

2. 火付けと火消しの理屈は同じ

火付けの工夫

自然界では木と木が擦れ合うときの摩擦熱や落雷や火山の噴石などにより山火事が発生しますが、人類はこの山火事の原因となる摩擦熱から人為的に火を熾す技術を習得しました。このように永年の経験から人類は火を使いこなすことができるようになりましたが、摩擦熱による発火は容易な作業ではありませんでしたから、文明が進むにつれて種々の発火のための道具や技術が開発されました。江戸時代の人々はみな火打石と火打金と火口（ほくち）を常備していましたし、旅人も火打石一式を携帯していました。火打石と呼ばれる石英や黒曜石のような非常に硬い石の塊の角を、表面が滑らかでなくやすりのようにザラザラした鉄製の火打金に強く擦りますと、細かな破片が火花となって欠け落ちます。非常に高温なこの破片をほくちと呼ばれる受け皿に入れば、ほくちの中で附木と呼ばれるよく乾燥した非常に燃えやすい物質に点火して種火として火熾しが始まります。因幡の白兎でよく知られている蒲の穂はフワフワの綿のような物質で、古くから附木として用いられてきましたが、非常に発火を助ける性質を持つ硝石や硫黄を綿状や海綿状の物質に染み込ませた附木が考案され火おこしが容易になりました。

塩素酸カリウムや硫黄やリンなどの物質を膠と松脂で固めて木目の荒いポプラやシナノキなどの細い木片に付着させたマッチは附木の改良品として 1830 年代にイギリスで考案されましたが、その後ガラスの粉末をさらに混ぜ込むことにより摩擦熱を発生させる火打石と火打金の役目も付け加えて現在のマッチが完成されました。図 2-1 に示すようなマッチは頭薬と箱の側面を擦ることにより瞬時に発火しますから、火打石による方法から飛躍的な点火技術の進歩となりました。この技術は幕末の開国とともに日本に紹介されたから、日本でも明治時代の初期に文明開化の象徴としてマッチが製造されるようになり、火打石に代わり日常生活に欠かせない点火の用具になってゆきました。このように頭薬を白色や青色に着色し、箱にも標語や商品広告が印刷されて、世の中に広く普及しました。昭和の時代の若者にとってはバーや喫茶店や洒落たお店のマッチを持つことが隠れたおしゃれの一つでした。何時でも何処でも手軽に燃えやすいものに点火して種火が作れるように、軸木は 4cm ほどの細い木片あるいは厚紙で作られていますから、マッチ売りの少女が寂しく火を楽しんだように 1 本のマッチは約 15 秒間しか燃え続きません。

気化した油は空気とよく混ざりますから、多くの空気を含む綿状固体の蒲の穂より燃えやすい附木としてさらに優れた物質ですが、高い引火の危険を伴って蒸散してしまうために貯蔵には高度の設備と技術を要します。科学技術の進



図2 - 1 マッチとライター

歩とともに、気化し易い油を安全に取り扱うことが可能になりましたし、セリウムが比較的低い温度で発火する性質を利用したフリントと呼ばれるセリウムと鉄の合金が容易に火花を作る火打石として利用可能になりました。この 2 つの技術を組み合わせて、図 2-1 の中央に示すように丸いやすりを回転させてフリントを擦り火花を出すようにしたライターが考案されました。図 2-1 の右端に示す橙色のライターは火打石の原理による発火装置を持たず、圧電効果を利用した素子に取り付けたつまみを押すことにより発生する稲妻のような高電圧電流の放電火花を利用した改良型です。ライターは喫煙者にとっては必携のもので、次々に改良が進められ安価に広く普及しています。木と木を擦り合わせて火を熾していた人類は火打石を利用することを知って格段に火を使いこなすようになりましたが、文明開化とともにマッチが普及し、各種の技術の進歩により圧電素子のライターへと発展し変遷してゆきました。このように火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術ですが、マッチやライターの発明により全く苦勞することなく火を熾せるようになりました。

燃焼の 3 要素

前節で見てきたように火打石と火打金とほくちは最も基本的な火熾しの道具ですので、それぞれの性質や役割を考えてみましょう。火打石は硬い石の塊であり、火打金はやすりのような鉄の板ですから一般的には燃えるものとは考えられません。ほくちの中の蒲の穂はフワフワの綿のような形をしていますから細い繊維と繊維の間に沢山の空気を含んでおり非常に燃えやすい物質ですが、火打石を近づけても火打金を近づけても蒲の穂には全く何の変化もありません。表面が荒くれた火打金に固くて脆い火打石を打ち付けますと高温を発しながら細かい破片が火花となって欠け落ちます。この高温の細かな破片が蒲の穂の上に落ちますと、破片は燃えませんが蒲の穂が熱せられます。熱せられた蒲の穂の繊維は発熱しながら周囲にある大量の空気と反応しますから、近くにある蒲の穂の繊維が新たに熱せられ空気との反応を次々に引き起こしてゆき、蒲の穂が引火します。

改良されたライターでは、圧電素子を押すことにより発生する高電圧電流の放電火花が空気と混ざり合っている気体となった油を加熱しますから周囲にある空気と発熱しながら反応します。この反応で発生した熱は近接して存在する気体の油と空気を温めますから、新たな油と空気の反応を引き起こし、同じような反応が次々に連鎖的に起こります。気化した油は空気とよく混ざり合いますからこの連鎖的な反応が圧電素子で作る高温の放電火花を切っ掛けとして速やかに進行して瞬時に発火します。

現代の都会生活ではあまり用いられなくなってきましたが、木炭や薪を直接燃やす竈や七輪や薪ストーブでは、火床の下に付いた通風口の開閉で火力を調節します。通風口を開ければ上昇気流により新鮮な空気が燃料に供給されて火勢が上がりますが、閉じますと空気の供給が遮断されるために火勢が衰え鎮火します。鍛冶屋さんの使う炉は大量に空気を送り込むためのふいごが付設されていますから、非常に高い温度まで火勢を上げることが

でき、鋼を成型したり鍛造することができます。逆に、空気の供給が完全に遮断されれば燃え盛る木炭や薪も簡単に消火することができます。このように空気の供給が火勢に直接影響を与え、消火に結びつきます。

アポロ計画は 1960 年代に企画された人類の月面着陸の計画ですが、宇宙船の打ち上げには多量の燃料を要しますから、宇宙船は可能な限り小さく軽くする必要がありました。月までの長距離の往復の飛行を正確に制御するためにはロケット推進用の燃料や種々の電子機器や通信機器を搭載しなければなりません、その他に長時間にわたり宇宙船内に生活する飛行士の衣服や食料や水も必要とします。さらに、ほぼ真空に近い月世界では飛行士の呼吸のために宇宙船や宇宙服の内部を大気で保つよう機密に密閉します。呼吸に必要な酸素は空気中に約 25%しか含まれておらず、残りの 75%の窒素は無用に思われましたから、最初の打ち上げに用意されたアポロ 1 号の宇宙船内の大気は空気ではなく純粋の酸素が用いられていました。小さな電氣的火花が原因となって 1967 年 1 月にアポロ 1 号の宇宙船内で突然の火災がおこり、船内に入って月への飛行の準備作業をしていた 3 名の飛行士が事故に遭遇しました。宇宙船内に搭載されていたものは地球上ではあまり燃えやすい材質ではありませんでしたが、純粋の酸素の中では容易に引火して不幸な火災事故になりました。結果としてアポロ計画は予定より大幅に遅れて、1968 年 12 月にアポロ 8 号が月を周回して帰還、翌 1969 年 7 月にアポロ 11 号が月面への軟着陸に成功しました。

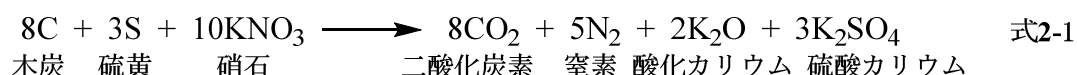
これらの例からも分かるように、燃料と呼ばれる燃える物質と空気あるいは酸素と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火すると思われます。地球上には万遍なく空気が存在していますから、通常は空気の供給は自然に行われます。また、燃焼により熱が発生し、近接した燃料と空気の温度を上げますから、燃料の供給が続く限り 3 つの要素が揃った状態を保つことができ燃焼が続きます。しかし、これらの 3 要素の一つでも不足すれば燃焼が抑えられ鎮火します。

空気のない所でも煙が立つ

「火のない所に煙は立たず」といわれるように燃料と空気と高温の 3 つの要素が揃ったときに煙を上げて火が燃え上がりますが、7 世紀の中国で発明された黒色火薬は「**空気のない所でも煙が立つ**」技術です。火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われませんが、燃焼のための 3 要素の揃わない条件でも燃焼を可能にしましたから、この発明は 3 大発明と称されるものでした。

黒色火薬は黒色の木炭の粉と黄色の硫黄の粉と白色の硝石をそれぞれ約 15%と 20%と 65%の割合でよく混ぜ、水を加えて良く練り、大きさを揃えた細粒に成型して乾燥したもので、木炭の色が強く影響しますから黒色の名がついた良く燃える丸薬です。この黒色火薬は湿った状態や室温では自然に燃え出すことはあまりありませんが、乾燥した状態で火花や炎を近づけますと煙を出しながら瞬時に爆発的に燃焼します。点火しますと黒色火薬

は式 2-1 に示すような反応により燃焼して、二酸化炭素と窒素ガスを放出しながら酸化カリウムと硫酸カリウムを生成します。空気中で木炭は式 1-1 のような反応により燃えて二酸化炭素に変化しますが、黒色火薬の燃焼においても多量の二酸化炭素が生成しますから、木炭はあきらかに燃料として働いています。また、酸素と結合した硫酸の原子団に変化しますから硫黄も燃料として働いていると思われます。燃料の木炭と硫黄を含む黒色火薬に点火しますと、燃焼の 3 要素のうちの 2 つの要素が満足されますから、空気あるいは酸素の代わりに硝石が働いて燃焼したと考えることができます。



