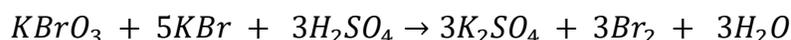


問題 P8 臭化物／臭素酸塩の反応の活性化エネルギー

活性化エネルギーとは、ある化学反応が起こるのに必要なエネルギーの最小値のことである。活性化エネルギーは反応物と活性錯合体のエネルギーの差分としても定義される。

この実験では、以下の反応の活性化エネルギーを求める：



この反応における KBrO_3 と KBr の反応次数はいずれも 1 である。アレニウスの式を使うと反応速度定数は次のように表される：

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ or } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

$$k = A \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}} \text{ もしくは } \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

(訳注：この式の E_a が活性化エネルギーである)

$A \xrightarrow{k}$ 生成物 という式で表される一次反応についての反応速度は次のように表される：

$$-\frac{d[A]}{dt} = k[A]$$

$$-\int_{A_0}^A \frac{d[A]}{[A]} = k \int_0^t dt$$

$$\ln \frac{[A]_0}{[A]} = k \times t = p$$

この式の対数を取ると以下ようになる：

$$\ln p = \ln k + \ln t$$

$$\ln k = \ln p - \ln t$$

$\ln k = \ln p - \ln t$ をアレニウスの式に代入すると、

$$\ln p - \ln t = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

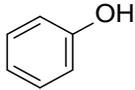
$$-\ln t = (\ln A - \ln p) - \frac{E_a}{RT}$$

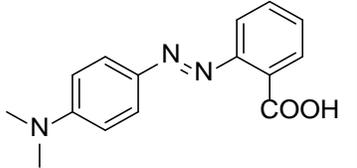
$\ln A - \ln p = K$ とすると、

$$\ln t = \frac{E_a}{RT} - K$$

反応が完了したかどうかは溶液の色の消失により確認できる。反応が進行している間は、生成物 Br_2 はフェノールと非常に速やかに反応してトリブロモフェノールを生成することで消費される。しかし、すべてのフェノールが反応しきると、余った Br_2 によって指示薬が脱色される（訳注：この反応は Br_2 とフェノールの反応に比べて十分に遅い）。

試薬

化学式	物質名	状態	GHS 危険有害性表示
	フェノール (0.01 M)	水溶液	H301 + H311 + H331, H314, H341, H373, P201, P260, P280, P301 + P310 + P330, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310
KBr	臭化カリウム	固体	H319, P280, P305 + P351 + P338, P337 + P313
KBrO ₃	臭素酸カリウム	固体	H271, H301, H350, P201, P210, P301 + P310 + P330
H ₂ SO ₄	硫酸 (0.5 M)	水溶液	H290, H314, P280, P301 + P330 + P331, P303 + P361 + P353, P305 + P351 + P338 + P310

	メチルレッド	溶液	R 51/53, S 61
---	--------	----	---------------

ガラス器具と装置

- 10 mL ホールピペット (ガラス製) 3
- 15 mL 試験管 (ガラス製) 10
- 洗瓶
- クランプ付き実験スタンド 2
- 恒温槽
- ストップウォッチ

実験手順

1. 以下の 2 種類の溶液を別々の試験管内に調製せよ。(訳注: 溶液の温度を変えて測定を繰り返すことを求められているので、与えられた試験管 10 本すべてを使い、それぞれの溶液を試験管 5 本ずつに用意するとよい。)

溶液 I: 0.01 M フェノール 5 mL と KBr-KBrO₃ 溶液 5 mL (KBr 50 mg と KBrO₃ 14 mg を脱イオン水 5 mL に溶解させる) を混合させ、メチルレッド指示薬数滴を加えたもの

溶液 II: 0.5 M H₂SO₄ 2.5 mL

2. これらの溶液をよく攪拌した恒温槽内にセットせよ。

3. 溶液の温度が 25 °C に到達したら、2 つの溶液を混合し、直ちにストップウォッチで計時を開始せよ。溶液の赤い色が完全に消えたときにストップウォッチを止めて、そのときの時間を記録せよ。

4. ステップ 1~3 を溶液の温度が 35 °C, 45 °C, 55 °C, 65 °C の条件でも同様に繰り返せ。

恒温槽を持っていない場合、上記の温度で測定する代わりに氷浴下（もしくは冷水）と室温下で実験を行い、温度を測定して、下の問題 P8.2,P8.3 の表を書き換えるとよい。

データ分析

P8.1. 反応終了後の H_2SO_4 , KBr , KBrO_3 の濃度を算出せよ。

P8.2. 以下の表の空欄を埋めよ。

T (°C)	25	35	45	55	65
t (秒)					

P8.3. 各温度における $\ln t$ と $1/T$ を計算して、下表に記入せよ。

$\ln t$					
$1/T$ (K^{-1})					

P8.4. $\ln t$ 対 $1/T$ のプロットを作成し、プロットの傾きを求めよ。

P8.5. 活性化エネルギー E_a を算出せよ。