

桜美林論考

The Journal of J. F. Oberlin University

自然科学・総合科学研究

Natural and Applied Sciences

2019 年 3 月

March 2019

桜美林大学 自然科学系／総合科学系

J. F. Oberlin University Divisions of Natural Sciences / Integrated Sciences

高校化学への化学振動反応の導入と工夫

Efforts for Introducing the Oscillatory Reactions to the Lecture of High School Chemistry

市毛 和穂^{※1}
西村 美紀枝^{※2}
磯崎 輔^{※3}
片谷 教孝^{※4}
秀島 武敏^{※5}

キーワード： ブルーボトル反応, BZ 反応, BR 反応, 化学振動反応, 高校化学

要旨

筆者の一人, 市毛は県立の高等学校で2018年5月から3週間, 化学の教育実習を受けた。多くの場合, 教育実習中に行うことができる実験は, その回数も使用する薬品の種類も限られているが, 今回の実習では実験を数多く行うことが奨励され, さらに必要な薬品は購入して用意することができるという類まれな条件で授業を計画することができた。そのため, 実習期間中のほぼ毎日, 実験を行うことが可能であり, この好機を使って化学振動反応を高校化学での実験授業に組み込む試みを行った。

化学振動反応は顕著に色の変化を繰り返す反応であり, 高校生の化学に対する興味や関心を引き出すことができる。また, その反応機構の主要な部分は高校化学の知識で十分に理解することが可能であり, 高校で行う実験授業の題材として好ましい。本稿では, 化学振動反応であるペローゾフ・ジャボチンスキー反応とブリッグス・ローシャー反応を中心として, 高校化学におけるこれらの実験の導入と工夫について記述し, 実験授業への導入により期待される教育効果を述べる。また, 実際に実験授業を行った結果より, これらの実験を行う際の改善点について論ずる。

※1 ICHIGE, Kazuho 桜美林大学リベラルアーツ学群 化学専攻・教育学専攻 4年

※2 NISHIMURA, Mikie 桜美林大学教務課・リベラルアーツ学群 化学専攻

※3 ISOZAKI, Tasuku 桜美林大学自然科学系

※4 KATATANI, Noritaka 桜美林大学自然科学系

※5 HIDESHIMA, Taketoshi 桜美林大学 名誉教授

1. はじめに

「実験？ 沢山してください！」「化学振動反応？ 薬品揃えますから是非やってください！」。教科書のどの範囲の授業をするのだろうと打ち合わせに行った教育実習先の高校で、予期せぬ言葉をいただいた。ほぼ毎日実験三昧となった筆者（市毛）の教育実習における、高校化学の授業での化学振動反応の導入の試みと工夫を述べたい。

化学振動反応とは、系内のいくつかの化学種の濃度が、時間的に、または空間的に規則的な周期性をもって増減する一連の反応のことをいう。化学振動反応は一般にも少しずつ認知されつつあるが、試薬の濃度など実験条件の設定が難しいこともあり、実際に反応を見たことがある人はまだまだ少ないのが現状である。高校での化学教育を行うにあたり、教材として化学振動反応を選んだ理由は、筆者の卒業研究のテーマであることと、折角なら高校の授業では通常取り扱わない実験を行いたいと考えたからである。これまで大学のオープンキャンパスでの理科実験教室や、サイエンスアゴラ、子どもサイエンス教室など、機会あるたびにペローゾフ・ジャボチンスキー反応（BZ 反応）やブリッグス・ローシャー反応（BR 反応）という化学振動反応の演示実験を行ってきた。しかしながら、これらの反応は反応機構が複雑なこともあり、短い時間の中での演示では化学反応の仕組みを詳しく説明することは難しい。そのため、どちらかというと、反応によって起こる色の変化を楽しんでもらうことに重点を置いて説明を行ってきた。最近の高校生が使う参考書には BZ 反応の記述があるものも存在し、またインターネットには多くの画像や動画が投稿されている。高校生に対してただ唐突に化学振動反応の演示実験を行うのではなく、生徒たち自身で実験を行い、どうして色の変化が起こるのかを考察することで、化学をより深く理解できるのではないかと考えられる。ここでは、教科書の内容から逸脱しない範囲で、高校生が既習の化学の知識で理解できるような指導を検討した。化学振動反応のような本来複雑な現象でも、生徒らが既に持っている知識で、十分にその本質は理解できる。これら一連の学習を通して生徒らが自信を得ることができるよう指導を心掛けた。教育実習が始まるまでの準備でかなり頭を悩ませたが、その甲斐もあって充実した教育実習となった。

本稿では、教育実習中の授業で行った実験について中心に取り上げ、高校化学において化学振動反応を導入することで期待される学習効果や、それを最大限引き出すための工夫について述べる。授業を行った主な対象は、“化学基礎”と“化学”を履修し、発展的に化学を学ぶ 3 年生の理系クラスでの選択授業である。

