

General Chemistry II

단원	Ch 18. Chemical Kinetics
학습 주제	Chemical Kinetics : Statistical Thermodynamics and Physical Chemistry

1 Effects of Temperature on Reaction Rates

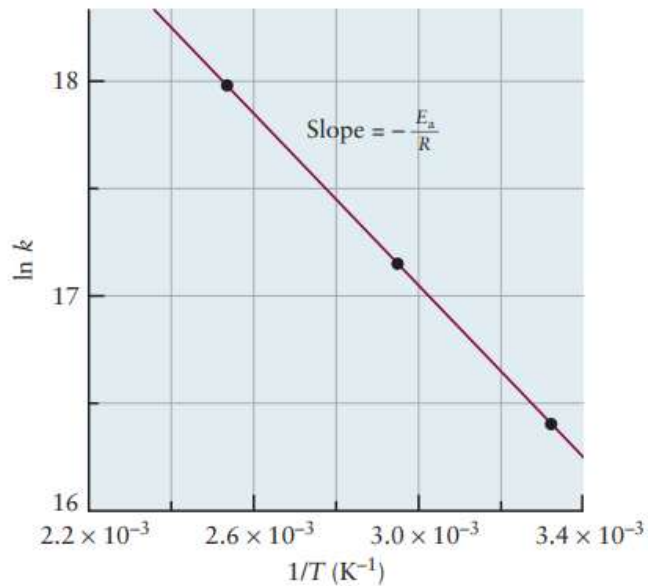
1. Arrhenius 식

① Arrhenius equation : 속도 상수(k)와 온도, 활성화 에너지 사이의 관계를 기술 $\triangleright k = Ae^{-E_a/RT}$

양변에 자연로그 취하면 : $\ln K = \ln A - \frac{E_a}{RT}$

② 그래프

FIGURE 18.9 An Arrhenius plot of $\ln k$ against $1/T$ for the reaction of benzene vapor with oxygen atoms. An extrapolation to $1/T = 0$ gives the constant $\ln A$ from the intercept of this line.



[Exercise 18.8] 산소 존재 하에서 하이드록실아민(NH_2OH)의 분해 반응은 다음 속도식을 따른다.

$$-\frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{NH}_2\text{OH}][\text{O}_2]$$

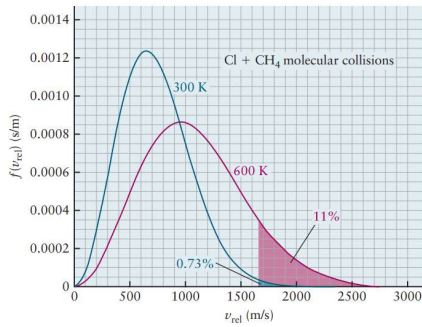
여기서 k_{obs} 는 0°C 에서 $0.237 \times 10^{-4} \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고, 25°C 에서 $2.64 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다. 이 반응의 E_a 및 Arrhenius constant(아레니우스 상수, A-인자)(A)를 계산하시오.

2. 활성화 에너지

① 화학 반응을 일으키기 위해서는 분자는 특정 에너지 이상을 가져야 할 필요 있음

→ 이때 그 특정 에너지를 활성화 에너지(activation energy)라고 함.

