

## 기체 부피변화를 이용한 화학반응속도 측정 실험의 이해 및 개선 연구: HCl 수용액과 고체 Mg의 반응에 대하여

방정아 · 윤희숙 · 최원호<sup>†</sup> · 정대홍\*

서울대학교 화학교육과

<sup>†</sup>한국교육과정평가원

(2006. 6. 14 접수)

### Understanding and Improvement of an Experiment Measuring Chemical Reaction Rates by Monitoring Volume Change of a Gas: On the Reaction between HCl(aq) and Mg(s)

Jeong-Ah Bang, Heesook Yoon, Wonho Choi<sup>†</sup>, and Dae Hong Jeong\*

Department of Chemistry Education, Seoul National University, Seoul 151-742, Korea

<sup>†</sup>Korea Institute of Curriculum and Evaluation, Seoul 110-230, Korea

(Received June 14, 2006)

**요약.** 본 연구에서는 고등학교 과학 교과서에 제시된 화학반응속도 측정을 위한 실험을 수행할 때 관찰되는 현상을 이해함으로써 교과서 실험의 문제점과 그 원인을 분석하여 개선 방안을 제시하였다. 이를 위하여 화학반응속도 측정과 관련된 단원의 교과서 내용을 분석하였으며, 실험을 수행할 때 발견되는 문제점을 실험 분석을 통해 제시하였다. 교과서에 제시된 수상치환법으로 실험을 하였을 때 부피 변화가 지연되어 관찰되는 현상과 반응속도가 초기에 증가하는 현상이 관찰되었다. 이러한 문제를 해결하기 위한 개선된 실험 방법을 제안하였다. 개선된 실험에서 반응속도는 시간에 대해 일정하게 측정되었고, 그 결과를 수소이온 농도와 마그네슘 리본의 표면적의 관점에서 해석하였다.

**주제어:** 화학 반응속도 측정, 염산과 마그네슘 리본의 반응, 기체 발생, 부피 변화

**ABSTRACT.** In this study we analyzed and improved an experiment measuring chemical reaction rates introduced in the high school science textbooks through an understanding of the phenomena observed in carrying out the experiment. For this purpose, the contents of textbooks related to the experiment were analyzed, and the problems observed in carrying out the experiment were addressed through experimental analysis. When the experiment was carried out by the method of aquatic transposition presented in textbooks, the observed volume change of H<sub>2</sub> gas was delayed and chemical reaction rate was increased in the early stage of reaction period. To resolve these problems, an improved method for measuring the reaction rates was suggested. In the improved experiment the reaction rate was measured to be constant on time, which was interpreted in terms of the concentration of H<sup>+</sup> and the surface area of magnesium.

**Keywords:** Measurement of Chemical Reaction Rates, Reaction between HCl and Mg, Gas Generation, Volume Change

#### 서 론

실험에 의한 학습은 과학교과가 다른 과목들로부터 더 구분되는 중요한 특성 중의 하나이다. 많은 사람

이 지적하듯이 실험 활동은 추상적인 과학개념을 지도하는데 유용한 교수법으로, 학생들에게 새로운 개념이나 이론을 탐색할 수 있는 구체적인 학습 경험을 제공하여 과학적 지식을 보다 정확히 이해하는데

도움을 준다. 또한 과학자가 수행하고 있는 과학적 과정을 경험하게 함으로써 학생들로 하여금 과학적인 탐구 능력과 과학적 태도를 함양하게 한다.<sup>1</sup>

그러나 과학 교과서에 나와 있는 실험들 중에는 실제 학교 현장에서 실험을 수행하였을 때 실험 결과가 교과서나 교사용 지도서에서 제시된 결과와 다르거나 이론에 따라 예상한 것과 크게 차이가 나는 것이 발견된다.<sup>2</sup> 학생들이 실험에 대해 정확한 이해나 기술적인 능력이 부족하여 제시된 대로 실험을 수행하지 못한 경우에는 교사의 지도아래 수정이 가능하지만, 교과서에 제시된 실험과정에 필요한 정보들이 적절하지 않거나 구체적이지 않고 충분하지 않은 것이 원인인 경우에는 수정이 쉽지 않을 뿐 아니라 여러 문제들을 파생시킨다.<sup>3</sup> 실험 장치나 실험 방법의 잘못으로 인해 결과의 재현성이 없거나 오류가 있는 경우 실험 결과 해석에 어려움이 따르게 되고, 또한 교과서에 제시된 내용과 일치하지 않는 결과는 비과학적인 개념 도출이나 과학 실험의 흥미 저하 등의 문제를 일으키게 된다.<sup>4,5</sup>

교과서는 교육과정의 목표를 구현하기 위해서 교육과정의 내용과 방법을 해석하여 구성한 하나의 예시 교수·학습 자료이다. 그러나 이러한 예시적 성격에도 불구하고 교과서는 교육과정 구현을 위한 주된 자료로서 사용되고 있으므로 교과서가 과학과 교수·학습 미치는 영향이 매우 크다고 할 수 있다.<sup>6</sup> 따라서 교과서에서 제시되는 실험 장치와 실험 방법에서 어떤 내용을 어떤 형태로 조직하느냐 하는 것은 매우 중요한 과제이다. 특히 화학영역은 시약의 양이나 실험기구 등의 미세한 변화에 의해 결과가 달라질 수 있는 물질의 변화를 다루기 때문에 교과서 실험의 결과 오류에 관련된 문제가 많이 발생하며,<sup>2</sup> 그에 따라 실험의 개선이 더욱 필요하다고 하겠다. 이러한 문제의식에 따라 과학 교과서에 제시된 탐구실험의 개선 연구에 대한 관심이 증가하고 있다. 그러나 아직 연구들의 대부분은 교과서에 제시된 실험의 문제점에 대한 대안을 제시하는 수준에 머무르고 있으며, 개선된 실험을 현장에 적용하여 그 효과를 검증하고 보급하는 단계까지 이르지 못하고 있는 실정이다.<sup>7</sup>

반응속도란 화학반응의 속도와 화학반응의 메커니즘에 관계된 화학의 한 분야로 오늘날 합성 공정개발 및 촉매화학에서 점차 그 중요성이 증가되고 있

음에도 불구하고,<sup>8</sup> 고등학교 과학교과서의 화학반응속도 단원은 학생들과 교사들이 어렵게 생각하고 있으며, 과학적 개념을 형성하기 어려운 학습주제 가운데 하나로 인식되고 있다.<sup>9,11</sup> 이로 인해 학생들의 화학반응속도에 관한 개념 이해를 돕기 위한 교수법과 탐구실험이 제안되고 있다. 조향숙 등은 스케폴딩 전략을 적용한 코스웨어 수업을 적용하고 효과를 살펴보았으며,<sup>12</sup> Garritz는 비유를 사용한 수업을 제안하였다.<sup>13</sup> Vetter 등은 백금 촉매를 이용한 과산화수소의 분해반응 실험을 통해 반응속도와 반응속도상수, 활성화 에너지를 학습할 수 있음을 보였다.<sup>14</sup> Birk 등은 반응속도 측정 실험에서 흔히 사용되고 있는 반응인 마그네슘과 염산의 반응에서 속도를 결정하기 위해 기체의 압력을 측정하는 실험을 제안하였다.<sup>15</sup> 그는 이 실험을 통해 학생들이 반응차수, 반응속도상수, 활성화 에너지를 구할 수 있다고 하였다.