式 2-1 に炭素と硫黄とカリウムと窒素と酸素の原子量を代入しますと、100g の黒色火薬は燃焼反応により、29.3g の二酸化炭素と 11.7g の窒素ガスを発生します。原料の木炭も硫黄も硝石も全く揮発性を示さない固体物質ですから、黒色火薬も揮発性を示さない固体物質で、成分比の違いや細粒への成型の仕方により多少異なりますが黒色火薬の密度は約 1g/mL 程度と見積もることができます。つまり 100g の黒色火薬の体積は 100mL に過ぎませんが、燃焼によって高温に熱せられた気体温度が 500℃と仮定しますと、発生した二酸化炭素と窒素の気体の総体積は約 68.6L と見積もることができ、燃焼前の黒色火薬にたいして体積が約 690 倍に瞬時に膨張すると考えられます。火縄銃などの初期の鉄砲は鉄の筒の底にこの黒色火薬を詰め、球状の鉄砲玉で蓋をする構造になっていましたが、黒色火薬に点火しますと瞬間的に燃焼し、発生する気体が燃焼熱で高温に温められ大きな体積に急激に膨張しますから、蓋となっていた鉄砲玉は高速で遠方に吹き飛んでゆきます。また、岩盤に小さな穴を穿ってこの黒色火薬を詰めてからよく蓋をし、点火しますと穴の中に大量の気体が発生しますから、内部の圧力が瞬時のうちに極めて高くなり、約 7t/cm² の力が岩盤を押して打ち砕きます。このように酸素ばかりでなく硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と燃料と高温の 3 つの要素が揃ったときに燃焼すると言い換えることができ、「**空気のない所でも煙が立つ**」ことになります。

燃焼は出会いの反応

火を熾すことは人類以外の動物には真似のできない極めて難しい知識と技術で、人類が霊長類と自称して差別してきた文明の根幹をなすものと思われますが、マッチやライターの発明により現代の多くの人々は火を取り扱う基本的な知識や技術を体得する機会がなくなってきました。そのため設備のない野外や被災による非常時などに火を使うことができなくなって困難な事態に陥ることが危惧されます。著者の長女が小学校の夏の林間学校の折に、山の中でマッチ 1 本だけで焚火の火を熾す遊びを体験したそうです。さらに火打石一式の江戸時代の火熾しを体験する教室もあると聞いています。燃焼の基本が燃料と酸化剤と高温の 3 要素ですから、これらの 3 要素の関係を理論的に理解することにより、この

ような特別の体験教室に参加しなくても、火を使いこなす知恵と技術を身に着けることができないでしょうか。

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりしました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。燃焼など万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、木炭や薪が燃える燃焼や黒色火薬の爆発は図 2-2 の図式に示すような燃料 A に対して酸化剤 B の関与する出会いの反応と考えられ、燃料と酸化剤が互いに衝突する機会の多いほど反応が速やかに進行します。

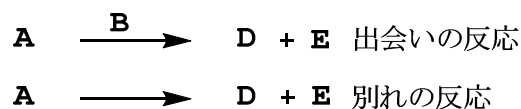


図2-2 2種の基本的な反応

この燃料と酸化剤がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の燃料や酸化剤の量を濃度と呼んでいます。出会いの反応の速度はそれぞれの濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那 (dt) の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。燃料と酸化剤の濃度をそれぞれ[A]と[B]とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 v_{AB} は式 2-2 に示す微分式で表されます。二酸化炭素と水が生成する場合も二酸化炭素のみが生成する場合にも、この式は燃料と酸化剤のそれぞれの濃度にのみ比例し、二酸化炭素や水などの生成物の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_{AB} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] \quad \text{式 2-2}$$

$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-3}$$

自動車の走る場合でも反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、出会いの反応の速度式 2-2 を積分することにより変化量は式 2-3 のように表されます。ただし、燃焼が始まる直前の燃料あるいは火薬と酸化剤の濃度をそれぞれ[A₀]と[B₀]、燃焼時間 t を経過した後の燃料あるいは火薬と酸化剤の濃度それぞれ[A]と[B]とします。反応速度定数 k_{AB} は燃焼時間 t 後の燃料あるいは火薬と酸化剤の変化量を

数回にわたる測定結果を式 2-3 に代入し、平均して求めることができます。

燃料が木炭や石炭のような全く揮発性のない固体では、表面でしか酸素と衝突できませんから、大きな塊の木炭や石炭は表面積が小さいために、実質の濃度[A]が小さくあまり燃えやすくありません。粉にした木炭や石炭は表面積が格段に大きくなりますから、酸素との衝突の確率が高くなり、非常に燃えやすくなります。採炭中の炭鉱の構内では埃のように細かい石炭が舞い上がっていますから、空気との衝突の確率が極めて高くなり、火花などによる着火で瞬間的に粉塵が燃焼する炭鉱爆発の危険が常にあります。小麦粉や砂糖のように比較的燃え難い物質でも、埃のように細かい粒子が空中に舞い上がりますと濃度[A]の値が大きくなりますから、時として粉塵爆発の事故を起こします。大きな結晶状の氷砂糖は表面積が小さく燃え難いですが、細かい砂糖の結晶を固めた角砂糖は隙間だらけで空気を多く含んでいますからマッチ 1 本でも着火します。

固体燃料と同じように、液体の燃料は液面でしか空気と接することがありませんから、始めはあまり激しく燃えませんが、菜種油や灯油などの多くの液体燃料は燃え続けている間に燃焼熱で液が温まり、一部気化してきますから次第に炎が大きくなってきます。自動車はガソリンをエンジンの中で燃やして、その時発生する爆発力で動いていますが、液体の燃料を流し込んだのでは燃え難くエンストしてしまいます。そのため、自動車にはエンジン内にガソリンを霧状の液体として噴射して空気と混合させ、燃料と空気をよく衝突させる目的で気化器（キャブレター）や燃料噴射装置が用意されています。水素やメタンやプロパンガスなどの気体の燃料は空気と速やかに混合しますから、燃焼の変化は衝突の確率が濃度[A]に比例する式 2-2 で表現できます。

燃焼は燃料と酸化剤が量論的な割合で進行しますから、燃えている木炭を火消し壺に入れて蓋をしますと、始めは壺の中の酸素と反応して木炭は二酸化炭素を放出しながら燃え続けますが、次第に壺の中の酸素の濃度[B]は小さくなり燃焼が遅くなって鎮火してしまいます。逆に、燃えている木炭にふいごを使って新しい空気を強制的に吹き込みますと炉の中の酸素の濃度[B]が高く保たれ、燃焼の速度が速くなって非常な高温で木炭が燃えますから、鍛冶屋さんは鋼を成型したり鍛造したりできます。空気中には燃焼に全く関与しない窒素が約 75%含まれていますから、空気中の酸素の濃度[B]は 25%で、燃焼の速度をかなり抑えて燃え難くしています。宇宙船アポロ 1 号の船内は酸素で満たされていましたから、濃度[B]が大きく非常に燃えやすい状態になって僅かな電氣的火花で火災事故が起こったと考えることができます。

戦争の引金となった空気から火薬を作る技術

19 世紀に入り種々の化学的な知識や技術が蓄積しましたが、酸とアルコール類を反応させるとエステルが生成することも見いだされました。硝石に硫酸を加えますと硝酸が生成しますが、綿が水酸基を沢山有するアルコールの仲間ですから、綿に硝酸を作用させると綿の硝酸エステルが生成します。ニトロセルロースと呼ばれる綿の硝酸エステルは燃料

として働く綿(セルロース)の部分と酸化剤として働く硝酸の部分が生体結合で 1 つに結ばれた物質ですから、点火すれば燃焼のための 3 要素が揃います。そのため黒色火薬と同じように空気がなくとも瞬時に燃焼しますから、綿火薬として鉄砲や大砲などの火薬として用いられました。また、グリセリンは分子内に 3 つの水酸基を持つアルコール類ですから、硝石と硫酸を反応させますとニトログリセリンが生成します。このニトログリセリンも極めて強力な爆発力を有するために、戦争に欠かせない爆薬となりました。しかも、綿火薬もニトログリセリンも水との親和性はありませんから、水の中でも火薬として使用が可能でした。蛇足ながら、「恐怖の報酬」は賞金稼ぎの 4 人のトラック野郎が火災を消火するためにニトログリセリンをそれぞれ満載して油田に向かいますが、途中の悪路などにより Yves Montand 扮する男だけが目的地に到着して油田火災の消火に成功するというサスペンス映画で、1953 年のカンヌ国際映画祭でグランプリを獲得した著者の記憶に残る名画の 1 つでした。

硝石は日本や欧州では鶏や家畜の排泄物を発酵熟成して製造していましたが、エジプトや中国やインドなどの乾燥した地域では鉱物として地中から若干産出しています。硝石の主成分は硝酸カリウムですが、チリで大量に産出するチリ硝石は主成分が硝酸ナトリウムですから硝石と同様に用いることができます。このように硝石もチリ硝石も地球上に偏在し、製造し難い非常に貴重な資源ですが、黒色火薬や綿火薬やニトログリセリンの製造に欠くことのできない物質ですから、これらの硝石類無くしては植民地戦争や覇権戦争などをすることはできませんでした。

スペインやイギリスやフランスなどに比べて近代化の遅れたドイツや日本などは植民地や強力な海軍力を持ち合わせていなかったために、硝石やチリ硝石の十分な供給ができませんでしたから、大量の武器や弾薬による強力な軍備を供えることができませんでした。20 世紀になり Haber や Ostwald などのドイツの

