

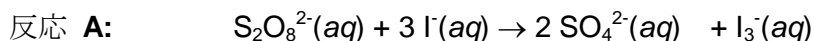


43rd International Chemistry Olympiad

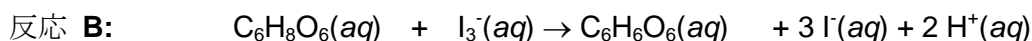
Preparatory Problems

問題 14 時計反応

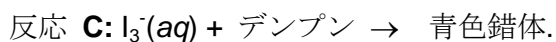
ヨウ素の時計反応は、古くからある化学時計のデモンストレーション実験で、化学反応速度論が現実に働いていることを示すことができる。この反応では、二つの透明な溶液が混合され、しばらくたつと、この無色の液体が突然濃い青色に変わる。ヨウ素の時計反応にはいくつかの変種がある。その一つに過硫酸イオンとヨウ化物イオンの反応が関与しているものがある。



A の反応で生成した I_3^- イオンは、溶液にもともと入っていたアスコルビン酸 ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) と直ちに反応して I^- イオンとなる (反応 **B**)。



溶液中に存在するアスコルビン酸がすべて消費されると、反応 **A** で生成した I_3^- は、溶液中に存在するデンプンと反応して、青色の錯体を生成する(反応 **C**)。



以上のように、反応試薬を混合してから青色が現れるまでの経過時間 t は、生成した I_3^- イオンの量に依存する。したがって $1/t$ が反応速度の指標として使えることになる。

25 °C で、25.0 mL の $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と、25.0 mL の KI、5.0 mL の 0.020 M $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ 、5.0 mL のデンプン溶液を、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ と KI の反応開始時点での濃度が様々に異なるように混合し、青色が現れるまでの経過時間 t を測定する。すべてのデータを下に表にして示す。

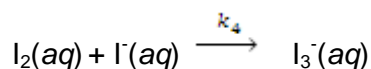
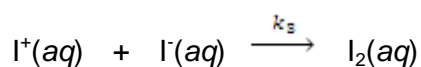
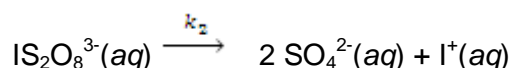
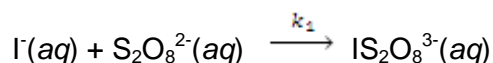
実験番号	$[(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8]_0$	$[\text{KI}]_0$ (mol/L)	t (秒)
1	0.200	0.200	20.5
2	0.100	0.200	41.0
3	0.050	0.200	82.0
4	0.200	0.100	41.0



43rd International Chemistry Olympiad

Preparatory Problems

- a) 表に与えられたデータから反応 **A** についての反応速度の法則を見つけよ。
b) 実験 1 のデータを使って、反応 **A** の初期反応速度を $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 単位で求めよ。
c) $25\text{ }^\circ\text{C}$ における反応 **A** の反応速度定数を求めよ
d) 以下のようなメカニズムが反応 **A** に対して提案されている



すべての中間生成物に対して定常状態近似ができるものと仮定して、 $\text{I}_3^-(\text{aq})$ の生成速度の式を導け。与えられたメカニズムは、(a)で見つけた反応速度の法則と矛盾しないか？

- e) アスコルビン酸は二塩基酸である。第一酸解離定数 K_{a1} を求めるために、50.0 mL の 0.100 M アスコルビン酸溶液を、0.200 M NaOH 溶液で滴定する。1.00 mL の NaOH 溶液を加えたところ、溶液の pH が 2.86 になった。アスコルビン酸の酸解離定数 K_{a1} を計算せよ。
f) アスコルビン酸の K_{a2} が 2.5×10^{-12} だとすると、 $\text{pH} = 7.8$ のときに存在する化学種のうち最も多いものは何か？