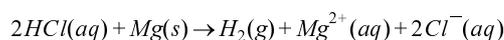
본 연구에서는 선행 연구를 바탕으로 학생들의 반응속도와 관련된 잘못된 개념을 수정하고 개념이해를 향상시킬 수 있는 개선된 실험을 제안하고자 하였다. 개선 실험의 대상은 고등학교 ‘과학’ 교과서와 ‘화학 II’ 교과서에서 다루고 있는 ‘화학반응속도의 측정 실험’ 중 ‘염산과 마그네슘 리본의 반응 실험’이었다. 이미 박국태 등은 과학 교과서에서 제시된 화학반응속도 측정 방법인 주사기 측정법과 수상 치환법의 문제점으로 실험 기구와 실험 조건 및 실험 방법의 제시가 미비하다고 보고하였으며, 기구와 조건을 개선한 실험을 제안하여 화학반응속도를 재현성 있게 측정하는 방안을 제시하였다.<sup>16</sup> 그러나 이 실험에 대한 구체적인 이해와 이 실험이 갖고 있는 문제점에 대한 다양한 논의 및 고찰이 좀 더 필요하다는 인식하에 본 연구를 수행하였다. 본 연구에서는 학생들이 화학반응속도에 대한 학습 과정 중 실험 과정 및 해석의 과정에서 정확한 개념 형성을 방해하는 요소를 찾아내고 그러한 요소들을 제거함으로써 학생들의 개념 형성에 기여할 수 있는 개선된 실험 방법을 제시하고자 하였다.

## 연구 내용 및 방법

**연구 내용.** 제 7차 교육과정에 따른 고등학교 1학년 ‘과학’ 및 ‘화학 II’ 교과서 중 반응속도 단원에서 화학반응으로 발생하는 기체의 부피를 측정하여 반

응속도를 측정하는 실험의 문제점을 파악하여 그 원인을 밝히고, 이를 바탕으로 실험 방법을 개선하기 위하여 다음과 같이 연구를 수행하였다.

첫째, 제 7차 교육과정에 따른 고등학교 ‘과학’ 및 ‘화학 II’ 교과서에 제시되어 있는 화학반응속도 측정 실험과 관련된 내용을 교과서별로 분석하였다. 연구 대상 실험은 ‘뚝은 염산과 마그네슘 리본의 반응속도 측정 실험’이었다. 관련 화학 반응식은 다음과 같다.



둘째, 연구자가 직접 교과서에서 제시된 방법으로 실험을 수행하였다. 이로부터 발견된 문제점의 원인을 밝히고, 그 결과를 바탕으로 학생의 반응속도에 대한 개념형성에 방해 요인이 되는 요소를 제거하여 개선된 실험 방법을 제안하고 실험 결과를 분석하였다.

셋째, 개선된 실험 방법에 따라 뚝은 염산과 마그네슘 리본을 반응시켜 얻은 반응속도 측정 결과를 농도와 표면적의 변화를 고려하여 해석하였다.

**연구 방법.** 제 7차 교육과정에 따른 고등학교 1학년 ‘과학’ 교과서 11종과 ‘화학 II’ 교과서 8종에서 다루고 있는 화학반응속도 측정에 대한 실험 장치와 방법을 비교 분석하였다. 분석에 사용된 교과서를 가나다순으로 각각 나열하여 ‘과학’ 교과서에는 A부터 K까지 알파벳을 부여하였고, ‘화학’ 교과서에는 a부터 h까지 알파벳을 부여하였다. 각 교과서에 제시된 조건과 선행연구<sup>6</sup>에서 개선된 실험 조건을 참고하여 실험을 실시하였고, 그 결과를 분석하여 개선점을 찾았다. 실험 방법과 장치를 개선하여 반응속도 측정

실험을 실시한 뒤 그 결과를 분석하였다. 각 실험은 모두 3회씩 실시하였다.

## 연구 결과 및 논의

### 교과서에 제시된 실험방법 분석

산과 금속의 반응을 이용한 ‘화학반응속도의 측정 실험’ 조사한 18개의 교과서 중 고등학교 ‘과학’ 4종(금성, 대한, 디딤돌, 지학사)과 ‘화학 II’ 3종(교학사, 대한, 중앙교육)의 교과서에서 탐구 실험 형태로 제시되고 있었다. 교과서 C와 a에서는 주사기를 이용하여 기체의 부피를 측정하였고, 그 외의 교과서에서는 시간에 따라 발생된 수소 기체의 부피를 수상 치환으로 눈금실린더에 모아 측정하는 방법을 사용하였다. 또한 c 교과서에서 뚝은 황산과 아연의 반응을 이용하고, d 교과서에서 뚝은 황산과 마그네슘의 반응을 이용하고 있었으며, 그 외 교과서는 뚝은 염산과 마그네슘 리본의 반응을 이용하고 있었다. 뚝은 염산과 마그네슘 리본의 반응을 이용하고 수소기체를 수상 치환하여 반응속도를 측정하는 형태의 실험은 교과서에서 반응속도의 측정 실험으로서 일반적으로 많이 제시되고 있음을 알 수 있었다. 박국태 등의 연구<sup>6</sup>에서 제시된 교과서 분석들에 기초하여 각 교과서에 제시된 실험조건인 반응물의 양과 반응용기의 용량 등을 구체적으로 정리하여 Table 1에 제시하였다.

교과서 I와 d에서는 반응물의 농도와 양 및 반응용기의 용량이 구체적으로 제시되어 실험에 필요한 정보들을 모두 갖추고 있었다. 그러나 교과서 a의 경우는 염산의 용량이 구체적으로 제시되지 않았으며, C

Table 1. The analysis of experimental conditions of determining chemical reaction rates in the high school science textbooks

Textbook	Quantity of reagents		Volume of reaction vessel	Method
	Acid	Metal		
C	HCl 4%, 50 mL	Mg, 5 cm	NA, NA	SM
D	HCl 3%, NA	Mg, 4 cm	NA, NA	AT
E	HCl 4%, 10 mL	Mg, 1 cm	NA, NA	AT
I	HCl 5%, 100 mL	Mg, 4 cm	250 mL <sup>a</sup> , 100 mL <sup>b</sup>	AT
a	HCl 0.1 M, NA	Mg, 1.5 cm	NA, 50 mL <sup>c</sup>	SM
c	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M, NA	Zn, NA	NA, NA	AT
d	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.1 M, 100 mL	Mg, 0.5 g	250 mL <sup>a</sup> , 500 mL <sup>b</sup>	AT

NA: not available, SM: syringe measurement, AT: aquatic transposition

<sup>a</sup>Erlenmeyer flask, <sup>b</sup>Graduated cylinder, <sup>c</sup>Syringe

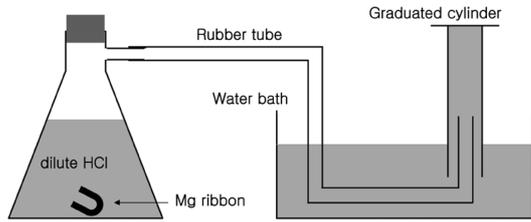


Fig. 1. A schematic diagram of the experimental setup for measuring volume of H<sub>2</sub> gas generated in the reaction between 2H<sup>+</sup>(aq) + Mg(s) described in the high school science textbooks.

