Chapter 10. 화학반응 속도론

8. 반응 메커니즘

어떤 반응은 반응물로부터 생성물이 될 때 하나 혹은 그 이상의 대단히 많은 단계를 포함할 수 있다.

예) $N_2O_5(g)$의 분해반응

$$N_2O_5 + N_2O_5 \rightarrow N_2O_5^* + N_2O_5$$
$$N_2O_5^* \rightarrow NO_2 + NO_3$$
$$NO_2 + NO_3 \rightarrow NO + NO_2 + O_2$$
$$NO + NO_3 \rightarrow 2NO_2$$

위 예에서 각 단계는 어떤 전환이 일어나는 간단한 과정이므로 각각의 단계를 **단일단계과정**(elementary process)

이라고 한다. 전체 반응을 이루는 단일단계과정의 집합을 **반응 메카니즘**(reaction mechanism)이라고 한다.

1) 단일단계과정

단일단계과정은 **분자도**(molecularity), 즉 과정에 참여하는 분자수에 따라 분류된다.

단일단계과정에서 분자수와 반응차수는 같다.

① 일분자 과정 (unimolecular process)

반응물 분자 하나만이 관여하는 과정으로, 활성화된 한 분자의 분해 혹은 자리옮김(rearrangement) 반응을 예로 들 수 있다.

예) $O_3^* \rightarrow O_2 + O$

② 이분자 과정 (bimolecular process)

두 분자가 포함된 반응이다.

예) $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2$

③ 삼분자 과정 (termolecular process)

세 분자가 관련된 단일단계과정이며, 대부분의 삼분자 과정은 두 입자가 결합하는 과정으로 화학결합이 형성될 때 방출되는 여분의 에너지를 제거하는 역할을 담당하는 제3의 입자가 포함된다.

예) $O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$

2) 메카니즘과 속도법칙

3A + 2B → C + D

메카니즘 : A + B → E + F (slow : k_1)

A + E → H

A + F → G

H + G + B → C + D

이 연속적인 과정에서 가장 느린 단일단계과정을 **속도결정단계**(rate determining step) 라고 한다.

이 전체 반응의 속도법칙은 다음과 같다.

$$-\frac{1}{3}\frac{d[A]}{dt} = k_1[A][B]$$

예 1) NO_2와 F_2의 다음 반응은 2차 속도법칙을 따른다.

$$2NO_2 + F_2 \rightarrow 2NO_2F$$

$$-\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k_{\exp}[NO_2][F_2]$$

[메카니즘 예측]

속도법칙은 NO_2와 F_2가 모두 속도결정단계에 포함됨을 알려준다. 그러나 화학양론은 NO_2 1분자와 F_2 1분자 사이의 최초 반응에서 NO_2F 외에 무엇인가가 생성되어야 함을 나타낸다. 이 두 사실은 반응에 대하여 다음과 같은 그럴듯한 메카니즘을 제시해준다.

단계 1 : $NO_2 + F_2 \xleftrightarrow{k_1} NO_2F + F$ (느림)

단계 2 : $F + NO_2 \xleftrightarrow{k_2} NO_2F$ (빠름)

단계1의 이분자 과정이 속도결정단계이므로 전체 반응의 속도법칙은 단계1과 마찬가지로 2차이다. 그러므로 전체 반응의 속도상수 k_{exp}는 k_1과 같아야 한다.

예 2) 기체 상태의 수소와 브롬의 반응

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

실험적으로 이 반응은 3/2차 속도법칙을 따른다.

$$\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k[H_2][Br_2]^{1/2}$$

상당한 실험결과에 의하면 메카니즘은 다음과 같다.

단계 1 : $Br_2 + M \xleftrightarrow{k_1} 2Br + M$ (빠른 평형)

단계 2 : $2Br + M \xleftrightarrow{k_{-1}} Br_2 + M$ (빠른 평형)

단계 3 : $Br + H_2 \xleftrightarrow{k2} HBr + H$ (느림)

단계 4 : $H + Br_2 \xleftrightarrow{k_3} HBr + Br$ (빠름)

[메카니즘 설명]

