

# 化学グランプリ2025

## 二次選考 解答例と解説

2025年8月22日(金) 実施  
09:30～13:30(240分)

主催 : 日本化学会, 「夢・化学-21」委員会,

共催 : 科学技術振興機構(JST), 高等学校文化連盟全国自然科学専門部  
工学院大学, 日本化学会関東支部

後援 : 文部科学省, 経済産業省

協賛 : 株式会社大塚製薬工場, アルフレッサファインケミカル株式会社, メルク株式会社

協力 : 日本発明振興協会



## 出題のねらい

今年の化学グランプリ二次試験では、時計反応と分子集合体を用いた実験を通じて、参加者に化学反応の機構と速度について考えて頂くことにしました。実験1～4で扱った時計反応とは、一定の誘導期を経て複数の化学種の濃度が急激に、または周期的に変化するという化学現象として知られています。今回取り上げた時計反応は、チオ硫酸イオン( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )と過剰の三ヨウ化物イオン( $\text{I}_3^-$ )との酸化・還元反応です。この反応では、鉄(III)イオン( $\text{Fe}^{3+}$ )によるヨウ化物イオン( $\text{I}^-$ )の酸化反応によって $\text{I}_3^-$ が生成しますが、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が存在している間は、 $\text{I}_3^-$ はただちに還元されて $\text{I}^-$ に戻ります。しかし、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が全て消費されると生成した $\text{I}_3^-$ とデンプンにより急激に青紫色の呈色が観察されます。すなわち、呈色までの間は初期の $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の物質質量に等しい $\text{Fe}^{3+}$ が $\text{I}^-$ との反応によって $\text{Fe}^{2+}$ に還元されたことになり、呈色までの時間を測ることで $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{I}^-$ の間の反応速度を求めることができますというわけです。今回の時計反応では、制限物質( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ )の量が開始時から存在する他の化学種の初期量に比べて少量であれば、試薬の初期濃度が高くなるほど誘導期は短くなり反応速度は速くなります。その速度は反応物である $\text{Fe}^{3+}$ と $\text{I}^-$ の濃度のべき乗に比例します。実験4では、温度を変えた実験もおこないました。反応速度式から求められる速度定数を、温度に対してアレニウスプロットによって整理することで活性化エネルギーを求めることができます。アレニウス式で知られるスヴァンテ・アレニウスは、二酸化炭素によって地球温暖化が進行することを提唱した人物でもあります。この実験を通じて、どれが制限物質で、どのような反応式が考えられるのか、仮説を立てながら考察したことと想像します。今回は単に時計反応がおこったという現象だけではなく、速度定数、反応次数、活性化エネルギーという数値におとしこむことで反応を定量的に扱いました。このように単に時計反応を定性的な現象論にとどめるのではなく、定量的にデータを扱うことが、さらに反応機構の推定へと深く反応を考察することにつながるのです。実験の間、「劇的に色が変わることに驚いた」、あるいは逆に「なかなか色が変わらず不安になった」といったハラハラ・ドキドキを感じたかもしれませんが、このような気持ちが研究を続ける動機にもなります。

一方、実験5ではミセル表面で起こる反応速度の変化を、吸光度を測ることで観察しました。その結果、臨界ミセル濃度を超えると急に反応速度が速くなるという折れ線グラフが得られたことでしょう。ミセルのような自己組織化とは、自律的に秩序や構造を作り出す現象のことで、自然界では頻繁に見られます。例えば、DNAから形成する染色体の階層構造やタンパク質の高次構造などは分子間の弱い相互作用により自己組織化され、これらは生体機能を発現します。近年、化学の領域でも分子の自己組織化を利用したものづくりに関心が集まっており、単一の分子を超えた考え方に興味を持っていただければ幸いです。

【実験をはじめる前に】

問1. 鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応に関わる時計反応において、式 (i) ～(iii) 中の化学種 T および L に対応するイオンをそれぞれ答えるとともに、式 (ii) に対応するイオン反応式を答えなさい。

