

〈論文〉

物理化学実験 「酢酸エステルの加水分解速度測定」 の問題点と改良法

永井 俊*

An issue and modification of a laboratory experiment
on the rate measurements of hydrolysis of acetate esters

Takashi NAGAI

概要

酸を触媒とする酢酸エチルと酢酸メチルの加水分解反応の速度を擬二次法によって解析し、正逆両反応の三次速度定数を決定した。解析にはエステルの溶解熱による初速度増加を考慮した式を用い、速度定数は最小二乗法によって決定した。25℃における酢酸エチルの加水分解の速度定数は文献値と一致した。同温度における酢酸メチルでは、正反応の三次速度定数は $(2.31 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ 、逆反応のそれは $(1.76 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ であった。これらの結果は、酢酸メチルの典型的な実験の反応系において、平衡時に10%以上のエステルが加水分解されていないことを意味し、「水が大過剰の条件下では反応は完全に右に進行する」という従来からの解釈は適切ではないことがわかった。学生実験で広く行なわれているこの速度測定の擬一次法による実験と解析に関して改良法を提案する。

* 日本医科大学・化学教室 Department of Chemistry, Nippon Medical School

(2)

1 序

エステルの加水分解反応の速度に関する研究は、1860年ベルテローとジルによって初めて報告されて以来¹⁾ 詳しく研究され、反応速度論の発展に大きく貢献した^{2,3)}。酸を触媒とする酢酸エチルと酢酸メチルの加水分解反応は副反応もなく、平衡に達するまで非常にきれいに進行するため、大学の物理化学系学生実験に広く採用されている。本学においても反応速度の実験として酢酸メチルの加水分解反応を10年以上前から採用している。

この反応の速度測定の実験法は比較的古い実験書や教科書に書かれているが、それによれば水が大過剰の条件下ではこの反応の逆反応は無視できて、反応は完全に右に進行するとされており、解析法もこの前提に基づいたものとなっている^{4,6)}。しかし、この反応を改めて検証してみたところ、完全に進行するというのは近似的表現であり、しかもこの近似が成立するのはエステル濃度がかなり低い場合に限られることがわかった。従って、通常比較的高濃度での実験が行なわれる酢酸メチルの反応では、間違った速度定数が決定されてしまう。本報告では、検証の方法について述べた後、この近似的前提を用いない実験法と解析法を提案する。

2 実験と解析

酢酸エチルおよび酢酸メチルの加水分解反応は酸や塩基が触媒として働くが、以下では触媒として塩酸を用いる酸触媒の場合についてのみ議論する。この反応は次のような反応である。



ここで R は C_2H_5 または CH_3 である。この反応の速度は次の速度式に従うことが知られている。

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOR}]}{dt} = k_f[\text{H}^+][\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOR}] - k_r[\text{H}^+][\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ROH}] \quad (2)$$

ここで記号 $[\text{X}]$ は化学種 X のモル濃度 (mol/L)、 t は反応時間、 k_f と k_r はそれ

(3)

それ正反応と逆反応の三次速度定数である。速度測定の実験では、この三次速度定数を直接決定するのではなく、擬一次速度定数を決定するのが通例である。

2.1 擬一次法

擬一次法で解析する際は、水の濃度がエステル濃度に対して大過剰となるような条件下で実験を行う。この反応条件によって化学平衡は右に大きく傾くため逆反応は無視できるとされ、(2) 式右辺第二項は消去される。さらに、触媒である水素イオンは反応によって消費されないため、 $[H^+]$ は反応中一定である^{*1}。また、水の濃度はエステル濃度比べて非常に大きいため、 $[H_2O]$ も反応中一定と近似することができる。これらの条件により (2) 式は次のように、見かけ上一次の速度式に書き換えることができる。

$$-\frac{d[CH_3COOR]}{dt} = k[CH_3COOR] \quad (3)$$

これが擬一次法の速度式で、 k は擬一次速度定数と呼ばれ k_f とは次の関係がある。

$$k = k_f[H^+][H_2O] \quad (4)$$

ここで $k_f[H_2O]$ は触媒定数と呼ばれることがある。触媒定数を k_{ca} と書くと次のようになる。

$$k_{ca} = k_f[H_2O] = \frac{k}{[H^+]} \quad (5)$$

実験では、適当な時間ごとに決まった量の反応溶液を取り出して水で 10 倍程度に薄めることにより事実上反応を凍結させ、フェノールフタレインを指示薬としてこれを水酸化ナトリウムや水酸化バリウムのような塩基で滴定する。滴定の等量点までに要する塩基は、加水分解反応によって生成する酢酸と触媒である塩酸の合計量と等量の関係にあるので、塩酸濃度がわかっているれば酢酸の濃度が求められる。酢酸濃度を x (mol/L)、エステルの初濃度を a (mol/L) とすると、(3) 式は次のように書き換えることができる。

$$\frac{dx}{dt} = k(a - x) \quad (6)$$

^{*1} 強酸を触媒とする場合、反応によって生成する酢酸の解離による $[H^+]$ の増加は無視できる。

(4)

$t=0$ において $x = x_0$ の条件を入れてこの微分方程式を解くと次の式が得られる。

$$-\ln(a-x) = kt - \ln(a-x_0) \quad (7)$$

従って、縦軸に $-\ln(a-x)$ 、横軸に t をとってグラフを描けば直線関係が得られ、その傾きから k を決めることができる。しかし、そのためには a の値を知る必要がある。

a は反応に用いたエステルの質量と、これを溶解した後の反応溶液の体積がわかれば計算できるが、一般に学生実験でこの計算を行なうことはあまりないようである。多くの場合、 a の代わりに無限大時間における酢酸濃度 x_∞ の値を用いる^{4,6)}。なぜなら、この反応が完全に右に進行すれば x_∞ は a と等しくなるからである。すなわち (7) 式を、

$$-\ln(x_\infty - x) = kt - \ln(x_\infty - x_0) \quad (8)$$

と書き換えるわけである。この式をうまく使うと、最初に溶解したエステルの量も、溶液の体積も、触媒濃度も決めることなく k を求めることが出来る^{*2}。この取り扱いが正しいかどうか、すなわちエステルの加水分解において $a = x_\infty$ が本当に成立するのかどうかを以下の擬二次法による解析で検証した。

2.2 擬二次法

2.2.1 解析式

擬一次法において $a = x_\infty$ が成立するかどうかは、この反応をもう少し詳しく解析しなければわからない。本反応は主に 20 世紀初頭に盛んに研究された。ノ

