

# セリウムによるBZ反応の分離とその解析

長野県諏訪清陵高等学校

平野直登 山岡弘学

## 1. 序論

### 【振動反応とは】

一般の化学反応では一定の状態に達すると反応が終了する。しかし、振動反応では、ある物質の濃度が周期的に変化し続ける反応である。

研究しているBZ反応(Belousov-Zhabotinsky reaction)は振動反応の一種である。

### 【先行研究】

このBZ反応は「黄色⇔無色」の反応が連続して起こるといことが広く知られている。

先行研究では硫酸のモル濃度を高くすることによって「黄色⇔赤色」の反応が、「黄色⇔無色」の反応の前に起こるといことを初めて発見した。そこで、

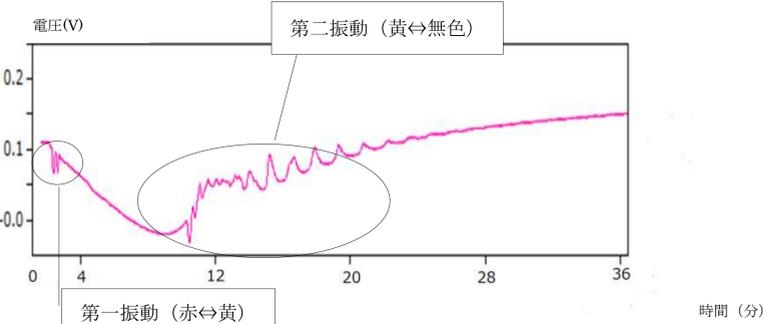
黄色⇔赤色の反応系……第一振動

黄色⇔無色の反応系……第二振動 と定義した

(第一振動 …  $Br_2 \rightleftharpoons Br^-$  ・第二振動 …  $Ce^{4+} \rightleftharpoons Ce^{3+}$ )

さらに酸化還元電位を測定すると第一振動とされる電位の波形を観測することが出来た。

図1 硫酸の初期濃度を4.0mol/Lにしたときの反応開始後36分間の電位変化(先行研究)



### 【我々の目的】

先行研究によって発見された第一振動と第二振動の発生条件について調べることによって、第一振動と第二振動の関係性について調べる

## 2. 実験

### 【予備実験】昨年度の検証実験

昨年度の実験方法では濃度が不明確であったため、昨年度の計算上の値と同じになるように濃度を正確に設定し、実験を行った。今回の実験でも昨年同様に反応液の酸化還元電位を測定した。

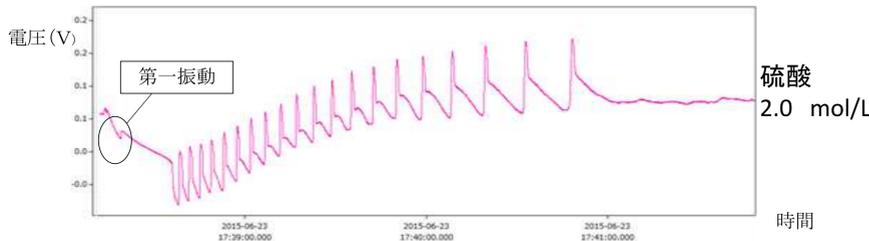
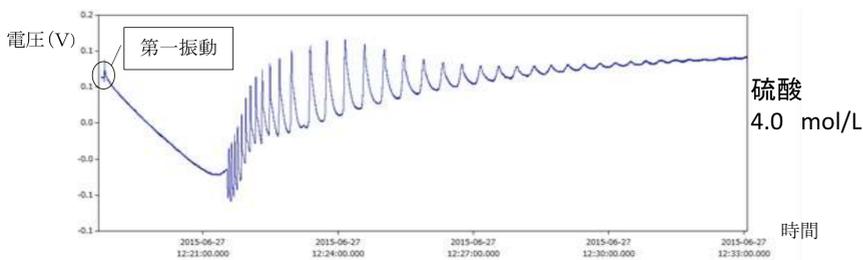
### 【研究方法】

- ・マロン酸 \_\_\_\_\_ 1.28 × 10 mol/L … 10ml
- ・臭素酸カリウム \_\_\_\_\_ 3.19 × 10 mol/L … 10ml
- ・硫酸 \_\_\_\_\_ [ ] … 10ml
- ・硝酸Ⅱアンモニウムセリウム — 9.48 × 10 mol/L … 10ml

