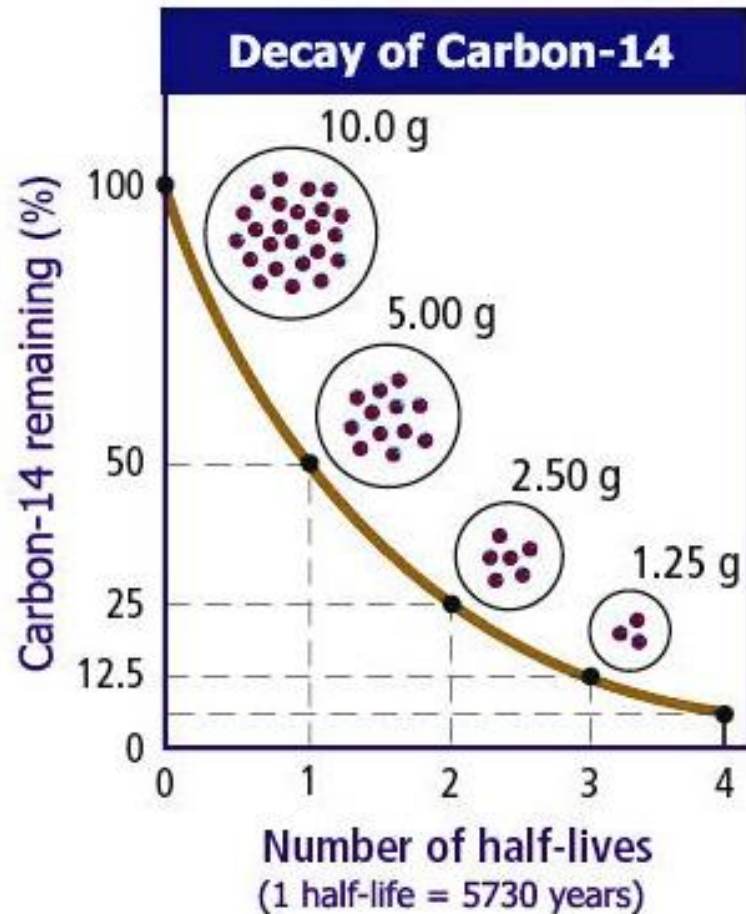


# 반응속도론(Chemical Kinetics)



$$t = \ln(N_0/N) \cdot 8267 \text{ years}$$

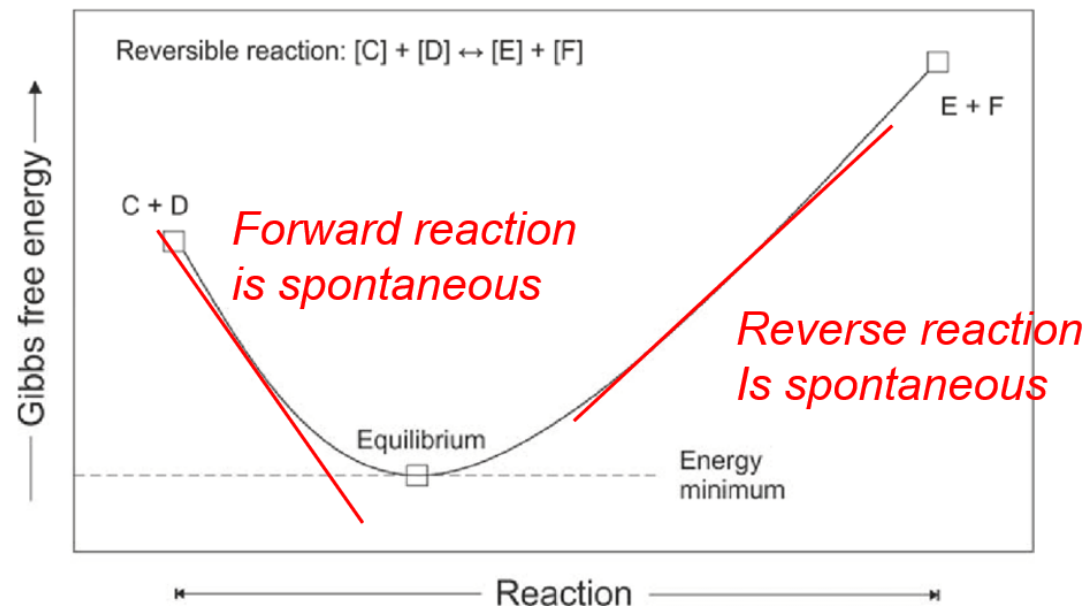
# 반응속도론 서론

## 반응의 자발성과 반응 속도(Spontaneity and reaction rate)



- 화학 반응이 자발적으로 일어난다 = 화학 반응이 빠르다?

$$\Delta G_r < 0, S_{univ} > 0$$



- 화학 반응의 열역학적 자발성과 반응 속도는 .

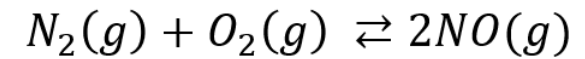
## 평균 반응 속도와 순간 반응 속도(Average vs instantaneous rate)



- 평균 반응 속도와 순간 반응 속도의 정의(definition)

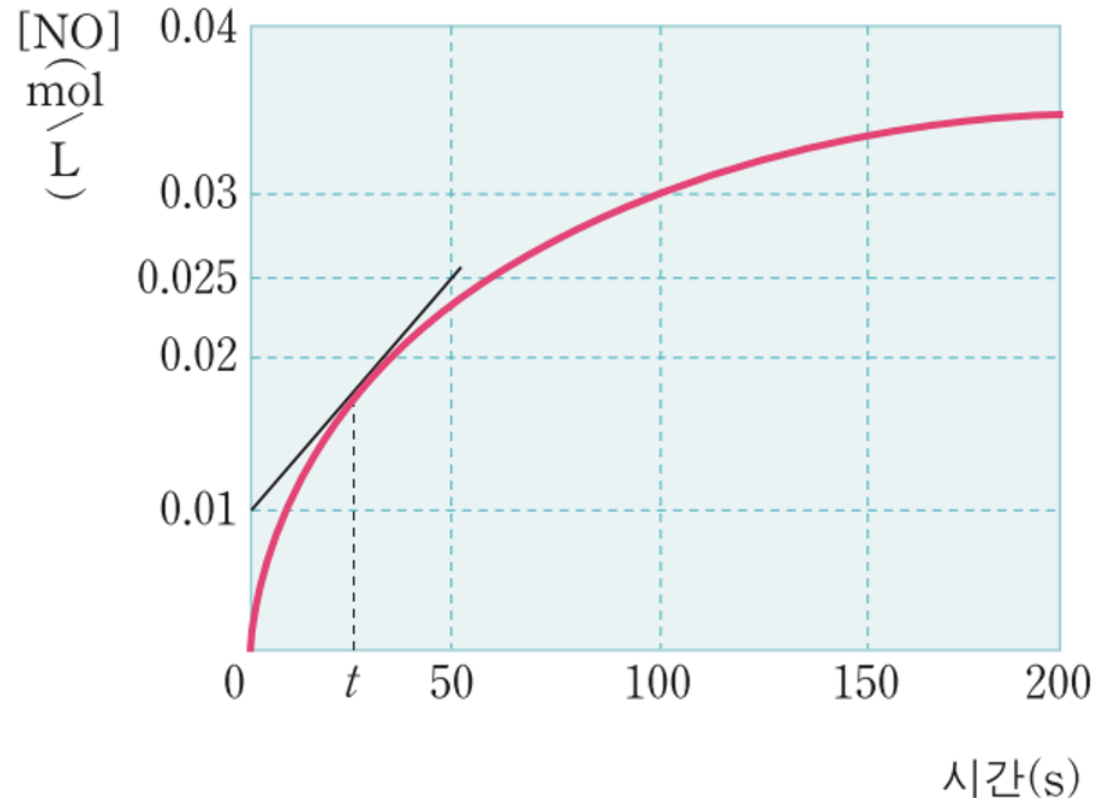
평균반응속도(M/s) =

순간 반응 속도 :



0s-100s까지 평균 반응 속도

$t$ 에서의 순간 반응 속도



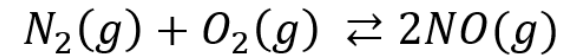
## 평균 반응 속도와 순간 반응 속도(Average vs instantaneous rate)



- 평균 반응 속도와 순간 반응 속도의 정의(definition)

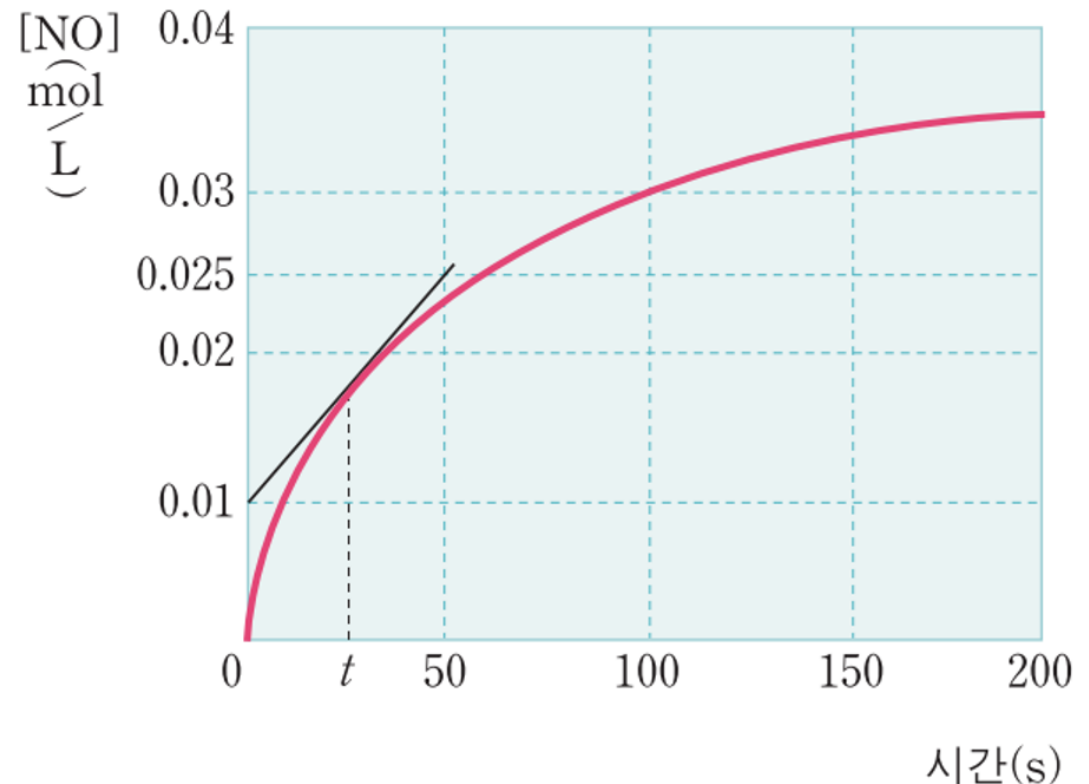
$$\text{평균반응속도(M/s)} = \frac{\text{농도 변화(M)}}{\text{반응에 소요된 시간(s)}}$$

$$\text{순간 반응 속도 : } \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \text{rate}(t)$$



