

酸化還元反応を利用した反応速度教材の開発

原田研究室 342327 福元 雪乃

第1章 序論

化学反応の学習において、「反応速度」や「反応速度式」は高校生にとって理解が難しい概念のひとつである。高校化学では、濃度や温度が反応速度に与える影響を学ぶものの、抽象的な式の扱いにとどまり、反応の進行を具体的にイメージしにくいという課題がある。そのため、身近な物質を用いた実験を通して反応の様子を観察し、反応時間を数値として整理する学習活動は、理解を深めるうえで有効であると考えられる。

本研究では、日常生活でもよく知られているビタミンC（アスコルビン酸）とヨウ素（I₂）の反応に着目した。この反応では、アスコルビン酸による還元によってヨウ素の褐色が消失するため、反応の進行を目視で確認しやすい。また、ヨウ素とデンプンの呈色反応を利用することで、反応の終点を明確に判断でき、反応時間を測定しやすいという利点がある。

本研究の目的は、この酸化還元反応を反応速度の学習に応用し、生徒が反応時間の違いから反応の進みやすさを比較・考察できる教材を開発することである。ビタミンCやヨウ素の濃度を変化させた条件で実験を行い、得られたデータをグラフ化する活動を通して、反応速度に対する理解を体験的に深めることを目指す。

第2章 理論的背景

2.1 反応速度

化学反応は、物質が相互に作用して新たな物質へと変化する過程であり、その進行の速さを定量的に表す概念が「反応速度」である。反応速度は一般に、単位時間あたりの濃度変化として定義される。

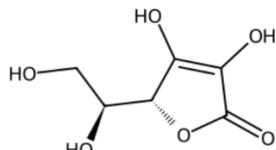
$aA+bB \rightarrow cC+dD$ という化学反応があるとき、反応速度 v は次のように表される。

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \frac{1}{c} \frac{d[C]}{dt} = \frac{1}{d} \frac{d[D]}{dt}$$

ここで反応速度は、反応物の濃度や温度、触媒の有無などに依存する。

2.2 ビタミンC(アスコルビン酸)の化学的性質

ビタミンCは、水溶性ビタミンの一つで抗壞血病因子(antiscorbutic factor)として発見されたことから、抗壞血病効果を有する酸(anti-acorbutic acid)に由来しアスコルビン酸(ascorbic acid)とも呼ばれるようになった。¹⁾ アスコルビン酸は、分子式 C₆H₈O₆、モル質量 176.12 であり、炭素 40.92%、水素 4.58%、酸素 54.51% を含む有機化合物である。²⁾白色または淡黄色の結晶または結晶性粉末で、酸味を有する。光によって徐々に着色し、乾燥状態では比較的安定であるが、水溶液中では不安定である。また、水やエタノールには可溶であるが、エーテルやベンゼンには不溶である。³⁾アスコルビン酸は熱やアルカリに不安定であり、紫外線や銅・鉄などの金属イオンによって容易に分解される。⁴⁾その分子構造は、4つの炭素原子と1つの酸素原子からなる環構造を持ち、炭素-炭素間に二重結合を有する。このため酸化されやすく、優れた抗酸化剤として作用する。⁵⁾ビタミンCとして生理活性を示すのはL-体のアスコルビン酸であり、食品添加物としては酸化防止剤として広く利用されている。



ビタミンCの構造式⁶⁾

2.3 時計反応

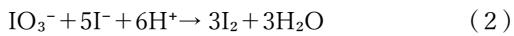
反応開始から一定時間の経過後、溶液が突然に変色し、沈殿を生じるような現象を示す反応は時計反応と呼ばれる。⁷⁾ Shakhshiri は、そのメカニズムを「誘導期間 (clock period)」と「警報 (alarm)」の二段階から成ると説明している。時計反応では、反応混合溶液を調製してからしばらくの間、見かけ上は変化が起こらない誘導期間が存在する。しかし、この間にも溶液中では化学反応が進行しており、ある条件に到達すると、溶液が突然に変色する。これは、目覚まし時計に例えることができる。時計が鳴るまで内部の機構は見えないが、ベルが鳴ることで動作していたことが分かるのと同様に、発色は誘導期間中に進行していた反応によって条件が整ったことを示す合図となる。

