

過酸化水素の分解速度について

富 樫 勇 巳*

この研究は、銅、鉄などの金属イオンを主体とした液体触媒による過酸化水素の分解反応速度について検討したものである。その結果、とくに鉄ミョウバン触媒は、活性化エネルギーが17kcal/mol程度であり、反応次数が、触媒濃度や反応温度にかかわらず一定値を示すことから、反応速度の教材化に好適であると報告している。

また、溶媒効果は、溶媒の求核性と溶解パラメーターの関係で検討したが、金属イオンの荷電量とイオン半径の大きさが溶媒和の強さに大きな影響をおよぼすと述べている。

1 はじめに

反応速度を支配する重要な要因は、反応系の温度、濃度、触媒および溶媒などである。

本研究は、これらの支配要因と反応速度との関係について、小・中・高校のいずれでも扱っている過酸化水素の分解反応をとり上げて検討したものであり、この反応を教材化するための基礎資料を得ることを目的として行ったものである。

従来、この反応の触媒としては、おもに二酸化マンガンが使われてきている。しかし、この触媒は、¹⁾危険性もあり、事故例も多く報告されている。一方、金属イオンも、この反応に触媒作用をもつといわれている。²⁾

そこで、筆者は、水溶媒における二酸化マンガン、塩化第二銅水溶液をはじめとする、多数の固体・液体触媒の効果をしらべた。つぎに、種々の液体触媒を使って、触媒濃度や温度による反応次数、速度定数、活性化エネルギーを測定した。さらに、水-アセトン溶媒を用い同様な測定をすると共に、溶媒の求核性と溶解パラメーターの関係をもとめ、検討を加えた。

その結果、塩化第二鉄・鉄ミョウバン水溶液などの液体触媒が、小・中学校における酸素の製法、および高校における反応速度の素材として有効であることを知り得た。

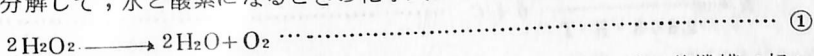
以下、研究の概要について報告する。

2 理 論

過酸化水素の分解機構及び反応速度における理論は、次に述べるとおりである。

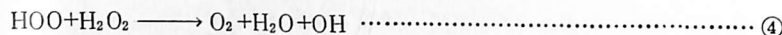
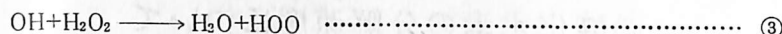
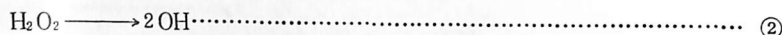
(1) 過酸化水素の分解機構と触媒作用

過酸化水素が分解して、水と酸素になるときの化学式は、一般に①で表わされる。



過酸化水素が熱分解をうけるとき、その速度は緩慢であり、次のような遊離基機構で起こる。³⁾

* 理科長期研修員（村上市理科教育センター、村上市立村上小学校）



この反応の律速段階は②であり、かなり大きな活性化エネルギーが必要といわれている。したがって触媒は、②の段階で作用することになる。

(2) 反応速度 (v)

反応物質である過酸化水素の濃度 c は、分解反応時間 t とともに減少する。 t_m 時間後の過酸化水素の濃度を c_m とするとき、分解反応速度 v_m は、 t と c の関係を示したグラフの点 (t_m, c_m) における接線の勾配から求められ、次式で与えられる。⁴⁾

$$v_m = -dc_m/dt_m \cdots\cdots\cdots\text{⑤}$$

(3) 反応次数 (n) と速度定数 (k)

反応速度が、反応物質の濃度の数乗に比例するならば、過酸化水素の分解反応は1分子反応とみなされるので、反応速度 v と反応次数 n の間には、次の速度式が成り立つ。⁴⁾

$$v = kc^n \cdots\cdots\cdots\text{⑥}$$

⑥式の両辺の対数を取り、変形すると、⑦式となる。

$$\log v = n \log c + \log k \cdots\cdots\cdots\text{⑦}$$

したがって、反応次数 n は、 $\log v$ と $\log c$ のグラフの勾配として与えられる。

また、速度定数 k は、反応物質の濃度 c が1のときの速度値をいい、⑦式のグラフで $\log c = 0$ における切片 $\log k$ の真数として与えられる。

(4) 活性化エネルギー (E_a)

