H ₂ O ₂ +O ₂	1.8 E13	0	990	300-1000	Hampson	[3.55 E13	0	56810	300-2500]	
							[9.63 E13	0	43230	300-1500]	
5	H ₂ O ₂ +OH→H ₂ O+HO ₂	1.0 E13	0	1810	300-800	Baulch	2.8 E13	0	32790	300-800	Baulch
							[1.96 E13	0	31990	300-1500]	
6	H ₂ O ₂ +H→H ₂ +HO ₂	1.7 E12	0	3780	300-800	Baulch	7.3 E11	0	18680	300-800	Baulch
							[6.98 E11	0	18650	300-1500]	
7	H ₂ O ₂ +H→H ₂ O+OH	2.2 E15	0	11720	400-800	Baulch	2.4 E14	0	80480	400-800	Baulch
							[2.39 E14	0	80230	300-1500]	
8	H ₂ O ₂ +O→HO ₂ +OH	2.8 E13	0	6360	300-800	Albers	[5.20 E12	0	19260	300-1500]	
9	HO ₂ +OH→H ₂ O+O ₂	5.0 E13	0	1000	300-1000	Lloyd	[5.64 E14	0	73480	300-2500]	
10	O ₂ +H+M→HO ₂ +M	1.5 E15	0	-990	300-2000	Baulch	2.1 E15	0	45710	300-2000	Baulch
							[2.19 E15	0	45790	300-2500]	
11	HO ₂ +O→OH+O ₂	4.8 E13	0	1000		Lloyd	[5.24 E13	0	56230	300-2500]	
							9.1 E14	0	-5070	700-1500	Baulch
12	H ₂ O ₂ +M→2OH+M	1.2 E17	0	45500	700-1500	Baulch	[8.48 E14	0	-5180	300-1500]	

* k_f が [] 内まで温度範囲を拡張できると仮定した時の値で表 6 に関する限り、拡張し得るか否か疑わしい。

を推薦しているが、もし (P-1) 式が 300~2500 K に成立すると仮定すれば、拡張された温度範囲では

$$k_f = 1.71 \times 10^{13} \exp(-40460/RT) \quad (\text{P-4})$$

が最小二乗法で求められる。

図 P-1 には Albers [3], Kaufman [4], Getzinger [5], Browne [6], Baldwin [7] の実測値も提案式と共に示してある。

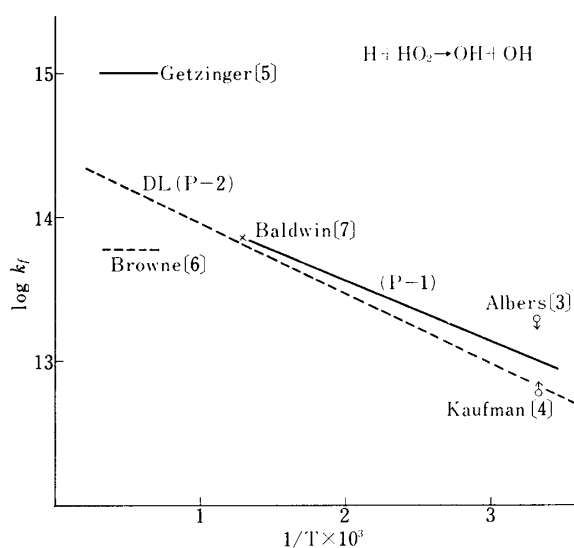


図 P-1

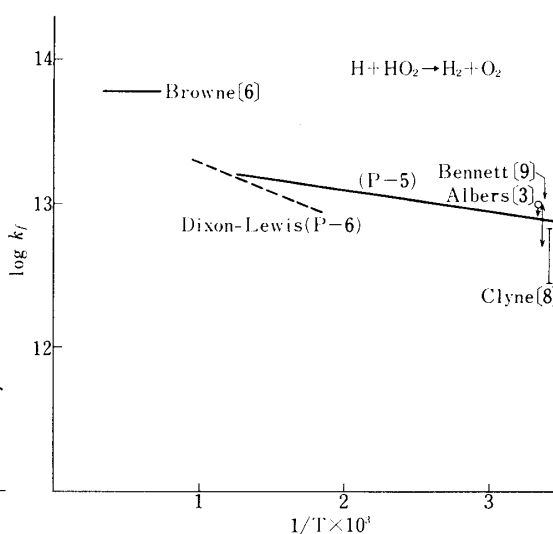


図 P-2

P-2) $\text{H} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{O}_2$

Baulch が 290~800 K で [1]

$$k_f = 2.5 \times 10^{13} \exp(-695/RT) \quad (\text{P-5})$$

を推薦している。これは Clyne [8], Albers [3], Bennett [9] 等の実測値と一致するが、Dixon-Lewis は 550~1050 K で [10, 11]

$$k_f = 5.0 \times 10^{13} \exp(-950/T) \quad (\text{P-6})$$

を推している。両者は図 P-2 に見られるように大きな差は認められない。

逆反応については (P-5) 式より Baulch は同一温度範囲で

$$k_r = 5.5 \times 10^{13} \exp(-29100/T) \quad (\text{P-7})$$

を推薦しているが、(P-5) 式がもし 300~2500 K に適用可能と拡大し得るならば、拡張された温度範囲では

$$k_f = 6.06 \times 10^{13} \exp(-57910/RT) \quad (P-8)$$

の最小二乗法で求められる。なお Agkpo [12] の

$$k_f = 1.0 \times 10^{14} \exp(-56000/RT) \quad (P-9)$$

はこれらの値より約1桁大きい値を与える。

P-3) $H + HO_2 \rightarrow H_2O + O$

この反応については Baulch は推薦式を示していない。Lloyd [13] は 300 K で $k_f = 1 \times 10^{13}$ とし、活性化エネルギーを 1 kcal/モル と見積って 300~1000 K の式として

$$k_f = 5.0 \times 10^{13} \exp(-1000/RT) \quad (P-10)$$

を採用した。Anderson [14] はこの値の 1/5 を採用し、Dixson-Lewis [2] は

$$k_f = 3.0 \times 10^{13} \exp(-1100/RT) \quad (P-11)$$

としているが、ここでは Lloyd に従う。

逆反応については Lloyd の式が 2500 K まで外挿可能と仮定すると、300~2500 K で (P-10) 式と平衡定数とより

$$k_d = 3.55 \times 10^{13} \exp(-56810/RT) \quad (P-12)$$

が最小二乗法で求められる。

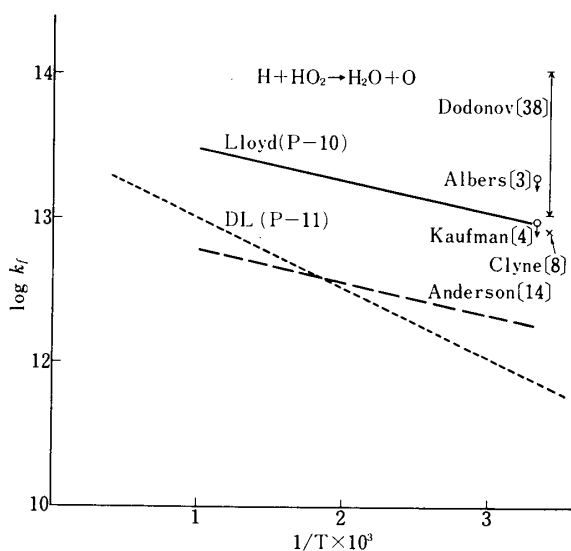


図 P-3

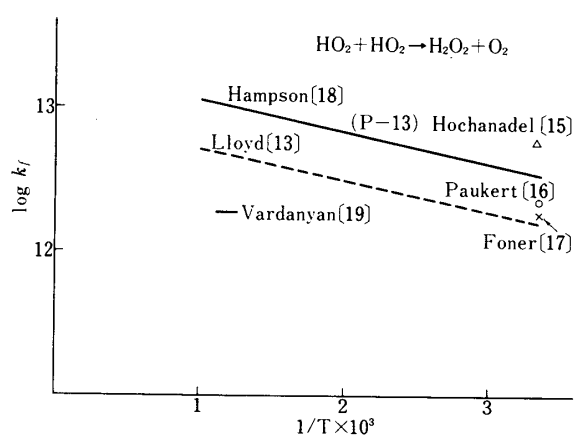


図 P-4



300 Kでは*

	Hochanadel [15]	Paukert [16]	Foner, Hudson [17]	Baulch [1]
k_f	5.7×10^{12}	2.2×10^{12}	1.8×10^{12}	2.0×10^{12}

の実測値がある. Hampson [18] は 300 K の値として Hochanadel, Paukert の平均値 $k_f = 3.6 \times 10^{12}$ を採用し, 活性化エネルギーを Lloyd [13] に従って 1000 cal/モル と仮定し,** 300~1000 K で

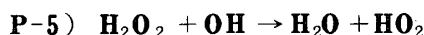
$$k_f = 1.8 \times 10^{13} \exp(-1000/RT) \quad (\text{P-13})$$

とした. ここでも (P-13) 式を採用する.

逆反応は (P-13) 式が 1500 K まで拡張可能と仮定して, 平衡定数を用いて, 最小二乗法により

$$k_r = 9.63 \times 10^{13} \exp(-43230/RT) \quad (\text{P-14})$$

を採用する.



Greiner [20] は 303~462 K で

$$k_f = 2.45 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-600/T) \quad (\text{P-15})$$

を Baldwin [21] は 713, 773 K で $k_f = 2.9 \times 10^{12}$, 3.8×10^{12} を得ている. Baulch は両者にもとづいて 300~800 K の式として

$$k_f = 1.0 \times 10^{13} \exp(-1810/RT) \quad (\text{P-16})$$

を推薦している. その後 Gorse, Volman [22] が 300 K で $k_f = 6.6 \times 10^{11}$ の値を得ているが (P-16) 式と比較的よく一致する***

逆反応については Baulch は 300~800 K で

$$k_r = 2.8 \times 10^{13} \exp(-16500/RT) \quad (\text{P-17})$$

を推薦したが, (P-16) 式が 1500 K まで拡張可能とすると

$$k_r = 1.96 \times 10^{13} \exp(-31990/RT) \quad (\text{P-18})$$

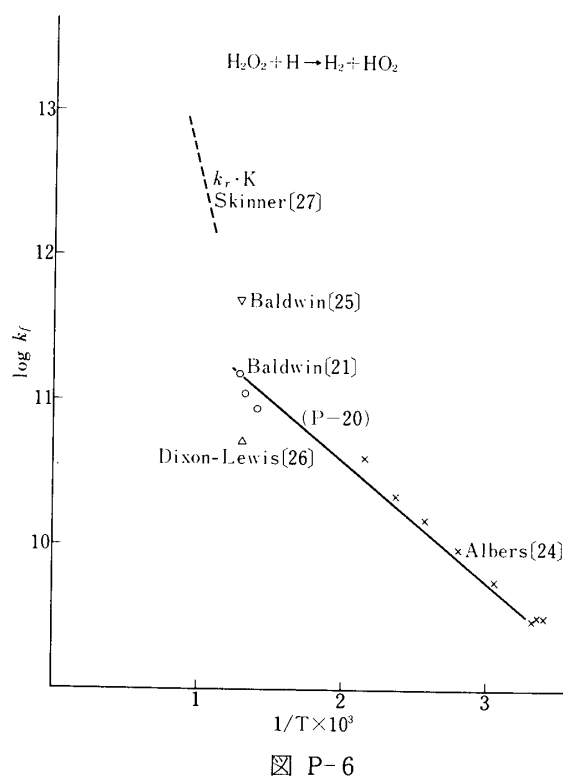
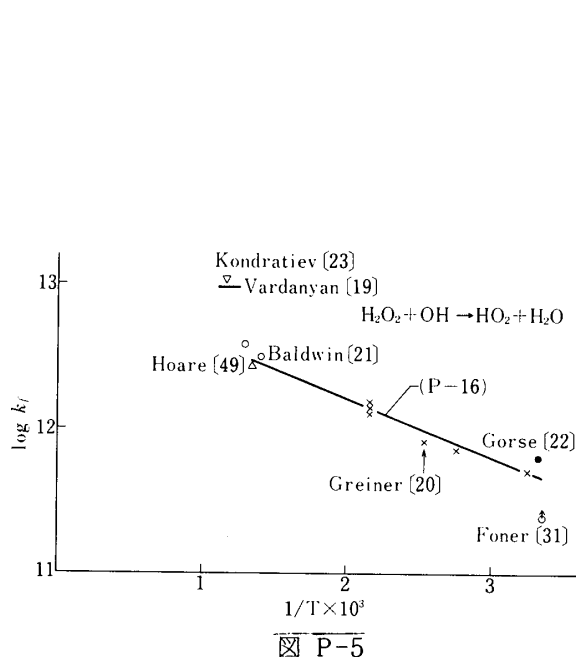
が最小二乗法で求められる. この値は Kondratiev [23] の 873~885 K での逆反応の値 (P-19) に近い.

$$k_r = 10^{13.26} \exp(-30000/RT) \quad (\text{P-19})$$

* 800~900 K では Vardanyan [19] が $k_f = 1.8 \times 10^{12}$ としている.

** Lloyd の提案式は $k_f = 1 \times 10^{13} \exp(-1000/RT)$ である.

*** Vardanyan [19] は 800~900 K で $k_f = 9.6 \times 10^{12}$ としている.



P-6) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{HO}_2$

Baulch は Albers [24], Baldwin [21] の実測値より, 300~800 K で

$$k_f = 1.7 \times 10^{12} \exp(-3780/RT) \quad (\text{P-20})$$

を推薦し, Hampson [18] もこれに従っている.

逆反応については 773 K で Baldwin [25] $k_r = 1.1 \times 10^7$, Dixon-Lewis [26] 1.3×10^6 の実験値を得ており, 他にも

$$\text{Kondratiev [23]} \quad k_r = 10^{11.08} \exp(-24000/RT)$$

$$\text{Skinner [27] 960~1080 K} \quad k_r = 10^{16.51} \exp(-34600/RT)$$

$$\text{Agkpo [12]} \quad k_r = 9.6 \times 10^{12} \exp(-24000/RT)$$

が提案されているが, Baulch は (P-20) 式から 300~800 K で

$$k_r = 7.3 \times 10^{11} \exp(-18680/RT) \quad (\text{P-21})$$

を推薦した. (P-20) 式が 1500 K まで拡張可能とすると, 逆反応速度式も

$$k_r = 6.98 \times 10^{11} \exp(-18650/RT) \quad (\text{P-22})$$

と算出される.

P-7) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{OH}$

Albers [24], Baldwin [7, 21, 25, 28, 29], Forst [30] の実験値より Baulch は 400~800 K で

$$k_f = 2.2 \times 10^{15} \exp(-11720/RT) \quad (\text{P-23})$$

を推薦した.

逆反応については Baulch は (P-23) 式より

$$k_r = 2.4 \times 10^{14} \exp(-80480/RT) \quad (\text{P-24})$$

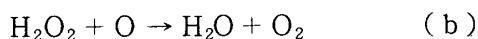
を推したが, (P-23) 式が 300~1500 K に拡張可能とすると, この間で最小二乗法で求められる式は

$$k_r = 2.39 \times 10^{14} \exp(-80230/RT) \quad (\text{P-25})$$

である.

P-8) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{OH}$ (a)

標記の反応と



との区別はむずかしい. Foner [31] は上限値として $k_f = 2.4 \times 10^9$ を与えた. CIAP[32] によれば 283~373 K で a + b の速度式として

$$k_f = 1.65 \times 10^{12} \exp(-2125/T) \quad (\text{P-26})$$

を与えているが, Albers [24] は 300~800 K について

$$k_f = 2.8 \times 10^{13} \exp(-6360/RT) \quad (\text{P-27})$$

を採用しており, 本文でもこれに従う.

逆反応ま (P-27) 式が 300~1500 に適用可能とした場合, 平衡定数とより

$$k_r = 5.20 \times 10^{12} \exp(-19260/RT) \quad (\text{P-28})$$

が得られる.

