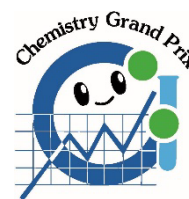


化学グランプリ2025 二次選考 問題冊子

2025年8月22日(金)09:30～13:30(240分)



問題冊子は、この表紙および草稿・実験メモ用ページを含めて19ページから構成されています。落丁や不明瞭な印刷があれば、直ちに申し出てください。一次選考で選ばれた諸君が世界に羽ばたくためには、柔軟な思考力と実験に基づく鋭い観察力が必要です。今回の二次選考において優れた洞察力を大いに発揮してもらうことを願っています。

解答上の注意事項

1. はじめに実験の注意事項の説明を聞き、配布物の確認を行った後、実験に取りかかること。
2. 13:30に終了の合図をするので、それまでに実験とレポート(解答)を終えること。レポート冊子を提出した後、後片付けを行う。
3. 実験操作や実験室でのマナー等、監督者の指示に従わない場合は実験室から退去させることがある。この場合、二次選考の得点は0点となる。
4. 問題冊子の表紙とレポート冊子の各ページに、参加番号と氏名を記入し、解答はすべてレポート冊子に鉛筆またはシャープペンシルを用いて記入すること。
5. 実験とレポート作成は並行して進めても構わない。制限時間内に完了できるように時間を配分すること。
6. 実験は【実験1】～【実験5】まであり、取り組む順序を問わないが、【実験1】から行うことを推奨する。なお、【実験5】は反応時間に30分を要するので時間配分に注意すること。
7. レポート冊子を破損・汚損しても交換は行わないので注意して記入すること。
8. 問題冊子は各自持ち帰ること。レポート冊子やグラフ用紙、試薬、器具類は持ち帰ってはならない。
9. 途中で気分が悪くなった場合やトイレに行きたくなくなった場合には、監督者に申し出ること。

参加番号

氏名

主催 「夢・化学 - 21」委員会, 日本化学会

共催 科学技術振興機構(JST), 高等学校文化連盟全国自然科学専門部, 日本化学会関東支部, 工学院大学

後援 文部科学省, 経済産業省

協賛 株式会社大塚製薬工場, アルフレッサファインケミカル株式会社, メルク株式会社

協力 日本発明振興協会



1. 実験における注意事項と配布物の確認

1-1. 個人配布物（試薬類）（実験台上に並べられているもの）

試薬名称（カッコ内に内容物）	内容量	容器	数量	用途
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液 (1.0×10^{-2} M Na ₂ S ₂ O ₃ + 1.0 M KNO ₃ 水溶液)	40 mL	50-mLスクリユー管瓶	1	実験 1～4 溶液ア
KI 水溶液 (4.0×10^{-2} M KI + 1.0 M KNO ₃ 水溶液)	120 mL	100-mLスクリユー管瓶	2	
KNO ₃ 水溶液 (1.0 M KNO ₃ 水溶液)	150 mL	100-mLスクリユー管瓶	2	
デンプン水溶液 (5% デンプン水溶液)	10 mL	30-mLスクリユー管瓶	1	
HNO ₃ 水溶液 (1.0 M HNO ₃ 水溶液)	10 mL	30-mLスクリユー管瓶	1	実験 3
Fe(NO ₃) ₃ 水溶液 (1.0×10^{-1} M Fe(NO ₃) ₃ + 1.0 M HNO ₃ 水溶液)	30 mL	50-mLスクリユー管瓶	1	実験 1～4 溶液イ
CTAB 水溶液 (1.0×10^{-2} M セチルトリメチル アンモニウムブロミド (CTAB) 水溶液)	30 mL	50-mLスクリユー管瓶	1	実験 5
BPR 水溶液 (1.0×10^{-4} M プロモピロガロール レッド (BPR) 硫酸水溶液 (pH 3))	30 mL	50-mLスクリユー管瓶	1	実験 5
H ₂ O ₂ 水溶液 (1.2 M H ₂ O ₂ 水溶液)	25 mL	30-mLスクリユー管瓶	1	実験 5
純水 (イオン交換水 H ₂ O)	100 mL	100-mL洗びん	1	全実験

* Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.

1-2. 個人配布物（器具類）

器具類	数量	用途	実験
30-mLスクリユー管瓶	10本		実験 5
50-mLスクリユー管瓶	14本	溶液アの調製	実験 1～4
10-mLメスピペット	7本	Na ₂ S ₂ O ₃ , KI, KNO ₃ , HNO ₃ , CTAB, BPR水溶液, 純水	全実験
1-mLポリスポイト	3本	デンプン水溶液, 分光セルへ分注	全実験
6-mLプラスチックシリンジ	2本	溶液イ : Fe(NO ₃) ₃ , H ₂ O ₂	全実験
分光セル (PMMA製)	10個		実験 5
セルホルダー	1個		実験 5
ストップウォッチ	1個		全実験
ピペットポンプ	1本	メスピペット用	全実験
300-mLビーカー	1個	氷浴・温浴用	実験 4
1000-mLポリ容器	1個	廃液回収用	全実験
棒温度計	1本		全実験
ピンセット(SUS製 150 mm)	1本	攪拌子の取り出し	全実験
攪拌子 (回転子)	1個		実験 1～4
スターラー	1台	磁力で攪拌子を回転させる装置	実験 1～4
プラスチックバット	1個	配布物の収納	全実験

同種の溶液を測り取る場合は同じメスピペットやスポイトを使うこと。

1－3．個人配布物（文具類）

物品	数量	用途
油性サインペン	1本	容器に印をつけるなど，必要に応じて自由に使用して良い
ラベルシール(ML15-24片)	1枚	容器にラベル貼付するなど，自由に使用して良い。
ニトリル手袋 (Mサイズ)	1組	L や S サイズ希望者は申し出ること
定規	1本	持参した定規を使用しても構わない
電卓	1台	
常用対数表	1枚	
キムワイプ	数枚	
キムタオル	数枚	