한 반응에 반응 속도는 하나

$$\begin{aligned} \text{rate} &= \frac{1}{2} \frac{d[\text{NO}]}{dt} \\ &= -\frac{d[\text{N}_2]}{dt} \\ &= -\frac{d[\text{O}_2]}{dt} \end{aligned}$$



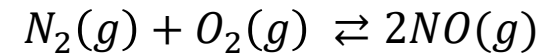
## 평균 반응 속도와 순간 반응 속도(Average vs instantaneous rate)



- 평균 반응 속도와 순간 반응 속도의 정의(definition)

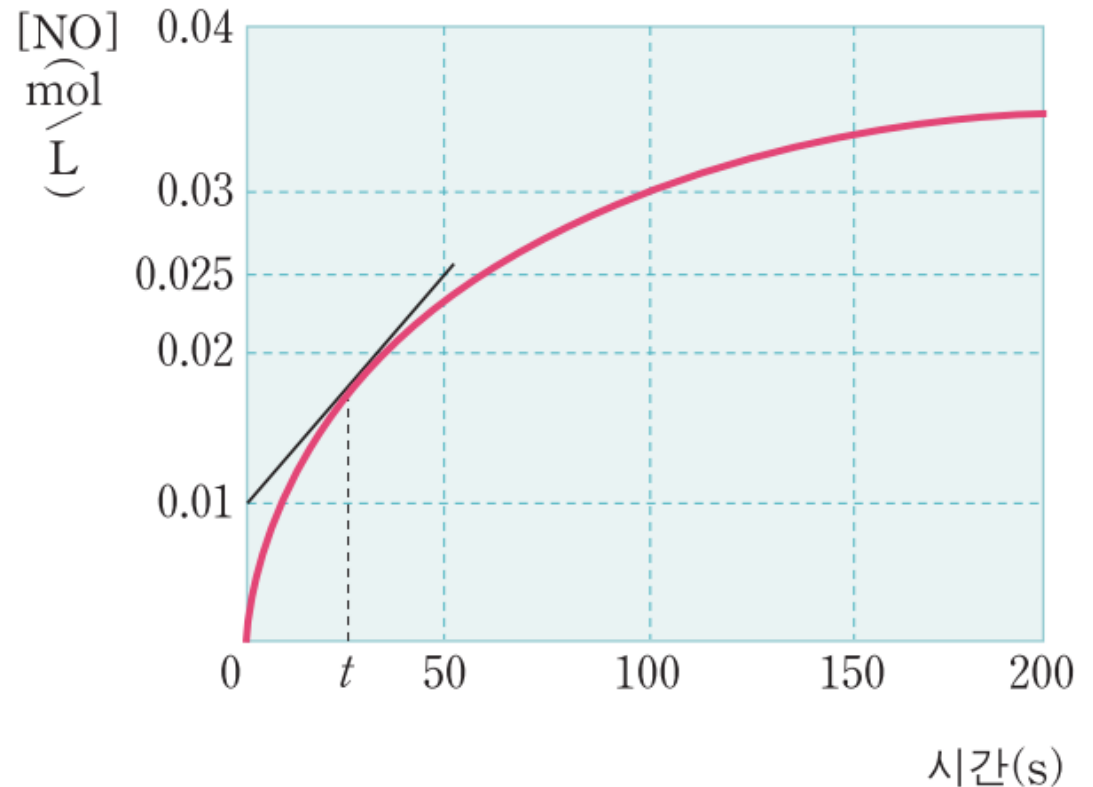
$$\text{평균반응속도(M/s)} = \frac{\text{농도 변화(M)}}{\text{반응에 소요된 시간(s)}}$$

$$\text{순간 반응 속도} : \lim_{\Delta t \rightarrow 0} \text{rate}(t)$$



0s-100s까지 평균 반응 속도

$t$ 에서의 순간 반응 속도



## 반응 속도식(rate equation)

---

### 반응 속도식(rate equation)



- 반응  $aA(aq) + bB(aq) \rightarrow cC(aq)$ 를 가정하자.

- 반응 차수(reaction order)

$$rate = k_r [A]^m [B]^n$$

$[M s^{-1}]$

- 속도 상수(rate constant)  $[M^{1-(m+n)} s^{-1}]$

- 반응 차수는 실험으로 결정하며
- 반응은 A에 대해서 차, B에 대해서 차이며 전체적으로 차이다.

## 초기 속도법(initial rate method)



왜 하필 초기 속도를 사용하는가?

- 초기 반응 속도를 사용하는 이유 :
- 한 반응물의 농도를 고정하고 다른 반응물의 농도를 변화시키며 초기 반응 속도의 변화를 비교한다.

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

| 실험 | $\text{NH}_4^+$ 의 초기 농도 | $\text{NO}_2^-$ 의 초기 농도 | 초기 속도                 |
|----|-------------------------|-------------------------|-----------------------|
| 1  | 0.100 M                 | 0.0050 M                | $1.35 \times 10^{-7}$ |
| 2  | 0.100 M                 | 0.010 M                 | $2.70 \times 10^{-7}$ |
| 3  | 0.200 M                 | 0.010 M                 | $5.40 \times 10^{-7}$ |

**Example. Determining the rate formula from set of initial rates**

다음 반응의 속도식을 구하라.  $\text{NH}_4^+(aq) + \text{NO}_2^-(aq) \longrightarrow \text{N}_2(g) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$

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

실험 1에서

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

실험 2에서

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

$$\frac{\text{속도 2}}{\text{속도 1}} =$$

=



실험 2와 3에 대해서도 비슷한 방법으로 계산하면 다음과 같은 속도의 비를 얻는다.

$$\frac{\text{속도 3}}{\text{속도 2}} =$$

$$=$$

### **Rate equation :**

속도 상수  $k$ 의 값은 표 12.4에 있는 세 가지 실험의 결과 중에서 어느 것을 이용해도 계산할 수 있다. 실험 1의 자료로부터 속도 상수  $k$ 의 값을 구하면 다음과 같다.

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

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

$$k =$$

**전체 반응이 2차이므로  $M^{-1}s^{-1}$**

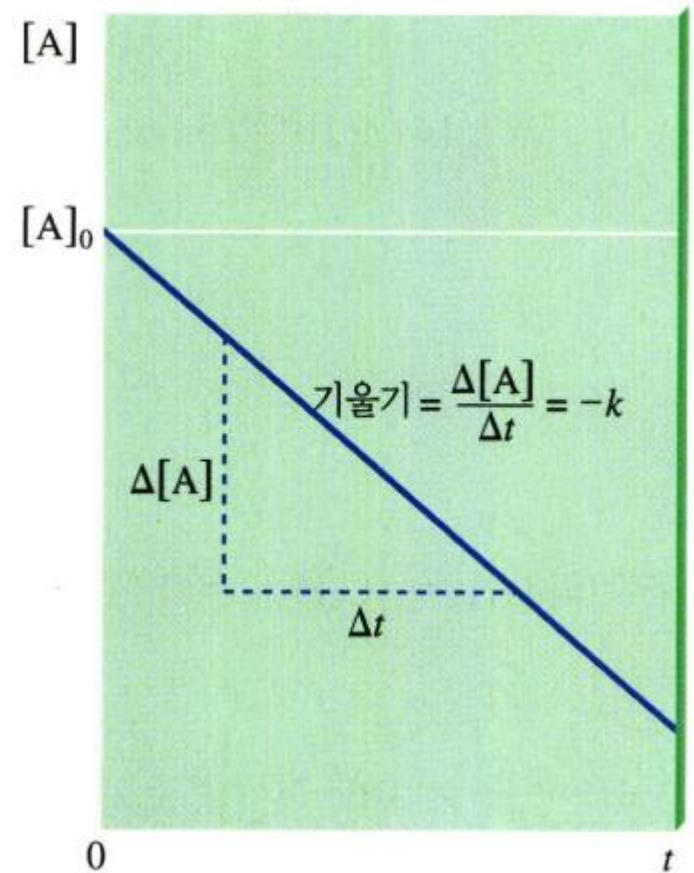
## 적분 속도 법칙(Integrated rate law)

### 0차 반응(zeroth-order reaction)



- 반응  $A \rightarrow P$ 를 가정하고,  $[A]=c$ 로 치환하자.

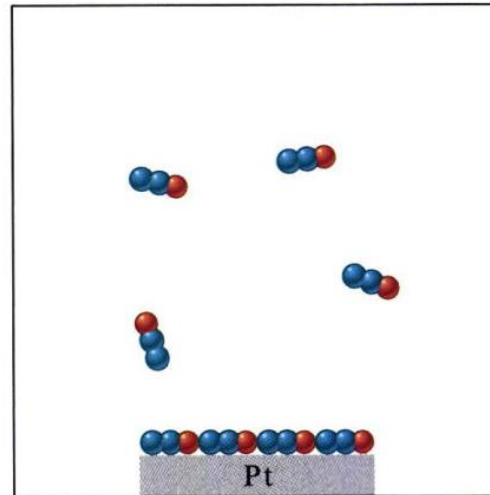
반감기?



