

## General Chemistry II

단원	Ch 18. Chemical Kinetics
학습 주제	Chemical Kinetics : Without approximation and Statistics

## 1 Chemical Reaction Rate

## 1. 평균 속도와 순간 속도

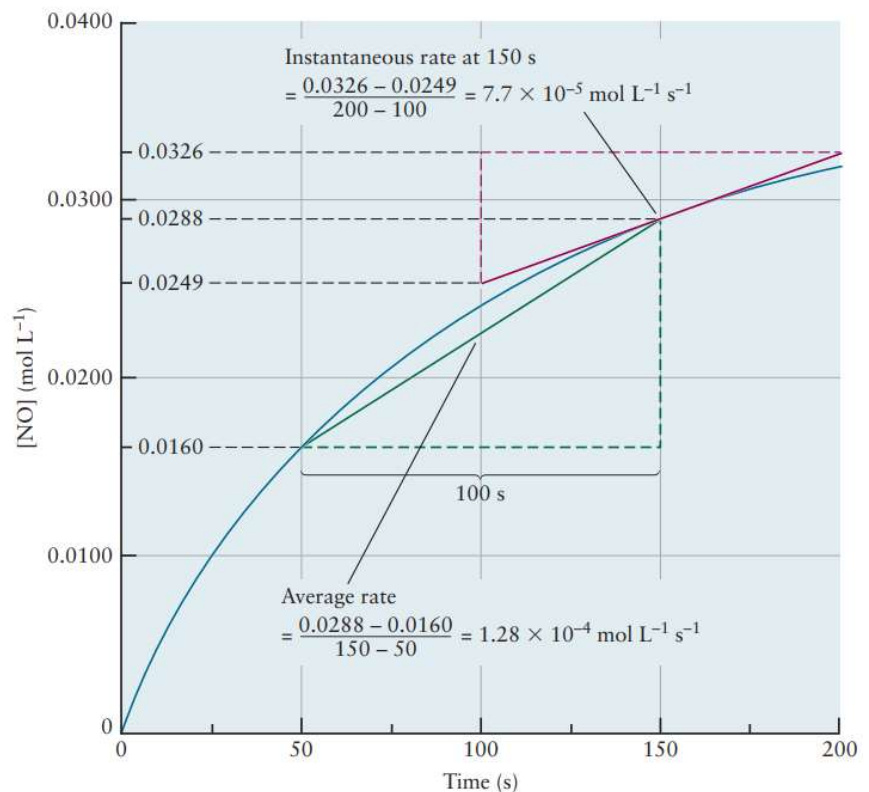
- ① 평균 속도(average rate) : 단위 시간 동안 행해진 위치 변화,
- ② 순간 속도(instant rate) : 순간적으로( $\Delta t \rightarrow 0$ ) 행해진 위치 변화
- ③ 순간 속도는 평균 속도의 극한( $\Delta t \rightarrow 0$ )

$$\frac{dx}{dt} = \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \frac{\Delta x}{\Delta t} : \text{순간 속도는 평균 속도의 분모의 변화가 0일 때, 즉 미분계수의 의미로 해석된다.}$$

## 2. 평균 반응 속도와 순간 반응 속도

- ① 평균 반응 속도 : 단위 시간 동안 일어난 농도 변화
- ② 순간 반응 속도 : 순간적으로 일어난 농도 변화( $\Delta t \rightarrow 0$ )
- ③ 미분계수의 기하학적 의미 :  $c-t$  그래프에서 미분계수는 접선을 의미한다.

**FIGURE 18.3** A graph of the concentration of NO against time in the reaction  $\text{NO}_2 + \text{CO} \rightarrow \text{NO} + \text{CO}_2$ . The average rate during the time interval from 50 to 150 seconds is obtained by dividing the change in NO concentration by the duration of the interval (green box). Note that the average rate (green line) underestimates the true production rate over the time interval. The instantaneous rate 150 seconds after the start of the reaction is found by calculating the slope of the line tangent to the curve at that point (red box).



