Journal of the Korean Chemical Society
Vol. 35, No. 2, 1991
Printed in the Republic of Korea

기체 상태에서의 오존과 아황산가스의 반응연구

權 永 植
연세대학교 보건과학대학 환경과학과
(1990. 11. 26 접수)

The Kinetics Study of Ozone with Sulfur Dioxide in the Gas Phase

Young Sik Kwon
Department of Environmental Science, Yonsei University, Seoul 120-742, Korea
(Received November 26, 1990)

요 약. 기체 상태의 오존(0.5 torr)과 이산화황간의 반응속도를 연구하였다. 이산화황은 7~22 torr의 압력범위에서 90~155℃의 온도영역에서 반응시켰다. 오존과 이산화황의 반응속도는 이산화탄소와의 반응보다 빨리 진행되었다. 오존과 이산화황의 반응속도식은 $-d(O_3)/dt=k_o(SO_2)(M)(O_3)+2k_1(SO_2)(O_3)$였다. 이 속도식의 첫 항은 3분자 반응으로 낮은 온도에서 우세하게 진행되었으며, 속도상수 $k_o=(9.35\pm 8.6)\times 10^9 e^{-(11.05\pm 2.04)\,kcal/RT}(M^{-2}s^{-1})$이다. 속도식의 두번째 항은 2분자 열분해 반응으로부터 유도된 주된 반응으로 속도상수 $k_1=(1.53\pm 1.5)\times 10^{11} e^{-22.7\,kcal/RT}$이다. 전 반응차수는 주로 2차 반응이며 3차 반응과 복합반응으로 진행되었다.

ABSTRACT. The kinetic of the gas phase reactions of ozone(0.5 torr) with sulfur dioxide was studied. The SO_2 reaction was conducted in the 7~22 torr range at 90~155℃. The reaction rate was faster than the reaction rate of O_3 in the presence of CO_2 alone. The reaction of O_3 with SO_2 follows the rate law : $-d(O_3)/dt=k_o(SO_2)(M)(O_3)+2k_1(SO_2)(O_3)$. The first term of this rate law arises from a third order molecular reaction predominating in the lower temperature range an gave a rate constant $k_o=(9.35\pm 8.6)\times 10^9 e^{-(11.05\pm 2.04)kcal/RT}(M^{-2}s^{-1})$. The second term of the above rate law derived from a second order thermal decomposition reaction which was the major part of the reaction and gave a rate constant $k_1=(1.53\pm 1.5)\times 10^{11} e^{-22.7\,kcal/RT}$. The overall reaction proceeds with kinetics of complex order composed mainly of second order and third order components.

서 론

O_3는 광화학 반응에 의하여 다음과 같이 대기중에서 형성되어진다.

$NO_2+h\nu(\lambda<430\,nm)\rightarrow NO+O(^3P)$
$O+O_2+M\rightarrow O_3+M$(대류권)
$O_2+h\nu(\lambda<242\,nm)\rightarrow O+O$
$O+O_2+M\rightarrow O_3+M$(성층권)

여기서 M은 제3의 물질(N_2, O_2 등…)로서 활성화된 오존을 안정화시킨다. CO_2와 O_3와의 반응에서 속도식은 다음과 같다.

$$(O_3)=(O_3)_0\, e^{-kt} \qquad (1)$$

여기서 k는 1차 속도상수이다.

예비실험에서 *Fig.* 1은 온도 151℃에서 CO_2와 오존반응에 대한 1차 반응을 도시화한 것이다. 오존은 CO_2와 충돌에 의해 활성화되고, 활성화된 상태에서 생성물로 분해되거나 다시 비활성화되며, 메카니즘을 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$O_3+M \underset{-1}{\overset{1}{\leftrightharpoons}} O_2+O+M \quad k_1 \text{ and } k_{-1} \qquad (2)$$

$$O+O_3 \xrightarrow{2} 2\,O_2 \qquad k_2 \qquad (3)$$

여기서 M=CO_2이고, 실온에서 $k_{-1}=2.5\times 10^8 M^{-2}$

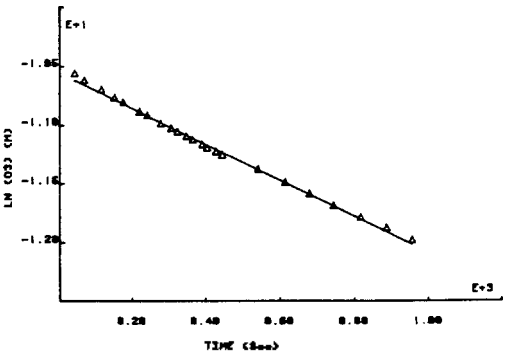


Fig. 1. Plot in(O_3) versus time in pressure of 12 torr of CO_2 at 151℃.

