

化学反応の速さ

1 反応の速さ

①速さの表し方 単位時間あたりの反応物の減少量，または生成物の増加量で表す。

Δt 秒間に濃度が Δc [mol/L] 変化するとき、反応の速さ v は $|\Delta c / \Delta t|$ [mol / (L · s)]。

〔例〕 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$

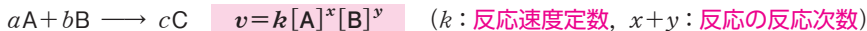
$$\text{H}_2 \text{ の減少速度 } v_{\text{H}_2} = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| = - \frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

$$\text{HI の増加速度 } v_{\text{HI}} = \left| \frac{\Delta c'}{\Delta t} \right| = \frac{c'_2 - c'_1}{t_2 - t_1}$$

$$v_{\text{H}_2} = v_{\text{HI}} \times 1/2$$

注 I_2 の減少速度も求めることができる。

②反応速度式 反応の速さと反応物の濃度の関係を表す式。



〈例〉 $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 \quad v = k[\text{H}_2\text{O}_2] \quad (\text{一次反応})$

$$\text{H}_2 + \text{I}_2 \longrightarrow 2\text{HI} \quad v = k[\text{H}_2][\text{I}_2] \quad (\text{二次反应})$$

【注】・反応速度定数は、一般に温度が 10K 上昇すると 2～3 倍になる。

- ・反応次数は実験によって求められ、化学反応式の係数に必ずしも一致しない。

●**多段階反応** **発展** 化学反応には、反応物から生成物にいたる過程をいくつかの個々の反応(**素反応**)に分けて考えることができるものがある。2段階以上の反応過程からなる反応を**多段階反応**という。多段階反応において、全反応の速さは最も遅い素反応の段階に支配される。このような段階を**律速段階**という。

〔例〕 $2\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ 反応速度式 $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$ (一次反応)

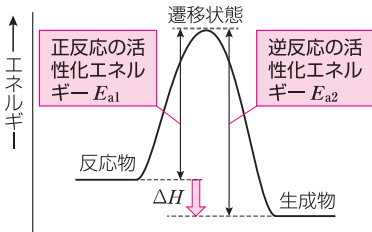
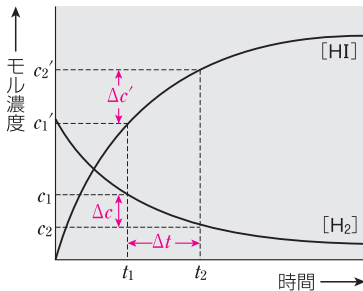
{	段階 1	$\text{N}_2\text{O}_5 \longrightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	(最も遅い素反応)… 律速段階
	段階 2	$\text{N}_2\text{O}_3 \longrightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	(速い素反応)
	段階 3	$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \longrightarrow 3\text{NO}_2$	(速い素反応)

③反応の速さと活性化エネルギー

一般に、化学反応は、エネルギーの高い遷移状態を経て進行する。遷移状態になるのに必要なエネルギーを**活性化エネルギー** E_a といい、反応ごとに固有の値をとる。

活性化エネルギー — $\left\{ \begin{array}{l} \text{小} \rightarrow \text{反応の速さ 大} \\ \text{大} \rightarrow \text{反応の速さ 小} \end{array} \right.$

注 可逆反応(正逆どちらの向きにも進む反応)において、反応物のエネルギーが生成物のエネルギーよりも大きいとき、 $E_{a1} < E_{a2}$ なので、正反応の方がおこりやすい。

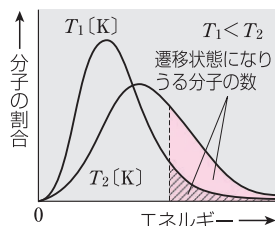


2 反応の速さを変える条件

①反応の速さを変える種々の条件

条件	反応速度の変化	おもな理由
濃度 圧力	濃度が大きくなると大 (気体の場合は圧力)	単位時間あたりの粒子の衝突 回数の増加
温度	高温になると大(10K 上 昇するごとに2~3倍)	遷移状態になりうる粒子の数の 増加
触媒	触媒によって大	活性化エネルギーの小さい別 の経路を経て反応が進行

