



CHAPTER

05

화학 반응 속도론

01 | 반응 속도와 속도식

1. 반응 속도
2. 속도식
3. 적분 속도식

02 | 반응 메커니즘

1. 반응 메커니즘
2. 반응 메커니즘과 속도식

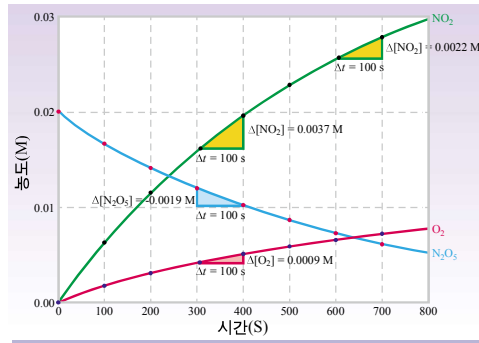
03 | 반응 속도 모형

1. 충돌 모형
2. 속도 상수의 온도 의존성
3. 촉매

1 반응 속도

- 농도-시간 그래프에서
- 평균 속도 : 두 점을 잇는 직선의 기울기
- 순간 속도 : 한 점에서 접선의 기울기

단위 시간 당 반응물 또는 생성물의 농도 변화량 (기체일 경우 압력으로도 표현 가능)



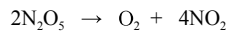
- (고유)반응 속도
- ← 계수로 나눈 반응 속도

$$r = \frac{d[O_2]}{dt} \times \frac{1}{1}$$

$$= \frac{d[NO_2]}{dt} \times \frac{1}{4}$$

$$= \frac{-d[N_2O_5]}{dt} \times \frac{1}{2}$$

- 각 화학종의 반응 속도
- = 계수 × 고유 반응 속도



물질마다 반응 속도가 다르다.

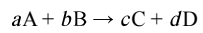
$$\begin{cases} N_2O_5 \text{의 소모 속도} = -\frac{\Delta[N_2O_5]}{\Delta t} \text{ or } -\frac{d[N_2O_5]}{dt} \\ O_2 \text{의 생성 속도} = \frac{\Delta[O_2]}{\Delta t} \text{ or } \frac{d[O_2]}{dt} \\ NO_2 \text{의 생성 속도} = \frac{\Delta[NO_2]}{\Delta t} \text{ or } \frac{d[NO_2]}{dt} \end{cases}$$

↓, 평균 반응 속도 ↓, 순간 반응 속도

2 속도식

(1) 속도식 ⇒ 반응 속도가 농도에 어떻게 의존하는가?

① 속도 상수와 반응 차수



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

반응 속도 [M/s]

(반응) 속도 상수 ≡ 온도와 촉매의 유무에 의해서만 바뀔 수 있다.

반응 차수
A에 대해 m차
B에 대해 n차
전체 반응 차수 : (m + n)차

반응물의 몰농도 : [M]

(일반적으로 역반응이 무시되는 조건에서 반응 속도를 고려하므로 생성물을 포함하지 않는다.)

* 속도 상수의 단위 & 전체 반응 차수

둘 중 하나를 알면 나머지 하나를 알아낼 수 있다.

속도 상수의 단위(변한다.)	전체 반응 차수
s^{-1}	1차
$M^{-2}s^{-1}$	3차
$M^{-(n-1)}s^{-1}$	n차

FAQ

음수 또는 분수의 반응 차수도 가능한가요?

FAQ

속도식에 반응물 이외에 다른 화학종이 포함되는 경우도 있나요?

- ② 속도식의 결정 i) 반응 차수 구하기
ii) 속도 상수 구하기

예제 5-1

- a. 다음 반응의 반응 차수와 $[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] = [\text{H}^+] = 1.0\text{M}$ 인 조건에서 Br^- 의 소모 속도를 구하시오.

하나의 반응이라도 화학종에 따라 반응 속도 및 속도 상수는 달라질 수 있다.

$\text{BrO}_3^-(aq) + 5\text{Br}^-(aq) + 6\text{H}^+(aq) \rightarrow 3\text{Br}_2(l) + 3\text{H}_2\text{O}(l)$				
실험	$[\text{BrO}_3^-]$ (mol/L)	$[\text{Br}^-]$ (mol/L)	$[\text{H}^+]$ (mol/L)	BrO_3^- 의 초기 소모 속도(mol/L·s)
1	0.10	0.10	0.10	8.0×10^{-4}
2	0.20	0.10	0.10	1.6×10^{-3}
3	0.20	0.20	0.10	3.2×10^{-3}
4	0.10	0.10	0.20	3.2×10^{-3}

$$-\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-]^x[\text{Br}^-]^y[\text{H}^+]^z \text{에서 실험 1~4의 자료를 이용하면}$$

반응 차수를 구할 수 있다.

$$\therefore -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = k[\text{BrO}_3^-]^1[\text{Br}^-]^1[\text{H}^+]^2$$

실험 1의 자료를 대입하면 $k = 8.0 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1} \leftarrow \text{BrO}_3^-$ 의 소모 속도에 대한 속도 상수

$[\text{BrO}_3^-] = [\text{Br}^-] = [\text{H}^+] = 1.0\text{M}$ 인 조건에서

$$\text{BrO}_3^- \text{의 소모 속도} = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} = 8.0 \times 1 \times 1 \times 1^2 = 8.0 \text{ M/s}$$

$$\therefore \text{Br}^- \text{의 소모 속도} = -\frac{d[\text{Br}^-]}{dt} = -\frac{d[\text{BrO}_3^-]}{dt} \times 5 = 4.0 \times 10 \text{ M/s}$$

• Br^- 의 소모 속도에 대한 속도 상수
= $4.0 \times 10 \text{ M}^{-3}\text{s}^{-1}$

- b. 다음 반응의 반응 차수와 $[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 1.0\text{M}$ 인 조건에서 A의 소모 속도를 구하시오.

$2\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D} + \text{E}$				
실험	$[\text{A}]$ (mol/L)	$[\text{B}]$ (mol/L)	$[\text{C}]$ (mol/L)	D의 초기 생성 속도 (mol/L·s)
1	0.20	0.20	0.20	2.4×10^{-6}
2	0.40	0.30	0.20	9.6×10^{-6}
3	0.20	0.30	0.20	2.4×10^{-6}
4	0.20	0.40	0.60	7.2×10^{-6}

$$\frac{d[\text{D}]}{dt} = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y[\text{C}]^z \quad \therefore \frac{d[\text{D}]}{dt} = k[\text{A}]^2[\text{B}]^1[\text{C}]^1 = k[\text{A}]^2[\text{C}]$$

실험 1의 자료를 대입하면 $k = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1} \leftarrow \text{D의 생성 속도에 대한 속도 상수}$

$[\text{A}] = [\text{B}] = [\text{C}] = 1.0\text{M}$ 인 조건에서

$$\text{D의 생성 속도} = \frac{d[\text{D}]}{dt} = 3.0 \times 10^{-4} \times 1^2 \times 1 = 3.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

$$\therefore \text{A의 소모 속도} = -\frac{d[\text{A}]}{dt} = -\frac{d[\text{D}]}{dt} \times 2 = 6.0 \times 10^{-4} \text{ M/s}$$

• A의 소모 속도에 대한 속도 상수
= $6.0 \times 10^{-4} \text{ M}^{-2}\text{s}^{-1}$

(2) 적분 속도식 : 반응물의 농도가 시간에 어떻게 의존하는가?

