

# chemical-reaction-kinetics

December 23, 2021

```
[1]: import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
import matplotlib as mpl
import scipy.integrate as integrate
```

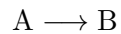
## 1 반응속도론 (reaction-kinetics)

동적평형 그래프를 재현하기 위해서 간단하게 화학반응의 속도가 일정하거나(상수), 양에 비례하게 가정했었다.

화학반응속도론은 이런 가정에 더 정확한 이론적 바탕을 제공한다.

### 1.1 반응 속도 (reaction rate) 에 대한 정의

단위 시간당 반응물 또는 생성물의 농도 변화



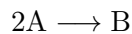
- 반응물(A) 기준: A가 감소하는 속도

$$v = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

- 생성물(B) 기준: B가 증가하는 속도

$$v = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

### 1.2 반응식의 계수와 속도의 관계



이때 속도는

$$v = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$$

일반적으로,



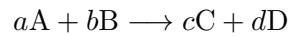
일때,

속도  $v$ 는 다음과 같다.

$$v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta[C]}{\Delta t} = \frac{1}{d} \frac{\Delta[D]}{\Delta t}$$

### 1.3 속도 법칙

반응 속도를 속도 상수( $k$ )와 반응물들의 농도의 지수로 표시한다.



에서 속도  $v$ 를 다음과 같이 쓰는 것이다.

$$v = k[A]^x[B]^y$$

이때,  $x$ 와  $y$ 를 반응 차수라 하고  $x + y$ 를 전체 반응 차수라 한다.

#### 1.3.1 Example 1-1



- 속도조건,  $v = 0.1[A]^1 = -\frac{1}{2} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = \frac{\Delta[B]}{\Delta t}$
- 초기조건,  $[A] = 1$

```
[2]: t, dt = np.linspace(0, 100, 100000, retstep=True)
```

```
A = np.zeros_like(t)
B = np.zeros_like(t)
v = np.zeros_like(t)

k = 0.1

A[0] = 1
B[0] = 0
v[0] = k*A[0]

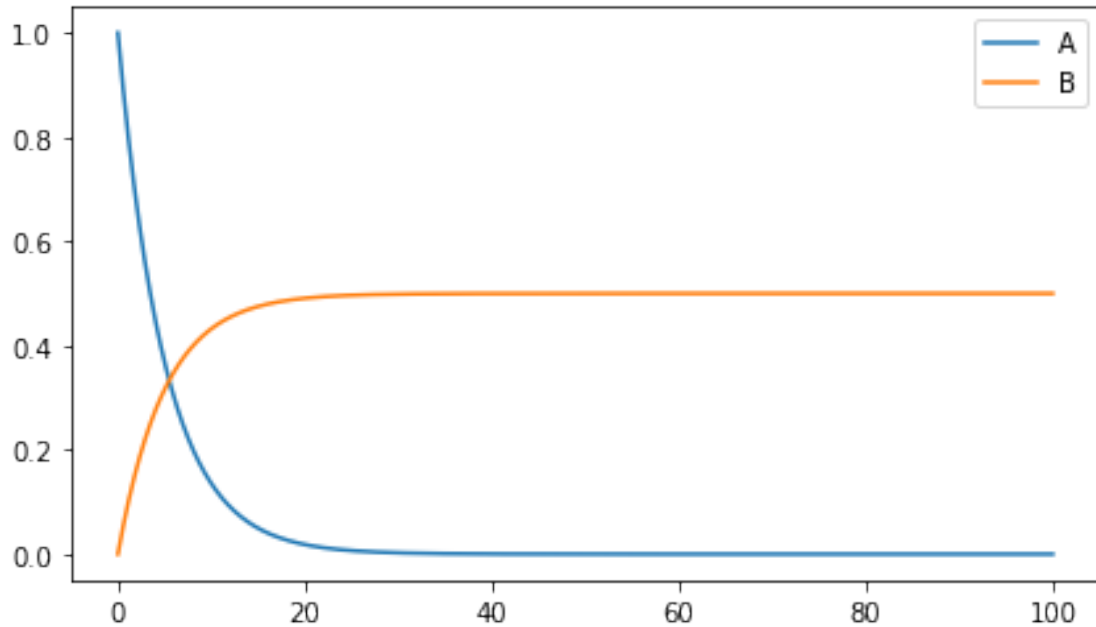
for i in range(len(t)-1):
    A[i+1] = A[i] - 2 * dt*v[i]
    B[i+1] = B[i] + 1 * dt*v[i]
    v[i+1] = k*A[i]
```

```
[3]: fig, ax = plt.subplots(figsize=(7, 4))
```

```
ax.plot(t, A, label="A")
ax.plot(t, B, label="B")

ax.legend()

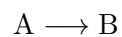
plt.show()
```