活性化エネルギーは、Arrheniusの経験式⁵⁾の対数をとった⑧式に従い、 $\log k$ と $1/T$ のグラフ(アレニウスプロット)を描けば、その直線の勾配から求めることができる。

$$\log k = -\frac{E_a}{2.303 \cdot R} \cdot \frac{1}{T} + \log A \cdots\cdots\cdots\text{⑧}$$

ここで、 T は絶対温度、 A は頻度因子である。

(5) 溶媒の求核性 (N) と溶解パラメーター (δ)

過酸化水素の分解反応では、溶媒のイオン化能力 Y を無視できるので、溶媒の求核性 N は、Winsteinの式から、次のようにあらわせる。

$$\log k/k_0 = N \cdots\cdots\cdots\text{⑨}$$

ここで、 k_0 は、規準とする溶媒による速度定数、 k は任意の溶媒による速度定数である。

また、Herbrandsonによると、溶媒の求核性 N と溶解パラメーター δ との間には、⑩式が成り立つ。⁶⁾

$$N = \frac{A}{2.303 \cdot R \cdot T} \cdot \delta + C \cdots\cdots\cdots\text{⑩}$$

ここで、 R は気体定数、 T は温度、 A 及び C は反応の種類、条件による定数である。

⑩式より、溶媒和の強さは、 δ と N のグラフの勾配から知ることができる。

なお、溶解パラメーター δ は (溶媒のモル蒸発熱 / モル体積) の平方根である。

3 実験

(1) 実験の方法

実験は、図1の装置を組み立て、次の手順で行った。

- ・ 二又試験管の一方の脚に、 1 mol/l の過酸化水素水 (市販の30% 過酸化水素水を10倍に希釈し、 KMnO_2 の滴定で、ファクターを決定したもの) 10 ml をとり、他方の脚に、一定濃度に調製した触媒 5 ml をとる。
- ・ 二又試験管を恒温水槽に入れ、反応物質を目的の温度にする。
- ・ 二又試験管と気体ビュレットを接続し、水だめの位置操作により、ビュレット内の水面を0に合わせ、ピンチコックを閉じ、気密にする。
- ・ 二又試験管内の両液を混合し、0.5から1分間ごとに発生する酸素量を測定する。これを10分間行う。
- ・ 実験時における室温、水蒸気圧、大気圧を記録する。

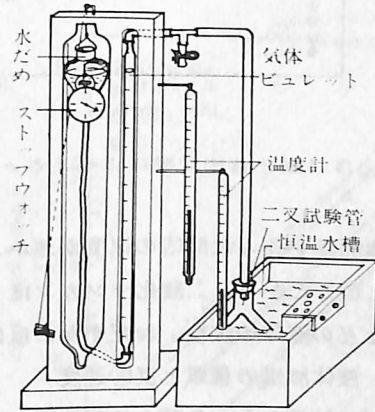


図1 実験装置

(2) 結果の処理

(a) 反応時間 (t) における過酸化水素濃度 (c)

反応時間に伴い発生した酸素量を、STP状態の体積に換算して、分解した過酸化水素量を算出し、(はじめの過酸化水素量 - 分解した過酸化水素量) をもとにして、反応溶液 15 ml 中の反応時間 t における過酸化水素濃度 c を求めた。

(b) 反応速度 (v)、反応次数 (n)、速度定数 (k)、活性化エネルギー (E_a)

