

### 13. 화학반응 속도론

1. 기본
2. 적분 속도 법칙
3. 메커니즘
4. 아레니우스식

#### • 기본



#### ① 정의

• 반응속도 =  $\frac{\text{농도 변화}}{\text{시간 변화}}$

• 속도 =  $-\frac{1}{2} \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = \frac{1}{4} \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = \frac{d[\text{O}_2]}{dt}$  (단위 : M/s)

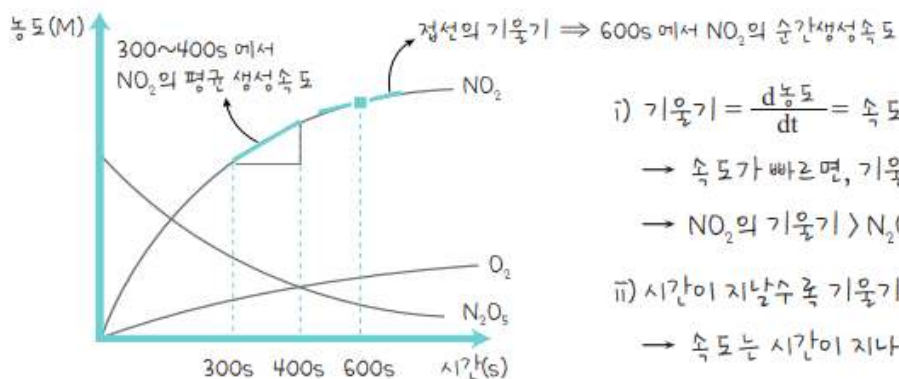
$\text{N}_2\text{O}_5$ 의 소멸속도       $\text{NO}_2$ 의 생성속도       $\text{O}_2$ 의 생성속도

i)  $\text{NO}_2$ 의 생성 속도는  $\text{O}_2$ 의 생성 속도보다 4배 빠르다. (기울기가 급하다)

ii)  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 소멸 속도는  $\text{O}_2$ 의 생성 속도보다 2배 빠르다. (기울기가 완만해짐)

cf) 만약  $\text{O}_2$ 의 생성속도가 3M/s라면  $\text{NO}_2$ 의 생성속도는 12M/s이고  $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 소멸속도는 6M/s이다.

#### ② 반응 속도 그래프



i) 기울기 =  $\frac{d\text{농도}}{dt} = \text{속도}$

$\rightarrow$  속도가 빠르면, 기울기가 급하다.

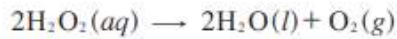
$\rightarrow \text{NO}_2$ 의 기울기  $>$   $\text{N}_2\text{O}_5$ 의 기울기  $>$   $\text{O}_2$ 의 기울기

ii) 시간이 지날수록 기울기가 완만해짐

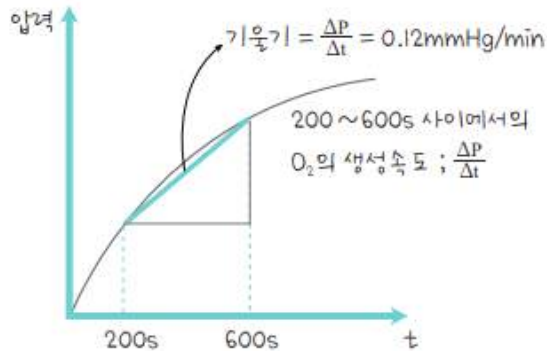
$\rightarrow$  속도는 시간이 지나면 줄어든다

cf) 0차 속도식은 시간이 지나도 속도가 줄어들지 않는다.

③ 생성물이 기체일 때 속도 측정



→  $\text{O}_2$ 는 기체이므로 압력변화로 속도를 측정한다.



$\frac{\Delta P}{\Delta t}$  을  $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$  로 바꾸려면?

$\text{O}_2$ 가 이상기체라면  $PV = nRT$ 를 따른다.

$$P = \frac{n}{V}RT = [\text{O}_2]RT$$

$$[\text{O}_2] = \frac{P}{RT}$$

$$\frac{\Delta[\text{O}_2]}{\Delta t} = \frac{1}{RT} \cdot \frac{\Delta P}{\Delta t}$$

측정으로 쉽게 알아낼 수 있다

⇒ 기체일 때는 압력 변화로 측정하며  $\frac{1}{RT}$  을 곱해주면 농도 ( $\frac{d[\text{O}_2]}{dt}$ )로 환산할 수 있다.

● 속도법칙과 반응차수



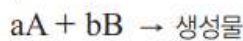
① 속도식 :  $v = k[A]^m[B]^n$ ;  $(m+n)$ 차

$$m \neq a, n \neq b$$

※ 예외적으로 단일단계 반응에서는  $m = a, n = b$

( $m, n$ : 반응차수로 실험에 의해서 결정되는 값)

화학양론적인 계수

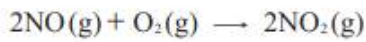


반응물의 화학식

$$\text{속도} = -\frac{1}{a} \frac{\Delta[A]}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta[B]}{\Delta t} = k[A]^m[B]^n$$

cf) 보통 반응물의 농도곱으로 표시하는 속도식을 속도법칙이라고 한다.

