

実験 2 複合反応の化学反応速度の測定

化学反応の速度は、反応機構と密接に関係し、その解明の極めて重要な手掛かりになる。また、生成物ができる速度は、工業プロセス、或いは生体内の反応において、まさしく死活問題であり、その制御のために、多種多様な触媒が存在する。本課題では、時計反応と呼ばれる不思議な複合反応に注目し、光吸収や電気（イオン）伝導の変化を通じて、（見かけの）反応速度定数及び反応次数の決定や、反応機構に対する考察を行う。

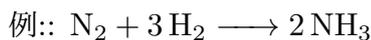
1. 化学反応速度の理論

1-1 反応速度の一般式

化学反応式は一般的に以下の形で記述できる。



小文字は量論係数，大文字は化学種である。



反応の速さは、単位時間あたりにどれだけ反応物が減少したか、或いは、生成物が増加したかで表される。

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{x} \frac{d[X]}{dt} = \frac{1}{y} \frac{d[Y]}{dt} \quad (2.2)$$

更に、反応の速さは、以下の式で表されるように、濃度に依存し、濃度が高いほど、反応は速く起こる。これは、化学種の衝突頻度が上昇するためである。

$$v = k[A]^{a'} [B]^{b'} \quad (2.3)$$

k は反応速度定数と呼ばれ、濃度に依存せず、反応の本質的な速さを表す値である。 a' 、 b' は反応次数と呼ばれ、ほとんどの場合、正の値をとる。一つの反応段階だけで完結する反応を素反応と呼び、この場合、 $a = a'$ 、 $b = b'$ となる。しかし多くの反応は複合反応（時計反応もそうである）と呼ばれ、いくつもの素反応が連続・並列的に起こっている反応となり、その場合 $a \neq a'$ 、 $b \neq b'$ となる。この時、反応次数は必ずしも整数ではなくなる。

速度式を求めるには分離法を使うと簡単になる。分離法では原系の一つの成分以外の濃度を大過剰にする。たとえばもし B が大過剰であれば、その濃度を反応の間一定にするのはよい近似となる。そうすると問題とする別の成分の濃度変化だけに着目すればよいことになる。

あるいは初速度の方法では、原型物質の数種の初濃度について反応の始まりの速度を測る。これは分離法と組み合わせて使うことが多い。A について分離した反応の速度式が $v = k[A]^a$ であったとすると、初速度 v_0 は A の濃度の初期値によって与えられるから、 $v_0 = k[A]_0^a$ と

書ける。対数をとると

$$\log v_0 = \log k + a \log[A]_0 \quad (2.4)$$

となる。いろいろな初濃度に対して、初速度の対数を A の初濃度の対数に対してプロットすると、勾配が a の直線になるはずである。

1-2 反応速度の温度依存性

反応速度定数は濃度には依存しないが、温度には依存する。温度依存性はアレニウス (Arrhenius) の式でおおむね表現することができる。

$$k = A \exp(-E_a/RT) \quad (2.5)$$

ここで A は前指数因子と呼ばれ温度に強い依存は示さない。 E_a は活性化エネルギーで、 R は気体定数、 T は温度である。通常室温付近で観測する化学反応の活性化エネルギーはおよそ 100 kJ mol^{-1} 程度の値をとるので、速度定数を 1% の精度で決めようとするとき、温度の変動は 0.1 K 程度以内に収める必要がある。しかし今回の実験課題のように速度則の大まかなプロフィールを決めるような定性的なレベルでの議論ではそこまでの温度制御は必要なく、実験中の温度変化が 1~2 K に収まっておればよい。

2. 化学反応の速度の測定

反応速度を測定する際、時々刻々化学種の物質量の変動を追跡できる簡便迅速な手法があれば、それに越したことはなく、現在、分光法を中心として様々な手法が用いられている。本実験では、(ある種の分光法である) 目視観察に加え、イオンが絡む反応を取り扱うため、コンダクタンスや pH 測定を用いて反応の変化の様子を観察する。

