제12장 화학반응 속도

12.1 반응속도
12.2 활성화 에너지
12.3 반응속도에 영향을 주는 인자들
12.4 반응 메카니즘
12.5 반응열

12.1 반응속도 (reaction rate)

- 반응속도는 단위 시간당 생성된 생성물의 양 또는 소모된 반응물의 양
- 반응속도는 단위 시간당 생성물의 몰농도의 증가 또는 반응물의 단위 시간당 몰농도의 감소로 표현됨
- 반응속도의 단위는 mol/(ℓ•s)

$$\text{반응속도} = \frac{\text{감소한 반응물질의 농도}}{\text{시간}} = \frac{\text{증가한 생성물질의 농도}}{\text{시간}}$$

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

$$2NO_2(g) \rightarrow 2NO(g) + O_2(g)$$

- 위 반응에서 $[NO_2]$의 감소속도는 $[O_2]$의 생성속도의 **2배**이므로 $[NO_2]$ 감소 속도의 반이 $[O_2]$의 생성속도와 같음

$$v = -\frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\Delta[NO]}{\Delta t} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t}$$

반응속도 v에서 (-) 부호는 농도의 감소를 나타냄

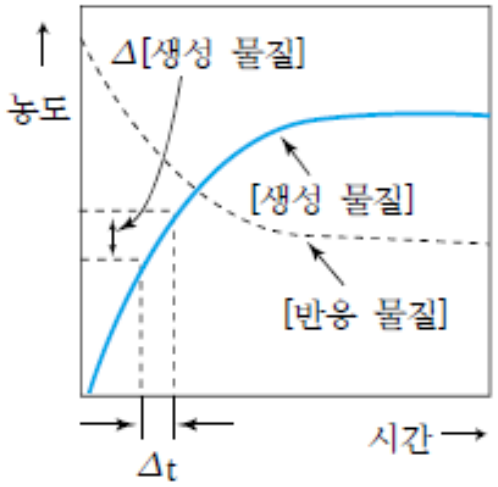


그림 12.1 시간에 따른 농도 변화

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

다이메틸 에터 메테인

예제 $(CH_3)_2O(g) \rightarrow CH_4(g) + H_2(g) + CO(g)$의 반응속도 ν는?

풀이

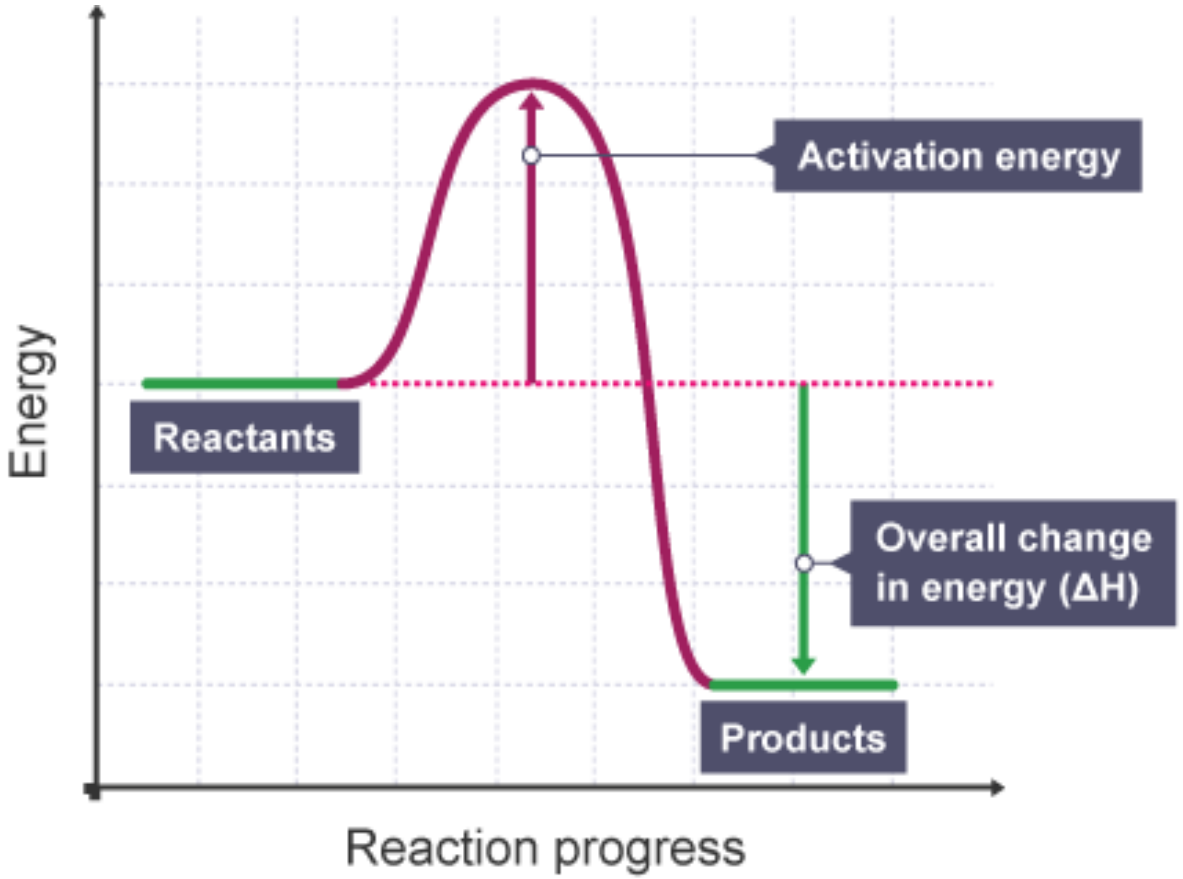
$$\nu = -\frac{\Delta[(CH_3)_2O]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CH_4]}{\Delta t} = \frac{\Delta[H_2]}{\Delta t} = \frac{\Delta[CO]}{\Delta t}$$

문제 12.1 $H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$에서 반응속도 ν로 나타내어라.

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

12.2 활성화 에너지 (activation energy)