*鉛筆は各自が持参したものをを用いること。

1－4．共通器具類（共通実験台）

器具類	数量
製氷機	各部屋，前方，右壁側に1台
恒温水槽（40℃）	各部屋に 3 台
分光光度計	各部屋に 5 台（8人につき1台）

1－5．共通器具類（教卓）

器具類	数量
各種スクリー管瓶	予備
鉛筆	予備
鉛筆削り	予備
セロテープ	予備
キムワイプ	予備
キムタオル	予備

1-6. 実験に関する注意事項

- (1) 実験室内では「保護めがね」と「白衣」，「手袋」を常時着用すること。レポート作成時は手袋のみ外しても構わない。
- (2) 各種試薬や反応溶液などが目に入らないよう十分気をつけること。
- (3) 薬品をこぼしてしまった場合は直ちに監督者に知らせ，キムタオル等で拭き取ること。
- (4) 今回の実験では硝酸や硫酸を含む水溶液を用いる。これらを電卓などの上にこぼすと，故障の原因となることがあるので十分気をつけること。
- (4) ガラス管やガラス器具を破損した場合は直ちに監督者に知らせること。
- (5) 多数のガラス瓶やスポイトを使用するので，適宜目印をつけ，整理整頓を心がけること。
- (6) 原則として，試薬や器具などは与えられた数量の中で実験すること。もし不足した場合には，監督者に申し出て補充することができるが，減点の対象となることがあるので，注意すること。ただし，純水と手袋の追加は減点の対象としない。
- (7) 必要に応じて，再実験や，自分の創意工夫による実験を試行しても構わない。ただし，スクリー管瓶やピペット類は洗浄して再利用し，試薬も最初に配布された量の範囲で行うこと。やむなく追加の試薬が必要な場合は，監督者に申し出てその指示に従うこと。
- (8) 実験中，不要になった反応溶液や洗浄液は全て1000-mLポリ容器に貯留すること。これが一杯になった場合，共通実験台にあるポリタンクに廃棄すること。

1-7. ピペットポンプとメスピペットの使い方

メスピペットを用いて溶液をはかり取るときは，ピペットポンプ（図1）という器具を用いる。図1の「安全な取り付け方」を参照し，ピペットポンプのピペット接続口に，メスピペットの後端部（太い方）を差し込んで使用する。また，メスピペットが外れて落下することのないよう，以降の操作は必ずメスピペット本体とポンプの両方を持つこと。

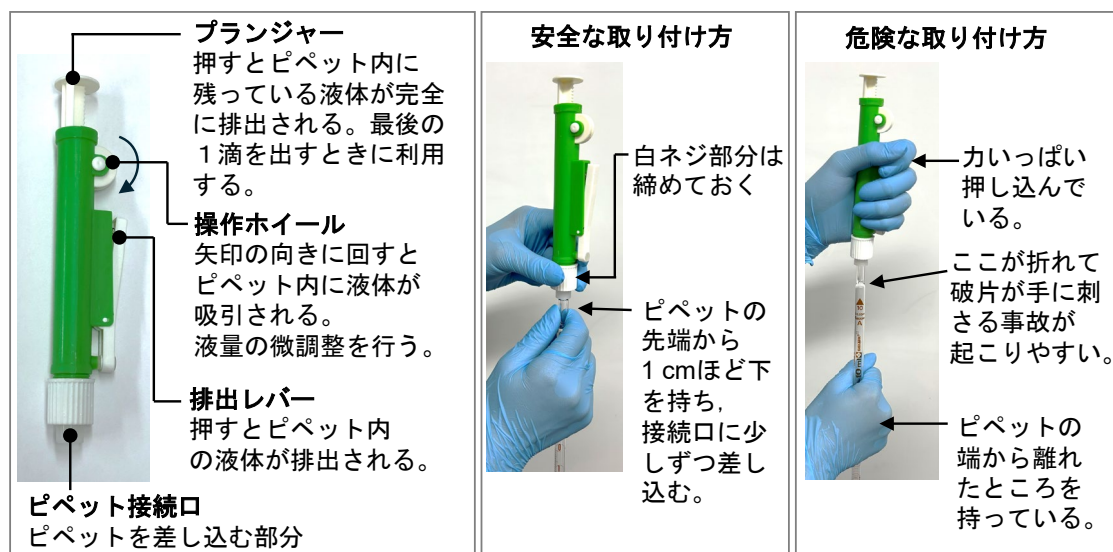


図1. ピペットポンプの各部名称と，メスピペット取り付け時の注意

溶液をはかり取るときには、図2を参照して次の手順のように操作する。

- (1) メスピペット先端部（細い方）をはかり取る液体の中に入れる。
- (2) 操作ホイールを親指で回し、少し多めに液体を吸引する。
- (3) メスピペット先端を液面から出し、操作ホイールを逆回しして液体を排出しながらメニスカスを目標の目盛りに正確に合わせる。
- (4) メスピペットの目盛は、メニスカスの下のところ（液面のくぼんだところ）で読み取る。
先端部の液滴は、容器内壁に当てて流し落とす。
- (5) 排出レバーを押して、メスピペット内の液体をスクリー管瓶に出す。
- (6) プランジャーを押して、最後の一滴を出す。

