

化学反応ダイナミクス概論

三好 明 (東京大学・工・化学システム工学科)

[予定]

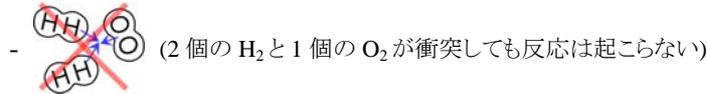
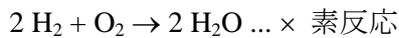
1. 燃焼・爆発の反応速度論
2. 反応系のダイナミクス (予定)
3. 第一原理分子ダイナミクス (予定)

1. 燃焼・爆発の反応速度論

1.1 素反応

- ・ 分子衝突レベルで起こる化学反応の最小単位
- ・ 速度式に従う

ex.) 水素燃焼



- 速度式 $r = k[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$ に従わない

[速度式]

素反応 $m\text{A} + n\text{B} + \dots \rightarrow i\text{X} + j\text{Y} + \dots$ の反応速度 r

$$r = -\frac{1}{m} \frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{1}{n} \frac{d[\text{B}]}{dt} = \frac{1}{i} \frac{d[\text{X}]}{dt} = \frac{1}{j} \frac{d[\text{Y}]}{dt} = k[\text{A}]^m [\text{B}]^n \dots \quad (1.1)$$

$[\text{A}], [\text{B}], \dots$: $\text{A}, \text{B}, \dots$ の濃度, k : 反応速度定数. \rightarrow 濃度に依存しない, 温度(と圧力)には依存

ex.) 素反応 $\text{H} + \text{O}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{O}$ の反応速度: $r = -\frac{d[\text{H}]}{dt} = \frac{d[\text{OH}]}{dt} = \dots = k[\text{H}][\text{O}_2]$

1.2 反応機構

(= 反応メカニズム, 詳細反応機構モデル)

- ・ 現象全体 (の反応) を記述する素反応の集合

ex.) 水素燃焼

- ・ 8 つの化学種 (=分子や原子): $\text{H}, \text{H}_2, \text{O}, \text{OH}, \text{H}_2\text{O}, \text{O}_2, \text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ species
- ・ 20 の素反応 ($\text{O} + \text{H}_2 \rightarrow \text{OH} + \text{H}$ など \rightarrow 資料 1-表 1.1)

[速度論]

- ・ 観測できる挙動と、反応機構との関係を明らかにする方法論
(= 連立常微分方程式の応用)

ex.) 代表的なシステム

(i) 一次反応: $\text{A} \rightarrow \text{B}$ $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$ $[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-kt)$

(ii) 二次反応: $2\text{A} \rightarrow \text{B}$ $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]^2$

(iii) 逐次反応: $\text{A} \rightarrow \text{B} \rightarrow \text{C}$

(iv) 平衡反応: $\text{A} \leftrightarrow \text{B}$

[レポート課題 1]

上記の (ii) 二次反応と (iii) 逐次反応の解析解を求めよ。 $t = 0$ において $[A] = [A]_0$, $[B] = [C] = 0$ とする。反応速度定数は、(ii) k 、(iv) $k_1(A \rightarrow B)$, $k_2(B \rightarrow C)$ とせよ。

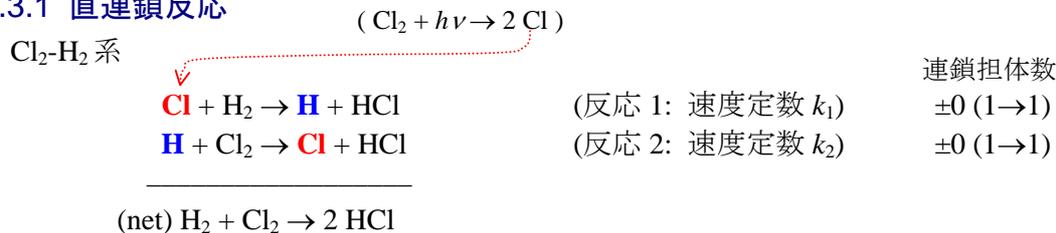
[アレニウス式]

反応速度定数 k の温度依存性は、アレニウス式 (1.2) または 修正アレニウス式 (1.3) で表現される。

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.2)$$

$$k = A T^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1.3)$$

A : 前指数因子, E_a : 活性化エネルギー, R : モル気体定数, T : 絶対温度

1.3 連鎖反応と爆発**1.3.1 直連鎖反応**

・連鎖担体 (**Cl** または **H**) ができると、反応が連鎖的に進行 → 直連鎖反応
微分方程式 ($[Cl_2]$, $[H_2]$ ~ 定数, $r_1 = k_1[H_2]$, $r_2 = k_2[Cl_2]$, $x = [Cl]$, $y = [H]$)

$$dx/dt = -r_1x + r_2y \quad (a)$$

$$dy/dt = r_1x - r_2y \quad (b)$$

あるいは

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad (1.4)$$

$$\text{ただし } \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 \\ r_1 & -r_2 \end{pmatrix}$$

