Chap 3. 회분 반응기 데이터 해석

● 실험용 회분 반응기
-보통은 등온 일정 부피에서 조작
-보조 장치나 계기가 필요치 않다.
-균일계 반응속도 데이터를 얻는데 사용

● 흐름 반응기
-불균일계 반응의 반응속도 데이터을 얻는데 사용된다.

● 회분 반응기에서 반응의 진행 정도를 측정하는 방법
-주어진 성분의 농도 측정 : 직접적인 방법
-전기전도도 및 굴절률과 같은 물성치의 변화 측정
-일정 부피계에서 전압 변화에 의한 방법
-일정 압력계에서 부피 변화에 의한 방법
} 농도에 변화에 따른 :물성치의 변화를 측정하는 간접적인 방법

● 반응속도 데이터를 해석하는 방법
-적분법:

1. 반응속도의 특별한 형태를 가정한 후 적분등 수학적 조작을 한 후 실험적을 측정된 농도 데이터가 직선상에 있는지 확인
2. 실험 데이터가 직선상에 있지 않을 경우 다른 속도식을 가정하여 위의 단계를 반복

-미분법: 실험에서 측정된 시간 대 농도 데이터를 가지고 직접 $1/V(dN_i/dt)$를 구하고, 이렇게 얻어진 속도 데이터를 가지고 반응 속도식을 회귀 분석을 통하여 구함

3.1 일정 부피 회분 반응기

● 일정 부피계에서 성분 i의 반응속도

$$r_i = \frac{1}{V}\frac{dN_i}{dt} = \frac{d(N_i/V)}{dt} = \frac{dC_i}{dt}$$

-이상 기체 법칙을 사용하면(C=P/RT)

$$r_i = \frac{1}{RT}\frac{dp_i}{dt}$$

- 일정 부피계에서 얻은 전압 데이터 해석

$aA + bB + \cdots = rR + sS + \cdots$과 같은 반응에서 전압 π의 변화를 이용하여 반응물 A의 분압은 다음과 같이 구할 수 있다.

$$p_A = C_A RT = p_{A0} - \frac{a}{\Delta n}(\pi - \pi_0)$$

생성물 R의 분압은 다음과 같이 주어진다.

$$p_R = C_R RT = p_{R0} + \frac{r}{\Delta n}(\pi - \pi_0)$$

$$\Delta n = r + s + \cdots - (a + b + \cdots)$$

=(생성물쪽의 양론계수의 합)-(반응물 쪽의 양론계수의 합)

- 전화율(conversion) X_A

= (반응한 A의 몰수)/(초기의 A의 몰수)

$$X_A = \frac{(N_{A0} - N_A)}{N_{A0}} = 1 - \frac{N_A}{N_{A0}} = 1 - \frac{C_A}{C_{A0}}$$

- 적분법에 의한 데이터 해석

(1) 비가역 단분자형 1차 반응

$A \rightarrow Product$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A$$

위 식을 적분하면 다음과 같은 결과를 얻을 수 있다.

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = kt$$

또는, 전화율의 항으로 다음과 같이 된다.

