

化学反応速度

春日 悠

2016年5月19日

目次

1 化学反応	1
2 反応速度	1
3 単位の変換	2
4 流れの中での反応	2

1 化学反応

単純に化学反応というと、水素と酸素が反応して水ができる、などという。実際の反応では、不安定で短時間しか存在しないラジカル(不対電子をもつ原子や分子)が関わっており、そう単純ではない。

反応の最初と最後だけで表された反応を総括反応(global reaction)といい、途中のラジカルの反応まで含んだ形で表された反応を素反応(elementary reaction)という。ある反応、たとえば水素が燃えるとか、メタンが燃えるとか、そういった反応に関して考えられた反応式一式のことを反応機構(reaction mechanism)という。素反応で表された反応機構を詳細反応機構(detailed kinetics mechanism)という。反応機構は物質を反応でつないだネットワークを表している。反応のネットワークの経路のことを反応パスというが、注目している現象に対してはあまり重要でない反応パスや生成物も存在する。そういう反応パスや生成物を省いて簡略化した(総括反応を含んだ)反応機構を簡略化反応機構(reduced kinetics mechanism)という。

2 反応速度

ある化学式 A, B, C があったとして、それらの化学反応が次のように表されるとする。



ここで a, b, c を量論係数 (stoichiometric coefficient) という。

上の化学反応における反応速度 (reaction rate) R [$\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$] は、たとえば次式の形で表される。

$$R = k[A]^a[B]^b \quad (2)$$

ここで、 $[A], [B]$ はそれぞれの物質の濃度 [kmol/m^3]、 a, b は反応次数と呼ばれる。素反応の場合、反応次数は量論係数と一致するが、総括反応ではそうとは限らない。反応速度式は、反応によっては反応式に表示されていない物質の濃度が含まれる場合もある。

k は反応速度定数で、次のアレニウスの式で表される。

$$k = AT^\alpha \exp(-E/RT) \quad (3)$$

ここで A は頻度因子、 α は温度の指数、 E は活性化エネルギー [J/kmol]、 R は気体定数 ($= 8314.5 \text{ J}/\text{kmol} \cdot \text{K}$)、 T は温度 [K] である。反応速度定数と頻度因子の単位は、反応速度式の濃度の次数に依存する。反応次数を $n = a + b$ とすると、反応速度定数 k の単位は $[(\text{m}^3/\text{kmol})^{n-1}/\text{s}]$ である。したがって、頻度因子 A の単位は $[(\text{m}^3/\text{kmol})^{n-1}/\text{K}^\alpha \cdot \text{s}]$ である。

反応の次数や頻度因子、活性化エネルギーの値は反応によって異なり、これらは文献から得られる。

3 単位の変換

頻度因子や活性化エネルギーの値は、文献から得られるが、単位が求めるものと異なる場合がある。たとえば、文献の単位が $\text{kcal}, \text{cm}, \text{mol}$ で、これを $\text{J}, \text{m}, \text{kmol}$ に変換する場合は、次のようになる。

活性化エネルギー

$$E [\text{kcal}/\text{mol}] \rightarrow 4.184 \times 10^6 E [\text{J}/\text{kmol}] \quad (4)$$

頻度因子

$$A [(\text{cm}^3/\text{mol})^{n-1}/\text{K}^\alpha \cdot \text{s}] \rightarrow 10^{-3(n-1)} A [(\text{m}^3/\text{kmol})^{n-1}/\text{K}^\alpha \cdot \text{s}] \quad (5)$$

4 流れの中での反応

アレニウスの式を見てわかるように、温度が上がると反応速度は急激に大きくなるが、同時に反応物はすぐに使い果たされてしまう。こういう状況では、反応速度は動力学的 (kinetic) な反応速度よりも反応に必要な物質が拡散してくるかどうかによって決まる。この状態を拡散律速であるという。逆に、反応物は十分にあるが温度が低く反応速度が動力学的な反応速度によって決まる状態は、反応律速であるという。

流れる流体の反応(燃焼)において、流れが乱流である場合、高温で反応が十分に速ければ、反応速度は渦の時間スケールで決まると考えることができる。乱流統計量である乱流エネルギー k [m^2/s^2] とエネルギー散逸率 ϵ [m^2/s^3] により、渦の時間スケールは k/ϵ [s] と表されるので、反応速度は ϵ/k [1/s] に比例すると考えられる。

$$R_{i,r} = v_{i,r} \rho A \frac{\epsilon}{k} \min \left(\frac{Y_R}{v_{R,r} M_R} \right) \quad (6)$$

ここで i は注目している化学種、 r は注目している反応、 $R_{i,r}$ [$\text{kmol}/\text{m}^3 \cdot \text{s}$] は反応 r における化学種 i の反応速度、 $v_{i,r}$ は反応 r における反応物 i の量論係数、 ρ は密度(厳密には Favre 平均化された密度)、 Y_i は化学種 i の質量分率、 M_i [kg/kmol] は化学種 i の分子量、 A はモデル定数である。min の部分については、 R は反応物を意味し、反応物それぞれで計算された中で最も小さな値を取るという意味である。上式に生成物が少ない場合の効果を含めることもできる。

$$R_{i,r} = v_{i,r} \rho A \frac{\epsilon}{k} \min \left(\frac{Y_R}{v_{R,r} M_R}, B \frac{\sum_P Y_P}{\sum_P v'_{P,r} M_P} \right) \quad (7)$$

ここで min の部分の P は生成物を意味し、 v'_i は生成物 i の量論係数であり、 B はモデル定数である。上記のモデルを渦消散モデル (eddy dissipation model)[2] という。このモデルは予混合燃焼でも拡散燃焼でもどちらでも用いることができる。

モデル定数 A 、 B の値については、Magnussen らは $A = 4$ 、 $B = 0.5$ を用いている。このモデルは逆反応(熱解離)を想定していないため、そのまま単純に用いると反応による温度を高めにより予測する可能性が高い。また、このモデルでは生成物を考慮した場合、生成物がないとまったく反応しないという問題がある。それに対処するために、初期状態に少し生成物を含ませるか、反応物に微量の生成物を含めおく。生成物の効果は、予混合燃焼のときに問題になるらしい。反応速度を生成物に依存させたくない場合は、 B の値を大きくすればよい。

反応律速である低温度領域を含む場で渦消散モデルを用いる場合は、動力的な反応速度と併用されることがある。渦消散モデルで予測される反応速度と動力的な反応速度を比べ、値が小さいほうを取るのである。その場合、動力的な反応速度の影響で火が着きにくいので、着火には工夫がいる。渦消散モデルのみで計算して火を着けた後、動力的な反応速度を有効にするというのがひとつの手である。

参考文献

- [1] H. K. Versteeg, W. Malalasekera : 数値流体力学 [第 2 版], 森北出版 (2011) .
- [2] B. F. Magnussen and B. H. Hjertager : On mathematical modeling of turbulent combustion with special emphasis on soot formation and combustion, 16th Symposium (International) on Combustion, The Combustion Institute (1977) .