

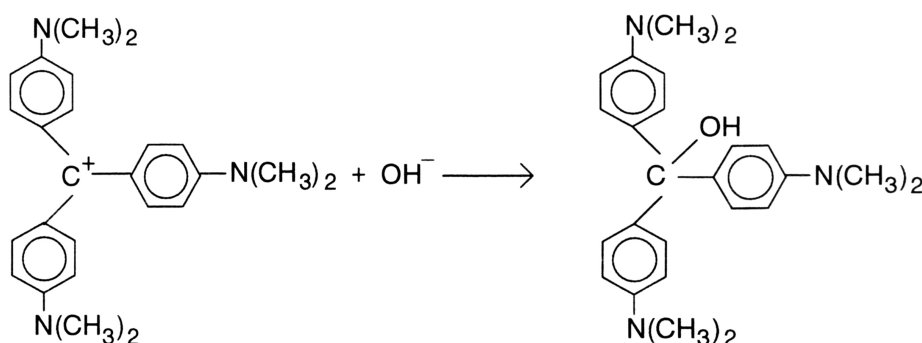
## クリスタルバイオレットと NaOH との反応の反応速度式の決定 (簡易版)

【目的】 クリスタルバイオレットと水酸化ナトリウムとの反応の反応速度の次数、速度定数及び半減期を決定する。

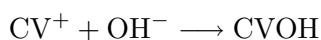
【準備】 LabQuest、Colorimeter、セル (plastic cuvette)、ストップウォッチ (or 時計)、50mL ビーカー (or 100mL ビーカー)、ガラス棒 (攪拌用)、10mL ホールピペット × 2

0.020M NaOH 水溶液 (予めビーカーに量り取ってある)、 $2.0 \times 10^{-5}$  M クリスタルバイオレット ( $C_{25}H_{30}N_3^+Cl^-$ ) 水溶液、純水

【解説】 クリスタルバイオレットと水酸化物イオンとの反応は、次の反応式で示される。



ここで、上記反応式を簡略化する為、クリスタルバイオレットを CV<sup>+</sup> として、



と記すことにする。ここで、CV<sup>+</sup> は紫色であり、CVOH は無色であるので、時間と共に紫色がどのように薄くなっていくかを測定すれば、上記反応の反応速度がどのように表すことができるかが分かる筈である。

この反応の反応速度  $v$  は、

$$v = k[CV^+]^m[OH^-]^n$$

と表すことができる。ここで、 $k$  は反応速度定数で、 $m, n$  は反応の次数であが、OH<sup>-</sup> の濃度がクリスタルバイオレットの濃度の 1000 倍以上大きい場合は、[OH<sup>-</sup>] は、この実験時間中は殆ど変化しないとすることができる。よって、この実験では、クリスタルバイオレットについての次数を決定することにする。

反応が進むと、紫色の反応物 (CV<sup>+</sup>:クリスタルバイオレット) が次第に無色の生成物 (CVOH) に変化することになる。LabQuest に接続した比色計 (Colorimeter) の緑色光 (565nm) を当てて、時間と共にクリスタルバイオレット溶液の吸光度を計測する。ここで、クリスタルバイオレットの吸光度は濃度に比例するとする (Lambert-Beer's Law)。濃度の代わりに吸光度 ( $A$ ) をプロットすることにし、次の 3 つのグラフを描くと、反応速度式の次数  $m$  (0 or 1 or 2) が決定できる。

- (1)  $A$  の時間変化：これが直線のグラフになれば  $m=0$  (0 次反応) となり、 $k=-$ 直線の傾き となる。
- (2)  $\ln A$  の時間変化：これが直線のグラフになれば  $m=1$  (1 次反応) となり、 $k=-$ 直線の傾き となる。
- (3)  $1/A$  の時間変化：これが直線のグラフになれば  $m=2$  (2 次反応) となり、 $k=-$ 直線の傾き となる。

反応速度式の次数  $m$  が決定できれば、反応速度定数  $k$  も半減期  $\tau$  も決定できる。

今回は、反応速度  $v(=-\frac{d[CV^+]}{dt})$ 、単位時間に反応物の濃度がどれだけ減少するかで反応速度を決めることができる) がクリスタルバイオレットの濃度の 1 次式になることを確認して、反応速度定数  $k$  及び半減期  $\tau$  を決定することにする。即ち、

$$-\frac{d[CV^+]}{dt} = k[CV^+]$$

であるとする (ただし、この関係が成り立つことは実験で確認する)。この微分方程式を解くと

$$\int \frac{d[CV^+]}{[CV^+]} = - \int k dt \quad \ln [CV^+] = -kt + C$$

となり、吸光度  $A$  は濃度  $c$  に比例する (即ち、 $A = \epsilon cd$ ) から、

$$\ln A = -kt + C'$$

となり、時間に対する吸光度の自然対数直線の傾きより、反応速度定数  $k$  を決定することができる。

半減期  $\tau$  とは、濃度が  $1/2$  になる迄に要する時間であるが、濃度が  $1/2$  になれば吸光度も  $1/2$  になるので、ある時刻  $t$  に於ける吸光度を  $A$  とすると

