Chapter 11

반응 속도
Rate of Reaction

Kinetics : **반응속도와 그것에 영향을 주는 요인들에 대한 연구**

11.1 반응속도(reaction rate)

의미

rate = Δconc. of species / Δt

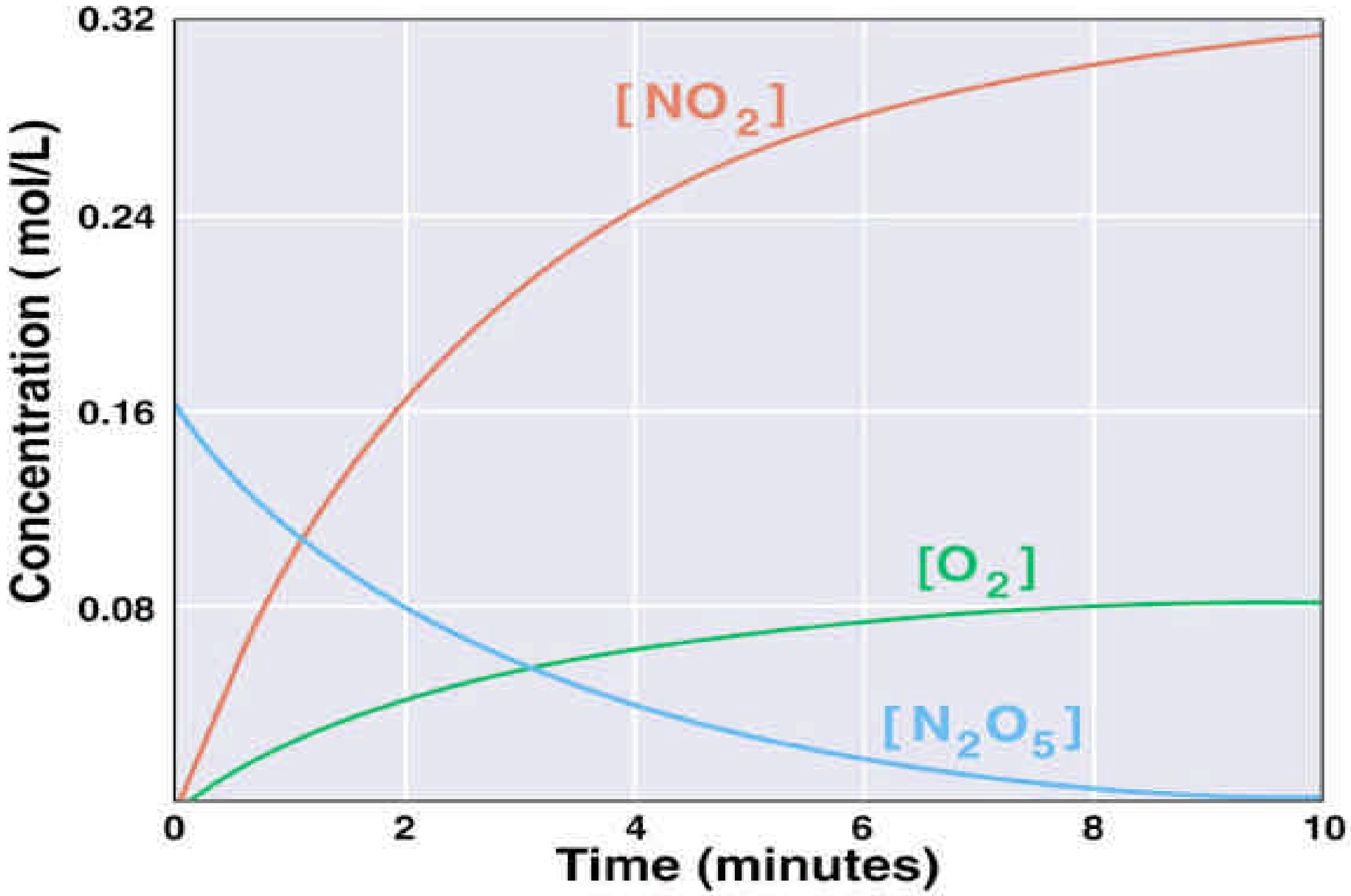
$$aA + bB \rightarrow cC + dD$$

$$\text{rate} = \frac{\Delta[C]}{c\Delta t} = \frac{\Delta[D]}{d\Delta t} = \frac{-\Delta[A]}{a\Delta t} = \frac{-\Delta[B]}{b\Delta t}$$