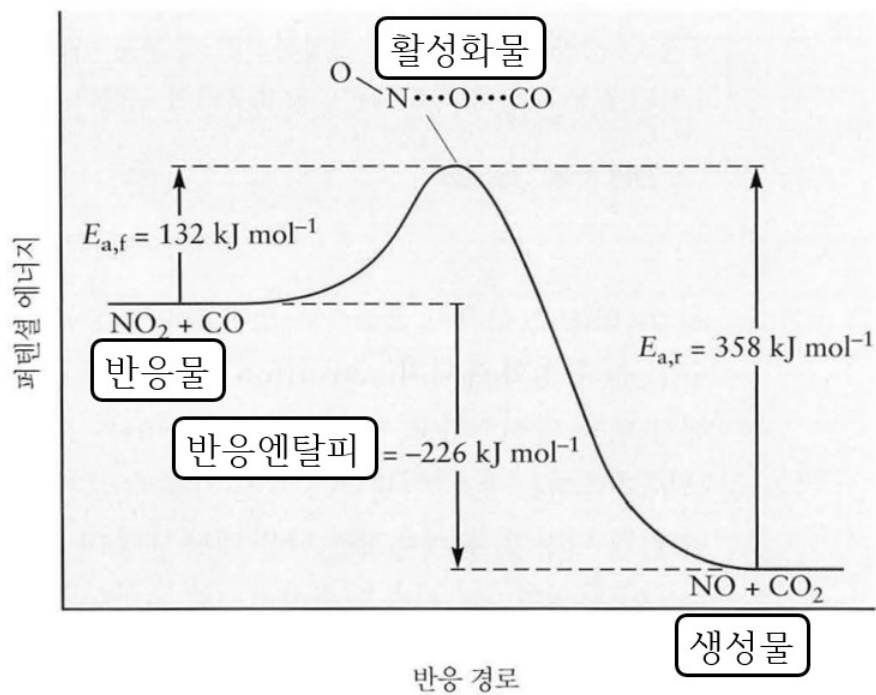
② M-B 분포와 활성화 에너지



- 특정 에너지 이상을 갖는 분자의 분율($f(v)$)은 온도가 증가할수록 증가한다.
- 그 이유? $f(v)$ 의 식에서...

$$f_0(v) = 4\pi \left(\frac{M}{2\pi RT} \right)^{\frac{3}{2}} v^2 \exp\left(\frac{-Mv^2}{2RT} \right)$$

3. 반응 좌표와 활성화물



- (1) 위 그림에서 정반응과 역반응의 활성화 에너지의 크기를 비교하시오.
- (2) 만약 온도가 현재의 2배로 증가한다면, 활성화 에너지의 크기는 커지겠는가, 감소하겠는가?
- (3) 반응 엔탈피와 활성화 에너지의 차이를 서술하라.

② Molecular Theories of Elementary Reactions

1. 속도 상수의 물리화학적 해석

질량이 m_A 인 A분자가 다른 A분자들과 충돌하는 빈도 z 는 다음과 같다. $z = \sigma \bar{u} N_A$

여기서 N_A 는 A분자의 알맹이 수 밀도, 그리고 \bar{u} 는 그들의 평균 상대적 속력이다.

$$\mu = \frac{1}{2}m \text{을 도입하여 평균 속력을 다음과 같이 나타낸다. } \bar{u} = \frac{8kT}{\pi\mu}$$

이종핵 충돌의 경우 충돌 밀도는 충돌 빈도에 B분자의 수밀도를 곱한 값과 같다.

$$Z_{AB} = \sigma \bar{u} N_A N_B \quad (N_A \text{는 수밀도})$$

여기서 σ 는 충돌 단면적으로, 이 또한 에너지에 관한 함수이다. 더불어 반응성 단면적을 도입해도 에너지에 관한 함수로 기술할 수 있다.

$$\frac{d[A]}{dt} = -\sigma \epsilon \bar{u} N_A [A][B] \quad (N_A \text{는 아보가드로수})$$

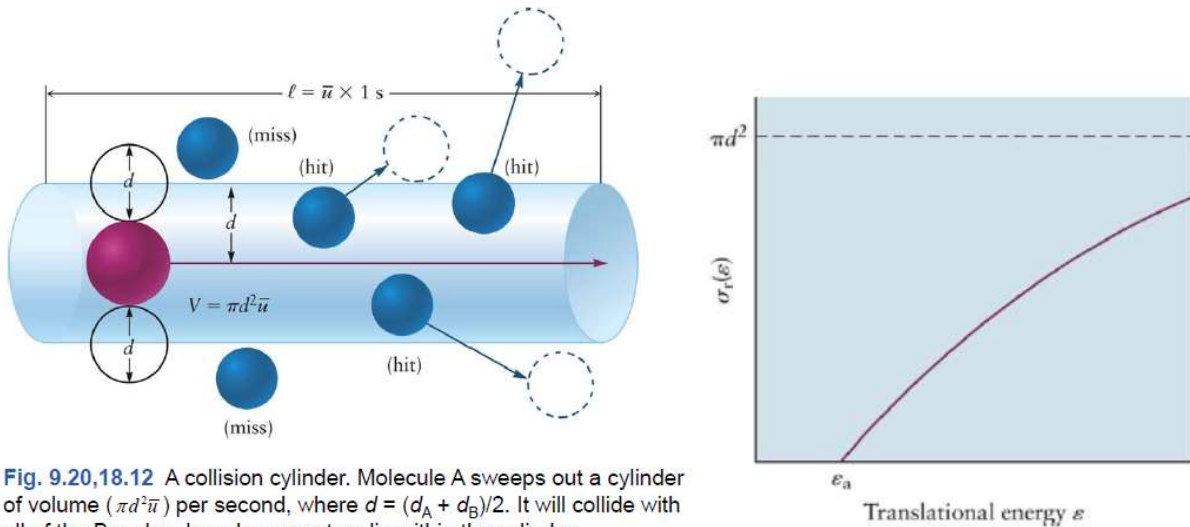
상대적 병진 운동에너지와 상대적 속력 사이에는 다음과 같은 관계가 성립한다. $\epsilon = \frac{1}{2}\mu \bar{u}^2$

$$\frac{d[A]}{dt} = -N_A [A][B] \int_0^\infty \sigma(\epsilon) \bar{u} f(\epsilon) d\epsilon$$