時計反応は、滴定操作にも類似している。滴定では、指示薬の変色をもとに化学種を加えていくが、時計反応における誘導期間は滴定過程、発色は滴定終点に相当する。すなわち誘導期間は、混合溶液中のある化学種が一定量消費されるまで進行する時間を示す。時計反応は多くの実験書および化学教育の文献で紹介され、視覚的な反応観察を通して反応速度の概念を理解させる教材として活用されている。

特に、Landolt のヨウ素時計反応は、反応速度が温度や濃度に依存することを明確に示す実験としてよく知られている。

2.4 Landolt ヨウ素時計反応について

Landolt によるヨウ素時計反応は、 KIO_3 と $NaHSO_3$ を反応系に用いることで観察できる典型的な時計反応であり、多くの化学実験書⁷⁾に掲載されている。反応系にはデンプンが加えられており、生成したヨウ素がデンプンと結合すると濃い青紫色を示すことから、反応が進行した瞬間を非常に明確に確認できる特徴をもつ。まず、デンプンを含む $NaHSO_3$ 溶液に KIO_3 水溶液を加えると、溶液中では次に示す一連の酸化還元反応が段階的に進行する。⁸⁾

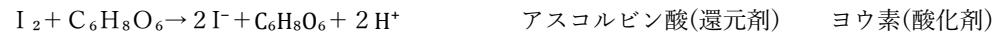


はじめに起こる(1)の反応では、 $NaHSO_3$ が還元剤として作用し、ヨウ素酸イオン IO_3^- を還元してヨウ化物イオン I^- を生成する。同時に、 $NaHSO_3$ 自身は酸化されるため、溶液中には H^+ が増加する。この生成した H^+ が次の反応に必要であり、十分な濃度に達しなければ(2)の反応は起こらない。 H^+ がある一定量まで蓄積すると、反応(2)が急速に進行し、 I_2 が一挙に生成される。生成したヨウ素は直ちにデンプンとヨウ素デンプン反応を起こすため、目視で濃い青紫色の呈色として確認できる。この色の変化が、時計反応における「反応開始」の合図となる。

このように、反応開始までの時間、すなわち誘導期間は、溶液中で H^+ が十分に蓄積するまでに要する時間に相当する。たとえば、反応混合溶液に最初から硫酸(H_2SO_4)を数滴加えた場合、 H^+ の濃度が最初から高いため、ほぼ瞬間に(2)の反応が進行し、すぐに呈色が見られる。これは誘導期間が H^+ 濃度に強く依存していることを示している。同様に、 $NaHSO_3$ の濃度が高い場合には、(2)の反応が速く進むため H^+ が早く蓄積し、反応の誘導期間は短くなる。このように、Landolt のヨウ素時計反応は、反応条件の違いが誘導期間に直接影響することを示す視覚的な教材として教育的価値が高い。

2.5 本研究で扱う反応系

本研究で扱う反応系は、アスコルビン酸によるヨウ素の還元反応($I_2 \rightarrow I^-$)、過酸化水素によるヨウ化物イオンの再酸化反応($I^- \rightarrow I_2$)、および生成したヨウ素とデンプンの錯形成反応によって構成される。



アスコルビン酸は強い還元剤であり、初期に存在する I_2 を速やかに I^- に還元して溶液を無色に保つ。また、アスコルビン酸が系中に残存している間は、過酸化水素によって後から生成した I_2 もすべて還元されるため、ヨウ素デンプン反応は起こらない。アスコルビン酸が完全に消費されたのちに過酸化水素による酸化反応が優勢となり、 I_2 が溶液中に蓄積する。蓄積した I_2 がデンプンとの錯体形成によって急激な青紫色の呈色が生じる。本研究では、この呈色に至るまでの時間、すなわち誘導時間を反応速度の指標として扱い、アスコルビン酸濃度との関係を検討する。

