

## 化学反応の速さ 02 化学反応の速さ

### A. 化学反応の種類と速さ

食塩水に硝酸銀水溶液を加えると直ちに塩化物イオン  $\text{Cl}^-$  と銀イオン  $\text{Ag}^+$  が結びつき、塩化銀  $\text{AgCl}$  の白色沈殿生じます。一般に、イオンどうしの反応は速やかに進むようです。これに対し、鉄が空気中で錆びて酸化物になる反応はとてもゆっくりと進みます。このように、化学反応の速さは反応の種類によって大きく異なります。

### B. 化学反応の速さの表し方 その1: モル濃度変化と化学反応の速さ

速さとは単位時間あたりの変化の大きさのことです。

大きさの値は0以上ですから、速さは0以上の値をとります。

化学反応の速さは単位時間あたりの物質のモル濃度変化の大きさを表すのが一般的です。

たとえば、 $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C}$  (A, B, Cは物質, a, b, cは係数) という反応において、

A, B, Cそれぞれの反応の速さを  $v_A, v_B, v_C$  とし、

微小時間  $\Delta t$  でそれぞれのモル濃度が  $\Delta C_A, \Delta C_B, \Delta C_C$  変化したとすると、

$$v_A = \frac{|\Delta C_A|}{\Delta t}, \quad v_B = \frac{|\Delta C_B|}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{|\Delta C_C|}{\Delta t}$$

絶対値を外す場合は、AとBは減少し、Cは増加することから、

$\Delta C_A < 0, \Delta C_B < 0, \Delta C_C > 0$  より、 $|\Delta C_A| = -\Delta C_A, |\Delta C_B| = -\Delta C_B, |\Delta C_C| = \Delta C_C$  ですから、

$$v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, \quad v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, \quad v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$$

となります。

これはこれでいいのですが、物質ごとの反応の速さになるので不便です。

そこで、反応の速さを物質に依らない式に変えましょう。

反応式が  $a\text{A} + b\text{B} \rightarrow c\text{C}$  ですから、 $|\Delta C_A| : |\Delta C_B| : |\Delta C_C| = a : b : c$  です。

したがって、絶対値を外すと  $-\Delta C_A : -\Delta C_B : \Delta C_C = a : b : c$  となります。

これと  $v_A = -\frac{\Delta C_A}{\Delta t}, v_B = -\frac{\Delta C_B}{\Delta t}, v_C = \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$  から、

$v_A : v_B : v_C = a : b : c$ , すなわち  $\frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$  が成り立ちます。

よって、 $v = \frac{v_A}{a} = \frac{v_B}{b} = \frac{v_C}{c}$  とすると、 $v = -\frac{1}{a} \frac{\Delta C_A}{\Delta t} = -\frac{1}{b} \frac{\Delta C_B}{\Delta t} = \frac{1}{c} \frac{\Delta C_C}{\Delta t}$  となって、

「どの物質で反応の速さを表そうか?」という悩みから解放されます。

### 補足

「化学反応速度は反応物質が減少する速度または生成物質が増加する速度」と定義されます。したがって、いずれにしてもその値は正です。でも、この定義を知らない人は「反応物質は減るから速度は負じゃないの?」と混乱しますよね。だから、これを避ける目的で「化学反応速度」ではなく「化学反応の速さ」としました。

C. 化学反応の速さの表し方 その2: モル濃度・速度定数と化学反応の速さ

1. 1段階反応（単純反応）： $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  を例に

ヨウ化水素 HI が生成する速さ  $v$  は、 $\text{H}_2$  と  $\text{I}_2$  のモル濃度をそれぞれ  $[\text{H}_2]$ 、 $[\text{I}_2]$  で表すと、 $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$  に比例します。したがって、比例定数を  $k$  とすると、 $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$  となります。この比例定数  $k$  を **速度定数** といい、同じ化学反応であれば温度だけで決まる定数です。 $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$  となるのは、以下のように説明できます。

反応が起こるためには、 $\text{H}_2$  分子と  $\text{I}_2$  分子が衝突しなければなりません。

$\text{I}_2$  が、単位時間あたりに、ある特定の  $\text{H}_2$  分子に衝突する回数は  $[\text{I}_2]$  に比例します。

