

1. 目的

エステルの加水分解の反応を通して、化学反応について、反応の次数、速度定数、半減期の概念を学び、速度定数と半減期を求める。

2. 原理

(ア) 反応速度

ある物質が分解するとき、その分解の速さが他の物質の存在によって影響されない場合、単位時間に分解する物質の数はその時に存在している物質の数に比例する。つまり、物質 A の濃度を $[A]$ と表すと、現象の速さ v は $v = \frac{d[A]}{dt} = k[A]$ (1) と表される。反応速度が濃度の 1 乗に比例している反応を一次反応といい、 k を速度定数という。

酢酸エチルは水溶液中で加水分解して酢酸とエタノールになる。 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k'} \text{CH}_3\text{COOH} + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (2) この反応は純水中ではほとんど進まないが、水素イオンが存在するとその触媒作用でかなり早く進行する。

この反応の速度式は、 $v = k'[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$ (3) である。この反応は、二次反応であるが、今回の実験では水の量が酢酸エチルにくらべてとても多いので、水の濃度は反応中に変化がないとみなし、 $[\text{H}_2\text{O}]$ を一定とおくことで、(3) は $v = k[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ (4) とみなせる。

(イ) 反応物質の時刻 t での残量の関数

(4) にしたがって反応が進んでいるとする。

酢酸エチルの濃度を a とおいたとき、2.(ア) より反応速度 v は a を時間 t で微分した $v = \frac{da}{dt} = ka$ (4.1) とあらわせる。

(4.1) を式変形して、 $\frac{da}{a} = k dt$ (4.2) とし、両辺を積分すると、 $\ln a = -kt + \text{const}$ (4.3) となる。

$t = 0$ で $a = a_0$ より、 $\ln a_0 = \text{const}$ (4.4)

よって、 $\ln a = -kt + \ln a_0$ (4.5)

(4) に従って反応が進んでいると、酢酸エチルの濃度は(4.5)を満たして変化しているといえる。つまり、 $a = a_0 e^{-kt}$ (5) を満たして変化している。 a_0 は時間 $t=0$ の時の酢酸エチルの濃度、 k は反応速度定数である。

(ウ) 数値のプロットと速度定数 k の求め方。

(5) の指数関数のグラフから定数 k を求めることはできないので、その前の式(4.5)をもちいて、時刻 t に対して $\ln(a)$ をプロットしてそのグラフの傾きから k を求める。 k の単位は $[\text{s}^{-1}]$ 。

また、溶液中の酢酸エチルの濃度 a を直接測定することは難しい。よって酢酸エチルの減少と共に等量生じる酢酸の濃度を滴定で求めることで a の値を求めるが、触媒として加えた塩酸の濃度を考慮しなければならない。

また、時刻 t における酸の全濃度は滴定に要した水酸化ナトリウム溶液の体積 V から求めることができる。だが、酸の全濃度は滴定値 V と比例関係にあるので、 V の値を直接用いて時刻 t での酢酸エチルの濃度 a の代わりに $(V_\infty - V_t)$ を用いて式を立てることができる。 V_∞ は酢酸エチルの加水分解の終了時に生じている酢酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウム溶液の体積で、 V_t は時刻 t に反応溶液中の酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウム溶液の体積。

以上より、酢酸エチルの濃度 a および初期濃度 a_0 は次のように表される。

$A = c(V_\infty - V_t)$ (8) $a_0 = c(V_\infty - V_0)$ (9) c は一定値なので、これを(4.5)に代入すると、

$\ln(V_\infty - V_t) = -k t + \ln(V_\infty - V_0)$ (10) となる。

よって、 a を計算せずに、横軸に t 、縦軸に $\ln(V_{\infty} - V_t)$ をプロットすることで速度定数 k を求めることができる。

3. 実験方法

(ア) 恒温槽の調整

恒温槽にお湯を入れ、水道水を加えて水温を 35°C にした。恒温槽の設定温度を 35°C にして電源を入れた。

(イ) 測定準備

三角フラスコ(200mL)に塩酸(0.5mol/L)を 100mL 入れた。

試験管に酢酸エチルを 7mL 入れた。

この三角フラスコ(200mL)と試験管を恒温槽(35°C)に入れ 15 分間放置した。

この三角フラスコ(200mL)内の水溶液を①、試験管内の水溶液を②と呼ぶことにした。

コニカルビーカー5つ(X_0, X_1, X_2, X_3, X_4)に蒸留水を 50mL ずつ入れた。

(ウ) 測定

②をホールピペットで 5mL 量りとり、①の入った三角フラスコ(200mL)に加えた。

三角フラスコ(200mL)を 30 秒ほどよく振り混ぜ均一にした。この溶液を③と呼ぶことにした。

実験中、③の入った三角フラスコ(200mL)は常に恒温槽(35°C)に浸かっているようにした。

③をホールピペットで 5mL 量りとり、蒸留水の入ったコニカルビーカー(X_0)に入れ、時刻を記録した。 X_0 をよくふり、反応を停止させた。フェノールフタレインを 3 滴加え、水酸化ナトリウム水溶液(0.5mol/L)で滴定して、 V_0 を測定した。(*)

