

# BZ 反応におけるペースメーカー(振動源)による ケミカルウェーブ(化学波)のパターン形成について

## 1 はじめに

(1) BZ 反応(Belousov-Zhabotinsky reaction)とは  
平衡状態にある水溶液から色の変化やケミカル  
ウェーブ(化学波)が自発的に形成される反応。



赤い溶液中に  
青い化学波の発生

ペロウゾフが1951年  
に発見したが、当時の科  
学観からパターンを形  
成する化学反応は受け  
入れられず、彼は失意の  
うちに亡くなる。後にジ  
ャボチンスキーにより  
世に知られた。非線形で  
散逸構造等が介在する。

## (2) 基礎的な反応

- $\text{HBrO}_2$  が反応で倍増する「自己触媒反応」。
- $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + 3\text{H}^+ + 2\text{Fe}^{2+} \rightarrow 2\text{HBrO}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{3+}$
- $\text{Fe}^{2+}$  が消費される方向で反応が進む。
- $2\text{BrO}_3^- + 12\text{H}^+ + 10\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Br}_2 + 6\text{H}_2\text{O} + 10\text{Fe}^{3+}$
- $\text{Fe}^{3+}$  の消費。  $\text{Fe}^{2+}$  と  $\text{Br}_2$  が再生産される。
- $10\text{Fe}^{3+} + \text{CH}_2(\text{COOH})_2 + \text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{Br}_2$   
 $\rightarrow 10\text{Fe}^{2+} + 5\text{Br}^- + 6\text{CO}_2 + 15\text{H}^+$
- 全体の反応  $2\text{BrO}_3^- + 3\text{CH}_2(\text{COOH})_2 + 2\text{H}^+$   
 $\rightarrow 2\text{BrCH}(\text{COOH})_2 + 4\text{H}_2\text{O} + 3\text{CO}_2$

臭素酸イオン  $\text{BrO}_3^-$  を酸化剤、臭化物イオン  
 $\text{Br}^-$  を還元剤としてマロン酸などの反応基質や、  
硫酸等の媒質の反応系の中でフェロイン等の金  
属塩触媒が酸化( $\text{Fe}^{3+}$ )、還元( $\text{Fe}^{2+}$ )を繰り返す。

## (3) 動機

- 当時の科学の常識を覆し、今でも完全には解  
明されていない反応に興味を覚えた。
- パターンや何に影響されるかを解明したい。

## (4) 目的

- 臭化物イオン  $\text{Br}^-$  の濃度による影響の調査。
- ペースメーカー(律動的興奮の起点=振動源)  
からの化学波の発生の確認。
- 振動源と化学波の形状の関係の調査。

## (5) 仮説

ア 文献より臭化物イオンの濃度を高めると金  
属イオン  $\text{Fe}^{2+}$  が還元状態の赤色になり青い

条件	$[\text{Br}^-]$ の高いとき
触媒の変化	$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^{2+}$
$[\text{Br}^-]$ の変化	$[\text{Br}^-]$ 減少
反応の特徴	$\text{HBrO}_2$ が $\text{Br}^-$ によって消費される

化学波が  
消える。

吉川研一著「非線形科学」P51 より

イ 濃度変化を引き起こす振動源(ろ紙等)から  
化学波が出現する。固形ではなく溶液に混合で  
きる振動源を使用すると振動状態の変化によ  
り化学波の発生場所の増加、形状変化が見れる。  
ウ 振動源(ろ紙等)の形状の変化( $\Delta$ 、 $\circ$ 、 $\odot$ 型  
等)により化学波の形状は影響を受ける。

## (6) 方法

- ア  $\text{Br}^-$  濃度を部分的に変化させる為、 $\text{NaBr}$  を  
染み込ませたろ紙を入れる。
- イ PVA 溶液を混合させる。
- ウ ろ紙の形状を様々に変える。

## (7) 溶液の調整(Shakhshiri 氏考案・混合後の濃度)

- A 液 臭素酸ナトリウム  $1.4 \times 10^{-1}$  mol/l
- B 液 マロン酸  $1.4 \times 10^{-1}$  mol/l
- C 液 臭化ナトリウム  $0.71 \times 10^{-1}$  mol/l
- D 液 硫酸  $8.6 \times 10^{-1}$  mol/l
- E 液 フェロイン(赤)  $0.36 \times 10^{-2}$  mol/l

