

システム基礎科学実験Ⅱ(化学系)

レポート

BZ 反応の振動現象を追う

—複雑な化学反応の電気化学的解析—

実験日 : 平成16年12月7日
グループ : 3班B
学生証番号 : 40413
氏名 : 諸町大地
共同実験者 : 本間大士・三瓶雅迪

(目的)

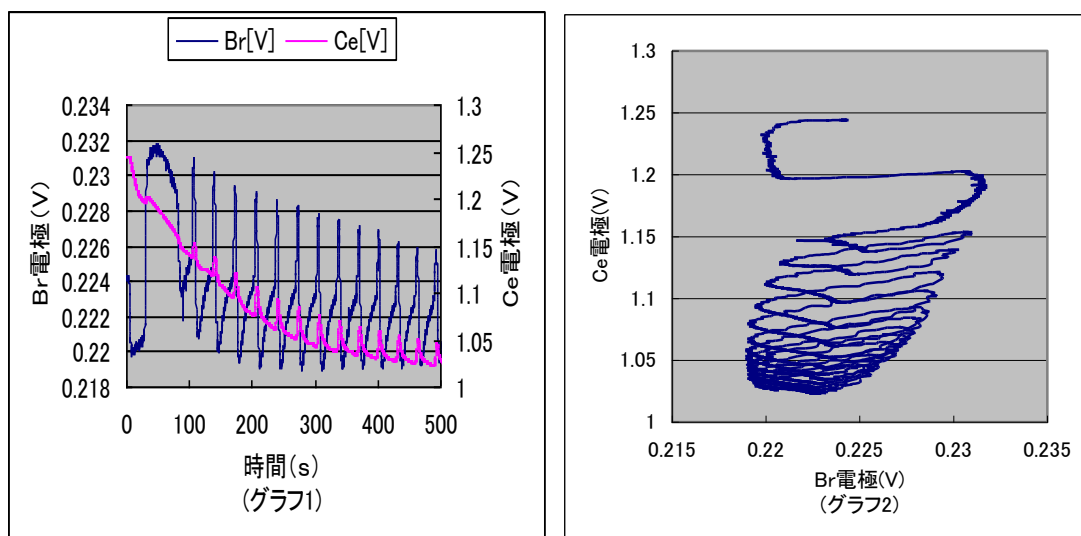
BZ反応における $[Br^-]$ と $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ の振動現象を測定し、この反応の反応機構を調べる。

(方法)

1. $5M H_2SO_4$ 水溶液 154ml と $Ce(SO_4)_2$ 424.5mg を DW で溶かし、全量が 500ml になるように調整する。
2. 1 で作成した溶液 50ml ずつを 6 つの容器にいれ、 $NaBrO_3$ をそれぞれの容器に 75.4mg・150.9mg・226.3mg・316.9mg・377.2mg・513.0mg ずつ入れ溶かす。(それぞれ 10mM・20mM・30mM・42mM・68mM に相当する。)
3. 2 で作成した 6 つの溶液それぞれを、 $42^\circ C$ のお湯につけ、攪拌しながら $CH_2(CO_2H)_2$ を 1040.6mg 加え、 $[Br^-]$ と $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ の振動現象の様子を電極を用いて測定する。

(結果)

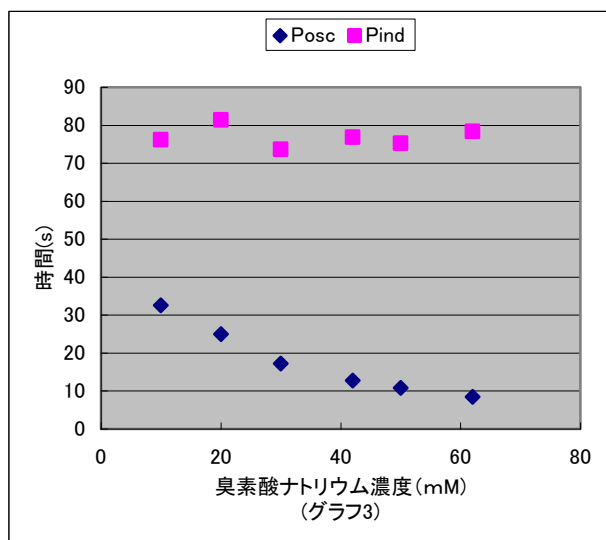
得られた生データそのものは省略する。例として $NaBrO_3$ 濃度が 10mM の時の振動の様子をグラフ 1・2 に示す。



これらの生データから振動が始まるまでの誘導期 Pind、2～11 回までの振動の平均値 Posc を割り出すと、表 1 のようになった。また、これをグラフにしたものをグラフ 3 に示す。