② 반응차수의 결정



실험	초기[NO]	초기[O <sub>2</sub> ]	초기 속도(M/s)
1	0.015	0.015	0.024
2	0.030 <span style="color:red">↗ 2배</span>	0.015 <span style="color:red">↘ ⊖</span>	0.096 <span style="color:red">↗ 4배</span>
3	0.015 <span style="color:blue">↘ ⊖</span>	0.030 <span style="color:blue">↗ 2배</span>	0.048 <span style="color:blue">↗ 2배</span>
4	0.030	0.030	0.192

$$v = k[\text{NO}]^m[\text{O}_2]^n$$

i) 실험 1, 2 비교

[O<sub>2</sub>] 유지, [NO]는 2배 → 속도 4배 증가

$$\therefore m = 2$$

ii) 실험 2, 4 비교

[NO] 유지, [O<sub>2</sub>]는 2배 → 속도 2배 증가

$$\therefore n = 1$$

$$\Rightarrow v = k[\text{NO}]^2[\text{O}_2]^1$$

; m에 대해서 2차, n에 대해서 1차, 전체 반응 차수(m+n)는 3차인 반응 속도식

③ 속도상수(k) 계산

주어진 데이터 중 반응 속도식에 대입 (실험 1 대입)

$$\rightarrow 0.024 = k(0.015)^2(0.015)$$

$$\therefore k = 7.1 \times 10^3 \frac{1}{\text{M}^2 \cdot \text{s}}$$

④ 속도상수의 단위

i) 0차 반응

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

$$\rightarrow \text{단위} : \text{M/s}$$

ii) 1차 반응

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 = k[A]$$

$$\frac{\text{M}}{\text{s}} = k\text{M}$$

$$\rightarrow \text{단위} : 1/\text{s}$$

iii) 2차 반응

$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\frac{M}{s} = kM^2$$

→ 단위 : l/Ms

iv) 3차 반응

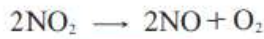
$$v = -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^3$$

$$\frac{M}{s} = kM^3$$

→ 단위 : l/M<sup>2</sup>s

cf) 몰농도는 mol/L로 표시되기도 하며 시간의 단위는 꼭 초(s)가 아니라 분(min)일수도 있고 시(h)일수도 있다.

⑤ 반응속도는 어떤 반응물 혹은 생성물의 농도를 정의하는가?



$$v = -\frac{1}{2} \frac{d[NO_2]}{dt} = \frac{1}{2} \frac{d[NO]}{dt} = \frac{d[O_2]}{dt}$$

NO<sub>2</sub>의 소멸속도

NO의 생성속도

O<sub>2</sub>의 생성속도

$$v = k[NO_2]^m$$

이 속도는 누구의 속도 인가? : 아무거나 상관없다!

$$NO_2 \text{의 소멸 속도 } v = k[NO_2]^m$$

$$O_2 \text{의 생성 속도 } v' = k'[NO_2]^m$$

$$v = 2v', \quad k = 2k'$$

→ 속도 상수만 차이가 있을 뿐이다

cf) 위의 반응식에서 O<sub>2</sub>의 생성속도의 k'값을 구하면 NO<sub>2</sub>의 소멸속도나 NO의 생성속도는 O<sub>2</sub>의 생성속도보다 2배 빠르므로 NO<sub>2</sub>의 소멸속도나 NO의 생성속도의 속도상수 k값은 k'값의 2배이다.

## 적분속도법칙



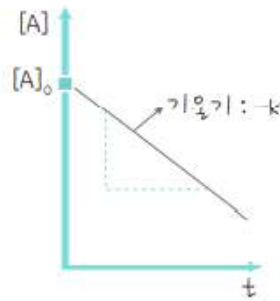
$$(1) -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^0 = k$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} d[A] = -k \int_0^t dt$$

$$[A] - [A]_0 = -kt$$

$$[A] = -kt + [A]_0$$

$\begin{matrix} y & & x & & \\ \downarrow & & \downarrow & & \\ y & & ax + b \end{matrix}$



※ 속도상수는 항상 (+)값 갖는다

(2) 반감기( $t_{1/2}$ ): 초기농도에서 반으로 농도가 줄어드는데 걸리는 시간

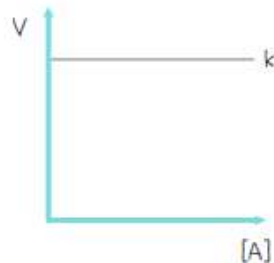
$$t_{1/2} : [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow \text{적분 속도식에 대입하여 정리}$$

$$t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k}$$

→ 0차식의 반감기는 초기 농도에 비례한다

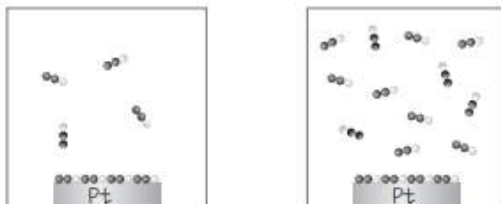
(3) 그래프

$$v = k[A]^0 = k$$



cf) 0차 반응은 초기농도  $[A]_0$ 와 반감기가 비례하므로 초기농도가 크면 반감기도 크고 초기농도가 작으면 반감기도 작다. 만약 10M에서 5M로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)이 10s라면 5M에서 2.5M로 줄어드는데 걸리는 시간은 그 절반인 5s이다. 따라서 시간이 지나며  $[A]$ 의 농도는 줄어들게 되어 0차 반응은 반감기도 줄어들게 된다. 또한 0차 반응은 농도에 따라 속도의 변화가 없으므로 시간이 지나도 속도는 일정하다.

