実験報告書

題 目

A4. 化学反応速度

実験 実施日 (西暦) 2024年 4月19日 提出日 (西暦) 2024年 4月 25日 (西暦) 年 月 日) (再提出日 報告書作成者 学籍番号 8223036 氏名 栗山淳 共同実験者 学籍番号 8223014 氏名 遠藤碧海 学籍番号 8223069 氏名_____陳毅雷 学籍番号<u>8223040</u> 氏名<u>小杉温子</u> 氏名_____ 学籍番号 氏名 学籍番号

東京理科大学先進工学部マテリアル創成工学科

実験指導者記入欄						
提	出	月	/	署名		
再提	出指定	定日	/			
再提出日			/	署名		

チェックリスト

- ☑「結論」が的確にまとめられているか。
- ☑「結論」の長さは適切か。日本語に誤りがないか(論旨,文法,単語)。
- ☑「結論」と「実験結果」の整合性がとれているか。
- ✓「結論」を導くために<u>必要十分かつ適切な「実験結果」の表現が過不足なく</u>されているか。
- ✓「実験結果」はわかりやすく、見やすく、正確に表現されているか。
- ☑ グラフの軸、表の項目、グラフや表のタイトルに漏れはないか、適切か。
- ☑ 有効数字は適切か。単位が漏れていないか。
- ☑ (写真を用いる場合) 写真の明るさやコントラストは適切か。
- ☑「実験結果」を得るために必要な「方法」が過不足なく表現されているか。
- ☑「目的」が明記されているか。「目的」と「結論」の整合性がとれているか。日本語が適切か。
- ✓「なぜこの目的で実験をしたか」が「背景」に的確に表現されているか。日本語が 適切か。
- ☑ 必要に応じて適切に参考文献の引用情報が記述されているか。

参考文献:議論の裏付けを与えるものであるから、実験題目に関係がある文献を偏りがないようにできる限り引用する。文献の表記方法を参考として下記に記述しておく。

- 1) 著者名,書籍名,発行所,ページ,発行年
- 2) 著者名、雑誌名、巻、号、ページ、発行年
- ☑ 全体としてわかりやすいか。
- ☑「背景」が1ページを超えていないか。
- ☑「実験方法」が1ページを超えていないか。
- ☑「結論」が100字程度で記されているか。

