

実験問題 1. pH メーターを用いた鹼化の反応速度の分析

目的

エステル加水分解は触媒がなければ非常に遅いが、酸もしくは塩基の存在下では著しく速くなる。典型的なエステルの加水分解として脂肪や油脂の鹼化を挙げることができる。水酸化ナトリウムを用いた鹼化反応では、反応により生成する有機酸により水酸化物イオンが中和され消費される。ここでは、水酸化ナトリウムを用いた酢酸エチルの鹼化反応を考えよう。反応速度 v は酢酸エチルの濃度 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ と水酸化物イオンの濃度 $[\text{OH}^-]$ の積に比例し、以下のように表される。

$$v = k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{OH}^-]$$

ここで k_2 は 2 次反応の反応速度定数である。

酢酸エチルが水酸化ナトリウムに対して十分に多い場合は、酢酸エチルの濃度は反応を通してほぼ一定であるとみなすことができる。このような反応は擬一次反応として知られており、反応速度定数 k_1' を以下のように定義することにより、反応速度 v は次のように表せる。

$$\begin{aligned} k_1' &= k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5], \\ v &= k_1'[\text{OH}^-] \end{aligned}$$

これらの式からわかるように、水酸化物イオンの濃度の時間変化を調べることで反応速度定数 k_1' , k_2 を求めることができる。この実験課題では、酢酸エチルの鹼化の間の水酸化物イオン濃度を pH メーターでモニターして、その結果を分析して反応速度定数を決定する。

試薬

化学式	物質名	状態	GHS コード
$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$	酢酸エチル	液体	H225, H320, H332, H335, H336
NaOH	水酸化ナトリウム水溶液	液体	H315, H318, H371
$\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$	フタル酸水素カリウム水溶液 (pH = 4 標準溶液)	液体	該当なし
KH_2PO_4	リン酸二水素カリウム水溶液 (pH = 7 標準溶液)	液体	H320
Na_2HPO_4	リン酸水素二ナトリウム水溶液 (pH = 7 標準溶液)	液体	H320
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}^*$	四ホウ酸ナトリウム水溶液 (pH = 9 標準溶液)	液体	H360
NaHCO_3	炭酸水素ナトリウム水溶液 (pH = 10 標準溶液)	液体	該当なし
Na_2CO_3	炭酸ナトリウム水溶液 (pH = 10 標準溶液)	液体	H318, H332, H335, H336

*標準溶液として pH = 9 のものを用いる場合は、指導員が準備すること。生徒自身が調製

する場合は pH = 10 のものを用いること。

(訳注: NaOH 水溶液は 0.05 mol L^{-1} 程度の濃度で、濃度が高い精度で正しいものを用いる)

ガラス器具や機器

100 mL メスフラスコ 2 個

100 mL 三角フラスコ (栓付き) 2 個

25 mL ホールピペット 2 個

2 mL ホールピペット 1 個

ピペット (駒込ピペットなど) 1 個

攪拌子 1 個

ストップウォッチ 1 個

pH メーター 1 個

水浴 1 セット

温度計 1 本

スターラー 1 台

精密天秤 (精度 0.1 mg) 1 台

実験手順

酢酸エチル水溶液の調製

1. 100 mL メスフラスコに約 50 mL のイオン交換水を入れて、精密天秤で秤量する。
2. 約 90 mg の酢酸エチルをメスフラスコ内のイオン交換水に加えて、すぐにフラスコの口に栓をする。
3. 手順 2 の後のメスフラスコも秤量し、手順 1 の重量との差から酢酸エチルの重量を求めて記録する。
4. メスフラスコの標線までイオン交換水を加えて、容器内の液体の体積を 100 mL とする。そして、栓をしてメスフラスコ内の液体を混ぜる。
5. ホールピペットを使って、調製した酢酸エチル水溶液 25 mL を 100 mL 三角フラスコに移す。攪拌子を入れ、三角フラスコの口に栓をしてから、水浴の中でフラスコ内の液体の温度を 30 °C に保つ。

水酸化ナトリウム NaOH 水溶液の調製

1. 100 mL メスフラスコに約 50 mL のイオン交換水を入れる。
2. ホールピペットを使って、 0.05 mol L^{-1} NaOH 水溶液 2 mL をメスフラスコに移し、標線までイオン交換水を加えて、容器内の液体の体積を 100 mL とする。
3. ホールピペットを使って、調製した NaOH 水溶液 25 mL を（酢酸エチル水溶液が入っているものとは別の）新しい 100 mL 三角フラスコに移す。フラスコの口に栓をしてから、水浴の中でフラスコ内の液体の温度を 30 °C に保つ。

pH メーターの較正

3 種類の pH 標準液を用いて pH メーターの較正をする。

鹼化

1. 水浴に浸した酢酸エチル水溶液が入った三角フラスコの攪拌を開始する (訳注: 攪拌にはスターラーを用いよ)。
2. 水浴に浸した NaOH 水溶液 (25 mL) を素早く加えてからフラスコの口に栓をし、同時にストップウォッチで計時を開始する。
3. 計時開始から 3 分後に、フラスコの中に pH メーターの電極と温度計を入れる。
4. 開始から 60 分後まで 5 分毎に溶液の pH と温度を測定する。