(4) 구체적인 예: 금속촉매에서의 반응



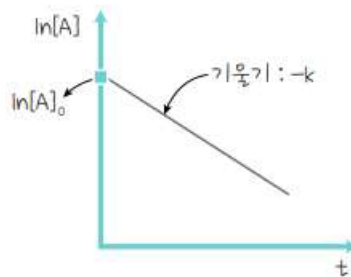
→ 촉매 표면에서 반응이 일어나므로 그 외의 공간에 반응물의 농도가 아무리 진해도 반응 속도는 동일

## 2. $A \rightarrow P$ (1차)

$\left[ \begin{array}{l} A \text{ 농도 } 2\text{배} \rightarrow \text{속도 } 2\text{배} \\ A \text{ 농도 } 3\text{배} \rightarrow \text{속도 } 3\text{배} \end{array} \right.$   
 $\rightarrow$  1차 속도식

$$\begin{aligned}
 \textcircled{1} \quad & -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^1 \\
 & \int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt \\
 & \ln \frac{[A]}{[A]_0} = -kt \\
 & \ln[A] = -kt + \ln[A]_0
 \end{aligned}$$

$y$                        $ax + b$



### ② 반감기

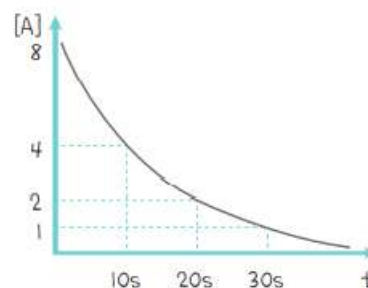
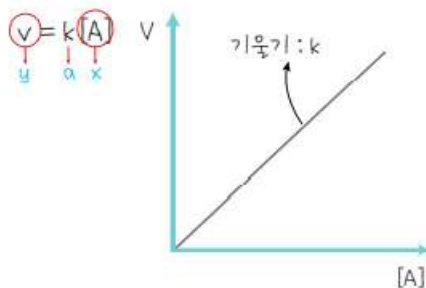
$t_{1/2} : [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow$  적분 속도식에 대입하여 정리

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

$\rightarrow$  1차 반응식의 반감기는 초기 농도에 무관하다

※ 1차 반응식은 반감기만 알면 속도 상수를 구할 수 있다

### ③ 그래프



$$\begin{aligned}
 t_{1/2} &= \frac{\ln 2}{k} \\
 10s &= \frac{\ln 2}{k} \\
 k &= \frac{\ln 2}{10s}
 \end{aligned}$$

### ④ 구체적인 예: 방사성 붕괴

cf) 1차 반응은 초기농도  $[A]_0$ 와 반감기가 무관하므로 반감기는 초기농도에 영향을 받지 않는다. 만약 10M에서 5M로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)이 10s라면 5M에서 2.5M로 줄어드는데 걸리는 시간도 10s이다. 따라서 시간이 지나며  $[A]$ 의 농도는 줄어들게 되나 1차 반응은 반감기는 변함없다.

### ⑤ 반감기의 회수에 따른 나중 농도 구하는 식

$$[A]_t = \left(\frac{1}{2}\right)^n [A]_0 \quad (n : \text{반감기의 회수})$$

예를 들어 초기 농도  $[A]_0 = 8\text{M}$ 이고 3번 반감( $n=3$ )후의 나중 농도  $[A]_t = \left(\frac{1}{2}\right)^n [A]_0 = \left(\frac{1}{2}\right)^3 \times 8 = 1\text{M}$ 이다.

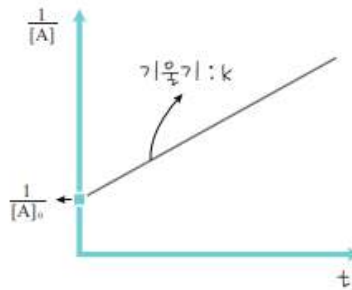
### 3. A → P (2차)

$$(1) -\frac{d[A]}{dt} = k[A]^2$$

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]^2} = -k \int_0^t dt$$

$$\frac{1}{[A]} = k t + \frac{1}{[A]_0}$$

$y = ax + b$



#### (2) 반감기

$$t_{1/2}: [A] = \frac{1}{2}[A]_0 \rightarrow \text{적분 속도식에 대입하여 정리}$$

$$t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$$

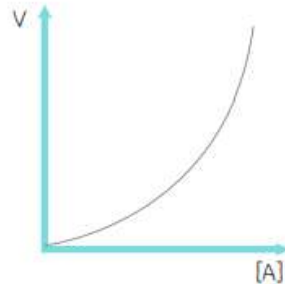
→ 2차 반응식의 반감기는 초기 농도에 반비례한다.