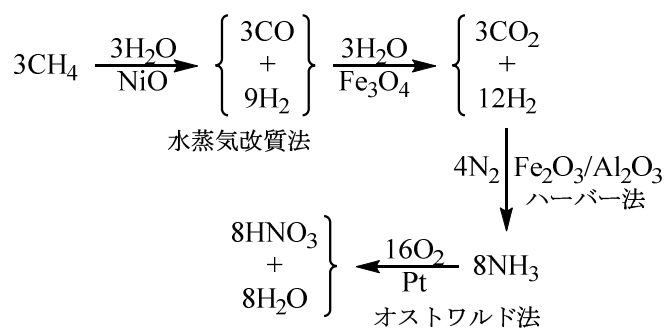


図2-3 空中窒素固定法

研究者は図 2-3 にまとめた反応により空気中の窒素からアンモニアを合成し、さらに空気中の酸素との反応による硝酸の製造に成功しました。世界に遍在する貴重な硝石やチリ硝石が入手できなくても、この一連の反応における原料は世界の各地で容易に入手できるメタンなどの炭化水素と水と空気ですから、黒色火薬や綿火薬やニトログリセリンなどの火薬類の製造が可能になりました。この硝酸を製造する方法を持つことができ、十分な弾薬の供給が可能になりましたから、植民地戦争の一環として 1914 年にはイギリスやフランスを相手にドイツは第 1 次世界大戦の開戦を決断することができました。

国力に影響する武器や弾薬の製造に密接に関係しますから、空気がなくても瞬時に燃焼する強力な破壊力を持つ火薬類が益々研究されてきました。現在、図 2-4 に示す構造式のトリニトロトルエン(TNT)は分子の中に燃料の働きをするトルエンの部分と酸化剤

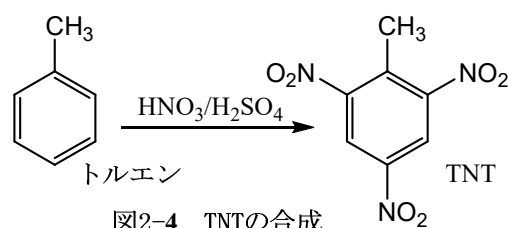


図2-4 TNTの合成

の働きをする3つのニトロ基(NO_2)が結合しており、最も強力な火薬と考えられていますから、広島に投下された原子爆弾の威力が TNT 火薬 15000t に相当すると表現されています。分子の中に燃料の働きをする部分と硝酸やニトロ基のような酸化剤の働きを持つ部分を持つ綿火薬やニトログリセリンや TNT も「**空気のない所でも煙が立つ**」火薬として利用されています。

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積み積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に爆発するように悲しい別れが訪れます。火薬やニトログリセリンや TNT などの火薬の燃焼は空気などの酸化剤がなくとも進行する分解や変性の変化ですから出会う相手のいない別れの反応で、火薬が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなりますが、火薬以外の物質は関与しません。火薬の濃度を $[A]$ 、比例定数を反応速度定数 k_A としますと、A 子さんと B 君の別れのように、火薬の燃焼の速度 V_A は式 2-4 に示す微分式で表されます。この式から火薬の燃焼の反応における燃焼の速度は火薬の濃度のみに比例し、生成物の種類やその濃度には関係しません。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \text{式 2-4}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 2-5}$$

自動車の走る場合でも反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、別れの反応の速度式 2-4 を積分することにより変化量は式 2-5 のように表されます。ただし、燃焼が始まる直前の火薬の濃度を $[A_0]$ 、燃焼時間 t を経過した後の火薬の濃度を $[A]$ とします。式 2-5 は変化量と時間 t の間に1次の比例関係がありますから、反応速度定数 k_A を比例定数から容易に求めることができます。

A 子さんと B 君の二人の間に性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が積み積もって精神的に不安定になりますと、もはや元の鞘に収まることは難しく悲しい別れとなります。しかし、A 子さんと B 君の二人の間に D 子ちゃんや E 坊が生まれて生活を

共にしていますと、子は鎗といわれるように二人の別れは遅くなります。A 子さんと B 君の別れを表すような式 2-4 は火薬がその濃度だけに依存する速さで燃焼することを示していますから、不平や不満が積もって精神的に不安定になった A 子さんと B 君が不幸な別れに突き進むように、火薬に一度点火すれば燃え尽きるまで燃えてしまい途中で消すことはできません。火のついた火薬を火消し壺に入れて蓋をしても燃えている火薬を消すことはできませんし、ふいごで空気を送り込んでも火勢が上がることはありません。D 子ちゃんや E 坊が A 子さんと B 君の間を埋めるように、反応に関与しないものを加えて火薬の濃度 [4] を下げると、燃焼の速度が遅くなり暴発の危険が少なくなります。室温では液体の状態 で存在するニトログリセリンは非常に燃焼し易く強力な爆発力を持つ火薬でしたから鉄砲や大砲の弾薬としてばかりでなく、鉱山で岩盤を砕く爆薬に広く用いられましたが、取り扱い難いために事故が多発しました。Nobel は火薬の燃焼に全く関与しない細かい軽石のような珪藻土に染み込ませて火薬の濃度 [4] を下げ、燃焼の速度を遅くして取り扱い易くしたダイナマイトを考案し、普及させて大富豪になりました。

恋愛の成就を困難にする高い障壁

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。当然、生活環境や生活感の違いや家族の反対や遠距離恋愛などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。同じように燃焼のような万物の変化においてもその起こる前の系 A からエネルギー的に不安定な中間の状態を越えて変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への変化が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考える状態を遷移状態と呼んでいます。この遷移状態と両系の関係を図 2-5 に模式化した反応座標に示します。峠を越えて山向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギーを必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。

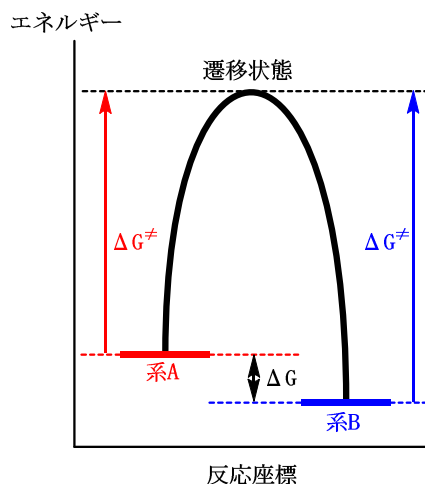


図2-5 反応座標

ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進す

るように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、自由エネルギー変化 $\Delta G_{BA}^\ddagger$ が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。このような系 A から遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と系 A から系 B への反応の速度定数 k_{AB} の関係を Arrhenius は式 2-6 に纏めました。ただし、 R は気体定数、 T は絶対温度で示す反応温度、 χ は頻度因子を意味していますが、多くの場合に χ は 1 に近い値を示します。

$$k_{AB} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} \quad \text{式 2-6}$$

系 A から系 B への反応の反応温度と頻度因子を仮定しますと、式 2-5 と式 2-6 から遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の大きさに対応して反応が実質的に完了するまでの時間が求められます。例えば簡単な別れの反応の反応温度を室温に近い 27°C、頻度因子を 1 と仮定したときの結果を表 2-1 にまとめましたが、自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が数 kcal/mol 程度に小さい時には反応は短時間に完結してしまいます。しかし、25kcal/mol よりも大きな自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ をもつ反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、この反応が現在もまだ完了していないことになります。A 子さんと B 君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われます。反応の起こる前の系 A がエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。

表 2-1 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ vs 反応完了時間

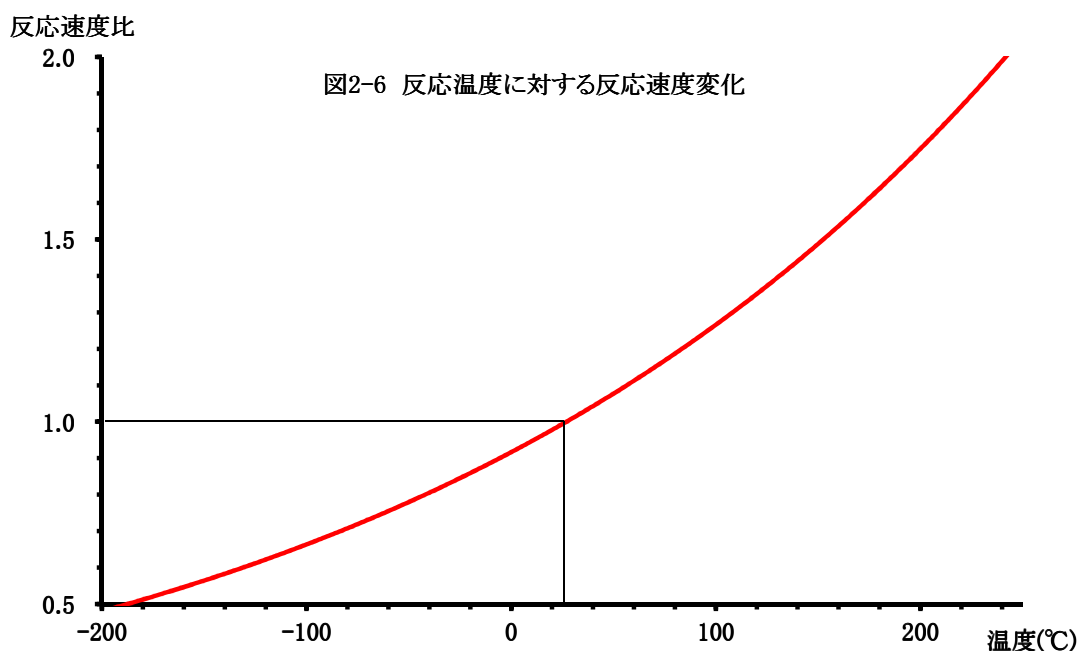
$\Delta G_{AB}^\ddagger$ (kcal/mol)	反応完了時間
1	37s
2	3.3m
3	17.8m
4	1.6h
5	8.5h
6	1.9d
8	54.3d
10	4.3y
15	1.8×10^4 y
20	6.3×10^7 y
25	3.6×10^{11} y
30	1.6×10^{15} y
35	7.1×10^{18} y
40	3.1×10^{22} y
45	1.4×10^{26} y
50	6.1×10^{29} y