- 0차 반응의 예시 : 자리제공촉매

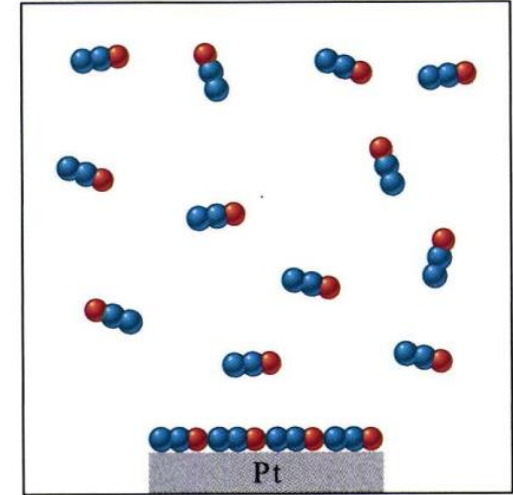
예) Catalytic reaction by Pt

**그림 12.7** 분해 반응  $2\text{N}_2\text{O}(g) \rightarrow 2\text{N}_2(g) + \text{O}_2(g)$ 은 백금 표면에서 일어난다. 만일  $[\text{N}_2\text{O}]$ 가 (a)에서보다 (b)에서 세 배가 되더라도, 백금 표면은 일정수의 분자만을 수용할 수 있기 때문에  $\text{N}_2\text{O}$  분해 반응 속도는 동일하다. 따라서 이 반응은 영차 반응이다.



a

  $\text{N}_2\text{O}$



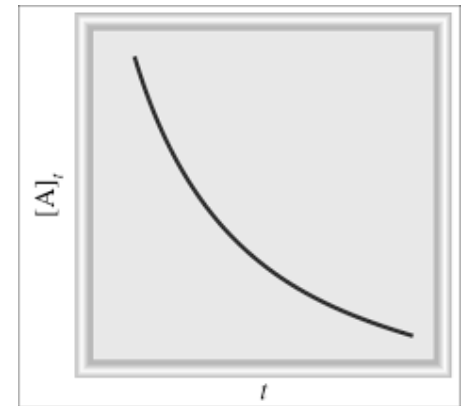
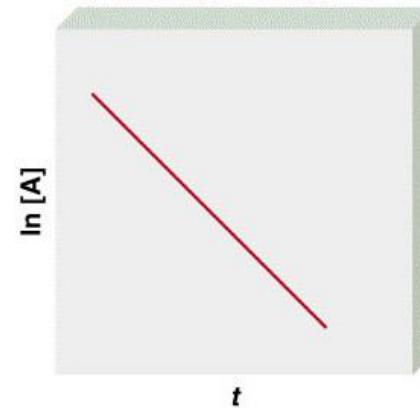
b

## 1차 반응



- 반응  $A \rightarrow P$ 를 가정하고,  $[A]=c$ 로 치환하자.

- 반감기?



▶ 1차 반응의 반감기는

**Example. Half-life of 1<sup>st</sup>-order reaction**

어떤 일차 반응의 반감기는 20.0min이다.

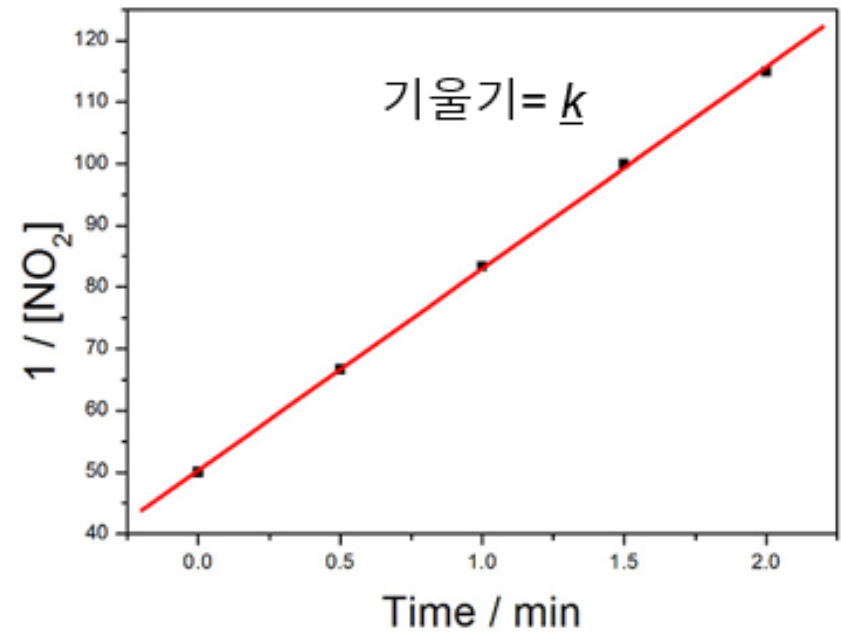
- a. 이 반응의 속도 상수를 계산하라.
- b. 이 반응이 75% 완결되려면 시간이 얼마나 걸릴까?

## 2차 반응



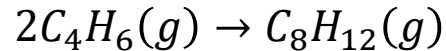
- 반응  $A \rightarrow P$ 를 가정하고,  $[A]=c$ 로 치환하자.

- 반감기?



**Example. Determining the reaction order with linear plots.****부제 : 도대체 이 짓을 왜 하는가?**

뷰타다이엔(butadiene)은 다음 반응식에 의해 이량체를 이룬다(dimerization).

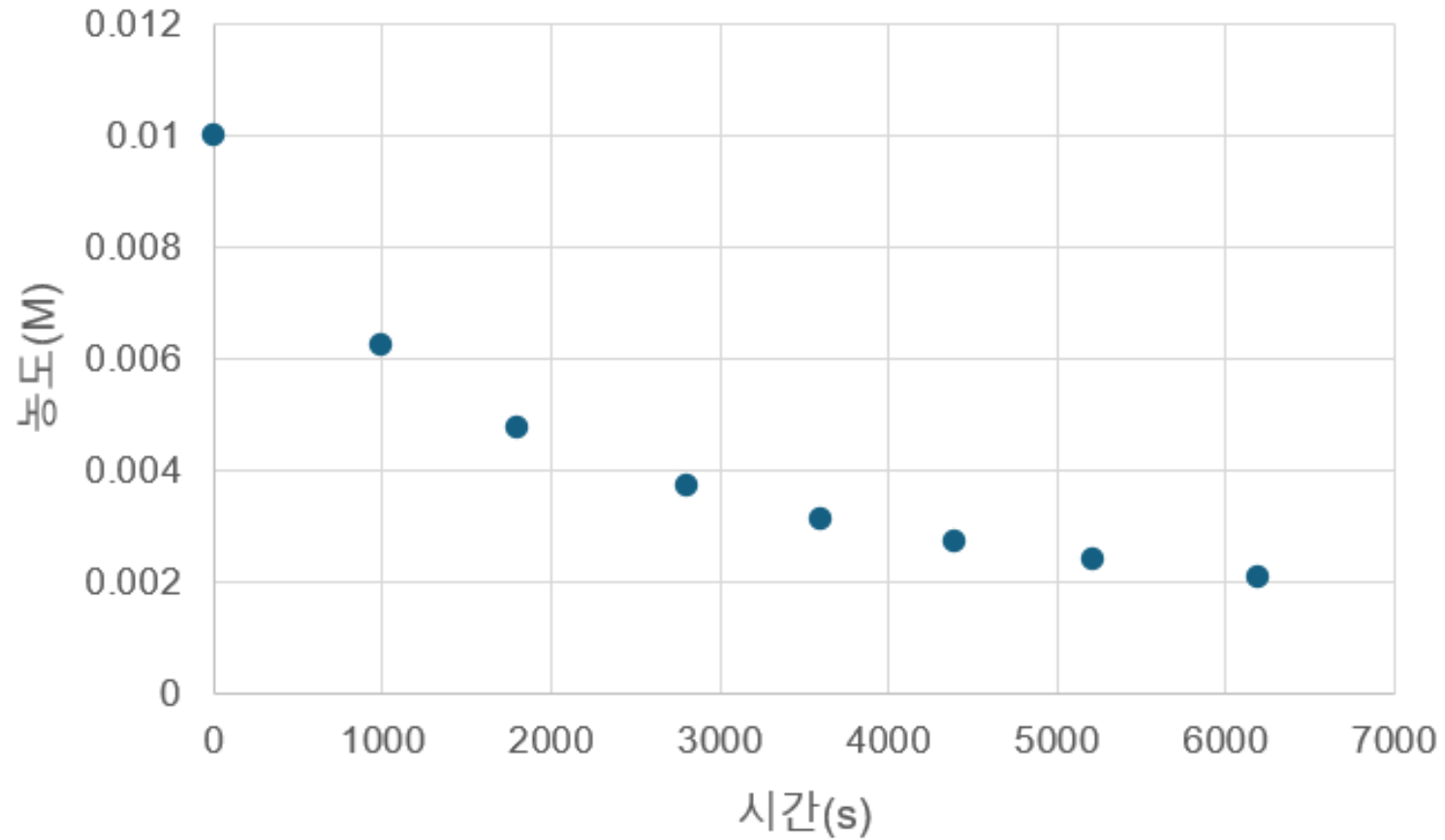


주어진 온도에서 이 반응의 실험 결과는 다음과 같다.

Butadiene의 dimerization은 몇차 반응인가?