[{フェナントロリン 1.35g + 硫酸鉄(II)七水和物  
0.7g + 水 100 ml (フェロイン溶液)}]。

$\text{Fe}^{2+}$  に 1.10-フェナントロリンが 3 つ配位した  
錯体。  $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$

## (8) 実験準備操作

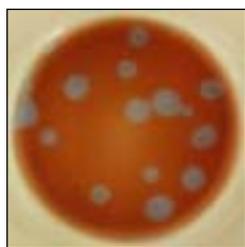
A 液:B 液:C 液:D 液 = 2ml : 2ml : 1ml : 1ml で混合。  
臭素 ( $\text{Br}_2$ ) が発生し溶液は黄色になる。臭素が有



毒なので数分間ドラフ  
ト内に置いた。マロン  
酸に臭素が置換して、  
ブロモマロン酸や、 $\text{Br}^-$   
になるので無色になる。

## 2 BZ 反応の確認

その溶液にフェロイン(1ml)を加えると



フェロインが2価の鉄イオンの錯体である為、溶液が赤くなった。その後、溶液全体が青色と赤色の間で酸化・還元反応を繰り返す。しばらく経つと(3分程)部分的に

溶液中に青い波形が出現した。

## 3 Br<sup>-</sup>の濃度変化による影響

『Br<sup>-</sup>濃度を部分的に増大させると HBrO<sub>3</sub> が消費され、その結果 Fe<sup>2+</sup>錯体が増加(還元状態:赤)し酸化状態(Fe<sup>3+</sup>錯体)は消える』との仮説検証の為、臭化ナトリウム NaBr 水溶液を染み込ませたろ紙を置き、部分的に Br<sup>-</sup>濃度を高くした。なお、ろ紙を入れる方法は、ろ紙からろ紙の形状に沿った化学波が出現し、振動源の役割をしたという報告が有った為、それを併せて観察することを期待した為である。またこの時本当に Br<sup>-</sup>による影響であるかの比較の為、何も染み込ませていないろ紙を入れ、対象実験を行った。

### (1) 観察結果



- ・何も染みこませないろ紙は、変化無し
- ・NaBr を染みこませたろ紙は、赤くなった (Br<sup>-</sup>の濃度が高いところでは、還元状態 Fe<sup>2+</sup>)

### (2) 結果・考察

Br<sup>-</sup>は還元反応を促進していた。またそのことにより発生した化学波(Fe<sup>3+</sup>青色)を消滅させていた。NaBr の結晶(粒)を入れ、Br<sup>-</sup>濃度をかなり高濃度にした時に



より発生した化学波(Fe<sup>3+</sup>青色)を消滅させていた。NaBr の結晶(粒)を入れ、Br<sup>-</sup>濃度をかなり高濃度にした時に

Fe<sup>3+</sup>錯体の還元がより進み、Fe(単体)のような状態になったことから、この結果が確認できた。

仮説検証はできたが、三角形のろ紙から化学波が出なかった。これは溶液の反応が弱かったと考え、反応の活性化を図るために振動源として知られる PVA(ポリビニルアルコール)の中でも、安価で入手しやすく液体である合成洗濯糊を溶液に混合させた。

## 4 仮説検証2 振動源が与える化学波への影響

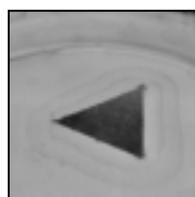
### (1) 液体の振動源による影響

『振動源から化学波が出現するのではないか』

『固体ではなく液体の振動源を使用すると

発生場所の増加、形状変化が現れる』

の検証の為、先程の濃度と同じ溶液に合成洗濯糊 1ml を加えた。



### ア 観察結果

かすかたがろ紙から三角形のパターンが広がった。

### イ 結果

PVA(溶液の振動源)が溶液の反応状態を変化させ、ろ紙という振動源の役割を促進させた。これは PVA(-CH<sub>2</sub>-CHOH-)n が多数持つヒドロキシ基の親水効果か、酸化の阻害原因である Br<sup>-</sup>を吸着する効果であると思われる。しかし再現実験では硫酸による PVA の変性の為か、白い繊維状のものが溶液中に広がり反応自体も起こらなかった。よって安定した結果を得ていくためにも、PVA を用いず濃度を変えて再実験を行うことにした。