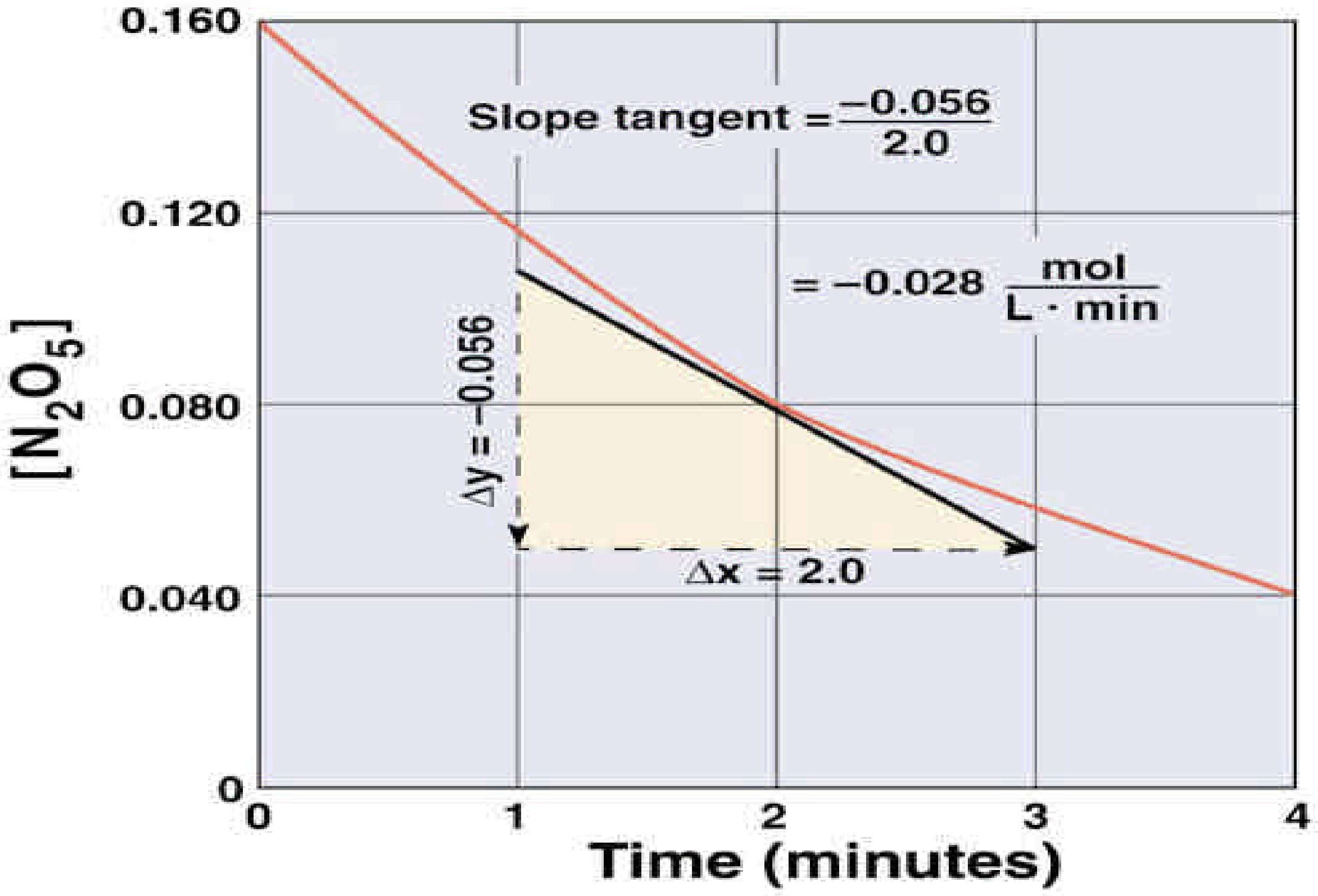
반응물의 농도가 시간이 지남에 따라 줄어들므로 (–)부호 사용.

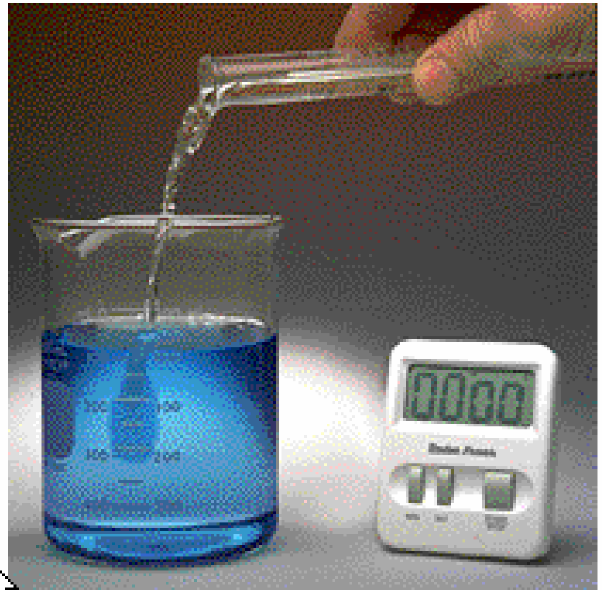
농도는 몰농도, 시간은 초, 분, 년 등으로 표시 : 속도는 mol/L· S

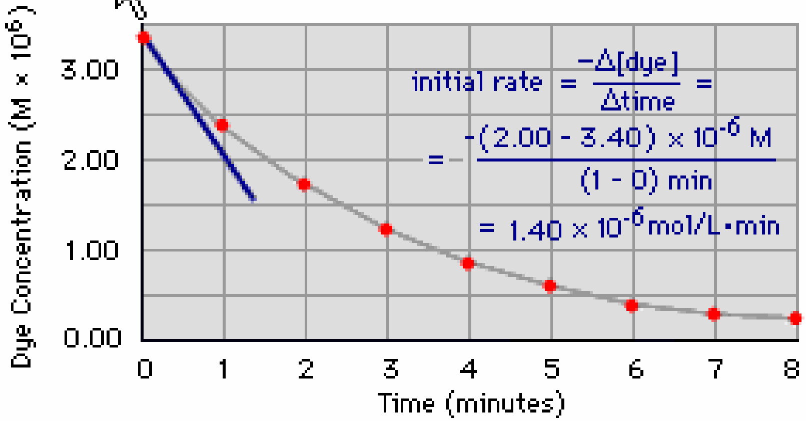
Concentration of N_2O_5, $2NO_2$, and 1/2 O_2 over time



