

化学反応ダイナミクス概論

三好 明 (東京大学工学部)

講義予定

1. 反応速度論
2. 燃焼反応解析
3. 化学反応の分子論

1. 反応速度論

1.1 素反応と反応機構

ex.) 水素の燃焼: $2 \text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}$ 

- 実際の反応ではない (× 3分子が衝突)
- 反応速度 r は $r = k[\text{H}_2]^2[\text{O}_2]$ に従わない

[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

[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A の濃度 (A) 反応速度定数: 濃度に依存しない [温度(圧力)に依存]

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

ex.) 一次反応: $\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$

速度式 (微分方程式): $-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \quad t=0$ における $[A]$

積分形速度式 (解): $[A] = [A]_0 \exp(-kt)$

演習[1]

反応 $2\text{A} \xrightarrow{k} \text{B}$ の $[A]$ に関する速度式を書き、解を求めよ. ($t=0$ で $[A]=[A]_0$)

速度式は $-\frac{1}{2} \frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$. 変形して $-\frac{d[A]}{[A]^2} = 2k dt$ (変数分離形)

両辺を積分すると $\frac{1}{[A]} = 2kt + C$. 初期条件から $C = \frac{1}{[A]_0}$ なので

$$\frac{1}{[A]} = 2kt + \frac{1}{[A]_0} \quad \text{または} \quad [A] = \frac{[A]_0}{2k[A]_0 t + 1}$$

[アレニウス式]

反応速度定数 k の温度依存性

前指数因子 (A) 活性化エネルギー (E_a) アレニウス式 (1.2a)

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

$k = A T^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 修正アレニウス式 (1.2b)

(R: モル気体定数, T: 絶対温度)

[反応機構]

- 現象を記述する素反応の集合

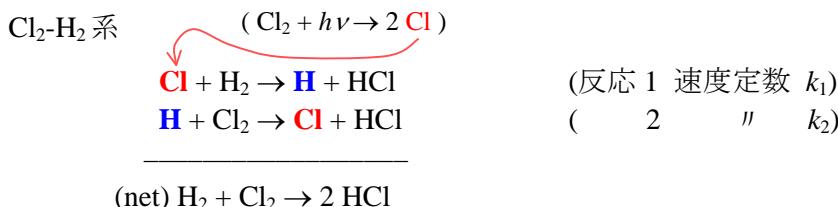
ex.) 水素燃焼



[反応速度論]

- 現象を反応機構で表すための方法論
(= 連立常微分方程式の応用)

1.2 直連鎖反応



いったん連鎖担体 (Cl or H) ができると連鎖的に進行
微分方程式

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{Cl}]}{dt} &= -k_1[\text{H}_2][\text{Cl}] + k_2[\text{Cl}_2][\text{H}] \\ \frac{d[\text{H}]}{dt} &= k_1[\text{H}_2][\text{Cl}] - k_2[\text{Cl}_2][\text{H}] \end{aligned}$$

$x = [\text{Cl}], y = [\text{H}]$, $r_1 = k_1[\text{H}_2], r_2 = k_2[\text{Cl}_2]$ とおくと ([Cl₂], [H₂] : 定数)

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -r_1x + r_2y \\ \frac{dy}{dt} &= r_1x - r_2y \end{aligned}$$

あるいは

$$\dot{\mathbf{x}} = \mathbf{Ax}. \text{ ただし } \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x \\ y \end{pmatrix}, \mathbf{A} = \begin{pmatrix} -r_1 & r_2 \\ r_1 & -r_2 \end{pmatrix} \quad (1.3)$$

(解法) \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

$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix}. \text{ ただし } \mathbf{S} = (\mathbf{s}_1 \ \mathbf{s}_2), \text{ 初期条件から } \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0 \quad (1.4)$$

演習[2]

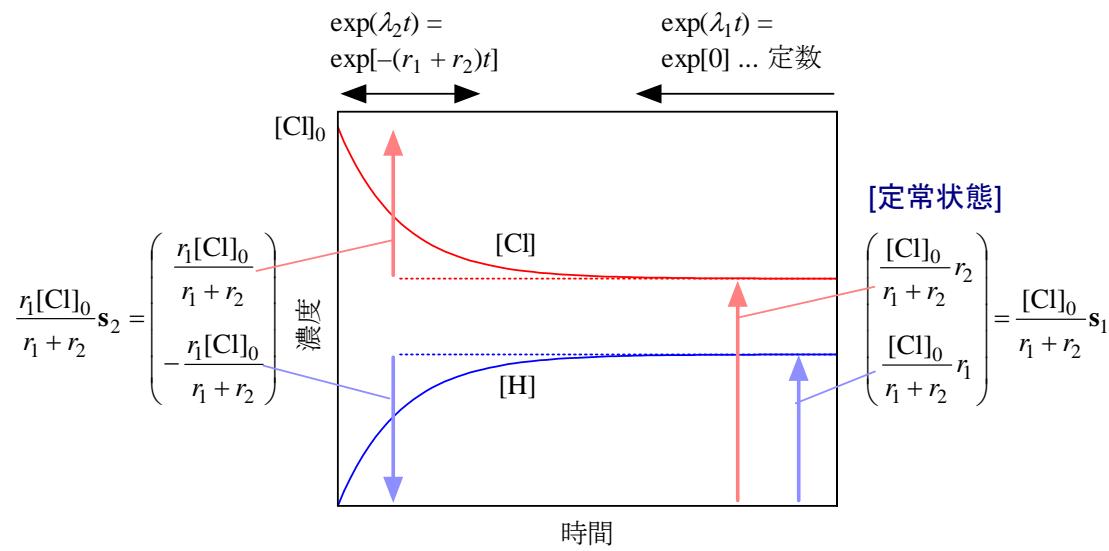
初期条件 $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} [\text{Cl}]_0 \\ 0 \end{pmatrix}$ について (1.3) を解き、解の様子を図示せよ。