1. 背景、目的

化学とは物質がどのように構成され、変化するかを研究する学問だ。身近な現象 では調理や燃焼などが挙げられる。調理においては例えば鶏肉などの肉の表面に 塩をまぶすと塩なナトリウムと肉のたんぱく質が反応して表面が焼けるときにう まみが生じる。また、砂糖をまぶした場合は砂糖とたんぱく質が反応し、甘みと香 ばしさが加わる。燃焼では例えばろうそくをともした時に、ろうそくの炭素と酸 素が反応して二酸化炭素と水に変化し、炎と熱が生じる。このように身近な事象 でも、化学的な変化は起こっている。ここでの反応のことは化学反応と呼ばれる。 化学反応とは原子や分子といった化学物質が互いに結合したり、結合が切れたり して新しい物質が生成される過程です。化学反応には酸と塩基の反応や金属と酸 の反応などがある。これらの反応は原子や分子の結合が変化することで起こり、 反応の速さや進行方向は、温度や圧力、反応物の濃度などの条件によって変化す る。あらゆる化学反応には反応速度と呼ばれるものが存在し、反応速度が変化す ることによってすぐに反応するものや長い時間をかけて反応するものもある。例 えば、ニトリグリセリンのような爆薬類はほとんど瞬間的に爆発する。すなわち、 この物質1gは1秒間の100万分の1の間に、完全に二酸化炭素、窒素、酸素、お よび水蒸気に分解する。これに反して自然界に起こる地質学的変化に関する反応 は何百万年という非常に長い時間の中で起こる。なぜこれらの反応はすべて同じ 速度で起こらず、異なる速度で起こるのだろうか。これらの疑問を解決するため にはその反応が分子の段階でどのようにして起こるかが分かればよい。このこと が分かれば反応速度が早くなったり遅くなったりする原理が分かり、反応の起こ る速度を容易にコントロールできる。このことは化学工業上の利益だけを考えて も極めて大きく、もし生化学的反応の速度を制御することができたとすれば、直 ちに傷を治すことができ、また、悪性腫瘍の成長のような経過を遅らせることも 可能になるかもしれない。しかし、残念ながら化学反応は単純に理解できるよう な過程ではないため、化学のこの分野での要求に答えるためには、さらに数多く の研究が必要だ。ただ、今までの研究の過程で化学反応の速度に影響を与える諸 要素(触媒など)に関してはかなりのことが知られている。また、ルシャトリエの原 理のような平衡反応を望む方向に移動させる方法が知られている。すなわち、反 応の生成物を作用させ、それによって元の反応物質を生成させることもできる。 それらの原理をよく理解すれば、与えられた反応を我々の利益に向くように制御 する方法が根本的にわかってくる。1)今回の実験では反応がどのような要素の影 響をどの程度受けるのか、どのような過程を経て起きるのかを調べるのに重要な 分野である反応について必要な化合物をできるだけ効率よく短い時間で合成し、 副反応ができるだけ起こらない反応条件を知るために、温度が異なる場合での化 学反応における溶液中の濃度を測り、それによって反応速度を求めるための反応 速度定数を出し、反応速度定数が何によってどのように変化するのかを具体的に 調べることが目的である。

2. 実験操作

(1)10 mmol/L酢酸エチル水溶液の調整

ビーカーに酢酸エチルをホールピペットで0.088g計って加え、すぐに蒸留水を加えた。その後ビーカー内の酢酸エチル水溶液をビーカーに酢酸エチルが残らないように蒸留水で洗いながら100mlのメスフラスコへ移した。メスフラスコ内の8分目まで蒸留水を注いだ後、ホールピペットを使ってメスフラスコの標線まで蒸留水を加え良く撹拌した。この操作を3回行い、3つの酢酸エチル水溶液を作った。

(2)約2 mmol/l水酸化ナトリウム水溶液の調整

100mLビーカー内に蒸留水を加え、その中に 0.1055 g の水酸化ナトリウムを溶解 させた。次に100 mLのメスフラスコにビーカー内の水酸化ナトリウム水溶液を 10 mLを加え、メスフラスコ内の 8 分目まで蒸留水を注いだ後、ホールピペットを 使ってメスフラスコの標線まで蒸留水を加えて水酸化ナトリウム水溶液を 10 倍希 釈した。

この操作を3回行い、3つの水酸化ナトリウム水溶液を作った。

(3)酢酸エチルの加水分解速度の測定

ウォーターバスを24.1 ℃に設定し、水温を安定させた。その後(1)で調製した酢酸エチル水溶液を入れた反応用ビーカーと(2)で調製した水酸化ナトリウム水溶液が入っているフラスコをウォーターバスに入れ温度を一定にした。温度が一定になった後、メスフラスコ内の水酸化ナトリウム水溶液を酢酸エチル水溶液が入っている反応用ビーカーに加え、スターラーバーと ph メーターを反応用ビーカーにセットした。酢酸エチル水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた時刻を 0 秒として以後 1 分ごとに ph を測定し、30 分が立ったところで測定を終了した。。

