

일반강좌 (공통교양)

기초 일반 화학 – Class 7

2016. 4. 28.

담당교수: UST-ETRI 차세대소자공학과 윤 선진
(sjyun@etri.re.kr)

참고문헌

참고문헌:

- (1) 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학교재연구회 옮김.
 - (2) 응용을 위한 대학 화학, 대학화학교재편찬위원회 편 (지구문화사)
- 그 외 참고문헌 및 인터넷 자료 등

Contents

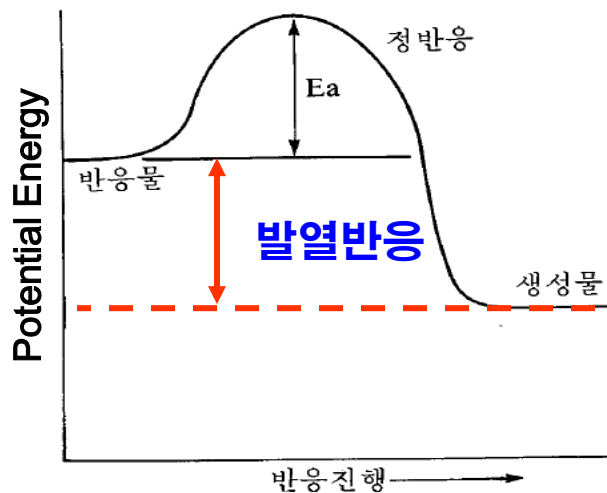
- 화학반응과 에너지
- 화학반응속도와 메커니즘, 반응차수
- Arrhenius Equation
- 촉매반응

발열반응과 흡열반응

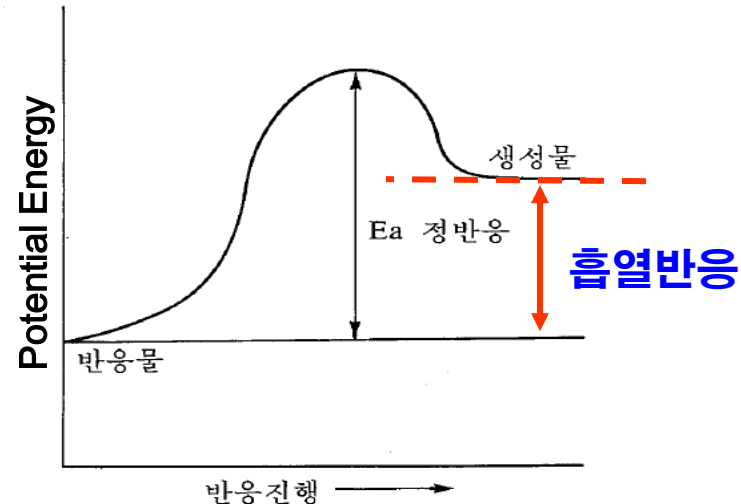


“물질이 화학변화에는 반드시 **에너지**의 출입이 일어난다”

‘Potential Energy’ : 어떤 물질이 가지고 있는 에너지



(예) 연소, 중화, 금속과 산의 반응, 생물의 호흡, 진한 황산의 희석 등



(예) 식물의 광합성, 열분해, 전기분해 등

- 물질의 안정성과 potential energy ?

엔탈피

● 화학 반응에서 에너지를 흡수하고 또는 방출하는 이유?

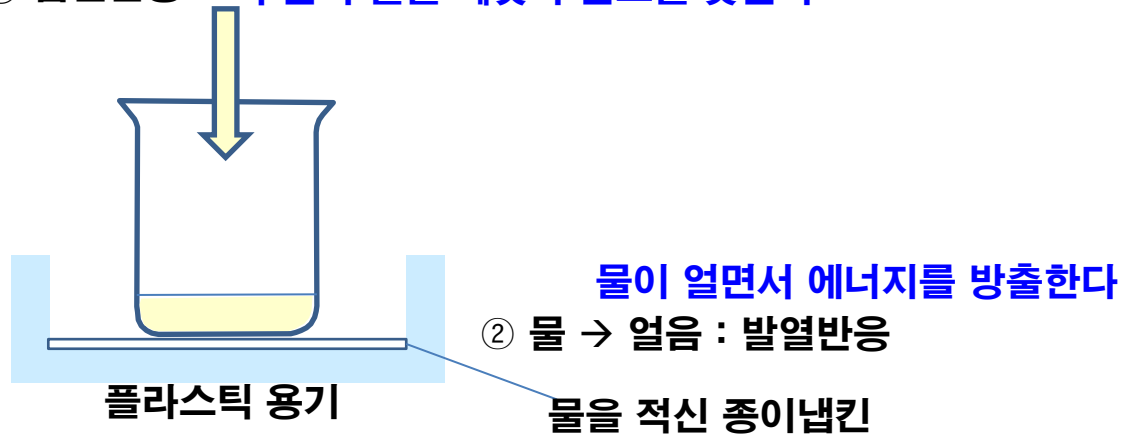
- 반응물과 생성물들이 가진 에너지가 서로 다르기 때문
- 엔탈피 (Enthalpy), H, 물질이 가지고 있는 고유한 에너지(열함량)
 - : 물질을 구성하는 원자들이 가지는 에너지, 원자간 결합에너지, 분자(물질)의 병진운동 에너지, 진동 운동에너지, 회전 운동에너지 등 어떤 물질이 가지고 있는 모든 에너지의 합
 - : $H = U + PV$ (U : 내부에너지; P:압력; V:부피)
- 반응 엔탈피, ΔH , 반응에 의한 열의 출입량
 - : 생성물의 엔탈피와 반응물의 엔탈피가 다르므로 그 에너지 차에 해당하는 열의 출입이 동반됨.
 - : $\Delta H = \text{생성물들의 엔탈피의 합} - \text{반응물들의 엔탈피의 합} = \Delta U + P\Delta V + V\Delta P$
 - : $\Delta H > 0 \rightarrow$ 흡열반응
 - : $\Delta H < 0 \rightarrow$ 발열반응

발열반응과 흡열반응

● 주변의 온도변화와 에너지 보존 ?

