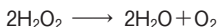


14 化学反応の速さ

(p.176~183)

309. 過酸化水素の分解速度

解答 (1) 2 倍 (2) 0.70 mol/L (3) $5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$ **解説** (1) 過酸化水素の分解反応において、過酸化水素 2 mol が分解すると、酸素 1 mol が生じる。

過酸化水素水の体積は一定なので、物質量的変化量とモル濃度の変化量は比例する^①。したがって、反応式の係数比は各物質の反応の速さの比と等しく、過酸化水素の分解する速さは、酸素の発生する速さの 2 倍である。

(2) 60秒間に $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の酸素が発生したので、この間に分解した過酸化水素は $1.5 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ である。また、最初の過酸化水素の物質量が $1.00 \text{ mol/L} \times (10/1000) \text{ L} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ なので、反応開始から60秒後の過酸化水素のモル濃度は、

$$\frac{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} - 3.0 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10/1000 \text{ L}} = 0.70 \text{ mol/L}$$

別解 反応開始から60秒後の過酸化水素のモル濃度は、最初の過酸化水素のモル濃度が 1.00 mol/L なので、

$$1.00 \text{ mol/L} - \frac{1.5 \times 10^{-3} \times 2}{10/1000} \text{ mol/L} = 0.70 \text{ mol/L}$$

(3) 反応の速さは、単位時間に変化する物質の量で表される^②。したがって、過酸化水素の平均分解速度 $v [\text{mol/(L}\cdot\text{s)}]$ は、次のようになる。

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| = - \frac{0.70 \text{ mol/L} - 1.00 \text{ mol/L}}{60 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L}\cdot\text{s)}$$

310. 反応の速さと濃度

解答 (1) $\text{mol/(L}\cdot\text{min)}$ (2) $v = k[A][B]^2$ (3) 27 倍**解説** (1) 反応の速さは、単位時間^①に変化する物質の量で表される。

$$v = \left| \frac{\Delta c [\text{mol/L}]}{\Delta t [\text{min}]} \right|$$

したがって、 v の単位は $\text{mol/(L}\cdot\text{min)}$ となる。

(2) $v = k[A]^x[B]^y$ とおき、 $[A]$ のみ、 $[B]$ のみを変化させたときの v の変化から x と y を求める。C の生成速度は A の濃度に比例しているので $x=1$ 、B の濃度の 2 乗に比例しているので $y=2$ である。

(3) 反応速度式 $v = k[A][B]^2$ から、A の濃度が 3 倍になると、反応の速さは 3 倍になり、B の濃度が 3 倍になると反応の速さは 3×3 倍になる。したがって、全体としては、 $3 \times 3 \times 3 = 27$ 倍となる。

311. 反応の速さとエネルギー

解答 (ア) 衝突 (イ) 活性化エネルギー (ウ) 大き (エ) 触媒 (オ) 小さ

解説 遷移状態になるのに必要な最小のエネルギーを、活性化エネルギーという。化学変化は粒子の衝突によって進行するため、単位時間あたりの衝突回数が増えるほど反応の速さは大きくなる。また、温度を

① 液量一定の溶液中の反応や、体積一定の密閉容器中の気体の反応などでは、物質量的変化量とモル濃度の変化量が比例する。

② $\Delta t [\text{s}]$ 間に反応物の濃度が $\Delta c [\text{mol/L}]$ 減少したとすると、 $\Delta t [\text{s}]$ 間における反応の平均の速さ v は、次のようになる。

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| [\text{mol/(L}\cdot\text{s)}]$$

① 時間の単位には、分 (min) や秒 (s) が用いられる。



活性化エネルギー E_a と反応の速さ v の関係

E_a : 小 $\rightarrow$ v : 大

E_a : 大 $\rightarrow$ v : 小

高くしたり、触媒を加えたりする^①ことで、遷移状態になりうる粒子が増加すれば、反応の速さは大きくなる。

Check 活性化エネルギー

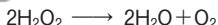
遷移状態…反応の途中の不安定な状態

活性化エネルギー…活性化状態になるのに必要な最小のエネルギー

312. 反応の速さを変える条件

解答 (1) (イ) (2) (エ) (3) (ア) (4) (ウ)