この操作を34.6 ℃, 43.8 ℃で同様にして行い、それぞれの温度でのアレニウスプロットを作成した。

3. 結果

それぞれの温度における ph の測定値と ph の測定値から水素イオン,水酸化物イオン,反応した水酸化ナトリウム,反応した酢酸エチルの濃度、そして 1 次反応と 2 次反応の値をそれぞれ次の式(4.1)、(4.2)、(4.3)、(4.4)、(4.5)、(4.6)で求め、表 4.1、表 4.2、表 4.3 で表した。 2)

$$[H^+] = 10^{-ph} (4.1)$$

$$[OH^{-}] = \frac{10^{-14}}{[H^{+}]} \tag{4.2}$$

$$[NaOH] = [OH^-] \tag{4.3}$$

$$[CH_3COOC_2H_5] = [A0](\%1) - ([B0](\%2) - [NaOH])$$
(4.4)

1 次反応の値 =
$$-\log \frac{[CH_3COOC_2H_5]}{[A0]}$$
 (4.5)

2 次反応の値 =
$$\frac{1}{[B0] - [A0]} log \frac{[NaOH]/[B0]}{[CH_3COOC_2H_5]/[A0]}$$
 (4.6)

※1… 反応用ビーカー200ml 中の酢酸エチル水溶液の初期濃度

※2… 反応用ビーカー200ml 中の水酸化ナトリウム水溶液の初期濃度

表 4.1 24.1℃における測定値とそれから得られる値

分	ph	[H+]	[OH-]	[NaOH]	[CH₃COOC₂H₅]	一次反応	二次反応
0	10.78	1.66E-11	0.000603	0.000603	0.005	2.2204E-16	0
1	10.78	1.66E-11	0.000603	0.000603	0.005	2.2204E-16	0
2	10.78	1.66E-11	0.000603	0.000603	0.005	2.2204E-16	0
3	10.78	1.66E-11	0.000603	0.000603	0.005	2.2204E-16	0
4	10.77	1.7E-11	0.000589	0.000589	0.004986284	0.00274696	4.61152249
5	10.77	1.7E-11	0.000589	0.000589	0.004986284	0.00274696	4.61152249
6	10.76	1.74E-11	0.000575	0.000575	0.00497288	0.00543869	9.23560194
7	10.76	1.74E-11	0.000575	0.000575	0.00497288	0.00543869	9.23560194
8	10.76	1.74E-11	0.000575	0.000575	0.00497288	0.00543869	9.23560194
9	10.75	1.78E-11	0.000562	0.000562	0.004959782	0.00807618	13.8720188
10	10.75	1.78E-11	0.000562	0.000562	0.004959782	0.00807618	13.8720188
11	10.74	1.82E-11	0.00055	0.00055	0.004946981	0.01066036	18.5205559
12	10.72	1.91E-11	0.000525	0.000525	0.004922248	0.0156726	27.8531356
13	10.7	2E-11	0.000501	0.000501	0.004898628	0.02048282	37.231656
14	10.68	2.09E-11	0.000479	0.000479	0.004876071	0.02509824	46.6544737
15	10.68	2.09E-11	0.000479	0.000479	0.004876071	0.02509824	46.6544737
16	10.65	2.24E-11	0.000447	0.000447	0.004844124	0.03167149	60.8682665
17	10.63	2.34E-11	0.000427	0.000427	0.00482402	0.03583032	70.3949147
18	10.61	2.45E-11	0.000407	0.000407	0.004804821	0.03981819	79.9604418
19	10.61	2.45E-11	0.000407	0.000407	0.004804821	0.03981819	79.9604418
20	10.6	2.51E-11	0.000398	0.000398	0.004795548	0.04175001	84.7573293
21	10.6	2.51E-11	0.000398	0.000398	0.004795548	0.04175001	84.7573293
22	10.6	2.51E-11	0.000398	0.000398	0.004795548	0.04175001	84.7573293
23	10.59	2.57E-11	0.000389	0.000389	0.004786486	0.04364147	89.5633952
24	10.58	2.63E-11	0.00038	0.00038	0.00477763	0.04549334	94.3784645
25	10.56	2.75E-11	0.000363	0.000363	0.004760518	0.04908133	104.034927
26	10.55	2.82E-11	0.000355	0.000355	0.004752254	0.05081892	108.875983
27	10.53	2.95E-11	0.000339	0.000339	0.004736285	0.05418493	118.582924
28	10.51	3.09E-11	0.000324	0.000324	0.004721034	0.05741005	128.321903
29	10.5	3.16E-11	0.000316	0.000316	0.004713668	0.0589715	133.203016
30	10.5	3.16E-11	0.000316	0.000316	0.004713668	0.0589715	133.203016