- ④ 한 반응에 반응 속도가 하나 : 반응 속도는 당량의 변화로 이야기하고, 농도 변화를 계수로 나눠준다.
- cf. 반응 속도의 부호의 의미 : 반응 속도가 양수이다 → 물질의 양이 증가한다 (생성물)  
반응 속도가 음수이다 → 물질의 양이 감소한다 (반응물)

## ② Rate Laws

### 1. 반응 차수

① 화학 반응의 정반응 속도는 반응물의 농도에 의존한다.

→ 화학 반응의 충돌 모형에서 해당하는 입자의 수가 많아야 반응(유효 충돌)이 더 잘 일어난다.

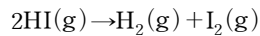
② 화학 반응의 실험 속도식

화학반응  $aA + bB \rightarrow cC + dD$ 에서 (반응 속도)  $= k[A]^a[B]^b$

비례상수  $k$ 를 속도 상수라 한다.

- 1) 화학종의 지수에 있는 숫자를 반응 차수라고 한다.
- 2) 반응 차수는 계수와 항상 동일한 것은 아니며, 실험적으로 결정된다. 반응 차수는 정수가 아닐 수도 있다.
- 3) 화학 반응의 전체 반응 차수는 각 화학종의 차수를 더하여 구한다.

[Exercise 18.1] 높은 온도에서 HI는 다음 화학 반응식에 의해 반응한다.

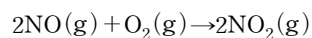


온도 443°C에서 반응 속도는 HI 농도에 따라 다음과 같이 증가한다.

[HI] (mol L <sup>-1</sup> )	0.0050	0.010	0.020
속도 (mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )	$7.5 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-3}$	$1.2 \times 10^{-2}$

- (a) 반응 차수를 결정하고 속도식을 구하시오.
- (b) 속도 상수를 계산하고 단위를 나타내시오.
- (c) HI 농도가 0.0020M일 때 반응 속도를 계산하시오.

[Exercise 18.3] NO(g)와 O<sub>2</sub>(g)가 반응하면 NO<sub>2</sub>(g)가 생성된다.



다음에 주어진 NO와 O<sub>2</sub>의 초기 농도에 대한 초기 속도의 관계를 이용하여 (a) 속도식과 (b) 속도 상수 값을 결정하시오.

[NO] (mol L <sup>-1</sup> )	[O <sub>2</sub> ] (mol L <sup>-1</sup> )	초기 속도(mol L <sup>-1</sup> s <sup>-1</sup> )
$1.0 \times 10^{-4}$	$1.0 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-6}$
$1.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$8.4 \times 10^{-6}$
$2.0 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-4}$	$3.4 \times 10^{-5}$

## 2. 적분 속도 법칙

### (1) 1차 반응

#### ① 적분 속도식 유도하기

화학 반응의 속도 =  $\frac{dc}{dt} = -kc$ , 변수분리법을 이용하면  $\frac{1}{c}dc = -kdt$

$t$ 가 0에서  $t$ 로 변할 때 농도는  $c(0)$ 에서  $c(t)$ 로 변화한다.

이를 이용하면  $\int_{c(0)}^{c(t)} \frac{1}{c}dc = -k \int_0^t dt$

$$\ln \frac{c(t)}{c(0)} = -kt \quad \therefore c(t) = c(0)e^{-kt}$$

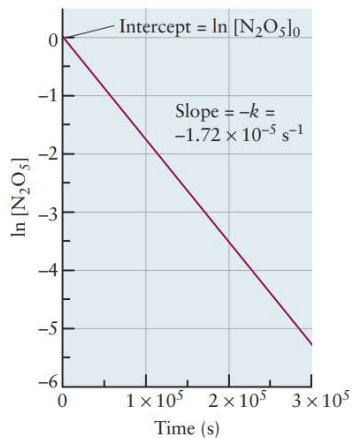
#### ② 반감기의 계산 : 반감기가 나타나는 이유는? 반응이 일어나는지의 여부는 확률에 의존..

