

Chapter 12

화학 반응 속도론

- * 열역학(Thermodynamics)을 이용하면 정반응 또는 역반응의 어느 쪽이 더 유리한가를 알 수 있다.
- HOW FAST? 그러나 열역학으로는 얼마나 빠르게 반응물이 생성물로 변화하는가를 알 수 없다.

자발적인 반응이라 하더라도, 상온에서 매우 느리게 진행되어 수 주 또는 수년 걸리는 경우가 많다.



- * **화학반응속도론** : 반응 속도(Reaction rates)와 이를 이용한 반응 진행 경로 즉, **메커니즘(Mechanism)** 을 연구하는 분야

12.1 반응 속도

반응속도: 단위 시간당 반응물(reactant) 또는 생성물(product)의 농도 변화

$$\begin{aligned}\text{속도} &= \frac{\text{시간 } t_2 \text{에서 A의 농도} - \text{시간 } t_1 \text{에서 A의 농도}}{t_2 - t_1} \\ &= \frac{\Delta[A]}{\Delta t}\end{aligned}$$

편의상, 반응속도는 항상 양의 값으로 정의

$$\frac{\Delta[A]}{\Delta t} \quad \text{or} \quad -\frac{\Delta[A]}{\Delta t}$$

예) 이산화질소(NO_2)의 분해 반응

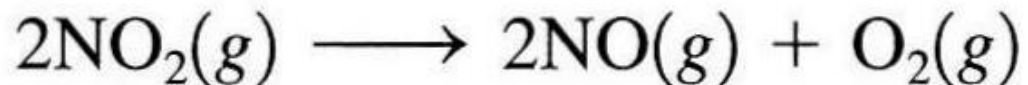
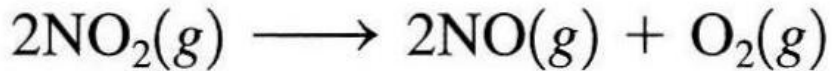


표 12.1 300°C에서 반응 $2\text{NO}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$ 의 시간에 따른 반응물과 생성물의 농도

시간 ($\pm 1s$)	농도 (mol/L)		
	NO_2	NO	O_2
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035



처음 50초간의 NO_2 의 농도 변화

$$\begin{aligned} \frac{[\text{NO}_2]\text{의 변화}}{\text{경과 시간}} &= \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \\ &= \frac{[\text{NO}_2]_{t=50} - [\text{NO}_2]_{t=0}}{50. \text{ s} - 0 \text{ s}} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} &= \frac{0.0079 \text{ mol/L} - 0.0100 \text{ mol/L}}{50. \text{ s}} \\ &= -4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

표 122 시간에 따른 이산화질소의 분해 반응에 대한 평균 속도($\text{mol/L} \cdot \text{s}$)*

$-\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$	시간 간격(s)
4.2×10^{-5}	0 → 50
2.8×10^{-5}	50 → 100
2.0×10^{-5}	100 → 150
1.4×10^{-5}	150 → 200
1.0×10^{-5}	200 → 250

*속도는 시간에 따라 감소한다.

여기에서 NO_2 의 농도는 시간이 지남에 따라 감소하므로, $\Delta[\text{NO}_2]$ 는 음의 값을 주의하라. 관습적으로 반응 속도는 양(positive)의 속도로 나타내기 때문에

$$\begin{aligned} \text{속도} &= -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} \\ &= -(-4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}) \\ &= 4.2 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

특정한 시간에서의 속도값(순간 속도)은 그 점에서의 곡선의 접선의 기울기로부터 계산

$t = 100$ 초에서의 접선의 반응속도

$$\text{접선의 기울기} = \frac{y \text{의 변화}}{x \text{의 변화}}$$

$$= \frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t}$$

$$\text{속도} = -(\text{접선의 기울기})$$

$$= -\left(\frac{-0.0026 \text{ mol/L}}{110 \text{ s}}\right)$$

$$= 2.4 \times 10^{-5} \text{ mol/L} \cdot \text{s}$$

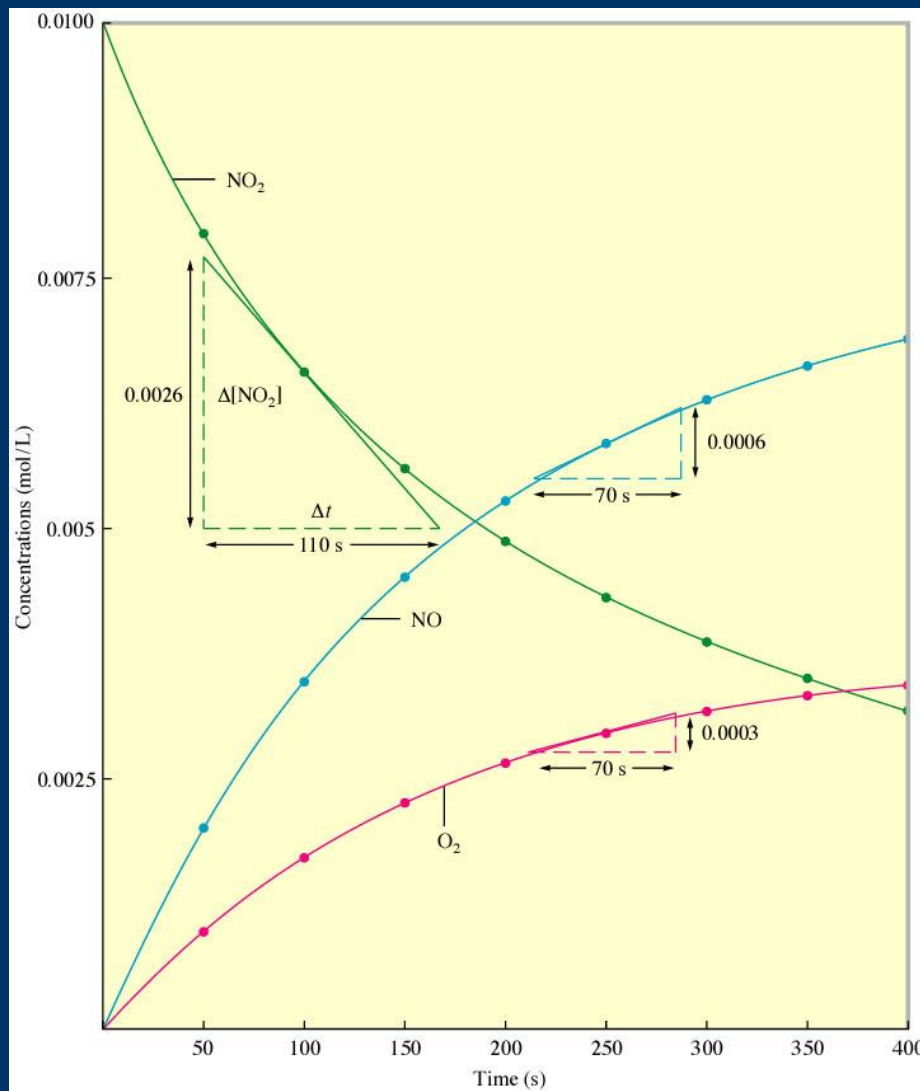
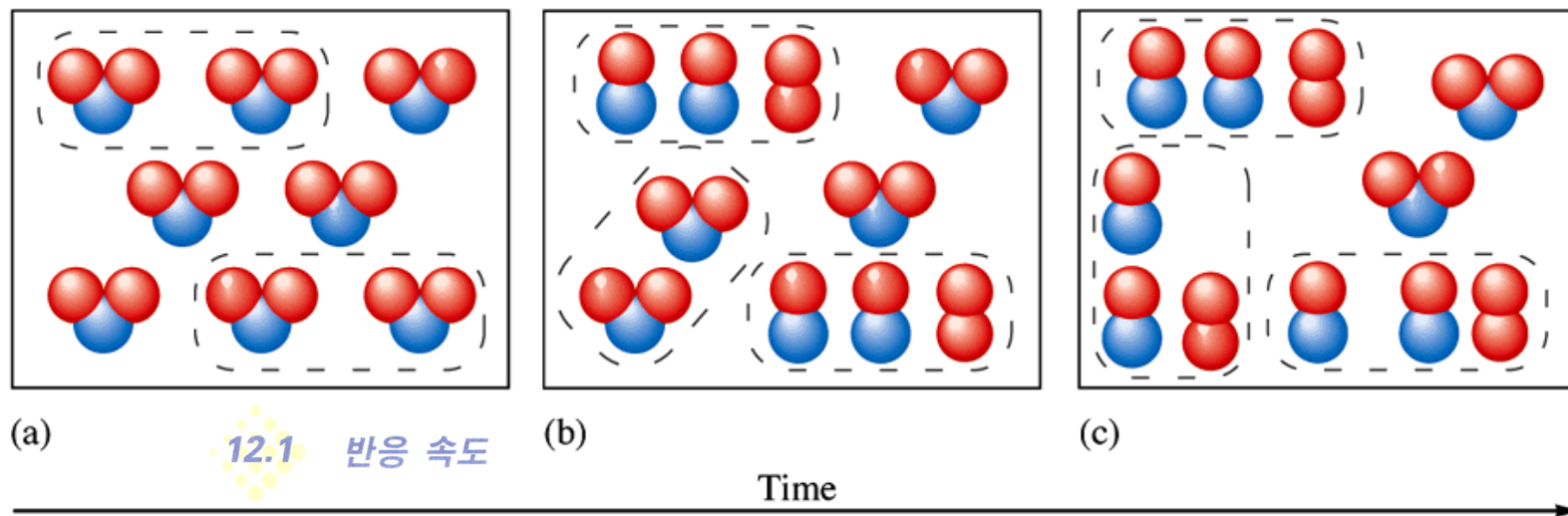


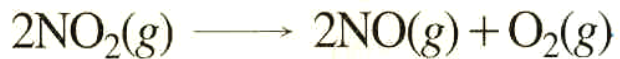
그림 12.2

반응 $2\text{NO}_2(g) \rightarrow 2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g)$ 의 모형. (a) 반응이 일어나기 전 ($t=0$). (b)와 (c) 시간이 지남에 따라 NO_2 가 분해되어 NO 와 O_2 가 생성된다.



$$\boxed{\text{NO}_2 \text{의 소비 속도}} = \boxed{\text{NO의 생성 속도}} = \boxed{2(\text{O}_2 \text{의 생성 속도})}$$

$$-\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = 2\left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}\right)$$



$$\boxed{\text{NO}_2 \text{의 소비 속도}} = \boxed{\text{NO의 생성 속도}} = \boxed{2(\text{O}_2 \text{의 생성 속도})}$$

$$-\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{NO}]}{\Delta t} = 2\left(\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t}\right)$$

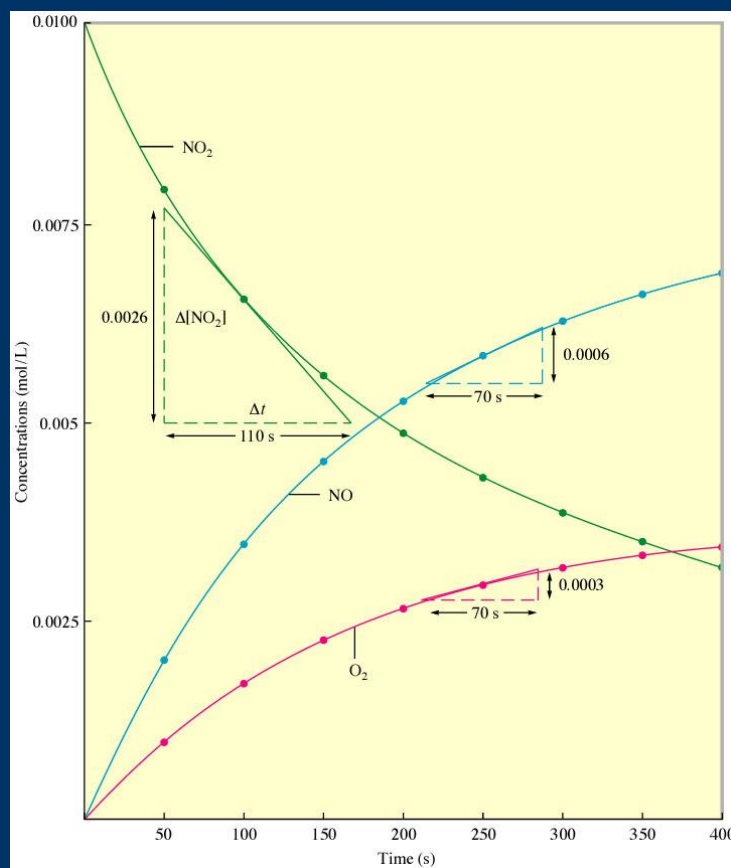
$t = 250$ 초에서

$$\begin{aligned} \text{NO 곡선의 접선의 기울기} &= \frac{6.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{70. \text{ s}} \\ &= 8.6 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{O}_2 곡선의 접선의 기울기} &= \frac{3.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L}}{70. \text{ s}} \\ &= 4.3 \times 10^{-6} \text{ mol/L} \cdot \text{s} \end{aligned}$$

반응 속도는 시간에 따라 변한다.
(농도가 시간에 따라 변하기 때문)

화학 반응에 대한 속도를 말할 때는 구체적으로.



