

# 臭素酸イオン-ヨウ化物イオン反応における反応速度の研究

北海道岩見沢西高等学校 自然科学部

3年 菅谷 響拓

2年 猪平 将人, 谷 優大, 佐野 元紀

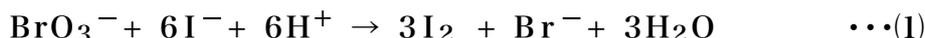
1年 坂井 亮太, 深木 勇太, 木下 実優



## 1. 概要

臭素酸イオンとヨウ化物イオンの反応 (1) 式に

ついて、ヨウ素生成量をヨウ素滴定で求めて反応速度式を(2) 式のように決定した。



$$v = 1/3 \cdot d[\text{I}_2] / dt = k [\text{BrO}_3^-] [\text{I}^-] [\text{H}^+]^2 \quad \dots(2)$$

また、上記薬品とチオ硫酸ナトリウムを用いたヨウ素時計反応において、ヨウ化物イオン濃度が一定濃度以下になると急激に緩慢な変色変化に変わる理由を探った。その結果、酸化剤とチオ硫酸イオンとの反応 (3) 式が速くなり、変色変化を抑制するチオ硫酸イオンが速く消費されるためだと分かった。



## 2. 研究目的

臭素酸イオンとヨウ化物イオンの反応速度式などは、臭素酸イオンの吸光光度法によって以下のように解明されている (文献 5, 6)。

$$v = -d[\text{BrO}_3^-] / dt = k [\text{BrO}_3^-] [\text{I}^-] [\text{H}^+]^2 \quad \dots(4)$$

25.0±0.1°Cでの速度定数  $k_0 = 44.3 \pm 1.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$ , 活性化エネルギー  $E_a = 45.3 \text{ kJ/mol}$

我々は、ヨウ素の生成速度から反応速度式を求めるとともに、ヨウ素時計反応の緩慢な変色変化時にどのような反応過程が関係するかを調べた。

## 3. 研究方法

### 3.1 ヨウ素滴定による反応速度測定

(1)式のみ反応速度式を求めるために、pH 2.3 程度で図1のように反応させる。2~12秒後にリン酸水素二ナトリウム水溶液を加えpHを7弱に変化させて反応を止め、反応停止直後にチオ硫酸ナトリウムを用いたヨウ素滴定 ((5)式) によりヨウ素生成量を測定する。



そして、同条件で反応時間を変えて実験をし、単位時間当たりのヨウ素生成量を精密に求める。次に、反応物質1つのみの初期濃度を徐々に変化させてヨウ素生成量を測定することにより反応次数を求め、反応速度式を決定する。また、反応温度を変えてアレニウスプロットをつくり活性化エネルギーなども求める。実験手順と装置を下図に示した。