※ [ ] のモル濃度をかえる

マロン酸に臭素酸カリウム・硫酸・硝酸Ⅱアンモニウムセリウムの順番に入れ振動反応を起こす

### 【結果Ⅰ】酸化還元電位の変化



硫酸 4.0mol/L、第一振動が起きないとされた硫酸2.0mol/Lでも電位での第一振動の波形を観測することはできた。しかし、肉眼では第一振動で起きるとされた赤と黄色の反応は見る事が出来なかった。そこで、以下の仮説を新たに立てて研究を行った。

【仮説】先行研究の第一振動は存在せず、その波形の変化は振動反応と無関係の変化である。

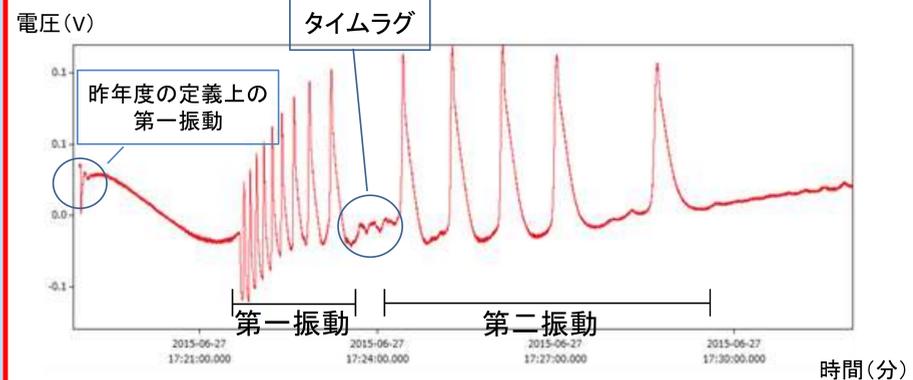
### 【考察Ⅰ】

温度によって比色計の光の透過率が大きく異なることから、振動反応には温度が大きく関係していると考えられる。そこで第一振動は温度に関係して起きていたのではないかと考え、実験Ⅱを行った。

### 【実験Ⅱ】

昨年度は、濃硫酸をそのまま入れていたために温度が70°C付近まで一度上昇していた。そこで、その条件と同じようにするために、セリウムを入れる前の溶液の温度を一旦高温(約70°C)に上げ、その後もとの温度(約40°C)に戻してから、セリウムを入れた。

### 【結果Ⅱ】



反応が起こっている最中の温度は同じにも関わらず、今までと違った電位の変化を得ることが出来た。実際に電位変化と同時に肉眼で色調の変化としても第一振動と第二振動を観測することができ、その二つの反応系の中にタイムラグを見ることが出来た。

第一振動と第二振動の変化の回数・タイムラグの時間から、昨年度電位上で発見された第一振動は目で見える第一振動と対応していないことが分かった。

### 【考察Ⅱ】

先行研究では、始めの電位の揺れを第一振動と定義した。しかし今回の実験のデータでは、昨年度に第二振動とされる波形が二つに分かれているため、昨年度は正確な酸化還元電位を測定できていなかったと考えられる。そのため、初めて色調と電位変化の一致する第一振動と第二振動のデータを測定できたと考えた。昨年度第一振動と定義された電位のグラフの揺れは、第一振動そのものではないと考えた。

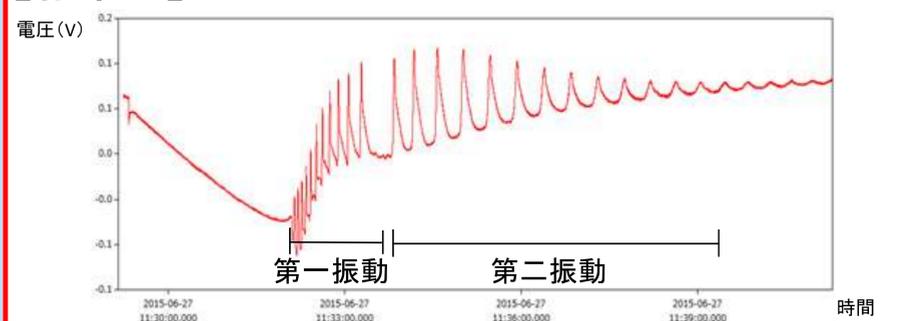
したがって、仮説通り先行研究の第一振動は存在せず、波形の変化は振動反応とは無関係な変化であることが分かった。