[定常状態]

(= 連鎖担体濃度 ~ 一定)

・(a), (b) より $r_1x = r_2y$ なら、 $dx/dt = dy/dt = 0$. このとき $[Cl]_{ss} : [H]_{ss} = x_{ss} : y_{ss} = r_2 : r_1$

・ $\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} = \mathbf{0}$ となる自明 ($\mathbf{x} = \mathbf{0}$) でない解: $\det \mathbf{A} (= |\mathbf{A}|) = r_1r_2 - r_1r_2 = 0 \rightarrow$ 存在する

演習[1]

初期条件 $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} [Cl]_0 \\ 0 \end{pmatrix}$ について (1.4) を解き、解の様子を図示せよ

[解法 1] (a) + (b) と $r_1 \times (a) - r_2 \times (b)$ を解く

[解法 2] \mathbf{A} の固有値・固有ベクトルを求める

(略解 1) (a) + (b): $d(x+y)/dt = 0 \rightarrow x+y = \text{const.} = [Cl]_0$

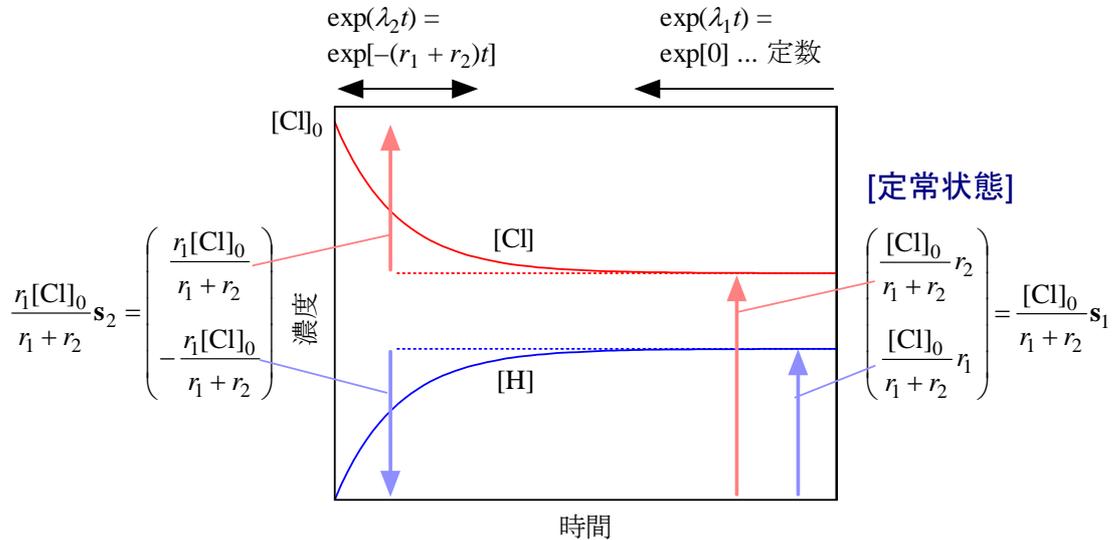
$$r_1 \times (a) - r_2 \times (b): d(r_1x - r_2y) = -(r_1 + r_2)(r_1x - r_2y) \rightarrow r_1x - r_2y = r_1[Cl]_0 \exp[-(r_1 + r_2)t]$$

$$x = \frac{[Cl]_0}{r_1 + r_2} \{r_2 + r_1 \exp[-(r_1 + r_2)t]\}, \quad y = \frac{[Cl]_0}{r_1 + r_2} \{r_1 - r_1 \exp[-(r_1 + r_2)t]\}$$

(略解 2) \mathbf{A} の固有値を λ_1, λ_2 対応する固有ベクトルを $\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2$ とすると一般解は

$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix}, \text{ ただし } \mathbf{S} = (\mathbf{s}_1 \ \mathbf{s}_2). \text{ 初期条件から, } \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{x}_0 \rightarrow \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0.$$

$$\mathbf{x} = \frac{[\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} \left\{ \begin{pmatrix} r_2 \\ r_1 \end{pmatrix} + r_1 \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix} \exp[-(r_1 + r_2)t] \right\}$$



[熱爆発]

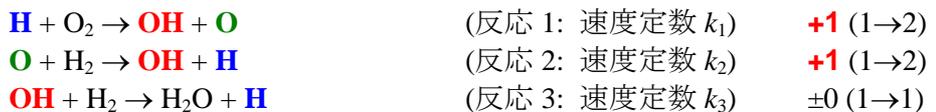
・ $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 混合気は発熱により、反応を加速 (cf. アレニウス式) し、最終的には爆発する → 熱爆発

[レポート課題 2]

298 K, 1 atm の $\text{Cl}_2:\text{H}_2 = 1:1$ 混合気体に、閃光を照射して $t = 0$ で $x(\text{Cl})_0$ [モル分率] = 1 ppm (1×10^{-6}) の Cl 原子を生成した. 講義資料 1-表 1.2 の反応速度定数から、定常状態における、Cl 濃度, $[\text{Cl}]_{ss}$, 及び $[\text{H}]_{ss}$ を計算せよ (単位: mol cm^{-3}).

