

2. 反応解析

2.1 感度解析

(規格化された) 感度係数

$$S_{ij} = \frac{k_j}{c_i} \frac{\partial c_i}{\partial k_j} = \frac{\partial \ln c_i}{\partial \ln k_j} \quad (2.1)$$

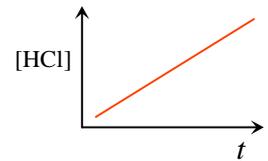
ex.) Cl₂-H₂ 系



・ 定常状態の HCl 生成速度 (= 総括速度)

$$\frac{d[\text{HCl}]}{dt} = k_1[\text{Cl}]_{\text{ss}}[\text{H}_2] + k_2[\text{H}]_{\text{ss}}[\text{Cl}_2] = \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} \quad (2.2)$$

$$[\text{HCl}] \approx \frac{2r_1 r_2 [\text{Cl}]_0}{r_1 + r_2} t \quad (2.3)$$



演習[5]

(2.3) から [HCl] の r_1, r_2 に対する感度係数 $S([\text{HCl}], r_1), S([\text{HCl}], r_2)$ を求めよ。
 $[\text{H}_2]:[\text{Cl}_2] = 1:1$, 表 1.2 の $k(298 \text{ K})$, から S の値を求めよ。

$$\frac{\partial [\text{HCl}]}{\partial r_1} = 2r_2 [\text{Cl}]_0 \frac{\partial [r_1 / (r_1 + r_2)]}{\partial r_1} t = \frac{2r_2^2 [\text{Cl}]_0}{(r_1 + r_2)^2} t \rightarrow S([\text{HCl}], r_1) = \frac{r_2}{r_1 + r_2} = 0.9992 \approx 1$$

$$\text{同様に } S([\text{HCl}], r_2) = \frac{r_1}{r_1 + r_2} = 0.0008 \approx 0$$

* この問題の場合は解析式が得られているので $r_1 \ll r_2$ から (2.3) \rightarrow $[\text{HCl}] \approx 2r_1 [\text{Cl}]_0 t$

[律速段階]

- ・ 反応 1 (Cl + H₂) が反応系の律速段階 (= 総括速度を支配)
- ・ k_2 の値は $\gg k_1$ である限り重要でない * 反応 2 が 不要なわけではない!

[感度係数の意味]

- 1) S 大 \rightarrow 律速段階
- 2) S 小 \rightarrow 律速でない速い反応 or 不要な遅い反応

2.2 反応経路解析

[寄与率]

- ・ 化学種の生成・消滅に占める, ある反応の割合

[経路解析]

- ・ 燃料等の主要な消費経路の解析
 ex.) 資料 2 - 図 2.1
- ・ 主要な反応経路が抽出できる / 律速段階かどうかは判別できない

2.3 近似解析

例題[1]

図 2.2 の $t = 0.04 \sim 5.0$ ms で

$$[\text{H}_2\text{O}] \approx [\text{H}] \approx [\text{H}]_0 \exp(kt)$$

$$[\text{O}] \approx [\text{O}]_0 \exp(kt)$$

$$[\text{OH}] \approx [\text{OH}]_0 \exp(kt)$$

が成立することを示せ. またこのときの $-\Delta[\text{O}_2] : -\Delta[\text{H}_2] : [\text{H}_2\text{O}]$ を求めよ.

$r_1 \ll r_2, r_3 \rightarrow$ 反応 (1) が律速段階. OH, O は直ちに (2) (3) で反応すると仮定すると



$$d[\text{H}] / dt = 2r_1[\text{H}] \rightarrow [\text{H}] = [\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

$$d[\text{H}_2\text{O}] / dt = d[\text{H}] / dt \rightarrow [\text{H}_2\text{O}] \approx [\text{H}]$$

$$* 2r_1 = 4.6 \times 10^3 \text{ s}^{-1} \rightarrow e \text{ 倍になるのに } 0.22 \text{ ms}$$

$$\text{O に擬定常状態を仮定すると } r_1[\text{H}] = r_2[\text{O}] \rightarrow [\text{O}] = (r_1 / r_2)[\text{H}] = 0.13[\text{H}] = 0.13[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

$$\text{同様に } 2r_1[\text{H}] = r_3[\text{OH}] \rightarrow [\text{OH}] = (2r_1 / r_3)[\text{H}] = 0.047[\text{H}] = 0.047[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t)$$

* (E1) が 1 進行すると O_2 が 1 減少, H_2 が 3 減少, H_2O は 2 増加

$$\rightarrow -\Delta[\text{O}_2] : -\Delta[\text{H}_2] : [\text{H}_2\text{O}] = 1 : 3 : 2$$

演習[6]

HO_2 の (I) $t = 2 \sim 3$ ms および (II) $t = 4 \sim 5$ ms の近似解を示せ. 寄与率解析から (I) では HO_2 は反応 (4) で生成し, 消失は無視できる. (II) では (4) による生成と (5) による消失がほぼ釣り合っている.

$$\text{(I) } r_4 \ll r_1 \text{ であるので } d[\text{HO}_2] / dt = r_4[\text{H}] \rightarrow [\text{HO}_2] = (r_4 / 2r_1)[\text{H}]_0 [\exp(2r_1 t) - \exp(2r_1 t_0)]$$

$$\approx (r_4 / 2r_1)[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t) = 0.0074[\text{H}]_0 \exp(2r_1 t) \quad (t_0 = 2 \text{ ms})$$

$$\text{(II) } \text{HO}_2 \text{ の定常状態: } r_4[\text{H}] = k_{11}[\text{H}][\text{HO}_2] \rightarrow [\text{HO}_2] = r_4 / k_{11} = 3.1 \times 10^{-13} \text{ mol cm}^{-3}$$

[レポート課題 5]

図 2.2 の条件で Chemkin* で計算を行い $t \sim 0.5$ ms 付近の HO_2 濃度の変化を, 寄与率や感度係数から説明せよ.

* 反応機構は <http://www.frad.t.u-tokyo.ac.jp/~miyoshi/nugc2007/> からダウンロードせよ.