## 1.4 차수에 따른 분류

- 영차 반응 (zero-order reactions)
- 일차 반응 (first-order reactions)
- 이차 반응 (second-order reactions)
- 유사 n차 반응 (pseudo nth reactions): 반응물 중 하나에 비해 다른 반응물이 과량일 경우에만 반응

### 1.4.1 E 2-1: 차수에 따른 변화



- $k = 0.1$
- $v = k[A]^x$

```
[4]: t, dt = np.linspace(0, 100, 100000, retstep=True)
```

```
A = np.zeros((3, len(t)))
```

```

B = np.zeros((3, len(t)))
v = np.zeros((3, len(t)))

k = 0.1

A[:, 0] = 1
B[:, 0] = 0

```

```

[5]: v[0][0] = k
     v[1][0] = k*A[1][0]
     v[2][0] = k*A[2][0]**2

     for i in range(len(t)-1):
         A[0][i+1] = A[0][i] - dt * v[0][i]
         B[0][i+1] = B[0][i] + dt * v[0][i]
         if 0.001 > A[0][i] > 0:
             v[0][i+1] = 0
         else:
             v[0][i+1] = k

         A[1][i+1] = A[1][i] - dt * v[1][i]
         B[1][i+1] = B[1][i] + dt * v[1][i]
         v[1][i+1] = k*A[1][i]

         A[2][i+1] = A[2][i] - dt * v[2][i]
         B[2][i+1] = B[2][i] + dt * v[2][i]
         v[2][i+1] = k*A[2][i]**2

```

```

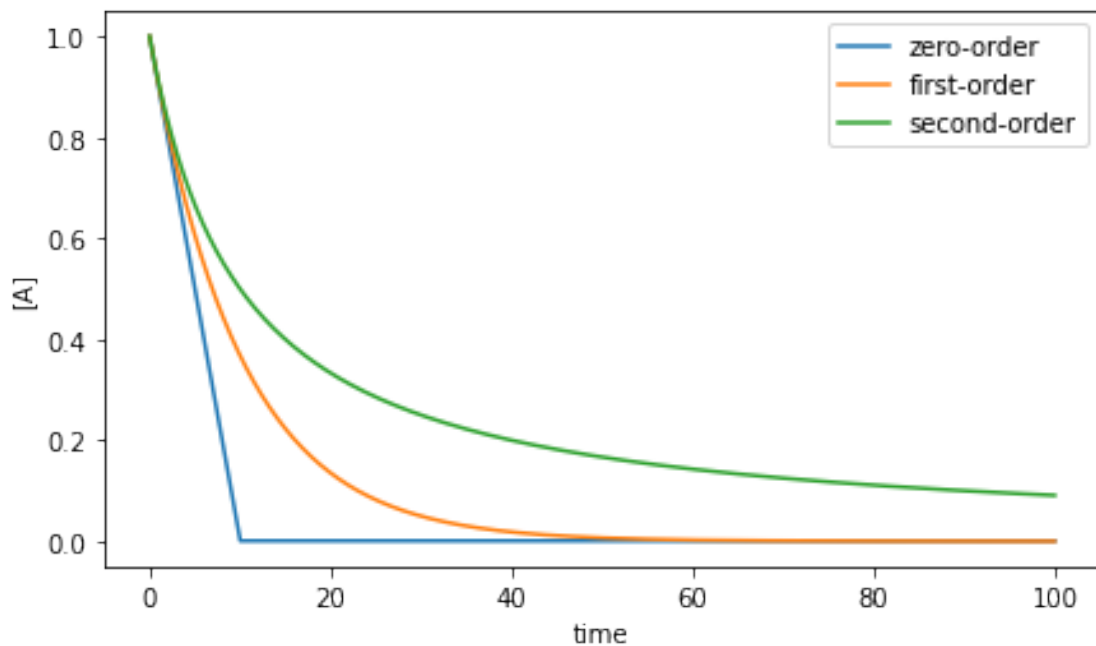
[6]: fig, ax = plt.subplots(figsize=(7, 4))

     ax.plot(t, A[0], label='zero-order')
     ax.plot(t, A[1], label='first-order')
     ax.plot(t, A[2], label='second-order')

     ax.set_ylabel("[A]")
     ax.set_xlabel("time")
     ax.legend()

     plt.show()

