HOKKAIDO UNIVERSITY

Title	工業物理化学学生実験　「均一触媒反応の速度判定」　改良の試み
Author(s)	米山, 輝子
Citation	高等教育ジャーナル, 1, 131-136
Issue Date	1996
DOI	https://doi.org/10.14943/J.HighEdu.1.131
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/29895
Type	departmental bulletin paper
File Information	1_P131-136.pdf

Hokkaido University Collection of Scholarly and Academic Papers : HUSCAP

工業物理化学学生実験「均一触媒反応の速度測定」改良の試み

米 山　輝 子

北海道大学工学部

An Attempt to Improve the Laboratory Course of Industrial Physical Chemistry-Measurement of the Rate of a Homogeneous Catalytic Reaction

Teruko Yoneyama

Faculty of Engineering, Hokkaido University

Abstract — An attempt to improve one of the subjects in the Industrial Physical Chemistry Laboratory Course in Hokkaido University was made. In the measurement of the rate of acid-catalyzed hydrolysis reaction of esters, we used methyl acetate or ethyl formate as a substrate instead of ethyl acetate and bromothymol blue as an indicator instead of phenolphthalein. The relative deviation of activation energies obtained was decreased from 29% to 12% and 9% by using methyl acetate and ethyl formate, respectively, instead of ethyl acetate. Some comments about the laboratory course in general are included.

1. はじめに

学生実験は，研究における実験と異なり，限られた時間内に既知の結果を効率よくまた精度よく再現できるものでなければならない。また実験することによって原理をよく理解できるものであることが望ましい。

現在，応用化学科と合成化学工学科の学生は2年後期に「工業分析化学実験」を，また3年前期に「工業物理化学実験」を履修している。著者は1984年４月以来両学生実験に携わってきたが，「工業物理化学実験」において担当したテーマ「均一触媒反応の速度測定」について，上記の考え方に沿って，学生実験としての内容の改良を試みたので報告する。

2. 実験の概要

実験として，酸触媒を用いるエステルの加水分解反応をとりあげる。実験テキストとして使用している教科書（小笠原他　1986）の実験内容はつぎのようなものである。

酢酸エチルを基質とし，希塩酸を触媒として室温～40℃の恒温槽中において加水分解反応を行ない，生成する酢酸の濃度を水酸化ナトリウムによる滴定により測定する。この反応は速度が基質濃度のみに比例する擬1次反応として扱い，(1－反応率)の対数を時間に対してプロットして得られる直線の傾きから擬１次反応速度定数kを求める。さらに，温度を3点変えて実験して得られるk値のArrheniusプロットにより活性化エネル

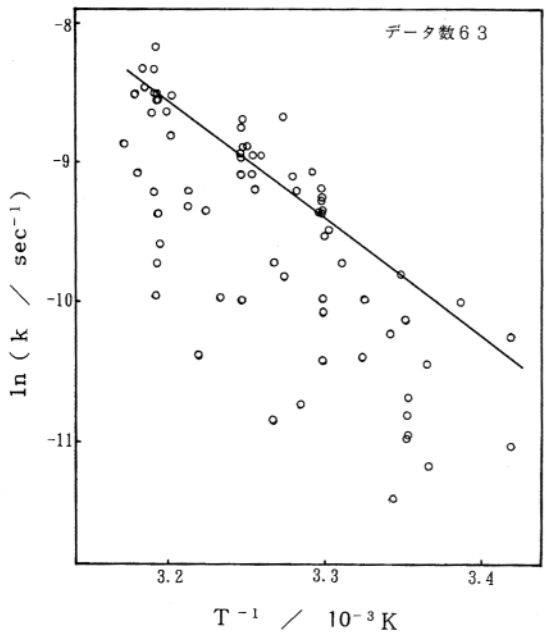

Fig. 1 テキスト（小笠原他 1986）に従った実験結果（酢酸エチルの塩酸触媒加水分解反応のArrheniusプロット）

ギーを算出する。基質初濃度は，測定を終了した系を反応を十分進行させるために24時間以上放置し，生成した酢酸の濃度から求める。

この実験を学生は2-3人のグループに分かれ，1日3時間ずつ3日間にわたって行なう。

3. 反応速度測定における問題点

用いたテキスト（小笠原他　1986）の実験方法における問題点として以下のことが考えられる。

(1)酢酸エチルの水に対する溶解度

1985年度の学生21グループがテキストに従って行なった実験結果（データ数63）のArrheniusプロットをFig.1に示した。図中の実線は活性化エネルギーおよび速度定数の文献データ（Newling他　1936）による回帰直線である。活性化エネルギーの相対偏差は文献値に対して29%である。データは広く分散しており，特に実線の下側に広がっている。

このばらつきの原因は，エステルの水に対する溶解度が小さいためと思われる。25℃における撹拌が重要な要素となり，撹拌を十分にしない場合は速度定数が真の値より低くなると考えられる。

