

サタデープロジェクト

マジックケミストリー

(時計反応・振動反応)

～反応速度を利用して化学反応をデザインする～

京都府立洛北高等学校

()年()組()番 名前()

1. 準備物

α 液 (0.05mol/L 亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 水溶液 + 1% でんぷん水溶液)、 β 液 (0.05mol/L ヨウ素酸カリウム KIO_3 水溶液)、ストップウォッチ、試験管、純水、20mL メスシリンダー、試験管立て、駒込ピペット、洗浄びん

2. 基本の反応～亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 の濃度を操作する～

(1) 操作

- ① メスシリンダーに α 液を 5mL はかりとる。
- ② はかりとった α 液を試験管にうつす。これを試験管 A とする。
- ③ β 液を目盛り付き試験管に 5mL はかりとり、駒込ピペットで全て吸い上げる。
- ④ 試験管 A に駒込ピペットから勢いよく β 液を加えて一気に混合すると同時に、ストップウォッチで時間を測定し、試験管に変化が現れるまでの時間を測定する。
- ⑤ 下の表の B ように、 α 液と純水をメスシリンダーに入れ、全量が 5mL になるようにして試験管にうつし、試験管 B とする。
- ⑥ 試験管 B について③、④の操作を行い、反応時間を測定する。
- ⑦ 試験管 C から E についても同様にして反応時間を測定する。

	α 液	蒸留水		加える β 液	全体の体積
A	5mL	0mL		5mL	10mL
B	4mL	1mL		5mL	10mL
C	3mL	2mL		5mL	10mL
D	2mL	3mL		5mL	10mL
E	1mL	4mL		5mL	10mL

