

化学反応の仕組みについて調べてみよう –振動反応と時計反応–

1. はじめに

自然界にはある一定の周期で繰り返される現象が存在します。例えば、潮の満ち引きや心臓の鼓動などです。そして化学反応にも、そのような時間的、空間的リズムをつくり出す反応があります。これは「振動反応」と呼ばれています。

2つの無色透明な溶液を混合すると、ある期間において突然、溶液が青紫色に変化する反応があります。このマジックのような反応は「時計反応」と呼ばれています。

どうしてこのようなことが起きるのでしょうか？自然界には、よくよく観察してみると不思議だと思えることがたくさんあります。「自然界のマジックの種明かしをしたい。」それは、研究の動機の一つであると言ってよいでしょう。ある反応がどのように進行しているのか。化学物質が反応中にどのように変化していくのか。このように、反応の仕組みを調べる研究が、反応機構の研究です。「振動反応」と「時計反応」を題材に、これらの反応を科学的な手法を用いて、どのように特徴付けることができるのか、考えてみましょう。

2. 振動反応

2-1. Belousov-Zhabotinsky 反応

なぜ、この反応が多くの人々を魅了するのでしょうか。それは、この反応がリズムを刻む反応で、それが生命を連想させるからではないでしょうか。この「連想」というのは実は「類推 (analogy) を考える」という科学的な方法に通じるものがあります。複雑なものを理解しようとする時、「何か似ているものでより単純なものと比較してみると、何か糸口が見つかるかもしれない」という考え方です。

2-2. 定性と定量

何かを科学的に調べてみようとした時、どんな方法があるのでしょうか。「定性的」と「定量的」というのは、そんな方法のキーワードに挙げられるでしょう。「定性的」というのは、「色がどう変わった」とか、「形状がどう変化した」とか、物質の性質に着目しています。「化学構造がどう変化した」も、これに当てはまります。一方、「定量的」というのは、数値に着目しています。「物性などを数値化し、実験条件を変えた時にどう変化するか」を一連の実験で明らかにする。あるいは、単純に「反応前後で化合物の重さがどう変化したか」もこれに当たります。科学的にものを考えるとき、対象を多面的に捉えることが重要です。「定量的」に何か特徴的な変化があった時、これがなぜ生じたかを「定性的」に考え、理由を考えてみる。逆に、「定性的」な変化があった時、これが「定量的」に表現できないか考えてみる。「定性」と「定量」は互いを補いあう関係（相補的）であると言えます。こういった考え方は何かを明らかにしたいときのヒントになります。

Belousov-Zhabotinsky 反応は化学式で書くと、かなり複雑であることが分かっています。とりあえず、定性的に観察してみることにしましょう。

反応はドラフト（揮発性の有害物質を排気する装置）中で行います。

2-3. 実験 1

- (1) 蒸留水 20 mL を瓶に入れる。
- (2) 濃硫酸 1.0 mL を加える（取扱注意）。
- (3) 臭素酸カリウム 1.0 g を加え、よくかき混ぜて溶かす。
- (4) マロン酸 0.62 g を加え溶かす。
- (5) 臭化カリウム 0.20 g を加える。溶液が無色になるまで待つ。
- (6) 25 mM フェロイン溶液 1 mL を入れ、振りまぜる。

2-4. 実験 2

- (1) 蒸留水 20 mL を瓶に入れる。
- (2) 濃硫酸 1.0 mL を加える（取扱注意）。
- (3) 25 mM フェロイン溶液 1 mL を入れ、振りまぜる。
- (4) 臭素酸カリウム 1.0 g を加え、よくかき混ぜて溶かす。
- (5) マロン酸 0.62 g を加え溶かす。
- (6) 臭化カリウム 0.20 g を加える。溶液が無色になるまで待つ。

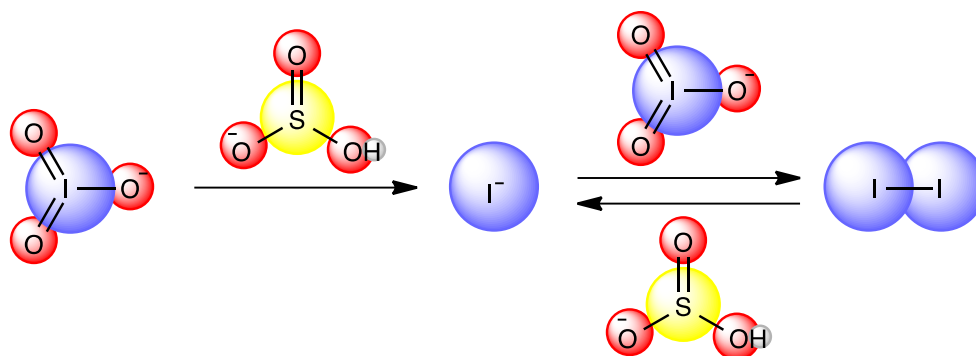
実験 2 は実験 1 と同じ試薬を使っていますが、入れる順番が異なります。溶液の色が何に由来するか考えてみましょう。