```



## 1.5 반응의 일반해

### 1.5.1 0차 반응

$$-\frac{d[A]}{dt} = k$$

$$\int \frac{[A]}{dt} dt = - \int k dt$$


---

$$[A] = -kt + [A]_0$$

### 1.5.2 1차 반응

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\frac{[A]'}{[A]} = k$$

$$\int \frac{[A]'}{[A]} dt = - \int k dt$$

$$\ln [A] = -kt + C$$

---


$$[A] = e^{-kt + \ln[A]_0}$$

### 1.5.3 2차 반응

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int \frac{[A]'}{[A]^2} dt = \int -k dt$$

$$-\frac{1}{[A]} = -kt - C$$


---

$$[A] = \frac{1}{kt + \frac{1}{[A]_0}}$$

## 1.6 반응의 반감기

- 0차 반응의 경우

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

- 1차 반응의 경우

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

- 2차 반응의 경우

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]}$$

```
[7]: for i in range(3):
      for j, a in enumerate(A[i]):
          if a < 1/2:
              print(f"{i}차 반응, 수치값: {t[j]:.3f}", end=', 해석적값: ')
              if i == 0:
                  print(f"1/(2*k):.3f")
              elif i == 1:
                  print(f"np.log(2)/k:.3f")
              elif i == 2:
                  print(f"1/k:.3f")
              break
```

0차 반응, 수치값: 5.000, 해석적값: 5.000

1차 반응, 수치값: 6.931, 해석적값: 6.931

2차 반응, 수치값: 9.998, 해석적값: 10.000

## 1.7 반응 속도에 영향을 미치는 요인

- 반응물질의 특성
- 물리적 상태
- 고체의 표면적(고체에서 표면에 있는 입자만이 반응에 관여할 수 있기 때문)
- 농도
- 온도
- 촉매
- 압력
- ...

## 2 충돌 이론

반응이 일어나기 위해서는 분자는 충돌해야하고, 충분한 에너지를 가지고 있는 상태이어야 한다. 이때 반응이 일어나기 위한 최소한의 에너지를 **활성화 에너지(activation energy)**라 한다.

$$r(T) = Z\rho \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right)$$

### 2.0.1 충돌수

대부분의 반응에서 온도가 올라갈수록 대부분의 반응 속도는 빨라진다.

이유는 반응 속도는 충돌수와 비례하는데 온도가 증가함에 따라 분자 운동 속도가 증가하고 분자간 충돌 빈도가 증가하여 반응 속도가 증가하기 때문이다.

### 2.0.2 활성화 에너지

온도에 따른 속도에 의해서만 반응이 일어나지 않는다. 충돌 시의 분자의 운동에너지가 부족하면 반응이 일어나지 않는다.