$\left[ \begin{array}{l} \text{초기 농도 } \uparrow \rightarrow \text{반감기 } \downarrow \\ \text{초기 농도 } \downarrow \rightarrow \text{반감기 } \uparrow \end{array} \right.$

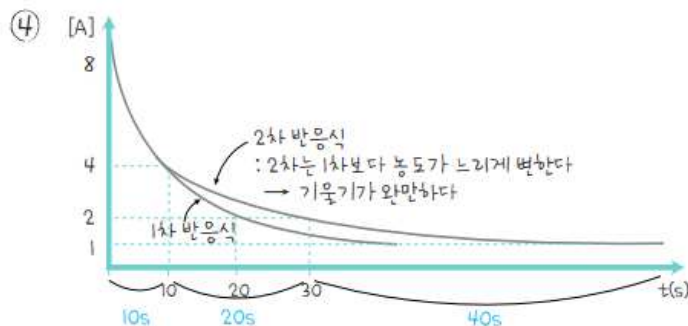
#### (3) 그래프

$$v = k[A]^2$$

$y = ax^2$



cf) 2차 반응은 초기농도  $[A]_0$ 와 반감기가 반비례하므로 초기농도가 크면 반감기는 짧고 초기농도가 작으면 반감기는 길다. 만약 10M에서 5M로 줄어드는데 걸리는 시간(반감기)이 10s라면 5M에서 2.5M로 줄어드는데 걸리는 시간은 초기농도가 반으로 줄었으므로 반감기는 2배인 20s이다. 따라서 시간이 지나며  $[A]$ 의 농도가 줄어들게 되었을 때 2차 반응은 반감기는 더 길어지게 된다.



cf) 0차, 1차, 2차 속도식의 반감기는 모두 속도상수  $k$ 와는 반비례한다. 즉 반감기가 작으면 속도상수는 크고 반감기가 크면 속도상수는 작다.



4. 두종류 이상의 반응물을 가진 반응의 적분속도식



$$\left[ \begin{array}{l} \text{초기 농도 : } [\text{BrO}_3^-]_0 = 1 \times 10^{-2} \text{M}, [\text{Br}^-]_0 = 1\text{M}, [\text{H}^+]_0 = 1\text{M} \\ \text{반응 속도식 : } v = k[\text{BrO}_3^-][\text{Br}^-][\text{H}^+]^2 \end{array} \right.$$

< k값 구하기 >

→  $[\text{Br}^-]$  와  $[\text{H}^+]$ 는 초기 농도가 매우 크므로 농도 변화가 거의 없다고 가정

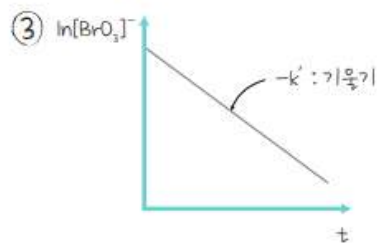
→ 상수 취급

$$v = k'[\text{BrO}_3^-] \quad (k' = k[\text{Br}^-][\text{H}^+]^2)$$

다음 방법들 중 하나를 이용해  $k'$ 을 구한다.

$$\textcircled{1} \ln \frac{[\text{BrO}_3^-]}{[\text{BrO}_3^-]_0} = -k't$$

$$\textcircled{2} t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$$



→  $k'$ 을 구하여  $k' = k[\text{Br}^-][\text{H}^+]^2$ 에 대입하여  $k$  값을 구한다.

⇒ 속도 반응식이 복잡하고, 어떤 물질의 농도가 매우 크다면 이 물질을 상수 취급하여 유사 1차 반응으로 놓고 풀 수 있다.

cf) 위 반응에서의 반응 속도식은 실험을 통해 얻어낸 속도식이며 전체 4차 속도식이므로 적분속도법칙으로 속도상수값을 구할 수 없다. 따라서 초기농도가 매우 큰 화학종의 농도변화는 거의 없다고 가정하여 상수 취급하면 유사 1차 반응식을 만들 수 있으며 유사 1차 반응의 속도상수  $k'$ 값은 쉽게 구할 수 있다. 위 반응에서는  $[\text{Br}^-]_0 = [\text{H}^+]_0 = 1\text{M}$ 이므로 유사 1차 반응의 속도상수  $k'$ 값이 전체 반응의 속도상수  $k$ 값과 같다.



유사 2차 반응



$$V = k[A]^m[B]^n$$

시간(s)	2배	
	[B] = 5M	[B] = 10M
	실험 1 [A] (mol/L) × 10 <sup>-2</sup>	실험 2 [A] (mol/L) × 10 <sup>-2</sup>
0	10.0	10.0
20.	6.67	5.00
40.	5.00	3.33
60.	4.00	2.50
80.	3.33	2.00
100.	2.86	1.67
120.	2.50	1.43

위 데이터를 이용하여 추론할 수 있는 것은 다음과 같다.

