(12) 가역 1차 반응

$$A \leftrightarrow R,\ k_1,\ k_2,\ \text{평형 상수}=K$$

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_R$$

초기 농도 비를 $M = C_{R0}/C_{A0}$ 라 하면

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0}(1-X_A) - k_2(C_{R0} + C_{A0}X_A)$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1-X_A) - k_2(M + X_A) \qquad \text{(a)}$$

평형 상태에서는

$$K = \frac{C_{Re}}{C_{Ae}} = \frac{(M + X_{Ae})}{(1-X_{Ae})} = \frac{k_1}{k_2}$$

따라서

$$k_2 = \frac{(1-X_{Ae})}{(M+X_{Ae})}k_1 \qquad \text{(b)}$$

식 (b)를 식 (a)에 대입하면

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1(1-X_A) - k_1\frac{(1-X_e)(M+X_A)}{(M+X_{Ae})}$$

위 식을 통분하여 정리하면

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1(M+1)}{(M+X_{Ae})}(X_{Ae} - X_A)$$

적분하면

$$\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(X_{Ae}-X_A)} = \int_0^t \frac{k_1(M+1)}{(M+X_{Ae})}dt$$

결과적으로 다음과 같은 식을 얻을 수 있다.

$$-\ln\left(1-\frac{X_A}{X_{Ae}}\right) = \frac{M+1}{M+X_{Ae}}k_1 t$$

그림 3.13과 같이 x축에 t, y축에 $-\ln\left(1-\frac{X_A}{X_{Ae}}\right)$를 두고 plot하여 직선을 얻으면

이 반응은 1차 가역 반응이라 할 수 있다.

(13) 가역 2차 반응

$$A + B \leftrightarrow R + S\ ,\ k_1,\ k_2,\ \text{평형 상수=K}$$

$$\frac{dC_R}{dt} = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_2 C_R C_S$$

초기 농도를 $C_{A0} = C_{B0}$, $C_{R0} = C_{S0} = 0$ 이라 하면

$$C_{A0}\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0}^2 (1 - X_A)^2 - k_2 (C_{A0} X_A)^2$$

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)^2 - k_2 C_{A0} X_A^2 \qquad \text{(a)}$$

평형 상태에서는

$$K = \frac{C_{\mathrm{Re}}^2}{C_{Ae}^2} = \frac{(X_{Ae})^2}{(1 - X_{Ae})^2} = \frac{k_1}{k_2}$$

따라서

$$k_2 = \frac{(1 - X_{Ae})^2}{(X_{Ae})^2} k_1 \qquad \text{(b)}$$

식 (b)를 식 (a)에 대입하면

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)^2 - k_1 \frac{(1 - X_{Ae})^2}{X_{Ae}^2} C_{A0} X_A^2$$

통분하여 정리하면

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} \frac{(X_{Ae} - X_A)\{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A\}}{X_{Ae}^2}$$

변수분리하고 부분 분수로 정리하면

$$\frac{X_{Ae}}{2(1 - X_{Ae})}\left[\frac{1}{(X_{Ae} - X_A)} + (1 - 2X_{Ae})\frac{1}{\{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A\}}\right] dX_A = k_1 C_{A0} dt$$

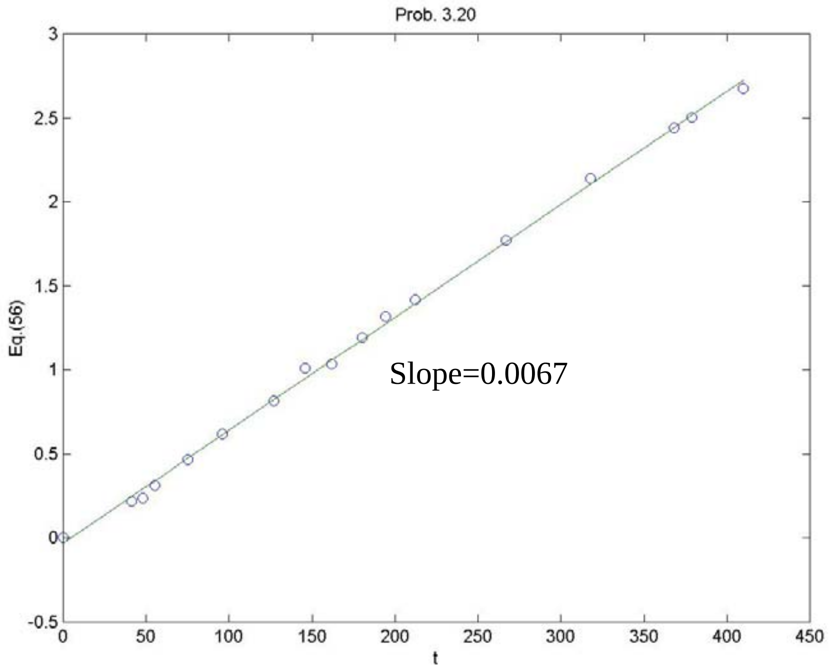
적분하여 정리하면

$$\ln \frac{X_{Ae} - (2X_{Ae} - 1)X_A}{X_{Ae} - X_A} = 2k_1 \left(\frac{1}{X_{Ae} - 1}\right) C_{A0} t$$