P-9) $\text{HO}_2 + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$

300 K での下限値としては Kaufman [4] の $k_f = 6 \times 10^{12}$, 298 K での上限値としては Hochanadel [15] の $k_f = 1.2 \times 10^{14}$ があり, CIAP[32] では $k_f = 1.2 \times 10^{13} \sim 1.2 \times 10^{14}$ とした. 高温域では

Friswell, Sutton [33]	2130 K	$k_f = 1.2 \times 10^{13}$
Troe [34]	1000	$10^{12} \sim 10^{13}$
Browne [6]	1300~1400	10^{13}
Dove [35]	1500~3500	3×10^{14}

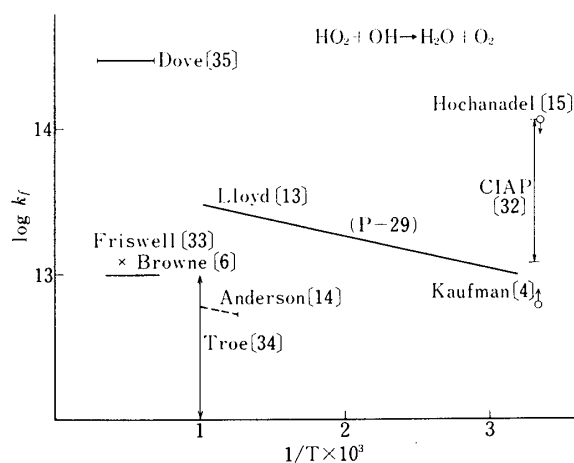


図 P-7

等があり Baulch は推薦式を示していないが、ここでは Lloyd [13] の 300~1000 K での提案式

$$k_f = 5.0 \times 10^{13} \exp(-1000/RT) \quad (\text{P-29})$$

を採用する。

逆反応については (P-29) 式が 300~2500 K に拡張可能として

$$k_r = 5.64 \times 10^{14} \exp(-73480/RT) \quad (\text{P-30})$$

が平衡定数と組合わせる事によって導かれる。

P-10) $\text{O}_2 + \text{H} + \text{M} \rightarrow \text{HO}_2 + \text{M}$

M = Ar の場合の実験値には Clyne [8], Westenberg [36], Hikida [37], Dodonov [38], Larkin [39] らが低温域で、高温域では Getzinger [40~42], Gutman [43], Gay [44], Browne [6], Blair [45], Jachimowski [46] らの値がある。Baulch は 300~2000 K で

$$k_f = 1.5 \times 10^{15} \exp(+990/RT) \quad (\text{P-31})$$

を推薦しているが、最近の Kurylo [47] の M = He での実験値

$$k_f = 2.41 \times 10^{15} \exp(+473/RT) \quad (\text{P-32})$$

はこれに近い。一方 CIAP は 204~404 K で

$$k_f = 7.6 \times 10^{15} \exp(+290/RT) \quad (\text{P-33})$$

を採用しているが、本文では Baulch の (P-31) 式を採用する。

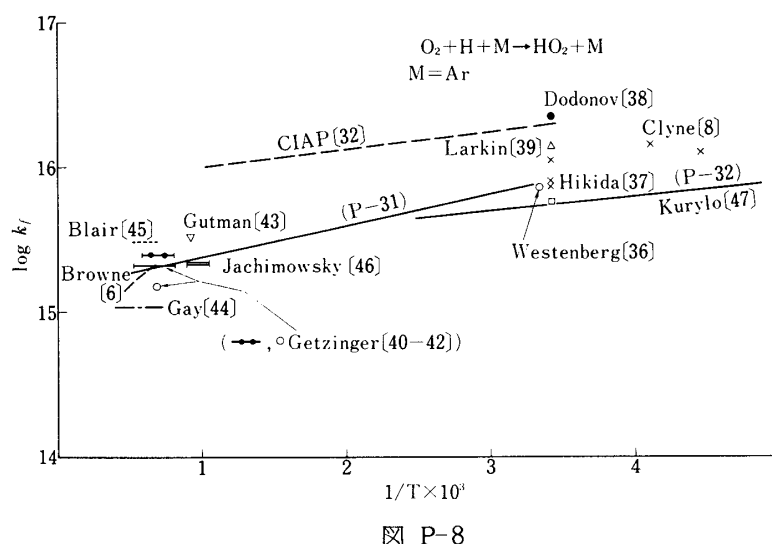
逆反応については 300~2000 K で Baulch は

$$k_r = 2.1 \times 10^{15} \exp(-45710/RT) \quad (\text{P-34})$$

を推薦しているが, (P-31) 式が 300~2500 K で適用可能と仮定すると, 最小二乗法で

$$k_r = 2.19 \times 10^{15} \exp(-45790/RT) \quad (\text{P-35})$$

が導かれる.



P-11) $\text{HO}_2 + \text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{O}_2$

Hochanadel [15] は 298°K で $k_f = 4 \times 10^{13}$ としている. CIAP[32] は Lloyd [13] に従い

$$k_f = 4.8 \times 10^{13} \exp(-1000/RT) \quad (\text{P-36})$$

を採用しているが, Dixon-Lewis [2] は

$$k_f = 3.3 \times 10^{12} + 8.2 \times 10^{13} \exp(-1100/T) \quad (\text{P-37})$$

を提案している.

ここでは Lloyd の (P-36) 式が 300~2500 K で適用可能と仮定し逆反応速度もこの仮定下で

$$k_r = 5.21 \times 10^{13} \exp(-56230/RT) \quad (\text{P-38})$$

を算出した.

P-12) $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{OH} + \text{OH} + \text{M}$

Baulch は 700~1500 K で ($\text{M} = \text{N}_2$)

$$k_f = 1.2 \times 10^{17} \exp(-45500/RT) \quad (\text{P-39})$$

を推薦しているのでこれを採用する. この値は Vardanyan [19] の

$$k_f = 1.7 \times 10^{17} \exp(-46300/RT) \quad (\text{P}-40)$$

とも一致がよい.

逆反応については Baulch は 700~1500 K で

$$k_r = 9.1 \times 10^{14} \exp(+5070/RT) \quad (\text{P}-41)$$

を推薦しているが, (P-39) 式を 300 K まで外挿可能として最小二乗法により

$$k_r = 8.48 \times 10^{14} \exp(+5180/RT) \quad (\text{P}-42)$$

を算出した. 逆反応の実測値としては $M = N_2$ につき Caldwell [48] の 300 K での $k_r = 6.0 \times 10^{17}$, Kondratiev [50] の 355 K での $k_r = 1.6 \times 10^{19}$ という値がある.

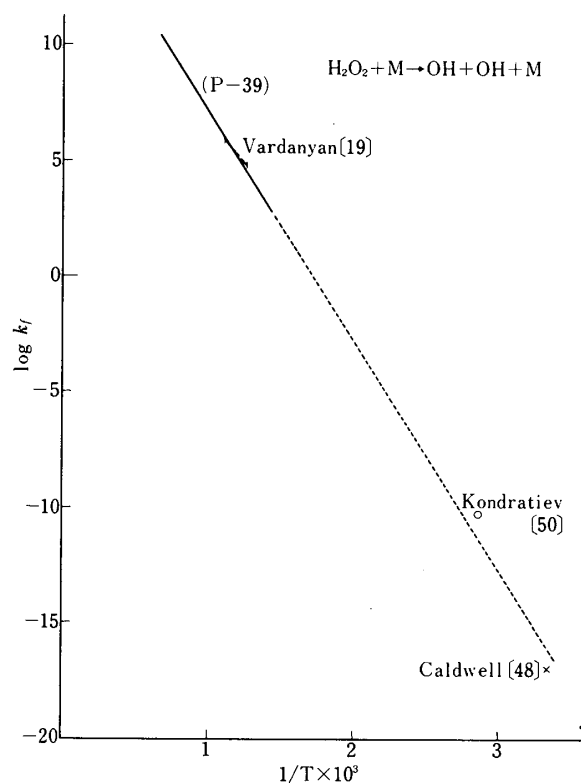


図 P-9

Reference

- [1] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.C. Lloyd, "Evaluated Kinetic Data for High Temperature Reactions", Vol. 1, 2, Butterworths (1973).
- [2] G. Dixon-Lewis, J.B. Greenberg, F.A. Goldsworthy, 15th Comb. Symp. Preprint

Abs. p. 136 (1974).

- [3] E.A. Albers, from ref. [1].
- [4] F. Kaufman, *Ann. Geophys.*, **20**, 106 (1964).
- [5] R.W. Getzinger, from ref. [1].
- [6] W.G. Browne, D.R. White, G.R. Smookler, 12th Comb. Symp., 557 (1969).
- [7] R.R. Baldwin, D. Jackson, R.W. Walker, S.J. Webster, *Trans Faraday Soc.*, **63**, 1676 (1967).
- [8] M.A.A. Clyne, B.A. Thrush, *Proc. Roy. Soc., A*, **275**, 559 (1963).
- [9] J.E. Bennett, D.R. Blackmore, 13th Comb. Symp., 51 (1963).
- [10] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, *Proc. Roy. Soc. A*, **317**, 227 (1970).
- [11] G. Dixon-Lewis, *Proc. Roy. Soc. A*, **317**, 235 (1970).
- [12] A. Agkpo, L-R. Socket, *Comb. Flame*, **23**, 47 (1974).
- [13] A.C. Lloyd, *Intn. J. Chem. Kinetics*, **6**, 169 (1974).
- [14] L.B. Anderson, J.W. Meyer, W.L. McLeen, *AIAA J.*, **12**, 56 (1974).
- [15] C.J. Hochanadel, J.A. Ghormley, P.J. Ogren, *J. Chem. Phys.*, **56**, 4426 (1972).
- [16] T.T. Paukert, H.S. Johnston, *J. Chem. Phys.*, **56**, 2824 (1972).
- [17] S.N. Foner, R.L. Hudson, *Adv. in Chem. Series*, **36**, 34 (1962).
- [18] R.F. Hampson et al., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **2**, 267 (1973).
- [19] I.A. Vardanyan, G.A. Sachyan, A.G. Philiposyan, A.B. Nalbandyan, *Comb. Flame*, **22**, 153 (1974).
- [20] N.R. Greiner, *J. Phys. Chem.*, **72**, 406 (1968).
- [21] R.R. Baldwin, D. Brattan, B. Tunnicliffe, et al., *Comb. Flame*, **15**, 133 (1970).
- [22] R.A. Gorse, D. Volman, *J. Photochem.*, **1**, 1 (1972).
- [23] V. Kondratiev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **137**, 120 (1961).
- [24] E.A. Albers, K. Hoyer mann, G. Gg. Wagner, J. Wolfrum, 13th Comb. Symp., 81 (1971).
- [25] R.R. Baldwin, D. Jackson, R.W. Walker, S.J. Webster, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 1665 (1967).
- [26] G. Dixon-Lewis, A. Williams, *Nature*, **196**, 1309 (1962).
- [27] G.B. Skinner, G.H. Ringrose, *J. Chem. Phys.*, **42**, 2190 (1965).
- [28] R.R. Baldwin, L. Mayor, *Trans. Faraday Soc.*, **56**, 103 (1960).
- [29] R.R. Baldwin, D. Jackson, R.W. Walker, S.J. Webster, 10th Comb Symp., 423 (1956).
- [30] W. Forst, P.A. Giguere, *J. Phys. Chem.*, **62**, 340 (1958).
- [31] S.N. Foner, R.L. Hudson, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2681 (1962).
- [32] CIAP (Climate Impact Assessment Program), Monograph I, (1974).
- [33] N.J. Friswell, M.M. Sutton, *Chem. Phys. Letter*, **15**, 108 (1972).
- [34] J. Troe, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **73**, 946 (1969).
- [35] J.E. Dove, B.J. Scroggie, T.D. Tribbeck, *Astronautica Acta*, **14**, 521 (1969).
- [36] A.A. Westenberg, J.M. Roscoe, N. DeHaas, *Chem. Phys. Letter*, **7**, 597 (1970).
- [37] T. Hikida, J.A. Eyre, L.M. Dorfman, *J. Chem. Phys.*, **54**, 3422 (1971).
- [38] A.F. Dodonov, G.K. Lavrovskaya, V.L. Tal'roze, *Kin. i. Kat.*, **10**, 701 (1969).

- [39] F.S. Larkin, B.A. Thrush, *Disc. Faraday Soc.*, **37**, 112 (1964).
- [40] R.E. Getzinger, G.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, **43**, 3237 (1965).
- [41] R.W. Getzinger, L.S. Blair, from ref. [1].
- [42] R.W. Getzinger, L.S. Blair, *Comb. Flame*, **13**, 271 (1969).
- [43] D. Gutman, E.A. Hardwidge, F.A. Dougherty, R.W. Lutz, *J. Chem. Phys.*, **47**, 4400 (1967).
- [44] A. Gay, N.H. Pratt, from ref. [1].
- [45] L.S. Blair, R.W. Getzinger, *Comb. Flame*, **14**, 5 (1970).
- [46] C.J. Jachimowski, W.M. Houghton, NASA TND-6990 (1972).
- [47] M.J. Kurylo, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3518 (1972).
- [48] J. Caldwell, R.A. Back, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 1939 (1965).
- [49] D.E. Hoare, *Proc. Roy. Soc. A*, **291**, 73 (1966).
- [50] V. Kondratiev, *Acta Physicochim. URSS*, **8**, 315 (1938).

IV. メタン系列 (M-series)

炭化水素の代表例としてメタンを採り、メタン及びその分解生成物の酸化反応、メタンの関与する反応の速度定数をまとめる。この series については Baulch の著書に見られるような速度定数の完備した集録は見当らないが、燃焼反応を論ずる場合に、多数の化学方程式よりなる反応機構を組立て、これより連立1次微分方程式を数値計算する必要上、速度定数を集録した計算例や、速度定数自体の総説を試みた文献もいくつか見られる[1~19]。そこで、この series の検討に当っては、個々の反応について、まずこれら総説的文献および反応計算例を“引用文献”としてあげ、次にそれより引き出した原文献を“原典”として示し、その出所を明らかにすると共に、その速度定数が同引用文献にて使用されていることを明示した。このように本章ではまず個々の反応について、速度定数を収集する事から始めた。各論のはじめに示した表がその集計である。

取扱いの便宜上、本 series での暫定的推薦速度式を表7に一括しておく。表7では正反応の適用温度範囲は文献の推薦式に指定されているままか、本文で新たに提案したものについては、実験値等の分布からみて最も信頼のおける範囲に限定して表示してある。しかし、表7に掲げた例の多くは、300~2500 Kに適用範囲を拡大しても大きな誤差は招かないものと見られる。一方逆反応は、正反応がこのような原則として300~2500 Kに拡張可能と見なし得る事から、その値と JANAF の平衡定数とを組合わせて100 Kおきに逆反応定数を求め、これを最小二乗法で Arrhenius 表示をするという整理法を採って本文で改めて計算し、表7に一括してある。したがって逆反応速度定数の適用温度範囲は原則として300~2500 Kである。

表7 メタン系列 (Mシリーズ) の速度定数暫定値

	反 応 式	kf					kf				
		A	n	Ea	range		A	n	Ea	range	
M-1	CH ₄ +O→CH ₃ +OH	2.1 E13	0	9040	350-1000*	Herron [20]	2.57 E11	0	6670	300-2500	
2	CH ₄ +OH→CH ₃ +H ₂ O	2.8 E13	0	4980	300-2000	Wilson [32]	3.6 E12	0	19870	300-2500	
3	CH ₂ O+H→H ₂ +CHO	5.45 E13	0	4470	300-2500	本 文	3.51 E12	0	31760	300-2500	
4	CH ₂ O+OH→CHO+H ₂ O	2.9 E13	0	740	300-2500	本 文	8.69 E12	0	43320	300-2500	
5	CH ₂ O+HO ₂ →CHO+H ₂ O ₂	1.0 E12	0	8000	200-1000	Lloyd [10]	1.33 E11	0	20220	300-1500	
6	CH ₃ +O→CH ₂ O+H	6.4 E13	0	0	300-2500	本 文	1.01 E15	0	69410	300-2500	
7	k _∞ * ² CH ₄ →CH ₃ +H	6.3 E14	0	104000	1850-2500	Hartig [70]	4.4 E12	0	-640	1000-2500	
8	CH ₄ +H→CH ₃ +H ₂	2.24 E4	3.0	8750	300-1800	Clark [83]	1.11 E13	0	12960	300-2500	

*¹ 文献等測定値の見られる範囲に限定したが、表7については逆反応の項に記載してある範囲内に正反応速度定数をも適用しても大きな誤差は招かないものと考えられる。

*² 単子分反応の高圧限界式を意味する。

M-1) CH₄ + O → CH₃ + OH

引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
CIAP [18]	+Herron, Huie [20]	350-1000K	(2.1±0.7)×10 ¹³ exp (-9040/RT)
D' Souza [2]	Sawyer [21]		1.0×10 ¹³ exp (-8060/RT)
Bowman [4]	Westenberg [22]	299-845	2.0×10 ¹³ exp (-9270/RT)
Kaufman [5]	Brown [23]	450-600	7.2×10 ¹² exp (-7700/RT)
"	Westenberg [24]	295-1000	1.7×10 ¹³ exp (-8700/RT)
"	Cadle [25]	295-533	7.2×10 ¹² exp (-7300/RT)
"	Wong [26]	375-576	1.0×10 ¹³ exp (-10000/RT)
Schofield [8]	Wong [27]	353-580	2.0×10 ¹³ exp (-6900/RT)
"	Fenimore [28]	1600	<1.8×10 ¹²
"	Azatyany [29]	843-933	3.7×10 ¹³ exp (-8700/RT)
"	Avramenko [30]	375-583	2.05×10 ¹³ exp (-7800/RT)
"	Schofield [8]	295-1000	3.2×10 ¹³ exp (-7950/RT)
Cremer [112]	Semenov [114]		2.0×10 ¹² exp (-6900/RT) 計算*
Jachimowski [14]	Westenberg [22]	(1790-2580)	2.0×10 ¹³ exp (-9220/RT)
	Dean [125]	1750-2575	1.6×10 ¹⁴ exp (-7950/RT)
	Wong [31]	397-561	8.6×10 ¹³ exp (-10000/RT)

+引用者の推薦値、なお温度範囲中括弧で示したものは引用されている範囲を示す。(各表共通)

* 理論より推定されたものを実験式と区別するために末尾に“計算”を記入しておく。

図 M-1 にみられるように各種の提案式の収束状況は良好である。Fenimore の高温での実験式、Jachimowski の高温での適用例は、Herron、Westenberg の式の外挿線上にもあるのでここでは CIAP の推薦もある Herron を採用し、更に適用温度範囲を 300~2500K に拡大し得ると考える。

$$k_f = 2.1 \times 10^{13} \exp(-9040/RT) \quad (M-1)$$

(M-1) が 300~2500 K で適用可能とすると, 平衡定数と組合わせる事により, 逆反応速度定数は 300~2500 K で

$$k_r = 2.57 \times 10^{11} \exp(-6670/RT) \quad (M-2)$$

と算出される.



