

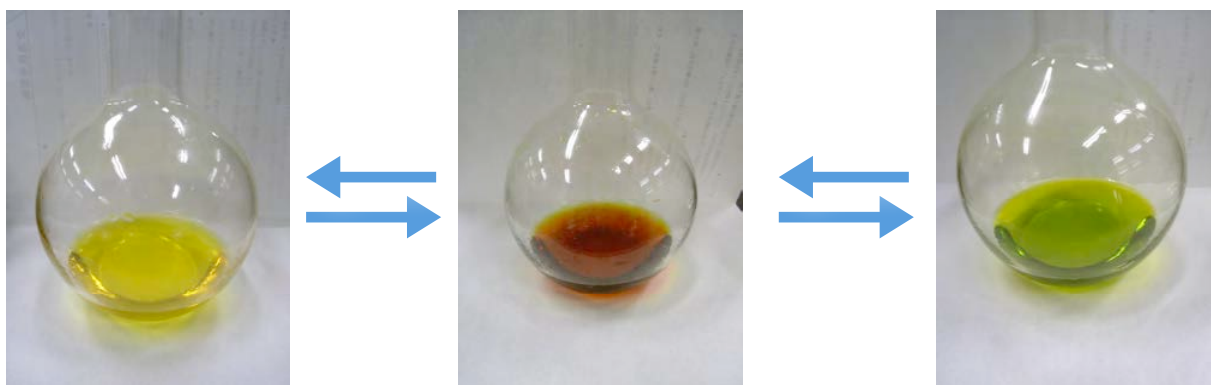
科学イノベーション挑戦講座第1回

「理科の得意な高校生に挑戦しよう！」

2013年7月13日

氏名：

信号反応を実験しよう！



信号反応はインジゴカルミンという化合物を使って，黄色⇄赤色⇄緑色と色が変わる化学反応だ。科学者である君たちは，この化学反応をみて，どんな疑問をもつか？

- ・ どうして色が変わるんだろう？
- ・ 色が変わるのにかかる時間は，どうすれば変わるんだろう？
- ・ 色が変わるのにかかる時間を，伸ばしたり短くしたりすることはできるんだろうか？

などなど，いろいろな疑問があるだろう。

理科が得意な高校生たちが，この難問に挑むぞ。きみたちも一緒に考えてみよう！

1. 色の持続時間を決めるもの

色の持続時間を決めるものは何でしょうか。まず，濃度と温度について検討してみましょう。

① 振とう回数と持続時間の関係

温度を一定(室温)にして，振とう回数を変えて検討してみましょう。

さて，実験を行う際には『予想』することがもっとも重要です。化学理論とは，未知の出来事を予想することができる大きな特徴ですので，今のみなさんの知識で，どうなるかを『予想』してみましょう。

科学における予想の重要性

予想において，もっとも重要なことは『自分の頭で考える』ことであって，『正解か不正解か』ではありません。間違っても良いのです。間違えたら『なぜそうなるのか』を考えれば良いのです。それは合っていても同じです。答えを『暗記』して正解するのは受験以外には意味がありません。意味を理解した上で正解しなければ応用が利かないのです。そして，『意味を理解して』正解するのは，実はとても難しいことなのです。間違えたことを恥じる必要はありませんので，『自分自身』の予想を立てましょう。

【予想】～もっとも重要な過程～

インジゴカルミンと水酸化ナトリウム，ブドウ糖を入れた溶液を振り混ぜて，色を変え，元に戻るまでの時間を測定します。

ア. このときに測定しているのは(濃度・温度)の条件です。

イ. 容器をふる回数(振とう回数)を増やすと，元の色に戻るまでの時間は(長く・短く)なります。

ウ. イでそのようになる理由を考えましょう。

実験方法

A. 溶液を 10 回, 20 回, 30 回, ふって, 元に戻るまでの時間を測定しましょう。

※測定毎に蓋ふたを開けて空気を供給するのを忘れないようにしてください！

表 2. 振とう回数と色の持続時間

時間\振とう回数	10 回				20 回				30 回			
	緑色	赤色	黄色	計	緑色	赤色	黄色	計	緑色	赤色	黄色	計
1 回												
2 回												
3 回												
平均												