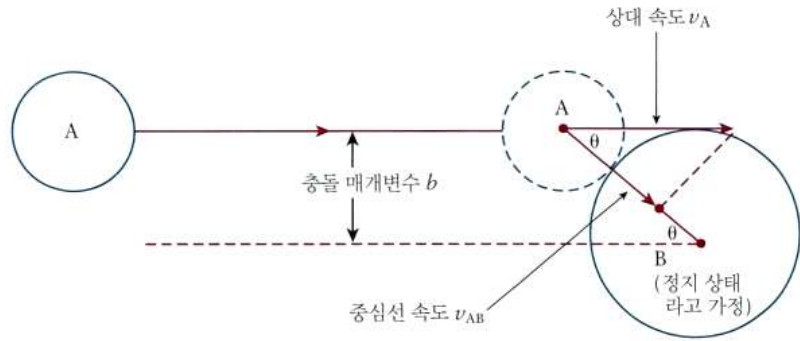
위의 식과 비교하면 속도 상수는 다음과 같이 결정된다. $k = N_A \int_0^\infty \sigma(\epsilon) \bar{u} f(\epsilon) d\epsilon$

여기서 반응성 충돌 단면적은 특정 임계 에너지 ϵ_a 이하에서는 0이 된다고 가정한다.

(결과론적인 관점이지만, ϵ_a 는 particle 1개의 활성화 에너지라고 간주 가능)



(1) $a_{\max}^2 = (1 - \frac{\epsilon_a}{\epsilon})d^2$ 임을 설명하시오.



(2) Maxwell-Boltzmann Distribution($f(u)$)를 에너지에 대한 함수로 변환하시오.

$$(f(u)du \text{를 } f(\epsilon)d\epsilon \text{으로, } f(u) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} u^2 \exp(-u^2/2k_B T)$$

(3) 초월함수의 적분을 활용하여 $k_r = \sigma \left(\frac{8k_B T}{\pi \mu} \right)^{1/2} \exp(-\epsilon_d/k_B T)$ 임을 설명하시오.

※ Steric Factor(P)

- σ 는 분자의 배향이나 steric 요소를 고려하지 않은 단순한 collision만을 고려한 값
- 반응성 단면적을 적용하기 위해 $\sigma^* = P\sigma$ 로 두고, σ^* 는 반응성 단면적(real)

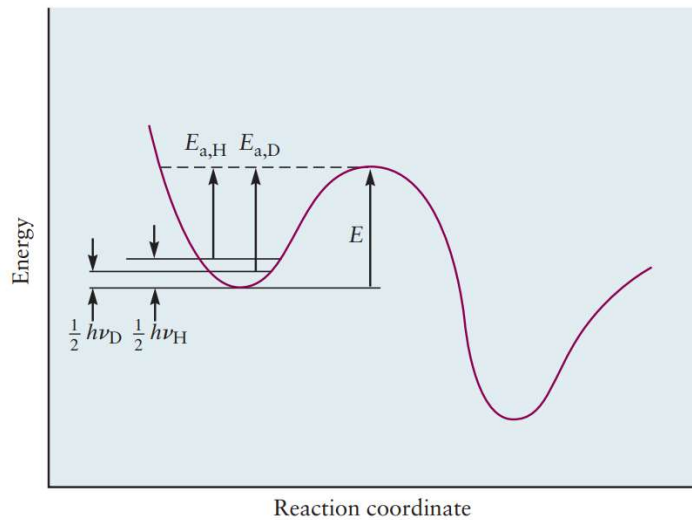
2. 전이 상태 이론 <Eyring equation>

$$\text{Eyring equation : } k_r = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta G^\ddagger/RT) = \kappa \frac{k_B T}{h} \exp(-\Delta H^\ddagger/RT) \exp(\Delta S^\ddagger/R)$$

Arrhenius 식과 비교하면..

3. 화학 반응 속도론에서의 동위원소 효과

FIGURE 18.17 Energy profiles along a C—H bond reaction coordinate showing the origin of the primary kinetic isotope effect. The zero-point vibrational energy of the C—D bond is less than the zero-point vibrational energy of the C—H bond, which leads to an increase in the activation energy E_a for reactions that involve breaking C—D bonds.