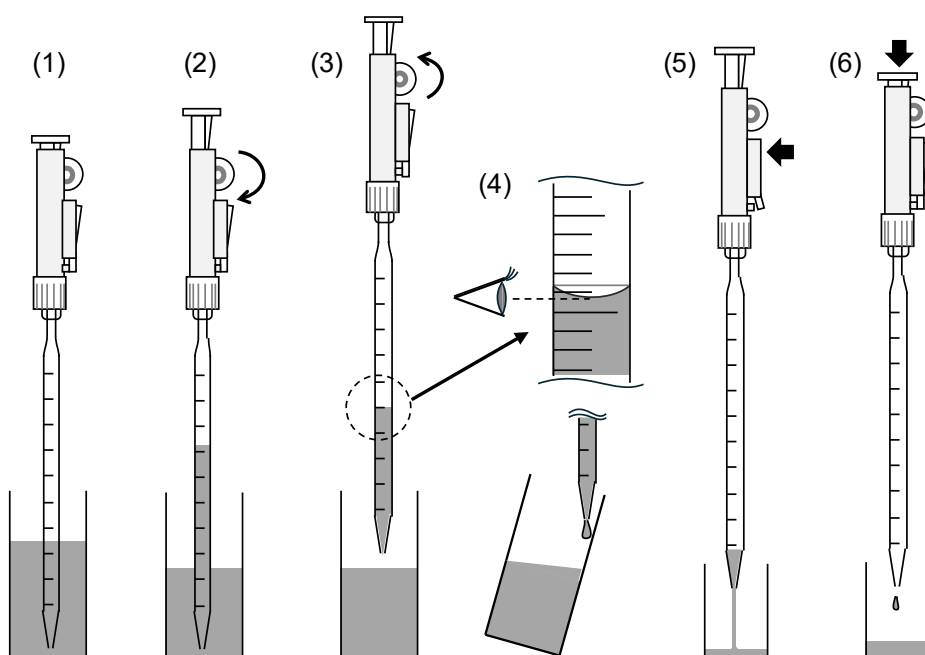


図2．溶液をはかり取るときの手順とメニスカスの読み方

1－8．常用対数表の使い方

本実験では対数計算が必要なので、常用対数表を配布している。常用対数表は 10 を底とする対数の値が一覧できる表である。表の縦方向に真数の小数点第 1 位までの数、横方向に小数点第 2 位の値が書かれている。その行と列が交わる位置の値を読み取る。

例えば、1.34 の対数、 $\log_{10}(1.34)$ は、縦行「1.3」と横列「4」が交わる位置から「0.1271」であることが分かる。

常用対数表の一部 $\log_{10}(x)$

x	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1.0	0.0000	0.0043	0.0086	0.0128	0.0170	0.0212	0.0253	0.0294	0.0334	0.0374
1.1	0.0414	0.0453	0.0492	0.0531	0.0569	0.0607	0.0645	0.0682	0.0719	0.0755
1.2	0.0792	0.0828	0.0864	0.0899	0.0934	0.0969	0.1004	0.1038	0.1072	0.1106
1.3	0.1139	0.1173	0.1206	0.1239	0.1271	0.1303	0.1335	0.1367	0.1399	0.1430
1.4	0.1461	0.1492	0.1523	0.1553	0.1584	0.1614	0.1644	0.1673	0.1703	0.1732
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
9.8	0.9912	0.9917	0.9921	0.9926	0.9930	0.9934	0.9939	0.9943	0.9948	0.9952
9.9	0.9956	0.9961	0.9965	0.9969	0.9974	0.9978	0.9983	0.9987	0.9991	0.9996

また、 1.34×10^{-3} の対数は、 $\log_{10}(a \times b) = \log_{10}(a) + \log_{10}(b)$ と $\log_{10}(10^a) = a$ であることを利用して、

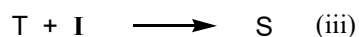
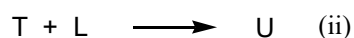
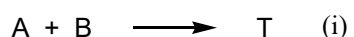
$$\log_{10}(1.34 \times 10^{-3}) = \log_{10}(1.34) + \log_{10}(10^{-3}) = 0.1271 - 3 = -2.8729$$

と求めることができる。

2. 【実験をはじめる前に】化学反応速度と時計反応

化学反応が進む速さは、反応物の濃度、反応温度、反応物の物理的状态や触媒の存在に影響される。反応速度を測定する実験を行うことによって、反応機構（反応がどのように進むのか）を推定するための重要な情報が得られる。今回の実験では、二種類の反応を題材とし、それぞれの反応機構を実験的に考察する。一つ目の実験では、ヨウ化物イオンを用いた時計反応を、二つ目の実験では色素の酸化反応を取り上げる。

「時計反応」は、ある種の化学反応における変化を時計のアラームになぞらえて呼んでいるものである。時計反応では、ある一定の反応時間の経過後に、呈色や沈殿生成などの視認できる変化（アラーム）が突然起こる。時計反応は、基本的に次の式 (i) ～ (iii) で示される三つの化学反応からなる。このうち式 (iii) は視認できる変化が現れる反応である。なお、T, U, S 以外の化学種が副生する場合もあるが、式中には記していない。



反応開始から視認できる変化が現れるまで（色の変化の前）の間は、式 (i) の反応で生じた化学種 T が式 (ii) の反応によって速やかに消費される。したがって、この間、式 (iii) の反応は進行しない。化学種 A および B の物質量が化学種 L の物質量より十分に多い場合、式 (ii) の反応によって化学種 L がすべて消費されると、式 (i) の反応によって生じる化学種 T が蓄積し始める。ここで式 (iii) の反応が初めて進行し、視認できる変化が現れる。

今回の**実験 1 ～ 4**では、鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応を行い、式 (iv) のように表される。この反応式は、式 (i) に対応する。



後述の実験項目で指示するが、この反応が起こる反応容器の中にチオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) およびデンプンを共存させると時計反応となる。このとき、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ は還元剤としてはたらくき、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ を生じる。

問1. 鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応に関わる時計反応において、式 (i) ～ (iii) 中の化学種 T および L に対応するイオンをそれぞれ答えるとともに、式 (ii) に対応するイオン反応式を答えなさい。

3. 【実験1】鉄(Ⅲ)イオンとヨウ化物イオンの反応

実験1では時計反応の確認を行う。 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 KI 、 KNO_3 およびデンプンを含む溶液アと $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ および HNO_3 を含む溶液イを混合し(図3)，反応溶液の色が変化し始めるまでの時間を測定する。

試薬 (Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.)