• 속도식이 한 종류의 반응물로만 표현되는 경우 분석 가능

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m \quad (m = 0, 1, 2)$$

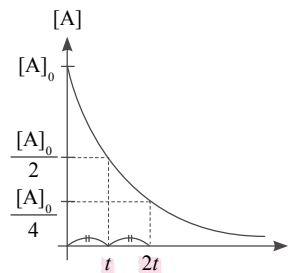
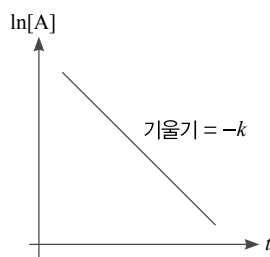
• 반감기($t_{1/2}$) : 반응물의 농도가 초기 농도의 $\frac{1}{2}$ 로 줄어드는데 걸리는 시간

① 1차 반응

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = k[A] \right)$$

• $\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$ (1차 반응의 적분 속도식)
농도 시간

• $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$ [농도에 무관하다.
일정하다.



Tip

1차 반응에서 반응물의 농도가 초기 농도의 $\frac{1}{a}$ 이 되는데 걸리는 시간

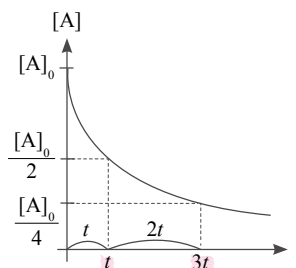
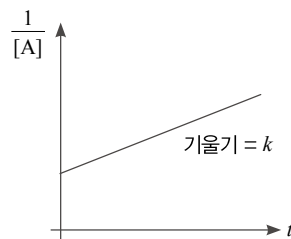
$$t_{1/a} = -\frac{\ln a}{k}$$

② 2차 반응

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

• $\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$ (2차 반응의 적분속도식)

• $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0}$ [농도에 반비례한다.
길어진다.

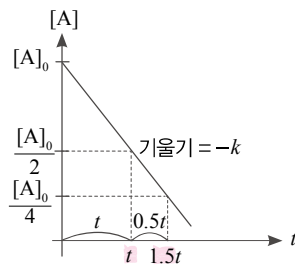


③ 0차 반응

$$\left(-\frac{d[A]}{dt} = k \right)$$

• $[A] = -kt + [A]_0$ (0차 반응의 적분 속도식)

• $t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$ [농도에 비례한다.
짧아진다.]



Tip

• 0차 반응 : 일정 시간이 지날 때마다 일정한 양이 감소

• 1차 반응 : 일정 시간이 지날 때마다 일정한 비율로 감소

ex) $A \rightarrow B$

시간(s)	[A]
0	10
10	8
20	i) 6이면 0차 ii) 6.4이면 1차 iii) 둘다 아니면 2차

④ 속도 상수와 적분 속도식

속도 상수 [농도 - 시간 직선 그래프의 기울기
반감기의 분모]

• 정리

	〈 적분 속도식 〉	〈 반감기 〉
0차 (그대로)	$[A] = -kt + [A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{[A]_0}{2k}$
1차 (ln)	$\ln[A] = -kt + \ln[A]_0$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$
2차 (역수)	$\frac{1}{[A]} = kt + \frac{1}{[A]_0}$	$t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k[A]_0}$

Tip

반감기가 2번 주어진다면 차수를 구할 수 있다.

ex) 첫 번째 반감기가 2분일때

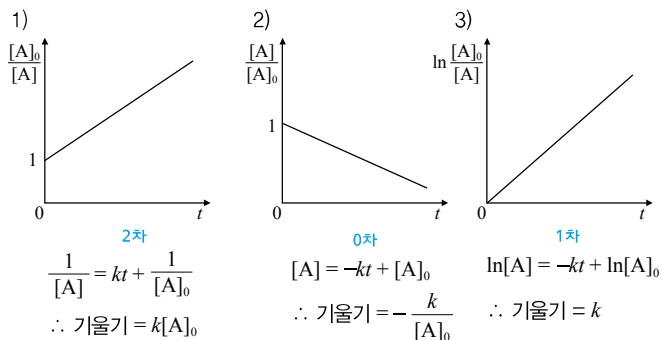
다음 반감기가

i) 1분이면 0차

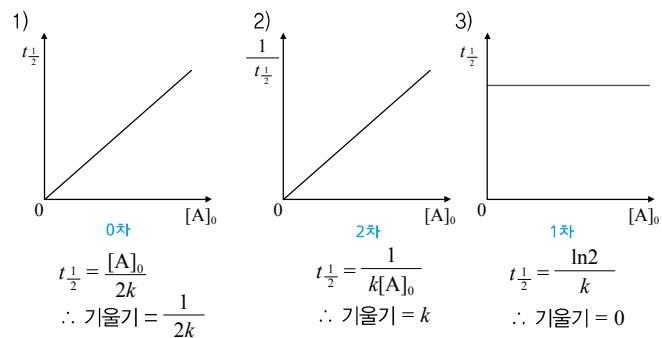
ii) 2분이면 1차

iii) 4분이면 2차

예제 5-2 그림은 $A \rightarrow B$ 반응에 대해서 A의 농도 $[A]$ 와 반응 시간(t) 사이의 관계를 나타낸 것이다. A의 반응 차수와 그래프의 기울기를 구하시오.



예제 5-3 그림은 $A \rightarrow B$ 반응에 대해서 A의 반감기($t_{1/2}$)와 A의 초기 농도($[A]_0$) 사이의 관계를 나타낸 것이다. A의 반응 차수와 그래프의 기울기를 구하시오.



예제 5-4 표는 $A \rightarrow B$ 반응에 대해서 A의 농도 $[A]$ 와 반응 시간(t) 사이의 관계를 나타낸 것이다. A의 반응 차수와 속도 상수를 구하시오.

1) 1차 $t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad \therefore k = \frac{\ln 2}{10} \text{ s}^{-1}$

A의 농도(M)	2	1	0.5
시간(s)	0	10	20

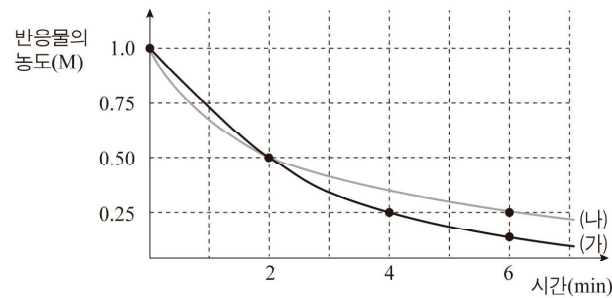
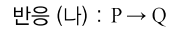
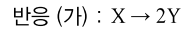
2) 2차 $t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad \therefore k = \frac{1}{10 \times 2} = 0.05 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$

A의 농도(M)	2	1	0.5
시간(s)	0	10	30

3) 0차 $t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2k} \quad \therefore k = \frac{2}{2 \times 10} = 0.1 \text{ Ms}^{-1}$

A의 농도(M)	2	1	0.5
시간(s)	0	10	15

예제 5-5 그림은 일정 온도 7에서 반응 (가)와 (나)의 반응물의 농도를 시간에 따라 측정한 결과를 나타낸 것이다.