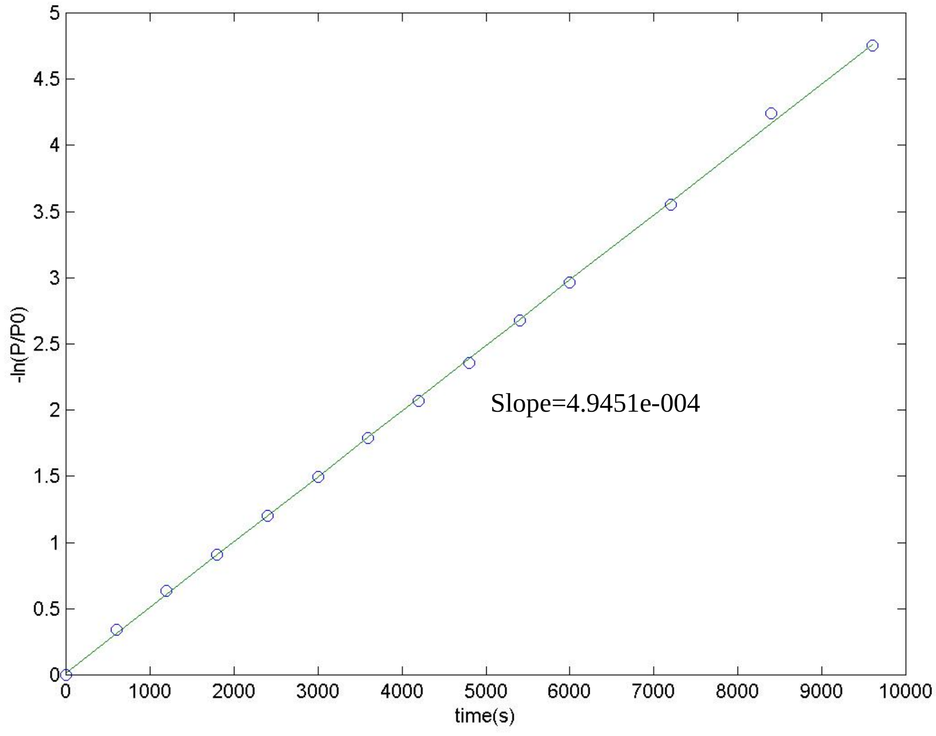
$$-\ln(1 - X_A) = kt$$

그림 3.1과 같이 $-\ln(C_A/C_{A0})$, $-\ln(1 - X_A)$를 y축에, 시간 t를 x축에 도시

하였을 때 직선이 되면, 그 기울기가 반응 속도 상수 k가 된다.

예) $2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$의 반응에 대하여 다음과 같은 실험 결과를 얻었다. 이 반응이 1차 반응인지를 확인하라.

Time(s)	$P_{N_2O_5}$ (Torr)	Time(s)	$P_{N_2O_5}$ (Torr)
0	348.4	4200	44
600	247	4800	33
1200	185	5400	24
1800	140	6000	18
2400	105	7200	10
3000	78	8400	5
3600	58	9600	3
-	-	∞	0



실험 데이터가 직선상에 있다고 볼 수 있으므로 1차 반응이라 할 수 있다.

(2) 비가역 2분자형 2차 반응

$A + B \rightarrow Product$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B$$

반응 속도식을 전화율을 이용하여 다시쓰면

$$-r_A = C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}(1 - X_A)C_{B0}(1 - C_{A0}/C_{B0}\,X_A)$$

$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}}$ 라 두고 변수 분리하여 적분하면

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1 - X_A)(M - X_A)} = C_{A0}k\int_0^t dt$$

위식을 부분 분수로 나누고 적분하여 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\frac{1 - X_B}{1 - X_A} = \ln\frac{M - X_A}{M(1 - X_A)} = \ln\frac{C_B C_A}{C_{B0} C_A} = \ln\frac{C_B}{MC_A}$$

$$= C_{A0}(M - 1)kt = (C_{B0} - C_{A0})kt\,, \qquad M \neq 1$$

그림 3.2와 같이 $\ln(C_B/C_A)$, $\ln[M - X_A/M(1 - X_A)]$를 y축에, 시간 t를 x축에 도시하였을 때 직선이 되면, 그 기울기가 $(C_{B0} - C_{A0})k$ 가 된다.

- $2A \rightarrow Product$ 인 경우(또는 M=1인 경우)

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A^2$$

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = kt$$

전화율을 써서 나타내면

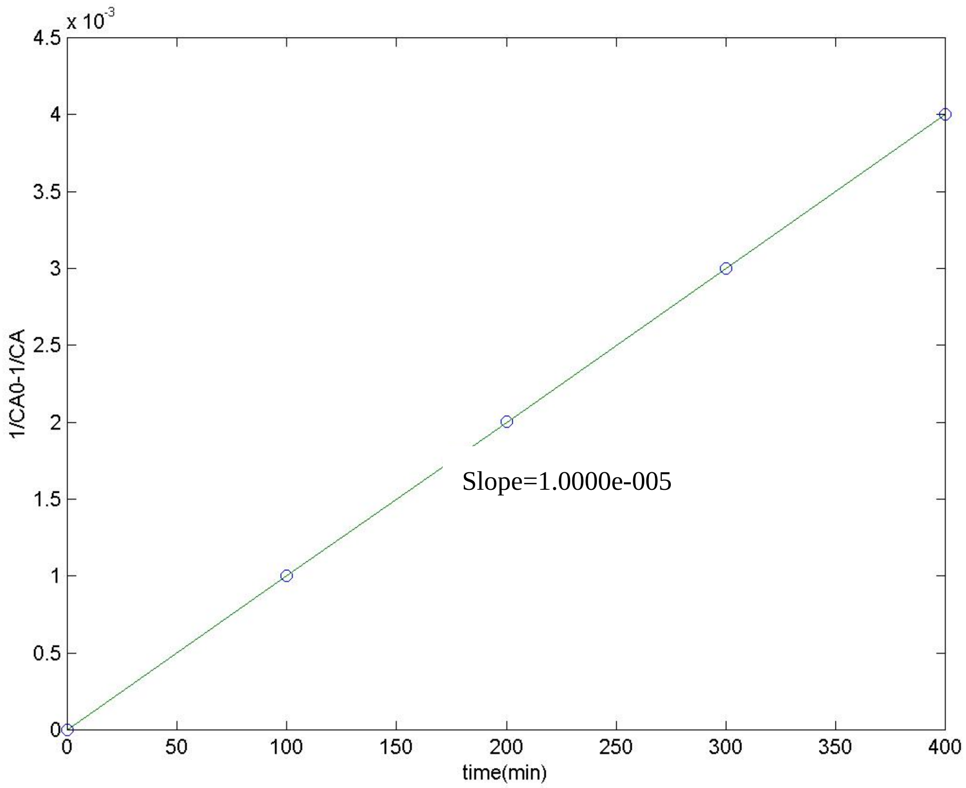
$$-r_A = C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = kC_{A0}^2(1-X_A)^2$$ 이고,