와 E 교과서의 경우는 반응물의 농도와 양은 구체적으로 제시되어 있었으나 반응 용기와 눈금 실린더의 용량이 구체적으로 제시되지 않았다. 교과서 D와 c에서는 염산의 양과 반응용기의 구체적인 용량은 제시되지 않았다.

교과서에 제시된 조건으로 실행한 실험결과를 분석하기 위하여 다음과 같은 조건으로 반응속도 측정 실험을 수행하였다. 염산은 3%의 묽은 염산 100 mL를 사용하였고, 마그네슘은 폭 3.0 mm, 두께 0.2 mm의 마그네슘 리본을 4.0 cm 길이로 잘라서 사용하였다. 반응 용기는 가지달린 100 mL 삼각플라스크를 사용하였고, 기체포집을 위해 100 mL 눈금 실린더를 사용하였다. 실험 장치는 Fig. 1에서 나타낸 것과 같이 물을 채운 눈금실린더를 수조에 거꾸로 세워서 생성된 수소기체를 모으고 부피를 측정하였다. 이때 반응은 항온조를 사용하지 않았고 약 15 °C 정도의 실온에서 진행되었다.

교과서에 제시된 장치와 내용대로 3회의 실험을 실시하였고 시간에 따른 수소기체의 부피 변화 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 실험 결과에서 다음과 같은 문제점들이 발견되었다. 첫째, 반응이 시작된 후 30초 정도 시간이 지나서야 포집된 기체의 부피 변화가 관찰되었다. 둘째, 반응 초기에 부피 변화 측정값이 반복된 측정에서 일정하지 않고 재현성이 떨어졌다. 이러한 결과의 원인으로 마그네슘 표면의 산화막의 영향, 기체 부피 측정 방법의 영향 등을 고려하였다.

우선, 반응 초기 부피변화가 30초 정도 지연되어 나타나는 이유 중 하나로서 마그네슘 표면의 산화막의 영향을 고려하기 위하여 산화막을 제거한 후 동일한 실험을 3회 반복 실시하였다. 산화막을 고르게 제거하기 위하여 6% 묽은 염산을 문헌 습으로 마그

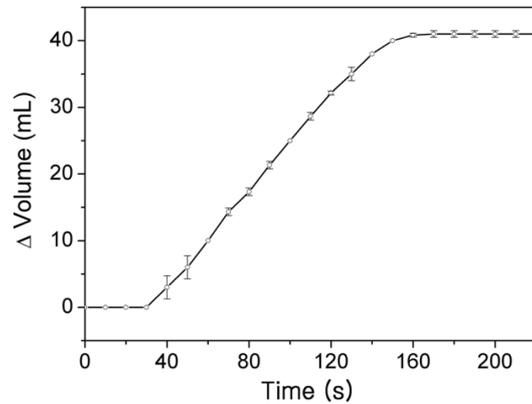


Fig. 2. The volume change of H<sub>2</sub> gas in the reaction between 3% hydrochloric acid and 4.0 cm magnesium ribbon at room temperature measured by the experimental setup described in Fig. 1. The oxide layer of magnesium surface was not removed, the solution was not stirred during the reaction.

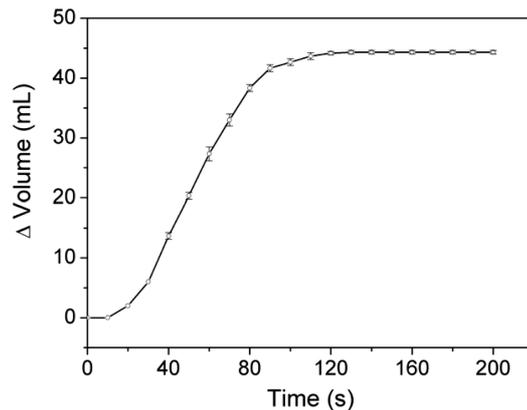


Fig. 3. The volume change of H<sub>2</sub> gas on time. The experimental condition was the same as that in Fig. 2 but the oxide layer of magnesium surface was removed.

네슘 리본의 표면을 닦아 주고 반응을 시킨 결과 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 반응 초기에 30초 정도 지연되었던 부피 변화가 10초 정도로 앞당겨졌으나, 여전히 상당한 시간이 지연되어 관찰되었다. 한편 일반적으로 예상되는 것처럼 반응속도가 초기에 가장 빠르고 점차로 느려지는 경향과는 달리 반응초기에 반응속도가 점차 빨라지는 경향을 보였다.

또한 염산과 마그네슘이 반응을 시작하고 시간이 지연되어 부피변화가 관찰되는 이유 중 하나는 기체 부피 측정 방법과 관련이 있었다. Fig. 1에 제시된 실험

험 설계의 구조상 고무관에는 물이 들어간다. 그래서 반응이 시작되어 수소 기체가 발생하더라도 기체가 고무관에 들어있는 물을 다 밀어낼 때까지 부피 변화를 관찰할 수 없었다. 이렇게 고무관이 물속에 잠기는 실험 장치의 구조적인 문제 때문에 부피 변화가 초기에 상당 시간 지연되어 나오는 문제로 인해서 반응속도의 측정값이 실제와 달라질 수 있다.

한편 부피 변화가 지연되어 관찰되는 것은 부피 측정 장치에서 오는 한계로 이해할 수 있지만, 반응 초기의 반응속도가 점차 증가하는 현상은 설명할 수가 없다. 이에 대한 원인으로 반응에 의해 발생한 열의 분산이 반응속도의 변화에 영향을 주었을 가능성을 고려할 수 있다.