$c(t) = \frac{1}{2}c(0)$ 가 되는 시간을 반감기( $t_{1/2}$ , half-life)라 한다.

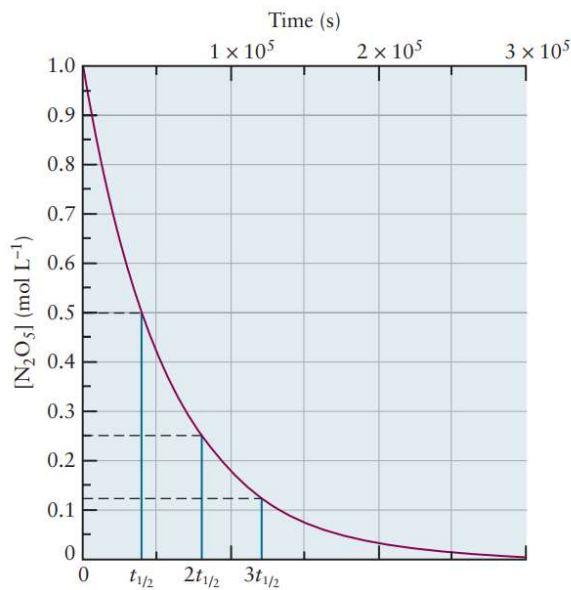
위 식에 대입하면  $\frac{1}{2}c(0) = c(0)e^{-kt_{1/2}}$

양변에  $c(0)$ 는 약분되고,  $-\ln 2 = -kt_{1/2} \quad \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{0.6931}{k}$

#### ③ 1차 반응의 특성 : 반감기가 반응물의 초기 농도에 영향을 받지 않는다.



**FIGURE 18.5** In a first-order reaction such as the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}_5$ , a graph of the natural logarithm of the concentration against time is a straight line, whose negative slope gives the rate constant for the reaction.



**FIGURE 18.6** The same data as in Figure 18.5 are graphed in a concentration-versus-time picture. The half-life  $t_{1/2}$  is the time it takes for the concentration to be reduced to half its initial value. In two half-lives, the concentration falls to one quarter of its initial value.

### [Exercise 18.4] 물음에 답하시오.

- 25°C에서 반감기가  $4.03 \times 10^4$ s인  $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g})$ 의 1차 분해 반응에 대한 속도 상수  $k$ 를 구하시오.
- 하루가 지난 후에 반응하지 않고 남아 있는  $\text{N}_2\text{O}_5$  분자의 퍼센트(%)는 얼마인가?

(2) 2차 반응의 속도식

① 적분 속도식

$$\frac{dc}{dt} = -kc^2 \quad \therefore \frac{1}{c^2} dc = -k dt$$

$$\triangleright \int_{c(0)}^{c(t)} \frac{1}{c^2} dc = -k \int_0^t dt \quad \therefore -\frac{1}{c(t)} + \frac{1}{c(0)} = kt$$

$$\blacktriangleright \frac{1}{c(t)} = \frac{1}{c(0)} + kt$$

② 2차 반응의 반감기 :  $c(t) = \frac{1}{2}c(0)$

$$\triangleright -\frac{2}{c(0)} + \frac{1}{c(0)} = kt_{1/2} \quad \therefore t_{1/2} = \frac{1}{kc(0)}$$

