

## 学生実験：反応速度

八ッ橋 知幸 (やつはし ともゆき)

所属：理学研究科 物質分子系専攻

専門分野：レーザー化学 (物理化学)

趣味：？

URL：<http://www.laserchem.jp>



理学部化学科で物理化学系の学生実験（基礎化学実験Ⅱ、化学実験Ⅴ、化学実験Ⅱ（旧物理化学実験））を担当しています。平成10年に本学に着任してから学生実験のテーマを計6つ、2つは従来のもを改変したもの、そして新たに企画したものを4つ提供してきました。学生実験のテーマを1から（0からではない）作るのは骨が折れますが、趣味の一つとして楽しんでおります。化学科3回生の行う化学実験Ⅱでは、一貫して反応速度に関する実験テーマ「レーザー光化学（ナノ秒過渡吸収測定）、平成10～13, 15～18」、「糖水溶液の旋光分散測定および変旋光、加水分解速度の決定、平成19～23」、そして「ショ糖の加水分解と熱力学的パラメーターの決定、平成24～」を提供してきました。工作技術センターで製作して頂いた実験器具のおかげで平成19年度からは学生2人組での実験、そして平成24年度からは学生が単独で行う実験に切り替えることが出来ました。大変感謝しております。

### 反応速度をどう決定するか？

反応速度を求めるには、反応物（原料）の減少量の時間変化、あるいは生成物の増加量の時間変化を測定する必要があります。それぞれの分子の濃度（数）の変化を直接追いかけるのが理想ですが、学生実験で行うのは実際上困難です。吸光光度計やガスクロマトグラフィーなどの市販の分析装置を用いるのは容易で定量の精度もよいのですが、装置の数が限られます。また、今やブラックボックスとなってしまった分析装置からは、たとえ間違った方法で測定したとしても一見正しいように見える綺麗なデータが出てきます。しかし、どのような測定においても測定原理を理解してノウハウを学ばないと、得られた結果が正しいのか、それとも正しくないのかは判断出来ません。本来は講義で測定原理を学習し、さらに測定のノウハウを実地で十分教える、講義と実験の密な連携が理想です。これは講義と演習の関係に似ています。しかし講義と実験を完全にシンクロできない現状を鑑みると、学生実験では測定原理そのものを体現した簡便な器具を用い、エレクトロニクスではなくメカニカルに測定できる実験が相応しいと思います。

しかし、定量実験に用いることが出来るもので、すでにある程度数が揃っているものはビ

ュレットしか見あたりません。しかし、私が平成 22 年度から基礎化学実験 II で 2 回生に提供している「吸着平衡」の実験では、ビュレットによる 30 回の滴定操作を課しています。あくまで反応速度を求めるのが目的ですが、異なる測定手法で定量実験をおこなうという付加価値も重要です。

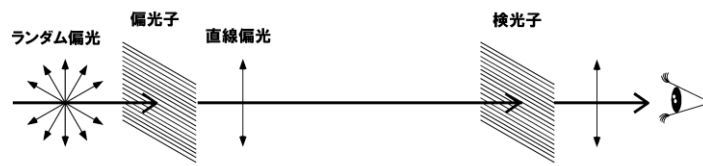
私は（物理化学系の）学生実験を企画するときに以下のことを念頭に置いています。1）実験時間内に反応が完結すること、2）実験者による個人差が出にくいこと、3）1 回の測定操作に必要な時間が反応にかかる時間に対して無視できること、4）装置が簡便であること、5）個人で実験できること、6）危険な試薬を用いないこと、7）廃液の処理が簡単なこと、8）測定原理を考えさせる物であること。これらを全て勘案すると対象が限られます。学生実験として良く行われている反応速度の実験は、鉄イオン触媒による過酸化水素の分解反応、酸触媒によるエステルの加水分解反応、そして酸触媒によるショ糖の加水分解反応です。過酸化水素の場合は温度変化の実験が難しいことから、エステルの実験については廃液処理の問題があるので対象から外しました。ショ糖の加水分解なら用いる試薬はいわゆる砂糖の類いですから、6）に関しては何の問題もありません。難点は器具や実験台がべとべとになることくらいでしょうか。余った溶液は直接、あるいは酸が混じった廃液も中和して流しに捨てるのが出来るので 7）もクリアできます。1）に関しては反応温度、そしてショ糖濃度や酸濃度を最適なものにより時間内に納める事が出来ます。問題は 2）から 5）です。さらに教育上は 8）が重要です。