기체 분자의 운동에너지는 온도가 높을수록 높을 확률이 높다. 이는 맥스웰-볼츠만 분포로 확인할 수 있다.

```
[8]: fig, ax = plt.subplots(figsize=(8, 5))

v = np.linspace(0, 1200, 10000, dtype=np.float64)

kB = 1.3806488 * 10**(-23)
m = 127*1.66053904*10**(-27)

T1 = 400
T2 = 700
T3 = 1000
```

```

def maxwellboltzman(T):
    return lambda v: 4*np.pi*(m/(2*np.pi*kB*T))**(3/2)*v**2*np.exp((-m*v**2)/(
    ↳ (2*kB*T))

mbd1 = maxwellboltzman(T1)
mbd2 = maxwellboltzman(T2)
mbd3 = maxwellboltzman(T3)

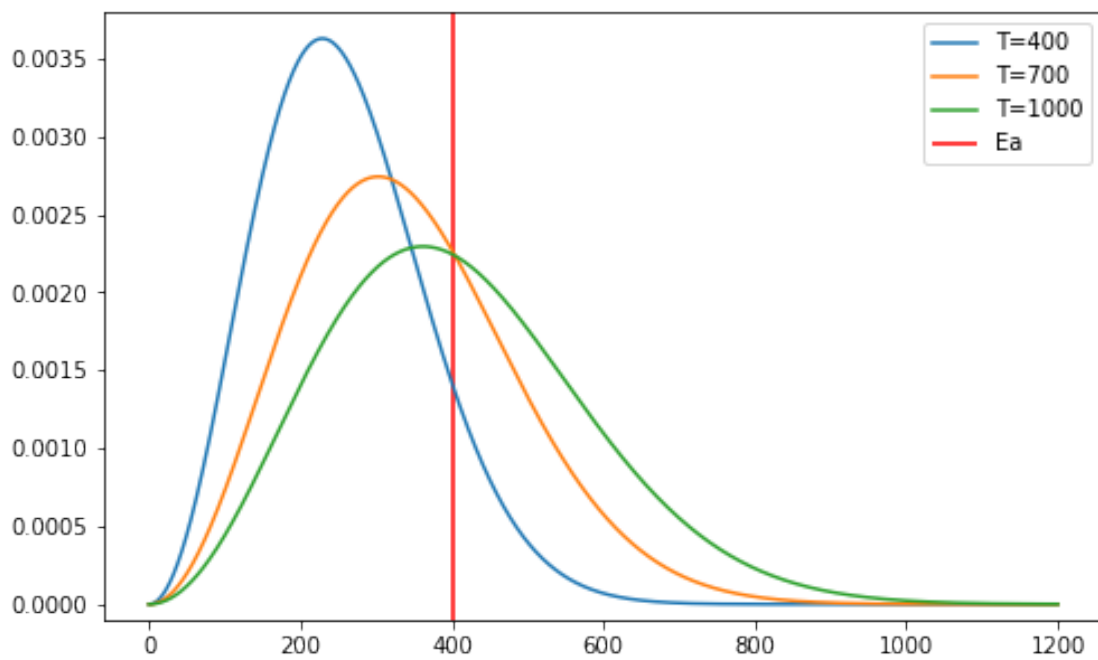
ax.plot(v, mbd1(v), label=f'T={T1}')
ax.plot(v, mbd2(v), label=f'T={T2}')
ax.plot(v, mbd3(v), label=f'T={T3}')

ax.vlines(400, -1, 1, color='red', label='Ea')
ax.set_ylim(0-0.0001, 0.0038)

ax.legend()

plt.show()

```



```

[9]: print(f"T= 400, {integrate.quad(mbd1, 400, 1000)[0]:.5f}")
      print(f"T= 700, {integrate.quad(mbd2, 400, 1000)[0]:.5f}")
      print(f"T=1000, {integrate.quad(mbd3, 400, 1000)[0]:.5f}")