2. 教育実習での化学実験

1. ブルーボトル反応

最初にブルーボトル反応の実験を行った。ブルーボトル反応は化学振動反応ではないが、

繰り返し起こる酸化還元反応による色の変化を簡単に体験することができる実験である。酸化還元滴定でしばしば用いられる指示薬であるメチレンブルーを使用する (図 1)。メチレンブルーが還元型の分子 (ロイコメチレンブルー, 無色) として存在している溶液の入ったボトルを振ると, 空気中の酸素との反応が起こる。その結果, ロイコメチレンブルーが酸化されることで溶液は青色となる。溶液を静置しておくと, 溶液の中に入れておいた還元作用をもつグルコースの働きで, 酸化型のメチレンブルーは還元型へと再び変化し無色になる。ボトルを振ると, 再度溶液が青色になるという現象を繰り返す (図 2)。

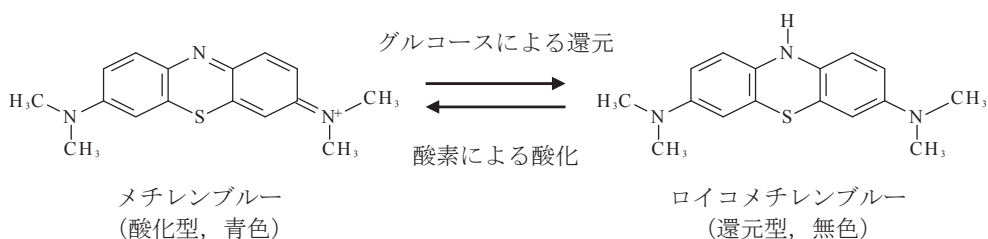


図 1 メチレンブルーの酸化還元反応



還元型 (無色) 酸化型 (青色)

図 2 ブルーボトル反応

i) 試薬の準備

0.4 mol/L 水酸化ナトリウム (NaOH) 水溶液 50 mL, グルコース 0.75 g と 1% メチレンブルー水溶液を用いた (図 3)。溶液を希釈する作業を生徒らに行ってもらいたかったので, 1.0 mol/L NaOH 水溶液を用意した。実験室には g 単位での小数第 2 位まで秤

量できる電子天秤が1台しかなく、混雑が予想されるため、グルコースはあらかじめ量っておいたものを配付した。溶液の入ったボトルを振り混ぜるため、こぼれないように安全性を考慮して、小容量の100 mL ペットボトルの空き容器を利用した。実際にボトルを振る際は、容器の蓋がしっかり密閉されていることを確認することが重要である。

実験(1) ブルーボトル反応

【試薬】

- ・ 0.4 mol/L NaOH水溶液 50 mL
- ・ グルコース 0.75 g
- ・ 1% メチレンブルー 1 滴

【問1】

1.0 mol/L NaOH水溶液を 0.4 mol/L NaOH水溶液 50 mL にするためには
1.0 mol/L NaOH水溶液何 mLを蒸留水何 mLで希釈すればよいでしょうか。

【手順】

- ① メスシリンダーで 1.0 mol/L NaOH水溶液 ____ mLを蒸留水 ____ mLで希釈し、0.4 mol/L NaOH水溶液 50 mL 作りボトルに入れる。
- ② あらかじめ配られているグルコース 0.75 g を加えて溶かす。
- ③ 1% メチレンブルー溶液 1 滴を加え、色の変化を観察する。

図3 ブルーボトル反応の実験手順（授業での配布プリントより）

ii) 授業

ブルーボトル反応は、用いる試薬の種類も少なく反応機構も簡単に説明できる。メチレンブルーの酸化還元反応自体は、生徒らが2年次に糖の還元を学習した際に実験を実施済みであった。そのため、今回行ったブルーボトル反応の実験は、前年度の学習内容の復習としても利用することができた。

溶液の濃度計算の復習のため、1.0 mol/L NaOH 水溶液を希釈して0.4 mol/L NaOH 水溶液を 50 mL 作るにはどうしたらよいか、という問題を提示した（図4）。生徒らが解答に苦戦することはある程度想像していたが、予想以上に手間取っており、教員らも困惑してしまった。物質量（モル）の取り扱いについては2年次の化学でも繰り返し学んだはずだが、苦手意識が払拭されたわけでもなく、手が止まる生徒が続出してしまった。教育実習中の授業で一番手間取ってしまったのではないだろうか。後で行われた理科教員での反省会でも、期末テストに物質量の計算を出題せざるを得ないと話していた。どうにか濃度計算を終え、実際に溶液の希釈を行った。濃度はおおよそで十分なので、溶液はメスシリンダーで量り、希釈した。生徒らは希釈の経験はあるが、溶液の量を目盛に合わせて量り取る作業には慣れていなかったため、途中からは漏斗を使い少しずつ量を調整して量り取れるように工夫した。