N_2O_5 분해속도의 결정



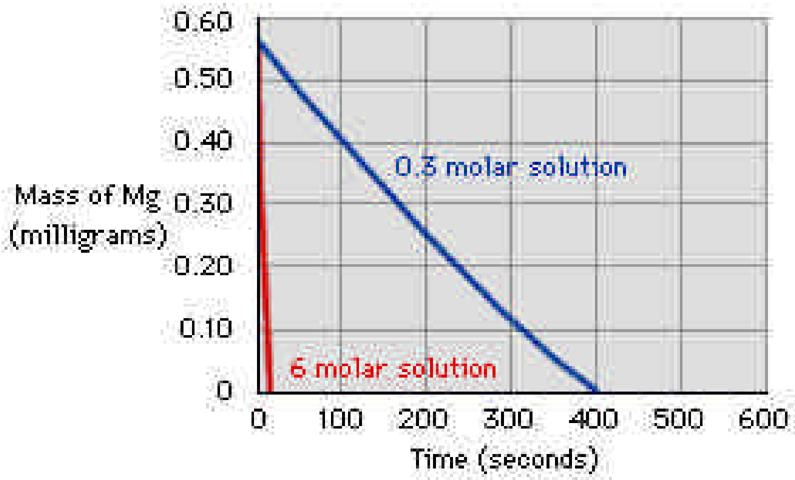




initial rate = −Δ[dye] / Δtime =
= −(2.00 - 3.40) × 10⁻⁶ M / (1 - 0) min
= 1.40 × 10⁻⁶ mol/L·min
Dye Concentration (M × 10⁶)
3.00
2.00
1.00
0.00
0 1 2 3 4 5 6 7 8
Time (minutes)

11.2 반응속도와 농도

반응속도는 반응물의 농도에 의존



반응속도

반응속도는 반응물의 농도에 의존

단분자반응, 반응물 A:

rate = $k[A]^m$; k= **속도상수**, m = **반응차수**(order)

다분자반응, 반응물 (A, B):

rate = $k[A]^m[B]^n$ **전반응차수** = $m+n$

일반적으로, m **과** n **은 양의 정수 혹은 분수** (1, 2, 3, 0, ½.....)

반응차수는 실험적으로 결정(*화학반응식의 계수와 다름*)

예제

속도-농도 데이터로부터 m 과 k 의 결정:

$$CH_3CHO(g) \rightarrow CH_4(g) + CO(g)$$

rate	2.0 M/s	0.50 M/s	0.080 M/s
$[CH_3CHO]$	1.0 M	0.50 M	0.20 M

$2.0 / 0.50 = (1.0 / 0.50)^m$ $m = 2$ **따라서**, $\text{rate} = k[CH_3CHO]^2$

$$k = \text{rate}/[CH_3CHO]^2 = \frac{2.0\ M/\text{s}}{(1.0\ M)^2} = 2.0(M{\cdot}\text{s})^{-1}$$

11.3 반응물 농도와 반응시간

1차 반응(First order reaction)

$\ln [A]_0/[A] = kt$; $[A]_0$ = 반응물 A의 원래농도

$[A]$ = 시간 t에서의 반응물 A의 농도

예1) $k = 0.250$ /s, $[A]_0 = 1.00\ M$ 일때, 10.0 s후의 A의 농도?

$$\ln [A]_0 / [A] = 0.250 \times 10.0 = 2.50$$

$$[A]_0 / [A] = e^{2.50} = 12.2$$

$$[A] = 1.00\ M/12.2 = 0.0819\ M$$

예제

원래 농도의 반으로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)?

$$[A] = [A]_0/2; \quad [A]_0/[A] = 2$$

$$\ln 2 = kt; \quad t_{1/2} = \ln 2/k = 0.693/k = 2.77\ \mathrm{s}$$

1차 반응에 대하여:

-$t_{1/2}$ 는 원래 농도와 무관. 1.0 *M* 에서 0.50 *M* 로 줄어드는 것이나 2.0 *M* 에서 1.0 *M*.로 줄어드는데 걸리는 시간은 같다.

-$t_{1/2}$ 은 *k*에 반비례. If $t_{1/2}$ 이 작으면, *k* 가 크고, 반대로 $t_{1/2}$ 가 크면 *k* 가 작다.

0차 반응과 2차 반응

0차 반응:

