

제 3 장 속도식과 화학양론(Rate Laws and Stoichiometry)

앞에서 반응공학의 가장 기초적인 부분을(이상 반응기 종류, 특징, 장단점 및 설계식) 배웠습니다. 대학원 석사과정을 입학하는 학생들에게 구두 시험에서 반응공학에 물어 보는 내용 중에 가장 우선 하는 것이 **이상 반응기의 종류, 특징 장단점 및 설계식에 관한 것** 입니다. 이렇게 앞장에서 기초에 관한 것을 배우고, 이제는 설계식을 이용하여 반응기 부피를 계산하는 능력을 갖추고자 합니다. 반응기 설계를 하는데 가장 많이 이용하는 변수는 전회율과 반응기 부피와의 관계입니다. 그러자면 반응속도를 전회율로 표시 할 수 있는 실력이 있어야 합니다. 이 장에서는 속도 법칙에 대해서 알아보고, 반응속도식을 전회율로 나타내려면 반응식의 양론 관계를 알아야 합니다.

속도법칙(Rate Laws)

3.1 기본정의

화학공학을 배우는 데는 생소한 용어를 배우게 됩니다. 처음에는 새로 나온 용어 때문에 이해가 더 어려운 점도 있어서 공부하기에 어렵게 느껴지는 수가 있으나, 용어를 알아야 지식 전달이 더 쉽고, 효율적이 공부가 될 수 있습니다. 따라서 용어는 초기에 잘 이해하고 의미를 알아 두면 공부하는데 효율이 좋아집니다. 한편 의미가 어려우면 너무 알 때까지 거기에 집착하지 말고, 그냥 외워보는 것도 공부하는 방법입니다. 그러면 나중에 다른 분야 에서도 자주 접할 수도 있고, 시간이 가면 차차로 이해가 되게 됩니다. 그리고 한글로도 아는 것이 중요하고 영어로도 아는 것이 중요하니, 영어로도 그 낱말을 정리해 두기 바랍니다.

균일 반응(homogeneous reaction) : 단 하나의 상만을 수반하는 반응

불균일반응(heterogeneous reaction) : 2개 이상의 상을 수반하는 반응

가역 반응(reversible reaction) : 반응 방향이 정반응, 역반응이 있는 것

비가역반응(irreversible reaction) : 한 방향으로만 진행하는 반응

분자도(molecularity): 반응에서 참여하는(충돌하는) 원자, 이온 또는 분자의 수를

3.1.1 상대반응속도(Relative rate of reaction)

화학반응이 일어날 때에 다음과 같은 화학식으로 표시합니다.

$aA + bB \rightarrow cC + dD$ 여기서 A, B는 반응물이고, C, D는 생성물 입니다.

a, b, c, d는 화학양론계수(stoichiometric coefficient)라고

각각의 반응속도와의 관계는 다음과 같습니다.

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d}$$

3.2 반응차수와 속도법칙(The Reaction Order and the Rate Laws)

속도식(Rate of Reaction)

$$-r_A = [k_A(T)][f_n(C_A, C_B, \dots)]$$

속도식은 위식과 같이 온도에 함수와 농도의 함수로 표시합니다.

농도에 대해서는 1차 2차 등 자연수로 표시될 수도 있고, 소수로 표시될 수도 있습니다. 농도 의존 차수는 실험으로 구합니다. 농도와 반응속도식을 연결해 주는 온도의 함수인 k 가 **반응속도 상수** 입니다. 온도의 의존 관계는 가장 일반적인 것이 Arrhenius가 제안한 식입니다.

Arrhenius식 $k_A(T) = Ae^{-E/RT}$

A : pre exponential factor 또는 빈도인자

E : 활성화에너지, J/mol 또는 cal/mol

R : 기체상수 = 8.314 J/mol · K

= 1.987 cal/mol · K

T : 절대상수, K

3.2.1 멱수법칙과 기초속도법칙

(Power Law Model and Elementary Rate Laws)

반응속도식에서 농도에 대한 것은 멱수법칙을 따릅니다. 멱수 α 와 β 는 실험으로 구하고 자연수 입니다.