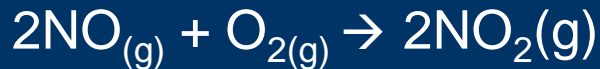
12.2 속도식 : 소개

A. 반응의 가역성

대부분의 화학반응은 가역적(reversible)



역반응: 정반응이 진행되어 NO와 O₂의 양이 증가하면 역으로 NO₂ 다시 형성



반응이 시작되는 시점에서 반응속도 실험하면 (초기 속도법) 역반응 무시 가능

B. 속도식(rate law)



$$\text{속도} = k[\text{NO}_2]^n$$

k 는 속도 상수 (rate constant)

n 은 반응물의 차수 (order)



이들은 모두 실험에 의해 결정되어야

1. 생성물의 농도가 반응 속도식에 나타나지 않음 :



역반응이 무시된 조건 사용

2. n 값은 실험에 의해서만 결정



어떤 주어진 반응에서 반응 속도를 말할 때는 그 화학종을 지정해야..

예를 들면, NO_2 가 소비되는 향으로 반응 속도를 정의하면 다음과 같다.

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = k[\text{NO}_2]^n$$

반면에, O_2 의 생성되는 향으로 반응 속도를 나타낼 수 있다.

$$\text{속도}' = \frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = k' [\text{NO}_2]^n$$

$$\text{속도} = 2 \times \text{속도}'$$

$$k[\text{NO}_2]^n = 2k' [\text{NO}_2]^n$$

$$k = 2 \times k'$$

이 책에서는 주어진 반응의 속도가 어느 화학종을 의미하는가를 정확히 정의할 것임.

C. 속도식의 종류

미분속도식(속도식): 반응속도가 농도에 어떻게 의존하는가?

반응속도 = f(농도)

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{NO}_2]}{\Delta t} = k[\text{NO}_2]^n$$

적분속도식 : 농도가 시간에 어떻게 의존하는가?

농도 = f(시간)

- 어떤 속도식을 선택하는가는 실험의 편의성에 따라서..
- 미분속도식 알면 적분속도식도 알 수 있다. 반대로 그렇다.
- 왜 반응 속도식? 예: 가장 느린 단계를 빠르게..

12.3 반응 속도식의 유형 결정

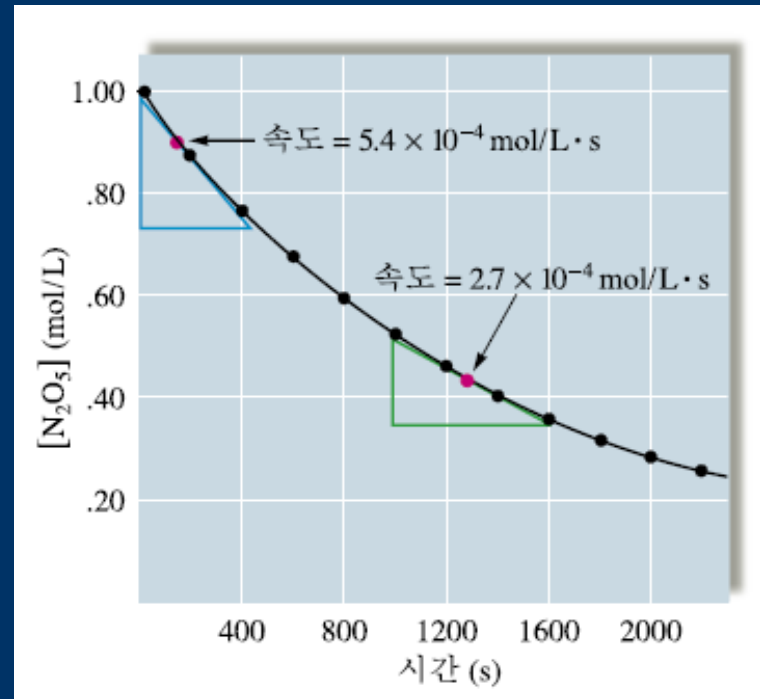
A. 반응차수(n)의 결정



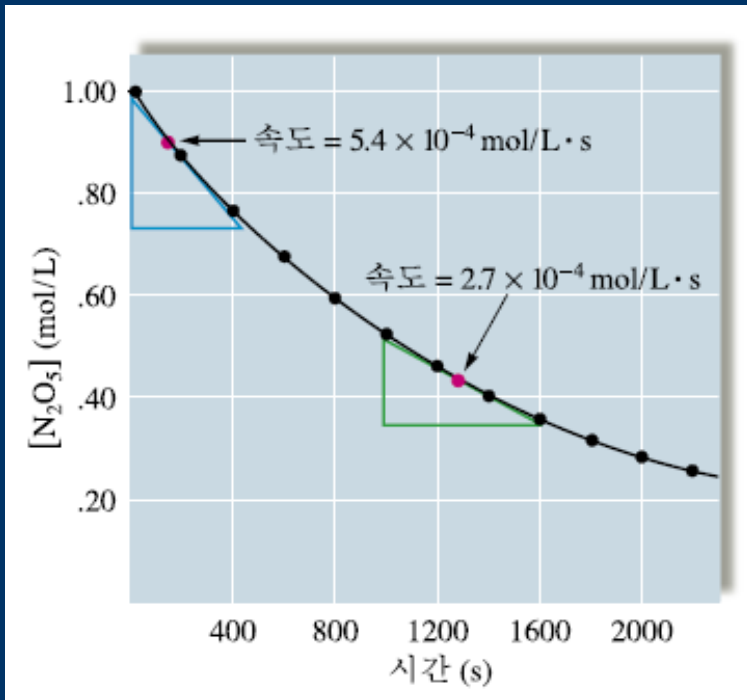
TABLE 12.3

Concentration/Time Data for
the Reaction $2\text{N}_2\text{O}_5(\text{soln}) \rightarrow$
 $4\text{NO}_2(\text{soln}) + \text{O}_2(\text{g})$ (at 45°C)

$[\text{N}_2\text{O}_5]$ (mol/L)	Time (s)
1.00	0
0.88	200
0.78	400
0.69	600
0.61	800
0.54	1000
0.48	1200
0.43	1400
0.38	1600
0.34	1800
0.30	2000



A. 반응차수(n)의 결정



$[\text{N}_2\text{O}_5]$	Rate (mol/L · s)
0.90 M	5.4×10^{-4}
0.45 M	2.7×10^{-4}

농도 $\frac{1}{2} \rightarrow$ 속도 $\frac{1}{2}$
 농도 \propto rate $\rightarrow n = 1$

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = k[\text{N}_2\text{O}_5]^1 = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

따라서, 이 반응은 N_2O_5 에 대해 일차 반응이다.

(반응 차수가 균형 반응식에서의 계수와 같지 않음에 유의)

반응물의 두 가지의 농도에서의 반응순간속도에서 반응차수를 결정하였다.

초기 속도법

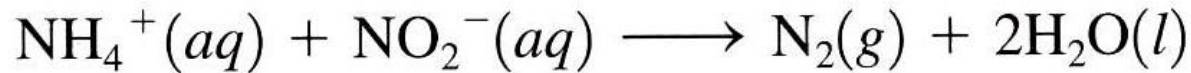


표 12.4 반응 $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 의 세 가지 실험에서 얻은 초기 속도

실험	NH_4^+ 의 초기 농도	NO_2^- 의 초기 농도	초기 속도 (mol/L · s)
1	0.100 M	0.0050 M	1.35×10^{-7}
2	0.100 M	0.010 M	2.70×10^{-7}
3	0.200 M	0.010 M	5.40×10^{-7}

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{NH}_4^+]}{\Delta t} = k[\text{NH}_4^+]^n [\text{NO}_2^-]^m$$

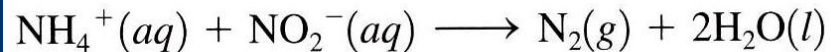
$$\frac{\text{속도 2}}{\text{속도 1}} = \frac{2.70 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{1.35 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}} = \frac{\cancel{k}(0.100 \text{ mol/L})^n (0.010 \text{ mol/L})^m}{\cancel{k}(0.100 \text{ mol/L})^n (0.0050 \text{ mol/L})^m}$$

2.00

$$\frac{\text{속도 2}}{\text{속도 1}} = 2.00 = (2.0)^m$$

$$m_{\text{NH}_4^+} \text{이 } 1$$

앞장에서 계속



$$\frac{\text{속도 3}}{\text{속도 2}} = \frac{5.40 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{2.70 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}} = \frac{(0.200 \text{ mol/L})^n}{(0.100 \text{ mol/L})^n}$$
$$= 2.00 = \left(\frac{0.200}{0.100}\right)^n = (2.00)^n$$

n 은 1

→ 속도 = $k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$

전체 반응 차수 (overall reaction order) 는 n 과 m 의 합이다. 이 반응에서 $n+m = 2$ 이다. 그러므로 이 반응은 전체로 이차 반응이 된다.

실험 1의 자료로부터 속도 상수 (k)의 값을 구하면

$$\text{속도} = k[\text{NH}_4^+][\text{NO}_2^-]$$

$$1.35 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s} = k(0.100 \text{ mol/L})(0.0050 \text{ mol/L})$$

$$k = \frac{1.35 \times 10^{-7} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{(0.100 \text{ mol/L})(0.0050 \text{ mol/L})} = 2.7 \times 10^{-4} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

표 12.4 반응 $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq) \rightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$ 의 세 가지 실험에서 얻은 초기 속도

실험	NH_4^+ 의 초기 농도	NO_2^- 의 초기 농도	초기 속도 (mol/L · s)
1	0.100 M	0.0050 M	1.35×10^{-7}
2	0.100 M	0.010 M	2.70×10^{-7}
3	0.200 M	0.010 M	5.40×10^{-7}

전체 반응 차수는 각 반응물의 차수의 합이다.

