平成25・26年度広域科学教科教育学研究経費 報告書

研究課題 「過酸化水素分解反応を利用した物理化学的考察に関する基礎検討」

研究代表者 : 國仙久雄

研究メンバー:生尾 光

1.緒言

本申請で扱う鉄イオンを触媒とした過酸化水素分解反応速度に関する内容は高等学校「化学」で「発展」に含まれ、必ずしも全ての教科書で取り上げられない内容である。しかしながら、この化学反応を利用した実験を行うことで、化学を学習する際に重要な化学反応に関する物理化学的実験と思考法の獲得に関するプログラムの開発が可能となる。この実験プログラムを履修した学生は、化学反応に関する安全な実験技術と関連する様々な知識を用いる総合的思考能力を身につけることができると思われる。

本プログラムは比較的安全な過酸化水素の希薄水溶液の分解反応を用いるが、内容は実験技術の向上、化学反応に関する実験法、化学物質測定法など多岐にわたり、化学を専門とする学生の関連事項の理解を助けると考えられる。また、化学を専門としない学生に対しても、化学反応に関する知識の獲得を容易にすると考えている。化学を履修した学生においても、溶液中の反応に関与しない電解質の影響は、高等学校では取り上げられることは無いが、高等学校で履修できる身近な実験を用いて実感することができる。

電解質水溶液の性質については長年研究が重ねられており、なかでも電解質溶液論において、イオン間相互関係の理論、イオン強度と活量係数に関する式が示されていることは周知のことである。

たとえば、一般的に言われる Debye-Hückel の式((1)式)は希薄電解質水溶液にのみ対応するとされている。

Debye-Hückelの式 :
$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_{+}Z_{-}|\sqrt{I}}{1+Bq\sqrt{I}}$$
 ・・・(1)

この式の Iはイオン強度である。活量係数 γ は比例定数 A と B と、陰陽イオンの電荷の積 Z_+Z_- 、およびイオン強度 Iに比例することを示している。

イオン強度は以下の式で表される

イオン強度(
$$I = \frac{1}{2} \sum_{i}^{n} c_i z_i$$
)

この式は極限法則ともいわれるが、質量モル濃度が非常に低いところでの活量係数の実験値と理論値が一致するのに対して、それ以上の質量モル濃度では理論値からのずれが大きくなりこの近似が低濃度のところでしか成り立たないとされている。

長年の研究において、溶液のイオン強度は高すぎて上記の式が成り立たない場合においても、以下の式に示す拡張 Debye-Hückel 理論を用いて活量係数を求めることができると明らかにされたが、この拡張 Debye-Hückel 則も質量モル濃度がより高くなると成り立たなくなるといわれている。

$$\log \gamma_{\pm} = \frac{A|Z_{+}Z_{-}|\sqrt{I}}{1 + Ra\sqrt{I}} - \frac{h}{\nu} \log a_{w} - \log[1 + 0.001M_{w}(\nu - h)m]$$

a:イオンの最近接距離 h:水和数 a_{xx} :水の活量

m:電解質の重量モル濃度

 M_w :水の分子量 ν :電解質 1 モルから生じるイオンのモル数

従って、高濃度電解質の存在下において活量係数を正確に測定することは難しいことがわかる。同時にこの理論では、非電解質は電解質水溶液中において、活量係数の変化や静電的相互作用もなく、反応速度は変化しないと考えている。後に詳細に記述するが、この実験で得られる反応速度の変化は溶液中の鉄イオンの活量変化に比例すると考えられる。今回は、特に高濃度電解質水溶液中の鉄イオンを触媒とした過酸化水素分解反応の反応速度の変化を簡単に測定する方法の開発とともに、この挙動を理論的に考えるための学習プログラムの開発を行う。

