



問題P4. 振動反応とその活性化エネルギー

1968年にチェコスロバキアで初めて開催された国際化学オリンピックは、2018年に記念すべき50周年を迎える。偶然にも、この年は、化学反応速度論の新時代を拓いたある重要なできごとの50周年にあたる年でもある。

1968年7月、「生物学のおよび生化学的振動子」と呼ばれる国際会議がプラハで開催された。当時、西側諸国と東側諸国の科学者たちが一堂に会することはめったになかったが、この会議はそのような珍しい機会のひとつであった。この会議に集まった人々に対し、ロシアの若い化学者アナトール・ジャボチンスキーがある新しい系を紹介した。それは、化学反応のみによる振動子（つまり振動反応）という、注目すべきものであった。

元々この振動反応は、1950年代初頭、クエン酸回路を無機物で模倣する研究をしていたボリス・ペロウソフによって発見された。不幸なことに、当時の研究者たちにとって、均一系において振動反応が起こりうるという考え方は受け入れられないものだった。ペロウソフの研究成果は長い間、モスクワにあるいくつかの化学系学科の中で知られている単に珍奇な反応としかみなされていなかった。

転機は、前述したプラハでの1968年の会議で訪れた。ジャボチンスキーはペロウソフの結果を注意深く検証し、それを拡張した。これにより、ペロウソフの研究は会場の人々の興味をひきつけ、チェコスロバキアを含めた東側諸国全体にまたがる振動反応速度論研究グループを形成するに至った。西側諸国においても、同様のことが起こった。非線形化学反応速度論という分野がここに誕生したのである。

この有名な振動反応はペロウソフ-ジャボチンスキー反応として知られるようになり、略してBZ反応と呼ばれる。この課題では、諸君自身で振動反応を観察してもらおうが、それは反応の中核的メカニズムを理解することに役立つだろう。さらに、このような複雑な現象の中にも、単純な法則や原理が潜んでいることを垣間見ることができるだろう。この実験で、BZ反応の振動周期がアレニウスの法則に従うことを確かめてみよう。

使用する薬品

- 1.50 M 希硫酸 150 cm³
- マロン酸 5.203 g
- 硫酸セリウム(III)四水和物 0.801 g
- 7.5 mM 硫酸フェロイン溶液 20 cm³
- 臭素酸ナトリウム 7.545 g
- 0.05 M 臭化カリウム溶液 50 cm³

化学式	名称	状態	GHS危険有害性コード
H ₂ SO ₄	硫酸	水溶液	H290, H314
C ₃ H ₄ O ₄	マロン酸	固体 ^a	H319
Ce ₂ (SO ₄) ₃ · 4 H ₂ O	硫酸セリウム(III) 四水和物 ^b	固体 ^a	H315, H319, H335
[Fe(C ₁₂ H ₈ N ₂) ₃]SO ₄	硫酸フェロイン ^c	水溶液	危険・有害性はない
NaBrO ₃	臭素酸ナトリウム	固体 ^a	H272, H315, H319, H335



KBr	臭化カリウム	水溶液	危険・有害性はない
-----	--------	-----	-----------

- a 再現性のある結果を得るためには、固体からはじめることを推奨する。これらの物質の溶液は速やかに劣化するため、作り置き溶液を用いると結果が不安定になる。これは特に $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ において顕著である。
- b $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ の他の水和物（または他の水和物塩）を使用してもよいが、無水物は非常に溶解しにくい。
- c FeSO_4 とo-フェナントロリンから溶液を調製することもできるが、この場合は異なる実験結果が得られるかもしれない。指示薬として市販されている硫酸フェロイン溶液を用いることを推奨する。

器具・装置

- ラップ機能をもつデジタル式ストップウォッチ
- スタンドとクランプ
- ジャケット付きビーカー (50 cm³)
- 恒温水循環装置
- 温度計
- マグネチックスターラーおよびPTFEコーティングされた攪拌子
- メスピペット (10 cm³, 5 cm³, 1 cm³)
- メスフラスコ (50 cm³)
- 溶液保管用のビン (50 cm³, 3個)
- イオン交換水を入れた洗瓶
- 超音波洗浄機 (必要な場合)

