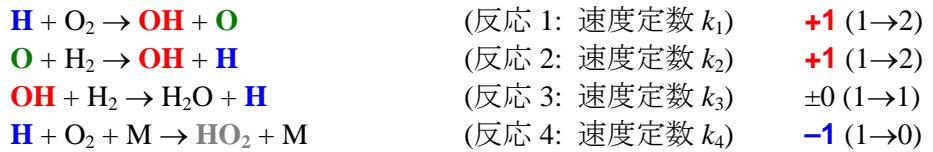


1.3.3 爆発限界

- ・ 3つの反応: 常に最大固有値 $> 0 \leftrightarrow \text{H}_2\text{-O}_2$ 混合気の爆発限界 (資料 1 - 図 1.2)
- ・ 反応 4 を追加



M: すべての気体. $r_4 = k_4[\text{O}_2][\text{M}]$

- ・ 反応 1 と 4 のバランス \rightarrow 連鎖担体は増殖 or 減少

$$\text{係数行列: } \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 - r_4 & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 \end{pmatrix} \quad (1.6)$$

演習[3]

(1.6) の \mathbf{A} の固有方程式を書き、最大固有値が正, 0, 負になる条件を求めよ.

$$\text{固有方程式 } f(\lambda) = \begin{vmatrix} -r_1 - r_4 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix}$$

$$= \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)\lambda^2 + (r_2r_3 + r_3r_4 + r_4r_2)\lambda + r_2r_3(r_4 - 2r_1) = 0$$

・ $\lambda > 0$ で $f(\lambda)$ は単調増加なので:

$r_4 > 2r_1$ のとき: $f(0) > 0$ で $\lambda_{\max} < 0 \rightarrow$ 減衰項のみ

$r_4 = 2r_1$ のとき: $f(0) = 0$ で $\lambda_{\max} = 0 \rightarrow$ 定常状態

$r_4 < 2r_1$ のとき: $f(0) < 0$ で $\lambda_{\max} > 0 \rightarrow$ 発散 (爆発)

[爆発限界]

- ・ 爆発限界 $\leftrightarrow \lambda_{\max} = 0$

[酸素-水素爆発第二限界]

Semenov の第二限界

- ・ 限界条件 $r_4 = 2r_1 \rightarrow k_4[\text{O}_2][\text{M}] = 2k_1[\text{O}_2] \rightarrow k_4[\text{M}] = 2k_1$

$$[\text{M}] = n / V = P / RT, \quad k_1 = A_1 \exp(-E_1 / RT), \quad k_4 \sim A_4$$

$$\rightarrow P = 2RT \frac{A_1}{A_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$$

第一限界: 活性種 (H, O, OH) の容器壁での失活

第三限界: $\text{HO}_2, \text{H}_2\text{O}_2$ の反応 + 自己加熱

演習[4]

反応 1~4 を考慮したときの爆発第二限界曲線を $T = 750, 800, 850$ K で計算し, 資料 1-図 1.2 と比較せよ. Semenov の近似 (k_4 ~定数) は用いず, 表 1.3 の反応速度定数を用いよ. (1 atm \equiv 1013.25 mbar, $R = 82.06$ atm K⁻¹ cm³ mol⁻¹ である)

$$P = 2RT \frac{A_1}{A_4} T^{-b_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.46 \times 10^{-3} T^{1.8} \exp(-7470/T)$$

$$T = 750 \text{ K} : P = 0.067 \text{ atm} = 68 \text{ mbar}$$

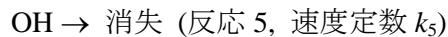
$$T = 800 \text{ K} : P = 0.140 \text{ atm} = 142 \text{ mbar}$$

$$T = 850 \text{ K} : P = 0.270 \text{ atm} = 274 \text{ mbar}$$

[レポート課題 4]

a) 表 1.3 の反応 1~4 を考慮したとき, 演習[4] で求めた爆発限界より低圧側 (爆発) と, 高圧側 (爆発しない) において, (1.6) 式の **A** の固有値を求め, 微分方程式の解の様子を予想せよ.

b) 活性種 (H, O, OH) について, 容器壁での失活反応, 例えば



を含めることで第一限界が説明できるかどうかを検討せよ. 失活反応速度は容器壁への分子拡散によって決まるとすると k_5 は拡散係数 D に比例し, D は $T^{3/2} p^{-1}$ に比例する. 失活反応速度定数は H, O, OH について同じであるとし, その絶対値は爆発限界を説明できるように変化させてみよ.