### 旋光計を用いた実験（H19～23）

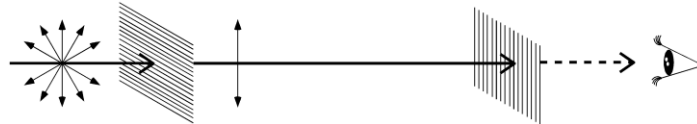
水素イオンを触媒とする加水分解（転化）により、ショ糖はブドウ糖と果糖になります。これらの糖類は光学活性物質であるため、それぞれの比旋光度が異なります。そのため、反応が進行するにつれて旋光度が変化します。この実験では旋光度の時間変化を追跡することにより反応速度を求めました。

旋光度とその測定法について簡単に説明します。液晶テレビの中にも組み込まれている偏光板は、ランダムに振動する光から振動の方向が揃った“偏光した”光を取り出すことが出来ます。さらに二つの偏光板を組み合わせることで光の透過を制御出来ます。偏光した光を作る偏光板を偏光子、偏向した光の透過を制御する偏光板を検光子と呼びます。これらを平行に配置すれば光は透過し（図 1 a）、直交させれば光は透過しません（図 1 b）。しかしながら、直交した二枚の偏光板の間にショ糖などの光学活性物質溶液を置くと光が透過するようになります（図 1 c）。これはショ糖により偏光面が回転して、検光子に直交した振動成分が透過したからであり、偏光面が回転するこの現象を旋光と呼びます。ここで、検光子をさらに回転させれば光は再び透過しなくなります（図 1 d）。図 1 c のように観察者から見て時計回りに偏光面が回転する場合を右旋光性と呼び、反時計回りに回転する場合を左旋光性と呼んでいます。ショ糖とブドウ糖は右旋性で果糖は左旋性です。それぞれの比旋光度の絶対値が異なるため、反応が進むにつれて偏光面は反時計回りに回転していきます。

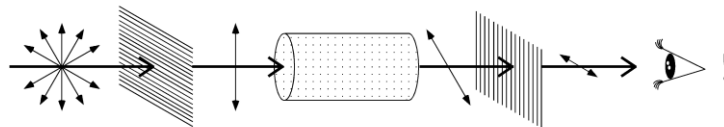
(a) 平行条件



(b) 直交条件



(c) 直交条件(試料あり)



(d) 検光子回転条件(試料あり)

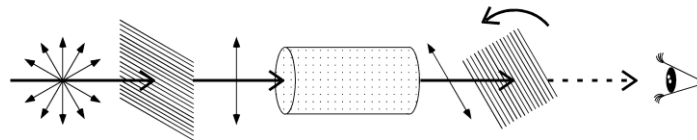


図1 偏光子、検光子による旋光度測定の実験原理

本実験で用いた旋光計(図2)は光源、拡散板、偏光子、補助偏光子、光学セル、絞り、そして検光子から構成されています。光源には本来単色光を用いるのですが、本実験では2種類のLED(465 nmおよび653 nm)を用いました。LED部分はシステム・計測技術室に製作を依頼しました。拡散板と偏光子は市販の物を用いました。パイレックスガラス製の光学セル(内径16 mm、光路長200 mm)はガラス工作部門に製作を依頼しました。セルホルダー及び光学部品一式を固定するベースプレートは機械工作部門に製作を依頼しました。LEDから出た光は拡散板で均一になり、偏光子、および偏光子を半分に切った補助偏光子を透過します。絞りで光束を小さくした後、検光子を透過した光を自分の目で観測します。