表 4.2 34.6°Cにおける測定値とそれから得られる値

分	ph	[H+]	[OH-]	[NaOH]	[CH₃COOC₂H₅]	一次反応	二次反応
0	10.47	3.39E-11	0.000295	0.000295	0.005	0	0
1	10.45	3.55E-11	0.000282	0.000282	0.004986717	0.00266006	9.22268998
2	10.42	3.8E-11	0.000263	0.000263	0.004967906	0.00643951	23.1014951
3	10.4	3.98E-11	0.000251	0.000251	0.004956068	0.00882528	32.3824841
4	10.39	4.07E-11	0.000245	0.000245	0.00495035	0.00997964	37.0311685
5	10.35	4.47E-11	0.000224	0.000224	0.004928751	0.01435226	55.677934
6	10.31	4.9E-11	0.000204	0.000204	0.004909053	0.01835689	74.4029171
7	10.3	5.01E-11	0.0002	0.0002	0.004904405	0.01930407	79.0956348
8	10.29	5.13E-11	0.000195	0.000195	0.004899864	0.02023056	83.7927507
9	10.28	5.25E-11	0.000191	0.000191	0.004895425	0.02113679	88.4941726
10	10.23	5.89E-11	0.00017	0.00017	0.004874703	0.02537864	112.06277
11	10.21	6.17E-11	0.000162	0.000162	0.00486706	0.02694784	121.517318
12	10.2	6.31E-11	0.000158	0.000158	0.004863368	0.02770663	126.250077
13	10.19	6.46E-11	0.000155	0.000155	0.004859761	0.02844871	130.986389
14	10.17	6.76E-11	0.000148	0.000148	0.00485279	0.02988413	140.469369
15	10.14	7.24E-11	0.000138	0.000138	0.004842918	0.03192058	154.718641
16	10.1	7.94E-11	0.000126	0.000126	0.004830772	0.0344317	173.761061
17	10.1	7.94E-11	0.000126	0.000126	0.004830772	0.0344317	173.761061
18	10.09	8.13E-11	0.000123	0.000123	0.004827906	0.03502509	178.528977
19	10.05	8.91E-11	0.000112	0.000112	0.004817081	0.03726979	197.628024
20	10.02	9.55E-11	0.000105	0.000105	0.004809592	0.03882567	211.979438
21	10	1E-10	0.0001	0.0001	0.004804879	0.03980604	221.559139
22	10	1E-10	0.0001	0.0001	0.004804879	0.03980604	221.559139
23	9.99	1.02E-10	9.77E-05	9.77E-05	0.004802603	0.04027989	226.35246
24	9.98	1.05E-10	9.55E-05	9.55E-05	0.004800378	0.04074318	231.148027
25	9.98	1.05E-10	9.55E-05	9.55E-05	0.004800378	0.04074318	231.148027
26	9.92	1.2E-10	8.32E-05	8.32E-05	0.004788055	0.04331354	259.965929
27	9.91	1.23E-10	8.13E-05	8.13E-05	0.004786162	0.04370905	264.775903
28	9.9	1.26E-10	7.94E-05	7.94E-05	0.004784312	0.0440957	269.587758
29	9.9	1.26E-10	7.94E-05	7.94E-05	0.004784312	0.0440957	269.587758
30	9.88	1.32E-10	7.59E-05	7.59E-05	0.004780737	0.04484323	279.216948