平成 25 年度は過酸化水素分解反応速度実験において、Fe³⁺濃度と分解速度、溶液の pH と分解速度および電解質濃度と分解速度の影響を検討した。¹⁻²⁾過酸化水素の濃度は吸光光度法を用いて検討した。³⁻⁴⁾ 平成 26 年度は本学 A 類理科選修 1 年生を被験者として、25 年度に検討した実験を行い、学生実験への実施を念頭に置いた項目を検討した。

2. 実験

2-1 試薬

四塩化チタン溶液(1.0×10⁻³M)は、0.133M 四塩化チタン 0.75cm³ に 0.1M の HCl 溶液を加えて 100cm³ に調整した。PAPS 溶液(1.0×10⁻³M)は市販の PAPS・2Na 0.100g を水に溶かし 162cm³ にした。 Ti-PAPS 試薬(1×10⁻³M)は 1×10⁻³M 四塩化チタン(約 0.1M HCl 含有)と 1×10⁻³M PAPS をそれぞれ 30cm³ を混合し、水を加えて 100cm³ とした。硝酸カリウムは市販のものを再結晶した後用いた。尿素は市販のものを用いた。リン酸緩衝液は、0.067M リン酸カリウム水溶液と 0.067M リン酸ニナトリウム水溶液を 2:3 で混合して調整した。過酸化水素は市販品をアンチピリン法で濃度を測定した後、各濃度の過酸化水素溶液とした。1M 水酸化カリウムは水酸カリウム 5.611g に水を加えて 100cm³ に調整した。1M 硝酸は 69%硝酸 6.43cm³ に水を加えて 100cm³ にした。

2-2. 過酸化水素分解反応速度の測定

使用する器具は必ず本実験で用いる器具専用の洗剤槽に1日つけた後洗浄し、 硝酸槽に2~3時間浸漬洗浄したものを用いた。

過酸化水素分解反応実験条件をスキーム1に示す。

1.0×10⁻²M 過酸化水素の溶液から一定量をピペットで採集し、100cm³メスフラスコに採り、1.0×10⁻³M 過酸化水素水溶液とした。その溶液を 10cm³ピペットで採取し、100 cm³メスフラスコに入れ、硝酸カリウムを加えて液量を調整した。pH は、1M 水酸化カリウム水溶液、1M 硝酸水溶液で調整した。温度 25±0.1℃で 1M 過酸化水素水溶液と電解質または非電解質を混合した直後のpH はガラス電極を用いて測定した。pH を 2.95 に調整の後、ビーカーに移し、恒温槽内で25℃一定にした。その後、2.0×10⁻²M 硝酸鉄(Ⅲ)を 10 cm³ビーカーに加えて反応を開始した。0. 10. 20. 30. 40. 50分ごとにビーカーの試薬を 0.1 cm³採取し5 cm³Ti-PAPS 試薬の入った 50 cm³メスフラスコへ加え、その後リン酸緩衝液 35 cm³を加えた後、イオン交換水で液量が 50 cm³になるように調整した。

一定時間静置したのち、溶液の吸光度を測定し、その値から積分速度式を用いて反応速度定数を求めた。

試料溶液

·過酸化水素 : 9.1 × 10⁻³ M

・鉄(Ⅲ)イオン

硝酸第二鉄(皿):4.5×10⁻³~9.1×10⁻² M

・イオン強度調整剤

硝酸リチウム : 2.3 × 10⁻²~3.6 M

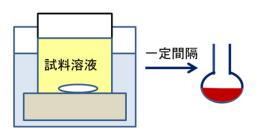
硝酸ナトリウム: 9.1 × 10⁻²~4.6 M

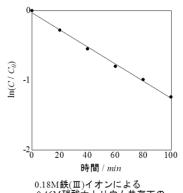
硝酸カリウム : 4.6 × 10⁻²~2.7 M

pH: 2.95

反応温度:298±0.1K

過酸化水素濃度は吸光光度法にて測定 3)