燃料が燃える燃焼の変化においては点火前の系 A から、マッチやライターで熱することによりエネルギーを吸収して遷移状態に昇り、峠を越すと発熱しながら二酸化炭素などに変化する系 B に到達します。この時、遷移状態までに要する自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ よりも遷移状態から系 B までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{BA}^\ddagger$ の方が大きいために、一度点火しますと燃焼熱 ΔG_{AB} と呼ばれる発熱をして、その熱を近接した燃料に遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ として供給し点火します。遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が大きな燃料はマッチやライターで長いこと温めなければ遷移状態の峠を越すことができません

から、容易には点火しない燃え付き難い燃料です。火打ち石で火を熾すときにほくちに用いる蒲の穂は自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が小さいために、火打石から掻き落とした破片の持つ小さな熱量でも点火できます。

燃料と呼ばれる燃える物質と空気などの酸化剤と遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を供給するに十分な高温の3つの要素が揃ったときに着火し燃焼を継続すると思われます。燃料と酸化物が一体化した火薬類においても、遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を供給するに十分な高温は欠くことのできない燃焼の要素となります。

冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が低くなると遅くなり、温度が上昇すると早くなります。式 2-6 は遷移状態までの自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が反応温度に反比例の関係ですから、反応温度が低ければ自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が大きいために反応が遅く、温度が高くなると反応は速くなります。反応温度の 27℃ の反応速度に対する反応速度比を図 2-6 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、反応は加速され時間が多少短縮されます。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温なほど容易に反応が進行することを意味しています。



燃焼熱 ΔG_{AB} の大きな燃料は点火しますと系全体として大きな発熱をしますから、瞬間に反応温度が上昇し、燃焼の速度が大きくなりますから激しく燃え上がります。本書の末尾にまとめた別表 1 に種々の物質の燃焼熱を 1 モル当たりの値(kcal/mol)で掲げました。図 2-5 の反応座標に示すように燃料は遷移状態と呼ばれる峠を越えて行かなければ点火し燃焼しませんが、この遷移状態の峠を越えるために必要な自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と反応速度定数の間には式 2-6 のような関係があります。遷移状態の峠が低ければ自由エネルギー

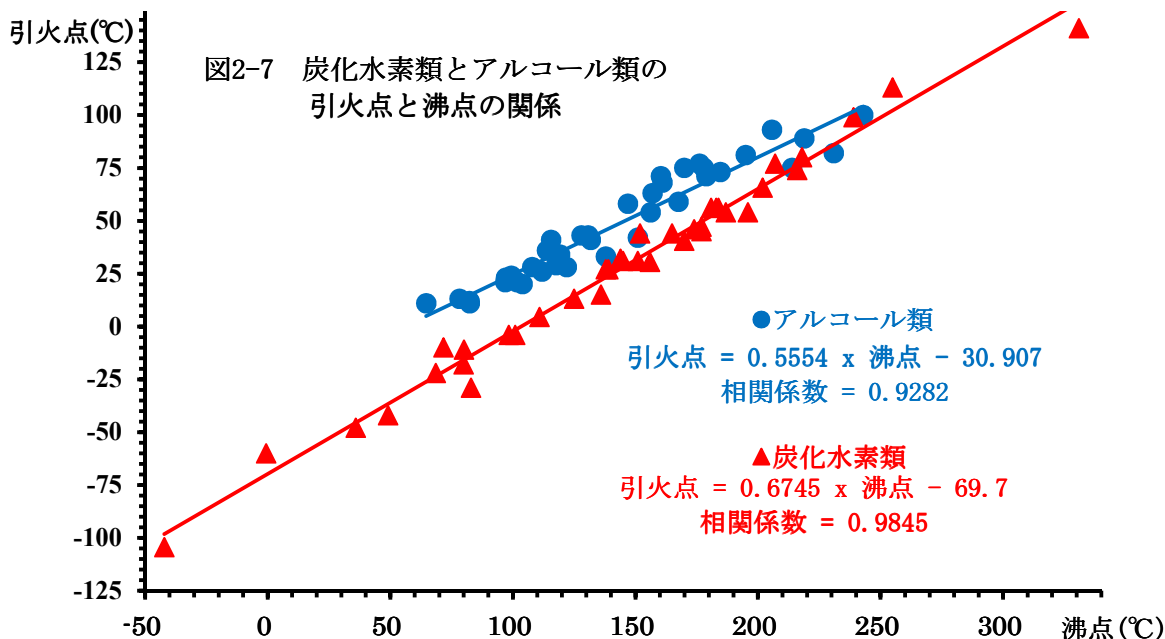
一変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ が小さくなり、容易に点火し燃焼します。逆に、この遷移状態の峠が高ければ大きな自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を要しますから、点火することも燃焼することも困難になります。このように遷移状態の峠の高さにより燃焼の反応の速度が指数関数的に変化しますから、点火して燃焼するか燃焼が衰えて鎮火するかは自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の大きさに依存します。

火熾しの極意

前節までに調べてきたように、燃料と呼ばれる燃える物質と空気などの酸化剤と遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に相当する充分な高温の3つの要素が揃ったときに着火し燃焼を継続すると思われます。そして、それらの3つの要素は式2-2とその積分式2-3から得られる燃焼の速度定数を基にした式2-6で表される関係を持っています。また、燃料と酸化剤が一体化した火薬類においても、遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に相当する充分な高温が欠くことのできない燃焼の要素です。火薬類の燃焼の様子は表す式2-4とその積分式2-5から得られる燃焼の速度定数を基にした式2-6で表される関係を持つと考えると、火熾しの極意が見えてくるのではないのでしょうか。

空気中で燃料を加熱して徐々に温度を上げてゆくときに、与えられる熱エネルギーが遷移状態まで活性化する自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足すれば自然に発火しますから、燃焼を開始する最低のこの温度を発火点と定義しています。実際には加熱した容器の中に粉末や液体の燃料を滴下して発火する温度を発火点として測定しています。当然、化学的に空気と反応し易い燃料は遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の値が小さく低温でも発火しますから、運搬や貯蔵に際して自然発火する危険があり取り扱いに注意が必要になります。式2-2からも明らかなように空気との衝突の確率が高ければ燃え易くなりますから、固体と液体と気体の違いや密度や粘性など燃料の形状や特性も発火点に影響を与えます。本書の末尾にまとめた別表1に種々の物質の発火点を掲げましたが、黒色火薬やマッチに用いられている硫黄の発火点は232℃と報告されています。ウバメガシなどから作られる備長炭で代表される白炭と広く用いられている櫨などから作られる黒炭とでは木目や硬さが異なりますから、同じ木炭でも発火点に250～300℃の温度幅があります。

気体は温度の上昇により対流を起こしますから、全体の温度が発火点に達するまで発火しません。そのため、空気中で火花や小さな炎による点火により燃焼が開始する温度を引火点として燃え易さを定義しています。実際には加熱した容器の中に燃料を置き、火花や小さな炎で点火して発火する温度を引火点として測定しています。気体は空気と容易に混合しますから燃料の密度や粘性などの形状の違いに関係なく、気体燃料の濃度と酸素の濃度だけが引火点に影響します。燃料の蒸気圧は燃料の種類により異なりますが一般的に温度に比例しますから、温度の上昇とともに燃料の気体濃度は上昇し、沸点において蒸気圧は大気圧(1気圧)と等しくなります。液体の引火点はその気体の蒸気圧の影響を受けますから、引火点と物質の沸点の間に相関性が期待されます。引火点と沸点の間の関係をアルコ



ール類と石油などの主成分の炭化水素類について図 2-7 に表しましたが、測定誤差の範囲で直線的な比例関係にあり、その比例係数が物質の種類により若干異なっているように思われます。この関係から沸点の低い物質は低温においても空気とよく混合して高い衝突の確立を持ちますから引火し易い性質を示します。原油から沸点の違いにより低い順に精製した石油類のガソリンと灯油と軽油と重油の発火点は 250～300℃と比較的狭い温度幅になっていますが、引火点はそれぞれ-40℃、40℃、45～70℃、60～150℃と順次高くなります。このように物質の性状により発火点と引火点が異なりますから、種々の物質の引火点も別表 1 に併せて掲げておきます。

火打石ではほくちの中の蒲の穂に、マッチではポプラなどの柔らかな細い木片に、ライターではブタンガスになどの引火点の低い燃料に点火することから火熾しが始まりますが、蒲の穂も細い木片もブタンガスも燃焼時間に限りがあります。ここで発熱するわずかな熱量を附木の燃料の遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ に効率よく充当しなければなりませんから、外からの風の吹き込みを防いで周囲への熱の拡散を抑え、附木を少量ずつ加えて徐々に火を大きくしてゆく必要があります。しかも、燃焼は燃料と酸化剤との出会いの反応ですから、息を吹きかけたり、団扇で扇いだり、火吹き竹やふいごで少しずつ空気を送り込んだりして空気などの酸化剤を十分に供給しなければなりません。燃料に含まれる水分は完全に蒸発し終わるまで 100℃以上の高温にすることができず、水の蒸発には大量の熱量を消費しますから、燃料を遷移状態まで活性化するための自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足できなくなり、燃焼を抑え鎮火させる結果になります。