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{C_{A0}}\frac{X_A}{1-X_A} = kt$$

예) 연습문제 3.11

$A \rightarrow R$



실험 데이터가 직선상에 있으므로 2차 반응이라 할 수 있다.

- $A + 2B \rightarrow Product$ 인 경우

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B = kC_{A0}^2(1-X_A)(M-2X_A)$$

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\ln\frac{C_B C_{A0}}{C_{B0}C_A} = \ln\frac{M-2X_A}{M(1-X_A)} = C_{A0}(M-2)kt, \quad M \neq 2$$

M=2인 경우

$$\frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}} = \frac{1}{C_{A0}}\frac{X_A}{1-X_A} = 2kt$$

(3) 비가역 3분자형 3차 반응

$A + B + D \rightarrow Product$

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_D = kC_{A0}^3(1-X_A)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A\right)\left(\frac{C_{D0}}{C_{A0}} - X_A\right)$$

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{1}{(C_{A0}-C_{B0})(C_{A0}-C_{D0})}\ln\frac{C_{A0}}{C_A} + \frac{1}{(C_{B0}-C_{D0})(C_{B0}-C_{A0})}\ln\frac{C_{B0}}{C_B} + \frac{1}{(C_{D0}-C_{A0})(C_{D0}-C_{B0})}\ln\frac{C_{A0}}{C_A} = kt$$

$C_{D0} >> C_{A0}, C_{B0}$ 인 경우에는 D의 농도는 반응이 진행되는 동안 거의 일정하다고 할 수 있으므로

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B C_{D0} = k'C_{A0}^2(1-X_A)\left(\frac{C_{B0}}{C_{A0}} - X_A\right),$$ 여기서 $k' = kC_{D0}$

이 되어 2차 반응과 같은 형태가 된다.

- $A + 2B \rightarrow Product$ 인 경우

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B^2 = kC_{A0}^3(1-X_A)(M-2X_A)^2$$

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{(2C_{A0}-C_{B0})(C_{B0}-C_B)}{C_{B0}C_B} + \ln\frac{C_B C_{A0}}{C_{B0}C_A} = (2C_{A0}-C_{B0})kt, \quad M \neq 2$$

M=2인 경우

$$\frac{1}{C_A^2}-\frac{1}{C_{A0}^2}=8kt$$

- $A+B\rightarrow Product$ 인 경우

$$-r_A=\frac{dC_A}{dt}=kC_AC_B^2=kC_{A0}^3(1-X_A)(M-X_A)^2$$

위 식을 적분하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{(C_{A0}-C_{B0})(C_{B0}-C_B)}{C_{B0}C_B}+\ln\frac{C_BC_{A0}}{C_{B0}C_A}=(C_{A0}-C_{B0})kt,\quad M\neq 1$$

M=1인 경우

$$\frac{1}{C_A^2}-\frac{1}{C_{A0}^2}=2kt$$

(4) 실험에 의한 n차 반응 속도식

$$-r_A=-\frac{dC_A}{dt}=kC_A^n$$

위 식을 적분하면

$$C_A^{1-n}-C_{A0}^{1-n}=(n-1)kt,\quad n\neq 1$$

위식의 양변에 log를 취하면

$$(1-n)\log C_A-(1-n)\log C_{A0}=\log(n-1)+\log k+\log t$$

$y=\log t$, $x=\log C_A$ 라 두면

$$y=ax+b$$

라 둘 수 있다.

