Chap. 2 균일계 반응의 반응속도론

반응속도식

단일상 반응

$$aA + bB \rightarrow rR + sS$$

A 의 소모속도

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt}$$; 반응속도를 양으로 두기 위하여 반응물을 기준으로 할 경우에는 –를 곱한다.

R 의 생성속도

$$r_R = \frac{1}{V}\frac{dN_R}{dt}$$

각 물질에 대한 반응속도 사이의 상관관계

$$\frac{-r_A}{a} = \frac{-r_B}{b} = \frac{r_R}{r} = \frac{r_S}{s};$$

양론 관계에 의하여 A 1 몰이 반응할 때 B 는 b/a 몰, R 은 r/a 몰, S 는 s/a 몰 반응한다.

균질반응의 반응속도 $-r_A$

$$-r_A = f(T, C) = f_1(T) \cdot f_2(C)$$

$f_1(T)$: 반응속도의 온도 의존항으로 주로 Arrhenius 형의 상관관계를 갖는다.

$f_2(C)$: 반응속도의 농도 의존항으로 주로 농도의 멱수로 나타낸다.

2.1 반응속도의 농도 의존항

단일 반응과 복합 반응

단일 반응 : 반응을 나타내는데 단일의 화학 양론식과 단일의 반응속도식이면 충분한 반응. 예) $A \rightarrow B$

복합 반응: 반응을 나타내는데 하나 이상의 화학 양론식과 반응속도식이 필요한 반응

(1) 연속 반응

$A \rightarrow R \rightarrow C$

(2) 평행 반응

$A \rightarrow \begin{cases} R \\ S \end{cases}, \qquad \left. \begin{matrix} A \rightarrow R \\ B \rightarrow S \end{matrix} \right\}$

(3) 복잡한 반응

$A + B \rightarrow R$ B 에 대해서는 평행반응,

$R + B \rightarrow S$ A,R,S 에 대해서는 연속 반응

기초 반응과 비기초 반응

기초 반응 : 양론계수와 화학반응 차수가 같은 반응

예) $A + B \rightarrow R$ 의 반응 속도가 $-r_A = kC_A C_B$ 인 경우.

기초 반응은 주로 반응속도가 분자간의 충돌 속도에 의존하는 경우이다.

비기초 반응 : 양론계수와 화학반응 차수사이에 아무런 대응 관계가 없는 반응

예) $H_2 + Br_2 \rightarrow 2HBr$ 의 반응 속도는 실험적으로 다음과 같이 주어진다.

$$r_{HBr} = \frac{k_1 [H_2][Br_2]^{1/2}}{k_2 + [HBr]/[Br_2]}$$

비기초 반응은 2 개 이상의 기초 반응이 연속적으로 일어나나 중간 생성물의 양이 아주 작거나 검출하지 못하는 경우로 이해된다.

분자도와 반응차수

분자도 : 기초 반응에서 반응에 관여하는 분자의 수. 기초 반응의 경우에는 분자도와 반응 차수는 같다.

반응차수: 어떤 반응의 반응 속도식이 $-r_A = kC_A^a C_B^b C_C^c$ 인 경우 농도의 멱수를 반응 차수라 한다. 여기서는

A 에 대해서는 a 차,

B 에 대해서는 b 차

C 에 대해서는 c 이고,
총괄 반응 차수는 a+b+c 차 이다.
비기초 반응에서는 화학양론 계수와 반응 차수 사이에는 어떤 대응 관계가 없고, 또 반응 차수가 정수일 필요도 없다.

반응속도 상수 k

반응속도 상수 k 의 차원 (임의의 n 차 반응일 경우)

$$[k] = (time)^{-1}(concentration)^{1-n}$$

기초 반응의 표현

반응속도를 나타낼 때 농도 대신 분압(기체 반응의 경우)을 사용할 수도 있다. 이 경우 반응속도 상수 k 의 단위는 농도 대신 분압의 함수로 주어진다.

연습문제 2.7. 400K 에서 기체 반응에 대한 속도식이

$$-\frac{dp_A}{dt} = 3.66 p_A^2 \qquad \text{atm/hr} \qquad \text{(a)}$$

로 보고되어 있다.