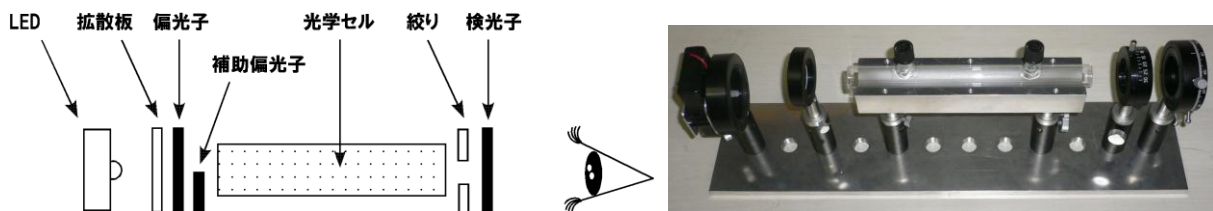


図2 旋光計の概念図と写真(斜め上側面)

検光子を回転させると視野のどちらかが暗くなり(例えば図3a)、さらに回転させると視野全てが同じ明るさになり(図3b)、さらに回すと今度は反対側の視野が暗くなります(図

3 c)。検光子を左右交互に回して a と c の状態を何回か比較しながら b の位置を探します。つまり実験者本人が検出器になって実験しなければなりません。そのため個人差が大きく、実験スケジュールには工夫が必要でした。反応速度の実験では 1 回の測定に要する時間をなるべく短くしなければなりません。そこで、測定に十分時間をかけることのできる（反応が起こらない）比旋光度の測定を実験初日に行うことで、まず装置に慣れてもらうことにしました。実験最終日までにはほとんどの検出器の性能は実用の域に達するのですが、獲得した能力を使う機会が他にないのが残念なところでした。一方、2 人組で実験を行ったために 5) を満足するとは言えませんでした。さらに市販の光学素子ホルダーを用いたために 4) にも問題がありました。しかし、この実験テーマでは光の波の性質を利用した測定を行うため、旋光そのものを体験することが出来ます。用いる検光子もヨウ素を吸着させたポリビニルアルコールを延伸して各自で製作しました。実験操作を行うことで測定原理を理解することが出来るため 8) に関しては多くのことが学べるよい実験テーマだったと思っています。

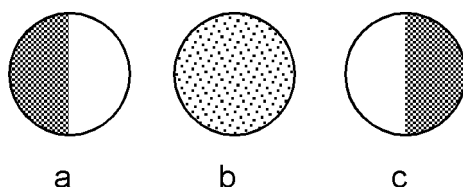


図 3 検光子を回転させたときの視野の変化

#### 膨張計を用いた実験 (H24～)

化学科と物質科学科の再編に伴い、3 回生の学生実験の大幅な見直しを行いました。恒温槽を複数購入することが出来たので、種々の温度のもとで反応速度を求めて比較することが可能になりました。そこで、実験的に活性化エネルギー及び頻度因子を求め、反応機構を考察することを新しい実験テーマの目的としました。平成 23 年度からはタイミングよく「反応速度論」の講義も担当することになりました。

対象とする反応は、やはり 1)、6)、7) がクリアできるショ糖の加水分解にしました。問題は旋光度の測定でクリアできなかった課題 2)、3)、4)、5) です。2) はともかく、3) から 5) をクリアできる実験テーマとして、膨張計を用いた反応速度の実験を行うことに決めました。ショ糖の加水分解ではショ糖、酸、そして水が関与しています。水が大過剰にあるときはショ糖の濃度に比例する擬 1 次反応として取り扱うことができると教科書には書かれています。しかし、実際は加水分解が進むにつれて水が消費されるため、ごくわずかに溶液の体積が減少します (< 0.1 vol%)。すなわち、ショ糖濃度の減少量は溶液の体積の減少量に比例するので、溶液の体積減少の時間変化を追うことにより反応速度を求めることが出来ます。