0.18M鉄(皿)イオンによる 0.46M硝酸ナトリウム共存下の 過酸化水素分解反応

スキーム1 過酸化水素分解反応実験条件

2-3. 学生を被験者とした反応速度測定実験

2-2 の検討結果を基に、学生が実施する実験操作を設定した。この実験では、 反応液の初濃度の測定法について 2 種類の実験方法を試行した。

「実験操作 1」では過酸化水素の初濃度と反応開始時間を、それぞれ反応を開始直後の溶液を採取した濃度と、採取した時間を反応開始時間として実験を行った。この実験操作では、吸光光度法によって得られた吸光度をモル吸光係数で除することなく、そのままの値を積分速度式に代入することで反応速度定数を得ることができる。

「実験操作2」では初濃度は Fe イオンを加えて反応させる前、反応開始時間は Fe イオンを加えた時間として実験を行った。この操作では、実験操作1とは異なり、得られる吸光度は希釈された濃度となるため、吸光度をそのまま用いる

ことができず、式に代入する際には、あらかじめ希釈率から元の濃度を計算する必要がある。

この実験操作1および2の学生配付資料を以下に示す。

実験操作1

1 過酸化水素の測定準備

50 cm³ メスフラスコ8個にTi-PAPS溶液 **5.0cm³ をホールピペットを**用いて量り取る

2 反応溶液の準備

あらかじめ各班に用意された溶液の 25 cm^3 をホールピペットを用いて 50 cm^3 ビーカーに量り取る。これに用意された過酸化水素溶液 1.0 cm^3 (0.54M)をピペットを用いて加える。(溶液の総量は 26 cm^3 になる。)

3分解反応の開始

2の反応溶液に Fe(III)溶液(0.27M)の 1.0 cm^3 をピペットを用いて加える。(溶液の総量は 27 cm^3 になる。)

よく撹拌した後、1 分以内に初濃度測定用にマイクロピペットを用いて反応溶液 $0.1~\mathrm{cm}^3$ を採取し、1 で準備したメスフラスコに採る。この時間を反応開始時間とする。これ以降、5, 10, 15, 20, 25, 30 分で、マイクロピペットを用いて反応溶液 $0.1~\mathrm{cm}^3$ を採取し、1 で準備したメスフラスコに採る。すぐに緩衝溶液(pH:約 7.0) $20~\mathrm{cm}^3$ をホールピペットを用いて加える。

4吸光度の測定

残りの過酸化水素が入っていないメスフラスコに緩衝溶液を 20 cm^3 加える。この溶液はブランク溶液となる。すべてのメスフラスコに水を加えて 50 cm^3 とする。25 分放置した後、 539 nm の吸光度をブランク溶液対象で測定する。

5 濃度の計算

測定された吸光度をモル吸光係数 54000 で除した値が過酸化水素の濃度である。実際の濃度はここで得られた値の 500 倍である。(試料溶液の $0.1~\mathrm{cm}^3$ を採り、 $50~\mathrm{cm}^3$ としたため)

6 速度定数の算出

初濃度と測定後の濃度を用いて算出する。

※特に重要な部分は赤字で示したものを配布した。

実験操作2

1 過酸化水素の測定準備

50 cm³ メスフラスコ8 個に Ti-PAPS 溶液 **5.0cm³ をホールピペットを**用いて量り取る

2 反応溶液の準備

あらかじめ各班に用意された溶液(イオン交換水)の 50 cm^3 をホールピペットを用いて 100 cm^3 コニカルビーカーに量り取る。これに用意された過酸化水素溶液 $(0.27\text{M})2.0 \text{ cm}^3$ をピペットを用いて加える。(溶液の総量は 52 cm^3 になる。)この溶液の 0.1 cm^3 を 50 cm^3 メスフラスコに採り、緩衝溶液 20 cm^3 を加える。この溶液の濃度を反応溶液中の H_2O_2 の初濃度とする(溶液の総量は 51.9 cm^3 になる。)

