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: $2\,H_2 + O_2 \rightarrow 2\,H_2O$

- 実際の反応ではない (× 3 分子が衝突)
- 反応速度 r は $r = k[H_2]^2[O_2]$ 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 $m\mathrm{A} + n\mathrm{B} + ... \rightarrow i\mathrm{X} + j\mathrm{Y} + ...$ の反応速度

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]

$$r = -\frac{1}{m}\frac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = -\frac{1}{n}\frac{\mathrm{d[B]}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{i}\frac{\mathrm{d[X]}}{\mathrm{d}t} = \frac{1}{j}\frac{\mathrm{d[Y]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]^m[\mathrm{B}]^n \cdots \qquad (1.1)$$

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

速度式 (微分方程式): $-\dfrac{\mathrm{d[A]}}{\mathrm{d}t} = k[\mathrm{A}]$

$t = 0$ における [A]

積分形速度式 (解): $[\mathrm{A}] = [\mathrm{A}]_0 \exp(-kt)$

演習 1.1

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

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

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

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

[アレニウス式]

反応速度定数 k の温度依存性

前指数因子　　　活性化エネルギー

$$k = A\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right) \qquad \text{アレニウス式} \qquad (1.2a)$$

$$k = AT^b\exp\left(-\frac{E_\mathrm{a}}{RT}\right) \qquad \text{修正アレニウス式} \qquad (1.2b)$$

(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

化学種 (species) = 原子と分子の総称

$H + O_2 \to OH + O$
$O + H_2 \to OH + H$
$OH + H_2 \to H_2O + H$
... (資料 1–表 1.1)

[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

Cl_2-H_2 系 ($Cl_2 + h\nu \to 2\,Cl$)

$Cl + H_2 \to H + HCl$ (反応 1 速度定数 k_1)
$H + Cl_2 \to Cl + HCl$ (2 〃 k_2)

(net) $H_2 + Cl_2 \to 2\,HCl$

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

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

x = [Cl], y = [H] , $r_1 = k_1[H_2]$, $r_2 = k_2[Cl_2]$ とおくと ($[Cl_2]$, $[H_2]$: 定数)

$$\frac{\mathrm{d}x}{\mathrm{d}t} = -r_1 x + r_2 y$$
$$\frac{\mathrm{d}y}{\mathrm{d}t} = r_1 x - r_2 y$$

あるいは

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

(解法) **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

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

演習 1.2

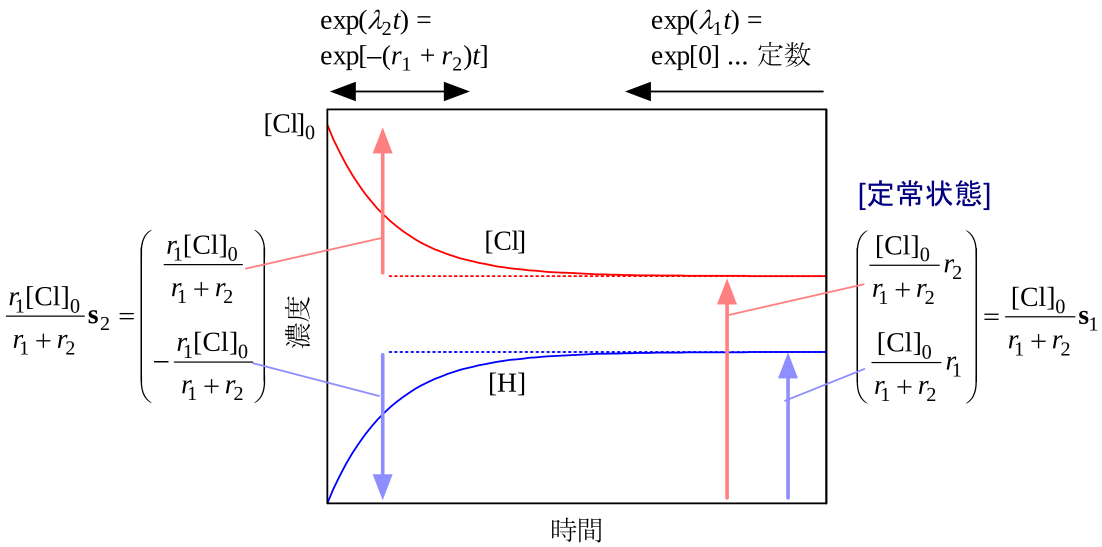
初期条件 $\mathbf{x}_0 = \begin{pmatrix} [\mathrm{Cl}]_0 \\ 0 \end{pmatrix}$ について (1.3) を解き、解の様子を図示せよ。