解説 (1) 過酸化水素は次のように分解して、酸素を発生する。



この分解は温度が低いほど遅くなるので、過酸化水素水は低温で保存される。

(2) 傷口では体内の酵素カタラーゼ^①の触媒作用によって、酸素の発生が促進され激しく泡立つ。

(3) 酢酸は弱酸、塩化水素は強酸なので、同じ濃度の酢酸水溶液と塩酸では、塩酸の方が多量の水素イオンを含む。



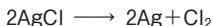
水素を発生する反応は、水素イオン濃度が大きいほど速く進むため、塩酸の方が激しく水素を発生する。



(4) 硝酸は光によって分解しやすい^②。



そのため、硝酸水溶液は褐色びん中で、光をさえぎって保存される。このように、光によって変化する反応には、塩化銀の分解なども知られている。



313. 反応の速さと温度

解答 (1) 温度が上昇すると、粒子のもつエネルギーが大きくなり、遷移状態になりうる粒子の割合が増えるため。

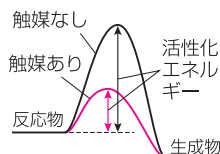
(2) 2.5分

解説 (1) 温度が高いほど粒子のもつエネルギーが大きくなる。このため、高温ほど遷移状態になりうる粒子の割合が増え、反応の速さが大きくなる。

(2) 10K ごとに反応の速さが2倍になるので、10℃から40℃まで30K 上昇すると $2^3=8$ 倍速くなる。したがって、反応に要する時間は1/8に短縮される。10℃では反応終了までに20分を要したので、40℃では、

$$\frac{20\text{分}}{8} = 2.5\text{分}$$

^①触媒を加えると、活性化エネルギーの低い別の経路を通して反応が進行する。

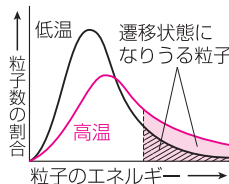


反応の速さを大きくする条件

- ・濃度を大きくする。
- ・圧力を大きくする。
- ・温度を高くする。
- ・触媒を加える。
- ・光を照射する。
- ・固体の場合、表面積を大きくする。

^①カタラーゼは、過酸化水素の分解を促進する酵素であり、肝臓に多く含まれる。また、血液中にも含まれる。

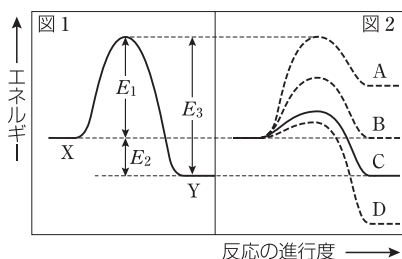
^②硝酸は熱によっても分解する。そのため、褐色びんに入れて、冷暗所で保存される。



314. 反応とエネルギー

解答 (1) E_1 : ① E_2 : ③ E_3 : ② (2) C

(3) この反応は発熱反応であり、反応が進むと反応容器内の温度が上昇するため、反応の速さは大きくなる。

解説 (1) E_1 は、反応物 X のエネルギーと遷移状態におけるエネルギーの差であり、正反応 ($X \rightarrow Y$) の活性化エネルギーに相当する。 E_2 は、反応物のエネルギーと生成物のエネルギーの差であり、反応エンタルピーに相当する^①。 E_3 は、生成物のエネルギーと遷移状態のエネルギーの差であり、逆反応 ($Y \rightarrow X$) の活性化エネルギーに相当する。

(2) 触媒を加えると、活性化エネルギーのより小さい経路を通して反応が進むようになるが、反応エンタルピーは変化しない。したがって、C のグラフである。

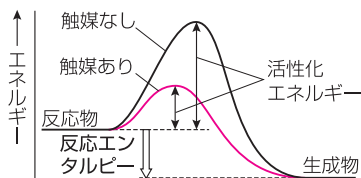
(3) 反応物のエネルギーが生成物のエネルギーよりも大きいので、この反応は発熱反応である。断熱性の反応容器の中で反応させると、反応が進むにつれて反応容器内の温度が上昇する^②。そのため、反応速度は大きくなる。

315. 触媒

解答 (1) (ウ), (エ) (2) (ア) 不均一触媒 (イ) 均一触媒**解説** (1) (ア) (誤) 触媒は、反応の途中では変化するが、反応後は再びもとの物質にもどる。