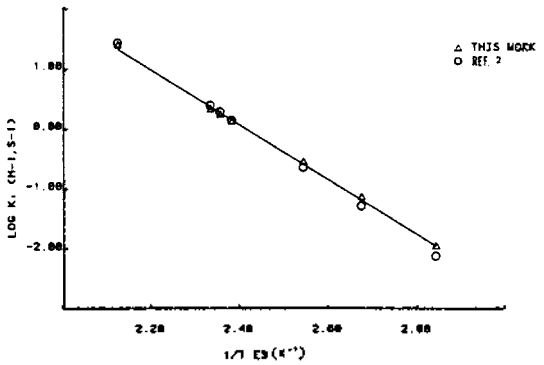


Fig. 2. Arrhenius plot for decomposition of ozone in presence of CO_2.

Table 1. Arrhenius plot for decomposition of ozone in presence of CO_2(All pressures in torr)

T(K)	$P_{(O_3)_o}$	P_{CO_2}	$\log(k_1/M^{-1}s^{-1})$	
			This work	Ref.2
352	0.253	16	−1.9542	−2.11
374	0.458	17	−1.1423	−1.28
393	0.224	19	−0.5564	−0.639
419	0.143	19.5	0.1144	0.145
424	0.754	12	0.2280	0.285
428	0.827	8.8	0.3162	0.394
470	0.299	17.5	1.3845	1.431

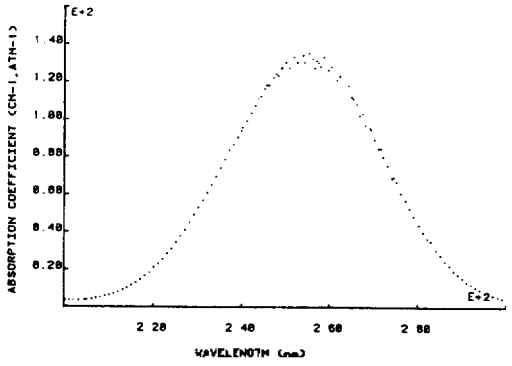


Fig. 3. Absorption spectrum of ozone in the ultraviolet (From Inn and Tanaka).

s^{-1}이고, $k_2=6\times10^6 M^{-1}s^{-1}$ 이다[1]. 상온에서 $k_2(O_3) > k_{-1}(O_2)(M)$이므로 속도식은 다음과 같다.

$$\frac{-d(O_3)}{dt}=k_1(O_3)(M)+k_2(O)(O_3) \qquad (4)$$

여기에 산소원자에 대한 정류상태 이론을 적용하면, 식 (4)는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{-d(O_3)}{dt}=2k_1(O_3)(M) \qquad (5)$$

식 (5)는 오존의 분해속도에 대한 1차 반응식이며, 이러한 결과를 보고된 문헌값과 함께 *Table* 1에 수록하였다. 이 결과에 대한 Arrhenius plot을 *Fig.* 2에 도시화하였으며, 상관계수는 0.999 이상이며, 식 (6)과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log k_1(M^{-1}s^{-1})=11.07\pm0.5-(4583\pm110)/T \qquad (6)$$

이 반응에 대한 활성화에너지는 20.97 kcal/mol이다. 이 결과를 H. S. Johnston[2]의 직선식과 비교하면,

$$\log k_1(M^{-1}s^{-1})=12.00-4965/T \qquad (7)$$

이고, 활성화에너지는 22.72 kcal/mol이다. 이것은 본 실험에서 구한 활성화에너지와 거의 일치한 값을 나타내었다.

O_3는 대기 중에서 반응성이 큰 기체이며 여러 영역의 파장에서 빛을 흡수하나 주된 흡수는 *Fig.* 3과 같이 250 nm에서[3] 최대흡수를 일으키고 있다.

대기 중에서 SO_2의 산화반응은 거의 황산염[4,5]을 형성하며 여기에 대한 mechanism은 아직 완전히 밝혀져 있지 않다. 대기 중에서 SO_2와 Atomic oxygen과의 반응연구[6~9]는 광범위하게 소개되었다.