野外活動で竈などで薪を燃やすときには、乾いた多くの粗朶を入れ、そのうえに少し太めの小枝を載せ、さらにその上に充分に空気が入るように薪を組みます。新聞紙や開いた

牛乳パックにマッチやライターで点火した後に粗朶に火を移し火熾しが始まります。使用済の牛乳パックは本来の目的を済ませた廃棄物に過ぎませんが、水が滲み出さないような処理がしてありますから、常に乾燥した状態を保つことができ、しかも表面を覆っているプラスチックが良く燃える蠟状の物質のため、附木としては極めて優れています。附木としてガソリンや灯油を掛けますと激しい火勢で燃え上がりますが、燃焼時間が短く燃え広がりますから粗朶や小枝への熱の伝わりが悪く、初期の火熾しには適しておりません。点火に際してはできる限り風の吹き込まないように注意すべきですが、強風でなければ風上から点火することが肝要と思います。なお、火種をあまり掻き回したり移動させたりすると発生する熱量が拡散してしまい、火勢を衰えさせる原因になります。

蒲の穂ばかりでなくよく乾燥した木の葉や枯草や紙は遷移状態までの活性化の自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ の小さな燃料ですから、マッチやライターから最初に点火する附木として適しています。附木から発生する熱量を集中的に粗朶や小枝に伝えて、より多くの粗朶や小枝を活性化させる自由エネルギー変化 $\Delta G_{AB}^\ddagger$ を充足することにより大きく類焼させることが火熾しにおける最も注意を払うべき点です。発生する熱量を拡散させないことが類焼の効率をあげ、総発熱量を増すことになります。これぞ火熾しの極意と思っています。

火消しはいなせな兄ィの仕事

徳川 8 代将軍吉宗が治めていた時代には江戸城を中心に半径約 5km の地域に人口約 1000000 人が住んでいましたが、特に木造平屋建ての密集した南東側半分に町人が犇めくように暮らしていましたから、一度火事になれば多くの人々が被災したようです。火事と喧嘩は江戸の華といわれたように、消防を担当したいろは四十八組の火消しのいなせな兄ィたちは鳶口と呼ばれる鉤の付いた棒を担いで火事場に駆け付けましたが、鳶口で火が消えるとは考えられず、隣接した建物を壊して類焼を抑える消火をしていたようです。燃え盛る火事場のすぐ傍で鳶口一本で家屋を打ち壊すのですから、勇気と決断力と敏捷さを兼ね備えたいなせな兄ィでなければ火消しは務まらなかったのでしょう。同じように類焼の危険があるときに隣接した建物や立ち木を壊すために、米国の消防車には現在でも斧が備え付けられています。

サイパン島や硫黄島が連合軍の手に落ち、戦争末期になると米軍の爆撃機が東京をはじめ日本の各地に飛来して爆撃をするようになりました。1945 年 3 月 10 日の東京大空襲では、高射砲の弾丸も届かない高度 10000m の上空から B29 爆撃機が正 6 角形の筒状の缶に 1 ガロンの石油を入れ発火装置を付けた焼夷弾を束にして東京に大量に投下しました。木造の家屋が密集して建っていた当時の東京には特殊な消防車は配備されていませんでしたから、道路脇に設置されていた防火用水の水をバケツで撒いて消火に努めましたが、石油を撒かれて火を点けられた東京の街は死者 100000 人以上を出した火炎地獄になりました。著者は爆撃された場所から幸い多少離れていたために、当日の被災を免れましたが今でも焼夷弾の石油の匂いと赤色に染めた空が思い出されます。炎上している油に水を掛けても水

の上に油が浮いて広がりますから、火勢が大きくなるだけで消火の効果はありませんが、世界大戦で劣勢の状態にあった東京では悲しいかなすすべがなかったと思います。

著者は化学の研究室で永年にわたり、エーテルやアルコールやベンゼンを取り扱う研究を続けてきましたから、これらの引火し易い物質を火で温めたり、煮え立つままに器を変える操作をしばしば行ないました。必然的にフラスコに引火することもしばしばありましたが、実験台に寄りかかって友人と雑談をしていた時に、背中の近くにあったガスバーナーの火がセーターに燃え移りカチカチ山になった不注意な事故もありました。生活環境を破壊しますから全ての動物は火の燃える現象に対して恐怖を感じ興奮しますが、火を取り扱う文明を持った人間も「火事場の馬鹿力」といわれるように、火に対して恐怖を覚え興奮する本性が残っています。竈の火やキャンプファイヤーに対しては恐怖を感じませんが、不意にフライパンの中に火が入って燃え上がりますと小さな火でも火勢を制御できないと感じて一瞬にして恐慌をきたします。実験中に火災を起こした人は興奮し、失火による被害を最小にすべく取り繕おうと焦りますから、冷静な判断ができなくなり、素手で火を消そうと蓋をしたり燃え盛るフラスコを移動させたりします。そのため新人として実験室に迎え入れられたときに、火を出した人は大声を上げて周囲にいる人を呼びすぐにその場を離れ、冷静な周囲の人が消火作業を行うように指導されました。このような指導や多くの経験から、次第に火に対する知識と消火の技術を身に着け、怪我や事故もなく実験ができるようになりました。

燃料と呼ばれる燃える物質と酸素や硝石のような酸化剤と呼ばれる物質と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火し燃焼しますから、これら 3 つのうちの 1 つの要素でも欠くようにすれば火勢は衰えて消火することができます。いなせな兄ィは燃料の供給を断ち切る除去消火法で類焼を抑えていましたが、現代ではガスや電気や水道や下水が生活の基盤となる必須の設備になっていますが、燃料や高温を与えるものとして働くガスや電気が無限に供給されますから、火災の原因となり火勢を強める働きをします。大震災や洪水などで生活基盤設備が一部でも破壊されますと、除去消火法による防火のために、ガスと電気の復旧は極めて慎重に行われます。

図 2-8 に示すような火消し壺と呼ばれる壺は燃え盛る炭や薪を入れて蓋をし空気の供給を断ち切る窒息消火法で火を消す道具です。燃料は多くの場合に酸素の存在で二酸化炭素を排出しながら燃えますが、そのとき発生する高温による対流で局部的に空気の流れが生まれ、排出した二酸化炭素が飛散するとともに新鮮な空気が供給されて燃焼を拡大します。燃え盛る火の上から砂や濡れ雑巾などを被せまると対流が抑えられますから、酸素の供給が止まり火の周りは二酸化炭素で充満され、窒息消火法



図2-8 使い慣れた火消し壺

により火を消すことができます。ケーキに立てたロウソクの火に少し強い息を吹きかければ、小さな対流は簡単に抑え込むことができますから、窒息消火法によりめでたくお誕生日をお祝いできます。ちなみに、軌道上の人工衛星の中では重力がないので対流がほとんど起こりませんから、ロウソクに火を点けても窒息消火が起こり燃え続けないそうです。

水は熱容量が大きく、その上水蒸気になるときに非常に大きな気化熱を要しますから、水を掛ければ燃え盛る薪や木炭の温度を急激に下げる冷却消火法となります。その上、燃料としての働きを持たない水が熱で蒸発し、気化した水蒸気が火の周囲を包み込んで空気を遮断しますから窒息消火の働きもします。家庭の狭い台所で火にかけた約 180℃の油で天麩羅や唐揚げは揚げますから、少しの過熱でも油に火が入り火災に結びつく危険性の最も高い料理法と思われます。揚げ物の火災はかなり多量の油の燃焼ですから、水を掛ける消火法ではかえって油が鍋から吹きこぼれて大事になります。手元にある大根や菜物を油に入れて油の温度を下げる冷却消火法が簡便で有効とされています。

実験室の新人に対する指導にもありますが、火災が起こったときに取るべき第 1 段階は消火作業が可能か手に余るような火勢か冷静に判断して、消火作業をするか避難するか選びます。第 2 段階では類焼しないように周囲にある燃えるものを取り除き火の拡大を抑え、第 3 段階でガスの元栓を閉めたり電気スイッチを切るなどできる限り燃える物質の供給を止めます。第 4 段階では燃えている物質の性質や火勢の大きさなどを観察して、後始末のことも考え合わせて無理のない消火方法を選びます。

「この法律は、火災を予防し、警戒し及び鎮圧し、国民の生命、身体及び財産を火災から保護するとともに、火災又は地震等の災害による被害を軽減するほか、災害等による傷病者の搬送を適切に行い、もつて安寧秩序を保持し、社会公共の福祉の増進に資することを目的とする」と冒頭で定めた消防法は、火災の予防と消火に関する法律で、火災に関わる種々の事柄から消防署の設備まで定めています。この消防法では水を撒くことで有効に消火できる普通火災と焼夷弾や揚げ物の火災のように水では消化し難い油火災と漏電など通電による発熱が原因の電気火災の 3 種類に分類しています。また、日常生活にあまりかわりない物質を多く含んでいますが、火災を引き起こし易い物質を表 2-2 に掲げたように危険物第 1 類～第 6 類に分類して、その特性に即した保存や管理や使用法を定めています。第 1 類と第 6 類の危険物は強い酸化剤の働きを示す物質を、また第 2 類と第 3 類はそれぞれ空気と水が作用すると発火する危険性を持つ物質をまとめています。第 5 類危険物に分類された火薬や爆薬は酸化剤と燃料の両方の性質を兼ね備えていますから、窒息消火法が全く適用できませんし、非常に早く延焼してゆきますから冷却消火法もあまり有効ではありません。延焼を抑えて常に除去消火法が自動的に働くように少量ずつ貯蔵し管理するよう定めていますが、警察や自衛隊の爆発物処理班は戦時中の不発爆弾や時限装置の付いた爆発物を-193℃の液体窒素の中に浸して完全に冷却して、冷却消火法により爆発を未然に防いで処理します。

