化学実験 A

反応速度　過酸化水素の分解速度測定

東京電機大学　類家正稔

2019 年 9 月 3 日

1 目的

過酸化水素の分解速度を発生する酸素量の測定により求め，速度定数を決定する。

2 概要

化学反応速度は濃度，温度，触媒の有無，及び反応が均一反応か不均一反応かなどの多くの要因に支配されている。反応の速さとその反応に影響を及ぼす因子との関係を明らかにすることは，反応機構を解明する上で極めて重要な手がかりとなる。また，化学における速度論的解析は，物質及びエネルギー生産の制御，新しい化合物の合成等の分野で重要な役割を果たしているのみならず，生命現象のなぞを解く上でも大切な手法となりつつある。

一般に，1 個の分子の分解過程は次式のように表される。

$$\mathrm{A} \longrightarrow \mathrm{B} + \mathrm{C} + \mathrm{D} + \ldots \tag{1}$$

A の初期濃度を C〔mol/L〕とし，t 時間後に x〔mol/L〕分解したとすると，そのときの A の濃度は $C - x$〔mol/L〕となる。その瞬間における反応速度が，

$$-\frac{\mathrm{d}\,(C-x)}{\mathrm{d}t} = k\,(C-x) \tag{2}$$

で表されるとき，このような反応を一次反応という。また，k は反応速度定数とよばれる。k の単位は［時間］$^{-1}$ であり，反応の速さに応じて h^{-1}，min^{-1} など適当な単位を用いる。(2) 式を変形すると，

$$-\frac{\mathrm{d}\,(C-x)}{C-x} = k\mathrm{d}t \tag{3}$$

となり，上式の両辺を積分すると，

$$-\ln\,(C-x) = kt + \alpha \tag{4}$$

が得られる。ただし，α は積分定数である。$t = 0$ のとき，$x = 0$ という条件を (4) 式に代入すると，$\alpha = -\ln C$ となる。したがって (4) 式は，

$$\ln\,(C-x) = -kt + \ln C \tag{5}$$

となる。したがって，反応が一次反応であるとすると，t を横軸，$\ln\,(C-x)$ を縦軸にとってグラフを作成すると直線になる。

本実験では，過酸化水素の水溶液における分解反応：

$$2\mathrm{H_2O_2} \longrightarrow 2\mathrm{H_2O} + \mathrm{O_2} \tag{6}$$

に関して (5) 式をプロットし，これが直線になることを確認することで，過酸化水素の分解反応が一次反応であることを確認する。

3 実験

3.1 試薬と器具

表 1 試薬と器具

器具，試薬		数量
試薬	1.500% 過酸化水素	1（ガラス瓶）
	約 0.2 M 硫酸鉄（III）アンモニウム水溶液（鉄みょうばん）	1（ポリ瓶）
ガスビュレット一式	水準ロート	1
	ガスビュレット本体	1
	3 方コック	1
	反応容器（ト字管とゴム栓）	1
	シリコンチューブ （長，中，短）	3
他の器具	スタンド（平板：高）	1
	〃 （平板：低）	1
	クランプ	3
	リング	1
	クランプホルダー	4
	ホールピペット（10 mL）	1
	ホールピペット（2 mL）	1
	安全ピペーッター	1
	手つきビーカー（プラ）	1
	ストップウォッチ	1
	温度計	共通
	気圧計	共通

各実験台に配られたガラスビンには，共通実験台から過酸化水素水をとってくる。また，ポリ瓶には共通実験台から鉄ミョウバンをとってくる。過酸化水素水は 100 mL 程度，鉄ミョウバンは 20 mL 程度で良い。

3.2　実験方法

操作を以下に箇条書きでまとめる。

1. 手付きポリビーカーに水を約 2/3 入れておく[*1]。
2. ガスビュレットセットを図 1 を参照に組み立てる。発生する酸素がもれないように，管の接続部とゴム栓はしっかりはめておく。
3. 反応容器の主管の方に過酸化水素水をホールピペットで正確に 10 mL とり，枝の部分に硫酸鉄（III）アンモニウム水溶液を正確に 2 mL とり，互いに混ざらないように保つ。
4. 反応容器の口にゴム栓をしっかりし，容器の首近くまでポリビーカー内の水に浸す。
5. 温度が平衡になるまで 10 分間放置する。この間，3 方コックはセット内の気相が大気と通じるようにしておく。
6. 室温，水温，大気圧を測定する。
7. ガスビュレットのメニスカスの読みがゼロになるように水準ロートの高さを調製し，一致したところで 3 方コックを回転し，大気と遮断する。
8. 反応容器を傾け，手速く硫酸鉄（III）アンモニウム水溶液を完全に過酸化水素水の方に移す。軽く振ってよく混合する。（$t = 0$）
9. 1 分ごとにガスビュレットの目盛りを読み，発生した酸素の体積を測定する。すなわち，水準ロートを下げていき，ガスビュレットの水面の高さと一致させ，その位置でガスビュレットの目盛りを読む。
10. 実験中は絶えず反応容器を振り続けるようにし，測定は 30 分間行う。