2-1 コンダクタンス測定

コンダクタンス G (単位は S または ω^{-1}) は抵抗 $R(\omega)$ の逆数であり、電流の流れやすさを示す。

$$G = \frac{1}{R} = \sigma \frac{A}{L} \quad (2.6)$$

式に示す通り、コンダクタンスの絶対値は、用いる電極の比表面積 A と電極間距離 L によって変わる。電解質溶液の電気伝導度 σ (S cm^{-1} で表されることが多い。) は、概ね、溶存しているイオン種の濃度と比例関係にあるとみなすことができる (精度の高い測定では電気伝導度の濃度依存性が問題となるが、ここでは無視する)。

$$\sigma = \sum \nu_i A_i c_i \quad (2.7)$$

ここで ν_i はイオン種 i の電荷で、 Λ_i は当量電気伝導度 ($\text{Scm}^2\text{mol}^{-1}$) で表されることが多い)、 c_i はイオン種 i の濃度となる。濃度を mol cm^{-3} で表すと、室温水中での通常のイオンの当量電気伝導度はおよそ数十 $\text{S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ の値を持つ。ただし水素イオン、水酸化物イオンの当量電気伝導度は例外的に大きく、水素イオンは $350 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ 、水酸化物イオンは $200 \text{ S cm}^2 \text{mol}^{-1}$ 程度の値を示す。したがって電気伝導計で電気伝導度の変化を追うことで、イオン種の濃度の変動、あるいは pH の変化をともなう反応の速度などを鋭敏に追跡することが可能となる。本実験では、電気伝導度の値の定量的な議論までは踏み込まないため、図 1 に示すような簡易的な装置を用いて、コンダクタンスを測定し、電気伝導の変化の様子を観察する。

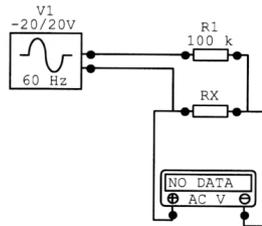


図 1. 簡単な電気伝導度測定システム

2-2 pH 測定

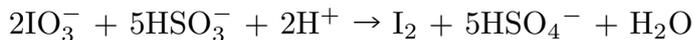
(溶液の pH は、溶液中の水素イオン濃度と以下の関係にある。

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}_3\text{O}^+] \quad (2.8)$$

したがって、pH の時間変化を評価すれば原理的には溶液中のプロトン濃度の時間変化を求めることができる。

3. 時計反応

化学反応の中には、反応開始後、2つの状態を周期的に行ったり来たりするもの(振動反応)、或いは、ある一定時間を経たのち、突然反応が起こるようなものがある。これらは時計反応と呼ばれる。本実験では、後者の中で、古典的でよく知られた、ヨウ素酸カリウムと亜硫酸水素ナトリウムの反応(発見者にちなんでランドルト Landolt 反応とも呼ばれる(1886年))を取り上げる。この反応はヨウ素酸が過剰の条件の下では次のような反応式で書き下せる。



ただし、溶液中に存在するヨウ化物イオンとヨウ素との反応により、トリヨウ化物イオンが生成し、これが褐色に着色して見られる。ここではヨウ素が出現するまでの誘導時間のヨウ素酸カリウム、亜硫酸水素ナトリウムの初濃度に対する依存性、および電気伝導度と pH 変化の測定を通じて、時計反応を成り立たせしめる背景を探る。

4. 実験操作

本実験では1グループ2名から3名に分かれてそれぞれ実験操作をおこなう。

4-1 使用する試料と器具

既に調製された以下の3つの試料を、全グループで共有して用いる。

- (1) 0.02 mol dm^{-3} ヨウ素酸カリウム (KIO_3) 水溶液：4.3 g のヨウ素酸カリウム KIO_3 を水に溶かして 1000 ml にする。
- (2) 0.02 mol dm^{-3} 亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3 水溶液：1.9 g のピロ亜硫酸ナトリウム $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ を水に溶かして 1000 ml にする。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ は加水分解により NaHSO_3 を生じる)
- (3) 0.05 mol dm^{-3} 硫酸水溶液