	10mM	20mM	30mM	42mM	50mM	62mM
Posc(s)	32.58	24.96	17.17	12.76	10.77	8.47
Pind(s)	76.20	81.40	73.60	76.80	75.20	78.40

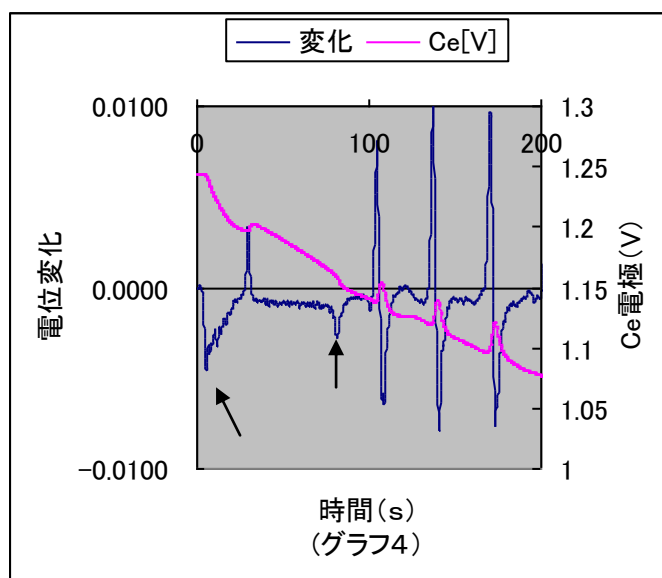
(表1)



※算出方法(Excel を用いて半自動的に解析)

(Pind)

生データの $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位について、時間ごとに直前 5 データの平均と直後 5 データの平均の差をとり、 $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位の変化の度合いを調べた。例として $NaBrO_3$ 濃度が 10mM の時の様子をグラフ 4 に示す。これをみると、まず、初めの部分では $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位がほとんど変化しないが、急に電圧が減少しはじめる。これはマロン酸が混合され反応が開始されたためだと考えられる。次に、電位変化の度合いのグラフをみると、振動が始まったと思われる時刻も $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位の急激な低下が見られることがわかる。この $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位の急激な低下 (グラフ 4 の二つの ↑ の部分) の時刻の差を持って Pind とした。



(Posc)

まず、生データの $[Br^-]$ 還元電位について、前後 10 データ (計 19 データ) と比較し最大となっていればその時間データを取り出す。同様に $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 還元電位についても同じくピー

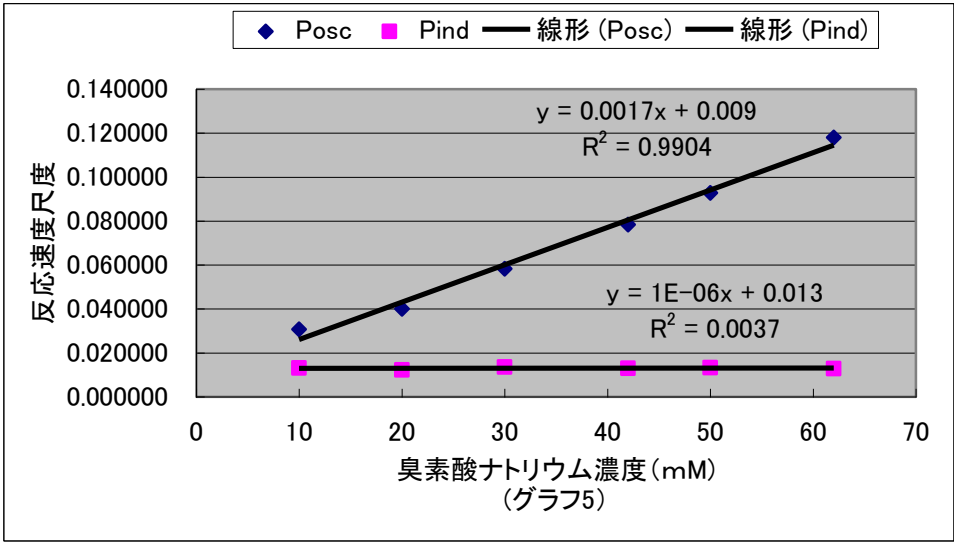
クとなっているデータを取り出す。この二種類のデータの中からさらにほぼ同時(5 データ内)に起こっているものを抽出する。この時間データが振動のピーク時と一致する。これらの時間データ(表 2)の差の平均を Posc とした。