グラフの作図

横軸よこじくを振とう回数, 縦軸たてじくを色が元に戻るまでの時間の計にしてグラフを作図しましょう。

- 振とう回数と色の持続時間には, 関係はあるでしょうか。

- それぞれの色の持続時間と振とう回数との間には関係はあるでしょうか。

結果：正しいと思う方に丸をつけましょう。
振とう回数が増えると、持続時間は(長くなる・短くなる)。

まとめ：正しいと思う方に丸をつけましょう。
測定において、毎回蓋を開けるのは酸素を(入れる・出す)するためです。

これは、容器を振ることによってロイコインジゴカルミン(黄色・緑色)が空気によって酸化される量が(増え・減り)、インジゴカルミン(黄色・緑色)の量が(増える・減る)からである。つまり、容器を振ることによって、インジゴカルミンの濃度は(高くなる・低くなる)。

反応における濃度の役割についてまとめましょう。

②反応温度と色の持続時間

反応における濃度の役割について検討したので、次は反応における温度の役割について検討しましょう。濃度は一定(振とう回数固定)にして、反応温度を変えたときの色が元に戻るまでの時間を測定しましょう。

【予想】～もっとも重要な過程～

インジゴカルミンと水酸化ナトリウム、ブドウ糖を入れた溶液を振り混ぜて、色を変え、元に戻るまでの時間を測定します。

ア. このときに測定しているのは(空気酸化・糖の還元・インジゴカルミンの酸化還元)の反応速度です。

イ. 反応温度を上げると、元の色に戻るまでの時間は(長く・短く)なります。

ウ. イでそのようになる理由を考えましょう。

実験方法

B.溶液を 10 回, 20 回, 30 回, ふって、室温, +10℃, +20℃の湯浴につけて、元に戻るまでの時間を測定しましょう。

表 3. 反応温度と色の持続時間

温度\振とう回数	10 回			20 回			30 回		
	緑色	赤色	黄色	緑色	赤色	黄色	緑色	赤色	黄色
室温()°C									
+10°C									
+20°C									

グラフの作図

横軸を振とう回数，縦軸を色が元に戻るまでの時間の総計にして，温度毎にグラフを作図しましょう。

- 反応温度と色の持続時間には，関係はあるでしょうか。

- それぞれの色の持続時間と反応温度との間には関係はあるでしょうか。

結果：正しいと思う方に丸をつけましょう。

反応温度が高くなると，持続時間は(長くなる・短くなる)。

まとめ：正しいと思う方に丸をつけましょう。

測定したのは，(空気反応による酸化・糖による還元・インジゴカルミンの酸化還元)です。

容器を振ることによって，ロイコインジゴカルミンは酸素によって(酸化・還元)されてインジゴカルミンになります。このとき酸素自身は(酸化・還元)されます。そのため酸素は(酸化剤・還元剤)とよばれます。一方，インジゴカルミンは糖によって(酸化・還元)されてロイコインジゴカルミンに戻ります。反応温度を変えて測定していたのは，この(空気酸化・糖還元)です。

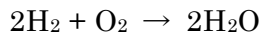
インジゴカルミンの酸化還元反応は 2 つの反応によってなりたっていますが，今測定したのは，その内ひとつということになります。もうひとつを測定するとしたら，どのような方法があるのでしょうか。

反応における反応温度の役割についてまとめましょう。

③活性化エネルギーのもとめかた

活性化エネルギーとは

化学反応は原料を混ぜただけでは進まないことがあります。たとえば水素と酸素とが化合すると水になります。



しかし、この反応は、水素と酸素を混ぜただけでは進みません。同様にガスバーナーをひねってメタンガスと酸素とを混ぜた可燃性混合物を吹き出しても突然燃え出すことはありません。しかし、放電の火花、マッチの炎、または別のタイプのエネルギー源を供給すれば、これらはすぐに燃え出します。これは私たちにとって都合の良い性質です。なぜなら、木材、紙、および私たちの身のまわりにある物質の多くは、エネルギー的に不安定で、発熱的な変換によって、より安定な水や二酸化炭素などの簡単な分子に変化する力を持っているからです。