参考図書：『非線形科学-分子集合体のリズムとカタチ-』吉川研一著、学会出版センター

3. 時計反応

3-1. 時計反応の原理と実験目的

ヨウ素酸カリウム (KIO_3) と亜硫酸水素ナトリウム (NaHSO_3) の二種類の水溶液を混合すると反応が開始されます。ヨウ素酸イオン (IO_3^-) が亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) によって還元され、ヨウ化物イオン (I^-) になります。ヨウ化物イオン (I^-) はヨウ素酸イオン (IO_3^-) により酸化されてヨウ素 (I_2) が発生します。しかし、亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) が溶液中に残っている場合は、これによって直ちに発生したヨウ素 (I_2) が還元されてヨウ化物イオン (I^-) に戻ってしまいます。すなわち、反応によって亜硫酸水素イオン (HSO_3^-) が消費されると、ヨウ素が溶液中に残ります。



全体の反応は、 $2\text{KIO}_3 + 5\text{NaHSO}_3 \rightarrow \text{I}_2 + \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ と書けますが、上述した 3 つの化学反応式を、別々の式として書いてみてください。

この反応では、溶液の濃度や温度を変えた時に反応の速度がどう変化するかを調べることになります。反応の速度はどうやって定量化すれば良いでしょうか。車が走る速度を表す時には、 $[\text{速度}] = [\text{距離}] / [\text{時間}]$ と表します。反応の速度の場合、 $[\text{反応速度}] = [\text{反応する化合物の濃度変化分}] / [\text{反応時間}]$ と表せます。反応の開始から終了までの時間が測れるとします。その場合、測定時間 (Δt) が長ければ反応速度は遅く、短ければ反応速度は速くなるでしょう。この時、注意しておきたいのが、反応させる化合物のうちのどちらか一つの初期濃度を各反応条件で等しくしておくことです。こうすることによって、単純に反応時間を比較することに意味が出てきます。今回の場合、亜硫酸水素ナトリウムの初期濃度を等しくしておけば、比較する際には $1/\Delta t$ を反応速度に相当するものと考えて問題ないはずです。

3-2. 定性的な判断の指標

この実験では、ヨウ素デンプン反応を使って反応の終点を判断することになります。反応により溶液中にヨウ素が生成するとデンプンとの相互作用で溶液が濃い青紫色に変化します。

メチルオレンジは指示薬と呼ばれ、水溶液中の水素イオン濃度によって色が変化します。変色域は $\text{pH} = 3.1\text{--}4.4$ で、 $\text{pH} = 3.1$ より酸性側 (H^+ 濃度が高い) では赤色、 $\text{pH} = 4.4$ より塩基性側 (H^+ 濃度が低い) では黄色になります。

3-3. 実験方法

溶液 A の調製 : KIO_3 2.58 g を 300 mL のデンプン溶液に溶かす。

溶液 B の調製 : NaHSO_3 1.44 g を 300 mL のデンプン溶液に溶かす。

溶液 A と溶液 B を元に、いろいろな濃度の溶液を調製し、異なる条件を作る。

試験管 1 には KIO_3 溶液 10 mL を、試験管 2 には NaHSO_3 溶液 10 mL を調製する。試験管 2 の溶液を試験管 1 に加え、5 秒間ほどふり混ぜる。溶液が混ざった瞬間に反応は開始するので、ストップウォッチを押して測定を開始する。試験管をしばらく静置して、溶液の色が変わった時、ストップウォッチを押して測定を終了する。測った時間 (秒単位) を反応時間 Δt として記録する。反応が全て終了したら、実験結果をグラフ化し、整理する。

3-4. 実験 3

ヨウ素酸カリウム (KIO_3) の初期濃度を変化させた時に反応速度がどう変化するか調べる。

3-5. 実験 4

温度を変化させた時に反応速度がどう変化するか調べる。

3-5. 実験 5

メチルオレンジ溶液を反応溶液に 1 滴加えた場合の溶液の色の変化を観察する。

それぞれの実験でどんな結果が得られるか、予想してみてください。

(注意) : 溶液は手につけたり、こぼしたりしないように慎重に扱きましょう。手についたら流水でよく洗ってください。

今回は、実験で様々な色の変化を観察します。最後に物質の色について少し紹介します。

4. 物質が色を示す原理

身の回りには様々な色のものがあります。小さい頃、黄色の絵の具と青色の絵の具を混ぜて緑色になったのを見て不思議に思ったことはありませんか？

色という定性的なものを、定量的に考えるとどうなるでしょうか。物質の色と我々の目を媒介しているのは光です。「光はあるエネルギーを持ったもので、物理的には波のような性質を持っている」とされています。波は「繰り返し単位」をもち、「繰り返し単位の長さ」を「波長」と言います。さらに、「光の持つエネルギーの大きさは、波長とは反比例している」ことが分かっています。実は、可視光は光の波長によって色が連続的に変化しています。つまり、色を定量的に考える際、光の波長に注目すると良いことになります。