10mM	20mM	30mM	42mM	50mM	62mM
106.651	104.901	91.901	91.134	87.268	88.301
139.401	126.068	106.302	101.668	96.702	96.268
172.601	148.601	120.901	112.868	106.101	103.961
206.201	172.241	136.468	124.801	116.334	112.301
239.501	196.001	152.335	137.401	126.602	120.201
272.801	221.101	169.302	150.201	137.301	128.134
305.402	246.701	187.202	163.151	147.935	136.868
337.734	272.668	205.402	176.501	158.702	145.951
370.201	299.668	224.302	189.901	170.201	154.801
401.601	326.901	243.701	204.201	181.902	163.601
432.402	354.501	263.601	218.701	194.961	173.001

(表2)

(考察)

実験プリントより $1/Pind \cdot 1/Posc$ が反応速度の尺度であることから、開始 $NaBrO_3$ 濃度と $1/Pind \cdot 1/Posc$ の関係、およびその線形近似をグラフ 5 に示す。これより開始 $NaBrO_3$ 濃度と $1/Pind$ には密接な関連性があり、 $NaBrO_3$ 濃度が高いほど反応速度が高いが、開始 $NaBrO_3$ 濃度と $1/Posc$ にはほぼ関連性がないといえる。



課題 1

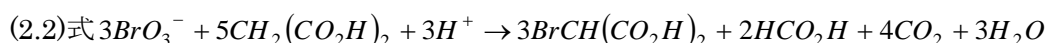
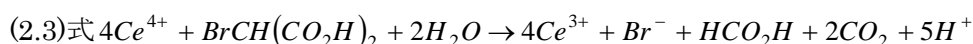
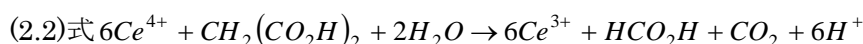
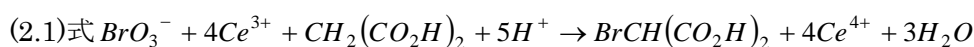
Br^- イオン選択電極では $Br^- \rightarrow Br + e^-$

$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 電極では $Ce^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$

よって $[Br^-]$ が高いほど電位が下がり、

$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ の値が高いほど電位が高くなると考えられる。

実験プリントの反応機構より



この反応は次の 3 つのパターンに分けられると考えられる。つまり、

①(2.1)・(2.2)・(2.3)式が同時に反応。

$[Br^-] < [Br^-]_{cr}$ の時で、(2.1)式により Ce^{4+} ができ、(2.2)式・(2.3)式も働く。

このとき Ce に関しては生成と消費の反応があり、 $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ の値の変化は予想できない。一方 $[Br^-]$ は増加する。

②(2.2)・(2.3)・(2.4)式が同時に反応。

$[Br^-] > [Br^-]_{cr}$ になったばかりのころで、(2.1)式の反応は停止し(2.4)式が反応開始。まだ Ce^{4+} が残っていると考えられ、(2.2)式・(2.3)式も働く。

このとき Ce^{4+} が減少し、 Ce^{3+} 増加する。よって $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ の値は減少。一方 $[Br^-]$ は増加と減少の反応があり、増減は予想できない。

③(2.4)式のみ反応。

Ce^{4+} が使い切られた時で、(2.2)式・(2.3)式の反応が停止。

このとき $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ は変化なし。 $[Br^-]$ が減少。

これを電圧変化に換算して表にすると表 3 のようになる。

パターン	①	②	③
$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$?	↘	→
$[Br^-]$	↘	?	↗

この表から①の $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ は ↗ でないところまる。

しかし、実際の実験データを比べてみるとこの 3 パターンの仮説では説明できない。(ただ

し $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ 電極の反応が遅いと考えれば説明ができる。) 実験データを見ると、Ⓐ

$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ も $[Br^-]$ もあまり変化しない Ⓑ $[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ が増加、 $[Br^-]$ は減少 Ⓒ

$[Ce^{4+}]/[Ce^{3+}]$ が減少、 $[Br^-]$ は増加、の三つのパターンが見て取れる。しかし、Ⓐ Ⓑ Ⓒ の

3 パターンを説明できるような、(2.1)～(2.4)の分け方は見つけれなかった。

特に①の状態にするためには $[Br^-] \rightleftharpoons [Br^-]_{cr}$ で(2.1)~(2.4)式全てが働く場合を考えなくてはならず、このとき他に矛盾が生じた。よって、この反応は実験プリントの反応機構だけでは説明に無理があると思われる。複数の反応が関与しており、簡単には説明が付かない。各反応の速度定数がわかればシミュレーションをおこない、実験との比較をしてみたい。