- 화학반응을 진행하기 위해 필요한 최소한의 에너지



중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

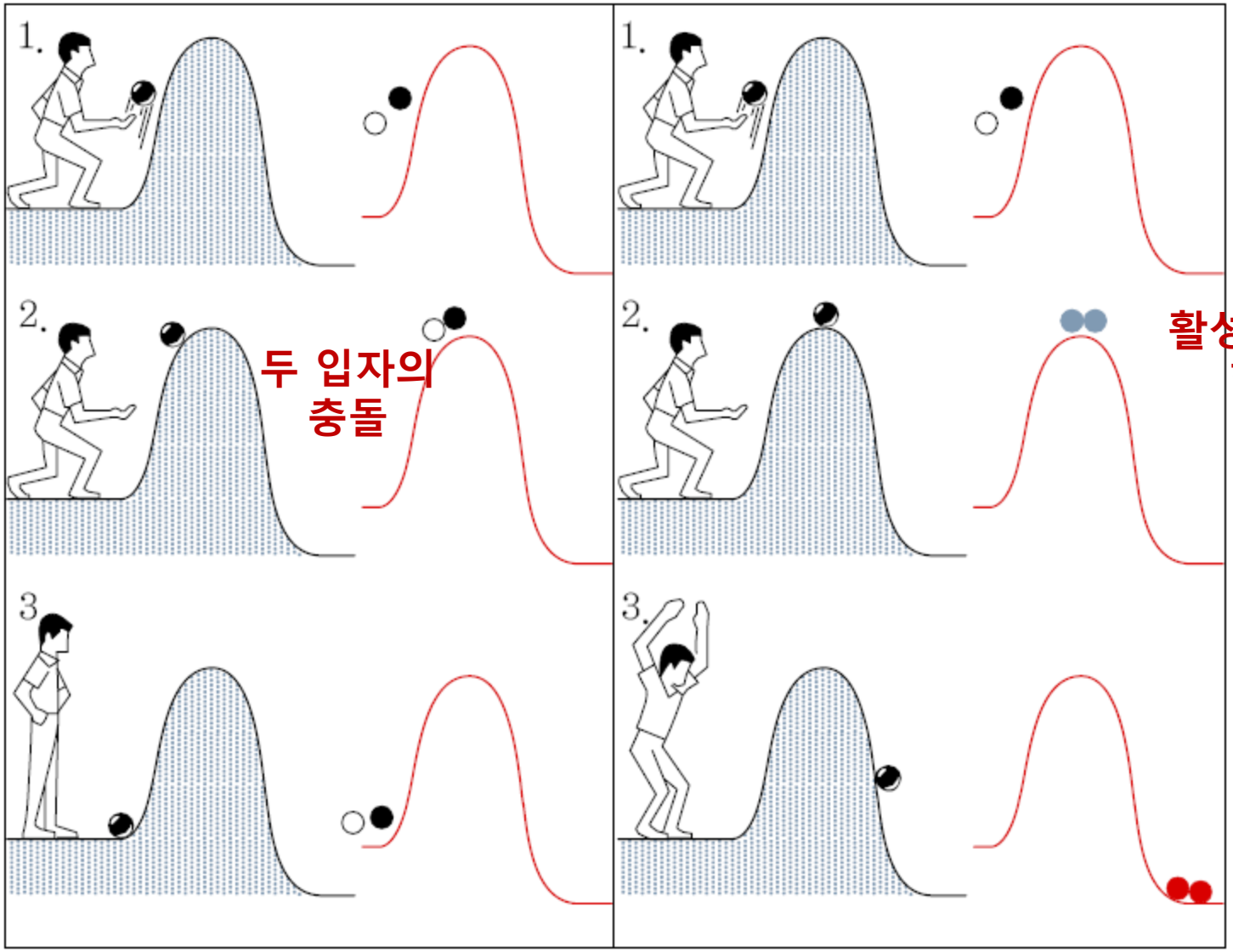
두 입자간에 반응이 발생하기 위한 조건

- 분자가 충돌해야 반응이 일어난다는 이론
  → **충돌 모형(Collision model)**

- 온도가 높아지면 분자 운동 속도는 크게 증가하고 분자간의 충돌 빈도 또한 크게 증가 한다 (**기체의 분자 운동론**)

  → 반응 속도가 온도의 증가에 따라 증가한다는 실험 결과와 일치

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY



중원대학교
JUNGWON UNIVERSITY

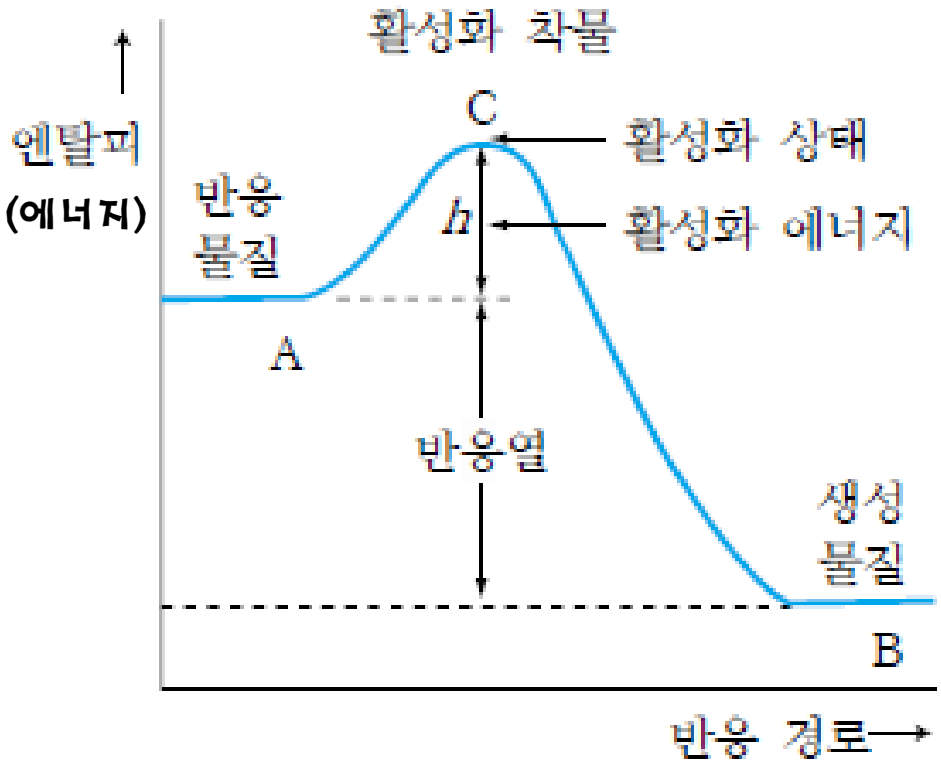


그림 12.2 활성화 에너지

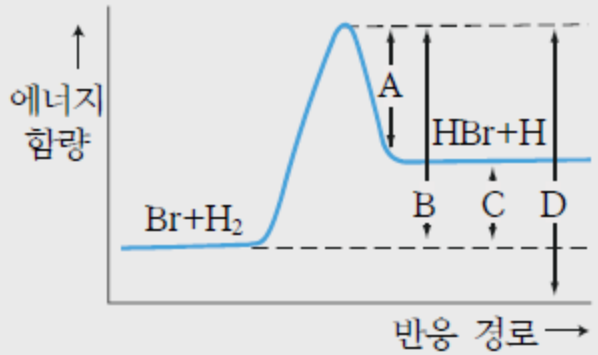
- 반응 물질이 활성화 에너지를 얻은 C의 상태를 **활성화 상태(activated state)**

- 활성화 상태에 있는 불안정한 중간 생성 물질을 가리켜 **활성화 착물(activated complex)** – 반응물도 생성물도 아닌 중간 단계에 해당하는 중간 물질

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

문제 12.2

다음 그래프는 다음 반응의 에너지 함량을 그래프로 나타낸 것이다. 이 그래프를 보고, 물음에 A, B, C, D 등으로 답하여라.