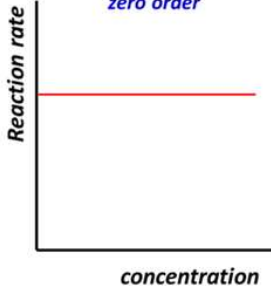
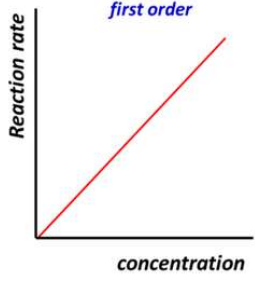
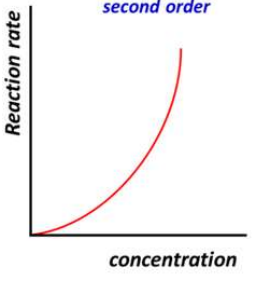
$\blacktriangleright$  2차 반응의 경우 반감기는 상수가 아니고 초기 농도에 따라 달라진다.

**[Exercise 18.5]** 테트라플루오린화 에틸렌( $C_2F_4$ )이 옥타플루오린화 사이클로뷰테인( $C_4F_8$ )으로 이합체화되는 반응은 반응물  $C_2F_4$ 에 대해 2차이고, 450K에서 속도 상수  $k = 0.0448 \text{ L/mol s}$ 이다.  $C_2F_4$ 의 초기 농도가  $0.100 \text{ M}$ 일 때, 205s 후의 농도를 구하시오.

(3) 0차 반응 :  $\frac{dc}{dt} = -k \quad \therefore \int_{c(0)}^{c(t)} 1 dc = - \int_0^t k dt$

$$\triangleright c(t) = c(0) - kt$$

※ 반응 차수와 반감기( $t_{1/2}$ ), 속도식(rate equation) 정리

반응 차수	0차	1차	2차
그림	 <p>zero order</p>	 <p>first order</p>	 <p>second order</p>
속도식	rate = $-k$	rate = $-kc$	rate = $-kc^2$
적분 속도식	$c(t) = c(0) - kt$	$c(t) = c(0)e^{-kt}$	$\frac{1}{c(t)} = \frac{1}{c(0)} + kt$
속도 상수 단위	$\text{M s}^{-1}$ (=반응 속도의 단위)	$\text{s}^{-1}$ (농도항 소거)	$\text{M}^{-1}\text{s}^{-1}$

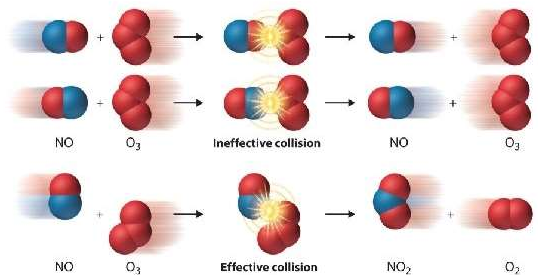
### ③ Reaction Mechanism

「대부분 화학 반응은 한 단계로 진행되는 것이 아니고, 여러 단계를 거쳐 진행된다. 이러한 각 단계를 단일단계 반응이라고 한다. (중략) 네 분자나 그 이상의 분자가 충돌하는 단일단계 반응은 관측되지 않았으며, 세 분자 충돌조차도 다른 반응 경로가 가능한 경우에는 거의 일어나지 않는다. 반응 메커니즘은 일련의 단일단계 반응과 각 단계의 반응 속도를 상세하게 기술한 것으로, 이들을 전부 결합하면 전체 반응이 된다. 화학 반응 속도론을 배우는 주요 목적 중의 하나는 관측한 반응 속도를 이용하여 여러 가능한 반응 메커니즘 중에서 가장 타당한 것을 선택하는 것이다.」

#### 1. 단일단계 반응

- ① 분자도(Molecularity) : 각각의 단일단계 반응에서 유효 충돌에 참여하는 화학종의 수를 분자도라고 한다.
- ② 1분자도 반응 : 반응물이 1종류, 붕괴 반응이 주로 여기에 해당 (ex) 핵붕괴
- ③ 2분자도 반응 : 반응물이 2종류
- ④ 3분자도 이상의 반응은 관측되기 힘들다.