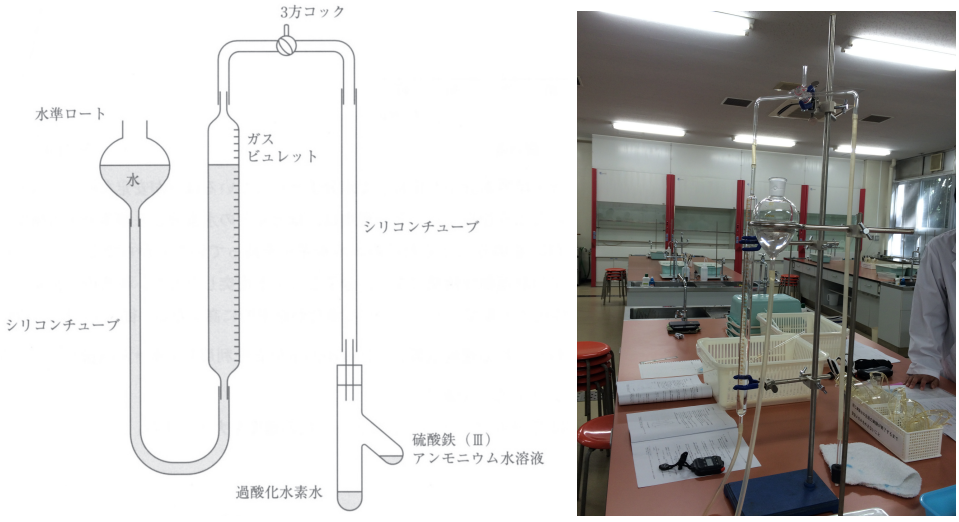


図 1　過酸化水素の分解速度の測定装置

[*1] 反応速度は温度によるので，実験日の室温が低い日には水道水の水温では反応がほとんど進行しない場合がある。その場合は，教員の指示に従ってお湯を足して水温を上げて反応温度を調整せよ。

4 データの整理

1. 時刻 $t = t'$ における H_2O_2 の濃度〔mol·L^{-1}〕を求める。
   - 濃度 x% の H_2O_2（分子量 34.0）の 10 mL 中に含まれる H_2O_2 の物質量 $n^0_{H_2O_2}$〔mol〕は，溶液の密度を 1.000 g/mL とすると

$$n^0_{H_2O_2}〔\mathrm{mol}〕 = \frac{10.0 \times 1.00 \times (x/100)}{34.0} \tag{7}$$

   で計算される[*2]。
   - 時刻 $t = t'$ で O_2 が v mL 発生したとする。これは，理想気体の状態方程式：

$$n_{O_2}〔\mathrm{mol}〕 = \frac{p_{O_2}}{RT}\left(v \times 10^{-6}\right) \tag{8}$$

   より，物質量に換算できる。ただし，ガスビュレット内の O_2 の圧力 p_{O_2}〔Pa〕は，大気圧 p_a〔Pa〕より水蒸気圧 p_w〔Pa〕ぶんだけ低いので次のように計算できる。

$$p_{O_2} = p_a - p_w \tag{9}$$

   ただし，水蒸気圧 p_w は表 2 から求めよ（表では水蒸気圧は hPa であるから，注意せよ）。
   - 過酸化水素の水溶液における分解反応：

$$2H_2O_2 \longrightarrow 2H_2O + O_2 \tag{10}$$

   よりわかるように，2 mol の過酸化水素から 1 mol の酸素が発生するので，$t = t'$ までで酸素が n_{O_2} mol 発生した場合に，分解した過酸化水素の物質量 $\Delta n_{H_2O_2}$〔mol〕は，

$$\Delta n_{H_2O_2}〔\mathrm{mol}〕 = 2 \times n_{O_2} = \frac{2p_{O_2}}{RT}\left(v \times 10^{-6}\right) \tag{11}$$