(イ) (誤) 触媒を用いても、反応エンタルピーは変化しない。

(ウ) (正) 触媒によって、活性化エネルギーが低下する(より活性化エネルギーの低い経路を通るようになる)と、遷移状態になりうる粒子の割合が増加するため、反応の速さは大きくなる。



状態になりうる粒子の割合が増加するため、反応の速さは大きくなる。

(エ) (正) 触媒は、活性化エネルギーの低い別の経路を通して反応を進行させる。

(2) (ア) 固体のように反応物と均一に混じり合わないものは不均一触媒である。

(イ) 反応物と均一に混じり合って作用するものが均一触媒である。

Check 触媒

触媒…活性化エネルギーが小さい別の経路を通して、反応を進行させる。触媒を用いても反応エンタルピーは変化しない。

^①符号を考慮すると、反応エンタルピー = (生成物のエンタルピー) - (反応物のエンタルピー)なので、 $\Delta H = -E_2$ である。^②温度が上昇すると、遷移状態になりうる粒子の割合が増加するため、反応が速く進むようになる。

触媒を用いると、活性化エネルギーが小さい別の経路を通り、反応の速さが大きくなる。

316. 反応の速さ

解答 (ウ), (オ)

解説 (ア) (正) エネルギーの小さい粒子が衝突した場合、反応はおこりにくい。

(イ) (正) 単位時間あたりの粒子の衝突回数が多いほど、反応する確率が大きくなり、反応速度も大きくなる。

(ウ) (誤) 反応物の濃度が大きいほど、単位時間あたりの衝突回数が増え、反応速度も大きくなる。

(エ) (正) 遷移状態になるのに必要な最小のエネルギーが活性化エネルギーである。

(オ) (誤) 活性化エネルギーが大きいほど、反応速度は小さくなる。

(カ) (正) 触媒は活性化エネルギーを変化させるが、反応エンタルピーは変化させない。

317. 反応の速さ

解答 ②, ③

解説 ① (正) 固体を細かく粉砕すると、表面積が大きくなるため、反応の速さは大きくなる。

② (誤) 光を照射すると、反応物のエネルギーが大きくなり、反応が進みやすくなるものがある。

③ (誤) 反応速度定数は濃度には依存しない。

④ (正) 反応速度定数は温度が上昇すると、大きくなる。

⑤ (正) 触媒によって活性化エネルギーが低い別の経路を通るようにになると、反応速度定数は一般に大きくなる。

補足 活性化エネルギーと反応速度定数

アレニウスによって、反応速度定数 k と絶対温度 T の間には、次の関係が成り立つことが提唱された。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$$

(A : 比例定数, e : 自然対数の底^①, E_a : 活性化エネルギー[J],

R : 気体定数 $8.31 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$, T : 絶対温度[K])

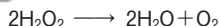
この式から、触媒によって活性化エネルギー E_a の値が小さくなると、 k の値は大きくなることがわかる。

318. 過酸化水素の分解

解答 (1) $3.3 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$

(2) グラフ 1: (イ) グラフ 2: (工) (3) $3.7 \times 10^{-3}/\text{s}$

解説 (1) 過酸化水素の分解は次のように示される。



化学反応式の係数から、分解した H_2O_2 の物質量は発生した O_2 の物質量の 2 倍であり、60秒間に $1.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 2 = 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}$ の過酸化水素が分解している。また、最初の過酸化水素は、 $1.00 \text{ mol/L} \times (10/1000) \text{ L} = 1.00 \times 10^{-2} \text{ mol}$ なので、60秒後の過酸化水素水の濃度は、

$$\frac{1.00 \times 10^{-2} \text{ mol} - 2.00 \times 10^{-3} \text{ mol}}{10/1000 \text{ L}} = 0.80 \text{ mol/L}$$



大きいエネルギーをもつ粒子の衝突が、単位時間に多くおこるほど反応の速さは大きくなる。



反応速度定数 k は活性化エネルギー E_a と温度 T によって決まる定数であり、モル濃度には依存しない。

E_a : 小 $\rightarrow k$: 大

T : 大 $\rightarrow k$: 大

温度が 10K 上昇すると反応速度定数は 2 ~ 3 倍になることが多い。

① およそ 2.72 である。

したがって、反応開始から60秒間の過酸化水素の平均分解速度は^①、

$$v = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1} = -\frac{0.80 \text{ mol/L} - 1.00 \text{ mol/L}}{60 \text{ s} - 0 \text{ s}} = 3.33 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}$$