실온에서 오존과 아황산가스의 반응은 일찍이

Butalini, Cox와 Penket[10,11], Daubendiek와 Calvert[12] 등이 대단히 느린 반응으로 보고하였고, Davis[13] 등은 300°K에서 적어도 이 반응의 활성화에너지가 10 kcal/mole이고, 속도상수 $k \leq 10^{-22}$ cm^3 molecule^{-1} sec^{-1}로 보고하였으나, 온도가 상승함에 따라 반응속도가 오존의 자체 열분해속도 보다 훨씬 빠른 반응임을 발견하였으며(앞에 열거한 예비실험에서 : O_3+CO_2 열분해 반응에서 속도상수 $k_{1(CO_2)}$(M^{-1} s^{-1}) $=1.18\times10^{11}e^{-20.9\,kcal/RT}$) 오존과 아황산가스의 반응은 비교적 큰 발열반응이므로($O_3+SO_2=SO_3+O_2$; $\Delta H°=-57.5$ kcal/mol) 촉매를 사용할 경우 반응속도가 크게 변할 것이다.

실 험

본 실험연구에 필요한 고진공장치는 *Fig.* 4[14]와 같이 제작하였으며, 반응용기는 지름 5.6 cm, 길이 22 cm의 부피가 0.54 L의 체적을 가진 석영으로 된 반응용기를 고진공장치에 연결하여 항온전기로 속에 넣는다. 시료인 SO_2 gas(Matheson, Purity ; 99.8%)는 3회 이상 진공 증류된 것이었다. 실험에 필요한 SO_2 gas의 압력 범위는 (6~22 torr까지) Bourdon guage로 측정하였으며 실험할 때마다 SO_2의 압력은 적어도 오존의 압력(0.3~0.6 torr)보다 7배 이상 유지시켰다(다시 말하면, SO_2를 과량으로 반응시킴). 오존은 순도 높은 산소(Matheson Ultrapure grade)를 제작한 Ozonizer를 통하여 −196℃의 온도에서 고전압 방전시켜 만든다. 이 때 반응하지 않고 남은 산소는 배출 진공펌프에 의하여 제거시킨다. 제조된 오존의 농도는 저압의 수은등에서 나오는 빛을 세 개의 interference filter를 사용하여 254 nm의 빛을 얻어 UV lamp로 측정한 후 광전관(RCA IP 28)에 연결되고, 다시 Keithley 610 A electrometer에 연결되어 나타나는 current를 측정하여 Beer's 법칙, 즉 $\log(I_o/I)=\varepsilon LC$에 의하여 계산하였다($I_o$: 반응용기가 진공 때의 통과한 빛의 세기, I : 반응용기에 오존이 있었을 때 통과한 빛의 세기, ε : 몰흡광계수(M^{-1}cm^{-1}), L : 반응용기의 길이(cm)).

본 예비실험에서 80℃에서 측정한 오존의 몰흡광계수 2711 Lmole^{-1}cm^{-1}는 *Fig.* 5로부터 얻었다.

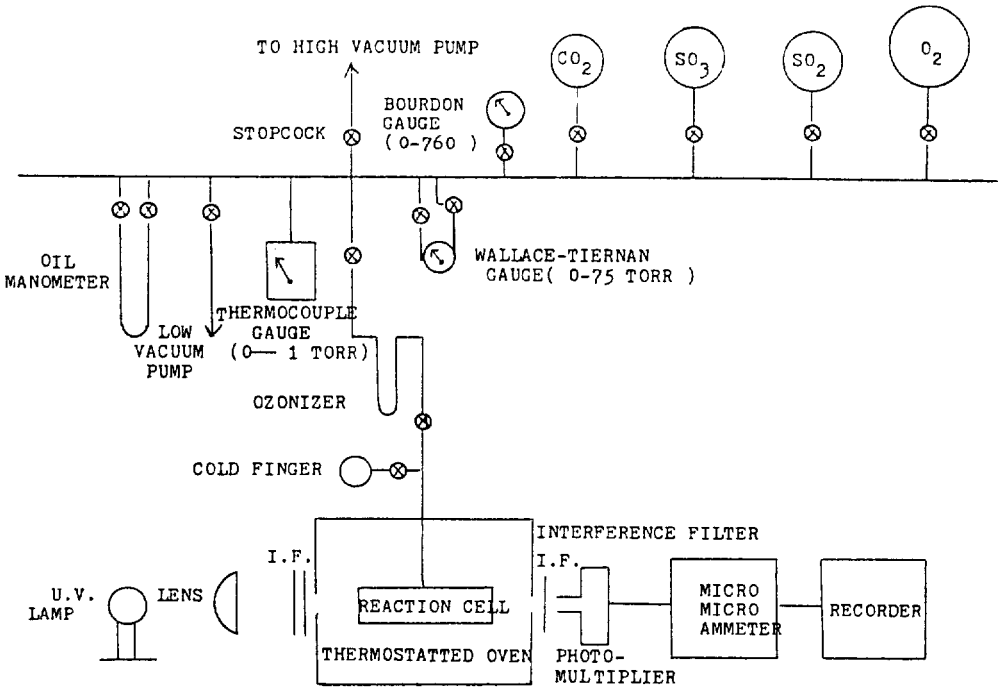


Fig. 4. Schematic diagram of the kinetic apparatus.