온도 7에서 이 반응에 대해 다음 물음에 답하시오.(단, $\ln 2 = 0.70$ 이다.)

a. 반응 (가)와 (나)에서 반응 차수를 구하시오.

반감기가 2분으로 일정한 (가)는 1차

반감기가 2분에서 4분으로 증가하는 (나)는 2차이다.

b. 반응 시작 후 2분에서 (가)의 반응 속도
(나)의 반응 속도를 구하시오.

$$(가)에서 t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_{(가)}} = 2\text{min} \quad \therefore k_{(가)} = \frac{\ln 2}{2} = 0.35\text{min}^{-1}$$

$$(나)에서 t_{\frac{1}{2}} = \frac{1}{k_{(나)}[P]_0} = 2\text{min} \quad \therefore k_{(나)} = \frac{1}{2} = 0.5\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$$

$$\therefore \frac{(가)의 반응 속도}{(나)의 반응 속도} = \frac{0.35 \times 0.5}{0.5 \times (0.5)^2} = 1.4$$

c. 반응 시작 후 6분에서 생성물 Y와 Q의 농도를 구하시오.

$$\begin{array}{ccc} X & \rightarrow & 2Y \\ 1 & 0 & \\ -\frac{7}{8} & +\frac{7}{4} & \\ \hline \frac{1}{8} & \frac{7}{4} & \end{array} \quad \therefore [Y] = \frac{7}{4}\text{M} \quad \begin{array}{ccc} P & \rightarrow & Q \\ 1 & 0 & \\ -\frac{3}{4} & +\frac{3}{4} & \\ \hline \frac{1}{4} & \frac{3}{4} & \end{array} \quad \therefore [Q] = \frac{3}{4}\text{M}$$

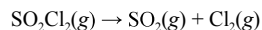
d. 반응물의 초기 농도가 2.0M인 경우 반감기는 반응 (가)가 반응 (나)의 몇 배인지 구하시오.

(가)는 반감기가 농도에 무관하므로 2min,

(나)는 반감기가 농도에 반비례하므로 1min이다.

따라서 반감기는 반응 (가)가 반응 (나)의 2배이다.

예제 5-6 다음은 일정한 온도에서 진행되는 SO_2Cl_2 의 분해 반응을 나타낸 것이다.



다음은 1.0M의 SO_2Cl_2 가 일정 부피의 진공 용기에서 분해되는 동안 시간에 따른 Cl_2 의 농도를 나타낸 것이다. 다음 물음에 답하시오.

시간 (min)	$[\text{Cl}_2]$ (mol/L)
0	0
1	0.33
2	0.50
3	0.60
4	0.66
5	0.72
6	0.75
7	0.78

a. SO_2Cl_2 의 분해 반응에 대한 반응 차수를 구하시오.

계수비를 고려하면 $[\text{Cl}_2] = 0.5\text{M}$, 0.75M 일 때 $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0.5\text{M}$, 0.25M 이다.
초기 농도는 1.0M이므로 반감기는 2min, 4min이고, 반감기가 길어지므로
반응 차수는 2이다.

b. 6분에서의 반응 속도는 초기 반응 속도의 몇 배인가?

6분에서 $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = 0.25\text{M}$ 로 초기 농도의 $\frac{1}{4}$ 배이므로
반응 속도는 $\frac{1}{4^2} = \frac{1}{16}$ 배이다.

c. 0~6분 사이에 SO_2Cl_2 의 평균 소모 속도는 6분에서의 순간 소모 속도의 몇 배인가?

반감기를 대입하여 속도 상수를 구하면 $t_{1/2} = \frac{1}{k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]_0}$ 에서
 $2 = \frac{1}{k \times 1} \therefore k = 0.5\text{M}^{-1}\text{min}^{-1}$ 이다.
 $\therefore$ 6분에서의 순간 소모 속도는 $k[\text{SO}_2\text{Cl}_2]^2 = 0.5 \times (0.25)^2 = \frac{1}{32}\text{M/min}$
0~6분 사이의 평균 소모 속도는 $\frac{-\Delta[\text{SO}_2\text{Cl}_2]}{\Delta t} = \frac{0.75}{6} = \frac{1}{8}\text{M/min}$
 $\therefore$ 4배

Tip

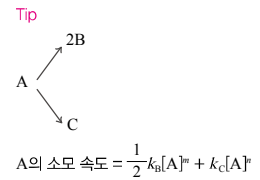
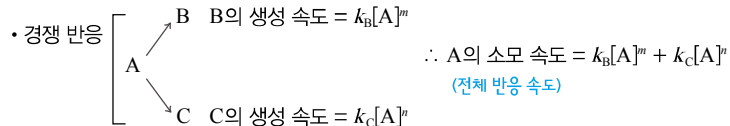
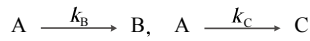
적분 속도식은 반응물의 농도에 대한 정보를 주므로 생성물의 농도가 필요한 경우 반응물의 농도 변화를 적분 속도식으로 먼저 구한 후 양론 계산을 한다.

d. 반응 시작 후 14분에서 SO_2 의 농도를 구하시오.

반감기는 2min, 4min, 8min으로 늘어난다. 그러므로 14분은 반감기가 3번 경과한 시점이고 $[\text{SO}_2\text{Cl}_2] = \frac{1}{8}\text{M}$ 이다. 반응한 SO_2Cl_2 의 농도는 $\frac{7}{8}\text{M}$ 이므로 계수비를 고려하면 생성된 SO_2 의 농도도 $\frac{7}{8}\text{M}$ 이다.

(3) 경쟁 반응의 해석

- A가 B or C가 되는 반응이 '동시에' 진행된다.



예제 5-7 다음은 반응물 A가 생성물 B 또는 C로 되는 반응 1, 2를 나타낸 것이며, k_B , k_C 는 반응 속도 상수이다.



300K과 400K에서 반응물 A의 초기 농도에 따른 B와 C의 생성 속도 및 반감기를 측정하 값은 다음과 같다.

온도	A의 초기 농도 [A] ₀ (M)	B의 초기 생성 속도 (M/s)	C의 초기 생성 속도 (M/s)	A의 반감기
300K	1.0	1.0×10^{-4}	6.0×10^{-3}	(가)
300K	2.0	2.0×10^{-4}	1.2×10^{-2}	(나)
400K	1.0	1.0×10^{-2}	6.0×10^{-2}	(다)

a. 반응 1과 반응 2의 반응 차수를 구하시오.