(1) 전체 속도 반응식은 다음과 같다. 속도 =  $k[A]^2[B]$ .

왜냐하면 실험 1에서 반감기를 보면 A의 농도가 10M에서 5M로 농도가 반으로 감소될 때 반감기는 40초이나, 5M에서 2.5M로 반으로 감소될 때에는 반감기는 80초이므로 반감기가 A의 농도에 반비례 관계가 있음을 추론할 수 있고 A에 대해서는 2차 속도식이라는 것을 추론할 수 있다. B의 농도가 5M일 때에는 A의 반감기가 40초이나 10M일 때에는 반감기가 20초이다.

즉, B의 농도가 2배가 될 때 속도가 2배가 되었다는 것을 의미한다. 즉 B에 대해서는 1차가 된다.

$$\Rightarrow v = k[A]^2[B]^1$$

B의 농도가 매우 크므로 변동 없다고 가정 → 상수 취급

$$v = k'[A]^2 \quad (k' = k[B]); \text{유사 2차 반응}$$

(2) 속도상수  $k'$  값과  $k$  값 구하기

$$t_{1/2} = \frac{1}{k'[A]_0}$$

$$k' = \frac{1}{t_{1/2}[A]_0} = \frac{1}{40s \times 10 \times 10^{-2}} \quad (\text{실험 1 데이터 대입})$$

$$= 0.25 / M \cdot s$$

$$\therefore k = \frac{k'}{[B]} = \frac{0.25}{5} = 0.05 / M^2 s$$

## ● 유사 1차 반응



	2배	
	[B] = 10M	[B] = 20M
시간(s)	실험 1 [A] (mol/L)	실험 2 [A] (mol/L)
0	$1.0 \times 10^{-2}$	$1.0 \times 10^{-2}$
10.	$8.4 \times 10^{-3}$	$5.0 \times 10^{-3}$
20.	$7.1 \times 10^{-3}$	$2.5 \times 10^{-3}$
30.	$6.0 \times 10^{-3}$	$1.3 \times 10^{-3}$
40.	$5.0 \times 10^{-3}$	$6.3 \times 10^{-4}$

(1) 전체 반응의 속도식은 다음과 같다. 속도 =  $k[A][B]^2$

왜냐하면 실험2의 데이터를 보면, A의 농도는 10초마다 반으로 줄어든다는 것을 알 수 있다.

1차 속도 반응식만이 반감기가 농도에 대하여 독립적이다. 이 반응은 A에 대하여 1차이다.

실험 1에서는 반감기가 40초이고 실험 2에서는 반감기가 10초이다. 이것은 실험 2가 실험 1보다 4배 빠르다는 것을 의미한다. 즉 B의 농도를 2배 올렸는데 속도가 4배 빨라진다는 것은 B에 대해서는 2차 반응이라는 것을 의미한다.

$$\Rightarrow v = k[A]^1[B]^2$$

B의 농도가 매우 크므로 상수 취급

$$v = k'[A] \quad (k' = k[B]^2); \text{유사 1차 반응}$$

(2) 속도상수  $k'$ 값과  $k$ 값 구하기

i) 반감기 이용해서 구하기

$$t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'}$$

$$40 = \frac{\ln 2}{k'} \quad (\text{실험 1 데이터 대입})$$

$$k' = \frac{\ln 2}{40}$$

$$\text{cf) } t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[B]^2} \quad \text{이므로 A의 반감기는 } [B]^2 \text{에 반비례한다.}$$

ii) 적분 속도식 이용해서 구하기

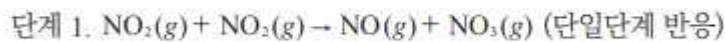
$$\ln \frac{[A]}{[A]_0} = -k't$$

$$\ln \frac{7.1 \times 10^{-3}}{1.0 \times 10^{-2}} = -k' \times 20s$$

$$k' = 1.7 \times 10^{-2}/s$$

$$k = \frac{k'}{[B]^2} = \frac{1.7 \times 10^{-2}}{10^2} = 1.7 \times 10^{-4} / M^2 s$$

• 반응 메커니즘



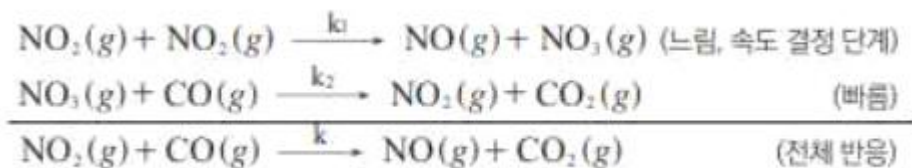
① 각각의 단일단계 반응을 모두 더하면 전체 반응식이 나온다.

② 분자도

단일단계 반응에서 참여하는 분자(반응물)의 개수를 분자도라고 하며 전체 반응에는 분자도라는 개념은 없고 오직 단일단계 반응에서만 분자도라는 개념이 있다. 위 단일단계 반응에서 단계 1, 2에서의 분자도는 모두 2이다.

