

問題 3 4 不均化の反応速度の温度依存性

(訳注：原文には不均化とあるが、実験で測定するのは「分解反応速度の温度依存性」である。)

自己触媒反応とは、化学反応において反応生成物が、その反応を促進する触媒の役割をする反応であり、(少なくとも一つ以上の)反応物が生成物にもなっている化学反応系は時として自己触媒反応系として振る舞う。自己触媒反応の反応速度式は基本的に非線形である。過マンガン酸塩によるシュウ酸の酸化は、このような反応の有名な例の一つである。マンガン(II)イオンを加える前、反応は最初はゆっくりと進行する。そのままでも、生成物の自己触媒反応によって、ある時点から反応速度はゆっくりと増加してゆく。 MnSO_4 の結晶をわずかに加えると紫色の過マンガン酸塩の還元は大幅に加速され、灰色がかった褐色の錯イオン **A** を生じる。この錯イオンは水中では極端に不安定で、実質的には瞬時に無色の物質への分解反応がスタートする。

この分解反応の進行はトリスオキサトマンガン(III)イオンの最大吸収波長に対応する 405nm での吸光度測定で追跡することができる。この反応で過マンガン酸カリウムは迅速にかつ量論的に消費され、反応溶液中のその他の物質は全て無色なので、測定された吸光度(A)の値は錯イオンの濃度(c)に比例する。(Beer-Lambert-Bouguer の法則)

$$A = \epsilon cl$$

ここで、 ϵ はモル吸光係数、 l は光路長である。

化学薬品・試薬：

- 過マンガン酸カリウム
- 硫酸マンガン(II)
- シュウ酸

物質	名称	状態	GHS 危険有害性情報
KMnO_4	過マンガン酸カリウム	水溶液	H272, H302, H400, H410
MnSO_4	硫酸マンガン(II)	水溶液	H373, H411
$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	シュウ酸	水溶液	H314, H318

装置とガラス器具：

- 分析天秤 ($\pm 0.0001\text{g}$)
- 恒温セルホルダー付き可視分光光度計 (あるいは 405nm の固定波長光度計)
- 分光光度計用セル
- セルの表面を拭くためのティッシュ
- 恒温装置
- 温度計
- マイクロソフト Excel ソフトウェア (英語版) 搭載の PC (あるいは他のデータ処理機器)
- 密閉可能な栓付きの 100mL メスフラスコ (各 4 個)
- 100mL メスシリンダー
- ホールピペット (5mL , 10mL)
- 安全ピペッター
- スパチュラ

操作手順**A. ストック溶液の調整**

実験操作を最後まで読み、実験に用いる反应用の溶液を簡単に調製できるような過マンガン酸カリウム、硫酸マンガン (II) , およびシュウ酸のストック溶液の濃度を計算する。標準的な手順に従って、メスフラスコに過マンガン酸カリウム、硫酸マンガン (II) , およびシュウ酸の原料溶液を調製する。

B. 実験の概要

反応実験は常に同じ試薬濃度 (硫酸マンガン (II) 0.012 M , シュウ酸 0.085 M , 過マンガン酸カリウム 0.002 M) で 5 つの異なる温度で実施する。分解反応の進行は、常に波長 405nm の光度測定で錯イオン濃度の減少を検出することにより追跡する。反応実験は、まず $20\sim 25^\circ\text{C}$ の温度で開始し、その後、毎回 10°C 程度温度を増加させて新たな実験を行う。反応実験が行われている温度を慎重に決定せよ。これは、実験データを分析するとき信頼できる結果を得るために重要になる。

C. 反応速度の温度依存性の決定

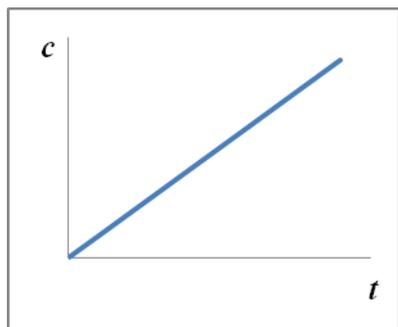
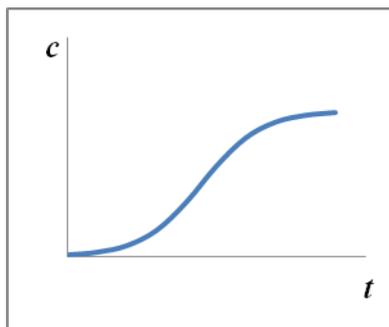
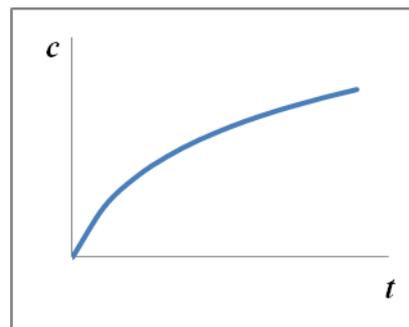
- 1) メスフラスコ内に指定された濃度の MnSO_4 , シュウ酸を含む溶液を準備する。
- 2) 指定された温度に恒温装置と恒温セルユニットの温度を調整する。恒温装置に反応溶液と過マンガン酸カリウム溶液のフラスコを置くと、両溶液は所定の温度に達する。温度計で随時、フラスコ内部の温度を確認すること。温度計を別のフラスコに移す際にはていねいに水で洗うこと。
- 3) 温度が所定値に達したら、過マンガン酸カリウム溶液を必要量添加し、2-3 秒間十分に混合する。混合した溶液を直ちに光度計セルに移し、セルホルダーにセルをセットして、すぐに吸光度の記録を開始する。

注意。恒温セルホルダーを使用することが望ましいが、反応が短時間で完了するので、省略することもできる。最終的には、温度変化の速度測定実験の結果への影響は小さい。

- 4) 反応溶液が無色になるまでの吸光度を記録する。
- 5) 大量の水でセルをていねいに洗浄し、乾燥させ、清潔なティッシュでセルの壁面を拭く。
- 6) 他の4つの温度に対して2)-5)の手順を繰り返す。

D. 設問とデータ解析

1. 自己触媒反応に対応するプロットを選択せよ (c は生成物濃度, t は時間である)。
(注: 一般的な自己触媒反応についての設問であり、今回測定した反応についての問いではない。)

**A****B****C**

2. イオン **A** の化学式を示せ。ただし、**A** の価数は-3 であり、マンガンを含んでいる。
3. イオン **A** の生成反応の反応式を書け。
4. イオン **A** の分解反応の反応式を書け。
5. 全体の反応の次数を、実験データをグラフ化して決定せよ。1 次または 2 次反応を仮定し、それぞれにふさわしい縦軸を設定して時間に対してデータをプロットし、より良くフィットする方を反応次数として選択せよ。
6. 各実験温度に対して 5. で選択した座標軸にデータをプロットし、反応速度定数を求めよ。
ヒント：プロットの最初の部分を利用すること。
7. この反応の活性化エネルギーを計算せよ。

注意。 **D** 5.~7. の解答には Microsoft Excel のソフトウェア（英語版）を使用せよ。