(その他の条件) 固体の表面積, 光など



高温では、遷移状態になりうる分子が増える。

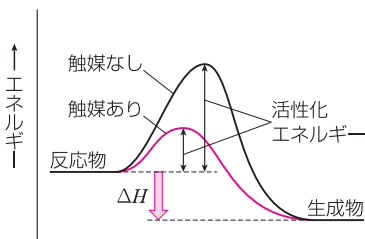
②触媒 反応の速さを大きくするが、反応の前
後でそれ自身は変化しない物質。触媒を用いる
と、活性化エネルギーの小さい別の経路を経て
反応が進行する。このとき、反応エンタルピー
 ΔH は変化しない。

〈例〉 $2\text{H}_2\text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (触媒 MnO_2)

(a) **均一触媒** 反応物と均一に混じり合って
作用する触媒。

(b) **不均一触媒** 反応物と混じり合わず、おもにその表面で作用する触媒。

(c) **酵素** 生物の体内で触媒として働くタンパク質。



➤ **プロセス** ➤ 次の文中の()に適切な語句、式を入れよ。

- 1 化学反応 $2\text{A} \longrightarrow \text{B}$ において、 Δt 秒間に A が $\Delta c [\text{mol/L}]$ 変化したとき、A の減少の速さ v_A は $v_A = (\text{ア})$ と表され、B の増加の速さ v_B とは、 $v_A = (\text{イ})$ の関係がある。
- 2 反応の速さ v と反応物の濃度との関係を表す $v = k[\text{A}]^x[\text{B}]^y$ のような式を(ウ)といい、(ウ)中の比例定数 k を(エ), $x+y$ の値をその反応の(オ)という。
- 3 化学反応の途中におけるエネルギーの高い状態を(カ)といい、その状態になるのに必要なエネルギーを(キ)という。
- 4 反応物の濃度を大きくすると、単位時間あたりの粒子の(ク)が増加するため、反応の速さは(ケ)なる。温度が高くなると、(コ)状態になりうる粒子の数が増加するため、反応の速さは(サ)なる。反応の速さを変化させるが、それ自身は変化しない物質を(シ)という。

プロセスの解答 ➤

(ア) $-\frac{\Delta c}{\Delta t}$ (イ) $2v_B$ (ウ) 反応速度式 (エ) 反応速度定数 (オ) 反応次数

(カ) 遷移状態 (キ) 活性化エネルギー (ク) 衝突回数 (ケ) 大きく (コ) 遷移

(サ) 大きく (シ) 触媒

基本例題30 反応速度式

⇒問題 310

$A+B \longrightarrow C$ で表される気体反応がある。この反応について、次の(ア)～(ウ)の実験事実が得られた。下の各問いに答えよ。

- (ア) 25℃で、Aのモル濃度を2倍にすると、Cの生成速度は2倍になる。
 (イ) 25℃で、Bのモル濃度を2倍にしても、Cの生成速度は2倍になる。
 (ウ) 温度を10K上げるごとに、Cの生成速度は3倍になる。
- (1) A, Bのモル濃度をそれぞれ[A], [B], 反応速度定数を k として、Cの生成速度 v を反応速度式で表せ。
 (2) 25℃で、反応容器を圧縮して全圧を3倍にすると、Cの生成速度は何倍になるか。
 (3) この反応で、温度を30K上昇させると、Cの生成速度は何倍になるか。

考え方

- (1) 反応速度式 $v=k[A]^x[B]^y$ について、 x, y を求める。
 (2) 全圧が3倍になると、各物質のモル濃度が3倍になる。
 (3) 反応の速さは、10Kごとに3倍ずつ速くなる。

解答

- (1) v は[A], [B]それぞれに正比例しているのだから、 $x=y=1$ である。

$$v=k[A][B]$$

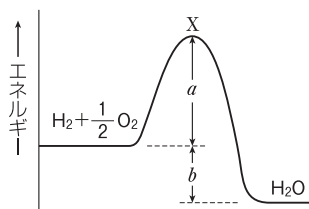
 (2) [A]も[B]も3倍になるので、 $3 \times 3 = 9$ 倍
 (3) 10K上昇後の速さは3倍になり、さらに10K上昇すると、その3倍の $3 \times 3 = 9$ 倍になる。したがって、30K上昇すると、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 倍

基本例題31 反応のエネルギー変化

⇒問題 314

図は、水素と酸素から水が生成する反応について、エネルギーの変化を表したものである。次の各問いに答えよ。

- (1) 図中のXで示される状態を何というか。
 (2) 水が分解して水素と酸素になるときの活性化エネルギーを、図中の a, b を用いて表せ。
 (3) 触媒を用いてこの反応を行うと、反応の速さは著しく大きくなった。このとき、図中の a, b の値は、それぞれどのようなになるか。次の(ア)～(ウ)からそれぞれ選べ。
 (ア) 大きくなる (イ) 変わらない (ウ) 小さくなる