引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
CIAP [18]	+Wilson [32]	300–2000K	$(2.8 \pm 0.4) \times 10^{13} \exp(-4980/RT)$
"	Davis [33] *	240–370	$(1.8 \pm 0.24) \times 10^{12} \exp(-3520/RT)$
"	Paraskevopoulos [34]	300	5.0×10^9
"	Peeters, Mahnen [35]	1100–1900* ²	$3.0 \times 10^{13} \exp(-5960/RT)$
"	Greiner [36]	300–500	$(3.3 \pm 0.6) \times 10^{12} \exp(-3780/RT)$
D'Souza [2]	Fristrom [54]	300–2500	$5.0 \times 10^{14} \exp(-9900/RT)$
Bowman [4]	Wilson		前 出
Trotman-D. [7]	Avramenko [38]	400–600	$2.4 \times 10^{14} \exp(-8300/RT)$
"	Fenimore [28]	1300–1800	$3.47 \times 10^{14} \exp(-9000/RT)$
"	Westenberg [39]	1650–1840	2×10^{13}
"	Intezarova [40]	1200–1800	$2.29 \times 10^{14} \exp(-7900/RT)$
Kaufman [5]	Greiner [41]	300	5.3×10^9
"	Wilson [42]	300	6.6×10^9
Schofield [8]	Hoare [43]	673–923	$1.1 \times 10^{14} \exp(-8070/RT)$
"	Dixon-Lewis [44]	1285	3×10^{12}
"	+Schofield	300–1850	$7.2 \times 10^{13} \exp(-5910/RT)$
Cooke [19]	Baldwin [45]	300–2000* ³	$2.1 \times 10^{13} \exp(-4860/RT)$
Sorenson [16]		950–1000	$7.2 \times 10^{14} \exp(-6000/RT)$
Cremer [112]	Semenov [114]		$6.0 \times 10^{13} \exp(-8500/RT)$
	Fristrom [37]	1200–1800	$1.4 \times 10^{14} \exp(-6500/RT)$

* Shimazaki, Ogawa [63] は CIAP 1973 年版はこの Davis の式に改訂されたとしたが, 1974 年版では Wilson の式が採用されている.

*² Jachimowski は Peeters, Mahnen の 式を 1790–2580K で引用している.

*³ Baldwin [45] の 式を Cooke [19] は 1700–2400K, Skinner [13] は 1300–2300K で引用している.

図M-2ではFristrom[54]のみがややかけ離れている。Schofieldは更にAvramenko, Fenimoreの2者を疑問視している。すると残りはSchofield[8], Wilson[32]の2式となり, ここでもCIAPの推すWilson[32]を採る事にする。2000 K以上の高温の実験例はないが, Cooke[19]がBaldwin[45]の式を2400 Kまで適用しており, しかもそれはWilson式の外挿線上ではば一致するので, Wilson式は2500 Kまで拡張可能と考えられる。

$$k_f = 2.8 \times 10^{13} \exp(-4980/RT) \quad (\text{M-3})$$

逆反応は(M-3)と平衡定数とより300~2500 Kで

$$k_r = 3.6 \times 10^{12} \exp(-19870/RT) \quad (\text{M-4})$$

と算出される。

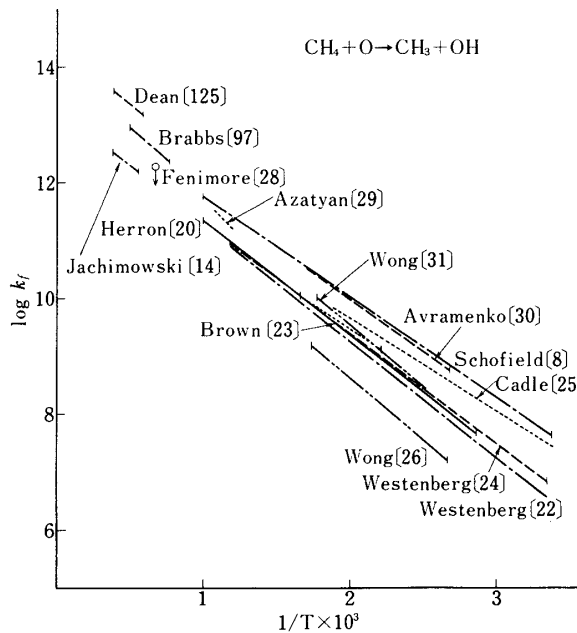


図 M-1

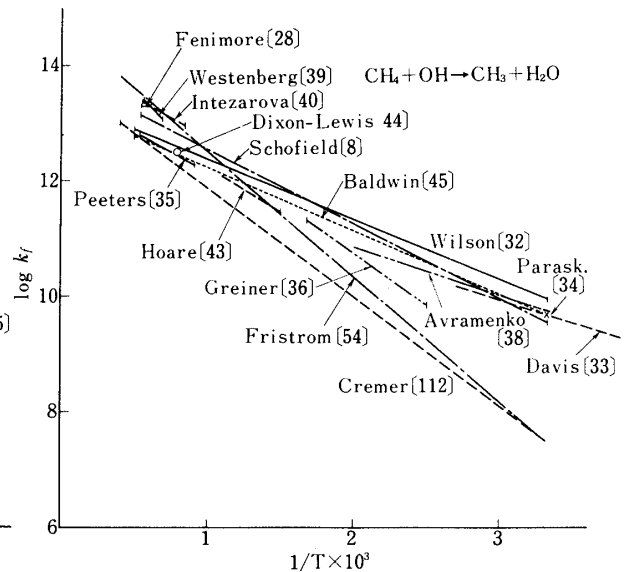


図 M-2

M-3) $\text{CH}_2\text{O} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CHO}$

引用	原典	温度範囲	速度定数
CIAP [18]	Ridley [46]	297K	$(3.3 \pm 0.24) \times 10^{10}$
"	Westenberg [47]	297-652	$1.3 \times 10^{13} \exp(-3760/RT)$
Trotman-D. [7]	McNesby [48]	525-670	$1.62 \times 10^{13} \exp(-2600/RT)^*$
"	Baldwin [49]	600-1000	$6.2 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-2700/RT)$
"	"	523-673	$4.8 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-2665/RT)$

"	Brennen [50]	300	$(2.7 \pm 0.7) \times 10^{10}$
"	Klein [51]	820	3.5×10^{12}
Anderson [17]	Garvin [52]	(800–1000)	$1.0 \times 10^{13} \exp(-2000/RT)$
Takagi [9]	Cremer [112]	(800–1600)	$1.0 \times 10^{14} \exp(-4600/RT)$
Schofield [8]	[48,49,50]	(300–850)	$6 \times 10^{13} \exp(-4630/RT)$
Cooke [19]	Schofield [8]	(1700–2400)	$6 \times 10^{13} \exp(-4630/RT)$

* Trotman-Dickenson, Schofield は異った形に整理して提示しているが McNesby の原文は $k_f = 0.4 \times 10^{12} T^{0.5} \exp(-2000/RT)$ である。

図 M-3 に見られる速度定数の分布から見て, 297~300 K の Ridley, Brennen の測定値の平均値と 820 K の Klein の実測値とを結ぶ線として速度式を新たに提案する。

$$k_f = 5.45 \times 10^{13} \exp(-4470/RT) \quad (\text{M-5})$$

実験例はほとんど 1000 K 以下であるが, Cooke が 2400 K まで Schofield 式を適用しており, その値と (M-5) の外挿値とはほぼ同じである事から, (M-5) は 300~2500 K に適用可能と考え, 平衡定数と組合わせて逆反応速度定数

$$k_r = 3.51 \times 10^{12} \exp(-31760/RT) \quad (\text{M-6})$$

を算出した。

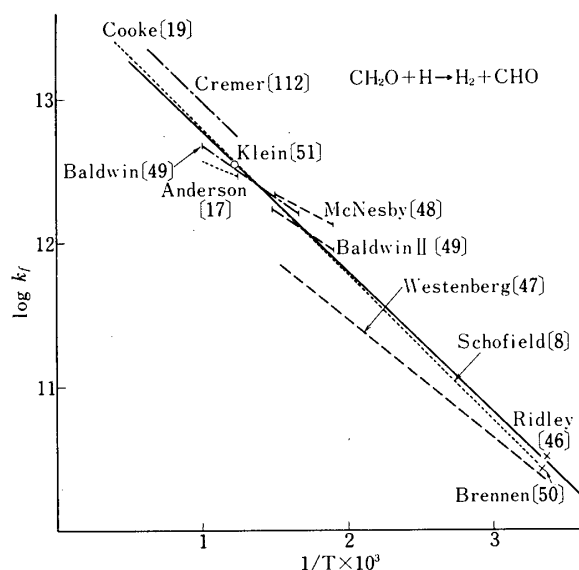


図 M-3

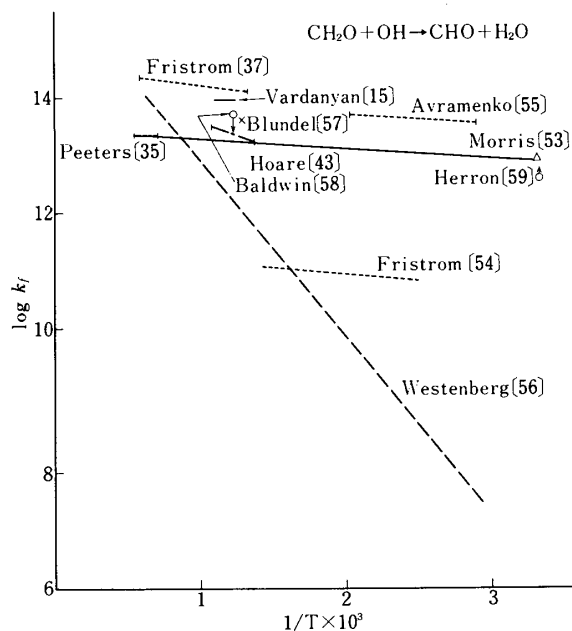


図 M-4

M-4) $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$

引用	原典	温度範囲	速度定数
CIAP [18]	Morris, Niki [53]	300K	$(8.4 \pm 0.6) \times 10^{12}$
"	Wilson [32]	300–1600	$(4.8 \pm 0.6) \times 10^{13}$
"	Peeters, Mahnen [35]	1400–1800	2.3×10^{13} ([35]の原文は1600Kで 2.5×10^{13})
Kollrack [1]	Cooke [19]	(1000–2600)	$3 \times 10^{14} \exp(-4240/RT)$
D' Souza [2]	Fristrom [54]	400–700 (300–2500)	$2.4 \times 10^{11} \exp(-1000/RT)$
Trotman-D.[7]	Avramenko [55]	346–489	$1.29 \times 10^{14} \exp(-900/RT)^*$
"	Westenberg [56]	346–1612	$5.0 \times 10^{15} \exp(-13000/RT)$
Wilson [32]	Blundell [57]	773	4.3×10^{13}
"	Baldwin [58]	813	$< 6.5 \times 10^{13}$
"	Herron [59]	300	$> 4 \times 10^{12}$
"	+Wilson [32]	700–1600	$5 \times 10^{15} \exp(-13000/RT) \rightarrow 5.0 \times 10^{13}^{**}$
Cremer [112]	Fristrom [37]	750–1700	$3.5 \times 10^{14} \exp(-1500/RT)$
Schofield [8]	Hoare [43]	723–923	$3.2 \times 10^{14} \exp(-4240/RT)$
	Chintz [95]		3×10^{13}
Vardanyan [15]		(825–900)	9.6×10^{13}

* Avramenko の原文は $k_f = 6 \times 10^9 T^{0.5} \exp(-500/RT)$ で, Trotman-Dickenson の引用式とは異なっている.

** Wilson 自身がその表 C-11で誤っている. 本文では 5.0×10^{13} を推薦している. Anderson もこのミスを引きついだ.

表にも註記したように Wilson 自身のミスで文献にも誤引用が生じ混乱している. Schofield は Avramenko [55], Westenberg [56] を疑問視しており, 残った実験点の分布から活性化エネルギーは小さいと結論できる. 本文では Morris, Niki [53] の 300 K の値と, Peeters, Mahnen [35] の 1400 ~ 1800 K の中間点を結ぶ線として, 新しく速度定数を設定した.

$$k_f = 2.9 \times 10^{13} \exp(-740/RT) \quad (\text{M-7})$$

なお, 活性化エネルギーが小さいので, 温度範囲も 300~2500 K に拡大しておく. 逆反応は (M-7) と平衡定数とより 300~2500 K で

$$k_r = 8.69 \times 10^{12} \exp(-43320/RT) \quad (\text{M-8})$$

が算出される.

なお, Browne [116] は $\text{CH}_2\text{O} + \text{OH} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO} + \text{H}$ の系で $k = 10^{14} \exp(-4000/RT)$ を提示している.

M-5) $\text{CH}_2\text{O} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{CHO}$

引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
CIAP [18]	Lloyd	200–1000K	$(1.0 \pm 0.6) \times 10^{12} \exp(-8000/RT)$
Lloyd [10]	Baldwin [60]	773	$9.6 \times 10^8, [1.0 \times 10^{12} \exp(-10700/RT)]$
Anderson [17]	Lloyd [61]	(800–1000)	$4.8 \times 10^{12} \exp(-6600/RT) *$
	Vardanyan [62]	773–973	$1.14 \times 10^{13} \exp(-10400/RT)$
Sorenson [16]		(950–1000)	$1.0 \times 10^{12} \exp(-6000/RT)$
Takagi [9]	Cremer [112]	(800–1600)	$1.0 \times 10^{14} \exp(-8500/RT)$ 計算

* Shimazaki, Ogawa [63] によれば CIAP の 1972 年版で推薦された値では $4.8 \times 10^{11} \exp(-6600/RT)$ で Anderson の引用と異っている。改訂後は表の最上欄の値になっている。

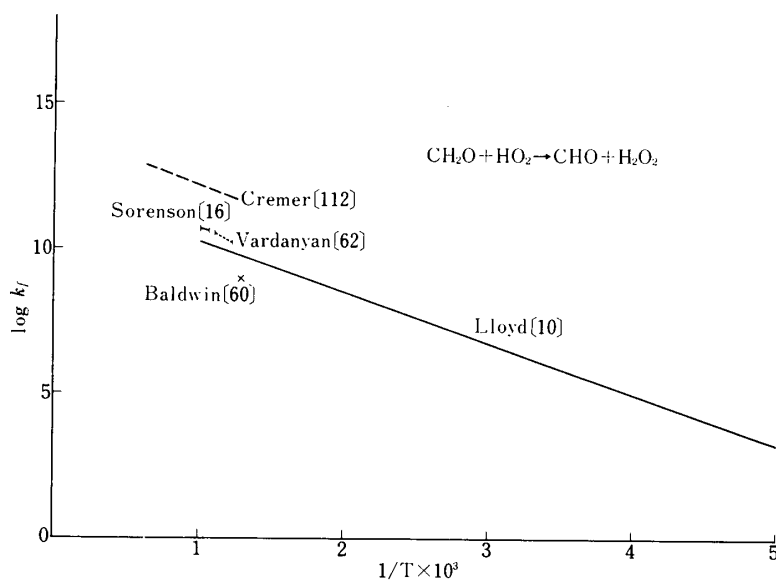


図 M-5

CIAP の引用している Lloyd 式

$$k_f = 1.0 \times 10^{12} \exp(-8000/RT) \quad (\text{M}-9)$$

が 200~1000 K で適用可能とする。但し温度範囲はこれ以上に拡張できない。それゆえ逆反応速度定数も他の例のように 300~2500 K で算出する事は意味がないので、ここでは、仮に 300~1500 K で (M-9) が成立すると仮定して

$$k_r = 1.33 \times 10^{11} \exp(-20220/RT) \quad (\text{M}-10)$$

の逆反応速度定数を算出しておく。

M-6) $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{H}$

引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
CIAP [18]	Washida [64]	300K	$(7.4 \pm 0.6) \times 10^{13}$
"	Morris [65]	300	5.4×10^{13}
"	Peeters [35] * ¹	1100–1900	$1.3 \times 10^{14} \exp(-1990/RT)$
D' Souza [2]	Sawyer [21]	1200–1900	1.9×10^{13}
Jachimowski [14]	Peeters [35]	(1790–2580)	前 出
Anderson [17]	Garvin [52]	(800–1000)	1.9×10^{13}
Chintz[95]	Fenimore [119]	1200–1900	1.9×10^{13} * ²
Izod [118]	Fenimore [119]	1200–1900	$3.47 \times 10^{13} \exp(-3200/RT)$
	Niki [66]	300	$> 1.8 \times 10^{13}$
	Dean [125]	1750–2575	6×10^{13}

*¹ Peeters, Mahnen [35] はこの式は Niki [66] の 300 K, $k_f > 1.8 \times 10^{13}$; Clark [67] の 1350 K, $k_f = 2.55 \times 10^{13}$ とよく一致するとしている.