(* 固有値 \leftarrow 固有方程式 $|\mathbf{A} - \lambda \mathbf{E}| = 0$, 固有ベクトル $\leftarrow \mathbf{As} = \lambda s$)

固有方程式は $f(\lambda) = \begin{vmatrix} -r_1 - \lambda & r_2 \\ r_1 & -r_2 - \lambda \end{vmatrix} = \lambda[\lambda + (r_1 + r_2)] = 0$.

よって $\lambda_1 = 0$, $\lambda_2 = -(r_1 + r_2)$; $\mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} r_2 \\ r_1 \end{pmatrix}$, $\mathbf{s}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \end{pmatrix}$.

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



[熱爆発]

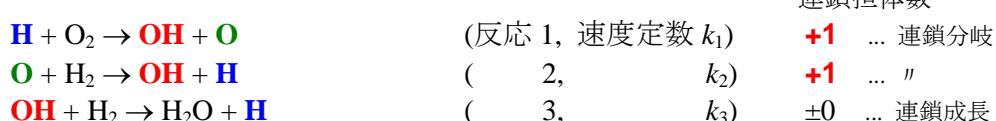
・ $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 混合気は発熱により反応を加速 (cf. アレニウス式) し爆発する

〈レポート課題 1〉

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

1.3 分岐連鎖反応

$\text{H}_2\text{-O}_2$ 系



いったん連鎖担体 ($\text{H}, \text{O}, \text{OH}$) ができると、連鎖担体は自己増殖



$r_1 = k_1[\text{O}_2]$, $r_2 = k_2[\text{H}_2]$, $r_3 = k_3[\text{H}_2]$ ($[\text{O}_2], [\text{H}_2]$: 定数) とおくと微分方程式は

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

演習[3]

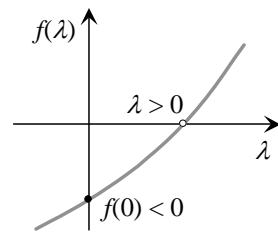
(1.5) の \mathbf{A} の固有方程式を書き、 \mathbf{A} が正の固有値を持つことを示せ。

(* $r_1, r_2, r_3 > 0$ である)

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

$$\lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3)\lambda^2 + r_2r_3\lambda - 2r_1r_2r_3 = 0$$

i) $f(0) = -2r_1r_2r_3 < 0$
ii) $\lambda > 0$ で $f(\lambda)$ は単調増加 ($\leftarrow \lambda^3, \lambda^2, \lambda$ の係数すべて正)
 $\rightarrow f(\lambda) = 0$ は正の根を持つ.



[連鎖爆発]

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

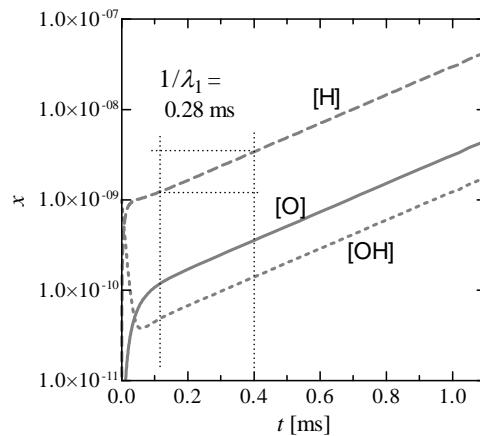
- $\lambda_i < 0$: 減衰項
- $\lambda_i = 0$: 定常状態項
- $\lambda_i > 0$: 発散項
- 最大固有値が $> 0 \rightarrow$ ラジカルは自己増殖して 連鎖爆発に至る

ex.) 1000 K, 0.01 atm, H₂:O₂ = 2:1, $x(\text{OH})_0 = 1 \times 10^{-9}$

(資料 1 - 図 1.1)

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

$$\mathbf{s}_1 = \begin{pmatrix} 0.994 \\ 0.104 \\ 0.041 \end{pmatrix} \propto \begin{pmatrix} [\text{H}] \\ [\text{O}] \\ [\text{OH}] \end{pmatrix}$$



(レポート課題 2)

a) 1000 K, 0.01 atm, H₂:O₂ = 2:1 混合気について、資料 1-表 1.3 の $k_1 \sim k_3$ [(4), (11) は不要] を用いて、(1.5) の \mathbf{A} の 3 つの固有値と固有ベクトルを octave などを用いて数値的に計算せよ.
(<http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nugc2008/> を参照)

b) 上の混合気中に $t = 0$ 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 濃度の時間変化を図示せよ.* (資料 1-図 1.1 と同じになる) 時間変化のどこが、a) で求めた固有値と固有ベクトルに対応するかを、考察せよ。

* [解法 1] 解の係数を数値的に求める: $\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \\ a_3 e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}, \mathbf{S} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3), \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0$

[解法 2] 微分方程式の解を直接数値的に求める。(octave では lsode を使う)