#### 개선된 반응속도 측정 실험

부피 측정의 문제를 해결하기 위하여 고무관 끝이 물속에 들어가지 않도록 실험 장치를 고안하였다. Fig. 4는 개선된 실험 장치의 모식도이다. 고무관 끝에 유리관을 연결하고, 그 유리관 끝이 거꾸로 세운

눈금실린더의 수면보다 위에 위치하도록 한 것이 이 장치의 중요한 특징이다. 필터를 이용해서 눈금실린더 안의 공기를 적당량 제거하여 수조 안의 물을 눈금실린더 안으로 끌어올려 수위를 조절하고, 가지 달린 삼각플라스크 안에는 염산을 넣고 삼각플라스크 마개에 연결된 고리에 마그네슘 리본을 매달아 놓는다(Fig. 4(a)). 다음으로 고무관에 연결된 필터를 제거하고 고무관 끝을 삼각플라스크에 연결해야 하는데 이때 핀치콕이나 집게로 고무관의 구멍을 막아 고무관 내의 압력을 유지함으로써 눈금실린더 안의 수위가 낮아지지 않도록 한다. 장치가 준비되면(Fig. 4(b)) 삼각플라스크를 흔들어 마그네슘 리본이 염산 수용액에 떨어지도록 한다. 온도 조절이나 교반이 필요한 경우 항온조를 연결한 수조에 반응용기를 담아 반응시킬 수 있고, 교반기를 이용할 수도 있게 하였다.

개선된 실험 장치를 이용하여 반응속도 측정 실험을 다시 수행하였다. 조건은 3% 묽은 염산 100 mL와 폭 3.0 mm, 두께 0.2 mm, 길이 4.0 cm 마그네슘 리본을 반응시켰다. 마그네슘 리본은 반응 전 6%의 묽은 염

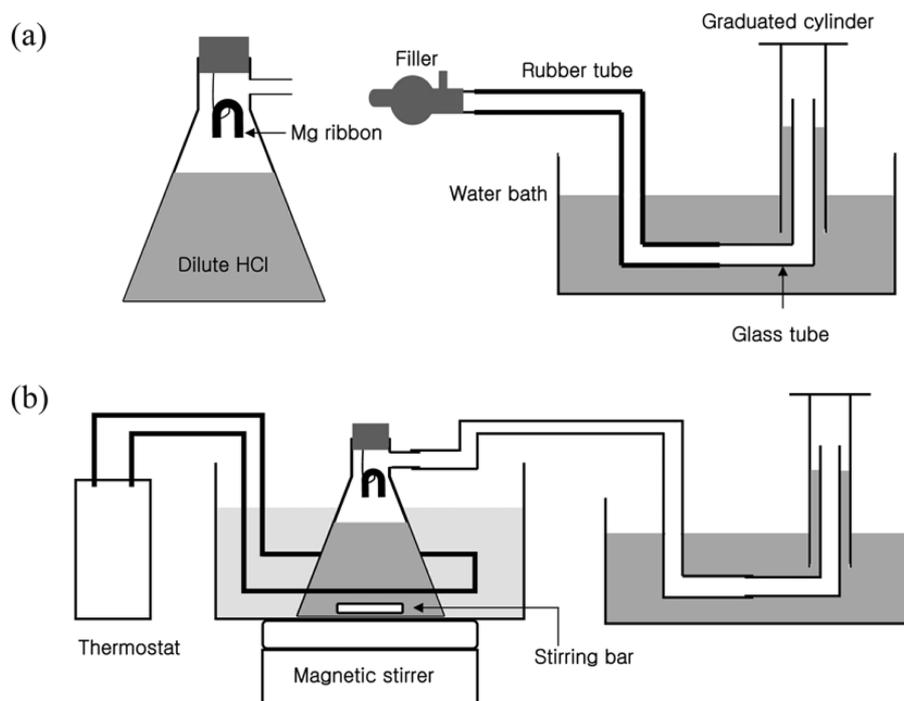


Fig. 4. Schematic diagrams of improved experiments. (a) Using a filler the height of water inside the graduated cylinder is set, and then (b) the end of a rubber tube is connected to the branch of the Erlenmeyer flask in which magnesium ribbon is hung down above the surface of the hydrochloric acid solution.

산을 묻힌 솜으로 닦아 산화막을 제거하고 사용하였으며, 반응이 진행되는 동안 삼각플라스크 안의 염산 수용액을 저어주지는 않았다. 반응용기는 100 mL 가지달린 삼각플라스크를, 수소 부피 측정을 위해서 100 mL 크기의 눈금실린더를 사용하였다. 직경이 1.1 cm이고 길이가 57.5 cm인 고무 튜브를 사용하였고, 1자 유리관은 직경 0.8 cm, 아래쪽 길이 15 cm, 위쪽 길이 20 cm가 되도록 하였는데, 유리관 안으로 물이 들어가지 않도록 위쪽 유리관의 길이를 아래쪽 유리관보다 길게 해서 눈금실린더의 높이에 적당히 맞도록 하였다. 고등학교 실험실에서는 시간에 따른 부피를 측정할 때 초시계를 사용하고 육안으로 부피를 읽지만, 본 연구에서는 정확한 분석을 위하여 캠코더를 이용하여 반응 시작과 함께 부피 변화를 녹화하여 분석하였다.

개선된 실험 장치를 이용하여 실시한 실험 결과는 Fig. 5에 나타내었다. 이 결과에서 알 수 있는 바와 같이, 개선된 실험에서는 반응 초기에 시간의 지연이 전혀 없이 부피 변화가 관찰되었고 수소 기체 생성 반응이 종결되는데 약 1분 정도 걸렸다. 3회의 반복 실험에 있어서 재현성도 뛰어났으며, 반응 초기에 반응속도가 점차 증가하는 현상도 사라졌다. 이로부터 기존의 반응속도 측정 실험에서 발생한 문제들에 있어서 부피 측정 방법이 주요한 원인임을 알 수 있었고, 부피 측정 방법의 개선을 통하여 반응 초기에 시

간이 지연되어 부피 변화가 관찰되는 현상을 극복할 수 있었다.

수상치환의 경우, 발생한 기체가 눈금실린더에 포집되어 관찰되기까지 시간이 걸리는 것은 발생한 수소 기체의 부피가 증가하여 고무관 및 유리관에 차 있는 물을 모두 밀어내는데 걸리는 시간과 이보다는 적은 영향이지만 공기 방울이 유리관으로부터 분리되어서 눈금 실린더에 포집되는데 걸리는 시간이 필요하기 때문이다. 이 외에 눈금 실린더의 높이가 수조의 수면과 차이가 나서 발생하는 수압의 영향, 발생한 수소 기체가 고무관 및 유리관의 물을 밀어내는 동안 기체와 물의 계면에서 형성되는 표면장력에 의한 압력 등이 영향을 줄 수 있다. 수압의 영향을 살펴보기 위해 수조의 수위와 눈금실린더 안의 수위 차이가 10 cm인 경우를 예를 들어 계산을 하면 압력차가 980 Pa이 나온다. 이는 1기압(101.3 kPa)에 비하여 100분의 1 정도의 값이며 이에 의한 공기의 압축은 이 정도에 해당할 것이므로 큰 영향은 없다고 볼 수 있다. 표면장력의 영향을 살펴보면, 고무관의 직경이 1.1 cm이고 유리관의 직경은 0.8 cm이었는데 대략 1 cm로 가정하고 물과 공기의 계면에서 표면장력에 의한 압력차를 계산하면 26 Pa이 나온다. 이는 1기압의 0.26%에 해당하는 극히 작은 값으로 공기가 압축되는 정도는 극히 미약하다. 즉, 수상치환에 의한 부피 측정에 있어서 관찰되는 시간의 지연은 주로 고무관과 유리관에 차 있는 물의 부피에 해당하는 양의 수소 기체가 발생하는데 필요한 시간에 기인한다. 수상치환을 이용한 기체 포집에서는 저항에 대한 영향은 별로 없을 것으로 보이지만, 또 다른 기체부피 측정 방법의 하나로 일부 교과서에서 제시되는 주사기를 이용한 실험에서는 주사기 내부와 피스톤과의 마찰이 큰 영향을 줄 것으로 예측된다. 주사기 내부와 피스톤은 틈새 없이 밀착되어 있는 구조로 운동 마찰력도 작용하지만 이보다 큰 정지마찰력이 작용하므로 반응 초기에 수소 기체가 상당히 압축될 수 있고 이러한 이유로 정량적인 실험 분석으로는 한계가 예상된다. 그러나 개선된 실험 방법의 경우, 기체가 발생하는 삼각플라스크와 눈금실린더 사이에 물을 통과할 필요가 없으므로 발생한 기체에 의한 부피 변화가 시간의 지연 없이 측정된다. 따라서 실험자가 궁극적으로 얻고자 하는 반응속도가 실시간으로 측정될 수 있으므로 측정 방법으로 인해 반응속도가 왜