```

T= 400, 0.10639



T= 700, 0.32182  
T=1000, 0.48391

## 2.1 아레니우스 식

속도상수  $k$ 의 온도  $T$ 에 대한 의존성을 나타낸 식

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

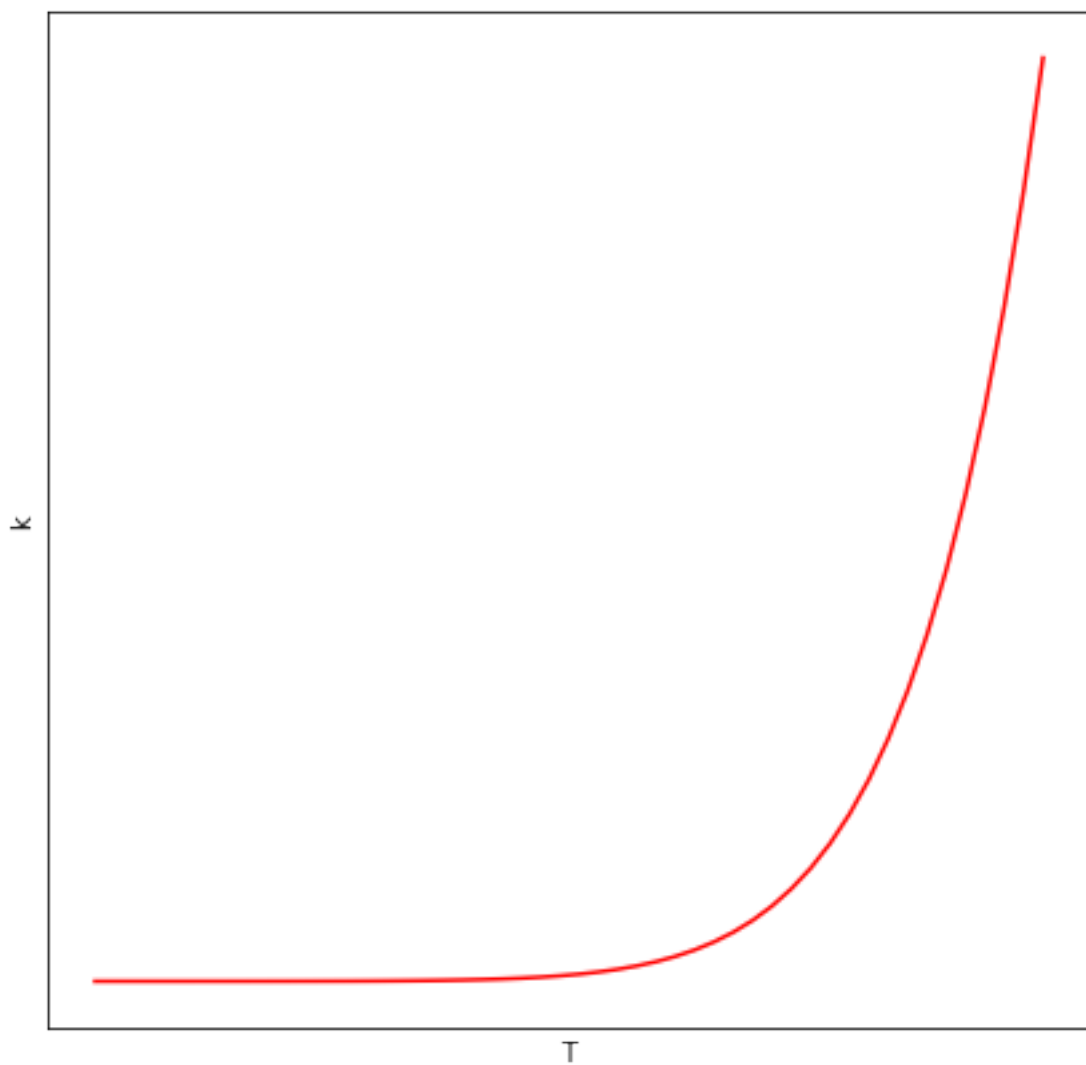
( $A$ 는 충돌 빈도,  $R$ 은 기체상수,  $E_a$ 는 활성화 에너지)

```
[11]: fig, ax = plt.subplots(figsize=(7, 7))

T = np.linspace(400, 800)
R = 8.314
A = 100

ax.plot(T, A*np.exp(-100000/(R*T)), color='red')
ax.set_xlabel("T")
ax.set_ylabel("k")
ax.set_xticks([])
ax.set_yticks([])

plt.show()
```



이에 더해 반응은 적절한 분자 배향을 가지고 충돌해야 한다. 따라서 배향인자  $p$ 를 고려해야 한다.

$$k = pA \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$