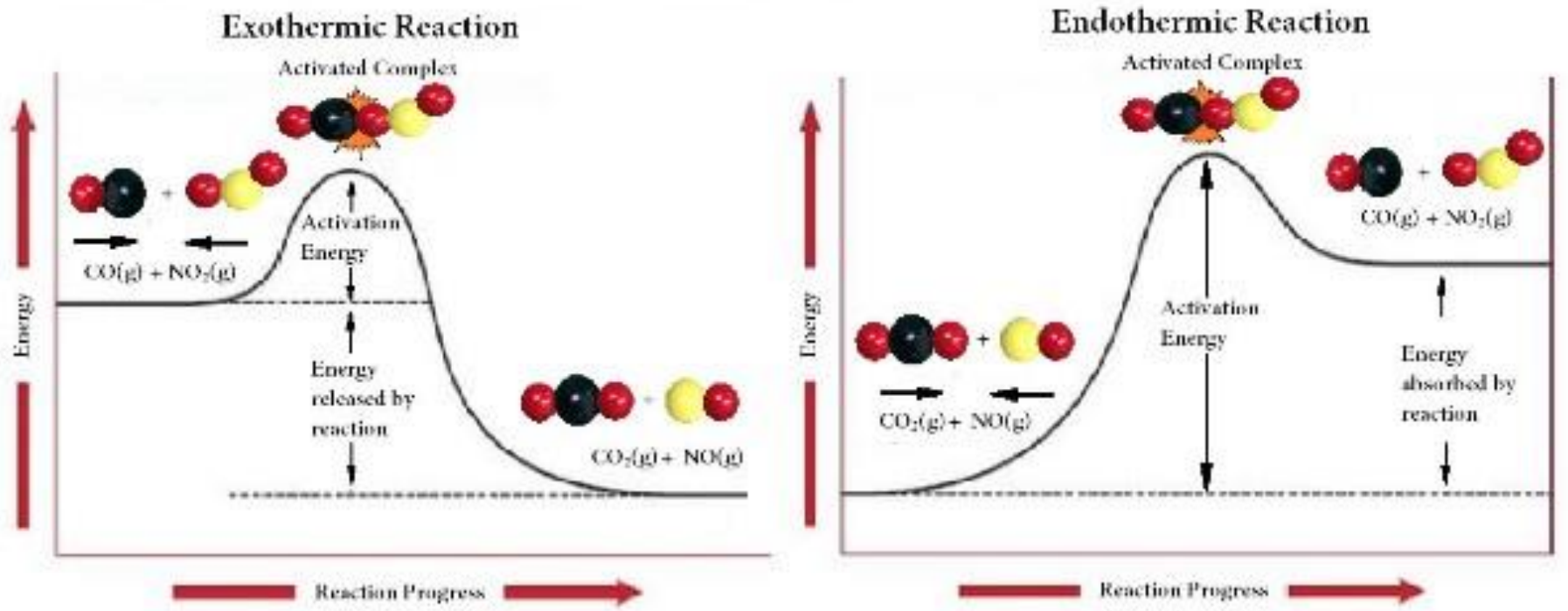


$$Br + H_2 \leftrightarrows HBr + H$$

(a) 정반응의 활성화 에너지에 해당하는 간격은 어느 것인가?
(b) 이 그래프에서, 반응열을 나타내는 간격은 어느 것인가?

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

An **Activated Complex** is a high energy state that a reaction goes through in order to change reactants to products.



중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

12.3 반응속도에 영향을 주는 인자들

(1) 반응물질의 종류

– 결합의 재배열이 일어나지 않는 반응: 용액 중에서 이온들 사이에 일어나는 반응은 대부분 빠름

$$Ag^+(aq) + Cl^-(aq) \rightarrow AgCl(s)\downarrow$$

– 결합의 재배열이 일어나는 반응: 공유결합물질 사이의 반응은 원자 사이의 결합이 끊어지고 새로운 결합이 생성되어야 하므로 반응은 느리게 일어남

$$2HI(g) \rightarrow H_2(g) + I_2(g)$$

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

(2) 온도의 영향

– 온도를 상승시키면 반응 속도는 증가함

– 일반적으로 수용액의 경우는 온도가 10°C 상승하면 반응 속도는 약 2배, 20°C 상승하면 2^2배, 50°C 상승하면 2^5배로 되며, 기체의 경우는 그 이상

– 기체 반응은 충돌한 모든 분자가 반응하는 것이 아니라 반응하기에 충분한 에너지, 즉 활성화 에너지보다 큰 에너지를 가진 분자끼리 충돌해야 반응이 일어남

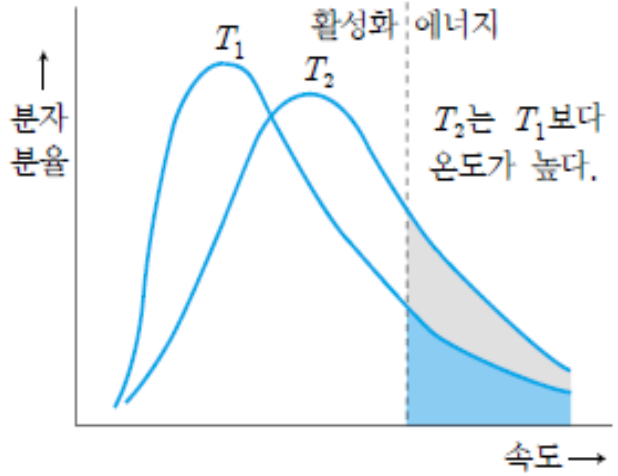


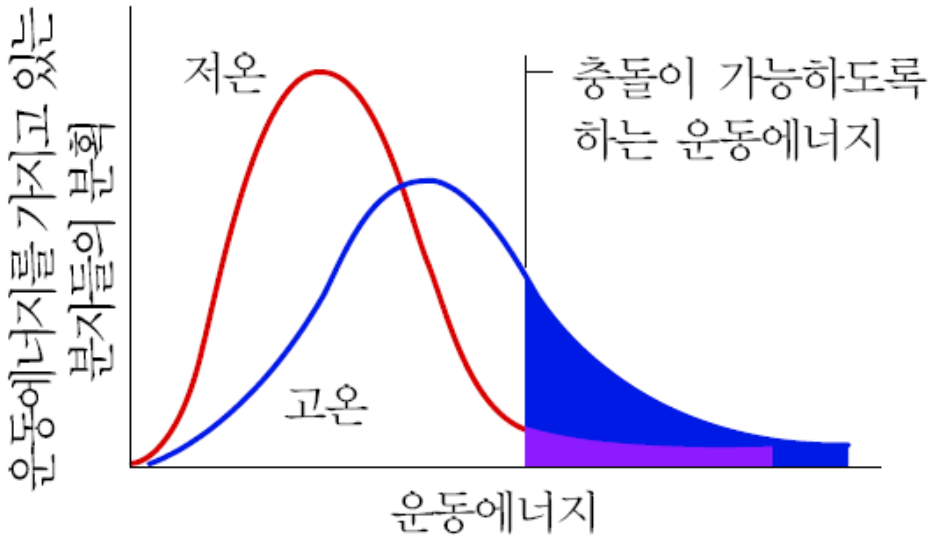
그림 12.3 Maxwell의 온도에 따른 분자 에너지 분포 곡선

T2 곡선을 보면 T1 곡선의 경우보다 빗금 부분의 넓이, 즉 활성화 에너지보다 큰 에너지를 가진 분자수가 증가함

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

반응온도

- 반응물 온도 높이면 입자들의 운동에너지가 증가
- 충돌횟수 증가 + 활성화 에너지 극복할 정도의 에너지 가진 입자 수 증가
- 열은 인체에서 화학반응의 속도를 증가시킴 (체온 1°C 상승 → 기본대사 속도 5% 증가)
- 따뜻한 폐수 → 수중 생물의 대사속도(↑) → 산소요구량(↑) → 물에서 산소농도 감소
- 수술 시 환자의 체온을 낮게 유지
- 동물의 동면



