

実験 4 . 酢酸エチルの加水分解反応 (擬一次反応速度の測定)

実験日 2002年12月11日

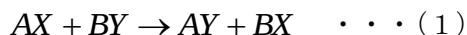
学籍番号 0244017
工学部 電子情報工学科
氏名 伊藤 友基
共同実験者 伊藤 雄馬

1. 目的

有機化学反応がどのような仕組みで進行しているかを反応速度論の立場から検討を加える。すなわち反応機構を解明するために必要なひとつの物理的手法について学習することを目標とする。

2. 理論

化学変化の速さはあずかる物質の濃度が単位時間内にどれだけ変化するかという値で示される。たとえばA Xなる物質とB Yで示される物質が反応してA YとB Xを生成する反応、



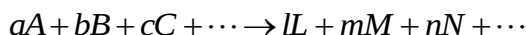
があるとしよう。このような反応の速さは、A XまたはB Yの濃度が単位時間内でどれだけ減少するか、あるいはA YまたはB Xの濃度がどれだけ増加するかで示される。反応が始まってから t 時間後の濃度を[A X]のように示せば、各物質の減少速度および増加速度は次の関係式を満足する。

$$-d[AX]/dt = -d[BY]/dt = d[AY]/dt = d[BX]/dt$$

したがって化学反応の速さは反応にあずかる物質のうち、最も測定しやすい物質の濃度変化の速度を求めればよい。また(1)式の反応の速さ v は分子A Xと分子B Yの単位時間内に衝突する回数に比例すると考えれば次式で示される。

$$v = -d[AX]/dt = k[AX][BY]$$

ここで k は濃度に関係ない比例定数であり、これを速度定数 (rate constant) とよぶ。一般に下式で表される反応



があるとき、その速度 v は多くの場合次式で示される。

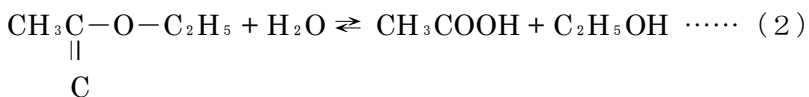
$$v = k[A]^{\alpha}[B]^{\beta}[C]^{\gamma} \cdots$$

この場合、この反応はAについて α 次、Bについて β 次、 $\cdots$ であるという。あるいは、この反応はA濃度に α 次の依存性を示し、B濃度に β 次の依存性を示す $\cdots$ と称する。また、 $\alpha + \beta + \gamma + \cdots$ をこの反応の全反応次数または単に次数 (order) という。

そしてこの化学反応が気体相互の反応あるいは溶液反応においても反応系が均一であれば、 α 、 β 、 γ はそれぞれ a 、 b 、 c に一致することが多い。

したがって、ある化学反応の反応速度に対する各被反応物の濃度依存性を測定することによって、その反応がどのような機構で進行しているかを推定することができる。

酢酸エチルは水溶液中で次式にしたがって加水分解し酢酸とエタノールになる。



この反応は純水中ではほとんど進まないが、水素イオンあるいは水酸化物イオンの存在によってかなり速く進行する。

このとき速度式は(3)式で表わせるが、実際の実験では水の量が多いので反応中の水濃度の変化を無

視できる。従って、

$$v = K'[CH_3COOC_2H_5][H_2O] \quad \cdots (3)$$

$$v = K[CH_3COOC_2H_5] \quad \cdots (4)$$

(3)式は(4)式で整理され、このエステルの加水分解反応は1次反応とみることができる。

さて、(2)式で示される加水分解反応速度が(4)式に従うと仮定し、酢酸エチルの初濃度を a 、 t 時間後の濃度を $(a - x)$ で表わせば、次式が成り立つ。

$$-d[CH_3COOC_2H_5]/dt = dx/dt = k(a - x)$$

従って、この微分方程式を解けば

$$\int [1/(a - x)]dx = \int kdt$$

$$-\ln(a - x) = kt + const.$$

ここで $t = 0$ のとき $x = 0$ であるから、(5)式が成立する。

$$kt = \ln[a/(a - x)] \quad \cdots (5)$$

そこで x の値として(2)式の反応によって生成する酢酸の濃度を時間の変化にともない測定すれば、速度定数 k を算出することができる。各反応時間の測定値から(5)式に従って算出した k の値が一定となれば、エステルの加水分解反応が一次反応に従うとした仮定が正しいといえる。

一般に $\ln[a/(a - x)]$ と t の関係を図示し、直線関係が得られれば、その直線の傾きから一次反応速度定数 k を求める。

3. 実験方法

[器具および薬品]

- | | |
|--------------------|------------------------|
| ・ 恒温槽 | ・ マグネティックスターラー |
| ・ カクハン子 | ・ 500ml 三角フラスコ |
| ・ 300ml コニカルビーカー×4 | ・ 5ml および 10ml ホールピペット |
| ・ ビュレット | ・ 試験管 |
| ・ 100ml メスシリンダー | ・ ピペッター |
| ・ タイマー | ・ 1M 塩酸 |
| ・ 0.3M 水酸化ナトリウム溶液 | ・ 酢酸エチル |
| ・ フェノールフタレイン溶液 | |