예제 12.1

속도식의 결정

표 12.5 반응 $\text{BrO}_3^- (\text{aq}) + 5\text{Br}^- (\text{aq}) + 6\text{H}^+ (\text{aq}) \rightarrow 3\text{Br}_2 (\text{l}) + 3\text{H}_2\text{O} (\text{l})$ 에 대한 네 가지 실험 결과

실험	BrO_3^- 의 초기 농도 (mol/L)	Br^- 의 초기 농도 (mol/L)	H^+ 의 초기 농도 (mol/L)	측정된 초기 속도 (mol/L · s)
1	0.10	0.10	0.10	8.0×10^{-4}
2	0.20	0.10	0.10	1.6×10^{-3}
3	0.20	0.20	0.10	3.2×10^{-3}
4	0.10	0.10	0.20	3.2×10^{-3}

세 반응물의 차수,
전체 반응 차수,
속도 상수값은?

$$\text{속도} = k[\text{BrO}_3^-]^n [\text{Br}^-]^m [\text{H}^+]^p$$

$$n=1, m=1, p=2$$

$$\text{속도} = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

$$\text{전체 반응 차수는 } n+m+p = 4$$

실험 1의 자료로부터 속도 상수 (k)의 값을 구하면

$$8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{s} = k(0.10 \text{ mol/L})(0.10 \text{ mol/L})(0.10 \text{ mol/L})^2$$

$$k = \frac{8.0 \times 10^{-4} \text{ mol/L} \cdot \text{s}}{1.0 \times 10^{-4} \text{ mol}^4/\text{L}^4} = 8.0 \text{ L}^3/\text{mol}^3 \cdot \text{s}$$

12.4 적분 속도식

적분속도식 : 농도가 시간에 어떻게 의존하는가?
농도=f(시간)

일차 속도식

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

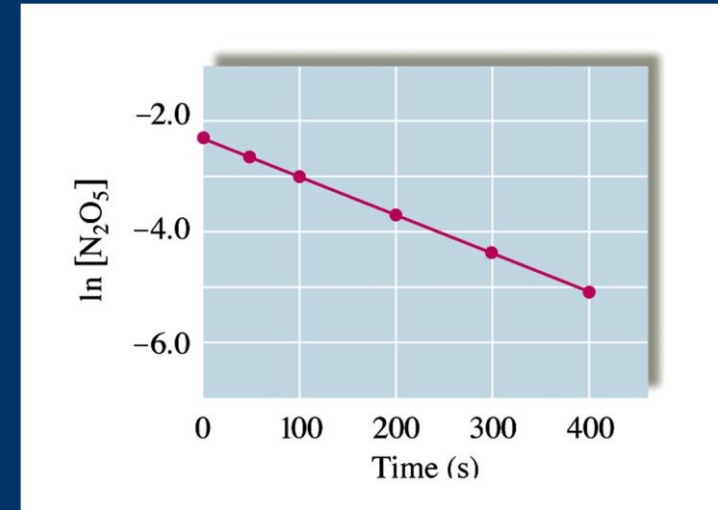
$$\frac{d[A]}{[A]} = -kdt$$

$$\int_{t=0}^{t=t} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_{t=0}^{t=t} dt$$

$$\ln[A] - \ln[A]_0 = -k(t-0)$$

$$\ln[A] = -kt + \ln[A_0] \quad \longrightarrow \quad (\text{적분 일차 반응 속도식}) : \text{농도} = f(\text{시간})$$

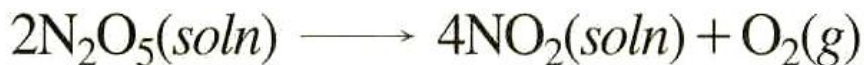
만일 t 에 대한 $\ln[A]$ 의 관계가 직선이면
이 반응은 A에 대해 일차



$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

일차 속도식

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \quad (\text{적분 일차 반응 속도식})$$

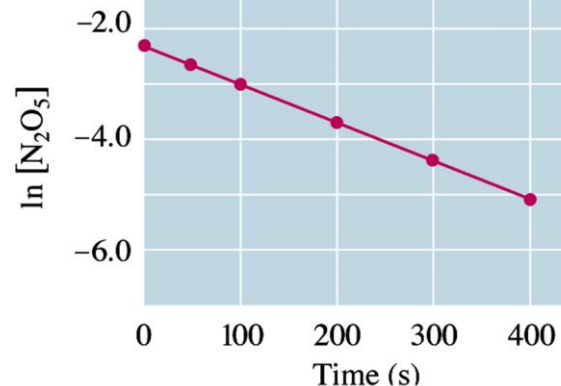


실험에 의해 이 반응의 속도식은 다음과 같이 얻어졌다.

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[\text{N}_2\text{O}_5]}{\Delta t} = k[\text{N}_2\text{O}_5]$$

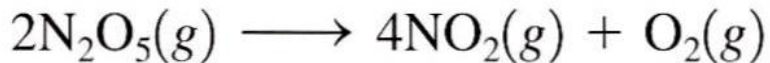
$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -kt + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

여기에서 \ln 은 자연로그, t 는 시간, $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 는 시간 t 에서의 N_2O_5 의 농도이며, $[\text{N}_2\text{O}_5]_0$ 는 초기 농도 ($t = 0$ 즉, 실험 시작점에서)이다.



예제 12.2

일차 속도식 I

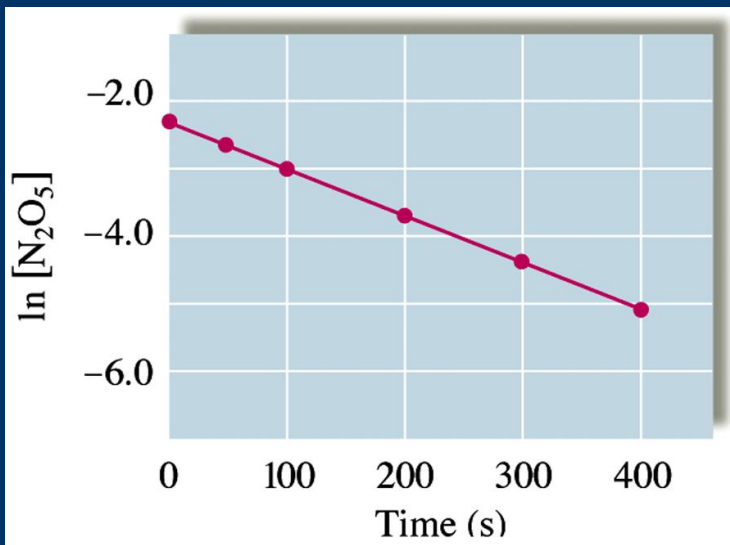


[N₂O₅]에 대해 일차임을 밝히고 속도 상수값을 구하라. 여기에서 속도 = $-\Delta[\text{N}_2\text{O}_5] / \Delta t$

[N ₂ O ₅] (mol/L)	Time (s)
0.1000	0
0.0707	50
0.0500	100
0.0250	200
0.0125	300
0.00625	400

풀이

ln[N ₂ O ₅]	Time (s)
-2.303	0
-2.649	50
-2.996	100
-3.689	200
-4.382	300
-5.075	400



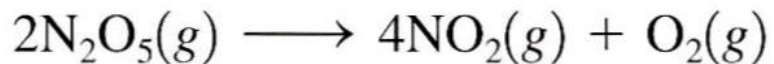
반응이 일차이므로, 직선의 기울기는 $-k$ 이다.

$$\text{기울기} = \frac{y \text{의 변화}}{x \text{의 변화}} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta(\ln[\text{N}_2\text{O}_5])}{\Delta t} = \frac{-5.075 - (-2.303)}{400. \text{s} - 0 \text{s}} = \frac{-2.772}{400. \text{s}} = -6.93 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

$$k = -(\text{기울기}) = 6.93 \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$$

예제 12.3

일차 속도식 II



예제 12.2에서 주어진 자료를 이용하여 반응 시작 후 150 초에서 $[\text{N}_2\text{O}_5]$ 를 계산하십시오.

풀이

$$\ln[\text{N}_2\text{O}_5] = -kt + \ln[\text{N}_2\text{O}_5]_0$$

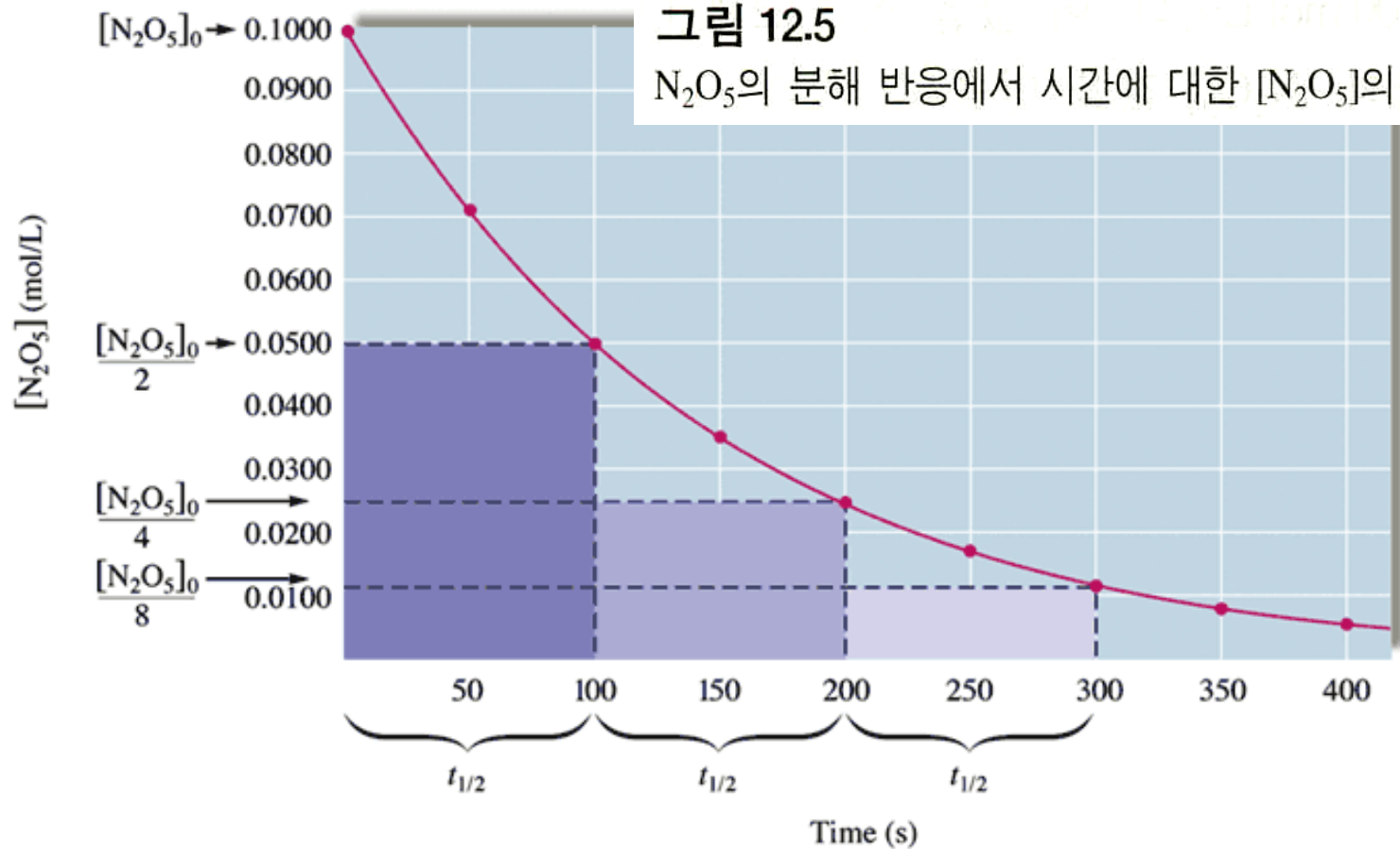
여기에서, $t = 150$ 초, $k = 6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ (예제 12.2에서 결정된) 그리고 $[\text{N}_2\text{O}_5]_0 = 0.1000 \text{ mol/L}$ 이다.

$$\begin{aligned}\ln([\text{N}_2\text{O}_5])_{t=150} &= -(6.93 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1})(150. \text{ s}) + \ln(0.100) \\ &= -1.040 - 2.303 = -3.343\end{aligned}$$

$$[\text{N}_2\text{O}_5]_{t=150} = \text{antilog}(-3.343) = 0.0353 \text{ mol/L}$$

일차 반응의 반감기

→ 반응물의 농도가 초기 농도의 절반에 도달하는 데 걸리는 시간 ($t_{1/2}$)



일차 반응의 반감기

반응이 [A]에 대하여 일차라면

$$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0 \qquad \ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = kt$$

$$\text{when } t = t_{1/2} \qquad [A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\ln\frac{[A]_0}{2} = -kt_{\frac{1}{2}} + \ln[A]_0$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]_0/2}\right) = kt_{1/2}$$
$$\ln(2) = kt_{1/2}$$

$$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$$

일차 반응의 반감기는 농도에 무관

예제 12.4

일차 반응의 반감기

어떤 일차 반응의 반감기는 20.0분이다.

a. 이 반응의 속도 상수를 계산하시오.

b. 이 반응이 75% 완결되려면 시간이 얼마나 걸릴까?