   で表される。
   - したがって，時刻 $t = t'$ における H_2O_2 の物質量 $n_{H_2O_2}$〔mol〕は，

$$\begin{aligned} n_{H_2O_2}〔\mathrm{mol}〕 &= n^0_{H_2O_2} - \Delta n_{H_2O_2} \\ &= \frac{10.0 \times 1.00 \times (x/100)}{34.0} - \frac{2p_{O_2}}{RT}\left(v \times 10^{-6}\right) \end{aligned} \tag{12}$$

   と計算される。これが 12 mL[*3]中に溶けているのであるから，時刻 $t = t'$ における過酸化水素の濃度 $C - x$〔mol/L〕は，

$$C - x〔\mathrm{mol/L}〕 = \frac{1}{(12/1000)}\left(\frac{10.0 \times 1.00 \times (x/100)}{34.0} - \frac{2p_{O_2}}{RT}\left(v \times 10^{-6}\right)\right) \tag{13}$$

   となる。
2. (5) 式に従って，縦軸に $\ln(C - x)$，横軸に t をプロットし，直線領域の傾きを最小自乗法により求める。

[*2] n の右肩の 0 は $t = 0$ を表す。

[*3] 過酸化水素水の容量だけでなく，鉄ミョウバンの容量 2 mL を忘れずに足すこと。また，分解反応によって溶液の量が変化しないと仮定している。

表 2　水の蒸気圧 p_{w}（hPa）

T〔℃〕	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	0.6112	0.6571	0.7060	0.7581	0.8135	0.8726	0.9353	1.0021	1.0730	1.1482
10	1.2281	1.3129	1.4027	1.4979	1.5988	1.7056	1.8185	1.9380	2.0644	2.1978
20	2.3388	2.4877	2.6447	2.8104	2.9850	3.1690	3.3629	3.5670	3.7818	4.0078
30	4.2455	4.4953	4.7578	5.0335	5.3229	5.6267	5.9453	6.2795	6.6298	6.9969
40	7.3814	7.7840	8.2054	8.6463	9.1075	9.5898	10.094	10.620	11.171	11.745

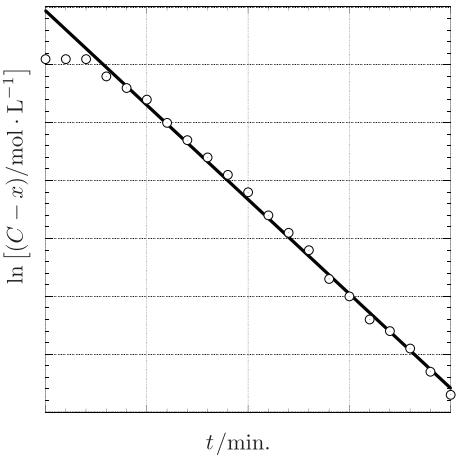


図 2　過酸化水素の分解速度定数決定のためのプロット

5　課題

1. 過酸化水素の分解反応の速度式が 1 次式で表されることを各自のデータで示しなさい。
2. 各自のデータより速度定数 k〔min^{-1}〕を求めなさい。

6　参考文献

1. 丸田銓二郎著　化学基礎実験　三共出版

7 即日課題におけるデータ処理

データの整理の項では，縦軸に $\ln(C-x)$ をプロットするよう説明したが，もっと簡単な方法がある。縦軸に $\ln(V_0-v)$ をプロットする方法である。ここで，V_0〔mL〕は用いた H_2O_2 が全て分解した時に発生する酸素の体積である。さらに，$\ln(V_0-v)$ vs. t で得られる傾きと，片対数グラフ用紙で V_0-v vs. t の傾きは同じであるので，片対数のグラフ用紙に V_0-v をプロットするのが，最も簡単な方法であろう。片対数のグラフ用紙とは縦軸に 0.1, 1, 100, 1000，... を等間隔に目盛ったものである（図 3（左）参照)。0.1,1,100,1000，... の常用対数を計算すると，$-1, 0, 1, 2, 3, \ldots$ と等間隔になるから，対数を計算して普通のグラフ用紙（縦軸，横軸ともリニヤースケール）にプロットしてもよいが，片対数グラフ用紙を用いれば測定した生のデータをそのままプロットできる利点がある。