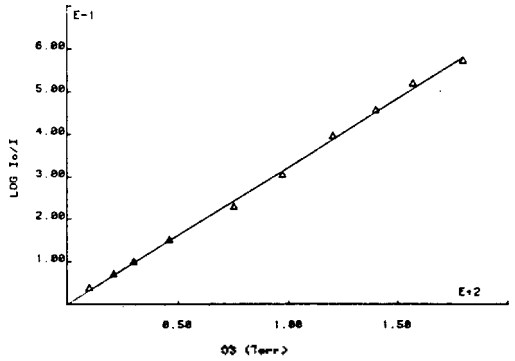


Fig. 5. Beers's plot for ozone at 254 nm(T=353 K).

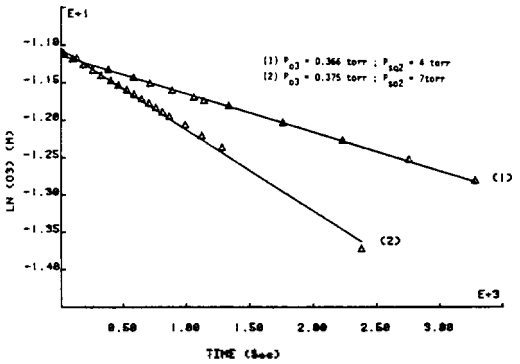


Fig. 6. Plot $\ln(O_3)$ versus time for the reaction of ozone with sulfur dioxide at 130℃.

Table 2.

MECHANISM : REACTION OF O_3 WITH SO_2

$O_3+SO_2+M\rightarrow SO_3+M+O_2$ k_o

$O_3+M=O_2+O+M$ k_1 and k_{-1}

$O_3+O\rightarrow 2O_2$ k_2

$O+SO_2+M\rightarrow SO_3+M$ k_3

$SO_2+O\rightarrow SO_3$ k_4

$SO_3\rightarrow SO_3+h\nu$ k_5

$SO_3+O+M\rightarrow SO_2+O_2+M$ k_6

RATE LAW LEADT TO $-\frac{dO_3}{dt}=k_o(O_3SO_2)(M)+2k_1(O_3)(M)$

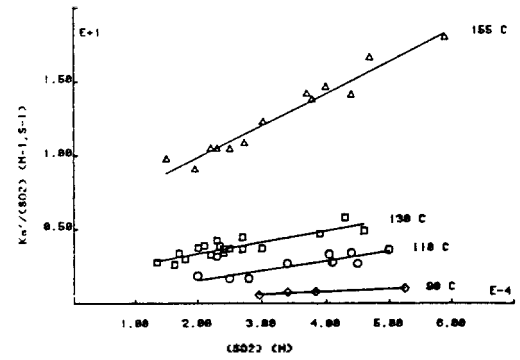


Fig. 7. Plot $k'_a(SO_2)$ versus(SO_2) for the reaction of ozone with sulfur dioxide.

결 과

본 연구는 오존과 아황산가스의 반응에서 오존과 아황산가스가 직접 분자반응을 하는지 혹은 오존의 열분해 반응으로부터 생성되어진 산소원자 $O(^3P)$와 아황산가스가 반응하지는지에 대한 mechanism을 규명하였으며 *Table* 2는 이 반응의 mechanism을 설명하는 단일 단계 반응들을 수록하였다. 중간생성체인 산소원자 $O(^3P)$의 농도는 정유상태이론에 의하여 계산하여 다음과 같은 반응속도식을 본 실험에서 유도하였다.

$$-(d(O_3)/dt)=k_o(SO_2)(M)(O_3)+2k_1(SO_3)(O_3) \quad (8)$$

여기서 M은 O_2, SO_2이다.