^{*2} (6) 式の微分方程式を解く際に境界条件として $t = t_1$ のとき $x = x_1$ という条件を用いると、(8) 式の代わりに $-\ln(x_\infty - x) = k(t - t_1) - \ln(x_\infty - x_1)$ という式を誘導することができる。触媒濃度を C_{HCl} とすると、この式は次のように書き換えることができる。

$$\begin{aligned} \ln \frac{(x_\infty + C_{\text{HCl}}) - (x + C_{\text{HCl}})}{(x_\infty + C_{\text{HCl}}) - (x_1 + C_{\text{HCl}})} &= -k(t - t_1) \\ \ln \frac{V_{t,\infty} - V_t}{V_{t,\infty} - V_{t,1}} &= -k(t - t_1) \end{aligned}$$

ここで t_1 は第一回目に反応液を取り出すまでの反応時間、 V_t は水酸化ナトリウムによる滴定値である。この式に実験データを入れ、グラフを描いてその傾きから k を求める方法が従来の本学の解析法であった。

(5)

イマン型コンピュータが提案されたのが 1946 年頃といわれているので、コンピュータのなかったこの時代に複雑な解析は出来なかったに違いない。ここでは改めてこの反応に関してこれまで報告されたことのない疑二次の解析を行い、結果を過去の文献値と比較する。

(1) 式の反応において逆反応を無視せずに、水素イオン濃度のみが反応中一定であると仮定すると、速度式は、

$$-\frac{d[\text{CH}_3\text{COOR}]}{dt} = k_1[\text{H}_2\text{O}][\text{CH}_3\text{COOR}] - k_2[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{ROH}] \quad (9)$$

となる。ここで k_1 および k_2 は、

$$k_1 = k_f[\text{H}^+], \quad k_2 = k_r[\text{H}^+] \quad (10)$$

であり、それぞれ正反応および逆反応の疑二次速度定数である。エステルの初濃度を a 、水の初濃度を b とし、生成する酢酸およびアルコールの濃度を x とすると (9) 式は次のように書き直すことができる。

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= k_1(a-x)(b-x) - k_2x^2 \\ &= k_1ab - k_1(a+b)x + (k_1 - k_2)x^2 \end{aligned} \quad (11)$$

右辺の二次式を、

$$\frac{dx}{dt} = \alpha + \beta x + \gamma x^2 \quad (12)$$

のように書き換えると、 α , β , γ は、

$$\begin{cases} \alpha = k_1ab \\ \beta = -k_1(a+b) \\ \gamma = k_1 - k_2 \end{cases} \quad (13)$$

である。さらに (12) 式右辺を因数分解すると次のようになる。

$$\frac{dx}{dt} = \gamma(x - q_1)(x - q_2) \quad (14)$$

ここで q_1 と q_2 は定数で、

$$q_1 = \frac{-\beta + z}{2\gamma}, \quad q_2 = \frac{-\beta - z}{2\gamma} \quad \left(\text{ただし } z = (\beta^2 - 4\alpha\gamma)^{1/2} \right) \quad (15)$$

である。(14) 式の微分方程式を部分分数分解法で解くと次の式が得られる。

(6)

$$\frac{1}{q_2 - q_1} \ln \frac{x - q_1}{x - q_2} = -\gamma t + C \quad (16)$$

ただし、 C は積分定数である。 C を求める際に普通は $t = 0$ における x をゼロと置くが、ここでは x_0 と置くことにする。すると、

$$C = \frac{1}{q_2 - q_1} \ln \frac{x_0 - q_1}{x_0 - q_2}$$

となり、積分の解は次のように与えられる。

$$\frac{1}{q_2 - q_1} \ln \frac{(x_0 - q_2)(x - q_1)}{(x_0 - q_1)(x - q_2)} = -\gamma t \quad (17)$$

この式を x について解くと次のようになる。

$$x = \frac{x_0(q_1 - q_2e^{-Qt}) - q_1q_2(1 - e^{-Qt})}{x_0(1 - e^{-Qt}) - (q_2 - q_1e^{-Qt})} \quad \left(\text{ただし } Q = \gamma(q_2 - q_1) \right) \quad (18)$$

触媒濃度を C_{HCl} と書くと、この溶液中の酸の総濃度は $x + C_{\text{HCl}}$ である。反応中に取り出した体積 v (mL) の反応溶液を濃度 C_{NaOH} (mol/L) の水酸化ナトリウム溶液で滴定した際に要した体積が V_t (mL) であったとすると次の式が成立する。

$$\frac{C_{\text{NaOH}}}{v} V_t = x + C_{\text{HCl}}$$

左辺は実験データから直接得られる酸の総濃度であり、これを $f(t)$ と書くと、 $f(t)$ は (18) 式を使って次のように表すことができる。

$$f(t) = \frac{C_{\text{NaOH}}}{v} V_t = \frac{x_0(q_1 - q_2e^{-Qt}) - q_1q_2(1 - e^{-Qt})}{x_0(1 - e^{-Qt}) - (q_2 - q_1e^{-Qt})} + C_{\text{HCl}} \quad (19)$$

少し複雑な式であるが、以下では (19) 式を用いて最小二乗法により実験データを解析する。最小二乗パラメータは k_1 と k_2 および x_0 の三つである。

2.2.2 エステルの溶解熱が x_0 に及ぼす影響

反応開始は約 1 mol/L の塩酸溶液にエステルを添加した時点である。このとき同時に反応溶液を取り出すことはできないので、 $t=0$ における x 、すなわち x_0 は $t>0$ におけるデータからの外挿によって知ることしかできない。 $t=0$ において (19) 式は $f(0) = x_0 + C_{\text{HCl}}$ となるが、もし x_0 がゼロならば、 $f(0) = C_{\text{HCl}}$ である。 C_{HCl} はエステルを添加する前の反応溶媒の塩酸濃度と体積、およびエステル添加後の溶液の体積がわかれば求めることができる。そこで、実際にこれらの量から C_{HCl} を求め、 $f(t)$ のデータを $t=0$ に外挿したところ、 $f(0) > C_{\text{HCl}}$ となり、 x_0 はいつも小さな正の値をとることがわかった。

$t=0$ において $x_0 > 0$ となる原因として、用いたエステルに酢酸が混ざっている可能性を検討した。しかし、エステルは購入して間もない試薬を実験の直前に開封して使用しているため、メーカー保証の純度を考えると酢酸がそれほど混入していることは考え難い。更に、水の混入も検討した。エステルは使用直前に試験管等に取り分けるが、このとき環境中の水分をある程度吸うことは避けられないだろう。しかし、その量はかなり微量であろうし、また酸や塩基のない状態では加水分解速度は非常に遅いため、混入した水が即座に反応して酢酸が生成するということも考え難い。 x_0 の値に再現性があることも、不確定要素の高い水の混入が原因であることを否定する一つの理由となった。そこで次のような原因を考えた。それは、エステルの溶解熱による速度効果である。