化学種Tに対応するイオン	: $\text{I}_3^-$
化学種Lに対応するイオン	: $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$
イオン反応式:	$\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2 \text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 3 \text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

【実験 1】

問2. 呈色が現れ始めるまでの時間  $t_a$  (s)を次の表 1 にまとめなさい。また、複数回の測定の中から有効と思われる測定値を用いて、平均値を求めなさい。

表 1. 呈色が現れ始めるまでの時間  $t_a$

	呈色が現れ始めるまでの時間 $t_a$ (s) *
1回目	14.8
2回目	14.7
3回目	14.5
平均値	14.7

\*  $t_a$  (s)の有効数字は 3 桁とする。

上記の値は一例である。実験当日は 20 ～ 30 秒の事例が多かった。

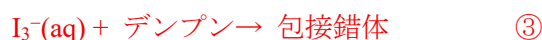
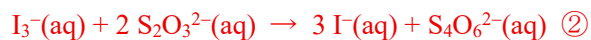
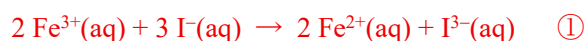
問3. 式 (vi) に実験 1 で求めた  $t_a$ , およびチオ硫酸イオンの初濃度  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$  をあてはめ、初期の反応速度  $v_0$  を求めなさい。ただし、溶液アとイを混合時の体積は 20 mL であるとし、計算過程も記述すること。

解答例:

$[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} \text{ (M)} \times 2.0 \text{ (mL)} / 20 \text{ (mL)} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (M)}$  で  $t_a = 14.65 \text{ s}$  であった場合,  
 $v_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ (M)} / 14.65 \text{ (s)} = 6.8 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1} \text{ s}^{-1}$

問4. 式 (vi) のように初期の反応速度  $v_0$  を  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$  を用いて表せる理由について説明しなさい。

解答例： 今回の時計反応の素反応は、



である。呈色はすべての $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が式②で消費されたときにおこる。このとき反応した $\text{Fe}^{3+}$ の物質量は、式①、②から消費された $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の物質量と等しい。すなわち呈色までの鉄(Ⅲ)イオン濃度変化 $([\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_a)$ は、チオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ と等しい。

## 【実験 2】

問5. 表 2 のデータを下記表 2 に転記し、 $\log_{10} [\text{I}^{-}]_0$  と  $\log_{10} t_a$  との関係を表すグラフを作成しなさい ( $\log_{10} t_a$  を縦軸に、 $\log_{10} [\text{I}^{-}]_0$  を横軸にとること)。なお、溶液アとイを混合した時の体積は 20 mL とみなして、 $[\text{I}^{-}]_0$  を計算すること。また、作成したグラフからヨウ化物イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

表 2. 濃度  $[\text{I}^{-}]$  と反応時間  $t_a$

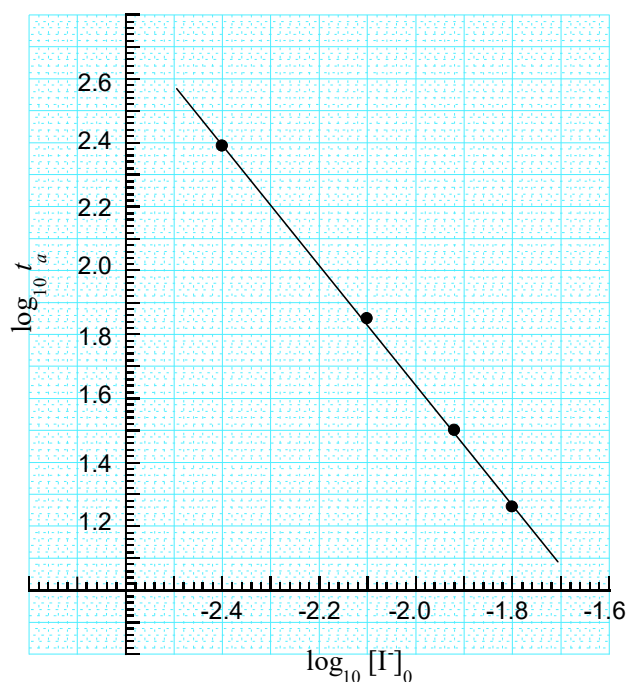
番号	KI水溶液 (mL)	$[\text{I}^{-}]_0$	$\log_{10} [\text{I}^{-}]_0$	$t_a$ (s)*	$\log_{10} t_a$
①	8.0	$16 \times 10^{-3}$	-1.80	18.3	1.26
②	6.0	$12 \times 10^{-3}$	-1.92	31.4	1.50
③	4.0	$8.0 \times 10^{-3}$	-2.10	70.4	1.85
④	2.0	$4.0 \times 10^{-3}$	-2.40	247	2.39