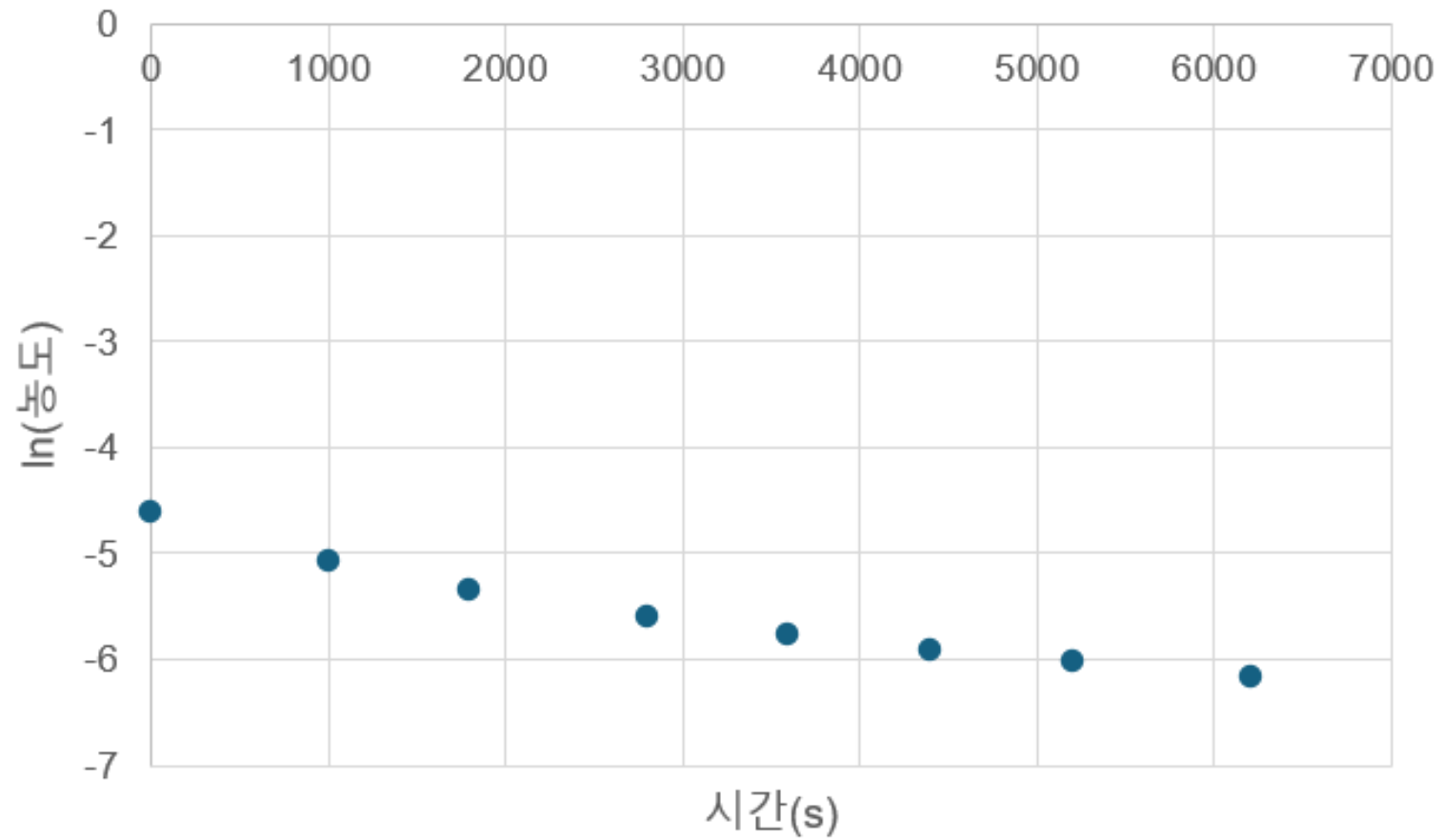
| $[C_4H_6]$ (mol/L) | 시간( $\pm 1$ s) |
|--------------------|----------------|
| 0.01000            | 0              |
| 0.00625            | 1000           |
| 0.00476            | 1800           |
| 0.00370            | 2800           |
| 0.00313            | 3600           |
| 0.00270            | 4400           |
| 0.00241            | 5200           |
| 0.00208            | 6200           |

Assuming zeroth-order reaction

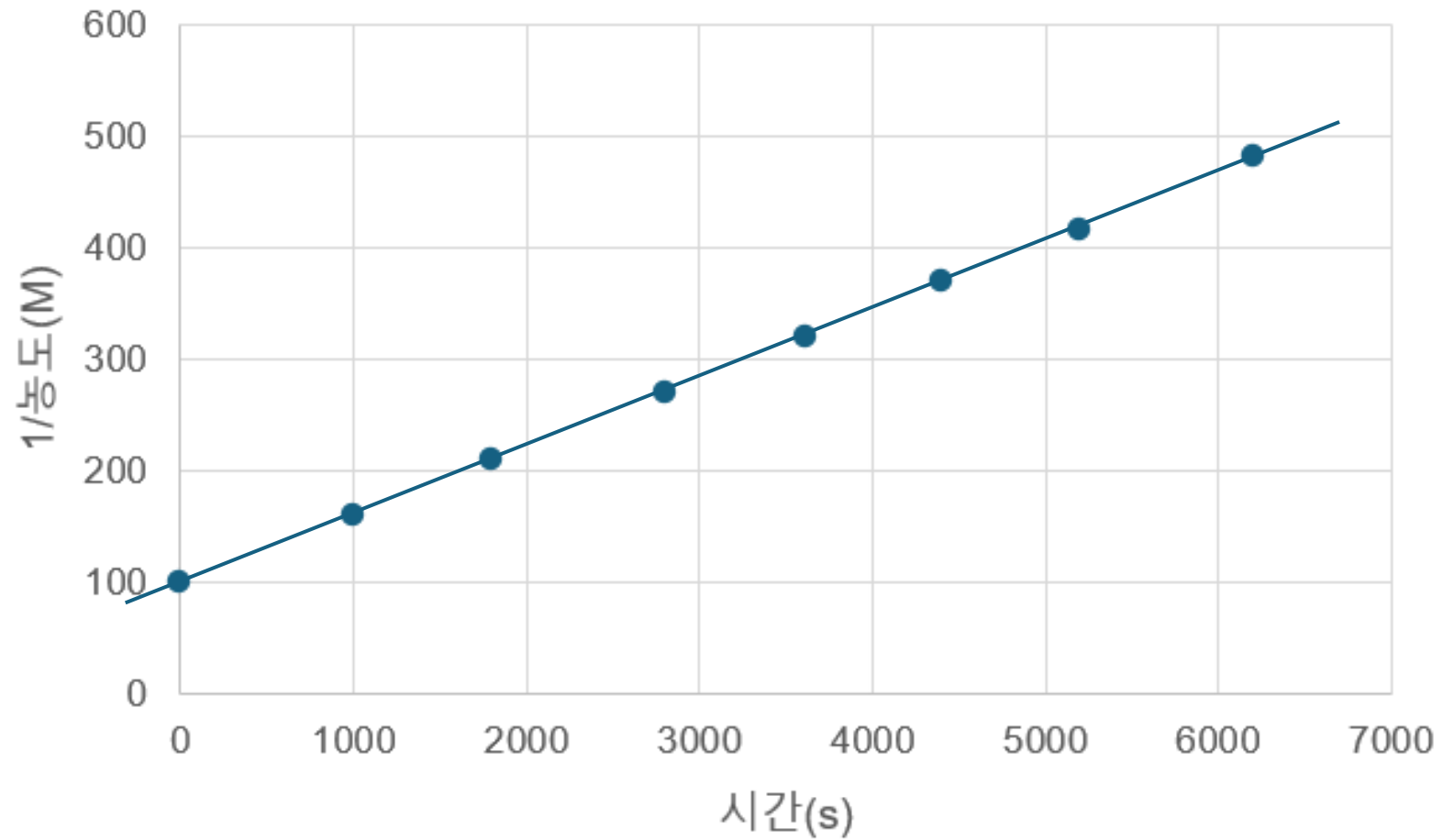




Assuming first-order reaction



Assuming second-order reaction



**Example. Determining the reaction order with linear plots.**

**부제 : 도대체 이 짓을 왜 하는가?**

■ 그러나  $t$ 에 대한  $1/[C_4H_6]$ 의 관계[그림 12.5(b)]는 직선이므로 이 반응은 이차이다. 그러므로, 이 이차 반응의 속도 법칙은 다음과 같다.

# 적분 속도 법칙(Integrated rate law)

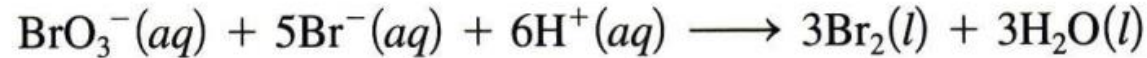
## Summary



**표 12.6** |  $aA \rightarrow$  생성물의 반응에서  $[A]$ 에 대한 영차, 일차 또는 이차 반응 요약

|                        | 차수 |    |    |
|------------------------|----|----|----|
|                        | 영차 | 일차 | 이차 |
| 속도 법칙                  |    |    |    |
| 적분 속도 법칙               |    |    |    |
| 직선이 얻어지는 데<br>필요한 그래프  |    |    |    |
| 직선의 기울기와 속<br>도 상수의 관계 |    |    |    |
| 반감기                    |    |    |    |

## 유사 $n$ 차 반응(pseudo- $n$ th order reaction)



실험 결과로부터 다음과 같은 속도 법칙을 갖는다는 것을 알았다.

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

만일 이 반응이  $[\text{BrO}_3^-]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ,  $[\text{Br}^-]_0 = 1.0 \text{ M}$ ,  $[\text{H}^+]_0 = 1.0 \text{ M}$ 의 조건에서 진행된다고 가정하자. 반응이 진행됨에 따라  $[\text{BrO}_3^-]$ 는 상당히 감소하지만,  $\text{Br}^-$ 와  $\text{H}^+$  이온의 초기 농도가 매우 크기 때문에  $[\text{Br}^-]$ 와  $[\text{H}^+]$ 는 상대적으로 매우 소량만 소비된다. 따라서,  $[\text{Br}^-]$ 와  $[\text{H}^+]$ 는 반응 전·후에 거의 일정하게 유지된다(*approximately constant*). 즉,  $[\text{Br}^-]$ 와  $[\text{H}^+]$ 가  $[\text{BrO}_3^-]$ 보다 훨씬 더 큰 조건에서는 전체 반응을 통해서 다음의 관계를 가칭할 수 있다.

$$[\text{Br}^-] = [\text{Br}^-]_0 \quad \text{그리고} \quad [\text{H}^+] = [\text{H}^+]_0$$

따라서, 속도 법칙은 다음과 같다.

