

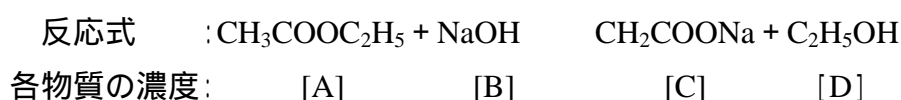
実験テーマ: 反応速度

目的

化学反応は数多くあるが、反応速度を知ることはその化学反応機構を探索する上で重要である。ここでは均一二次反応の代表ともいえる、アルカリによる酢酸エチルのケン化(鹼化)をもとに、反応速度について考える。

理論

一般にエステルの加水分解は酸およびアルカリによって促進され、酸による場合には一次反応であるが、アルカリによるケン化の場合には、次式で表される二次反応である。



すなわち、酢酸エチルが反応の進行と共に減少する速度 v は、以下の(1)式で表せる。

$$v = k [A][B] \quad \dots\dots(1)$$

ここで k は求むべき反応速度定数である。

この反応速度定数 k を求めるために、測定開始時の各濃度をそれぞれ $[A] \quad a$, $[B] \quad b$, また反応開始より t 時間経過後の濃度 $[C] \quad x$ として微分方程式をたてると、(2)式ようになる。

$$v = \frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad \dots\dots(2)$$

この微分方程式から、以下に示す(3)式が導かれる。

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt \quad \dots\dots(3)$$

(3)式の左辺の積分は、以下に示す(4)式のように変形できる。

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{(a-b)} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) \quad \dots\dots(4)$$

よって、(3)式ならびに(4)式より、反応速度定数 k を含む(5)式が得られる。

$$\frac{1}{(a-b)} \ln \left(\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right) = kt \quad \dots\dots(5)$$

一方、活性化エネルギー E を求めるアレニウスの式より、以下の(6)式の関係が得られる。

$$\ln k = \ln A - \frac{\Delta E}{RT} \quad \dots\dots(6) \quad \text{または} \quad \log k = \log A - \frac{\Delta E}{2.303R} \times \frac{1}{T} \quad \dots\dots(6')$$

ここで $\ln A$ は積分定数であり、 A は頻度因子、 R は気体定数、 T は実験温度(K)である。

よって、それぞれの時刻 t におけるエステルの濃度 $[A]$ とアルカリの濃度 $[B]$ を実測すれば、(5)式および(6)式より、反応速度定数 k および活性化エネルギー E を求めることができる。

(補足注意)

実際の化学反応においては、化学反応式通りの物質質量では反応が進行・完結しない場合が多い。そこで一般には、化学反応が進行しやすく、安価・安全な反応物質を若干過剰に加えられる。このような物質を過剰反応物質という。

本実験では、ケン化反応を完結させることを目的に、最初にアルカリを「正確に」過剰に加えておく。このようにすれば、反応が完全に終了した時にエステルは完全に消失し、反応余剰分のアルカリが残余するはずである。この残余したアルカリの濃度を b とする。

このようにすれば、常にエステルの濃度はアルカリの濃度よりも b だけ低いいため、以下の関係式よりエステルの濃度が求められる。

$$a = b - b_{\infty} \quad \therefore (a - x) = (b - x) - b_{\infty}$$

実験操作

500ml 三つ口丸底フラスコに蒸留水 125ml を入れ、これに 1ml ピペットを用いて酢酸エチル 0.4ml を加える。攪拌翼をフラスコ中に入れ、モーターで回転させて攪拌する。

300ml 三角フラスコに、(1/40) mol/l-NaOH_{aq} 125ml を用意しておく。

300ml 三角フラスコ数個に、(1/20) mol/l-HCl_{aq} 10ml を正確に入れる。

上記操作 および のサンプルを所定の温度に設定した恒温槽に入れた後、液温が一定となった段階で、操作 で用意した三つ口丸底フラスコ中に操作 の(1/40) mol/l-NaOH_{aq} 全量を一気に加え、反応を開始させる。

0 分(反応開始時)、および反応開始後 3, 7, 15, 30 および 60 分経過時にピペッターを用いて三つ口丸底フラスコ中の反応液 10ml をサンプリングし、操作 で用意した HCl_{aq} に入れ、残留塩酸を 0.015 mol/l-Ba(OH)₂ 水溶液で滴定する。

反応液は次週の実験時に滴定するため、残しておくこと。

実験結果の整理

1. それぞれのサンプリング時間 t におけるエステル濃度、アルカリ濃度ならびに反応速度定数 k を求め、表にまとめる。
2. 縦軸に $\log k$ を、横軸に $1000 / T$ (温度) をとり、実験結果をプロットし、直線補間せよ。
3. 上記 2. で得られた補間直線の傾きより、(6')式を利用して A を求める。

課題

1. 得られた結果をもとに、本反応における活性化エネルギー E を求めよ。
2. アレニウスプロットとは何かを調査し、説明せよ。