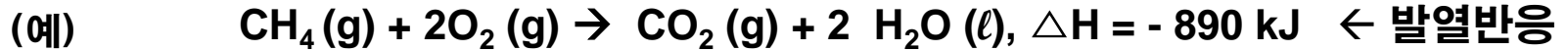


① 흡열반응 주변의 열을 빼앗아 온도를 낮춘다



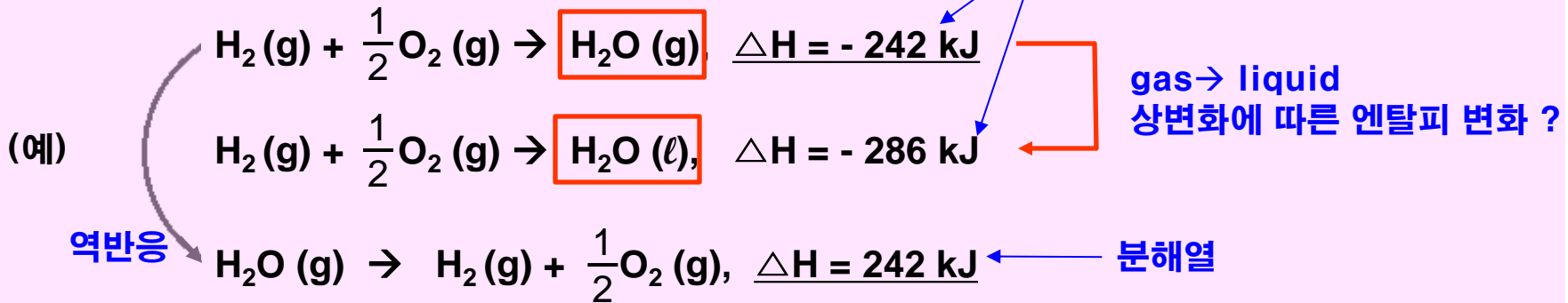
열화학 반응식의 표현

- 화학반응의 출입 열에너지를 화학반응식에 함께 표현 하는 반응식 → 열화학 반응식



- 열화학 반응식에서 엔탈피 값은 온도와 압력에 의존하므로 온도와 압력 조건을 표시하여야 함.
(표준 조건은 25°C, 1기압)

- 열화학 반응식에서 반응열은 생성물의 상태에 의존.

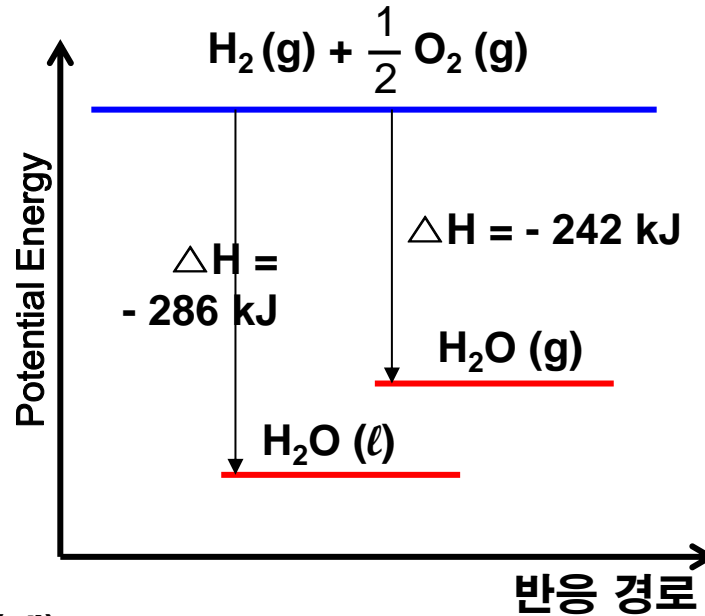


- 열화학 반응식에서 반응열은 생성물의 량에 의존.



표준 생성열과 화합물의 안정성

- 홑원소 물질의 표준생성열 → '0'
- 표준생성열과 물질의 안정성



- 표준생성열과 물질의 안정성 (예)

물 질	CH_4	C_2H_2	C_2H_4	C_2H_6
ΔH (kJ/mol)	-74.8	226.7	92.3	-84.7

물 질	산 소		
	$\text{O}(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})$	$\text{O}_3(\text{g})$
ΔH (kJ/mol)	249.2	0.0	142.7

반응열의 측정

- 화학반응의 출입 열량을 열량계를 이용하여 측정할 수 있다.

- 열용량과 비열

- 열용량: 물열량계의 온도를 1°C 올리는데 필요한 열량 (단위: J/°C)
- 비열: 물질 1g의 온도를 1°C 올리는데 필요한 열량 (단위: J/g · °C)

→ 열용량(C) (J/°C) = 비열(c)(J/g · °C) x 질량 (m) (g)

→ 반응열 (Q) = c x m x ΔT (c: 물의 비열; m: 물의 질량; ΔT: 물의 온도변화)