\*  $t_a$  (s)の有効数字は 3 桁とする。上記の値は一例である。

グラフから求めたヨウ化物イオンに関する反応次数：

グラフの直線の傾きから、反応次数は 2 である。

## グラフの作図例



問 6.  $[I^-]_0$  と  $t_a$  の対数値をプロットすることで、ヨウ化物イオンに関する反応次数が求まる理由を、式を用いて説明しなさい。

解答例： この実験の反応速度式は

$$v_0 = k [Fe^{3+}]^x [I^-]^y = \frac{[S_2O_3^{2-}]_0}{t_a}$$

なので、対数をとると、次の式に変形できる。

$$\log_{10} t_a = \log_{10} [S_2O_3^{2-}]_0 - \log_{10} k - x \log_{10} [Fe^{3+}] - y \log_{10} [I^-]$$

この実験では、鉄イオンおよびヨウ化物イオンの存在量に対してチオ硫酸イオンの存在量が十分に少なく、呈色までの時間における鉄イオン濃度およびヨウ化物イオン濃度の変化はわずかであり、それぞれの初濃度で近似できる。チオ硫酸イオンの初濃度および鉄イオンの初濃度は、どの実験でも一定であるので、それぞれの項は定数とすることができる。

そのため、 $\log_{10} t_a$  は  $\log_{10} [I^-]_0$  に比例し、その傾きから反応次数  $y$  を求めることができる。

### 【実験 3】

問7. 測定データを表 4 にまとめ、レポート冊子に転記しなさい。また、溶液アとイを混合した時の体積は 20 mL とみなして  $[Fe^{3+}]_0$  を計算し、 $\log_{10} [Fe^{3+}]_0$  と  $\log_{10} t_a$  との関係を表すグラフを作成しなさい。なお、 $\log_{10} t_a$  を縦軸に、 $\log_{10} [Fe^{3+}]_0$  を横軸にとること。そして、作成したグラフから鉄(III)イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

表 4. 濃度  $[Fe^{3+}]_0$  と反応時間  $t_a$

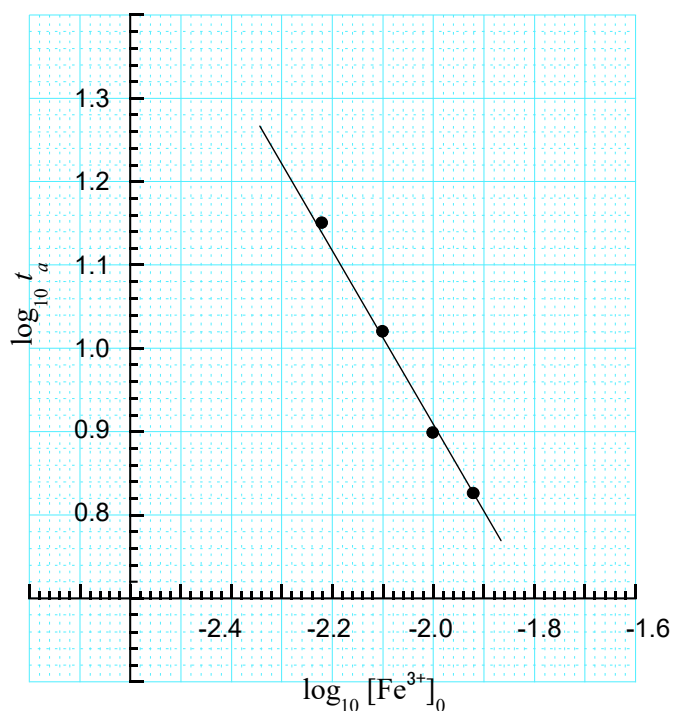
番号	$[Fe^{3+}]_0$	$\log_{10} [Fe^{3+}]_0$	$t_a$ (s)*	$\log_{10} t_a$
⑤	$6.0 \times 10^{-3}$	-2.22	14.2	1.15
⑥	$8.0 \times 10^{-3}$	-2.10	10.4	1.02
⑦	$10 \times 10^{-3}$	-2.00	7.9	0.898
⑧	$12 \times 10^{-3}$	-1.92	6.7	0.826