중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

(3) 농도의 영향 (기체는 압력)

- 입자들이 반응하기 위해서는 충돌해야 함
- 반응물 입자가 많을수록 더 많은 충돌이 발생
- 반응물 농도 높으면 충돌횟수 증가해서 반응속도 증가함
- 고농도의 약물 처방

- 요오드와 수소가 반응하여 요오드화수소가 되는 반응식에서의 반응 속도 v는 요오드의 부분 압력 P_{I2}와 수소의 부분 압력 P_{H2}의 곱에 비례

$$H_2(g) + I_2(g) \xrightarrow{\nu} 2\,HI(g)$$

$$\nu = kP_{I_2} \cdot P_{H_2}$$

따라서, 기체 반응은 외부 압력을 크게 하면 반응 속도가 커짐

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

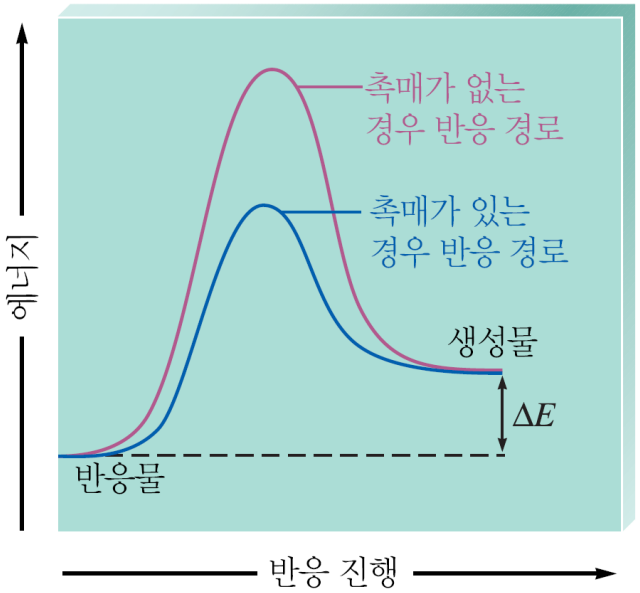
(4) 촉매(Catalyst)의 영향

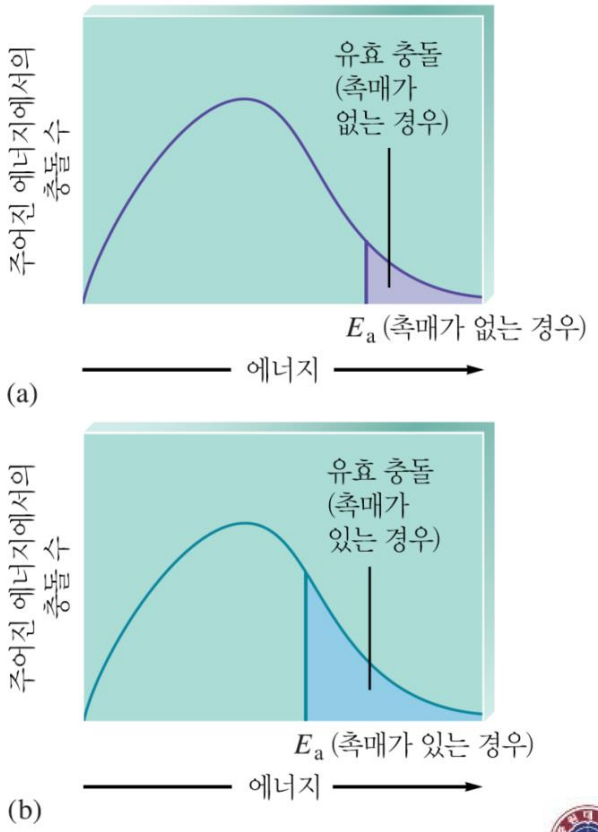
– 촉매는 화학 반응에서 소모되지 않으면서, 반응 속도를 증가시키는 물질

– 낮은 활성화 에너지의 경로 (새로운 반응의 경로)

