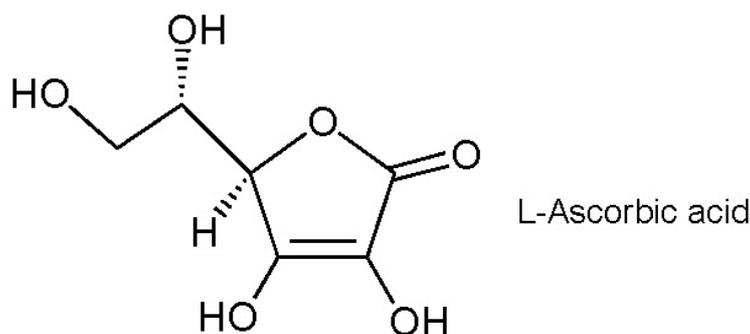


# Preparatory Problems IChO 2012

## Practical Problems

### 問題32 アスコルビン酸のフェリシアン化物による酸化における

#### 反応速度論



L-アスコルビン酸はビタミンCとしても知られ、人間の栄養素の一つである。抗酸化剤として生化学的役割があり、自分自身が容易に酸化されることにより、活性な酸化剤によるダメージから体を保護することができる信じられている。この実験問題では、ヘキサシアノ鉄(III)酸イオン（フェリシアン化物イオン）、すなわち $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ によるアスコルビン酸の酸化の反応速度論を調べる。この反応においては、10倍以上過剰の還元剤を加えて行う。フェリシアン化物イオン（極大吸収波長 $\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$ ）が還元されると鮮やかな黄色が脱色し、無色のフェロシアン化物イオンであるヘキサシアノ鉄(II)イオン（ $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ ）となることから、フェリシアン化物イオンの還元を分光学的に追跡することができる。

#### 試薬

- L-アスコルビン酸(以降 HAscと略記する)
- ヘキサシアノ鉄(III)酸カリウム（フェリシアン化カリウム）,  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
- $0.120 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  塩酸
- 脱イオン水

訳者注：この準備問題集の実験問題の前書きのページ (<http://icho.csj.jp/44/pre/P34.pdf>) および国際化学オリンピック大会 (IChO) 競技規則付録B (<http://icho.csj.jp/regulation.html#fB>) 参照のこと

化合物	状態	<i>S-Phrase</i>	<i>R-Phrase</i>
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	固体	50(B) 61	32, 52, 53
HCl(aq), 0.12 M	水溶液	26 36 37 39 45	23 25 34 38

#### 実験装置とガラス容器

- 精密天秤( $\pm 0.0001 \text{ g}$ )

- メスフラスコ 2 個 (10 mLもしくは25 mLを2個)
- 416 nmでの吸光度を測定可能な紫外可視吸収スペクトル分光計
- 分光計用セル：セル長は1 cm
- プラスチック製使い捨てピペット1 mL 4本。0.25 mL目盛付き

## 実験手順

1. アスコルビン酸(約 $0.060 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )の溶液とフェリシアン化カリウム( $\sim 6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )の溶液(それぞれ10, 25 mL)を作製しなさい。濃度は正確に記載された通りでなくてよいが、作製した溶液の正確な濃度を記録しておく必要がある。
2. 使い捨てピペットを使って、脱イオン水0.75 mL、塩酸1.50 mLおよび作製したアスコルビン酸溶液0.50 mLを混ぜて、セル中に溶液を調製しなさい。もし、シングルビーム(単光束)式の分光計があれば、この溶液を使ってブランク測定を行いなさい。もし、ダブルビーム(二光束)式の分光計であれば、同じ溶液をもう一組作製し、一方をレファレンスサンプル(標準試料)に用いなさい。
3. 手順1で作製したフェリシアン化物溶液 0.25 mLを上記溶液に加えることで反応を始めなさい。このとき、しっかりとかき混ぜること。もしセルをしっかりと覆う蓋があれば、蓋をしてセルの中で溶液をかき混ぜてよい。セルにちょうど合った蓋がない、あるいはセルの容積が3 mLに満たないときは、小さいサンプル瓶中で溶液をかき混ぜる必要がある。そして、かき混ぜた溶液を一部セルに移しなさい。できるだけ素早く、分光計にセルをセットし、時間ごとの416 nmでの吸光度の計測を始めなさい。
4. 10分間にわたって、時間ごとの416 nmでの吸光度( $A_{416}$ )を記録しなさい。反応の初期段階では、吸光度が大きく変化するので、頻繁に吸光度を記録する必要がある。そのため、目安は10秒おきである。反応が遅くなれば、読みとる頻度を小さくしてもよく、30秒おき程度でよい。
5. アスコルビン酸の濃度を $[\text{HAsc}] = 0.005\text{--}0.015 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲、また、酸性度を $[\text{H}^+] = 0.01\text{--}0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ の範囲で変化させながら2.から4.までの工程を行い、それらが反応速度に及ぼす影響を調査しなさい。反応が最初の実験より遅い場合は、反応がほぼ完全に終わるまで測定時間を15~20分に延長する必要がある。反応収量の目安は、 $A_{416}$ の値が0.02以下である。

## 問題とデータ分析

- a) フェリシアン化鉄(III)イオンによるアスコルビン酸の酸化について、化学反応式を示せ。このとき式中で、アスコルビン酸の酸化生成物の構造式を記すこと。
- b)  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の反応次数を決定し、その算出過程を示しなさい。
- c) アスコルビン酸(HAsc)の反応次数を決定し、その算出過程を示しなさい。
- d) アスコルビン酸がイオン化されるとアスコルビン酸アニオン(Asc<sup>-</sup>)を形成するが、その酸解離定数 $pK_a$ は4.10 ( $K_a = 7.9 \times 10^{-5}$ )である。アスコルビン酸のどのプロトンの解離によりイオンになるか指し示し、なぜそのプロトンがより強い酸性を示すのか説明しなさい。

e) 反応速度と $[H^+]$ の関係は幾分複雑であり、単純な整数の次数では表されない。このことは、アスコルビン酸(HAsc)とアスコルビン酸アニオン(Asc<sup>-</sup>) が共にフェリシアン化鉄(III)イオンにより酸化されるのだが、両者の反応性が異なると考えれば説明できる。このモデルを使って、あなたのデータを定量的に分析し、アスコルビン酸アニオンとアスコルビン酸の $Fe(CN)_6^{3-}$ に対する相対的反応性を求めなさい。