Fig. 1-1 は、典型的な実験において反応開始前後に反応溶液の温度がどのように変化するかを測定した結果である。この図から、酢酸エチルの添加直後に溶液の温度が恒温槽温度より 0.7°C ほど上昇していることがわかる。原因は酢酸エチルの溶解熱である。温度上昇は 5～6 分で緩和されるが、この間に加水分解は本来の速度より速く進行するだろう^{*3}。この結果 $f(t)$ -時間曲線に何が起こるかを Fig. 1-2 に示した。図の破線は反応液の温度上昇がない場合の理想的な $f(t)$ -時間曲線であり、この曲線の y 軸切片は $x=0$ すなわち酢酸濃度ゼロである。ところが、溶液の温度が上昇すると酢酸の生成が加速され、 $f(t)$ は点線で示されるように理想線から上に外れてしまう。しかし、5～6 分で熱が逃げて溶液の温

^{*3} この反応の活性化エネルギーを約 65 kJ/mol とすると⁷⁾、 25°C から温度が 1°C 上昇すれば反応速度は約 1.1 倍となる。

(8)

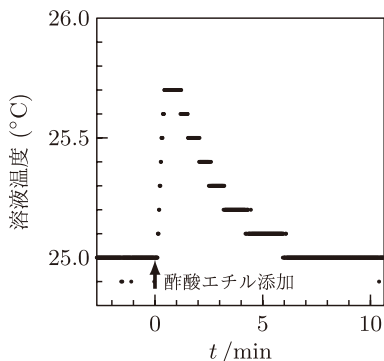


Figure 1-1. 200mL三角フラスコに反応溶媒100mLを入れ、 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の恒温槽に浸けて恒温とした後、同じ恒温槽に浸けておいた酢酸エチル 5.14 g (0.0583 mol) を添加した際の溶液の温度変化。溶液に直接温度センサーを入れて測定した。高精度の測定ではないが温度変化の様子は大体わかる。横軸の数値は酢酸エチルを添加してからの時間を表す。

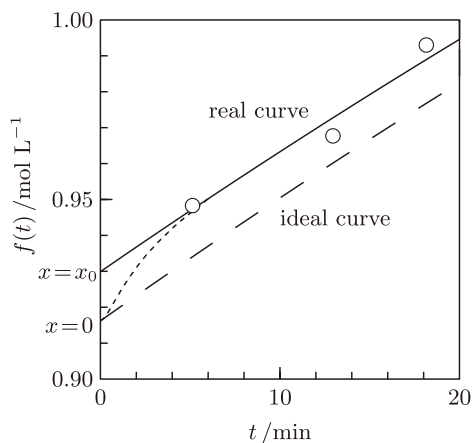


Figure 1-2. 酸の総濃度 $f(t)$ のプロットが反応開始直後に理想的な曲線(破線)からずれる様子。 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ の酢酸エチルの反応の初期部分を拡大して描いてある。実線は測定点の並びを示す最小二乗曲線。点線は温度変化によって曲線が理想線の位置から最小二乗曲線までずれる様子を推測して描いた線。塩酸濃度は 0.916 mol/L 。その他反応条件は Table 3 の通りである。 x は酢酸濃度を表す。

度が規定の温度に戻ると反応速度も規定値に落ち着く。この結果、以降のデータのプロットは理想線とほぼ平行な実線で示される曲線に沿って並ぶことになる^{*4}。実線は理想線よりも上にずれるため、その y 軸切片も上にずれる。このずれの大きさが x_0 であり、実線の曲線は見かけ上 $t=0$ において酢酸濃度 x_0 の溶液から出発した場合のデータプロットの配列位置を示すと解釈できる。反応開始から最初のデータをとるまでの間に、本来より x_0 だけ多くの酢酸が生成されるからである。

x_0 は、実験データを (19) 式によって最小二乗法で解析する際に推定パラメー

^{*4} 実線は破線が平行移動したものではなく、時間が経つと破線と交わる。

タの一つに設定されるが、その大きさはエステルの初濃度の 2～4% 程度であり、数値自体に速度論的な意味はない。ただ、解析する際に x_0 が有限の値であると設定することによって、測定データに対する (19) 式のフィッティングの精度が上がり、速度定数がより正確に求められるという点と、 x_0 がゼロでなくてもそれは最初から存在した酢酸濃度を示すものではないという解釈が重要である。

2.2.3 あらかじめ決めておく量

解析に (19) 式を用いる際に、次の三つの量をあらかじめ決めておく必要がある。 a (エステルの初濃度) と b (水の初濃度)、および C_{HCl} (触媒濃度) である。実験によってこれらを決めるためには、

反応に用いたエステルの質量	W (g)
エステル添加前の溶媒の体積	V° (mL)
エステル添加前の溶媒の塩酸濃度	C_{HCl}° (mol/L)
エステル添加前の溶媒の密度	ρ° (g/cm ³)
エステル添加後の溶液の体積	V (mL)

がわからなければならない。

V° は、今回の実験では溶媒の質量を測定し、それを密度で除して求めたが、 ± 1 mL 程度の誤差があっても速度のデータに影響しないため、メスシリンダーで反応溶媒の体積を直接計ってもよい。 C_{HCl}° は反応を開始する前に溶媒を水酸化ナトリウム等で滴定して決めておいた。 W は必要量のエステルを試験管に入れて容器ごと質量を計っておき、反応開始時にそのエステルを溶媒に添加した後に空の試験管の質量を計って差し引きの質量を求めた。エステルは水を吸うので、試験管に入れておく際にはゴム栓で密栓した。 V については、これを速度測定の際に計ることは困難なので、反応溶液の組成付近でのエステルの部分モル体積 \bar{V}_{ester} (cm³/mol) を予め計っておいた。Table 1 に標準的な反応条件における \bar{V}_{ester} の値をまとめた。この値を用いた V の計算は次の節で説明する。さらに、 ρ° も実験の都度計るのは面倒なので Table 2 にまとめた。これらの値から、 a 、 b 、 C_{HCl} は次の式で計算した。

$$a = \frac{1000W}{M_{\text{ester}}V} \quad (20)$$

(10)

$$b = \frac{V^\circ}{V} C_{\text{H}_2\text{O}}^\circ = \frac{V^\circ}{V} \left(\frac{1000\rho^\circ - 36.46C_{\text{HCl}}^\circ}{18.015} \right) \quad (21)$$

$$C_{\text{HCl}} = \frac{V^\circ}{V} C_{\text{HCl}}^\circ \quad (22)$$

ただし、 M_{ester} は使用したエステルの分子量である。

2. 2. 3. 1 エステルの部分モル体積 \bar{V}_{ester}

反応溶液の体積 V は次のように書くことができる。

$$V = \bar{V}_{\text{ester}} \cdot n_{\text{ester}} + V_s$$

ここで \bar{V}_{ester} と n_{ester} はエステルの部分モル体積 (cm^3/mol) と物質量 (mol)、 V_s は反応溶媒の溶液内体積 (cm^3) である。ここでは溶媒が大過剰に存在するので $V_s = V^\circ$ と近似する^{*5}。すなわち、例えば 100 mL の溶媒にエステルを 5 ~ 10 mL ほど入れた場合、溶媒自身の体積^{*6} は溶液内でも 100 mL のまま変化しないと近似するのである。すると、 \bar{V}_{ester} は次の式で計算できる。

$$\bar{V}_{\text{ester}} = \frac{V - V^\circ}{n_{\text{ester}}} \quad (23)$$

Table 1-1 と 1-2 に酢酸メチルと酢酸エチルについて \bar{V}_{ester} の実測値を示す。Table の値から、それぞれのエステルについて、測定温度範囲および測定濃度範囲では部分モル体積はあまり変わらないことがわかる。

