

外的要因による BZ 反応の促進と抑制

静岡県立清水東高等学校

3年 牛田悠人 松枝祐希 市川晴大

1 研究の動機、目的

BZ 反応に関する先行研究は数多く行われており、その反応の促進、抑制に関する研究は特に多い。私たちはそれらの論文を読む中で、研究ごとに、同じ条件下で実験を行っているのにも関わらず、実験結果に違いがあることを見つけた。実験環境下の圧力、酸素の量などの要素が反応にあたえる影響を確定させることを目的として以下の実験を行った。

2 BZ 反応について

BZ (Belousov-Zhabotinsky) 反応は酸化剤と還元剤が共存する反応溶液において酸化、還元反応が絶えず繰り返されることで起こる振動反応の一種である。反応に伴い周期的にいくつかの物質の濃度が変化するために、溶液中に二色が繰り返し現れる。

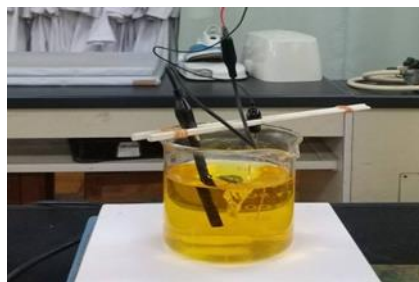


写真1 BZ 反応の様子

3 基準とする実験装置

(1) 実験装置 A

実験は薬品を投入した三口丸底フラスコ (小) をマグネチックスターラーにて攪拌しデータロガーを用いて酸化還元電位を調べた。電極には白金 (正極)、炭素棒 (負極) を用いた。三口丸底フラスコ (小) 内を減圧、または酸素で満たす場合反応が始まる前に、三口丸底フラスコ (大) を三口丸底フラスコ (小) につなぐ操作を行った。

(2) 実験装置 B

薬品を投入した 300mL ビーカーをマグネチックスターラー攪拌しデータロガーを用いて酸化還元電位を調べた。電極には白金 (正極)、炭素棒 (負極) を用いた。

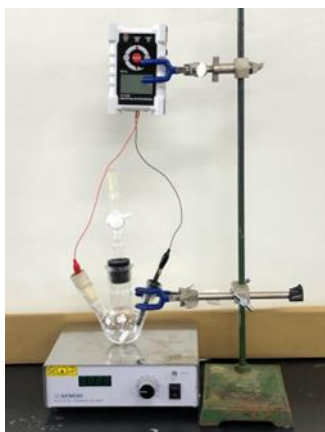


写真1 実験装置 A

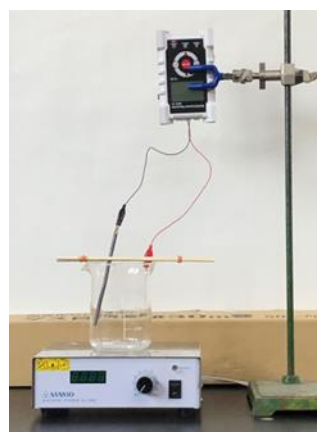
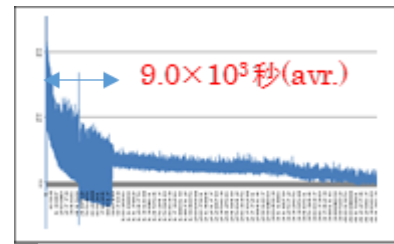


写真2 実験装置 B

4 実験内容

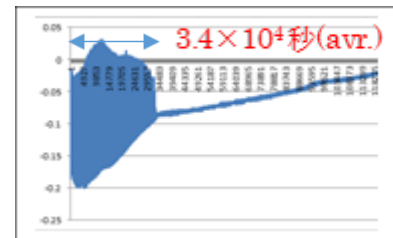
(1) 実験1 減圧下で実験を行った際の反応時間への影響

ア 概要：基準の実験装置Aをあらかじめ減圧しておいた三口丸底フラスコ（大）につなぎ、三口丸底フラスコ（小）内の気圧を意図的に下げた状態で実験を行い酸化還元電位を計測した。減圧をしない場合の反応の酸化還元電位も同時に計測し二つを比較することで、フラスコ内を減圧することが反応に与える影響を調べる。先行研究（文献1）の一つに「空気中の酸素は反応を促進している」という記述がある。反応溶液に触れる気体の酸素の含有量が少ない減圧状態では、反応は抑制され、反応継続時間は通常時よりも長くなると予想した。この実験では減圧を行わない場合の平均反応継続時間に対して反応時間が長い場合を反応抑制、短い場合を反応促進として評価した。



グラフ1 通常時のBZ反応の酸化還元電位の変化

イ 結果：減圧を行わない場合の平均反応継続時間は、約9,000秒、減圧下での平均反応継続時間は、約34,400秒であった。減圧下では通常時に比べ反応時間は長くなった。