A의 초기 농도가 2배일 때, B의 초기 생성 속도와 C의 초기 생성 속도가 모두 2배가 되므로 반응 1과 반응 2는 모두 1차 반응이다.

b. (가)와 (나)의 크기를 비교하시오.

$$\text{B의 생성 속도} = k_B[A]$$

$$\text{C의 생성 속도} = k_C[A]$$

$$\therefore \text{A의 소모 속도} = k_B[A] + k_C[A] = (k_B + k_C)[A]$$

$$\therefore \text{A의 반감기} = \frac{\ln 2}{k_B + k_C} \propto \frac{1}{k_B + k_C}$$

반감기는 A의 초기 농도에 의존하지 않으므로 (가)와 (나)는 동일하다.

c. (다)를 구하시오. (단, $\ln 2 = 0.70$ 이다.)

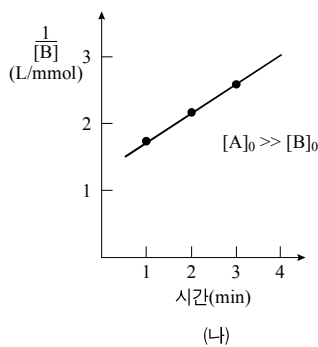
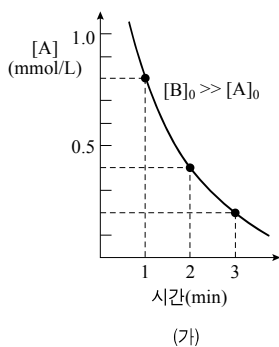
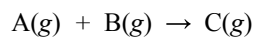
400K에서 A의 초기 농도와 속도를 대입하면

$$k_B = 1.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$k_C = 6.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$$

$$\therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_B + k_C} = \frac{0.7}{7.0 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}} = 10 \text{ s}$$

(4) 유사 반응 속도식의 해석



Tip

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]^m[B]^n$$

A에 대한 적분 속도식으로 분석하려면

- i) B에 대한 0차
- ii) $[A]_0 \ll [B]_0$
- iii) B는 촉매
- iv) 초기 농도비 = 계수비
($[B] = [A] \times \text{상수}$)

공통점 : A를 제외하고 상수 취급할 수 있어야 한다.

(가) $[B]_0 \gg [A]_0 \rightarrow [B]_0$ 를 상수 취급한다.

$$\therefore r = k[B]^n[A]^m \rightarrow r = k[B]_0^n \cdot [A]^m$$

$$= k' \cdot [A]^m$$

↓ 그래프 해석

$$\therefore -\frac{d[A]}{dt} = k'[A]^m$$

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k'} = \frac{\ln 2}{k[B]_0^n} = 1 \text{ min}$$

$$\therefore k = \frac{\ln 2}{[B]_0^n \times 1 \text{ min}}$$

FAQ

(나)에서 속도 상수는 k 와 $k[A]_0$ 중 무엇인가요?

(나) $[A]_0 \gg [B]_0 \rightarrow [A]_0$ 를 상수 취급한다.

$$\therefore r = k[A]^m[B]^n$$

$$= k[A]_0^m \cdot [B]^n$$

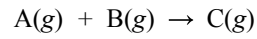
$$= k' [B]^n$$

↓ 그래프 해석

$$-\frac{d[B]}{dt} = k'[B]^n$$

$$\therefore \frac{1}{[B]} = k't + \frac{1}{[B]_0}$$

$$= \underbrace{k[A]_0^m}_{\text{기울기}} \cdot t + \frac{1}{[B]_0}$$



$[A]_0 = [B]_0 \rightarrow$ 반응이 진행되는 동안 $[A] = [B]$

(계수비 = 1 : 1)

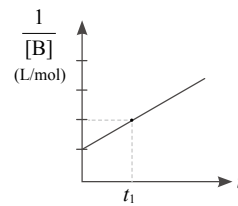
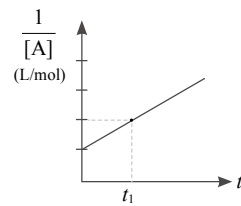
$$\therefore r = k[A]^m[B]^n \rightarrow r = k[A]^{m+n} = k[B]^{m+n}$$

초기 농도비 = 계수비인 경우 A와 B는 각각 $(m+n)$ 차인 것처럼

반응한다.

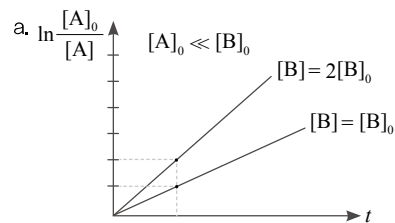
→ 전체 반응 차수

if) A와 B에 대해 각각 1차라면 겹으로는 각각 2차 반응으로 해석된다.



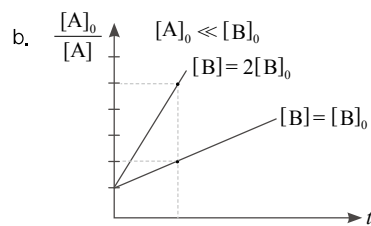
예제 5-8

그림은 A와 B가 반응하여 C를 생성하는 반응에 대한 자료이다. 각 반응에 대해 A와 B에 대한 반응 차수를 구하시오. (단, A의 초기 농도는 각 실험에서 일정하다.)



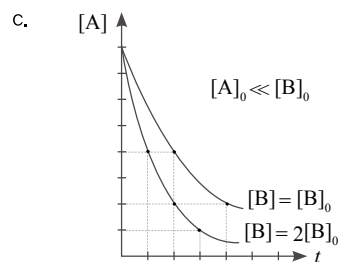
$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k[B]_0 t$$

A에 대해 1차
B에 대해 1차



$$\frac{[A]_0}{[A]} = k[B]_0^2 [A]_0 t + 1$$

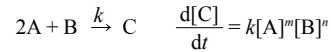
A에 대해 2차
B에 대해 2차



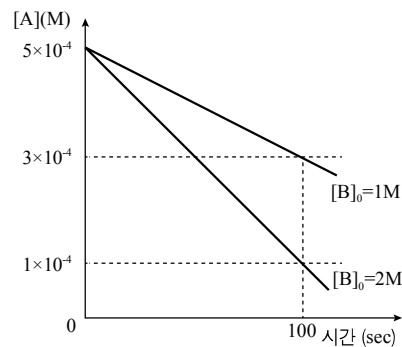
$$A의 t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k[B]_0}$$

A에 대해 1차
B에 대해 1차

예제 5-9 다음은 화합물 A와 B의 화학 반응식과 반응 속도식이다.



m 과 n 은 반응 차수이고, k 는 반응 속도 상수이다. 그림은 B의 초기 농도가 1M, 2M일 때, 반응 시간에 따른 A의 농도 변화를 나타낸 것이다. 다음 물음에 답하시오. (단, $\ln 2 = 0.70$ 이다.)



a. m 과 n 을 구하시오.