本実験で用いるパイレックスガラス製の膨張計（図4）はメスピペット、液溜、コック、そして先端のプラスチック製チップから構成されています。先端にチップを取り付けない状態での容積は約35 mLで、0.1 mL容量のメスピペット（一目盛り0.001 mL）により体積変化を読み取ります。膨張計はガラス工作部門で製作して頂きました。最終的にこの形に決めるまで6個の試作をしていただきました。1回目の試作品でも十分測定はできたのですが、溶液を膨張計に導入する操作に熟練を要すること、メスピペット内での液切れの問題があったことから、初見の学生が扱うには難しいと考えて形や大きさを変えた試作をお願いしました。特にメスピペットの細管のなかに液切れ（図5）が出来ないようにすることが重要です。用いる溶液は事前に脱気してありますが、溶液を吸い上げる時に液切れが生じてしまうことがあります。液切れが出来た場合は、一旦メスピペットの上端部まで溶液を吸い上げて気泡を除いた後、液面を下げる操作を何回か繰り返すことで液切れをなくすことが出来るように工夫しました。また、恒温槽に液溜が十分浸かるようにすることや、洗浄の容易さなども考慮しました。最終的にはごくシンプルなものに落ち着きました。

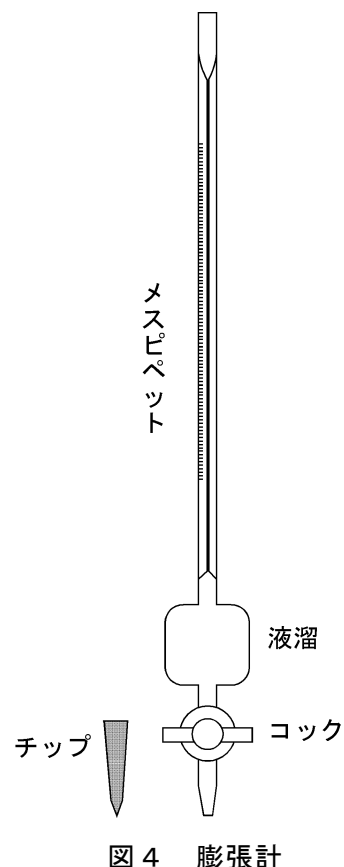


図4 膨張計

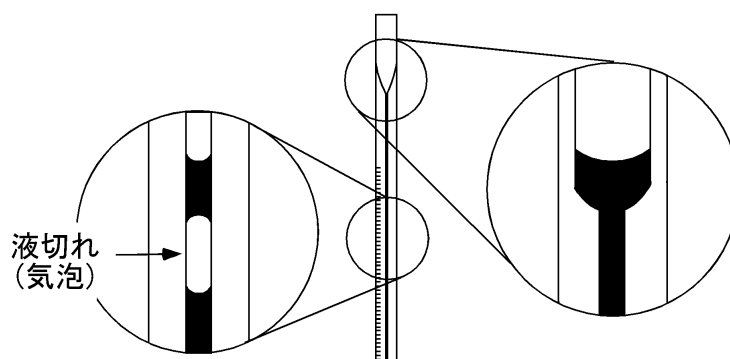


図5 メスピペット細管の液切れ（左）と上端部に溶液を吸い上げた時の状態

実験は空の膨張計を温度が一定になるまで恒温槽に浸すことから始めます。種々の温度に設定した恒温槽内にはショ糖水溶液ならびに塩酸水溶液が密栓をして浸してあります。恒温槽から溶液を取り出し、一定量を量り取って混合します。次に膨張計を恒温槽から取り出し、溶液を膨張計に吸い上げてから再び恒温槽に戻します。すぐに計時と体積測定を開始しますが、膨張計に溶液を満たすまでの操作の間に溶液の温度は下がっています。そのため膨張計を恒温槽に浸けると、溶液の温度上昇に伴って液面が急上昇します。その後、加水分解反応により水が消費されて液面はゆっくり降下します。温度上昇に伴う液面上昇の度合い、そして反応による液面降下の度合いについては、あらかじめ目安を示してあるので大きな混乱はありませんでした。実は恒温槽の温度が高いと液面上昇の度合いは大きいのですが、逆に反