[実験操作]

<予備実験>

- (i) 1M 塩酸溶液 5ml をホールピペットではかりとりコニカルビーカーに移し、純水約 50ml とフェノールフタレイン溶液を2～3滴加えた。この時、塩酸で共洗いした 50ml ビーカーから

同じくとも洗いしたホールピペットで 5ml をはかり取った。

台に水酸化ナトリウムで共洗いしたビュレットをセットして水酸化ナトリウム溶液で滴定を行った。この操作を 3 回行い、平均値により滴定量を算出し、水酸化ナトリウム溶液の正確な濃度を求めた。

<本実験>

(ii) 酢酸エチルで共洗いしたビーカーから同じく共洗いしたホールピペットで 10ml をはかり取り共洗いした試験管に入れる。塩酸で共洗いしたメスシリンダーで塩酸 100ml を三角フラスコにはかり取りカクハン子を入れた。25℃に調節された恒温槽内に 1M 塩酸溶液 100ml を入れた三角フラスコおよび酢酸エチル 10ml の入った試験管を浸した。これらが 25℃になったら、酢酸エチルをマグネティックスターラーで攪拌されている塩酸溶液に加え、即座に混合物中よりホールピペットによって 5ml 取り出し、あらかじめ約 50ml の純水・フェノールフタレイン溶液 2～3 滴の入った容量 300ml のコニカルビーカーに加えた。そして素早く 0.3M 水酸化ナトリウム溶液で滴定した（この値を T_0 とした）。同じことを 10 分間隔で 2 回、その後 20 分間隔で 4 回行った（10 分、20 分、40 分、60 分、80 分、100 分後）。秒単位で結果を取っていった。

(iii) 三角フラスコを取り出し、40～50℃に温めてある水浴で 20～30 分間反応させた後、水道水で冷却した。その中から 5ml 取り出し、今までと同様に滴定した（この値を T_∞ とした）。それぞれの滴定値より T_0 を引いたものがその時間における酢酸の生成量に対応した水酸化ナトリウムの滴定値となる。

4. 結果

(i) 予備実験の結果

回数	滴下量 (ml)
1 回目	16.75
2 回目	16.70
3 回目	16.75

従って水酸化ナトリウム溶液の正確な濃度の計算には上記 3 つの平均値、16.73ml を使った。

(ii) (iii) の結果

経過時間 (s)	滴下量 (ml)
t=0 (T_0)	15.80
t=592	16.18
t=1205	17.35
t=2399	18.21
t=3596	19.77
t=4801	20.60
t=6006	21.96
t= ∞ (T_∞)	28.08

5. 報告事項

- 1) 滴下量は結果の通り 16.73ml であった。水酸化ナトリウム溶液の濃度を C_B とすると以下の式が成り立つ。

$$1 \times 0.977 \times 5 = 1 \times C_B \times 16.73$$

よって $C_B = 0.292$ [mol/l] であった。

2)

- (a) 物性値より、密度 $d = 0.902$ 分子量 = 88.10 である。

$$10\text{ml} = 9.02\text{g} = \frac{9.02}{88.1} \text{mol}$$

体積の加性を仮定して、体積は $10(\text{ml}) + 100(\text{ml}) = 110(\text{ml})$ となる。

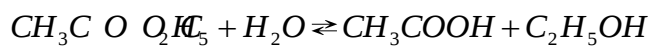
(酢酸エチル) (塩酸)

初濃度 a は

$$a = \frac{9.02}{88.1} \div \frac{110}{1000} = 0.931 [\text{mol/l}]$$

である。

- (b) 酢酸エチルの初濃度を a (mol/l)、水の濃度を b (mol/l) とする。



$$t = 0 \quad a \quad b \quad 0 \quad 0$$

$$t = \infty \quad a - x_\infty \quad b - x_\infty \quad x_\infty \quad x_\infty$$

ここで、平衡定数は、

$$K = \frac{[CH_3COOH][C_2H_5OH]}{[CH_3COOC_2H_5][H_2O]} = \frac{x_{\infty}^2}{(a - x_{\infty})(b - x_{\infty})}$$

$$\therefore a = x_{\infty} \left\{ 1 + \frac{x_{\infty}}{K(b - x_{\infty})} \right\} = x_{\infty} \left\{ 1 + \frac{\frac{x_{\infty}}{b}}{K(1 - \frac{x_{\infty}}{b})} \right\}$$

$$b \gg x_{\infty} \text{ より } \frac{\frac{x_{\infty}}{b}}{K(1 - \frac{x_{\infty}}{b})} \doteq 0 \quad \text{ゆえに、} a \doteq x_{\infty}$$