(2) 与えられたデータについて、(1)と同様にして各値を計算し、表を作成すると、次のようになる。

時間 [s]	モル濃度 [mol/L] [H ₂ O ₂]	平均の反応速度 v [mol/(L·s)]	平均の濃度 [mol/L] [H ₂ O ₂] ^②	v [H ₂ O ₂]
0	1.00	3.33×10^{-3}	0.900	3.70×10^{-3}
60	0.80	2.83×10^{-3}	0.715	3.95×10^{-3}
120	0.63	2.26×10^{-3}	0.562	4.02×10^{-3}
180	0.494	1.60×10^{-3}	0.446	3.58×10^{-3}
240	0.398	1.33×10^{-3}	0.358	3.71×10^{-3}
300	0.318	9.33×10^{-4}	0.290	3.21×10^{-3}
360	0.262			

グラフ1: H₂O₂ のモル濃度 [H₂O₂] を a 、反応時間を b とすると、 a は時間とともに減少していくが、60秒あたりの減少幅は小さくなっていく^③。したがって、(イ)が該当する。

グラフ2: 60秒ごとの平均の反応速度 v を a 、H₂O₂ の平均の濃度 [H₂O₂] を b とすると、各区間における $v/[H_2O_2]$ は表のようになる。したがって、 $v/[H_2O_2]$ が一定(すなわち a と b は比例関係)とみなせる^④ので、(エ)が該当する。

(3) グラフ2における直線の傾きを k とおくと、 $v = k[H_2O_2]$ と示されるので、この反応の反応速度式は $v = k[H_2O_2]$ とわかる。したがって、0~60秒間における反応速度定数 k は、(2)の表から、 $3.70 \times 10^{-3}/\text{s}$ となる。

補足 過酸化水素の分解反応は一次反応であり、時間 t 、反応速度定数 k 、および初期濃度 $[H_2O_2]_0$ を用いて次のように表される。

$$[H_2O_2] = [H_2O_2]_0 \times e^{-kt}$$

これがグラフ1の(イ)に該当する。この減衰曲線の形状は知っておくとよい。また、反応速度式は $v = k[H_2O_2]$ と表される。これがグラフ2の(エ)に該当する。一次反応では濃度と反応速度が比例することも知っておくとよい。

319. 一次反応の半減期

解答 (ア) 5.1×10^{-2} (イ) 14

解説 (ア) 与えられた式に0分、10分経過時のデータを代入すると、

$$2.3 \times \log_{10} \frac{0.60}{1.0} = -k(10 - 0)$$

$\log_{10} 2$, $\log_{10} 3$ が与えられているので、この式を変形して、

$$2.3 \times \log_{10} (6.0 \times 10^{-1}) = -10k$$

$$2.3 \times \{\log_{10} (2 \times 3) - 1\} = -10k \quad k = 0.0506$$

(イ) 濃度が半分に減少する時間を $t[\text{min}]$ とすると、0分のデータから時間 t が経過したとき、濃度が半分の 0.50 mol/L になることから、

$$2.3 \times \log_{10} \frac{0.50}{1.0} = -k(t - 0) \quad 2.3 \times \log_{10} \frac{1}{2} = -kt$$

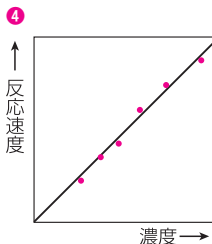
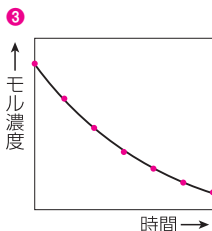
(ア)から、 $k = 0.0506$ なので、

$$2.3 \times (-\log_{10} 2) = -0.0506 \times t \quad t = 13.6 \text{ min}$$

① 分解反応の速さ

$$v = \left| \frac{\Delta c}{\Delta t} \right| = -\frac{c_2 - c_1}{t_2 - t_1}$$

② 平均の濃度は、各区間における最初の濃度と最後の濃度の平均をとったものである。



① $\log_{10} 1 = 0$

$$\log_{10} MN = \log_{10} M + \log_{10} N$$

$$\log_{10} \frac{M}{N} = \log_{10} M - \log_{10} N$$

② この値は初期濃度と関係しない。半減期は温度や触媒などの反応条件が変化しない限り、一定である。たとえば、半減期の2倍の時間が経過すると、濃度は $1/4$ になる。