*² Wise [120] もこれを 1000–1500 K で引用している.

この反応の活性化エネルギーは小さく, ほぼ 0 とみられるが, 文献値の分布から $k_f \div 5 \sim 6 \times 10^{13}$ と 2×10^{13} との 2 種が候補として考えられる. Peeters, Mahnen の実験値の中央値が, ほぼ前者と一致するので, ここでは $E_a = 0$ とし, Washida [64], Morris [65] の平均値をとり

$$k_f = 6.4 \times 10^{13} \quad (\text{M-11})$$

が 300–2500 K で適用可能と考える. したがって逆反応は同じ温度範囲で (M-11) と平衡定数とより

$$k_r = 1.01 \times 10^{15} \exp(-69410/RT) \quad (\text{M-12})$$

と算出される.

なお, Bowman [104] は $\text{CH}_3 + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2$ としての系で $k = 10^{14}$ を与えている.

M-7) $\text{CH}_4 + (\text{M}) \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + (\text{M})$

引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
k_∞	Palmer [68] * ¹	950–1600	$5 \times 10^{12} \exp(-85000/RT)$
	Palmer, Hirt [69] * ²	1160–1400	$10^{14.1} \exp(-101000/RT)$
	Hartig [70]	1850–2500	$6.3 \times 10^{14} \exp(-104000/RT)$
	Skinner [71]	1430–1785	$10^{14.36} \exp(-101000/RT)$
	Higgin [72] * ³	1800–2500	$1.3 \times 10^{14} \exp(-103000/RT)$

k ₀	Gardiner [73]	Miller [74]	1800–2500	$2.2 \times 10^{14} \exp(-64200/RT)$
		Hartig [70]	1850–2500	$1.0 \times 10^{17} \exp(-88000/RT)$
	Jachimowski [14]	Houghton [75]		$2.0 \times 10^{17} \exp(-44500/T)$
		Dean [125]	1750–2580	$1.68 \times 10^{18} \exp(-103000/RT)$

*¹ 原文は 1323–1523 K で流通法で求められているが、その実験結果は Eisenberg, Bliss [76], Shantarovich [77], Kassel [78], Rudder [79] とよく一致し、これらを一括すると温度範囲は表示の如く拡張される。

*² Palmer, Hirt [69] の実験結果と Skinner [71] のデータを一括すると $k_f = 10^{14.58} \exp(-103000/RT)$ で表わされる。

*³ これに関連して Palmer [80] は 1250–1667 K で k_0 , k_∞ を算出した。それらは $k_\infty = 10^{15.0} \exp(-104000/RT)$, $k_0 = 10^{17.3} \exp(-87500/RT)$ で、この値は Cooke らによっても引用されている。

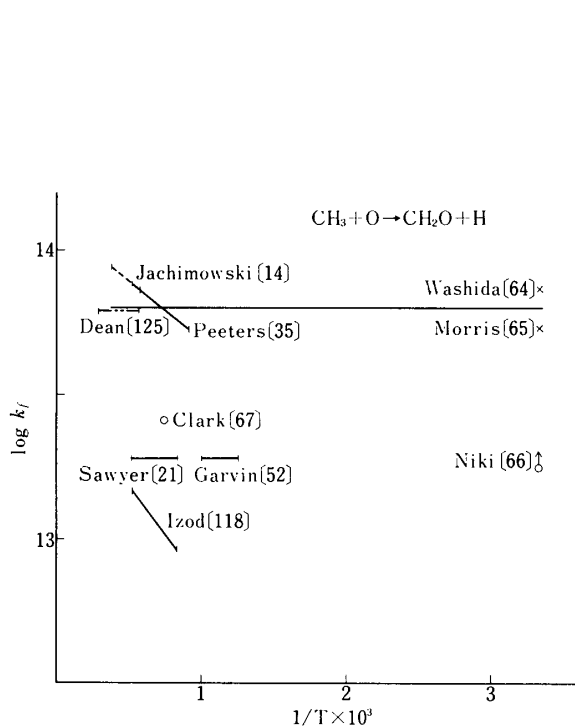


図 M-6

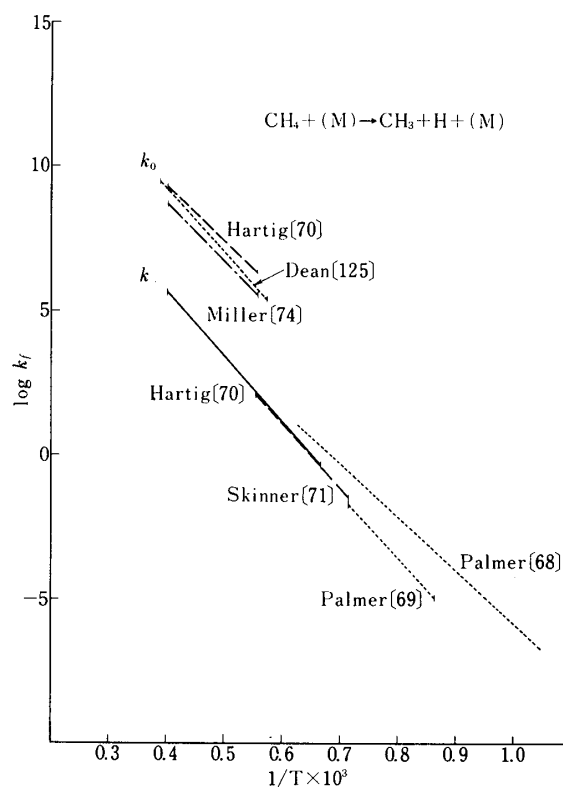


図 M-7

この反応は単分子反応で、高圧域では $[\text{CH}_4]^1$ の 1 次で、速度定数は k_∞ 、低圧域では $[\text{CH}_4]^1 [\text{M}]^1$ の 2 次で速度定数は k_0 で示される。この中間の圧力範囲はいわゆる fall off 領域で実験条件にあった速度式を用いる必要がある。fall off 領域の速度式を正式に求める

には RRKM 理論によらねばならないが、活性錯合体の構造、振動数の選定にかなりの任意性が加わり、繁雑な割には説得性が十分とはいいかねる。これに対し、単純な RRK 理論では有効振動子の数 s のみを規定すれば fall off した速度定数が簡単に算出でき、しかも RRKM 理論による計算結果ともよく一致する事が Benson ら [81] によって示されているので、この方法が簡便とみられる。なお、計算に必要な Kassel 積分の値は Emanuel [82] が表示している。引用文献の多くはこの手数を省いているが、Bowman [3, 98] は Skinner [68], Palmer [69] の高圧限界速度定数 k_∞ に基づき、Palmer に指示された方法で、実験条件に合わせた fall off した速度定数を導いており、毎回異なる速度式が掲示されている。

さて、メタン熱分解では、メタンは標記の反応以外に後続する反応によっても消費されるので、みかけのメタン減少速度の 1/2 が標記の反応速度に当るとして実験結果を補正する必要がある。前表には補正後の値が示されている。この表から k_∞ についても 2 種あり、Palmer [68] に代表される流通法等によって比較的低温域で測定されるものと、衝撃波管による高温域の値とに分れる。そのいずれがより正しいか断定し難いが、副次的効果の影響を考えると、実験手段としては衝撃波管の方が優れているので、本文では衝撃波管による実験値の中から、最も厳密な取扱いの行われている Hartig の式

$$k_{f\infty} = 6.3 \times 10^{14} \exp(-104000/RT) \quad (\text{M-13})$$

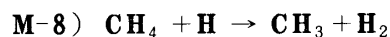
を推薦する。なお適用温度範囲は原典は 1850 K までであるが、Skinner [71], Palmer, Hirt [69] の低温域の実測値と Hartig の式との一致がよい事からみて、1000~2500 K に適用可能とする。

正反応をこのように規定すると、逆反応は (M-13) と平衡定数とより、1000~2500 K で

$$k_r = 4.4 \times 10^{12} \exp(+640/RT) \quad (\text{M-14})$$

と求められる。

低圧限界式 k_0 については、従来より Hartig に近い値が各方面で引用されていた（引用者によって Hartig の式の何倍かの値が採用されている）。しかし、最近 Gardiner ら [73] が Miller ら [74] の式を強く推している。図 M-7 にも見られるように両者に余り大きい差は認められない。



引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 式
Clark, Dove [83]	+Clark, Dove [83]	300–1800 K	$2.24 \times 10^4 T^{3.0} \exp(-8750 \pm 40/RT)$
Schofield [8]	Fenimore [28] * ¹	1200–2000	$2.47 \times 10^{14} \exp(-11500/RT)$
"	Klein [84] * ²	620–740	$9.03 \times 10^{12} \exp(-9180/RT)$
"	Majury [85] * ³	400–570	$1.02 \times 10^{12} \exp(-8000/RT)$
"	Gobran [86]	670–750	$3.31 \times 10^{14} \exp(-15100/RT)$
"	Jamieson [87]	485–803	$6.02 \times 10^{11} \exp(-7400/RT)$
"	Azatyany [29]	883	3.0×10^{10}

"	Dixon-Lewis [44]	900	4.0×10^{10}
"	Schofield	400–2000	$4.0 \times 10^{14} \exp(-11600/RT)^{*4}$
Skinner [13]	Baldwin ^{*5} [45]	773	$6.3 \times 10^{13} \exp(-11900/RT)$
Bowman [4]	Kurylo [88]	426–747	$6.9 \times 10^{13} \exp(-11800/RT)$
	Gardiner [73]	2000–2900	$7.4 \times T^{4.0} \exp(-6930/RT)$
	Kobrinisky [89]	370–1370	$7.95 \times 10^5 T^{2.0} \exp(-9560/RT)$
Bowman [3]	Dixon-Lewis [44]	373–1790	$6.3 \times 10^{13} \exp(-6350/T)$
Trotman-D.[7]	LeRoy [90]	400–563	$3.2 \times 10^{10} \exp(-7000 \pm 1500/RT)$
"	Berlie [91]	372–436	$1.0 \times 10^{10} \exp(-4500 \pm 1200/RT)$
"	Pritchard [92]	413–693	$3.2 \times 10^{10} \exp(-9000/RT)$
"	Benson [93]	750–820	$4.0 \times 10^{12} \exp(-8000/RT)$
"	Skinner [94]	970–1136	$8.0 \times 10^{13} \exp(-8000/RT)$
D' Souza [2]	Fristrom [54]	300–2500	$5.0 \times 10^{14} \exp(-13500/RT)$

*1 Chintz, Baurer[95], Cremer [112] は頻度因子のみが 2.0×10^{14} と Fenimore [28] と異った式を与えている。

*2 Klein の原文は $D + CH_4 \rightarrow$ の反応での定数を示している。Trotman-Dikenson は表示の式に代えて $1.0 \times 10^{13} \exp(-7800/RT)$ を与えている。図 M-8 には Schofield の整理した式を用いた。

*3 実験自体は逆反応について行われた。

*4 Cooke は頻度因子 4.0×10^{13} である。Schofield の原文は 4.0×10^{14} であるが、これはミスプリントで Schofield の Fig. 4a から 4.0×10^{13} とよみとれる。

*5 Baldwin の原文では $1.26 \times 10^{14} \exp(-11900/RT)$ で Jachimowski, Anderson もそのまま引用しているが、Skinner はその 1/2 が最適であるとした。

M-8 逆反応) $CH_3 + H_2 \rightarrow CH_4 + H$

引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 式
	Clark, Dove [83]	1200–2000K	$1.55 \times 10^{13} \exp(-15500/RT)$
	Chintz, Baurer [95]	1000–2000	$8.3 \times 10^{13} T^{-0.31} \exp(-13730/RT)$
	Baker [96]	1000	$6.0 \times 10^{11} \exp(-10930/RT)$
	Skinner [13]	1000–2500	$2.5 \times 10^{12} \exp(-14200/RT)$
	Fristrom [54]	300–2500	$1.8 \times 10^{13} \exp(-15380/RT)$

Schofield [8], Trotman-Dickenson [7] に基いた文献値を整理中、Clark, Dove の総説 [83] が発表された。図 M-8 にも見られるように Clark 以前の文献値は Clark, Dove の式にはほぼ集約されるが、Clark 以後の Gardiner [73], Kobrinisky [89] について改めて検討すると、後者はやや特異的で無視され、前者は Clark, Dove の式を高温側に外挿すると

よく一致する。それゆえ、Gardiner の適用温度範囲を考えて、Clark, Dove の式が 300~2500 K に適用できるとした。

$$k_f = 2.24 \times 10^4 T^{3.0} \exp(-8750/RT) \quad (\text{M-15})$$

逆反応についても表 M-8 逆) に示したような速度式が各方面から示されているが、ここでは (M-15) と平衡定数とから算出された。

$$k_r = 1.11 \times 10^{13} \exp(-12960/RT) \quad (\text{M-16})$$

が 300~2500 K に適用されるとしておく。

なお、メタン系列の逆反応速度定数の算出に当って、JANAF 1966 年版のメチル基の熱力学定数が $H_f(298.16) = 31.94$ kcal/モル, $\delta(\text{CH}) = 820 \text{ cm}^{-1}$ として算出されているので、新しく $H_f(298.16) = 34.1$ kcal/モル, $\delta(\text{CH}) = 611 \text{ cm}^{-1}$ として [99] 計算し、本報ではこれを用いて各種の平衡定数を導いた。

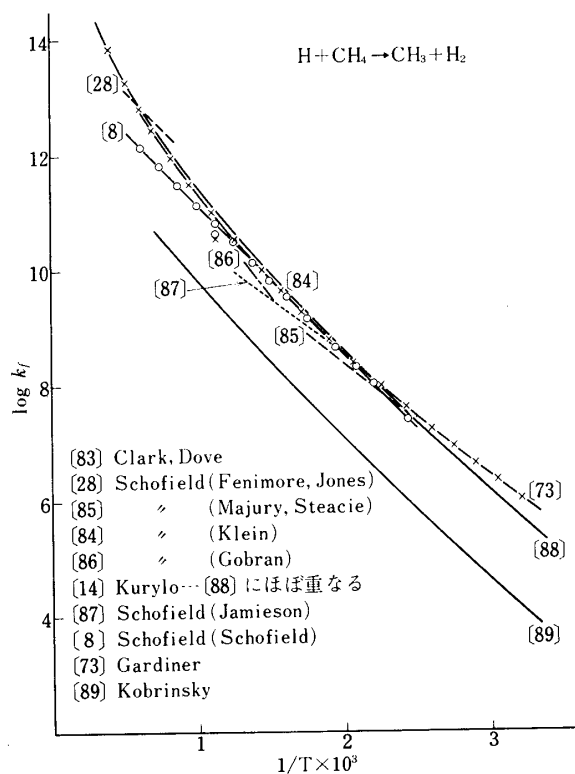


図 M-8

* 図 M-8 中で [88] → [83], [14] → [88] のミスである。

M シリーズ未確定反応速度定数

引用	原典	温度範囲	速度定数
M-9) $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$			
D' Souza [2]	Fristrom [54]	~1600K	$1.0 \times 10^{14} \exp(-55000/\text{RT})$ 計算
Skinner [13]	Skinner [13]	1000-2500	$8.0 \times 10^{13} \exp(-56000/\text{RT})$
Cremer [112]	Semenov [114]		$6.0 \times 10^{13} \exp(-55000/\text{RT})$ 計算
M-10) $\text{CH}_4 + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$			
D' Souza [2]	Sawyer [21]		1.0×10^{10}
Skinner [13]	Skinner [13]	1000-2500	$2.0 \times 10^{13} \exp(-18000/\text{RT})$
Cremer [112]	Semenov [114]		$1.0 \times 10^{14} \exp(-22000/\text{RT})$ 計算
M-11) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$ ☒ M-9			
CIAP* ¹ [18]	Basco [100]	295	1.8×10^8
Cooke* ² [19]		1700-2400	$(10^{13} \sim 10^{14}) \cdot \exp(-25000/\text{RT})$
D' Souza [2]	Fristrom* ³ [54]		1×10^{11}
Trotman-D. [7]	Barnard [101]	771	5.3×10^8
Jachimowski [14]		(1790-2580)	10^{11}
Anderson [17]	Heicklen [102]	(800-1000)	10^{10}
Barnard* ⁵ [103]	Barnard	473-673	$1.2 \times 10^{12} \exp(-25000/\text{RT})$
	Clark [67]	1350	2×10^{10}
Sorenson [16]		(950-1000)	$1.1 \times 10^{11} \exp(-26000/\text{RT})$
	Higgin [72]	1875	8×10^9
	Brabbs [97]	1200-1800	$2.1 \times 10^{13} \exp(-14300/\text{T})$
	Dean [125]	1750-2575	$3 \times 10^{13} \exp(-10000/\text{RT})$
Chintz [95]	Westenberg [39]	1400-1900	1×10^{11} , $E_a = 0 \text{ cal/モル}$
	Izod [118]	1400-2200	$1.2 \times 10^{12} \exp(-12500/\text{RT})$
	Hoare [121]	523	4.2×10^{10} , $E_a = 19 \text{ kcal/モル}$
Cremer [112]	Semenov [114]		1.0×10^{11} 計算
Fristrom [37]	Steacie [122]	(700-1700)	$1 \times 10^{14} \exp(-1500/\text{RT})$
M-12) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$			
Bowman [4]	Bowman [104]	1800-2000	2×10^{12}
M-13) $\text{CH}_3 + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{CH}_3\text{OO} + \text{M}$			
CIAP [18]	Basco [100]	295	$\text{M} = \text{N}_2$ 9.4×10^{16} , 高圧限界値 2.6×10^{11}

