

S자형운동학곡선을 해석하는 한가지 방법

최명룡, 김진성

경애하는 최고령도자 김정은동지께서는 다음과 같이 말씀하시였다.

《수학, 물리학, 화학, 생물학과 같은 기초과학부문에서 과학기술발전의 원리적, 방법론적기초를 다져나가면서 세계적인 연구성과들을 내놓아야 합니다.》(《조선로동당 제7차대회에서 한 중앙위원회사업총화보고》 단행본 40페이지)

우리는 화학운동학분야에서 자체촉매반응과 일련의 불균일과정에서 흔히 보게 되는 S자형운동학곡선을 2개의 단조곡선으로 나누어 해석하는 방법을 제기하였다.

1. 문 제 설 정

S자형운동학곡선은 자체촉매반응은 물론 용액속에서 고상의 결정화과정과 적지 않은 고상불균일반응들에서 전형적으로 나타난다.[3] 그리고 탄소하나화학공업에서 중요한 의의를 가지는 MTO(메타놀-저급올레핀전환)반응[4-6]에서도 나타날수 있다. MTO반응에서의 운동학곡선이 S자형을 띠는것은 자체촉매반응과 관련되어있다. 아주 복잡한 요소단계로 이루어진 총반응이 평형상태로부터 멀리 떨어진 조건이면서 열린계에서 진행될 때 초기조건에 따라 반응물들의 농도가 시간에 따라 규칙적으로 진동하는 화학진동반응으로 되는가, 아니면 카오스상태에 들어가는가, 상도표가 유클리드기하학의 연구대상으로 되는가, 프랙탈연구대상으로 되는가 하는 문제가 나서는데 이것 역시 요소단계에 자체촉매반응이 포함되는가 포함되지 않는가 하는것과 중요하게 관련된다.[3]

그러므로 S자형운동학곡선을 해석하는것은 아주 복잡한 총반응에 대한 연구에서 기초적인 문제들중의 하나이다.

S자형운동학곡선을 해석하는 여러가지 방법들[3]이 적지 않게 제기되었지만 최대반응속도를 직접 구할수 있는 운동학적방법은 아직 찾아보기 힘들다.

우리는 S자형운동학곡선의 변곡점을 경계로 하여 2개의 단조곡선으로 분리한 다음 해석하여 최대반응속도를 직접 구하는 문제를 설정하였다.

2. S자형운동학곡선의 분할

t - α 직각자리표계에서 S자형인 곡선을 변곡점 (t_m, α_m) 을 원점으로 하는 2개의 직각자리표계로 그림과 같이 분할하였다.

$$\beta_1 = \alpha_m - \alpha \quad (1)$$

$$\tau_1 = t_m - t \quad (2)$$

$$\beta_2 = \alpha - \alpha_m \quad (3)$$

$$\tau_2 = t - t_m \quad (4)$$

식 (1)–(4)에서와 같이 자리표를 변환하면 S 자형곡선을 2개의 곡선으로 나눌수 있는데 그림에서 곡선 1은 $\tau_1 = 0, \beta_1 = 0$ 으로부터 시작하여 τ_1 에 따라 단조증가하며 곡선 2도 $\tau_2 = 0, \beta_2 = 0$ 으로부터 시작하여 τ_2 에 따라 단조증가한다.

그러면 매 부분에 대하여 근사적인 운동학 곡선방정식[1, 2]

$$\beta_i = \tau_i / (b_i + a_i \tau_i) \quad (5)$$

를 대응시키고 초기속도파라미터 b_i 를 구할수 있다. b_i 는 매 부분에서 $\tau_i = 0$ 일 때 초기속도의 거꿀수이며 전체 곡선에 관하여서는 최대반응속도의 거꿀수로 된다.

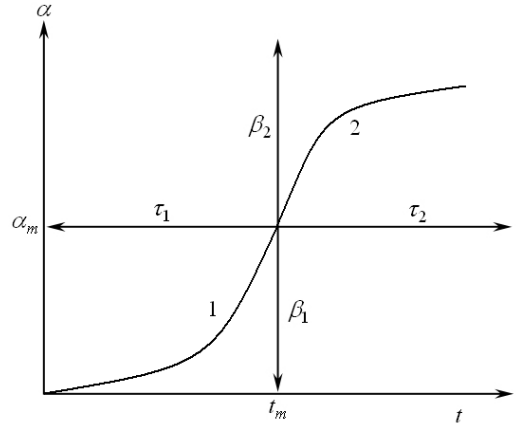


그림. t - α 곡선의 분할

3. 계산모의실험 및 결과

운동학모의실험자료는 반응출발물질(A)에 관하여 1차이고 촉매인 생성물(R)에 관하여 1차인 속도방정식

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_1(1-\alpha)(\alpha + \alpha_0) \quad (6)$$

을 적분한 식

$$k'_1 t = \frac{1}{1 + \alpha_0} \ln \frac{\alpha + \alpha_0}{\alpha_0(1 - \alpha)} \quad (7)$$

과 반응출발물질에 관하여 2차이고 생성물(촉매)에 관하여 1차인 속도방정식

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_2(1-\alpha)^2(\alpha + \alpha_0) \quad (8)$$

을 적분한 식

$$k'_2 t = \frac{1}{1 + \alpha_0} \left(\frac{1}{1 - \alpha} - 1 \right) - \frac{1}{(1 + \alpha_0)^2} \ln(1 - \alpha) + \frac{1}{(1 + \alpha_0)^2} \ln \frac{\alpha + \alpha_0}{\alpha_0} \quad (9)$$

으로부터 계산하여 얻었다. 여기서 $k'_1 = k[A]_0$, $k'_2 = k[A]_0^2$ 이다.

