高校化学 L01 第 97 講 速度式・反応速度定数と温度

対象：高 2 相当

この講でできるようになること

- 速度式を用いて、濃度と初速度の関係を計算できる。
- 反応次数と反応速度定数 k の意味を説明できる。
- 温度変化による k の変化と濃度変化による速度変化を区別できる。

反応速度と速度式

反応速度は、ある条件で反応物の濃度がどのように変化するかを表す量である。 本講では、反応物 A の初期消費速度を初速度 v として扱う。 単位は、 $\mathrm{mol\,L^{-1}\,s^{-1}}$ である。

反応速度と濃度の関係は、実験によって速度式として表される。 例えば、 $v = k[A]^m[B]^n$ のように表す。 ここで、[A]、[B]は反応物の濃度、m は A についての反応次数、n は B についての反応次数、k は反応速度定数である。

また、全体の反応次数は m+n で表される。 速度式の指数 m、n は、反応式の係数から一般に決めることはできない。 実験によって求められる値であり、同じ反応でも条件によって成立する範囲を考える必要がある。

反応次数と濃度の関係

反応次数は、濃度変化が速度へ与える影響の大きさを表す。 本節の比較は、同温度・同触媒などの同じ条件で、他成分の濃度を固定し、正の濃度かつ速度式が成立する範囲で考える。0 乗の場合も濃度 0 を適用して考えない。

例えば A について、

$$v = k[A]^0$$

の場合、A の濃度が変化しても速度は変化しない。 0 乗は、 $[A]^0 = 1$ であるためである。 1 次反応では、 $v = k[A]$ となり、A の濃度を 2 倍にすると速度も 2 倍になる。

2 次反応では、 $v = k[A]^2$ となり、A の濃度を 2 倍にすると速度は 4 倍になる。 ただし、濃度を 2 倍にしたときの速度変化は反応次数によって異なる。

©ミライコーチング

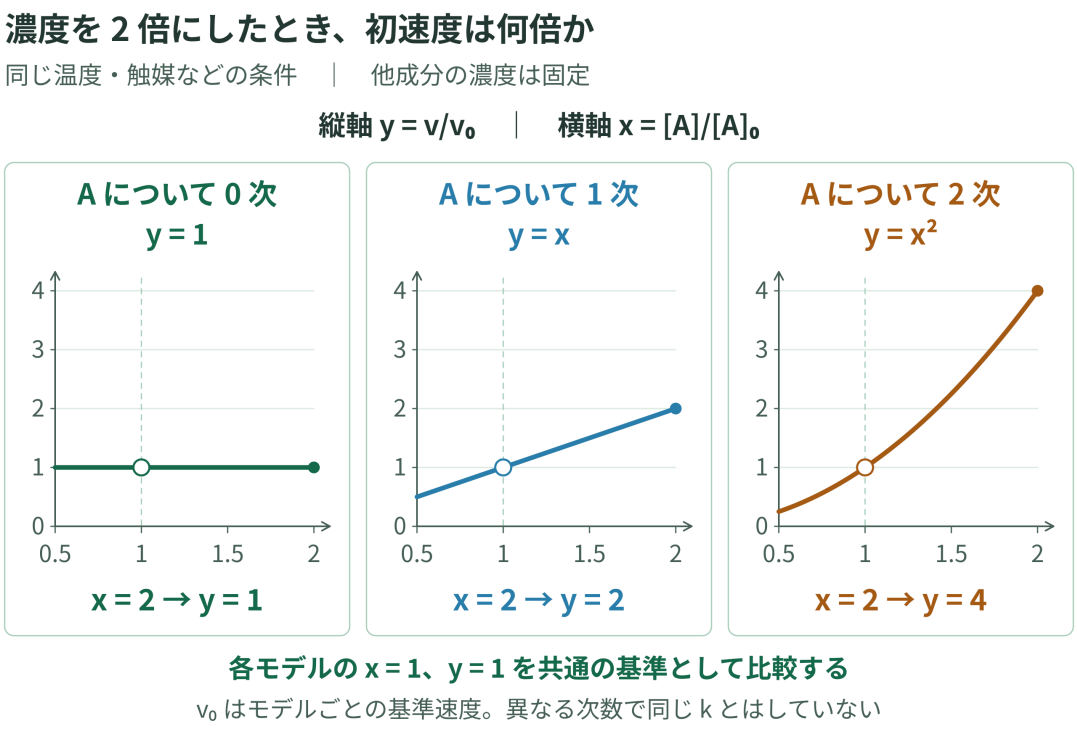

図 1　濃度の倍率と初速度の倍率。

図では、A の濃度倍率と初速度倍率の関係を規格化して比較している。 横軸は、

$$x = \frac{[A]}{[A]_0}$$

縦軸は、

$$y = \frac{v}{v_0}$$

である。 この図は同じ k を比較するものではなく、濃度変化による速度の変化の特徴を示した模式図である。

反応速度定数 k

速度式における k は、同じ反応・同じ温度・同じ触媒・同じ溶媒などの条件では一定である。 そのため、濃度を変化させても k 自体は変化しない。 一方、温度が変化すると、一般に k は変化する。