10 分後に同様に 2 回目の測定をして V_1 を測定した。ここで、③を試験管(29 番)に 10mL とり恒温槽(60°C)に移した。この水溶液を④と呼ぶことにした。

このあと 90 分後まで 10 分間隔で更に 8 回測定した。また、実験が進むと共に実験後のコニカルビーカーを洗って、蒸留水を 50mL 入れ、 $X_5, X_6, X_7, X_8, X_9, X_{\infty}$ とした。

恒温槽(60°C)に移動させた試験管を手元の恒温槽(35°C)に移動させ、5 分放置した。

恒温槽(35°C)に移動させた試験管から④を取り、(*)と同様に滴定して V_{∞} を測定した。

また、この値が V_{∞} といえる理由は、恒温槽の温度の 60°C が 35°C と比べて高く、反応速度もそれに応じて非常に早くなっており、80 分間の間に酢酸エチルの加水分解が十分に完了したと考えられるからである。

4. 結果

表 1 実験結果

滴定回数	時刻 [時:分:秒]	時刻[s]	滴定前[mL]	滴定後[mL]	滴下量[mL]	$V_{\infty} - V_t$ [mL]	$\ln(V_{\infty} - V_t)$
1	13:54.08	0	7.85	16.02	8.17	6.99	1.94
2	14:05.31	683	7.50	16.22	8.72	6.44	1.86
3	14:16.02	1314	7.31	16.63	9.32	5.84	1.76
4	14:25.25	1877	6.53	16.36	9.83	5.33	1.67
5	14:35.00	2452	6.32	16.40	10.08	5.08	1.63
6	14:44.37	3029	6.38	16.69	10.31	4.85	1.58
7	14:54.45	3637	6.30	17.07	10.77	4.39	1.48
8	15:05.02	4254	7.00	17.98	10.98	4.18	1.43
9	15:14.34	4826	6.90	18.60	11.70	3.46	1.24

10	15:24.45	5437	5.72	17.60	11.88	3.28	1.19
11	-	-	7.04	22.20	15.16	0.00	-

最後に「図1 時刻 $t[s]$ と時刻 t に反応液中に存在している酢酸エチルが加水分解したときに生じる酢酸を中和するのに必要な水酸化ナトリウム溶液の体積の自然対数との関係」を添付している。

図1より速度定数 k は $(1.95-1.27) \div 5000 = 0.0136 [s^{-1}]$ と求められた。

また、半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ は(5)に $a = \frac{1}{2} a_0$ を代入した、 $t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k}$ より、 $t_{\frac{1}{2}} = 5.01 \times 10^3 [s]$ と求められた。

5. 考察

実験を通じて手順などに間違いはなかったはずである。よって、今回の実験がうまくいっているとして考察を行う。

図1を見ると、6、8、9回目の実験から取った値が近似直線からかなりずれてしまっている。

私自身が実験手順に多少の混乱があったと反省している1、2、3回目あたりの滴定と異なり、後半の滴定はフェノールフタレインの色の変化を完全にとらえた完璧な滴定操作であったはずだ。それにもかかわらず、プロットしたデータと近似直線が後半になるほど激しくずれていっているように見える。この原因を考えてみる。

まずは、単純に前半のほうのデータがずれていたため、近似直線が本来の傾きと異なってしまったということが考えられる。次に、2.原理のところ、本来二次反応である酢酸エチルの加水分解の反応を $[H_2O]$ の濃度を一定と近似して、一次反応と近似したためではないかと考えられる。また、テキストにもある通り反応初期では逆反応を無視することができるが、反応の中盤や後半にさしかかるとはたして逆反応を無視したままでよいのかということにもなるのだろう。

また、全体的に近似直線と完全に一致という点が少ない、それはホールピペットに採取してから、コニカルビーカー(200mL)に移すまでの時間が均一でなく、その間の反応速度が外気によって影響を受けていたため、記録した時間とのあいだに微妙な誤差を生んでいたのではないと思われる。

6. 反省・感想

滴定の操作に関する予習が少し足りなかったため最初の3回の滴定で多少時間がかかってしまった。取れた値についても、高校の頃からフェノールフタレインによる中和判定は苦手としていたことで、実験のたびに最後の一滴の判定がよくわからなくて困っていた。だが、実験後半では中和到達の判断や滴定の操作も完璧になっていたと自負している。

また、酢酸エチルの加水分解における酢酸エチルの半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ を $t_{\frac{1}{2}} = 5.01 \times 10^3$ と計算したが、最終的にこの値がいくつになるべきであるのかを調べられなかったため、実際に誤差がどれだけ生じているかがわからなかったため、自分の実験の精度が確認できなかった。

実験とは全く関係ないが、恒温槽が実際に $35^\circ C$ で一定に保っているのを見て面白いと感じた、どのような構造になっているのかが気になったが、不思議なまま取っておくのも面白いと思う。