③ 속도결정단계(rate determining step)

단일단계 반응 중 어느 한 단계는 다른 단계보다 대단히 느리게 일어나는 단계가 있으며 반응메커니즘에서 가장 느린 단계를 속도결정단계(rate determining step)라고 한다. 속도결정단계가 있을 경우에 그 단계의 속도식을 표현하면 전체 반응의 속도식을 표현한 것이다.



$$\text{그러므로, 속도} = -\frac{\Delta [NO_2]}{\Delta t} = k[NO_2]^2 = k_1[NO_2]^2 \text{ 이다.}$$

④ 중간체

단일단계 반응에서 어느 단계에서 나타났다가 어느 단계에서 사라지는 화학종을 중간체라고 하며 중간체는 전체 반응식에도 나타나지 않고 속도식에도 나타나지 않는다. 위 반응에서의 중간체는  $NO_3(g)$ 이다.

※ 메커니즘에서 말아야 할 것

- 속도식을 통해 메커니즘 추론하기

- 메커니즘을 통해 속도식 추론하기

① 사전평형

② 정류상태 근사

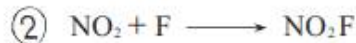
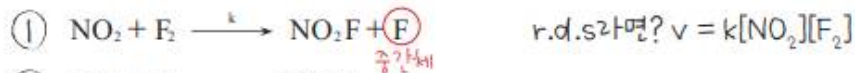
(1) 속도식을 통해 메커니즘 추론하기

다음 반응은 2차 속도식을 따른다.



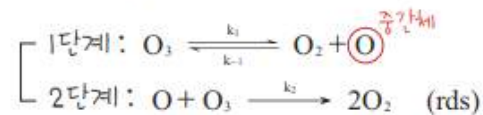
이 반응에 대한 메커니즘을 제안하라.

해설)



(2) 메커니즘을 통해 속도식 추론하기

① 사전평형 이용



2단계가 r.d.s이므로 속도식:  $v = k_2[\text{O}][\text{O}_3]$ ; O는 중간체이므로 속도식에 포함되면 안된다

중간체 소거를 위해 평형상수 이용:  $K = \frac{[\text{O}_2][\text{O}]}{[\text{O}_3]}$

$$\rightarrow [\text{O}] = \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]}$$

$$v = k_2 \cdot \frac{K[\text{O}_3]}{[\text{O}_2]} [\text{O}_3] = k \frac{[\text{O}_3]^2}{[\text{O}_2]}$$

-  $\text{O}_2$  농도 증 2배로 몰리면 속도는  $\frac{1}{2}$  배

$\text{O}_3$  농도 증 2배로 몰리면 속도는 4배

-  $k_1 \gg k_2$

## ② 정류상태 근사법(steady-state approximation) 이용

정류상태 근사법이란 중간체는 어느 단계에서 나타났다가 다른 단계에서 사라지게 되므로 그 중간체의 시간에 따른 농도변화는 0으로 놓고 중간체를 소거하는 방법을 말한다. 위 오존의 분해 반응에서는 중간체가 O이므로 중간체 O의 농도변화는 다음과 같으며 이 값은 0이다.

$$\frac{d[O]}{dt} = k_1[O_3] - k_{-1}[O_2][O] - k_2[O][O_3] = 0 \quad \text{따라서 중간체의 농도는}$$

$$[O] = \frac{k_1[O_3]}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad \text{이며 속도식에 대입하면}$$

$$V = k_2[O][O_3]$$

$$= k_2 \cdot \frac{k_1[O_3]^2}{k_{-1}[O_2] + k_2[O_3]} \quad \text{매우 작아 무시}$$

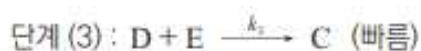
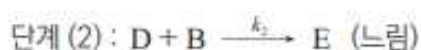
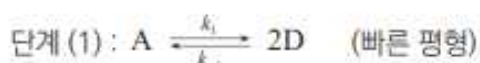
$$= \frac{k_2}{k_{-1}} \cdot k_1 \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

$$= k \cdot \frac{[O_3]^2}{[O_2]}$$

cf) 정류상태 근사에서는 분모의 더하기 중 어느 하나는 값이 작으므로 무시하는 과정이 있으며 사전평형에서 구한 속도식과 정류상태 근사로 구한 속도식은 같다.

## ③ 속도식 추론(추가)

다음은  $A + B \rightarrow C$  반응에 대한 반응 메커니즘이다.



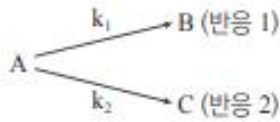
사전평형을 이용하여 속도식을 구하면 다음과 같다.

전체 반응 속도  $v = k_2[D][B]$ 이고 단계 (1)이 평형이므로 평형상수  $K = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[D]^2}{[A]}$  이

며  $[D] = \left(\frac{k_1}{k_{-1}}[A]\right)^{\frac{1}{2}}$  이므로 전체 반응 속도  $v = k_2\left(\frac{k_1}{k_{-1}}[A]\right)^{\frac{1}{2}}[B]$ 이다.