$$\text{rate} = k;\ [A]=[A]_0 - kt;$$

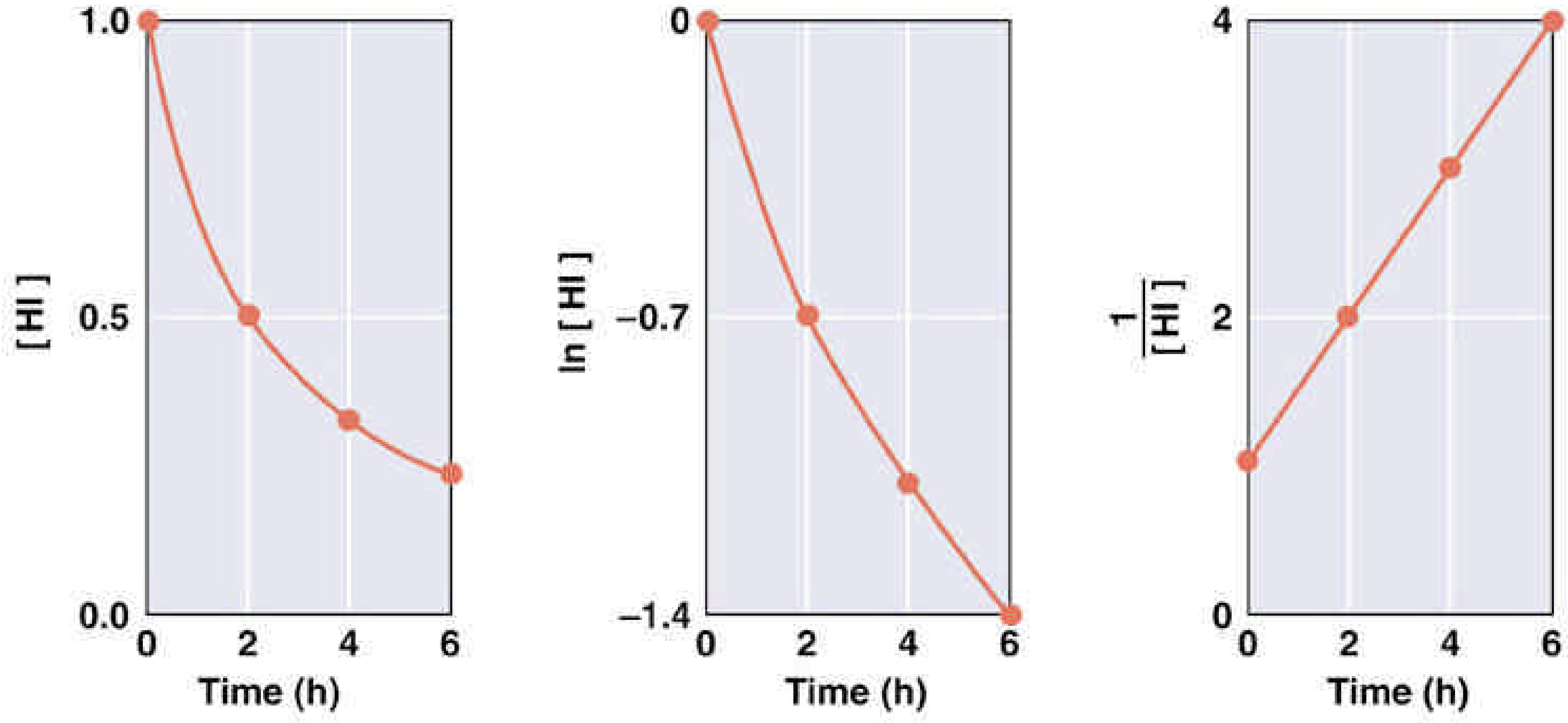
plot of [A] vs. *t* is linear

2차 반응:

$$\text{rate} = k[A]^2;\ 1/[A] - 1/[A]_0 = kt$$

plot of 1/[A] vs. *t* is linear

반응차수의 결정



1.0
0.5
0.0
[HI]
0
2
4
6
Time (h)
0
−0.7
−1.4
ln[HI]
0
2
4
6
Time (h)
4
2
0
1/[HI]
0
2
4
6
Time (h)

Late Law 요약

Zero Order

$$rate = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = k[R]^0 = k$$

$$[R]_0 - [R]_t = kt$$

First Order

$$rate = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = k[R]$$

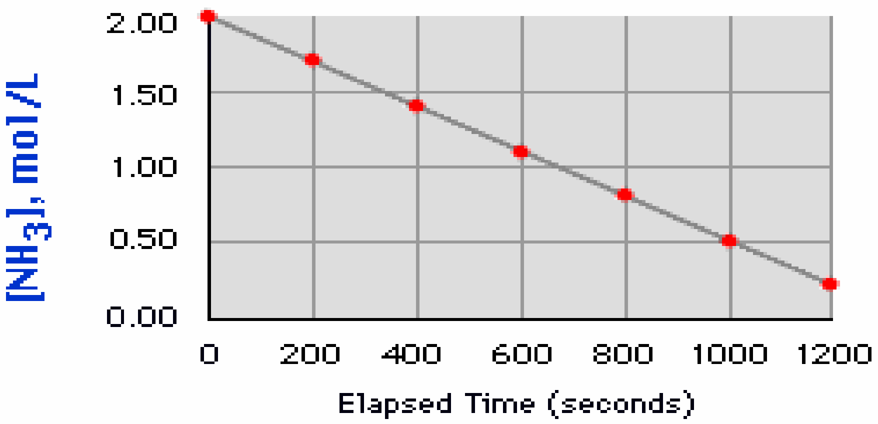
$$\ln \frac{[R]_t}{[R]_0} = -kt$$

Second Order

$$rate = -\frac{\Delta[R]}{\Delta t} = k[R]^2$$

$$\frac{1}{[R]_t} - \frac{1}{[R]_0} = kt$$

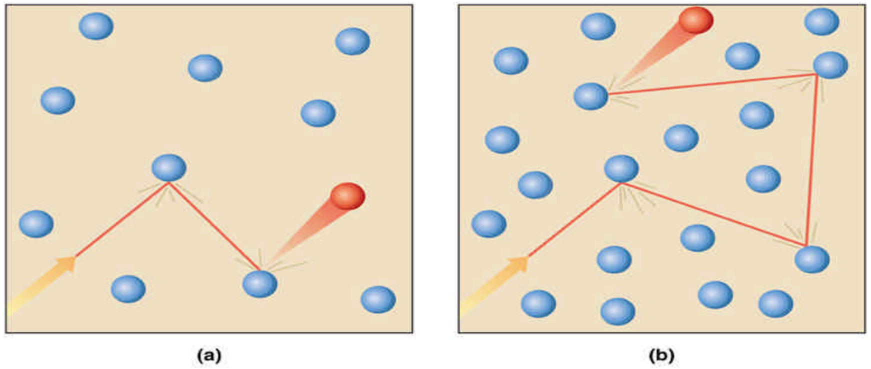
$2\ NH_3(g) \longrightarrow N_2(g) + 3\ H_2(g)$ $k = 1.5 \times 10^{-3}$ mol/L · second