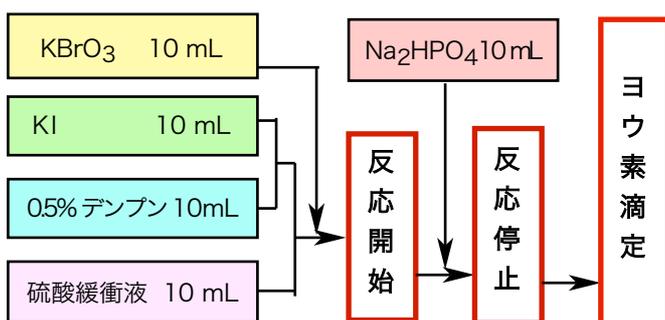


図1. 反応試薬と実験手順

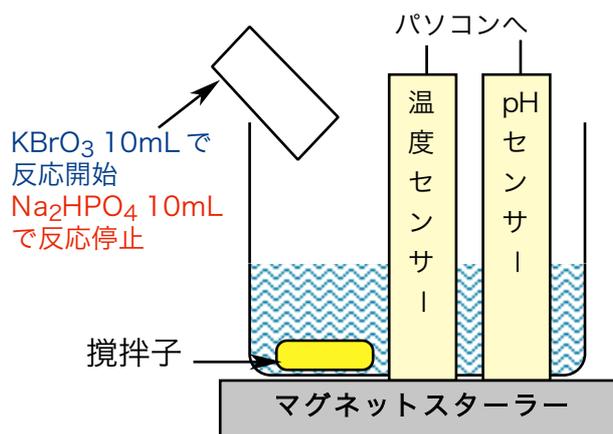


図2. 実験装置

### 3.2 実験手順

ヨウ素生成速度は、単位時間当たりのチオ硫酸イオン滴定量のグラフから求めた。

(1) 水浴で各反応溶液を25°C付近に保ち、反応開始直前に電子温度計で液温を測定しながら、反応溶液を加温または冷却して反応温度を25.0±0.5°Cに保った。反応温度も0.1°Cの精度で直接測定した。

(2) 下記の6種類の水溶液を用意する。

- ・KBrO<sub>3</sub>    ・KI    ・0.5%デンプン    ・硫酸緩衝液    ・2.00×10<sup>-1</sup> M Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>
- ・5.00×10<sup>-3</sup> M Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 水溶液    (各滴定で2・4・1/2・1/4・1/8倍濃度を使用)

(3) 実験手順と装置

反応を停止するために当初は NaOHaq を使用していたが、1滴の違いで pHが大きく変わった。混合後、酸性ならば反応が完全に停止せず、塩基性ならば生じたヨウ素が水酸化物イオンにより消費される(図5)。試行錯誤の結果、Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>aq を加え、pH を7弱にして反応を止めた。

## 4. 実験結果

### 4.1 実験時の pH・温度変化 (図3 参照)

(1) 反応時間は、図3のpH変化から0.1秒の精度で測定した。

(2) 反応時間を2~12秒の間で変化させて単位時間当たりに換算したチオ硫酸イオン消費量を求めた。

### 4.2 反応時間とヨウ素生成量 (図4 参照)

生成したヨウ素が昇華により減少する影響を調べるために、反応時間60秒までのヨウ素生成量を調べた。図4で示すように本実験条件において反応時間15秒までは昇華の影響を無視できる。

