|  |
| --- |
| **실험11. 화학반응속도론 결과보고서** |
| |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | | **실험일** | **제출함 No.** | **담당교수** | **점수** | | **Oct 19, 2023** |  | **박민진** |  | | **학과** | **학번** | **이름** | | **화학과** | **2023160236** | **정원준** |  1. **Abstract**   화학 반응을 실용하기 위해서는 반응의 자발성과 별개로 지정한 시간 내에 반응이 일어나는 것이 중요하며, 반응 속도론은 일련의 고찰에 대해 의미있는 결론을 제공한다. 본 탐구에서는 반응 를 initiate하는 촉매 단일 단계 반응 에서 촉매인 과 반응물인 에 대한 속도 법칙을 알아내는 것을 그 목적으로 한다.  우선 본 탐구에서는 반응 속도를 M/s가 아닌, 부피 변화율 mL/s로 환산하여 이를 보정하는 속도 상수를 구하였다. 실험 과정에서 0.05M 과 0.89M 용액을 각 화학종의 농도가 2배가 되는 샘플을 제작하여 회귀 분석을 진행하였고, 이를 통해 반응물인과 의 반응 차수를 구하였다. 반응해서 얻은 기체의 부피는 2mL 증가할 때마다 시간을 기록했으며, 추세선을 구해 fitting을 진행하여 반응 속도(mL/s))를 구하였다. 계산한 반응 속도를 농도 항들의 곱으로 나누어 속도 상수를 구했으며, 속도 법칙에는 그 평균을 차용하였다.  실험 결과 의 반응 차수는 1.01, 의 반응 차수는 0.94로 나타났다. 또한, 3개의 샘플에서 속도 상수는 로 나타났으며, 따라서 속도 법칙은 로 나타났다. 각 화학종의 반응 차수가 1인 단일 단계 반응으로 근사했을 때와 비교하여 차이가 발생한 것은 분자 배향 및 유효 충돌에 차이가 있었기 때문으로 사료된다. |

|  |
| --- |
| **실험11. 화학반응속도론 결과보고서** |
| 1. **Data**  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | **실험 A** | **실험 B** | **실험 C** | | **0.050 *M* K2Cr2O7** 1.4717 g | 10.0 mL | 10.0 mL | 20.0 mL | | 0.017 *M* | 0.017 *M* | 0.033 *M* | | **H2O** | 15.0 mL | 10.0 mL | 5.0 mL | | **3.0 % H2O2** 9.10 mL | 5.0 mL | 10.0 mL | 5.0 mL | | 0.149 *M* | 0.297 *M* | 0.149 *M* | | O2 발생량 (mL) | 시간(s) | 시간(s) | 시간(s) | | 2.00 | 0 | 0 | 0 | | 4.00 | 19 | 13 | 9.5 | | 6.00 | 35 | 20.3 | 19.03 | | 8.00 | 50 | 27 | 25.86 | | 10.00 | 65 | 34.8 | 33.3 | | 12.00 | 83 | 42.2 | 40.8 | | 14.00 | 98 | 49.1 | 47.2 |  1. **Results**  |  | | --- | |  |  |  |  |  |  | | --- | --- | --- | --- | |  | **실험 A** | **실험 B** | **실험 C** | | **반응속도 *v* (mL/s)** | 0.1211 | 0.2322 | 0.2435 | | **m** | 0.94 | | | | **n** | 1.01 | | | | **속도 상수 *k* (L/s1M2)** | 0.0448 | 0.0448 | 0.0448 | | **반응속도법칙** |  | | |  1. **Calculation & Analysis**          1. **Discussion**  * **무기촉매와 효소의 공통점과 차이점을 설명하시오.**   무기촉매는 대개 생체 밖에서 작용하는 촉매를 의미하며, 따라서 무기 화합물이 촉매로 작용할 경우 무기 촉매로 간주하기도 한다. 무기 촉매는 대개 반응물과 상이 다른 불균일 촉매인 경우가 많으며, 온도가 증가하면 반응 속도가 증가하는 경향성을 갖는다. 