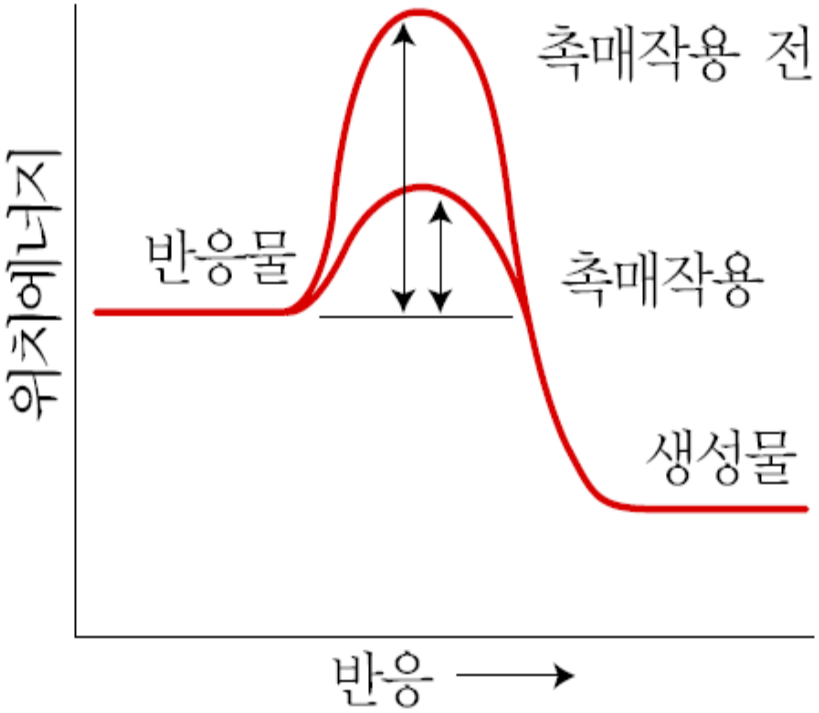
– 주어진 온도에서 유효 충돌의 분율이 증가

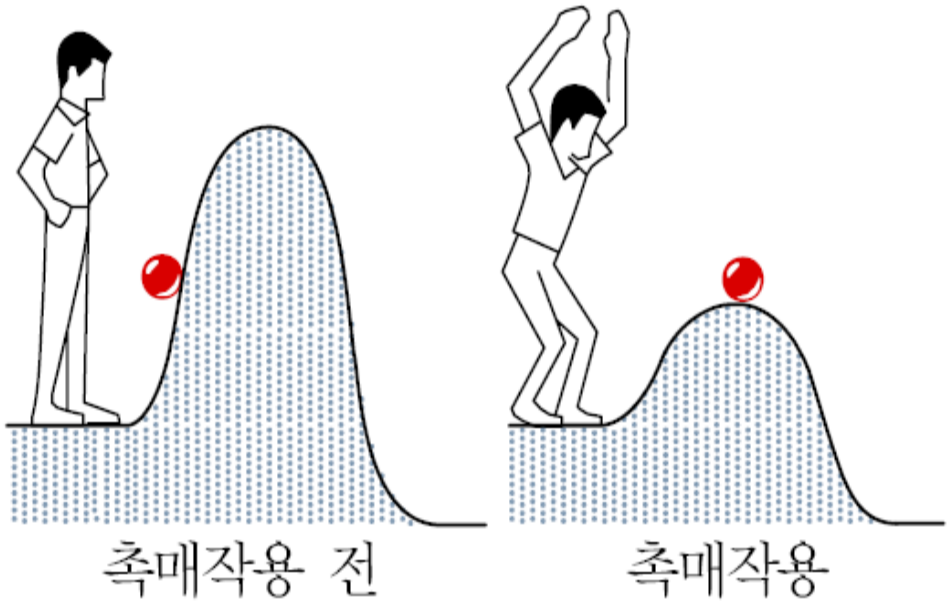
– 반응 속도의 증가





중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

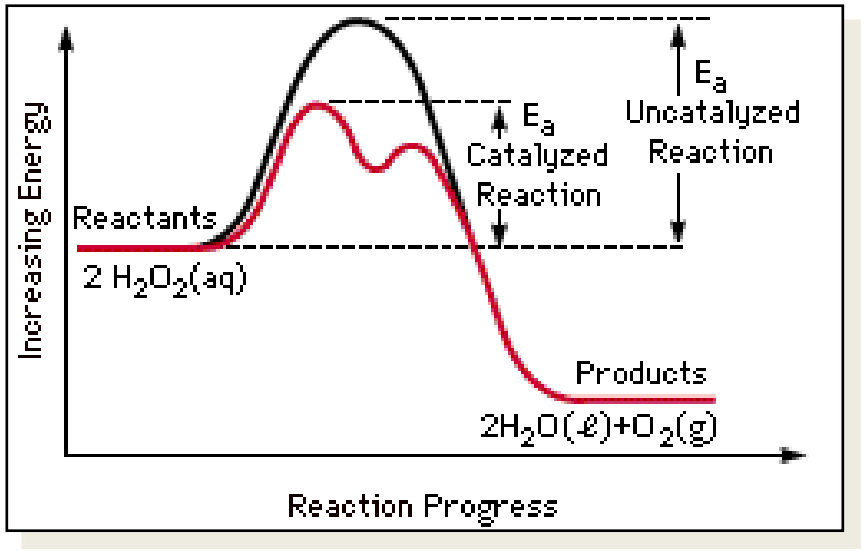




중원대학교
JUNGWON UNIVERSITY

MnO_2 를 촉매로 이용한 경우 H_2O_2 의 분해

$$2\ H_2O_2 \longrightarrow 2\ H_2O + O_2$$



Uncatalyzed reaction

Catalyzed reaction

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

12.4 반응 메카니즘

• 대부분의 화학 반응은 반응이 한 단계로 일어나는 경우는 드물고, 여러 단계의 반응을 거쳐서 반응이 일어남. 이 단계 반응을 **반응 메카니즘 (reaction mechanism)**이라고 함

(1) 반응 속도 결정 단계

$$A + B \rightarrow C$$

$A \rightarrow \dot{A}$ (느림) ..... (i) A가 활성화 에너지를 받아 활성화 상태가 됨

$\dot{A} \rightarrow B \rightarrow C$ (빠름) ..... (ii) B와 반응하여 생성 물질인 C로 됨

이 반응에서 전체 반응의 속도는 느린 단계인 식 (i)의 반응 속도에 의하여 좌우됨

이러한 단계를 **반응 속도 결정 단계**라 함

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

수소 요오드 요오드화수소

$$H_2(g) + I_2(g) \rightarrow 2HI(g)$$

A단계 : $I_2 \rightarrow 2\,I$ (빠름)

B단계 : $H_2 + 2\,I \rightarrow 2\,HI$ (느림) → 이 반응의 속도가 전체 반응의 속도를 결정하여 줌

활성화 착물

$A + B \rightarrow (A\dot{B})$ (느림) ····· (iii) → 반응 속도 결정 단계

$(A\dot{B}) \rightarrow C$ (빠름) ····· (iv)

일산화탄소 이산화질소 이산화탄소 산화질소

$$CO(g) + NO_2(g) \rightarrow CO_2(g) + NO(g)$$

A단계 : $CO + NO_2 \rightarrow O \equiv C \cdots O \cdots N = O$ (느림) → 반응 속도 결정 단계

B단계 : $O \equiv C \cdots O \cdots N = O \rightarrow CO_2 + NO$ (빠름)

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

• 반응 속도에 관여하는 각 단계 반응의 분자수로부터 반응의 차수를 알 수 있음

$$m\mathrm{A(g)} + n\mathrm{B(g)} \rightarrow \text{생성 물질}$$

• 위와 같이 표시되는 어느 반응에 대하여 반응 속도를 나타내는 식은

$$\text{반응 속도} = k[\mathrm{A}]^m \cdot [\mathrm{B}]^n$$

– 반응 물질의 농도의 제곱수인 m 및 n을 그 반응의 차수라 하여 m이 1이면, 이 반응은 반응 물질 A에 대하여 1차라고 하며, n이 2이면 반응물질 B에 대하여 2차라고 함

– 반응의 전체 차수는 m과 n의 합계로 표시되므로 m+n=1일 때는 1차 반응이라 하며, m+n=2일 때는 2차 반응이라 함

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

$A \rightarrow \dot{A}$ (느림) ..... (i) 한 개의 A분자가 관여하였으므로 1차 반응

$A + B \rightarrow (A\dot{B})$ (느림) ..... (iii) 두 분자, A와 B가 관여하였으므로 2차 반응

$$H_2(g) + Br_2(g) \rightarrow 2HBr(g)$$

A단계 : $Br_2 \leftrightharpoons 2Br$ (빠름)

B단계 : $Br + H_2 \rightarrow HBr + H$ (느림) 속도 결정 단계

C단계 : $H + Br_2 \rightarrow HBr + Br$ (빠름)

- HBr가 생성되는 전체 반응 속도는 B단계 반응의 속도에 의하여 결정됨

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

(2) 연쇄 반응

• 수소와 염소의 혼합 기체는 햇빛(자외선)에 의해 폭발적으로 반응하여 염화수소가 됨

$$Cl_2 \xrightarrow{\text{햇빛}} 2Cl\cdot \quad \cdots\cdots (i) \quad \text{(연쇄 개시 반응)}$$

$$\left.\begin{array}{l} Cl\cdot + H_2 \rightarrow HCl + H\cdot \quad \cdots\cdots (ii) \\ H\cdot + Cl_2 \rightarrow HCl + Cl\cdot \quad \cdots\cdots (iii) \end{array}\right\} \text{(연쇄 전파 반응)}$$