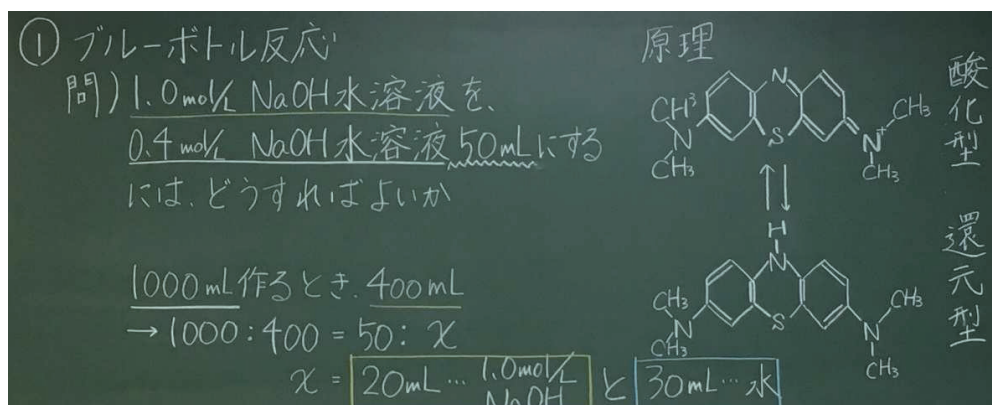


図4 NaOH水溶液の希釈とメチレンブルーの酸化還元反応（板書より）

1人の作業が手間取ると班全体で遅れが生じたりもしたが、最終的には全員、酸化還元反応による色の変化を確認することができた。色の変化を観察した後に、あらかじめ板書しておいた化学反応式（図4）について説明をした。担当したクラスでは有機化学の単元をすでに履修していたので、有機化合物であるメチレンブルーの構造式は理解できる。化学反応式の左辺と右辺の分子の違いは、環の中央の窒素原子に結合した水素原子の有無であり、これらの分子の間での化学変化が酸化還元反応を表していることを解説した。わずか水素原子1つの違いにより色が変わるという、興味深い現象にふれることができた。

II. 塩水振動現象

1970年にアメリカの海洋学者マーチンが発見した、塩水の濃度差によって引き起こされる上下運動のリズム現象である。膜で隔てられたイオン濃度差のある系に穴をあけて、イオンが出入りできるようにする。系のモデルとして、プラスチックのカップの底に小さな穴をあけ、高濃度の塩水を入れ、これを真水に浸ける。カップ内の塩水の高さが外の水位より高いときは真水の方にしばらく塩水が流れ込むが、塩水の水位が低くなると流れが逆となり、これを交互にかなり長い間繰り返す（図5）。塩水振動現象は化学反応が関与しない物理的現象であるが、生徒らが化学振動反応（BZ反応、BR反応）を理解する助けになると思い紹介した。



図5 塩水振動現象の演示実験

i) 試薬の準備

必要とする試薬は食塩のみである。飽和食塩水を食紅で着色し、水槽の中に溜まっていく食塩水の様子を見ることも考えたが、学校にある薬品も限られていたため今回は着色は行わなかった。

ii) 授業

この実験では、流体の上下運動が起こる理由について、濃度勾配と浮力が原因であることを簡単に解説した。ただし、原理よりも現象そのものに注目してもらいたかったので、難解な部分の詳細な説明はあえて省き、現象の観察を中心に行った。

教育実習で行った実験の中で唯一の演示実験だったので、説明をする際には生徒にできるだけ実験台の近くに寄ってもらった。しかしながら、流体の上下運動があまり明瞭ではなかったため、その場で確認することができなかった生徒もいた。そのような生徒には、休み時間により近くで観察してもらうなどして対処した。

III. 化学振動反応：三角フラスコ中での BZ 反応

BZ 反応は、1950 年代にクエン酸回路の反応を実験室で再現しようと研究していた旧ソ連の化学者ペローゾフが、反応液が黄色と白色の間で繰り返し変化しているのを発見し、その後ジャボチンスキーが改良を加え、顕著に色の変化を繰り返す反応として発表し、有名になった。臭素酸 HBrO_3 でマロン酸 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ を酸化する反応の途中で、臭化物イオン Br^- の量で支配的となる反応経路が変わる。使われている金属触媒が反応を酸化したり還元したりするとき、金属触媒自身は還元されたり酸化されたりするので、その酸化数によって色が自動的に変化しているように見える (図 6, 7)。ここでは、それぞれ 2 価 (赤色) と 3 価 (青色) の鉄のフェナントロリン錯体 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ と、3 価 (無色) と 4 価 (黄色) のセリウムイオン Ce^{3+} , Ce^{4+} を用いている (図 8)。

実験(2) BZ反応：三角フラスコバージョン

【試薬】

・マロン酸	0.40 g		
・0.9 mol/L 硫酸	50 mL	・硝酸二アンモニウム	
・臭素酸カリウム	0.63 g	セリウム(IV)	0.18 g
・臭化カリウム	0.12 g	・フェロイン溶液	0.4 mL

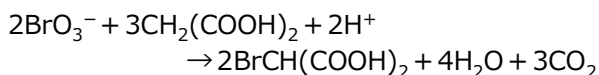
【手順】

- ① 0.5 mol/L 硫酸をメスシリンダーで 50 mL 測り、三角フラスコに入れる。
- ② 0.5 mol/L 硫酸が入った三角フラスコに、あらかじめ配られている臭素酸カリウム、臭化カリウム、マロン酸、硝酸二アンモニウムセリウム(IV)を加え、黄色が薄くなるまで攪拌する。
- ③ 色が薄く抜け、無色透明と黄色の振動が見られることを確認後、フェロイン溶液 0.4 mL を加え、色の変化を観察する。

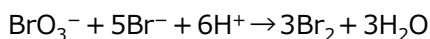
図 6 三角フラスコ中での BZ 反応の実験手順（授業での配布プリントより）

【原理】

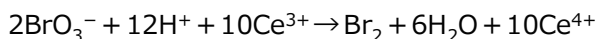
[全体の反応]