(a) 반응속도 상수의 단위는 무엇인가?
(b) 반응속도식이 다음과 같이 표시된다면 이 반응에 대한 반응속도 상수의 값은 무엇인가

$$-r_A = -\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = kC_A^2 \qquad mol/m^3 \cdot s \qquad \text{(b)}$$

풀이

(a) $\frac{[atm]}{[hr]} = [?][atm]^2$ 따라서 반응속도 상수의 단위는 $atm^{-1}hr^{-1}$

(b) 이상기체 상태 방정식을 사용하면

$$p_A = \frac{N_A}{V}RT \qquad \text{(c)}$$

식 (c)를 식 (a)에 대입하면

$$-\frac{RT}{V}\frac{dN_A}{dt} = 3.66\left(\frac{N_A RT}{V}\right)^2 \qquad \text{(d)}$$

$C_A = \frac{N_A}{V}$ 라 두고 식 (d)를 정리하면

$$-\frac{1}{V}\frac{dN_A}{dt} = 3.66\left[atm^{-1}\cdot hr^{-1}\right]C_A^2 RT$$

따라서

$$k = 3.66\left[atm^{-1}\cdot hr^{-1}\right]RT = 3.66atm^{-1}hr^{-1}\times \underbrace{8.206\times10^{-5}\frac{atm\cdot m^3}{mol\cdot K}}_{\text{기체상수 R}}\times\frac{1hr}{3600s}\times 400K = ?$$

기초 반응을 다음과 같이 나타내면

$2A \rightarrow 2R$

이 반응의 반응 차수는 2 차이다. 만약 위의 반응을 다음과 같이 표현한다면

$A \rightarrow R$

이 반응은 1 차 반응이 되므로 기초 반응의 경우에는 양론식과 반응 속도식을 쓸 때 조심하여야 한다.

비기초 반응의 표현

다음과 같은 비기초 반응

$N_2 + 3H_2 \leftrightarrow 2NH_3$

의 반응 속도식은

$$r_{NH_3} = k_1\frac{[N_2][H_2]^{3/2}}{[NH_3]^2} - k_2\frac{[NH_3]}{[H_2]^{3/2}}$$

로 주어진다.

비기초 반응에 대한 반응속도론 모델

다음과 같은 반응이 비기초 반응이면

$$A_2 + B_2 \rightarrow 2AB$$

다음과 같은 일련의 기초 반응의 연속으로 설명될 수 있다.

$$A_2 \leftrightarrow 2A^*$$
$$A^* + B_2 \leftrightarrow 2AB + B^*$$
$$A^* + B^* \leftrightarrow AB$$

여기서 별표(*)는 관측되지 않는 중간체를 나타낸다. 물론 이 이외에도 많은 반응 경로들이 존재할 수 있다.

이와 같은 중간체에는 (1) 자유 라디칼, (2) 이온과 극성물질, (3) 분자, (4) 전이착체 등이 있다.

반응 속도 모델 시험

유형 1. 정상상태 가정(steady-state approximation)

관측하지도 측정하지도 못하는 중간체 X 의 농도는 아주 작으므로 반응 혼합물에서 X 의 농도의 시간에 따른 변화는 없다고 가정

[X]=아주 작음 그리고 $\frac{d[X]}{dt} \cong 0$

유형 2. 평형 가정(equilibrium assumption)

초기농도 C_0 인 균질계 촉매가 자유로운 촉매 상태로 C, 많은 양의 촉매가 중간체 X 를 형성하는 형태로 존재할 경우

$$[C_0] = [C] + [X]$$

이 되고, 중간체 X 는 반응물과 평형에 있다고 가정하면

$\frac{dX}{dt} = 0$, 또는 $K = \frac{[X]}{[A][C]}$

예제 2.1 비가역 반응

$$A + B \rightarrow AB$$

의 반응속도가

$$r_{AB} = kC_B^2$$

으로 주어진다. 따라서 기초 반응은 아니다.
관찰 사항: (1) 중간체가 반응물의 회합이다.
(2) 연쇄 반응은 일어나지 않는다.

풀이:
<u>모델 1</u>: 중간체가 A 의 회합, 즉 A_2^* 인 경우

$$2A \leftrightarrow A_2^*, \quad k_1, \; k_2 \qquad \text{(a)}$$

$$A_2^* + B \leftrightarrow A + AB \quad k_3, \; k_4 \qquad \text{(b)}$$

로 가정하면

$$r_{AB} = k_3[A_2^*][B] - k_4[A][AB] \qquad \text{(c)}$$

$$r_{A_2^*} = \frac{1}{2}k_1[A]^2 - k_2[A_2^*] - k_3[A_2^*][B] + k_4[A][AB] \qquad \text{(d)}$$

정상상태 가정을 사용하면 $r_{A_2^*} = 0$ 이 되고

$$[A_2^*] = \frac{\frac{1}{2}k_1[A]^2 + k_4[A][AB]}{k_2 + k_3[B]} \qquad \text{(e)}$$

식 (e)를 식 (c)에 대입하면

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[A]^2[B] - k_2k_4[A][AB]}{k_2 + k_3[B]} \qquad \text{(f)}$$

이제는 식 (f)에서 속도 상수들의 값을 조절하여 주어진 반응 속도식을 맞추어 보자.

k_2 를 아주 작다고 하면, 즉 반응 (a)가 비가역 반응이라 하면

$$r_{AB} = \frac{1}{2} k_1 [A]^2 \qquad \text{(g)}$$

k_4 를 아주 작다고 하면, 즉 반응 (b)가 비가역 반응이라 하면

$$r_{AB} = \frac{(k_1 k_3 / 2k_2)[A]^2 [B]}{1 + (k_3/k_2)[B]} \qquad \text{(h)}$$

식 (g), (h) 모두 주어진 속도 식을 만족하지 못하므로 모델 1 에서 제시한 반응 기구는 틀린 것이 된다.