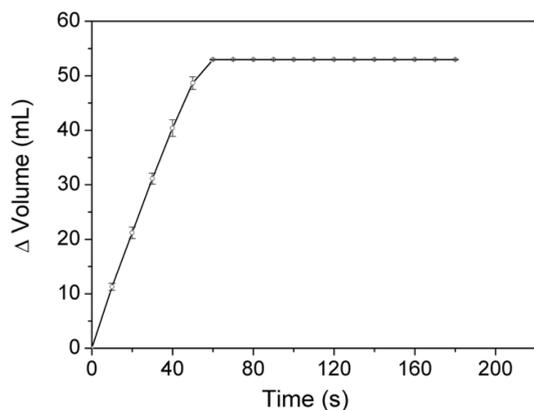


Fig. 5. The volume change of H<sub>2</sub> gas on time in the reaction between 3% hydrochloric acid and 4.0 cm magnesium ribbon at room temperature measured by the improved experiment. The oxide layer of magnesium surface was removed, but the solution was not stirred during the reaction.

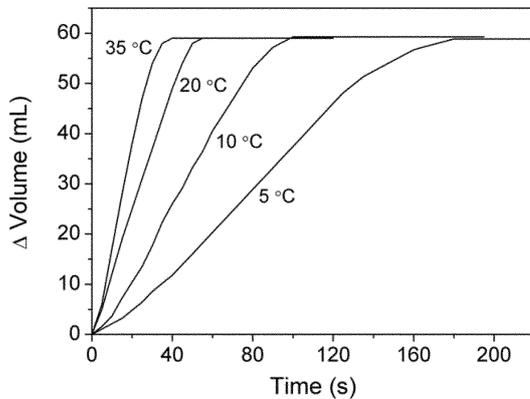


Fig. 6. The same as in Fig. 5 but at four different temperatures of 5, 10, 20, and 35 °C, respectively.

꼭되게 나타나지 않는 장점이 있다.

실험 장치의 개선으로 반응 초기 반응속도가 증가하는 현상은 사라졌다. 하지만 앞서 제기하였듯이 이 반응이 발열반응이기 때문에 반응속도가 증가할 가능성은 여전히 존재한다. 다만 현재의 실험 조건에서 그 효과가 크게 나타나지 않을 수 있다. 이 문제에 대한 구체적인 정보를 얻기 위해서 온도를 변화시켜 실험을 수행하였다. Fig. 6은 5, 10, 20, 35 °C 네 온도에서 시간에 따른 수소기체 부피 변화를 3회씩 반복 측정된 결과를 보여준다. 온도를 각기 다르게 맞추기 위해서 항온조를 사용하였으며, 반응이 진행되는 동안 삼각플라스틱 안의 염산 수용액을 제어하지는 않았다. 온도가 높아질수록 부피 변화 기울기가 증가하는 것을 볼 수 있었는데 이는 온도가 높을수록 반응속도가 증가함을 의미한다. 또한 5 °C와 35 °C의 그래프의 기울기 변화를 비교해보면 반응 초기에 기울기가 점점 증가하는 경향이 5 °C에서 두드러져 나타남을 확인할 수 있었다. 즉 온도가 낮을수록 반응 초기에 반응속도가 증가하는 현상이 두드러져 나타나는 것을 알 수 있었다.

화학반응이 진행되면서 일어나는 온도변화를 직접적으로 관찰하기 위하여 MBL(Microcomputer Based Laboratory) 온도 센서를 이용하였다. MBL 온도 센서를 삼각플라스틱에 꽂아 반응이 진행되는 동안 실시간으로 온도변화를 측정하였다. 온도 효과가 크게 나타날 것으로 예상되는 5 °C에서 3회 실험을 수행하였다. 그 결과 Fig. 7과 같이 반응의 진행과 함께 온도가 상승하는 것을 관찰할 수 있었다. 자세히 보면

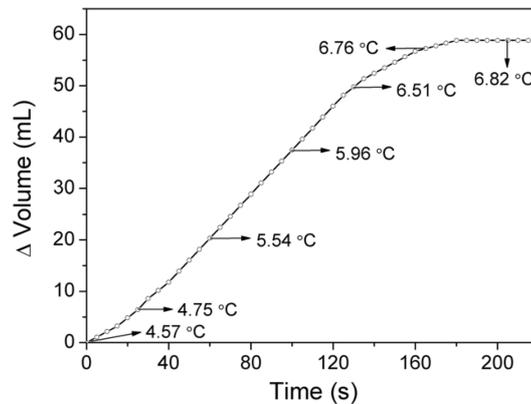


Fig. 7. The same as in Fig. 5 but at 5 °C. Local temperature was measured during the course of reaction.

온도 상승 속도가 선형적이지 않은데 이는 반응을 시키면서 반응 용액을 제어하지 않았기 때문에 반응이 일어나는 국부적 위치에서 발생한 열에너지가 불균일하게 분산되기 때문으로 여겨진다. 그러나 MBL 센서로 측정된 온도가 반응이 일어나는 국부적 위치의 온도를 표현하는데 한계가 있는데, 그 이유는 마그네슘 리본도 반응과 함께 움직임이 있고 기체의 발생에 따른 영향도 있어 정확한 온도 측정이 어렵기 때문이다. 따라서 국부적 온도 변화와 반응속도의 관련성을 심도 있게 논의하는 데는 한계가 따랐다. 반응속도가 증가하는 현상이 반응 초기에 주로 나타나고 그 이후 대부분의 구간에서는 이 현상이 나타나지 않는 것을 단지 반응열에 의한 결과로 이해하기에는 설명이 충분하지 못하다.