第3章 実験方法

3.1 使用試薬

本研究で用いた主な試薬を以下に示す。

- ・アスコルビン酸(ビタミンC)：市販の健康食品 DHC 社製ビタミンCパウダー(含有量：ビタミンC 1500 mg)
- ・ヨードチンキ：日本薬局方に準拠した第3類医薬品「日本薬局方ヨードチンキ」(含有成分：ヨウ素及びヨウ化カリウム含有エタノール溶液)を用いた。
- ・過酸化水素：市販のオキシドール(株式会社セリア製、過酸化水素 3wt% 水溶液)を使用した。いずれも一般的に入手可能な市販製品であり、特別な試薬を必要としないことから、高校化学の教材として実施可能な点に利点がある。

3.2 使用装置

実験で使用した主な装置は以下の通りである。

- ・ビーカー(100ml、500ml)
- ・メスシリンドー(25ml)
- ・ガラス棒
- ・電子天秤(0.01g 精度)
- ・駒込ピペット

3.3 溶液調整と実験手順

本研究では、ビタミンC、ヨードチンキ、および過酸化水素水を用いたヨウ素時計反応を観測するため、以下の3種類の溶液を調整した。⁹⁾

(1)①液(ビタミンC - ヨウ素混合液)

それぞれの濃度のビタミンCをヨードチンキ 25ml に溶解し、蒸留水を加えて 250ml とした。

$$\text{ヨウ素濃度} : \frac{\frac{3 \times \frac{25}{100}}{253.8}}{\frac{250}{1000}} = 1.18 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\langle \text{濃度1} \rangle \text{ ビタミンCパウダー} 550 \text{ mg} \quad \text{ビタミンC濃度} : \frac{\frac{0.55}{176.1}}{\frac{250}{1000}} = 1.25 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\langle \text{濃度2} \rangle \text{ ビタミンCパウダー} 600 \text{ mg} \quad \text{ビタミンC濃度} : \frac{\frac{0.60}{176.1}}{\frac{250}{1000}} = 1.36 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\langle \text{濃度3} \rangle \text{ ビタミンCパウダー} 700 \text{ mg} \quad \text{ビタミンC濃度} : \frac{\frac{0.70}{176.1}}{\frac{250}{1000}} = 1.59 \times 10^{-2} \text{M}$$

$$\langle \text{濃度4} \rangle \text{ ビタミンCパウダー} 750 \text{ mg} \quad \text{ビタミンC濃度} : \frac{\frac{0.75}{176.1}}{\frac{250}{1000}} = 1.70 \times 10^{-2} \text{M}$$

・ビタミンC量の設定理由

本研究では、ビタミンC(アスコルビン酸)の量を 550 mg から 750 mg の範囲で変化させて実験を行った。この範囲は、予備実験の結果および反応の観察性を考慮して設定したものである。予備実験において、ビタミンCを 1500 mg 用いた場合には、ヨウ素がアスコルビン酸によって過剰に還元され、過酸化水素を加えた後もヨウ素が蓄積せず、ヨウ素デンプン反応による呈色が観察されなかった。

520 mg のとき、①液でヨウ素と同じ濃度になるため、今回の最小濃度は 550 mg とする。また、750 mg を超える条件では、誘導時間が過度に長くなる、あるいは実験時間内に呈色が起こらない可能性があり、測定の再現性や実験全体の操作性が低下すると考えられた。特に教育現場での活用を想定した場合を想定しているため、反応時間が長くなりすぎることは、学習活動として適切ではない。

以上より、本研究では、ヨウ素デンプン反応が明確に観察でき、かつ誘導時間の違いを比較しやすい条件として、ビタミン C 量を 550mg から 750 mg の範囲に設定した。この範囲においては、反応の進行が時間変化として把握しやすく、反応条件による違いを生徒が直感的に理解しやすいと考えられる。