名称	内容
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液	1.0×10^{-2} M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + 1.0 M KNO_3 水溶液
KI 水溶液	4.0×10^{-2} M KI + 1.0 M KNO_3 水溶液
KNO_3 水溶液	1.0 M KNO_3 水溶液
デンプン水溶液	5%デンプン水溶液
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液	1.0×10^{-1} M $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ + 1.0 M HNO_3 水溶液

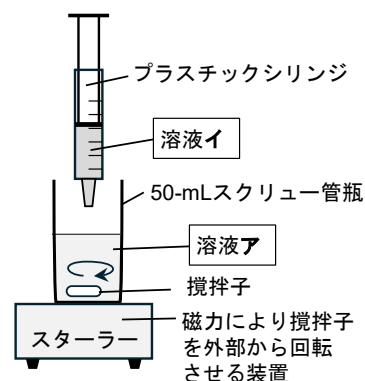


図3. 時計反応の実験

実験操作

- (1) 溶液アの調製：50-mLスクリー管瓶を 3 本用意する。それぞれのスクリー管瓶に次の 4 種類の水溶液をはかり取って加える。入れ終えたらフタをして混合する。
 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 水溶液 2.0 mL (10-mLメスピペットを用いる)
 KI 水溶液 9.0 mL (10-mLメスピペットを用いる)
 KNO_3 水溶液 7.0 mL (10-mLメスピペットを用いる)
デンプン水溶液 5 滴 (1-mLポリスポイトを用いる)
- (2) 溶液アが入っているスクリー管瓶の一本に攪拌子を入れ、スターラー上で溶液を攪拌する。最初にスターラーの回転数調節つまみの設定を最小(左回りいっぱい)にしておき、溶液アが入っているスクリー管瓶をスターラーの中央部分に載せる。回転数調節つまみを徐々に時計方向に回し、溶液が十分な速度で渦状に回転するように調節する。最大回転数の半分～最大で適切な攪拌速度になるはずである。
- (3) 溶液イとして $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 水溶液 2.0 mLを6-mLプラスチックシリンジではかり取り、溶液アに反応溶液がはね上がらない程度に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (4) 反応溶液をよく観察し、**反応溶液の色が変化し始めた時点(呈色が現れ始めた時点)**でストップウォッチを押して時間計測を終了する。反応時間 t_a (s)を表1に記録する。
- (5) スターラーの回転数調節つまみを最小にし、スクリー管瓶をスターラー上から降ろす。スクリー管瓶内から攪拌子をピンセットでつまみ出す(磁力でステンレス製ピンセットにくっつくことを利用する)。廃液用の1000-mLポリ容器上で、少量の純水(洗びん)で攪拌子を 3 回程度洗浄し、洗液をポリ容器に貯める。付着している水をキムタオルで拭き取り次の実験に用いる。攪拌子は小さい物品なので、紛失しないように十分注意すること。
- (6) 実験終了後の反応溶液を不用意にこぼさないように、攪拌子を取り出した後のスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

- (7) 残り二本の**溶液ア**を使って(2)～(6)の操作を繰り返す。この際、いずれの実験でも計測時間がほぼ同じになるように、**溶液イ**の加え方や時間計測の感覚をつかむこと。
- (8) なお、時間 t_a (s)の有効数字は 3 桁とする。例えば、計測時間が 12.36 秒であったら、 $t_a = 12.4$ (s) とし、1 分 45.67 秒であったら、 $t_a = 106$ (s) と記入すること。

問2. 呈色が現れ始めるまでの時間 t_a (s)を次の表 1 にまとめなさい。また、複数回の測定の中から有効と思われる測定値を用いて、平均値を求めなさい。

表 1. 呈色が現れ始めるまでの時間 t_a

	呈色が現れ始めるまでの時間 t_a (s)
1回目	
2回目	
3回目	
平均値	

前述の式 (iv) で示した鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応における初期の反応速度 v_0 は、呈色が現れ始めるまでの時間を t_a 、鉄(Ⅲ)イオンの初濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 、呈色が現れ始めた時の濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_a$ とすると、式 (v) のように表すことができる。

$$v_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_a}{t_a} \quad (\text{v})$$

また、式 (vi) のように v_0 はチオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 > 0 \text{ M}$) を用いて表すこともできる。

$$v_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a} \quad (\text{vi})$$

問3. 式 (vi) に**実験 1**で求めた t_a 、およびチオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ をあてはめ、初期の反応速度 v_0 を求めなさい。ただし、**溶液ア**と**イ**を混合した時の体積は 20 mL であるとし、計算過程も記述すること。

問4. 式 (vi) のように初期の反応速度 v_0 を $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ を用いて表せる理由について説明しなさい。

4. 【実験2】ヨウ化物イオンの初濃度と反応速度の関係

一般に、式 (i) のような化学種 A と化学種 B の反応における反応速度 v_0 は、化学種 A と化学種 B の初濃度 $[A]_0$, $[B]_0$ を使って式 (vii) のように表されることが多い。

$$v_0 = k[A]_0^x[B]_0^y \quad (\text{vii})$$

ここで k は反応速度定数であり、 x および y を反応次数という。実験2および実験3では、鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応（式 (iv)）の反応次数 x, y および反応速度定数 k を、式 (vi) と (vii) を利用して求めることが目的である。まず、実験2では、ヨウ化物イオンの初濃度 $[I^-]_0$ を変化させ、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。

試薬 (Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.)