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

# 아레니우스 식(Arrhenius equation)

## 속도 상수의 온도 의존성



- 속도 상수를 달라지게 할 수 있는 요인에는 무엇이 있는가?

$$[M^{1-(p+q)} s^{-1}]$$

$$\boxed{k} = \boxed{A} e^{-\frac{\boxed{E_a}}{\boxed{RT}}} \boxed{\quad}$$

(activation energy)

- 온도가 증가하면  $\exp(-x)$ 에서  $x$ 의 값은 작아진다. 따라서 반응 속도는 증가하며, 이는 충돌 모형(collision model)에 부합한다.



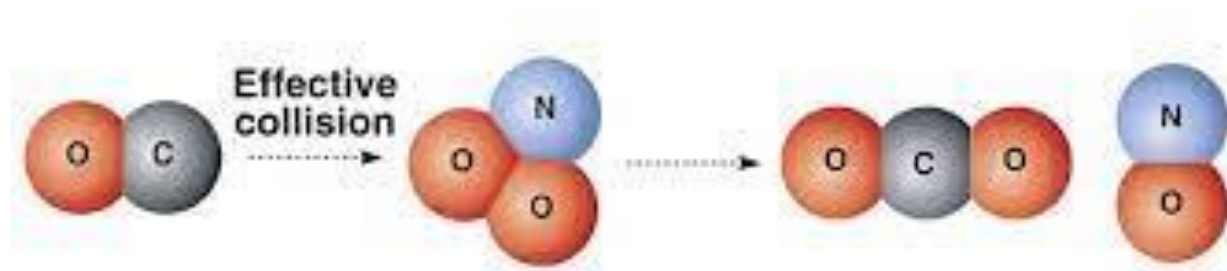
- A는 로, 지수 앞자리 인자라고도 한다.

$$A = zp$$

→  $z$ 는  (collision frequency)이고,  $p$ 는 유효 (배향) 충돌의 비율이다.



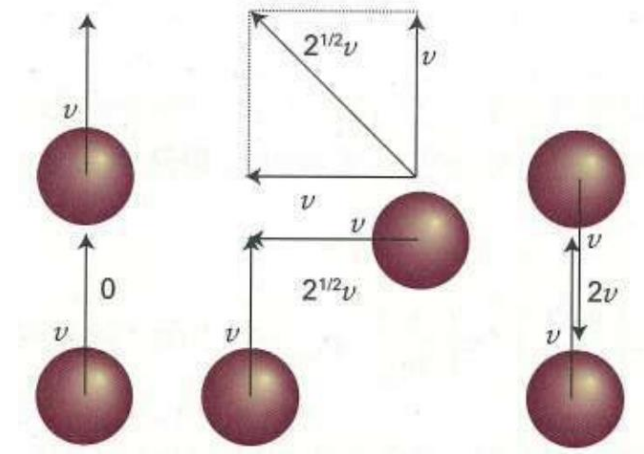
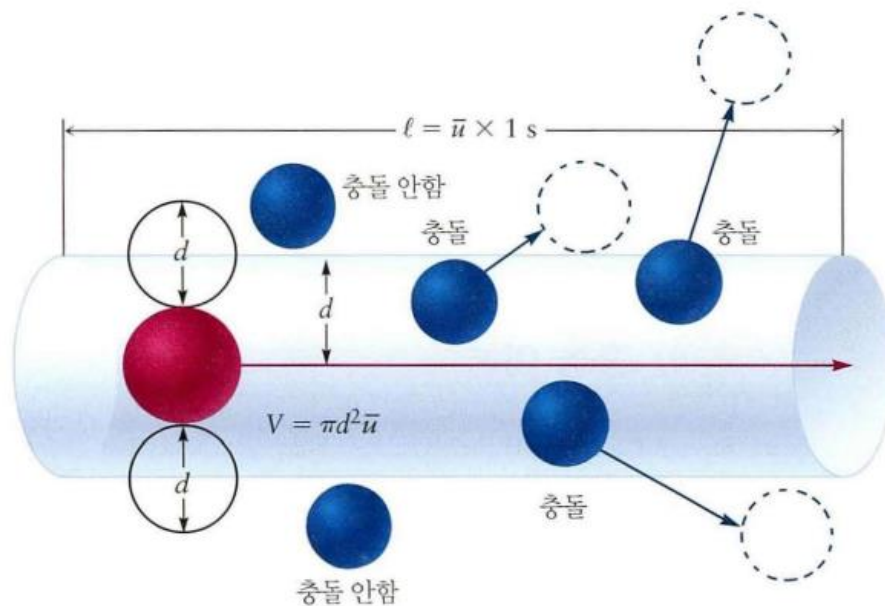
- 반응이 일어나기 위해서는 특정 방향으로 충돌이 일어나야 한다.



## 충돌 이론(collision theory)



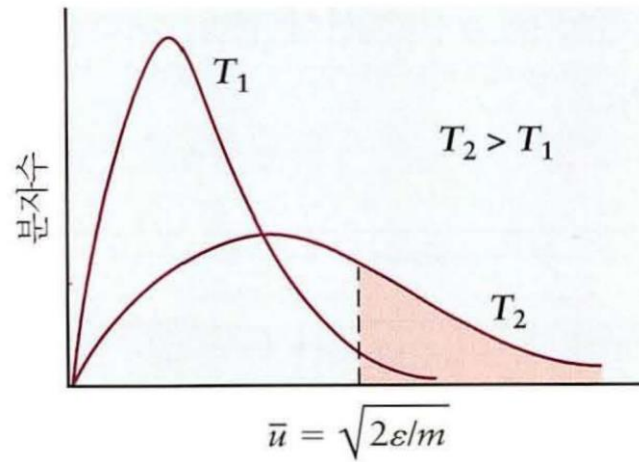
- 반응은 입자들의 충돌에 의해 일어난다.
- 특정 에너지(활성화 에너지) 이상을 갖는 분자들의 특정 배향(입체 상수)으로의 충돌이 일어나야만 화학 반응이 일어난다







- 활성화 에너지(activation energy) :
- 온도가 증가하면 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖는 분자 수가 증가



