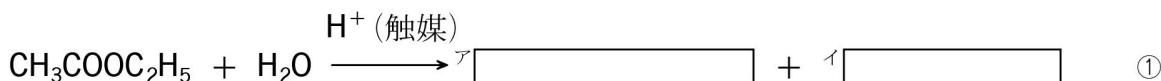


酢酸エチルの加水分解反応は、酸触媒を加えると速くなる(①式)。



この反応では、触媒である H^+ イオンが、反応物と均一に混合した状態ではたらくので、 H^+ イオンは、 ウ 触媒である。なお、生成物イはアルコールである。

①式の反応において、ある反応時間間隔 Δt における酢酸エチルの濃度 $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ の変化量と、生成物アの濃度 $[\text{ア}]$ の変化量をそれぞれ $\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ および $\Delta[\text{ア}]$ とすると、 Δt にわたる平均の反応速度 \bar{v} は、 $\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ または $\Delta[\text{ア}]$ を用いて②式で表される。なお、生成物アの電離は無視できるものとする。

$$\bar{v} = - \frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{\Delta t} = \frac{\Delta[\text{ア}]}{\Delta t} \quad \text{②}$$

一方、①式の反応速度 v は、速度定数を k_1 とし、水の濃度を $[\text{H}_2\text{O}]$ とすると、③式で表される。

$$v = k_1 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] [\text{H}_2\text{O}] \quad \text{③}$$

ところで、①式の反応では、酢酸エチルに比較して水が過剰にあるため、 $[\text{H}_2\text{O}]$ は一定とみなすことができ、新たな速度定数 k_2 を $k_2 = k_1[\text{H}_2\text{O}]$ とすると、③式の v は k_2 を用いて④式で表される。

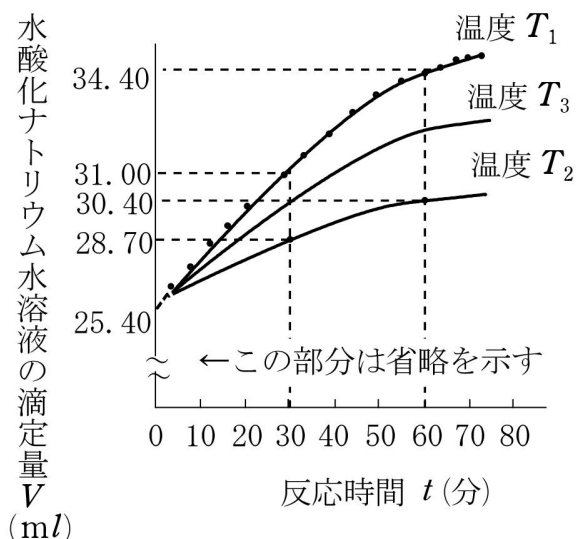
$$v = k_2 [\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5] \quad \text{④}$$

さて、①式の反応速度や速度定数を求めるために、次に示す実験を行った。

温度 T_1 において、希塩酸に一定量の酢酸エチルを加え、よくかき混ぜて、反応を開始させた。反応開始時における反応液中の酢酸エチルの濃度は 0.330 mol/l であった。反応開始後、5分間隔で80分間、反応液 5.00 ml をホールピペットで取り出し、これを、すばやく 0.100 mol/l の水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和滴定した。80分の間、反応液をときどきよくかき混ぜて均一にした。

なお、反応開始時の反応液は多量にあり、反応液 5.00 ml の取り出しによる、反応速度への影響はないものとする。さらに、温度 T_2 および T_3 においても、まったく同様に実験を行った。

図に、温度 T_1 、 T_2 および T_3 における、水酸化ナトリウム水溶液の滴定量 $V(\text{ml})$ と反応時間 $t(\text{分})$ のグラフを示す。なお、温度 T_1 におけるグラフには、すべての V のデータが示されているが、 T_2 および T_3 におけるグラフは省略して書かれている。図に示すように、温度 T_1 、 T_2 、および T_3 の3本のグラフの曲線を $t=0$ まで延長したときの V の値は等しく、 25.40 ml であった。この値は、実験で 5.00 ml