$t = 0$ においては加水分解が進行していないと仮定すると、滴定に使った水酸化ナトリウムは全て塩酸の中和反応に使用されたことになる。よって、酢酸を中和するのに要した水酸化ナトリウムの滴下量は $(T_{\infty} - T_0)ml$ ということになる。

$$\text{以上より } x_{\infty} \times \frac{5}{1000} = 0.292 \times \frac{T_{\infty} - T_0}{1000} \Rightarrow 0.292 \times (28.08 - 15.80) = a \times 5$$

$$a = 0.717 [\text{mol/l}]$$

(b)の値は(a)に比べてだいぶ小さくなってしまった。(a)は体積の加性成の仮定こそしているもののほかの値は理論値から取ったので正確なはずである。つまり(b)がずれた値なのである。(b)が小さくなった理由に、はじめの滴定をするまでに時間がかかったため、加水分解が進んでしまったのにそれを T_0 としてとったことが考えられる。また、正確には T_{∞} において完全に平衡に達しているわけではないはずだ。以上のように、 $T_{\infty} - T_0$ が小さくなってしまったことで、 a も小さくなってしまったのであろう。これ以降は、より正確な(a)の値を使っていく。

3) $kt = \ln[a/(a - x)]$ を計算していく。ここで、

$$a = 0.931 \quad x = \frac{0.292}{5.0} (T_t - T_0) \quad k = \frac{1}{t} \ln \left(\frac{a}{a - x} \right)$$

である。

$t=592$ のとき

$$x = \frac{0.292}{5.0} (16.18 - 15.80) = 2.219 \times 10^{-2} \quad k = \frac{1}{592} \ln \frac{0.931}{0.931 - 2.219 \times 10^{-2}}$$

よって、 $k = 4.074 \times 10^{-5} [s^{-1}]$ となる。

t=1205	$k = \frac{1}{1205} \ln \frac{0.931}{0.931 - 9.052 \times 10^{-2}}$	$k = 8.488 \times 10^{-5} [s^{-1}]$
t=2399	$k = \frac{1}{2399} \ln \frac{0.931}{0.931 - 1.407 \times 10^{-1}}$	$k = 6.830 \times 10^{-5} [s^{-1}]$
t=3569	$k = \frac{1}{3596} \ln \frac{0.931}{0.931 - 2.318 \times 10^{-1}}$	$k = 8.022 \times 10^{-5} [s^{-1}]$
t=4801	$k = \frac{1}{4801} \ln \frac{0.931}{0.931 - 2.803 \times 10^{-1}}$	$k = 7.461 \times 10^{-5} [s^{-1}]$
t=6006	$k = \frac{1}{6006} \ln \frac{0.931}{0.931 - 3.597 \times 10^{-1}}$	$k = 8.131 \times 10^{-5} [s^{-1}]$
平均	$k = 7.168 \times 10^{-5} [s^{-1}]$	

4) グラフは別紙参照。

傾きから求められた速度定数は

$$k = 8.333 \times 10^{-5} [s^{-1}]$$

であった。

5) 水酸化ナトリウム溶液の濃度をCとおくと、

$$1 \times C \times (T_{\infty} - T_0) = 1 \times a \times 5.0 \quad a = \frac{C}{5.0} (T_{\infty} - T_0) \cdots \cdots (1)$$

$$1 \times C \times (T_t - T_0) = 1 \times x \times 5.0 \quad x = \frac{C}{5.0} (T_t - T_0) \cdots \cdots (2)$$

(1)、(2)を $\frac{a}{a-x}$ に代入すると、

$$\frac{a}{a-x} = \frac{T_{\infty} - T_0}{T_{\infty} - T_t}$$

となり、報告事項4)と同じものであることがわかる。

6) 報告事項3)と4)の値に比べて、5)の値が大きく違う原因は、3)、4)は物性値に基づいた酢酸エチルの初濃度の値を使用して求めているのに対し、5)は T_{∞} と T_0 の値に基づいて求めているので、2)の(a)(b)に見られる違いの分が5)の場合のときに反映されてしまったことである。 T_0 が厳密に $t=0$ のときの値でないことや T_{∞} を測定する際に完全に平衡になっているわけではないこの影響がでたのであろう。ここで、3)においても T_0 を使っている。したがって、この3つの中では4)がもっとも正確な値であるといえる。

- 7) 報告事項 4) と 5) で求めたグラフにおいて、プロットした点がほぼ直線を描いていることから、酢酸エチルの加水分解反応が酢酸エチル濃度に対して 1 次の依存性を有するとした仮定は正しいであろう。

6. 研究問題

- 1) アレニウスの式は以下のようである。

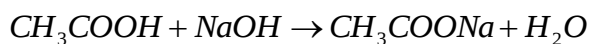
$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}}$$

A : 定数 E : 活性化エネルギー

R : 気体定数 T : 絶対温度

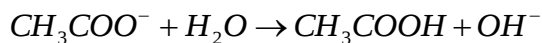
と表される。ここで A 、 E は反応により決まった値しかとらない数である。したがって、 k の値は、 T によって変化してくる。実際に温度が高いほど反応速度は速くなる。

- 2) 水酸化ナトリウムで酢酸を滴定することは、強塩基で弱酸を滴定することである。



全体では上記の反応が起きている

CH_3COONa は電離しており、 CH_3COO^- が生じ、その CH_3COO^- は以下のように反応する。



このように OH^- が生じ塩基側に寄っている。よって、pH 8.3~10 に変色域をもつフェノールフタレインが適している。