

化学反応解析概論

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. 化学反応の熱力学

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

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

A の濃度 反応速度定数: 濃度に依存しない [温度(圧力)に依存]

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

速度式 (微分方程式): $-\frac{d[\text{A}]}{dt} = k[\text{A}]$

積分形速度式 (解): $[\text{A}] = [\text{A}]_0 \exp(-kt)$ $t=0$ における $[\text{A}]$

演習 1.1

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

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

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

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

[アレニウス式]

反応速度定数 k の温度依存性

前指数因子 $k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 活性化エネルギー アレニウス式 (1.2a)

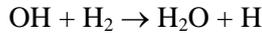
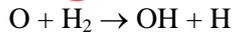
$k = A T^b \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$ 修正アレニウス式 (1.2b)

(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



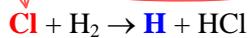
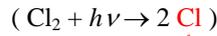
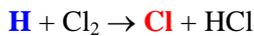
... (資料1-表 1.1)

化学種 (species) = 原子と分子の総称

[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Cl₂-H₂系(反応 1 速度定数 k_1)(2 " k_2)

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

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

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = k_1[\text{H}_2][\text{Cl}] - k_2[\text{Cl}_2][\text{H}]$$

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

$$\frac{dx}{dt} = -r_1x + r_2y$$

$$\frac{dy}{dt} = r_1x - r_2y$$

あるいは

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

(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

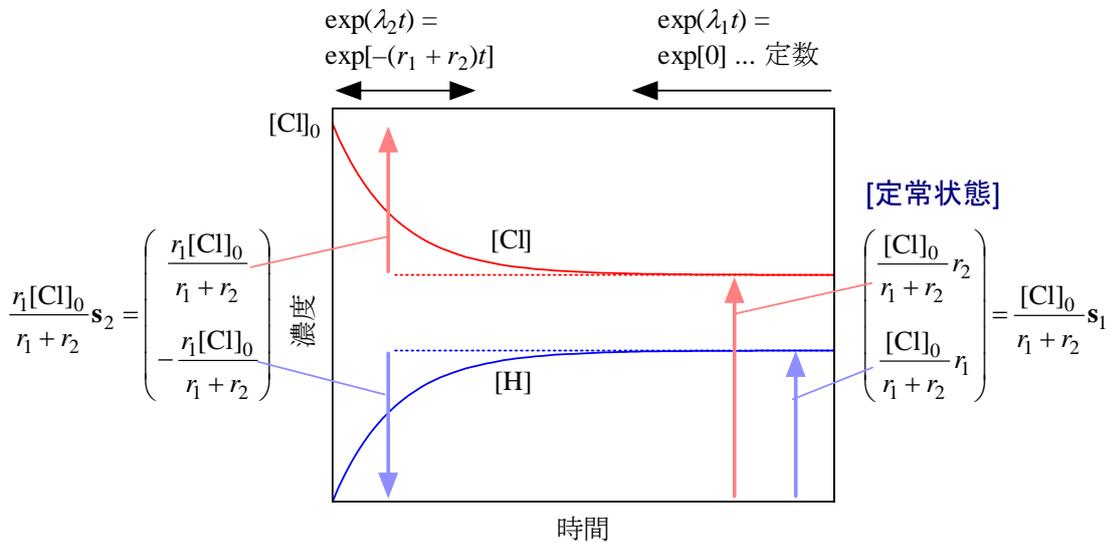
$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix}. \quad \text{ただし } \mathbf{S} = (\mathbf{s}_1 \ \mathbf{s}_2), \quad \text{初期条件から } \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0 \quad (1.4)$$

演習 1.2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 ← 固有方程式 $|\mathbf{A} - \lambda\mathbf{E}| = 0$, 固有ベクトル ← $\mathbf{A}\mathbf{s} = \lambda\mathbf{s}$)

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

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

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]

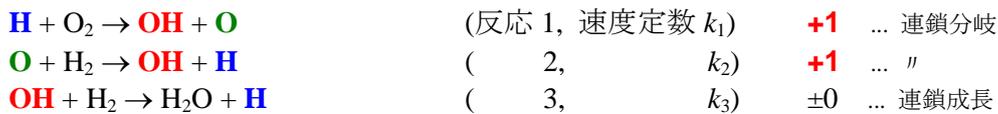
・ $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 混合気は発熱により反応を加速 (cf. アレニウス式) し爆発する

<レポート課題 1>

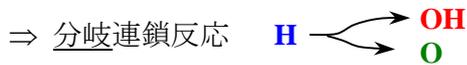
298 K, 1 atm, $\text{Cl}_2\text{:H}_2 = 1\text{:}1$ 混合気に閃光を照射して $t = 0$ で $x(\text{Cl})_0$ [モル分率] = 1 ppm (1×10^{-6}) の Cl 原子を生成した. 資料 1-表 1.2 の反応速度定数から、定常状態における [Cl], [H] を計算せよ (単位: mol cm^{-3}).

1.3 分岐連鎖反応

$\text{H}_2\text{-O}_2$ 系



いったん連鎖担体 (H, O, 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

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

演習 1.3

(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)

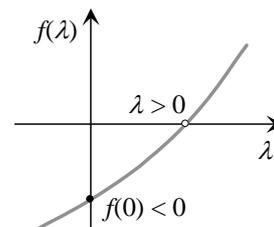
$$\text{固有方程式: } f(\lambda) = - \begin{vmatrix} -r_1 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix}$$

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

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]

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

・ $\lambda_i < 0$: 減衰項

・ $\lambda_i = 0$: 定常状態項

・ $\lambda_i > 0$: 発散項

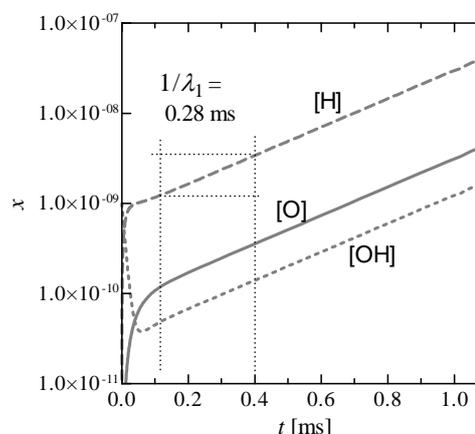
・ 最大固有値が $> 0 \rightarrow$ ラジカルは自己増殖して連鎖爆発に至る

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

(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, $\text{H}_2:\text{O}_2 = 2:1$ 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/nugc2010/> 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) 時間変化のところが、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)