この何もないときに「化合物同士が反応しないようにする力」、言い換えれば反応を開始するために必要なエネルギーを活性化エネルギーとよびます。

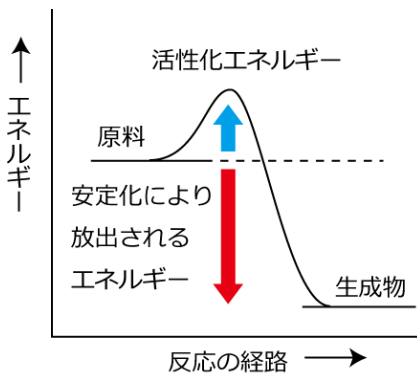


図 1.活性化エネルギーの概念

図 1 は代表的な発熱反応で起こるエネルギー変化の概念図です。前回のおもしろ理科教室で書いた図とちょっと似ていますね。あのときは蒸発でしたので赤い矢印の部分だけを考えていました。今回は、化学反応についてなので、もう少し複雑になっています。

図 1 は、丘の断面図のような形をしています。丸い石が坂を転げ落ちるようにするためには、まず丘の頂上まで石を持ち上げなければなりません。この頂上の高さを持ち上げるエネルギーに対応するのが活性化エネルギーなのです。反応が始まるためには、最初にエネルギーを使わなくてはなりませんが、全体としては、反応によって多くのエネルギーが得られることとなります。

これをみなさん自身で考えると、テストで良い点を取るためには最初に勉強という最初の努力が必要なのですが、勉強という努力で得られるものは、それに使った時間や労力よりも遙かに大きいということです。

活性化エネルギーは、数値として与えられる『理論値(理想的な値)』のように思えます。しかし、誰かが『測定』したからこそ、数値として与えられているはずで、では、この活性化エネルギーは実験的に求められるものなのかを計算してみましょう。今回の信号反応を使って、糖による還元反応の活性化エネルギーを調べてみましょう。

【予想】～もっとも重要な過程～

- ア. 活性化エネルギーは(正・負)のエネルギーです。
- イ. 活性化エネルギーが大きければ大きいほど、反応速度は(速く・遅く)なります。
- ウ. イでそのようになる理由を考えましょう。

計算方法

実験 B のデータを用いて計算します。

反応温度で温度がどれくらい関係するかを表すアレニウスの式は以下通りです。

$$k = Ae^{-(B/T)} \quad \dots a$$

k は反応速度、A と B は温度では変わらない一定の値、T は絶対温度(K, ケルビン。普通の温度に 273 を加えた値です。25°C = 25 + 273 = 298K) です。この式を変形すると以下のようになります。

$$\ln k = (\ln A) - B/T \quad \dots b$$

グラフに書くための計算をしましょう。時間 t (秒) の逆数を ak とします。

$$ak = 1/t \quad \dots c$$

c の自然対数(ln)を計算しましょう。

表 4. 反応速度と温度と時間の関係式

	絶対温度 T(K)	1/T(1/K)	時間 t (秒)	ak = 1/t (1/秒)	ln(ak)
常温					
+10°C					
+20°C					

グラフの作図

横軸を $1/T$ 、縦軸を $\ln(ak)$ で作図しましょう。アレニウスの式より、グラフの傾きは直線になるはずですが(図 20 を参考にしてください)。このグラフの傾きが a, b の B となります。

発展 活性化エネルギーの求め方

速度定数 k と温度 $T[\text{K}]$ の関係について、1889 年にアレニウスは次の関係式が成り立つことを発見した。

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{①}$$

この式を **アレニウスの式** Arrhenius equation といい、 E_a は活性化エネルギー、 A は頻度因子とよばれる定数、 e は定数、 R は気体定数である。この式から、温度を高くする、または触媒によって活性化エネルギーを小さくすると、速度定数 k が大きくなり、反応が速くなることがわかる。①式の両辺の自然対数をとると、②式、③式より、

$$\log_e k = -\frac{E_a}{RT} + \log_e A \quad \text{②}$$

②式より、 $\log_e k$ と $\frac{1}{T}$ は右図のような直線関係にあり、その傾きは $-\frac{E_a}{R}$ である。実験からこのグラフを描き、その傾きから活性化エネルギー E_a を求めることができる。