단계 1과 2는 분자상태와 원자상태의 브롬 사이에 빨리 일어나는 평형반응이다. 기호 M은 Br_2와 충돌하여 Br_2를 분해하게 할 수 있고, 또한 한 쌍의 원자가 결합할 수 있도록 그들로부터 여분의 에너지를 제거할 수 있는 분자를 나타낸다. 단계 3과 4는 수소와 브롬을 브롬원자의 알짜 손실없이 HBr로 전환한다. 속도결정단계는 Br과 H_2 사이의 반응이다. 그러므로 그 반응의 속도는 다음 식으로 주어진다.

$$\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k_2[H_2][Br] \cdots\cdots (1)$$

속도법칙을 Br_2의 농도로 표시하기 위해 Br와 Br_2 사이의 평형관계를 사용한다.

$$Br_2 \leftrightarrow 2Br$$

$$K_{eq} = \frac{[Br]^2}{[Br_2]}$$

$$[Br] = \sqrt{K_{eq}[Br_{2]}}$$

이것을 식(1)에 대입하면 다음과 같다.

$$\frac{1}{2}\frac{d[HBr]}{dt} = k_2 K_{eq}^{1/2}[H_2][Br_2]^{1/2}$$

이 식으로부터 실제로 실험에 의한 속도상수는 k_2와 $K_{eq}^{1/2}$의 곱임을 알 수 있다.

어떤 반응의 메카니즘의 가장 중요한 실마리는 속도법칙이다. 속도법칙으로부터 속도결정단계의 생성물이 무엇인가를 결정하기 위해서는 화학적 상상력과 여러 가지 화학의 지식 및 원리를 적용하여야 한다. 또한 반응 메카니즘의 선정에 있어서 속도법칙 뿐만 아니라 분광학 스펙트럼 등 모든 가능한 지식을 사용하여야 한다.

9. 정류상태 근사법

반응 메카니즘의 전체 단계가 비슷한 속도로 진행되는 경우에 정확한 속도식은 대단히 복잡하게 되는데 **정류상태 근사법** (Steady-State Approximation)을 적용하여 대개의 경우 간단하게 속도식을 찾을 수 있다. 정류상태 근사법은 반응 메카니즘에서 하나의 **반응 중간체** (reaction intermediate)를 선택하고, 중간체는 생성되자마자 소멸하며 그 농도가 일정하다고 가정하고 농도를 계산하는 방법이다.

단계 1 : $A + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} A^* + M$

단계 2 : $A^* \xleftarrow{k_2} B + C$

충돌에 의하여 반응이 시작되어 A분자가 가열될 때 들뜬 분자 A*가 생성되기 시작한다. 처음에 A*의 농도는 상당히 빠르게 증가하지만 농도가 높아갈수록 활성을 잃거나 생성물로 분해하기 시작한다. 따라서 A^*가 생성되는 속도와 A^*가 분해되는 속도가 꼭 같이 되는 상태에 도달되는 것을 예상할 수 있다. 이런 점에 도달하면 A^*의 농도는 어떤 값을 가지고 시간이 경과하여도 거의 변화하지 않는다.
이 정류상태농도 (steady-state concentration)를 다음과 같이 구할 수 있다.

$$A^*\text{의생성속도} = A^*\text{의분해속도}$$

$$k_1[A][M] = k_{-1}[A^*][M] + k_2[A^*]$$

$$[A^*] = \frac{k_1[A][M]}{k_{-1}[M] + k} \cdots\cdots (2)$$

반응속도가

$$\frac{d[B]}{dt} = k_2[A^*]$$

이므로 A*에 대한 정류상태식(식2)을 대입하면 다음과 같은 속도식의 일반형을 얻을 수 있다.

$$\frac{d[B]}{dt} = \frac{k_1 k_2[A][M]}{k_{-1}[M] + k_2}$$

10. 효소 촉매 반응

효소(enzyme : E)는 촉매로서 작용대상인 **기질**(substrate : S)이라고 하는 분자와 회합하거나 착물을

형성함으로써 기능을 발휘한다. **효소-기질 착물**(enzyme-substrate complex : ES)은 분해되어 반응 기질과 자유 효소로 되돌아가거나 자유 효소와 생성물(P) 분자로 될 수 있다.

$$E + S \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} ES$$

$$ES \xleftarrow{k_2} E + P$$

생성물이 나타나는 속도를 V라 하면 속도식은 아래와 같이 된다.

$$\frac{d[P]}{dt} = V = k_2[ES] \cdots\cdots (3)$$

정류 상태에서 ES의 생성과 분해속도가 같으므로 다음과 같다.