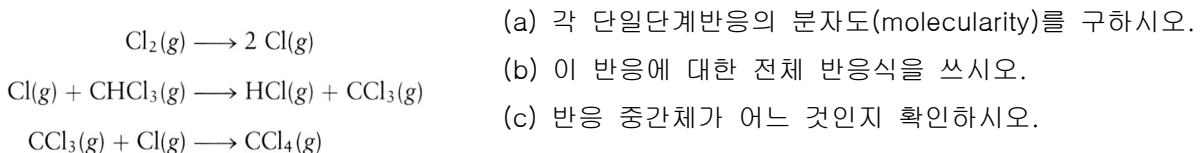
▷ **화학 반응의 충돌 모형** : 화학 반응이 일어나려면 effective collision이 발생해야 한다. 분자의 수가 많아질수록 collision이 발생되기 힘들뿐더러, 설사 발생한다고 해도 ineffective collision이 발생할 확률이 증가한다. 전체 화학 반응이 높은 분자도를 요구하는 화학 반응의 경우 여러 단일단계 반응을 거쳐 각 반응의 분자도를 최소화시킨다.



#### 3. 반응 메커니즘

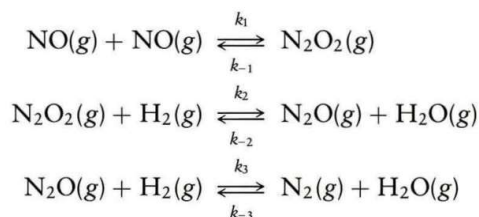
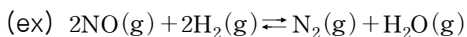
- ① 정의 : 일련의 단일단계 반응과 각 반응의 반응 속도를 상세하게 기술한 것, 결합하면 전체 반응

[Exercise 18.6] 다음 반응 메커니즘을 생각해 보자.



#### 4. 반응 속도론과 화학 평형

- ① 미세 평형의 원리(principle of detailed balance) : 평형 상태에서 각각의 단일단계의 정반응 속도는 역반응 속도와 동일하다.



1) 미세 평형 원리의 적용

$$\begin{aligned} k_1[\text{NO}]_{\text{평형}}^2 &= k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}} \\ k_2[\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}}[\text{H}_2]_{\text{평형}} &= k_{-2}[\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}} \\ k_3[\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}}[\text{H}_2]_{\text{평형}} &= k_{-3}[\text{N}_2]_{\text{평형}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}} \end{aligned}$$

2) 각각의 평형 상수는 정반응 속도와 역반응 속도의 비와 같다.

$$\begin{aligned} K_1 &= \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}}}{[\text{NO}]_{\text{평형}}^2} = \frac{k_1}{k_{-1}} \\ K_2 &= \frac{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}}}{[\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}}[\text{H}_2]_{\text{평형}}} = \frac{k_2}{k_{-2}} \\ K_3 &= \frac{[\text{N}_2]_{\text{평형}}[\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}}}{[\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}}[\text{H}_2]_{\text{평형}}} = \frac{k_3}{k_{-3}} \end{aligned}$$

3) 전체 평형 상수는 일련의 단일단계 평형 상수의 곱과 같다.

$$\begin{aligned} K &= K_1 K_2 K_3 = \frac{k_1 k_2 k_3}{k_{-1} k_{-2} k_{-3}} = \frac{[\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}} [\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}} [\text{N}_2]_{\text{평형}} [\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}}}{[\text{NO}]_{\text{평형}}^2 [\text{N}_2\text{O}_2]_{\text{평형}} [\text{H}_2]_{\text{평형}} [\text{N}_2\text{O}]_{\text{평형}} [\text{H}_2]_{\text{평형}}} \\ &= \frac{[\text{H}_2\text{O}]_{\text{평형}}^2 [\text{N}_2]_{\text{평형}}}{[\text{NO}]_{\text{평형}}^2 [\text{H}_2]_{\text{평형}}} \end{aligned}$$