11.4 반응속도 모형

- 충돌 모형

Masterton/Hurley, Chemistry: Principles and Reactions, 4/e
Figure 11.6



- 전이상태모형

충돌모형

$NO(g) + O_3(g) \rightarrow NO_2(g) + O_2(g)$

1. Contact/Collision

반응이 일어나려면

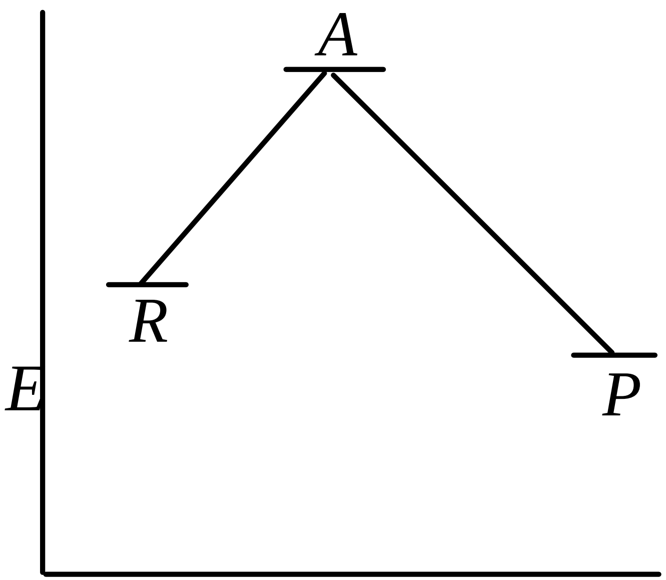
1. **충돌 혹은 접촉**
2. **활성화에너지를 넘는 충분한 에너지**
3. **적절한 방향성**

충돌모형(Collision model)

rate = $p \times Z \times$ f,

단, p입체인자, Z 충돌횟수, f 충돌분율 f = $e^{-E_a/RT}$.

충돌하는 분자는 반드시 서로 적합한 방향으로 배향해야 하고, 특정 최저에너지 (E_a) 이상의 에너지를 가져야 함.