• **몇 개의 단계 반응이 반복하여 계속적으로 일어나는 반응**을 연쇄 반응이라고 하며, 연쇄 반응을 지속시키는 H• 나 Cl•과 같은 활성인 라디칼을 연쇄 운반체라 함

$$\left.\begin{array}{l} H\cdot + H\cdot \rightarrow H_2 \quad \cdots\cdots (iv) \\ Cl\cdot + Cl\cdot + \rightarrow Cl_2 \quad \cdots\cdots (v) \end{array}\right\} \text{(연쇄 종결 반응)}$$

• 에너지가 커진 연쇄 운반체가 벽에 충돌하여 에너지를 잃으면 라디칼끼리 반응하여 안정한 분자를 만들어 연쇄 반응이 끝나버림

유리기(free radical): 비공유 홀전자를 가진 독립적으로 존재하는 화학종

12.5 반응열

(1) 반응열: 화학반응이 일어날 때 방출되거나 흡수되는 열량

– 발열 반응: 반응 물질의 에너지가 생성 물질의 에너지보다 높으면 반응이 일어날 때 **열을 방출**하는데 이런 반응을 발열 반응이라고 함

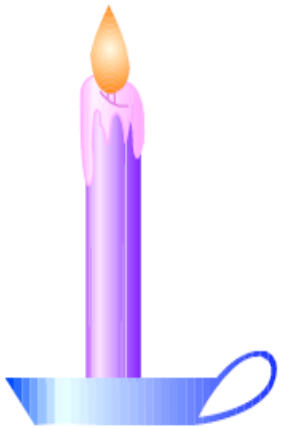
$$C(s) + O_2(g) \rightarrow CO_2(g) + 94.1\ kcal$$

– 흡열 반응: 반응 물질의 에너지가 생성 물질의 에너지보다 작으면 **열을 흡수**하는데 이런 반응을 흡열 반응이라고 함

$$H_2O(g) + C(s) \rightarrow CO(g) + H_2(g) - 31.4\ kcal$$

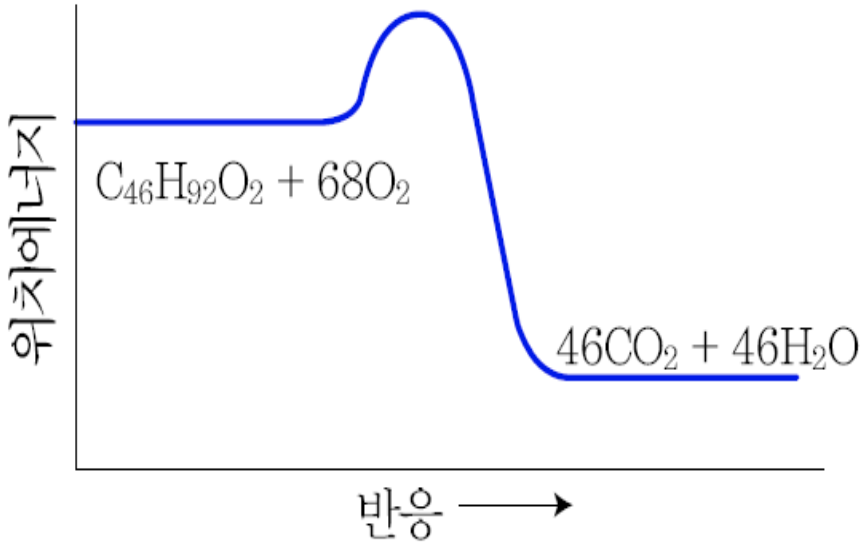
중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

발열반응 (exothermic reaction)



$C_{46}H_{92}O_2 + 68O_2 \rightarrow 46CO_2 + 46H_2O$

왁스



- 초의 왁스와 산소간의 반응: 매우 높은 활성화 에너지 가짐
- 왁스가 연소되기 위해서는 활성화 에너지 극복 위한 열이 필요
- 반응후의 생성물이 반응물보다 낮은 위치 에너지를 가질 때 발열반응

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

발열반응의 예: 휴대용 손난로



철가루의 산화

$4Fe+3O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3$+발열

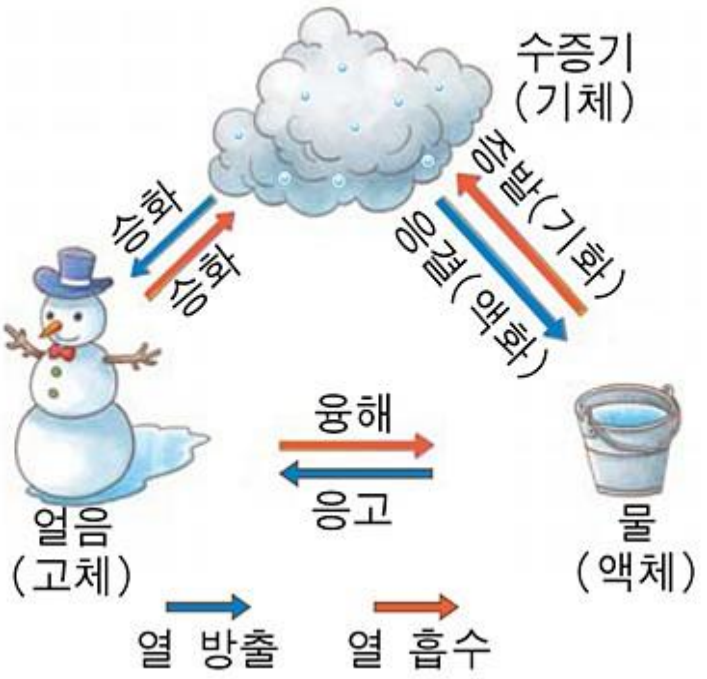


아세트산 나트륨의 과포화 용액
액체 → 고체 (열발생)