식 (8)을 적분하면

$$\ln(O_3)=-[k_o(SO_2)(M)+2k_1(SO_2)]t+\ln(O_3) \quad (9)$$

식 (9)는 1차 반응속도식이며 130℃에서 두 가지 각각 다른 조건에서 식 (9)를 일차식임을 *Fig.* 6으로 나타내었다. 식 (9)의 기울기는 식 (10)과 같이 표시되며

$$k'_a=k_o(SO_2)(M)+2k_1(SO_2) \quad (10)$$

여기서 k'_a는 Pseudo first order rate constant이다. 식 (10)을 변형하면 식 (11)와 같다.

$$\frac{k'_a}{(SO_2)}=k_o(SO_2)+2k_1 \quad (11)$$

식 (11)의 왼쪽 항$(k'_a/(SO_2))$ 대 (SO_2) 농도에 대하여 도시하면 *Fig.* 7과 같으며, 온도에 따라 기울기는 k_o고 절편은 $2k_1$이 된다. *Fig.* 7에서 각각의 온도에 대한 (90℃, 110℃, 130℃ 및 155℃)값들은 *Table* 3에 수록하였다. *Fig.* 7의 결과로부터 오존과

Table 3. Rate constants and correlation coefficients for the reaction O_3 with SO_2
$((O_3)=10^5\times(O_3$ cone. in M$)$: $(SO_2)=10^4\times(SO_2$ conc. in M$)$

N : nonsearch $k_a'(s^{-1})10^{-3}$; B $=\frac{k_a'}{(SO_2)^2}\times10^4(M^{-2}s^{-1})$, C $=\frac{1}{(SO_2)}\times10^3(M^{-1})$; A $=\frac{k_a'}{(SO_2)}(M^{-1}s^{-1})$)

T(K)	RUN	(O_3)	(SO_2)	N	CC	B	C	A
428	151	2.47	4.0	5.85	0.9963	3.65	2.5	14.62
428	152	2.64	2.73	2.95	0.9969	3.96	3.66	10.8
428	153	2.74	1.95	1.76	0.9995	4.63	5.13	9.02
428	161	2.4	4.4	6.2	0.9998	3.2	2.27	14.1
428	162	2.73	2.2	2.3	0.9997	4.75	4.54	10.45
428	195	2.31	2.5	2.6	0.9947	4.16	4	10.4
428	282	1.22	3.7	5.24	0.9988	3.83	2.7	14.16
428	286	1.08	3.78	5.2	0.9974	3.64	2.64	13.76
428	287	1.06	3.02	3.7	0.9985	4.057	3.31	12.25
428	288	1.33	2.3	2.4	0.9946	4.537	4.35	10.43
428	289	1.07	4.7	4.7	0.9968	3.53	2.13	16.6
428	290	0.893	5.9	10.6	0.9924	3.045	1.7	17.97
403	168	2.95	2.4	0.81	0.9985	1.41	4.167	3.375
403	169	2.86	1.35	0.37	0.9987	2.03	7.41	2.74
403	170	2.68	2.5	0.915	0.9968	1.46	4	3.66
403	171	2.78	1.7	0.57	0.9980	1.97	5.88	3.35
403	172	2.8	1.63	0.42	0.9984	1.58	6.13	2.577
403	173	2.69	2.34	0.9	0.9989	1.64	4.27	3.846
403	174	2.61	3.0	1.1	0.9942	1.22	3.33	3.67
403	177	2.46	3.9	1.83	0.9963	1.2	2.56	4.692
403	179	2.94	2.3	0.72	0.9969	1.36	4.35	3.13
403	180	2.8	2.7	1.2	0.9979	1.646	3.7	4.44
403	181	2.78	2.2	0.71	0.9959	1.467	4.54	3.23
403	182	2.75	2.7	0.98	0.9968	1.34	3.7	3.63
403	183	2.33	4.3	2.5	0.9977	1.35	2.32	5.81
403	185	2.23	2	0.74	0.9965	1.85	5	3.7
403	186	2.27	1.8	0.53	0.9968	1.63	5.55	2.94
403	188	2.29	2.4	0.87	0.9961	1.51	4.167	3.625
403	189	2.86	2.3	0.97	0.9999	1.83	4.35	4.22
403	190	2.87	2.1	0.81	0.9974	1.84	4.76	3.857
403	191	2.81	2.7	0.98	0.9945	1.34	3.7	3.63
403	221	2.12	4.6	2.25	0.9945	1.06	2.17	4.89
383	199	2.49	2	0.365	0.9942	0.9125	5	1.825
383	200	2.1	4.05	1.33	0.9968	0.81	2.47	3.3
383	201	2.12	4.5	1.2	0.9979	0.592	2.22	2.67
383	202	2.29	3.4	0.91	0.9382	0.7872	2.94	2.67
383	203	2.05	5	1.8	0.9979	0.72	2	3.6
383	204	2.43	2.5	0.41	0.9963	0.656	4	1.64
383	205	3.47	4.4	1.497	0.9983	0.773	2.27	3.4
383	209	3.47	2.8	0.46	0.9945	0.587	3.57	1.64
383	210	3.47	4.1	1.13	0.9964	0.672	2.44	2.76
363	212	3.5	5.25	0.526	0.9991	0.191	1.9	1
363	213	3.5	3.84	0.301	0.9946	0.204	2.6	0.78
363	214	2.42	3.83	0.297	0.9966	0.202	2.61	0.77
363	215	3.48	3.4	0.251	0.9961	0.22	2.94	0.74
363	216	3.48	2.96	0.167	0.9954	0.191	3.38	0.56