手順

I. 溶液の調製

注：試薬が溶液の形で準備されている場合、この章はとばしてもよい。しかし、溶液の保存時間や条件によって結果が変わることに注意せよ。

固体の硫酸セリウム(III)を適量の水と混合して懸濁液とし、あらかじめ1.50 M 希硫酸1.5 cm³を入れておいたメスフラスコにその全てを移す。これに十分な量の水を加えて溶解する（必要ならば超音波処理を行う）。その後、標線まで水を足してから、この溶液を保管用ビンに移し、メスフラスコをよく洗浄する。臭素酸塩とマロン酸についても同様の手順を踏むが、このときは希硫酸を入れない。

II. 準備をし、BZ反応に親しむ

1. 適切な容量のピペットを、調製した各溶液にそれぞれ1本ずつと、水用に1本選ぶ。
2. 器具を組み立てるため、ジャケット付きビーカーを恒温水循環装置につなぎ、これをマグネチックスターラーにクランプで固定する。循環装置を作動させ、温度を25.0 °Cに設定する。
3. ジャケット付きビーカーに、水10.0 cm³、希硫酸10.0 cm³、マロン酸溶液3.0 cm³、セリウム(III)塩溶液3.0 cm³、フェロイン溶液1.0 cm³を入れる。



4. 攪拌速度が適切でなければ各自で調整する。できるだけ激しく攪拌するべきだが、溶液に空気の泡が混入するほどに渦が深くなってはならない。適切な攪拌速度を決めたら、実験全体を通してそのままにせよ。

注：結果は攪拌速度によって大きく変わる。同様に、反応容器や攪拌子の形状にも依存する。もし結果を基準値と比較するのであれば、これらの要素はあらかじめ決めておき、かつ実験全体を通して変わらないよう注意しなければならない。

5. 臭素酸塩溶液 3.0 cm^3 を加えることで反応を開始する。溶液の色ははじめのうち一定であるが、徐々に変化し始める。時折、最初の色に突然戻ることがある。この色変化のサイクルが繰り返される。色の経時変化を記録する。

III. BZ反応の構成要素の決定

1. BZ反応混合溶液を調製する。硫酸、マロン酸、臭素酸塩の濃度についてはII章と同様であるが、金属触媒（つまりセリウム(III)塩とフェロイン）は入れない。その代わりに、先ほど調製した臭化物溶液 3.0 cm^3 を入れ、全体積が 30 cm^3 に保たれるように水の量を増やす。臭素酸塩溶液を足すことで反応を開始したのち、色の経時変化を記録する。
2. BZ反応混合溶液を調製する。硫酸、セリウム(III)塩、フェロイン、臭素酸塩の濃度はII章と同様であるが、マロン酸は入れない。その代わりに同じ体積の臭化物塩溶液を入れる。温度計を確認しながら、溶液の温度が安定するまで待ち、その温度を記録する。最後に、臭素酸塩溶液 3.0 cm^3 を入れることにより反応を開始し、直ちにストップウォッチで計時を開始する。反応溶液の色がどのように変化していくかを記録する。また、急激に色が変わったら、その時刻を記録する。

IV. セリウム(III)塩の量を様々に変えながら、振動にかかる時間を測定する

1. BZ反応混合溶液を調製する。硫酸、マロン酸、フェロイン、臭素酸塩の濃度についてはII章と同様であるが、セリウム(III)塩溶液の量は半分とする。臭化物塩溶液は入れず、代わりに水の量を増やし、全体積が 30 cm^3 に保たれるようにする。溶液の温度が安定するまで待ち、そのときの温度を記録する。
2. 最後に、臭素酸塩溶液 3.0 cm^3 を加えたら、直ちにストップウォッチによる計時を開始する。急激な色の変化が起きるたびに（つまり、新たな色変化サイクルが開始するたびに）、ストップウォッチのラップボタンを押し、正確な時刻を確認しつつ計時を続ける。この方法で、最初の4回の急激な色変化の時刻を記録する。
3. 同じような、セリウム(III)塩溶液の量を半分にしない（つまり、 3.0 cm^3 入れる）場合の実験も行う。

