

問題 36:固体酸触媒を用いる酢酸エステルの加水分解

触媒は、効率のよい化学変換の鍵となる物質である。今日では、化学的なプロセスの約90%で触媒が用いられている。たとえば、石油精製や石油化学工業においては、大規模な触媒を用いたプロセスが実施されている。これらの石油産業においては、しばしば硫酸などの可溶性の液体酸が均一系触媒として使われる。しかし、液体酸は回収が困難なので、不溶性の固体酸の方が環境に優しいプロセスに向いているとして歓迎されている。

さまざまな固体物質が、液体中で H^+ イオンを放出することができるが、それらの物質は、固体酸触媒として用いることができる. H^+ 型の陽イオン交換樹脂は、代表的な固体酸である. この実験では、酢酸エチルの加水分解反応に対する H^+ 型陽イオン交換樹脂の触媒作用について調べる.

$$R^{1}COOR^{2} + H_{2}O \xrightarrow{H^{+}} R^{1}COOH + R^{2}OH$$

試薬

- ・Amberlyst[®]-15 (H⁺ form, dry) (アンバーリスト 15 (H⁺ 型, ドライ))
- ・ 酢酸エチル (反応物)
- フェノールフタレイン溶液(0.5 wt.% エタノール/水 (1/1)溶液)
- ・ 0.02 mol L^{-1} 水酸化ナトリウム標準水溶液 (濃度を正確に定めたもの)

装置と器具

- ・ ビュレット (25 mL)
- ・ 三角フラスコ (100 mL×6)
- ガラス製バイアル瓶 (スクリュー管, サンプル管など; 乾燥したもの) (10 mL×6)
- ・ 駒込ピペット (5 mL)
- ・ マグネティックスターラー
- ・ スターリングバー (撹拌子)
- パスツールピペット(あるいは スポイト)
- 環流管
- ・ シリコーンゴム栓
- 温度計
- 三つ口フラスコ (250 mL)
- ・ ホールピペット (3 mL と 5 mL)

(訳者注:原文では $1 \, \text{mL}$ and $3 \, \text{mL}$ となっているが、 $1 \, \text{mL}$ のものはどこにも使われていない. $5 \, \text{mL}$ の誤植であろう. $5 \, \text{mL}$ のものは、酢酸エチルを反応容器に加えるときに用いる.)

・ ウォーターバス

実験操作

(1) Fig. 36.1 のように反応装置を組み上げる. 以後, 試薬は, 三つ口フラスコの何も器具

42nd International Chemistry Olympiad 2010, Japan Chemistry: the key to our future



の差し込まれていない口から入れる.

- (2) 水 (100 mL) と Amberlyst-15 (アンバーリスト 15) (1.0 g) を三つ口フラスコに入れ, 加熱とかきまぜを開始する.
- (3) 反応溶液の温度が 60 ℃ に達したら, 酢酸エチル (5 mL) を三つ口フラスコに加える. この時点を反応開始時刻とする.
- (4) 6 つの三角フラスコに冷水を 50 mL ずつ入れ, それぞれにフェノールフタレイン溶液を 数滴ずつ加える. これらのフラスコは室温に保っておく.
- (5) 25-mL のビュレットを 0.02 mol L^{-1} NaOH 標準水溶液で満たす. (訳者注: 原文では 0.3 mol L^{-1} となっているが, 0.02 mol L^{-1} の誤植と考えられる. 0.3 mol L^{-1} NaOH 水溶液を用いた場合は滴下量が少なくなって, 十分な精度を達成しにくくなる.)
- (6) 反応開始から 10 分後、触媒を分離するために撹拌を止め、約 5 mL の溶液を駒込ピペットでガラス製バイアル瓶に移す. ホールピペットを使って、ただちに、そのうちの 3 mL を水を入れておいた三角フラスコに移す. (十分な技術があれば、反応容器から直接三角フラスコへ、溶液を移すこともできる.) これらの操作が終わったら、再び、反応溶液のかきまぜを開始する.
- (7) (6) の操作を, 反応開始から 60 分が 経過するまで 10 分間隔で繰り返す. 毎回, 上と同様の操作で, 三角フラス コ中に滴定用の試料を作成する.
- (8) 三角フラスコに入っている 6 つの試料すべてについて, NaOH 水溶液で滴定する. なお, 滴定に先立って, 酢酸エチルが完全に加水分解された場合に必要とされる NaOH 水溶液の量を計算しておくとよい.

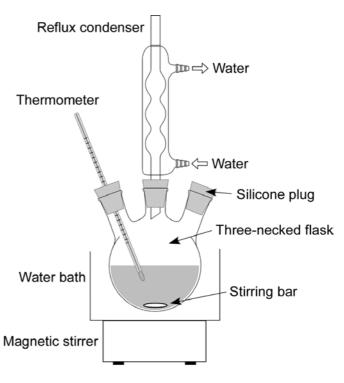


Fig. 36.1 実験装置

結果の解析

- 1. 各時刻 (t) における溶液中の酢酸の濃度 C_t を滴定の結果から求めよ.
- 2. $\log_{10} \frac{C_c}{C_c C_t}$ の値を t に対してプロットせよ. ここで, C_c は加水分解が完全に進行した

ときに得られる酢酸の濃度である. ただし、酢酸エチルの密度は $0.900~{\rm g~cm^{-3}}$ である.

3. このプロットから、一次反応速度定数を求めよ



42nd International Chemistry Olympiad 2010, Japan Chemistry: the key to our future

| 物質 | | R phrases | S phrases |
|----------------------------|------------------------------|-------------|-----------|
| 酢酸エチル (ethyl acetate) | 液体 | 11-36-66-67 | 16-26-33 |
| Amberlyst [®] -15 | 固体 (粒状) | 36 | 26-36 |
| フェノールフタレイン | 0.5 wt.% エタノール/水 | 10 | 7-16 |
| (phenolphthalein) | (1/1) 溶液 | | |
| 水酸化ナトリウム | 0.02 mol L ⁻¹ 水溶液 | 36/38 | 26 |
| (sodium hydroxide) | [実験操作(5)と同様] | | |