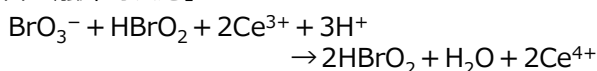
[Br⁻の濃度が高いときの反応]



[Br⁻の濃度が低いときの反応]



[自己触媒的反応]



上記の化学反応のほかにも複数の反応が掛け合わせり振動反応が行われている。

図 7 三角フラスコ中で起こる BZ 反応の反応式（授業での配布プリントより）



Ce^{4+} (黄色)



Ce^{3+} (無色)



$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}$ (青色)



$[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ (赤色)

図8 金属触媒を含んだ溶液の色

i) 試薬の準備

硝酸二アンモニウムセリウム(IV)や1,10-フェナントロリンは、高校での予算の都合上、ボトル単位で購入することが難しかったため、桜美林大学で所有する試薬を分けてもらい用意した。4色の変化が明瞭に現れるような適切な試薬の分量を、予備実験で確認してから教育実習での実験に臨んだ(図6)。試薬の重量を小数第2位まで量る必要があったので、あらかじめ教員の方で用意した試薬を配付し、混ぜてもらう形で実験を行った。

ii) 授業

BZ反応の詳細な反応機構は10個程度の反応式で表され、化学の苦手な生徒にとっては目をそむけたくなるような反応である。ここでは、全体の反応、臭化物イオンが高濃度もしくは低濃度のときに支配的となる反応、自己触媒的反応の4つの主要な反応式に限って記載したプリントを用いて、説明を行った(図7)。ブルーボトル反応では、ボトルを振ることで空気中の酸素が酸化剤として働き、色の変化が起こる。一方、BZ反応では、価数によって色が変わる金属イオンを触媒として使い、自動で酸化還元反応が起こる。これらの説明を、マロン酸の代わりにリンゴ酸を用いたBZ反応を演示して行った。実験手順の確認を行った後、生徒らは班ごとにマロン酸を用いたBZ反応の実験を行った。順番に試薬を加え、触媒であるフェロイン溶液を加える前に少し時間があつたので、なぜ4色に変化するのかを、溶液と同じ色のチョークを使って板書で説明した(図9)。溶液の攪拌にはマグネティックスターラーを使った。これまでに使用したことがない実験器具に、特に男子生徒らは興味津々であつた。

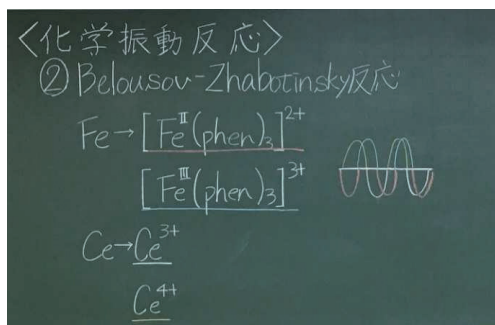


図9 金属触媒による溶液の色の变化の説明
(板書より)

全ての試薬を加え反応を観察していると、色の变化を確認できた。プリントとして配布した実験ノートの結果欄には、4色がそれぞれ現れている時間が違うということが記述されていた。なぜそのような現象が起こるのかということまで深く考察した生徒は少なかったが、着眼点としては良い傾向であると感じた。三角フラスコ中でのBZ反応はしばらくの時間起こり続けるため、その間に次の実験を進めた。

IV. 化学振動反応：シャーレ中でのBZ反応

三角フラスコ中でのBZ反応で用いた薬品を、わずかに配分を変えてシャーレに薄くのばす。溶液が三次元的に対流できないので、赤色の液面に青色の同心円状の模様が広がる。

i) 試薬の準備

この実験は3年生の理系クラスに加え、2年生の理系クラス2つでも行った。試薬は1週間前に用意した。最初に実験を行った2年生の2クラスでは、すぐに明瞭な模様は出ず、まるまる1コマかかってようやく同心円状の模様や唐草模様が見られた。3年生のクラスでの授業では他の実験も行うため、この実験は手際よく行う必要があった。明確に模様が現れるように授業日の朝まで複数回予備実験をして、授業に臨んだ。試薬を調整した直後はうまく変化が現れなかったが、時間が経つにつれ変化が顕著に表れるということが分かった(図10)。

実験(2) BZ反応：シャーレバージョン

【試薬】

A: 0.8 mol/L 臭素酸ナトリウム	2 mL
B: 0.2 mol/L 臭化ナトリウム	1 mL
C: 0.2 mol/L マロン酸	2 mL
D: 3.0 mol/L 硫酸	1 mL
E: フェロイン溶液	1 mL

【手順】

- ① シャーレにAからDを順次加えて、黄色が消えるまでシャーレをゆする。
- ② 色が抜けたら、Eを加え溶液全体が均一になるまでシャーレをゆすって混ぜ、静置する。
- ③ 反応により変化が現れるので、観察を行う。