応による液面降下の度合いは小さくなります。一方、恒温槽の温度が低いと液面上昇の度合いは小さいのですが、逆に反応による液面降下の度合いは大きくなります。学生には、この“テキストに掲載していない重大な実験事実”に気づき、反応速度と平衡の関係について考察してくれることを期待しています。なお、この実験では（反応開始後15分までは）1分おきに体積を小数点以下4桁（例えば0.0875 mL）まで読み取らなければなりません。そのため水で一連の操作を練習させてから実際の実験を始めています。また、ストップウォッチ（タイマー）の操作も案外できないことが分かりましたので、これも事前に練習させました。

予備実験で私が得た結果を図6に示します（初期の上昇部分は示していません）。体積が指数関数的に減少し、その後平衡に達して一定になる様子が精度良く測定出来ました。学生の得た結果を見ても、旋光計を用いた実験よりプロットは格段にきれいになりました。温度を 30.0 °C、32.5 °C、37.5 °C、40.0 °Cと変えて行いましたが、皆綺麗なアレニウスプロットが作成できていました。このプロットから活性化エネルギーと頻度因子を求めます。しかし、学生のレポートを見ると前者の値はある程度揃っていたのに対して、後者はまさに桁違いで散々なものでした。実験テキストには反応速度論の講義で指定されている教科書の参考部分を細かく記載しており、アレニウスプロットからこれらの値を算出するのはごく初歩的な教科書問題なのですが、実践となると勝手に違うようです。今後の大きな課題です。また現在は3回生の実験として提供していますが、この実験は本来2回生の時点で実施した方がよいのではと考えています。講義とのリンクも考えなくてはなりません、7つめの学生実験のテーマを考える必要があります。

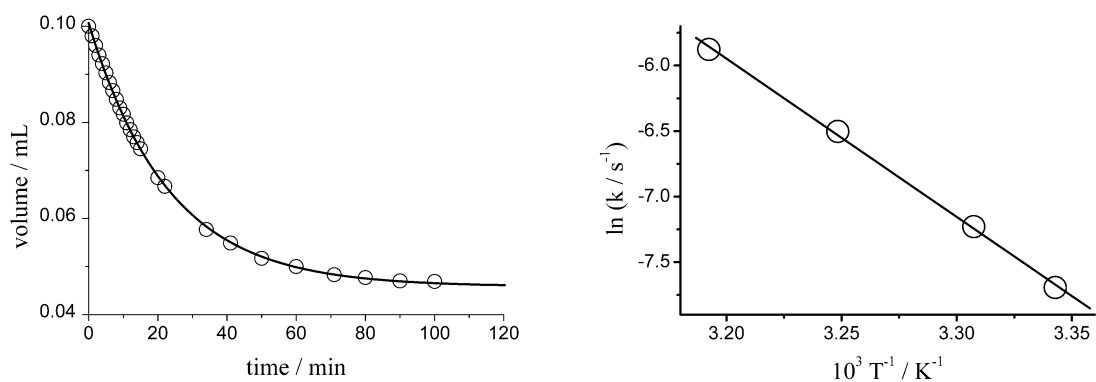


図6 (左) 体積の時間変化の一例 (30.0 °C) (右) アレニウスプロット

### 参考

私が作成した学生実験のテキスト、装置のマニュアル、学生時代のレポートなどは全て <http://www.laserchem.jp> で公開しています。