本講では、正の活性化エネルギーをもつ通常の反応について、高温ほど k が大きくなる場合を扱う。ただし、「温度を 10℃上げると必ず k が 2 倍になる」といった一定の規則はない。

反応次数と k を実験から求める

速度式の指数は、濃度を変化させた実験結果から求める。 ある反応について、同じ温度・同じ触媒などの条件で初速度を比較する。

実験	[A] $\mathrm{mol\,L^{-1}}$	[B] $\mathrm{mol\,L^{-1}}$	初速度 v $\mathrm{mol\,L^{-1}\,s^{-1}}$
I	0.100	0.100	0.00200
II	0.200	0.100	0.00800
III	0.100	0.200	0.00400

実験 I と II では B の濃度を固定し、A だけを 2 倍にしている。 A を 2 倍にすると速度が 4 倍になっているため、A については 2 次である。 実験 I と III では A の濃度を固定し、B だけを 2 倍にしている。

B を 2 倍にすると速度が 2 倍になっているため、B については 1 次である。

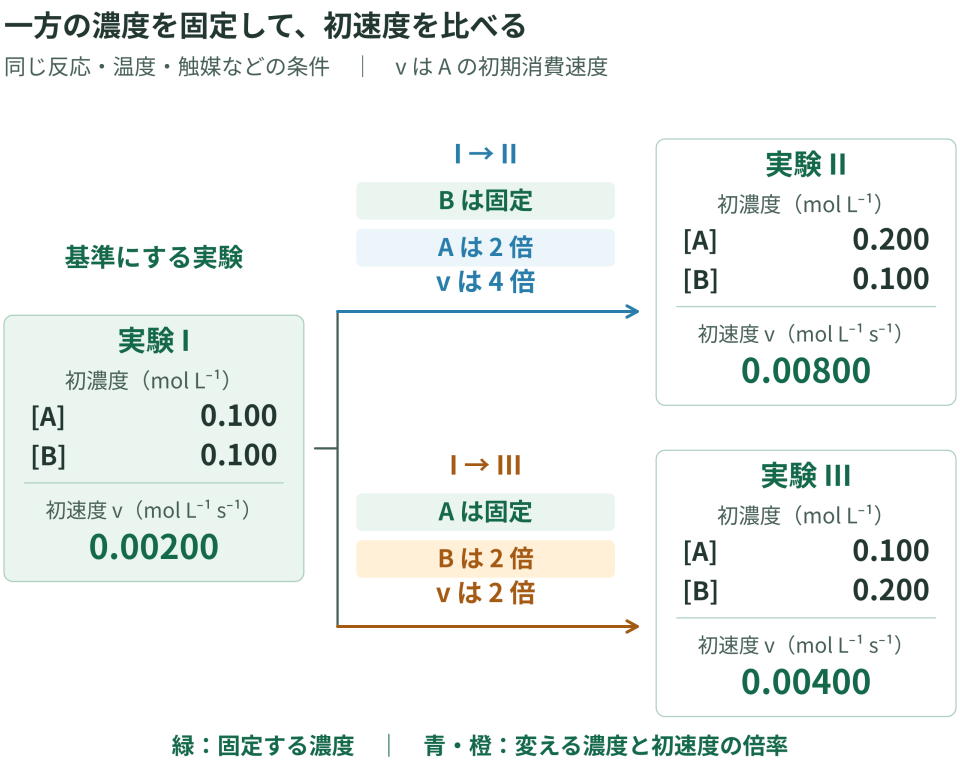

図 2　一方の濃度を固定して比べる。

この比較から、 $v = k[A]^2[B]$ と表せる。 実験 I を代入すると、

$$0.00200 = k(0.100)^2(0.100)$$

より、 $k = 2.00\,\mathrm{L^2\,mol^{-2}\,s^{-1}}$ となる。 次数が異なる反応では、k の単位も異なるため、k の数値だけで反応の速さを比較してはいけない。