$$\ln A = -kt + C' \quad \text{且つ} \quad \ln \frac{A}{2} = -k(t + \tau) + C'$$

よって、

$$\ln A - \ln \frac{A}{2} = k\tau \quad \tau = \frac{\ln 2}{k}$$

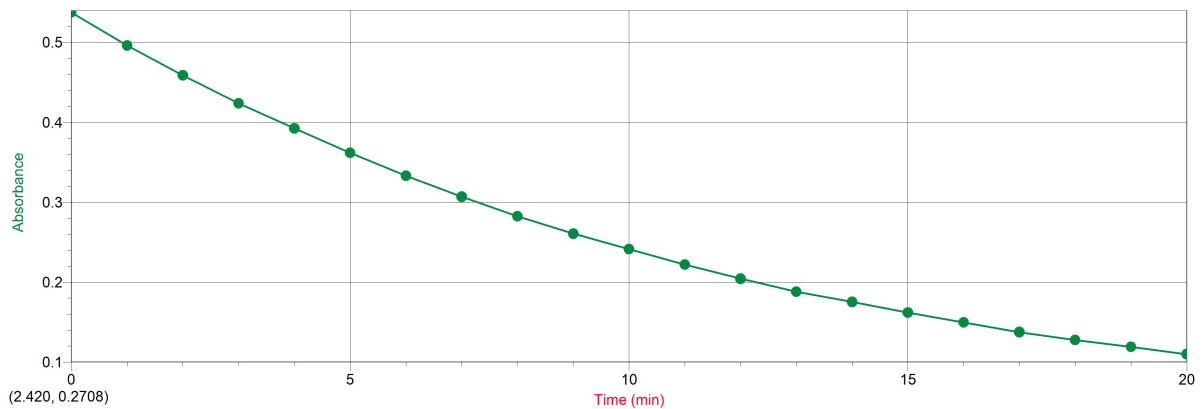
【操作】 (1) 安全ゴーグルを装着する。

- (2) ビーカーにホールピペットを使って 0.020M 水酸化ナトリウム水溶液を 10mL 入れる。注意: 水酸化ナトリウム水溶液は腐食性が大きいので皮膚や衣服に付けないようにすること。
- (3) 比色計 (Colorimeter) を LabQuest に接続する。
- (4) LabQuest の電源を on にし、Sensors - Data Collection をクリックする。暫くすると画面が変わるので、一番上の Mode が Time Based になっている (default 値) ことを確認し、その下の Timing 欄の Length ボックス値を 20 min にし、すぐ右上の interval ボックス値も 1 min/samp に変更した後、 をクリックする。
- (5) セル (Cuvette) に 3/4 ほど純水を入れ、セルに蓋をする。セルの透明な面が濡れていたり汚れたりしている場合は、キムワイプで綺麗に拭き取っておく。セルの透明な 2 面には触れてはいけない。透明な 2 面を光が透過するようにセルを比色計にセットすること。
- (6) 次のようにして、比色計の調整を行う。
  - i 比色計の蓋を開け、セルの透明ではない面の上の部分を持って、比色計にセルをセットする。
  - ii 比色計の < or > ボタンを押して、565nm(緑色)の波長を選ぶ(クリスタルバイオレットの紫色の補色が緑色である)。その下の CAL ボタンを、赤色 LED が点滅するまで押す。赤色 LED の点滅が終了すれば、調整は完了となる。
- (7) 反応を開始させる為に、予めビーカーに量り取ってある 0.020M の NaOH 水溶液 10mL に、 $2.0 \times 10^{-5}$  M のクリスタルバイオレット水溶液をホールピペットで 10mL 加え、ガラス棒でよくかき混ぜ反応液を用意する。注意:クリスタルバイオレットは生体染色剤であるので皮膚や衣服に付けないようにすること。セル (cuvette) に入っていた純水を捨て、セルを少量 (~ 1mL) の反応液で二度共洗いし、セルにその 3/4 まで反応液を注ぎ蓋をする。