グラフ2 減圧状態での酸化還元電位の変化

ウ 考察：減圧下での反応時間は通常時に比べて長くなっており、反応は抑制されていると考えることができる。このことより、空気中の酸素には反応を促進させる性質があり、通常時の方が反応への酸素の供給が多いためにより速く反応が進み、反応時間が短くなっているのではないかと考えた。

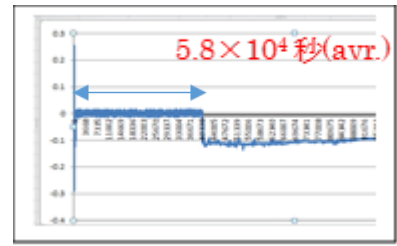
(2) 実験2 酸素が十分にある密閉された条件下で実験を行った際の反応時間

ア 概要：実験1で酸素は反応を促進しているという考察をした。それを検証するために、酸素が十分にある条件下でBZ反応を行う。装置Aを用いて三口丸底フラスコ（大）を減圧するのではなく、酸素を入れ三口丸底フラスコ（小）と繋いだまま反応させた。酸素は実験1との差が出るよう濃度を100%に近づけるため、水上置換法で置換した。実験1、先行研究より、酸素は反応を促進させる性質を持っている可能性が高いため、酸素が加えられることで反応が促進され、反応物がより早くなくなることで反応時間は短くなると予想した。本実験でも、通常時の平均反応継続時間に対して反応時間が長い場合を反応抑制、短い場合を反応促進として評価した。

イ 結果：約 57,600 秒、16 時間反応させたが、終始同じ電位差で振動した。同じ条件でもう一度実験し約 72,000 秒、20 時間反応させたが同じようなグラフになった。

ウ 考察：予想に反して酸素が十分にある条件下で反応時間が長くなった。この結果は酸素が反応を促進し、反応時間が短くなるという予想に反した。これは、密閉下で酸素を加えたために、

反応過程で発生する二酸化炭素が過度にフラスコ内に充満し、酸素と BZ 反応溶液が十分に接触できなかった。また、フラスコ内の二酸化炭素の量が反応時間に比例して増加していくために、フラスコ内の圧力が意図せず増加し、加圧と酸素を加えるという二つの要素が重なってしまった。これにより、明確なデータが得られなかった。以上、二つの理由により正確なデータが得られなかったと考えられる。



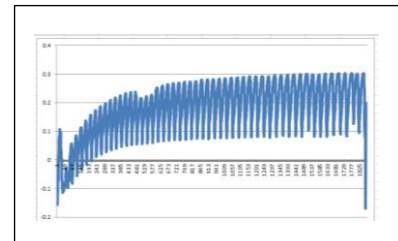
グラフ 3 酸素の供給を増やした際の酸化還元電位の変化

※実験 3 以降は、反応の促進、抑制の判断材料として 100 秒間における平均反応周期を採用した。これによるデータ結果の相違は見られず、結果への信頼性に影響を与えることはない。

(3) 実験 3① 大気圧下での酸素を加えた条件下で実験を行った際の反応周期

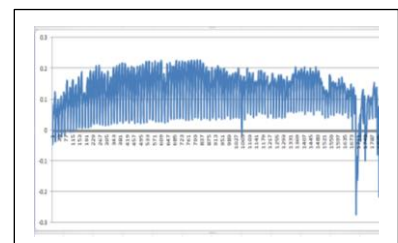
ア 概要：実験 2 で一定の圧力下で酸素を加える必要があると考察した。そのため、B の実験装置、実験 1、2 と同様の薬品を投入した 300ml ビーカーを大気圧下で一定にし、ガラス管に繋いだ酸素ポンプを B の溶液に吹き込んで酸化還元電位を調べた。反応の促進、抑制は一定時間における反応周期の回数で評価した。計測は 30 分間行った。

イ 結果：通常状態（何も吹き込まない）で、BZ 反応時間 100 秒間における平均反応周期の回数が 3.61 回であったのに対し、酸素を吹き込んだ場合、100 秒間における平均反応周期の回数は 5.78 回であった。



グラフ 4 大気圧下での酸化還元電位の変化

ウ 考察：実験 3①の結果より、酸素のほうが通常時に比べ、平均反応周期の回数が多かった。これは酸素を吹き込んだことにより反応が促進されたと考えられるが、物質を吹き込むこと自体が反応に影響を与えている可能性もあるため、その可能性を検証する必要がある。



