

鉄-硝酸の化学振動（第2報）

北海道旭川東高等学校 化学部

2年 朝倉涼太 加藤陸 三宅渉太

1年 池川日央里 小川詩織



1. はじめに

酸化皮膜の研究をする中で、鉄板が濃硝酸中で振動反応することを偶然発見した。調べたところ、この振動は不安定で再現性に乏しいため先行研究が少ない。そこで、私たちは溶液の工夫により振動を再現させ、振動のメカニズムを調べることを目的として研究を行った。

2. 概要

鉄-硝酸の化学振動は、鉄がイオン化する状態と、鉄が酸化皮膜で覆われている状態との間で起こる。はじめ濃硝酸中の鉄は酸化皮膜で覆われているが、次第に鉄の酸化皮膜が減少し始める。酸化皮膜のどこか一部が破れると、一気に酸化皮膜がなくなり、すぐに再び酸化皮膜が生成される。この繰り返しで化学振動が続く。¹⁾

昨年度は、濃硝酸に少量の水を加え、鉄板を濃硝酸中で上下に軽く数回揺らして水流を起こした後、鉄板を静置することで振動反応を再現することができた。しかし、その後の実験では、振動を再現することができなくなりました。そこで今年度は、マグネチックスターラーで濃硝酸を攪拌し、継続的に水流を起こした。このことにより、再現性が高まった。また、濃硝酸にNaCl水溶液を加えると、100%の再現性が得られた。

3. 実験方法

実験装置

図1のように、濃硝酸に浸した鉄板と10%NaCl水溶液に浸した銅板を、飽和KCl水溶液を寒天で固めた塩橋でつないで電池を形成した。濃硝酸はマグネチックスターラーで攪拌した。

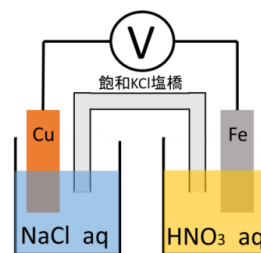


図1 実験装置の模式図

実験1 水を少量加えた濃硝酸での振動反応

(1) 振動反応の観察

スターラーで攪拌している濃硝酸に水0.2 mLを加えた。15分後振動が起こらなければ更に水を0.2 mL加える操作を振動が起こるまで繰り返した。振動反応が始まったら、電圧の測定と同時に鉄板の様子をビデオで撮影し、電圧の変化と振動反応の様子を対応させて観察した。

(2) 水流の速さと振動周期の測定

スターラーの回転速度を変化させ、周期の変化を調べた。

実験2 NaCl水溶液を加えた濃硝酸での振動反応

(1) 鉄板の溶解に必要な水とNaCl水溶液の量

濃硝酸5 mLに鉄板を浸し、濃硝酸中でスターラーを一定速度で回転させながら濃硝酸に水もしくは1%NaCl水溶液を1滴ずつ加えていき、鉄板が濃硝酸に完全に溶解してしまうのに必要な水とNaCl水溶液の量を調べた。

(2) 振動反応の観察

濃硝酸に1%NaCl水溶液を3滴加えて実験を開始した。10分後振動が起こらなければ、さらにNaCl水溶液を1滴加える操作を振動が起こるまで繰り返した。振動反応が始まったら、振動の様子を観察した。

(3) 水流の速さと振動周期の測定

スターラーの回転速度を変化させ、周期の変化を調べた。

4. 実験結果と考察

実験1 水を少量加えた濃硝酸での振動反応

(1) 振動反応の観察

図2のように電圧が周期的に変化した。電圧は酸化皮膜の状態を表している。酸化皮膜が溶解により徐々に失われ、電圧が低下する。やがて酸化皮膜が一気に無くなり、電圧が急激に低下する。酸化皮膜がなくなると、鉄板は硝酸と反応するが、すぐに酸化皮膜が生成し、電圧が急上昇する。これを繰り返す。