(2) ②液(過酸化水素 - デンプン溶液)

過酸化水素水 25ml と片栗粉 5g を混和し、蒸留水を加えて全量を 250ml とした。

$$\text{過酸化水素濃度} : \frac{\frac{34}{1000}}{\frac{250}{1000}} = 8.82 \times 10^{-2} \text{M}$$

調整した①液および②液をそれぞれ 30ml ずつビーカーに取り、同時に混合した。混合後、溶液が青紫色を呈するまでの時間をストップウォッチで測定した。この操作を 3 回繰り返し、時間の再現性を確認した。得られた反応時間の平均値を、各条件における誘導期間として解析に用いた。

3.4 安全対策

本研究では、ヨードチンキ、過酸化水素水(3 wt%)、エタノールを含む溶液など、皮膚刺激性をもつ試薬を取り扱うため、以下の安全対策を講じる必要がある。

(1) 実験中の防護具の着用

実験中は、保護眼鏡、白衣を着用した。特に、ヨードチンキは衣服や皮膚に付着すると着色が残るため、白衣の着用を徹底した。手に色が付着することもあったため、気になる場合は、手袋を着用することを推奨する。

(2) 換気の確保

ヨードチンキは揮発性のあるエタノールを含むため、実験は換気のいい場所で行った。

(3) 廃液処理

本実験で生じた廃液には、ヨウ素、ヨウ化物イオン、過酸化水素およびアスコルビン酸の反応生成物が含まれている。これらのうち、ヨウ素は環境中へ直接排出することが望ましくないため、廃液処理に際しては還元処理を行った。具体的には、実験終了後の廃液にアスコルビン酸水溶液を少量ずつ加え、溶液の褐色または青紫色が完全に消失するまで攪拌した。これにより、溶液中のヨウ素はすべてヨウ化物イオンへ還元されたことを確認した。無色となった廃液は、十分に希釀した後、大学の実験廃液処理基準に従って処理した。

また、過酸化水素を含む廃液については、反応終了後に時間をおくことで自然分解させ、水と酸素に分解したことを確認した。デンプンおよびアスコルビン酸の反応生成物については、少量であり環境への影響が小さいことから、希釀後に適切に処理した。以上の処理を行うことで、本実験における廃液は安全に処理できることを確認した。