\*  $t_a$  (s)の有効数字は 3 桁とする。上記の値は一例である。

グラフから求めた鉄(III)イオンに関する反応次数：

グラフの直線の傾きから、反応次数は 1 である。

問 7. グラフの作図例



問8. 実験2と実験3から得られたデータをもとにして，鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応（式 (iv) ）の反応速度定数  $k$  を求めなさい。導出過程も示すこと。

解答例： この実験の反応速度式は

$$v_0 = k [\text{Fe}^{3+}]^x [\text{I}^-]^y = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a}$$

であり，実験2と実験3より  $x = 1$ ,  $y = 2$  であることが明らかとなった。

各化学種の濃度  $[\text{Fe}^{3+}]_0$ ,  $[\text{I}^-]_0$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$  が分かっている実験データから  $k$  が求まるので，実験2～実験3のいずれかのデータを用いれば良い。

仮に②のデータを用いると，

$$k \times (1.0 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]) \times (8.0 \times 10^{-3} [(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^2]) = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] / 70.4 [\text{s}]$$

$$k = 22.2 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1}$$

と求められる。

# 【実験4】

問9. 反応温度  $t(^{\circ}\text{C})$  とその絶対温度  $T(\text{K})$  の逆数 ( $1/T$ ), 呈色が始まるまでの時間  $t_a(\text{s})$  を表5にまとめなさい。なお, 比較のため実験3で得られた⑦のデータも記載すること。また, それぞれの温度における反応速度定数  $k$  を求め, 表5を完成させなさい。

表5. 反応温度と反応時間  $t_a$

番号	温度 $T(^{\circ}\text{C})$	$1/T(\text{K}^{-1})^*$	$t_a(\text{s})^{**}$	$k$	$\log_{10} k$
⑨	1.5	$3.64 \times 10^{-3}$	441.2	0.70	-0.16
⑩	34.0	$3.26 \times 10^{-3}$	3.3	93.5	1.97
⑦	*** 25.0	$3.35 \times 10^{-3}$	16.68	18.5	1.27

\*  $T = t + 273$     \*\*  $t_a(\text{s})$  の有効数字は 3 桁とする。    \*\*\* ⑦の温度は問題冊子p12で記録した気温を記載する。上記の値は一例である。

この実験では  $[\text{Fe}^{3+}] = 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{I}^-] = 1.8 \times 10^{-2} \text{ M}$ ,  $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 1.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ , なので, 問題冊子に記載されている式(vi)と式(vii)との関係から

$$k[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a}$$

$$\therefore k = \frac{1}{[\text{Fe}^{3+}][\text{I}^-]^2} \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a} = \frac{1}{0.01 \times (0.018)^2} \frac{1.0 \times 10^{-3}}{t_a} \approx \frac{308.6}{t_a}$$

より, それぞれの温度における  $k$  を求める。

【実験4】

問10. 表5のデータに基づいてアレニウスプロットを作成し、その傾きから  $E_a$  を求めなさい。なお、気体定数は  $R = 8.31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  とし、 $E_a$  の有効数字は2桁でよい。