引用	原典	温度範囲	速度定数
M-14) $\text{CH}_3 + \text{OH} \rightarrow \text{Products}$			
Wilson [6]	Fenimore [105] * ⁶	1970-2190	$10^{12.6 \pm 0.5}$
M-15) $\text{CH}_3 + \text{CH}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CHO}$			
Trotman-D[7]	Hoare [106]	493	4.7×10^7
"	Toby [107]	353-453	$10^{11.06} \exp(-6200 \pm 300/\text{RT})$
"	Blake [108]	384-419	$10^{11.25} \exp(-6600/\text{RT})$
Cremer [112]	Steacie [122]		$1.0 \times 10^{14} \exp(-5600/\text{RT})$
M-16) $\text{CH}_2\text{O} + \text{Ar} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2 + \text{Ar}$			
Jachimowski [14]	Peeters [35]	(1790-2580)	$2.1 \times 10^{16} \exp(-17610/\text{RT})$
M-17) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CHO} + \text{OH}$			
CIAP [18]	Demerjian [109]	300	9.5×10^{10}
"	Mack [110]	300	$(9.0 \pm 1.0) \times 10^{10}$
	Herron [59]	300	$(9.0 \pm 3.0) \times 10^{10}$
Kaufman [5]	Niki [111]	300	5×10^{10}
Takagi [9]	Cremer [112]	(800-1600)	$10^{14} \exp(-5300/\text{RT})$ 計算
Schofield [8]	Avramenko [113]	300	5×10^{10} , $E_a < 5000 \text{ cal/モル}$
M-17') $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH} + \text{H}$			
	Izod [118]	1200-2200	6×10^{13}
	Dean [125]	1750-2580	6×10^{13}
	Clark [67]	1350	6×10^{13}
M-18) $\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CHO} + \text{HO}_2$			
Vardanyan [15]		(825-900)	$4.5 \times 10^{13} \exp(-41000/\text{RT})$
Takagi [9]	Semenov [114]	(800-1600)	$6.0 \times 10^{13} \exp(-32000/\text{RT})$ 計算
M-19) $\text{CHO} + \text{M} \rightarrow \text{H} + \text{CO} + \text{M}$ (☒M-10)			
Kollrack [1]	Seery [3]	1350-1900	$2.0 \times 10^{12} T^{0.5} \exp(-28600/\text{RT})^{*0.7}$
Benson [11]	Cvetanovic [115]	298	$1 \times 10^{13} \exp(-14400/\text{RT})$
"	+Benson [11]		$5 \times 10^{13} \exp(-19000/\text{RT})$
Cooke [19]	Browne [116] * ⁸	1000-1700	$7 \times 10^{13} \exp(-15000/\text{RT})$
Cremer [112]	Prehn [124]		$1.0 \times 10^{14} \exp(-28300/\text{RT})$
Fristrom [37]	Steacie [122]		$10^{14} \exp(-26000/\text{RT})$

M-20) $\text{CHO} + \text{H} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2$

Anderson [17]	Garvin [52]	(800–1000)	$1.5 \times 10^{12} \times T^{0.5}$
	Browne [116] * ⁹	1000–1700	2×10^{13}
Fristrom [37]	Steacie [122]		$E_a = 5 \text{ kcal/モル}$

M-21) $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$ *¹⁰

CIAP [18]	Washida [64]	297	$(2.9 \pm 1.5) \times 10^{14}$
	Browne [116] * ⁹	1000–1700	3×10^{13}

M-22) $\text{CHO} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{OH}$

Anderson [17]	Garvin [52]	(800–1000)	$1.8 \times 10^{11} T^{0.5}$
	Browne [117]	1400–3000	3×10^{13}
	Chintz [95]		$5.4 \times 10^{11} T^{0.5}$

M-23) $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + \text{HO}_2$ *¹¹ (図 M-11)

CIAP [18]	Demerjian [109]	300	1.0×10^{11}
"	Peeters [35]	1400–1800	3×10^{13}
"	+Washida [64]	297	$(3.4 \pm 0.7) \times 10^{12}$
Vardanyan [15]		(825–900)	6×10^{10}
Takagi [9]	Cremer [112]	(800–1000)	$10^{14} \exp(-6800/RT)$ 計算

M-24) $\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ *¹² (図 M-12)

Kollrack [1]	Seery, Bowman [3]	(1000–2600)	$5 \times 10^{12} \sim 5 \times 10^{13}$
D'Souza [2]	Sawyer [21]		$5.39 \times 10^{12} T^{-0.5} \exp(-1000/RT)$
Bowman [104]	Bowman [104]	1800–2400	1×10^{14}
Jachimowski [14]		(1790–2580)	1×10^{13}
Anderson [17]	Garvin [52]	(800–1000)	$1.1 \times 10^{11} T^{0.5}$
Cooke [19]	Browne [116]	1000–1700 (1700–2400)	$3 \times 10^{13} (E_a = 0)$
Takagi [9]	Cremer [112]	(800–1600)	4.6×10^{12}

* 1 高温側ではかなりの E_a をもつと推定している。* 2 Barnard, Cohen [103] に従って $E_a = 25000 \text{ cal/モル}$ とおいた。

* 3 Fristrom の著書 [54] P. 343 にコメントしてある。

* 4 原典には CH_3 のアセトンよりの引抜反応との比のみが示されていた。

* 5 上限値として示されている。

* 6 原典では $k_f = (2.6 \pm 0.3) \times 10^{12}$ で生成物も指定していない。* 7 Seery, Bowman [3] では頻度因子 2×10^{13} であった。しかし Bowman ら [104] では頻度因

子を $2 \times 10^{10} \sim 2 \times 10^{13}$ にかえて計算した所, 最適値は 2×10^{12} であった. Jachimowski [14] も 2×10^{12} を引用している.

- * 8 Cooke は Browne の値を 1700~2400 K に, Sorenson は 950~1000 K に適用し, Browne ら [117] も同じ式を 1400~3000 K に適用している.
- * 9 Browne [116] のこの式を Browne ら [117] は 1400~3000 K にも適用している.
- * 10 Pyrodynamics [123] ではこの逆反応を理論的に $k_r = 2.6 \times 10^{12} T^{0.5} \exp(-98700/RT)$ と求めている.
- * 11 $\text{CHO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$ の逆反応が Pyrodynamics [123] に与えられている. [C-9 参照]
- * 12 $\text{CHO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ の逆反応が Pyrodynamics [123] に与えられている. [C-8 参照]

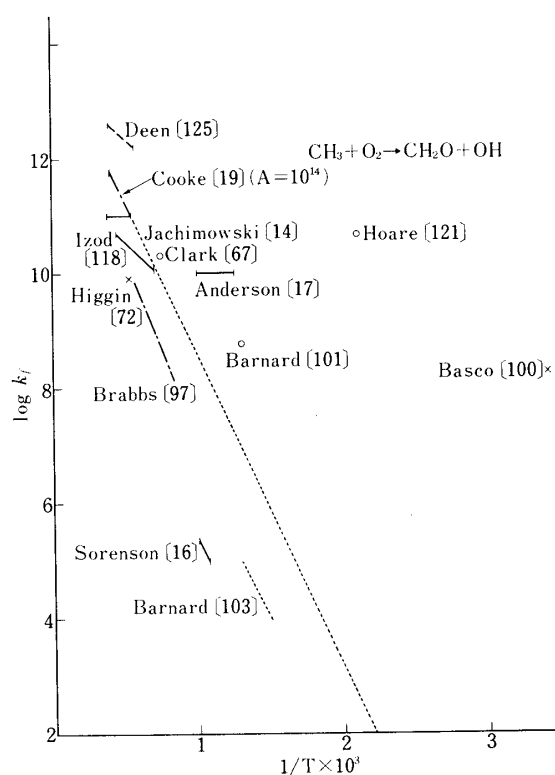


図 M-9

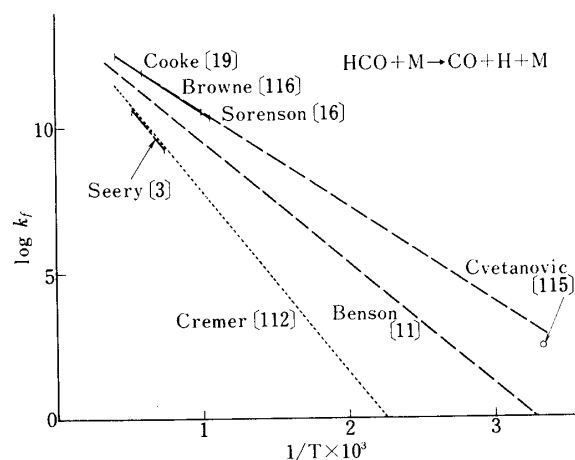


図 M-10

以上 M 9)~M 24) の諸反応については実験例も不足しており, しかも速度定数が広い範囲に分散しているものもあるので, 暫定的にも速度定数を定めるには至らない. 以下各反応につき簡単にコメントしておく.

M-9)

Fristrom [54] の式はエンタルピー差より活性化エネルギーを推定し, これに衝突数に当る頻度因子を乗じたものに過ぎないから, これに準拠するのは望ましくない.

M-10)

M-11)

図 M-9 に見られるように Basco の 1 点がかけ離れているが, Basco の実験値は無視し得ない.

M-12)

M-13)

M-14)

M-15)

温度範囲が狭すぎる. 高温の実験値が欠けている.

M-16)

M-17)

Avramenko [113] は $\text{CH}_2\text{O} + \text{O} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ としているが, Herron [59] は,むしろ標記の方向に進む事を指摘している. 300 K 以外の実験値が見当らない.

M-17')

M-18)

Vardanyan [15], Semenov [114] の式は比較的似ているが, 実験値が不足である.

M-19)

300 K の Cvetanovic [115] の実験値が信頼できるとすると, 図 M-10 に見られるように Browne の式が採用できよう.

M-20)

M-21)

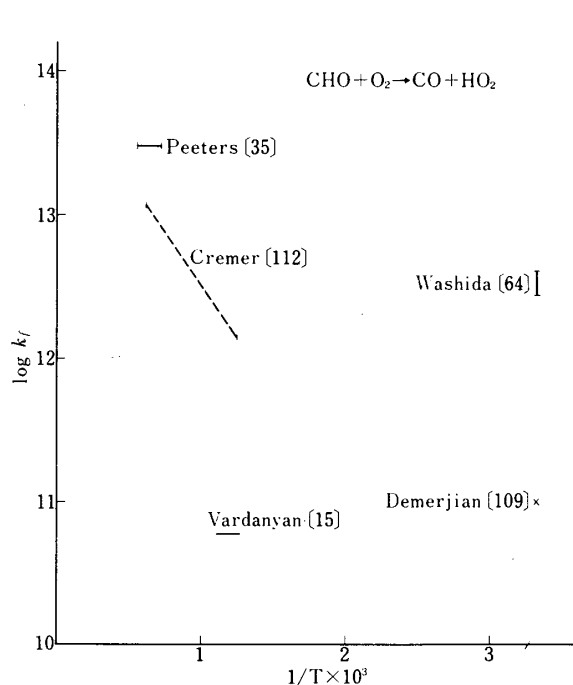


図 M-11

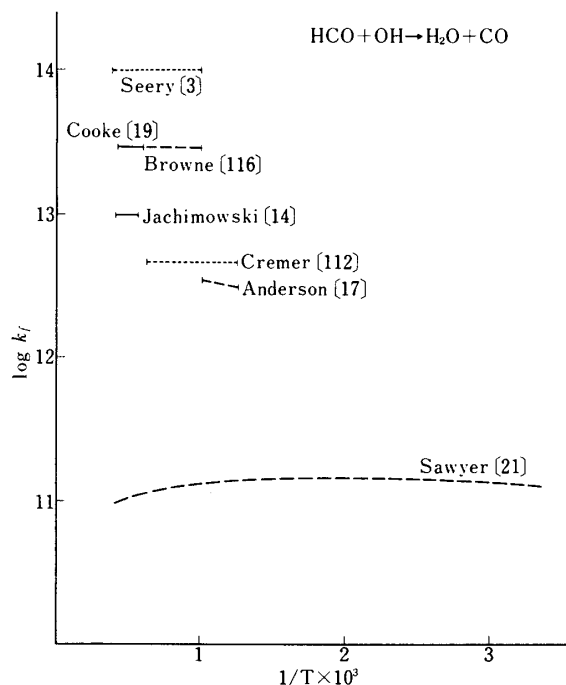


図 M-12

M-22)

M-23)

図 M-11 に見られるように 4 隅に実験点が散在していて、このままでは速度式は導きようがない。

M-24)

図 M-12 に見られるような分布であるので、結論は導き難い。

Reference

- [1] R. Kollrack, L.D. Aceto, AIAA J., **11**, 664 (1973).
- [2] M.V. D'Souza, G.A. Karim, Comb. Sci. Tech., **3**, 83 (1971).
- [3] D.J. Seery, C.T. Bowman, Comb. Flame, **14**, 37 (1970).
- [4] C.T. Bowman, D.J. Seery, "Emission from Continuous Combustion Systems", Plenum Press (1972).
- [5] F. Kaufman, Ann. Rev. Phys. Chem., **20**, 45 (1969).
- [6] W.E. Wilson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1**, 535 (1972).
- [7] A.F. Trotman-Dickenson, S.G. Milne, NSRDS-NBS, **9**, (1967).
- [8] K. Schofield, Planet. Space Sci., **15**, 643 (1967).
- [9] T. Takagi, K. Fujii, M. Ogasawara, Fuel, **64**, 74 (1975).
- [10] A.C. Lloyd, Int. J. Chem. Kin., **6**, 199 (1974).
- [11] S.W. Benson, H.E.O' Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", NSRDS-NBS 21 (1970)
- [12] G. Dixon-Lewis et al., 15th. Comb. Symp. Preprint: Abs. p. 136 (1974).
- [13] G.B. Skinner, A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat, J. Chem. Phys., **56**, 3853 (1972).
- [14] C.J. Jachimowski, Comb. Flame, **23**, 233 (1974).
- [15] I.A. Vardanyan, G.A. Sachan, A.G. Philiposyan, A.B. Nalbandyan, Comb. Flame, **22**, 153 (1974).
- [16] S.S. Sorenson, P.S. Myers, O.A. Uyehara, 13th Comb. Symp., 451 (1971).
- [17] L.B. Anderson, J.W. Meyer, W.J. McLeen, AIAA J., **12**, 56 (1974).
- [18] CIAP (Climate Impact Assessment Program) Monograph I (1974).
- [19] D.F. Cooke, A. Williams, 13th Comb. Symp., 757 (1971).
- [20] J.T. Herron, R.E. Huie, J. Chem. Phys., **56**, 4426 (1972).
- [21] R.F. Sawyer, A. Nemeth, Proc. Comb. Inst., Western Sec., (1968).
- [22] A.A. Westenberg, N. deHaas, J. Chem. Phys., **50**, 2512 (1969).
- [23] J. M. Brown, B.A. Thrush, Trans. Faraday Soc., **63**, 630 (1967).
- [24] A.A. Westenberg, N. deHaas, J. Chem. Phys., **46**, 490 (1967).
- [25] R.D. Cadle, E.R. Allen, J. Phys. Chem., **69**, 1611 (1965).
- [26] E.L. Wong, A.E. Potter, Can. J. Chem., **45**, 367 (1967).
- [27] E.L. Wong, A.E. Potter, J. Chem. Phys., **43**, 3371 (1965).
- [28] C.P. Fenimore, G.W. Jones, J. Phys. Chem., **65**, 2200 (1961).
- [29] V.V. Azatyan, A.B. Nalbandyan, T. Meng-Yuan, Kin. Catalysis, **5**, 201 (1964).
- [30] L.I. Avramenko, R.V. Kolesnikova, N.L. Kuznetsova, Bull. Acad. Sci. USSR,

