数学の手法を取り入れた化学の実験データの解析

橋本　典史*

Analysis of Chemical Data Using Mathematical Techniques

Norifumi HASHIMOTO

Abstract

Mathematical techniques are useful to understand some knowledge of science and technology. In order to analyze chemical data, teaching methods using mathematical techniques helps students to increase their motivation. This paper shows the derivative of equation of curve from the graph gives us much information.

Keywords: Chemical Data, Mathematical Techniques, Derivative Technique

1. 緒言

酸を強塩基で滴定する場合の滴定曲線において、滴定初期のpH曲線の立ち上がりの形状は強酸と弱酸ではなぜ違うのか？酵素触媒反応の反応速度が基質濃度を増やしても速度が一定値を超えない理由は？これら学生からの質問に高等専門学校の教員は、どのように回答しているだろうか？これらの質問に数学の知識を導入して論理的に回答しているのであろうか [1)-6)]。

高等専門学校の一般教育における化学の実験データの解析に数学の微分と極限の手法を取り入れた教育法は現在まで報告されていない。高等専門学校の一般教育の数学の知識が化学のどの項目で適用できるのか、学生はわかっていないのが現状である。

数学の微分と極限の知識が、化学の実験データの解析に十分役立つことを容易に示すことができる教材を開発できれば、学生の数学及び化学に対する学習意欲は向上すると考えられる。

今回開発した教育教材は次の2点である。

①0 への極限値を用いた化学の実験データの解析

酸を強塩基で滴定する滴定曲線において、弱酸と強酸では滴定初期におけるpH曲線の立ち上がりの形状が明らかに異なる。この違いを高等専門学校の一般教育科レベルの数学の微分と極限を用いて説明した。

②∞への極限値を用いた化学の実験データの解析

酵素触媒反応の速度は、基質濃度の増加に伴って速度は増加し続けることはなく、一定の上限値となる。この理由を高等専門学校の一般教育科レベルの数学の微分と極限を用いて説明した。

2. 0 への極限値を用いた化学の実験データの解析

A：強酸の 0.10 M の塩酸 10 mL を強塩基の 0.10 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

Aの条件：滴定初期であるため、滴定中の液性は十分酸性であり、塩酸は完全に電離しているものとする。加える水酸化ナトリウム水溶液を x mL とする。

物質収支から

$$[\mathrm{Cl^-}]=\frac{1}{10+x}\,\mathrm{M} \qquad [\mathrm{Na^+}]=\frac{0.1\,x}{10+x}\,\mathrm{M}$$

電荷収支から

$$[\mathrm{H^+}]+[\mathrm{Na^+}]=[\mathrm{OH^-}]+[\mathrm{Cl^-}]$$

滴定初期であるので

$$[\mathrm{OH^-}]=0\ \mathrm{M}$$

以上の関係から

$$[\mathrm{H^+}]/\mathrm{M}=\frac{1}{10}\cdot\frac{10-x}{10+x}$$

$$\mathrm{pH}=-\log\frac{1}{10}\cdot\frac{10-x}{10+x}=1+\frac{1}{\ln 10}\cdot\ln\frac{10+x}{10-x}$$

---

*香川高等専門学校　高松キャンパス　一般教育科

$$f(x)=1+\frac{1}{\ln 10}\cdot\ln\frac{10+x}{10-x}\quad(0<x<0.01)$$ とおく

$f´(x)$

$$=\frac{20}{\ln 10}\cdot\frac{1}{(10+x)(10-x)}>0\quad(\because\ 0<x<0.01)$$

$$\lim_{x\to+0} f´(x)=\frac{1}{5\ln 10}$$

以上より、以下に示すグラフの情報が得られる。

$0<x<0.01$ において、$f´(x)>0$ から、
$0<x<0.01$ において、$f(x)$ は単調増加する。

$$\lim_{x\to+0} f´(x)=\frac{1}{5\ln 10}=0.087$$

$x=0$ における極限値から、0.1 mL の滴下量で pH は、0.0087 程度上昇する。
つまり、滴定初期ではpHの変化はほとんどないことが容易に理解できる。
滴定前の水溶液の pH は、1.00 である。