## ④ 속도식 추가

아래와 같이 단일단계 반응으로 반응물 A가 B로도 C로도 변화되는 과정의 속도식은 두 과정의 속도식을 더한 값이다.



$v_1 = k_1[A]$ 이고  $v_2 = k_2[A]$ 이며 전체 반응속도  $v = v_1 + v_2 = (k_1 + k_2)[A]$ 이다.

## 아레니우스(속도상수 k의 온도 의존성)

$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$  (A: 장음폭,  $E_a$ : 활성화 에너지, R: 기체상수, T: 절대온도)

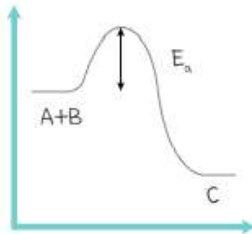
i) 식의 유도



① 충돌빈도 =  $z[A][B]$ ; 농도에 비례

② 배향 =  $p$

③ 활성화 에너지



$f = e^{-E_a/RT}$  (f: 활성화 에너지를 넘어가는 분자분율)

$$v = pzf[A][B]$$

$$k = pzf$$

$$k = A \cdot e^{-E_a/RT}$$

ii) 의미성

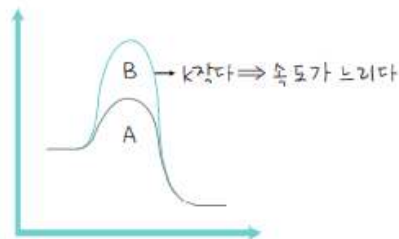
① A = 1로 가정

$$E_a = 0 \quad k = e^0 = 1$$

$$E_a = 1RT \quad k = e^{-1} = 0.37$$

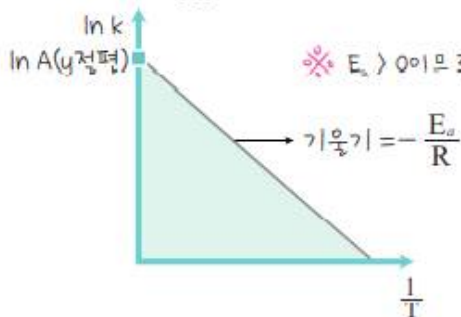
$$E_a = 2RT \quad k = e^{-2} = 0.14$$

→  $E_a$ 와 k는 반비례



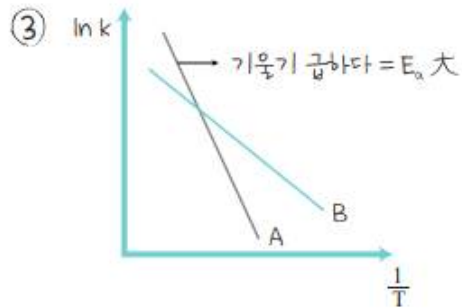
②  $k = A \cdot e^{-E_a/RT}$

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$$



- y절편으로부터 장음폭을 구할 수 있다.
- 기울기를 통해  $E_a$ 를 구할 수 있다.
- 온도를 높이면 k가 커진다(속도 빨라진다)





• 기울기가 급하다 =  $E_a$  大

• 온도가 높아지면  
 { A는 급하게 k 증가  
 B는 완만하게 k 증가

→  $E_a$ 가 큰 것이 온도를 높이면 반응속도가 더욱 급하게 빨라진다

④  $E_a$ , A가 온도에 무관하다고 가정

$$\begin{aligned} \ln k_1 &= -\frac{E_a}{RT_1} + \ln A \\ \ln k_2 &= -\frac{E_a}{RT_2} + \ln A \\ \hline \ln k_1 - \ln k_2 &= \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \end{aligned}$$

cf) Clausius-Clapeyron식

$$\ln P = -\frac{\Delta H_{\text{vap}}}{RT} + \frac{\Delta S_{\text{vap}}}{R}$$

cf) 속도상수 k의 성질

- ① 활성화 에너지( $E_a$ )와는 반비례한다.
- ② 온도가 증가하면 속도상수는 증가한다. 단, 활성화 에너지가 큰 반응은 속도상수가 더 큰 폭으로 증가한다. 예를 들어 발열 반응에서는 역반응의 활성화 에너지는 정반응의 활성화 에너지보다 크므로 온도를 높이면 역반응의 속도상수  $k_{-1}$ 은 정반응의 속도상수  $k_1$ 보다 더 큰 폭으로 증가하게 된다.
- ③ 정촉매를 사용하면 활성화 에너지가 낮아지므로 속도상수는 커지고 부촉매를 사용하면 활성화 에너지가 높아지므로 속도상수는 작아진다.
- ④ 반응물의 농도를 높이거나 낮추어도 속도상수는 변함이 없다. 즉 속도상수는 농도에 영향을 받지 않는다.

cf) 활성화 에너지( $E_a$ )의 성질

- ① 활성화 에너지( $E_a$ )는 속도상수 k와는 반비례한다.
- ② 온도가 증가하거나 감소하여도 활성화 에너지는 변함이 없다. 활성화 에너지에 영향을 주는 요인은 오직 촉매이다.