- 반응의 종류가 변화하지 않으면 활성화 에너지의 크기는 변화하지 않음

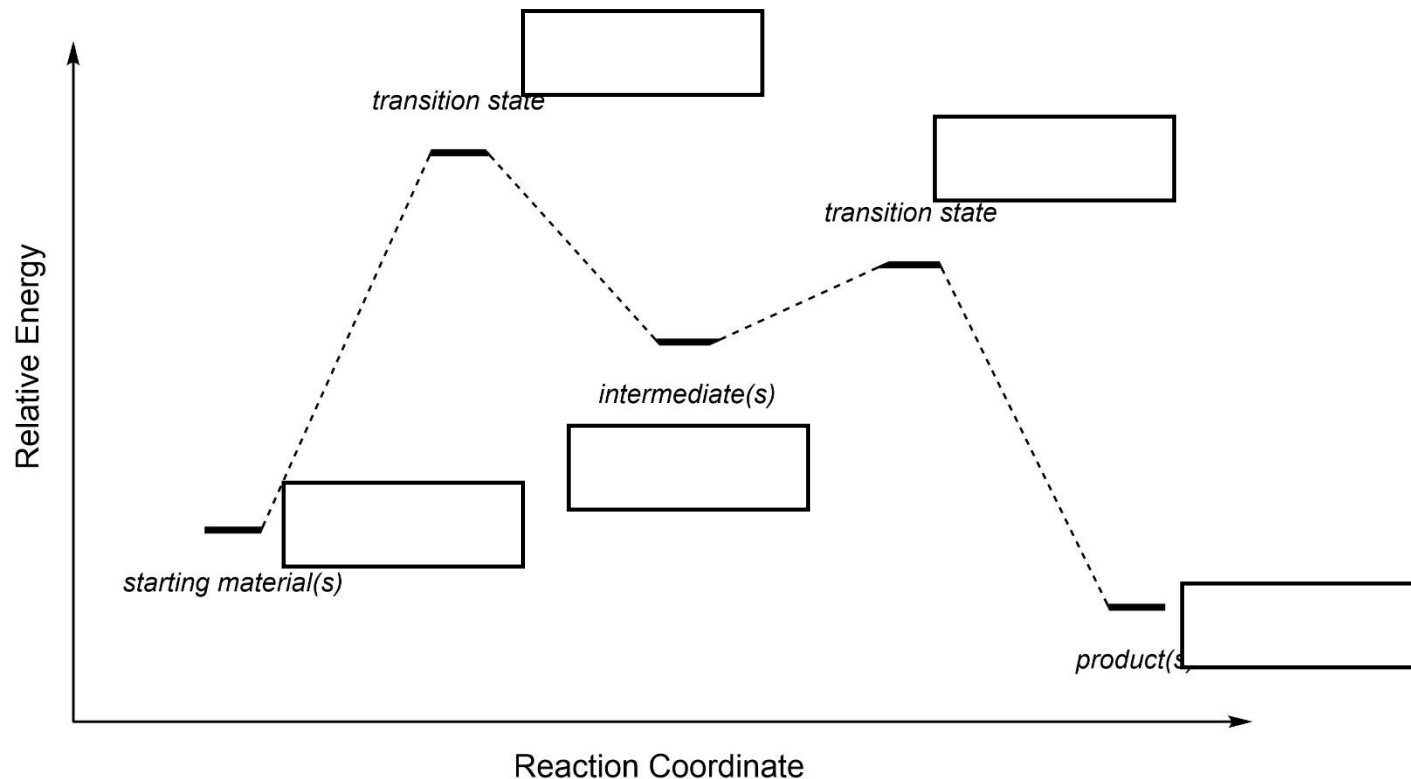
→ **활성화 에너지는**

# 반응 좌표와 활성화 에너지(reaction coordinate)

## 반응 좌표

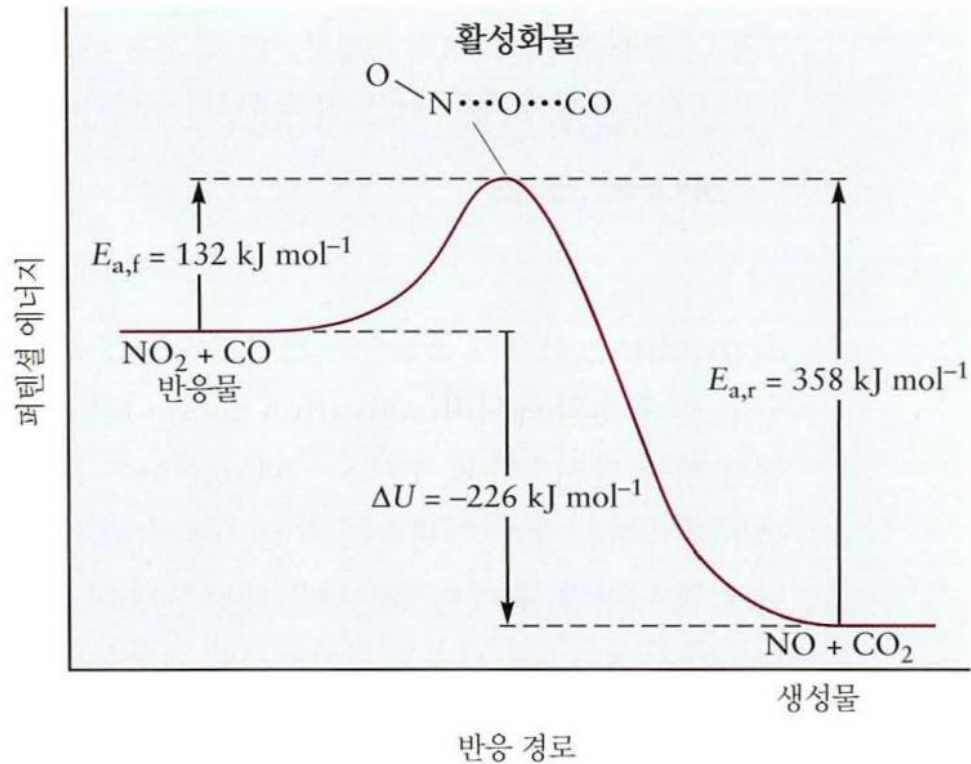


- 반응 좌표(reaction coordinate) : 반응이 얼마나 진척됐는가?
- 로 반응 좌표를 대체해서 표현하기도 한다( $\xi$ )





- $E_a$ 는 활성화 에너지(activation energy)로, 반응이 일어나도록 하는 에너지 장벽을 의미한다.



- 정반응의 활성화 에너지

:

- 역반응의 활성화 에너지

:

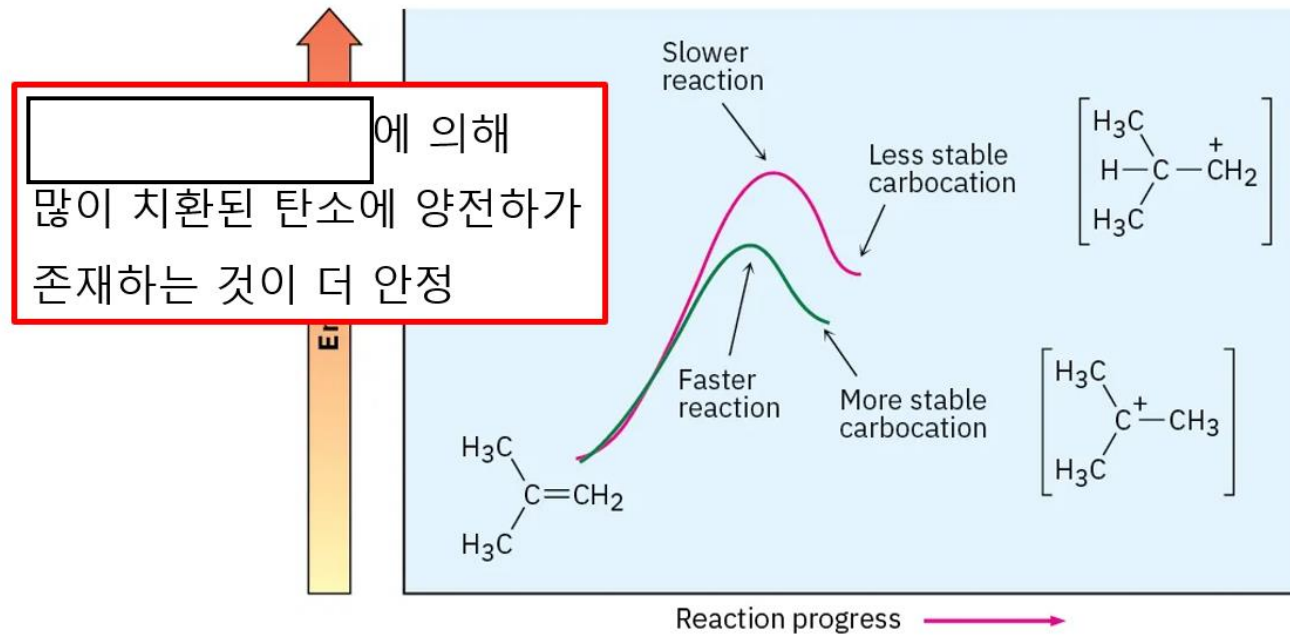
- 내부 에너지 변화

:



- 중간체가 안정할 수록(stable) 반응의 속도가 빠르다.

예) 카보양이온(carbocation) 안정도와 반응 속도론

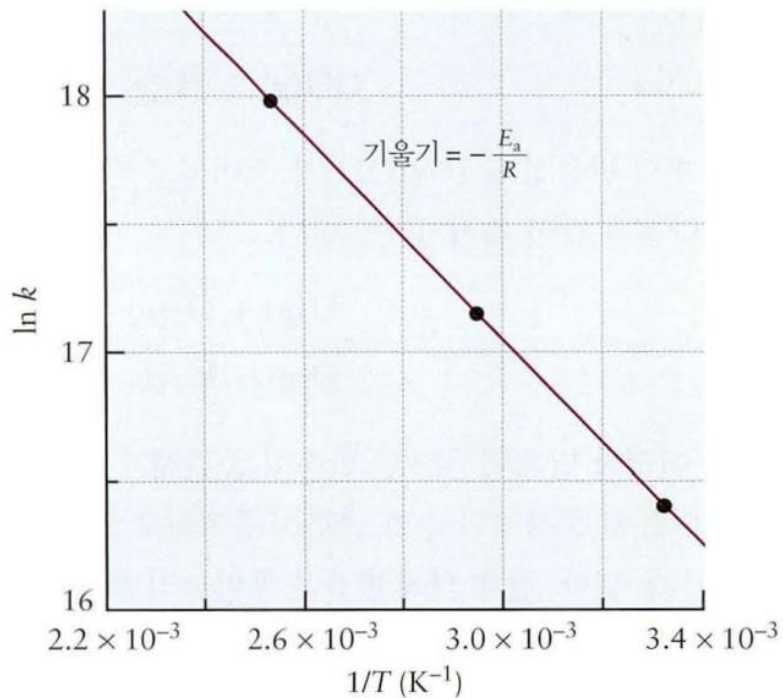


→ Hammond 가설(Hammond's postulate) :

## Linear plot of Arrhenius equation



$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \longrightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$



## 대화형 예제 12.9

## 활성화 에너지 값의 결정 II

기체 상태에서  $\text{CH}_4$ 와  $\text{S}_2$ 의 반응은 다음과 같다.

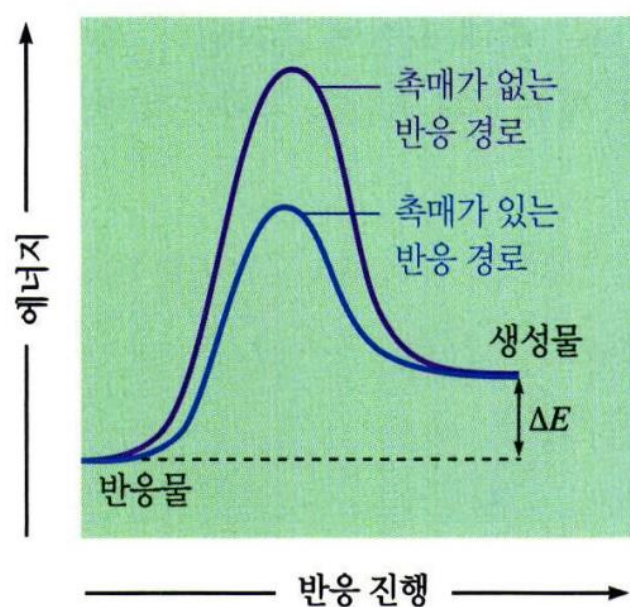


속도 상수는  $550^\circ\text{C}$ 에서는  $1.1 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ ,  $625^\circ\text{C}$ 에서는  $6.4 \text{ L/mol} \cdot \text{s}$ 이다. 이를 이용하여 이 반응의  $E_a$ 를 계산하라.