表 4.3 43.8℃における測定値とそれから得られる値

分	ph	[H+]	[OH-]	[NaOH]	[CH₃COOC₂H₅]	一次反応	二次反応
0	10.22	6.0256E-11	0.000166	0.000166	0.005	0	0
1	10.19	6.45654E-11	0.000155	0.000155	0.004988923	0.00221786	13.8310132
2	10.16	6.91831E-11	0.000145	0.000145	0.004978585	0.00429214	27.6917296
3	10.12	7.58578E-11	0.000132	0.000132	0.004965867	0.00685001	46.2156783
4	10.09	8.12831E-11	0.000123	0.000123	0.004957068	0.00862344	60.1386305
5	10.05	8.91251E-11	0.000112	0.000112	0.004946243	0.01080958	78.7394767
6	10.01	9.77237E-11	0.000102	0.000102	0.004936371	0.01280755	97.3792513
7	9.99	1.02329E-10	9.77E-05	9.77E-05	0.004931765	0.01374097	106.7127
8	9.96	1.09648E-10	9.12E-05	9.12E-05	0.004925242	0.01506442	120.728737
9	9.91	1.23027E-10	8.13E-05	8.13E-05	0.004915324	0.01708017	144.128105
10	9.9	1.25893E-10	7.94E-05	7.94E-05	0.004913474	0.01745666	148.813493
11	9.89	1.28825E-10	7.76E-05	7.76E-05	0.004911666	0.01782472	153.500625
12	9.85	1.41254E-10	7.08E-05	7.08E-05	0.004904836	0.01921628	172.265844
13	9.82	1.51356E-10	6.61E-05	6.61E-05	0.004900111	0.02018013	186.356271
14	9.79	1.62181E-10	6.17E-05	6.17E-05	0.004895701	0.02108048	200.459833
15	9.77	1.69824E-10	5.89E-05	5.89E-05	0.004892926	0.02164749	209.86908
16	9.72	1.90546E-10	5.25E-05	5.25E-05	0.004886522	0.0229571	233.414523
17	9.7	1.99526E-10	5.01E-05	5.01E-05	0.00488416	0.02344059	242.841048
18	9.69	2.04174E-10	4.9E-05	4.9E-05	0.004883019	0.0236742	247.555994
19	9.65	2.23872E-10	4.47E-05	4.47E-05	0.00487871	0.02455714	266.426429
20	9.61	2.45471E-10	4.07E-05	4.07E-05	0.004874779	0.02536307	285.312794
21	9.61	2.45471E-10	4.07E-05	4.07E-05	0.004874779	0.02536307	285.312794
22	9.59	2.5704E-10	3.89E-05	3.89E-05	0.004872946	0.02573927	294.761516
23	9.55	2.81838E-10	3.55E-05	3.55E-05	0.004869523	0.026442	313.66923
24	9.52	3.01995E-10	3.31E-05	3.31E-05	0.004867154	0.02692845	327.858413
25	9.5	3.16228E-10	3.16E-05	3.16E-05	0.004865664	0.0272347	337.321603
26	9.49	3.23594E-10	3.09E-05	3.09E-05	0.004864944	0.02738265	342.054269
27	9.45	3.54813E-10	2.82E-05	2.82E-05	0.004862225	0.02794173	360.9917
28	9.43	3.71535E-10	2.69E-05	2.69E-05	0.004860957	0.02820265	370.464267
29	9.42	3.80189E-10	2.63E-05	2.63E-05	0.004860344	0.0283287	375.201464
30	9.4	3.98107E-10	2.51E-05	2.51E-05	0.00485916	0.02857229	384.677615