温度変化と k の変化

同じ反応でも、温度が変わると k が変化する。 温度上昇では、粒子のエネルギー分布が変化し、反応に必要な条件を満たす粒子が増える。 その結果、同じ濃度でも初速度が大きくなる。

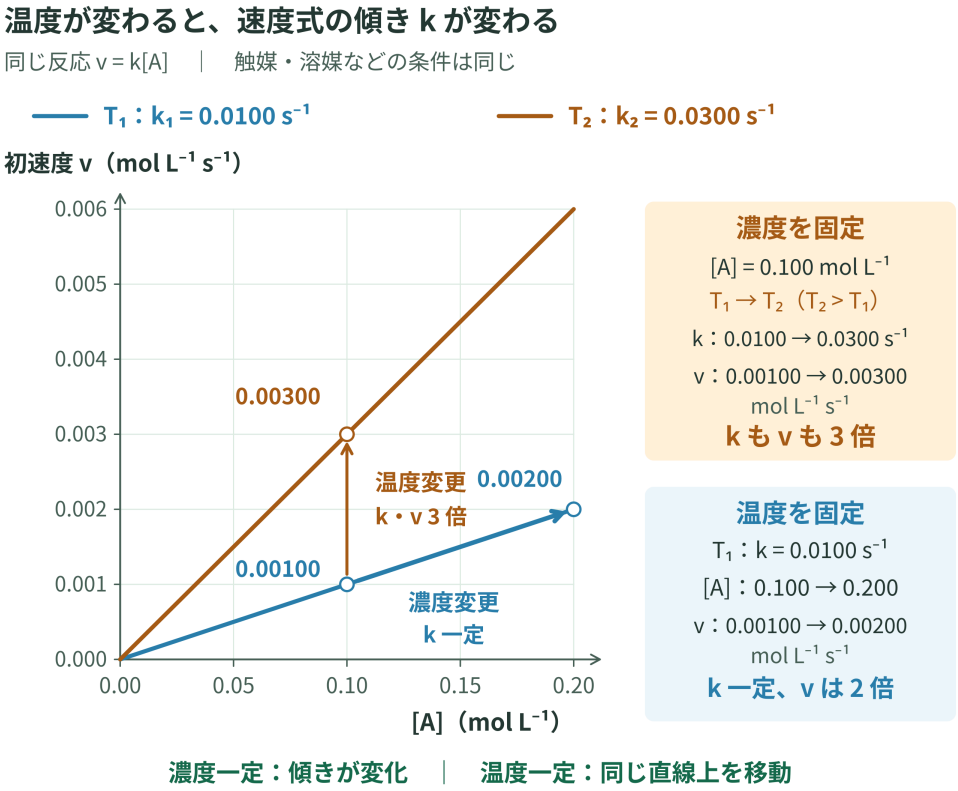

図 3　濃度の変化と温度による k の変化。

図では、$v = k[A]$ の一次反応について、温度による k の違いを示している。 同じ温度では、直線の傾きである k は一定である。 濃度を 2 倍にすると同じ直線上で速度が変化するが、温度を変えると直線の傾きそのものが変化する。

したがって、濃度変化による速度変化と、温度変化による k の変化は区別して考える必要がある。

例題・演習の共通条件

特記がない限り、同じ反応・温度・触媒・溶媒などの条件で比較する。濃度だけを変化させる場合は、他の反応物の濃度を固定する。 本講では、与えられた速度式が成立する範囲で考え、v は反応物 A の初期消費速度として扱う。

例題 1

ある反応について、速度式が

$v = k[A]^2$ で表される。 ある条件で、 $k = 2.00\,\mathrm{L\,mol^{-1}\,s^{-1}}$ および $[A] = 0.100\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$ である。

1. 初速度 v を求めよ。
2. k の単位が必要な理由を説明せよ。

解答・解説

1.
速度式へ代入する。

$$v = 2.00 \times (0.100)^2$$

$$= 0.0200\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,s^{-1}}$$

2.
反応次数によって濃度の指数が変化するため、速度式全体の単位を合わせる必要がある。 そのため、k の単位も反応によって異なる。

例題 2

速度式が

$v = k[A]^2[B]$ である。 [A]を 2 倍、[B]を変化させない。

1. 初速度は何倍になるか。
2. 濃度と速度の関係を説明せよ。

解答・解説

1.
A は 2 次なので、 $2^2 = 4$ より、初速度は 4 倍になる。

2.
速度への影響は反応次数によって決まる。 A が 2 次の場合、濃度の変化が二乗で速度へ影響する。

©ミライコーチング

例題 3

ある反応について、速度式を

$v = k[A]^m[B]^n$ とする。 実験で、B の濃度を固定して A を 2 倍にすると速度が 4 倍、A の濃度を固定して B を 2 倍にすると速度が 2 倍になった。