1.500% H_2O_2，10mL 中に含まれる H_2O_2 の物質量は，(7) 式より，

$$\begin{aligned} n^0_{H_2O_2}〔\mathrm{mol}〕 &= \frac{10.0 \times 1.00 \times (1.500/100)}{34.0} \\ &= 4.41 \times 10^{-3}〔\mathrm{mol}〕 \end{aligned} \tag{14}$$

と計算される。これが完全に分解し，H_2O と O_2 になったときの O_2 の物質量は，$H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ より，

$$\begin{aligned} n_{O_2}〔\mathrm{mol}〕 &= \frac{1}{2} \times n^0_{H_2O_2} \\ &= 2.20_5 \times 10^{-3}〔\mathrm{mol}〕 \end{aligned} \tag{15}$$

となる。よって，この酸素が室温 t〔℃〕，圧力 P〔Pa〕中で示す体積 V_0〔mL〕は，

$$V_0 = \frac{1}{P} \times 2.20_5 \times 10^{-3} \times 8.314 \times (t + 273.2) \times 10^6 \tag{16}$$

で計算される。

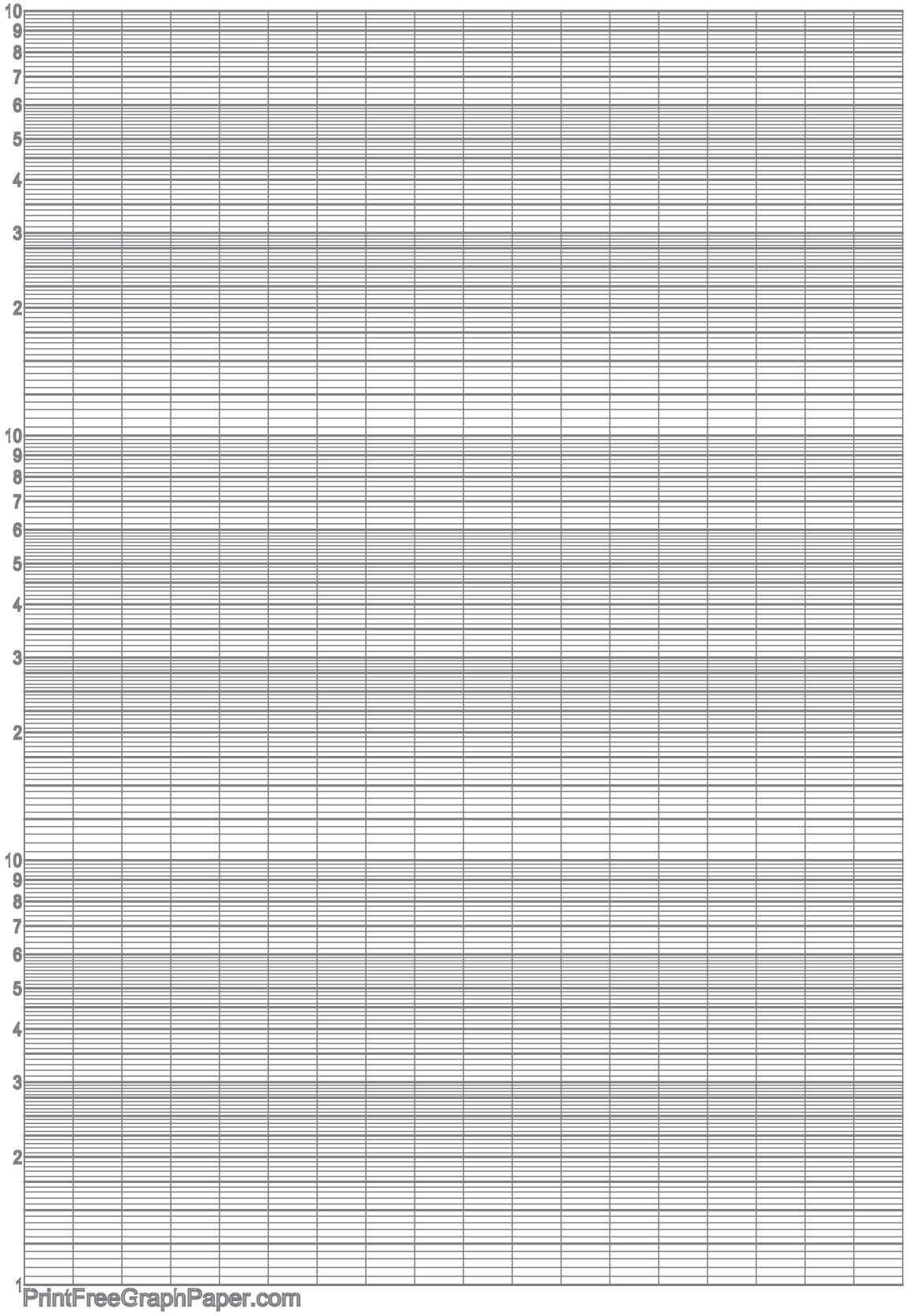
計算例　以下の計算例のように，V_0 はおよそ 50 mL 程度の値である。

$$\begin{aligned} V_0 &= \frac{1}{100600} \times 2.20_5 \times 10^{-3} \times 8.314 \times (273 + 17) \times 10^6 \\ &= 53〔\mathrm{mL}〕 \end{aligned} \tag{17}$$

反応速度

課題 $V_0 - v$ を t に対してプロットしなさい。

これとは別に配布する片対数グラフ用紙にプロットし，学籍番号と氏名を記入して提出してください（各班で 1 枚提出すれば良い）。



8　補足