중원대학교
JUNGWON UNIVERSITY

발열반응의 예: 이글루

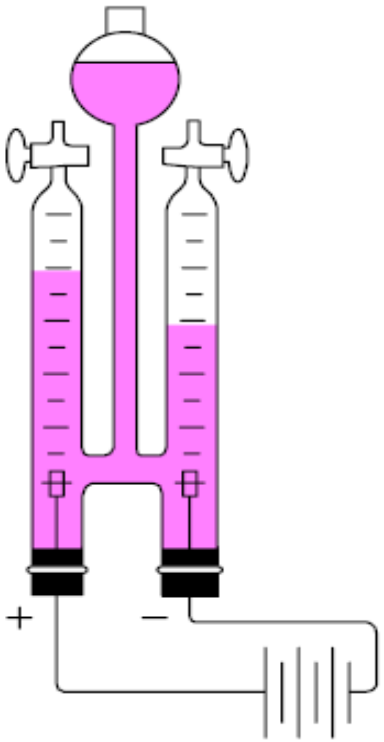


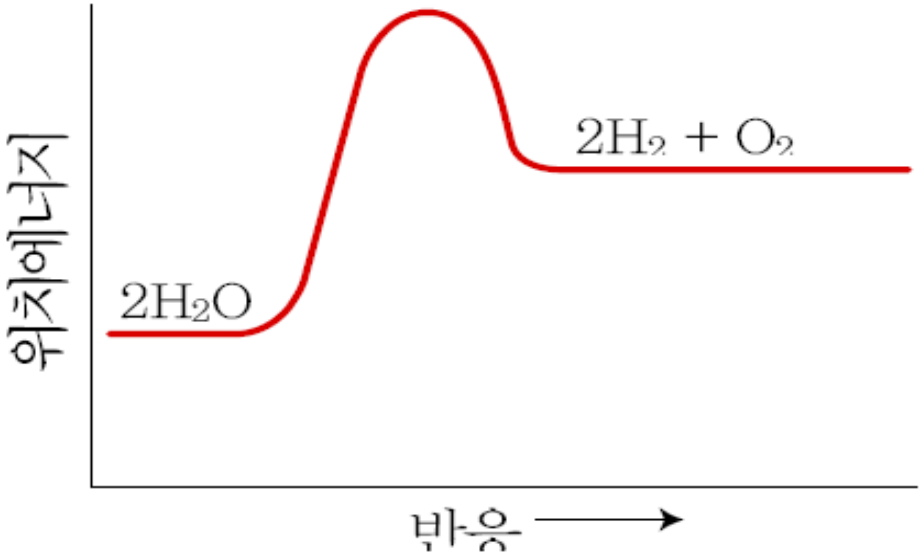


물 뿌림 → 물이 얼음으로 변화 하는 과정에서 열 발생

중원대학교
JUNGWON UNIVERSITY

흡열반응 (endothermic reaction)





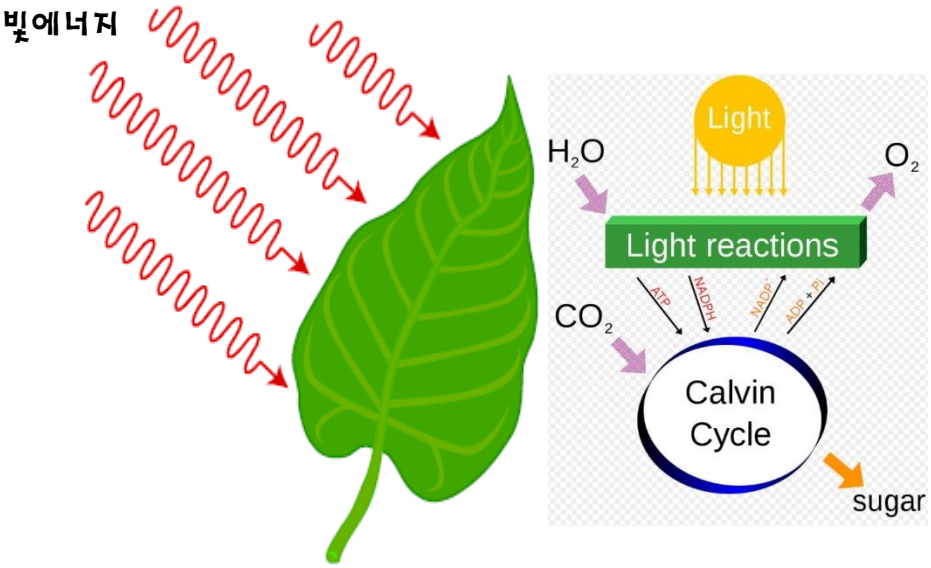
$2H_2O \longrightarrow 2H_2 + O_2$

- 물의 분해에 의한 수소와 산소 생성
- 광합성을 통한 당분자들의 생성
- 지속적인 에너지 공급필요. 생성물의 위치에너지가 반응물의 위치에너지보다 큼