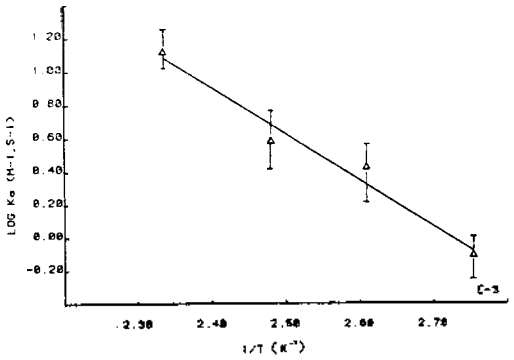


Fig. 8. Arrhenius plot of k_a for the reaction of ozone with sulfur dioxide.

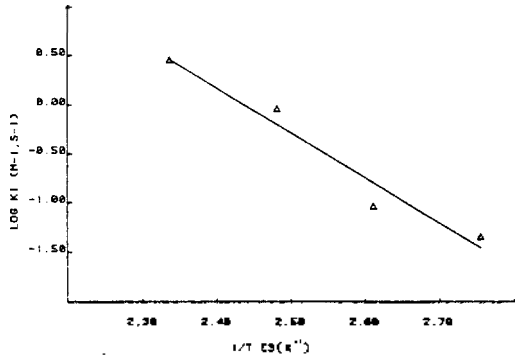


Fig. 9. Arrhenius plot of k_1 for the reaction of ozone with sulfur dioxide.

Table 4. Rate constants k_0 and k_1 evaluated from *Fig.* 7($k_0(M^{-1}s^{-1})$; $k_1(M^{-1}s^{-1})$.

T(K)	$k_0\times10^{-4}$	k_1
428	2.16	2.78
403	7.80	0.88
383	6.68	0.09
363	1.77	0.04

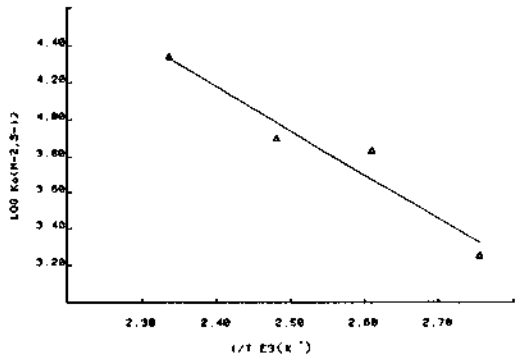


Fig. 10. Arrhenius plot of k_1 for the reaction of ozone with sulfur dioxide.

아황산가스의 반응속도가 온도에 의존함을 확인할 수 있었다. 90℃, 110℃, 130℃, 155℃와 온도로부터 Arrhenius식을 도시하면 *Fig.* 8과 같으며 속도상수 $k_a(M^{-1}s^{-1})=(3.64\pm3.0)\times10^7\exp[-(12.7\pm1.63)$ kcal/RT]의 값을 가지며 이 때의 상관계수는 0.98이었다.

Table 3으로부터 각각 온도에 대한 k_a값을 계산하면 다음과 같다.

T(K)	155℃	130℃	110℃	90℃
$k_a(M^{-1}s^{-1})$	12.88	3.75	2.61	0.77

Fig. 7는 두 개의 속도상수 k_1과 k_0가 온도에 의존함을 보여주고 *Table* 4로부터 Arrhenius식을 도시한 결과 속도상수 $k_1(M^{-1}s^{-1})=(1.53\pm1.5)\times10^{11}\exp-(21.01\pm3.35)$ kcal/RT와 $k_0(M^{-2}s^{-1})=(9.35\pm8.5)\times10^9$ exp10^9 exp$-(11.05\pm2.04)$ kcal/RT의 값을 각각 얻었으며 *Fig.* 9와 10에 표시하였다.