$$-\frac{d[A]}{dt} = \frac{d[C]}{dt} \times 2 = 2k[A]^m[B]^n, [B]_0 \gg [A]_0 \text{이므로 } [B]_0 \text{를 상수 취급하면}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[B]_0^n[A]^m \text{에서 그래프의 개형을 통해 } m = 0 \text{임을 알 수 있다.}$$

A에 대한 0차 적분 속도식은 $[A] = -2k[B]_0^n t + [A]_0$ 이고

$[B]_0$ 가 2배일때 기울기의 크기가 2배이므로 $n = 1$ 이다. $\therefore m = 0, n = 1$

b. A와 B의 초기 농도가 각각 1M일 때 A의 소모 속도를 구하시오.

$$[B]_0 = 1M \text{일때 기울기의 크기} = 2k = \frac{2 \times 10^{-4}}{100} \quad \therefore k = 10^{-6} s^{-1}$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[B]_0 = 2 \times 10^{-6} M/s$$

c. A와 B의 초기 농도가 각각 1M일 때 C의 생성 속도를 구하시오.

$$C \text{의 생성 속도} = \frac{1}{2} \times A \text{의 소모 속도} = 10^{-6} M/s$$

d. $[A]_0 = 10^{-5} M$, $[B]_0 = 1M$ 일 때 A의 반감기를 구하시오.

$$-\frac{d[A]}{dt} = 2k[B]_0 \quad \therefore t_{1/2} = \frac{[A]_0}{2 \times 2k[B]_0} = \frac{10^{-5}}{4 \times 10^{-6}} = 2.5s$$

e. $[A]_0 = 1M$, $[B]_0 = 10^{-5} M$ 일 때 B의 반감기를 구하시오.

$$-\frac{d[B]}{dt} = k[B] \quad \therefore t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} = \frac{7 \times 10^{-1}}{10^{-6}} = 7 \times 10^5 s$$

각 화학종의 계수가 다른 경우 각 화학종의 반응 속도에 대한 속도 상수도 다르다.

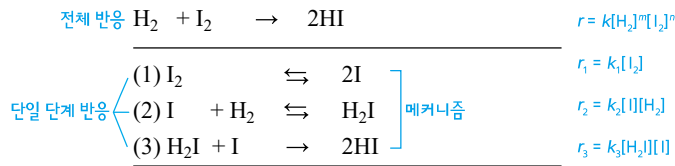
계수비 = 속도 상수의 비

1 반응 메커니즘

• 반응 메커니즘이란?

전체 반응을 단일 단계 반응으로 풀어서 자세히 나타낸 것

(1) 단일 단계 반응 : 분자 수준에서, 반응물들의 직접적인 충돌에 의한 실제 반응을 나타낸 것



• 합당한 반응 메커니즘이 되기 위한 조건은?

[단일 단계 반응들의 합 = 전체 반응
실험으로 결정된 속도식을 반응 메커니즘으로 설명할 수 있어야 한다.]

• 단일 단계 반응이라는 조건이 문제에 주어지면,

i) 계수 = 반응 차수

ii) 평형 상수 $K = \frac{k_f(\text{정반응 속도 상수})}{k_r(\text{역반응 속도 상수})} \rightarrow \text{속도 상수의 단위가 atm인 경우 } K_p, \text{ M인 경우 } K_c$

• 단일 단계 반응 $\rightleftharpoons$ 계수 = 반응 차수 $\rightleftharpoons K = \frac{k_f}{k_r}$

(2) 분자도 : 단일 단계 반응에서, 반응에 참여하는 반응 분자수

분자도 1 $\rightarrow$ 단분자 반응 ex) $\text{A} \rightarrow \text{B}$
 분자도 2 $\rightarrow$ 이분자 반응 ex) $\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}, 2\text{A} \rightarrow \text{B}$
 분자도 3 $\rightarrow$ 삼분자 반응 ex) $\text{A} + \text{B} + \text{C} \rightarrow \text{D}, 2\text{A} + \text{B} \rightarrow \text{C}, 3\text{A} \rightarrow \text{B}$

ex) i) $\text{A} + \text{A} \rightarrow \text{B} + \text{B}$

ii) $\text{A} \rightarrow \text{B}$

두 반응이 모두 단일 단계 반응이라면,

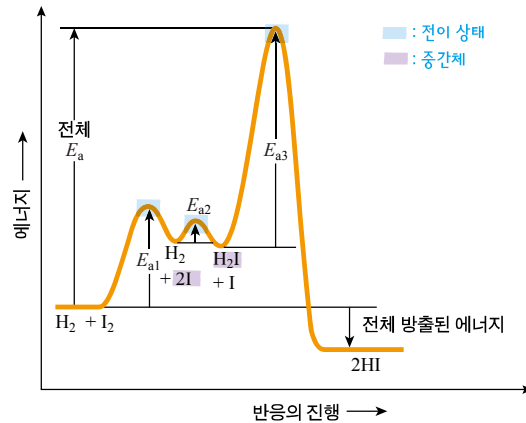
i)는 A 2개가 충돌해서 B 2개가 나오는 반응이다. $r = k[\text{A}][\text{A}] = k[\text{A}]^2$

ii)는 A가 B로 바뀌는 반응이다. $r = k[\text{A}]$

(3) 반응 중간체와 전이 상태

• 활성화 에너지(E_a)
반응물과 활성화물(전이 상태) 사이의
에너지 차이

	반응 전	반응 후
반응물	○	×
생성물	×	○
중간체	×	×
촉매	○	○



• (반응)중간체란?

메커니즘상의 한 단계에서 생성된 후, 다음 단계들 중에서 소모되어, 전체 반응식에는 나타나지 않는 물질

• 전이 상태란?

반응 과정에서 반응 분자들의 에너지가 최대인 상태이다. 전이 상태에 있는 물질을 활성화물 or 활성화 착물이라고 한다.

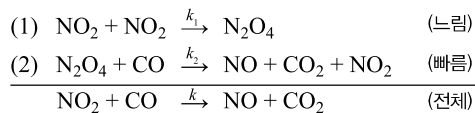
2 반응 메커니즘과 속도식

첫 번째 반응이 속도 결정 단계인 경우
중간체가 속도식에 포함되지 않는다.

• 속도 결정 단계 : 가장 느린 단계, k 가 가장 작은 단계, E_a 가 가장 큰 단계

(1) 첫 번째 단계가 속도 결정 단계인 경우

모든 반응에 속도 결정 단계가 존재하
는 것은 아니다.