일례로, ethene의 hydrogenation 과정에서 백금은 자리 제공 촉매로서, C=C 결합 중 하나의 결합을 절단하는 데 있어 activation energy를 가시적으로 낮춘다. 이때 백금은 자리제공 촉매로서 온도가 증가해도 큰 범위에서 반응 속도를 증가시키며, 이는 고전적으로 예측된 속도론과 동일한 결론을 낳는다.  하지만 효소는 단백질이 그 구성 성분이라는 점에서 여러 흥미로운 특성들을 낳는다. 우선, 효소는 pH와 온도 조건에 크게 민감하다. 온도가 증가해도 극한 조건에서 변성이 일어나는 경우가 *종종* 존재하는 무기 촉매와 달리, 단백질이 주성분인 효소는 40℃ 이상에서는 구조가 변성되어 활성이 급격하게 떨어진다. 또한 저온 조건, pH 범위에 따를 활성도 매우 국부적이며, 특정 pH 영역에서, 체온 조건에서만 활성이 일어나는 특이적인 촉매이다.  이때 무기 촉매는 특정 동작을 위해 인위적으로 합성하여 사용하는 경우도 많지만, 효소는 단백질의 complex binding으로 형성되기에 무기 촉매에 비해 inhibition과 activation이 자유롭다. 대표적으로, 효소의 입체 구조는 steric factor로서 allosteric enzyme과 같은 특이적인 사례를 제공한다.  What is the function of allosteric enzymes? - Quora  Complex steric structure에서 종종 나타나는 allosteric enzyme은 효소의 active site 이외에 allosteric site라는 특이적인 binding site를 갖는다. Allosteric site에는 allosteric inhibitor와 allosteric activator가 결합할 수 있는데, allosteric inhibitor나 activator가 결합하면 active site의 변형이 일어나 substrate가 active site에 binding되게 용이하도록(activation) 하거나 방해되도록(inhibition) 한다. 이는 rigid structure(탄소, 금속 골격) 및 인위적 합성으로 인해 *단단한 구조체*를 갖는 무기 촉매와는 대개 구별되는 효소들의 특징이다.  요약하자면, 무기 촉매와 효소 모두 촉매로서, 반응의 활성화 에너지를 낮춘다는 공통점이 있다. 하지만, 무기 촉매는 온도가 증가하면 반응 속도가 증가한다는 속도론의 직관적 예측을 충족하지만, 효소는 온도가 증가하면 구조가 변성되어 반응 속도가 감소한다. 무기 촉매는 대개 고체로, 탄소나 금속 골격을 가져 activation과 inhibition이 복잡하지만, 효소는 단백질의 complex structure로 binding이나 linkage에 따라 allosteric inhibition과 같이 allosteric activator/inhibitor 및 cofactor에 따른 activation/inhibition 메커니즘이 보다 유연하다는 특징을 갖는다.   * **아레니우스 식이 지니는 의미에 대해 조사해보고, 식에 사용된 상수와 항들에 대해 설명하고, 온도에 따라 반응속도가 변하는 이유를 설명하시오.**   아레니우스 식은 다음과 같이 기술된다.  즉, 아레니우스 식은 속도 상수에 영향을 주는 요인을 묘사하며, 그 요인으로는 지수 앞자리 인자(exponential factor, A 또는 아레니우스 상수(Arrhenius constant)), 활성화 에너지(activation energy, *Ea*), 온도(T)가 있다. 이때 활성화 에너지는 분자들의 속력 분포에서 유효 충돌(effective collision)이 발생하기 위한 최소한의 에너지를 의미하며, speed distribution을 kinetic energy distribution 으로 치환하면 분율함수에서 인 분자들만 충돌이 일어나게 된다(분자적 해석). 활성화 에너지는 온도에 무관하며, 반응의 종류에만 영향을 받는다.  지수 앞자리 인자는 유효 충돌에 대한 활성화 에너지 이외의 물리량들을 고려한다. 세부적으로 충돌의 배향(steric factor), molecular-relative coordinate에서의 상대 속도 vrel, 반응성 단면적() 등 여러 파라미터들이 관여하다.  물리화학에서의 충돌 이론은 rate process에 대한 흥미로운 고찰을 제공한다.  이를 아레니우스 식과 비교하면 각 파라미터들의 의미를 더 명료하게 한다. 