B:弱酸である 0.10 M の酢酸水溶液 10 mL を強塩基の 0.10 M の水酸化ナトリウム水溶液で滴定する場合

Bの条件:滴定初期であるため、滴定中の液性は酸性である。加える水酸化ナトリウム水溶液を x mL とする。
酢酸の解離定数:$K_a=1.8\times10^{-5}$ M

物質収支から

$$[CH_3CO_2H]+[CH_3CO_2^-]=\frac{1}{10+x}\ \mathrm{M}$$

$$[Na^+]=\frac{0.1\,x}{10+x}\ \mathrm{M}$$

電荷収支から

$$[H^+]+[Na^+]=[OH^-]+[CH_3CO_2^-]$$

滴定初期であるので

$$[OH^-]=0\ \mathrm{M}$$

以上の関係から、次の式①と式②が得られる。

$$[CH_3CO_2^-]=[H^+]+\frac{0.1\,x}{10+x}\ \mathrm{M}\qquad\cdots\cdots\ ①$$

$$[CH_3CO_2H]=-[H^+]+\frac{1-0.1\,x}{10+x}\ \mathrm{M}\qquad\cdots\cdots\ ②$$

式①と式②を酢酸の K_a の式に代入して整理する。

$$K_a=\frac{[CH_3CO_2^-][H^+]}{[CH_3CO_2H]}=1.8\times10^{-5}\ \mathrm{M}$$

$$[H^+]^2+\left(\frac{0.1\,x}{10+x}\ \mathrm{M}+K_a\right)[H^+]-K_a\cdot\frac{1-0.1\,x}{10+x}\ \mathrm{M}=0$$

$[H^+]$/M

$$=\frac{1}{2}\left\{-\left(\frac{0.1\,x}{10+x}+K\right)+\sqrt{\left(\frac{0.1\,x}{10+x}-K\right)^2+\frac{4K}{10+x}}\right\}$$

ただし、$K=1.8\times10^{-5}$ とする。

ここで、{ } で囲まれた部分を $\square$ と表記する。

$$\mathrm{pH}=-\log\left(\frac{1}{2}\cdot\square\right)=\log 2-\frac{1}{\ln 10}\cdot\ln\square$$

$$g(x)=\log 2-\frac{1}{\ln 10}\cdot\ln\square\quad(0<x<0.01)$$ とおく。

$$g´(x)=-\frac{1}{\ln 10}\cdot\frac{\square´}{\square}$$

ここで、$\ln 10>0$、$\square>0$ であるので、$g´(x)$ の符号の変化は、$-\square´$ に一致する。
次に、{ } 内の $\sqrt{\ }$ を $\underline{\underline{\sqrt{\ }}}$ と表記する。

$$-\square´=\frac{1}{\underline{\underline{\sqrt{\ }}}}\cdot\frac{1}{(10+x)^2}\cdot(\square+4K)>0$$

以上より、以下に示すグラフの情報が得られる。

$0<x<0.01$ において、$g´(x)>0$ から、
$0<x<0.01$ において、$g(x)$ は単調増加する。

$$\lim_{x\to+0} g´(x)=\frac{1}{100\ln 10}\cdot\frac{@+3K}{@(@-K)}$$

ただし、$@=\sqrt{K^2+0.4K}$ とする。

$x=0$ における極限値は、$K=1.8\times10^{-5}$ を代入すると、0.1 mL の滴下量で pH は 0.17 程度上昇する。
つまり、滴定初期ではpHの変化は弱酸は強酸よりも大きいことが容易に理解できる。
滴定前の水溶液の pH は、2.87 である。

A及びBの結果を図1に示す。

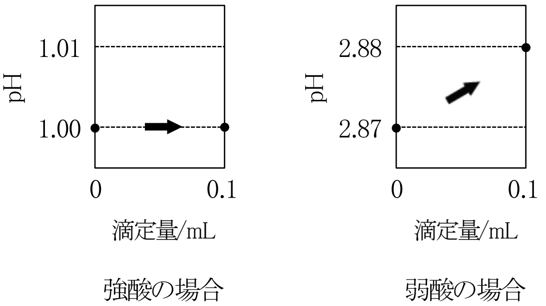

図1　強塩基による滴定初期のグラフの形状

図1から、酸を強塩基で滴定する場合の滴定曲線において、滴定初期のpH曲線の立ち上がりの形状は強酸と弱酸ではなぜ違うのか？に対して数学の知識を導入して論理的に示すことができた。