\bar{V}_{ester} から V を算出するには、(23) 式を変形した次の式を用いる。

$$V = \bar{V}_{\text{ester}} n_{\text{ester}} + V^\circ \quad (24)$$

粗い近似式ではあるが、この式で溶液の体積を少なくとも mL のオーダーまで

*5 V° は塩酸溶液の体積なので、

$$V^\circ = \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}} + \bar{V}_{\text{HCl}} n_{\text{HCl}}$$

であるが、ここでは塩酸の濃度が水の濃度に比べてずっと小さいため、右辺第 2 項を無視し、 $V^\circ \simeq \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}}$ と近似する。さらに、エステルに対しても水は大過剰に存在するので、 $V_s \simeq \bar{V}_{\text{H}_2\text{O}} n_{\text{H}_2\text{O}}$ と近似する。この二つの式の $\bar{V}_{\text{H}_2\text{O}}$ は共に純粋な水のモル体積にほとんど等しいと仮定すると、 $V_s = V^\circ$ の関係が得られる。

*6 正確には「溶液に対する体積寄与」である。

Table 1-1. 酢酸メチルの部分モル体積 \bar{V}_{MeAcO} および溶液の密度

濃度 ^{a)}	$\bar{V}_{\text{MeAcO}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$			溶液の密度 / g cm^{-3}		
	15.0°C	20.0°C	25.0°C	15.0°C	20.0°C	25.0°C
8.02	71	71	72	1.018	1.017	1.015
9.02	71	72	72	1.018	1.017	1.015
10.25	71	72	72	1.018	1.017	1.015

^{a)} 1 M HCl 100 g に溶解した酢酸メチルの g 数。

Table 1-2. 酢酸エチルの部分モル体積 \bar{V}_{EtAcO} および溶液の密度

濃度 ^{a)}	$\bar{V}_{\text{EtAcO}} / \text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$		溶液の密度 / g cm^{-3}	
	20.0°C	25.0°C	20.0°C	25.0°C
3.96	88	88	1.015	1.013
4.98	88	89	1.014	1.013
5.95	88	89	1.014	1.013

^{a)} 1 M HCl 100 g に溶解した酢酸エチルの g 数。

Table 2. 1 mol/L 塩酸水溶液の密度 ρ°

HCl 溶液の質量 の測定値 /g	体積の測定値 /mL			$\rho^\circ / \text{g cm}^{-3}$		
	15°C	20°C	25°C	15°C	20°C	25°C
104.87	103.18	103.28	103.39	1.0163	1.0153	1.0143
106.32	—	104.79	104.90	—	1.0146	1.0135
平均				1.016	1.015	1.014

計算でき、この実験ではそれで十分である。例えば、25°Cにおいて酢酸メチルの実験をする場合、酢酸メチル添加前の溶媒の体積が 100 mL であったとして、これに 9.32 g (0.126 mol, 10 mL) の酢酸メチルを入れた場合、反応溶液の体積は次のように計算される。

$$V = 72 \times 0.126 + 100 = 109 \text{ mL}$$

なお、温度が一定となった後の反応溶液は、少なくとも 20 時間後までは体積変化がないことを確かめた。

2.2.3.2 塩酸溶液（反応溶媒）の密度 ρ°

水の初濃度 b を計算するにはエステル添加前の溶媒すなわち、1 mol/L 塩酸水溶液の密度 ρ° を知る必要がある。実測した ρ° のデータを Table 2 に示す。

Table 3. 酢酸エチルの加水分解反応の実験条件

反応温度	25.0 ± 0.1°C, Coolnics CTW800S (Yamato Co., Ltd.)
エステル添加前の溶媒の体積 V°	200.1 mL (202.91 g を秤量)
エステル添加前の溶媒の塩酸濃度 C_{HCl}°	0.9643 mol/L
エステルの添加量 W	10.35 g (和光純薬、1 級試薬)
反応溶液の体積 V	210.6 mL
滴定用水酸化ナトリウム濃度 C_{NaOH}	0.4863 mol/L
エステルの初濃度 a	0.5578 mol/L
水の初濃度 b	51.63 mol/L
触媒濃度 C_{HCl}	0.9162 mol/L

Table 4. 25°C における酢酸エチルの加水分解速度測定データ

反応時間 t /min	5.13	12.95	18.15	29.08	40.18	51.15
滴定値 V_t /mL	9.75	9.95	10.21	10.50	10.79	11.10
酸の総濃度 ¹⁾ /mol L ⁻¹	0.9483	0.9677	0.9930	1.021	1.049	1.080
反応時間 t /min	61.70	74.75	91.33	106.58	127.57	147.88
滴定値 V_t /mL	11.40	11.65	12.02	12.28	12.63	12.91
酸の総濃度 /mol L ⁻¹	1.109	1.133	1.169	1.194	1.228	1.256
反応時間 t /min	181.00	210.10	240.25	300.72	367.65	420.97
滴定値 V_t /mL	13.32	13.58	13.85	14.12	14.39	14.56
酸の総濃度 /mol L ⁻¹	1.296	1.321	1.347	1.373	1.400	1.416
反応時間 t /min	486.52	555.48	1569.30	1712.15		
滴定値 V_t /mL	14.63	14.73	14.85	14.85		
酸の総濃度 /mol L ⁻¹	1.423	1.433	1.444	1.444		

¹⁾ $C_{\text{NaOH}}V_t/5.00$ の値

2.2.4 酢酸エチルの加水分解反応

約 1 mol/L 塩酸溶液中における酢酸エチルの加水分解速度の擬二次速度定数 k_1 、 k_2 と触媒定数 k_{ca} を求めた。反応条件を Table 3 に、実験データを Table 4 に示す。

Table 4 の V_t は、ホールピペットにて反応溶液を 5.00 mL 取り出し、約 50 mL の蒸留水に入れて反応を凍結させ、フェノールフタレインを指示薬として 0.4863 mol/L の水酸化ナトリウム溶液にて滴定した際の滴定値である。このとき、反応開始から反応凍結までの時間が反応時間 t である。