우선, 지수항의 활성화 에너지는 상술했듯 유효 충돌을 위해 넘어야 하는 최소한의 에너지 조건이라는 값을 알 수 있다. 또한, 지수 앞자리 인자 A의 경우 에 비례하는 파라미터로 엄밀하게 묘사되며, 구체적으로 충돌 단면적 와 이분자의 환산 질량 에 영향을 받음을 알 수 있다.  일련의 통찰로부터 온도가 증가하면 반응 속도가 증가하는 이유는 3가지로 살펴볼 수 있다. 우선, 기체의 분율함수 에서 이므로 활성화 에너지 이상을 갖는 분자의 수가 증가한다. 둘째, 지수항의 분모가 증가하므로 그 값이 커지므로 속도 상수의 값이 증가한다. 셋째, 지수 앞자리 인자의 경향성이 증가하므로 속도 상수가 증가한다. 이는 기체 분자의 운동 에너지, 그리고 충돌에 대한 KMT를 통한 고전적인 고찰과 일맥상통한다.   * **실험을 할 때 만든 용액의 농도와 용액을 섞어주는 속도가 실험결과에 어떤 영향을 주는지 설명하시오.**   용액을 교반하는 과정은 분자 충돌을 가속시키는 외력을 작용한다. 따라서 일정 rpm까지는 rpm이 증가할수록 혼합이 가속되어 반응 속도는 증가한다. 따라서 교반기의 rpm이 다른 조건에서 실험을 한다면 정확한 데이터를 얻을 수 없다.  단순한 속도론에 의하면 농도가 증가하면(반응 차수가 높은 항) 반응 속도는 증가한다. 이는 실험 결과에서도 확인되며, 입자 수가 증가하면 이분자 충돌의 빈도가 증가하여 속도 상수가 증가한다는 충돌 이론의 결론과도 맥락을 같이 한다.  다만, 일련의 사고를 종합하여 농도가 비슷하거나 한 반응물이 극단적으로 그 수가 적을 때의 상황은 고려해야 한다. 가령, 농도가 너무 묽은 용액들 간의 반응은 유효 충돌의 확률이 가시적으로 감소하므로 초기 용해 조건이나 교반 상황에 따라 포인트가 재현성 없이 나타날 수 있다. 따라서 유의미한 수의 유효 충돌이 일어나면서 재현성이 있는 피크를 얻을 수 있는 농도 범위를 찾는 것이 중요하다.   * **평균반응 속도를 이용해 반응속도를 측정 하려한다. 측정하고자 하는 반응은 어떤 특성을 가지고 있어야 하는가? 그리고 이러한 반응의 종류에는 무엇이 있는가?**   평균 반응 속도를 이용해서 반응 속도를 측정하는 경우는 구조적으로 초기 반응 속도를 구할 수 없는 경우에 해당한다. 우선, 반응 속도가 매우 빨라 초기 반응 속도를 계산하는 것이 곧 평균 반응 속도를 계산하는 것과 동일한 경우이다. 일례로, 광화학반응, 라디칼 반응 등은 불안정한 반응(성) 중간체(reaction intermediate)를 요구하기에 반응이 에너지적으로 불안정하며, 따라서 안정한 생성물로 도달하기 위한 driving force로 일련의 불안정성이 작용한다. 이 경우, 초기 반응 속도를 계산하는 것은 측정 장비의 한계로 무의미하며, 농도 변화의 초깃값을 취해 사용하더라도 구한 반응 속도는 평균 반응 속도와 유사하다.  반대로 반응 속도가 매우 느린 경우에도 평균 반응 속도를 사용한다. 예를 들어, 방사성 원소의 붕괴의 경우 반감기가 수천 만 년이나 수 억년이 걸리는 경우가 존재한다. 이때, 초기 반응 속도는 측정이 불가능하다. 따라서 일련의 반응에서는 적당한 샘플링을 통해 작은 실험 표본을 구성하고, 일련의 반응을 통해 얻은 속도 법칙이 매우 긴 반감기(또는 소모 시간)를 가진 실제 반응에서도 동일하게 적용된다고 가정한다.  또한 여러 단계 속도 과정에서 rds가 맨 마지막 단계에 속하고, reaction intermediate의 변화를 분석할 때에도 평균 반응 속도를 사용한다. 이는 초기 반응물로부터 rds의 반응물인 reaction intermediate를 형성할 때까지의 반응이 빠르지만, rds가 오랜 시간을 요구하기 때문이다. 이 경우 초기 반응 속도를 차용하면 이전 단계에서 reaction intermediate의 형성으로 인한 부가적인 항이 존재해 초기 반응 속도가 반응 속도를 나타내는 대푯값이라고 보기 어렵다. 따라서, 일련의 그래프에서는 초기 구간에서 변곡점이나 피크를 기점으로 선택된 데이터들만을 fitting해서 모델(또는 regression)을 얻으며, 속도 법칙을 적용한다.   1. **Reference**   1. Oxtoby et al., 현대 화학, 7/ed., Cengage, 2018, pp835-877. |