- Chem. Sci., 557 (1963).—from ref. [8] .
- [31] E.L. Wong, A.E. Potter, NASA TND-3371 (1966).
- [32] W.E. Wilson, J. Phys. Chem. Ref. Data, **1**, 535 (1972).
- [33] D.D. Davis, S. Fischer, R. Schiff, J. Chem. Phys. **61**, 2213 (1974).
- [34] P. Michard, G. Paraskevopoulos, R.I. Cvetanovic, J. Phys. Chem., **78**, 1457 (1974).
- [35] J. Peeters, G. Mahnen, 14th Comb. Symp., 133 (1973).
- [36] N.R. Greiner, J. Chem. Phys., **53**, 1070 (1970).
- [37] R.M. Fristrom, 9th Comb. Symp., 560 (1963).
- [38] L.I. Avramenko, R.V. Kolesnikova, Adv. in Photochem., **1**, 25 (1964).
- [39] A.A. Westenberg, R.M. Fristrom, J. Phys. Chem., **65**, 591 (1961).
- [40] E.I. Intezarova, V.N. Kondratiev, M.Z. Mukhoyan, Kin. i. Kat., **5**, 585 (1964).
- [41] N.R. Greiner, J. Chem. Phys. **46**, 2795 (1967).
- [42] W.E. Wilson, A.A. Westenberg, 11th Comb. Symp., 1143 (1967).
- [43] D.E. Hoare, Proc. Roy. Soc. A, **291**, 73, 85 (1966).
- [44] G. Dixon-Lewis, A. Williams, 11th Comb. Symp., 951 (1966).
- [45] R.R. Baldwin, D.E. Hopkins, A.C. Norris, R.W. Walker, Comb. Flame, **15**, 33 (1970).
- [46] B.A. Ridley, J. A. Davenport, L.J. Stief, K.H. Welge, J. Chem. Phys., **57**, 720 (1972).
- [47] A.A. Westenberg, N. DeHaas, J. Phys. Chem., **76**, 1586 (1972).
- [48] J.R. McNesby, M.D. Scheer, R. Klein, J. Chem. Phys., **32**, 1814 (1960).
- [49] R.R. Baldwin, D.W. Cowe, Trans. Faraday Soc., **58**, 1768 (1962).
- [50] W.R. Brennen, I.D. Gay, G.P. Glass, H. Niki, J. Chem. Phys., **43**, 2569 (1965).
- [51] R. Klein, M.D. Scheer, L.J. Schoen, J. Amer. Chem. Soc., **78**, 50 (1956).
- [52] D. Garvin, ed., "A Compendium of Evaluated and Estimated Rate Coefficients" NBS Rept., 9884 (1968).
- [53] E.D. Morris, H. Niki, J. Chem. Phys., **55**, 1991 (1971).
- [54] R.M. Fristrom, A.A. Westenberg, "Flame Structure", P.355, 371, McGraw Hill (1965).
- [55] L.I. Avramenko, R.V. Lorentso, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **69**, 205 (1949).
- [56] A.A. Westenberg, R.M. Fristrom, 10th Comb. Symp., 473 (1965).
- [57] R.V. Blundell, W.G.A. Cook, D.E. Hoare, S.G. Milne, 10th Comb. Symp., 445 (1965).
- [58] R.R. Baldwin, D. Jackson, R.W. Walker, S.J. Webster, 10th Comb. Symp., 423 (1965).
- [59] J.T. Herron, R.D. Penzhorn, J. Phys. Chem., **73**, 191 (1969).
- [60] R.R. Baldwin, A.P. Fuller, D. Longthorn, R.W. Walker, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I., **68**, 1362 (1972).
- [61] A.C. Lloyd, NBS Rep. 10447 (1971).
- [62] I.A. Vardanyan, G.A. Sachyan, A.B. Nalbandyan, Comb. Flame, **17**, 315 (1971).
- [63] T. Shimazaki, T. Ogawa, NOAA Tech. Memo., ERL OD20 (1974).
- [64] N. Washida, K.D. Bayes, Chem. Phys. Letter, **23**, 373 (1973).
- [65] E.D. Morris, H. Niki, Int. J. Chem. Kin., **5**, 47 (1972).
- [66] H. Niki, E.E. Daby, B. Weinstock, 12th Comb. Symp., 277 (1969).

- [67] T.C. Clark, T.P.J. Izod, S. Matsuda, J. Chem. Phys., **55**, 4644 (1971).
- [68] H.B. Palmer, J. Lahaye, K.C. Hou, J. Phys. Chem., **72**, 348 (1968).
- [69] H.B. Palmer, T.J. Hirt, J. Phys. Chem., **67**, 709 (1963).
- [70] R. Hartig, J. Troe, H. Gg. Wagner, 13th Comb. Symp., 147 (1968).
- [71] G.B. Skinner, R.A. Ruehrwein, J. Phys. Chem., **63**, 1736 (1959).
- [72] H.R. Higgin, A. Williams, 12th Comb. Symp., 579 (1969).
- [73] W.C. Gardiner, J.H. Owen, T.C. Clark, J.E. Dove, S.H. Bauer, 15th Comb. Symp. Preprint Abs. 161 (1974).
- [74] J. A. Miller, E.L. Resler, S.H. Bauer, 165th Amer. Chem. Soc. Meeting, (1973).
- [75] W.M. Houghton, C.J. Jachimowski, from ref. [14].
- [76] B. Eisenberg, H. Bliss, Chem. Eng. Prog. Symp. Ser., **63**, No.72 (1967).
- [77] P.S. Shantarovich, B. V. Pavlov, Zh. Fiz. Khim., **30**, 811 (1956).
- [78] L.S. Kassel, J. Amer. Chem. Soc., **54**, 3949 (1932).
- [79] D. Rudder, H. Biderman, Bull. soc. chim. France, **47**, 710 (1930).
- [80] H.B. Palmer, 12th Comb. Symp., 588 (1969).
- [81] D.M. Golden, R.K. Solly, S.W. Benson, J. Phys. Chem., **75**, 1333 (1971).
- [82] G. Emanuel, Int. J. Chem. Kin., **4**, 591 (1972).
- [83] T.C. Clark, J.E. Dove, Can. J. Chem., **51**, 2147, 2155 (1973).
- [84] R. Klein, J.R. McNesby, M.D. Scheer, L.J. Schoen, J. Chem. Phys., **30**, 58 (1959).
- [85] T.G. Majury, E.W.R. Steacie, Disc. Faraday Soc., **14**, 45 (1953).
- [86] N.I. Gobran, A.B. Nalbandyan, Russ. J. Phys. Chem., **36**, 946 (1962).
- [87] J.W.S. Jamieson, G.R. Brown, Can. J. Chem., **42**, 1638 (1962).
- [88] M.J. Kurylo, R.B. Timmons, J. Chem. Phys., **50**, 5076 (1969).
- [89] P.C. Kobrinsky, P.D. Pacey, Can. J. Chem., **52**, 3665 (1974).
- [90] D.J. LeRoy, Disc. Faraday Soc., **14**, 120 (1953).
- [91] M.R. Berlie, D.J. LeRoy, Can. J. Chem., **32**, 650 (1954).
- [92] H.O. Pritchard, J.B. Pyke, A.F. Trotman-Dickenson, J. Amer. Chem. Soc., **77**, 2629 (1955).
- [93] S.W. Benson, D.S.V. Jain, J. Chem. Phys., **31**, 1008 (1959).
- [94] G.B. Skinner, G.H. Ringrose, J. Chem. Phys., **43**, 4129 (1965).
- [95] W. Chintz, T. Baurer, Pyrodynamics, **4**, 119 (1966).
- [96] R.R. Baker, R.R. Baldwin, R.W. Walker, 13th Comb. Symp., 291 (1971).
- [97] T.A. Brabbs, R.S. Brokaw, 15th Comb. Symp. Preprint abs., 166 (1974).
- [98] C.T. Bowman, Comb. Sci. Tech., **2**, 116 (1970).
- [99] E.V. Waage, B.S. Rabinovitch, Int. J. Chem. Kin., **3**, 105 (1971).
- [100] N. Basco, D.G.L. James, F.C. James, Int. J. Chem. Kin., **4**, 129 (1972).
- [101] J.A. Barnard, T.W. Honeyman, Proc. Roy. Soc. A, **279**, 236 (1964).
- [102] J. Heicklen, Adv. in Chem., Vol. **76**, II, 23 (1968).
- [103] J.A. Barnard, A. Cohen, Trans. Faraday Soc., **64**, 396 (1968).
- [104] C.T. Bowman, Comb. Sci. Tech., **2**, 161 (1970).
- [105] C.P. Fenimore, 12th Comb. Symp., 463 (1969).
- [106] D.E. Hoare, Trans. Faraday Soc., **49**, 1292 (1953).

- [107] S. Toby, K.O. Kutschke, Can. J. Chem., **32**, 593 (1954).
 [108] A.R. Blake, K.O. Kutschke, Can. J. Chem., **37**, 1462 (1959).
 [109] K.L. Demerjian, J.A. Kerr, J.G. Calvert, Adv. in Env. Sci. Tech., Vol. **4** (1974).
 [110] G.P.R. Mack, B.A. Thrush, J. Chem. Soc. Faraday Trans., I., **69**, 208 (1973).
 [111] H. Niki, J. Chem. Phys., **45**, 2330 (1966).
 [112] H. Cremer, Chemie-Ing.-Tech., **44**, 8 (1972).
 [113] L.I. Avramenko, R.V. Lorentso, Zh. Fiz. Khim., **26**, 1084 (1952).
 [114] N.N. Semenov, "Some Problems in Chemical Kinetics and Reactivity" Vol. 1, 2. Princeton Univ. Press (1959).
 [115] R.J. Cvetanovic, Can. J. Chem., **33**, 1684 (1959).
 [116] W.G. Browne, R.P. Porter, J.D. Verlie, A.H. Clark, 12th Comb. Symp., 1035 (1969).
 [117] W.G. Browne, D.R. White, G.R. Smookler, 12th Comb. Symp., 557 (1969).
 [118] T.P. Izod, G.B. Kistiakowsky, S. Matsuda, J. Chem. Phys., **55**, 4425 (1971).
 [119] C.P. Fenimore, W.G. Jones, J. Phys. Chem., **65**, 1532 (1961).
 [120] H. Wise, W.A. Rosser, 9th Comb. Symp., 733 (1963).
 [121] D.E. Hoare, Can. J. Chem., **45**, 865 (1967).
 [122] E.W.R. Steacie, "Atomic and Free Radical Reactions", Reinhold Co. (1954).
 [123] Pyrodynamics, **6**, 186 (1968).
 [124] H. Prehn, Dissert. (1964), from ref. [112].
 [125] A.M. Dean, G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., **54**, 1718 (1971).

V. CO, CO₂ 系列 (C-series)

この series については Baulch は未だ単行本の形にまとめず、1968 年版の報告書のみである [1]。したがって、近い将来に改訂されると思われるが、今までに集録した文献値より取りあえず暫定式を求めた。表 8 がその総括で、未確定のものについては後に別記する。なお、このシリーズと M シリーズの分類は便宜的なものである。

表 8 CO, CO₂ 系列の速度定数暫定値

C-		kf				kf*			
		A	n	Ea	range	ref	A	n	range
1	$k_0 \text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$	1.0 E19	-1.5	5000	298-4000	Wagner [21]	1.18 E16	0	127940 300-4000
2	$\text{CO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}$	8.84 E11	0	43230	1500-3300		6.12 E12	0	48320 1500-3300
3	$\text{CO} + \text{OH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}$	$\log k = 10.83 + 3.94 \times 10^{-4} T$				Baulch [57]	1.09 E14	0	25540 300-2500
4	$\text{CO} + \text{HO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$	1.0 E11	0	5000	300-1000	Lloyd [59]	1.52 E12	0	72610 300-2500]*

* k_f が [] 内の温度範囲に適用しうると仮定した時の k_f を形式的に求めた。

C-1) $\text{CO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{M}$

この反応については多数の測定値や、速度式に対する提案式があり、Pyrodynamics [2] にも 36 篇の文献が示されている。しかし温度範囲等の記載が欠けており、そのまま利用するには適していない。一方 Baulch [1] は引用文献の数は少ないが、温度範囲、第 3 体の種類等が記述されているので利用し易い。なお、この反応は単分子分解反応の逆反応に当るので、圧力範囲についても、できる限り実験条件を明確にしておく事が望ましい。はじめに、集録した文献値を一括しておく。

引用	原典	温度範囲	圧力範囲	速度	定数
	Baulch [1]	300–4000K		$E_a=2500 \text{ cal/mol}$ *1	
	Simonaitis [3]	298–472	200–800 torr	$N_2 O \dots 5.9 \times 10^{15} \text{ exp } (-4100/RT)$	
	DeMore [4]	300	0.74 atm	$CO_2 \dots 2.5 \times 10^{12} (N_2 \dots 8.9 \times 10^{11})^{*2}$	
	Stuhl [5]	300	<400 torr	$CO \dots 1.2 \times 10^{12}, N_2 \dots 8.0 \times 10^{11}, He \dots 6.2 \times 10^{11}$	
	Inn [6]	296	110–285 torr	$Ar \dots (3.6 \pm 0.7) \times 10^{12}, CO \dots (1.6 \pm 0.4) \times 10^{12}$	
	Donovan [7]	300	150–300 torr	$Ar, He \dots 5.1 \times 10^{12}$	
	Slanger [8]	296	1 atm	$N_2 \dots (8.4 \pm 1.5) \times 10^{11}, CO \dots (1.41 \pm 0.3) \times 10^{12}$	
Shimazaki [9]	"	250–370	"	$CO \dots 2.35 \times 10^{15} \text{ exp } (-4340 \pm 550/RT)$	
	Hartek [10] *3	300	$10^{-1} \sim 10^{-6} \text{ atm}$	$CO_2 \dots 1.8 \times 10^{12}$	
	Clyne [11]	293	1.5 torr	$O_2 \dots < 3 \times 10^{13}$	
Skinner [12]	Wong [13]	500	0.7–3.5 torr	$O_2, N_2 \dots 4 \times 10^{13}$	
	Brabbs [14]	2800–3600	8.8–26.8 atm	$Ar \dots 2 \times 10^{13}$	
	Olschewski [15]	3500		$Ar \dots k_0 = 10^{14}, k_{eq} = 10^{10}$	
Dean [16]	[14], [15]	1700–2600	$9 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$	$Ar \dots 5.8 \times 10^{13}$	
Jachimowski [17]	Browne [18]	(1790–2580) 2000–2300	2–3 atm	$Ar \dots 4 \times 10^{13}$ *4	
	Dixon-Lewis [19]	1400–2150	1 atm	$H_2 + O_2 \dots 1.1 \times 10^{13}$	
	Hardy [20]	1500	$2 \times 10^{-5} \sim 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$	$Ar \dots < 2 \times 10^{14}$	
Cherry [22]	Wagner [21]	298–4000	*5	$Ar \dots 3.2 \times 10^{14} (T/1000)^{-1.5} \text{ exp } (-5000/RT)^{*5}$	
				$1.0 \times 10^{16} \text{ exp } (-3500/RT)$	
Baulch [1]	Jensen [23]	1000–3500		$1.8 \times 10^{19} T^{-1.0} \text{ exp } (-4000/RT)$	
"	Avramenko [24]	420–550		$4 \times 10^{17} \text{ exp } (-3500/RT)$	
Edelman [25]	Sulzmann [26]	2400–3000	0.1–1.5 atm	$Ar \dots 2.2 \times 10^{15} \text{ exp } (-3700/RT)$	
	Langan [27]	500–4000	$4 \times 10^{-3} \text{ atm}$	$Air \dots 2 \times 5 \times 10^{15} \text{ exp } (-3500/RT)$	
Sulzmann [28]	Lin [29]	1500–3000	2.2–5 atm	$Ar \dots 2.8 \times 10^{12} \text{ exp } (+23800/RT)$	

*1 第3体を冒頭に記す。

*2 $M = CO_2$ の時は $M = N_2$ の時の2.7倍の k_f を示す。*3 $E_a = 2000 \text{ cal/mol}$ としている[30]。*4 原典では 6×10^{13} である。*5 Wagner は CO_2 熱分解を密度 $10^{-4} \text{ mol/cm}^3 \sim 10^{-3} \text{ mol/cm}^3$ で求め、理論式を駆使して低圧域での再結合速度定数をこの形に整理した。高圧限界式としては $k_f \propto \text{exp } (-3500/RT)$ を導いている。

*6 Edelman [25] は Carnicom [31] より引用したが原典は Sulzmann [26] とみられる。

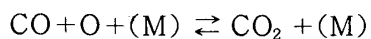
逆反応については, $M = \text{Ar}$ の場合を主に集録した.