例えば，水素と酸素を混ぜてもそれだけでは水を生成して化学平衡になるようなことはない。温度を上げてやると，あるところで爆発的に反応して水が生成する。このことからもわかるように，反応速度は一般に温度を上げると大きくなる。Arrhenius は速度定数 k と絶対温度 T との間に，

$$\frac{\mathrm{d}\ln k}{\mathrm{d}T} = -\frac{E_\mathrm{A}}{RT^2} \tag{18}$$

の関係があることを見いだした。ここで R は気体定数，E_A は反応に特有の定数で，活性化エネルギーとよばれる。(18) 式を積分すると，

$$\ln k = \beta - \frac{E_\mathrm{A}}{RT} \tag{19}$$

となる。ここで，β は積分定数である。したがって，$\ln k$ と $1/T$ は直線関係にあり，この直線の勾配から，活性化エネルギー E_A が求まる。いろいろな温度で k を測定し，$\ln k$ vs. $1/T$ のグラフを書くと直線が得られ，その傾きから E_A を求めることができる（本実験では時間の都合上，室温における k のみを求める）。

活性化エネルギー　反応は，一般に活性化エネルギーとよばれるエネルギーの山をのりこえなくては進行しない。（図 3（右）参照）水素分子は酸素分子と化合して水分子となっているほうが安定なのに，ほうっておいたのではほとんどそうならない。その理由は，ほとんどの水素分子と酸素分子の衝突が，活性化エネルギー (E_A) をのりこえるだけのエネルギーを持っていないからである。しかし，温度を上げると分子の熱運動は活発になり，分子と分子が衝突したとき，衝突のエネルギーを分子内に蓄え，活性化エネルギーをこえられる場合が確率的に高くなる。したがって，反応速度は大きくなる。すなわち，反応速度定数 k は Boltzmann 分布を利用して $k = k_0 \exp(-E_\mathrm{A}/RT)$ と表現され，その微分型が (18) 式なのである。※触媒は E_A を小さくすることによって反応速度を大きくする。

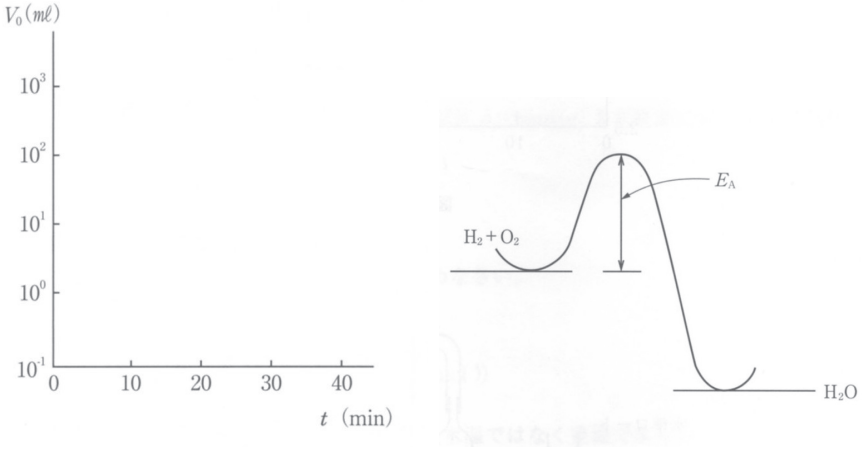


図 3　片対数グラフ用紙（左）と活性化エネルギー (E_A) の概念図（右）