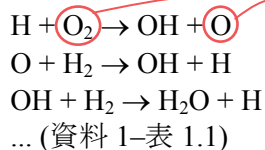


[反応機構]

- ・現象を記述する素反応の集合 → (原理的には) いかなる条件においても現象を再現できる

ex.) 水素燃烧

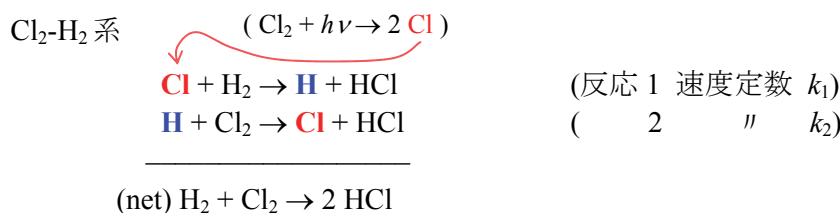


化学種 (species) = 原子と分子の総称

[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 直連鎖反應



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

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

$$\frac{d[H]}{dt} = k_1[H_2][Cl] - k_2[Cl_2][H]$$

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

$$\frac{dx}{dt} = -r_1 x + r_2 y$$

$$\frac{dy}{dt} = r_1 x - r_2 y$$

あるいは

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

(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

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

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

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

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。

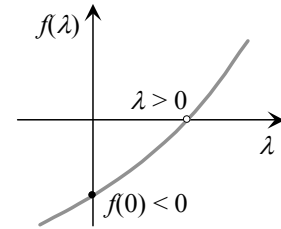
(* $r_1, r_2, r_3 > 0$ である)

$$\text{固有方程式: } f(\lambda) = - \begin{vmatrix} -r_1 - \lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2 - \lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3 - \lambda \end{vmatrix} \\ = \lambda^3 + (r_1 + r_2 + r_3)\lambda^2 + r_2r_3\lambda - 2r_1r_2r_3 = 0$$

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]

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

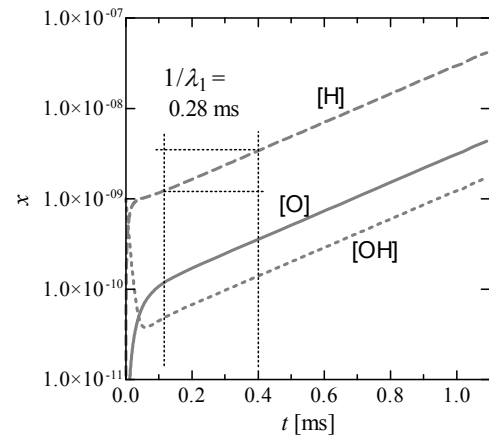
・ 最大固有値が $> 0 \rightarrow$ ラジカルは自己増殖して連鎖爆発に至る

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/nugc2012/> を参照)

オプション

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)