第 4 類は非常に引火し易い液体状の油性燃料で、消火に水を散布しますとかえって燃え広

がり火勢を強くしますが、別表 1 にも掲げましたがガソリンや灯油やアルコール類などの日常生活と密接な関係を持つ多くの物質が含まれています。場所や環境などで異なりますが、消防法に則った危険物倉庫や貯蔵設備の中に危険物取扱者の資格を持つ人が管理する

表 2-2 消防法に基づく危険物の分類

類別	性質	品名
第一類	酸化性固体	塩素酸塩類、過塩素酸塩類 無機過酸化物 亜塩素酸塩類、臭素酸塩類、よう素酸塩類 硝酸塩類 過マンガン酸塩類、重クロム酸塩類
第二類	可燃性固体	硫化りん、赤りん、硫黄 鉄粉、金属粉、マグネシウム 引火性固体
第三類	自然発火性物質 及び禁水性物質	アルカリ金属及びアルカリ土類金属 黄りん 有機金属化合物 金属の水素化物 金属のりん化物 カルシウム又はアルミニウムの炭化物
第四類	引火性液体	特殊引火物 第一石油類 アルコール類 第二石油類 第三石油類 第四石油類 動植物油類
第五類	自己反応性物質	有機過酸化物 硝酸エステル類 ニトロ化合物、ニトロソ化合物 アゾ化合物、ジアゾ化合物、ヒドラジンの誘導体 ヒドロキシルアミンとその塩類
第六類	酸化性液体	過塩素酸 過酸化水素 硝酸

ときを除いて、大量にこれらの危険物を貯蔵することができませんから、ガソリンはポリエチレンの容器に入れて購入することができませんし、一般家庭などに大量の灯油を貯蔵することも許されていません。

息を吹きかけたり濡れ雑巾を被せても消火できない大きな火勢の火は、水を使えば周囲が水浸しになり後片付けに苦労しますから、消火器を用いることが奨められています。普通火災か油火災かなどの火災の種類に応じて種々の特色を持った消火器が作られ改良されてきましたが、現在普及している消火器はほとんどみな窒息消火法に基づいています。メタンと塩素から容易に製造される四塩化炭素 (CCl_4) は不燃性の液体で 77°C で 7kcal/mol の気化熱を奪って気化しますから燃えているものを若干冷却しますが、気化した四塩化炭素は空気の 5.5 倍の比重を持っていますから空気の対流を非常に抑え窒息消火の働きをします。そのうえ、四塩化炭素は通常環境では全く変性しませんし、開放された環境では跡形もなく気化するために軽便な消火器として用いられていました。しかし、麻酔性や発がん性などの種々の毒性が明らかになってきましたので、現在では消火器や消火剤として用いられていません。

空気の約 1.6 倍の比重を持つ二酸化炭素は全く燃えませんが、窒息消火の働きを示す気体です。吹き出し口を付けた鉄の器に液化した二酸化炭素を充填した二酸化炭素消火器は火元に向かって二酸化炭素を吹き付けて酸素の供給を遮断して窒息消火をします。しかも、加圧されて液化していた二酸化炭素が瞬時に放出されるときに Joule-Thomson の効果により二酸化炭素の気体は非常に冷却されますから、強力な冷却消火法としても働きます。その上、放出した二酸化炭素は空気中に拡散してしまいますから、跡形もなく消火され、後始末の手間が省けるためにコンピューターなどの電気火災に適していますし、家庭などで最も使いやすい消火器です。これらの消火器は対流を抑えて空気を遮断する窒息消火法に基づいていますが、四塩化炭素も二酸化炭素も気体として短時間に拡散してしまい消火の効果が長続きしません。

ボヤなどの火災の延焼を抑えることを目的としていますから、後片付けの負担が多少多くなっても延焼を抑え鎮火に導くために、消火の効果が長続きする消火器が種々用意されています。機械泡消火器は洗剤のような界面活性剤の水溶液を泡立ててシャボン玉を作り火元に吹きかける機構を持った窒息消火器で、泡を作るために空気を入れるものと予め容器に蓄圧しておくものがあります。化学泡消火器は界面活性剤を含む炭酸水素ナトリウム (重曹) の水溶液と硫酸アルミニウムの水溶液を別々に容器に収めた消火器で、火災の折に両液を混合し攪拌することにより二酸化炭素が発生するために粉末の酸化アルミニウムを含む壊れにくい泡が形成されますから、強力で持続性のある窒息消火をします。粉末消火器は炭酸水素ナトリウムやリン酸アンモニウムなどの粉末を火元に散布し、燃焼による高温で大量の二酸化炭素が発生させて火災を抑制する効果を持っていますから、ガスや石油類の油火災に有効です。

通常の火災は圧倒的な量の水を散布すれば冷却消火法により消火できますから、市中に

多くの消火栓や防火水槽を設置し、瞬時に大量の水を放水するポンプを装備した消防車を消防署に配備して火災に備えています。火災の鎮火を目的として大量の放水をしますと、鎮火後には洪水に見舞われたような水害になりますから、消防士の方々は慎重に火事の様子を観察して必要と判断してから放水をします。昨年近所でボヤ騒ぎがあり 10 台以上の消防車が集結しましたが、結局全く放水することなく 1 時間後には騒ぎが終息しました。石油製油所を中心に多くの工場で構成されている石油コンビナートや、多くの飛行機が離着陸する飛行場では大量の第 4 類危険物が貯蔵され、パイプラインを通して移送されていますから、一度引火しますと水による冷却消火法の限界を超す大規模な油火災になります。そのため窒息消火法に有効な泡状の物質や粉末の消火剤を撒く消防車が用意されています。

2015 年 8 月に中国の天津港の倉庫で爆発を伴う大火災が発生し、死者 17 名負傷者 400 名を超す大事故が起きました。当時、倉庫内に第 3 類危険物として取り扱われている炭化カルシウムの他に、硝酸アンモニウムと硝酸カリウムとシアン化ナトリウム(青酸ナトリウム)が大量に貯蔵されていたと報道されています。第 1 類危険物として取り扱われている硝酸アンモニウムと硝酸カリウムは強力な酸化剤として働く物質ですし、 158.6kcal/mol の燃焼熱を発するシアン化水素のナトリウム塩は燃料として働きます。さらに、硝酸アンモニウムの水溶液は弱酸性を示しますし、毒劇物として取り扱われているシアン化ナトリウムを酸性にしますと猛毒のシアン化水素が発生します。それぞれ個々に火災の危険の極めて高い危険物と毒性の強い毒劇物のこれら 4 種の物質が、複合して火災を引き起こしたのですから簡単に消火できる火災事故ではありませんが、その上にこの火災を普通火災として大量の水による誤った方法で消火しましたから、炭化カルシウムが水と反応して最も引火性の高いアセチレンが発生して大爆発に結びつきました。

火を取り扱う文明を持った人間も火を見ると恐怖を覚え興奮する本性が残っていますから、火災が起こったときにはまず消火作業が可能か手に余るような火勢か冷静に判断して、消火作業をするか避難するか選びます。次に、類焼しないように周囲にある燃えるものを取り除き火の拡大を抑え、ガスの元栓を閉めたり電気のスイッチを切るなどできる限り燃える物質の供給を止めます。燃料と酸化剤と高温の 3 つの要素が揃ったときに着火し燃焼しますから、これら 3 つのうちの 1 つの要素を欠くような除去消火や窒息消火や冷却消火をすれば火勢は衰えて鎮火に結びつきます。火消しは危険と背中合わせの作業ですから、いなせな兄ィのように勇気と決断力と敏捷さをもって冷静に注意深く行わなければなりません。

火の本質は燃焼熱

多くの子供達が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつきの体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。先生が何もしなくても、給食が終わると元気な小学生は運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして子供達を教室に呼び

集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は子供達の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、子供達を教室という秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

小学生が教室に集うように分子も集合して物質が形作られていますが、それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピー (H) と呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピー (S) と呼んでいます。一般に分子が個々に持つエンタルピーに比較してこの秩序を維持するためのエントロピーは小さなエネルギーと思われます。

物理学の基礎となる**熱力学の3法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の法則**が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) の2種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 2-7 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を T とするとき、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー (G) と定義しています。さらに、図 2-5 の反応座標で示すような系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 2-8 と定義しますと、式 2-9 が導かれます。ここで系 A から系 B までの自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に ΔG_{AB} が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。

$$G = H - TS \quad \text{式 2-7}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_{AB} &= H_B - H_A \\ \Delta S_{AB} &= S_B - S_A \\ \Delta G_{AB} &= G_B - G_A \end{aligned} \quad \text{式 2-8}$$

$$\Delta G_{AB} = \Delta H_{AB} - T\Delta S_{AB} \quad \text{式 2-9}$$

燃料が燃える燃焼の変化は点火前の状態の系 A から、遷移状態の峠を越えて二酸化炭素などの生成物の状態の系 B への変化と考えることができます。燃焼はその前後における自由エネルギー変化 ΔG_{AB} が負の値を示す発熱反応ですから、この時の自由エネルギー変化 ΔG_{AB} に相当する発熱量を燃焼熱と呼んでいます。一般にエンタルピー変化 ΔH_{AB} に比較してエントロピー変化 ΔS_{AB} は非常に小さいために、結合エネルギーや分子の歪エネルギーなど燃料分子が固有に持つ安定化エネルギーの総和の変化を意味するエンタルピー変化 ΔH_{AB} が燃焼熱にほぼ等しくなります。