考え方

- (1) エネルギーの高い、不安定な状態で、**遷移状態**という。
 (2) 出発物質とX点とのエネルギー差が活性化エネルギーである。
 (3) a は水を生じる反応の**活性化エネルギー**、 b は**反応エンタルピー**である。

解答

- (1) **遷移状態**
 (2) H_2O の状態とX点とのエネルギー差になる。

$$a + b$$

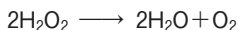
 (3) 触媒を用いると、反応は活性化エネルギーの小さい別の経路を通して進行するが、反応エンタルピーは変わらない。

$$a - (\text{ウ}), b - (\text{イ})$$



知識

309. 過酸化水素の分解速度 ● 1.00 mol/L の過酸化水素水 10 mL に酸化マンガン(IV)の粉末を少量加えると、過酸化水素は分解し、酸素が発生した。反応中の過酸化水素水の体積は変化しないものとして、次の各問いに答えよ。



- (1) 過酸化水素の分解する速さは、酸素の発生する速さの何倍か。
- (2) 反応開始から60秒間に発生した酸素は、 $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ であった。反応開始から60秒後の過酸化水素のモル濃度は何 mol/L か。
- (3) 反応開始から60秒までの間の過酸化水素の平均分解速度は何 mol/(L・s)か。

知識

310. 反応の速さと濃度 ● 反応物 A と B から生成物 C を生成する反応がある。25℃では、Cの生成速度 v は、Aのモル濃度[A]だけを2倍にすると2倍に、Bのモル濃度[B]だけを1/2倍にすると1/4倍になった。次の各問いに答えよ。

- (1) v の単位を記せ。ただし、時間の単位は分[min]とする。
- (2) 反応速度定数を k として、 v と [A] および [B] との関係を表す反応速度式を示せ。
- (3) [A] と [B] をいずれも3倍にすると、 v は何倍になるか。

知識

311. 反応の速さとエネルギー ● 次の文中の()に最も適当な語句を記せ。

2種の物質A, Bが反応するとき、反応の速さは、A, B両分子の単位時間あたりの(ア)回数が多いほど大きくなる。しかし、(ア)した分子がすべて反応するわけではなく、反応がおこるためには、ある値以上のエネルギーをもった分子どうしの(ア)が必要である。このように、反応をおこすために必要な最小のエネルギーを(イ)という。

温度を高くすると、反応の速さは(ウ)くなる。これは、温度上昇によって、遷移状態になりうる分子の割合が増えるためである。また、(エ)を用いると、(イ)が(オ)い別の経路を経て反応が進行するため、反応の速さは大きくなる。

知識

312. 反応の速さを変える条件 ● 次の(1)～(4)は、反応の速さと関係のある事項を示している。それぞれについて、最も関係の深いものを下の(ア)～(オ)から選べ。

- (1) 過酸化水素水は低温で保存する。
 - (2) うすい過酸化水素水を皮膚につけても特に変化がみられないが、傷口につけると激しく発泡する。
 - (3) 1 mol/L の塩酸と酢酸水溶液にそれぞれ亜鉛の小片を入れると、塩酸の方が激しく水素を発生する。
 - (4) 硝酸は、褐色びん中に保存する。
- (ア) 濃度 (イ) 温度 (ウ) 光 (エ) 触媒 (オ) 圧力

思考 論述

313. 反応の速さと温度 ● 反応の速さと温度の関係について、次の各問いに答えよ。

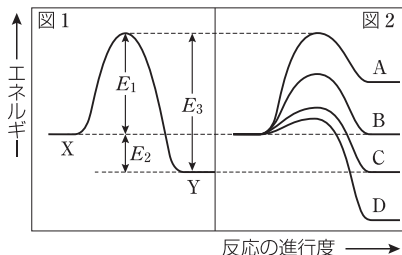
- (1) 一般に、温度が10K上昇すると、反応の速さは数倍になるといわれている。温度の上昇によって、反応の速さが大きくなるのはなぜか。
- (2) 温度が10K上昇するごとに、反応の速さが2倍になる化学反応がある。この反応を10℃で行ったところ、反応終了までに20分要したとすると、40℃で行ったときには、反応終了までに要する時間は何分か。