그림 3.14와 같이 plot하면 이 반응속도의 적합성을 알 수 있다.

연습문제 3.20

이 반응을 2차 가역 반응이라 가정하자.



실험 데이터들이 직선상에 있다고 할 수 있으므로 연습문제 3.20의 반응은 2차 가역 반응이라 할 수 있다. 이때의 반응 속도 상수는 이 직선의 기울기로부터 구할 수 있다.
한번 구해 볼 것!

(14) 일반적인 가역반응

반응차수가 1차나 2차가 아닌 경우에는 반응속도를 적분하기 어려우므로 적분법을 적용할 수 없고 다음에 다룰 미분법으로 해석한다.

(15)차수가 변동되는 반응

$$A \rightarrow R$$

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \quad \text{(a)}$$

i) 고농도$(k_2 C_A >> 1)$ 영역

$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \approx \frac{k_1}{k_2}$; 0차 반응

ii) 저농도 $(k_2 C_A << 1)$ 영역

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_1 C_A}{1 + k_2 C_A} \approx k_1 C_A \text{; 1차 반응}$$

식 (a)를 정리하면

$$-\frac{1 + k_2 C_A}{k_1 C_A} dC_A = dt$$

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A} + k_2 dC_A = \int_0^t k_1 dt$$

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

위 식을 변형하면 다음과 같은 식들을 얻을 수 있다.

$$\frac{C_{A0} - C_A}{\ln(C_{A0}/C_A)} = -\frac{1}{k_2} + \frac{k_1}{k_2}\left(\frac{t}{\ln(C_{A0}/C_A)}\right)$$

또는

$$\frac{\ln(C_{A0}/C_A)}{C_{A0} - C_A} = -k_2 + \frac{k_1 t}{C_{A0} - C_A}$$

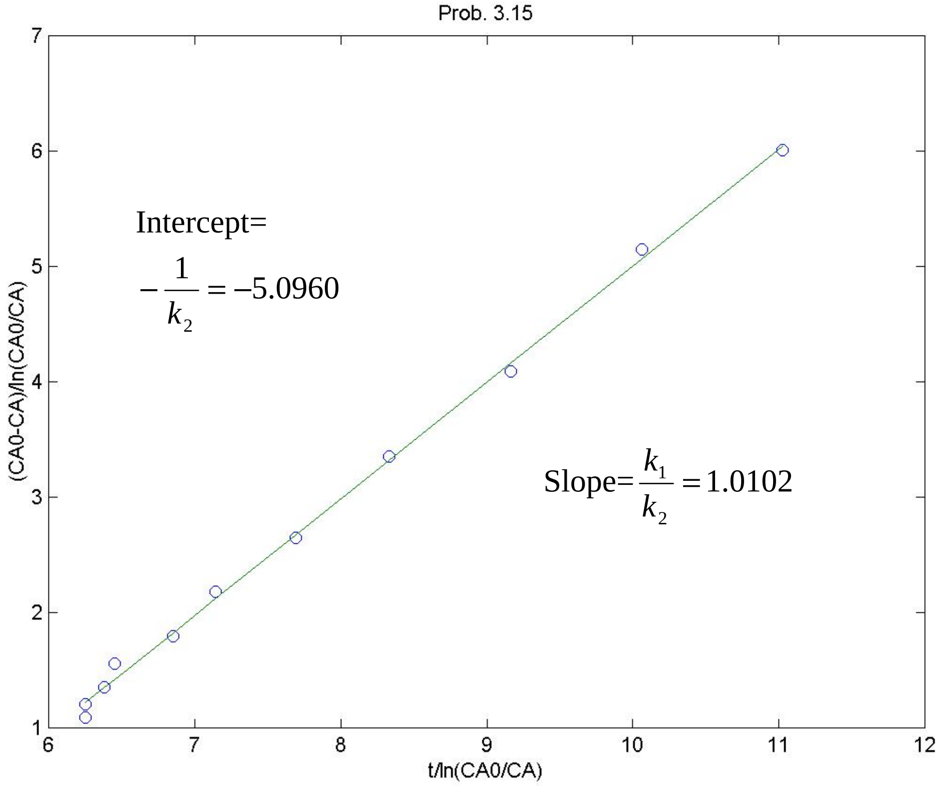
연습문제 3.15

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_3 C_A C_{E0}}{C_M + C_A}; \quad \text{Michaelis-Menton type 반응속도식}$$