메커니즘 상의
반응은 단일 단계
반응이므로
"계수 = 반응 차수"

$$\begin{aligned}
 r_1 &= k_1[\text{NO}_2]^2 \\
 r_2 &= k_2[\text{N}_2\text{O}_4][\text{CO}] \\
 r &= k[\text{NO}_2]^2[\text{CO}]
 \end{aligned}$$

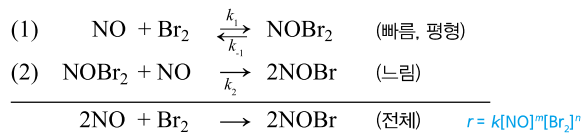
→ 첫 번째 단계가 속도 결정 단계이므로,

'전체 반응 속도 (r) = 첫 번째 단계의 속도 (r_1)'라고 생각한다.

$$\begin{aligned}
 r &= r_1 = k_1[\text{NO}_2]^2 \\
 (\text{rds}) &\Rightarrow \begin{cases} k = k_1 \\ \text{CO에 대해서 0차} \\ \text{NO}_2에 대해서 2차} \end{cases}
 \end{aligned}$$

(2) 두 번째 이후 단계가 속도 결정 단계인 경우(사전 평형)

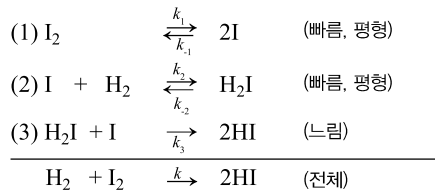
→ 속도식에 중간체가 포함될 수 있다.



- 사전 평형 근사란? 속도 결정 단계 이전의 단계들을 모두 평형 상태로 가정한다.
첫 번째 단계 → (동적)평형 상태로 가정한다.

• NO의 소모 속도 = NOBr의 생성 속도(속도 결정 단계의 계수로 비교하지 않도록 주의)

$$\begin{aligned}
 & \therefore r_1 = r_{-1} \\
 & k_1[\text{NO}][\text{Br}_2] = k_{-1}[\text{NOBr}_2] \\
 & \therefore [\text{NOBr}_2] = \frac{k_1}{k_{-1}} [\text{NO}][\text{Br}_2] \\
 & \bullet r = r_2 = k_2[\text{NOBr}_2][\text{NO}] \quad \text{중간체} \\
 & \quad \text{rds} \\
 & = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \\
 & \quad = k \\
 & \bullet -\frac{d[\text{Br}_2]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2] \\
 & \quad -\frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{NOBr}]}{dt} = 2 \times \frac{k_1 \cdot k_2}{k_{-1}} [\text{NO}]^2 [\text{Br}_2]
 \end{aligned}$$



- 사전 평형 근사: $r_1 = r_{-1}$ $r_2 = r_{-2}$
 $k_1[\text{I}_2] = k_{-1}[\text{I}]^2$ $k_2[\text{I}][\text{H}_2] = k_{-2}[\text{H}_2\text{I}]$

$$\begin{aligned}
 & k_1[\text{I}_2] = k_{-1}[\text{I}]^2 \\
 & \quad \times \quad \times \\
 & k_2[\text{I}][\text{H}_2] = k_{-2}[\text{H}_2\text{I}] \\
 & \quad \parallel \quad \parallel \\
 & k_1 k_2 [\text{I}_2][\text{I}][\text{H}_2] = k_{-1} k_{-2} [\text{I}]^2 [\text{H}_2\text{I}] \\
 & k_1 k_2 [\text{I}_2][\text{H}_2] = k_{-1} k_{-2} [\text{I}][\text{H}_2\text{I}] \\
 & r = r_3 = k_3 [\text{H}_2\text{I}][\text{I}] = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot k_3}{k_{-1} \cdot k_{-2}} [\text{I}_2][\text{H}_2]
 \end{aligned}$$

$$\therefore k = \frac{k_3 \cdot k_2 \cdot k_1}{k_{-2} \cdot k_{-1}} \cdot \begin{cases} \text{I}_2 \text{에 대해서 1차} \\ \text{H}_2 \text{에 대해서 1차} \end{cases}$$

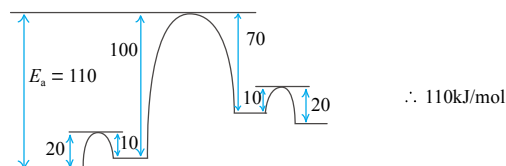
예제 5-10 표는 A와 B가 반응하여 P가 생성되는 반응의 반응 메커니즘과 각 단계의 활성화 에너지를 나타낸 것이다.

단계	반응식	정반응 E_a (kJ/mol)	역반응 E_a (kJ/mol)
1	$A + A \rightleftharpoons A_2$	20	10
2	$A_2 + B \rightleftharpoons C$	100	70
3	$B + C \rightleftharpoons P$	10	20

a. 전체 반응식을 구하시오.

단계 1~3을 더하면, $2A + 2B \rightarrow P$ 이다.

b. 전체 반응의 활성화 에너지를 구하시오.



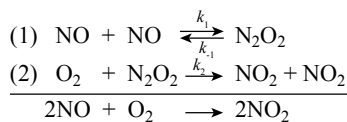
c. 전체 반응에 대한 속도식을 사전 평형 근사를 이용해서 구하시오.

$$\begin{aligned}
 r &= r_2 = k_2[A_2][B] \\
 r_1 &= r_{-1} \\
 k_1[A]^2 &= k_{-1}[A_2] \\
 \therefore [A_2] &= \frac{k_1}{k_{-1}}[A]^2 \\
 \therefore r &= \frac{k_1 k_2}{k_{-1}}[A]^2[B]
 \end{aligned}$$

(3) 정류 상태 근사법

: 중간체의 생성속도 = 중간체의 소모속도

* 핵심: 반응성이 큰 중간체의 농도가 반응이 진행되는 동안 거의 일정하다고 가정



$$\text{NO}_2 \text{의 생성 속도} = 2k_2[\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

중간체: N_2O_2

$$\text{N}_2\text{O}_2 \text{의 생성 속도} = \text{N}_2\text{O}_2 \text{의 소모 속도}$$

$$k_1[\text{NO}]^2 = k_{-1}[\text{N}_2\text{O}_2] + k_2[\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2]$$

$$\therefore [\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{k_1[\text{NO}]^2}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]}$$

$$\therefore \text{NO}_2 \text{의 생성 속도} = 2k_2[\text{O}_2][\text{N}_2\text{O}_2] = \frac{2k_1 k_2 [\text{NO}]^2 [\text{O}_2]}{k_{-1} + k_2[\text{O}_2]}$$

k_1, k_{-1}, k_2 는 각 단계의 고유 반응 속도에 대한 속도 상수로 가정

FAQ

문제에서 사전 평형 근사를 사용할지 정류 상태 근사를 사용할지 어떻게 구별해야 하나요?