풀이

a.

$$k = \frac{0.693}{t_{1/2}} = \frac{0.693}{20.0 \text{ min}} = 3.47 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$$

b.

$$\frac{[A]_0}{[A]} = \frac{1}{0.25} = 4.0$$

$$\ln\left(\frac{[A]_0}{[A]}\right) = \ln(4.0) = kt = \left(\frac{3.47 \times 10^{-2}}{\text{min}}\right)t$$

$$t = \frac{\ln(4.0)}{\frac{3.47 \times 10^{-2}}{\text{min}}} = 40. \text{ min}$$

이차 속도식

한 종류의 반응물이 반응하는 다음과 같은 일반적인 반응을 생각해 보자.



이 반응이 [A]에 대해 이차라면 속도식은

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^2$$

적분 이차 속도식 (integrated second-order rate law) 은

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

농도 = f(시간)

Half-life (반감기)

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{1}{\frac{[A]_0}{2}} = kt_{1/2} + \frac{1}{[A]_0}$$

$$\frac{2}{[A]_0} - \frac{1}{[A]_0} = kt_{1/2}$$

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

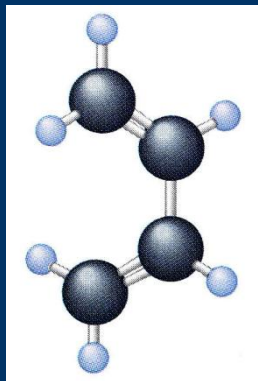
$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

이차 반응의 반감기는 초기농도와 관련

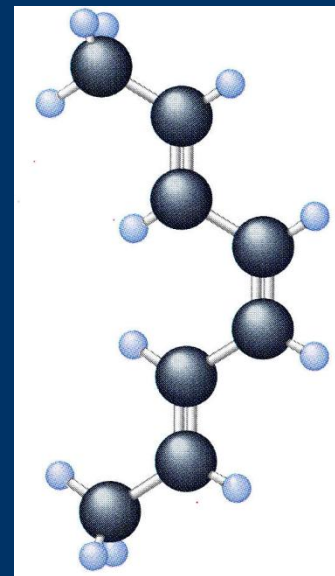
$$\begin{aligned} -\frac{dy}{dx} &= ky^2 \\ \frac{1}{y^2} dy &= -kdx \\ \frac{1}{y} &= kx + \frac{1}{y_0} \end{aligned}$$

예제 12.5

뷰타다이엔 (butadiene) 은 다음 반응식에 의해 이합체를 이룬다.



$[\text{C}_4\text{H}_6]$ (mol/L)	Time (± 1 s)
0.01000	0
0.00625	1000
0.00476	1800
0.00370	2800
0.00313	3600
0.00270	4400
0.00241	5200
0.00208	6200



- 이 반응은 일차인가, 이차인가?
- 이 반응의 반응 속도 상수는?
- 이 실험 조건에서, 이 반응의 반감기는?

예제 12.5

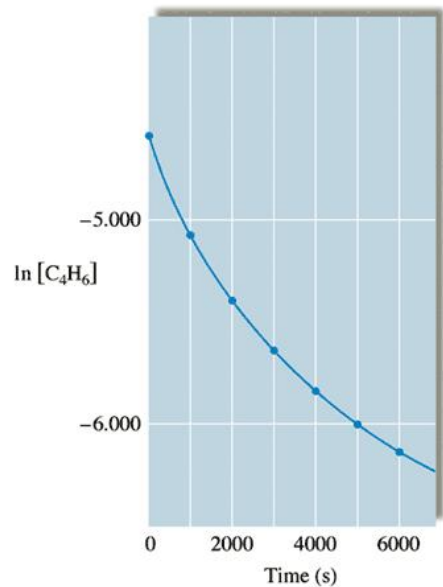
풀이

a.

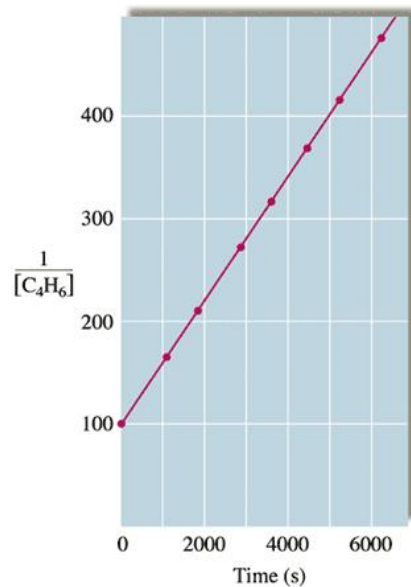
적분 이차 속도식 (integrated second-order rate law) 은

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

시간에 따른 $\ln[C_4H_6]$ 의 도식.



(a)



(b)

t (s)	$\frac{1}{[C_4H_6]}$	$\ln[C_4H_6]$
0	100	-4.605
1000	160	-5.075
1800	210	-5.348
2800	270	-5.599
3600	320	-5.767
4400	370	-5.915
5200	415	-6.028
6200	481	-6.175

시간에 따른 $1/[C_4H_6]$ 의 도식.



∴ 이차 반응

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[C_4H_6]}{\Delta t} = k[C_4H_6]^2$$

예제 12.5

풀이

b. $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ 에서 기울기가 k

$$\text{기울기} = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{\Delta\left(\frac{1}{[C_4H_6]}\right)}{\Delta t}$$

$$k = \text{기울기} = \frac{(481 - 100) \text{ L/mol}}{(6200. - 0) \text{ s}} = \frac{381}{6200.} \text{ L/mol} \cdot \text{s} = 6.14 \times 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s}$$

c.

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

$$t_{1/2} = \frac{1}{(6.14 \times 10^{-2} \text{ L/mol} \cdot \text{s})(1.000 \times 10^{-2} \text{ mol/L})} = 1.63 \times 10^3 \text{ s}$$

12.4 적분 속도식

영차 반응 속도식

한 개의 반응물이 관여하는 반응은 대개 일차이거나 이차 반응이다. 그러나 가끔 이런 반응들이 **영차 반응 (zero-order reaction)** 이 될 수도 있다.

$$\text{속도} = -\frac{\Delta[A]}{\Delta t} = k[A]^0 = k(1) = k$$

영차 반응에서 반응 속도는 일정하며
일차나 이차 반응에서처럼 농도에 따라 변하지 않는다

$$[A] = -kt + [A]_0 \quad \text{농도} = f(\text{시간})$$

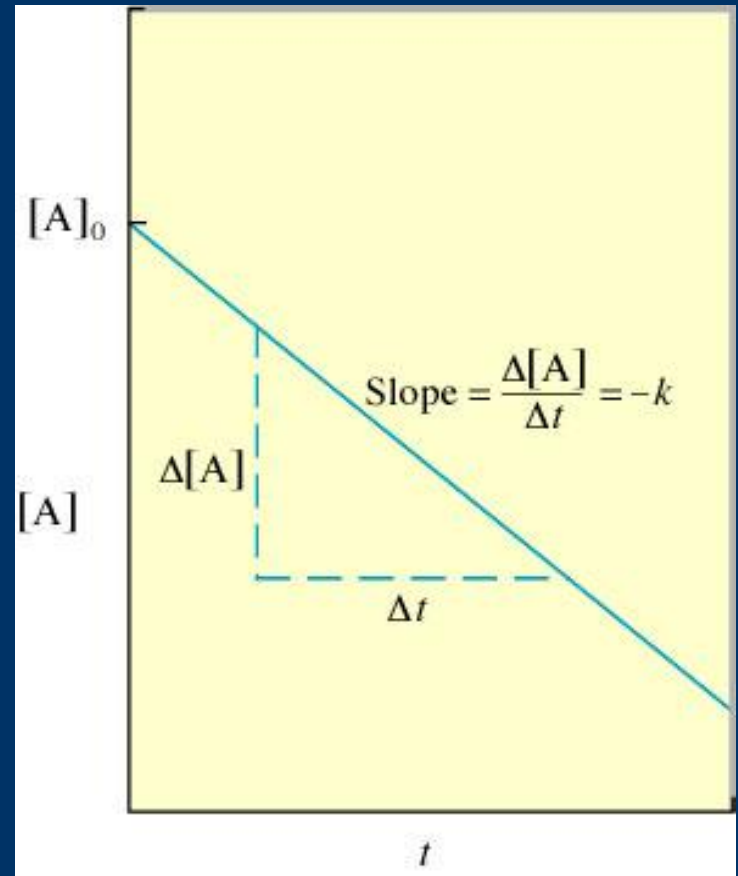
반감기(Half-life)

$$[A] = \frac{[A]_0}{2}$$

$$\frac{[A]_0}{2} = -kt_{1/2} + [A]_0$$

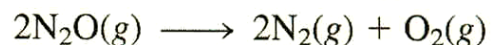
$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$$

$$\begin{aligned} -\frac{dy}{dx} &= k \\ dy &= -kdx \\ y &= -kx + y_0 \end{aligned}$$



영차 반응의 예

영차 반응은 어떤 반응을 진행시키기 위하여 금속 표면이나 효소와 같은 물질을 넣어 주는 경우에 주로 발견된다. 예를 들면, 다음의 분해 반응은 뜨거운 백금 표면 위에서 일어난다.



$$\begin{aligned}\text{속도} &= k[\text{N}_2\text{O}]^0 = k \\ [\text{N}_2\text{O}] &= -kt + [\text{N}_2\text{O}]_0\end{aligned}$$

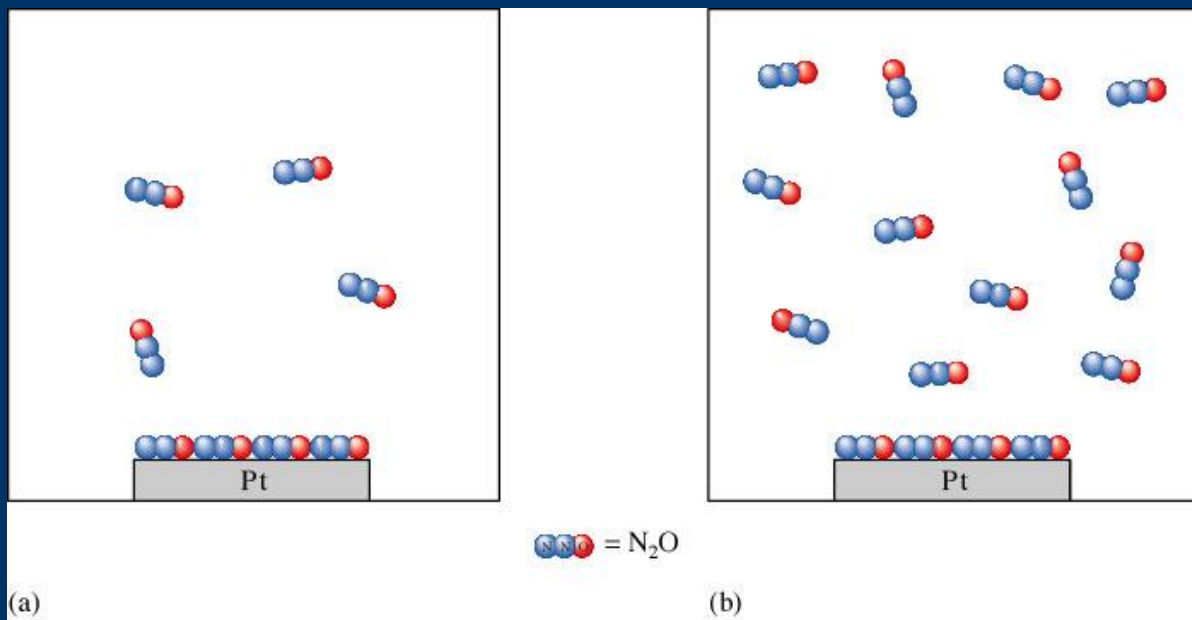


그림 12.8

분해 반응 $2\text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$ 은 백금 표면에서 일어난다. (b)에서 $[\text{N}_2\text{O}]$ 가 (a)의 두 배가 되더라도 $[\text{N}_2\text{O}]$ 의 분해 속도는 같다. 왜냐하면, 백금 표면은 일정수의 분자만을 수용할 수 있기 때문이다. 그 결과가 이 반응은 영차 반응이다.