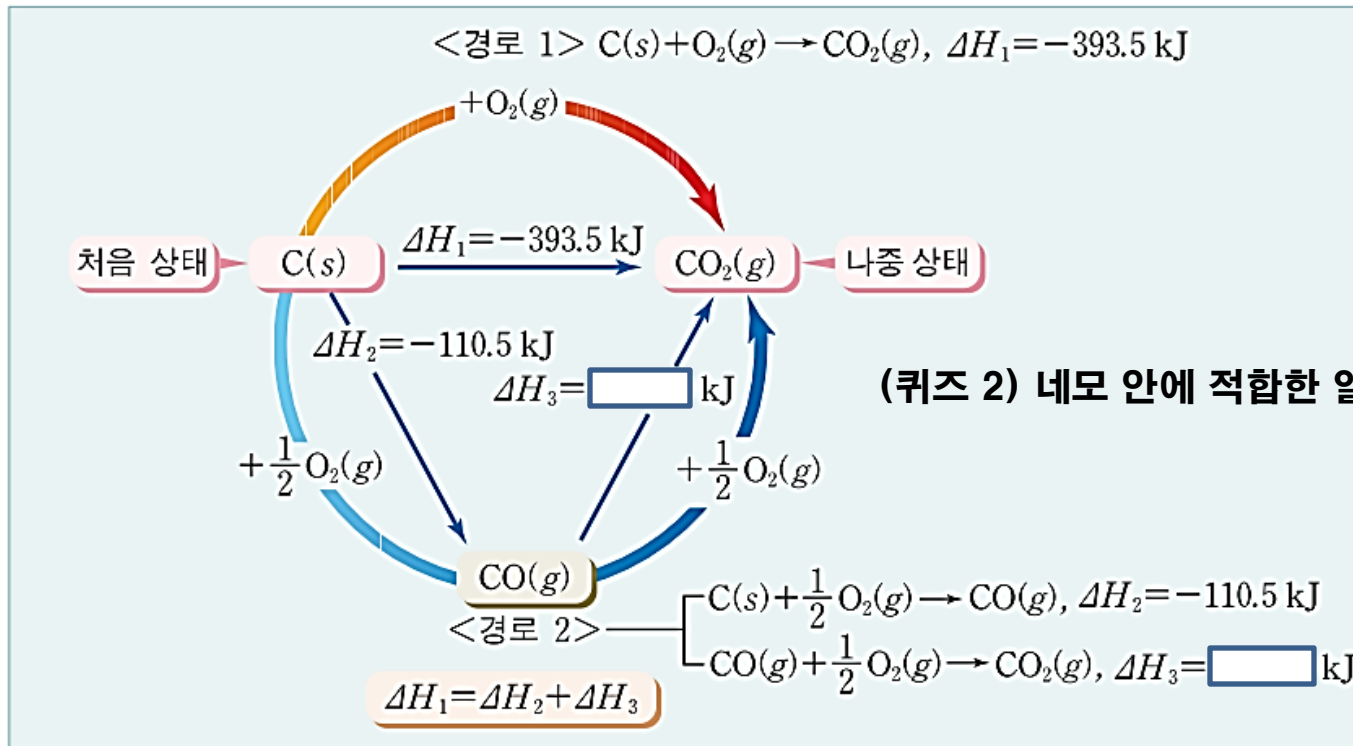
(퀴즈 1) 물열량계에서 나프탈렌(C₁₀H₈) 1.435 g을 연소시켰을 때 열량계 내의 물의 온도가 20.17°C에서 27.05°C로 증가하였다. (물의 비열 = 4.2 J/g · °C)

- (1) 나프탈렌 1.435 g이 연소할 때 방출하는 열량은 ?
- (2) 나프탈렌 1몰이 연소할 때 방출하는 열량은?

Hess의 법칙

● Hess의 법칙:

“ 화학변화가 일어나는 동안 출입한 반응열은 처음상태 물질과 반응 후의 물질의 종류가 같으면 반응 경로에 상관없이 항상 일정하다.”

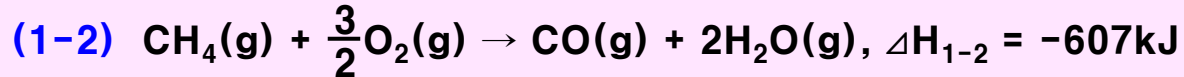
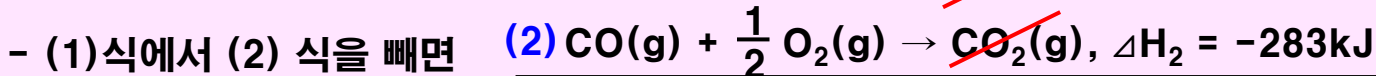
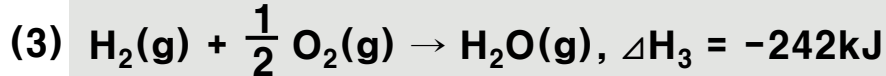
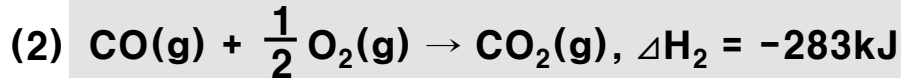
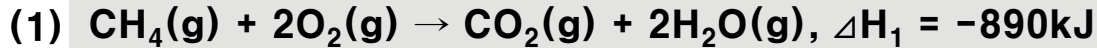


(퀴즈 2) 네모 안에 적합한 열량값을 구하시오.

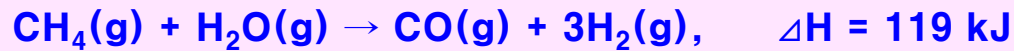
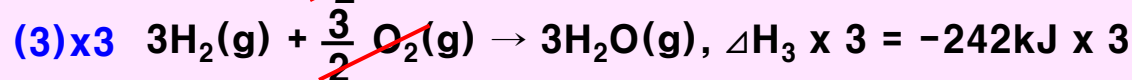
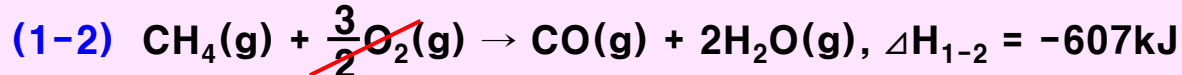
(Source: zum 학습백과, <http://study.zum.com/book/12102>)

Hess 의 법칙의 이해

(연습문제) 아래의 반응열이 알려진 반응식들을 이용하여 다음 반응의 반응열 (ΔH)을 구하시오.



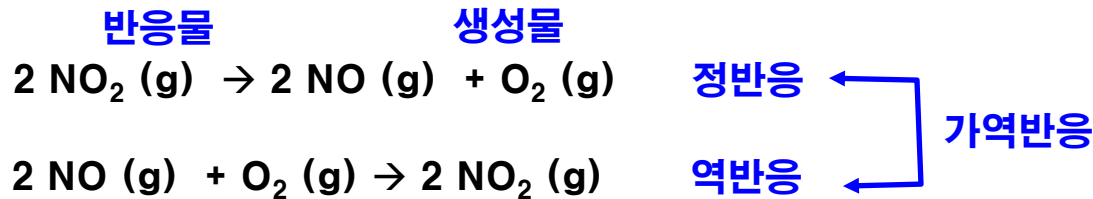
- (1-2)식에서 (3) 식의 3배를 빼면



반응에 영향을 미치는 인자들-반응물의 농도

● 반응물의 농도

- 반응의 가역성 (가역반응과 비가역반응): 속도에 의해 결정



: NO₂의 농도가 크면 정반응이 진행, NO, O₂ 농도가 커지면 역반응 → 가역반응 (reversible rxn)

: 알짜 반응속도 = 정반응속도 - 역반응 속도

유기물 연소반응 (유기물) + O₂ (g) → CO₂ (g) + H₂O (g) **비가역반응 (irreversible rxn)**

: 엄밀히 말하면, 모든 반응은 가역반응. 정반응 속도가 역반응의 속도를 무시할 만큼 빠르게 일어나는 반응이 비가역반응으로 보이는 것.