思考 論述 グラフ

314. 反応とエネルギー ● 図1は、触媒のない状態での、ある反応の進行度とエネルギーの関係を示している。次の各問いに答えよ。

- (1) 図1中のエネルギー差 $E_1 \sim E_3$ に該当するものを下の①～③から選べ。

- ① 正反応($X \rightarrow Y$)の活性化エネルギー
- ② 逆反応($Y \rightarrow X$)の活性化エネルギー
- ③ 反応エンタルピー



- (2) 図2に示した反応に伴うエネルギー変化A～Dのうち、触媒を加えてこの反応を行った場合の進行度とエネルギーの関係として適切なものを選べ。
- (3) 断熱性の反応容器の中で反応させた場合、この化学反応の速さはどのように変わると考えられるか。理由とともに述べよ。

知識

315. 触媒 ● 触媒に関する次の各問いに答えよ。

- (1) 次の記述のうちから、正しいものを2つ選べ。
 - (ア) 触媒は、反応の前後でそれ自身変化することがある。
 - (イ) 触媒には、反応の反応エンタルピーを小さくする働きがある。
 - (ウ) 触媒には、反応の速さを増大させる働きがある。
 - (エ) 触媒には、反応の活性化エネルギーを低下させる働きがある。
- (2) 過酸化水素の分解反応に用いられる次の触媒(ア)、(イ)は均一触媒か、不均一触媒か、それぞれ答えよ。

(ア) 酸化マンガン(IV) (イ) 塩化鉄(III)水溶液

思考

316. 反応の速さ ● 化学反応に関する次の記述のうち、誤っているものを2つ選べ。

- (ア) 反応物の粒子が衝突しても、必ず反応がおこるとは限らない。
- (イ) 一般に、反応物の粒子の衝突回数が多いほど、反応速度は大きい。
- (ウ) 一般に、一定温度における反応速度は、反応物の濃度には関係しない。
- (エ) 化学反応を進行させるには、活性化エネルギー以上のエネルギーが必要である。
- (オ) 活性化エネルギーが大きいほど、反応速度は大きい。
- (カ) 化学反応の反応エンタルピーは、触媒を加えても変化しない。

発展例題23 反応速度式

⇒問題 318

A+B → Cで表される反応がある。AとBの濃度を変えて、それぞれその瞬間の反応速度を求め、表のような結果を得た。
[A]=0.40mol/L, [B]=0.90mol/Lのときの瞬間の反応速度を求めよ。

実験	[A] [mol/L]	[B] [mol/L]	v [mol/(L・s)]
1	0.30	1.20	3.6×10^{-2}
2	0.30	0.60	9.0×10^{-3}
3	0.60	0.60	1.8×10^{-2}

考え方

反応速度式を
 $v=k[A]^x[B]^y$ として、実験結果から x, y, k の値を求める。

解答

実験2, 3から, [B]が一定で[A]が2倍になると, v も2倍になるので, $x=1$ となる。また, 実験1, 2から, [A]が一定で[B]が1/2倍になると, v は1/4倍になるので, $y=2$ となる。したがって, 反応速度式は
 $v=k[A][B]^2$ となる。この式に実験1のデータを代入すると,

$$k = \frac{v}{[A][B]^2} = \frac{3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/(L・s)}}{0.30 \text{ mol/L} \times 1.20^2 (\text{mol/L})^2}$$

したがって, 反応速度 v は次のようになる。

$$v = k[A][B]^2 = \frac{3.6 \times 10^{-2} \text{ mol/(L・s)}}{0.30 \text{ mol/L} \times 1.20^2 (\text{mol/L})^2} \times 0.40 \text{ mol/L} \times 0.90^2 (\text{mol/L})^2 \\ = 2.7 \times 10^{-2} \text{ mol/(L・s)}$$

発展例題24 五酸化二窒素の分解速度

⇒問題 320

体積一定のもと, 温度を320Kに保ち, 五酸化二窒素の分解反応
 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 4\text{NO}_2 + \text{O}_2$ を行った実験データを表に示す。

(1) 表の(a)~(d)に適当な数値を記せ。

(2) (c)と(d)がほぼ一定であることから, この反応の反応速度式は $v=k[\text{N}_2\text{O}_5]$ と表すことができる。反応速度定数 k の値を表の平均値から求め, 単位とともに記せ。