使用する実験器具は、以下の通りである。

- (1) 安全ピペッター 1つ
- (2) ホールピペット 2つ
- (3) メスピペット 2つ
- (4) 200 ml 三角フラスコ 2つ (KIO_3 水溶液用と NaHSO_3 水溶液用)
- (5) ビーカー 3つ
- (6) スターラー 1つ
- (7) 回転子 1つ
- (8) ストップウォッチ 1つ

4-2 実験場の諸注意

- (1) ホールピペットとメスピペットの使い方の違いに注意する。メスピペットは中の液体を出し切らない。
- (2) ホールピペットとメスピペットを置くときは、先端が実験机に接触しないように注意する。
- (3) ガラス器具を洗う時に、洗ビンの先端をガラス器具に接触させない。
- (4) 廃液は水道に流さず、全て廃液タンクに流す。その際、スターラーチップを落とさないように気を付ける。

4-3 誘導時間の測定

次のような容量比で混合した時，トリヨウ化物イオン I_3^- の褐色が出現するまでの時間をそれぞれ調べよ。

No.	KIO ₃ 溶液 /ml	水 / ml	NaHSO ₃ 溶液 / ml
1	25	5	10
2	20	10	10
3	15	15	10
4	10	20	10
5	10	10	20
6	10	15	15
7	10	25	5

- (1) 50 ml のビーカーに KIO₃ 水溶液と水を加える。
- (2) マグネチックスターラーで攪拌しながら，NaHSO₃ 水溶液を一気に投入する。
- (3) 投入した時間を 0 秒とし，溶液が褐色になるまでの時間を測る。得られた値 (整数) は，ホワイトボードに順次書いていく。この際，他の班の値も記録しておくこと。
- (4) No. 1~No. 7 まで終わったら，No. 4 の実験条件に，水を 20 ml のかわりに水 10 ml+ 硫酸水溶液 10ml を加えた実験を行うこと。(硫酸水溶液の量は厳密でなくても構わない。)

4-4 コンダクタンス・pH 変化の測定

- (1) コンダクタンス測定装置もしくは pH 測定装置の電極を溶液に浸け，No. 4 の実験を行う。装置の使い方は TA より教わること。なお，コンダクタンス測定の場合のみ，電極が完全に浸かるよう，2 倍の量で行う。使用前に装置の校正を行う場合があるが，校正方法及び装置の使い方は TA より教わること。
- (2) 5 秒毎に，電圧あるいは pH の値を記録する。記録は値が一定になるまで続ける。また，溶液が褐色に変わった時間も記録すること。

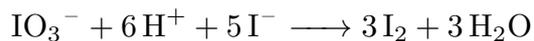
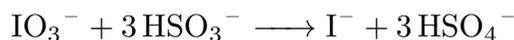
実験が終わったら，他の班からデータを提供してもらい，コンダクタンス及び pH の両方を，Excel 等を使って，レポートにグラフ化すること。なお，コンダクタンス測定で，実際に得られているのは電圧である。図 1 を参照しながら，キルヒホッフの法則を用いて，これをコンダクタンスに変換すること。

5. 検討課題

- (1) 見かけの反応速度 v を、呈色するまでの誘導時間 t_{ind} 、見かけの反応速度定数 k 、及び反応次数 a, b から以下の式で定義する。

$$v = \frac{d[I_3^-]}{dt} \approx \frac{[I_2]}{t_{ind}} = k[KIO_3]^a [NaHSO_3]^b$$

- (a) まず、 v と $[KIO_3]$ 、及び、 v と $[NaHSO_3]$ の両対数グラフをそれぞれ書け。生成したヨウ素の濃度 $[I_2]$ は前出の反応式を参考にして見積もること。グラフは手書きでも、エクセル等を使ったものでも構わない。 t_{ind} は、全ての班が出した値の平均値を用いること。
- (b) 2つの両対数グラフから、 k 、及び a, b を求めよ。
- (2) この反応は大きく次の3つの過程からなっていると考えられる。



- (a) 誘導期間の存在，(b) 酸による影響，(c) 観測されたコンダクタンスおよび pH の変化は，この3つの反応からどのように説明できるか考えてみよ。
- (3) ランドルト反応以外にも，急激に脱色する反応や，色が周期的に変化する複雑反応は多く存在する。どのような例があるか調べてみよ。