図 10 シャーレ中での BZ 反応の実験手順（授業での配布プリントより）

まだ実験に慣れていない2年生の生徒らが実験することや、3年生のクラスでは時間に限りがあることから、試薬瓶から試薬を直接量り取るのではなく、試薬ごとに試験管に分けておいた。無色の試薬で見た目では区別できないものは、試験管にカラーラベルを貼って試薬を区別した。駒込ピペットの上部ゴムと色を対応させて、生徒らが間違えないようにした。

ii) 授業

3年生のクラスでは、直前に行った三角フラスコ中でのBZ反応を視界に入れつつ、シャーレ中での実験を行った。この実験ではセリウムを加えていないので色が2色になるという情報を与えた上で、どのような様子で反応が観測されるかを、生徒らで話し合っ結果を予想してもらった。シャーレ中で全体が交互に2色に変わると予想する生徒もいれば、ボーダーのような模様が現れると予想した生徒もいた。

2年生の2クラスではこの実験のみ行ったので、最初に化学振動反応について説明した。その後、生徒らにとって初めての実験だったので、器具の取り扱い方や諸注意を行った。イオンの価数によって色が変わるということから理解してもらう必要があったため、1つ1つ丁寧にかつ簡潔に分かりやすく解説を行った。三角フラスコ中でのBZ反応を演示し、その上で対流を伴わない場合はどのような変化が起こるかを予想してもらった。2年生のクラスでも、全体が交互に色に変化する、縁から変化が波のように寄せて中心に来たら消えるなどの予想があった。

前述したとおり、最初に実験を行った2年生の2クラスではなかなかうまく変化が現れなかった。振動の様子が確認できても同心円状や等間隔に変化が現れず、1つの円や波で終わってしまった。刺激を与えれば新たな変化を引き起こすことができるかと考え、ポ

リビニールアルコール (PVA) の粒を加え反応の様子を観察した。PVA は臭化物イオンを吸着することから振動源として利用した。その結果、振動源である PVA を中心に、何重にも振動の様子を確認することができた。その模様は崩して作り直すこともできるので、模様でいっぱいになった班はシャーレをゆすって再度変化を観察してもらった。この場合も同じ模様が現れるのか、それとも違う模様が現れるのかを、ほかの班の様子とも比較しつつ実験を続けた。実験中、PVA を添加してもどうしても模様が出にくかった班もあり、生徒らが少し実験に飽き始めそうなときに、準備しておいたブルーボトル反応の実験を行ってもらったりした。2 年生のクラスでは、まだ糖の還元を学んでいなかったため、詳しい内容については有機化学の単元で学ぶことを伝えた上で、今回はメチレンブルーの構造の変化に焦点をあてて説明を行った。生徒らが糖の還元を学ぶときに思い出してくれたら、今回の実験についても理解でき、また糖の還元についても具体的に想像しやすいのではないだろうか。

3 年生のクラスでは、多くの班で明確に等間隔の模様を確認できた。すべての試薬を混ぜ、1, 2 分経過後、シャーレの端から青色色が変わる様子が見られた。その後、変化がどんどん波のように現れ、交互に色の違いが現れた。変化が端から出てきた班はボーダーの模様のようにになっていた。これには生徒らも不思議な様子で、積極的にほかの班との違いを見比べたりしていた。実験結果を記入するために配付したプリントに、シャーレ中の模様がどのように拡大したかということと、模様がどのような形だったかを図で記入してもらった。模様は班によって異なり、時間が経つにつれて密な模様になることが書かれていた (図 11)。時間が経つと、液面に気泡ができて模様は崩れていく。ここまで確認できた生徒は少なかったが、反応式を基にして、気体が発生することに気が付いた生徒もいた。

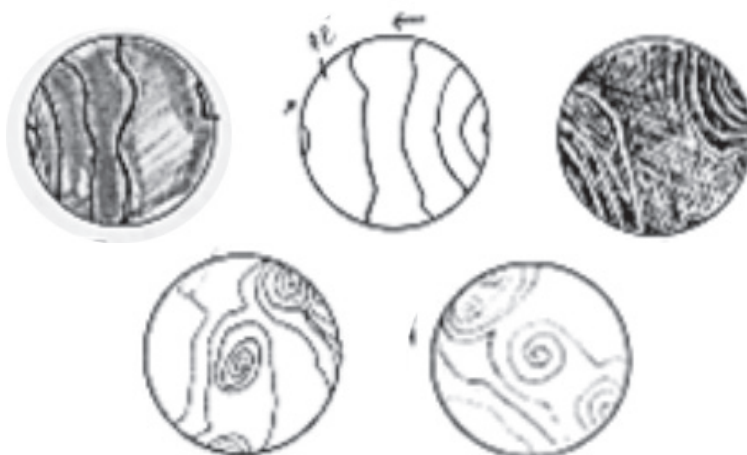


図 11 シャーレ中での BZ 反応で観察された模様 (生徒らのスケッチより)

実験を行う際の留意点として、反応によって発生する臭素には刺激臭があるため、直接匂いをかがないように注意した。また、取り扱いに注意を要する硫酸を用いているので、攪拌の際にはこぼさないように注意した。最初の2年生のクラスではシャーレの上皿で蓋をして、攪拌をしてもらった。しかし、シャーレを扱ったことのない生徒が大半であり、上皿をしたまま勢いよく攪拌して、こぼしてしまう生徒が続出した。どのように攪拌するかを事前に演示したのだが、生徒らにとってはどの程度ゆっくり揺すればこぼれないのかが想像できないようであった。そのため、2クラス目以降は、換気を十分にした後、あえてシャーレの上皿で蓋をせずに攪拌を行ってもらった。蓋がないことでゆっくり丁寧に揺るようになり、こぼすことはなくなった。

