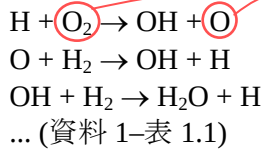


[反応機構]

・ 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

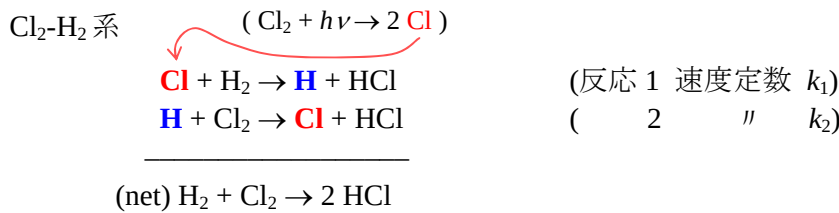
ex.) 水素燃焼



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

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 = [Cl], y = [H], r₁ = k₁[H₂], r₂ = k₂[Cl₂] とおくと ([Cl₂], [H₂]: 定数)

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -r_1 x + r_2 y \\ \frac{dy}{dt} &= r_1 x - r_2 y \end{aligned}$$

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) **A** の固有値を λ₁, λ₂ 対応する固有ベクトルを **s**₁, **s**₂, **S** = (**s**₁ **s**₂) とすると一般解は

$$\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \end{pmatrix} \quad (1.4)$$

a₁, a₂ は初期条件から求める: $\begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0$

* 固有値 ← 固有方程式 |**A** - λ**E**| = 0, 固有ベクトル ← **A****s**_i = λ_i**s**_i

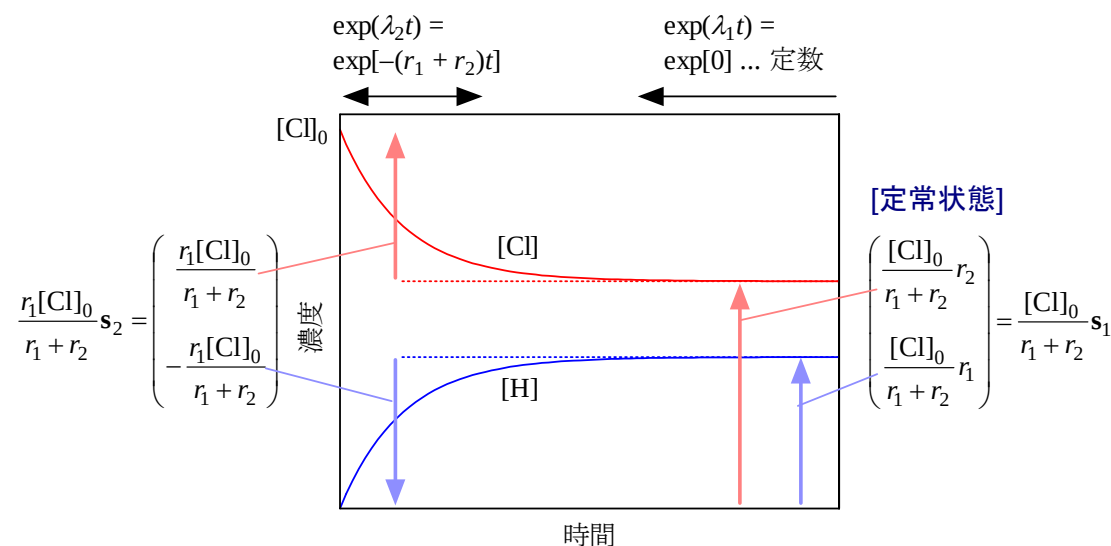
演習 1.2

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

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

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



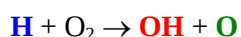
[熱爆発]

・ $\text{H}_2\text{-Cl}_2$ 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, $\text{Cl}_2:\text{H}_2 = 1:1$ 混合気に関光を照射して $t = 0$ 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}).

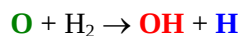
1.3 分岐連鎖反応

H₂-O₂ 系

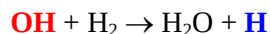
(反応 1, 速度定数 k_1)

連鎖担体数

+1 ... 連鎖分岐

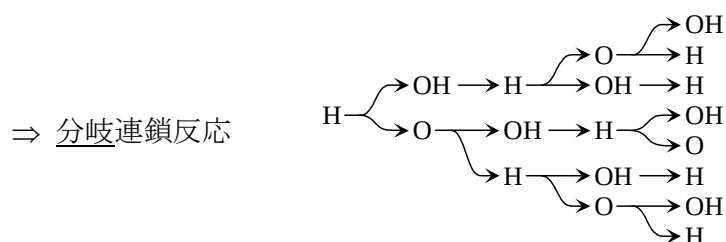
 $(2, k_2)$

+1 ... //

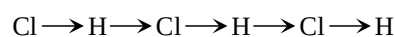

$$(3, k_3)$$

±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



cf.) 直連鎖反応



$r_1 = k_1[\text{O}_2]$, $r_2 = k_2[\text{H}_2]$, $r_3 = k_3[\text{H}_2]$ ($[\text{O}_2]$, $[\text{H}_2]$: 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)

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

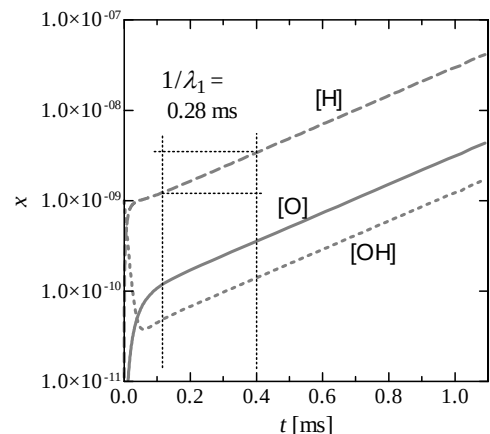
- ・ 最大固有値が $> 0 \rightarrow$ ラジカルは自己増殖して連鎖爆発に至る

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/nugc2014/> 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: $\mathbf{x} = \mathbf{S} \begin{pmatrix} a_1 e^{\lambda_1 t} \\ a_2 e^{\lambda_2 t} \\ a_3 e^{\lambda_3 t} \end{pmatrix}, \quad \mathbf{S} = (\mathbf{s}_1, \mathbf{s}_2, \mathbf{s}_3), \quad \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \\ a_3 \end{pmatrix} = \mathbf{S}^{-1} \mathbf{x}_0$

[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)