### (2) 固体の振動源による影響 三角形ろ紙 再挑戦

#### ア 溶液の調整(2:2:1:1:1 で混合後の濃度)

A 液	臭素酸ナトリウム	$2.4 \times 10^{-1}$	mol/l
B 液	マロン酸	$0.69 \times 10^{-1}$	mol/l
C 液	臭化ナトリウム	$0.34 \times 10^{-1}$	mol/l
D 液	硫酸	$4.3 \times 10^{-1}$	mol/l
E 液	フェロイン	$0.39 \times 10^{-2}$	mol/l

※浦和第一女子高校の採用していた濃度の溶液を使用。ただし観察に適すよう、フェロインの濃度のみに少し高濃度にした。

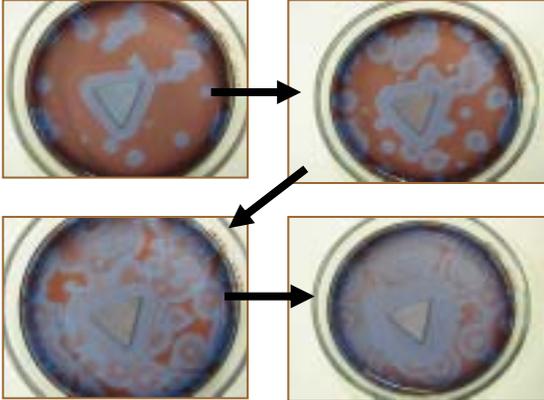
※Shakhashiri氏考案の濃度と比べると臭素酸ナトリウムの濃度が全体の割合で高くなっている。

※工夫として、シャーレを 10 秒程揺すり、ろ紙の中の空気を追い出し、溶液がろ紙に十分に馴染むようにした。



**イ 観察結果**

ろ紙から三角形の  
パターンがはっきり  
出現した。



他の自然発生の化学波を駆逐し進んだ。



濃度変更以降、化学波が安定して出現している。

**ウ 結果・考察**

- ① 振動源から出た化学波が周囲の化学波を打ち消す為、ろ紙での反応は強い反応である。
- ② 三角形の形が維持されるので波の速度が一定に保たれていた。計測からも確認できた。

**5 仮説検証3**

**振動源の形状変化による化学波への影響**

三角形の形状に化学波が発生した為、それ以外ではどのような形状になるかを星形・円くりぬき型・三角形くりぬき型のろ紙を用い観察をした。



**(1) 星型**

頂点の部分は鋭角でなく丸みをおび、谷の部分は尖っていた。

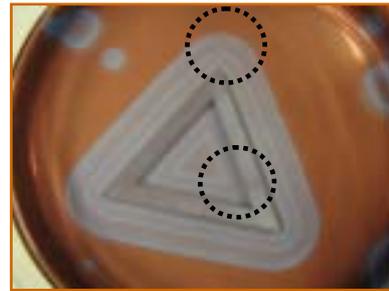
**(2) 内側くり抜き円**

放射状に広がるのみならず、内側へ収束する様な波形も見られた。拡散の過程で安定な状態である円形になると思われたのだが、ハサミでのくり抜きの際にろ紙に生じた歪みを維持した、ごつごつした円形のままであった。これより化学波は振動源の形を忠実に再現していた。

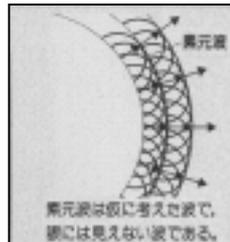
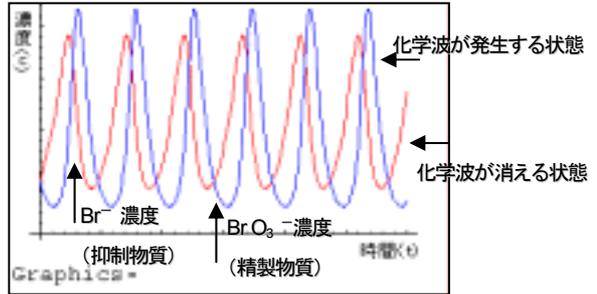