引 用	原 典	温 度 範 囲	圧 力 範 囲	速 度 定 数
Baulch [1]	Davies [32]	2850–4350K	0.8 Atm	$\text{Ar} \dots 2.88 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-74800/RT)$
"	"	6000–10000	0.5 Atm	$\text{Ar} \dots 1.15 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-68000/RT)$
"	Brabbs [33]	2550–3000	10–21 atm	$\text{Ar} \dots 3 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-86000/RT)$
"	Fishburne [34]	3000–5000	$1 \sim 6 \times 10^{-6}$ モル/cm ³	$\text{Ar} \dots 7.11 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-84500/RT)$
"	Steinberg [35]	3300–6000		$\text{Ar} \dots 2.26 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-71900/RT)$
	Sulzmann [28]	3200–4500	4–5.4 Atm	$\text{Ar} \dots 1.73 \times 10^{14} \exp(-94100/RT)^*$
Pyroynamics [2]				$2.7 \times 10^{32} T^{-4.5} \exp(-127500/RT)$
	Michel [36]	2850–4250	6.8×10^{-5} モル/cm ³	$\text{Ar} \dots 5 \times 10^{14} \exp(-99000/RT)$
	Olschewski [15]	2800–3500	$< 3 \times 10^{-5}$ モル/cm ³	$\text{Ar} \dots k_{\infty} = 2 \times 10^{11} \exp(-111000/RT)$
	Wagner [21]	3000–3700	$10^{-4} \sim 10^{-3}$ モル/cm ³	$\text{Ar} \dots k_{\infty} = 9 \times 10^{12} \exp(-129700/RT)$
Skinner [12]	Wong [13]	(1000–2500)		$\text{Ar} \dots 8.4 \times 10^{15} \exp(-124500/RT)$

* Line, Bauer [29] は $k_0 = 3.0 \times 10^{14} \exp(-98000/RT)$ と k_f より計算している.

CO_2 の熱分解は単分子反応の最も簡単な例の一つであるが, 今までのあらゆる測定値を通じて熱分解の活性化エネルギーが解離エネルギー (125.7kcal/モル) に比してかなり低く, この異常性を解明しようとする努力が現在もなお続けられている. 活性化エネルギーが低くなる原因の一つは, このように単純な 3 原子分子では, 単分子反応速度定数が 1 次式から 2 次式に移行する fall off の領域が高温では比較的高い圧力になることである. 従来の測定例でも高圧側の実験を行おうとして努力されているが, 尚圧力が低く, 高圧限界式を直接測定し得るには至っていない. このため, 速度式も fall off した値に過ぎず, 活性化エネルギーも小さい値である. 今一つの原因は CO_2 の熱分解およびその逆反応である $\text{CO} + \text{O}$ 再結合反応が, 不純物として混在し易い水分の影響を大いに受けることである. 水分の除去に留意しないと, 速度定数はみかけ上高い値となり, しかも活性化エネルギーが低下する事が指摘されている.

このような状態であるため, 果して



の標記の反応が, この式の通りに進行する素反応であるか否かも疑わしく, ここで結論的なことを断言し得ない.

Wagner [21] は今までの文献値を総括すると共に, 水分の影響を綿密に考慮して高圧域までの実験をくり返し, fall off の様子をかなり明確に示すのに成功している. その結果を用いると, 高圧限界の速度定数の 1/2 に落ちる圧力は CO_2 の場合, 約 12 気圧で, これから我々が扱っている燃焼反応に対しては低圧限界式 k_0 (再結合反応では 3 次, 分解反応では 2 次速度定数となる) を用いればよい事が判る. したがって, ここでも Wagner が提出した

$$k_{f,0} = 3.2 \times 10^{14} (T/1000)^{-1.5} \exp(-5000/RT) \quad (\text{C}-1)$$

が298~4000 Kの広い範囲に適用されるので、これを採用するのが最も信頼性が高いと考えられる。

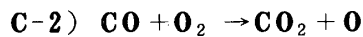
一方、逆反応の熱分解については、Wagner が高圧での実験値を外挿して高圧限界式 $k_{r,\infty}$ (再結合は2次、分解は1次速度定数である) を与えている。

$$k_{r,\infty} = 9 \times 10^{12} \exp(-129700/RT) \quad (\text{C}-2)$$

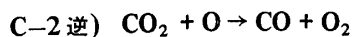
しかしこの式は3000~3700 Kに限定されていて、我々の注目している温度範囲とは一致しない。しかも、前述のように低圧限界式の方が我々には有用であるので(C-1)より平衡定数と組合わせて

$$k_{r,0} = 1.18 \times 10^{16} \exp(-127940/RT) \quad (\text{C}-3)$$

が300~4000 Kで適用可能としておく



引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
Jachimowski [17]	Brabbs [37]	1300–1900K	$1.6 \times 10^{13} \exp(-41000/RT)^{*1}$
Schofield [38]	Sulzmann [26]	2400–3000 ^{*2}	$(3.5 \pm 1.6) \times 10^{12} \exp(-51000 \pm 7000/RT)$
Takagi [39]	Brokaw [40]	1500–3300	$2.5 \times 10^{12} \exp(-48000/RT)^{*3}$
	Dean [16]	2200–2600	$3.5 \times 10^{12} \exp(-50000/RT)$
	Sulzmann [28]	3200–4500	$7 \times 10^{12} \exp(-51000/RT)^{*4}$
	Rawlins [41] ^{*5}	1500–2500	$1.2 \times 10^{11} \exp(-35000/RT)$
Izod [42]	Dean [43]	(1400–2200)	$1.2 \times 10^{13} \exp(-60000/RT)$
Gardiner [44]	Gardiner [45]	1400–2500	$3.14 \times 10^{11} \exp(-37600/RT)$



Schofield [38]	Sulzmann [26]	2400–3000	$2.11 \times 10^{13} \exp(-55300/RT)$
	Brokaw [40]	1500–2400	$1.7 \times 10^{13} \exp(-53000/RT)$
	Baulch [1]	2400–3000	$1.9 \times 10^{13} \exp(-54150/RT)^{*6}$
	Pyroynamics [2]		$7.5145 \times 10^{15} T^{-0.65591} \exp(-59230/RT)$

*¹ Jachimowski [17] は1790~2580 Kに拡大適用している。Gardiner ら[45] は、Brabbs らのこの値は他の実測値とかけ離れているとして不純物による影響と推論している。

*² Sulzmann [26] は1500 Kまで実験しているが、速度式を導く場合は信頼性の高い高温域のみに限定した。Baulch [1] も低温側は不純物の影響を受け易いので除去している。しかし Schofield はこの式を1500~3000 Kに適用可能と拡張している。

*³ Brokaw [46] は900~1300 Kでこの式を採用したが、1桁程小さ過ぎるとしている。その点では Brabbs [37] の値が都合がよいが、Gardiner ら[45] と相反する事になる。なお、Edelman

[25] は Brokaw [40] の値として $k_f = 3 \times 10^{12} \exp(-25200/T)$ を採用した.

*4 原式の 2 倍を採用している.

*5 Rawlins はこのほか Drummond [47] の実験値も図示しているが, 原文が入手できないので, ここでは省略する. Chem. Abst. によると $E_a = 19.4$ kcal/モル と低い.

*6 これは Brokaw [40] と Sulzmann [26] の平均式である.

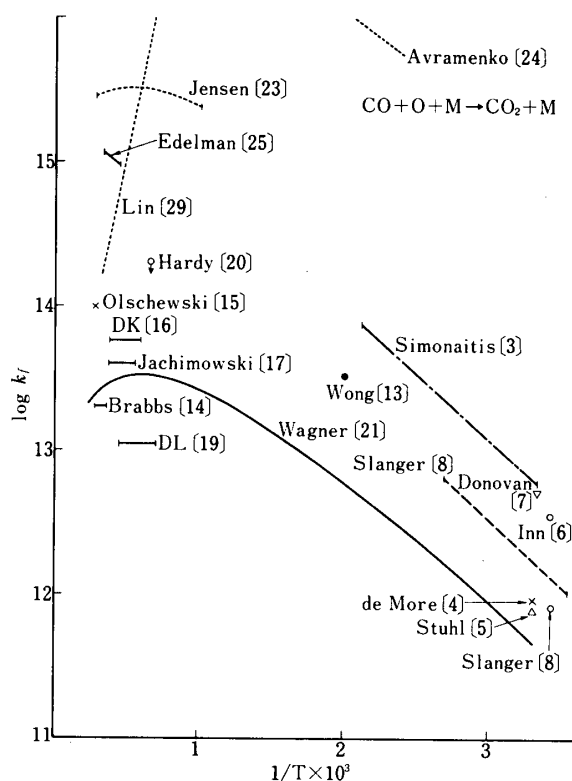


図 C-1

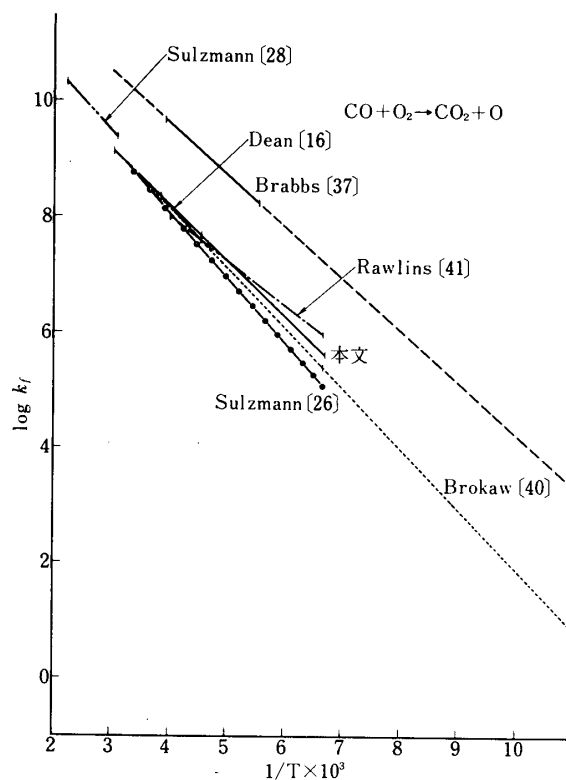


図 C-2

Brabbs [37] の値がやや異常であるので次の 4 者の実験式より速度式を導くこととし, 100 K おきに各実験式より速度定数を算出し, これに測定点数に見合う重率をかけて最小二乗法を適用した. (適用温度範囲 1500~3300 K)

文 献	測定点数	温度範囲	重 率
Rawlins	77	1500~2500K	7
Brokaw*	110	1500~3300K	6
Dean	14	2200~2600K	3
Sulzmann	90	2400~3000K	13

かくして

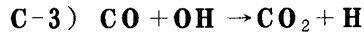
$$k_f = 8.84 \times 10^{11} \exp(-43230/RT) \quad (\text{C-4})$$

* 実験値としては Myers [48] らの誘導期に関するものを用いたが, 多数の実験値中, 水素含有量 0% のもののみを抽出して測定点数を算えた.

で、逆反応速度式は平衡定数と (C-4) 式より

$$k_r = 6.12 \times 10^{12} \exp(-48320/RT) \quad (\text{C-5})$$

が導かれた。



引 用	原 典	温 度 範 囲	速 度 定 数
Baulch [1] Newhall [50]	+Baulch [1] * ¹	250–4000K	$(5.6 \pm 0.8) \times 10^{11} \exp(-1080 \pm 500/RT)$
	+Schofield [38]	300–2000	$6.6 \times 10^{11} \exp(-1030/RT)$
	Avramenko [49]	378–489	$6.0 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-7000/RT)$
		1300–2670K	$7.1 \times 10^{12} \exp(-7700/RT)$
	Pyrodynamics [2] * ²		$3.1 \times 10^{11} \exp(-600/RT)$
	Brabbs [37]	1300–1900	$4.2 \times 10^{11} \exp(-1000/RT)$
	Stuhl [51]	298	8.1×10^{10}
	Dean [16]	1700–2600	$1.14 \times 10^{12} \exp(-1030/RT)$
	Greiner [52]	300–500	$10^{11.10 \pm 0.07} \exp(-230 \pm 140/RT)$
	Dixon–Lewis [53,54]	1050, 1072	$2.4 \times 10^{11}, 3.24 \times 10^{11}$
	Westenberg [55]	298–915	図中に示した * ³
	Gardiner [44]	1500–2500	$4.0 \times 10^{12} \exp(-8000/RT)$
	Peeters [56]	1500–1900	$1.4 \times 10^{12} \exp(-5500/RT)$
	Izod [42]	1400–2200	$9 \times 10^{11} \exp(-1000/RT)$
	Baulch [57]	250–2500	$\log k_f = 10.83 + 3.94 \times 10^{-4} T$

*¹ 逆反応式として 1000–4000K で $k_r = (5.6 \pm 1.5) \times 10^{13} \exp(-23500 \pm 1000/RT)$ を推薦している。

*² Cherry [22] もこれを採用

*³ 測定温度 298K 396 523 707 915
 k_f 8.0×10^{10} 8.3×10^{10} 8.7×10^{10} 10.2×10^{10} 13.1×10^{10}

この反応は炭化水素の燃焼を論ずる場合に最も重要となる反応の一つで、測定例も豊富である。例えば、逆反応を含めて Pyrodynamics [2] には 43, Baulch [1] には 30, Gardiner ら [44] には 19 の速度定数、速度式が集められ、Baulch [1], Schofield [38] はそれらを基にして、それぞれ前表中に示した推薦式を導いている。ここでは Baulch [1] の採り上げた主な測定値のほかに、Baulch [1] の発表以降に現われた新測定値を採集して前表に一括した。これらの中で、Avramenko [49] の値は Baulch によって否定され、その後も引続き検討外に残されている。それ以外のものは図 C-3 にも見られるように比較的集束している。最近 Baulch, Drysdale [57] が多数の実験値 (引用文献数 29) より 250–2500K で Arrhenius 型とは異った体裁の

$$\log k_f = 10.83 + 3.94 \times 10^{-4} T \quad (\text{C-6})^*$$

を提案したが、図 C-3 に示されているように、重立った測定値をほぼ満足しており、現時

* 2000K 以上では $k_f = 1.51 \times 10^7 T^{1.3} \exp(+385/T)$ の形に表わしてもよい [57]。

点では最良と言える。

逆反応については Baulch, Drysdale[57] は言及していないが, (C-6) 式より 100 K おきに k_f の値を求め, 平衡定数と組合わせて最小二乗法により逆反応速度式を求めると, 300 ~2500 K で

$$k_r = 1.09 \times 10^{14} \exp(-25540/RT) \quad (\text{C-7})$$

が導かれる*。

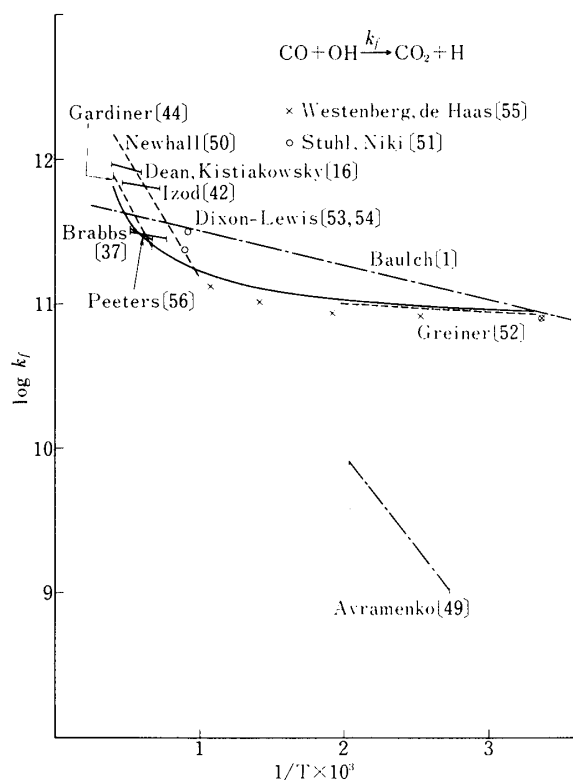


図 C-3

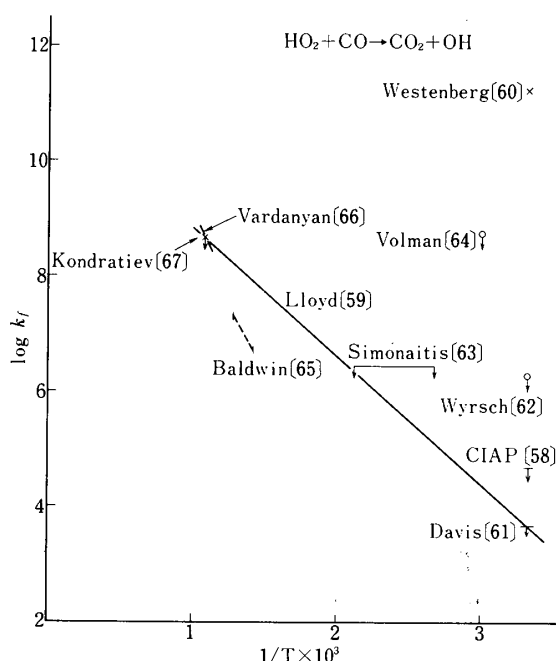


図 C-4

C-4) $\text{HO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{OH}$

引 用	原 典	温度範囲	速 度 定 数
CIAP[58]	+CIAP	300K	$<6 \times 10^4$
"	Lloyd [59]	300-1000	$1.0 \times 10^{11} \exp(-5000/T)$
"	Westenberg [60]	300	6×10^{11}
"	Davis [61]	300	$<6 \times 10^3$
"	Wyrsh [62]	300	$<2 \times 10^6$
"	Simonaitis [63]	373-473	$<3 \times 10^6$
"	Volman [64]	330	$<6 \times 10^8$

* Pyroynamics [2] は表示した k_f より $k_r = 1.9903 \times 10^{16} T^{-0.7662} \exp(-25110/RT)$ を導いた。

"	Baldwin [65]	713-773	$6 \times 10^{13} \exp(-11500/T)$	
"	Vardanyan [66]	878-952	$1.3 \times 10^{14} \exp(-11500/T)$	
	Kondratiev [67] * ¹	923	$< 6 \times 10^8$	
Takagi[39]	Cremer [68]	(800-1600)	1.4×10^{13}	計算
	Pyrodynamics [2] * ²		$7.7 \times 10^{10} T^{0.5}$	計算

*¹ Azatyan [69] の $k_f = 4.4 \times 10^{13} \exp(-23000/RT)$, および Nalbandyan [70] の $k_f = 10^{14 \pm 0.1} \exp(-23000 \pm 3000/RT)$ の平均値である.