測定終了後、反応溶液の入った三角フラスコ上部に、冷却のための長さ約 30cm の細いガラス管 (内径 4 mm ϕ) を挿したゴム栓を取り付けて、フラスコを 50 ± 1°C の湯浴に浸けた。5 分後、冷却管を取り除いてフラスコを別のゴム栓で密栓し、時々攪拌しながら湯浴に 1 時間浸けた。この熱溶液をホールピペットにて 5

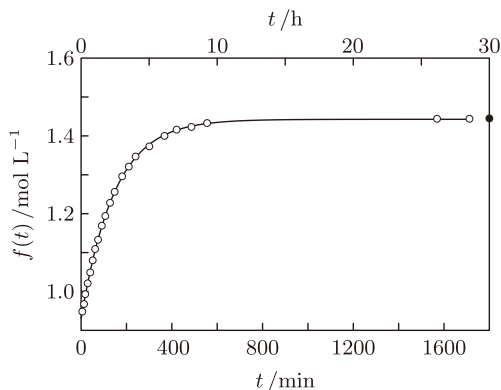


Figure 2. 酢酸エチルの加水分解のデータと計算曲線 (25°C)。○はデータ点。●は実験終了後に反応溶液を 50°C にて 1h 加熱した後のデータ。実線は (19) 式にパラメータの最尤推定値を代入して描いた曲線。

mL 取り出し、あらかじめ質量を測定しておいた 50 mL の蒸留水入り三角フラスコに入れた。質量の変化と反応溶液の 25°C における密度 (1.013 g cm^{-3}) から、取り出した溶液の 25°C における体積は 4.97 mL であることがわかった。この溶液を上記 NaOH 溶液にて滴定したところ滴定値は 14.77 mL であり、酸の総濃度は 1.445 mol/L であった (Fig. 2 の●)。この濃度は Table 4 の 1712 min の値とほぼ同じであり、この反応の平衡定数の温度依存性が非常に小さいことを示している。

酸の総濃度の時間変化のデータを (19) 式に当てはめ、 k_1 、 k_2 、 x_0 をパラメータとして最小二乗法を行った結果、得られたパラメータの最尤推定値を以下に示す。また、フィッティングの様子を示すために、データのプロットと、これらのパラメータを (19) 式に代入して描いた曲線とを重ねて描いたグラフを Fig. 2 に示す。

$$\begin{aligned}
 k_1 &= (1.23 \pm 0.01) \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \\
 k_2 &= (7.09 \pm 0.35) \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1} \\
 x_0 &= 0.013 \pm 0.001 \text{ mol L}^{-1} \\
 \sigma &= 0.0025 \text{ mol L}^{-1}
 \end{aligned}
 \tag{25}$$

ただし σ は (19) 式の計算値の周りに分布するプロットデータの標準偏差である。Fig. 2 より、計算曲線とデータはよく一致していることがわかる。

文献では、この反応の触媒定数 (5 式) が算出される場合が多いようである。

Table 5. 25°C (20°C) における酢酸メチルの加水分解反応の実験条件

反応温度	25.0(20.0) ± 0.1°C, Coolnics CTW800S (Yamato Co., Ltd.)
エステル添加前の溶媒の体積 V°	200.0 (200.0) mL
エステル添加前の溶媒の塩酸濃度 C_{HCl}°	0.9643 (0.9643) mol/L
エステルの添加量 W	18.65 (18.69) g (和光純薬, 1 級試薬)
反応溶液の体積 V	218.2 (218.2) mL
滴定用水酸化ナトリウム濃度 C_{NaOH}	0.4858 (0.4863) mol/L
エステルの初濃度 a	1.154 (1.156) mol/L
水の初濃度 b	49.80 (49.85) mol/L
触媒濃度 C_{HCl}	0.8839 (0.8839) mol/L

() 内の数値は 20°C の実験での値

触媒定数 k_{ca} は水の濃度で変化するため、厳密には同じ反応でも反応条件により変化するが、水の濃度はおおよそ 50 mol/L 前後で反応条件によって大きくは変わらないため、 k_{ca} は反応条件に左右されない定数とみなされる。 k_1 から正反応の触媒定数を求める式は、

$$k_{ca} = \frac{k_1 b}{C_{\text{HCl}}} \quad (26)$$

である。(26) 式に (25) 式の k_1 の値と Table 3 の b および C_{HCl} の数値を入れて計算し、更に単位を過去の文献に合わせると $k_{ca} = 1.15 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ が得られる。文献によれば、本反応の触媒定数は塩酸濃度 0.0002 から 0.1 mol/L までは $1.08 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であるが、0.5 mol/L では少し増加して $1.14 \times 10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ となることが報告されている⁸⁻¹⁰⁾。ここでの反応の塩酸濃度は 0.916 mol/L であるから後者に近い。従って、今回の結果は文献値と一致したといえる。

2.2.5 酢酸メチルの加水分解反応

25°C および 20°C における酢酸メチルの加水分解反応の実験条件を Table 5 に示す。これらについても前節の酢酸エチルの場合と同様に、酸の総濃度の時間変化のデータに (19) 式を当てはめ、最小二乗法によって解析した。解析結果を Table 6 および Fig. 3 に示す。

温度を変えた二つの実験の反応条件は、温度以外のはほぼ同じである。25°C と 20°C の曲線を較べると温度変化により速度定数は変化するが、酢酸の平衡濃度は

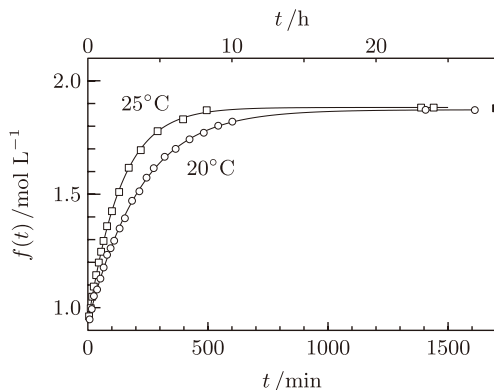


Figure 3. 20°C (○) および 25°C (□) における酢酸メチルの加水分解反応の測定データと計算曲線。■は 25°C の反応溶液を実験後に 50°C にて 1h 加熱した後のデータ。

Table 6. 酢酸メチルの加水分解反応の解析結果

	25.0°C	20.0°C
$k_1/10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	1.22 ± 0.01	0.750 ± 0.008
$k_2/10^{-4} \text{ L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	9.33 ± 0.30	6.30 ± 0.28
$x_0/\text{mol L}^{-1}$	0.047 ± 0.003	0.049 ± 0.004
$\sigma/\text{mol L}^{-1}$	0.0058	0.0082

ほとんど同じであることがわかる。すなわち平衡定数は変化していない。25°C の反応溶液を、実験後に 50°C で 1 時間加熱した実験 (Fig. 3 の ■) でも平衡濃度に変化がないことから、この反応の ΔH° はゼロに近いことがわかった。この観察は酢酸エチルの場合 (Fig. 2 の ●) と同様であった。