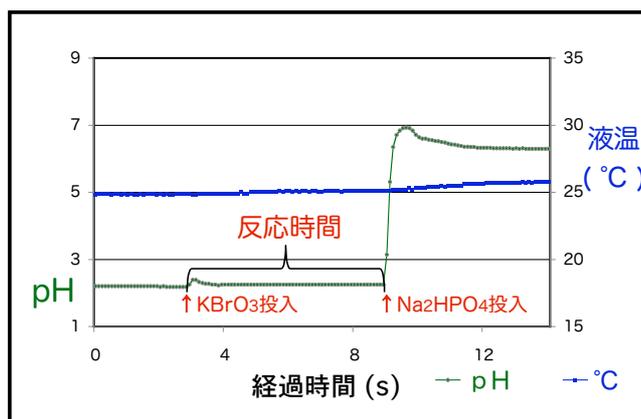


図3. 実験時の pH 変化と液温測定

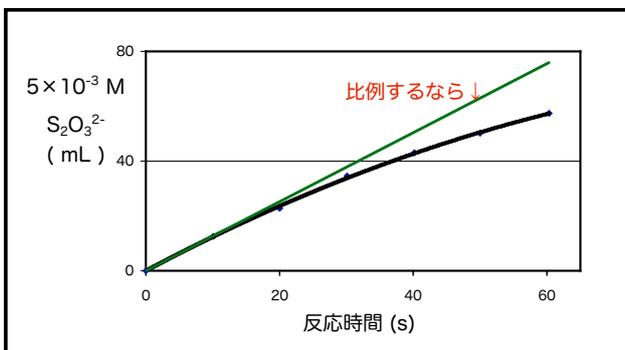


図4. 反応時間とチオ硫酸イオン滴定量

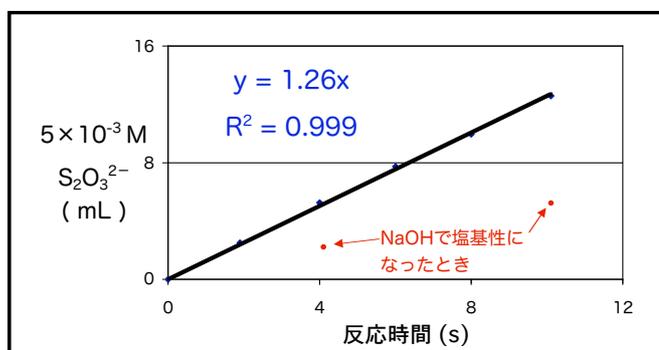


図5. チオ硫酸イオン消費量

### 4.3 単位時間当たりのチオ硫酸イオン滴定量 $v'$ の測定 (図5 参照)

[KBrO<sub>3</sub>] = 8.00×10<sup>-2</sup> M, [KI] = 1.20×10<sup>-1</sup> M, デンプンaq 6.25×10<sup>-2</sup> %, pH 2.28±0.03, 反応温度 25.0±0.5°C の実験条件で行った。

(1) 近似直線の傾きから  $v'$  を求めた。

(2) 再現性・・・ 実験日時を変え同一条件で3回測定した結果、 $v'$  は平均値の±0.7%以内であった。

(3) 実験精度・・・ 最小二乗法による決定係数は、全実験において0.99以上であった。

### 4.4 滴定結果 (図6, 7 参照)

(1) 滴定には基本的に[Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>] = 5.00×10<sup>-3</sup> M を使用した。状況によりこの濃度の2<sup>n</sup>倍で行ったが、適定量表記は5.00×10<sup>-3</sup> M への換算値を記載した。

(2) [KBrO<sub>3</sub>] = 8.00×10<sup>-2</sup> M, [KI] = 1.20×10<sup>-1</sup> M を初期濃度とし、Cと表現する。

(3) 図6は反応次数 $\beta$ を求めるもとなったデータを示した。図6・7では、ヨウ素時計反応で緩慢な変色変化を示す[I<sup>-</sup>] 小の範囲まで測定した。反応次数 $\alpha$ ,  $\gamma$ も同様に測定し、 $\alpha = 1$ ,  $\beta = 1$ ,  $\gamma = 2$  と決定できた。