表 2-3 直鎖炭化水素の燃焼熱

直鎖炭化水素			計算値	燃焼熱実測値		
化合物名	分子式	分子量	kcal/mol	kcal/mol	kcal/g	kcal/mL
水素	H ₂	2	69	68	34.0	2.4
メタン	CH ₄	16	216	211	13.2	7.3
エタン	C ₂ H ₆	30	374	368	12.3	7.0
プロパン	C ₃ H ₈	44	532	526	12.0	7.0
ブタン	C ₄ H ₁₀	58	690	688	11.9	7.1
ペンタン	C ₅ H ₁₂	72	848	833	11.6	7.2
ヘキサン	C ₆ H ₁₄	86	1006	990	11.5	7.6
ヘプタン	C ₇ H ₁₆	100	1164	1150	11.5	7.9
オクタン	C ₈ H ₁₈	114	1322	1303	11.4	8.0
ノナン	C ₉ H ₂₀	128	1480			
デカン	C ₁₀ H ₂₂	142	1638	1610	11.3	8.3
ウンデカン	C ₁₁ H ₂₄	156	1796			
ドデカン	C ₁₂ H ₂₆	170	1954	1933	11.4	8.5
トリデカン	C ₁₃ H ₂₈	184	2112			
テトラデカン	C ₁₄ H ₃₀	198	2270			
ペンタデカン	C ₁₅ H ₃₂	212	2428			
ヘキサデカン	C ₁₆ H ₃₄	226	2586	2562	11.3	8.8
ヘプタデカン	C ₁₇ H ₃₆	240	2744			
オクタデカン	C ₁₈ H ₃₈	254	2902			
エイコサン	C ₂₀ H ₄₂	282	3395	3187	11.3	8.9

例えば日常生活に密接な関係のある燃料の主成分を占める飽和炭化水素について、報告されている燃焼熱の実測値を表 2-3 に掲げました。これらの飽和炭化水素は炭素原子と水素原子が炭素-炭素結合と炭素-水素結合で結合した構造を持っていますから、空気中で燃焼

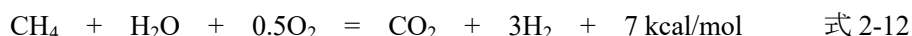
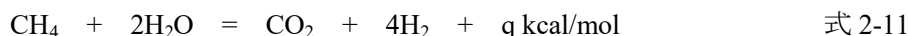
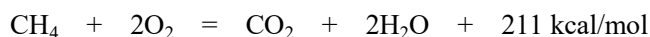
しますと図 2-9 のような化学反応により二酸化炭素と水のみを生成します。ダイヤモンドの炭素-炭素結



図2-9 飽和炭化水素の燃焼反応

合、メタンの炭素-水素結合、酸素分子の結合、二酸化炭素の炭素=酸素 2 重結合、水の酸素-水素結合のそれぞれの結合エネルギー83、99、118、192、111kcal/mol と水の気化熱 10 kcal/mol を最も標準的な結合エネルギーと考え、図 2-9 の反応で関与する 5 種類の結合の結合エネルギーがこれらの標準的な結合エネルギーに等しいと仮定して積算した総結合エネルギーの計算値を表 2-3 に併せて掲げました。図 2-9 の反応のエンタルピー変化に相当する結合エネルギーの計算値 ΔH_{AB} が燃焼熱の実測値 ΔG_{AB} に対して誤差範囲でよく一致していますから、酸素が十分に供給される燃焼環境ではエントロピー変化 ΔS_{AB} はほぼ 0 と見積もることができます。

このように燃焼熱などの反応熱が結合エネルギーの総和にほぼ一致しますから、反応の経路や反応条件に関わらず系 A から系 B への反応熱は関与する素反応の反応熱を代数的に組み合わせることにより求められます。この関係を Hess は原系から生成系までの反応熱の総和を含む熱化学方程式としてまとめました。例えば表 2-3 に掲げたように水素とメタンの燃焼熱はそれぞれ 68kcal/mol と 211kcal/mol ですから、式 2-10 のような熱化学方程式で表すことができます。また、図 2-3 にまとめた空中窒素固定法に用いられている水蒸気改質法の変化も式 2-11 に示す熱化学方程式で表されますから、これらの方程式を基に連立方程式を解きますと反応熱 q が -61kcal/mol となり、吸熱反応と考えることができます。また、この水蒸気改質法においてメタンの半量の酸素を加えますと、一部メタンが燃焼して発熱しますから、式 2-12 のように発生する水素の量は減りますが、わずかに発熱しながら反応が進行します。工業的に水蒸気改質法で水素を生産するとき、加える酸素の量を増やせば温度が上がり、減らせば温度が下がりますから、加える酸素の量を調節して生産効率や触媒の効率などによる反応装置を適性温度に制御します。



式 2-10 の熱化学方程式に示したように、水素やメタンは示された量の燃焼熱を放出しますが、その放出した熱エネルギーの一部分が実際には周囲の空気や反応容器を温めることに消費されますから、他の反応と組み合わせてゆくときには完全な等式で表される方程式にはなりません。熱化学方程式はあくまで熱の収支が理想的になされることを前提にしていますから、実際の複雑な系では反応の進行につれて熱量の損失が起こり、不等式で表される関係になります。このように Hess の提唱した熱化学方程式は連立方程式を解くだけ

で多くの反応の熱的な収支がわかりますから、容易に進行する発熱反応や強制的な反応条件を要する吸熱反応などの反応の全体像を把握できるばかりでなく、反応条件の詳細や反応に加える触媒や補助剤の有無や役割を検討するために役立ちます。

日常生活で広く用いられている燃料の液化石油ガス(LPG)と航空機用ガソリンと自動車用ガソリンと灯油や軽油と重油の主成分をなす飽和炭化水素は表 2-3 にそれぞれ黄色と水色と赤色と紫色と青色で色分けしました。化学的な視点では 1 モル当たりの熱量の値で表されている燃焼熱は極めて便利で理解し易い単位ですが、1 モルの重さも体積も化合物により異なりますから、通常 kg などの重さや L などの体積で商取引されているこのような燃料に付いて発熱量を比較するときには不便です。そのため燃焼熱を 1g の重さと 1mL の体積の化合物に対して発生する熱量として換算した値も表 2-3 に併せて掲げました。これらの石油燃料の発する熱エネルギーで暖房したり発電したり交通機関を動かしていますが、表 2-3 からはこれらの燃料の液体体積当たりの発熱量に大差のないことが読み取れます。しかし、2016 年 3 月の日本国内の液化石油ガスと自動車用ガソリンと灯油と自動車用軽油と重油の平均店頭価格は液体 1L 当たりそれぞれ¥230, ¥118, ¥62, ¥100, ¥54 でしたから、同じ熱量を得るためには重油と灯油が廉価で、ガソリンと液化石油ガスは高めの価格で売られています。同じ発熱量に対するこの価格の違いは主に使用するときの利便性とガソリン税や軽油取引税によるものと思います。

水素は果たして環境に優しいか

日常生活で広く用いられているガソリンや灯油などの石油燃料は液体 1kg 当たりの発熱量が約 11500kcal で、利便性が高く比較的廉価ですから、暖房したり発電したり交通機関を動かす熱エネルギーとして用いられていますが、燃料の約 3.1 倍の重量の二酸化炭素を発生します。20 世紀には発生する大量の二酸化炭素を大気中に排出して自然に拡散させていました。2000 年には石炭や石油の製品を燃焼して人類は約 2.5×10^{10} t の二酸化炭素を排出しましたので、気候温暖化の原因を作っているのではと考えるようになり、世界的に規制する動きになりました。水素は地球上で無限に供給でき全く二酸化炭素を発生しない燃料と考えられていますから、この二酸化炭素の発生を規制する動きの一つとして、ガソリンの代替えに水素を燃料とする公害に無縁な夢の自動車の開発研究がすすめられています。しかし旨い話にはまやかしの含まれていることが多々ありますから、眉に唾を付けて水素燃料が本当に環境に優しい夢の燃料なのか改めて考えてみようと思います。

大男はノッシノッシとゆっくり歩き、小男はチョコマカとすばしっこく動き回りますが、同じように大きな分子は動きが遅く小さな分子は早く動き回ります。気体の圧力 p は分子が壁に衝突するとき生まれる力ですから、体積 V の立方体の中に質量 m の分子が速度 v で N_a 個運動しているときには、壁にかかる圧力 p は式 2-13 の関係で表されます。理想気体定数を R とするとき、気体分子の運動速度は理想気体の状態方程式を加味すると式 2-14 のように書き換えられます。この式から分子の持つ運動の速度は温度に比例しますが、分

子の質量に相当する分子量が大きな時にはたとえ温度が高くなっても分子はゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動することが分かります。

$$p = \frac{mv^2 N_a}{3V} \quad \text{式 2-13}$$

$$v^2 = \frac{3RT}{mN_a} \quad \text{式 2-14}$$

水素は最も小さな分子量の物質ですから、地球上に存在する多くの物質と異なる特色のある性質を持っています。分子の運動速度は式 2-14 の関係にありますから、気体の水素分子は非常に速い速度で運動しており、絶対零度に近い非常な低温の環境でなければ水素分子は激しく動き回ってしまい、液体の状態まで分子の集合することができません。水素の沸点は-252.7℃と報告されていますから、非常な低温に冷却しなければ液化せず多くの場合に気体で存在します。その上、臨界点が-239.9℃と報告されていますから、水素に圧力をかけて圧縮しても非常に低温でなければ液化することができません。しかも、液体水素は比重が 0.0708g/mL と極めて小さいために、表 2-3 にまとめたように燃焼において 2.4kcal/mL しか発熱しません。このように水素は極めて液化し難く、日常生活の環境では気体の状態でしか用いることができませんから、赤色に塗装したボンベに水素ガスは充填して輸送されています。街中でよく見かける 7000L 用ボンベは内圧の上限を 150 気圧と規定していますから、安全性を考慮して 40～60kg の重さのマンガン鋼で一体成型した非常に堅牢な容器になっています。このボンベの中には全て燃焼しても 21000kcal の熱量に相当する約 620g の水素しか充填できませんが、比較しうる同じ程度の大きさのボンベには液体としてプロパンガスを 30kg 充填できますから、内容物を全て燃焼しますと 360000kcal の熱量を得ることができます。