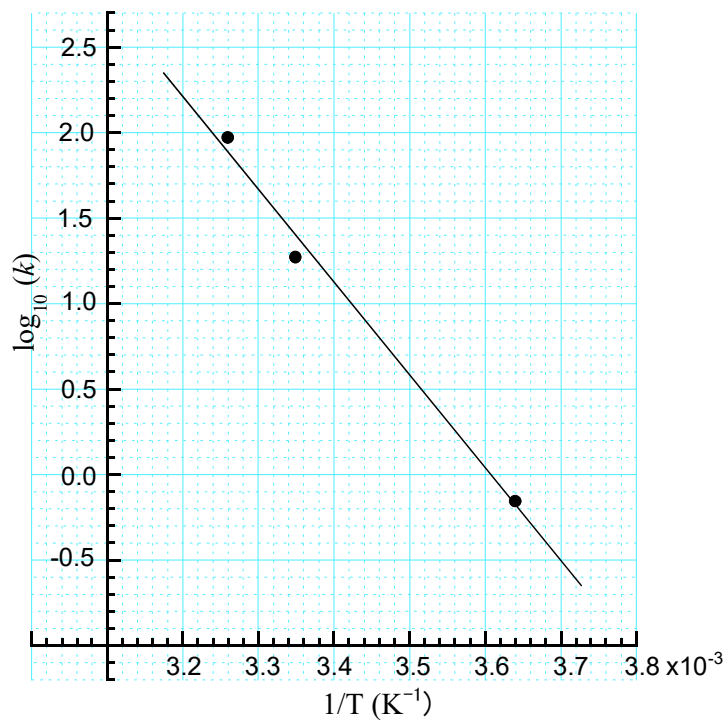
グラフの作図（グラフ用紙）

（グラフの作図では、グラフ用紙をタテ・ヨコどちらの向きに使用しても構わない。）

$E_a$  の解答欄

$1.0 \times 10^5$

$\text{J mol}^{-1}$



例えば、上記のグラフの場合、次近似直線の傾きを座標  $(3.2 \times 10^{-3}, 2.1)$  と  $(3.6 \times 10^{-3}, 0.0)$  から求めると、式(ix)より

$$\frac{0.0 - 2.1}{(3.6 - 3.2) \times 10^{-3}} = -\frac{1}{2.303} \frac{E_a}{R}$$

$$\therefore E_a = \frac{2.1}{0.4 \times 10^{-3}} \times 2.303 \times 8.31 = 1.0 \times 10^5$$

よって、 $E_a = 1.0 \times 10^5 \text{ J mol}^{-1}$

なお、採点では、実験者によって得られたグラフの傾きが異なるため、 $E_a$  の値そのものではなく、導出過程を重視している。



# 【実験5】

問11. CTABの濃度  $C$  ( $\text{mmol L}^{-1}$ )を計算して、解答用レポート冊子の表7に記入しなさい。この実験では、溶液中のBPRの濃度は $\lambda = 576 \text{ nm}$ での吸光度に比例すると仮定し、BPRの酸化反応速度  $v_b$  ( $\text{min}^{-1}$ )を表す数値として、 $v_b = (A_0 - A_1)/t_b$  を用いることにする。⑪～⑮の溶液におけるBPRの酸化反応速度を求めて、表7に記入しなさい。また、表7のデータを用いてCTAB濃度に対する反応速度のグラフを作成せよ。なお、 $(A_0 - A_1)/t_b$  を縦軸に、 $C$  を横軸にとること。（グラフ用紙は別紙）

