

問題 27 反応速度：アセトンの臭素化反応

アセトンと臭素との反応はブロモアセトンを生じる。

a) アセトンが過剰にあると仮定して、この反応を化学反応式で表せ。

反応機構を明らかにするために、いくつかの反応速度実験を行った。水溶液中 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で、分光光度法を用いて臭素分子の濃度を測定することにより、この反応を追跡した。各反応物の初濃度を $[\text{Br}_2]_0 = 0.520\text{ mmol/dm}^3$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 0.300\text{ mol/dm}^3$ および $[\text{HClO}_4]_0 = 0.050\text{ mol/dm}^3$ としたとき、下記のような経時変化の測定結果が得られた。

(訳者註： $1\text{ dm} = 10\text{ cm}$, $1\text{ dm}^3 = 1000\text{ cm}^3 = 1\text{ L}$)

$t\text{ (min)}$	0	2	4	6	8	10	12	14
$[\text{Br}_2]\text{ (}\mu\text{mol/dm}^3\text{)}$	520	471	415	377	322	269	223	173

$t\text{ (min)}$	16	18	20	22	24	26	28	30
$[\text{Br}_2]\text{ (}\mu\text{mol/dm}^3\text{)}$	124	69	20	0	0	0	0	0

b) この実験での制限物質（訳者註：生成物の量を実際上決めている物質）はどれか。

c) b) で答えた制限物質に対する反応次数はいくつか。

反応の経時変化をプロット（訳者註：グラフ中にデータに対応する点を書き込むこと、または書き込まれた点。）した線が終点に達するまでの時間を反応時間と呼ぶことにする。水溶液中、 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ で反応時間を求めた。いくつかの異なる実験での反応時間を次の表に示す（' は分を、" は秒を表す）。

$\frac{[\text{Br}_2]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	$\frac{[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	$\frac{[\text{HClO}_4]_0}{\text{mmol/dm}^3}$	反応時間
0.151	300	50	5'56"
0.138	300	100	2'44"
0.395	300	100	7'32"
0.520	100	100	30'37"
0.520	200	100	15'13"
0.520	500	100	6'09"
0.520	300	200	4'55"
0.520	300	400	2'28"

d) 表に示した三種類の物質に対する反応次数はそれぞれいくらか。

e) この反応の反応速度式を答えなさい。

f) この反応の速度定数を、単位と共に答えなさい。

電気化学的方法を利用する別の方法では、ずっと低濃度の臭素分子を測定することができる。各反応物の初濃度を $[\text{Br}_2]_0 = 1.80 \mu\text{mol}/\text{dm}^3$, $[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0 = 1.30 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ および $[\text{HClO}_4]_0 = 0.100 \text{ mol}/\text{dm}^3$ としたときの経時変化を次の表に示す。

t (s)	80	90	100	110	120	130	140	150
$[\text{Br}_2]$ ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)	0.66	0.58	0.49	0.45	0.39	0.34	0.30	0.26

g) この実験の制限物質はどれか。

h) g) で答えた制限物質に対する反応次数はいくつか。

いくつかの実験で制限物質の半減期 ($t_{1/2}$) を求めたところ、得られた半減期は制限物質の濃度に無関係だった。

$[\text{Br}_2]_0$ ($\mu\text{mol}/\text{dm}^3$)	$[\text{C}_3\text{H}_6\text{O}]_0$ (mmol/dm^3)	$[\text{HClO}_4]_0$ (mol/dm^3)	$t_{1/2}$ (s)
1.20	3.0	0.100	24
1.50	3.0	0.100	23
1.50	1.0	0.100	71
1.50	0.4	0.100	177
1.50	3.0	0.030	23
1.50	3.0	0.400	24

i) 表に示した三種類の物質に対する反応次数をそれぞれ求めなさい。

j) この反応の反応速度式を答えなさい。

k) この反応の速度定数を、単位と共に答えなさい。

l) 以上の実験結果を説明するための、詳細な反応機構を提案しなさい。