$$k_1[E][S] = (k_1 + k_2)[ES] \cdots\cdots (4)$$

이 식에서 자유 효소 E의 농도를 알 수 없으므로, 효소에 관한 다음과 같은 물질 균형식을 쓸 수 있다.

$$[E_0] = [E] + [ES]$$

여기서 $[E_0]$는 효소의 전체농도이다. [E]에 대하여 식을 풀어 결과를 식(4)에 대입하면, 효소-기질 착물에 대하여 다음 식을 얻는다.

$$k_1[S]([E] - [ES]) = (k_{-1} + k_2)[ES]$$

$$[ES] = \frac{k_1[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

이것을 식(3)에 대입하면 다음과 같은 반응속도식을 얻는다.

$$V = \frac{k_1 k_2[E_0][S]}{k_{-1} + k_2 + k_1[S]}$$

분모와 분자를 k_1으로 나누어 새로운 상수(**Michaelis 상수**)

$$K_m \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1}$$

를 사용하여 속도를 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있는데, 이를 Michaelis-Menten 식이라고 한다.

$$V = \frac{k_2[E_0][S]}{K_m + [S]} \cdots\cdots (5)$$

또는

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{k_2[E_0]} + \frac{K_m}{k_2[E_0][S]} \cdots\cdots (6)$$

식(6)은 초기 반응속도에 제한하여 사용한다.

Lineweaver-Burk plot는 효소의 농도를 일정하게 하고 기질의 초기농도를 변화시키며 실행된 일련의 실험에 의해 1/V를 1/[S]의 함수로 그린 것이다.

$$\frac{1}{V} = \frac{1}{V_{\max}} + \frac{K_m}{V_{\max}[S]} \cdots\cdots (7)$$

- 연 습 문 제 -

10.1 H_2O_2의 초기 농도를 0.882M로 시작할 때 225초 후의 H_2O_2의 농도를 계산하라. $H_2O_2(aq)$의 1차 분해 반응에 대해서 k의 값이 $3.66\times10^{-3}s^{-1}$임을 이용하라.

10.2 다음은 N_2O_5의 분해 반응에 관한 실험 자료이다. 이를 이용하여 67°C에서 1차 반응의 속도 상수 값을 구하라.

시간 (s)	N_2O_5의 압력 (mmHg)
0	800
60	564
120	398
180	279
240	197
300	138

10.3 다음 반응의 반응 속도 상수는 600K에서 2.7×10^{-4}M/s이며 650K에서 3.5×10^{-3}M/s이다. 활성화 에너지와 700K에서 반응 속도 상수를 구하여라.

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

10.4 초기 반응물 A의 농도가 0.2M인 물질이 반응을 시작하여 8.4분 후의 농도가 0.166M이었다. A물질 분해에 대한 평균 반응 속도는 얼마인가?

10.5 다음은 45°C에서 일어나는 N_2O_5의 분해반응(1차 반응)에 대한 실험 자료이다.

t(s)	$[N_2O_5]$ (M)	t(s)	$[N_2O_5]$ (M)
0	2.33	867	1.36
184	2.08	1198	1.11
319	1.91	1877	0.72
526	1.67	2315	0.55

속도상수 k와 반감기를 구하여라.

10.6 기체반응 $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$의 초기 반응 속도에 관하여 25°C에서 다음과 같은 자료가 얻어졌다. 이 자료로부터 반응 속도식과 25°C에서의 속도 상수를 구하라.

	$[O_2]$ (mmol/L)	[NO] (mmol/L)	$d[O_2]/dt$ (mol/L.s)
1	1.44	0.28	-6.9×10^{-7}
2	1.44	0.93	-7.5×10^{-6}
3	1.44	2.69	-6.0×10^{-5}
4	0.066	2.69	$-3,0\times10^{-6}$

10.7 다음 반응에 대한 375K에서 k의 값을 계산하라. 이 반응에 대해 $E_a=1.0\times10^2$kJ/mol이고 T=332K에서 $k=2.5\times10^{-3}s^{-1}$임을 알고 있다.

$$2N_2O_5(g) \rightarrow 4NO_2(g) + O_2(g)$$

10.8 산성용액에서 반응

$$NH_4^+ + HNO_2 \rightarrow N_2 + 2H_2O + H^+$$

의 반응속도는 다음 메카니즘과 일치한다.

$$HNO_2 + H^+ \overset{k_1}{\longleftrightarrow} H_2O + NO^+ \quad \text{(빠른 평형)}$$

$$NH_4 \overset{k_2}{\longleftrightarrow} NH_3 + H^+ \quad \text{(빠른 평형)}$$

$$NO^+NH_3 \overset{k_3}{\longleftrightarrow} NH_3NO^+ \quad \text{(느림)}$$

$$NH_3NO^+ \rightarrow H_2O + H^+ + N_2 \quad \text{(빠름)}$$

이 과정과 일치하는 반응속도 $d[NH_4^+]/dt$를 $[NH_4^+]$, $[HNO_2]$, $[H^+]$의 함수로 나타내어라.