두 종류 이상의 반응물을 가진 반응의 속도식



$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^n[B]^m[C]^p$$

[A] \ll [B] and [C] 이면, rate는 [A]에 의존

$$\text{rate} = -\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^n$$

유사 n차 반응(pseudo nth reaction)

	[A](M)	[B](M)	[C](M)
초기값	0.02	1.00	1.00
농도변화	0.01	0.01	0.01
반응후	0.01	0.99	0.99

두 종류 이상의 반응물을 가진 반응의 속도식

예



$$\text{Rate} = -\frac{\Delta[\text{BrO}_3^-]}{\Delta t} = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$$

만일 $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1.0 \times 10^{-3} M$, $[\text{Br}^-]_0 = 1.0 M$, and $[\text{H}^+]_0 = 1.0 M$

반응이 진행됨에 따라 $[\text{BrO}_3^-]$ 의 농도는 상당히 감소되지만

$$[\text{Br}^-] \approx [\text{Br}^-]_0, \quad [\text{H}^+] \approx [\text{H}^+]_0$$

$$\text{속도} = k[\text{Br}^-]_0 [\text{H}^+]_0^2 [\text{BrO}_3^-] = k' [\text{BrO}_3^-]$$

$$k' = k[\text{Br}^-]_0 [\text{H}^+]_0^2$$

$$\text{속도} = k' [\text{BrO}_3^-] \Rightarrow \text{유사 일차 반응 속도식 (pseudo-first-order rate law)}$$

12.5 속도식 요약

1. 반응의 속도식을 단순화하기 위해 정반응만이 진행되는 조건에서 반응 조사
→ 속도식에는 생성물의 농도는 불포함
2. 속도식(미분속도식) : 속도 = $f([A])$
적분속도식 : $[A] = f(t)$
3. 실험에 의하여 속도식(미분속도식)이 결정 되면 적분속도식도 결정 가능
(역도 성립)
4. 속도식(미분속도식) : 보통 초기 속도법(여러 다른 초기 농도에서 초기 순간 속도 결정)으로 각 반응물의 차수 결정
5. 적분속도식 : 여러 t 값에서 농도 조사 → 어느 plot에서 직선인지 조사
→ 차수 결정 후 기울기로부터 k 값 얻음
6. 여러 반응물 : $\text{속도} = k[A]^n[B]^m[C]^p$
 $[A] \ll [B]$ and $[C]$ 이면, $\text{속도} = k'[A]^n$ 유사 n 차 반응(pseudo n^{th} reaction)

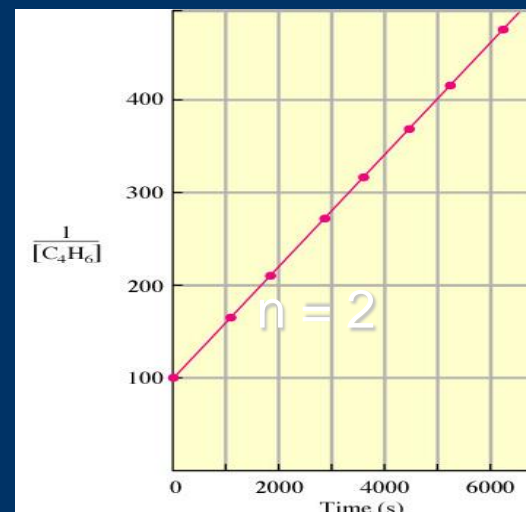
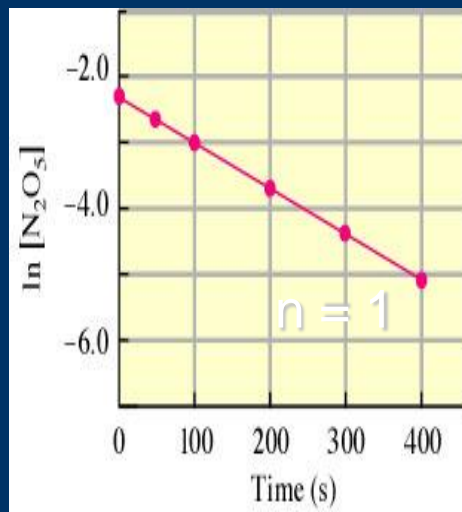
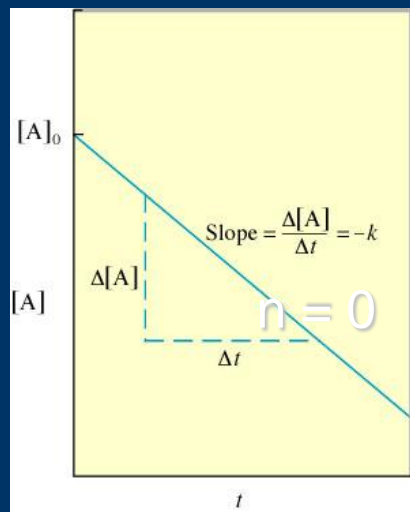


표 12.6 반응, $aA \rightarrow$ 생성물에서, $[A]$ 에 대하여 영차, 일차, 이차 반응에 대한 요약

	영차	일차	이차
속도식:	속도 = k	속도 = $k[A]$	속도 = $k[A]^2$
적분 속도식:	$[A] = -kt + [A]_0$	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$
직선 관계:	t 대 $[A]$	t 대 $\ln[A]$	t 대 $\frac{1}{[A]}$
속도 상수와 직선의 기울기 관계:	기울기 = $-k$	기울기 = $-k$	기울기 = k
반감기:	$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$	$t_{1/2} = \frac{0.693}{k}$	$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$

12.6 반응 메커니즘

A. 반응 메커니즘

주어진 반응이 진행되는 경로를 나타내는 일련의 단일 단계 반응들

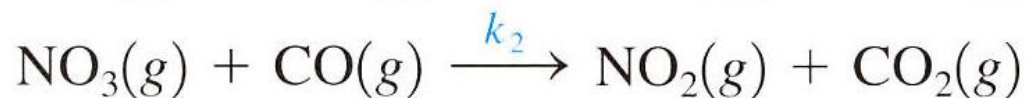
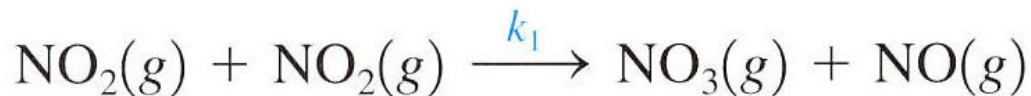


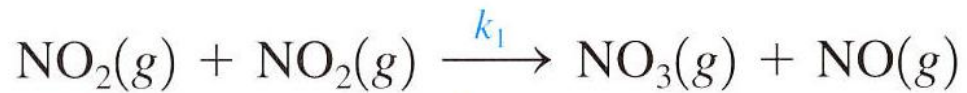
실험을 통하여 \Rightarrow 속도 = $k[\text{NO}_2]^2$

균형 반응식은 반응물이 어떻게 생성물로 변하는지를 알려주지 않는다.

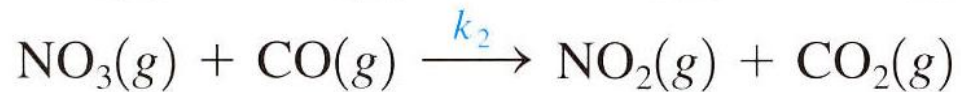
복잡한 반응은 **중간체**를 거쳐 여러 **단일 단계 반응(elementary step)**을 통하여 일어난다.

위의 반응의 반응 메커니즘은 다음의 두 단일 단계 반응





단일 단계 반응



단일 단계 반응

Step 1



Step 2



중간체(intermediate): 반응이 진행되는 도중 잠시 생겼다가 사라지는 화학종, 위 반응에서 NO_3

B. 분자도(Molecularity)

→ 각 단계의 반응을 일으키기 위해 충돌해야 하는 화학종의 수
반응 속도식의 차수(n 값)와 밀접하게 관련

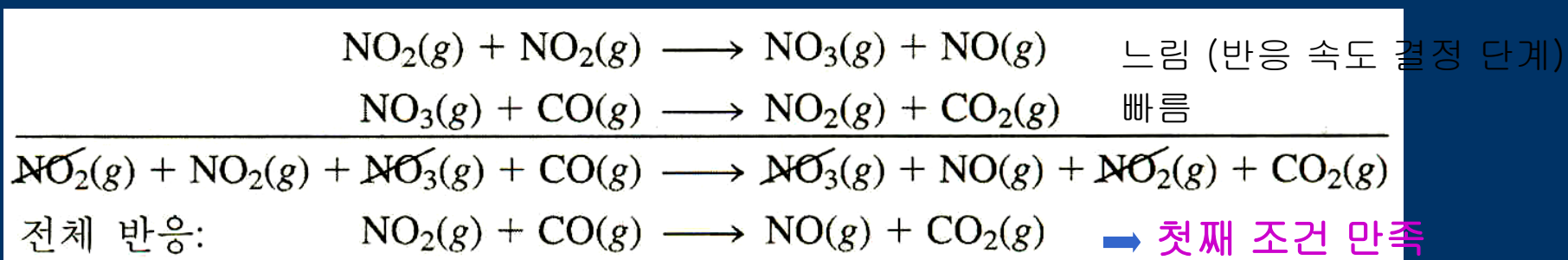
일분자 반응 단계(unimolecular step),
이분자 반응 단계(bimolecular step),
삼분자 반응 단계(termolecular step) : 드물다

표 12.7 단일 단계 반응의 예

단일 단계 반응	분자도	속도식
$A \rightarrow \text{생성물}$	일분자	속도 = $k[A]$
$A + A \rightarrow \text{생성물}$ ($2A \rightarrow \text{생성물}$)	이분자	속도 = $k[A]^2$
$A + B \rightarrow \text{생성물}$	이분자	속도 = $k[A][B]$
$A + A + B \rightarrow \text{생성물}$ ($2A + B \rightarrow \text{생성물}$)	삼분자	속도 = $k[A]^2[B]$
$A + B + C \rightarrow \text{생성물}$	삼분자	속도 = $k[A][B][C]$

반응 메커니즘은 다음 두 가지 조건을 만족하는 일련의 단일 단계 반응들이다.

1. 단일 단계 반응의 총합은 균형 맞춘 전체 반응식이 되어야 한다.
2. 반응 메커니즘은 실험적으로 결정된 속도식을 만족시켜야 한다.



실험을 통하여 → 속도 = $k[\text{NO}_2]^2$

$$\text{NO}_3 \text{의 생성 속도} = \frac{\Delta[\text{NO}_3]}{\Delta t} = k_1[\text{NO}_2]^2$$

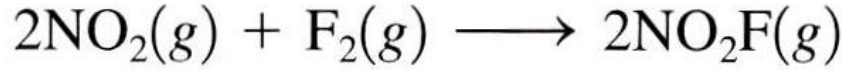
전체 반응 속도는 가장 느린 단계보다 빠를 수 없으므로 → 전체 속도 = $k_1[\text{NO}_2]^2$

⇒ 둘째 조건 만족

예제 12.6

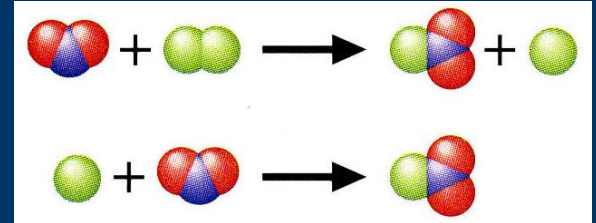
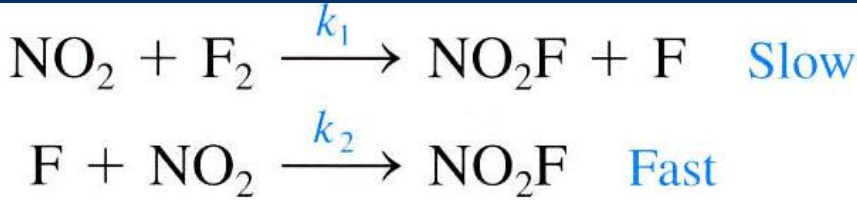
반응 메커니즘

균형 반응식

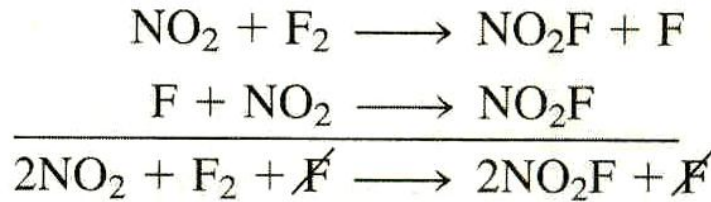


실험적으로 결정된 속도식: $\text{속도} = k[\text{NO}_2][\text{F}_2]$

아래가 가능한 메커니즘?