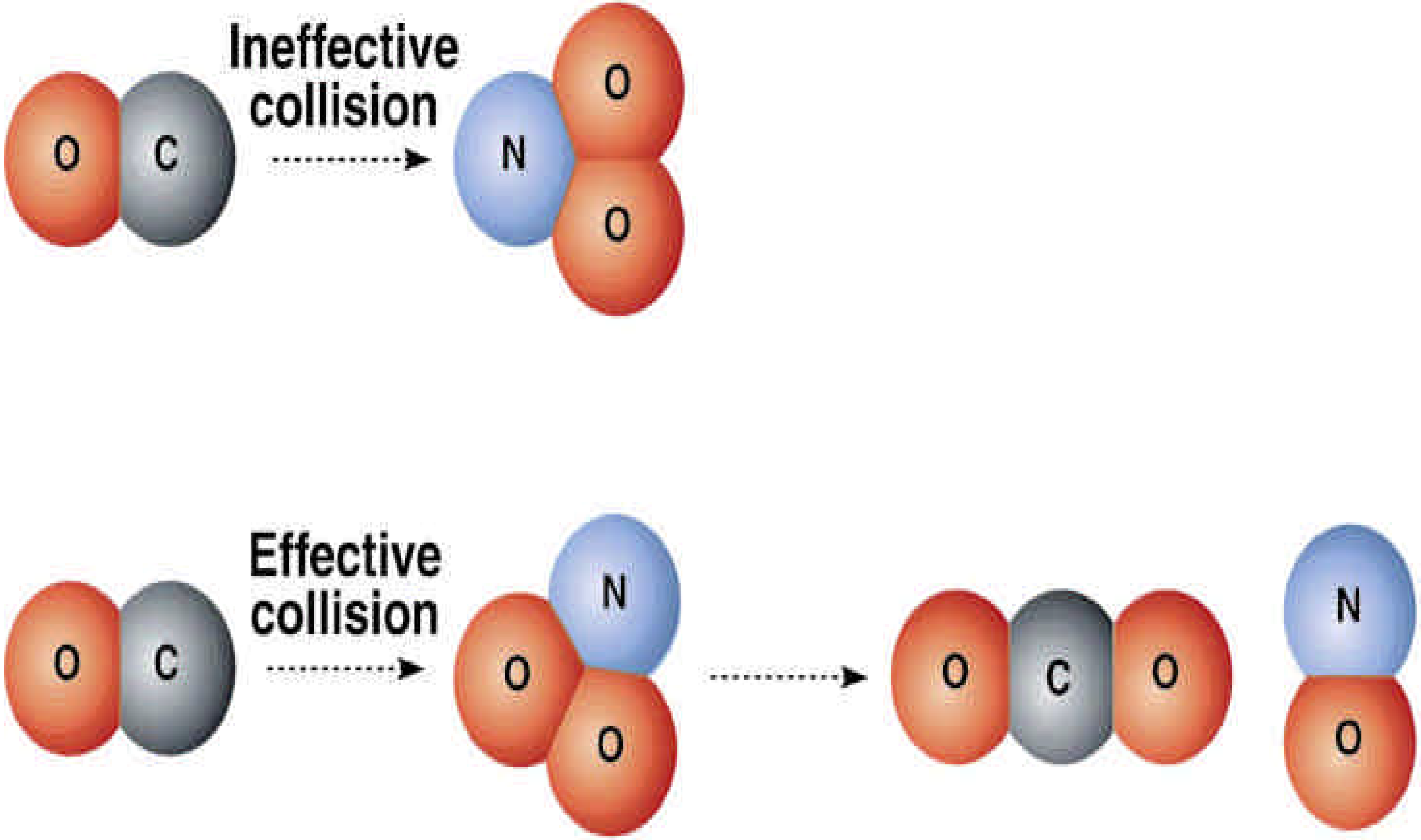


R= Reactants

A= Activated Complex

P= Products

유효충돌과 비유효충돌

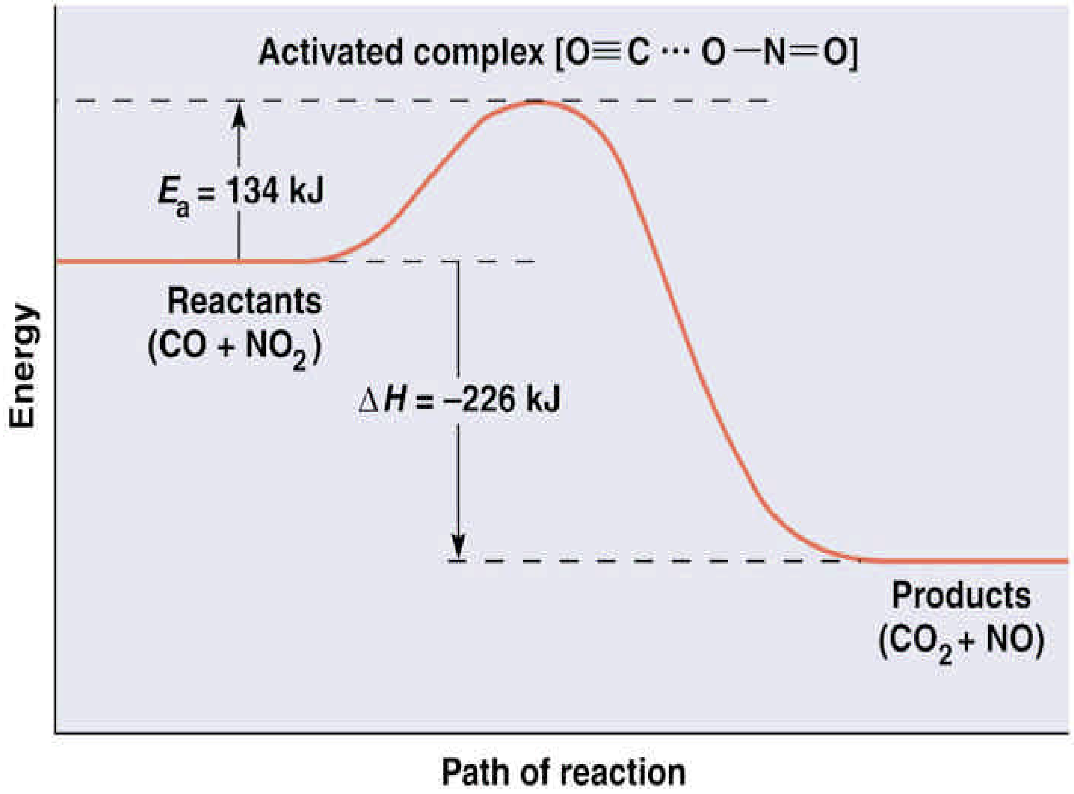


Ineffective collision
O
C
N
O
O
Effective collision
O
C
N
O
O
O
C
O
N
O

전이상태 모형(Activated complex)

