

図5 pH 3.3で反応させたときの変化

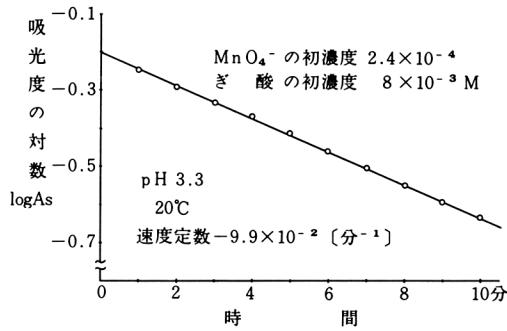


図5から、一次反応とみなして、速度定数を求めるとき、 9.7×10^{-2} [分⁻¹] の値を得る。

5. 考察

(1) 教材としての取り扱い。

$A \rightarrow \text{生成物}$ という反応で、反応の速さがAの濃度に比例する場合、Aの初濃度をa、時間tにおけるAの濃度を(a-x)とすると、

$$\frac{-d(a-x)}{dt} = k(a-x) \quad \dots \dots \quad (5-1)$$

$$k = \frac{2.303}{t} \log \frac{x}{a-x} \quad \dots \dots \quad (5-2)$$

$$\log(a-x) = \log a - \frac{k}{2.303} t \quad \dots \dots \quad (5-3)$$

このような数式変形を理解できる場合は、図3、図5のようなグラフを書いて、結果を考察させることもできるが、高校では、数学との関連もあり、取り扱いにくい。

高校段階では、次のような扱い方が適当と考える。

① 吸光度の変化のグラフ(図2)を見て、 MnO_4^- の消失速度がだんだん遅くなることに、まず、気づかせる。

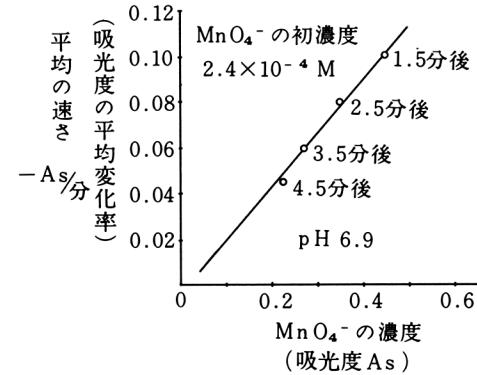
② 各時刻における平均の速さ(吸光度の平均変化率)を計算させる。例えば、1.5分後の平均の速さ(As/分)を、1分後と2分後の吸光度の差から求める。

③ 各時刻の平均の速さと MnO_4^- の濃度(吸光度)の関係をグラフに書き、考察させる。

④ グラフ(図6)から、一定の時間までは、反応の速さが、 MnO_4^- の濃度に比例していることを確かめる。

⑤ 反応の終わりの方では、マンガン酸化物のため、比色定量が妨げられていることを、観察事実(溶液の色、長時間放置したときの沈殿生成など)から、指導する。

図6 各時刻における平均の速さ MnO_4^- の濃度



⑥ 数式を用いる場合は、次の程度とする。

反応の速さが、 MnO_4^- の濃度Cに比例するとすれば、 $dc/dt = kc$ したがって、

$$dc/dt \div C = k \quad (\text{一定})$$

$$(\text{平均の速さ}) \div (\text{濃度}) = \text{一定}$$

この関係が、成り立つかどうかを、表3のようにして確かめる。

表3 データ処理の例

時刻	平均の速さ (吸光度の平均 変化率) As/分	MnO_4^- の濃度 (吸光度) As	平均の速さ 濃度 単位[分 ⁻¹]
1.5分後	-0.10	0.43	-2.3×10^{-1}
2.5分後	-0.08	0.345	-2.3×10^{-1}
3.5分後	-0.06	0.28	-2.1×10^{-1}
4.5分後	-0.045	0.22	-2.1×10^{-1}

(pH 6.9, MnO_4^- の初濃度 2.4×10^{-4} M)

(2) 測定条件について

(1)で述べたように、高校では、測定した吸光度の値をそのままプロットしたグラフ(図2、図4)を用いる方が、指導しやすい。しかし、図4のグラフ(pH 3.3で反応)では、変化が小さく、反応の進行とともに速さの変化がはっきりしない。pH7の条件で反応させた図2のグラフならば、速さの変化がよくわかる。この測定では、反応の速さを適当な速さに設定することが必要である。pH7のときの反応の速さ(速度定数 2×10^{-1} [分⁻¹])ぐらいが適当と思われる。

なお、pHの値によって反応の速さが変わるもの