풀이



전체 반응:



첫째 조건 만족

제안된 메커니즘은 첫 단계가 속도 결정 단계

→ 전체 반응 속도는 첫 단계의 반응 속도이다

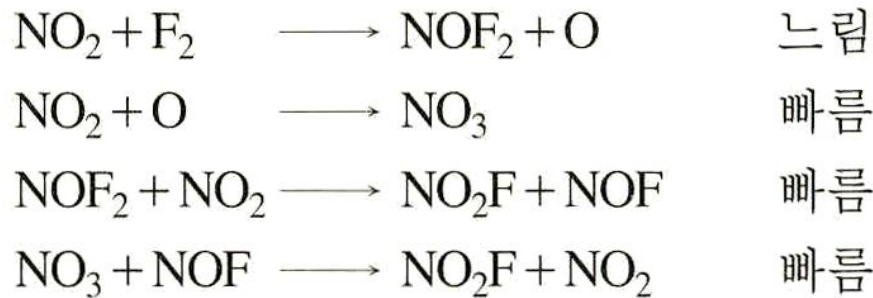
∴ $\text{속도} = k_1[\text{NO}_2][\text{F}_2]$ → 실험적으로 결정된 속도식과 같다



둘째 조건 만족

계속

예제 12.6에 주어진 메커니즘이 화학량론이 옳고 관찰된 속도식에 적합하다 하더라도 다른 메커니즘도 이들 요구를 만족 할 수 있다. 예를 들어, 메커니즘이 다음과 같을 수도 있다.



이 반응에 가장 타당한 메커니즘을 결정하기 위해서 이 연구를 수행하는 화학자는 추가적인 실험을 해야 할 수도 있다.

12.7 화학 반응 속도론의 모형

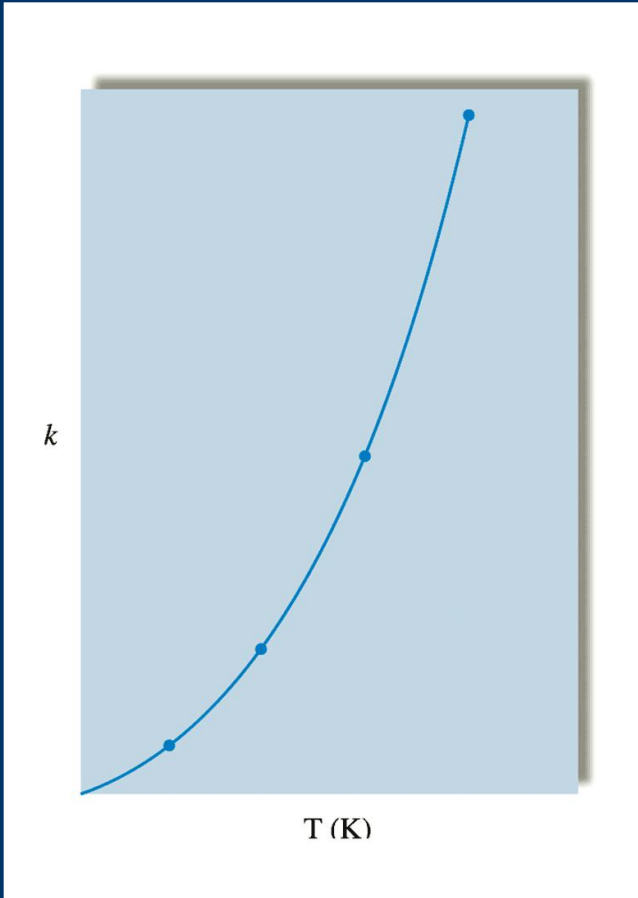


그림 12.10

반응 속도가 절대 온도에 대해 지수 관계로 변함을 보여 주는 그림.

분자가 충돌해야 반응이 일어난다는 이론

→ **충돌 모형(Collision model)**

온도가 높아지면 분자운동속도는 크게 증가하고 분자간의 충돌 빈도 또한 크게 증가 한다 (기체의 분자 운동론)

→ 반응 속도가 온도의 증가에 따라 증가한다는 **실험 결과**와 일치



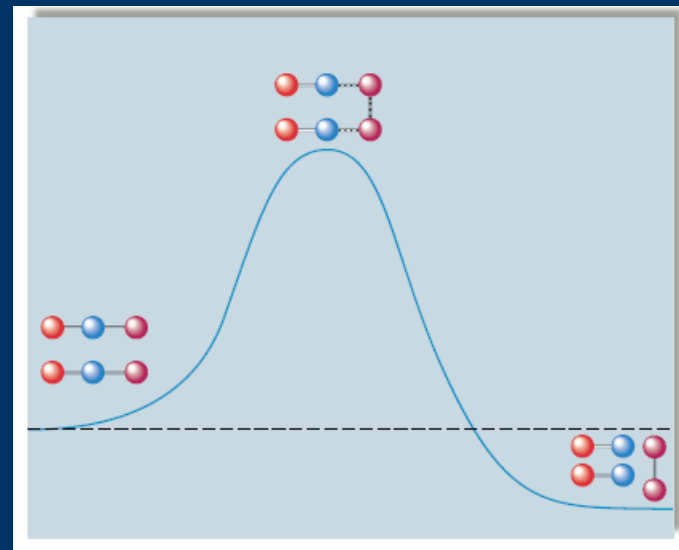
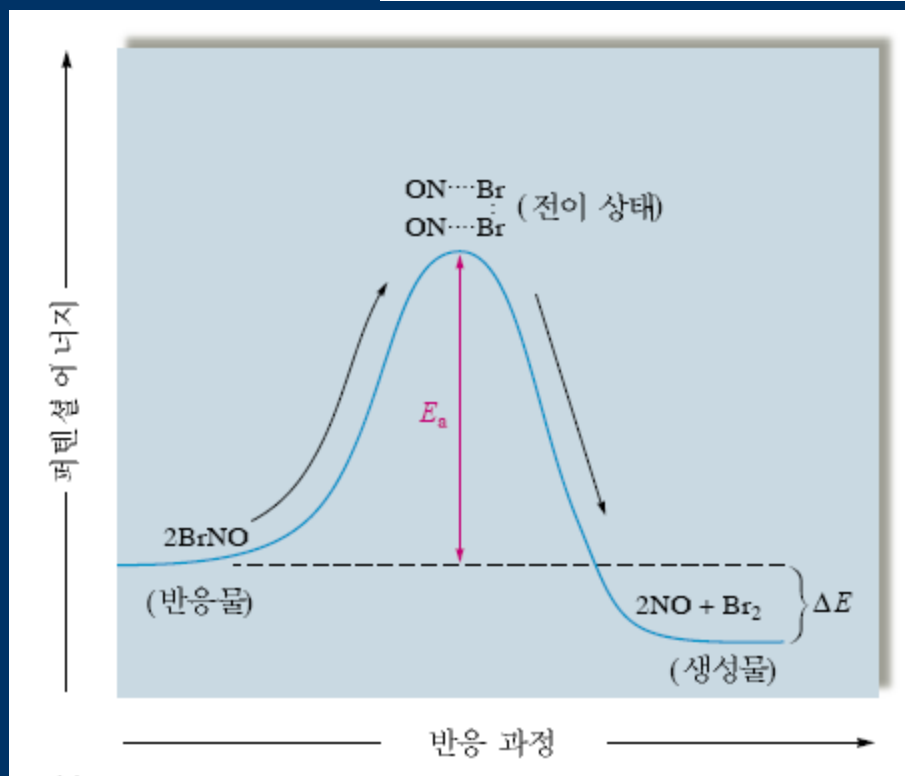
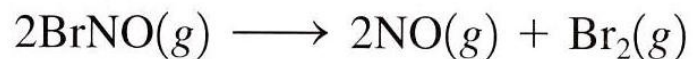
충돌 모형과 실험적 관찰 결과는 정성적으로 일치

충돌한 분자들 중 일부만이 반응이 일어남 Why?

→ { 활성화 에너지(activation energy: E_a)
분자 배향

활성화 에너지 (activation energy : E_a) (Arrhenius가 제안)

화학반응을 진행하기 위해 필요한
최소한의 에너지



전이 상태 (transition state) (활성화물)

반응과정에서 퍼텐셜 에너지 정점에서
의 원자의 배열

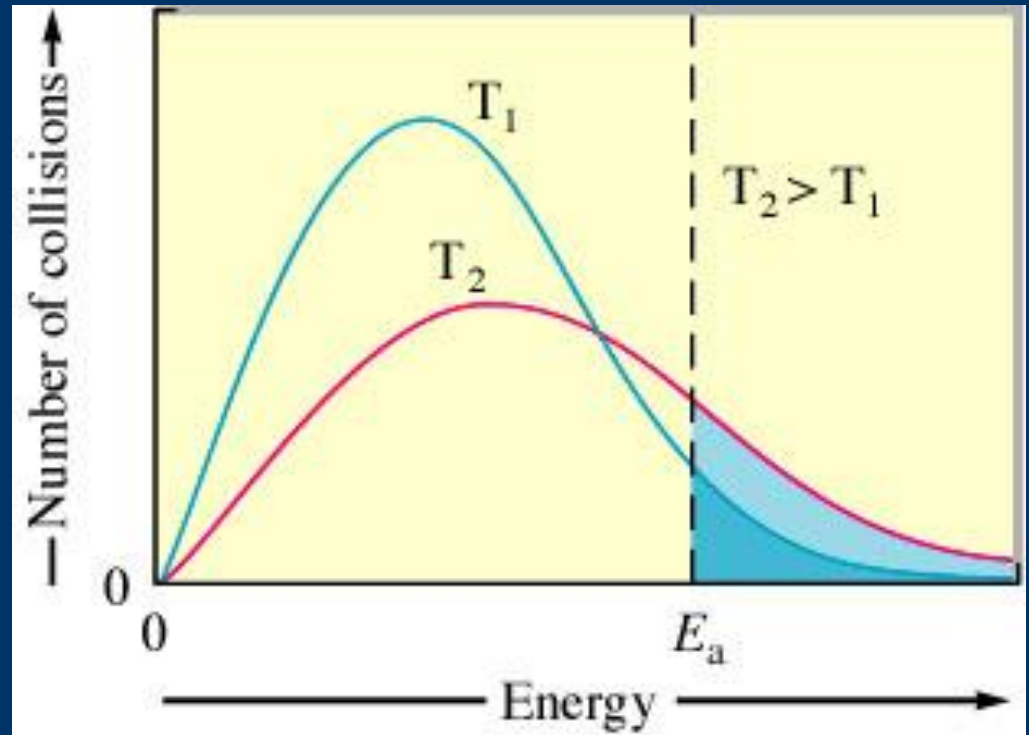
반응이 일어나기 위한 첫째 조건

1. 반응을 위해 최소한 에너지 필요

- 이 에너지는 충돌 에너지로부터 공급
- 충돌하는 분자의 운동에너지로 부터 온다
- 이 운동에너지가 활성화 에너지보다 클 때 반응 일어남

그림 12.12

$T_2 > T_1$ 일 때, 온도 T_1 과 T_2 에서 특정 에너지를 가진 충돌수를 나타내는 그림.



반응이 일어나기 위한 둘째 조건

2. 반응이 일어나려면 적절한 **분자 배향(molecular orientation)**을 가지고 충돌해야 한다.