$a=(1-n)$, $b=-(1-n)\log C_{A0}-\log(n-1)-\log k$

따라서 실험 데이터를 가장 잘 나타내는 직선을 구하면 그 직선의 기울기가 a, y절편이 b가 되어 n과 k를 구할 수 있다.

반응이 완전히 진행되는 시간, 즉 $C_A=0$ 이 되는 시간은

$t=\frac{C_{A0}^{1-n}}{(1-n)k}$ 이 된다. $n>1$ 인 경우에는 시간이 무한대로 되더라도 $C_A=0$ 이 되지 않는다. 하지만 $n<1$ 인 경우에는 유한 시간에 $C_A=0$ 가 0이 되므로 적분을 할 때 이 시간 이후로는 적분을 진행해서는 안된다.

(5) 0차 반응

$$-r_A=-\frac{dC_A}{dt}=k$$

위 식을 적분하면

$$C_{A0} - C_A = kt\,,\quad t < \frac{C_{A0}}{k}$$

$$C_A = 0\,,\quad t > \frac{C_{A0}}{k}$$

(6) 반감기로부터 비가역 반응의 전체 반응차수

$$\alpha A + \beta B + \cdots \rightarrow \text{Product}$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^a C_B^b \cdots$$

의 경우 반응물들이 화학 양론비로 존재한다면, 또는 A를 제외한 반응물들이 과량으로 존재한다면,

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k'C_A^n$$

위 식을 적분하면

$$C_A^{1-n} - C_{A0}^{1-n} = (n-1)kt\,,\quad n \neq 1$$

$C_A = \frac{1}{2}C_{A0}$ 가 되는 반감기 $t = t_{1/2}$ 을 구하면

$$t_{1/2} = \frac{(0.5)^{1-n} - 1}{k'(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

양변에 log를 취하면

$$\log(t_{1/2}) = \log\left(\frac{(0.5)^{1-n} - 1}{k'(n-1)}\right) + (1-n)\log(C_{A0})$$

$y = \log(t_{1/2})$, $x = \log(C_{A0})$ 라 두고 plot하면 그 기울기가 (1-n)이 된다. (그림 3.5 참조)

n=1인 경우에는

$$C_A = C_{A0}\exp(-k't)$$

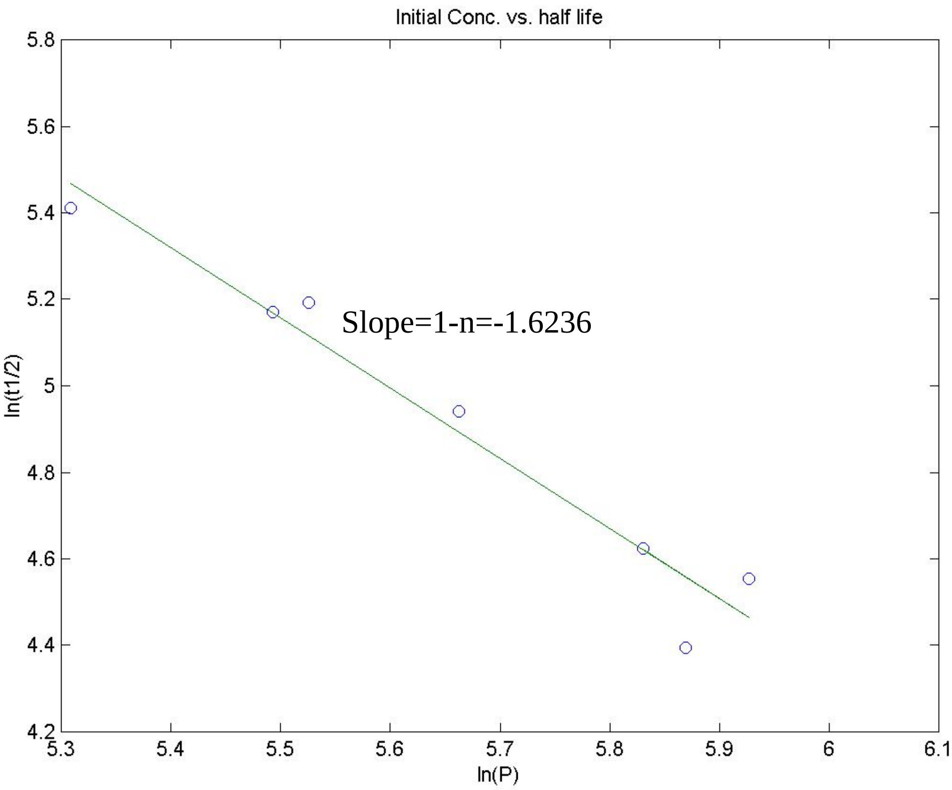
따라서 반감기는

$t_{1/2} = -\frac{1}{k'} \ln\left(\frac{1}{2}\right)$가 되어 초기농도에 무관하다.