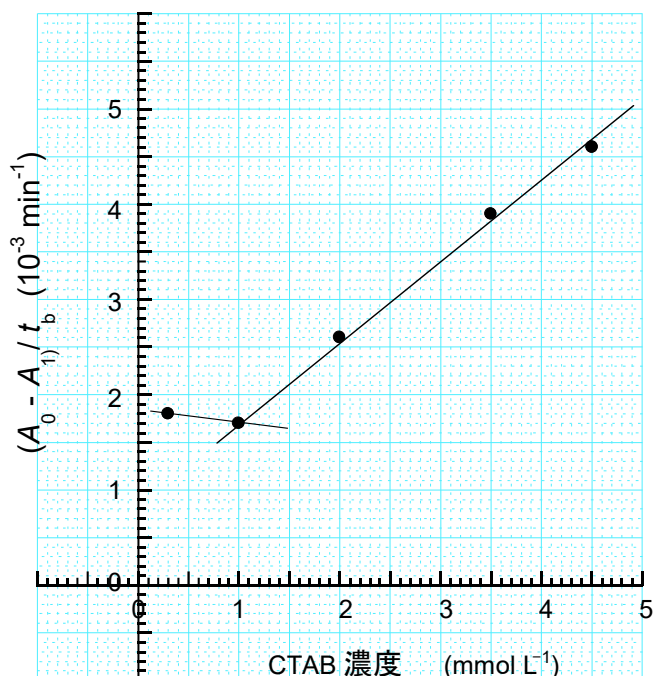
表7. CTABの濃度  $C$  と吸光度の関係

$C$ ( $\text{mmol L}^{-1}$ )	$A_1$ ( $\lambda = 576 \text{ nm}$ )	$A_0$ ( $\lambda = 576 \text{ nm}$ )	反応速度 $v_b^*$ ( $\text{min}^{-1}$ )
0.3	⑪ 0.411	⑯ 0.500	$1.8 \times 10^{-3}$
1.0	⑫ 0.575	⑰ 0.631	$1.7 \times 10^{-3}$
2.0	⑬ 0.621	⑱ 0.706	$2.6 \times 10^{-3}$
3.5	⑭ 0.635	⑲ 0.763	$3.9 \times 10^{-3}$
4.5	⑮ 0.632	⑳ 0.783	$4.6 \times 10^{-3}$
$t_b = 30 \text{ min}$			

\*  $v_b = (A_0 - A_1)/t_b$  上記の値は一例である。

グラフの作図（グラフ用紙）

（グラフの作図では、グラフ用紙をタテ・ヨコどちらの向きに使用しても構わない。）



問12. 問11で作成したグラフに基づいて、BPRの酸化反応速度  $v_b$  がCTAB濃度に対してどのように変化したのか説明し、CTABの臨界ミセル濃度を推定せよ。

なお、もし、 $v_b$  の変化の判定が難しい結果が得られている場合は、どのような原因が考えられるのかを推定し、記述しなさい。

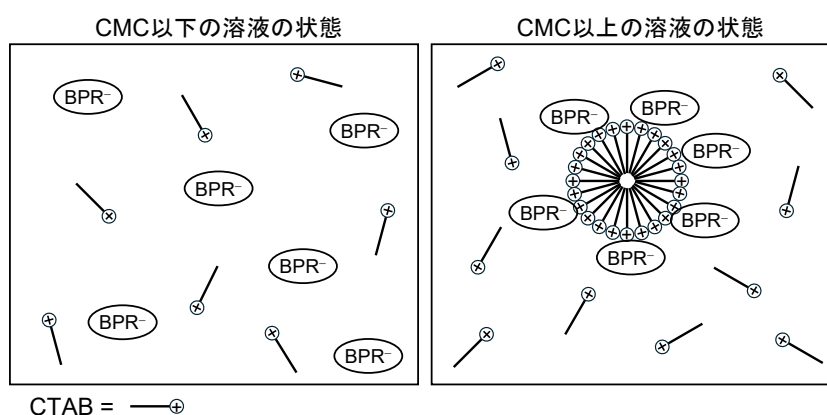
解答例：

作成したグラフからは、CTABの臨界ミセル濃度（CMC）は $1.0 \text{ mmol L}^{-1}$  と  $2.0 \text{ mmol L}^{-1}$  の間にあると推定できる。今回の実験ではデータ点の数が少なかったため、より正確な値を決定することは難しいが、グラフに示したように二つの直線を引くと、CTABの臨界ミセル濃度は約 $1 \text{ mmol L}^{-1}$  であることがわかる。