화학반응 속도

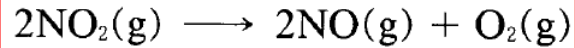
화학반응 속도는 단위 시간당 반응물과 생성물의 농도변화로 정의

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



$$\begin{aligned} \text{반응속도} &= \frac{t_2(\text{시간})\text{에서의 A 농도} - t_1(\text{시간})\text{에서의 A 농도}}{t_2 - t_1} \\ &= \frac{\Delta [A]}{\Delta t} \quad [A]; A \text{의 평균농도 (mol/l)} \end{aligned}$$

반응속도의 단위 $\rightarrow \text{mol L}^{-1} \text{s}^{-1}$



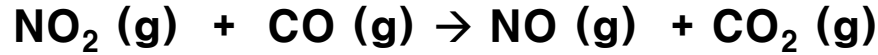
$$\begin{aligned} \text{NO}_2 \text{의 소비속도} &= \text{NO의 생성속도} = 2(\text{O}_2 \text{의 생성속도}) \\ -\frac{\Delta [\text{NO}_2]}{\Delta t} &= \frac{\Delta [\text{NO}]}{\Delta t} = 2\left(\frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t}\right) \end{aligned}$$

(퀴즈 3) 다음 표로부터 처음 50초, 제일 나중 50초 동안의 NO 생성속도와 O₂의 생성속도를 구하시오.

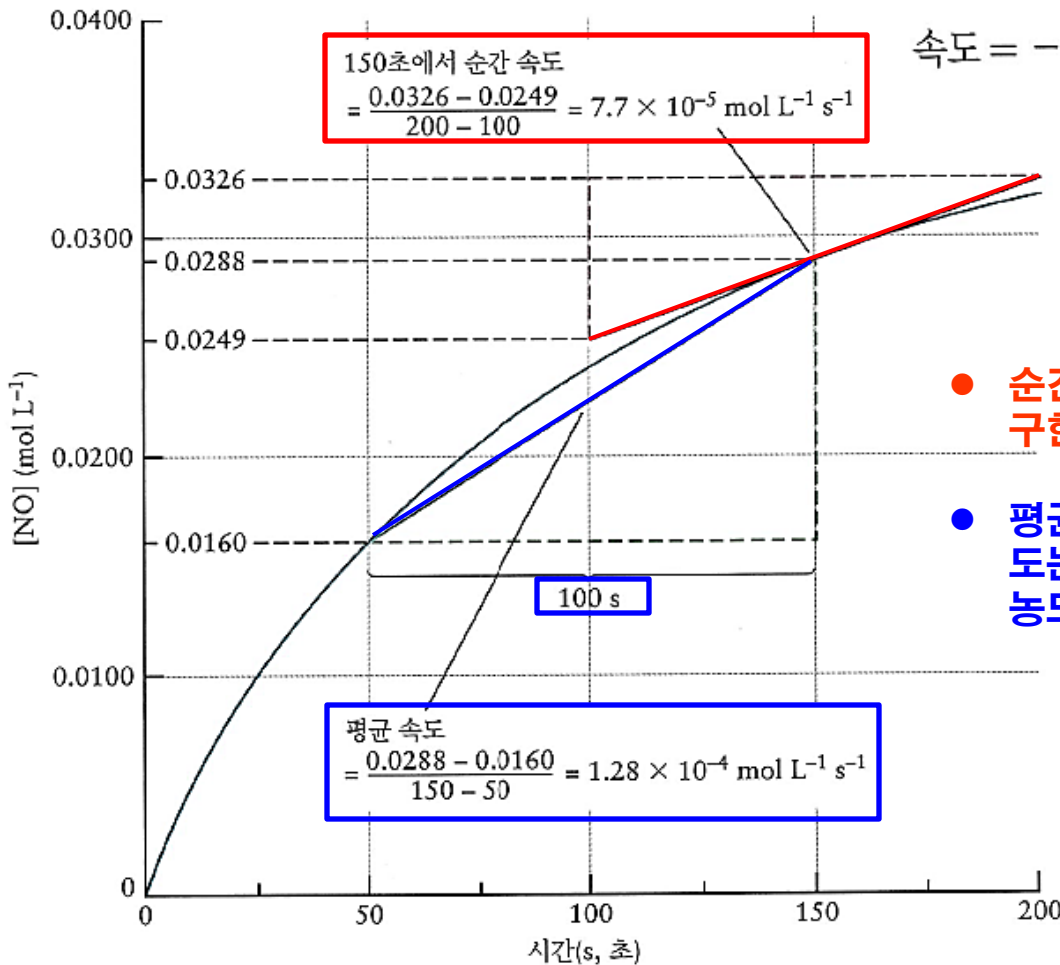
시간(±1s)	농도 (mol/l)		
	NO ₂	NO	O ₂
0	0.0100	0	0
50	0.0079	0.0021	0.0011
100	0.0065	0.0035	0.0018
150	0.0055	0.0045	0.0023
200	0.0048	0.0052	0.0026
250	0.0043	0.0057	0.0029
300	0.0038	0.0062	0.0031
350	0.0034	0.0066	0.0033
400	0.0031	0.0069	0.0035

(Source: 응용을 위한 대학 화학, 대학화학교재편찬위원회 편 (지구문화사))

평균 반응속도와 순간 반응속도



$$\text{속도} = -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = -\frac{d[\text{CO}]}{dt} = \frac{d[\text{NO}]}{dt} = \frac{d[\text{CO}_2]}{dt}$$



- 순간반응속도: 반응시간을 무한히 짧게 하여 구한 특정 시점에서의 반응속도
- 평균반응속도: 반응이 진행되는 동안 반응속도는 계속 변하므로 전체 반응진행 시간으로 농도 변화를 나눈 값.