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

반응물 A에 관해서는 α 차, 반응물 B에 관해서는 β 차이다.

그리고 반응속도식은 분수식도 있습니다. 이론적인 예측 가능하도 하나, 실험에 일치해야 함으로 속도식 확정은 언제나 실험으로 합니다.

화학식으로부터 바로 구해지는 것을 기초반응리라고 합니다.

A → 생성물 이라는 반응에서 반응속도상수 k_A 단위는 반응차수에 따라 달라진다

$$0차 : -r_A = k_A \quad : [k] = mol/(dm)^3 \cdot s$$

$$1차 : -r_A = k_A C_A \quad : [k] = s^{-1}$$

$$2차 : -r_A = k_A C_A^2 \quad : [k] = (dm)^3 / mol \cdot s$$

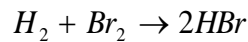
$$3차 : -r_A = k_A C_A^3 \quad : [k] = (dm^3/mol)^2 \cdot s^{-1}$$

여러가지 속도식을 표 3-1에 정리 해 놓았습니다. 아직까지는 이러한 식들이 익수하지 않지만 가끔 복습하면 좋은 화학공학자의 자질을 높히는데 도움이 됩니다.

3.2.2 비기초속도법칙(Non elementary Rate Laws)

비기초 반응속도식은 화학식으로 부터 구할 수 없는 반응속도식 입니다.
 비기초 반응은 생성물이 한 단계로 되지 않고 다른 단계를 거쳐서 반응이 일어납니
 다른 단계를 거치는 중간단계를 **반응성중간체(reactive Intermediate)**라고 합니다.
 활성중간체로에 대해서는 7장에서 더 자세히 배우지만, 그 종류를 간
 단히 설명하면 활성분자(Active molecules), 유리기, 효소-기질 복합
 체, 그리고 활성점에 화학흡착한 분자(원자)를 일컬읍니다.

비기초 반응은 효소가 작용하는 균일 반응, 불균일 촉매 반응에 일반
 적 입니다. 이런 반응은 반응속도가 분수식이 보통입니다.



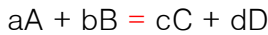
반응차수가 화학양론계수에 대응하지 않고 반응속도식은 복잡하다

$$r_{HBr} = \frac{k_1 C_{H_2} C_{Br_2}^{1/2}}{k_2 + C_{HBr} / C_{Br_2}}$$

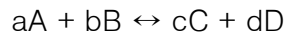
3.2.3 가역반응(Reversible Reaction)

가역반응은 양방향의 반응이다.

반응 속도식은 화살표 "->"가 아니라 항등식 "="로 표시한다.



가역반응의 속도식: 정반응과 역반응이 있는 속도식의 평형에서 반응속도는
 모든 성분에 대해서 0이다.

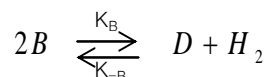
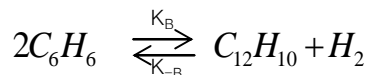


위 반응의 평형에서의 농도는 $K_C = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b}$ 로 나타낼수 있다.

A ↔ B 일때 반응속도식

$$K_C = \frac{[B]}{[A]} = \frac{k_1}{k_2} \quad -r_A = k_1 C_A - k_2 C_B = k_1 \left[C_A - \frac{k_2}{k_1} C_B \right] = k_1 \left[C_A - \frac{C_B}{K_C} \right]$$

벤젠이 결합하여 다이페닐이 되는 반응에서 반응 속도식은 다음과 같다.



$$-r_B = K_B \left(C_B^2 - \frac{C_D C_{H_2}}{K_C} \right)$$

3.3 반응속도상수(The Reaction rate Contant)