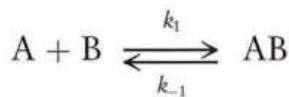


동위원소 효과란?

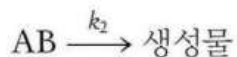
- ① primary
- ② secondary

③ Reactions in Solutions

$k_{-1} > k_2$ 인 경우와 $k_2 \gg k_{-1}$ 인 경우 두 경우를 분석..



① $k_{-1} > k_2$ 인 경우 : 활성화 에너지 지배 반응(act. energy controlled)



② $k_2 \gg k_{-1}$ 인 경우 : 확산 지배 반응(diffusion-controlled)

4 Catalysis

1. 촉매(catalyst)

① 화학 반응에 참여하여 속도를 증가시키지만 그 자체는 화학 변화가 일어나지 않음.

▷ 투입한 촉매는 반드시 원형으로 회수된다.

② 촉매의 종류

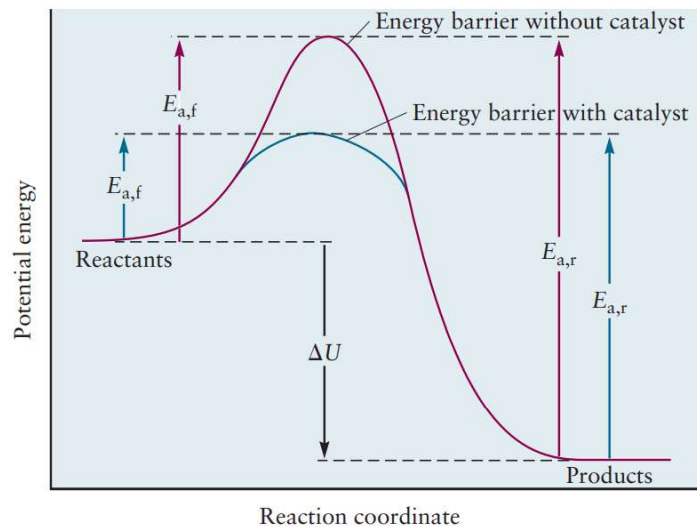
(a) 반응 속도 조절 기작에 따라

- 정촉매 : 반응의 활성화 에너지를 감소시켜 반응을 가속
- 부촉매 : 반응의 활성화 에너지를 증가시켜 반응을 억제(inhibitor)

(b) 촉매의 상(phase)에 따라

- 균일 촉매 : 반응물과 촉매가 같은 상으로 존재
- 불균일 촉매 : 반응물과 촉매가 다른 상으로 존재

FIGURE 18.21 The most important way in which catalysts speed reactions is by reducing the activation energy. Both the uncatalyzed (red) and catalyzed (blue) reaction coordinates are shown. Here we roughly associate the empirical activation energy with the energy barrier (a risky thing to do, especially in solution).



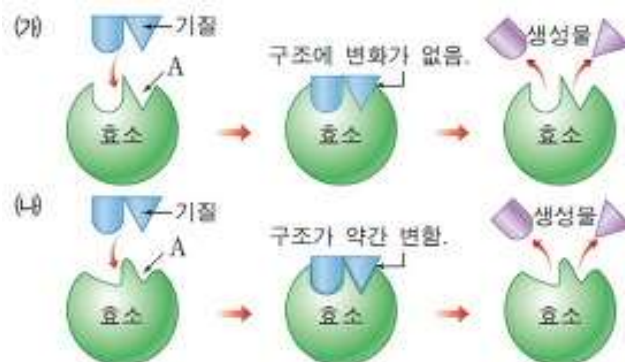
2. 효소(enzyme)

① 효소는 생체 촉매로서, 일반적인 촉매처럼 활성화 에너지의 크기를 조절한다.

② 효소의 특성

- 효소는 단백질이며, 생체 내에서 대부분의 화학 반응은 효소가 관여한다.
- 효소-기질 복합체는 또다른 효소로서 작용할 수 있다.
- 효소는 기질특이성을 갖는다.

③ 효소의 모델 제안 : 유도-적합설과 열쇠-자물쇠설

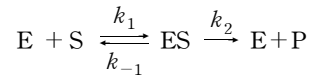


④ coenzyme : 효소가 제 기능을 확인하기 위해서는 보조 인자(cofactor)가 필요

3. Michaelis-Menten 식

※ Michaelis-Menten equation 유도

전제 : 2번째 단계(k_2)가 속도 결정 단계(rds)라고 가정한다.