V. 温度依存性

IV章3において、セリウム(III)塩溶液 3.0 cm^3 を加えておおよそ $25\text{ }^\circ\text{C}$ で反応を観察した。これと同じBZ反応溶液をつくり、恒温水の温度を $27.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $29.0\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $31.0\text{ }^\circ\text{C}$ および $33.0\text{ }^\circ\text{C}$ とした場合でも同様の実験を繰り返す。それぞれの温度において、最初の4回の急激な色変化の時刻を記録する。



データ分析と課題

- P4.1** 酸性溶液中で臭素酸塩と臭化物塩を混合すると、反応により呈色する。この反応に対応する、両辺の釣り合ったイオン反応式を書け。マロン酸存在下ではこの色が消失するが、この変化に対応する式も書け。これら2つの反応式の和をとり、これを整理することで、色が消失したときにおける混合溶液内で進行した反応全体を表す式を与えよ。
- P4.2** マロン酸(MA)をBr⁻で置き換えた実験であなたが得た観察結果について考える。記録された反応時間が[Br⁻]に比例すると仮定し、[Br⁻]の消費速度を求めよ。25 °CにおけるBZ反応で記録された平均振動周期を用い、それぞれのサイクルで消費されるBr⁻濃度 ([Br⁻]) を求めよ。各サイクルは[MA]をどれだけ消費するか？また、各サイクルにおいて、Br⁻はどこから供給されるか？
- P4.3** 提案されているBZ反応の機構のうち最も簡明なものでは、全てのステップが単純な1:1:n型量論比に従う酸化還元反応となっている。
- 酸化剤化学種 + 還元剤化学種 + $n \text{H}^+$ = 生成物 (n は 0, 1, 2 など)
- 通常、有機反応によるステップを1つだけ含む (Ce⁴⁺によるプロモマロン酸の開裂) が、その量論比は調整可能なものとみなされるのが慣例である。一方、無機反応については全ステップの両辺が完全に釣り合っており、量論係数は (生成物のそれも含め) すべて整数である。臭素を含む化学種は、次に挙げるものだけを考慮する: Br⁻, Br₂, HBrO, HBrO₂, BrO₂, BrO₃⁻。
- Ce³⁺をCe⁴⁺に酸化するステップについて、これらの条件を満たすような、両辺の釣り合った反応式はいくつ書けるか？どの実験事実と合わせれば、Ce³⁺がBrO₂によって酸化されるという結論がでてくるだろうか？BrO₂が生成するステップの反応式を書け。Ce³⁺酸化とBrO₂生成の反応式を合わせるとある化学種が消去されることから、この2つの反応が自己触媒サイクルを形成していることがわかるが、その化学種とは何か？この自己触媒サイクルはBr⁻によって阻害されるが、その原因となるステップの反応式を書け。
- P4.4** セリウム(III)触媒の濃度が異なる2種類のBZ反応を比較せよ。触媒濃度の増大は、誘導期間 (最初の急な色変化までの時間) の長さにはどの程度反映されるか？また、最初の3回の振動の平均周期にはどの程度反映されるか？この結果から、セリウム(III)は振動においてどのような役割を担っていると考えられるか？
- P4.5** 誘導期間の長さや平均振動周期が、律速段階の速度を直接反映していると仮定する。あなたが種々の温度で記録した実験データについて、その自然対数を縦軸にして横軸を1/Tにしてグラフ上にプロットし、活性化エネルギーを求めよ。また、結果を文献値と比較せよ。文献値は、セリウム触媒を用いた振動反応については60 kJ mol⁻¹、フェロイン触媒を用いた振動反応については75 kJ mol⁻¹である。