1 충돌 모형

(1) 유효 충돌

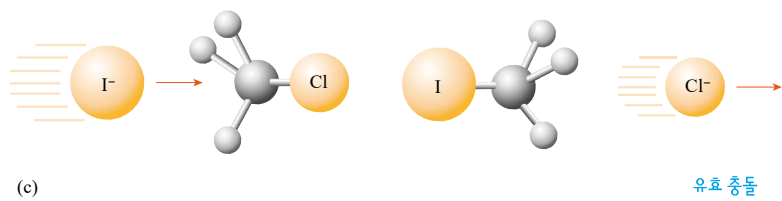
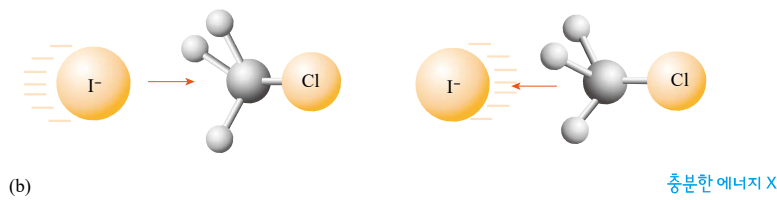
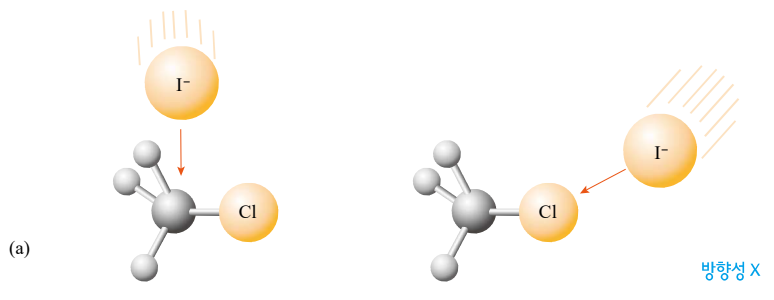
• 반응의 전제 조건 : '충돌'이 있어야 한다.

but!! '적절한 방향'의 충돌이 있어야 하고, 충돌하는 입자가 '충분한 에너지'
(E_a 이상의 에너지)를 가져야 한다.

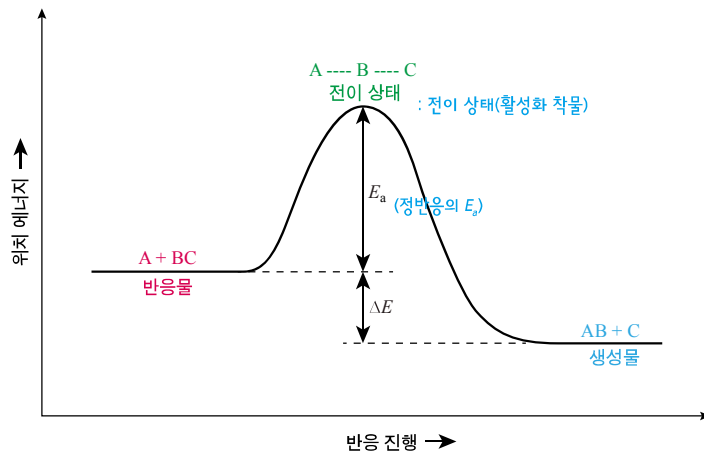
• 결론

$$k = A \cdot e^{\frac{E}{RT}} = \frac{A}{e^{\frac{E}{RT}}}$$

$$\ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A$$

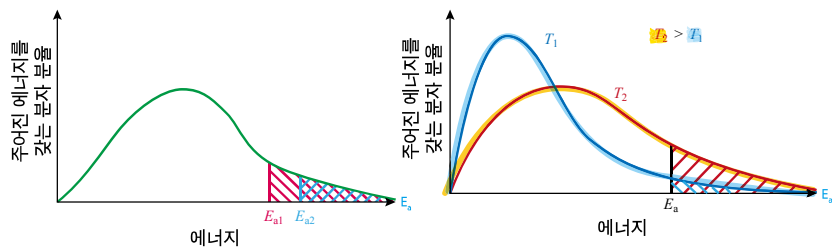


(2) 활성화 에너지와 온도



FAQ

온도를 변화시키면 활성화 에너지는 어떻게 바뀌나요?

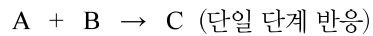


★ 해석 : E_a가 낮을수록
T가 높을수록] 반응 가능한 입자수 ↑ → 반응 속도 ↑

2 속도 상수의 온도 의존성 : 아레니우스 식

↳ 속도 상수의 온도 의존성

$$\begin{cases} k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \\ \ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) + \ln A \end{cases}$$



(1) 충돌 빈도 상수 (Z)

$[A], [B]$ (A와 B의 농도)를 충돌 빈도로 바꿔주는 비례 상수

(2) 입체 인자 (p)

$$p = \frac{\text{적절한 방향의 충돌 수}}{\text{전체 충돌 수}} \quad (0 \leq p \leq 1)$$

(3) 충돌 분율 (f)

$$f = \frac{\text{반응을 일으키는데 충분한 에너지를 가진 충돌 수}}{\text{전체 충돌 수}} \quad (0 \leq f \leq 1)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow r &= k[A][B] \\ &= [A][B] \times Z \times p \times f \\ \therefore k &= Z \times p \times f \\ &= A \times e^{-\frac{E_a}{RT}} \end{aligned}$$

A : 아레니우스 인자 (찾음물)
→ 속도 상수와 단위가 동일하다.

f 에 관여할 수 있는 조건

$$\begin{cases} E_a : \text{반응을 일으키는데 필요한 최소 에너지} \\ T \propto \text{평균 운동 에너지} \end{cases}$$

$$\begin{aligned} \therefore E_a \downarrow &\Rightarrow f \uparrow \\ T \uparrow &\Rightarrow f \uparrow \end{aligned}$$

(4) 아레니우스식

- i) 충돌 빈도 $\propto A, B$ 의 농도 $\therefore$ 충돌 빈도 $= Z[A][B]$
- ii) 반응은 '적절한 배향의 충돌'을 해야 한다. $\Rightarrow Z[A][B] \times p$
- iii) 반응은 '반응을 일으키는데 충분한 에너지를 가진 입자가 충돌'해야 한다.

$$\Rightarrow Z[A][B] \times p \times f$$

$$\therefore \text{반응 속도 } r = [A][B] \times Z \times p \times f = k[A][B] \text{ 가 된다.}$$

$$\therefore \text{반응 속도 상수 } k = Z \times p \times f \text{ 이다.}$$

↓
 A 로 치환 (A : 아레니우스 인자 or 찾아물)

$$\therefore \text{반응 속도 상수 } k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ (아레니우스 식)}$$

$$\left. \begin{matrix} T \uparrow \\ E_a \downarrow \end{matrix} \right\} \Rightarrow k \uparrow$$

• 아레니우스 인자(찾음물)

[T 에 무관하다고 가정

[k 와 단위가 동일

(5) 아레니우스 식의 활용

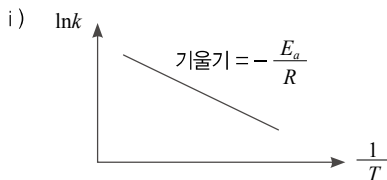
① 활성화 에너지가 속도 상수의 온도 의존성에 미치는 영향

• 온도 의존성 4가지

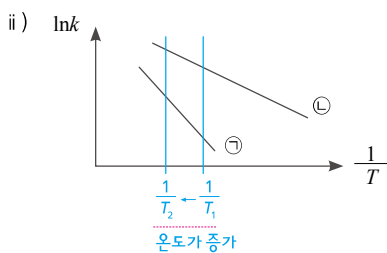
$$\begin{cases} \ln k = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \ln A \\ \ln K = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S^\circ}{R} \\ \ln P_{\text{증기}} = -\frac{\Delta H_{\text{증발}}^\circ}{R} \left(\frac{1}{T}\right) + \frac{\Delta S_{\text{증발}}^\circ}{R} \\ \Delta G = \Delta H - T\Delta S \end{cases}$$

FAQ

기울기가 크면 변화량이 큰 것 아닌가요?