위 실험에서 반응이 시작되어 종결될 때까지 3 °C 가까이 온도가 상승했다. 평균적인 온도 상승폭은 반응이 종결되기 전까지는 비슷하겠지만 반응 초기와 그 이후에 열전달 속도가 같지는 않을 것으로 예상된다. 반응이 일어나기 전에는 용액의 움직임이 상대적으로 적다가 반응이 일어나면 온도가 상승하고 기체가 발생하므로 용액 내부에서 열과 기체에 의한 대류와 열의 분산이 일어날 것이다. 반응이 많이 진행되면 용액의 움직임이 이미 활발하므로 반응에 의한 열에너지가 용액 전체에 빠르게 분산되지만, 반응 초기에는 용액의 움직임이 활발하지 않기 때문에 반응에 의한 열에너지가 분산되는 정도가 상대적으로 적을 것으로 예상된다. 이러한 이유로 반응 초기에 반응속도가 증가하는 현상이 부각되어 나타나는

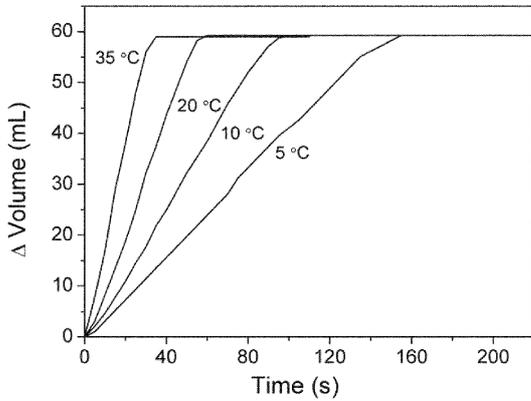


Fig. 8. The same as in Fig. 6 but the solution was stirred using a magnetic stirrer during the course of reaction.

것으로 보인다.

이 주장을 뒷받침하기 위해 항온과 동시에 자석 막대를 이용하여 저어주면서 앞서 수행한 5, 10, 20, 35 °C 네 온도에서 3회씩 반응속도 측정 실험을 수행하였고, 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 반응용액을 교반시켜 줄 경우, 낮은 온도에서 반응 초기에 반응속도가 증가하는 현상이 현격하게 줄어든 것을 Fig. 6과 Fig. 8의 그래프를 비교함으로써 알 수 있었다. 이를 정량적으로 판단하기 위하여 발생된 수소 기체의 부피가 50 mL가 될 때까지의 구간에 대하여 선형회귀분석을 실시하고, 기울기와 상관계수(R), 표준편차(SD)를 구하여 Table 2에 제시하였다. 5 °C의 경우 교

반을 한 경우의 상관계수가 교반을 하지 않았을 때보다 대체로 큰 값을 가지고 있을 뿐 아니라, 직선으로 가정했을 때에 벗어난 정도를 의미하는 표준편차 값이 교반을 한 경우에 더 작게 나타나고 있음을 볼 수 있다. 이는 교반을 했을 때 반응속도의 변화가 적은 것을 의미하고 교반을 하지 않았을 때 반응 속도의 변화가 상대적으로 큰 것을 나타낸다. 이 같은 결과는 교반을 하지 않았을 때 초기에 반응속도가 증가하는 현상이 반응에 의해 발생된 열의 분산과 관련되어 있음을 보여준다.

온도의 영향을 정량적으로 고찰하기 위하여 아래 니우스 방정식<sup>1)</sup>을 이용하여 활성화 에너지를 구하였다.<sup>1)</sup> 활성화 에너지를 구한 과정은 다음과 같았다. 우선 Fig. 8의 실험 결과에서 발생된 수소 기체의 부피가 50 mL가 될 때까지의 구간에 대하여 회귀 분석한 그래프의 기울기 값으로부터 각 온도에서의 반응속도를 얻었다. 이때 얻어진 반응속도의 단위는 시간 당 생성된 수소 기체 부피 단위이므로, 이상 기체 상태방정식을 이용하여 시간당 수소이온의 몰농도 변화의 단위로 다시 환산하였다.<sup>2)</sup> 반응속도와 용액에서의 수소이온의 농도, 마그네슘의 표면적 값을 이용하여 각 온도별 속도 상수를 구하였고, 온도의 역수에 대한 반응속도 상수의 자연로그 값의 그래프로부터 활성화 에너지를 구하였다. 사용된 값들을 Table 3에 정리하였다. Fig. 9의 그래프의 기울기로부터 구한 활성화 에너지 값은 35.3 kJ · mol<sup>-1</sup> 이었다.

Table 2. Linear correlations and standard deviations of slopes in figures 6 and 8, respectively

T (°C)	Without Stirring <sup>a</sup>			Stirring <sup>b</sup>		
	dV <sub>g</sub> /dt (mL·s <sup>-1</sup> )	R	SD	dV <sub>g</sub> /dt (mL·s <sup>-1</sup> )	R	SD
5	0.41	0.9981	1.8202	0.41	0.9996	0.6603
10	0.64	0.9983	1.6823	0.64	0.9993	1.1003
20	1.06	0.9996	0.4975	1.06	0.9978	1.7438
35	1.90	0.9975	1.6938	1.89	0.9987	1.1584

<sup>a</sup>the data are from Fig. 6.

<sup>b</sup>the data are from Fig. 8.

$$1) k = A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right)$$

k: 속도 상수, A: 상수, E<sub>a</sub>: 활성화에너지, R: 이상기체 상수, T: 절대온도

$$2) v = -\frac{1}{2} \frac{d[H^+]}{dt} = \frac{P}{RT_g V_g} \frac{dV_g}{dt} = k[H^+]^2 A_{Mg}$$

v: 반응속도, [H<sup>+</sup>]: 수소이온의 농도, P: 기체의 압력, R: 이상기체 상수, T<sub>g</sub>: 포집된 기체의 절대온도, V<sub>g</sub>: 용액의 부피, V<sub>g</sub>: 수소 기체의 부피, A<sub>Mg</sub>: Mg의 표면적

Table 3. Reaction rate constants for the reaction between hydrochloric acid and magnesium

T (°C)	1/T (K <sup>-1</sup> )	dV <sub>g</sub> /dt (mL·s <sup>-1</sup> )	v = -0.5×d[H <sup>+</sup> ]/dt <sup>b</sup> (mol·L <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	k <sup>b</sup> (m·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	ln k	Δk <sup>a</sup> (m·mol <sup>-1</sup> ·s <sup>-1</sup> )	Δk/k
5	3.6×10 <sup>-3</sup>	0.41	1.74×10 <sup>-4</sup>	1.05×10 <sup>-3</sup>	-6.85	6.54×10 <sup>-5</sup>	0.0563
10	3.5×10 <sup>-3</sup>	0.64	2.71×10 <sup>-4</sup>	1.65×10 <sup>-3</sup>	-6.41	8.26×10 <sup>-5</sup>	0.0542
20	3.4×10 <sup>-3</sup>	1.06	4.49×10 <sup>-4</sup>	2.73×10 <sup>-3</sup>	-5.90	1.28×10 <sup>-4</sup>	0.0505
35	3.2×10 <sup>-3</sup>	1.89	8.04×10 <sup>-4</sup>	4.89×10 <sup>-3</sup>	-5.32	2.35×10 <sup>-4</sup>	0.0456

<sup>a</sup>Δk is defined as k(T+1) - k(T). k(T) and k(T+1) are estimated using A and E<sub>a</sub> values of the Arrhenius equation, k = A×exp(-E<sub>a</sub>/RT) obtained from linear fit of ln k vs 1/T shown in Fig. 9.