식들에서 α_0 은 다음과 같다.

$$\alpha_0 = [R]_0 / [A]_0 \quad (10)$$

분할곡선원점 (t_m, α_m) 에서 α_m 은 자체촉매반응의 일반속도방정식

$$\frac{d\alpha}{dt} = k'_1 (1 - \alpha)^{n_1} (\alpha + \alpha_0)^{n_2} \quad (11)$$

의 극값조건

$$\frac{d\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)}{d\alpha} = 0 \quad (12)$$

으로부터

$$\alpha_m = \frac{n_2}{n_1 + n_2} - \frac{n_1}{n_1 + n_2} \alpha_0 \quad (13)$$

에 의해 구한 다음 이 α_m 을 적분형운동학방정식 (7) 혹은 (9)에 넣고 t_m 을 계산하였다. 모의운동학실험자료들은 표 1, 2와 같다.

표 1. A → R형자체촉매반응의 모의운동학실험자료($k'_1=1.000$, $\alpha_0=0.01$)

α	0.1	0.2	0.3	0.4	0.49	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
t	2.478 5	3.235 3	3.753 1	4.182 6	4.540 0	4.579 2	4.977 4	5.412 3	5.944 4	6.746 0
$\alpha_m = 0.495$, $t_m = 4.557 6$										

표 2. 2A → R형자체촉매반응의 모의운동학실험자료($k'_2=1.000$, $\alpha_0=0.03$)

α	0.1	0.2	0.3	0.326	0.4	0.5	0.6
t	1.589 4	2.373 0	3.012 5	3.173 2	3.638 5	4.331 1	5.189 8
$\alpha_m = 0.313$, $t_m = 1.092 9$							

표 1과 표 2의 자료들을 자리표변환한 결과와 식 (5)를 리용하여 최소제곱법으로 계산한 파라미터 b_i , a_i 값들은 표 3, 4와 같다.

표 3. A → R형자체촉매반응의 모의운동학실험자료들에 대한 처리결과

β_1	0.395 0	0.295 0	0.195 0	0.095 0	0.005 0	$b_1 = 3.914 0$ $b_1^{-1} = 0.255 5$
τ_1	2.081 1	1.324 3	0.806 5	0.377 0	0.019 6	$a_1 = 0.300 2$
β_2	0.005 0	0.105 0	0.205 0	0.305 0	0.405 0	$b_2 = 3.912 1$ $b_2^{-1} = 0.255 6$
τ_2	0.019 6	0.417 8	0.852 1	1.384 8	2.166 4	$a_2 = 0.394 4$

표 4. 2A → R형자체촉매반응의 모의운동학실험자료들에 대한 처리결과

β_1	0.213 0	0.113 0	0.013 0		$b_1 = 6.146\ 6$ $b_1^{-1} = 0.162\ 7$
τ_1	1.503 5	0.719 9	0.080 4		$a_1 = 0.462\ 7$
β_2	0.013 0	0.087 0	0.187 0	0.287 0	$b_2 = 6.143\ 5$ $b_2^{-1} = 0.162\ 8$
τ_2	0.080 3	0.545 6	1.238 2	2.096 9	$a_2 = 0.397\ 9$

두 모형반응의 이론적인 최대반응속도는 각각 0.255와 0.162인데 표 3과 4에서 b_i^{-1} 값들은 각각 0.256과 0.163으로서 상대오차는 각각 +0.24, +0.49%이다.

이상의 모의실험결과로부터 S자형인 자체촉매반응운동학곡선을 t_m , α_m 점을 경계로 하여 2개의 단조곡선으로 분리하고 매 단조곡선들에 대하여 보편적인 근사적인 운동학곡선 방정식을 적용하면 두 부분곡선들에서의 초기속도는 같으며 그것이 최대반응속도값을 정확히 반영한다는것을 알수 있다.

맺 는 말

- 1) S자형운동학곡선을 최대반응속도를 파라미터로 포함하는 2개의 단조형곡선으로 분리하는 방법을 제시하였다.
- 2) 반응출발물질에 관한 차수가 각이한 자체촉매반응모형들에 대한 계산모의실험을 통하여 제시한 방법이 정확하다는것을 확증하였다.

참 고 문 헌

- [1] 김일성종합대학학보(자연과학), 37, 1, 65, 1991.
- [2] 김일성종합대학학보(자연과학), 53, 6, 104, 주체96(2007).
- [3] A. Г. Стромберг и др.; Физическая химия, Высшая школа, 335~338, 2006.
- [4] Y. Li et al.; Catalysis Today, 233, 2, 2014.
- [5] F. Yaripour et al.; Microporous and Mesoporous Materials, 203, 41, 2015.
- [6] X. Sun et al.; Journal of Catalysis, 314, 21, 2014.

주체107(2018)년 1월 5일 원고접수

One Method of Sigmoid Kinetic Curve Interpretation

Choe Myong Ryong, Kim Jin Song

We developed the interpretation method of sigmoid kinetic curve for the autocatalytic reactions and some heterogeneous processes, by separating that into two monotonous curves, and confirmed compatibility of this method through simulation experiments.

Key words: kinetics, autocatalytic reaction, maximum reaction rate