

番号	混合の割合 ml				初濃度 M/l			t sec.	V M/l.sec
	A	H ₂ O	E	C-I	[I ⁻] ₀	[S ₂ O ₃ ²⁻] ₀	[H ₂ O ₂] ₀		
1	10	0	5	5	5 × 10 ⁻³	1.3 × 10 ⁻⁴	0.118	9.5	6.32 × 10 ⁻⁶
2	8	2	5	5	4	"	"	12.5	4.80
3	6	4	5	5	3	"	"	16.2	3.70
4	4	6	5	5	2	"	"	23.2	2.59
5	2	8	5	5	1	"	"	47.2	1.27

表2 [I⁻] (H⁺ = 10⁻⁴ M/l) と V

v = k₁ [I⁻] と考えられるので(5)式の n の値は 1 となる。

同様に [H₂O₂] -v のグラフを書くと、図2のような結果が得られる。このグラフから V と [H₂O₂] の関係を考えれば、

V = k₂ [H₂O₂] となるので(5)式の m = 1 が求められる。[H⁺] を変化させた場合 (I⁻, H₂O₂ 一定にして) その値を10倍変化させても V の値はほとんど変化しないので一定な

のであるから、この程度の酸性溶液では、(5)式の P の値は 0 と考えるのが妥当である。

結局(5)式をまとめて書きなおすならば次のようになる

$$dx/dt = k[H_2O_2][I^-] \quad (6)$$

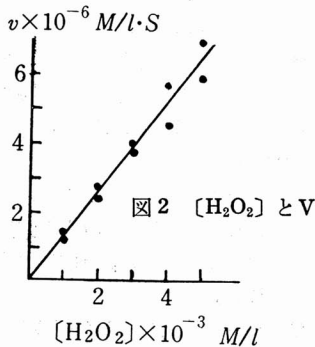
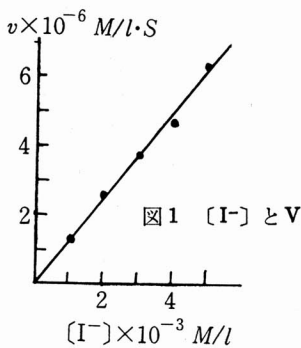
(1)式に対する速度式が(6)式で表わされることから考えて(1)式の変化が起こる過程で次の(7)式の変化が起ることを推論することができる。



即ち H₂O₂ と I⁻ の反応は、一度に 5 分子が衝突して反応して行くのではなく、全く別の反応径路をとって起るのである。化学反応式は、正しい反応の径路を表わしているとは限らないのであることがこれからわかる。

しかし、(7)式の導入までは、実験結果の考察から探究的に求められるが、(7)式の右辺に何ができるのか、また、(1)式の全体の反応径路がどうなっているのかは、これだけの実験からは情報を得ることはできない。

これから先の情報は、現段階では実験的に求められな



いのがこの教材の難点である。従って、(7)式を求めた後は探究的学習ではなく、指導事項になっていく。

H₂O₂ と I⁻ の反応は、次の径路をとって反応するといわれている。



つまり(9)、(10)の反応は非常に早い反応であるが、(8)式の反応が遅いので全体の反応の速さは最も遅い反応速度に左右されるので、(8)式が全体の速度を決めている。この反応が律速段階になっている。

この律速段階の指導には、よく水槽モデルとか道路モデルなどが用いられているので、それらを用いて指導すればよい。また(1)式にみられるように一見単純そうな反応も内容は複雑でいくつかの素反応に分けることができることも同時に指導できる(多段階反応)。

〔2〕 触媒による反応速度の変化

(1)式の反応は触媒によって大きな影響を受ける。触媒として CuSO₄ 溶液が用いられる。

0.01M-KI 2ml H₂O 8ml

4.8 × 10⁻⁴ M-Na₂S₂O₃ 5ml 0.47M-H₂O₂ 5ml

0.05M-CuSO ₄	0 滴	1	2	3
t 秒	42.0	19.4	15.6	13.8

〔3〕 温度による反応速度の変化

測定溶液の混合割合は、触媒の場合と同じにする。5℃から 55℃ まで 5℃ 間隔で t を測定し、K の値を求め、それをグラフ化しその勾配から活性化エネルギーを求めると、E = 10.3 KCal/M の値が求まる。

(1)式の反応の速度を、時計反応を利用して測定してみると、以上述べたように反応の速度式を求めることができ、その式から反応次数、多段階反応、律速反応などの手掛かりが得られる。速度式の定数 k の値は 25℃ で 1.11 × 10⁻² ~ 1.06 × 10⁻² l/M.S の範囲で求めることができる。更に触媒の働き、活性化エネルギーの概念の指導など広範囲に利用できるので今後研究・検討し取り上げていきたい実験である。

参考資料 化学教育 24巻第2号

化学反応論へのアプローチ 化学反応の速度