$T \uparrow \Rightarrow k \uparrow$
(온도가 증가하면, 속도 상수 k 는 무조건 증가)



E_a 의 크기는? ㉠ > ㉡
 E_a 가 클수록 온도 변화에 따른 k 의 변화율이 크다. (주의: k 의 변화량이 아니다.)

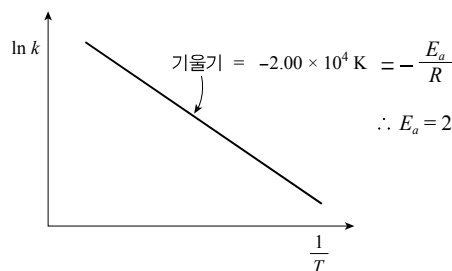
ex)

	$T_1 \xrightarrow{\text{증가}} T_2$	E_a
k_1	10 $\xrightarrow{2\text{배}}$ 20	E_{a1}
k_2	100 $\xrightarrow{6\text{배}}$ 120	E_{a2}

$\therefore E_{a1} > E_{a2}$

② 활성화 에너지 구하기

i) 직선 그래프의 기울기가 주어지는 경우



$$\therefore E_a = 2.00 \times 10^4 \text{ K} \times R$$

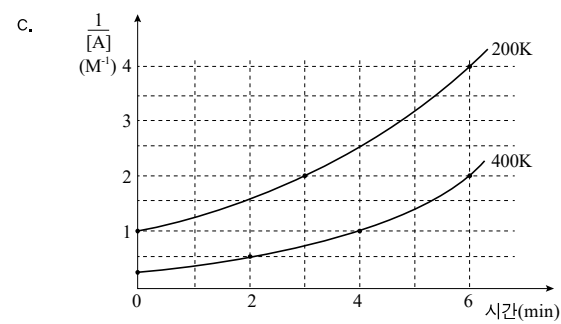
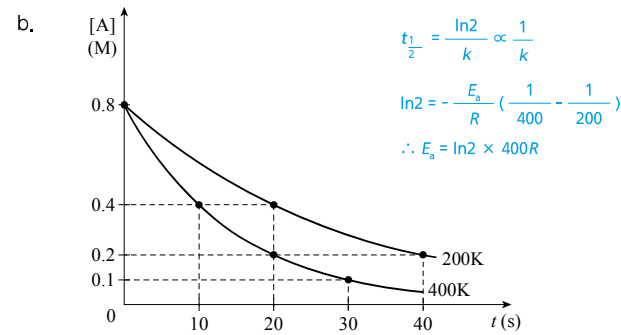
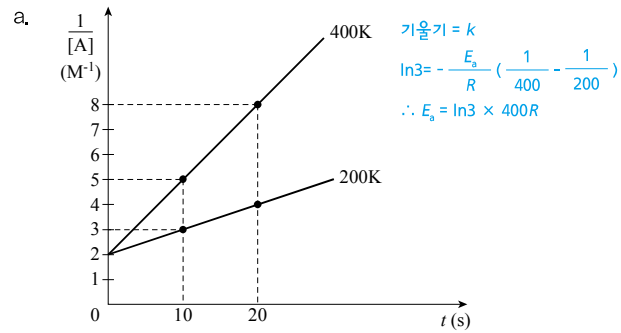
Tip

활성화 에너지를 구하기 위해서 두 온도에서 정확한 속도 상수의 값이 필요한 것은 아니다, 속도 상수의 변화에 대한 비율만 알고 있으면 계산이 가능하다.

ii) 두 온도에서 속도 상수의 비를 구할 수 있는 경우

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

예제 5-11 그림은 $A \rightarrow B$ 반응에 대해서 A의 농도 $[A]$ 와 반응 시간(t) 사이의 관계를 나타낸 것이다. 이 반응의 활성화 에너지를 구하시오.(단, 기체 상수는 $R \text{ kJ/mol}\cdot\text{K}$ 이다.)



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

$$\ln \frac{3}{2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{400} - \frac{1}{200} \right)$$

$$\therefore E_a = \ln \frac{3}{2} \times 400R$$

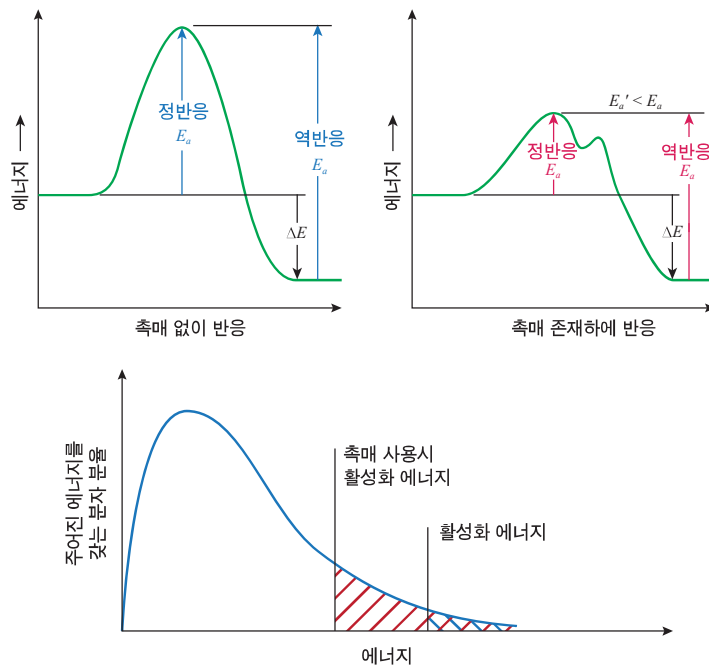
3 촉매

(1) 촉매의 작용 원리

반응 경로를 바꿔서 E_a 를 변화시키는 물질
 반응 속도, 속도 상수(k), 평형 도달 시간 등을 변화시킨다.
 평형 상수(K), ΔE , ΔH , ΔS , ΔG 등은 촉매의 유무에 영향을 받지 않는다.

FAQ

촉매의 농도를 증가시키면 활성화 에너지는 어떻게 바뀌나요?



(2) 정촉매와 부촉매

- ① 정촉매 : E_a 를 낮춰준다. (정반응 속도, 역반응 속도 모두 증가한다.
 $\rightarrow \therefore$ 평형 도달 시간이 감소한다.)
- ② 부촉매 : E_a 를 높여준다. (정반응 속도, 역반응 속도 모두 감소한다.
 $\rightarrow \therefore$ 평형 도달 시간이 증가한다.)

(3) 균일 촉매와 불균일 촉매

- ① 균일 촉매 : 반응물과 동일한 상의 촉매, 활성이 좋다.
- ② 불균일 촉매 : 반응물과 다른 상의 촉매, 제거(분리)가 쉽다.