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

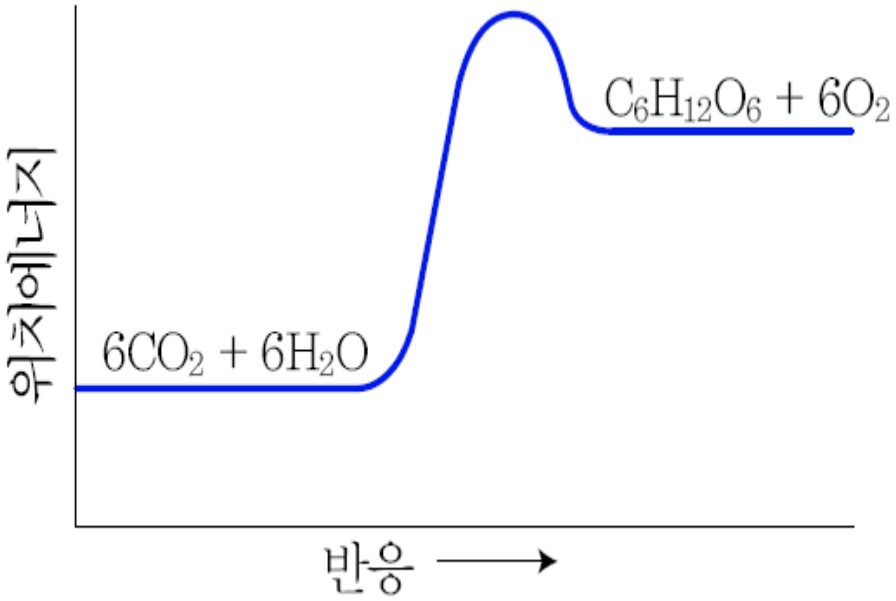
광합성(photosynthesis): 흡열반응의 예

빛에너지



$$6CO_2 + 6H_2O \rightarrow \underset{\text{당}}{C_6H_{12}O_6} + 6O_2$$

화학에너지

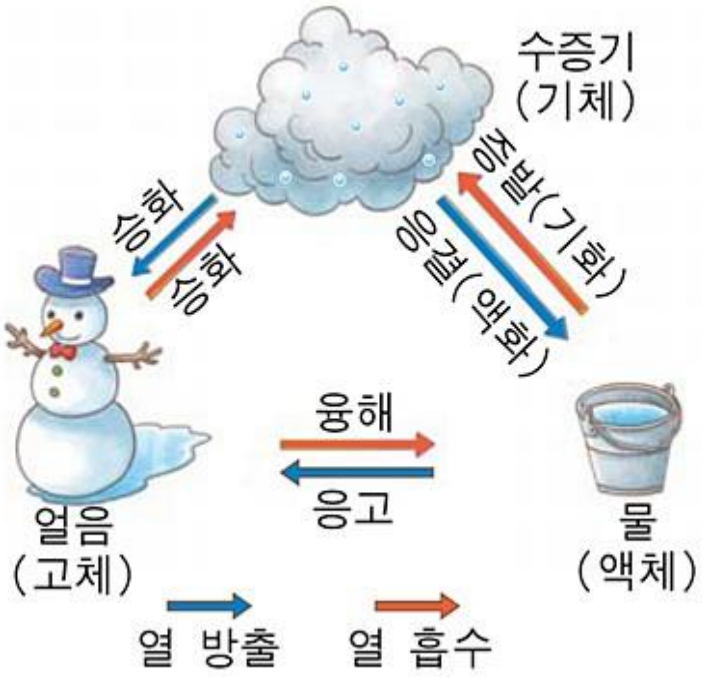


wikipedia

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

흡열반응의 예: 드라이아이스

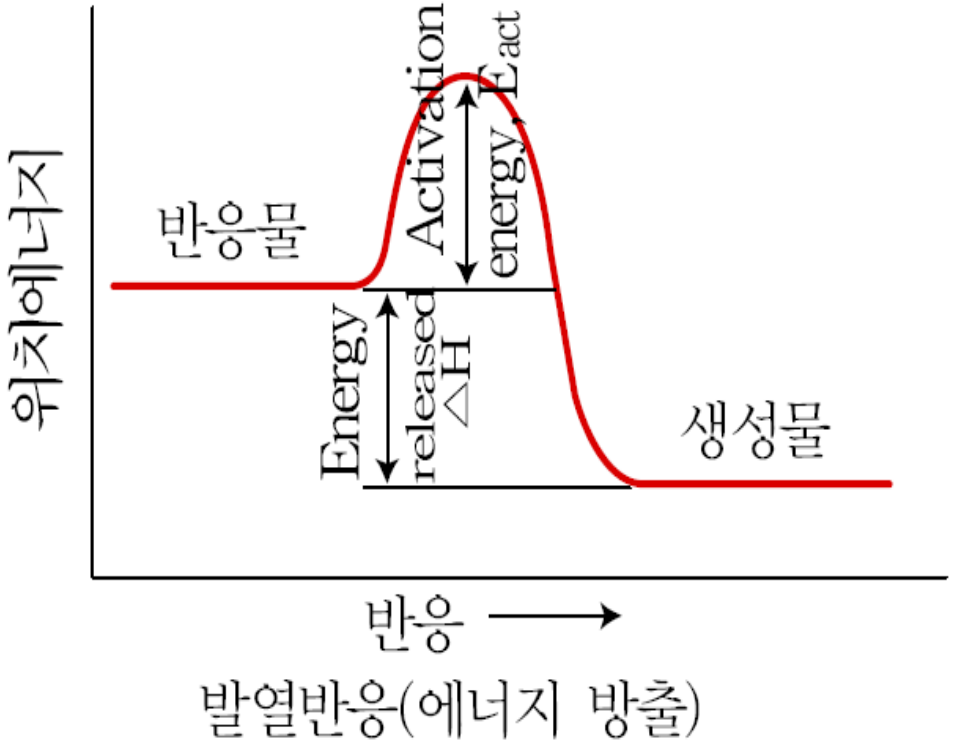


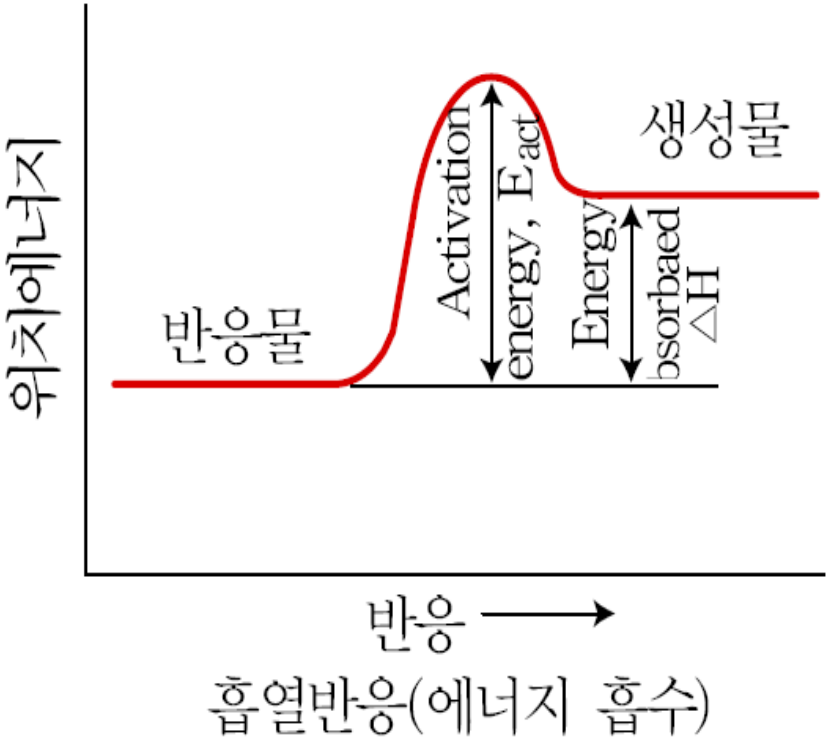


드라이아이스가 승화하면서 주변의 열을 흡수함

중원대학교
JUNGWON UNIVERSITY

흡열, 발열반응에 의한 위치에너지





반응열 (heat of reaction, ΔH)

- 한 반응에 의해 요구되거나 방출되는 에너지
- 생성물과 반응물의 위치 에너지 차이
- 반응물 몰당 킬로칼로리 (kcal) 로 표시
- 흡열반응에서는 (+), 발열반응에서는 (–) 값 가짐

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

$H_2\ (g) + Cl_2\ (g) \rightarrow 2HCl\ (g) + 185\ kJ$ **(발열반응)**

$N_2\ (g) + O_2\ (g) + 181\ kJ \rightarrow 2NO\ (g)$ **(흡열반응)**

발열반응에서 열은 생성물이므로 반응식의 오른쪽에 적고

흡열반응에서는 열이 반응물로 간주될 수 있으므로 반응식의 왼쪽에 적는다.

반응에 의해 생성된 열의 양은 반응열 (heat of reaction)이라고 한다.

사용되는 단위는 킬로주울(kJ)이거나 킬로칼로리(kcal)이다.

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

(2) 반응열의 종류

① 생성열(heat of formation): 물질 1몰이 성분 원소로부터 생성될 때의 반응열을 생성열이라고 함

$$H_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow H_2O(g) \qquad \Delta H = -57.8\,kcal$$

H_2O의 생성열(ΔH_f): -57.8 kcal

② 연소열: 물질 1몰이 완전 연소할 때의 반응열을 연소열이라고 함

$$CO(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \rightarrow CO_2(g) \qquad \Delta H = -68.0\,kcal$$

CO의 연소열(ΔH): -68.0 kcal

③ 분해열: 물질 1몰이 성분 원소로 분해될 때의 반응열을 분해열

$$NO(g) \rightarrow \frac{1}{2}N_2(g) + \frac{1}{2}O_2(g) \qquad \Delta H = -21.6\,kcal$$

NO의 분해열(ΔH): -21.6 kcal

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY

④ 용해열: 물질 1몰이 다량의 용매에 넣어서 용해시킬 때의 반응열을 용해열이라고 함

$$H_2SO_4 + aq \rightarrow H_2SO_4(aq) \qquad \Delta H = -19.6\,kcal$$

H_2SO_4의 용해열$(\Delta H) = -19.6\,kcal$

⑤ 중화열: 산과 염기가 중화하여 $H_2O(\ell)$ 1몰이 생성될 때의 발생하는 열량을 중화열이라고 함

$$H^+(aq) + OH^-(aq) \rightarrow H_2O(\ell) \qquad \Delta H = -13.8\,kcal$$

중화열$(\Delta H) = -13.8\,kcal$

중원대학교 JUNGWON UNIVERSITY