名称	内容
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻² M Na ₂ S ₂ O ₃ + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KI水溶液	4.0 × 10 ⁻² M KI + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KNO ₃ 水溶液	1.0 M KNO ₃ 水溶液
デンプン水溶液	5%デンプン水溶液
Fe(NO ₃) ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻¹ M Fe(NO ₃) ₃ + 1.0 M HNO ₃ 水溶液

実験操作

- (1) 溶液Aの調製：4本の50-mLスクリー管瓶に①～④と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。スクリー管瓶①～④に、表2に示す量のNa₂S₂O₃水溶液、KI水溶液、KNO₃水溶液を、実験1で用いた同じ器具ではかり取って入れる。最後にデンプン水溶液を5滴加えて溶液Aを調製する。
- (2) 溶液A（①～④のうち一つ）に攪拌子を入れ、スターラー上で攪拌する。溶液イとしてFe(NO₃)₃水溶液 2.0 mL（6-mLプラスチックシリンジ使用）を反応溶液がはね上がらない程度に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (3) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めた時点でストップウォッチを押して時間計測を終了し、反応時間 t_a (s)を表2に記録する。
- (4) 攪拌子はピンセットで取り出し、洗浄・拭き取りした後に再利用する。これを①～④に対して繰り返す。なお、測定が完了したスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

表2. 溶液Aの調製と反応時間 t_a

番号	Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液 (mL)	KI水溶液 (mL)	KNO ₃ 水溶液 (mL)	t_a (s)
①	2.0	8.0	8.0	
②	2.0	6.0	10.0	
③	2.0	4.0	12.0	
④	2.0	2.0	14.0	

t_a (s)の有効数字は3桁とする。

問5. 表 2 のデータをレポート用紙の表 2 に転記し、 $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ と $\log_{10} t_a$ との関係を表すグラフを作成しなさい ($\log_{10} t_a$ を縦軸に、 $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ を横軸にとること)。なお、溶液アとイを混合した時の体積は 20 mL とみなして、 $[\text{I}^-]_0$ を計算すること。また、作成したグラフからヨウ化物イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

問6. $[\text{I}^-]_0$ と t_a の対数値をプロットすることで、ヨウ化物イオンに関する反応次数が求まる理由を、式を用いて説明しなさい。

5. 【実験3】鉄(Ⅲ)イオンの初濃度と反応速度の関係

実験3では、鉄(Ⅲ)イオンの初濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ を変化させ、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。

試薬 (Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.)

名称	内容
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻² M Na ₂ S ₂ O ₃ + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KI水溶液	4.0 × 10 ⁻² M KI + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KNO ₃ 水溶液	1.0 M KNO ₃ 水溶液
HNO ₃ 水溶液	1.0 M HNO ₃ 水溶液
デンプン水溶液	5%デンプン水溶液
Fe(NO ₃) ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻¹ M Fe(NO ₃) ₃ + 1.0 M HNO ₃ 水溶液
純水	イオン交換水H ₂ O

実験操作

- (1) 溶液アの調製：4本の50-mLスクリー管瓶に⑤～⑧と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。10-mLメスピペットを用いて、表3に示す量のNa₂S₂O₃水溶液、KI水溶液、KNO₃水溶液、HNO₃水溶液をはかり取ってスクリー管瓶⑤～⑧に加える。最後にデンプン水溶液を5滴加えて溶液アを調製する。
- (2) 溶液ア(⑤～⑧のうち一つ)に攪拌子を入れスターラー上で攪拌しておく。表3に示す量のFe(NO₃)₃水溶液を6-mLプラスチックシリンジではかり取り、溶液イとして溶液アに素早く加え、時間計測を開始する。
- (3) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めた時点で時間計測を終了し、反応時間 t_a を表3に記録する。
- (4) 攪拌子はピンセットで取り出し、洗浄・拭き取りした後に再利用する。これを⑤～⑧に対して繰り返す。なお、測定が完了したスクリー管瓶にはフタをしておくこと。

表3. 溶液アの調製と、溶液イとして加えるFe(NO₃)₃水溶液の量

番号	Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液 (mL)	KI水溶液 (mL)	KNO ₃ 水溶液 (mL)	HNO ₃ 水溶液 (mL)	Fe(NO ₃) ₃ 水溶液 (mL)	反応時間 t_a (s)
⑤	2.0	9.0	7.0	0.8	1.2	
⑥	2.0	9.0	7.0	0.4	1.6	
⑦	2.0	9.0	7.0	0.0	2.0	
⑧	2.0	9.0	6.6	0.0	2.4	

t_a (s)の有効数字は3桁とする。

このときの気温を棒温度計で確認しておくこと。 _____ °C (この温度を実験4で使用する)

問7. 測定データを表 4 にまとめ、レポート冊子に転記しなさい。また、溶液アとイを混合した時の体積は 20 mL とみなして $[\text{Fe}^{3+}]_0$ を計算し、 $\log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0$ と $\log_{10} t_a$ との関係を表すグラフを作成しなさい。なお、 $\log_{10} t_a$ を縦軸に、 $\log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0$ を横軸にとること。そして、作成したグラフから鉄(Ⅲ)イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

表 4. 濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ と反応時間 t_a

番号	$[\text{Fe}^{3+}]_0$	$\log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0$	$t_a \text{ (s)}^*$	$\log_{10} t_a$
⑤				
⑥				
⑦				
⑧				

* $t_a \text{ (s)}$ の有効数字は 3 桁とする。

問8. 実験 2 と実験 3 から得られたデータをもとにして、鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応 (式 (iv)) の反応速度定数 k を求めなさい。導出過程も示すこと。

6. 【実験4】反応速度と温度との関係

一般に、反応速度は温度に依存する。実験4では、時計反応の温度依存性を確認する。

試薬 (Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.)