3分解反応の開始

2の反応溶液に Fe(III)溶液(0.27M)の 2.0 cm^3 をピペットを用いて加える。(溶液の総量は 53.9 cm^3 になる。)この際、よく撹拌する。これ以降、5,10,15,20,25,30分で、マイクロピペットを用いて反応溶液 0.1 cm^3 を採取し、1で準備したメスフラスコに採る。すぐに緩衝溶液 $(pH: 約7.0) \text{ cm}^3$ をホールピペットを用いて加える。

4吸光度の測定

残りの過酸化水素が入っていないメスフラスコに緩衝溶液を 20 cm^3 加える。この溶液はブランク溶液となる。すべてのメスフラスコに水を加えて 50 cm^3 とする。25 分放置した後、 539 nm の吸光度をブランク溶液対象で測定する。

5 濃度の計算

測定された吸光度をモル吸光係数 54000 で除した値が過酸化水素の濃度である。実際の濃度はここで得られた値の 500 倍である。(試料溶液の $0.1~{\rm cm}^3$ を採り、 $50~{\rm cm}^3$ としたため)

6 速度定数の算出

初濃度と測定後の濃度を用いて算出する。

※特に重要な部分は赤字で示したものを配布した。

3. 結果

3-1. 過酸化水素濃度測定法

過酸化水素イオン濃度は酸化還元滴定法 1-2)や有色のチタン錯体への過酸化水素分子付加反応を利用した吸光光度法が有り 3)、これらの測定法を比較検討した。酸化還元滴定法および吸光光度法のどちらも充分な精度で反応速度定数を得ることができた。

酸化還元滴定法のデメリットは、①時間が掛かる、②滴定実験にある程度の慣れが必要である、③滴定の際に個人差が認められる等がある。特に大学 1 年生を対象とした場合、②および③の項目はできる限り排除する必要がある。

一方、①用意する試薬が安価である、②用意する器具が安価であるなどのメ リットもある。

吸光光度法は、酸化還元滴定法の逆で、慣れをそれほど必要とせずに迅速に 誰でも測定可能であるが、使用する器具や試薬が高価である。

本研究では、分解反応を利用した物理化学的考察に関する検討であるので、 できる限り実験スキルの低い学生の参加を可能とするため、費用などを考えず に、容易にデータの得られる吸光光度法を選択した。

3.2 反応速度に対する pH の影響

溶液の pH と反応速度の変化を図 1 に示す。pH の変化に伴い、反応速度定数が大きく変化することがわかった。このため、pH を 2.95 にそろえることで、分解反応への pH の影響を排除した。また、触媒として硝酸鉄(\mathbb{H})を加え、過酸化水素分解反応を行った後の溶液を、ガラス電極を用いて pH を測定したが、大きな pH の変動は起こらなかった。このことから、反応の前後での pH の大幅な変化は見られず、反応前の pH を一定に制御すれば、分解反応速度に対する pH の影響を排除することができるとわかった。

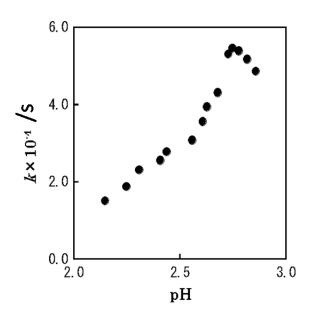


図 1 反応速度定数と溶液の pH の関係

3-3. 過酸化水素の分解反応速度に対する触媒濃度の影響 過酸化水素分解反応における鉄イオン濃度と速度定数の関係を図2に示す。

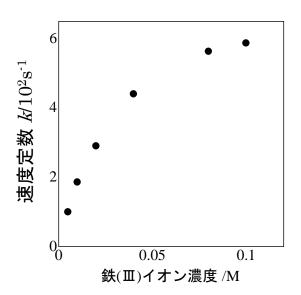


図2 反応速度定数と鉄(II)イオン濃度の関係

過酸化水素: 9.1×10^{-3} M,硝酸ナトリウム: 9.1×10^{-3} M, pH: 2.95, 反応温度: 298 ± 0.1 K

溶液中の Fe^{3+} の濃度の増加と共に、反応速度定数も増加することがわかる。この結果から、 Fe^{3+} の活量の増加に伴って、速度定数も大きくなることがわかる。本実験では、 Fe^{3+} の濃度として $1.8\times 10^{-2} M$ を選択した。