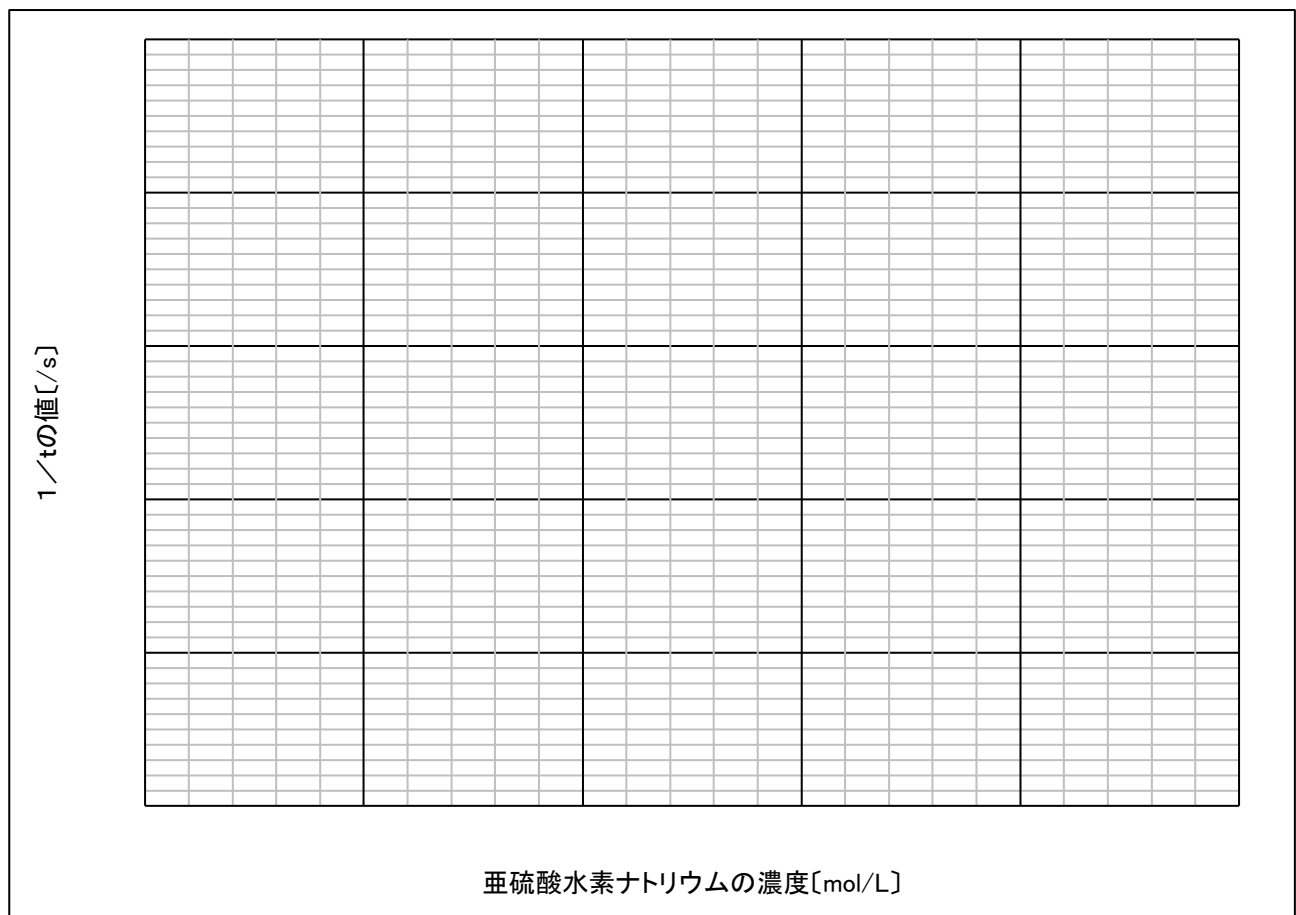
(2) 結果

試験管	かかった時間 t [s]	$1/t$ [1/s]
A		
B		
C		
D		
E		

(3) データの処理

- ① 試験管 A から E について、反応開始時の混合液中の亜硫酸ナトリウム NaHSO_3 の濃度を求める。
- ② 試験管 A から E について、 NaHSO_3 の濃度と t および $1/t$ の関係をグラフに書き込む。

試験管	$[\text{NaHSO}_3]$ [mol/L]	かかった時間 t [s]	$1/t$ [1/s]
A			
B			
C			
D			
E			



- (4) 考察 実験からわかったことをまとめよう

3. 基本の反応～ヨウ素酸カリウム KIO_3 の濃度を操作する～

(1) 操作

- ① メスシリンダーに β 液を 5mL はかりとる。
- ② はかりとった β 液を試験管にうつす。これを試験管 F とする。
- ③ α 液を目盛り付き試験管に 5mL はかりとり、駒込ピペットで全て吸い上げる。
- ④ 試験管 F に駒込ピペットから勢いよく α 液を加えて一気に混合すると同時に、ストップウォッチで時間を測定し、試験管に変化が現れるまでの時間を測定する。
- ⑤ 下の表の G ように、 β 液と純水をメスシリンダーに入れ、全量が 5mL になるようにして試験管にうつし、試験管 G とする。
- ⑥ 試験管 G について③、④の操作を行い、反応時間を測定する。
- ⑦ 試験管 H から J についても同様にして反応時間を測定する。

	β 液	蒸留水		加える α 液	全体の体積
F	5mL	0mL		5mL	10mL
G	4mL	1mL		5mL	10mL
H	3mL	2mL		5mL	10mL
I	2mL	3mL		5mL	10mL
J	1mL	4mL		5mL	10mL