時間 t [min]	濃度 [N ₂ O ₅] [mol/L]	平均の反応速度 v [mol/L・min]	平均の濃度 [N ₂ O ₅] [mol/L]	$\frac{v}{[\text{N}_2\text{O}_5]}$
0	5.01	(a)	4.61	(c)
4	4.20			(d)
8	3.52			
		0.17	(b)	

考え方

- 平均の反応速度は, 単位時間あたりのモル濃度の変化量である。平均の濃度は, 各時刻の濃度を平均したものである。
- 平均の反応速度 v と $[\text{N}_2\text{O}_5]$ の比が反応速度定数である。 k の単位は, 反応の速さの単位を濃度の単位で割ったものになる。

解答

- (a) 表から, 五酸化二窒素の濃度は, 0分では5.01mol/L, 4分では4.20mol/Lなので, 平均の反応速度 v は,
$$-\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{4.20 - 5.01}{4 - 0} = 0.202 = \mathbf{0.20}$$
- (b) 平均の濃度は $[\text{N}_2\text{O}_5] = (4.20 + 3.52)/2 = \mathbf{3.86}$
- (c) $v/[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.202/4.61 = 4.38 \times 10^{-2} = \mathbf{4.4 \times 10^{-2}}$
- (d) $v/[\text{N}_2\text{O}_5] = 0.17/3.86 = 4.40 \times 10^{-2} = \mathbf{4.4 \times 10^{-2}}$
- (2) $k = v/[\text{N}_2\text{O}_5]$ であり, (c), (d)から, 表の値を平均すると,
 $k = \mathbf{4.4 \times 10^{-2} / \text{min}}$



例題
解説動画

発展問題

思考

317. 反応の速さ ■ 次の①～⑤の記述のうち、誤っているものを2つ選べ。

- ① 一般に、反応物が固体である場合、細かく粉碎すると反応が速く進みやすい。
- ② 一般に、光を照射しても反応の速さは変化しない。
- ③ 一般に、反応物の濃度の増加に伴い、反応速度定数は大きくなる。
- ④ 一般に、反応の温度の上昇に伴い、反応速度定数は大きくなる。
- ⑤ 一般に、反応速度定数は触媒が存在すると変化する。

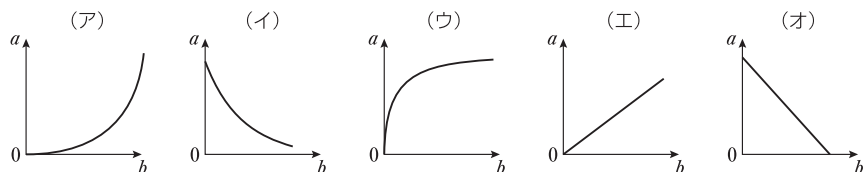
(10 福岡大 改)

思考 **グラフ**

318. 過酸化水素の分解 ■ 少量の酸化マンガン(IV) MnO_2 に 1.00 mol/L の過酸化水素 H_2O_2 水溶液を 10.0 mL 加え、発生した酸素 O_2 の物質量を60秒ごとに測定した結果を次の表に示した。反応中の温度、水溶液の体積は一定として、下の各問いに答えよ。

時間[秒]	0	60	120	180	240	300	360
酸素の物質量[mol]	0	1.00×10^{-3}	1.85×10^{-3}	2.53×10^{-3}	3.01×10^{-3}	3.41×10^{-3}	3.69×10^{-3}

- (1) 分解開始から60秒間の H_2O_2 の平均分解速度は何 $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{秒})$ か。
- (2) H_2O_2 のモル濃度を $a[\text{mol/L}]$ 、反応時間を b 秒としたとき、表の結果について a と b の関係を表すグラフ1、および60秒間ごとの平均分解速度を $a[\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{秒})]$ 、その間における H_2O_2 濃度の単純平均値を $b[\text{mol/L}]$ としたときの a と b の関係を表すグラフ2に該当するものはそれぞれどれか。次の(ア)～(オ)から選べ。



- (3) 反応速度定数は反応温度や触媒の存在で変化するが、反応物の濃度には依存しないことから、反応速度定数をグラフ2から求めることができる。今回の実験結果から、0～60秒間における反応速度定数を有効数字2桁で求めよ。

(東京理科大 改)