第4章 実験結果

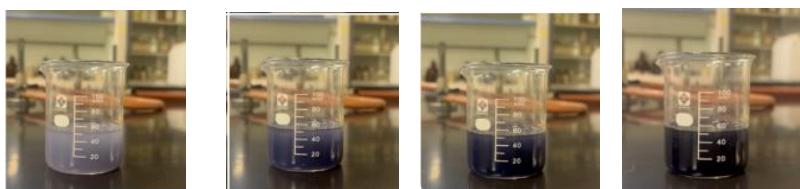


②液に①液をそそぎ入れる様子



混合した溶液

実験中の色の変化



(1)パターン1 ビタミンC550 mg

1回目	32.7秒
2回目	33.3秒
3回目	38.1秒
平均	34.7秒

(2)パターン2 ビタミンC600 mg

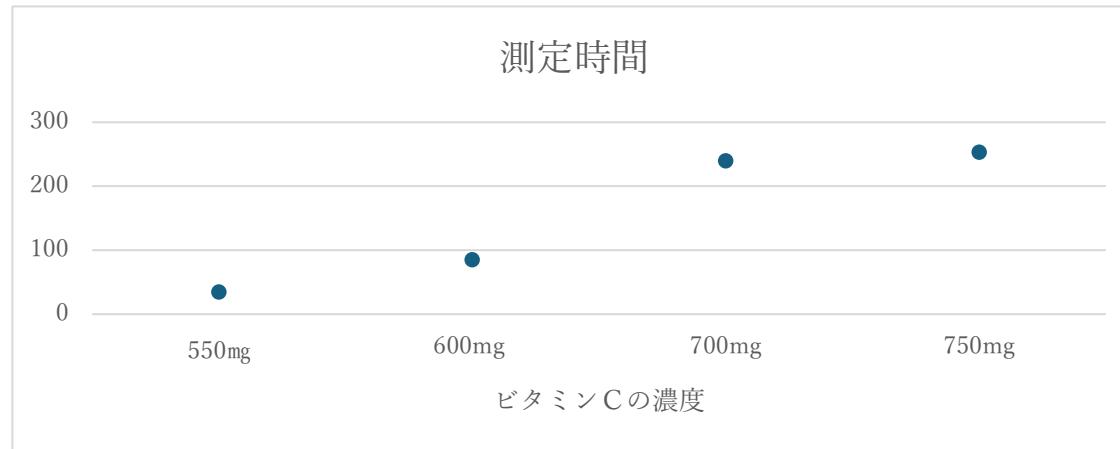
1回目	82.9秒
2回目	88.7秒
3回目	83.2秒
平均	84.9秒

(3)パターン3 ビタミンC700 mg

1回目	236.1秒
2回目	234.8秒
3回目	247.3秒
平均	239.4秒

(4)パターン4 ビタミンC750 mg

1回目	247.2秒
2回目	254秒
3回目	258.3秒
平均	253.2秒



本実験では、ビタミンC（アスコルビン酸）の濃度を変化させた条件で、呈色が確認されるまでの反応時間を測定した。その結果、アスコルビン酸濃度が高くなるにつれて、呈色に至るまでの時間が長くなる傾向が見られた。このことから、アスコルビン酸濃度の違いが反応の進行に影響を及ぼしており、濃度と反応速度との関係を反応時間の変化として捉えることができたと考えられる。

一方、得られた反応時間を用いて反応速度定数を算出したところ、各濃度条件において異なる値が得られ、一定のばらつきが確認された。この要因として、実験中の温度変化や溶液の混合状態の差異に加え、呈色の終点を目視により判断したことによる誤差の影響が考えられる。特に、ヨウ素デンプン反応による色の変化は緩やかに進行する場合もあり、呈色開始の判断基準が測定者によって異なることが、結果のばらつきにつながった可能性が高い。また、本反応系は複数の反応過程を含んでいるため、単一反応として速度論的に厳密な解析を行うことが難しい点も、本実験の限界として挙げられる。過酸化水素による再酸化反応や溶液中のpH変化などが同時に進行しており、これらの影響を個別に評価することは、本研究の条件下では困難であった。

以上の結果から、本実験は濃度と反応速度との関係を定性的に理解する教材としては有効であるといえるが、反応速度定数を定量的に扱うためには、測定条件の統一や終点判定方法の改善など、実験精度を向上させる必要がある。授業での活用を想定した場合には、温度条件の管理や測定手順の簡略化を行い、生徒間の測定誤差を小さくするための工夫が、今後の課題として挙げられる。

第5章 授業への適用検討

5.1 指導案

	・学習活動	時間 配当	学習 形態	指導上の留意点	評価規準（評価方法）
導入	1 ヨウ素デンプン反応を演示し、時計反応の映像を見せる。	5	一斉	○生徒の興味関心をひくために、時計反応を見せる。	
展開	2 実験の概要を説明し、反応時間とビタミンCの濃度との関係性を予想する。	10	一斉 ↓ 小集団	○実験で扱う反応経緯の説明を行い生徒の理解促進をはかる。	学習した知識をもとに実験結果から考察を導くことができる。[知]
	3 実験を行い、結果をエクセルのグラフに作成する。	20	小集団	○生徒が実験を円滑に行わせるために机間指導を行う。	
	4 実験結果から、反応に掛かる時間と、濃度の差を考察する。	10	小集団 一斉	○実験結果を表にまとめさせ生徒自身が濃度と反応時間の関係に気づくよう指導する。	

まとめ	6 本時を振り返る。	5	小集団	○理解を深めるために 周りと考えを共有させる。	
-----	------------	---	-----	----------------------------	--