$\text{H}_2$  分子が、単位時間あたりに、ある特定の  $\text{I}_2$  分子に衝突する回数も  $[\text{H}_2]$  に比例します。

したがって、単位時間あたりの衝突回数は  $[\text{H}_2] \times [\text{I}_2]$  に比例することになります。

補足：反応次数

$a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$ （P は生成物）という反応があつて、

P が生成する速さを  $v$  とすると、それが  $v = k[\text{A}]^\alpha [\text{B}]^\beta [\text{C}]^\gamma \dots$  という形で表される場合、この反応は物質 A について  $\alpha$  次、物質 B について  $\beta$  次、物質 C について  $\gamma$  次、 $\dots$ 、全体で  $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$  次であるといいます。

また、 $\alpha, \beta, \gamma, \dots$  や  $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$  を **反応次数**、

全体で  $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$  次だから、この反応を  $(\alpha + \beta + \gamma + \dots)$  次反応といいます。

よって、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  は、 $v = k[\text{H}_2][\text{I}_2]$  ですから、2 次反応ということになります。

注意

$\alpha, \beta, \gamma, \dots$  は反応速度実験から求められるもので、化学反応式からは決められません。

また、その値が自然数であるとは限りません。0 とか負の数とか分数とかの場合もあります。

「 $a\text{A} + b\text{B} + c\text{C} + \dots \rightarrow \text{P}$  だから、 $\alpha = a, \beta = b, \gamma = c, \dots$ 」としないように注意してください。

2. 多段階反応（逐次反応ともいう）と律速段階： $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  を例に

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  という反応を、 $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightarrow 2\text{HI}$  の反応と同じように、2 分子の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の衝突によると考えると、反応の速さは  $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]^2$  となりそうですが、実際は  $v = k[\text{N}_2\text{O}_5]$  です。

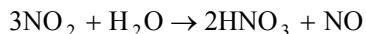
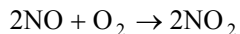
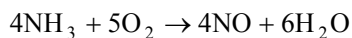
これは、 $\text{N}_2\text{O}_5$  が  $\text{N}_2\text{O}_4$  へ変化する反応が、2 分子の  $\text{N}_2\text{O}_5$  の衝突という単一反應ではなく、異なる複数の反応段階をもち、反応式  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  は、これらの反応式から中間生成物を消去し、1 つの反応式で表したものだからです。

このような反応を **多段階反応** または **逐次反応**（ちくじはんのう）、

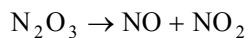
多段階反応を構成する個々の反応を **素反応** といいます。

たとえば、オストワルト法の反応式  $\text{NH}_3 + 2\text{O}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$  がそうですね。

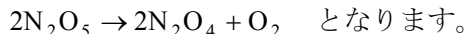
次の 3 つの素反応を、中間生成物 NO と  $\text{NO}_2$  を除いて、1 つにまとめた反応式ですね。



$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  は以下の素反応から成り、



これらから中間生成物  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  を消去し、1つの反応式で表すと



各素反応の速さと反応速度式をまとめると、次のようになります。

素反応	反応の速さ (相対的)	反応速度式
$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$	非常に遅い	$v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$
$\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$	速い	$v_2 = k_2[\text{N}_2\text{O}_3]$
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{NO} \rightarrow 3\text{NO}_2$	速い	$v_3 = k_3[\text{N}_2\text{O}_5][\text{NO}]$
$2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$	速い	$v_4 = k_4[\text{NO}_2]^2$

ただし、 $v_1 \ll v_2, v_3, v_4$

全体の反応の速さは、当然、極端に遅い素反応に支配されます。

したがって、 $v_1 \ll v_2, v_3, v_4$  より、全体の反応の速さ  $v = v_1$  としても、

誤差から考えて、問題ありません。

ゆえに、反応の速さは  $v = v_1 = k_1[\text{N}_2\text{O}_5]$  となります。

また、反応の速さが  $v_1$  である反応、すなわち素反応  $\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2$  は、

$2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  の反応の速さを支配する (律する) 反応段階ですから、