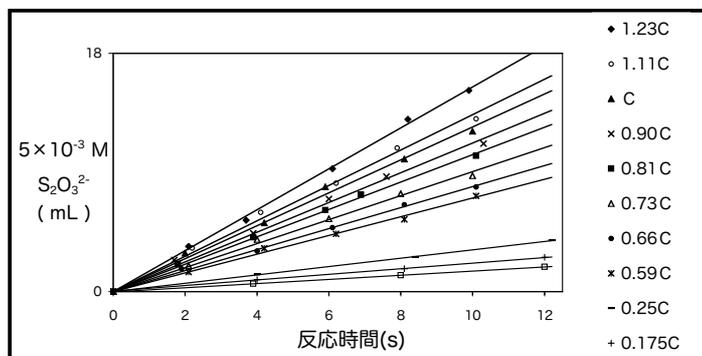


図6 [I<sup>-</sup>] 変化時の滴定量, C=0.120M

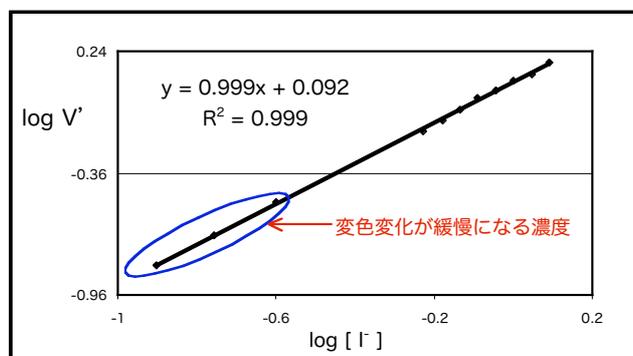


図7 [I<sup>-</sup>] の反応次数  $\beta = 1$

#### 4.5 活性化エネルギーEa, 頻度因子Aなどの測定

(1) 実験結果より反応速度式は(2)式となった。

$$v = 1/3 \cdot d[I_2] / dt = k [BrO_3^-] [I^-] [H^+]^2 \quad \dots(2)$$

(2) 式に初期濃度などを代入して反応速度定数  $k$  の値を求めた。

(2) 15°C~35°Cでの  $k$  からアレニウスプロットを作成し、25°Cでの速度定数 $k_0$ , Ea, Aを求めた。

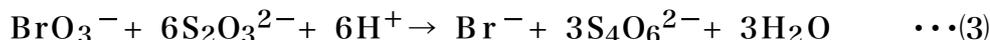
臭素酸イオン濃度・ヨウ化物イオン濃度を変えてのデータより以下を得た。

$$k_0 = 97.0 \pm 6.0 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}, \text{ Ea} = 22.1 \pm 1.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

### 5 考察

#### 5.1 ヨウ素時計反応の緩慢な変色変化について

図7から、ヨウ化物イオン濃度が小さいときでも反応次数  $\beta = 1$  は変わらず、ヨウ素の生成速度は急激に小さくはならない。また、以前の我々の研究でヨウ化物イオン濃度が大きいときには、(3)のように臭素酸イオンとチオ硫酸イオンが反応していることは解明した。ゆえに、この現象はヨウ化物イオン濃度が小さいときに(3)式の反応が速くなり、チオ硫酸イオンが速く消費されるためだと説明できる。



#### 5.2 活性化エネルギーについて

我々の実験では、活性化エネルギーは文献6の  $45.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  に対して約半分の値となり、25°Cでの反応速度定数は約2倍の値となった。高濃度の硫酸イオンと硫酸水素イオンの存在が反応速度に影響を与えてると考えて文献調査を行うと、文献9に(1)式の反応において硫酸イオンや硫酸水素イオンが触媒効果を持つとの報告があった。緩衝液を変えての追加実験が必要である。

### 6 考察文献

1. 特開2007-91690. 国立大学法人 佐賀大学 川村 嘉応. (2007.4.12)  
<http://www.j-tokkyo.com/2007/A01N/JP2007-091690.shtml>
2. D.D.ペリン, B.デンプシー著, 辻 啓一 訳, 「緩衝液の選択と応用」, 講談社(1981)
3. Bassam.Z.Shakhashiri 著, 池本 勲訳, 「振動反応と時計反応」, 丸善 (1998), p. 9, 106
4. 齋藤 勝裕 著, 「反応速度論」, 三共出版, (1998)
5. R. H. Simoyi, p. Masvikeni, A. Sikosana, *J. Phys. Chem.*, 1986, 90 (17), pp 4126-4131
6. <http://faculty.lacitycollege.edu/boanta/LAB102/PAPERWORK/kineticEXAMPLE2009.doc>
7. <http://www.ek.u-tokai.ac.jp/dl/iodine.pdf> 東海大学工学部応用化学科
8. H. T. S. Britton and H. Greenslade Britton, *J. Chem. Soc.*, 1952, pp 3887-3892
9. A. Indelli, G. Nolan Jr., E. S. Amis, *J. Am. Chem. Soc.*, 1960, 82 (13), pp 3233-3236

### 受賞にあたって

今回このような名誉ある賞をいただくことができ、部員一同大変嬉しく思っております。この度の研究について、アドバイスを下さった他校の先生方、また、部の顧問の先生には大変お世話になりました。これらのアドバイス等を無駄にせず、これまで研究を続けてきた先輩方に恥じぬ様に、この受賞を励みに今後もヨウ素生成反応における反応速度の研究を発展させ、理解を深めていきたいと思っております。