(Source: 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학교재연구회 옮김)

화학반응 속도의 법칙

- 화학반응 속도는 반응물의 농도 의존성을 표현



$$\text{속도} = k [\text{NO}_2]^n$$

반응차수 ←
 ↖
반응속도상수

$$\text{속도} = -\frac{\Delta [\text{NO}_2]}{\Delta t} = k [\text{NO}_2]^n \quad \text{NO}_2 \text{의 반응속도}$$

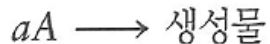
$$\text{속도}' = \frac{\Delta [\text{O}_2]}{\Delta t} = k' [\text{NO}_2]^n \quad \text{O}_2 \text{의 생성속도}$$

: NO₂ 2 mole 이 반응하여 O₂ 1mole 이 생성

$$\Rightarrow k [\text{NO}_2]^n = 2k' [\text{NO}_2]^n \rightarrow k = 2 \times k'$$

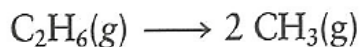
(퀴즈 3 참고)

- 속도식의 지수 n은 화학반응식의 계수와는 무관하다.
- 반응차수는 실험으로 측정한 반응속도식으로 결정한다.
- 반응차수는 화학반응식으로부터 예측할 수 없다



$$\text{속도} = k[A]$$

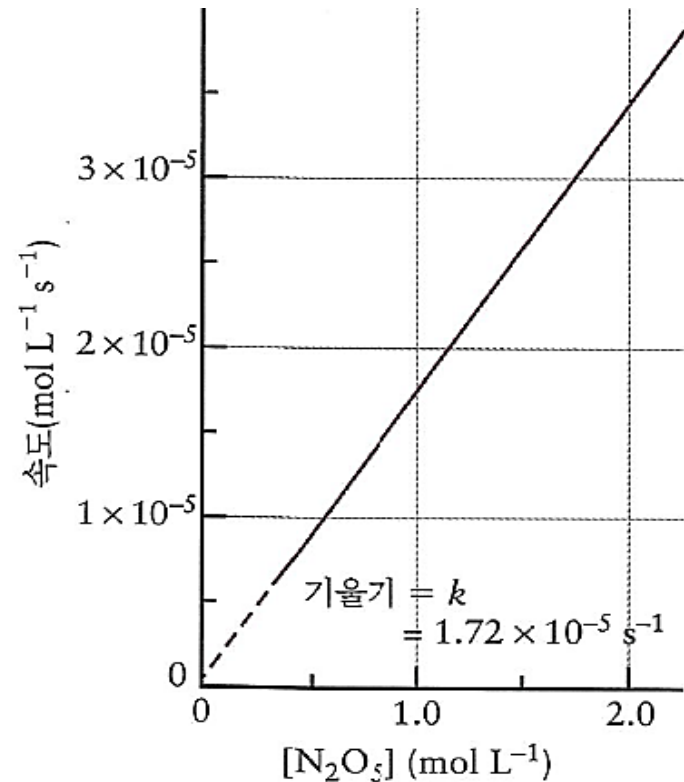
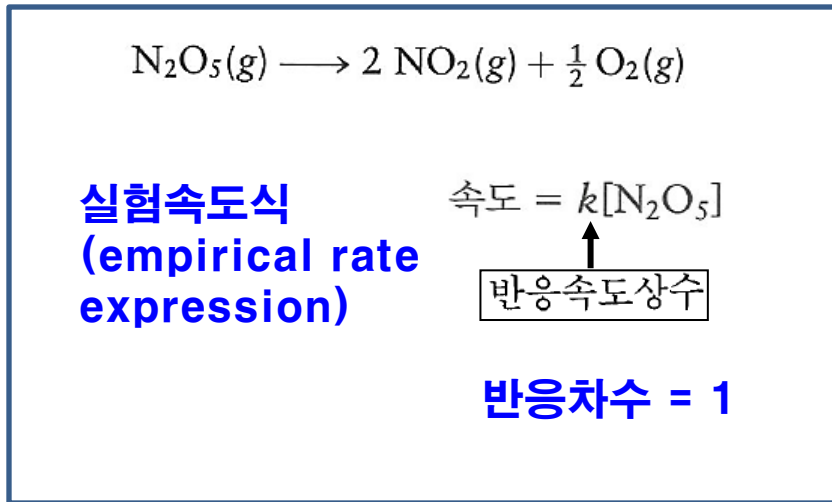
반응차수 = 1



$$\text{속도} = k[\text{C}_2\text{H}_6]^2$$

반응차수 = 2

실험속도식으로부터 얻는 반응 차수



- 반응 차수가 항상 정수인 것은 아니다.

450 K에서 아세트알데히드의 분해반응 속도:

$$\text{속도} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]^{3/2}$$

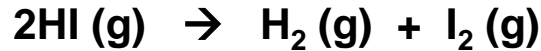
- 반응 차수 = 0 인 경우도 있다.

$$\text{속도} = k \quad \text{반응물의 농도에 무관}$$

(Source: 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학 교재연구회 옮김)

퀴즈

(퀴즈 4) 높은 온도에서 HI (요오드화 수소)는 다음 화학반응식에 따라 반응한다.



온도 443 °C에서 반응속도는 HI 농도에 대해 다음과 같은 의존성을 보인다.

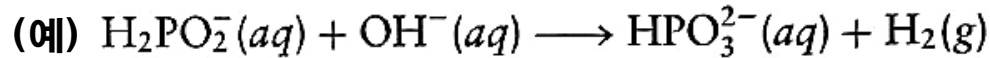
[HI] (mol L ⁻¹)	0.0050	0.010	0.020
속도 (mol L ⁻¹ s ⁻¹)	7.5×10^{-4}	3.0×10^{-3}	1.2×10^{-2}

(Source: 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학교재연구회 옮김)

- (a) HI 농도와 반응 속도를 그래프로 그려서 나타내고, 그 반응차수와 속도식을 구하시오.
- (b) 속도상수를 구하시오.
- (c) HI 농도가 0.015 mol/L 일 때의 반응속도를 구하시오.

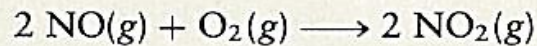
반응 차수

속도 = $k [A]^m [B]^n$ 전체반응차수: $m + n$



속도 = $k [\text{H}_2\text{PO}_2^-][\text{OH}^-]^2$ 전체반응차수 = $1+2 = 3$

(퀴즈 5) NO(g)와 O₂(g)가 반응하면 NO₂(g)가 생성된다.

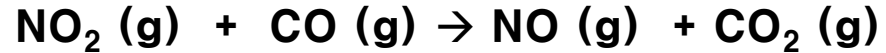


다음에 주어진 NO와 O₂의 초기 농도에 대한 초기 속도 ($-\frac{1}{2}d[\text{NO}]/dt$)의 관계를 이용하여 속도 식과 속도 상수 값을 결정하시오.