**(3) くり抜き型三角形**

内側にこれも収束する様なパターンが発生した。星型ともものと比較すると、同じく頂点付近の波は角が丸くなり、内側から出る波は鋭角になった。類似点が見られた為、この原因を追究した。



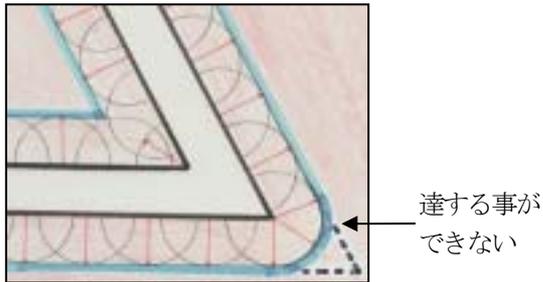
**ア** まず数式処理ソフト Mathematica で生成物質と抑制物質の濃度変化のグラフを文献より作成。



**イ**

化学波が発生する反応の後からすぐに還元し、波を消滅させる反応が起こっていることが分かる。これを用い化学波の発生をホイヘンスの原理に見立て、作図を行った。等速で進むことが分かっていたので、コンパスで等距離を結び作図した。

## ウ 作図結果



BZ 反応の波 (酸化状態  $\text{Fe}^{3+}$  青) は、最短距離に出現する。これは先程のグラフより、直後に還元する反応 ( $\text{Fe}^{2+}$  赤に戻す反応) が追いかけているので、遠くまで進もうとする波は、時間がかかり打ち消される (還元されて赤くなる) 為である。

- ①最短距離は、辺に対して、直角(平行)
- ②頂点からの最短距離は、円形(弧)
- ③内側は辺と辺で構成されるため鋭角

## 6 3つの追実験での考察

### (1) 他の素材の振動源との比較

#### グラスファイバー製ろ紙

##### ア 観察結果



グラスファイバー製ろ紙からは化学波の出現が無かった。



小さくしたグラス  
ファイバー製ろ紙

ほこりから出現した  
化学波

また、大きさを小さくした場合、ろ紙の形状を再現しなかったが、そこを中心に化学波が発生した。しかし、これは以前に埃や気泡から化学波が発生する現象を観察していたため、それと同様微小な濃度変化を引き起こしたからだとと言える。

そして使い終わったろ紙を置いておくと酸化状態の青色から赤色になる現象が見られる(図1)。

これは  $\text{Br}^-$  で還元状態になった後の酸化状態になる反応が  $\text{BrO}_3^-$  の消費により起こらなくなるからである。

これによって最終的な  $\text{Br}^-$  の量の比較ができる。

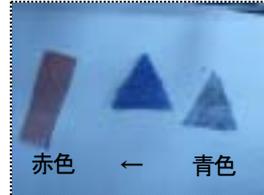


図1 反応終了後の  
色が変わるろ紙

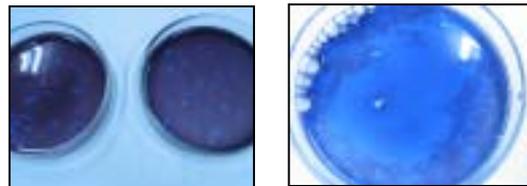
### イ 観察結果(色変化)



ろ紙(セルロース)の方がより赤色にろ紙の方がより鮮やかな赤色のままで残っていたことより、ろ紙の方がより  $\text{Br}^-$  を吸着していた。このことから今まで使っていた普通のろ紙は植物繊維セルロースであり、ガラス質のグラスファイバーに比べて  $\text{Br}^-$  の吸着性がより富み、安定な振動源であった事が分かった。

### (2) PVA について

PVA は良く知られているペースメーカーに関わらず、なぜ上手く再実験が出来なかったのかの考察のため、段階的に量を増やし実験を行った。



PVA 少量の時(0.5ml~4.5ml) 多量の時(5ml)