※ **열역학 평형 상수**는 부분압이나 농도보다는 활동도가 관여하기 때문에 단위가 없다. 화학 반응 속도론에서는 기체일지라도 활동도 대신에 관습상 농도를 사용한다. 따라서 여기서 도입한 평형 상수  $K_1, K_2, K_3$ 는 14.2절에서 간략히 설명한 실험 평형 상수( $K_c$ )에 해당하며 이러한 상수는 단위가 없다. 단위가 없는 열역학 평형 상수로 표시하기 위해서는 기준 상태 농도  $c_{\text{기준}} = RT/P_{\text{기준}}$ 를 곱해주어야 한다. 이러한 사실에도 불구하고 일관성을 갖기 위해 여기서의  $K_1, K_2, K_3$  등의 평형 상수는 밀첨자  $c$  없이 나타낸다.

#### 4 Reaction Mechanisms and Rate

1. 화학 반응의 속도 결정

① 속도 결정 단계(rate-determining step)

- 고속도로를 진행할 때 대부분의 시간은 정체 구간에서 소비

∴ 화학 반응에서 어느 한 단계가 다른 단계보다 반응이

매우 느린 경우에 그 단계가 속도 결정 단계이다.

② 속도 결정 단계를 통한 해석 - 2단계로 구성된 반응으로의 구조화

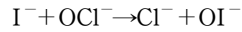
1단계가 느린 반응인 경우	2단계가 느린 반응인 경우
<ul style="list-style-type: none"> <li>• 속도 결정 단계는 1단계</li> <li>• 1단계의 실험 속도식이 곧 반응의 전체 속도식과 동일</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• 속도 결정 단계는 2단계</li> <li>• 2단계의 실험 속도식은 <u>중간체의 농도에 의존</u></li> </ul> <p>∴ 정반응의 속도 상수와 역반응의 속도 상수의 비가 평형 상수임을 이용 (미세 평형의 원리)</p>

## 2. 사전 평형 근사

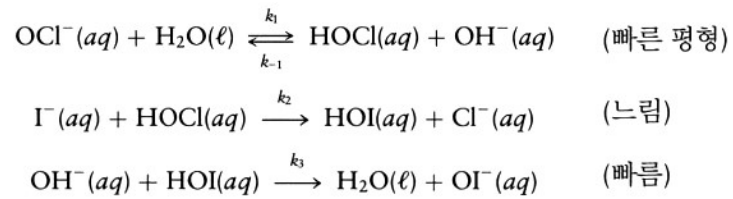
(조건)  $A \rightleftharpoons B \rightarrow P$ 의 반응에서  $B \rightarrow P$ 가 RDS이고  $A \rightleftharpoons B$ 가  $B \rightarrow P$ 보다 더 빠른 반응일 때 일어남

- $A \rightleftharpoons B$ 에서  $K = \frac{[B]}{[A]}$  이므로
- 반응성 중간체 B의 농도 :  $[B] = [A]K$
- 두 번째 반응의 속도식에 대입하면  $rate = k[B]$ 에서
- $[B] = [A]K$ 를 대입하면  $rate = kK[A] = k_{obs}[A]$  ( $kK = k_{obs}$ )

[Exercise 18.7] 염기성 수용액 속에서 다음과 같은 반응이 진행된다.



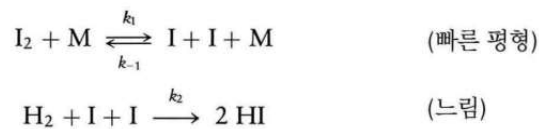
이 반응은 다음 메커니즘과 일치하는 속도식을 갖는다. 예측되는 속도식은?



③ 속도식으로 항상 반응의 실제 속도식을 예측할 수 있을까?

\* 언제나 항상이라는 말이 나오면 의심.. 안된다.