위 식을 정리하면

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{k_3 C_A C_{E0}/C_M}{1 + C_A/C_M}$$

이 되고 $k_1 = k_3 C_{E0}/C_M$, $k_2 = 1/C_M$ 이라 두면 위에서 유도한 식을 이용할 수 있다.



데이터들이 직선상에 있으므로 M-M type 속도식을 따른다고 할 수 있다.
직선의 기울기와 절편으로부터 필요한 상수를 결정할 수 있다.

예제 3.1

● 미분법에 의한 데이터 해석

미분법에 의한 데이터 해석은 다음과 같은 순서를 따라서 진행한다.

(1) C_A를 t에 따라 plot하고 데이터를 가장 잘 지나는 곡선을 그린다.

(2) 적절히 선택된 농도에서 위의 그래프의 기울기로부터 $r_A = -dC_A/dt$를 구한다.

(3) 위에서 얻어진 $-r_A$대 C_A 데이터를 이용하여 $-r_A = f(C_A)$를 결정한다.

(i) 만약 $-r_A = f(C_A) = kC_A^n$꼴이 예상된다면 양변에 log를 취하여 $\log(-r_A) = \log k + n\log C_A$ 형태로 변형하여, $\log(-r_A)$를 $\log C_A$에 따라 plot한 그래프의 기울기와 절편으로 n과 k를 결정한다.

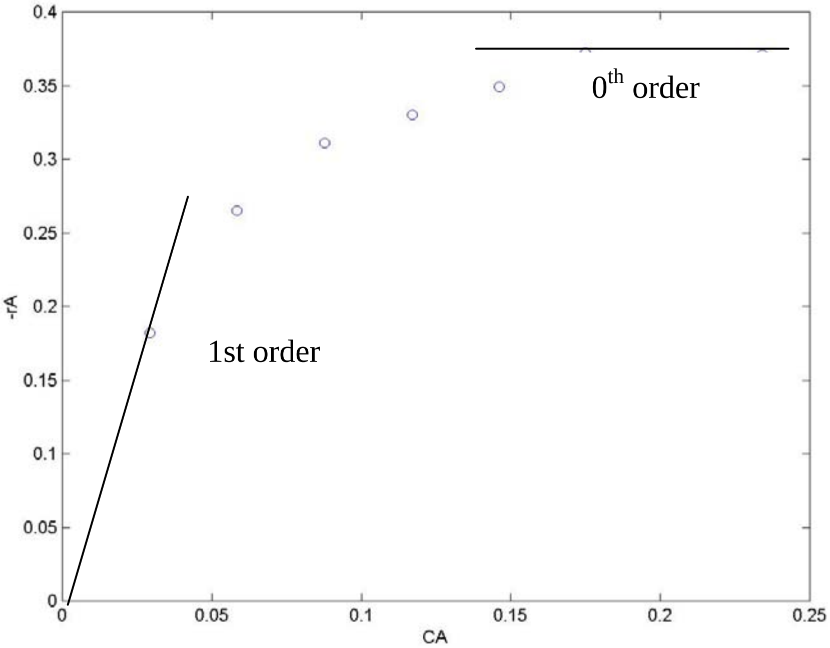
(ii) 만약 $-r_A = f(C_A) = \dfrac{k_1 C_A}{1+k_2 C_A}$ 꼴이 예상된다면 이를 변형하여

$$\frac{1}{(-r_A)} = \frac{1}{k_1 C_A} + \frac{k_2}{k_1}, \text{ 또는 } (-r_A) = \frac{k_1}{k_2} - \frac{1}{k_2}\left[\frac{(-r_A)}{C_A}\right]$$ 를 plot하여 기울기와 절편으로부터 k_1, k_2 를 결정한다.

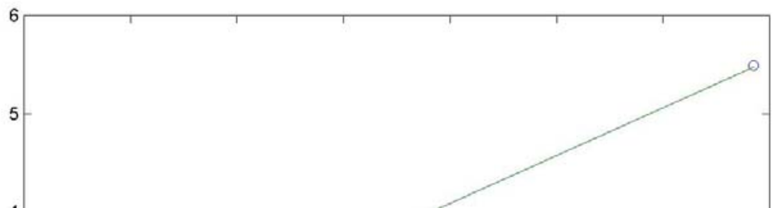
ex) 효소에 의한 sucrose의 가수 분해 반응에 대하여 다음과 초기속도 데이터를 얻었다. 반응 속도식을 결정하라.