V. 化学振動反応：BR 反応

BR 反応は、1973年にアメリカ、カリフォルニア州ガリレオ高校の教師ブリッグスとローシャーが、BZ 反応に改良を加えて考案した。BZ 反応より明瞭で、繰り返しの速度も速い反応である。BZ 反応で用いた臭素酸イオン BrO_3^- を、ヨウ素酸イオン IO_3^- に変えて反応を行う。ヨウ素の濃度が変化して起こる化学振動反応を、ヨウ素デンプン反応により呈色させる（図 12, 13）。小学校の理科で学んだヨウ素デンプン反応を利用するので、生徒らにとってはイメージしやすい反応である。

実験(3) ブリッグス・ローシャー(BR)反応

【試薬】

✓ A液		✓ B液	
・スルファミン酸	0.4 g	・マロン酸	0.3 g
・ヨウ素酸ナトリウム	0.4 g	・硫酸マンガン(II)-水和物	0.004 g
・蒸留水	20 mL	・3% 過酸化水素	20 mL
✓ デンプン溶液	2 滴		

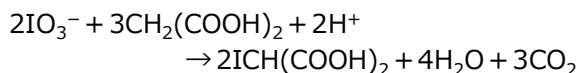
【手順】

- ① スルファミン酸、ヨウ素酸ナトリウム、マロン酸を各々で量る。硫酸マンガン(II)-水和物は配られたものを使う。
- ② A液を 50 mL ビーカー、B液を三角フラスコで調製する。
- ③ それぞれ溶けたら、A液をB液に加え攪拌する。この時、色の変化も観察する。
- ④ その後、デンプン溶液を2滴ほど加え、さらに変化を観察する。

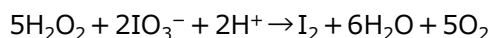
図 12 BR 反応の実験手順（授業での配布プリントより）

【原理】

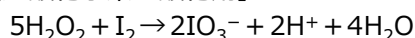
[BZ反応]



[過酸化水素が還元剤（酸性条件下）]



[過酸化水素が酸化剤]



[自己触媒的反応]

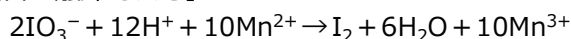


図 13 BR 反応の反応式（授業での配布プリントより）

i) 試薬の準備

当初は A 液, B 液, デンプン溶液をあらかじめ作っておいて配付し, 生徒らは混ぜるだけの作業にしようと考えた. しかし, 成績評価という観点から, これでは技能面で判断する点が多量にも少ないため, この実験では試薬を生徒に量り取ってもらうことにした. 硫酸マンガン (II) 一水和物は高校の電子天秤では精秤できなかったため, 目分量で配付することにした.

ii) 授業

BZ 反応の様子を見つつ, 最後の実験にとりかかった. 生徒らの復習も兼ねて, ヨウ素デンプン反応とはどのような反応かを問いかけた (図 14). これにはすぐに生徒らは答えることができ, 安心した. これまで生徒らが経験したことのあるヨウ素デンプン反応の実験は, おそらくデンプンに対してヨウ素を加え, 色の変化を観察する実験であったと思われる. 今回は逆に, 化学振動反応によって増減するヨウ素を, デンプンを加えることによって起こる色の変化で検出するという流れを説明した.

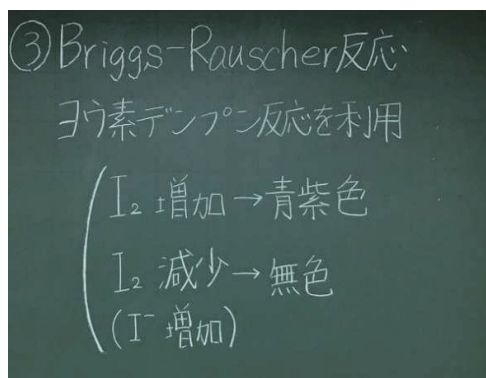


図 14 ヨウ素デンプン反応の説明（板書より）

試薬は硫酸マンガン（Ⅱ）一水和物以外、小数第 1 位まで秤量できる電子天秤で量り取れるものであった。それでも、見た目で大体どれくらいの分量となるか判断ができず、試薬を量り取るのに苦戦している生徒もいた。可能であれば全員に秤量する作業をしてもらいたかったが、時間の都合上、うまく班で分担してもらって秤量を行った。班によって、1 人で全ての試薬を量り取る場所もあれば、A 液用の試薬で 1 人、B 液用で 1 人、それ以外の生徒は次の手順の準備をするなどして、分担して作業をする場所もあった。どの班も各々効率が良いと考えた方法で行っており、これらの作業内容を見ることで評価ができると感じた。