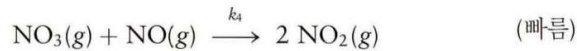
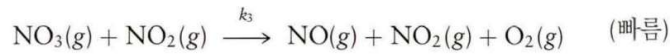
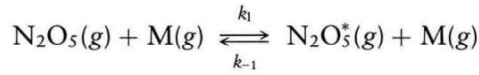
→ 빛이 참여하는 반응의 경우(광반응 등) 속도식 이외에도 여러 변수가 존재함.



## 2. 정류 상태 근사법(steady-state approximation)

- ① 의미 : 다른 단계들보다 훨씬 느린 단계(속도 결정 단계)를 모를 때, 반응성이 큰 중간체의 농도가 반응이 진행되는 동안 일정하다고 가정

(ex) Lindemann's Mechanism



$\text{N}_2\text{O}_5^*$ 는 반응성이 큰 중간체로, 그 농도가 증가하거나 감소하지 않는다고 가정 가능

$\text{N}_2\text{O}_5^*$  변화의 알짜 속도는

$$\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5^*]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}] - k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_5^*][\text{M}] - k_2[\text{N}_2\text{O}_5^*] = 0$$

이것을  $[\text{N}_2\text{O}_5^*]$ 에 대해서 풀면..

$$[\text{N}_2\text{O}_5^*] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}]}{k_2 + k_{-1}[\text{M}]} \quad \text{속도} = \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{N}_2\text{O}_5^*] = \frac{k_1 k_2 [\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}]}{k_2 + k_{-1}[\text{M}]}$$

1. 저압인 경우 :  $[\text{M}]$ 이 매우 작은 값을 가지면  $k_2 \gg k_{-1}[\text{M}]$ 이므로 다음과 같이 근사법으로 표현할 수 있다.

$$\text{속도} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5][\text{M}]$$

첫 단계를 속도 결정 단계라고 가정할 경우 같은 결과를 얻는다.

2. 고압인 경우 :  $[\text{M}]$ 이 매우 큰 값을 가지면  $k_{-1}[\text{M}] \gg k_2$ 이므로 다음과 같은 근사법으로 표시할 수 있다.

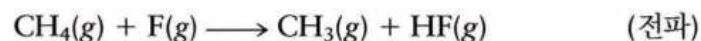
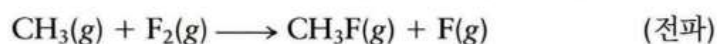
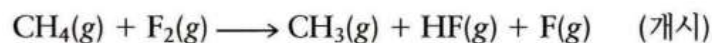
$$\text{속도} = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right) k_2 [\text{N}_2\text{O}_5] = K_2 k_1 [\text{N}_2\text{O}_5]$$

두 번째 단계를 속도 결정 단계라고 가정할 경우 같은 결과를 얻는다.

## 3. 연쇄 반응

- ① 단계별 분류 : 개시(initiation) → 전파(propagation) → 종결(termination)

- 개시(initiation) : 둘 이상의 반응성 중간체 생성
- 전파(propagation) : 생성물이 형성되며 반응성 중간체가 계속해서 재생성
- 종결(termination) : 두 중간체가 결합해서 안정한 생성물 형성



- ② 갈래 연쇄 반응 : 하나 또는 그 이상의 전파 단계에서 반응성 중간체의 수가 증가



(ex) 수소의 산소의 반응에서..



한 개의 반응성 중간체(OH)가 소비되고 다른 하나(H)가 생성된다. 하지만 다른 전파 단계는 다음과 같이 가지치기를 한다.



이러한 단계에서는 한 반응성 중간체가 소멸하면 2개의 중간체가 생성된다.

이 과정에서 반응성 중간체의 수가 급증하고, 반응 속도가 매우 빨라져 폭발이 일어난다.

(ex) 예시예시 - 헬륨핵 합성