理論 (2)、(3)、(4) に従い、グラフより求める。

4 実験結果とその考察

(1) 触媒の種類と分解反応速度

(a) 固体触媒と液体触媒

触媒としては、金属およびその酸化物などの非水溶性の化合物 (固体触媒) と、水溶性の金属塩 (液体触媒) を使用した。

各触媒 (0.2 mol/l) を 5 ml とり、過酸化水素水 (1 mol/l 、 $f=1.14$) 10 ml と 30°C で反応させた。

そのときの反応時間 t と過酸化水素濃度 c の変化を、図2、図3に示す。

図2、図3より、平均反応速度 \bar{v} を求め、表1、表2にまとめた。

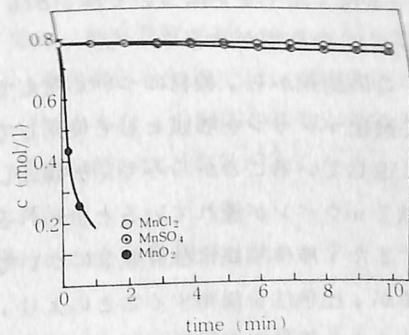


図2 マンガン化合物触媒における t と c

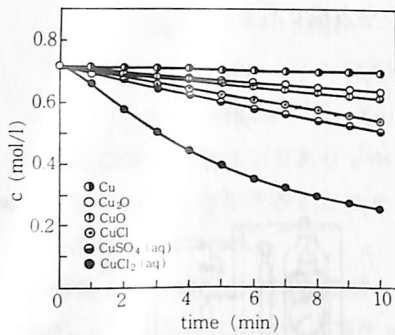


図3 銅化合物触媒による t と c

液体触媒を使った反応の速度が速かった。

このことから、二酸化マンガンは、過酸化水素の分解反応における強力な触媒と言えるが、塩化第二銅などの液体触媒も、おだやかに反応を進める有効な触媒といえる。

(b) 液体触媒の種類と反応速度

(a)の結果から、各種の液体溶媒について、その作用を調べてみた。実験に用いた金属イオンは、12種類である。

触媒の濃度は、いずれも 0.2 mol/l とし、 1 mol/l ($f=1.16$) の過酸化水素水と、温度 30°C で反応させた。この反応において、反応開始後1分間の平均反応速度を求め、表3に表わした。また、表4は、金属イオンと同様な操作により求めた陰イオンのちがいによる反応速度である。

金属イオンでは、 Fe^{3+} 、 Cu^{2+} が優れた触媒作用を示すが、 Co^{2+} 以下 Ni^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Si^{2+} 、 Na^+ 、 Al^{3+} は、ほとんど触媒作用を示さなかった。

また、陰イオンについては、 SO_4^{2-} より Cl^- の作用が大きかった。

この結果から、教材について考えてみると、過酸化水素水からの酸素の製法では、反応の最も激しい二酸化マンガンに触媒として使用しているが、この実験の事故例が、小・中学校において年間約10件に達していることからみて、触媒としては、むしろ操作や安全性の面から、塩化第二鉄や塩化第二銅、鉄ミョウバンが優れていると思われる。

また、液体触媒は触媒概念についての扱いで、反応前後の質量の比較ができないとの欠点も考えられるが、比色法を採用することにより、解決できるものと思う。

また、高校化学における反応速度を取り扱う素材としても、反応の速すぎる二酸化マンガンは、触媒としては不相当であり、反応速度が適当で、しかも進行の状態をとらえやすい上述の液体触媒が有効であるといえる。

表1 Mn化合物による反応速度 \bar{v} ($10^{-1} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$)

触 媒	固体触媒	液 体 触 媒	
	MnO_2	MnSO_4	MnCl_2
反応速度 \bar{v}	9.50	0.08	0.01

表2 Cu化合物による反応速度 \bar{v} ($10^{-1} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$)

触 媒	液体触媒		固 体 触 媒			
	CuCl_2	CuSO_4	CuCl	CuO	Cu_2O	Cu
反応速度 \bar{v}	0.62	0.27	0.16	0.09	0.07	0.02

マンガン化合物においては、液体触媒による反応にくらべて、一般に使用されている固体触媒の二酸化マンガンの急激な反応を示す。一方、銅化合物では、固体触媒による反応よりも

表3 金属イオンの種類と反応速度 \bar{v} ($10^{-1} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$)

触 媒	塩 素 イ オ ン				
	Fe^{3+}	Cu^{2+}	Co^{2+}	Ni^{2+} Mn^{2+} Na^+ Al^{3+}	
反応速度	4.70	3.83	0.12	非常に小さい	

表4 陰イオンの種類と反応速度 \bar{v} ($10^{-1} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$)

触 媒	鉄イオン Fe^{3+}		銅イオン Cu^{2+}		Mnイオン Mn^{2+}	
	Cl^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}	Cl^-	SO_4^{2-}
反応速度	4.70	1.45	3.83	0.51	0.1	以下

(2) 触媒の濃度と反応次数, 速度定数

ここでは, 過酸化水素の分解反応における触媒として, 液体触媒である鉄ミョウバン, 塩化第二鉄, 塩化第二銅水溶液を用い, 触媒の濃度変化における反応次数および速度定数を算出し, 検討を加えた。

(a) 鉄ミョウバン触媒について

鉄ミョウバンの濃度を 0.1 mol/l から 0.6 mol/l の間で調製し, 1 mol/l ($f=1.16$) の過酸化水素水を温度 20 °C で反応させた。

反応時間と反応物質の濃度変化のグラフより, 反応物質の濃度 c における反応速度 v を接線の勾配から求め, $\log v$ と $\log c$ の関係を図 4 に示した。