<sup>b</sup>v and k were calculated using the following values: P = 1 atm, T<sub>g</sub> = 15, V<sub>s</sub> = 100 mL, A<sub>Mg</sub> = 257.2 mm<sup>2</sup>, and [H<sup>+</sup>] = 0.8 mol·L<sup>-1</sup>

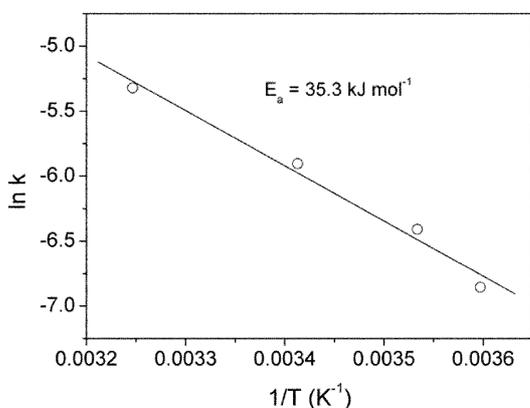


Fig. 9. Plot of ln k vs 1/T and its linear regression fit.

Fig. 6에서 낮은 온도에서 반응열에 의해 반응속도의 변화가 두드러지게 나타나는 현상에 대해 구체적으로 고찰하기 위하여 활성화 에너지 값을 이용하여 각 실험 온도에서 1 °C 온도상승에 따른 상대적인 반응속도상수 증가폭(Δk/k)을 구하였다(Table 2). 각주의 아레니우스 식에서 유도된 이론식에서 예상되었듯이 온도가 증가하면서 반응속도상수(k)는 증가하지만 상대적인 반응속도상수 증가폭(Δk/k)은 오히려 감소하였다.<sup>3)</sup> 따라서 Fig. 6에 제시된 그래프 중 5 °C 그래프에서 반응속도의 변화가 두드러지게 나타나는 것은 반응열에 의해 온도의 증가가 일어날 때 초기

$$\begin{aligned}
 {}^3)k(T+1) - k(T) &\approx A \times \exp\left(-\frac{E_a}{R(T+1)}\right) - A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\
 &\approx A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT} + \frac{E_a}{RT^2}\right) - A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \\
 &\approx A \times \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \times \frac{E_a}{RT^2}
 \end{aligned}$$

$$\text{따라서 } \Delta k/k \approx \frac{E_a}{RT^2}$$

반응온도가 낮을수록 상대적인 반응속도상수 증가폭이 커지기 때문이라고 해석할 수 있다.

#### 묽은 염산과 마그네슘 리본의 반응에 따른 반응속도 이해

일반적으로 교과서에서 제시되는 반응속도 그래프는 초기 온도가 가장 빠르고 시간이 지남에 따라 반응속도가 점차적으로 감소하여 속도가 영이 되는 형태가 많다. 그러나 측정방법을 개선하여 묽은 염산과 마그네슘의 반응속도를 측정할 경우, Fig. 5 및 Fig. 8과 같이 일정한 기울기를 갖는 선형의 부피 변화 그래프를 보였다. 즉, 실험결과에 의하면 제시된 조건에서 이 반응은 반응속도가 시간에 따라 일정한 0차 반응과 유사하다고 할 수 있다. 묽은 염산과 마그네슘 리본의 반응은 수소이온에 대하여 2차, 마그네슘의 표면적에 대하여 1차 반응으로 알려져 있다.<sup>15</sup> 그럼에도 불구하고 반응속도가 시간에 따라 일정한 형태인 유사 0차 반응으로 나타나는 원인에 대하여 살펴 보았다.

실험에 사용한 마그네슘 리본은 폭 3.0 mm, 두께 0.2 mm, 길이 4.0 cm로 대략 1.8×10<sup>-3</sup> 몰에 해당하며, 염산 3% 수용액 100 mL는 대략 0.08 몰에 해당한다. 반응에 소비되는 수소이온이 마그네슘에 대하여 당량비가 2임을 고려하더라도 마그네슘 리본이 모두 반응하여 반응이 종결될 때까지 수소이온의 농도는 거의 변화가 없다. 그러므로 주어진 조건에서 반응시간 동안 수소이온에 대해서 반응속도의 변화가 관찰되지 않는다. 즉 수소이온에 대하여 유사 0차 반응이 된다.

또한 마그네슘 리본의 표면적이 반응과 함께 어떻게 변하는지 다음과 같이 알아보았다. 우선 마그네슘 리본을 Fig. 10(a)와 같이 직육면체 구조로 고려하고, 반응이 진행되면서 마그네슘 리본의 각 표면

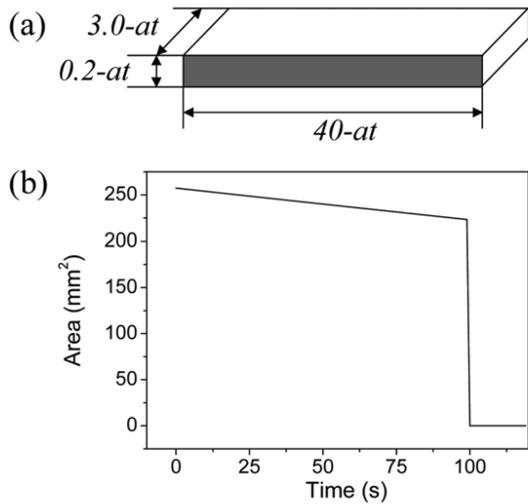


Fig. 10. (a) A scheme for calculating the surface area of magnesium ribbon. (b) A plot of the simulated surface area of magnesium ribbon on time for the case that the reaction is completed in 100 s.