解答

- (1) (ア) CH_3COOH (イ) $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (ウ) 均一
(エ) $\frac{\Delta[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]}{\Delta t}$ (オ) $\frac{\Delta[\text{ア}]}{\Delta t}$ (カ) $k_1[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]$
(キ) $k_2[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ (ク) 塩酸
- (2) $k_2 = 1.2 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$, $v = 2.7 \times 10^{-3} (\text{mol}/(l \cdot \text{min}))$
- (3) 2.0 倍
- (4) $T_1 > T_3 > T_2$

解説

- (2) 反応液 5.00 ml に最初に含まれていたエステルの物質量は

$$0.330 \times \frac{5.00}{1000} = 1.65 \times 10^{-3} (\text{mol})$$

加水分解されたエステルの物質量は生成した酢酸の物質量に等しく、その酢酸を中和した水酸化ナトリウムの物質量にも等しい。したがって、30 分間で加水分解されたエステルの物質量は

$$0.100 \times \frac{(31.00 - 25.40)}{1000} = 5.60 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

$t = 30$ 分におけるエステルのモル濃度は

$$(1.65 \times 10^{-3} - 5.60 \times 10^{-4}) \times \frac{1000}{5.00} = 0.218 (\text{mol}/l)$$

60 分間で加水分解されたエステルの物質量は

$$0.100 \times \frac{(34.40 - 25.40)}{1000} = 9.00 \times 10^{-4} (\text{mol})$$

$t = 60$ 分におけるエステルのモル濃度は

$$(1.65 \times 10^{-3} - 9.00 \times 10^{-4}) \times \frac{1000}{5.00} = 0.150 (\text{mol}/l)$$

$t = 30$ 分から $t = 60$ 分までの 30 分間の平均反応速度 \bar{v} は

$$\bar{v} = \frac{0.218 - 0.150}{30} = 2.266 \times 10^{-3} \doteq 2.27 \times 10^{-3} (\text{mol}/(l \cdot \text{min}))$$

この 30 分間のエステルのモル濃度の平均値は

$$(0.218 + 0.150) \div 2 = 0.184 (\text{mol}/l)$$

したがって、④ 式より $2.27 \times 10^{-3} = k_2 \times 0.184$

ゆえに $k_2 = 1.23 \times 10^{-2} \doteq 1.2 \times 10^{-2} (\text{min}^{-1})$

$t = 30$ 分における瞬間の反応速度は、

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

$$v = 1.23 \times 10^{-2} \times 0.218 = 2.68 \times 10^{-3} \doteq 2.7 \times 10^{-3} (\text{mol}/(l \cdot \text{min}))$$

- (3) $t = 30$ 分から $t = 60$ 分までの 30 分間で温度 T_1 , T_2 のときに加水分解されたエステルの物質量の比 $n_1 : n_2$ は、生成した酢酸の物質量の比に等しく、その酢酸を中和するのに要した水酸化ナトリウム水溶液の体積比に等しい。よって、反応速度の比 $v_1 : v_2$ は

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{34.40 - 31.00}{30.40 - 28.70} = 2.0 (\text{倍})$$

ずつ取り出した反応液中の \square を中和するのに必要な水酸化ナトリウム水溶液の滴定量に相当する。

- (1) 文中の \square に適する化学式，式，および語句を記せ。
- (2) 図に示すように，温度 T_1 において， $t=30$ 分および 60 分における V の値は，それぞれ 31.00 ml および 34.40 ml であった。④ 式の v が ② 式の \bar{v} に等しいとして，温度 T_1 における k_2 を求めよ。
なお， $[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5]$ としては， $t=30$ 分における濃度と $t=60$ 分における濃度との平均値を用いよ。
また，温度 T_1 において， $t=30$ 分における v を求めよ。なお， k_2 ， v とも，有効数字 2 桁で，単位をつけて答えよ。
- (3) 図に示すように，温度 T_2 において， $t=30$ 分および 60 分における V の値はそれぞれ 28.70 ml および 30.40 ml であった。 $t=30$ 分から $t=60$ 分において，温度 T_1 における平均の反応速度は，温度 T_2 における平均の反応速度の何倍か。
- (4) 温度 T_1 ， T_2 ， T_3 を温度の高い順に並べよ。