また, 図 4 の直線の勾配から反応次数 n , $\log c=0$ ($c=1$) におけるグラフの切片から速度定数 k を求め, 表 5 にまとめた。

表 5 鉄ミョウバン触媒の濃度による反応次数と速度定数

触媒濃度 C	0.1	0.2	0.4	0.6
反応次数 n	1.15	1.07	1.11	1.07
速度定数 k	0.42	0.51	0.65	0.73

鉄ミョウバンを触媒とした反応においては, 反応次数は, 触媒の濃度変化によらず一定であり, その値は約 1 とみられることから, 1 次の反応といえる。一方, 速度定数は, 触媒の濃度変化によって変化し, 濃度が高いほど大きくなっている。

(b) 塩化第二銅, 塩化第二鉄触媒について

鉄ミョウバン触媒と同じ方法で求めた塩化第二銅および塩化第二鉄触媒の触媒濃度と反応次数および速度定数を表 6, 表 7 に表わした。

表 6 塩化第二銅触媒の濃度による反応次数と速度定数

触媒濃度 C	0.2	0.4	0.6	0.8
反応次数 n	1.48	1.48	1.52	1.66
速度定数 k	1.34	3.35	5.82	11.22

表 7 塩化第二鉄触媒による反応次数と速度定数

触媒濃度 C	0.1	0.2	0.4	0.6
反応次数 n	1.07	1.23	1.88	2.05
速度定数 k	1.64	2.17	4.68	5.48

また, 反応速度は, 触媒濃度の変化により, 急激な変化を示している。

塩化第二鉄触媒によるこれらの変化は, 触媒としての反応機構へのかかわり方が, 鉄ミョウバンや塩化第二銅とかなり異なっていることをあらわすものである。

高校化学における反応速度の素材としてみると, 触媒濃度が変わっても反応次数が一定であり, しかも一次反応を示し, かつ, 反応物質濃度と反応速度が比例する鉄ミョウバン触媒は, 後述の活性化エネルギー, 溶媒効果とあわせて, 充分活用でき, 有効と思われる。

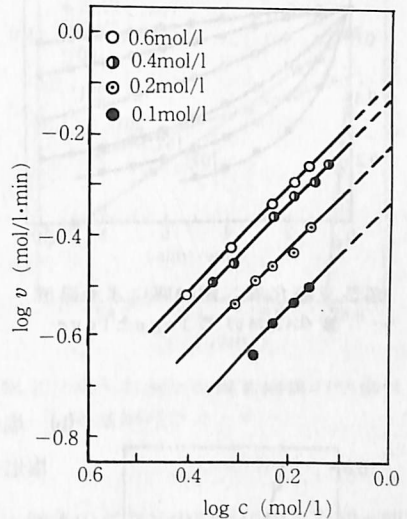


図 4 鉄ミョウバン触媒の濃度変化における $\log v$ と $\log c$

塩化第二銅触媒による反応次数は, 触媒の濃度変化によらず一定であり, 1.5 次反応とみられる。一方, 速度定数は, 触媒濃度が高いほど大きくなる。

塩化第二鉄触媒では, 触媒濃度の変化にともなって反応の次数が変化し, 濃度が高いほど次数が高くなる。

(3) 温度と反応速度

(a) 塩化第二銅触媒について

図5は、反応温度10℃から30℃において、塩化第二銅(0.5mol/l)を触媒として、1mol/l ($f=1.04$)の過酸化水素水を分解したときの $\log v$ と $\log c$ の関係を示したものである。

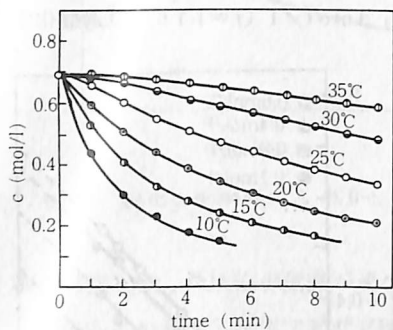


図5 塩化第二銅触媒による温度変化における $\log v$ と $\log c$

図5より求めた反応次数と速度定数を表8にあらわす。

表8 塩化第二銅触媒における反応次数と速度定数

反応温度℃	10	15	20	25	30
反応次数 n	1.54	1.66	1.56	1.48	1.54
速度定数 k	0.65	1.34	2.28	3.80	5.62