全ての試薬を量り終え、調製した A 溶液と B 溶液を混ぜ、反応を開始した。硫酸マンガン（Ⅱ）一水和物は筆者の目分量で加えた。最初、硫酸マンガン（Ⅱ）一水和物を加える量が少なすぎたため、反応が顕著に現れなかった。少し時間が経っても変化が見られなかったため、硫酸マンガン（Ⅱ）一水和物を追加したところ、溶液が無色透明から黄色に変化し色の変化が現れた。その後、指示通りにデンプン溶液を加えると、無色と青紫色の変化を繰り返し確認することができた（図 15）。ブルーボトル反応や BZ 反応では徐々に色の変化が起こるが、BR 反応では色の変化の繰り返しが速く、生徒らの食いつきは非常に良好であった。生徒らの発言の中には、「ジンジャーエールみたい!」というものがあつた。これは、溶液の色が黄色がかったおり、反応中に発生した気体の酸素がジンジャーエールの炭酸泡のように見えたためである。この生徒の発想には感心した。この発言を受け、発生した気体は何かを、生徒らに改めて化学反応式を確認させることで考えさせることができた。BR 反応は、色の変化をヨウ素デンプン反応と組み合わせていることもあり、BZ 反応よりも生徒らにとって理解しやすいものとなっていた。

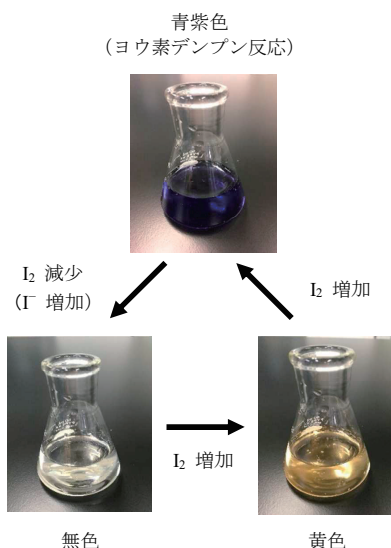


図 15 BR 反応によって起こる色の変化

3. 教育実習を終えて

本実験は、“化学基礎”と“化学”を履修し、発展的に化学を学ぶ3年生の理系クラスでの選択授業で主に行われた。履修者は11人で実施した。実験時には筆者（市毛）のほかに、教育実習の指導教員と実験助手の計3人で生徒らの実験指導を行った。3年生のクラスは人数も少なく、生徒らはいくつかの実験を2年次に行っていた。実験器具の取り扱いについて一部不安なところもあったが、進行についてはそこまで心配はしていなかった。実験を行う上でのポイントを正しく伝えたことで、生徒らは実験を円滑に進め、化学振動反応について十分に理解できたと思われる。

3年生の授業は、通常は1コマ50分で2コマ連続の授業であったが、都合により実験を行った週は1コマ45分で2コマ連続の授業であった。したがって、通常よりもトータルで10分短い授業であった。授業時間が10分短いため、一部の説明は簡略化して解説し、また三角フラスコとシャーレ中でBZ反応を行う際、実験を一部並行して行うことで時間を調整した。それでも実験終了が授業時間ぎりぎりになってしまい、生徒らはもっと反応を観察したいと名残惜しそうにしていた。逆に、生徒らに少し欲求不満が残ったほうが、実験が終わった後に自分で調べたりするきっかけになるのではと感じた。

BZ反応の実験については2年生の理系クラスでも行った。対象は2クラスで、それぞれ約40人のクラスであった。これらのクラスは人数も多く、授業時間も1コマ分しかない中での実験だったため、化学の面白さや不思議さを体験してもらうことを主な目的とした。最初に筆者が三角フラスコ中でのBZ反応を演示し、その後、シャーレ中でのBZ反応を各班ごとに生徒ら自身で実験した。40人に対して1人で実験指導を行うのは、体力も精神力も使い果たし大変であると感じた。特に1クラス目は、円滑に実験の進行ができるか、反応がうまく観察できなかったらどう対応するかなど不安も大きかった。実際の実験では、三角フラスコ中でのBZ反応の演示とシャーレ中でのBZ反応の実験で反応をうまく観察することができた。授業終了までの時間に少し余裕があったので、もうひとつの化学振動反応であるBR反応についても演示し、このような反応もあるということを紹介した。

生徒数や授業時間の都合、生徒らの実験技術や実験監督教員の不足などのため、多くの実験を行うことが難しい環境では、生徒らが自身で行う実験の数は絞り、演示実験により様々な現象を見せることが有効であると考えられる。教科書の内容と関連した現象を実際に見ることで、より理解が深まり、また疑問も湧き出ることだろう。教育実習前はとにかく多くの実験を経験させたいと考えていたが、やはり高校生にとって実験は難しいことには違はなく、化学をいかに身近に、かつ興味深く感じられるかということを意識して指導することが大切だとわかった。

化学振動反応のひとつであるBZ反応では、三角フラスコ中での三次元的な対流がある場合の実験結果を見た上で、シャーレ中での三次元的な対流がない場合ではどうなるかと

いう疑問を投げかけ、シャーレ中での実験を行う前に結果を予想してもらった。このような流れが、実験の進行の手順として好ましいと考えられる。一度も見たことがない現象を予想することは簡単ではなく、何も考えないまま実験が終わってしまう可能性もある。先に三角フラスコ中での反応の様子を見たことで、現象を理解し予想を立てることもできるだろう。仮に予想と違う結果となっても、観察から導いた予想は生徒らにとって意味があるものになるだろう。どの実験にも共通して言えることだが、実験は予想も含めて行わなければならないと考えている。教員はある程度のヒントを与え、生徒らはそこから予想される実験結果を導く。その際、教員は実験の個々の段階に応じて、適切なヒントを提示することが極めて重要である。このような形で実験を行うことができれば、生徒らにとってただ見る実験ではなく、ものを考えるための実験となることを実感した。