2차 속도상수 k_1의 진동인자의 값이 $10^{11}M^{-1}s^{-1}$이며, 이 값은 일반적으로 2분자 분자반응의 빈도인자[15]와 일치하며, 활성화에너지는 21.0 kcal/mol인데 이 값은 이미 예비실험에서 보여준 활성화에너지값인 20.97 kcal/mol값과 거의 비슷한 수치로 나타났으며, 3차 속도상수 $k_0(M^{-2}s^{-1})$의 빈도인자의 값은 10^9으로 나타났는데 이 값 또한 3분자 반응의 값[15]과 거의 같은 수치로 나타났다. 그리고 활성화에너지는 11 kcal/mol이었다.

고 찰

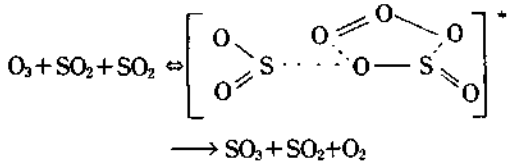
속도식 (9)에서 첫 항은 오존이 아황산가스를 산화시키는 3분자 반응식이며 대단히 높은 발열반응을 ($\Delta H°=-57.8$ kcal/mol)하고 속도상수 $k_0(M^{-2}s^{-1})=9.35\times10^9\ e^{-11.05\,kcal/RT}$이다. 둘째 항은 아황산가스로 인해서 오존분자가 열분해하는 항으로써 2분자 반응속도상수 $k_{1(SO_2)}(M^{-1}s^{-1})=1.53\times10^{11}\ e^{-21.01\,kcal/RT}$이다. 또한, 예비실험에서 오존과 탄산가스의 열분해반응에서 얻어진 2분자 반응속도상수 $k_{1(CO_2)}(M^{-1}s^{-1})=1.18\times10^{11}\ e^{-20.97\,kcal/RT}$와 아주

Table 5. Rate constants k_o, k_1 and ratio of $\frac{k_o}{k_1}$ for the reaction of O_3+SO_2 ($k_o=9.35\times10^9 e^{-11.048\,kcal/RT}(M^{-2}s^{-1})$, $k_1=1.53\times10^{11} e^{-21.006\,kcal/RT}(M^{-1}s^{-1})$, R : $\frac{k_o}{k_1}\times10^4(M^{-1})$)

T(K)	$k_o\times10^{-4}$	k_1	R
363	2.08	0.0343	6.073
383	4.63	0.157	2.95
403	9.53	0.618	1.54
428	21.3	2.86	0.7447

비슷한 값을 얻었다. 속도상수 k_o와 $k_{1(SO_2)}$에서 활성화에너지가 3분자 반응보다 이 분자반응에서 10 kcal/mol이 더 큰 것을 나타내었다.

3분자 반응속도상수 k_o와 2분자 반응속도상수 k_1과의 비를 *Table* 5에 표시하였으며, 90℃와 155℃에서 그 비가(k_o/k_1) 각각 $6.073\times10^4(M^{-1})$과 $7.447\times10^3(M^{-1})$이었다. 이 수치로부터 온도가 증가함에 따라 k_o/k_1의 비가 8배나 감소함을 나타내었다. 이 점은 바로 온도가 증가함에 따라 2분자 반응인 열분해반응이 가속화하고 3분자 반응인 산화반응은 감소한다고 할 수 있다. 다른 말로 표시하면 고온에서는 2분자 반응인 열분해 반응이 주축을 이룬다는 것이다. 산화반응인 3분자 반응에서 극성분자인 오존과 아황산가스의 3분자의 결합상태를 반응속도론의 전이상태이론[16]을 적용하면 아래 그림과 같다.



$\longrightarrow SO_3+SO_2+O_2$

전이상태이론으로부터 3분자 반응속도상수

$$k_o=(k_bT/h)e^{\Delta S^{\circ\ddagger}/R}\,e^3e^{-\Delta H^{\circ\ddagger}/RT} \qquad (12)$$

여기서 $\Delta S^{\circ\ddagger}$와 $\Delta H^{\circ\ddagger}$는 각각 전이상태에서 활성화 entropy, 활성화 enthalpy다. 이상기체에서는 다음과 같은 식이 성립하며

$$\Delta H^{\circ\ddagger}=\Delta E^{\circ\ddagger}+\Delta(PV^{\circ\ddagger})=\Delta E^{\circ\ddagger}+\Delta n^{\ddagger}RT \qquad (13)$$

그러므로 실험적인 활성화에너지는 다음과 같다.