에서 일정한 속도로 마그네슘 원자가 반응하여 이온화되어 나올 것이므로 시간에 따른 표면적을 다음과 같이 표현하였다.

$$S(t) = 2(40-at)(3.0-at) + 2(40-at)(0.2-at) + 2(3.0-at)(0.2-at)$$

이 때,  $a$ 는 각 면에서의 두께 감소 속도이다. Fig. 10(b)는 100초 만에 반응이 종결하는 경우의 시간에 따른 마그네슘 표면적을 시뮬레이션 한 결과를 나타낸다. Fig. 9(b)에 보듯이 마그네슘의 표면적은 257.2 mm<sup>2</sup>에서 222.9 mm<sup>2</sup>까지 34.0 mm<sup>2</sup> 만큼 선형으로 감소하다가 두께가 영이 되어 마그네슘이 완전히 소진된다. 즉, 반응 개시부터 마그네슘 표면적의 감소는 대략 13% 정도이며 어느 순간 마그네슘이 완전히 없어져서 표면적이 영으로 떨어진다. 이는 마그네슘이 비록 수소이온의 농도에 비하여 월등히 작은 값이지만 반응이 시작하여 끝날 때까지 표면적 자체는 크게 변하지 않는다는 것을 나타낸다. 따라서 주어진 조건에서 반응시간 동안 마그네슘 표면적에 대하여 반응속도의 변화가 관찰되지 않으므로 이 반응은 마그네슘의 표면적에 대해서도 유사 0차 반응으로 이해할 수 있다. 비록 이 모델과 같이 한 순간에 마그네슘 리본이 없어지는 것은 없지만 리본의 폭과 길이

에 비하여 두께가 현저히 작은 값을 갖는 구조에서 마그네슘의 표면적이 어떤 경향을 따를지 이해하는 데는 설득력 있는 모델이다.

위와 같은 이유로 주어진 조건에서 반응을 시켰을 때 반응이 일어나는 순간부터 마그네슘이 완전히 소모되는 순간까지 수소이온 농도와 마그네슘의 표면적이 거의 변하지 않게 되므로 Fig. 5 및 Fig. 8과 같이 반응속도가 시간에 따라 일정한 선형의 부피 변화 그래프를 보이게 된다.

### 결론 및 제언

많은 고등학교 ‘과학’ 및 ‘화학 II’ 교과서에서 화학 반응속도의 측정 실험으로 비중 있게 다루어지는 ‘물은 염산과 마그네슘의 반응속도 측정 실험’을 수행하여 이 실험이 갖는 문제점을 발견하고 그 원인과 대안을 고찰하였다. 교과서에 제시된 실험 과정 및 절차를 바탕으로 실험을 하였을 때 반응이 시작된 후 수 십초 지연되어 부피 변화가 관찰되었으며 반응에 의한 열에너지의 영향으로 반응속도가 초기에 증가하는 현상이 관찰되었다.

부피 변화가 지연되어 관찰되는 것은 마그네슘 표면의 산화막 제거와 더불어 부피 측정 방법의 개선을 통하여 해결하였다. 개선된 실험방법은 발생한 기체의 부피변화가 지체 없이 측정되도록 장치를 개선하였으므로 반응속도가 실시간으로 측정될 수 있는 장점이 있었다. 반응 초기에 반응속도가 증가하는 현상은 반응에 의한 열의 분산 과정과 관련이 있었다. 이 문제는 반응이 일어나는 동안에 용액을 저어줌으로써 해결할 수 있었다. 부피 변화가 지연되어 관찰되는 것과 반응 초기에 반응속도가 증가하는 현상은 반응속도 개념을 처음 학습하는 학생들에게 이해시키기 어려울 뿐 아니라 반응속도 개념 학습에 불필요하거나 방해가 될 소지가 있다. 개선된 실험 방법은 이러한 문제점들을 해결함으로써 혼란의 여지가 없는 결과를 얻을 수 있었다. 개선된 실험 결과, 시간에 대하여 발생된 기체부피를 도시한 그래프는 반응이 종결될 때까지 거의 기울기가 일정한 직선으로 나타났는데 이는 반응에서 마그네슘의 양에 비해서 절대적으로 많은 염산을 사용하고, 두께가 얇은 리본형의 마그네슘을 사용하기 때문에 반응이 종결될 때까지 염산의 농도 변화와 마그네슘 표면적의 변화

가 적었기 때문에 해석된다. 따라서 반응속도는 염산의 농도와 마그네슘의 표면적의 영향을 받지 않는 것처럼 보이는 유사 0차 반응이라고 할 수 있다. 이러한 형태의 반응은 반응이 진행되는 동안 반응속도가 변하지 않으므로 반응속도 측정이 용이하다는 장점이 있다.

개선된 실험방법은 실제 학교현장에 적용해봄으로써 현장 적합성을 검증받는 것이 필요할 것이다. 또한 기존의 실험의 문제를 개선한 이 실험이 학생들의 반응속도와 관련된 개념을 학습하는데 도움이 되는지 확인하는 심화연구가 뒤따라야 할 것이다. 아울러 다른 단원에서 제시된 실험 중에서도 학습에 방해가 되거나 불필요한 요소들이 있는지 찾아내고, 그 원인을 파악하고 대안을 연구하는 것이 절실히 필요하다고 생각된다.

이 논문은 2006년도 2단계 두뇌한국 21사업에 의하여 지원되었습니다. 방정아와 윤희숙은 이 논문에 동등하게 기여하였습니다.

### 인 용 문 헌

- Wellington, J.J., *Practical work in School Science: which way Now?* Routledge, New York, 1998.
- Ko, Y. S.; Kim, S. K.; Lee, H.-K. *Elementary Science Education*, **2004**, 23, 152.
- Ryu, O.-H.; Choi, M.-Y.; Song, J.-H.; Kwon, J.-G.; Paik, S.-H.; Park, K.-T. *J. Kor. Chem. Soc.* **2001**, 45, 481.
- Park, D.-J.; Paik, S.-H.; Kang, S.-J. *J. Kor. Assoc. Res. Sci. Educ.* **2001**, 21, 547.
- Jang, N. H.; Lee, K. O.; Lee, J. S.; Suh, J. S. *J. Kor. Chem. Soc.* **2003**, 47, 79.
- Koh, H.-J.; Moon, S.-H.; Han, K.-L. *Elementary Science Education*, **2001**, 20, 153.
- Kim, M.-H.; Yoon, I.-H.; Ann, B.-H.; Kang, Y.-H.; Jung, W.-W. *J. Kor. Earth Sci. Soc.* **1999**, 20, 289.
- Jee, J.-G.; Son, Y.-R. *Kyungpook Education Forum*, **1990**, 32, 109.
- Jun, H.-C. *A study on the establishment concepts for chemical reaction rates in high-school students*; M. Ed. Thesis, Yonsei University: 2001.
- Choi, B.-S.; Kim, J.-K. *Chem. Educ. of Kor. Chem. Soc.*, **1994**, 21, 76.
- Eom, J.-W. *A study of high school students' understanding of the rate of reaction*; M. Ed. Thesis, Ewha Womans University: 1999.
- Cho, H.-S.; Choi, B.-S.; Park, K.-T. *J. Kor. Chem. Soc.* **2004**, 48, 283.
- Garritz A. *J. Chem. Educ.* **1997**, 74, 543.
- Vetter, T. A.; Colombo, Jr. D. P. *J. Chem. Educ.* **2003**, 80, 788.
- Birk, J. P.; Walters, D. L. *J. Chem. Educ.* **1993**, 70, 587.
- Park, K.-T.; Kim, E.-S.; Park, K.-S.; Kim, M.-H. *J. Kor. Chem. Soc.* **2005**, 49, 105.
- Atkins, P. W.; Paula, J. *Physical Chemistry*, 7th ed.; Oxford University Press: Oxford, U. K., 2002; pp 862-892.