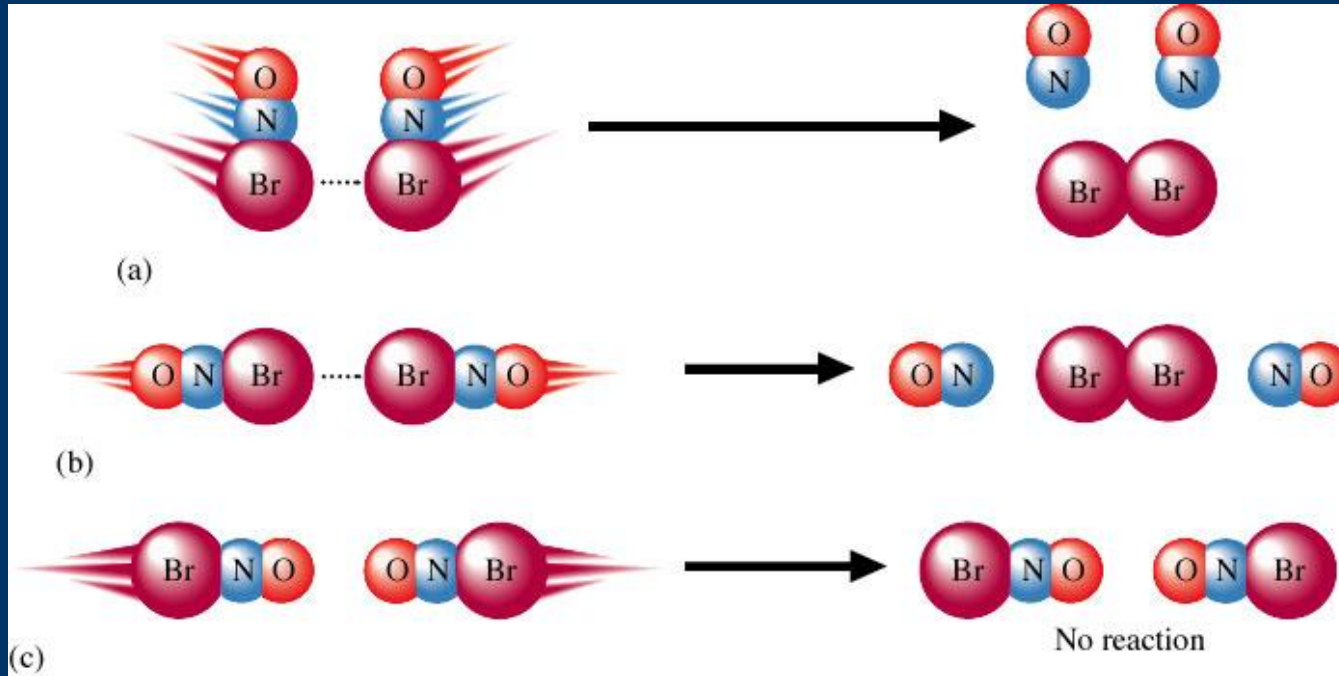


그림 12.13

두 BrNO 분자 사이의 충돌에 대한 여러 가지 가능한 배향. 배향 (a)와 (b)는 반응을 일으킬 수 있고, (c)는 반응을 일으킬 수 없다.

Arrhenius 식

반응이 일어나기 위해서는

1. 충돌 에너지 \geq 활성화 에너지
2. 적절한 분자 배향을 가진 충돌

$$k = zpe^{-E_a/RT}$$

k 는 반응 속도 상수, z 는 충돌 횟수,
 p 는 입체 인자 (steric factor, 항상 1보다 작음, 유효한 배향을 가진 충돌 분율 의미)

$e^{-E_a/RT}$ 는 반응을 일으키는데 필요한 에너지를 가진 충돌 분율

Arrhenius 식

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A)$$

이 식에서 zp 는 A 로 대치되어 있는데, 이것은 반응에 대한 **잦음률 (frequency factor)**

12.7 화학 반응 속도론의 모형

Arrhenius 식

$$\ln(k) = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln(A)$$

$$y = mx + b \quad \text{꼴}$$

$$y = \ln(k), \quad m = -E_a/R = \text{기울기}, \quad x = 1/T, \quad b = \ln(A) = \text{절편}$$

At temperature T_1 ,

$$\ln(k_1) = -\frac{E_a}{RT_1} + \ln(A)$$

At temperature T_2 ,

$$\ln(k_2) = -\frac{E_a}{RT_2} + \ln(A)$$

$$\ln(k_2) - \ln(k_1) = \left[-\frac{E_a}{RT_2} + \ln(A) \right] - \left[-\frac{E_a}{RT_1} + \ln(A) \right]$$

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$



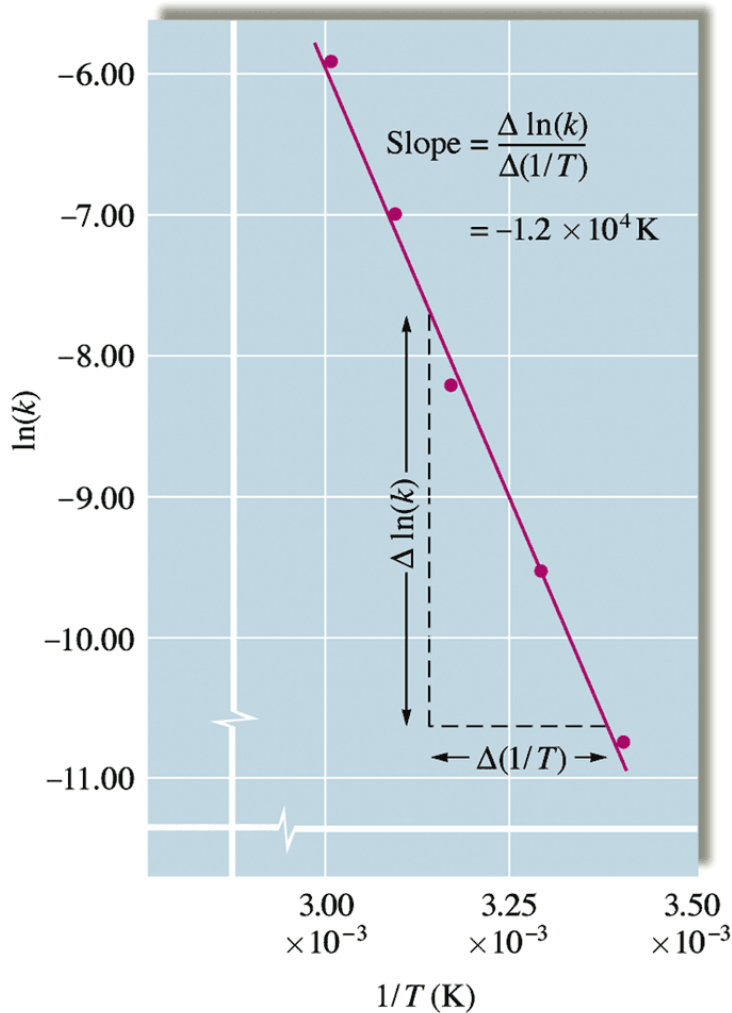
주어진 반응의 여러 온도에서의 속도 상수 값을 이용하여 E_a 값을 구하라.

SOLUTION

k (s^{-1})	T ($^{\circ}\text{C}$)
2.0×10^{-5}	20
7.3×10^{-5}	30
2.7×10^{-4}	40
9.1×10^{-4}	50
2.9×10^{-3}	60

$1/T$ 와 $\ln(k)$ 값을 계산

T ($^{\circ}\text{C}$)	T (K)	$1/T$ (K)	k (s^{-1})	$\ln(k)$
20	293	3.41×10^{-3}	2.0×10^{-5}	-10.82
30	303	3.30×10^{-3}	7.3×10^{-5}	-9.53
40	313	3.19×10^{-3}	2.7×10^{-4}	-8.22
50	323	3.10×10^{-3}	9.1×10^{-4}	-7.00
60	333	3.00×10^{-3}	2.9×10^{-3}	-5.84



plot of $\ln(k)$ versus $1/T$

$$\text{기울기} = \frac{\Delta \ln(k)}{\Delta\left(\frac{1}{T}\right)} = -1.2 \times 10^4 \text{ K}$$

$$\text{기울기} = -\frac{E_a}{R}$$

$$E_a = -R(\text{기울기})$$

$$= -(8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol})(-1.2 \times 10^4 \text{ K})$$

$$= 1.0 \times 10^5 \text{ J/mol}$$

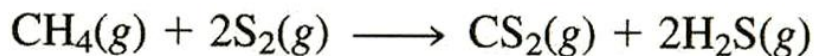
또는 $\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right)$ 서도 구할 수

있으나 데이터가 있으면 위의 방법이 더 정확

예제 12.8

활성화 에너지 값의 결정 II

기체 상태에서 CH_4 와 S_2 의 반응은 다음과 같다.



550°C에서 이 반응의 속도 상수는 $1.1 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 이며, 625°C에서 속도 상수는 $6.4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 이다. 이 값을 사용하여 이 반응의 E_a 를 계산하시오.

SOLUTION

$$\ln\left(\frac{k_2}{k_1}\right) = \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right) \quad \text{에서}$$

$k \text{ (L/mol} \cdot \text{s)}$	$T \text{ (}^\circ\text{C)}$	$T \text{ (K)}$
$1.1 = k_1$	550	$823 = T_1$
$6.4 = k_2$	625	$898 = T_2$

$$\begin{aligned} \ln\left(\frac{6.4}{1.1}\right) &= \frac{E_a}{8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}} \left(\frac{1}{823 \text{ K}} - \frac{1}{898 \text{ K}}\right) \\ E_a &= \frac{(8.3145 \text{ J/K} \cdot \text{mol}) \ln\left(\frac{6.4}{1.1}\right)}{\left(\frac{1}{823 \text{ K}} - \frac{1}{898 \text{ K}}\right)} \\ &= 1.4 \times 10^5 \text{ J/mol} \end{aligned}$$

단위에 따른 R 값은
잘 알고 있어야..

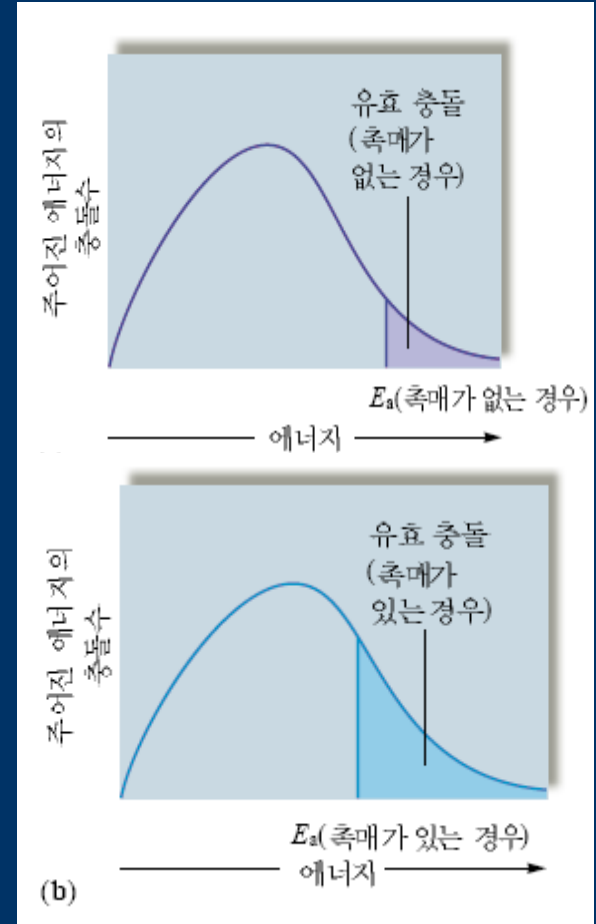
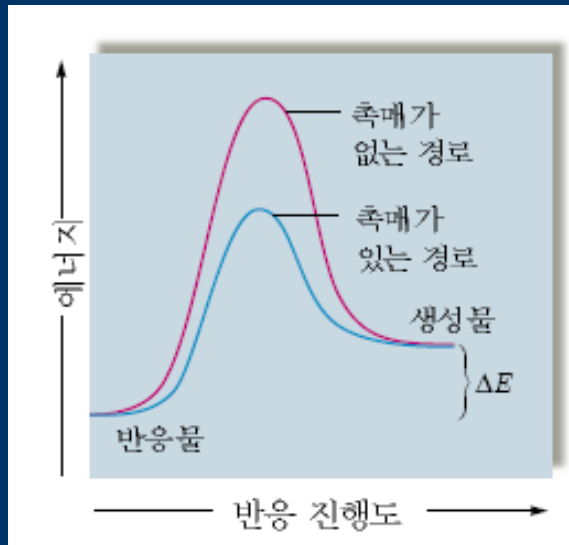
12.8 촉매 작용