Sucrose (mol/l)	0.0292	0.0584	0.0876	0.0117	0.146	0.175	0.234
Initial rate	0.182	0.265	0.311	0.330	0.349	0.372	0.371

농도에 따라 반응속도를 plot해 보면 저농도에서는 1차 고농도에서는 0차 의 특성을 보인다.



따라서 이 반응은 Michaelis-Menton type의 속도식을 갖을 것으로 기대된다.



$$\text{Slope}=\frac{1}{k_1}=0.0969$$

$$\text{Intercept}=\frac{k_2}{k_1}=2.1564$$

$-r_A = kC_A^n$ 형의 속도식에 대해서는 예제 3.2를 참조

3.2 변용 회분식 반응기

반응이 진행됨에 따라 부피가 바뀌는 반응, 특히 기상 반응에 대해서는 다음과 같이 부피의 변화를 전화율의 선형 함수로 두고 해석을 진행한다.

$$\varepsilon_A = \frac{V_{X_A=1} - V_{X_A=0}}{V_{X_A=0}}$$

예를 들어 다음과 같은 기상 반응에 대해서는

$$A \rightarrow 4R$$

$$\varepsilon_A = \frac{4-1}{1} = 3$$

이다. 만약 초기에 50%의 불활성 기체가 존재한다면

$$\varepsilon_A = \frac{5-2}{2} = 1.5$$

가 된다. 초기부피 = A(1) + I(1)

최종부피 = R(4) +I(1)

- ε_A를 고려한 여러 관계 식들

$$C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)} = C_{A0}\frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)}$$

$$\frac{C_A}{C_{A0}} = \frac{(1-X_A)}{(1+\varepsilon_A X_A)}, \quad X_A = \frac{1-C_A/C_{A0}}{1+\varepsilon_A C_A/C_{A0}}$$

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = \frac{N_{A0}}{V_0(1+\varepsilon_A X_A)}\frac{dX_A}{dt} = \frac{C_{A0}}{(1+\varepsilon_A X_A)}\frac{dX_A}{dt}$$

부피의 변화량으로 표시하면

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{V\varepsilon_A}\frac{dV}{dt} = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\frac{d(\ln V)}{dt}$$

● 변용계에서의 미분법 해석

미분법 해석에서는 반응 속도를 계산할 때 $-r_A = \frac{dC_A}{dt}$ 대신에 위에서 유도된 식을 사용하는 것을 제외하고는 정용계에 대한 해석과 크게 다르지 않다.

● 변용계에서의 미분법 해석

정용계와는 달리 적분법을 적용할 수 있는 경우가 그리 많지않다.

(1) 0차 반응

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\frac{d(\ln V)}{dt} = k$$

적분하면

$$\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\ln\left(\frac{V}{V_0}\right) = kt$$

그림 3.21과 같은 plot을 얻고 나머지는 정용계의 경우를 따른다.

(2) 1차 반응

$$-r_A = \frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\frac{d(\ln V)}{dt} = kC_A = k\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)$$

$V = V_0(1+\varepsilon_A X_A)$를 이용하여 X_A를 V로 대체하고 정리한 후 적분하면

$$-\ln\left(1-\frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right)=kt$$

를 얻고, 이를 plot 하면 그림 3.22와 같은 결과를 얻는다.
이 이후의 조작은 정용계의 경우와 같다.
(3) 2차 반응

$$-r_A=\frac{C_{A0}}{\varepsilon_A}\frac{d(\ln V)}{dt}=kC_A^2=k\left(\frac{1-X_A}{1+\varepsilon_A X_A}\right)^2$$

$V=V_0(1+\varepsilon_A X_A)$를 이용하여 X_A를 V로 대체하고 정리한 후 적분하면

$$\frac{(1+\varepsilon_A)\Delta V}{V_0\varepsilon_A-\Delta V}+\varepsilon_A\ln\left(1-\frac{\Delta V}{\varepsilon_A V_0}\right)=kt$$

를 얻고, 이를 plot 하면 그림 3.23과 같은 결과를 얻는다.
이 이후의 조작은 정용계의 경우와 같다.

3.3 반응 속도의 온도 의존성

온도의존성에 대해서는 이미 2장에서 다루었슴.