예) 같은 몰 수의 수소와 NO를 사용하여 실험을 한 다음의 정용 반응기 데이터로부터 비가역 반응의 전체 반응 차수를 구하여라.

$2H_2 + 2NO \rightarrow N_2 + 2H_2O$

Initial P(torr)	354	340.5	375	288	251	243	202
Half Life t1/2 (min)	81	102	95	140	180	176	224



따라서 반응 차수는 1-n=-1.6236에서 n=2.6236이 된다.

(7) 분율 수명

반감기 대신에 $C_A = FC_{A0}$가 되는 반감기 $t = t_F$를 구하면

$$t_F = \frac{F^{1-n} - 1}{k'(n-1)} C_{A0}^{1-n}$$

이 이후의 처리 과정은 반감기와 비슷하다.

(8) 비가역 평행 반응

$$\left.\begin{array}{l} A \rightarrow R \\ A \rightarrow S \end{array}\right\} \begin{array}{l} k_1 \\ k_2 \end{array}$$

의 경우

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A + k_2 C_A \qquad (a)$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A \qquad (b)$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_A \qquad (c)$$

식 (a)를 적분하면

$$-\ln\left(\frac{C_A}{C_{A0}}\right) = (k_1 + k_2)t \qquad (d)$$

식 (b)를 식 (c)로 나누면

$$\frac{r_R}{r_s} = \frac{dC_R}{dC_S} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (e)$$

이 식을 적분하면

$$\frac{C_R - C_{R0}}{C_S - C_{S0}} = \frac{k_1}{k_2} \qquad (f)$$

따라서, 시간에 따른 A의 변화 데이터를 식 (d)에 맞추어 plot하고, R과 S에 대한 데이터를 식 (f)에 따라 plot하면, 그림3.6과 같은 결과를 얻을 수 있다.

(9) 균일계 촉매 반응

$$\left.\begin{array}{r} \mathrm{A} \rightarrow \mathrm{R} \\ \mathrm{A}+\mathrm{C} \rightarrow \mathrm{R}+\mathrm{C} \end{array}\right\} \begin{array}{l} \mathrm{k}_1 \\ \mathrm{k}_2 \end{array}$$

$$-\left(\frac{\mathrm{dC_A}}{\mathrm{dt}}\right)_1 = \mathrm{k_1 C_A}$$

$$-\left(\frac{\mathrm{dC_A}}{\mathrm{dt}}\right)_2 = \mathrm{k_2 C_A C_C}$$

이 반응은 촉매 C가 존재하지 않아도 진행되는 반응이다. 이 두 반응 메커니즘에 의한 반응 속도를 더하면 다음과 같이 된다.

$$-\frac{\mathrm{dC_A}}{\mathrm{dt}} = \mathrm{k_1 C_A} + \mathrm{k_2 C_A C_C}$$

촉매의 농도는 항상 일정하므로 위 식을 적분하여 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$-\ln\left(\frac{\mathrm{C_A}}{\mathrm{C_{A0}}}\right) = (\mathrm{k_1} + \mathrm{k_2 C_C})\mathrm{t} = \mathrm{k_{obs} t}$$

따라서 촉매의 농도를 변화 시켜 가면서 $\mathrm{k_{obs}}$를 측정하여 촉매의 농도에 대하여 plot하면 그림 3.8과 같은 결과를 얻는다. $\mathrm{k_{obs}}$를 얻는 과정은 보통의 1차 반응에서의 방법을 따른다.

(10) 자동 촉매 반응(Autocatalytic rxn)

$$A + R \rightarrow R + R$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A C_R$$

A는 반응이 진행됨에 따라 없어져도 A가 없어진 만큼 R이 생기므로

$$C_A + C_R = C_{A0} + C_{R0} = C_0$$

따라서 반응 속도식은 다음과 같이 된다.