この反応段階を **律速段階** といいます。

**補足：素反応から全体の反応式  $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$  を求める方法**

中間生成物 (中間体) の  $\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$  をそれぞれ  $a$ ,  $b$ ,  $c$  とおき、

→の代わりに=を使い、反応式を方程式として扱うと、

$$\text{N}_2\text{O}_5 = a + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{1}$$

$$a = b + c \quad \dots \textcircled{2}$$

$$\text{N}_2\text{O}_5 + b = 3c \quad \dots \textcircled{3}$$

$$2c = \text{N}_2\text{O}_4 \quad \therefore c = \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 \quad \dots \textcircled{4}$$

$$\textcircled{1}, \textcircled{2} \text{より}, \text{N}_2\text{O}_5 = b + c + \text{O}_2 \quad \dots \textcircled{5}$$

$$\textcircled{3}, \textcircled{4} \text{より}, b = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 \quad \dots \textcircled{6}$$

$$\textcircled{4} \sim \textcircled{6} \text{より}, \text{N}_2\text{O}_5 = \frac{3}{2}\text{N}_2\text{O}_4 - \text{N}_2\text{O}_5 + \frac{1}{2}\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2 \quad \therefore 2\text{N}_2\text{O}_5 = 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$$

ゆえに、 $2\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow 2\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$

## D. 化学反応の速さと温度・触媒

### 温度要因

一般に温度が上昇すると反応速度は大きくなります。

これは温度上昇に伴い、

反応分子の

- (1) 運動が激しくなり、衝突頻度が増す。
  - (2) 活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が増す。
- ことによります。

一般に、温度が 10K 上昇すると、反応の速さは約 2~3 倍になるといわれています。

したがって、温度が 10K 上昇すると反応の速さが 2 倍になるとすると、

温度が 30K 上昇したとの反応の速さはもとの速さの  $2^{\frac{30}{10}} = 2^3 = 8$  倍になります。

### 触媒要因

反応に触媒を用いると反応の速さが変化します。

これは、触媒が反応の活性化エネルギーを変化させるからです。

正触媒を加えると、活性化エネルギーが小さくなり、反応速度が大きくなります。

負触媒を加えると、活性化エネルギーが大きくなり、反応速度が小さくなります。

活性化エネルギーが変化することは、反応経路が変わることを意味しますが、

反応経路のはじめと終わりのエネルギーは変わりませんので、反応熱は変化しません。

以下に入試に出題される主な触媒を列举しておきます。

	<u>触媒</u>
$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$ (ハーバー・ボッシュ法)	$Fe_3O_4$
$4NH_3 + 5O_2 \rightarrow 4NO + 6H_2O$ (オストワルト法の素反応)	Pt
$2SO_2 + O_2 \rightarrow 2SO_3$ (接触法の素反応)	$V_2O_5$

### 確認問題

次の化学反応の速度に関する記述について、その正誤を判断せよ。

1. 反応速度とは、反応する分子の熱運動の速度である。
2. 温度が一定ならば反応速度は反応物の濃度によらず一定である。
3. 多段階反応では、一番遅い素反応の速度がその反応の速度を支配する。
4. 温度が上昇すると、活性化エネルギーが小さくなるので反応速度が大きくなる。
5. 触媒を加えると、反応熱が変化するので反応速度が変化する。

### 解答と解説

1. ×

反応速度は、単位時間あたりの反応物（生成物）の物質質量またはモル濃度の減少量（増加量）で表されます。

2. ×

反応物の濃度が増加すると、衝突頻度が増すので反応速度が大きくなります。

3. ○

多段階反応における一番遅い素反応を律速段階といいます。

4. ×

温度が上昇すると、活性化エネルギー以上のエネルギーをもつ分子の割合が増えるので、反応速度が大きくなります。

5. ×

触媒を加えると活性化エネルギーが変化するので反応速度が変化します。

※反応熱は変化しません。

### ことわり

本編はメルマガ高校化学の部屋 <http://www.geocities.co.jp/HeartLand-Poplar/8632/>

バックナンバー中の記載「このメルマガは、転載・複写自由です。」に甘え、内容を保ったまま、整理・加筆し、転載したものです。

大学理系入試問題・受験問題集を解いてみた <http://www.toitemita.sakura.ne.jp/>