2.2.6 エステル加水分解のまとめ

Table 7 に酢酸エチルと酢酸メチルの 3 次速度定数 k_f と k_r の値を示す。酢酸メチルの 20°C と 25°C の値を見ると、5°C の温度増加により k_f と k_r は共に約 1.5 ~ 1.6 倍増加している。このことから、この反応の活性化エネルギーは正逆共に約 60 ~ 70 kJ/mol 程度であると推測できる。しかし、正確な値を決めるには温度範囲をもう少し広くとって測定する必要がある。

また、25°C の酢酸エチルと酢酸メチルをみると、 k_f の値はかなり近いが k_r の値は酢酸メチルの値の方が大きい。平衡定数は $K_c = k_f/k_r$ で与えられるので、今回の解析では 25°C における酢酸エチルの平衡定数は 0.17、酢酸メチルの平衡定

Table 7. 3次速度定数

	温度 / °C	$k_f / \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	$k_r / \text{L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$
酢酸メチル	20.0	$(1.41 \pm 0.01) \times 10^{-6}$	$(1.18 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
	25.0	$(2.31 \pm 0.02) \times 10^{-6}$	$(1.76 \pm 0.05) \times 10^{-5}$
酢酸エチル	25.0	$(2.23 \pm 0.01) \times 10^{-6}$	$(1.29 \pm 0.06) \times 10^{-5}$

数は 0.13 となった*⁷。平衡定数の違いが、このように主に逆反応の速度定数の違いだけに関連付けられることは興味深い。

アルコールが酢酸に接近して反応する際に、エチル基はメチル基より立体的に少し余計に邪魔になるであろう*⁸。すなわち、逆反応ではエタノール分子はメタノール分子に比べて、より強く配向が規制され、その分だけ反応性が減少するはずである。これに対して正反応では、大過剰の水に囲まれたエステル分子と結合する水分子との間にこのような立体規制の差はほとんどないであろう*⁹。これが、酢酸メチルの系に比べて酢酸エチルの系で逆反応のみが遅くなる主な理由ではないかと考えている。しかし、両反応系の k_r の違いは活性化自由エネルギーの差に換算すると 1 kJ mol^{-1} 未満で非常に小さいため、現データでは十分な議論はできない。従ってこれを確かめるためには、より精度の高い測定と更なる検証が必要である。

*⁷ 一般に、酢酸エチルの加水分解反応の平衡定数は 0.25 とされている。この値はかなり古い時代 (1800 年代) に求められたようであるが、一部の情報で出典とされていた論文にはそのことは書かれおらず、著者の調べでは結局出典がわからなかった。また、教科書や書籍によっては 0.22 や 0.18 としているものもある。この平衡定数は質量作用の法則に基づくものであり、理想性の低い高濃度溶液で求められているため、その値の一定性には疑問がある。従って、ある実験条件で測定された平衡定数の値をその条件下での値として用いるのが妥当と思われる。

*⁸ 酸触媒の場合、正確にはプロトン化した酢酸分子とアルコール分子が接近し反応する段階が逆反応の律速段階である。

*⁹ 正反応の場合も、正確にはプロトン化したエステル分子と水分子との反応が律速段階である。

3 結果と考察

3.1 加水分解の反応率

今回ここで得られた酢酸エチルの反応系の速度定数が文献値と一致したことによって、ここで行なった実験と擬二次法による解析が妥当なものであることが裏付けられた。擬二次法による解析の有利な点は、正反応と同時に逆反応の速度定数も得られることである。これにより、平衡定数を測定することなく、平衡までの反応系の様子を知ることができる。

1927年、H. M. Dawson と W. Lowson は擬一次法による解析を検討する論文の中で、エステル初濃度として酢酸の平衡濃度を使った場合に得られる k は、エステルの初濃度が高くなると、他の方法で初濃度を計算した場合の k と値が少し異なることを報告した⁸⁾。このため、以降の関連論文では同じ擬一次法でもエステル初濃度に酢酸の平衡濃度は使われていない^{8,9)}。しかし、2.1 節でも述べたが、これを学生実験で行う場合は、逆反応は無視できるとしてエステル初濃度に酢酸の平衡濃度が用いられる^{4-6, 11)}。すなわち、正確な値を得たい場合は平衡濃度は使われませんが、近似的には平衡濃度を使ってよいということのように思える。しかし、近似的な実験が許されるのは逆反応が無視できる場合に限られるはずである。そこで今回の解析結果を使って、本当に逆反応が無視できるのか検討してみた。

Fig. 4 には、25℃の酢酸メチルの典型的な反応系において、反応する酢酸メチルと生成する酢酸の規格化濃度の時間変化が示されている。グラフの縦軸は成分濃度をエステルの初濃度 a で除して規格化しており、平衡において（グラフの右端）、酢酸の値が 1 になれば、あるいはエステルの値がゼロになれば、加水分解が 100% 進行したことを意味する。しかし、図から明らかなように加水分解の反応率は 90% にも満たない。これはもちろん逆反応のためである。すなわちこの反応系で逆反応を無視することには問題があるだろう。

平衡時における加水分解の反応率 (x_{∞}/a) は、エステルの初濃度、平衡定数、そして水の初濃度によって決まる。このうち水の初濃度は反応条件が多少違っててもほぼ一定の値をとり、平衡定数もまた一定である。しかし、エステルの初濃度は変化させることができるので、反応率は a によって変化する事になる。Fig. 5 に a と平衡時の加水分解反応率の関係を示す。

Fig. 5 を見ると、加水分解反応率は a が小さくなるほど高くなることがわかる。

(18)

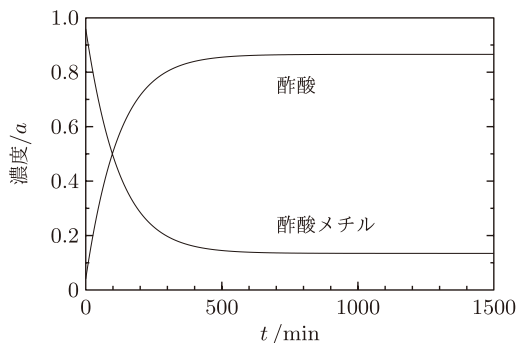


Figure 4. 典型的な酢酸メチルの加水分解実験におけるエステルと酢酸の規格化濃度の時間変化 (25°C)。 $a = 1.15 \text{ mol/L}$ 。この場合、平衡時における加水分解反応率は 87% である。