3-4 電解質濃度と分解反応速度

反応に関与しない電解質濃度を変化させた際の過酸化水素濃度の経時変化例を図3、4,5に示す。図3は電解質として硝酸リチウム、図4は電解質として硝酸ナトリウム、図5は電解質として硝酸カリウムを用いた際の過酸化水素 濃度の経時変化で、このグラフの傾きが速度定数である。

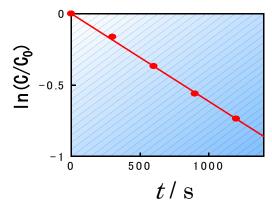


図3 硝酸リチウムを共存させた際の 過酸化水素の分解反応

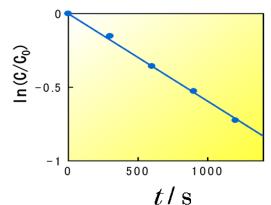


図4 硝酸ナトリウムを共存させた際の 過酸化水素の分解反応

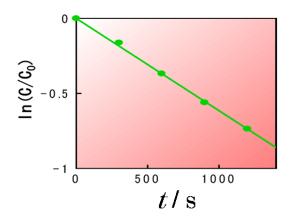


図5 硝酸カリウムを共存させた際の 過酸化水素の分解反応

このようにして、硝酸塩の濃度と過酸化水素分解における速度定数を得た。 得られた、電解質濃度と速度定数の関係を図6に示す。

過酸化水素の分解反応式は以下のようである。

分解反応 : $H_2O_2 \stackrel{\nu}{\rightarrow} H_2O + \frac{1}{2}O_2$

この際の分解反応速度式は以下のように表すことができる。

反応速度式 : $v = ka_{Fe^{3+}} \cdot a_{H_0O_0}$

この式でvは反応速度、kは反応速度定数で一定の値を示す、 $a_{Fe^{3+}}$ は Fe^{3+} の活量、 $a_{H_2O_2}$ は過酸化水素の活量で、非電解質であるので一定の値と考えられる。 図 3 の様に反応に関与しない電解質濃度の変化に伴って反応速度定数が変化するのは $a_{Fe^{3+}}$ が変化しているからと考えられる。 $a_{Fe^{3+}}$ は以下の式で表されるように、溶液中の Fe^{3+} のモル濃度と活量係数 $\gamma_{Fe^{3+}}$ の積で表される。

$$a_{\rm Fe^{3+}} = \gamma_{\rm Fe^{3+}} \, [\rm Fe^{3+}]$$

反応速度式 $(v=ka_{{\rm Fe}^{3+}}\cdot a_{{\rm H}_2{\rm O}_2})$ において、v、k、 $[{\rm Fe}^{3+}]$ および $a_{{\rm H}_2{\rm O}_2}$ は溶液の電解質濃度の関わらず、一定の値となる。従って、分解反応速度は

$$v \propto \gamma_{\rm Fe^{3+}}$$

の式のような関係になる。従って、一定濃度の Fe^{3+} を含む電解質溶液において、 反応速度の変化は、 Fe^{3+} の濃度は変化しないがその活量係数が変化したことを 表していると考えられる。