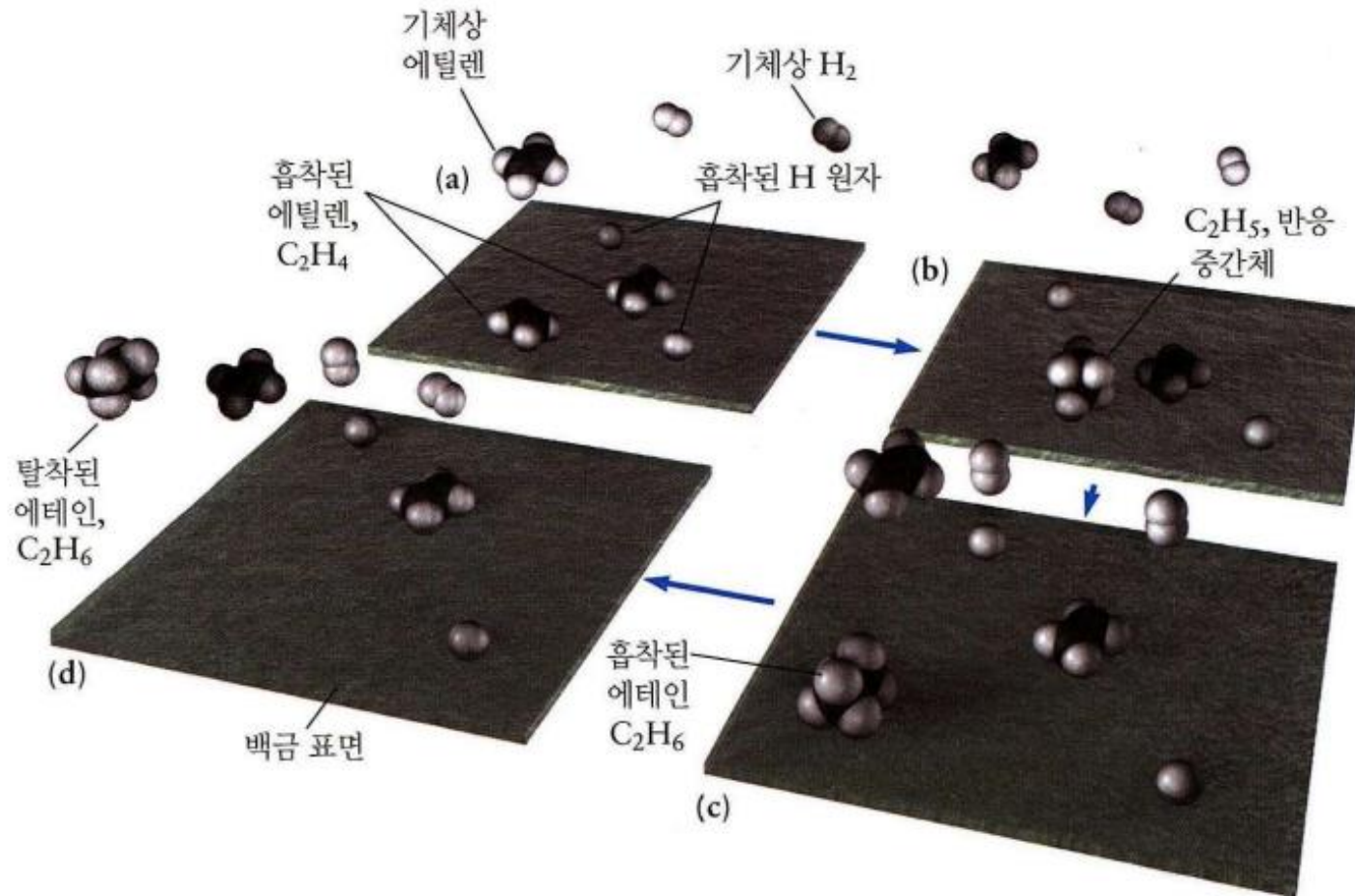
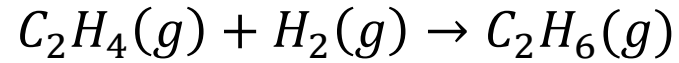
# Catalyst(촉매)



- 촉매(catalyst) : 반응의 활성화 에너지를 높이거나 낮추는 물질 → 높이는 경우 부촉매, 낮추는 경우 정촉매라고 한다.
- 촉매는 반드시 원형으로 회수된다.
- 촉매와 반응물의 상이 같은 경우  다른 경우

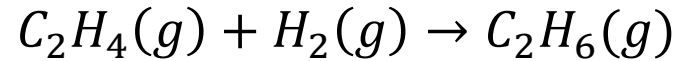


예) catalytic hydrogenation of ethene( $C_2H_4$ )





예) catalytic hydrogenation of ethene( $C_2H_4$ )



### 복습하기 불균일 촉매작용

» 일반적으로 불균일 촉매작용은 4단계로 진행된다.

1. 반응물의 흡착 및 활성화
2. 표면에 흡착된 반응물의 이동
3. 흡착된 물질들의 반응
4. 생성물의 이탈 또는 탈착(desorption)

## 어떻게 해야 반응을 일어나게 할 수 있는가?

---



1) 2)

3)

→ catalyst can be homogeneous or heterogeneous

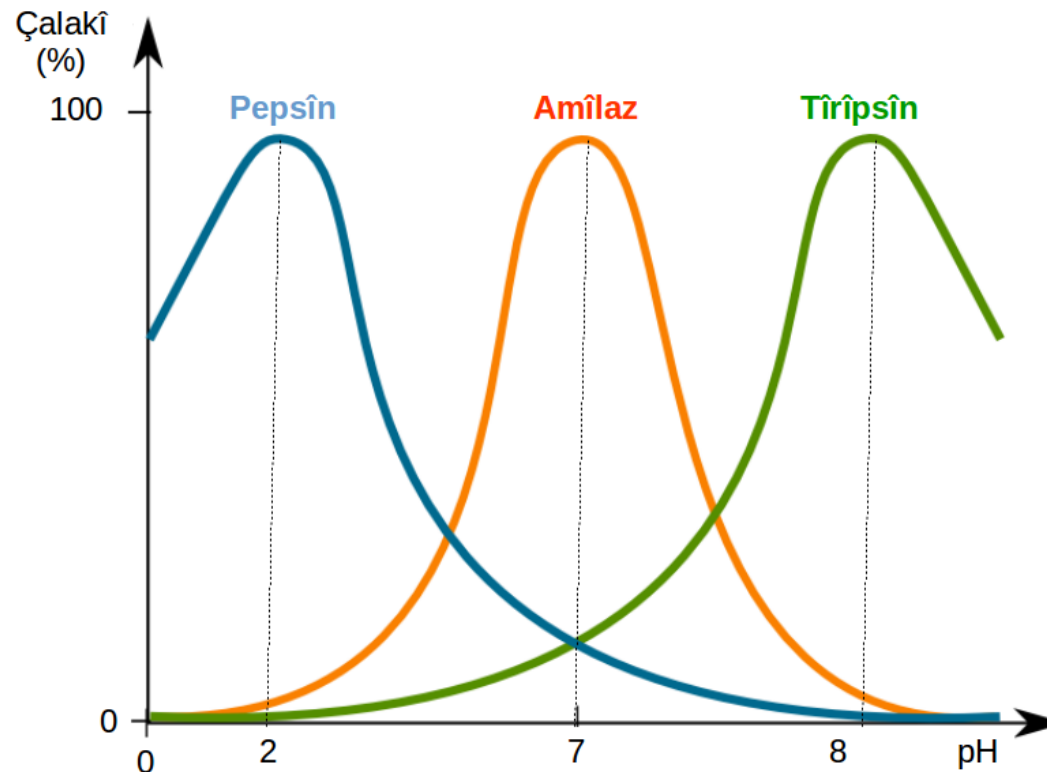
4)

5)

## 효소(enzyme)



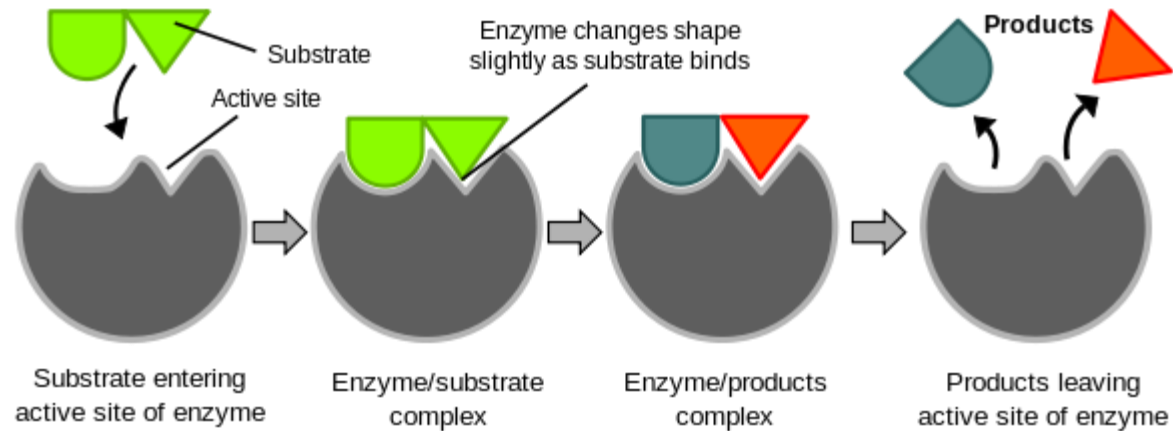
- 효소(enzyme) : 생체 촉매로 단백질로 구성되어 있음
- 기질특이성(substrate-specificity)을 가지며 열과 pH에 민감



## 효소(enzyme)



- 효소의 속도론 : 효소에 기질이 결합 → 효소-기질 복합체(enzyme-substrate complex=ES complex) 형성 → 생성물 생성

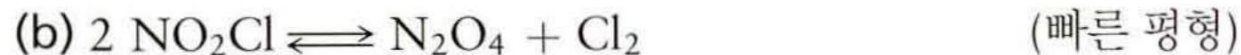


## 반응 메커니즘(Reaction mechanism)



- 어떤 반응  $A \rightarrow P$ 에 대하여 반응은 어떤 경로로 일어날 것인가?

예) 염화 나이트릴( $\text{NO}_2\text{Cl}$ )은 표준 끓는점이  $-16^\circ\text{C}$ 인 반응성이 높은 기체이다. 이것은 이산화 탄소와 염소로 다음 반응식에 따라 분해된다.





- (elementary step reaction) : 충돌에 참여하는 분자 수를 표기  
→ 단일단계 반응의 속도식에서 화학종의 반응 차수는  와 같다.
- : 충돌에 참여하는 분자의 개수

예) 다음 각 단일단계 반응이 일분자, 이분자 또는 삼분자 반응인지를 확인하고 속도식을 쓰시오.