電圧の急上昇と同時に、鉄板が一瞬暗くなる。ビデオの記録でも一瞬暗くなるだけの映像が多かったが、反応時の様子がはっきりとわかる映像も撮影することができた。その映像によると、図3のように鉄板全体から気体が発生していた。また、図4のように鉄板の一部しか反応しないこともあった。図5のように不規則に振動を繰り返すこともあったが、鉄板の一部だけ反応することと周期の乱れには、関係性が見られなかった。また、振動の継続とともに溶液が徐々に黄色くなり、周期が長くなった。溶液が黄色くなったのは Fe^{3+} の濃度が大きくなったからであり、 Fe^{3+} の濃度増加によって酸化皮膜が溶解しにくくなり、周期が長くなったと考えている。35回の測定で、長く継続する規則的な振動が16回(46%)、短時間で振動の停止や不規則で断続的な振動も含めると27回(77%)振動反応を起こすことができた。

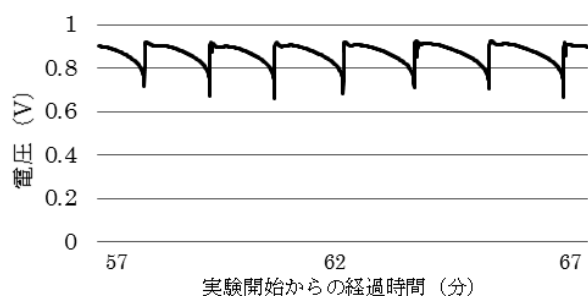


図2 規則的な振動

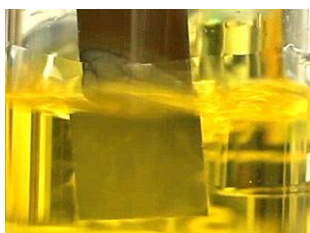


図3 振動反応で発生した気体の様子



図4 一部だけが反応した鉄板

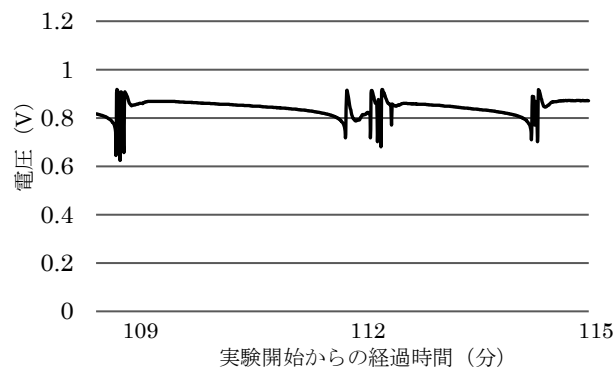


図5 不規則な振動

(2) 水流の速さと振動周期の測定

図6のように、スターラーの回転速度を小さくすると周期は長くなり、回転速度を大きくすると周期は短くなった。これは回転速度を大きくすると、速い水流によって酸化皮膜の溶解速度が大きくなるため、周期が短くなる。酸化皮膜は溶解によって失われることが確かめられた。

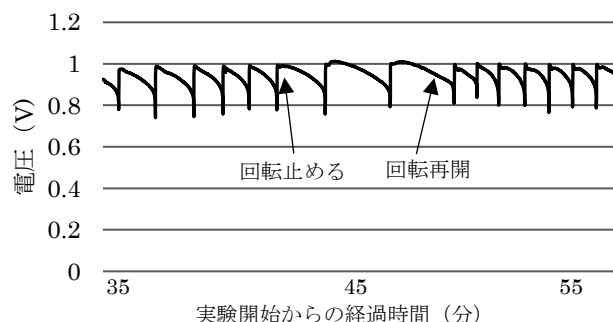


図6 スターラーの回転速度を変えた時の振動周期の変化 (回転速度 [回/分] を143→0→143に変化)

実験2 NaCl水溶液を加えた濃硝酸での振動反応

濃硝酸にNaCl水溶液を加えた溶液は、王水のように金を溶かすことがわかっている。そこでNaCl水溶液を濃硝酸に加えることによって、鉄板の酸化皮膜が溶解しやすくなり、振動反応が起こりやすくなると思った。