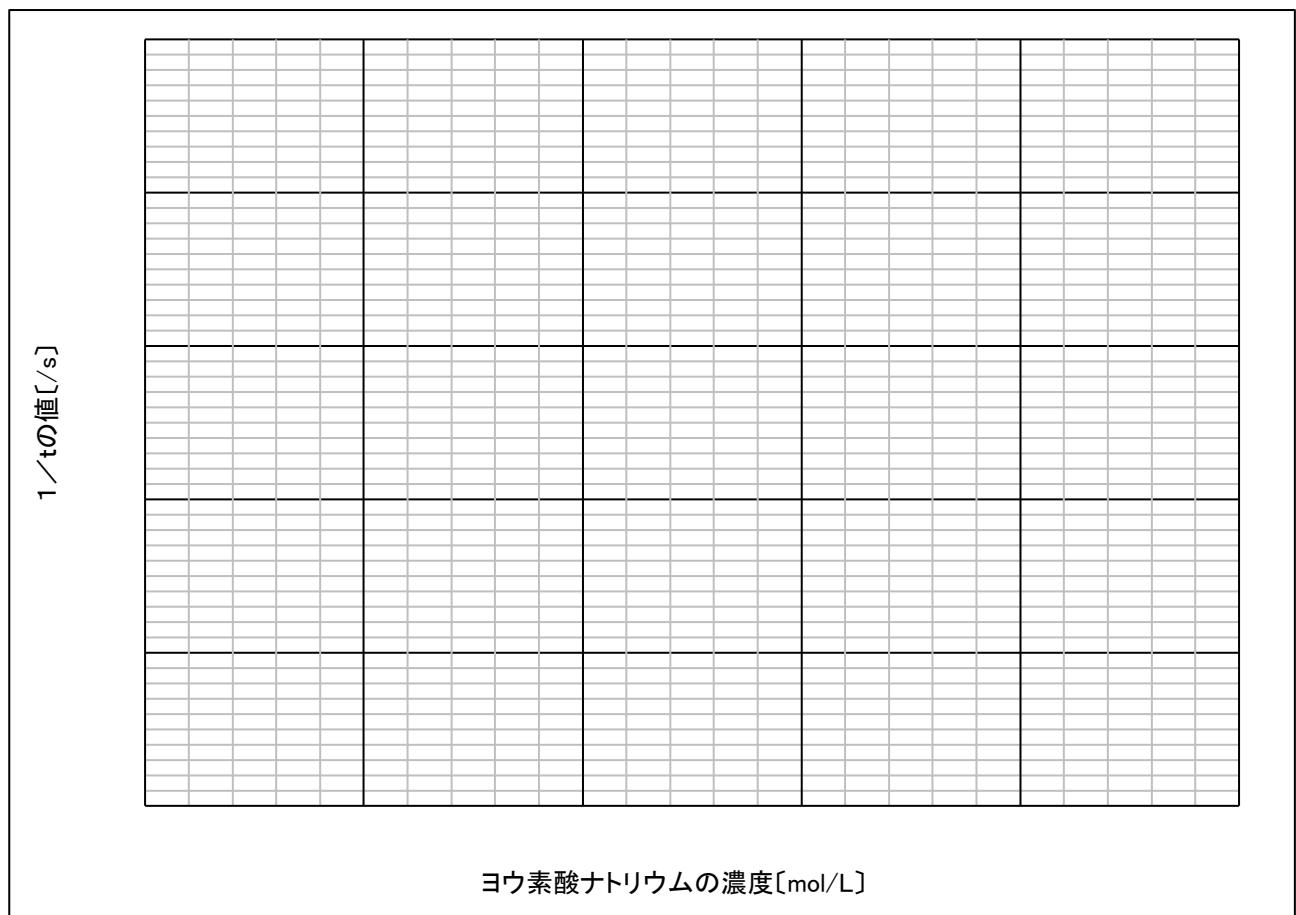
(2) 結果

試験管	かかった時間 t [s]	$1/t$ [1/s]
F		
G		
H		
I		
J		

(3) データの処理

- ① 試験管 F から J について、反応開始時の混合液中のヨウ素酸カリウム KIO_3 の濃度を求める。
- ② 試験管 F から J について、 KIO_3 の濃度と t および $1/t$ の関係をグラフに書き込む。