ここでエステルのアルカリ加水分解の反応機構を表すと下の図 4.1 のようになる

図 4.1 エステルのアルカリ加水分解の反応機構

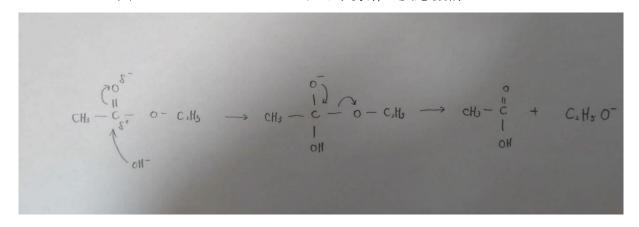
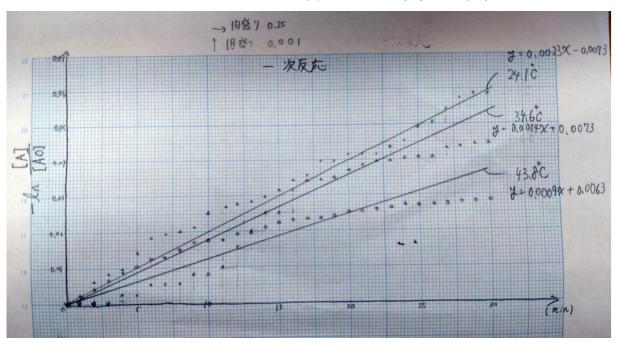
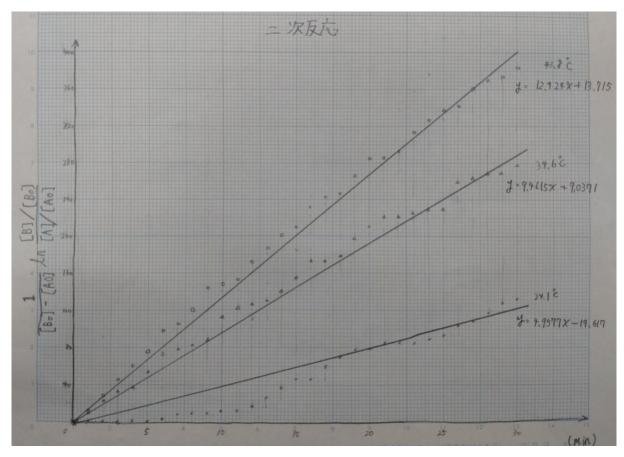


表 4.1、4.2、4.3 から得られた各温度における 1 次反応と 2 次反応の値をそれぞれ グラフに表すと次のグラフ 4.1、4.2 のようになった。この時、グラフ 4.2 の二次反 応の直線の傾きは速度定数 k と等しくなる。

グラフ 4.1 それぞれの温度における 1 次反応の変化



グラフ 4.2 それぞれの温度における 2 次反応の変化



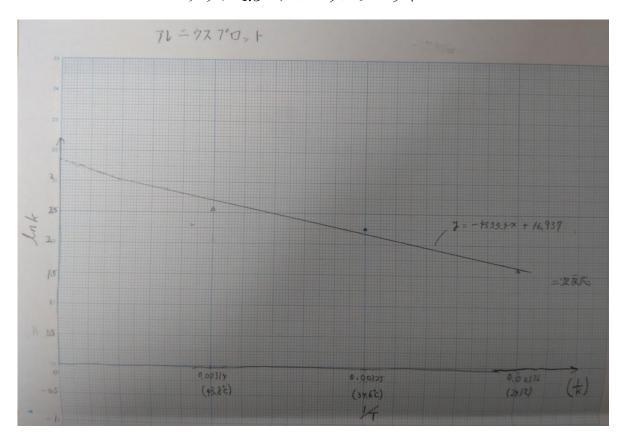
実験系の温度が高いと分子運動が活発になるので反応速度が大きくなることを数式化したものはアレニウスの式と呼ばれる。この式は式(4.7)または(4.8)のように表される。3)