(1) 鉄板の溶解に必要な水とNaCl水溶液の量

濃硝酸中の鉄板が反応し溶解するまでに加えた水および1%NaCl水溶液の量の平均値は、それぞれ26滴、14滴であった。水よりもNaCl水溶液の方が少ない量で鉄板が溶解した。このことから、NaCl水溶液を加えることで酸化皮膜が溶解しやすくなることが確かめられた。

(2) 振動反応の観察

この方法を 14 回行い、100%振動を再現できている。振動が起きるまでに加えた NaCl 水溶液の量は、3 滴が 8 回、4 滴が 2 回、5 滴が 3 回、6 滴が 1 回であった。NaCl 水溶液を加えたときの電圧は図 7 のように、電圧の急上昇後に電圧が大きく低下することが多かった。これは、NaCl 水溶液添加により酸化皮膜が溶解しやすくなるためだと思われる。NaCl 水溶液を加えて数分経過してから振動が始まる。振動開始時は振動の周期が短く、時間が経つと長くなった。約 30 分経つと振動の周期はほぼ一定になった。

また、目視では振動反応をほとんど確認できなかった。これは酸化皮膜が溶解しやすいだけでなく、硝酸濃度も大きいため酸化皮膜が再生される速度も速く、気体発生がごく少量であるためと私たちは考えている。

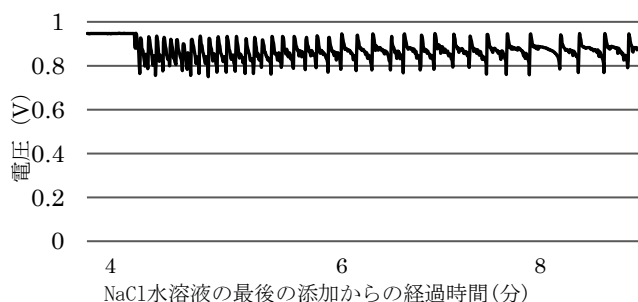


図 7 NaCl 水溶液を加えたときの電圧の変化

(3) 水流の速さと振動周期の測定

スターラーの回転速度(回/分)を288→144→66と変化させると、周期(秒)は、29→40→67と変化した。実験1の(2)と同様に、スターラーの回転速度を下げ、水流の速さを遅くすると、酸化皮膜の溶解速度が遅くなり、周期が長くなることが確認できた。

5. まとめ

鉄-硝酸の化学振動において、振動反応が起こる瞬間に、鉄板表面全体から気体が発生していることが確かめられた。水を少量加えた濃硝酸をマグネチックスターラーで攪拌し、水流を発生させると、振動反応の再現性を高めることができた。水の代わりに NaCl 水溶液を加えることによって、高確率で振動を再現することができるようになった。濃硝酸中の水流が速いと、鉄板表面の酸化皮膜の溶解速度が大きくなり、振動周期が短くなる。酸化皮膜は溶解によって失われていることが確認できた。

7. 今後の課題

時期を変えて実験することにより、再現性を確認していく必要がある。また、振動反応に影響を与える様々な要因について調べていきたい。

8. 謝辞

本研究に際して、様々なご指導を頂きました顧問の富田先生、私たちが快適に実験できるような実験環境を整えてくださった実習助手の里知十世先生に深く感謝致します。また、私たちの研究を支えてくれた化学部の皆さんもどうもありがとうございました。

9. 受賞にあたって

今回、このような名誉ある賞を受賞できたことを、大変嬉しく思います。この賞を頂いたことを糧にして、これからも研究を発展させていきたいと思っています。また、全国高等学校総合文化祭に、北海道代表として推薦されました。この研究が、より良いものとなるよう日々努力していきたいと思っています。この度は、本当にありがとうございました。

10. 参考文献

- 1) 石渡信吾 (2001). 鉄-硝酸反応における化学振動平成12年度横浜国立大学教育研究高度化事業シンポジウム複雑系-非線形の数理モデルとその工学的応用 19-24