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

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



[熱爆発]

・H_2-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, Cl_2:H_2 = 1:1 混合気に閃光を照射して $t = 0$ で $x(\mathrm{Cl})_0$ [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

H_2-O_2 系

		連鎖担体数	
H + O_2 → **OH** + **O**	(反応 1, 速度定数 k_1)	**+1**	... 連鎖分岐
O + H_2 → **OH** + **H**	(2, k_2)	**+1**	... 〃
OH + H_2 → H_2O + **H**	(3, k_3)	±0	... 連鎖成長

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

⇒ 分岐連鎖反応 **H** → **OH**, **O**

$r_1 = k_1[\mathrm{O_2}],\ r_2 = k_2[\mathrm{H_2}],\ r_3 = k_3[\mathrm{H_2}]$ ($[\mathrm{O_2}], [\mathrm{H_2}]$: 定数) とおくと微分方程式は

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

演習 1.3

(1.5) の **A** の固有方程式を書き、**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)

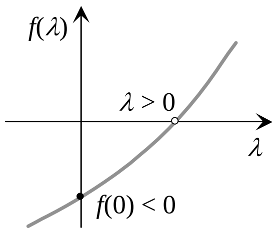
固有方程式: $f(\lambda) = -\begin{vmatrix} -r_1-\lambda & r_2 & r_3 \\ r_1 & -r_2-\lambda & 0 \\ r_1 & r_2 & -r_3-\lambda \end{vmatrix}$

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

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]

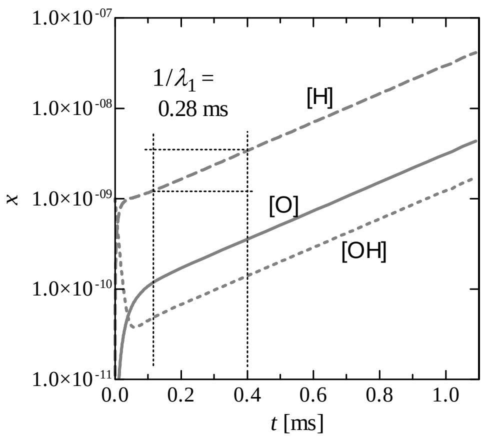
一般解： $\mathbf{x} = \mathbf{S}\begin{pmatrix} a_1e^{\lambda_1 t} \\ a_2e^{\lambda_2 t} \\ a_3e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}$

・$\lambda_i < 0$: 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, H_2:O_2 = 2:1, $x(\mathrm{OH})_0 = 1\times10^{-9}$
(資料 1 – 図 1.1)
$\lambda_{\max} = \lambda_1 = 3.63\times10^3\ \mathrm{s}^{-1} \rightarrow \tau_1 = 0.28$ ms

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



〈レポート課題 2〉

a) 1000 K, 0.01 atm, H_2:O_2 = 2:1 混合気について、資料 1–表 1.3 の k_1~k_3 [(4), (11) は不要] を用いて、(1.5) の **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/nugc2011/ を参照)

b) 上の混合気中に $t = 0$ で $x(\mathrm{OH})_0$ [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: $\mathbf{x} = \mathbf{S}\begin{pmatrix} a_1e^{\lambda_1 t} \\ a_2e^{\lambda_2 t} \\ a_3e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}$, $\mathbf{S} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3)$, $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1}\mathbf{x}_0$

[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)