名称	内容
Na ₂ S ₂ O ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻² M Na ₂ S ₂ O ₃ + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KI水溶液	4.0 × 10 ⁻² M KI + 1.0 M KNO ₃ 水溶液
KNO ₃ 水溶液	1.0 M KNO ₃ 水溶液
デンプン水溶液	5%デンプン水溶液
Fe(NO ₃) ₃ 水溶液	1.0 × 10 ⁻¹ M Fe(NO ₃) ₃ + 1.0 M HNO ₃ 水溶液

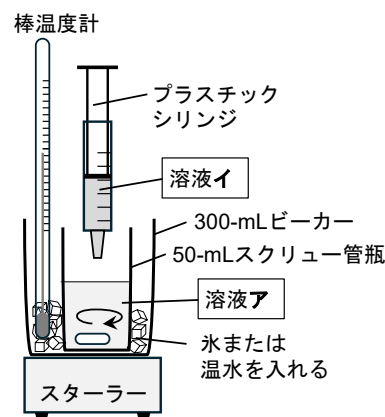


図4. 氷浴および温浴の設置

実験操作

- (1) 溶液アの調製: 2本の50-mLスクリュウ管瓶に⑨, ⑩と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。スクリュウ管瓶⑨⑩に、Na₂S₂O₃水溶液 2.0 mL, KI水溶液 9.0 mL, KNO₃水溶液 7.0 mLをはかり取って混合し、最後にデンプン水溶液 5滴を加える。これを溶液アとする。
- (2) 図4のように300-mLビーカーに製氷機の氷を 1/5 程度入れ、水道水を約 50 mL加えて氷浴とする。これをスターラー上に静置し、棒温度計を立てておく。
- (3) スクリュー管瓶⑨に攪拌子を入れ、氷浴中に入れて溶液を攪拌する。氷浴の温度が 5°C 付近で安定したことを確認する (0°Cまで冷却すると長時間を要するので推奨しない)。氷と水の分量によって異なるが、3~4分間待つ必要がある。
- (4) 溶液イとしてFe(NO₃)₃水溶液 2.0 mLを6-mLプラスチックシリンジではかり取り、氷浴中のスクリュウ管瓶⑨に素早く加え、同時にストップウォッチを押して時間計測を開始する。このとき、氷浴の温度を表5に記録しておく。
- (5) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。
- (6) 実験終了後のスクリュウ管瓶内から攪拌子をピンセットでつまみ出す。攪拌子は洗浄・拭き取り後に次の実験に用いる。
- (7) 300-mLビーカーの氷水を流し台に捨て、恒温槽 (共通実験台) の温水を約 150 mL入れ、温浴とする。このとき、一度ビーカーを恒温槽に浸し、よく温めてから温水を汲むと温度を保持しやすくなる。この温浴をスターラー上に静置し、棒温度計を立てておく。
- (8) スクリュー管瓶⑩に攪拌子を入れ、温浴中に入れて溶液を攪拌する。スクリュウ管瓶が温まるまで 2 分間ほど待つ。
- (9) 溶液イとしてFe(NO₃)₃水溶液 2.0 mLをプラスチックシリンジではかり取り、温浴中のスクリュウ管瓶⑩に素早く加え、ストップウォッチを押して時間計測を開始する。
- (10) 反応溶液をよく観察し、呈色が現れ始めるまでの時間を計測する。このときの温浴の温度を表5に記録しておく。

問9. 反応温度 t (°C) とその絶対温度 T (K) の逆数 ($1/T$), 呈色が始まるまでの時間 t_a (s) を表 5 にまとめなさい。なお, 比較のため実験 3 で得られた⑦のデータも記載すること。また, それぞれの温度における反応速度定数 k を求め, 表 5 を完成させなさい。

表 5. 反応温度と反応時間 t_a (レポート冊子に転記すること)

番号	温度 t (°C)	$1/T$ (K ⁻¹)*	t_a (s)**	k	$\log_{10} k$
⑨					
⑩					
⑦	***				

* $T = t + 273$ ** t_a (s) の有効数字は 3 桁とする。 *** ⑦p12 で記録した気温を記載する。

一般に, 反応速度定数 k は, 絶対温度 T と活性化エネルギー E_a と次のような関係がある。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{viii})$$

ここで, e はネイピア数 (約 2.718), R は気体定数 ($8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), A は係数である。これをアレニウスの式という。 $\log_e k = \log_e 10 \times \log_{10} k = 2.303 \times \log_{10} k$ であることを考慮して, 式(viii)を変形すると

$$\begin{aligned} \log_e k &= \log_e A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \\ \therefore \log_{10} k &= \frac{\log_e A}{2.303} - \frac{1}{2.303} \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{ix}) \end{aligned}$$

となる。したがって, $\log_{10} k$ を縦軸に, $1/T$ を横軸としたグラフを描くと, その傾きからこの反応の活性化エネルギー E_a (J mol^{-1})を求めることができる。これをアレニウスプロットという。

問10. 表 5 のデータに基づいてアレニウスプロットを作成し, その傾きから E_a を求めなさい。なお, 気体定数は $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ とし, E_a の有効数字は 2 桁でよい。

7. 【実験5】ミセル溶液における色素の酸化還元反応速度の測定

ブロモピロガロールレッド (BPR) はスルホ基を持つ色素で、図5に示すように水溶液中で陰イオンとして存在する。BPRは酸化されるとフェノール性OHがカルボニルに変化した複数の化合物へと段階的に変化するとともに、色も変化する。この色の変化を吸光度計で追跡すると酸化還元反応の進行状況を把握することができる。つまり、反応溶液中のBPRの濃度が吸光度に比例するので、単位時間当たりの吸光度の変化量から反応速度を求めることができる。