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A(C_0 - C_A)$$

위의 식을 변수 분리하고 부분 분수로 나누어서 적분을 하면

$$\ln\frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln\frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}} = C_0 kt$$

따라서 x축에 t y축에 $\ln\frac{C_{A0}(C_0 - C_A)}{C_A(C_0 - C_{A0})} = \ln\frac{C_R/C_{R0}}{C_A/C_{A0}}$ 를 도시해서 직선이 되면 위의 자동촉매 반응이 맞는 반응 메커니즘이 되고 그때의 기울기가 $C_0 k$ 가 된다.

(11) 비가역 연속반응

$$A \rightarrow R \rightarrow S, \;\; k_1, \;\; k_2$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \qquad \text{(a)}$$

$$r_R = \frac{dC_R}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R \qquad \text{(b)}$$

$$r_S = \frac{dC_S}{dt} = k_2 C_R \qquad \text{(c)}$$

초기 조건 : t=0에서 $C_A = C_{A0}, \;\; C_R = C_S = 0$

또 물질수지에 의해 $C_A + C_R + C_S = C_{A0}$

식 (a)를 풀면

$$C_A = C_{A0}\exp(-k_1 t) \qquad \text{(d)}$$

식 (d)를 식 (b)에 대입하여 정리하면

$$\frac{dC_R}{dt} + k_2 C_R = k_1 C_{A0}\exp(-k_1 t) \qquad \text{(e)}$$

이 식은 교과서에 나와 있는 바와 같이 적분 인자를 이용하여 풀어도 되고, Laplace 변환을 이용해도 된다. 여기서는 Laplace 변환을 이용해 보자.

식 (e)를 Laplace 변환을 하면

$$s\overline{C}_R - C_R(0) + k_2\overline{C}_R = \frac{k_1 C_{A0}}{(s + k_1)}$$

$C_R(0) = 0$ 을 대입하고, 위 식을 정리하면 다음과 같이 된다.

$$\overline{C}_R = \frac{k_1 C_{A0}}{(s + k_1)(s + k_2)}$$

부분 변수로 정리하면

$$\overline{C_R} = \frac{k_1 C_{A0}}{(k_2 - k_1)}\left[\frac{1}{(s+k_1)} - \frac{1}{(s+k_2)}\right]$$

역 변환을 시키면 다음과 같은 결과를 얻는다.

$$C_R = \frac{k_1 C_{A0}}{(k_2 - k_1)}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right]$$

S의 농도는 $C_A + C_R + C_S = C_{A0}$ 에서 다음과 같은 얻을 수 있다.

$$C_S = C_{A0}\left[1 - \exp(-k_1 t) - \frac{k_1}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_2 t)\right]$$

정리하면 다음과 같이 된다.

$$C_S = C_{A0}\left[1 + \frac{k_2}{(k_1 - k_2)}\exp(-k_1 t) + \frac{k_1}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_2 t)\right]$$

만일 중간 생성물 R이 유용한 물질이라면, R의 농도를 최대로 하는 시간이 중요하게 된다. 이 시간은 $dC_R/dt = 0$ 으로 두어서 구할 수 있다. A와 R의 농도를 알고 있으므로 이 농도들을 식 (b)=0에 대입하면

$$k_1 C_{A0}\exp(-k_1 t) = \frac{k_1 k_2 C_{A0}}{(k_2 - k_1)}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right]$$

정리하면

$$\exp(-k_1 t) = \frac{k_2}{(k_2 - k_1)}\left[\exp(-k_1 t) - \exp(-k_2 t)\right]$$

$$\exp(-k_1 t) - \frac{k_2}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_1 t) = \frac{-k_2}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_2 t)$$

$$\frac{k_1}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_1 t) = \frac{k_2}{(k_2 - k_1)}\exp(-k_2 t)$$

$$\exp(-k_1 t + k_2 t) = \frac{k_2}{k_1}$$

따라서 $t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{1}{\text{log mean of}\,(k_2, k_1)}$

이때의 R의 최대 농도는

$$C_{R,\max} = C_{A0}\left(\frac{k_1}{k_2}\right)^{k_2/(k_2-k_1)}$$: 한번 유도해 볼 것

$k_1 = k_2$ 인 경우에는

$$\overline{C}_R = \frac{k_1 C_{A0}}{(s+k_1)^2}$$

따라서

$$C_R = k_1 C_{A0} t \exp(-k_1 t)$$

log 평균 = 산술 평균

따라서

$$t_{\max} = \frac{\ln(k_2/k_1)}{k_2 - k_1} = \frac{1}{k_1}$$

$$C_{R,\max} = C_{A0}\exp(-1) = \frac{C_{A0}}{e}$$