모델 2: 중간체가 B 의 회합, 즉 B_2^* 인 경우

$$2B \leftrightarrow B_2^*, \quad k_1,\ k_2 \qquad \text{(a)}$$

$$B_2^* + A \leftrightarrow AB + B \quad k_3,\ k_4 \qquad \text{(b)}$$

로 가정하면

$$r_{AB} = k_3 [B_2^*][A] - k_4 [AB][B] \qquad \text{(c)}$$

$$r_{B_2^*} = \frac{1}{2} k_1 [B]^2 - k_2 [B_2^*] - k_3 [B_2^*][A] + k_4 [AB][B] \qquad \text{(d)}$$

정상상태 가정을 사용하면 $r_{B_2^*} = 0$ 이 되고

$$[B_2^*] = \frac{\frac{1}{2} k_1 [B]^2 + k_4 [AB][B]}{k_2 + k_3 [A]} \qquad \text{(e)}$$

식 (e)를 식 (c)에 대입하면

$$r_{AB} = \frac{\frac{1}{2}k_1k_3[B]^2[A] - k_2k_4[AB][B]}{k_2 + k_3[A]} \qquad \text{(f)}$$

이제는 식 (f)에서 속도 상수들의 값을 조절하여 주어진 반응 속도식을 맞추어 보자.

k_2 를 아주 작다고 하면, 즉 반응 (a)가 비가역 반응이라 하면

$$r_{AB} = \frac{1}{2}k_1[B]^2 \qquad \text{(g)}$$

식 (g)는 주어진 반응 속도식을 만족하므로 모델 2 에서 가정한 반응기구가 적절하다고 할 수 있다.

예제 2-2 효소(Enzyme)-기질(Substrate) 반응의 반응기구

$A \rightarrow R$

관찰사항: 1. 반응속도는 효소의 농도 $[E_0]$에 비례한다.

2. 반응물의 농도가 낮을 때는 반응 속도는 반응물의 농도에 비례
3. 반응물의 농도가 높을 때는 반응속도는 일정하고 반응물의 농도와 무관

풀이:

Michaelis & Menten mechanism

$A + E \leftrightarrow X, \quad k_1, k_2$

$X \rightarrow R + E, \quad k_3$

효소에 대한 물질수지

$[E_0] = [E] + [X]$

정상상태 가정

$$\frac{dX}{dt} \cong 0$$

R 의 생성속도

$$\frac{d[R]}{dt} = k_3[X]$$

X 의 생성속도 및 정상상태 가정

$$\frac{d[X]}{dt} = k_1[A][E] - k_2[X] - k_3[X] = 0$$

$$[E] = [E_0] - [X]$$

$$[X] = \frac{k_1[A][E_0]}{k_2 + k_3 + k_1[A]}$$

$$r_R = \frac{d[R]}{dt} = k_3[X] = \frac{k_3 k_1[A][E_0]}{(k_2 + k_3) + k_1[A]} = \frac{k_3[A][E_0]}{M + k_1[A]}$$

$$M = \frac{(k_2 + k_3)}{k_1}$$

r_R 은 $[E_0]$에 비례한다.

M>>$k_1[A]$인 경우, 즉 저농도에서는 r_R 은 $[A]$에 비례한다.
M<<$k_1[A]$인 경우, 즉 고농도에서는 r_R 은 $[A]$에 무관하다.

정상상태 가정 대신 평형가정을 사용하여도 같은 결과를 얻을 수 있는지 한번 연습해보기 바람 (연습문제 2.23).

2.2 반응속도의 온도 의존항

2.2.1 Arrhenius 법칙

$$k = k_0 \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$$

2.2.2. 다른 이론

$$k = k_0' T^m \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) \qquad 0 \le m \le 1$$

m=0 : Arrhenius 법칙
m=0.5 : 충돌이론
m=1 : 전이상태 이론

보통의 경우 T^m 의 효과는 $\exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$ 에 비해 비교적 작으므로 보통은 Arrhenius 법칙을 사용한다.

2.2.3 Arrhenius 법칙의 활성화 에너지 구하기

(1) ln(k)를 1/T 에 대하여 도시한다.
(2) 이 그림의 기울기가 –E/R 이 된다.

예: Benzene diazonium chloride 가 클로로벤젠과 질소로 분해되는 반응에 대한 활성화 에너지를 1 차 반응에 대한 다음 정보를 이용하여 구하라.

k	0.00043	0.00103	0.0180	0.00355	0.00717
T(K)	313.0	319.0	323.0	328.0	333.0