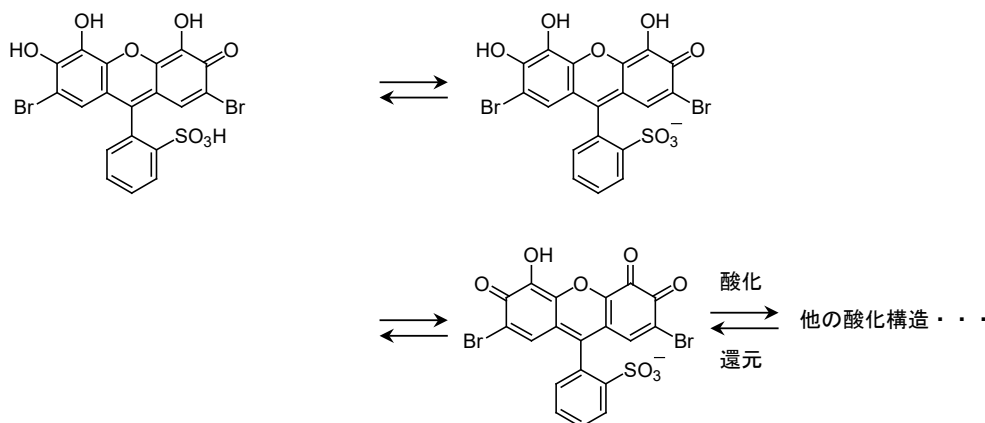


図5. ブロモピロガロールレッド(BPR)の化学構造と酸化還元

実験5では、過酸化水素 (H_2O_2) を酸化剤としたBPRの酸化反応を、セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB) 水溶液中で行い、反応溶液の吸光度を測定することで酸化反応速度を求める。ここで、CTABとは図6のような化学構造をした界面活性剤であり、ある一定の濃度以上になるとミセルを形成する。これを臨界ミセル濃度という。この実験では、CTABのミセル形成がBPRの酸化反応速度に与える影響を考察する。

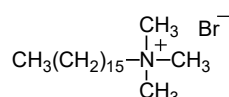


図6. セチルトリメチルアンモニウムブロミド (CTAB)

試薬 (Mはモル濃度を表す。M = mol L⁻¹.)

名称	内容
BPR水溶液	1.0 × 10 ⁻⁴ M BPR 硫酸水溶液 (pH 3)
CTAB水溶液	1.0 × 10 ⁻² M CTAB 水溶液
H ₂ O ₂ 水溶液	1.2 M H ₂ O ₂ 水溶液
純水	イオン交換水

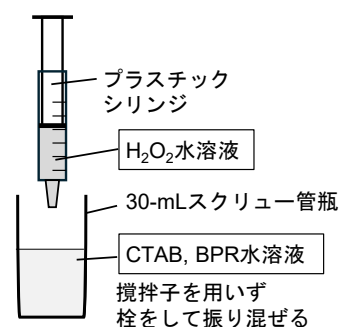


図7. BPR の酸化反応実験

実験操作

(1) 10 本の 30-mLスクリュー管瓶に⑪～⑳と書いたラベルをそれぞれ貼り付ける。表6に示す体積のCTAB水溶液、純水、BPR水溶液をそれぞれ10-mLメスピペットではかり取り、スクリュー管瓶⑪～⑳に加え、**しっかりと栓をしてよく振り混ぜる**。純水は洗びんのキャップを外し、メスピペットではかり取ること。

- (2) 6-mLプラスチックシリンジで H_2O_2 水溶液 3.5 mLをはかり取り，スクリー管瓶⑪～⑮それぞれに素早く加えたら，**しっかりと栓をしてよく振り混ぜる**（図7）。1 本目のスクリー管瓶に H_2O_2 水溶液を加えた時刻を反応開始時刻とし，ストップウォッチを押す。
- (3) 10-mLメスピペットで純水 3.5 mLをはかり取り，スクリー管瓶⑯～⑳それぞれに加え，栓をしてよく振り混ぜる。これらをブランク溶液とする。

表 6．反応溶液の調製

番号	CTAB水溶液(mL)	純水(mL)	BPR水溶液(mL)
⑪と⑯	0.3	4.2	2.0
⑫と⑰	1.0	3.5	2.0
⑬と⑱	2.0	2.5	2.0
⑭と⑲	3.5	1.0	2.0
⑮と⑳	4.5	0.0	2.0

<注意> 分光セルには，光が透過する透明な面と不透明な面がある。セルを持つときは，不透明な面を持ち，透明な面を指で持たないこと。外側に溶液が付いたら丁寧に拭き取る。分光セルに気泡が入ると溶液の吸光度は変化するため，気泡が透明な面に付着しないように注意する。

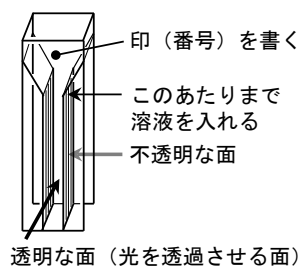


図 8．分光セル

- (4) 分光セルの上方の平面部分に油性ペンで⑪～⑳の印をつける（図8）。
- (5) ポリスポイトはブランク用（⑯～⑳）に1本，⑪～⑮用に1本用意して使い分ける。
- (6) スクリー管瓶 ⑯⑰⑱⑲⑳ の順にそれぞれの溶液を 1-mL ポリスポイトで分光セルに入れる。ポリスポイトは各溶液で**共洗いしながら使用**する。例えば，⑯の溶液を入れ終えた後，⑰の溶液を少量ポリスポイトで取り，スポイト内を⑰の溶液で洗浄して廃液容器に捨てる。これを2回ほど繰り返した後，⑰の溶液を分光セルに入れる。入れる量は図8を参照し，分光セルをセルホルダーに立てて並べておく。
- (7) 新たな 1-mLポリスポイトを用いて，スクリー管瓶⑪⑫⑬⑭⑮の順にそれぞれの溶液を分光セルに入れる。ポリスポイトは各溶液で**共洗いしながら使用**する。
- (8) 反応開始時刻から約 **30 分後**に，⑪～⑳の分光セルが入ったホルダーとストップウォッチ，問題冊子（表7のページを開いておく）を持ち，分光光度計まで運ぶ。
- (9) 波長（ λ ）576 nm における溶液⑪～⑳の吸光度を測定し，反応液⑪～⑮の吸光度（ A_1 ）とブランク溶液⑯～⑳の吸光度（ A_0 ）を表7に記入する。⑪の溶液の測定が終わった時までの時間を反応時間（ t_b ）とし，表7下段に記録する。ただし，⑫～⑮の溶液の反応時間は， t_b との差が無視できるものとしてよい。

表 7. CTABの濃度 C と吸光度の関係 (レポート冊子に転記すること)