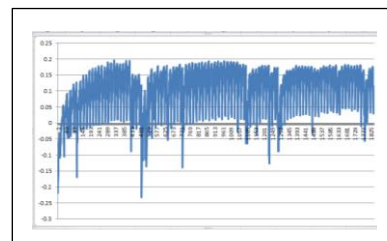
グラフ 5 酸素を吹き込んだ際の酸化還元電位の変化

(4) 実験3② 窒素を吹き込んだ際の反応周期への影響

ア 概要：実験3①より、物質を吹き込むことが反応に影響を与えている可能性があり、実験3①だけでは、反応の促進の原因が酸素であることを断定できないのではないかと考察した。そのため、反応に影響を与えにくい不活性ガスの窒素を実験3①同様に溶液に吹き込む実験を行った。酸化還元電位の計測時間も①と同様にして行った。窒素を吹き込んだ場合の一定時間における平均反応周期は、通常時とほとんど変わらないと予想した。

イ 結果：窒素を吹き込んだ場合、100秒間における平均反応周期の回数は4.33回であった。通常状態（何も吹き込まない）と比べ、ほとんど変化は見られず、酸素を吹き込んだ状態より明らかに反応周期は少なかった。

ウ 考察：物質を吹き込むことは反応に影響を与えていないと考えられる。実験3①、②より、大気圧下で酸素を加えると反応が促進されたと言える。



グラフ6 窒素を吹き込んだ際の酸化還元電位の変化

(5) 全体考察

BZ反応の外的要因による反応への影響を探る本研究では、実験1で外圧による反応の影響に着目した。実験1の減圧についての結果では、通常時に比べ反応時間が長くなった。これは、先行研究の酸素がBZ反応を促進する作用を持つという記述通り、反応が減圧下という酸素の少ない環境下で行われたためであると考え、酸素に焦点を当ててさらに実験を行った。

実験2では、複数の外的環境要素が混在し正確なデータが得られなかった。実験3では、実験2の改善を施し実験3①で大気圧下での酸素の添加を試みた。その結果は、実験1の考察と一致し、通常時より平均反応周期が多くなった。また、実験3②より、気体を溶液に加えることでの反応への影響はないと分かった。よって、実験1の酸素が反応を促進させるという考察に対し、確かに反応は促進され、酸素を加えた時のみ平均反応周期の回数は多くなった。実験1から実験3より、本研究の実験データでは、酸素はBZ反応に対し、促進作用を持つと結論づけることができる。

5 追加考察

まず、Aをセリウムイオン(III)と Br^- が多い状態、Bをセリウムイオン(IV)と Br_2 が多い状態と定める。BZ反応は、AがBになるときと、BがAになるときに色の変化とともに、電位差の変化が起こる。なぜなら、Aつまり、セリウムイオン(III)は無色で、Bつまり、セリウムイオン(IV)は黄色であるからだ。また、電位差は溶液の酸化力または還元力の強さを表す量である。よって、電位差が減少するときはセリウムイオン(IV)がセリウムイオン(III)に変化する現象が起こり、電位差が増加するときはセリウムイオン(III)がセリウム(IV)に変化する現象が起こる。今回、電極に炭素棒と白金を用いたのは、先行研究でつかっていたからで、我々も炭素棒つまり黒鉛の自然電位は+0.25、白金の自然電位は+0.26とあまり違いがないため使っていると考えたからだ。

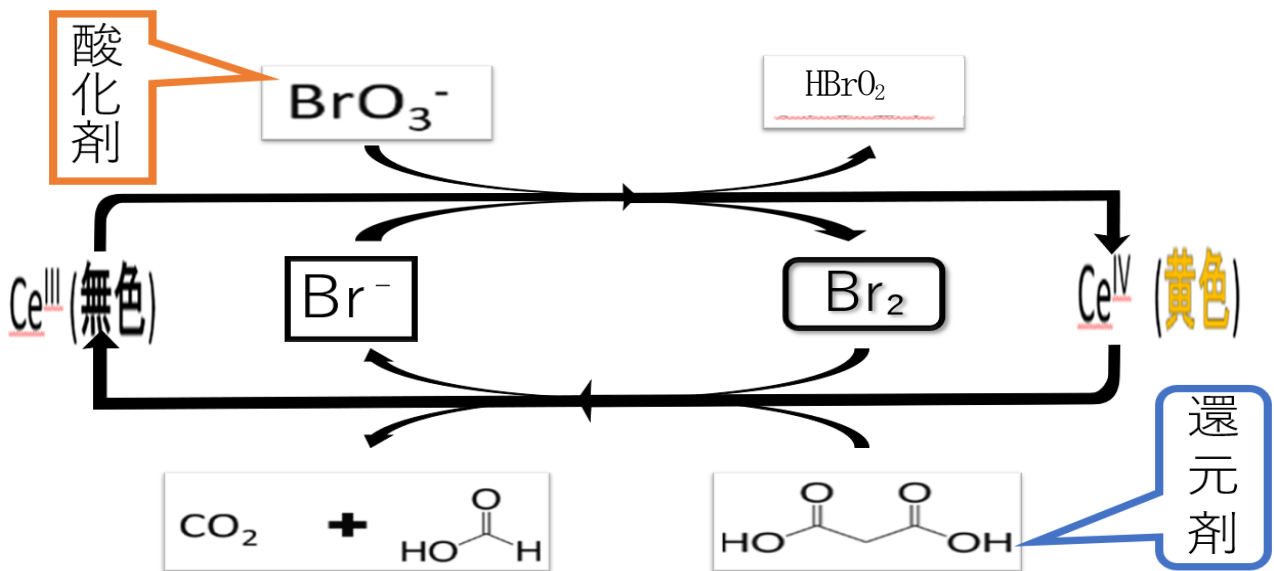
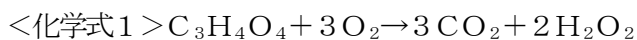