試験管	$[\text{KIO}_3]$ [mol/L]	かかった時間 t [s]	$1/t$ [1/s]
F			
G			
H			
I			
J			



- (4) 考察 実験からわかったことをまとめよう

4. わかったことのまとめ

この反応の反応速度と、亜硫酸ナトリウム NaHSO_3 、ヨウ素酸カリウム KIO_3 の関係性は次のようになる。

反応速度式

$$v = k[\text{KIO}_3]^a[\text{NaHSO}_3]^b$$

a の値	b の値
--------	--------

5. 反応をデザインする

ここまでの実験結果を利用して、

30秒ちょうどで反応が起こる条件、60秒ちょうどで反応が起こる条件

を考えましょう。

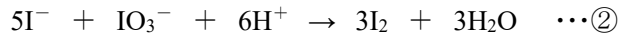
6. 解説

この反応は次のように段階を経て起こるとされる。

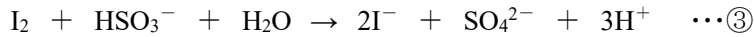
- (1) 亜硫酸水素イオン HSO_3^- がヨウ素酸イオン IO_3^- を還元してヨウ化物イオン I^- が生成(①)する。



- (2) 同時に、まだ反応していないヨウ素酸イオン IO_3^- がヨウ化物イオン I^- を酸化してヨウ素 I_2 を生成(②)する。



- (3) ここで、ヨウ素 I_2 が生成した時に、亜硫酸水素イオン HSO_3^- が残っていると、生成してきたヨウ素 I_2 は HSO_3^- に還元(③)される。



- (4) 全体を1つの反応式であらわすと次のようになる。



ここで、ヨウ素酸カリウム KIO_3 水溶液にヨウ化カリウム KI 水溶液を加えてみると、ヨウ素 I_2 は生成しない。しかし、そこに希硫酸を加えると、②の反応が速やかに進行し、ヨウ素 I_2 が生成する。つまり、②の反応はある程度の水素イオン H^+ の濃度があれば、速やかに進行する反応であるとわかる。

また、ヨウ素ヨウ化カリウム水溶液(ヨウ素液)に亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 水溶液を加えると、ヨウ素 I_2 がヨウ化物イオン I^- に還元され、溶液は速やかに無色透明に変化するため、③の反応も速やかに進行する反応であるとわかる。

よって、この反応の速度を決めている(律速段階という)のは①の反応であり、①の反応によってある程度の水素イオン H^+ が供給されると、残っている亜硫酸イオン HSO_3^- が全て消費されるまで、②の反応と③の反応が速やかに進行し、③が起こらなくなったところで、②によって生じたヨウ素 I_2 とデンプンがヨウ素デンプン反応を起こし、紫色に呈色して反応が終了する。

反応液にメチルオレンジを加えておくと、溶液の色が橙赤色から徐々に赤色に近づき、赤色になったときにヨウ素デンプン反応が起こり、溶液は紫色に変化する。

ヨウ素酸カリウム KIO_3 は、加える量が少なすぎると色の変化は起こらない。これは、ヨウ素酸カリウム KIO_3 が①の反応でほとんど消費されてしまい、水素イオン H^+ が②の反応に必要な濃度に達したとしても、十分な量のヨウ素酸カリウム KIO_3 がなく、②の反応が起こらないためであると考えられる。

以上より、この反応は「ある程度の水素イオン H^+ の濃度」になると急激に進行する反応であり、 $1/t$ は「ある程度の水素イオン H^+ の濃度」に達するまでにかかる時間の逆数であるから、 $1/t$ は反応速度を示すパラメーターととることができる。

グラフより、 $1/t$ (反応速度)はヨウ素酸カリウム KIO_3 と亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 の濃度にそれぞれ比例することがわかるから、反応速度式は以下のように表される。

$$v = k[\text{KIO}_3][\text{NaHSO}_3]$$

反応の律速段階は①の反応であるから、①の反応速度がヨウ素酸カリウム KIO_3 と亜硫酸水素ナトリウム NaHSO_3 の濃度にそれぞれ比例する。

7. ブリッグス・ローシャー(Briggs-Rauscher)反応 (振動反応)