1. m と n を求めよ。
2. 速度式を示せ。

解答・解説

1.
B を固定して A を 2 倍にして速度が 4 倍なので、 $2^m = 4$ より、 $m = 2$ である。 A を固定して B を 2 倍にして速度が 2 倍なので、 $2^n = 2$ より、 $n = 1$ である。

2.
したがって、 $v = k[A]^2[B]$ となる。

例題 4

ある反応で、濃度は同じまま温度を変化させた。

低温 T1 では、 $k = 0.0100\,\mathrm{s^{-1}}$ 高温 T2 では、 $k = 0.0300\,\mathrm{s^{-1}}$ であった。

1. k は何倍になったか求めよ。
2. 濃度変化と温度変化による速度への影響の違いを説明せよ。

解答・解説

1.

$$\frac{0.0300}{0.0100} = 3.00$$

より、k は 3 倍になった。

2.
濃度変化では、同じ k のもとで速度式に従って速度が変化する。 温度変化では、k 自体が変化するため、同じ濃度でも速度が変化する。

演習問題

演習 1

速度式

$v = k[A]$ について、[A]を 3 倍にした。

1. 初速度は何倍になるか求めよ。
2. 理由を説明せよ。

©ミライコーチング

演習 2

速度式

$v = k[A]^2[B]$ について考える。

1. A を 2 倍、B を変化させないとき速度は何倍か。
2. B を 2 倍、A を変化させないとき速度は何倍か。

演習 3

同温度など他の条件を同じにし、A だけを 2 倍にして、他の反応物の濃度を固定したところ速度が 8 倍になった。

1. A の反応次数を求めよ。
2. 速度式の指数が反応式の係数から決まるか説明せよ。

指数の考え方として、$2^3 = 8$を用いてよい。

演習 4

速度式

$v = k[A]^2$ の反応で、k が一定の温度で濃度だけを変化させた。

1. k は変化するか。
2. 同じ温度で、$v = 0.0120\,\mathrm{mol\,L^{-1}\,s^{-1}}$、$[A] = 0.200\,\mathrm{mol\,L^{-1}}$のとき、k を単位とともに求めよ。

演習 5

同じ反応で温度だけを高くした。

1. k が一般に大きくなる理由を説明せよ。
2.「温度を 10℃上げると必ず k は 2 倍になる」という説明を訂正せよ。

演習 6

速度式

$v = k[A][B]$ について考える。

1. A と B をともに 2 倍にしたとき速度は何倍になるか。
2. (1)に加えて、温度変化で同じ速度式の k が元の 3 倍になったとき、元の条件に比べた初速度倍率を求め、濃度変化と k 変化を区別して説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

1.
A は 1 次なので、

$$v \propto [A]$$

より速度は 3 倍になる。

2.
速度式では A の濃度が 1 乗で入るため、濃度変化がそのまま速度変化になる。

解答 2

1.
A は 2 次なので、$2^2 = 4$ より 4 倍になる。

2.
B は 1 次なので、$2^1 = 2$ より 2 倍になる。

解答 3

1.
A を 2 倍にして速度が 8 倍なので、$2^m = 8$ より、$m = 3$ である。

2.
決まらない。反応次数は実験によって求める値であり、反応式の係数から一般に決定できない。

解答 4

1.
変化しない。同じ温度・同じ条件では、k は一定である。

2.
速度式 $v = k[A]^2$ より、

$$k = \frac{v}{[A]^2}$$

である。数値を代入すると、

$$k = \frac{0.0120}{(0.200)^2}$$

$$= 0.300\,\mathrm{L\,mol^{-1}\,s^{-1}}$$

となる。

解答 5

1.
温度が高くなると、反応に必要な条件を満たす粒子が増え、反応速度が大きくなるため、一般に k も大きくなる。

2.
正しくない。k の温度変化の大きさは反応によって異なり、一定の倍率になるとは限らない。

©ミライコーチング

解答 6

1.
A も B も 1 次なので、$2 \times 2 = 4$ より速度は 4 倍になる。

2.
濃度変化による倍率は 4 倍、k の変化による倍率は 3 倍である。 したがって、元の条件に比べた初速度倍率は、$4 \times 3 = 12$ より 12 倍になる。 濃度変化は同じ k の速度式による変化であり、温度変化は k 自体を変化させる効果として分けて考える。