5.2 学習効果の理論的評価

本研究で扱ったビタミンCとヨウ素を用いた反応系は、高校2年生化学「反応の速さとしくみ」において、概念理解の中心となる教材として活用できる可能性がある。本単元では、反応速度と反応条件との関係を学習するが、生徒にとっては濃度と反応の進み方の関係を具体的に捉えることが難しい場合が多い。その点、本反応は反応の進行が色の変化として明確に観察できるため、反応速度の違いを直感的に理解しやすい教材であると考えられる。

本教材では、ビタミンC溶液の濃度を変化させることで、呈色に至るまでの反応時間の違いを比較できる。このことから、「濃度の違いによって反応時間が変化する」という反応速度の基本的な考え方を、実験結果に基づいて理解させることが可能である。また、ヨウ素デンプン反応による明確な呈色を反応の終点とすることで、反応時間の測定が容易であり、生徒がデータを扱いやすい点も利点である。

さらに、本教材で扱うビタミンCとヨウ素の反応は、教科書で扱われる代表的な酸化還元反応であるが、実際の反応を観察する機会は多くない。本実験は、教科書の知識と実際の化学反応を結び付けて理解させる効果が期待できる。また、使用試薬が身近で比較的安全性が高く、生徒主体の実験として実施しやすい点も特徴である。

一方で、本反応系は還元反応と再酸化反応の二段階から成るため、反応の全体像を理解しにくい可能性がある。この点については、反応過程を模式図などで整理し、呈色までの間にも反応が進行していることを丁寧に説明する必要がある。本研究では授業実践を行っていないが、以上より、本教材は反応速度の理解を促す教材として有効であると考えられる。今後は、学習プリントや指導案と組み合わせた授業展開について検討することが課題である。

第6章 結論

本研究では、ビタミンC（アスコルビン酸）とヨウ素の反応を題材として、反応速度の学習に応用可能な教材の開発を目的とした。アスコルビン酸濃度の違いによって呈色に至るまでの反応時間が変化する点に着目し、その教育的有効性を検討した。

その結果、アスコルビン酸によるヨウ素の還元反応、過酸化水素によるヨウ化物イオンの再酸化反応、およびヨウ素デンプン反応からなる反応系において、反応の進行を色の変化として明確に観察できることが確認された。呈色までの誘導時間はアスコルビン酸濃度に依存して変化し、反応条件による反応の進み方の違いを比較できることが明らかとなった。

また、本反応系は身近で安全性の高い試薬を用い、反応の終点が視覚的に分かりやすいことから、高校化学「反応の速さとしくみ」における教材として活用できる可能性が示された。一方で、反応が複数の過程から成るため、理解を促すためには説明や資料の工夫が必要である。今後は、指導案の改良を通して、授業での活用方法を検討することが課題である。

第7章 参考文献

- 1) 日本ビタミン学会 編集 "ビタミン辞典"、朝倉書店、P.354、1996
- 2) 日本薬学会ホームページ <http://www.pharm.or.jp/dictionary/wiki.cgi> 2010 年 1 月 27 日アクセス
- 3) Maryadele J. O' Neil "THE MERCK INDEX 14th"、MERCK & CO., Inc.P.136、2006
- 4) 川城巖 藤井清次 著 "新版 食品添加物ハンドブック"、光生館、P.19、1978
- 5) John Emsley 著 渡辺正 訳 "「化学物質」恵みと誤解"、丸善 P.74、2005
- 6) J-GLOBAL アスコルビン酸
- 7) 須賀恭一・鈴木皓司・戸澤満智子 著 "化学実験－基礎と応用－"、東京教学社、 P.152、1985.
- 8) 時計反応を用いた還元剤の定量測定方法の開発 畠山洋一 著
<http://hirosaki.nii.ac.jp.>
- 9) SCIENCE BUDDIS
https://www.sciencebuddies.org/science-fair-projects/project-ideas/Chem_p091/chemistry/iodine-clock-reaction-kinetics