[문제]

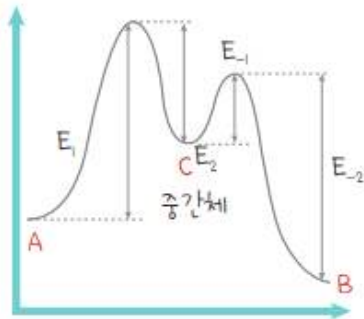
반응식  $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C \xrightleftharpoons[k_{-2}]{k_2} B$ 로 변하는 반응에서 각 단계의 속도상수를  $k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2}$ 라 하면  $k_2 > k_{-1} > k_1 > k_{-2}$  이다.

- (1) 전체 반응은 발열반응인가? 흡열반응인가?
- (2) A에서 B로 가는 과정에서 속도 결정 단계는?(X → Y로 표기)
- (3) A에서 B로 가는 과정에서 전이상태는 ( )개 있다.



해설)

$k$ 는  $E_a$ 와 반비례하므로  $E_{a2} < E_{a1} < E_a < E_{a2}$



- (1) 전체 반응은 발열반응인가? 흡열반응인가? 발열반응
- (2) A에서 B로 가는 과정에서 속도 결정 단계는?  $A \rightarrow C$
- (3) A에서 B로 가는 과정에서 전이상태는 (2)개 있다.

[문제]

100K에서의 속도상수보다 200K의 속도상수가 2배가 된다면 이 반응의 활성화 에너지는?

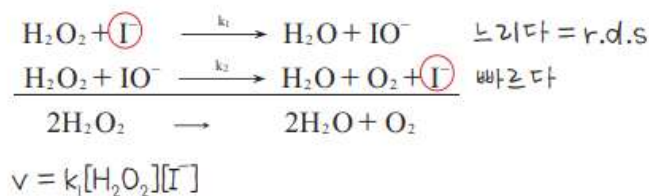
해설)

$$\ln k_1 - \ln k_2 = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

$$\ln \frac{1}{2} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{200} - \frac{1}{100} \right) \text{ 이므로 } E_a = 200 \times R \times \ln 2 \text{이다.}$$

## 촉매

: 들어갔다가 나오는 물질로 전체반응식에는 나오지 않지만 속도식에는 나올 수 있다



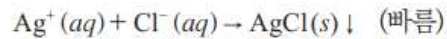
위 반응에서  $\text{I}^-$ 은 1단계에서 들어갔는데 2단계에서 그대로 회수되었으며 이를 촉매라고 한다. 촉매는 전체 반응식에는 나타나지 않으나 속도식에는 표현될 수 있다. 반면 중간체인  $\text{IO}^-$ 은 전체 반응식에도 속도식에도 나타나지 않는다.

cf) 촉매는 오직 활성화 에너지에 영향을 주므로 반응 속도를 빠르게 하거나 느리게 할 뿐이다. 따라서 촉매는  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ , 생성물의 양 등에는 영향을 주지 않는다.

- 반응속도에 영향을 미치는 요인

### (1) 반응물질 자체의 성질

반응속도는 결합의 재배열이 일어나지 않는 반응의 경우에는 빠르고, 결합의 재배열이 일어나는 반응의 경우에는 느리다. 그러므로 이온반응은 결합의 재배열이 없어 빠르고, 공유결합 물질의 반응은 결합의 재배열이 있으므로 느리다.



### (2) 농도

반응물질의 농도가 커질수록 입자의 충돌 횟수가 많아지므로 반응속도가 커진다. 반응 속도식에서도 구할 수 있다.  $v = k[\text{A}]^m[\text{B}]^n$ 의 식이므로 속도는 농도에 비례한다.

### (3) 온도

일반적으로 온도가 10℃ 상승함에 따라 반응속도는 2~3배 증가하며, 이것은 분자의 평균 운동에너지가 상승함에 따라 활성화 에너지 이상의 에너지를 갖게 되는 분자수가 증가하기 때문이다

### (4) 기체반응시의 압력

압력이 커지면 부피가 작아져 기체분자의 충돌 횟수가 증가하므로 반응속도가 커진다.  
그러나 액체나 고체에서는 압력 변화가 반응속도에 영향이 없다.

### (5) 촉매

촉매란 자신은 변하지 않고 반응속도만을 변화시키는 물질을 말한다. 촉매는 활성화에너지를 감소시켜 반응속도를 증가시키는 정촉매와 활성화 에너지는 증가시켜 반응속도를 감소시키는 부촉매가 있다.

### (6) 표면적

석탄의 연소반응에서 가루 석탄은 덩어리 석탄보다 더 잘 연소될 것이다. 이것은 표면적이 크면 클수록 반응속도가 빠르다는 것을 의미한다.

### (7) 빛

알칸의 할로젠화 반응에서는 빛을 쏘여주어야 반응이 쉽게 일어나므로 빛도 반응속도를 결정하는 요인이 된다.