考察

pH と反応速度の関係

反応速度の式 $v = -\frac{d[\text{OH}^-]}{dt} = k'_1[\text{OH}^-]$ を式変形してから、時間 $t=0$ から $t=t$ において定積分することにより、次の関係式を得る：

$$-\ln \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = k'_1 t$$

ここで、 $[\text{OH}^-]_0$ は水酸化ナトリウムの初期濃度、 $[\text{OH}^-]$ は時刻 t における水酸化ナトリウムの濃度である。常用対数を使ってこの式を書き換えると、

$$-\log \frac{[\text{OH}^-]}{[\text{OH}^-]_0} = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t.$$

さらにこの式を変形すると、

$$-\log[\text{OH}^-] + \log[\text{OH}^-]_0 = \frac{1}{2.303} \times k'_1 t \quad (\text{a})$$

温度 30 °C において $[\text{OH}^-] = \text{pH} - 13.833$ であるので、式 (a) は次のように書き換えられる：

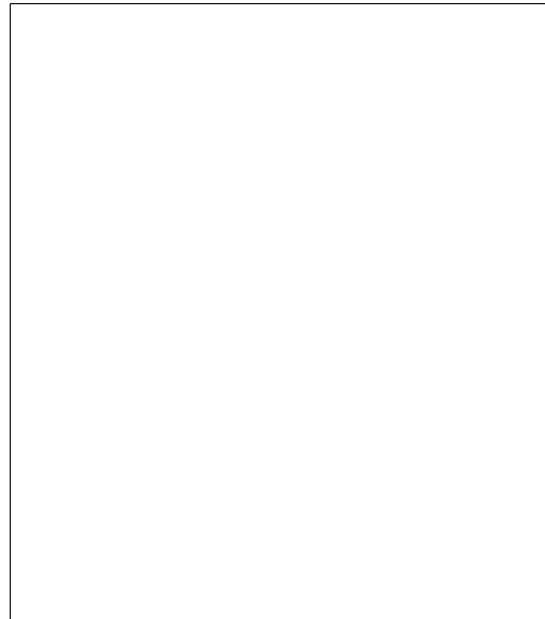
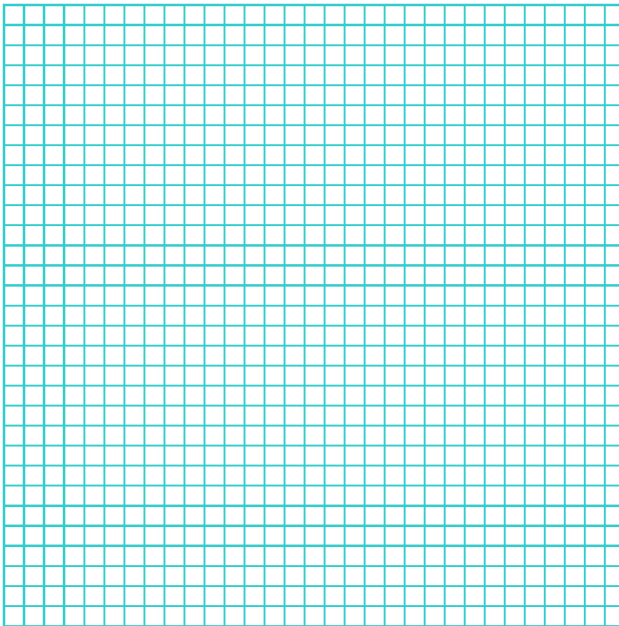
$$(\text{pH})_0 - \text{pH} = \frac{k'_1}{2.303} \times t$$

または

$$\text{pH} = -\frac{k'_1}{2.303} \times t + (\text{pH})_0.$$

ここで、 $(\text{pH})_0$ と pH はそれぞれ pH の初期値と時刻 t における値である。

4. 時間を横軸に、pH の値を縦軸に取って、実験結果をプロットせよ。プロットの傾きから速度定数 k_1' を求めよ（単位も併記すること）。



5. 速度定数 k_2 の値を求めよ。なお、2つの水溶液の濃度は低いため、混合後の体積は混合前の2つの溶液の体積の合計に等しいとみなしてよい。



6. 反応物の濃度が初期濃度の半分になるまでにかかる時間を半減期 $t_{\frac{1}{2}}$ (half-life, time of half decay) と呼ぶ。この実験における $t_{\frac{1}{2}}$ を求めよ。