生徒らは、既に教科書で学んだ内容やこれから学ぶ内容が実験と直結していたり、身近な製品や環境と関連することの実験を行うことで、化学の理解を深めることができる。例えば、教育実習中に行った他の実験として、地元の川の水を汲み、普段川遊びするような水が清浄であるかを調べた。ここでは、清浄であるかどうかの基準として、環境省が発表している河川の環境基準を用いた。似たような実験を小学校の理科や生活科で行っているかもしれないが、高校化学での実験なので少しハイレベルな分析を行い、pH試験紙、pHメーターを用いたpH測定や、パックテストを行った。さらに、ジュース(高校の購買で買ったカルピスウォーター)をどれだけの量の水道水で薄めたら、pHが採水した川の水と同じになるか調べた。普段、飲み残しを何気なく水道に流してしまうようなジュースが、どれだけの水を要して川と同じpHになるかを調べることで、生活環境について考えるきっかけとした。このように、身の回りの製品や環境と化学を結び付けることで、化学反応式をひたすら書いたり、計算をするだけでなく、化学物質が何に利用されているかを理解でき、化学を学習する意味に気付くことができる。

教育実習中に意識したこととして、授業中に口頭で答えられる程度の復習問題をしばしば問いかけた。これは、生徒全体で復習内容を共有することで、自分が理解すべき内容の再確認ができるからである。生徒らがつまづいたポイントが分かればその内容について丁寧に解説した。このようなことを繰り返すことで、教員と生徒との双方向的な授業となることが期待できる。

4. おわりに

今回、教育実習において化学振動反応の実験を行い、高校化学の知識で理解できるような内容とするため、どこまで踏み込んで説明をするべきか大いに悩んだ。ヨウ素デンプン反応や糖の還元などの復習を織り交ぜながら、酸化還元反応による呈色の説明をすることで、既習の知識の復習と少しの新しい知識の学習によって、十分に理解できる内容とすることができた。また、金属イオンの価数によって呈色に違いが出るという現象を、実際に

生徒らが実験を行い体験することで、より理解が深まったと思われる。今回は、教育実習での発展的な授業として本実験を行ったが、通常カリキュラムの中でこの実験を行うのであれば、金属イオンの価数と呈色についての単元に組み込むことも可能である。これらの実験は、決して高校教科書の内容から逸脱するものではない。さらに、もともと BZ 反応はクエン酸回路の反応を実験室で再現しようとしたときに発見されたものであることから、生物の授業にも応用できる。

高校の授業において実験を行う際の問題点としては、試薬や器具を入手できるかということである。予算の中で用意できる試薬や器具には限りがあり、例えば、今回は硝酸二アンモニウムセリウム (IV) を高校では購入することができなかった。しかしながら、BZ 反応は、試薬としてセリウムではなく他の金属触媒を用いて行うことも可能である。例えば、BR 反応で用いた硫酸マンガンに触媒としても、色の変化は異なるが BZ 反応の実験が可能である。

このように、これまで教科書のみで学んできた知識を、実験として少しステップアップして経験できるのが化学振動反応である。化学振動反応は高校生にとって視覚的に興味深い現象であり、すべての反応機構を詳細に理解することは難しいが、金属イオンの価数による呈色の違いのような一部分ならば、十分に理解することが可能である。教科書に載っているような基本的な容易に理解できる実験だけではなく、生徒らのレベルや学習状況に合わせて、“考える”ための発展的な実験を行うことに意義があるのではないだろうか。

謝辞

本論考の作成に当たり、教育実習でお世話になりました埼玉県立朝霞西高等学校の諸先生方、また生徒の皆さんには心より感謝の気持ちとお礼を申し上げます。

参考文献

- (1) Bassam Z. Shakhshiri 著、池本勲訳、「教師のための化学実験 ケミカルデモンストレーション 6 振動反応と時計反応」、丸善 (1998)。
- (2) 山田暢司著、「実験マニア」、亜紀書房 (2013)。
- (3) 「カメレオン化学反応 - 振動反応であそぼう」(平成 24 年度子ども霞が関見学デー文部科学省プログラムより)。
- (4) 吉川研一著、「新素材 100 味覚センサー」、冬樹社 (1989)。
- (5) 吉川研一著、「非線形科学 - 分子集合体のリズムとカタチ -」、学会出版センター (1992)。
- (6) 蔵本由紀著、「非線形科学」、集英社新書 (2007)。
- (7) 「BZ 反応におけるペースメーカー (振動源) におけるケミカルウェーブ (化学波) のパターン形成について」、最終閲覧日：2018 年 9 月 5 日。

(<http://gakusyu.shizuoka-c.ed.jp/science/ronnbunshu/063030.pdf>)

- (8) 西村美紀枝, 岩城一哲, 秀島武敏著, 「サイエンスアゴラに於ける振動反応演示の工夫」, 桜美林論考『自然科学・総合科学研究』, 第6号, p.43-60 (2015).
- (9) 長倉三郎他編, 「岩波 理化学辞典 第5版」, 岩波書店 (1998).