[NO] (mol L ⁻¹)	[O ₂] (mol L ⁻¹)	초기 속도(mol L ⁻¹ s ⁻¹)
1.0×10^{-4}	1.0×10^{-4}	2.8×10^{-6}
1.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	8.4×10^{-6}
2.0×10^{-4}	3.0×10^{-4}	3.4×10^{-5}

(Source: 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학교재연구회 옮김)

화학반응 메커니즘과 반응차수

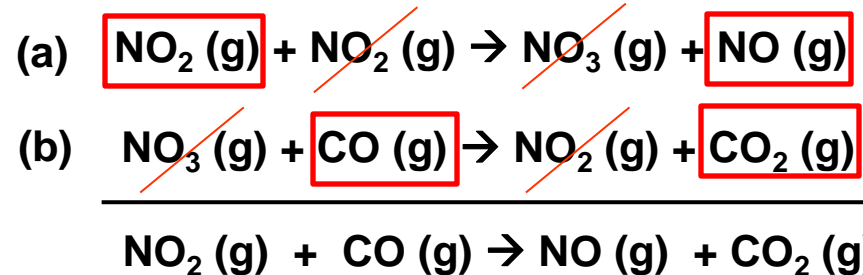


실험적 반응속도

$$\text{속도} = k [\text{NO}_2]^2$$

“실험적 반응속도식을 근거하여 여러 가능한 반응경로(메커니즘) 중에서 가장 적합한 것을 알아낼 수 있다”

단일단계 반응 (elementary reaction)

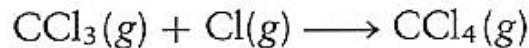


- (1) 반응 속도는 NO_2 농도의 제곱에 비례한다.
- (2) 반응속도는 CO 의 농도에는 영향을 받지 않는다.
- (3) 위의 elementary rxn 들 중 속도를 지배하는 반응은 (a) 반응이다.
- (4) 각 elementary rxn 들 중 가장 느린 반응이 속도를 지배한다. - rate determining step

화학반응 메커니즘과 반응차수

속도를 결정하는 기본 반응	속도($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)식	k 의 단위
$A \rightarrow \text{product}$	$k [A]$	s^{-1}
$A + A \rightarrow \text{product}$ ($2A \rightarrow \text{product}$)	$k [A]^2$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$A + B \rightarrow \text{product}$	$k [A][B]$	$\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
$2A + B \rightarrow \text{product}$	$k [A]^2[B]$	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
$A + B + C \rightarrow \text{product}$	$k [A][B][C]$	$\text{L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$

(퀴즈 6) 다음의 단일단계 반응으로 구성되는 화학 반응에서



- (1) 이 반응에 대한 전체 반응식은?
- (2) 위 화학반응식을 구성하는 화학종 중에서 반응중간체는 ?

화학반응 메커니즘

(퀴즈 7) 다음 화학 반응에 대하여

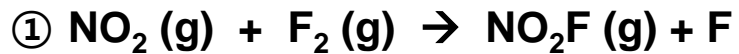


실험적으로 구한 반응속도식 = $k [\text{NO}_2][\text{F}_2]$

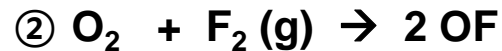
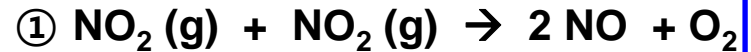
(1) 아래의 반응 메커니즘 A, B 중 어느 것이 타당한가?

(2) (1)에서 고른 메커니즘의 단일단계 반응들 중 어느 것이 가장 느린 반응인가?

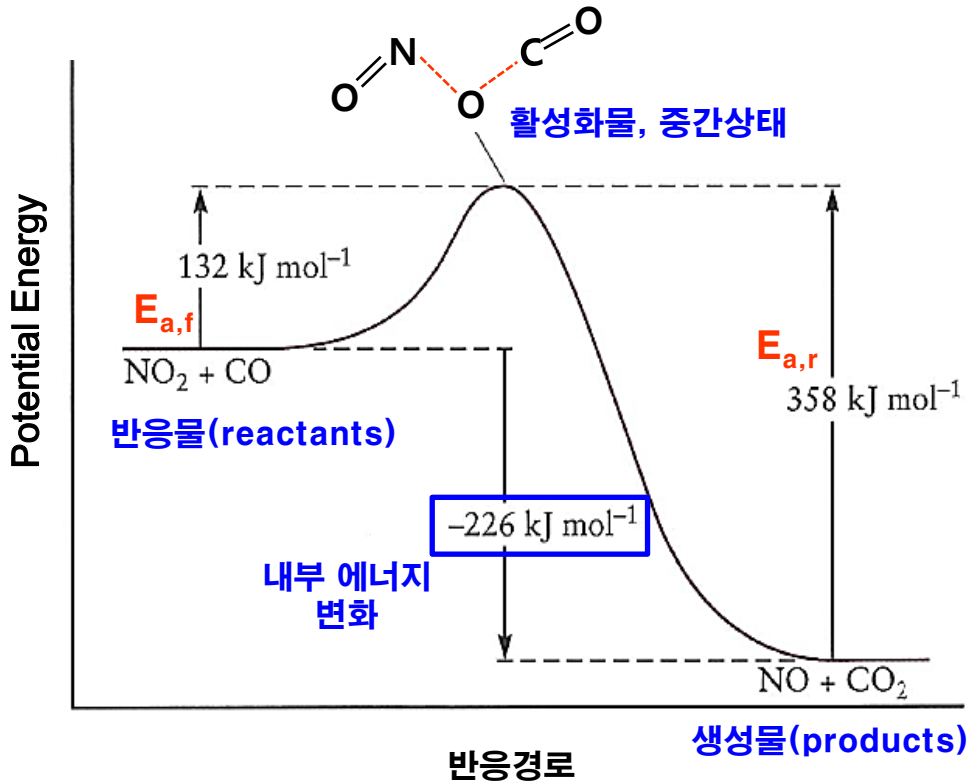
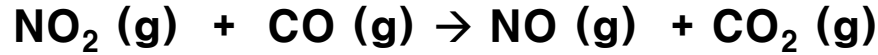
(A)



(B)



반응경로와 Potential Energy 변화



<반응경로에 대한 에너지 개략도>

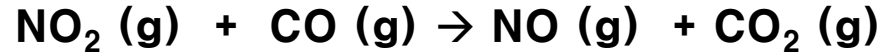
- (1) 생성물이 반응물보다 더 안정하다고 해서 자발적으로 반응이 일어나지는 않는다.
- (2) 반응이 개시되기 위해서는 활성화 에너지 (E_a) 이상의 에너지가 공급되어야 한다.
- (3) 반응물이 E_a 이상의 에너지를 흡수하면, 결합이 끊어질 수 있을 만큼의 높은 에너지를 가진 불안정한 중간상태의 활성화물이 만들어진다.