前節で示したように沸点と引火点の間には比例関係がみられますから、水素の沸点 -252.7℃を図 2-7 に示した相関式に代入しますと引火点が-240℃と外挿できます。このことは北極のような寒冷地においても、水素が容易に点火し燃焼することを意味しています。また、別表 1 に掲げたように空気中における水素の燃焼限界の下限と上限がそれぞれ 4.0% と 75%ですから、空気と水素が非常に広い混合割合で爆発的に燃焼することを意味しています。この燃焼限界は一酸化炭素やホルムアルデヒドやアセチレンに匹敵するものですから、温度や混合割合に関わらず水素が一触即発で爆発的に燃焼する極めて引火性の高い危険な気体であることを示しています。このように水素は取り扱い上で高い技術と設備を要しますから、水素に対する知識や経験の少ない一般市民が水素を燃料として用いるときには多くの危険を伴います。当然、この危険を回避するためには安全に対する設備や装置を多岐にわたり施さねばなりません。

宇宙開発において、地上はるか上空まで必要な物資を運びあげるためには、ロケットエンジンで燃焼する燃料が膨大な量になりますから、可能な限り物資の重量を削減することが要求されます。表 2-3 にまとめた水素及び炭化水素類の燃焼熱の比較で、重量に対する

水素の燃焼熱が抜きんで優れていますから、僅かな重量の水素でも多量の熱エネルギーを供給できます。また、非常に空気が希薄で気温の低い人工衛星の飛行する地球のはるか上空でも水素は確実に引火しますから、燃料としてきわめて精度高く熱エネルギーの供給を操作できます。しかも、宇宙空間に長期間滞在する宇宙飛行士が必要とする水を副産物として生産しますから、宇宙空間で消費する燃料として極めて優れていると思われます。宇宙飛行士をはじめ種々の技術と経験を積んだ多くの人々が宇宙開発に従事していますから、水素を取り扱う上で生じる危険を容易に回避でき、燃料としての水素の長所を生かすことができます。

天体の半径と質量をそれぞれ R と M 、万有引力定数 G を $6.67 \times 10^{-11} \text{m}^3/\text{s}^2\text{kg}$ 、物質の質量を m とするときに天体上の全ての物質を天体に引き付けている万有引力 U が式 2-15 により算出できます。質量 m と速度 v に比例する物質の運動エネルギー F が式 2-16 のように天体の持つ万有引力に優るときには物質は天体の外に飛び去ってゆきますから、天体外へ物質が飛び去るために要する天体からの脱出速度 v_2 (第2宇宙速度) を算出できます。実際、マリナー2号が金星へ、バイキング2号が火星へ、パイオニア11号やボイジャー2号が木星や土星へ飛んでゆきましたが、これらの人工衛星は地球の脱出速度 11.2km/s 以上の猛烈な速度で地球の重力圏から脱出しました。同じように天体の脱出速度より早い速度で運動する気体分子も天体の万有引力を振り切ってその引力圏から散逸してゆきます。

$$U = -\frac{GMm}{R} \quad \text{式 2-15}$$

$$F = \frac{1}{2}mv^2 > \frac{GMm}{R} \quad \text{式 2-16}$$

Cameron は星や太陽の光の分光分析や地上の物質や隕石の元素分析などから、水素が宇宙に存在する元素の約 92.219% で最も多く、次に多いヘリウムと合わせて 99% 以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1% にも満たないと見積もりました。当然、地球をはじめ太陽系の全ての惑星も誕生当時は水素を高い割合で所有していたと考えられます。しかし、木星や土星などに比較して地球や金星や火星は小さな天体ですから、水素の分子運動速度がこれら小さな惑星からの物質の脱出速度を上回っています。結果として木星や土星のような大きな惑星では現在も水素分子が大気の主成分を構成していますが、惑星誕生からの 45 億年の間に地球などの小さな惑星では気体の水素分子は完全に宇宙の彼方に散逸してしまい、それらの大気中には水素とヘリウムの分子が全く残っ

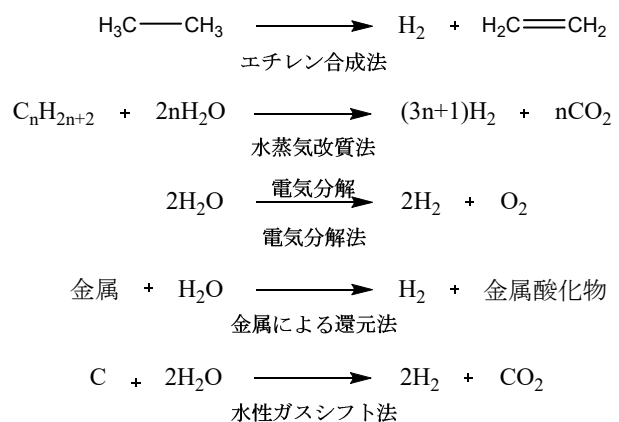


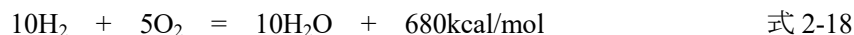
図2-10 主な水素の製造法

ていません。

石油や天然ガスから分留されるエタンは図 2-10 に示すように触媒の存在のもとで高温でエチレンと水素に分解されてゆきます。同じようにプロパンからはプロピレンを、ブタンからブテンやブタジエンを製造していますが、同時に水素が副生してきます。エチレンやプロピレンやブタジエン ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$) などのこれらの不飽和炭化水素がプラスチックや石油化成品などの原料として石油や天然ガスから各地にある石油コンビナートで大量に製造されています。地球の引力が小さいために大気中には水素がほとんど残っていないと考えられますが、この式からも分かるように石油化成品の製造過程で水素は大量に副生しますから、アンモニア合成などの水素の需要を現在ほとんどすべて賄っています。

しかし、石油や石炭などの代替えに水素を環境に優しい夢の燃料とするときには、現在の需給状態とは大幅に変化して水素の大量の需要が生まれてきます。エチレンやブタジエンを過剰に生産することは経済的にみてもありえませんから、水素の製造に特化した他の方法で大量供給すると思われます。幸い、地球上には酸素や炭素と結合した水素原子が水や石油や石炭や生体物質などの形で大量に残っていますから、これらの結合を切断して水素分子を作る種々の化学反応により水素を燃料として供給できると考えられています。前節で例示した水蒸気改質法のほかに、水の電気分解法、金属に水を作用させる方法、高温に熱した石炭と水から生じる水性ガスを水性ガスシフト法で変換する方法など工業的に大量に水素を製造する方法が図 2-10 に掲げたように開発されています。

水蒸気改質法は種々の飽和炭化水素から水素を調製できますが、プロパンの水蒸気改質法の過程は式 2-17 に示す熱化学方程式で表すことができます。また、得られた水素を燃料として燃焼する過程は熱化学方程式で式 2-18 と表すことができますから、プロパンから生成した水素を燃料とする一連の系は式 2-17 と式 2-18 を辺々で代数和した式 2-19 として表すことができますが、この式はまさにプロパンの燃焼の過程を表しています。Hess の提唱した熱化学方程式はあくまで熱の収支が理想的になされることを前提にしていますが、実際の反応の進行においては熱エネルギーの一部分が反応装置やその周囲の空気を温めることに消費されますから、水蒸気改質法と水素の燃焼ににおいて若干の熱量の損失が起こります。結果としてプロパンの直接の燃焼と比較して、水蒸気改質法で生成する水素の燃焼による熱量は小さなものになります。しかも水素燃料に変換して利用するこの系においては、二酸化炭素の発生量には変化がありませんから環境に優しい夢の燃料とは考え難く思います。



金属と水の反応も水の電気分解反応も水性ガスシフト法も同じような熱化学方程式による検討から、水素を燃やして発生するエネルギーが金属を製造するために要するエネルギーや電気分解で要する電気エネルギーや石炭の燃焼熱より多くなることは決してなく、

燃料として水素を燃やせば燃やすほどエネルギーの浪費になります。

非常な低温においてしか液化できない水素は極めて引火し易い気体で、取り扱いに細心の注意を要する極めて危険な物質ですから、取り扱う上で高い技術と設備を要します。水素に対する知識や経験の少ない一般市民が水素を燃料として用いるときには、当然、この危険を回避するためには安全に対する設備や装置を多岐にわたり施さねばなりません。その上、水素を大量に製造し、燃料として用いる系では常に熱量の損失が起こり総合的にはエネルギーを浪費するため、水素燃料が環境に優しい夢の燃料と考えることには無理があります。重量が軽く水しか排出しない点が水素燃料の長所として挙げられますから、ガソリンや軽油の代わりに水素を自動車の燃料に使い、二酸化炭素や硫黄酸化物などの環境を破壊しかねない物質の拡散を抑えることが考えられます。高い環境対策を施した化学工場で水素を製造すれば公害物質を拡散することなく回収や再利用することも可能かと思いますが、エネルギーの媒体として水素が電気に勝るとは思えません。宇宙開発のような特殊な場合を除いては、水素燃料が環境に優しい夢の燃料と考えることはできないと結論されます。