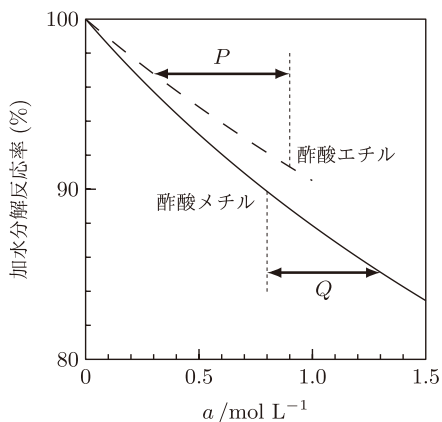


Figure 5. エステル初濃度 a と平衡時における加水分解反応率との関係。破線は 25°C における酢酸エチルの場合で $K_c = 0.17$ および水の初濃度 51.6 mol/L として計算した曲線。実線は同温における酢酸メチルの場合で $K_c = 0.13$ および水の初濃度 49.8 mol/L として計算した曲線。矢印 P と Q は学生実験として適切と思われる酢酸エチルと酢酸メチルの a の範囲を示す。

酢酸メチルと酢酸エチルの曲線の勾配が少し異なるのは主に平衡定数の違いが原因である。酢酸エチルの曲線(破線)が途中で切れているのは溶解度のためである。図には学生実験で適正と思われる a の範囲が矢印 P と Q で示されている。学生実験を考える場合、酢酸エチルは溶解度が低いため比較的低濃度で実験せざるを得ない。これに対して酢酸メチルは溶解度が高いという利点を生かし、 Q で示す程度の高濃度で実験する。高濃度で実験を行なった方が、酢酸濃度の単位時間当たりの変化量が大きくなるので滴定のばらつき誤差の影響が小さくなるからである。図より、酢酸メチルの場合、 Q の濃度範囲では平衡時における加水分解反応率が 90% を超えることはなく、 $a = x_\infty$ の近似は成立しないことがわかる。すなわち、従来の解析法では正しい速度定数は得られないことになる。このことは、程度は小さいが酢酸エチルの場合にも当てはまる。

3.2 学生実験のための改良法

ここでは 25℃における酢酸メチルの反応系を例に議論する。2.2.5 節の実験で行なった 25℃の反応系を擬一次法で解析した場合、擬一次速度定数 k は、

$$k = k_1[\text{H}_2\text{O}] = 1.22 \times 10^{-4} \times 49.80 = 6.08 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (27)$$

となるはずである。ところが、(8) 式を用いた従来の解析法で k を求めると、

$$k = 7.43 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (\text{従来法})$$

となる。これは前節で述べたように、加水分解が不完全なのに $a = x_\infty$ の取り扱いをしたからである。

ここで一つ疑問が湧くかもしれない。 $a = x_\infty$ が成立しないのであれば、(8) 式の $\ln(x_\infty - x)$ vs. t のプロットがなぜ直線になるのかという疑問である。いま、 x_0 を無視すれば、このプロットが直線になるということは、 $x_\infty(1 - e^{-kt})$ vs. t のグラフを描いた場合にもプロットと計算曲線がフィットすることを意味する。その理由は、 $x_\infty(1 - e^{-kt})$ の関数曲線と (18) 式の関数曲線とがよく似た形をしていることにある。すなわち、プロットの並び方を見ただけではどちらの曲線もフィットするので、単にプロットとフィットするかどうかだけでは解析の正しさはわからないということである。

平衡データを使わない方法として、学生実験でも可能な方法を改良法として次節に示す。

3.2.1 改良法

3.2.1.1 実験

- 200 mL 三角フラスコを四本を洗浄し、そのうち一つは乾燥機で乾燥させる。残りの 3 本にはそれぞれ約 50 mL の蒸留水を入れておく。
- メスシリンダーで 1 mol/L 塩酸水溶液 100 mL (V°) を計りとして乾燥した三角フラスコに入れ、次いで攪拌子を入れてゴム栓をし、恒温槽に浸けて 10 分間ほど攪拌しておく。1 mol/L 塩酸溶液は 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム溶液 (正確な濃度 C_{NaOH}) であらかじめ滴定し、正確な塩酸濃度 C_{HCl} を求めておく。
- きれいな駒込ピペットを使って試薬瓶から酢酸メチルを 10 mL とり、乾

燥した試験管に入れてゴム栓で密栓し、全体の質量を 0.01 g の桁まで計りノートに記録する。この試験管も恒温槽に浸けておく。

4. 恒温槽内で恒温となった塩酸溶液に、試験管内の酢酸メチルを全て加え、反応を開始させる。このときタイマーをスタートさせ計時を開始する。反応容器の三角フラスコにはゴム栓でフタをする。空の試験管もすぐにゴム栓をし、外側をキムワイブ等で拭いて再び全体の質量を量り、前に計った質量からこの質量を差し引いて、添加したエステルの質量 W (g) を算出しノートに記録する。
5. 反応開始から 5 分経ったらホールピペットにて反応溶液を正確に 5 mL 計りとり、別に用意した 50 mL の蒸留水の入った三角フラスコに入れて反応を凍結させる。このとき、ホールピペットから排出される内容液の液面が、ホールピペットの中間点付近の特定の位置（あらかじめ決めておく）を通過した時を反応凍結時点とし、そのときタイマーが示す時間をこのサンプルの反応時間として記録する。時間は秒単位まで記録し、あとで分単位の 10 進数に変換する。
6. 反応凍結した溶液にフェノールフタレイン溶液を数滴入れ、0.5 mol/L の NaOH 溶液にて滴定し、滴定値を記録する。
7. 反応開始から 10 分後、同じく 15 分後、20 分後、30 分後、40 分後、50 分後、60 分後、75 分後、90 分後に前項 5、6 と同様に反応凍結と滴定を行ない、反応時間と滴定値のデータを全部で 10 組得る。

3.2.1.2 解析

1. Table 1 を見てエステルの部分モル体積の値を求め、(24) 式を用いて反応溶液の体積 V を算出する。
2. 次の式でエステルの初濃度 a (mol/L) を計算する。ただし、 M_{ester} はエステルの分子量である。

$$a = \frac{W}{M_{\text{ester}}(V/1000)}$$

3. 反応溶液中の触媒濃度 C_{HCl} を計算する。

$$C_{\text{HCl}} = \frac{V^{\circ}}{V} C_{\text{HCl}}^{\circ}$$

Table 8. 25°Cにおける酢酸メチル加水分解実験擬1次解析用データ

t/min	5.13	12.00	17.97	24.78	34.67
V_t/mL	9.90	10.27	10.79	11.25	11.77
$C_{\text{HAcO}}/\text{mol L}^{-1}$	0.0780	0.1139	0.1645	0.2092	0.2597
$-\ln(a - C_{\text{HAcO}})$	-0.0733	-0.0393	0.0105	0.0567	0.1117
t/min	45.58	55.08	65.28	80.02	
V_t/mL	12.34	12.83	13.32	13.99	
$C_{\text{HAcO}}/\text{mol L}^{-1}$	0.3151	0.3627	0.4103	0.4754	
$-\ln(a - C_{\text{HAcO}})$	0.1756	0.2340	0.2961	0.3877	