반응물과 생성물의 평형상태에 있는 고에너지의 화학종 : 활성화착물

활성화에너지 도표

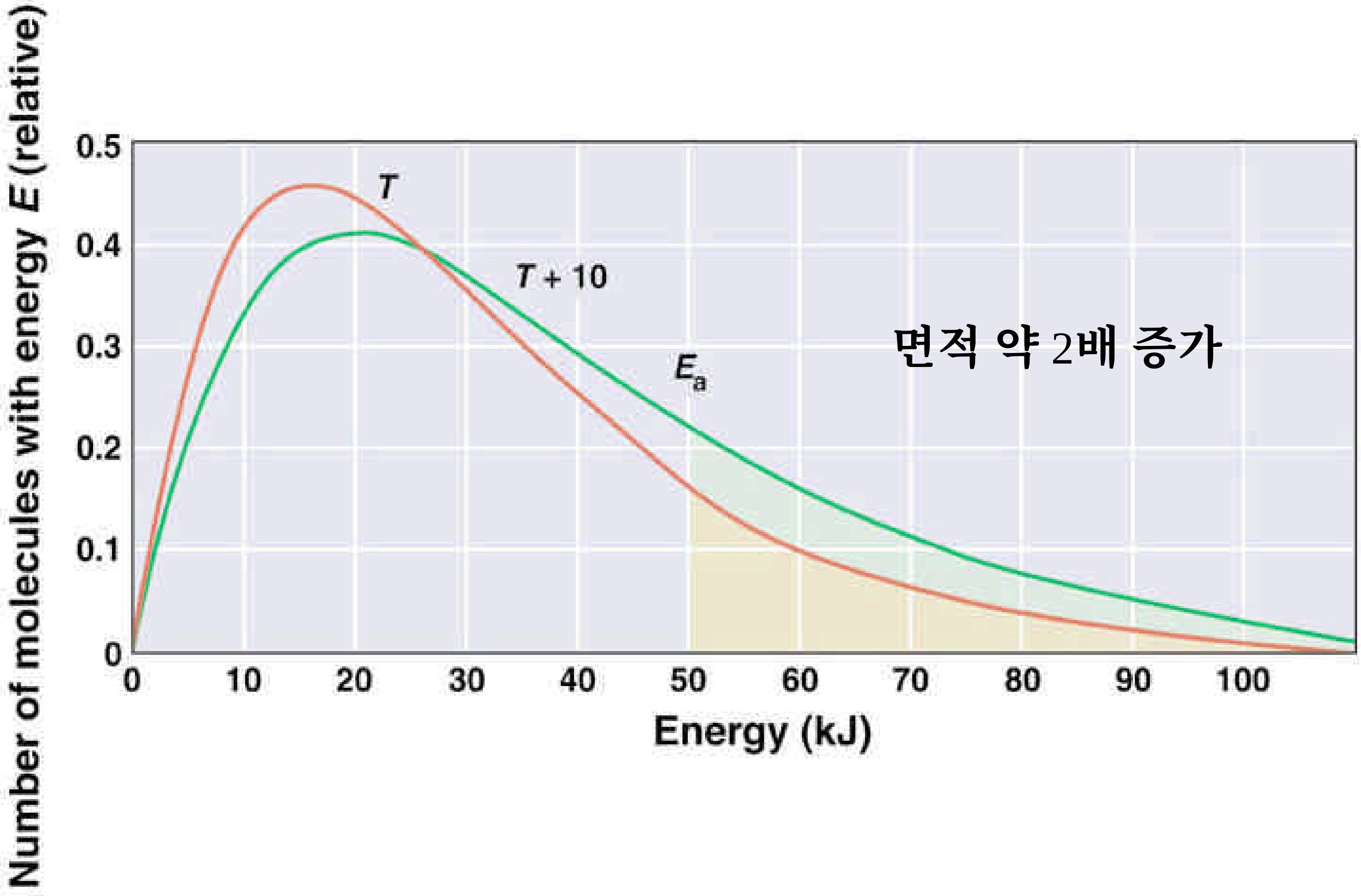


11.5 반응속도와 온도

일반적으로 온도의 증가는 반응속도를 증가시킴. T ↑ k↑

10 ^{o} C **증가할 때 반응속도는 거의** 2**배 증가**. **고온에서는 더 많은 분자가 활성화에너지를 가지게 됨**:

Temperature effect on energy



면적 약 2배 증가

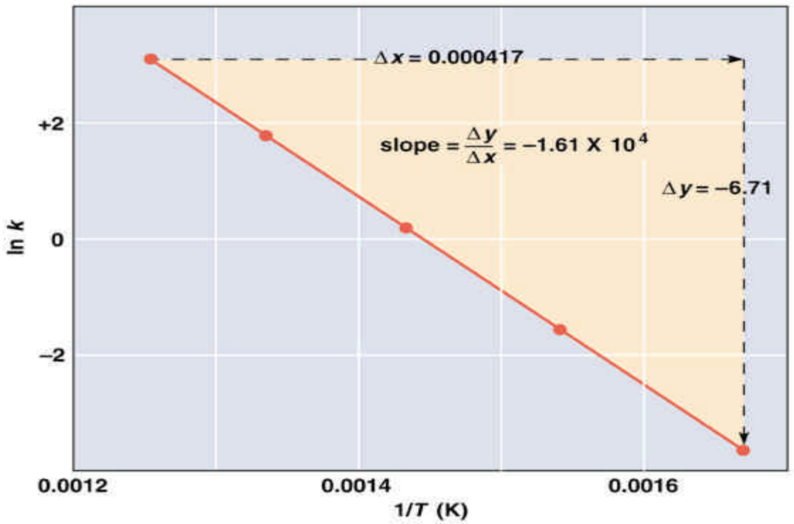
온도와 반응속도

Arrhenius 식: rate = $p \times Z \times e^{-E_a/RT}$

$\ln k = \ln A - E_a/RT$; $R = 8.31$ J/K, E_a in joules

$\ln k$ vs. $1/T$ 를 도시하면 기울기가 $-E_a/R$ 인 직선

Masterton/Hurley, Chemistry: Principles and Reactions, 4/e
Figure 11.10



온도와 반응속도

온도 T_1, T_2 **에서**

$$\ln k_1 = \ln A - E_a/RT_1$$

$$\ln k_2 = \ln A - E_a/RT_2$$

$$\ln k_2 - \ln k_1 = -(E_a/RT_2 - E_a/RT_2)$$

두 온도 방정식:

$$\ln k_2/k_1 = E_a[1/T_1 - 1/T_2]/R$$

예제

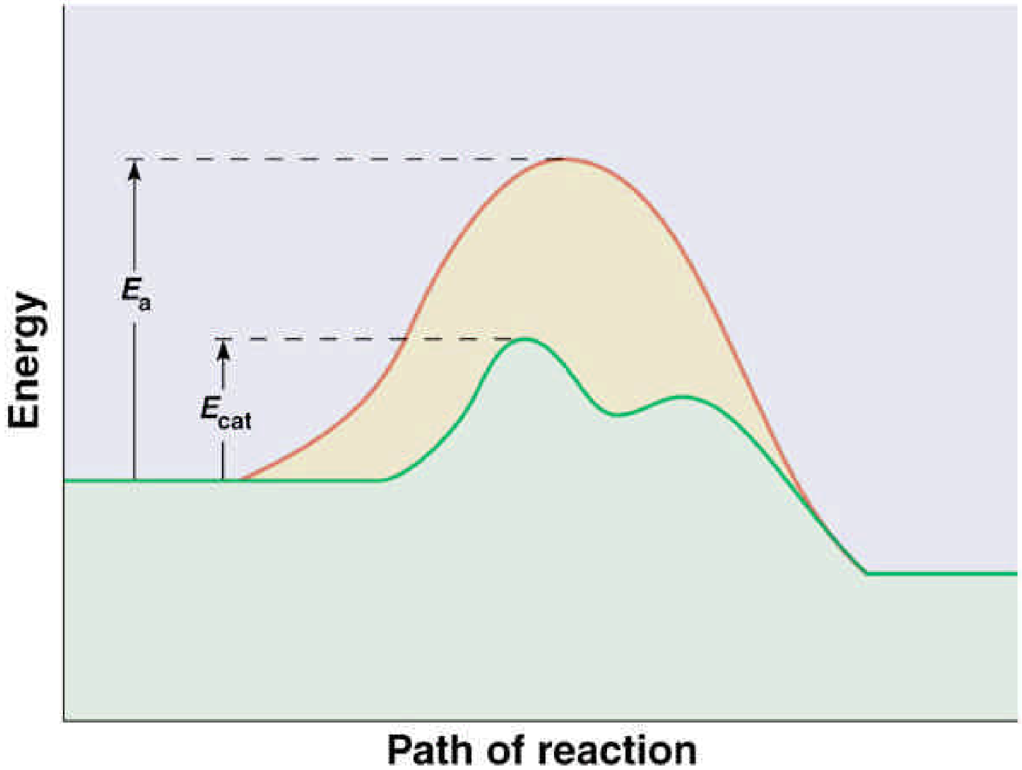
온도가 25에서 35°C로 증가할 때 속도가 2배가 되었다면, E_a?