別解 半減期を $t_{1/2}$ [min] とすると, $t_{1/2}$ が経過すると, 濃度が $1/2$ になるので, 次式が成り立つ。

$$2.3 \times \log_{10} \frac{1}{2} = -k t_{1/2} \quad t_{1/2} = 13.6 \text{ min}$$

補足 一次反応では, 反応物 A のモル濃度 $[A]$ は, 時間 t , 反応速度定数 k , および初期濃度 $[A]_0$ を用いて次のように表される。

$$[A] = [A]_0 e^{-kt} \quad \dots \textcircled{1}$$

時間 t_1, t_2 が経過したときの A のモル濃度をそれぞれ $[A]_1, [A]_2$ として, $\textcircled{1}$ 式に代入すると,

$$[A]_1 = [A]_0 e^{-k t_1} \quad [A]_2 = [A]_0 e^{-k t_2}$$

各式の両辺の対数をとったのちに差をとると,

$$\log_e \frac{[A]_2}{[A]_1} = -k(t_2 - t_1)$$

$\log_e x = 2.3 \times \log_{10} x$ の関係があるので^❶,

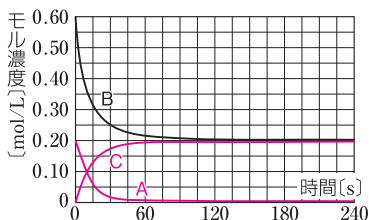
$$2.3 \times \log_{10} \frac{[A]_2}{[A]_1} = -k(t_2 - t_1)$$

このようにして, 問題文中で与えられた式が得られる。

320. 反応速度式

解答 (1) $A + 2B \longrightarrow C$ (3)

$$(2) v_c = k[A][B] \\ k = 0.10 \text{ L}/(\text{mol} \cdot \text{s})$$



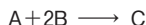
解説 (1) A, B, C の初期濃度からのモル濃度の変化は, 反応が終了したとみなせる 240 秒後において,

$$A : 0 \text{ mol/L} - 0.60 \text{ mol/L} = -0.60 \text{ mol/L}$$

$$B : 0.20 \text{ mol/L} - 0.60 \text{ mol/L} = -0.40 \text{ mol/L}$$

$$C : 0.20 \text{ mol/L} - 0 \text{ mol/L} = +0.20 \text{ mol/L}$$

容器中の反応なので, 体積は常に等しく, モル濃度の変化量の比は物質量的変化量の比, すなわち化学反応式の係数の比と等しい。A と B は減少しており, これらが反応物であり, C は増加しているので生成物である。また, B は A の 2 倍, C は A と同じだけ変化している。したがって, 化学反応式は, 次のようになる。



(2) 反応速度式を $v_c = k[A]^x[B]^y$ とおく^❶。条件 1 と 2 の比較から,

$$B \text{ の濃度が } 2.0 \text{ 倍になると, } C \text{ の生成速度が } \frac{1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}$$

$= 2.0$ 倍になるので, v_c は B の濃度に比例しており, $y=1$ となる。また,

$$\text{条件 2 と 4 の比較から, } A \text{ の濃度が } 0.50 \text{ 倍になると, } C \text{ の生成速度が } \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})}{1.6 \times 10^{-2} \text{ mol}/(\text{L} \cdot \text{s})} = 0.50 \text{ 倍になるので, 速度は } A \text{ の濃度に比例して}$$

おり, $x=1$ となる。したがって, この反応の反応速度式は,

❸ e は自然対数の底で, およそ 2.72 である。

$$\textcircled{4} \log_a b = \frac{\log_c b}{\log_c a} \text{ から,}$$

$$\log_{10} x = \frac{\log_e x}{\log_e 10}$$

$\log_e 10 = 2.3$ なので,

$$\log_e x = 2.3 \times \log_{10} x$$

❶ $aA + bB \longrightarrow cC$ の
反応速度式

$$v = k[A]^x[B]^y$$

$v_c = k[A][B]$ となる。また、この式に条件1のデータを代入すると、反応速度定数 k は、次のように求められる。

$$k = \frac{v_c}{[A][B]} = \frac{8.0 \times 10^{-3} \text{ mol/(L} \cdot \text{s)}}{0.20 \text{ mol/L} \times 0.40 \text{ mol/L}} = 0.10 \text{ L/(mol} \cdot \text{s)}$$