2つの温度 T_1 と T_2 の速度定数を k_1 と k_2 として、それぞれを②式に代入し、辺々を引くと、

$$\log_e k_2 - \log_e k_1 = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{③}$$

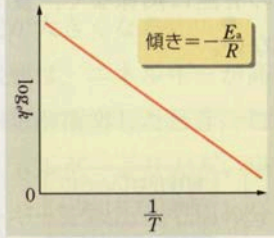
また、③式の自然対数を、④式、⑤式より常用対数に直すと、

$$\log_{10} \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{2.3R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad \text{④}$$

④式に実験値を代入しても、活性化エネルギー E_a を求めることができる。

計算 対数 $x = a^y$ (ただし $x > 0, a > 0, a \neq 1$) のとき、 y を a を底とする x の対数といい、 $\log_a x$ と表す。対数について、右の関係式が成り立つ。特に 10 を底とする対数 $\log_{10} x$ を常用対数、 $e = 2.718\cdots$ (自然対数の底とよばれる定数) を底とする対数 $\log_e x$ を自然対数といい、両者の間には、⑥式より次の関係が成り立つ。

$\log_e x = \frac{\log_{10} x}{\log_{10} e} \doteq \frac{\log_{10} x}{0.434} \doteq 2.3 \log_{10} x$	$\log_a 1 = 0, \log_a a = 1$
	$\log_a x_1 x_2 = \log_a x_1 + \log_a x_2 \cdots \text{⑦}$
	$\log_a \frac{x_1}{x_2} = \log_a x_1 - \log_a x_2 \cdots \text{⑧}$
	$\log_a x^t = t \log_a x \cdots \text{⑨}$
	$\log_a x = \frac{\log_b x}{\log_b a} \cdots \text{⑩}$



図A $\log_e k - \frac{1}{T}$ のプロット

図 20. 高校化学 数研出版より

なぜ温度によって、元に戻る時間が異なるのでしょうか。その答えが活性化エネルギーです。たとえば、水素と酸素を混ぜ合わせただけでは反応は起こりません。反応が起こるためには、超えなければならない反応のエネルギーの壁(水素と酸素なら点火)があるのです。これを超えるために必要なエネルギーが、活性化エネルギーです。

温度と活性化エネルギーには関連があるのです! つまりアレニウスの式の B はエネルギーと関連していると推測できるということです。そして反応を起こすためには、最低 ΔE のエネルギーが必要であることから、 B と ΔE との間に関係が見えてきます。これを証明してくれるのがマクスウェル・ボルツマン分布ですが、詳細は割愛します。ボルツマン分布から以下の式が求められます。

$$k = Ae^{-(\Delta E/RT)} \dots d$$

dは、アレニウスの式として高校化学の教科書で紹介されています。ここでRは気体定数(8.315 J ÷ (mol×K))です。bとdより、以下の関係が明らかになります。

$$B = \Delta E/R \dots e$$

反応が起こるために必要な最低のエネルギー活性化エネルギーΔEは、実験的に決定することができるのです。これがアレニウスの式のすばらしい点です。そして化学が『実験の学問』であることが証明された瞬間でもあります。みなさんは、こうした概念を式や原則として学んでいますが、実際には、これらの原則や式は実験によって決定され、また新たな実験を行う際の指針を与えてくれるものなのです！

- ・ 反応温度と活性化エネルギーには、関係はあるでしょうか。

- ・ それぞれの色の持続時間と活性化エネルギーの間には関係はあるでしょうか。

結果：正しいと思う方に丸をつけましょう。

反応温度が活性化エネルギーよりも小さいとき、化学反応は進行(する・しない)。

まとめ：正しいと思う方に丸をつけましょう。

活性化エネルギーとは、化学反応が進行するための(最小・最大)エネルギーを示しています。そのため、このエネルギーよりも大きなエネルギーを反応系中に投入すれば化学反応は進行(します・しません)。この活性化エネルギーΔEが決まれば、dから、反応が進む最低温度を決めることができます(できません)。