思考

319. 一次反応の半減期 ■ 次の文章の空欄に適する数値を記せ。

ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$ とする。

$t[\text{min}]$	0	10
$[A][\text{mol/L}]$	1.0	0.60

ある化学反応 $A \longrightarrow B$ において、時刻 t_1 から t_2 までの平均の反応の速さ $\bar{v}$ と平均濃度 $[A]$ の間には $\bar{v} = k[A]$ という関係が成立しており、この式を用いると、反応速度定数 k の値を求めることができる。一方、 k は次の関係式から求めることもできる。

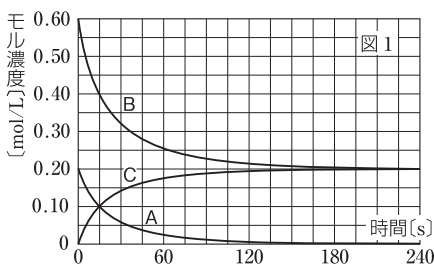
$$2.3 \times \log_{10} \frac{[A]_2}{[A]_1} = -k(t_2 - t_1) \quad \left(\begin{array}{l} \text{時刻 } t_1, t_2 \text{ における } A \text{ の濃度を } [A]_1, \\ [A]_2 \text{ で示す。} \end{array} \right)$$

反応が表のように進行すると、上式を用いて k は ア /min と求められる。さらに濃度が半分になるのに要する時間(半減期)は イ min となり、初期濃度によらない。

(09 三重大 改)

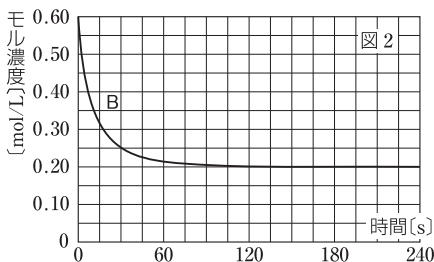
思考 グラフ

320. 反応速度式 化合物AとBが反応すると、化合物Cが生成する。はじめに、AとBだけを容器に入れ、反応開始後の各化合物のモル濃度の変化を測定すると、図のようになった。次に、AとBのモル濃度とCの生成速度との関係について調べた。反応開始時のAとBのモル濃度を変えて、反応開始直後のCの生成速度を求めると、表に示す結果が得られた。



条件	Aの濃度 [mol/L]	Bの濃度 [mol/L]	Cの生成速度 [mol/(L・s)]
1	0.20	0.40	8.0×10^{-3}
2	0.20	0.80	1.6×10^{-2}
3	0.20	1.2	2.4×10^{-2}
4	0.10	0.80	8.0×10^{-3}
5	0.30	0.80	2.4×10^{-2}

- (1) 図1から、この反応の化学反応式をA, B, Cを用いて表せ。
- (2) 表から、Cの生成速度 v_c [mol/(L・s)] を反応速度定数 k [L/(mol・s)], AおよびBのモル濃度 $[A]$ [mol/L], $[B]$ [mol/L] を用いて表せ。また、 k の値を求めよ。
- (3) 反応開始時のAのモル濃度を0.20 mol/L, Bのモル濃度を0.60 mol/Lにして触媒を用いて反応を開始した。このときBのモル濃度変化は図2のようになった。AおよびCのモル濃度の変化を図に書き加えよ。



(10 関西大 改)

思考 グラフ

321. アレニウスの式 化学反応の反応速度定数 k と絶対温度 T には、一般に①式の関係が成り立つことが知られている。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \cdots \text{①} \quad (E_a: \text{活性化エネルギー}, A: \text{比例定数}, R: \text{気体定数})$$

①式の両辺の $\log_e$ をとると、②式となる。

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + \log_e A \quad \cdots \text{②}$$

ここで、 $2\text{HI} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{I}_2$ (③式)の右向きのHIの分解における、温度 T [K] と反応速度定数 k [L/(mol・s)] との関係を調べると、表、図に示す結果となった。なお、 $R = 8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

	T [K]	k [L/(mol・s)]	$\frac{1}{T}$ [1/K]	$\log_e k$
■	646	9.11×10^{-5}	1.55×10^{-3}	-9.30
●	667	2.75×10^{-4}	1.50×10^{-3}	-8.20
▲	716	2.49×10^{-3}	1.40×10^{-3}	-6.00

- (1) 表に示した数値をもとに、HIの分解反応の活性化エネルギー E_a [kJ/mol] を有効数字3桁で求めよ。

- (2) HIの分解反応において、反応温度が650 Kから700 Kに変化することで、反応速度定数は e^m 倍になる。 m の値を有効数字2桁で答えよ。

(20 横浜国立大 改)