速度変化が明瞭でなかった場合の実験操作上の要因としては、過酸化水素を入れる前に溶液を十分に振って混合していなかった（ミセル形成不十分）などが挙げられる。

問 13. 反応溶液中の CTAB の存在やミセル形成が BPR の酸化反応速度にどのような影響を与えたと考えられるか、反応溶液中の状態を図で描いて説明しなさい。なお、BPR イオンの静電気相互作用についても言及すること。

CTAB がミセル形成するとき、下図に示すように、BPR の陰イオンが陽イオン性のミセルの表面と静電気相互作用することで、ミセル表面の付近に反応物の BPR イオンが効果的に濃縮され、ミセル表面において BPR の酸化反応は速くなる。さらに、CTAB の CMC 以上では、CTAB の濃度を上げると、ミセルの数が増加するとともに、ミセルの全表面積が広くなり、BPR の酸化反応速度は単調に大きくなる。



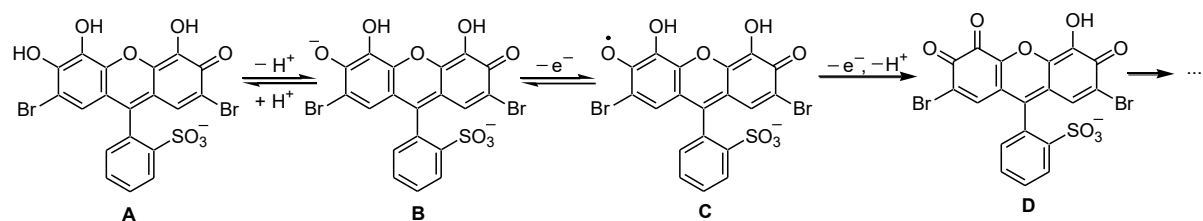
【解説】

ミセル付近で BPR の酸化反応が速くなる理由としては、下記の二つが挙げられる。

（１）一般に、溶液中の化学反応速度は反応物の濃度に依存し、多くの化学反応において、反応物の濃度が上がるにつれて、反応速度は速くなる。ミセル表面の付近に反応物の BPR イオンが効果的に濃縮されると、ミセル付近で BPR と  $\text{H}_2\text{O}_2$  との衝突頻度が増大することにより BPR の酸化

反応が加速される。一方、CMC 以下の CTAB 濃度では、ミセルを形成していないため、CTAB と BPR との間に相互作用があるとしても、溶液中の CTAB と BPR 濃度が一樣であり、BPR の酸化反応速度は影響を受けない。

(2) もう一つの要因としては、CTAB ミセルの表面において反応を起こりやすくする BPR 分子の活性化や BPR の酸化反応で生成する中間体や生成物のエネルギー安定化などがある。ピロガロール類の酸化反応は下記に示すような逐次変化として起こると考えられる。



今回の実験では、BPR の酸化反応を酸性水溶液で行っており、この条件では上図の平衡は反応物 **A** の側に偏っていると考えられる。なぜなら、既に陰イオンである BPR<sup>-</sup> からプロトン (H<sup>+</sup>) を取り去って二価の陰イオンとするのは難しいからである。すなわち、反応溶液中で二価の陰イオン **B** (BPR<sup>2-</sup>) の濃度が低いため、BPR の酸化反応は次の段階へあまり進まない。一方で、多価の陽イオン性を示すミセル表面において反応物 **A** の負電荷は中和されるため、**A** の脱プロトン化が起こりやすくなる。そのため、ミセル付近では上図の一段階目の平衡は反応物 **B** の側に移動し、中間体として **B** の量が増加するにつれて、BPR の酸化反応は次の段階へ進むことになる。

CTAB イオン単独でも同様の効果を及ぼすと思われるが、CTAB イオンと比べて CTAB ミセルの表面電荷がより高いので、BPR<sup>-</sup> との静電気相互作用が強く、CTAB ミセルの有無によって BPR の酸化反応速度は大きな影響を受けると考えられる。