A. 촉매(Catalyst)

반응에서 소모되지 않으면서, 반응속도를 증가시키는 물질

→ 낮은 활성화 에너지의 경로
(새로운 반응의 경로)

- 주어진 온도에서 유효 충돌의 분율이 증가
- 반응 속도의 증가

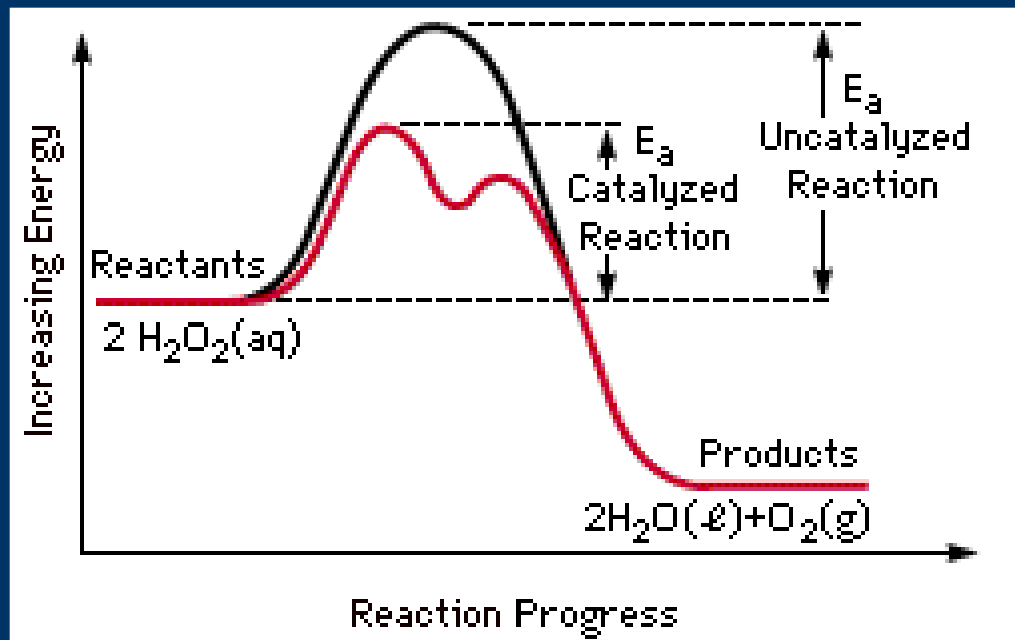


MnO₂ catalyzes decomposition of H₂O₂

$$2 \text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$$


 Uncatalyzed reaction

 Catalyzed reaction



촉매는 균일 촉매와 불균일 촉매로 분류된다

B. 균일 촉매(homogeneous catalyst)

반응물과 같은 상으로 존재하는 촉매
산 촉매, 염기 촉매, 등

C. 불균일 촉매(heterogeneous catalyst)

반응물과 다른 상으로 존재하는 촉매, 일반적으로 고체촉매임.

반응물 (기체, 액체, 또는 용액)이 **고체촉매의 표면에** 흡착되어
일어남

Adsorption(흡착) vs. absorption(흡수)

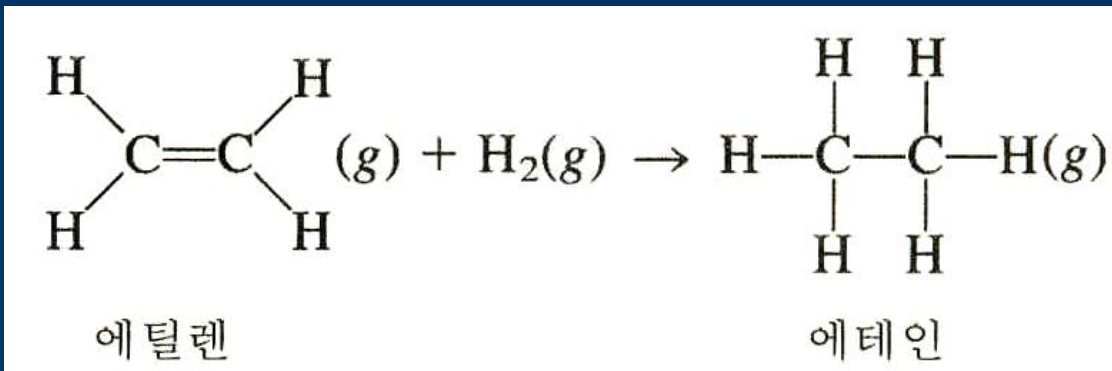
흡착: 한 물질이 다른 물질 표면에 모이는 현상

흡수: 한 물질이 다른 물질 내로 스며드는 현상

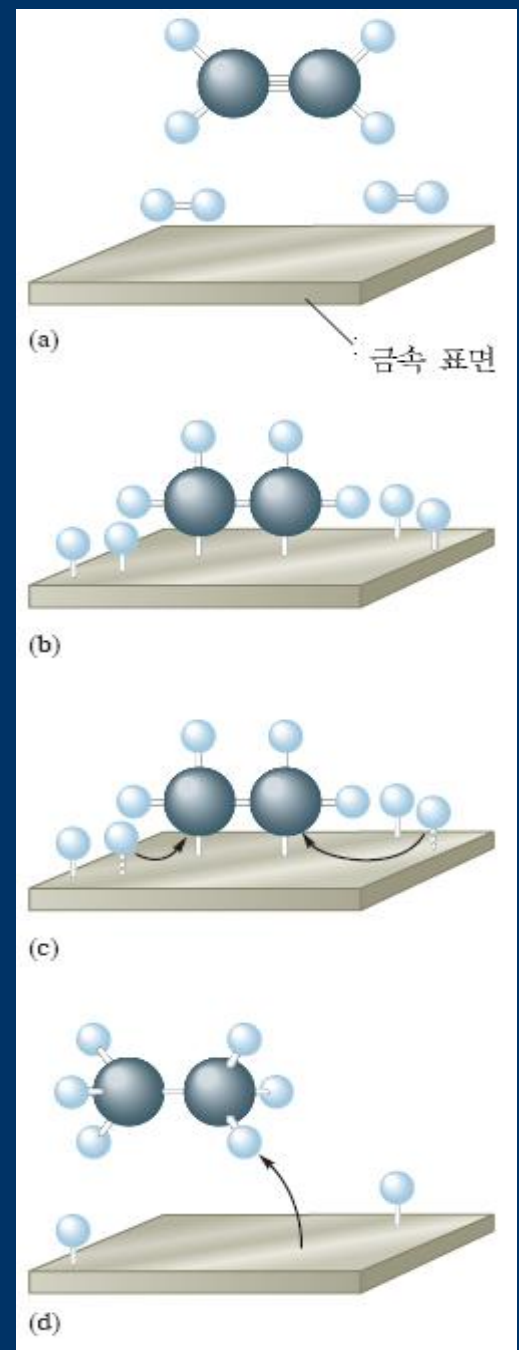
불균일 촉매 작용



백금 촉매하의 에틸렌의 수소화 반응



- (a) 금속 표면 위의 반응물들
- (b) 수소 분자가 금속 표면에 흡착 → 금속-수소 결합이 형성되면서 수소-수소 결합이 끊어진다. 또한 에틸렌의 파이결합이 끊어지고 금속-탄소간 결합 형성
- (c) 흡착된 원자/분자가 금속표면 이동하여 새로운 C-H 결합 형성
- (d) 생성물의 이탈

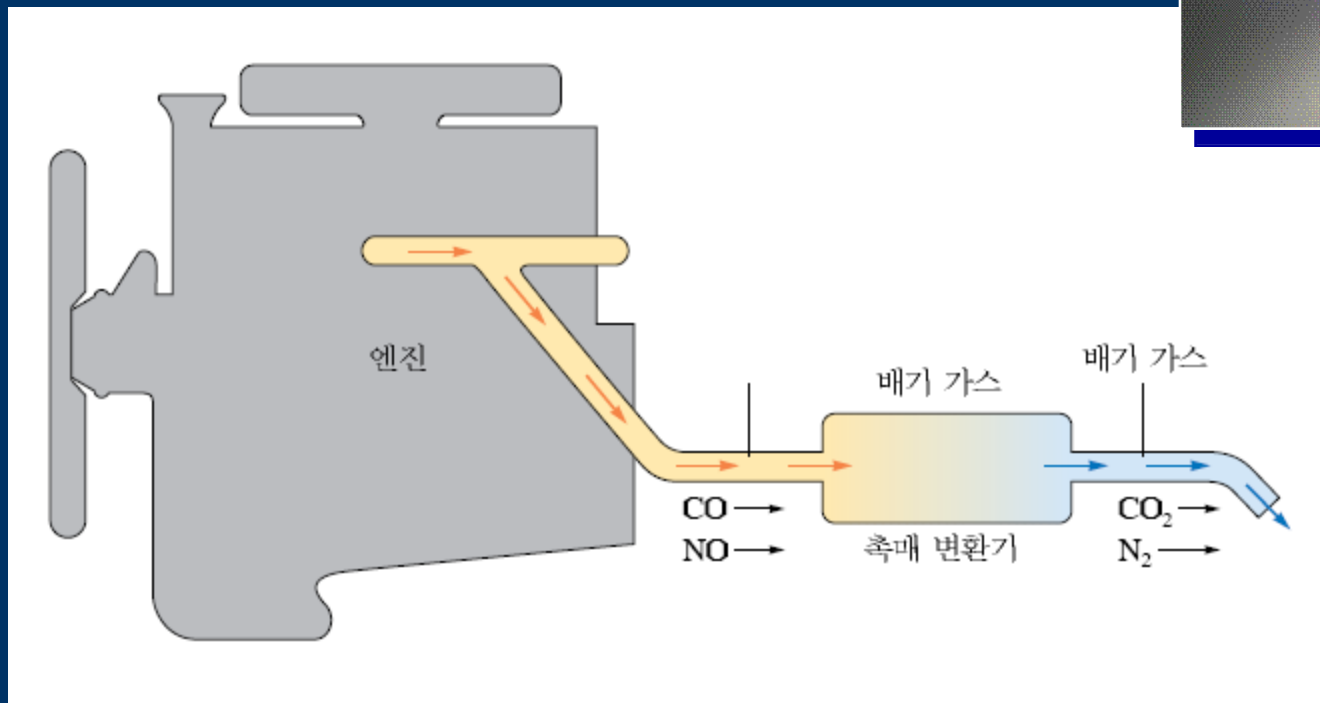


촉매 변환기



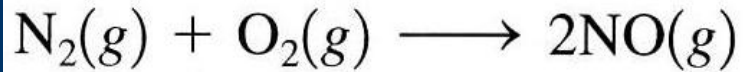
불균일 촉매 작용

자동차의 배기가스용 촉매 변환기 — Pt, NiO

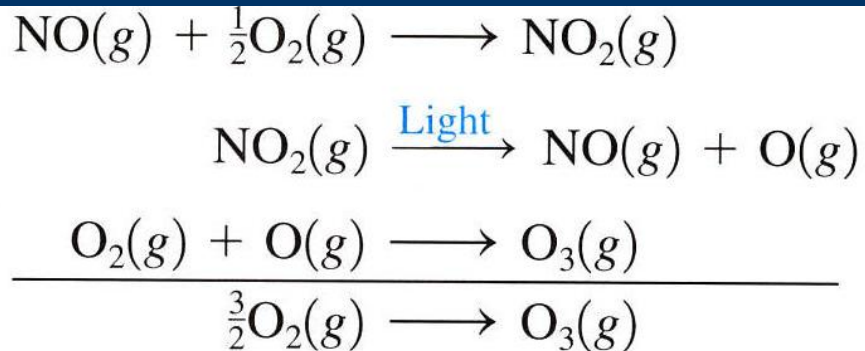


균일 촉매 작용

고온에서



산화질소는 자체 소모 없이 O_3 의 생성을 촉진 시키므로 촉매로 작용



대기권내의 오존 및 오존의 산화 생성물은 유해

상층권에서의 오존은 태양으로부터 오는 자외선을 막아 주므로 필요.

그러나 상층권의 산화질소는 오존층을 파괴함

