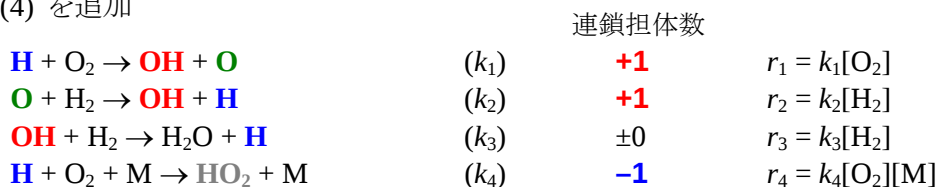


1.3.3 爆発限界

・ 反応 (1)~(3): 常に $\lambda_{\max} > 0 \Leftrightarrow \text{H}_2\text{-O}_2$ には爆発限界 (資料 1- 図 1.2) ?

・ 反応 (4) を追加



M: すべての気体 ($= \text{H}_2 + \text{O}_2$)

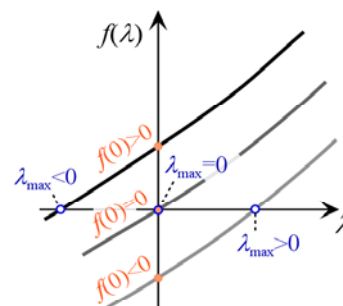
・ (1) と (4) の比 $\rightarrow$ 連鎖担体は増殖 or 減少

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

演習[3]

(1.6) の $\mathbf{A}$ の固有方程式を書き $\lambda_{\max}$ が 正, 0, 負 になる条件を求めよ.

$$\begin{aligned} \text{固有方程式 } f(\lambda) &= - \begin{vmatrix} -r_1 - r_4 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix} \\ &= \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3 + r_4)\lambda^2 + (r_2r_3 + r_3r_4 + r_4r_2)\lambda + r_2r_3(r_4 - 2r_1) = 0 \\ \cdot \lambda > 0 \text{ で } f(\lambda) \text{ は単調増加なので:} \\ r_4 > 2r_1: & f(0) > 0 \text{ で } \lambda_{\max} < 0 \rightarrow \text{減衰項のみ} \\ r_4 = 2r_1: & f(0) = 0 \text{ で } \lambda_{\max} = 0 \rightarrow \text{定常項} \\ r_4 < 2r_1: & f(0) < 0 \text{ で } \lambda_{\max} > 0 \rightarrow \text{発散 (爆発)} \end{aligned}$$



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

[酸素-水素爆発限界]

第二限界:

$$\cdot r_4 = 2r_1 \rightarrow k_4[\text{O}_2][\text{M}] = 2k_1[\text{O}_2] \rightarrow k_4[\text{M}] = 2k_1$$

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]

表 1.3 の反応速度定数を用い, 爆発第二限界圧力を $T = 750, 800, 850 \text{ K}$ で計算せよ. ($R = 83.14 \text{ bar K}^{-1} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$)

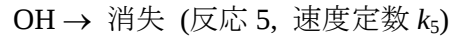
* $k_4[\text{M}] = 2k_1$, $[\text{M}] = \frac{n}{V} = \frac{P}{RT}$, $k_1 = A_1 \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right)$, $k_4 = A_4 T^{b_4}$ から $P = f(T)$ の形の式を得る.

$$\begin{aligned} P &= \frac{2RA_1}{A_4} T^{1-b_4} \exp\left(-\frac{E_1}{RT}\right) = 9.59 \times 10^{-3} T^{1.8} \exp(-7470/T) \\ T = 750 \text{ K}: & P = 0.068 \text{ bar (68 mbar)} \\ T = 800 \text{ K}: & P = 0.142 \text{ bar (142 mbar)} \\ T = 850 \text{ K}: & P = 0.274 \text{ bar (274 mbar)} \end{aligned}$$

[レポート課題 4]

a) 反応 (1)~(4) を考慮したとき, 演習[4] の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 $\mathbf{A}$ の固有値を求め, 微分方程式の解の様子を予想せよ.

b) 容器壁での失活反応, 例えば



を含めることで第一限界を説明せよ. $k_5 \propto$ 拡散係数 $D \propto T^{3/2} P^{-1}$ とする. 失活反応速度定数は H, O, OH について同じであるとし, 絶対値は爆発限界を説明できるように変化させてみよ.