塩化第二銅触媒による反応次数は、温度変化によらず一定であり、触媒の濃度変化時と同様に、1.5次であると考えられる。

また、速度定数は、反応温度が10度上がるごとに、約3倍になっている。

表8のアレニウスプロットが、図6である。勾配より活性化エネルギーを求めると、その値 E_a は、16.5 kcal/molであった。

(b) 塩化第二鉄触媒について

塩化第二銅触媒と同様な処理をして、表9を得た。

表9 塩化第二鉄触媒における温度による反応次数と速度定数

反応温度℃	6	10	15	20	25
反応次数 n	1.30	1.43	1.80	1.88	1.95
速度定数 k	0.57	1.18	2.83	6.24	12.94

塩化第二鉄触媒による反応次数は、温度上昇にともなって大きくなっている。また、速度定数も反応速度と同じ傾向を示している。

このことは、反応温度が変化することにより、反応機構が変化していくことを示すものであり、活性化エネルギーの算出は不可能であった。

なお、鉄ミョウバン触媒については、(4)(b)で述べる。

(4) 溶媒と反応速度

(a) 触媒と溶媒の求核性および溶解パラメーター

ここでは、溶媒として、水および、水-アセトン混合溶液を使用した。混合溶液中のアセトン(求核性溶媒)の混合比は、0.1から8%である。

表10は、3種類の触媒(0.4mol/l)による過酸化水素水(1mol/l, $f=1.18$)の速度定数である。(ただし、混合比0%は、水溶媒である。)

表10 水および、水-アセトン混合溶媒による速度定数 (k) (反応温度 30.0℃)

水-アセトン混合比%	0.0	0.1	0.2	0.3	0.5	1.0	2.0	4.0	6.0	8.0
塩化第二銅触媒	54.9				1.63	1.45	1.33	1.10		
塩化第二鉄触媒	9.08					7.17	5.63	3.89	2.87	2.00
鉄ミョウバン触媒	1.32	0.63	0.39	0.28	0.21					

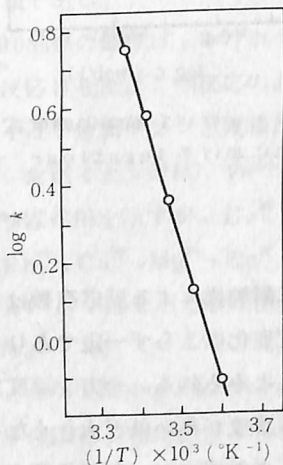


図6 塩化第二銅触媒による反応のアレニウスプロット

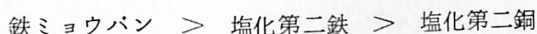
速度定数は、いずれの液体触媒においても、アセトンの混合比が増加するにつれ減少している。

これは、求核性のアセトンが、液体触媒中の陽イオンである金属イオンに溶媒和し、反応の進行を妨害するためと考えられる。

図7は、表10から算出した水-アセトン混合溶媒の求核性 N と溶解パラメーター δ の関係を示したものである。

N と δ の関係については、水-アセトン混合溶媒において、Herbrandson が指摘するように、いずれも比例関係が認められる。

直線の勾配は、溶媒が、触媒中の陽イオンに溶媒和し、反応から隔離する強さをあらわす定数(尺度)であるが、その大きさは、次のようになっている。



この順序は、触媒中にある金属イオンの静電力の強さの順序と一致している。つまり、荷電量が大きく、イオン半径の小さい第二鉄イオンが、第二銅イオンよりも強く溶媒和されるためと考えられる。

また、同じ第二鉄イオンを含む液体触媒でも、鉄ミョウバン $Fe_2 \cdot (SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2 SO_4$ 溶液と塩化第二鉄 $FeCl_3$ 溶液では、図6のグラフの勾配に大きな差が認められる。

この原因としては、セル濃度が等しいとき、塩化第二鉄よりも鉄ミョウバンの方が、鉄イオンが多いことや、陰イオンによる影響が考えられる。

しかし、表10の速度定数の大きさから判断して、前者よりも、むしろ後者の影響が強く作用しているのではないかと考えられる。

今後、陰イオンに溶媒和する求電子性溶媒を用いて追求したい。

(b) 溶媒和と反応次数・活性化エネルギー

水、および水-アセトン混合溶媒 (アセトン0.5%混合) の温度による反応次数を調べるため、鉄ミョウバン触媒 (0.4 mol/l) と過酸化水素水 (1 mol