(3) Bのモル濃度が0.60 mol/Lから0.25 mol/Lまで変化するのに要する時間は、触媒がない場合は60秒であったのに対し、触媒がある場合は30秒となっており、触媒によって反応の速さは2倍になっている。したがって、A、Cについても、触媒がない場合の半分の時間で同じモル濃度変化になるようにグラフに記入すればよい❶。

321. アレニウスの式

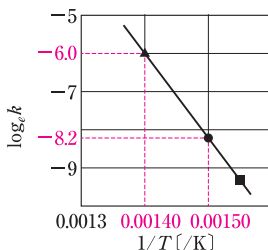
解答 (1) $1.83 \times 10^2 \text{ kJ/mol}$ (183 kJ/mol)

(2) 2.4

解説 (1) 与えられた②式を変形すると、

$$\log_e k = -\frac{E_a}{R} \times \frac{1}{T} + \log_e A \quad \text{❶}$$

$\frac{1}{T}$ を縦軸に、 $\log_e k$ を横軸にとった図のグラフは、アレニウスプロットとよばれ、 $\log_e k$ は変数 $\frac{1}{T}$ に対して直線的に



変化し、その傾きが定数 $-\frac{E_a}{R}$ 、縦軸の切片が定数 $\log_e A$ に相当する。

したがって、グラフの傾き $-\frac{E_a}{R}$ から、活性化エネルギー E_a を求めることができる。

②式に、グラフから読み取った値を代入する。 $\log_e k$, $\frac{1}{T}$ の値 ($\log_e k$, $\frac{1}{T}$) が $(-6.0, 1.40 \times 10^{-3})$, $(-8.2, 1.50 \times 10^{-3})$ のとき、次式が得られる。

$$-6.0 = -\frac{E_a}{R} \times 1.40 \times 10^{-3} + \log_e A \quad \cdots (a)$$

$$-8.2 = -\frac{E_a}{R} \times 1.50 \times 10^{-3} + \log_e A \quad \cdots (b)$$

(a) - (b) を行い、 $\log_e A$ を削除すると、次式となる。

$$2.2 = \frac{E_a}{R} \times 1.0 \times 10^{-4}$$

したがって、グラフの傾きは、次のようになる。

$$\frac{E_a}{R} = 2.2 \times 10^4 / \text{K}$$

気体定数 $R = 8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)}$ から、活性化エネルギー E_a は、

$$E_a = 2.2 \times 10^4 / \text{K} \times 8.31 \text{ J/(K} \cdot \text{mol)} = 1.83 \times 10^5 \text{ J/mol} = 183 \text{ kJ/mol}$$

❷ 触媒を加えても、反応における量的関係は変化しない。

❶ e は定数である。また、 e が底の対数を **自然対数** といい、 $\log_e k = 2.30 \times \log_{10} k$ である。

(2) 650 K, 700 K における反応速度定数をそれぞれ k_1 , k_2 とすると,

①式から,

$$k_1 = Ae^{-\frac{E_a}{650R}} \quad \dots (c) \qquad k_2 = Ae^{-\frac{E_a}{700R}} \quad \dots (d)$$

(d) ÷ (c) から, k_2/k_1 を求めると,

$$\frac{k_2}{k_1} = e^{\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{650} - \frac{1}{700} \right)} \quad \textcircled{2}$$

(1) から, $\frac{E_a}{R} = 2.20 \times 10^4 / \text{K}$ なので,

$$e^{2.2 \times 10^4 \times 1.09 \times 10^{-4}} = e^{2.39} \quad \textcircled{3}$$

$$\begin{aligned} \textcircled{2} \quad \frac{1}{650} - \frac{1}{700} &= \frac{700 - 650}{650 \times 700} \\ &= 1.09 \times 10^{-4} \end{aligned}$$

$\textcircled{3} \quad e^{2.39} = 10.9$ なので,
650 K から 700 K に反応
温度を上げると, 反応速
度は 10.9 倍になることが
わかる。