$E_{a,f}$: 정반응의 활성화 에너지

$E_{a,r}$: 역반응의 활성화 에너지

$$\Delta H = E_{a,f} - E_{a,r}$$

활성화에너지와 결합에너지



(1) 정반응의 활성화 에너지 = 132 kJ/mol

(2) NO_2 와 CO 분자의 결합이 모두 끊어지려면 ?

: 2개의 N-O 결합에너지 + 1개의 C-O 결합에너지 = $2 \times 201.5 \text{ kJ} + 356.2 \text{ kJ} = 759.2 \text{ kJ}$



NO_2 와 CO 가 모두 분해되어 NO 와 CO_2 가 생성되는 것이 아니라 중간상태의 활성화물을 거쳐 반응이 일어난다.

반응에 영향을 미치는 인자들-표면적

- 반응물의 표면적 :

- 반응물이 고체인 경우 표면적이 커지면 접촉면적이 커져서 반응속도가 빨라진다.

(예) 알약보다 가루약이 흡수가 빠르다.

통나무 보다 잔가지가 불에 잘 탄다.

강철못 보다 강철 분말의 산화가 훨씬 빠르다.

소장의 내벽은 융털돌기로 되어있어 영양소가 효과적으로 흡수된다.

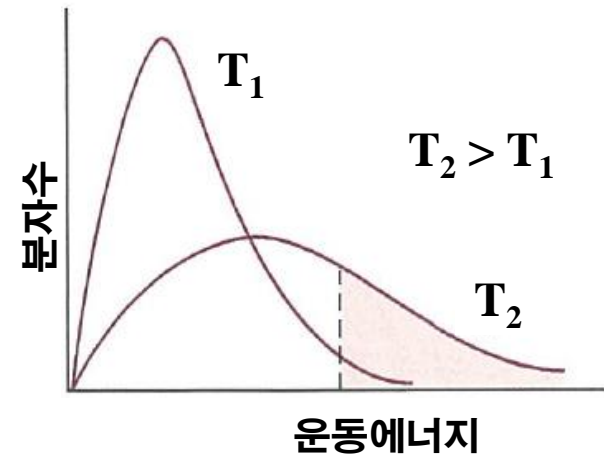
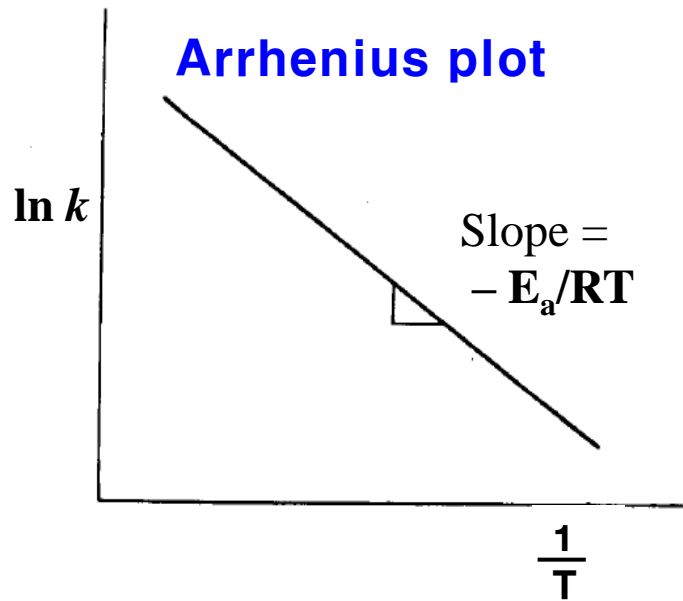
(퀴즈 8) A 물질은 공기 중의 산소와 접촉하여 산화된다. 가로, 세로, 높이가 각각 10 cm, 10cm, 10cm 인 A 물질 덩어리를 가로, 세로, 높이가 모두 1cm 인 조각으로 쪼갤 경우 산화가 몇 배 빠르게 진행될까?

반응에 영향을 미치는 인자들-온도

- 모든 반응은 온도가 올라가면 반응속도가 커진다: Arrhenius Equation.

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

k : 속도 상수
 A : 비례상수
 E_a : 활성화에너지
 R : 기체상수
 T : 온도 (K)



반응하기에 충분한 운동에너지를 가진 분자의 비율에 미치는 온도의 영향 (Maxwell-Boltzmann 운동에너지 분포도)

분자 1 몰의 운동에너지 $E_k = \frac{3}{2} RT$

(연습문제) 산소 존재 하에서 하이드록실아민(NH₂OH)의 분해 반응은 다음 속도식을 따른다.

$$-\frac{d[\text{NH}_2\text{OH}]}{dt} = k_{\text{측정}} [\text{NH}_2\text{OH}][\text{O}_2]$$

여기서 $k_{\text{측정}}$ 은 0°C에서 $0.237 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이고, 25°C에서 $2.64 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ 이다. 이 반응의 E_a 및 상수 A 를 계산하시오.

(Source: 옥스토비의 일반화학, 제 7판, 화학교재연구회 옮김)

풀이)

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

$$\ln \frac{2.64 \times 10^{-4}}{0.237 \times 10^{-4}} = \frac{-E_a}{8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}} \left(\frac{1}{298 \text{ K}} - \frac{1}{273 \text{ K}} \right) \Rightarrow \boxed{E_a = 6.52 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}$$

273 K의 식에 E_a 값을 대입하면,

$$\ln A = \ln k_1 + \frac{E_a}{RT} = \ln(0.237 \times 10^{-4}) + \frac{6.52 \times 10^4 \text{ J mol}^{-1}}{(8.315 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1})(273 \text{ K})} = 18.08$$

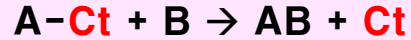
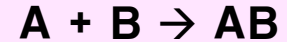
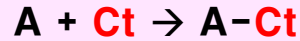
$$\Rightarrow \boxed{A = e^{18.08} = 7.1 \times 10^7 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}$$

(퀴즈 9) 어떤 반응이 진행되는데, 활성화에너지가 12.4 kcal/mol 이다. 이 반응의 속도상수가 17°C 일 때 보다 27°C 일 때 몇 배로 증가하겠는가?
(R = 1.987 cal/mol · K)

“반응온도가 10 °C 증가할 때 마다 반응속도는 대략 () 배 증가한다.”