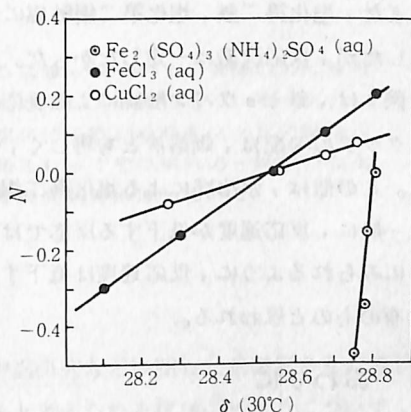


図7 水-アセトン混合溶媒の求核性と溶解パラメーター

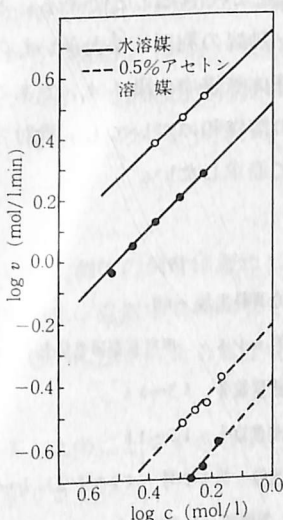


図8 鉄ミョウバン触媒による反応の log v と log c

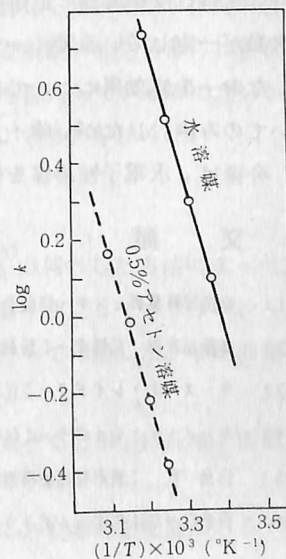


図9 鉄ミョウバン触媒による反応のアレニウスプロット

／1, $f=1.09$) を, 温度10℃から45℃で反応させた。

図8は, そのときの $\log v$ と $\log C$ の関係の一部(反応温度30℃と35℃)を示したものである。

グラフの勾配は, 両溶媒とも等しく, いずれも反応次数が1次である。しかし, 反応速度は, 水溶媒に比例して, 水-アセトン溶媒の方が, 著しく低下している。

また, 塩化第二鉄, 塩化第二銅触媒についても, 同じ条件で実験したところ, 反応速度は同じ傾向を示したが, 反応次数は一定しなかった。

図9は, 鉄ミョウバン触媒による反応のアレニウスプロットである。

グラフの勾配は, 両溶液とも等しく, 傾きより, 活性化エネルギーは, 16.8 kcal/mol と算出された。この値は, 水溶媒による塩化第二銅触媒を用いたときの値と, ほぼ等しくなっている。

一般に, 反応速度が低下する反応では, 活性化エネルギーが大きくなる現象がみられる。しかし, 図9にみられるように, 反応速度は低下するが, 活性化エネルギーに変化がみられない現象は, この反応特有のものと思われる。

5 おわりに

液体触媒を使った過酸化水素の分解反応を, 学校における酸素発生, 反応速度の素材として, 教材化に観点をしほってみると, 次のような利点がある。

まず, 小・中学校においては, 二酸化マンガン触媒を使ったときにみられる, 一時的な激しい反応からくる危険性もなく, 安全で連続的な反応から, 容易に酸素を得られることである。

つぎに, 高校化学においては, 反応速度決定要因のうちの温度や触媒濃度の制御が簡単であり, 反応時間と進行度を容易に追跡することができることである。とくに, 温度や触媒濃度の変化によらず反応次数が一定している鉄ミョウバン触媒の利用は, 大きいものと思われる。

なお, 溶媒効果については, 液体触媒中の陽イオンである金属イオンが溶媒和されたときの影響についてのみ検討したが, 陰イオンの溶媒和についても, 検討する必要がある。

今後は, 求電子性溶媒を使って追求したい。

文 献

- 1) 全国理科教育センター協議会: 安全な理科実験 60
- 2) 斉藤福次郎 高橋卓一: 新潟県立教育センター 理科長期研修員報告(1979) 37
- 3) キース・J・レイドラー: 化学反応速度論Ⅱ 53~54
- 4) キース・J・レイドラー: 化学反応速度論Ⅰ 15~16
- 5) 白鳥 寛: 新潟県高教研理科研究集録 第12号 (1973) 1~5
- 6) 戸倉仁一郎: 化学モノグラフ 24 溶媒和 43~46