$$k = Ae^{-E_a/RT} (4.7)$$

$$\log k = \log A - \frac{E_a}{RT} \tag{4.8}$$

ここでRは気体定数、Tは絶対温度である。A, E_a は温度に無関係の定数でAを頻度因子、 E_a を活性化エネルギーである。

 $\log k$ をグラフの縦軸、絶対温度の逆数を横軸としたアレニウスプロットは次のグラフ 4.3 のようになった。



グラフ 4.3 アレニウスプロット

4. 考察

4.1 活性化エネルギーと頻度因子

結果で得られたアレニウスプロットと式(4.7)、式(4.8)を用いて活性化エネルギー と頻度因子の値を求めると次のようになる。

グラフ 4.3 のアレニウスプロットの直線の式はy=-4555.4x+16.937で直線の傾きが-4555.4 なので式(4.8)と比べると $-\frac{E_a}{R}=-4555.4$,また直線の y 切片は16.937なので式(4.8)より $\log A=16.397$ の値を取るため、 $R=8.31[J/mol\cdot K]$,であることを考えると $E_a=37855.374\approx37.9[J/mol]$ となる。また $A=13216809.17\cdots\approx$

1.3216 × 10^7 も算出される。水酸化ナトリウムによる酢酸エチルの加水分解反応の 文献値は 25% での速度定数: k=6.0 $L\cdot mol^{-1}\cdot min^{-1}$,活性化エネルギー: $E_a=48kJ\cdot mol^{-1}$ であり、文献値と今回の実験で得た値では誤差が生じている。この誤差の原因は 4.4 において考察したいと思う。 4)

4.2 1次反応、2次反応の決定因子

1次反応と2次反応の決定因子は温度と時間であると考えられる。1次反応と2次反応のどちらでも反応してからの時間が経過すればするほど反応物の量は少なくなり、反応に使われた反応物の量が増加し、生成物が増える。また温度については後述の温度と速度定数の関係で考察する。

4.3 温度と速度定数の関係

グラフ 4.2 よりこの実験において 2 次反応では温度が上がれば上がるほど、速度定数は大きくなっている。この原因は以下のことが考えられる。熱エネルギーを加えると液体中に存在する分子の運動エネルギーが増加して分子同士での結合の組み換えつまり化学反応が起こりやすいエネルギーが高い状態になる。この時、温度が高ければ活性化状態になるまでの熱エネルギーを加える時間が短くて良いため速度定数も大きくなると考えた。5)

4.4 実験における誤差

今回の実験では酢酸エチル水溶液を調整するときに酢酸エチルが揮発性のため実際の測ったものよりも少なくなっており、そのため酢酸エチルの濃度が実際は薄いと考えられる。また、水酸化ナトリウム水溶液を調整するときは水酸化ナトリウムの潮解性により、空気中の水分と反応して測るときに水酸化ナトリウムのみの質量を測れていなかったので実際の水酸化ナトリウム水溶液の濃度も低くなっていると考えられる。酢酸エチルと水酸化ナトリウム水溶液を反応用ビーカーで反応させるときも反応用ビーカーをアルミホイルで蓋をして揮発性の高い酢酸エチル水溶液が蒸発して空気中に放出しないように対策をしたが、それでも完全に防ぐことはできなかったので実験で測った ph の値は塩基性よりになっている可能性が高い。これによって速度定数 k や活性化エネルギーが文献値と異なっていると私は考えた。

5. 結論

今回の実験で、それぞれの温度における酢酸エチル水溶液と水酸化ナトリウム水溶液の反応における速度定数を求めることができた。また、実験結果から得られる考察として速度定数は温度によって変化することが分かった。

6. 引用文献

- 1) ユージン・メーヤー著、崎川範行/小林三二 訳、現代科学入門、P348、1986
- 2) 斎藤勝裕、よくわかる最新物理化学の基本と仕組み、P209、2022
- 3) 斎藤勝裕、よくわかる最新物理化学の基本と仕組み、P216、2022
- 4) アトキンス、第10版物理化学、東京化学同人、2017
- 5) ユージン・メーヤー著、崎川範行/小林三二 訳、現代科学入門、P351~352、 1986