4. 反応時間 t/min 、滴定データ V_t/mL 、酢酸濃度 $C_{\text{HAcO}}/\text{mol L}^{-1}$ 、および $-\ln(a - C_{\text{HAcO}})$ を表にまとめる。酢酸濃度は次の式で計算する。ただし、 v は反応溶液のサンプリング量で、この実験では 5.00 mL である。

$$C_{\text{HAcO}} = \frac{C_{\text{NaOH}}}{v} V_t - C_{\text{HCl}}$$

3.2.2 解析例

25°Cにおける酢酸メチルの加水分解の実験結果を使って、前節で述べた解析を行ってみる。今回の実験は2倍スケールで実施したので、反応溶液の体積は約2倍になっているが解析は基本的に同じである。 V° 、 C_{NaOH} 、 C_{HCl} 、 W 、 a 、 C_{HCl} の数値はTable 5の通りである。3.2.1.2節の解析4に従ってまとめた結果はTable 8、データのプロットはFig. 6の通りである。

Fig. 6の直線は反応開始から100分までのプロットの回帰直線である。左側の図が示すように、プロットは100分まではよい直線性を示すが、右側の図のように100分を超えると直線から外れ始める。これは逆反応のためで、半減期を超えると逆反応の影響が無視できなくなることがわかる。

回帰直線の方程式は(7)式に対応するので、その傾きは擬一次速度定数 k を表す。 k は次の値となり、(27)式の値と誤差範囲内で一致した。

$$k = (6.15 \pm 0.07) \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \quad (28)$$

更に、回帰直線の y 軸切片は -0.104 であったが、(7)式をみると、

$$-\ln(a - x_0) = -0.104$$

であることがわかる。この式に $a = 1.154 \text{ mol/L}$ を代入すると、

(22)

$$x_0 = 0.044 \text{ mol/L}$$

が得られ、Table 6にある擬二次法の解析結果とほぼ一致した。

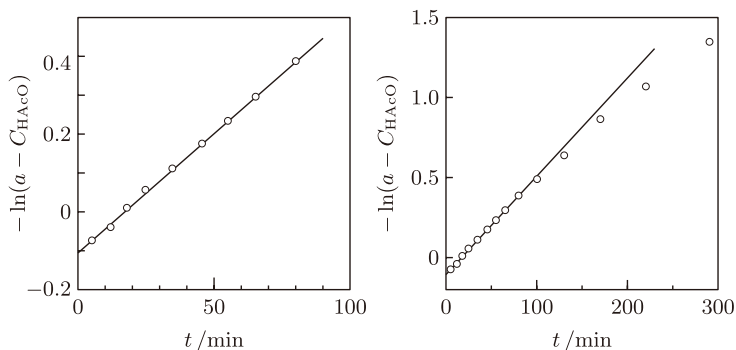


Figure 6. 25°Cにおける酢酸メチルの加水分解反応の改良法において擬一次速度定数 k を求めるためのプロット。左は 0～100 分のデータのプロット、右は 0～300 分のデータのプロット。直線は 100 分までのプロットの回帰直線で、傾きは 6.15×10^{-3} 、 y 軸切片は -0.104 である。100 分を超えると逆反応の影響でプロットは直線から外れていく。

4 結論

擬二次法による解析では、エステルの溶解熱を考慮することによって解析の精度を上げることができた。学生実験用に改良した擬一次法の解析結果は擬二次法の結果と一致し、信頼性に問題がないことがわかった。ただし、改良法によって求めた擬一次速度定数の値は、従来法による値とそれほど大きな差はなかった。もしかするとこのことが、これまで改良法が提案されなかった理由かもしれない。特に、実験に不慣れな学生が多い学生実験では、その差は実験の誤差範囲に入ってしまう可能性もある。しかし、重要なことは妥協しない化学的な姿勢を教えることにあるだろう。従って、この反応に関するこれまでの説明：

「水は大過剰に存在するので逆反応は無視できる」

は少なくとも酢酸メチルの実験の場合には次のように言い換えなければならない。

「この反応条件では、反応の半減期までは逆反応を無視できる」

そして、この説明に即した実験法を指導すべきである。

従来法は平衡時のデータの実験誤差が全てのプロットに反映されるため、このデータの取得に失敗すると全データが使えなくなる。これに対して改良法は、一つのデータの誤差が他のデータの誤差に影響を及ぼすことがないので、失敗が少なく、また精度の高い測定が期待できる。更に、改良法は平衡時のデータが不要であるため実験時間を短縮できる。これらを考慮しても、ここで提案した改良法は学生実験には好都合な方法であると思われる。

参考文献

- 1 久保昌二「化学史」白水社 (1973).
- 2 K. J. Laidler, "Chemical Kinetics" 2nd Ed., McGraw-Hill, London (1965).
- 3 A. A. Frost and R. G. Pearson, "Kinetics and Mechanism", 2nd Ed., Jon Wiley & Sons, New York (1961).
- 4 S. Glasstone, "The Elements of Physical Chemistry", p. 590, Maruzen, Tokyo (1954).
- 5 鮫島實三郎「物理化学実験法」p. 390 裳華房, (1976).
- 6 須賀恭一「化学実験」基礎と応用 p. 145 東京教学社, (1985).
- 7 G. Davies and D. P. Evans, J. Chem. Soc., 339 (1940).
- 8 H. M. Dawson and W. Lowson, J. Chem. Soc., 2107-14 (1927).
- 9 O. R. Pierce and G. Gorn, J. Am. Chem. Soc., 75 (7), 1749-50 (1953).
- 10 H. M. Dawson and W. Lowson, J. Chem. Soc., 2146-54 (1928).
- 11 T. Yoneyama, J. Higher Education (Hokkaido Univ.), No. 1, 131-6 (1996).
(<http://hdl.handle.net/2115/29895>)

(24)

Abstract

Rates of acid catalyzed hydrolysis of methyl and ethyl acetates were measured and analyzed as a pseudo-second order reversible reaction, and third order rate constants of the positive and negative reactions were determined. The analysis was carried out using a least square method, where the promotion of initial rate due to heat of solution of the esters was taken into account. The rate constant for ethyl acetate at 25°C was in good agreement with a literature value. For methyl acetate, rate constant of the positive reaction at 25°C was $k_f = (2.31 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$ and that of the negative one $k_r = (1.76 \pm 0.05) \times 10^{-5} \text{ L}^2 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$. The results indicated that in the case of typical reaction systems for methyl acetate more than 10% of the esters were still not hydrolyzed in equilibrium and that an usual perception that is “the reaction proceeds completely in excess of water” was not adequate. A modified experimental method for a pseudo-first order analysis to use in a physicochemical laboratory-experiment is suggested.

Keyword

methyl acetate, ethyl acetate, ester, acid catalyzed hydrolysis, pseudo-second order

(受付日 平成 27 年 9 月 30 日)

(受理日 平成 27 年 11 月 30 日)