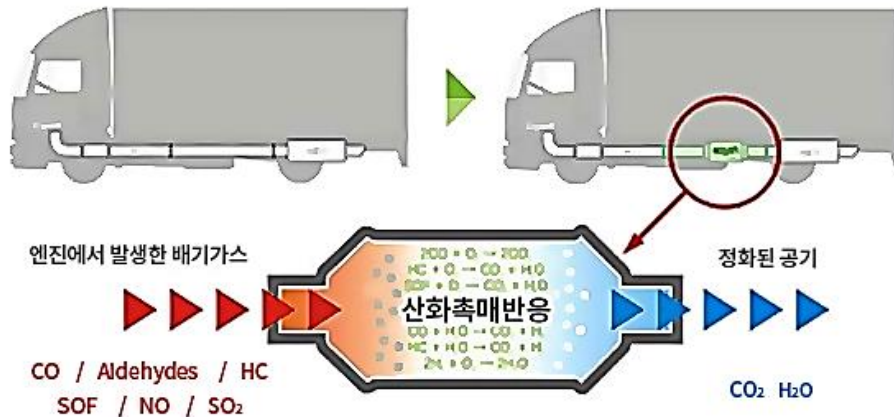
반응에 영향을 미치는 인자들-촉매

화학반응에서 촉매의 역할



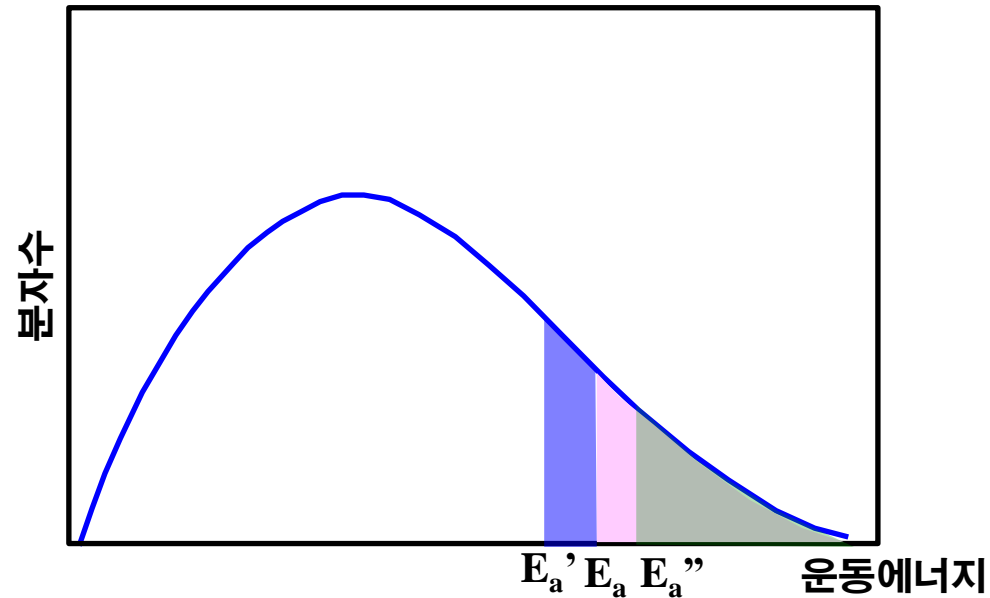
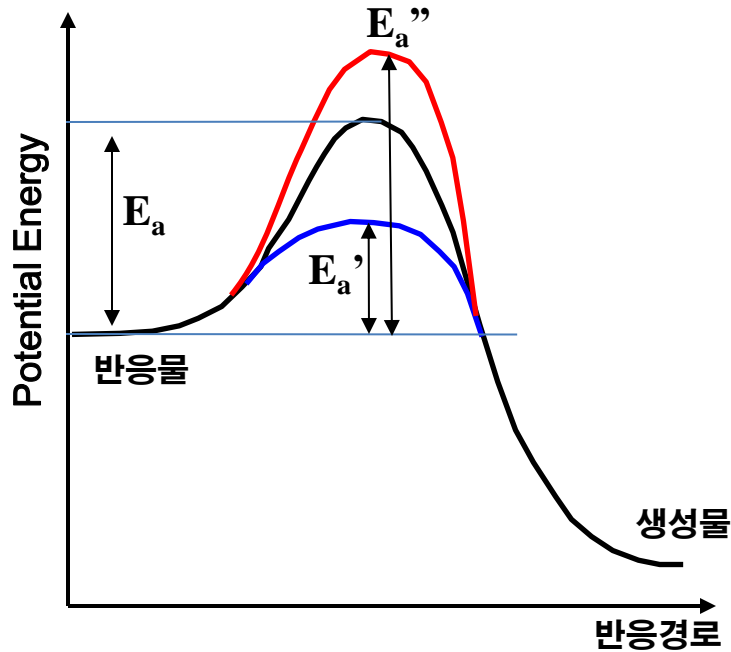
- **정촉매:** 반응이 일어나는데 필요한 활성화에너지를 낮추어 반응이 빨리 진행되도록 해 준다.
- **부촉매:** 반응이 일어나는데 필요한 활성화에너지를 높여서 반응이 느려지거나 억제되도록 한다.
- **균일촉매작용 (homogeneous catalysis) :** 촉매와 반응물이 같은 상으로 존재
- **불균일촉매작용 (heterogeneous catalysis) :** 촉매와 반응물이 다른 상으로 존재

불균일촉매 작용의 응용에



(Source: 자동차환경협회,
http://www.aea.or.kr/main_business/technology.php)

반응에 영향을 미치는 인자들-촉매



- 촉매를 사용하지 않았을 때의 활성화에너지: E_a
- 정촉매를 사용하였을 때의 활성화에너지: E_a' → 반응을 일으킬 수 있는 운동에너지를 가진 분자수가 증가
- 부촉매를 사용하였을 때의 활성화에너지: E_a'' → 반응을 일으킬 수 있는 운동에너지를 가진 분자수가 감소

“ 촉매를 사용하면 생성속도는 빨라지나, 생성물의 양이 증가하지는 않는다.”