C (mmol L ⁻¹)	A_1 ($\lambda = 576 \text{ nm}$)	A_0 (ブランク) ($\lambda = 576 \text{ nm}$)	反応速度 v_b^* (min ⁻¹)
	⑪	⑫	
	⑬	⑭	
	⑮	⑯	
	⑰	⑱	
	⑲	⑳	
$t_b =$ 分 (min)			

* $v_b = (A_0 - A_1)/t_b$

問11. CTABの濃度 C (mmol L⁻¹)を計算して、解答用レポート冊子の表 7 に記入しなさい。

この実験では、溶液中のBPRの濃度は $\lambda = 576 \text{ nm}$ での吸光度に比例すると仮定し、BPRの酸化反応速度 v_b (min⁻¹)を表す数値として、 $v_b = (A_0 - A_1)/t_b$ を用いることにする。⑪～⑲ の溶液におけるBPRの酸化反応速度を求めて、表 7 に記入しなさい。また、表 7 のデータを用いてCTAB濃度に対する反応速度のグラフを作成しなさい。なお、 $(A_0 - A_1)/t_b$ を縦軸に、 C を横軸にとること。

問12. 問11で作成したグラフに基づいて、BPRの酸化反応速度 v_b がCTAB濃度に対してどのように変化したのか説明し、CTABの臨界ミセル濃度を推定しなさい。

なお、もし、 v_b の変化の判定が難しい結果が得られている場合は、どのような原因が考えられるのかを推定し、記述しなさい。

問 13. 反応溶液中の CTAB の存在やミセル形成が BPR の酸化反応速度にどのような影響を与えたと考えられるか、反応溶液中の状態を図で描いて説明しなさい。なお、BPR イオンの静電気相互作用についても言及すること。

以上で実験と問題は終わりである。

8. 後片付け（レポート提出後に行う）

実験で使用した器具は以下の順番で洗浄する。

- (1) 各種試薬の水溶液、スクリー管瓶①~②⑩、分光セルの内容物を 1000-mL ポリ容器（廃液用）に全て入れる（一次廃液）。
- (2) 一次廃液を排出した後、図 9 に示したように、各スクリー管瓶やセルに水道水を少量入れておく。1 個目の瓶の洗液を 2 個目の瓶に混ぜ入れて洗浄する。2 個目の洗液を 3 個目に加えて洗浄する。この洗液を同様に次の瓶に加えながら洗浄していく（ $n = 5 \sim 6$ 個単位で行う）。最後の洗液（二次廃液）はポリ容器に入れる。これを 2 周繰り返す。ポリ容器には全ての廃液を混在させて良い。

一次廃液を排出した後、各スクリー管瓶に水道水を少量入れておく。

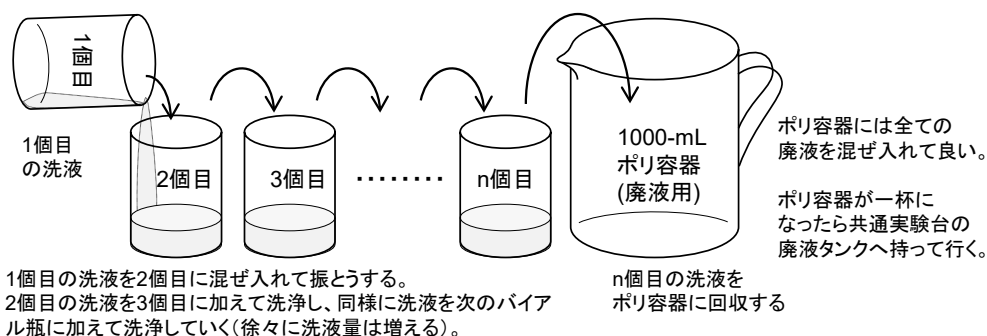


図 9. 一次廃液を排出した後のスクリー管瓶の洗浄手順

- (3) ラベルを全て剥がし、流し台で試験管ブラシを使って水洗いする。新しいキムタオルを敷き、図 10 のようにスクリー管瓶を逆さにして立てておく。フタも水洗しておく。

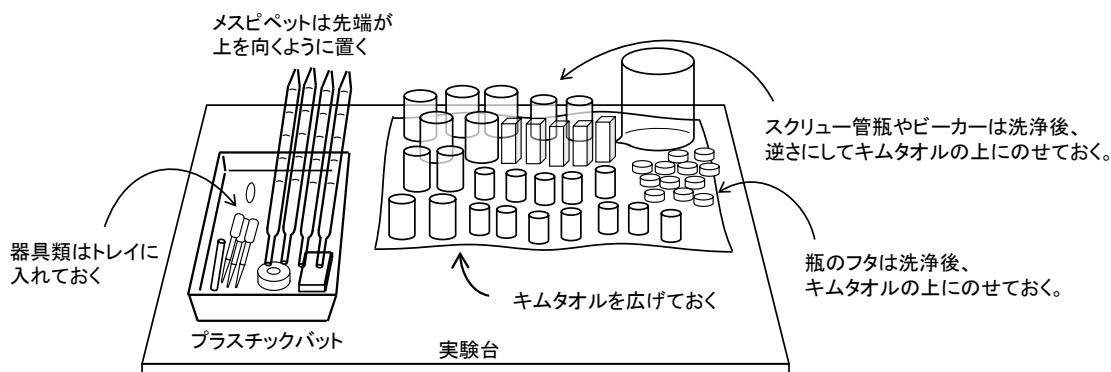


図 10. 後片付け終了後の実験台の様子

- (4) メスピペットの内側は、洗びんの水を少量流し入れ、ポリ容器に廃液を貯留する。1~2 回で十分である。ぬれたままプラスチックバットに入れておく。
- (5) スポイト（洗浄しなくてよい）、ニトリル手袋や使用済みキムワイブ、紙類は共通実験台にある廃棄袋に分別して回収する。
- (6) 後片付けが終わったら試験監督者を呼び、点検してもらうこと。作業完了が確認できた者から 2 階 4-201 講義室に戻り、指示があるまで講義室で待機していること。