図1 BZ反応 概念図

私たちはBZ反応が振動する原因が、BZ反応の溶液が初めにA→B→A……と回転する力を持っているからだと考えた。なぜなら、今まで私たちが見てきた化学反応は一方通行でしか起こらないものか、平衡状態に向かうものであり、BZ反応はそのどちらにも当てはまらなかったからだ。そして、その力は、反応の最初に薬品を混ぜたときの化学エネルギーとして得られると考えた。また、その力がなくなったときに振動がとまると考えた。さらに、その力は回転数に応じて減っていくと考えた。(ほかに減っていく要因が考えられなかったため)

また、AがBになるのは、一度にBr⁻がすべてBr₂になったとき、BがAになるのは、一度にBr₂がすべてBr⁻になったときであると考えた。なぜなら、A→Bの反応とB→Aの反応が同時に起こってしまうと、色の変化(電位差の変化)が起こらないと考えたからである。つまり、Br⁻がすべてBr₂になる時間が早いほど、反応が促進されたといえる。また、実験によって臭素酸カリウムとマロン酸の量は変えていないので最後まで反応するのにかかる時間が短いほど単位時間あたりに消費する薬品が多くなる必要があり、Br⁻がすべてBr₂になる時間が早くならなければいけない。よって、最後まで反応するのにかかる時間が短いほど反応が促進されたといえる。

酸素を入れた実験について考えてみる。BZ反応の溶液に酸素を加えるとドルトンの法則により溶液中に酸素が溶け込みBr⁻の一部が酸素の影響でBrO³⁻になる。つまり、Br⁻が減る。すると、回転するのにかかる時間が短くなる。よって、酸素はBZ反応を促進する物質である。さらに、実験2で酸素が十分にある状況下での反応時間が長くなった原因についても考えてみる。実験2の考察で酸素を加えるという要素と、加圧するという要素、2つの要素が重なっていたためであると考えた。実験2でも、加圧することによりBr⁻の一部が酸素の影響でBrO³⁻になりBr⁻が減る。しかし、加圧することは、還元剤がBr⁻との反応後にできるCO₂が発生しにくくなることにも影響を与える。圧力があがることで<化学式1>という右に進む反応に左向きに進もうとする力が働く。これは、化学平衡の考え方をういたものだ。<化学式1>の左側は係数の合計が4であるのに対し、右側は5であるからである。左向きに進もうとする力が働くと、Br⁻がすべてBr₂になるのに時間がかかり反応が抑制され反応時間が長くなったのである。



6 今後の展望

今回の実験から、攪拌されている BZ 溶液内に酸素を吹き込むことで反応を促進させることができるということがわかった。またこの酸素の性質は実験 1 で、溶液に触れる酸素の量が少ないと考えられる減圧下において反応が抑制されたことにも矛盾しない。しかしながら、実験 3 において酸素の反応促進の程度にデータごとにばらつきがみられるなど、データの信憑性において未だ定かではない点も各所存在する。今後は、さらに実験データを蓄積しながら、酸素による反応の促進がこういった条件でどの程度起こるのか詳しく研究していきたい。また、 Br_2 や Br^- の量を変えて実験を行い、 Br_2 や Br^- の量による反応時間や反応周期の変化を調べたい。 Br_2 や Br^- の量を増やしたとき、反応周期が長くなり、反応時間に変化が見られなければ私たちの理論が正しい証明になる。さらに、セリウム以外の金属錯体を使っても同様の結果が得られるか実験をした

7 参考文献

(文献 1) BZ 反応の酸化還元電位の変化と外圧の変化 2018 年 静岡県立清水東高等学校

(文献 2) 化学振動の停止と復活 2013 年 茨城県立水戸第二高等学校