(1) 정류 상태 근사법을 이용하여 $[ES]$, $[S]$, $[E]$ 의 농도를 포함하는 관계식을 만들어라.

① ES complex가 생성되는 반응의 속도 : $k_1[E][S]$

② ES complex가 소모되는 반응의 속도 : $k_2[ES] + k_{-1}[ES] = (k_2 + k_{-1})[ES]$

이때, 정류 상태 근사법에 의해 ES complex의 알짜 변화는 0이므로

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0 = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES]$$

(2) 실험적으로 속도식을 확인하기 위해서는 필연적으로 각 화학종의 농도를 구해야 한다. 하지만, 현재 효소의 농도 $[E]$ 를 구하는 것은 어렵다. 현재 효소의 농도를 전체 효소에 대한 식 $[E] = [E_T] - [ES]$ 으로 정리하고 $[ES]$ 에 대해 정리하시오.

앞서 구한 식에서 $[E] = [E_T] - [ES]$ 를 대입하면

$$k_1([E_T] - [ES])[S] = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

이항하면 $(k_1[S] + (k_{-1} + k_2))[ES] = k_1[E_T][S]$

$$\therefore [ES] = \frac{k_1[E_T][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]}$$

(3) Michaelis 상수 $K_m = \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$ 라 정의하자. 이를 이용하여 정리하면 어떻게 되는가?

$$[ES] = \frac{k_1[E_T][S]}{(k_{-1} + k_2) + k_1[S]} = \frac{[E_T][S]}{\frac{k_{-1} + k_2}{k_1} + [S]} = \frac{k_2[E_T][S]}{K_m + [S]}$$

(4) 반응 속도식에 대입하여 Michaelis-Menten equation을 구하라.

$$\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{k_2[E_T][S]}{K_m + [S]}$$

(5) 최대 속도를 구하고, 최대 속도에 대한 식으로 재정리하시오.

① 최대 속도가 될 조건 : $K_m \ll S$ 인 경우 $V_{\max} = k_2[E_T]$

② 재정리 : $\frac{d[P]}{dt} = k_2[ES] = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$, 정리하면 $K_m = [S] \left(\frac{V_{\max}}{V} - 1 \right)$

$$K_m = [S] \left(\frac{V_{\max}}{V} - 1 \right) = [S] \quad (\text{when } V = V_{\max}/2)$$

[예제] 어떤 박테리아는 페니실린을 분해하여 비활성화시키기 위해 효소인 페니실라아제를 사용한다. 이 효소와 기질에 대한 Michaelis-Menten 상수는 $K_m = 5 \times 10^{-5} \text{molL}^{-1}$, $k_2 = 2 \times 10^3 \text{s}^{-1}$ 이다. (연습문제 18.47)

- (1) 효소의 농도가 $6 \times 10^{-7} \text{M}$ 일 때 페니실린의 최대 분해 반응 속도는 얼마인가?
- (2) (1)에서 계산된 분해 반응 속도를 1/2로 줄이기 위한 기질의 농도는 얼마인가?

[예제] 혈액 중에 녹아 있는 CO_2 를 HCO_3^- 와 H_3O^+ 로 변환시키기 위해서는 탄산 탈수 효소(carbonic anhydrase)의 촉매 반응이 필요하다. 효소와 기질의 Michaelis-Menten 상수는 $K_m = 8 \times 10^{-5} \text{molL}^{-1}$, $k_2 = 6 \times 10^5 \text{s}^{-1}$ 이다.

- (1) 효소의 농도가 $5 \times 10^{-6} \text{M}$ 일 때 CO_2 의 최대 반응 속도는 얼마인가?
- (2) (1)에서 계산된 분해 반응 속도를 30%로 줄이기 위한 CO_2 의 농도는 얼마인가?

[예제] 기질에 대한 효소의 촉매 반응을 알아보기 위해 일정량의 효소가 든 용액에 기질의 농도를 증가시키면서 초기 반응 속도를 측정했다. 반응 산물의 속도를 측정하여 효소의 초기 반응 속도를 측정한 결과는 다음 표에 나타나 있다.

기질의 농도(mol/L)	초기 반응 속도($\mu\text{mol/min}$)
0.50×10^{-5}	2.50
0.75×10^{-4}	11.25
1.00×10^{-4}	12.00
1.00×10^{-3}	15.00
1.00×10^{-2}	15.00
1.00×10^{-1}	15.00

이 반응이 전형적인 Michaelis-Menten 식을 따를 때, K_m 값을 구하라.