### 【実験Ⅲ】

実験中に、誤って、セリウムを通常の1.8倍量入れてしまった。すると、濃い黄色(少し赤みを帯びているようにも見える)と薄い黄色の間で振動反応が起き、その色の推移の仕方が昨年度観察された第一振動の色調変化と非常に似ていたため、セリウムに注目して実験した。

セリウムを2倍の濃度にした時の、酸化還元電位を測定した。温度は40°Cで行った。

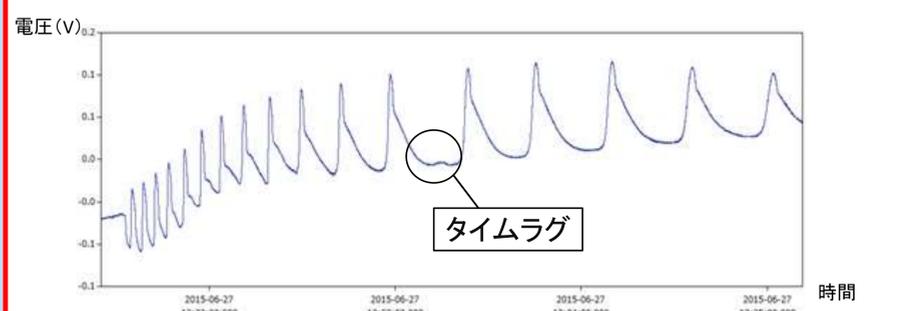
### 【結果Ⅲ】



セリウムの量を多くすると、タイムラグを隔て第一振動と第二振動が起こっていることを観測することが出来た。

### 【考察Ⅲ】

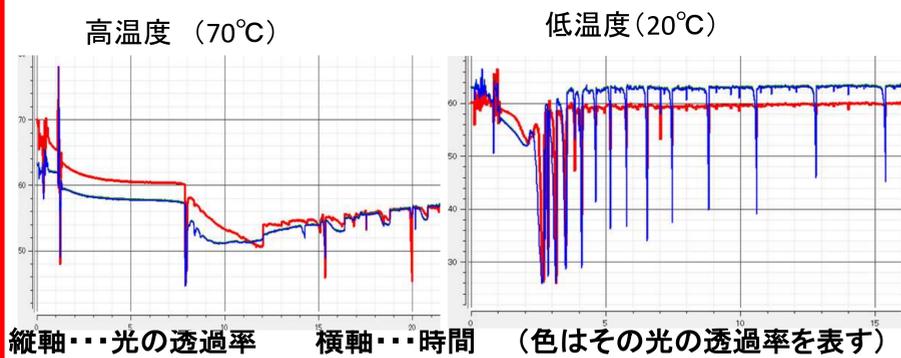
触媒であるセリウムを多く入れただけでタイムラグが見られたということから、通常の状態でもタイムラグは起こっているのではないかと推測をした。そこで結果Ⅰの図を拡大した



## 【実験 I】

先行研究では、硫酸のモル濃度が第一振動に関係しているという結果が出ていたので、比色計を用いてモル濃度による(赤・青・緑の溶液中の光の透過率)の変化を調べた。実験を行っていくと、温度によっても透過率の違いが現れるということが分かった。そこで温度条件を次のように設定した。硫酸を入れる直前のマロン酸と臭素酸カリウムの混合液の温度を**高温(約70°C)**と**低温(約20°C)**で比べ、温度の違いによって透過率にどのような変化があるのかを調べた。硫酸の濃度は3.0mol/Lとした。

## 【結果 I】



硫酸4.0mol/Lでは肉眼では見られなかった**タイムラグが電位上の変化で、わずかに見られた**。つまり第一振動と第二振動は肉眼でははっきりと見ることが出来ないときにも、第一振動と第二振動は常に存在しているのではないかと考えた。しかし、硫酸2.0mol/Lのグラフにはタイムラグが全く見られない。このことから、セリウム濃度だけでなく硫酸の濃度も重要であると考えた。

## 3. 結論・まとめ

- ・振動反応には**硫酸の濃度・温度・セリウム濃度**が大きく関係していることが分かった。
- ・硫酸の濃度・温度・セリウム濃度を変えることで、先行研究とは異なる新たな二つの反応系を見つけることが出来た。**すなわち、色調と電位変化の一致する真の第一振動(少し赤みを帯びた濃い黄色⇔薄い黄色)と第二振動(黄色⇔無色)を観測できた**。
- ・昨年度第一振動と定義された電位上の波形は、目視できる第一振動(赤⇔黄の振動)とは異なっており、新たに我々が発見した第一振動こそ**酸化還元電位と色調の変化が一致した反応**である。