위에서 한 번 언급했듯이 반응속도 상수의 정의 및 온도에 대한 의존은 다음과 같다

$$-r_A = [k_A(T)][f_n(C_A, C_B, \dots)]$$

Arrhenius식 $k_A(T) = Ae^{-E/RT}$

A : pre exponential factor 또는 빈도인자
E : 활성화에너지, J/mol 또는 cal/mol
R : 기체상수 = 8.314 J/mol · K
= 1.987 cal/mol · K
T : 절대상수, K

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left(\frac{1}{T} \right)$$

이로부터 ($\ln k_A$) 를 ($1/T$)에 대하여 도시하면 직선이 되며, 그 기울기는 활성화에너지에 비례한다.

활성화 에너지가 존재하는 이유는 다음의 두 가지로 생각합니다.

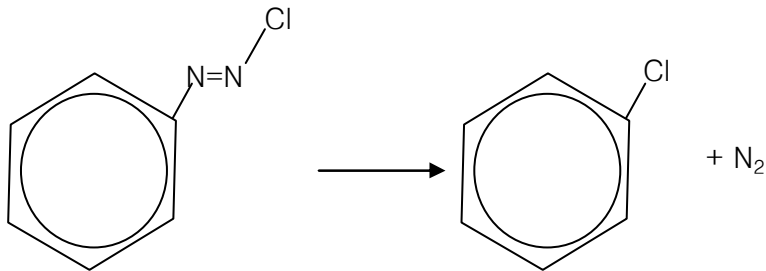
1. 분자들이 결합을 뒤틀거나 당겨서 결합을 깨고 새로운 결합을 형성해야 한다.
2. 반응 분자들이 서로 접근하고 있을 대에 입체적 힘과 전자 반발력을 극복해야 한다.

교과서에서는 이를 반응좌표로서 설명합니다. 한 번 읽어서는 잘 이해가 안 될 수도 있으니 너무 실망말고 시간이 나는 대로 자주 읽으십시오... 그래도 잘 이해가 안 되면 일단 넘어가서 공부하다 보면 나중에 이해할 때가 옵니다. 이렇게 반응좌표(reaction coordinate), 전이상태이론(transition state theory)라는 용어가 나온 것 만이라도 기억해도 훌륭합니다. 한편 전이상태를 거쳐서 진행하는 동안 뒤틀림(distortion), 깨짐(breaking) 및 생성(형성, formation)을 거쳐서 진행되는 모양을 그림 3-2에 볼 수 있습니다. 온도에 따른 에너지 분포(energy distribution)와 활성화 에너지와의 관계를 나타낸 것은 그림 3-3 입니다.

예제 3-1은 Arrhenius를 이해하는 문제입니다. 온도와 반응속도 상수 데이터가 있으면 활성화 에너지를 구할 수 있습니다. 교과서를 잘 읽어 보기 바랍니다.

[예제 3-1] 활성화 에너지의 계산

벤젠디아조늄클로라이드가 분해하여 클로로벤젠과 질소를 생성하는 다음 1차 반응에서



다음 표의 정보를 이용하여 활성화 에너지를 계산하여라.

$k(s^{-1})$	0.0004	0.0010	0.0018	0.0035	0.0071
$T(K)$	313.0	319.0	323.0	328.0	333.0

3.4 반응기 크기의 결정 및 반응기설계

2장에서 배운 소실속도와 전화율의 함수로서 설계방정식을 이용하여 CSTR, PFR, PBR의 크기를 구한 바 있다. 2장에서 적용한 반응속도식은 간단한식이였다. 그런데 반응속도식을 전화율의 함수로 표시하려면 화학양론표를 공부해야 한다.

표 3-2 에는 설계방정식을 전화율로 이용하는 내용을 정리 해 놓았습니다. 이는 1장에서 요약한 것을 다시 한 번 정리하여 강조하는 것 입니다.