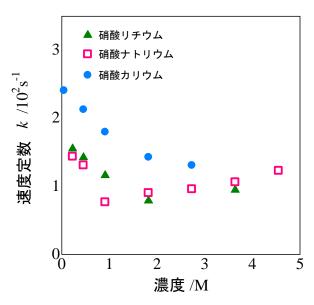


図6 反応速度定数と電解質濃度

過酸化水素:9.1×10⁻³ M,硝酸第二鉄(Ⅲ): 1.8×10⁻² M pH:2.95 反応温度:298±0.1K

図6から、リチウム、ナトリウムおよびカリウムの硝酸塩の濃度の増加に伴って速度定数は減少の後に増加する傾向が見られる。一方、電解質自身の電解質濃度の変化とその活量変化を図7に示す。

図6と図7を比較すると、電解質濃度の低い領域で速度定数と電解質自身の活量係数は良い相関が見られる。この理論的考察は今後の課題である。

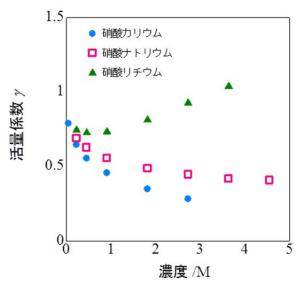


図7 活量係数と電解質濃度

R.A. Robinson, R.H Stokes, "Electrolyte Solutions", pp.491-503, Butterworths (1959)

3-5. 実験最適条件の検討

以上の結果から、過酸化水素分解反応を用いた電解質溶液の速度定数変化を 利用した、物理化学的考察に関する実験条件を決定することができる。すなわ ちスキーム1に示す実験条件で行うことで、図6の結果が得られることがわか った。

3-6. 被験者による実験結果

実験操作1および2で反応速度実験を行った結果の代表例をそれぞれ図8および9にに示す。被験者として実験操作1では5名、実験操作2では4名のA 類理科選修の1年生を対象に行った。

その結果、操作 1 の結果も操作 2 の結果も同様に、本来ゼロになるはずの y 切 片の値がゼロにならない結果が得られた。

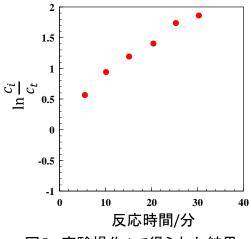


図8 実験操作1で得られた結果

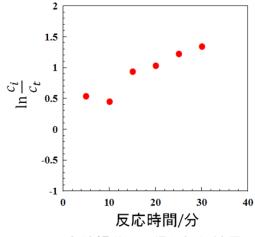


図9 実験操作2で得られた結果

この原因は初濃度の誤差が大きく関係している。実験操作1では、初濃度の測定に続いて素早い操作を必要としていたため、一年生には困難な操作であると考えた。このため、測定や操作の時間に余裕のある実験操作2に改訂したが、どちらも同様の結果が得られている。この結果から、初濃度の測定法の改善が必要であることが示唆されるが、具体的改善案の提案は困難である。しかしながら、1年生には使い慣れていない一定量の溶液を採取する器具(マイクロピペ

ット)の取り扱いが難しかったのであれば、今後改善の余地があると思われる。 すなわち、事前練習と、採取量の変更である。採取量の変更については、今回 の実験では 100 マイクロリットル採取することになっており、一滴でもピペッ トの壁に溶液がついていれば大きな誤差を与える結果となってしまう。これを 1000 マイクロリットルに変更するとともに、事前練習を行うことで誤差のない 採取が可能となると考えられる。

図8および9において、本来直線のグラフが得られる条件で実験を行っているにもかかわらず、直線性の悪い結果のグラフとなっている。この原因として、採取量の誤差、採取時間の不正確さおよび吸光光度法による測定誤差が考えられる。採取量の誤差を改善するためには、事前練習と採取量の変更が考えられる。特に反応時間が10分のデータが他のデータから考えられる予想値と比較して小さな値を示している。採取時間の不正確さは考えにくいを考えている。吸光光度法による測定誤差が起こるとすると、発色試薬量のばらつきとここでも採取量の誤差が考えられる。いずれも、事前練習による改善ができると考えられる事項である。