PVA 溶液を少量混合した場合には、  
ア 大量の自然発生の化学波の出現  
イ 空間振動(化学波の成長)のみならず、  
時間振動(溶液の色の変化)の発生  
と、とても活発な反応が起こり、振動源の役割を果たした。しかし、多量に混合した場合は、溶液の反応が止まってしまった。

よって当初は硫酸による PVA の変性と考えていたが、過ぎた振動源の働きとして  $\text{Br}^-$  を吸着し尽くしてしまうため、酸化状態の青色の状態が反応が停止するという結論に至った。

### (3) 化学波の強弱について

ろ紙から出た化学波の方が自然発生のものよりも強く、一方的に打ち消すという結果に至っていたが、実験を繰り返すうちに同様に打ち消している様子が見られた。よって本当にろ紙から出現した化学波は強いのかを検証した。



打ち消し合う化学波

ア 仮説: 溶液での反応=拡散を伴う

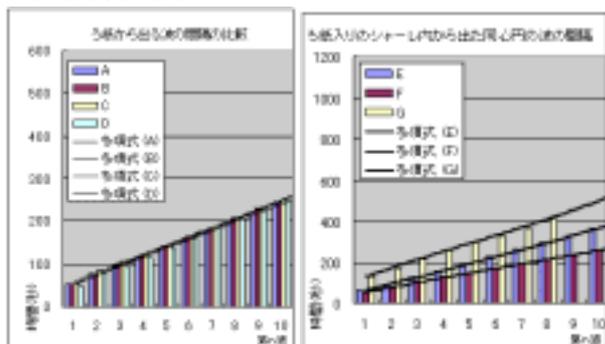
ろ紙上での反応=拡散を伴わない

これよりろ紙上では化学反応が遥かに早いペースで起こるので化学波が多く出現する。

イ 方法: ろ紙と溶液から出る化学波の周期の計測



### ウ 計測平均例



### エ 結果・考察

化学波の発生間隔の平均はろ紙からは23秒、自然発生は30秒で、ろ紙からの方が早かった。よって振動源からの化学波が一方的に打ち消すのでは無く、打ち消しあうが次の自然発生の化学波が出現する前に、ろ紙からの化学波がより多く発生している為、打ち消し合いが起こっても振動源からの波は自然発生のものよりも多く存在することから、駆逐するようになっていたという結論に至った。

### 7 結論

- (1) 臭化物イオン濃度で振動(酸化・還元)状態が決まる。
- (2) 波の形状は、ろ紙の形状に沿ってできることより化学波が等速で最短距離を進むことがわかり、そこから数学的解析で化学波の形状の説明ができる。
- (3) ろ紙は安定な振動源として働くことより、化学波の性質について述べる事ができた。
- (4) (PVAでの実験)振動源はある量までは反応を促進、一定量を超えるとBr<sup>-</sup>がほぼ吸着され、反応を停止させた。これより閾値が存在する。

### 8 今後の課題

- (1) ろ紙以外の物質(親水性・疎水性)を振動源にする。
- (2) 振動源の形状をさらに特殊な形(鋭角・複雑)にする。
- (3) 水ガラスや寒天等粘性の高い溶液中での、拡散を押さえた状態での化学波の形状の観察
- (4) 系全体の反応状態を示す既存の数式(ブラッセレータ等)にPVA、ろ紙等も考慮した式を加えたものを立式し、結果・考察のシミュレーションの面からの裏付けをする。

### 9 謝辞

- ・奈良教育大学教育学部 中田聡助教授
  - ・同大学、学部、学科4年 松下真理子さん
  - ・慶応大学理工学部 朝倉浩一助教授
  - ・磐田南高校 小出和美教頭
- 感謝申し上げます。

### 10 参考文献

- ・Bassam. Z. Shakhshiri 氏著 池本 勲氏訳 (1998) 『ケミカルデモンストレーション6 振動反応と時計反応』
- ・中田聡氏著(1996) 『ダイナミックな現象を科学する』
- ・吉川研一氏著(1992) 『非線形科学』
- ・三池英敏, 森義仁, 山口智彦著(1997) 『非平衡系の科学III 反応・拡散系のダイナミクス』