*² 衝突理論よりの計算式である. (Chintz [71] 参照). 逆反応についても $k_r = 1.6422 \times 10^{10} T^{0.9271} \exp(-60520/RT)$ を与えている.

この反応については, 300 K の速度定数が 8 桁も食い違っている等未確定要素が大きい, 遅いと見る方が確かのようである. 図 C-4 の分布から Lloyd の式を採用し

$$k_f = 1.0 \times 10^{11} \exp(-5000/T) \quad (C-8)$$

が 300~1000 K で適用可能とする. 今 (C-8) 式が更に 300~2500 K まで拡張できると仮定すれば, 逆反応は平衡定数と組合わせて, 次式で表わされる.

$$k_r = 1.52 \times 10^{12} \exp(-72610/RT) \quad (C-9)$$

C-シリーズ未確定反応速度定数

引	用	原	典	温	度	速	度	定	数
k_f									
C-5) $\text{CO}_2 + \text{N} \rightarrow \text{CO} + \text{NO}$									
	Edelmen [25]	Carnicon [31]		300-2500K		$2.0 \times 10^{11} T^{-0.5}$	$\exp(-8000/RT)$		
		Cherry [22]				$1.05 \times 10^{11} T^{0.5}$	$\exp(-59620/RT)$		計算
k_r									
C-5 逆) $\text{CO} + \text{NO} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}$									
		Evans [72] * ¹		3000-7000		$4.59 \times 10^8 T^{0.5}$	$\exp(-12070/T)$		計算
	Menees [73]	McKenzie [74]		7500-15000		$1.0 \times 10^3 T^2$	$\exp(-21000/T)$		計算
C-6) $\text{CO} + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}_2$									
	Sulzmann [28]	Lin [29]		1300-1900		1.1×10^{11}	$\exp(-23000/RT)$ * ²		
C-7) $\text{CO} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{NO}$									
		Brown [76]		498-563		5.0×10^{11}	$\exp(-27800/RT)$		
	Lin [29]	Thomas [75]		654-746		6.3×10^{11}	$\exp(-27700/RT)$		

Johnston [77]	340-727	$1.2 \times 10^{13} \exp(-31600/RT)$
Bauer [78]	660-1800	$1.26 \times 10^{12} \exp(-27600/RT)^{*3}$
Edelman [25] ^{*4}		$1.37 \times 10^{10} \exp(-57390/RT)$

C-8) $\text{H}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{CHO}$

Pyrodynamics [2]

$$2.4 \times 10^{11} T^{0.5} \exp(-95760/RT)$$

計算

C-9) $\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{CHO}$

Pyrodynamics [2]

$$7.2 \times 10^{10} T^{0.5} \exp(-81900/RT)$$

計算

C-10) $\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CHO}$

Pyrodynamics [2]

$$2.6 \times 10^{10} T^{0.5} \exp(-146740/RT)$$

計算

*¹ Evans ら[72] は平衡定数と表中の k_r を組合わせて $k_f = 9.9 \times 10^{12} T^{-0.25}$ を与えている.

*² Sulzmann [28] は平衡定数が $K = 2.07 \times 10^{-1} \exp(86800/RT)$ で表わされるとして

$k_r = 5.32 \times 10^{11} \exp(-109800/RT)$ を与えているが, Lin の表中の式が 300~2500 K に適用可能として JANAF の平衡定数から最小二乗法で算出すると

$k_r = 5.70 \times 10^{11} \exp(-110380/RT)$ がえられる.

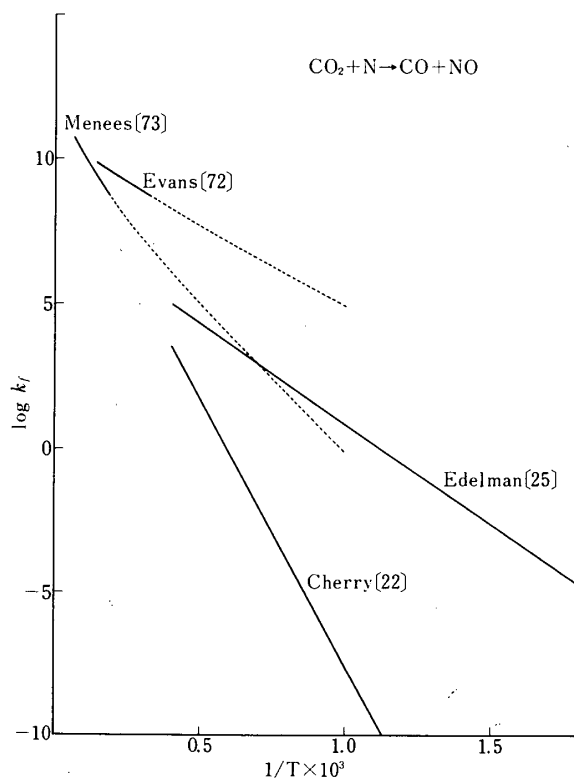


図 C-5

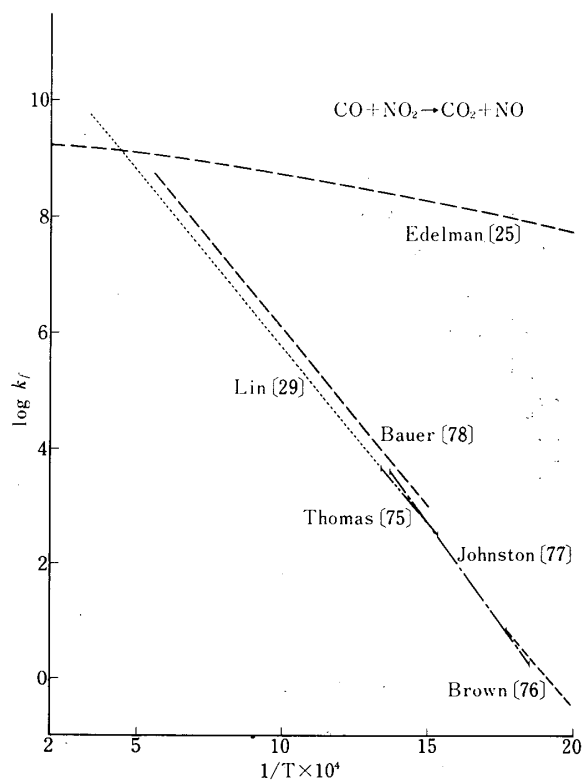


図 C-6

*³ Thomas の値の2倍に当る. この式が300~2500 Kに適用可能と仮定すると, 平衡定数とより
 $k_r = 4.41 \times 10^{12} \exp(-81300/RT)$ が算出される.

*⁴ Edelman [25] が Carnicom[31] より引用したものは逆反応の速度定数で
 $k_r = 2.0 \times 10^{11} T^{-0.5} \exp(-5000/RT)$ である. 本文ではこの式が300~2500 Kに適用可能
と仮定して JANAF の平衡定数と組合わせて表中の式を算出した.

C-5)~C-10) の反応については測定も少ないので, これ以上検討する事は現状では無理である.

終りに, 本研究は, 文部省科研費(環境保全のための化学反応制御)に負う所が多い. ここに謝意を表する.

1975年9月30日 原動機部

Reference

- [1] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, D.G. Horne, A.C. Lloyd, "High Temperature Reaction Rate Data", Univ. of Leeds (1968).
- [2] Pyrodynamic, **5**, 49, 221, 375 (1967), **6**, 101, 187, 355 (1968).
- [3] R. Simonaitis, J. Heicklen, J. Chem. Phys., **56**, 2004 (1972).
- [4] W.B. DeMore, J. Phys. Chem., **76**, 3527 (1972).
- [5] F. Stuhl, H. Niki, J. Chem. Phys., **55**, 2943 (1971).
- [6] E.C. Inn, J. Chem. Phys., **59**, 5431 (1973).
- [7] R.J. Donovan, D. Husain, I.J. Kirsch, Trans. Faraday Soc., **67**, 375 (1971).
- [8] T.G. Slanger, B.J. Wood, G. Black, J. Chem. Phys., **57**, 233 (1972).
- [9] T. Shimazaki, T. Ogawa, NOAA Tech. Memo, ERL OD-20 (1974).
- [10] R. Harteck, R.R. Reeves, B.A. Thompson, NASA TN-D-1984 (1963).
- [11] M.A. Clyne, B.A. Thrush, Proc. Roy. Soc. A, **269**, 404 (1962).
- [12] G.B. Skinner, A. Lifshitz, K. Scheller, A. Burcat, J. Chem. Phys., **56**, 3853 (1972).
- [13] E.L. Wong, A.E. Potter, F.E. Belles, NASA TN-D-4162 (1967).
- [14] T.A. Brabbs, F.E. Belles, 11th Comb. Symp., 125 (1967).
- [15] H.A. Olschewski, J. Troe, H. Wagner, 11th Comb. Symp., 155 (1967).
- [16] A.M. Dean, G.B. Kistiakowsky, J. Chem. Phys., **53**, 830 (1970).
- [17] C.J. Jachimowsky, Comb. Flame, **23**, 233 (1974).
- [18] W.G. Browne, D.R. White, G.R. Smookler, 12th Comb. Symp., 557 (1969).
- [19] G. Dixon-Lewis, J.B. Greenberg, F.A. Goldsworthy, 15th Comb. Symp. Preprint Abs., 136 (1974).
- [20] W.A. Hardy, H. Vasatko, H. Wagner, F. Zabel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **78**, 76 (1974).
- [21] H. Wagner, F. Zabel, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **78**, 705 (1974).
- [22] S.S. Cherry, L.J. van Nice, R.I. Gold, Pyrodynamic, **6**, 275 (1968).
- [23] D.E. Jensen, S.C. Kurzius, NASA Contract No. NAS8-20293 (1967), from ref. [1].

- [24] L.I. Avramenko, R.v. Kolenikova, *Bull. Acad. Sci. USSR*, **9**, 1506 (1969).
- [25] R.B. Edelman, O. Fortune, G. Weilerstein, "Emission from Continuous Combustion Systems", ed. by W. Cornelius, W.G. Agnew. Prentice Hall Press, P.55 (1972).
- [26] K.G.P. Sulzmann, B.F. Myers, E.R. Bartle, *J. Chem. Phys.*, **42**, 3969 (1965).
- [27] W.T. Langan, J.D. Cresswell, W.G. Browne, *AIAA J.*, **3**, 2211 (1965).
- [28] K.G.P. Sulzmann, L. Leibowitz, S.S. Penner, 13th Comb. Symp., 137 (1971).
- [29] M.C. Lin, S.H. Bauer, *J. Chem. Phys.*, **50**, 3377 (1969).
- [30] F. Harteck, S. Dondes, *J. Chem. Phys.*, **23**, 902 (1955).
- [31] M.L. Carnicom, Sandia Corp. Monograph, SC-R-68-1799 (1968).
- [32] W.O. Davies, *J. Chem. Phys.*, **41**, 1846 (1964), **43**, 2209 (1965).
- [33] T.A. Brabbs, F.E. Belles, S.A. Zlatarich, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1939 (1963).
- [34] E.S. Fishburne, K.B. Bilwakesh, R. Edse, *J. Chem. Phys.*, **45**, 160 (1966).
- [35] M. Steinberg, NASA Contract Rept. 166 (1965), from ref. [1]
- [36] K.W. Michel, H.A. Olschewski, H. Richterling, H.G. Wagner, *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, **39**, 129 (1963).
- [37] T.A. Brabbs, F.E. Belles, R.S. Brokaw, 13th Comb. Symp., 129 (1971).
- [38] K. Schofield, *Planet. Space Sci.*, **15**, 643 (1967).
- [39] T. Takagi, K. Fujii, M. Ogasawara, *Fuel*, **54**, 74 (1975).
- [40] R.S. Brokaw, 11th Comb. Symp., 1063 (1966).
- [41] W.T. Rawlins, W.C. Gardiner, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1504 (1971).
- [42] T.P.J. Izod, G.B. Kistiakowsky, S. Matsuda, *J. Chem. Phys.*, **55**, 4425 (1971).
- [43] A.M. Dean, G.B. Kistiakowsky, *J. Chem. Phys.*, **54**, 1718 (1971).
- [44] W.C. Gardiner, W.G. Mallard, M. McFarland, K. Morinaga, J.H. Owen, W.T. Rawlins, T. Takeyama, B.F. Walker, 14th Comb. Symp., 61 (1973).
- [45] W.C. Gardiner, M. McFarland, K. Morinaga, T. Takeyama, B.F. Walker, *J. Phys. Chem.*, **75**, 1504 (1971).
- [46] R.S. Brokaw, D.A. Bittker, NASA TN-D-7024 (1970).
- [47] L.J. Drummond, *Aust. J. Chem.*, **21**, 2631 (1968).
- [48] B.F. Myers, K.G.P. Sulzmann, E.R. Bartle, *J. Chem. Phys.*, **43**, 1220 (1965).
- [49] L.I. Avramenko, R.V. Rolenzo, *Zh. Fiz. Khim.*, **24**, 207 (1950).
- [50] H.K. Newhall, 12th Comb. Symp., 604 (1969).
- [51] F. Stuhl, H. Niki, *J. Chem. Phys.*, **57**, 3671 (1973).
- [52] N.R. Greiner, *J. Chem. Phys.*, **51**, 5049 (1969).
- [53] G. Dixon-Lewis, M.M. Sutton, A. Williams, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 255 (1965).
- [54] G. Dixon-Lewis, *Proc. Roy. Soc. A*, **330**, 219 (1972).
- [55] A.A. Westenberg, N. DeHaas, *J. Chem. Phys.*, **58**, 4061 (1973).
- [56] J. Peeters, G. Mahnen, 14th Comb. Symp., 133 (1973).
- [57] D.L. Baulch, D.D. Drysdale, *Comb. Flame*, **23**, 215 (1974).
- [58] CIAP (Climate Impact Assessment Program) Monograph I, (1974).
- [59] L. Lloyd, *Int. J. Chem. Kin.*, **6**, 169 (1974).
- [60] A.A. Westenberg, N. DeHaas, *J. Phys. Chem.*, **76**, 1586 (1972).

- [61] D.D. Davis, W.A. Payne, L.J. Stief, *Science*, **179**, 280 (1973).
- [62] Wyrsch, from ref. [58].
- [63] R. Simonatits, J. Heicklen, *J. Phys. Chem.*, **77**, 1096 (1973).
- [64] H. Volman, R.A. Grose, *J. Phys. Chem.*, **76**, 3301 (1972).
- [65] R.R. Baldwin, R.W. Walker, S.J. Webster, *Comb. Flame*, **15**, 167 (1970).
- [66] I.A. Vardanyan, T.W. Dangyan, G.A. Sachyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 619, (1972).
- [67] V.N. Kondratiev, V.V. Azatyan, 14th Comb. Symp., 37 (1973).
- [68] H. Cremer, *Chem.-Ing.-Tech.*, **44**, 8 (1972).
- [69] V.V. Azatyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 196, 617 (1971).
- [70] A.B. Nalbandyan, I.A. Vardanyan, T.M. Danshyan, G.A. Sachyan, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, in press, from ref. [61]
- [71] W. Chintz, T. Baurer, *Pyrodynamics*, **4**, 119 (1966).
- [72] J.S. Evans, C.J. Schexmayer, W.L. Grose, *J. Spacecraft*, **11**, 84 (1974).
- [73] G.P. Menees, R.L. McKenzie, *AIAA J.*, **6**, 554 (1968).
- [74] R.L. McKenzie, *NASA TN-D-3287* (1966).
- [75] J.H. Thomas, G.R. Woodman, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2729 (1967).
- [76] F.B. Brown, R.H. Crist, *J. Chem. Phys.*, **9**, 840 (1941).
- [77] H.S. Johnston, W.A. Bonner, D.J. Wilson, *J. Chem. Phys.*, **26**, 1002 (1957).
- [78] S.H. Bauer, 13th Comb. Symp., 146 (1971).