- (8) 比色計にセルをセットし、比色計の蓋を閉め、画面左下の緑色のボタン (Start Button) をクリックする。
- (9) 測定が終了したら、をクリックし、ビーカー及びセル内の溶液を所定の容器内に捨てる。
- (10) 次の手順に従って、calculated column を作成し、 $\ln(A)$  の時間化のグラフを作成する ( $A$  は吸光度である)。
- i データメニュー (表のアイコンをクリックする) から、Table をクリックする。上から 2 番目の New Calculated Column をクリックする。
  - ii 暫くすると別の画面に移るので、Name ボックスに「ln Absorbance」(or 「ln A」) と入力し、Units ボックスは空欄のままにし、右下の Equation Type から  $\ln(X)$  を選択する。そして、この下にある Column for X から「Absorbance」を選択し、 ボタンをクリックする。
  - iii グラフメニュー (グラフのアイコン) の Graph をクリックし、Show Graph を選択し、チェックボタンを Graph2 にしてから、Graph Option をクリックする。右下の選択画面の  $\ln A$  にチェックを入れる (これ以外はチェックを外す)。 をクリックすると、 $\ln(A)$  の時間変化のグラフが描かれる筈である。
  - iv グラフ画面の Analyze をクリックし、Curve Fit を選択する。画面が変わり、右上に Fit Equation の選択ボックスが現れる。ここで Linear をクリックし、 をクリックする。グラフ画面に戻るので、ここから直線の傾きを読み取る。
- (11) グラフ画面から、File をクリックし、データファイルに適当な名前を付けて、SD カード or USB メモリをクリックして、LabQuest 本体ではなく、こちらにセーブしておく。

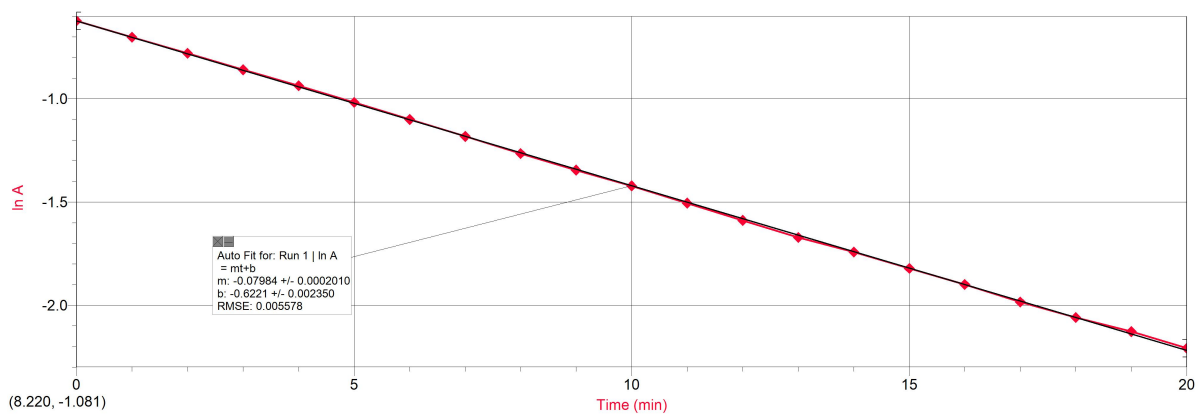
## 実験結果 2010.6.19(SAT) 実施

(M山・M部 班の吸光度 ( $A$ ) の時間変化)



グラフから、吸光度 (濃度に比例) が、 $A=A_0e^{-kt}$  になっていることがわかる。

(M山・M部 班の  $\ln(A)$  の時間変化)



グラフから、 $\ln(A) = \ln(A_0) - kt$  になっていることがわかる。

従って、クリスタルバイオレットと水酸化ナトリウムとの反応の速度式は、クリスタルバイオレットの濃度に対して、NaOHの濃度が極めて大きい場合は、クリスタルバイオレットの濃度  $[CV^+]$  に比例する、

$$-\frac{d[CV^+]}{dt} = k[CV^+]$$

で示される1次式になることが分かった。また、データを解析することで、反応速度定数  $k$  も決定でき、従って、半減期  $\tau$  も決定できる。

実験は、M山・M部班～K良班までの10班で行った。その結果は次の通りである。

班	反応速度定数 $k$	半減期 $\tau$ [min]
M山・M部	0.080	8.7
2	0.077	9.0
3	0.092	7.6
4	0.089	7.8
5	0.089	7.8
6	0.080	8.7
7	0.050	13.8
8	0.096	7.2
9	0.075	9.3
K良	0.074	9.4

実験結果にばらつきが生じたのは、本来、吸光度の測定には、安定するまで一定時間必要であるが、連続的に計測したこと、及び、温度が必ずしも一定にはなっていない（LED光の強さ等が違う為）ことがあげられる。

### 【考察】 K良君の考察

一般の  $n$  次反応に関して、 $n$  を求めるには

$$\frac{da}{a^n} + kt = 0 \text{ より、} \frac{da}{dt} = -ka^{-n}$$

よって、

$$-\ln\left(-\frac{da}{dt}\right) = n \ln a - k$$

であるから、

$$n = -a \frac{d}{da} \left( \ln\left(-\frac{da}{dt}\right) \right)$$

を解析させれば良い。

尚、 $-\frac{dx}{dt} = kx^2$  (2次式) の場合は、

$$\frac{dx}{x^2} = -kdt$$

であるから、

$$-\frac{1}{x} = C - kt \text{ 即ち、} \frac{1}{x} = kt - C$$

となり、時間に対する吸光度の逆数のグラフから、反応速度定数  $k$  が決定できる。