3. ∞への極限値を用いた化学の実験データの解析

C:酵素触媒反応では Michaelis-Menten の式が成り立つ。以下の反応における Michaelis-Menten の式を示す。ただし、E:酵素、S:基質、ES:酵素基質複合体、P:生成物、k_1:酵素と基質が酵素基質複合体となる反応の反応速度定数、k_{-1}:酵素基質複合体が酵素と基質となる反応の反応速度定数、k_2:酵素基質複合体が酵素と生成物となる反応の反応速度定数とする。

$$\mathrm{E} + \mathrm{S} \underset{k_{-1}}{\overset{k_1}{\rightleftarrows}} \mathrm{ES} \qquad \mathrm{ES} \xrightarrow{k_2} \mathrm{E} + \mathrm{P}$$

Michaelis-Menten の式

$$v = \frac{k_2[\mathrm{E_T}][\mathrm{S}]}{K_\mathrm{M} + [\mathrm{S}]}$$

ただし、$[\mathrm{E_T}]$:酵素の全濃度、K_M:$K_\mathrm{M} = (k_{-1} + k_2) / k_1$

$v = h(x)$ とおく。ただし、$x = [\mathrm{S}]$、$x > 0$ とする。

$$v = h(x) = \frac{k_2[\mathrm{E_T}]x}{K_\mathrm{M} + x} \quad (x > 0)$$

$$h'(x) = \frac{k_2[\mathrm{E_T}]K_\mathrm{M}}{(K_\mathrm{M} + x)^2} > 0 \quad (\because\ x > 0)$$

$$h''(x) = \frac{-2k_2[\mathrm{E_T}]K_\mathrm{M}}{(K_\mathrm{M} + x)^3} < 0 \quad (\because\ x > 0)$$

$$\lim_{x\to+\infty} h(x) = \lim_{x\to+\infty} \frac{k_2[\mathrm{E_T}]}{K_\mathrm{M}/x + 1} = k_2[\mathrm{E_T}]$$

以上より、以下に示すグラフの情報が得られる。

$x > 0$ において、$h'(x) = > 0$ から、
$x > 0$ において、グラフは単調増加する。

$x > 0$ において、$h''(x) = < 0$ から、
$x > 0$ において、グラフは上に凸である。

$\lim_{x\to+\infty} h(x) = k_2[\mathrm{E_T}]$
この極限値から基質の濃度([S])が十分に大きいとき、反応速度は上限値である $k_2[\mathrm{E_T}]$ に近づく。

以上の情報から、図2が得られる。

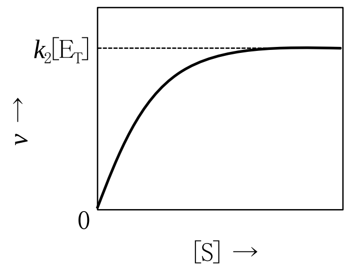

図2　酵素触媒反応の基質濃度と反応速度の関係

4. 結言

高等専門学校の一般教育における化学の実験データの解析に数学の微分と極限の手法を取り入れた教育法の例を今回示した。高等専門学校の基礎課程において、数学の知識と化学の知識を融合した教育教材の開発は、学生の学習意欲向上に大いに寄与すると考える。

参考文献

1　大橋弘三郎　小熊幸一　鎌田薩男　木原壯林, 分析化学－溶液反応を基礎とする－, 三共出版, 1993 年.
2　庄内利之　田中稔　渋谷康彦　松下隆之　増田嘉孝, 分析化学演習, 三共出版, 1998 年.
3　原口紘炁　監訳, 原書 6 版　クリスチャン　分析化学 Ⅰ. 基礎編, 丸善, 2009 年.
4　姫野貞之　市村彰男, 溶液内イオン平衡に基づく分析化学, 化学同人, 2009 年.
5　佐竹正忠　御堂義之　永廣徹, 分析化学の基礎, 共立出版, 2005 年.
6　鳥居泰男　康智三　共訳, 改訂版　R. A. デイ, Jr.・A. L. アンダーウッド　定量分析化学, 培風館, 1989 年.