$$E_a=\Delta H^{\circ\ddagger}-(\Delta n^{\ddagger}-1)RT \qquad (14)$$

여기서 $\Delta n^{\ddagger}$은 전이상태(혹은 착화합상태) 때의 분자의 수(항상 1)에서 반응물의 분자의 수를 뺀 값이다. 식 (14)으로부터 3분자 반응에서 $\Delta n^{\ddagger}=-2$다. 그러므로

$$E_a=\Delta H^{\circ\ddagger}+3RT \qquad (15)$$

실험에서 나온 Arrhenius식의 값과 이론에서 나온 Arrhenius식 (12)의 값과 비교하면 진동인자 A의 값은

$$A=(k_bT/h)\,e^{\Delta S^{\circ\ddagger}/R}\,e^3 \qquad (16)$$

인데 실험에서 얻은 3분자 반응속도상수

$$k_o=9.35\times10^9\,e^{-11.05\,kcal/RT}M^{-2}s^{-1}$$

으로부터 110℃에서 $\Delta S^{\circ\ddagger}=-19.37$ cal/mol·deg를 얻었다. 이 수치로부터 전이상태에서 삼분자 입자(O_3, SO_2, SO_2)가 개개의 병진운동 자유도, 회전운동 자유도를 잃고 한 덩어리의 하나의 큰 입자를 형성하므로 음의 값인 entropy를 갖게됨을 알 수 있다. 식 (15)로부터, $\Delta H^{\circ\ddagger}=E_a-3RT$이므로 $E_a=11.05$ kcal/mol이고 따라서 $\Delta H^{\circ\ddagger}=11048-3(1.987)(383)=8.7$ kcal/mol이다. 정유상태의 자유 energy $\Delta G^{\circ\ddagger}=\Delta H^{\circ\ddagger}-T\,\Delta S^{\circ\ddagger}$식에서 $\Delta G^{\circ\ddagger}=16.2$ kcal/mol·K이다. 본 실험에서 진공장치의 반응조 내부에 이슬이 맺힌 것은 2분자 혹은 3분자 반응으로 이루어진 생성물인 SO_3로 간주되어진다.

결 론

(1) O_3와 SO_2의 반응에 대한 속도식을 본 실험에서 창출함.

(2) O_3와 SO_2의 반응 mechanism을 실험적으로 밝혔음.

(3) O_3와 SO_2의 반응경로는 2분자 반응과 3분자 반응의 복합으로 일어남을 발견함.

(4) 열역학 함수 즉, 활성화 자유 energy, 활성화 엔탈피, 활성화 엔트로피, 활성화 energy 및 진동상수를 발견함으로써 촉매선택에 유용하다.

이 연구는 1989년도 문교부 기초과학육성 연구비 지원으로 이루졌음.

인 용 문 헌

1. P. J. Ogren, T. J. Sworski, C. J. Hochanadel, and J. M. Cassel, *J. Phys. Chem.*, **86**, 238(1982).
2. H. S. Johnston, "Gas Phase Reaction Kinetics of Neutral Oxygen Species", *National Standard Reference Data Series*(1968).
3. E. C. Y. Inn, "Ozone Chemistry and Technology" Published by *Am. Chem. Soc.*, p. 266 (1959).
4. B. J. Finlayson-Pitts and J. N. Pitts, JR. "Atmospheric Chemistry", John Wiley and sons (1986).
5. R. A. Cox, *J. of Photochemistry*, **25**, 43-48(1984).
6. J. G. Calvert, F. Su, J. W. Bottenheim, and O. P. Strausz, *Atmos. Environ.*, **12**, 197~226 (1987).
7. J. G. Calvert, A. Lagrus, G. L. Kok, B. G. Heikes, J. G. Walega, J. Lind, and C. A. Cantrell, *Nature*, **317**, 27~35(1985).
8. L. D. Fogel and J. W. Suterland, *J. Chem. Phys.*, **70**, 2775~2788(1979).
9. R. ATkinson and J. N. Pitts, JR., *Int. J. of Chem. Kinetics*, **10**, 1081~1090(1978).
10. A. P. Altshuller and J. J. Butalini, *Environ. Sci. Technol.*, **5**, 39(1971).
11. R. A. Cox and S. A. Penkett, *J. Chem. Soc., Faraday Trans(I)*, **68**, 1938(1972).
12. R. L. Daubendiek and J. G. Calvert, *Environ. Lett.*, **8**, 103(1975).
13. D. D. Davis, J. Prusazcyk, M. Dwyer, and P. Kim, *J. Phys. Chem.*, **78**, 1775(1974).
14. S. Toby, L. J. Van de Burgt, and F. S. Toby, *J. Phys. Chem.*, **89**, 1982~1986(1985).
15. R. G. Pearson "Symmetry Rules for chemical Reactions", John Wiley and sons, p. 140 (1976).
16. K. J. Laidler and J. H. Meiser, *Physical Chemistry*, Benjamin and Cummings Publishing Com pany, Chapter 9(1982).