また、グラフの切片はlnAなので、計算によってAを求めることができます。Aが求まると、dより(空気酸化・糖の還元反応)における反応速度定数kを求めることができます。反応速度定数kが決まれば、 $v = -[インジゴカルミン][糖]$ となり反応速度そのものを求めることもできます。

反応における活性化エネルギーの役割についてまとめましょう。

④酸素の酸化力と糖の還元力：高校生の今後の研究課題

高校生は、明日も実験を行う予定だよ。明日はこういった内容で実験を行う予定だ。高校生は、自分の思った通りに信号反応を速くしたり遅くしたり、または止めたりできるだろうか？
とても楽しみだね。

・酸素の酸化力

ロイコインジゴカルミンは空気酸化によって、インジゴカルミンに酸化されます。空気の中で、酸化を行うのは酸素の役割です。では、酸素がない場合、他の気体があった場合はどのようなのでしょうか。

・糖の還元力

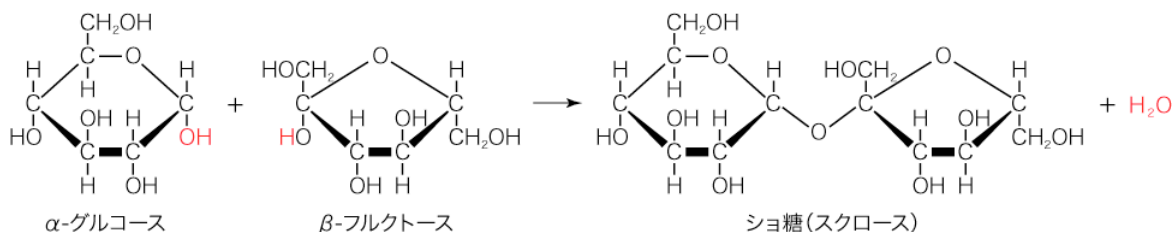
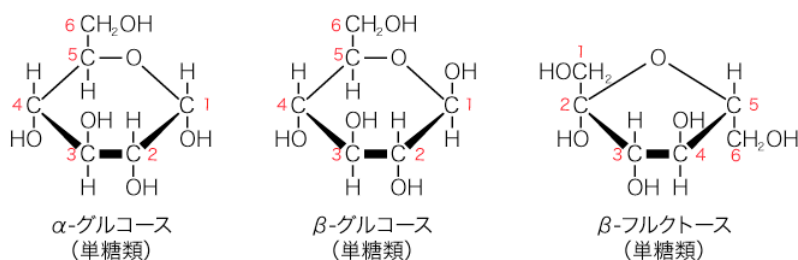
インジゴカルミンは糖の還元力によって、ロイコインジゴカルミンに還元されます。これまではブドウ糖を用いて還元を行ってきましたが、糖の種類によって、還元力はどのように変わるのでしょ
うか。

たとえば、以下の様々な糖では還元力はどのように変わのでしょうか。

単糖類：ブドウ糖(グルコース)、果糖(フルクトース)、ガラクトース、マンノース、リボース

二糖類：砂糖(スクロース)、乳糖(ラクトース)、麦芽糖(マルトース)

多糖類：セルロース、澱粉、グリコーゲン



実感する化学下 NTS 出版より

そして、還元力が違う場合、それは何によって異なるのでしょうか。例えば、ガラクトースを使ったときの反応速度を予想することは可能でしょうか。その場合には、どの糖のデータがあれば、予想できるのでしょうか。

『化学反応を制御する』、これこそ化学の醍醐味です。人類は、ついに自らの手で自然現象を自分たちの『望むように』変更することができるようになりました。しかし、それはまだまだ未熟な方法であり、私たちは『真の自然の姿』を知ることはできないのです。ただし、それを悲観する必要は全くありません。わからないからこそ面白い。まだまだ私たちには『わからないこと』が沢山あるからこそ、科学は発展するのです。

読んでみよう！

青空文庫って知っているかな？ インターネット上で、無料で読める昔の本だ。インターネットに繋がる環境にいる人は、寺田寅彦先生の「科学者とあたま」を読んでみよう。科学者に必要な能力について書いてあるよ。寺田先生に学んだ中谷宇吉郎先生の本もとても面白いよ。科学について普通の人に伝える沢山の本がある。ぜひ読んでみて欲しい。