$$\ln k_2/k_1 = \ln 2 = 0.693 = E_a[1/298 - 1/308]/8.31$$

$$E_a = 5.3 \times 10^4 \text{ J} = 53 \text{ kJ}$$

11.6 촉매반응(Catalysis)

촉매는 반응에서 활성화에너지를 낮추는 새로운 경로를 제공함으로서 자신은 소비되지 않으면서 반응의 속도를 증가시킨다.



- 산업체에서의 촉매
- 촉매의 경제성
- 촉매와 환경

예제

Homogeneous catalyst

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

H_2O_2 **분자들 끼리의 충돌로 인해 직접 반응이 일어난다**: E_a **높음**. I^- **이온이 촉매로 작용하여 반응진행**:

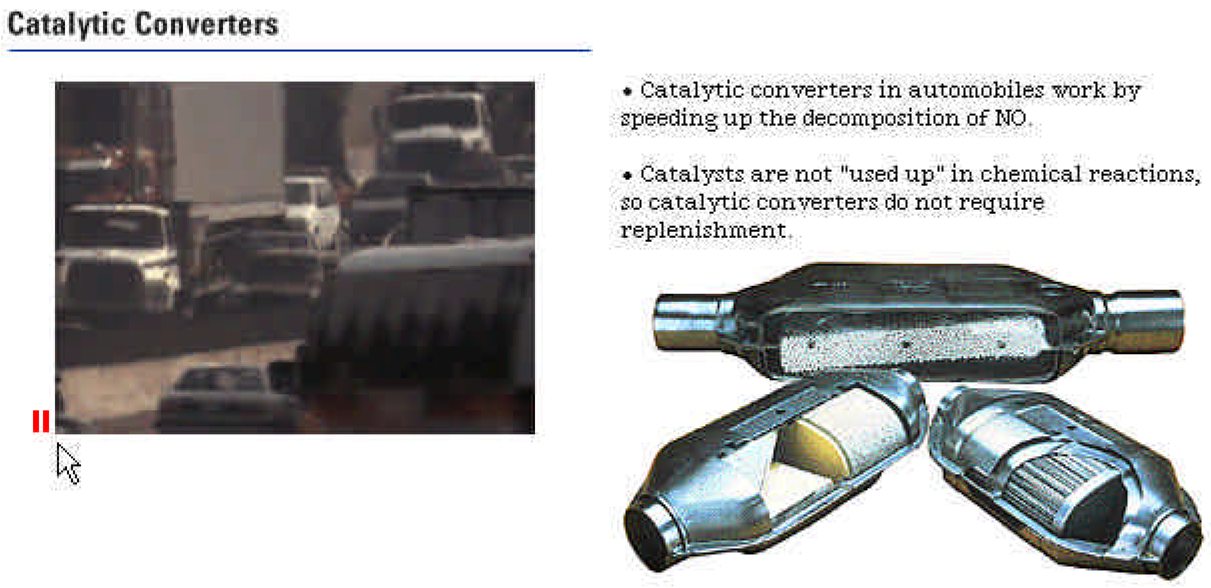
$$H_2O_2(aq) + I^-(aq) \rightarrow H_2O + IO^-(aq)$$

$$H_2O_2(aq) + IO^-(aq) \rightarrow H_2O + O_2(g) + I^-(aq)$$

$$2H_2O_2(aq) \rightarrow 2H_2O + O_2(g)$$

두 단계 반응에서 E_a **는 현저히 낮다**

Catalytic converter



Heterogeneous catalyst
Pt and Rh

$2CO + O_2 \rightarrow Pt \rightarrow 2CO_2$

$C_8H_{18} + 25/2O_2 \rightarrow Rt \rightarrow 8CO_2 + 9H_2O$

$2NO \rightarrow Rh \rightarrow N_2 + O_2$

속도식의 결정

대부분의 반응은 일련의 단계를 거쳐 일어난다. 다 단계 메커니즘의 속도식을 알려면:

- **저속 단계가 무엇인가**?;
  slow step = overall rate

- **속도결정단계** rate determining step; **계수가 반응차수 결정**

- **속도식에서** intermediate (**중간체**) **는 모두 뺀다**.

예제

X_2 와 A_2 의 반응이 3 단계 과정을 거쳐 일어난다면.

First, X_2 는 평형에서 분해되고:

$X_2(g) \rightleftarrows 2X(g)$; fast

rate constants = k_1(forward), k_{-1}(reverse)

$X(g) + A_2(g) \rightarrow AX(g) + A(g)$; slow

rate constant = k_2

$$A(g) + X_2(g) \rightarrow AX(g) + X(g)$$

rate of reaction = rate slow step = $k_2[X] \times [A_2]$

Reaction Mechanism example

rate of reaction = rate slow step = $k_2[X] \times [A_2]$

To eliminate X, an unstable intermediate, note that:

$$k_1[X_2] = k_{-1}[X]^2$$

Solving this equation for [X] and substituting in the rate expression:

$$\text{rate} = \frac{k_2(k_1)^{1/2}}{(k_{-1})^{1/2}} \times [X_2]^{1/2} \times [A_2]$$

reaction should be 1st order in A_2, 1/2 order in X_2