(1) 準備物

【溶液 A (0.05mol/L- $\text{H}_2\text{SO}_4\text{aq}$ ・0.2mol/L- KIO_3aq)】

ヨウ素酸カリウム KIO_3 8.6g を純水 160mL に加えて攪拌。そこに 98% H_2SO_4 0.6mL を滴下。さらに純水を加えて 200mL にする。

【溶液 B (0.15mol/L- $\text{CH}_2(\text{COOH})_2\text{aq}$ ・1%w/v でんぷん aq・0.025mol/L- MnSO_4aq)】

マロン酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 3.2g、硫酸マンガン MnSO_4 1.1g を純水 160mL に加えて攪拌。別のビーカーに、でんぷん 2g と純水 20mL を加えてガスバーナーで加熱しながら攪拌し完全に溶かす。それらを混合し、さらに純水を加えて 200mL にする。

【溶液 C (約 12%- $\text{H}_2\text{O}_2\text{aq}$)】

35%過酸化水素 H_2O_2 66mL に純水を加えて 200mL にする。

(2) 操作

- ① マグネチックスターラーに 50mL ビーカーを置き、溶液 A、溶液 B を 10mL ずつ入れ、攪拌子を入れて回転させる。
- ② 溶液 C を 10mL 加える。

(3) 反応機構(おそらくこんな感じだと思います)

- ① 過酸化水素水を加えると、ヨウ素酸イオンが過酸化水素を酸化し、ヨウ素が生成する。
- ② 生じたヨウ素がマロン酸に還元されヨウ化物イオンが生成する。

①と②の反応によって、ビーカー内のヨウ化物イオンの濃度は上昇を続ける。また、この反応は比較的ゆっくり進む。生成するヨウ素の量はあまり多くなく、すぐにマロン酸が還元するため、ヨウ素デンプン反応による紫色への変化は起こらず、溶液が褐色になる程度の変化になっているのだと思われる。

しばらくすると溶液の色が青紫色になる。これは、ヨウ素が多量に生成し、ヨウ素デンプン反応が起こったことによる。ここでの反応は次の③と④だと思われる。

- ③ ヨウ化物イオンがヨウ素酸に酸化されて、ヨウ素が生成する。
- ④ ヨウ化物イオンが過酸化水素に酸化されて、ヨウ素が生成する。

③と④の反応は非常に速い反応で、ヨウ化物イオンの濃度がある程度まで上昇すると速やかに起こるのだと考えられる。ヨウ化物イオンは②の反応に進行により供給される。このとき生じるヨウ素の量はヨウ化物イオンの濃度が高いほど、反応速度が速くなり、変化も急激になる。振動反応の色の変化が徐々に濃くなっていったのはそのためだと思われる。

ヨウ素生成により、ヨウ化物イオンの濃度が急激に下がると、③④の反応速度が遅くなる。ヨウ素の濃度が高くなっているため、②の反応速度は速くなり、①の反応速度は遅くなる。そのため、ヨウ素が減少し、溶液が無色になるまで②の反応が進行する。無色になるほどヨウ素が減少すると、再び①②の反応によりヨウ素生成およびヨウ化物イオン生成が進み、ヨウ化物イオンが一定の濃度に達すると、③④によりヨウ素が生成し紫色に変化する。この繰り返しが複数回続くものと思われる。

デンプンはヨウ素の指示薬としてだけでなく、反応機構にも何らかの関わりを持っているようである。試薬からデンプンを除いて実験を行うと、うまく振動反応が起こらない。また、攪拌せずに実験を行うと振動回数が少なくなる。反応の最後にはヨウ素の結晶が多量に生じる。こうした不思議な点があるのもこの反応の魅力である。