1.3.2 分岐鎖反応

$\text{H}_2\text{-O}_2$ 系



・ いったん連鎖担体 (H, O, OH) ができると、連鎖担体は自己増殖 → 分岐連鎖反応
微分方程式 ($[\text{O}_2], [\text{H}_2] \sim \text{定数}, r_1 = k_1[\text{O}_2], r_2 = k_2[\text{H}_2], r_3 = k_3[\text{H}_2]$)

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{A}\mathbf{x} \quad \text{ただし} \quad \mathbf{x} = \begin{pmatrix} [\text{H}] \\ [\text{O}] \\ [\text{OH}] \end{pmatrix}, \quad \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \quad (1.5)$$

? 定常状態

$\det \mathbf{A} = 2r_1 r_2 r_3 \neq 0 \rightarrow$ 定常状態は存在しない

演習[2]

(1.5) の \mathbf{A} の固有方程式を書き、1つの正の固有値を持つことを示せ.

(* $r_1, r_2, r_3 > 0$ である)

$$\text{固有方程式: } f(\lambda) = \begin{vmatrix} -r_1 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3)\lambda^2 + r_2 r_3 \lambda - 2r_1 r_2 r_3 = 0$$

i) $f(0) = -2r_1 r_2 r_3 < 0$, ii) $\lambda^3, \lambda^2, \lambda$ の係数はすべて正なので $\lambda > 0$ で $f(\lambda)$ は単調増加
 $\rightarrow f(\lambda) = 0$ は1つの正の根を持つ.

[連鎖爆発]

$$\text{一般解: } \mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \\ a_3 e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}$$

- ・ $\lambda_i < 0$: 減衰項
- ・ $\lambda_i = 0$: 定常状態項
- ・ $\lambda_i > 0$: 発散項
- cf.) もし $\lambda_i =$ 虚数なら \rightarrow 振動

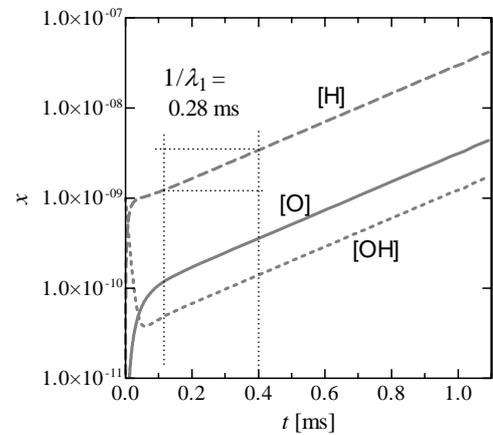
- ・ 1つの固有値が $> 0 \rightarrow$ ラジカルは自己増殖して連鎖爆発に至る

ex.) 1000 K, 0.01 atm, $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ 混合気, $x(\text{OH})_0 = 1 \times 10^{-9}$

(講義資料 1 - 図 1.1)

$$\lambda_{\max} = \lambda_1 = 3.63 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \rightarrow \tau_1 = 0.28 \text{ ms}$$

$$\mathbf{s}_1 = {}^t(0.994, 0.104, 0.041) \rightarrow [\text{H}]:[\text{O}]:[\text{OH}]$$

**[レポート課題 3]**

a) 1000 K, 0.01 atm の $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ 混合気体について、講義資料 1-表 1.3 の (1)-(3) の反応速度定数 [ここでは(4)は考えない] を用いて、上の (1.5) 式の \mathbf{A} の3つの固有値と固有ベクトルを計算せよ。固有値は octave* などを用いて数値的に求めよ。

b) 上の混合気体に、放電により $t = 0$ で $x(\text{OH})_0$ [モル分率] = 1 ppb (1×10^{-9}) の OH ラジカルを生成した。この時の H, O, OH 濃度の時間変化を求めよ。(講義資料 1-図 1.1 と同じになるはずである。微分方程式の解は octave* などを用いて数値的に求めよ。) また、求めた時間変化のどの部分が、上の a) で求めた固有値と固有ベクトルに対応するのか、考察せよ。

* <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nu2006/> に演習に必要なソフトウェア (octave) などに関する情報があるので、参考にせよ。