10.9 다음 일산화탄소와 염소의 반응으로 포스겐 $COCl_2$이 생성되는 반응의 속도식은 아래와 같다.

$$Cl_2 + CO \rightarrow COCl_2$$

$$\frac{d[COCl_2]}{dt} = k[Cl_2]^{3/2}[CO]$$

다음 메카니즘이 이 속도식과 일치함을 보여라.

$$Cl_2 + M \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} 2Cl + M \qquad \text{(빠른 평형)}$$

$$Cl + CO + M \underset{k_{-2}}{\overset{k_2}{\leftrightarrow}} COCl + M \qquad \text{(빠른 평형)}$$

$$COCl + Cl_2 \xleftarrow{k_3} COCl_2 + Cl \qquad \text{(느림)}$$

10.10 다음 N_2O_5의 분해반응에 대한 메카니즘은 아래와 같다.

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

반응메카니즘 :

$$N_2O_5 \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\leftrightarrow}} NO_2 + NO_3$$

$$NO_3 + NO_2 \xleftarrow{k_2} NO + NO_2 + O_2$$

$$NO_3 + NO \xleftarrow{k_3} 2NO_2$$

정류상태근사법을 이용하여 전체 반응에 대한 속도식을 구하라. [힌트 : 반응 중간체는 NO_3와 NO이다.]

10.11 방사성 동위원소 $^{226}_{88}Ra$ 의 반감기는 1620년이다.

a) $^{226}_{88}Ra$ 의 1차 반응속도 상수를 계산하라.

b) $^{226}_{88}Ra$ 이 100년간 붕괴한 후의 남은 분율은 얼마인가?

10.12 52시간 붕괴 후 원래 1.00g의 ^{64}Cu가 0.060g로 되었다. ^{64}Cu의 반감기는?

10.13 68분 후에 원래 양의 1/4만이 남는 속도로 방사성 동위원소가 붕괴한다. 이 동위원소의 붕괴상수와 반감기를 구하라.

10.14 ^{7}Be의 시료로부터 γ선이 원래 속도의 0.1까지 감소하는데 얼마나 오래 걸리는가? 또 원래 속도의 0.01까지 감소하는데 얼마나 오래 걸리는가? (단, ^{7}Be의 $t_{1/2}$ = 53.3 days)

10.15 이집트의 무덤에서 나온 목재로 만들어진 물체는 방사성 탄소의 날짜 계산법에 적용된다. 탄소-14의 양에 대해서 관찰된 붕괴속도는 탄소 1g당 7.2개 소멸/min이다. 물체 내의 목재의 나이는 얼마인가? C-14의 반감기는 5730년이며, 살아있는 생물체에서 C-14는 탄소 1g당 15개 소멸/min의 붕괴속도를 갖는다.

- 정 답 -

[연습문제]

10.1 0.387M

10.2 $5.83\times10^{-3}s^{-1}$

10.3 166kJ/mol, $3.13\times10^{-2}M/s$

10.4 $4.05\times10^{-3}M/min$

10.5 $6.25\times10^{-4}s^{-1}$, 1109s

10.6 $R=k[O_2][NO]^2$, $6.1\times10^{3}M^{-2}s^{-1}$

10.7 $1.5\times10^{-1}s^{-1}$

10.8 $d[NH_4^+]/dt = K_1K_2k_3[HNO_2][NH_4^+]$

10.9 생략

10.10 $\frac{d[O_2]}{dt} = \frac{k_1k_2[N_2O_5]}{k_{-1}+2k_2}$

10.11 a) $4.29\times10^{-4}yr^{-1}$ b) 95.6%

10.12 12.8hr

10.13 $0.020min^{-1}$, 34min

10.14 177days, 354days

0.15 $6.1\times10^{3}yr$