各時刻の平均の速さ（吸光度の平均変化率）とMnO_4^-の濃度（吸光度）をプロットとすると図8になる。

4．教材としての取り扱い

(1) 次のような展開が考えられる。

① 反応の速さが，反応系の物質の濃度の減少とは逆に，しだいに増大するのはなぜだろうか，を考えさせる。図7のグラフだけでもわかるが，必要によっては図8のグラフを書き，反応系粒子の衝突モデルでは説明できないことを確かめる。

② 「反応熱によって液温が上昇するためではないか。」「反応が進むにつれて生成する物質，Mn^{2+}や，CO_2（HCO_3^-）の影響ではないか。」などの考え方を導く。

③ ②の考え方が正しいかどうかを検証する。

液温の変化は，1～2°にすぎないので影響が少ないこと。HCO_3^-の添加は影響しないこと。多量のMn^{2+}添加は，反応を瞬間的に完了させること，などを実験で確かめる。

(2) 測定上の留意点

比色計セルにとった液の方が反応が速く進む（液温の上昇）ので，吸光度を測定するたびに液を取り替えた方がよい。

Ⅳ 反応物質に関し0次の反応について

1．アセトンのよう素化反応の速さとI_2の濃度

アセトンとよう素水溶液を反応させると，式ⓐの変化が起こり，よう素の色がしだいに消える。

$$I_2 + CH_3 \cdot CO \cdot CH_3 \rightarrow I \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3 + H^+ + I^- \cdots\cdots ⓐ$$

この反応はH^+が触媒となり，次の段階を経て反応が進行するといわれている。（文献2）

$$(CH_3)_2C{=}O + H^+ \rightleftarrows (CH_3)_2C{=}O^+ - H \cdots ①速い$$

（ケト型）　（活性複合体）

$$(CH_3)_2C{=}O^+ - H \rightarrow H_2C{=}\overset{\overset{H-O}{|}}{C} - CH_3 + H^+ \cdots ②遅い$$

（活性複合体）　（エノール型）

$$H_2C{=}\overset{\overset{H-O}{|}}{C} - CH_3 + I_2 \rightarrow I - \underset{\underset{H}{|}}{\overset{\overset{H}{|}}{C}} - \overset{\overset{O}{\|}}{C} - CH_3 + H^+ + I^- \cdots ③速い$$

（エノール型）

律速段階は②式で，よう素の関係する段階③式は全反応の速さに影響しない。すなわち，よう素の濃度は反応の速さに関係しない（0次である）。

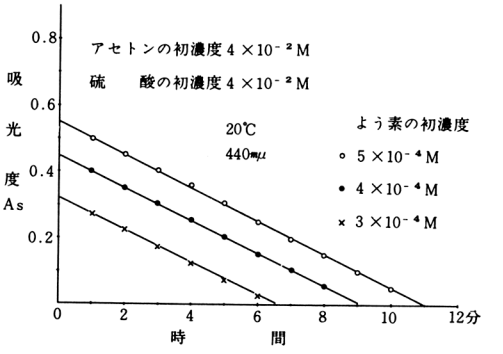
反応系物質の中に，その濃度が反応の速さと全く関係しないものもあるという事実は，粒子の衝突モデルなどでは予想もできないことである。こういった事実から，多段階反応，律速の概念へと発展させることが，実際の指導では重要と思われる。

この反応の反応速度の測定は，昭和44年度福島県理科教育センター長期研修生研究集録「有機化合物を教材とした反応速度の実験2題：蓬田道郎」にすでに報告されているので，詳細はそれによられたい。次はその追試例である。

2．測　定　例

アセトン，H^+，過剰のもとで，アセトンとよう素を反応させ，よう素の色を光電比色計で測定すると，図9のようになる。よう素の消失の速さは，よう素の濃度に関係なく常に一定である。図9の例では，どの場合も，吸光度の変化率（直線のこうばい）が−0.05／分である。

図9　よう素の消失の速さとよう素の濃度



Ⅴ おわりに

どの場合も，反応機構に深入することを避け，測定事実を中心に扱いたい。

〔参考文献〕

1．有機反応機構研究法　N．S．ISAACS（広川書店）

2．化学反応はいかに進むか　E．L．KING（化学同人）

3．昭和44年度　長期研修生研究集録（福島県理科教育センター）