実験時間に就いて、それぞれの操作時間を測定し、合計実験時間を測定した ところ、全ての学生が想定している実験時間(3, 4, 5 時限)である 270 分で 終了することができた。

以上のことから、この実験を行う前に事前練習日を設ける事が必要であり、 これにより議論できるデータの取得が可能となると考えられる。

4. まとめ

本年度に行ったプロジェクトの成果は以下の通りである。

平成25年度は触媒を用いた過酸化水素分解反応を学生実験に適用する際に必要な実験条件の詳細な検討を行った。これにより、安全で精度良い実験結果を得ることができる実験条件の最適化を行った。平成26年度には学生を被験者とした実験を実施し、学生実験プログラムとする際の問題点を明らかにした。具体的には以下の項目を行った。

①過酸化水素濃度の測定

過酸化水素濃度の測定法は以下の項目②から④を検討する際に必要な基本事項であった。濃度測定法として酸化還元反応を利用した過マンガン酸カリウムを用いた滴定法と、チタンと色素との有色錯体を用いた吸光光度測定法があり、本申請では両手法についてそれぞれ最適実験条件を検討した。その結果、酸化還元滴定法も吸光光度法も反応速度を測定するために十分な精度が得られることがわかった。吸光光度法はデータを得るための時間が短く、実験技術のスキルも滴定法と比較してそれほど必要ないことがわかった。従って、吸光光度法を以下に示す項目②から④を検討する際に用いた。

②触媒反応による反応速度の測定

検討を要する実験条件は溶液調整に関わる事項と反応速度測定時間に関する事項である。溶液調整に関しては、必要溶液量、過酸化水素濃度、触媒濃度、および反応容器、反応温度である。反応速度に関しては、測定間隔と測定終了時間である。これらの事項を詳細に検討した。その結果、吸光光度法によって過酸化水素濃度の測定を採用した際に、一定温度における鉄イオンを触媒とした過酸化水素の分解反応の速度を学生が精度良く測定できるような実験条件を得ることができた。ここで得られる条件を③および④における実験条件の一部として適用した。

③反応速度の温度変化から活性化エネルギーの測定

検討を要する実験条件は、上記②と同様であるが、ここでは反応温度と分解 速度の関係を精度良く得る必要がある。従って、学生が測定できるような反応 温度の範囲に関する条件を検討する。これらの事項を詳細に検討した。その結 果、アレニウスプロットによる過酸化水素分解反応の活性化エネルギーを精度 良く求めるための実験条件を得ることができた。この条件は、②の測定条件と 同じである。

④反応に関与しない共存電解質による反応速度変化の測定

検討を要する実験条件は、上記②と同様であるが、新たに共存電解質濃度と 分解反応速度に関する実験条件を詳細に検討した。すなわち共存する電解質の 選択とその濃度における、分解反応速度を検討した。これらの事項を検討した 結果、分解反応溶液の電解質濃度を変化させて反応速度を測定する実験におい て、学生が再現性よく反応速度の変化を観測できる実験条件を得ることができ た。

⑤実験実施結果

本年度は反応速度の測定に関する実験を実施した。1年生にとって、経験の無い実験操作が多く、議論できる実験データを取得するには事前練習の時間が必要であることに加えて、誤差が少なくなるような実験操作の再検討が必要であることがわかった。

参考文献

- 1) W.G.Barb, J.H.Baxendale, K.R.Hargrave, Trans. Faraday Soc., 47, 591(1951)
- 2) J.H.Baxendale, Advances in catalysis IV, 31(1952)
- 3)松原チョ, 高村喜代子, BUNSEKI KAGAKU, 38, pp.72-73 (1988)
- 4) M.Honda, H.Toshima, $K\!U\!S\!I\!RO\,RON\!S\!HU,\, {\bf \underline{21}},\!77(1989)$