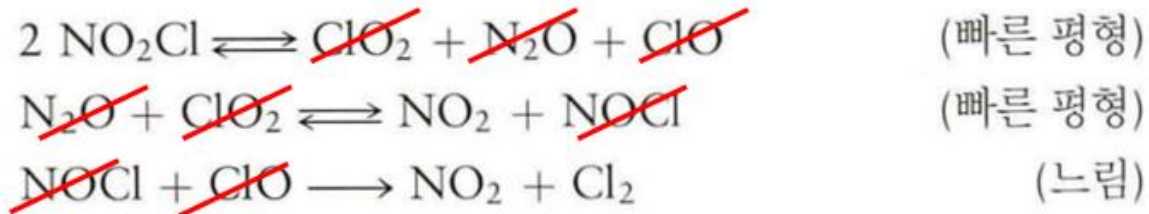
## 반응 메커니즘의 조건



### • 반응 메커니즘의 조건

- 1) 단일 단계 반응을 모두 더하면
- 2) 실험적으로 결정된 속도 법칙과

예)  $2\text{NO}_2\text{Cl}(g) \rightarrow 2\text{NO}_2(g) + \text{Cl}_2(g)$



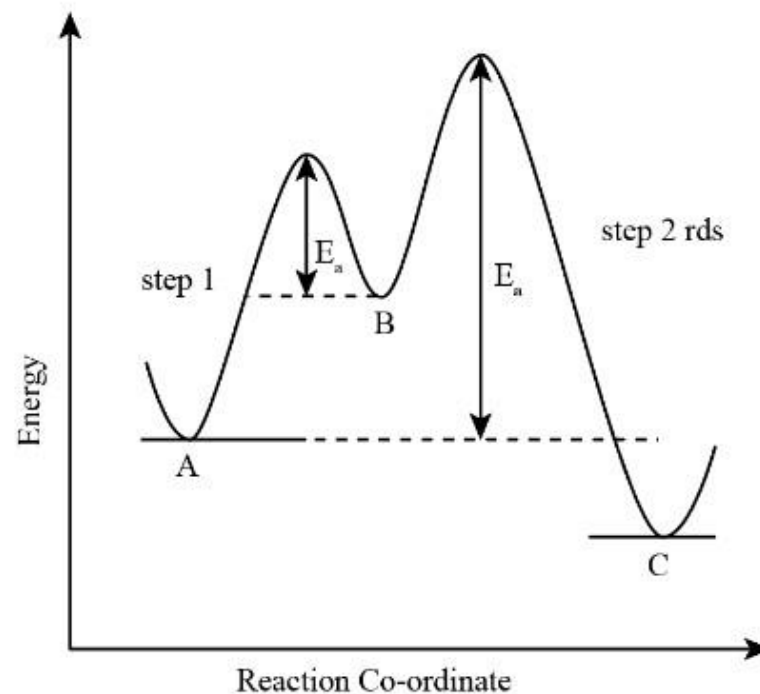
\*  : 반응 중간에 잠시 생성되었다가 소멸되는 물질을 반응 중간체라고 한다.



- : 반응 단계 중 가장 **느린** 단계가 속도 결정 단계이다.

→ 서울에서 대전까지는 차가 매우 막혔고, 대전에서 부산까지는 광속으로 달릴 수 있었다. 소요 시간은 서울에서 대전까지 걸린 시간(1단계)과 유사할 것이다.

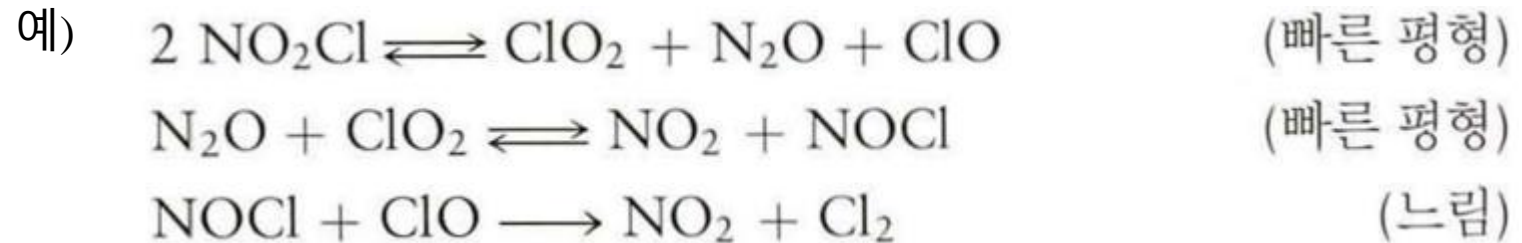
▷ 왜 차가 막히는가? 속도 결정 단계가 가장 **높은** 활성화 에너지를 갖는다







- 반응 메커니즘을 제시하면 그 속도식은 속도 결정 단계의 속도식을 따른다. 즉,



- 속도식에는 절대로

## QSSA(정류상태근사법)

- 정류상태근사법(*quassi-steady state approximation*) : 반응성 중간체의 농도가 일정하게 유지( $dc/dt=0$ )된다고 가정한다.

예) 염화 나이트릴( $\text{NO}_2\text{Cl}$ )은 표준 끓는점이  $-16^\circ\text{C}$ 인 반응성이 높은 기체이다. 이것은 이산화 탄소와 염소로 다음 반응식에 따라 분해된다.



$$\text{속도} = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$$



(느림)



(빠름)



(빠른 평형)



(느림)

예) 염화 나이트릴( $\text{NO}_2\text{Cl}$ )은 표준 끓는점이  $-16^\circ\text{C}$ 인 반응성이 높은 기체이다. 이것은 이산화 탄소와 염소로 다음 반응식에 따라 분해된다.



$$\text{속도} = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$$



(느림)



(빠름)

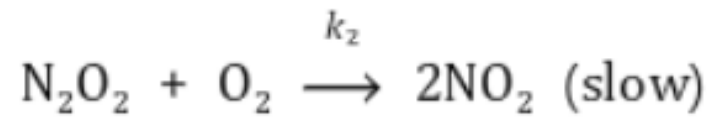
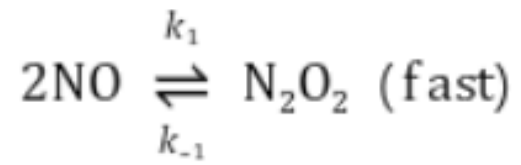
예) 염화 나이트릴( $\text{NO}_2\text{Cl}$ )은 표준 끓는점이  $-16^\circ\text{C}$ 인 반응성이 높은 기체이다. 이것은 이산화 탄소와 염소로 다음 반응식에 따라 분해된다.



$$\text{속도} = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$$

반응이 끝까지  
갔다고 가정

예)



## 빠른평형근사법

---

빠른 반응은 평형에 도달한 뒤에 2번째 반응이 일어난다고 가정

$$\text{속도} = k[\text{NO}_2\text{Cl}]$$

예) 염화 나이트릴( $\text{NO}_2\text{Cl}$ )은 표준 끓는점이  $-16^\circ\text{C}$ 인 반응성이 높은 기체이다. 이것은 이산화 탄소와 염소로 다음 반응식에 따라 분해된다.



## 예제 12.7

## 반응 메커니즘 II

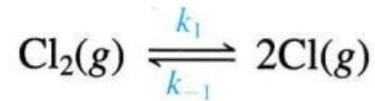
기체 상태에서  $\text{CHCl}_3$ 와  $\text{Cl}_2$ 의 반응은 다음 식으로 나타낼 수 있다.



이것은 실험에 의해 결정된 속도식의 차수가 정수가 아닌 경우이다.

$$\text{속도} = k[\text{Cl}_2]^{1/2}[\text{CHCl}_3]$$

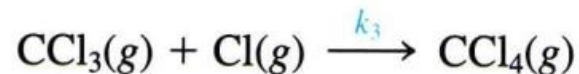
이 반응의 제안된 메커니즘은 다음과 같다.



두 반응 모두 같은 속도로 빠름  
(빠른 평형)

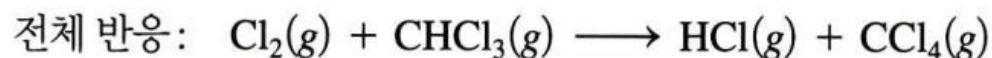
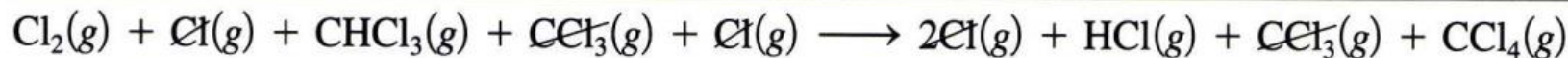


느림



빠름

이것은 이 반응에 대하여 받아들일 수 있는 메커니즘일까?



$$\text{전체 속도} = \text{두 번째 단계의 속도} = k_2[\text{Cl}][\text{CHCl}_3]$$

가 된다. 염소 원자가 중간체이므로 속도식에서  $[\text{Cl}]$ 을 없애는 방법을 강구해야 한다. 이것은 첫째 단계의 정반응과 역반응의 속도가 같음을 이용한다.

$$k_1[\text{Cl}_2] = k_{-1}[\text{Cl}]^2$$

$[\text{Cl}]^2$ 에 대하여 풀면 다음 식이 된다.

$$[\text{Cl}]^2 = \frac{k_1[\text{Cl}_2]}{k_{-1}}$$

양쪽에 제곱근을 취하면 다음과 같이 된다.

$$[\text{Cl}] = \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2}$$

$$\text{속도} = k_2[\text{Cl}][\text{CHCl}_3] = k_2 \left( \frac{k_1}{k_{-1}} \right)^{1/2} [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3] = k [\text{Cl}_2]^{1/2} [\text{CHCl}_3]$$



**Example. Finding appropriate reaction mechanism**

다음 반응  $2\text{NO}(g) + \text{O}_2(g) \longrightarrow 2\text{NO}_2(g)$ 의 반응 속도 법칙은 다음과 같다.

$$\text{속도} = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]$$

다음 반응 메커니즘 중 어떤 것이 이 반응 속도 법칙과 일치하는가?

- a.  $\text{NO} + \text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$  느림  
 $\text{O} + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2$  빠름
- b.  $\text{NO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{NO}_3$  빠른 평형  
 $\text{NO}_3 + \text{NO} \longrightarrow 2\text{NO}_2$  느림
- c.  $2\text{NO} \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_2$  느림  
 $\text{N}_2\text{O}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_4$  빠름  
 $\text{N}_2\text{O}_4 \longrightarrow 2\text{NO}_2$  빠름
- d.  $2\text{NO} \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O}_2$  빠른 평형  
 $\text{N}_2\text{O}_2 \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}$  느림  
 $\text{O} + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2$  빠름