物質の色を理解するには、もう何ステップか考察を進める必要があります。次は、物質と光の相互作用です。太陽光などの白色光には様々な色（様々な波長）の光が混ざっています。光は目を感じ取る“もの自体”なので、様々な色が混ざると白く見えます。赤色の光を取り出すには、様々な色が混ざった白色光から赤を表現するのに邪魔な光を取り除けば良いのです。赤色の物質は、赤を表現するのに邪魔な色の光を吸収する性質があると言えます。（より正確な説明には「補色」という用語を使います。）化合物によって、吸収する波長の領域や強度が異なっています。ですから、色は化合物によって、微妙に異なっています。また、冒頭の絵の具の例のように、化合物が混合すると、混合物が吸収する波長域は単体が吸収する波長域の足し合わせになるので、色を混ぜることで新しい色を作ることができます。たくさんの色の絵の具を混ぜていくと、ほとんどの色が混合物に吸収されてしまい、目を感じ取る光がなくなるので黒色に見えます。

最後に、有機化合物を例として、なぜ吸収する光の波長が化合物によって違うのか、を考えて見ましょう。原子は、原子核と電子で構成されているのはご存知でしょう。電子は原子核の外側に存在していて、電子が存在している領域を「軌道 (orbital)」と呼びます。英語の直訳は「軌道の性質を持つもの」という意味で、電子がある確率で存在している雲のようなイメージで「電子雲」と呼んだりもします。一つの軌道には電子は2つ入ることができます。それぞれの原子にはたくさんの軌道が存在し、それぞれの軌道はエネルギーに差があります。エネルギーの低い軌道から、原子が

持つ電子が埋まっています。原子が様々な様式で結合すると、分子になります。分子になると、構成原子の軌道が色々と相互作用しあって、分子軌道を作ります。分子軌道もやはり一つの軌道には、電子は2つ入ることができます。元素はそれぞれ電子を引きつける性質や軌道の大きさなどの物理的性質が微妙に異なっていて、原子同士の結合の仕方や原子の空間的な配置の仕方によって、軌道のエネルギー準位が様々なに変化します。分子が持つ電子が全て埋まった時、最もエネルギーの高い軌道があります。この上には、実は仮に電子があった場合に入るはずの空の軌道があるのです。電子が埋まった軌道から空の軌道の間にはエネルギー差があります。このエネルギー差と等しいエネルギーを持った光を物質は吸収します。言い換えると、電子が光を吸収して、光のエネルギー分だけ上の空の軌道に入ります。上上がった電子は、熱や光のような形でエネルギーを放出しながら元の軌道に戻ります。このような光と電子の相互作用が永遠と繰り返されているのです。化合物によって、電子が埋まった軌道のうち高いエネルギーの軌道準位、空の軌道のうち低いエネルギーの軌道準位が様々な異なるので吸収する光も化合物によって様々な異なるという訳です。

まとめると、化合物の構造によって分子軌道のエネルギー準位は様々で、エネルギーの高い軌道に収容された電子が光のエネルギーを吸収する。吸収されなかった光が我々の目に届いて、物質によって様々な色を示す。（補足ですが、物質が色を示す原理は、これ以外にもありますので、興味を持ったなら調べてみると良いでしょう。）

今回、「物質の色」について考察するために、「光の性質」、「光と物質の相互作用」、「分子軌道」、「電子と光の相互作用」について考えました。このように何か対象を理解するために、より細かい項目に「分ける」と言うのは重要な方法です。昆虫は擬態という手法を使って、自身を周りの環境と区別されにくくします。「木を隠すなら森」という言葉もあります。周りと同化すると分かりにくくなるのです。その逆で、「分ける」と対象が単純化され、分かりやすくなることがあります。皆さんは、木を1つの個体として区別するとき、地上の部分だけを見て判断していませんか。竹の場合はどうでしょう。竹は地上に見えている1本1本が実は地中ではつながっているといます。分け方によって物事の解釈が本質と異なることがあります。逆に、今までになかったような方法で対象を切り取ったら、新しい科学が生まれるかもしれません。