(2)滴定操作

酸濃度が0.5 - 0.7 mol dm^{-3}の酸性溶液をフェノールフタレインを指示薬として0.1 mol dm^{-3}の水酸化ナトリウムで滴定するが，終点に達してもすぐに色のもどりが起こる。これは，加水分解反応が塩基性溶液中では酸性溶液中より非常に速く進むため，酸性溶液が中和されて終点(pH 8 - 10)に達した時点で反応が速く進むことによる。

(3)基質および溶媒の蒸散

40℃でも開放系で反応するために基質および溶媒の蒸散が起こり，濃度の誤差が生じる。この誤差は反応速度定数に影響を与えるだけでなく，反応速度測定に用いた反応液を24時間以上放置した後に滴定して求める基質初濃度では6%程度も誤差を与えた。

4. 反応速度測定方法改良の試み

上の3．に示した問題点を考慮して，次のように実験方法を変更した。すなわち基質として水溶

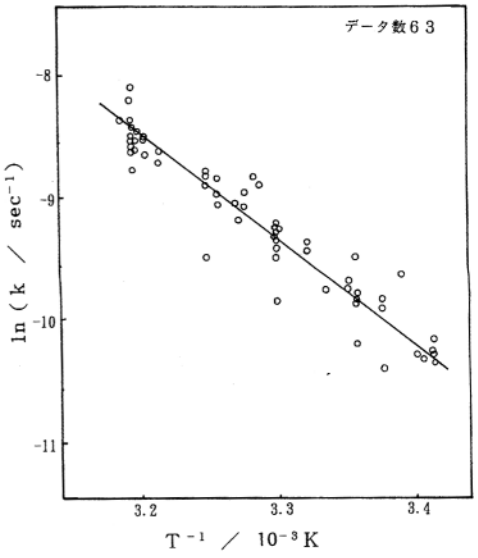

Fig. 2　改良した実験の結果

（酢酸メチルの塩酸触媒加水分解反応のArrheniusプロット）

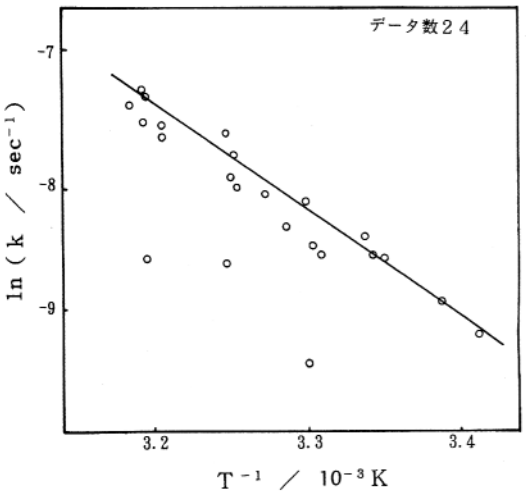

Fig. 3　改良した実験の結果
（ギ酸メチルの塩酸触媒加水分解反応のArrheniusプロット）

性の酢酸メチルを用いる。このときの塩酸触媒濃度はテキストと同様に 0.5 mol dm^{-3} とする。生成した酢酸の量は, 変色域 pH 6 - 7 のブロムチモールブルーを指示薬として水酸化ナトリウム水溶液による滴定から求める。反応液はたえず撹拌することとし, マグネチックスターラーの使用が望ましい。基質初濃度は，基質および共栓付三角フラスコに入れて室温で触媒を 24 時間以上放置した後，生成した酢酸の濃度を滴定して求める。

この方法に従って行なった実験結果（1988 年度，21 グループ）が Fig. 2 である。活性化エネルギーの文献値に対する相対偏差は12%となり，データのばらつきは Fig. 1 より小さい。酢酸メチルでは溶解度が高いために撹拌の影響は少ない。

また Fig. 3 は溶解度の高いギ酸エチルを基質とし, 触媒濃度 0.05 mol dm^{-3}で本法により行なった実験結果（1986 - 1994 年度，8 グループ）であるが, これも酢酸エチルについての結果よりばらつきは小さく，活性化エネルギーの相対偏差は 9% であった。ただしこの反応の速度定数は酢酸エチルの 20 倍以上であるため，触媒濃度を非常に低くしないと測定が困難であり, 自動触媒作用が働いて取り扱いが複雑になる。

5. 応用実験

本法の応用として以下のような種々の実験を行なうことができる。グループごとに内容を変えて実験し, 比較考察して討論することも意義があろう。

(1)基質を変える

ギ酸エチル，酢酸メチル，酢酸エチル，酢酸プロピル，酢酸イソプロピル，酢酸ブチル，プロピオン酸メチル，プロピオン酸エチル，酪酸エチルを基質として用いることができる。ただし，炭素数が大きいと水への溶解度が小さいため, 有機溶媒を用いる必要がある。これは廃液の問題が起こるし, 反応速度は低下するから実験時間内では反応率が低く測定誤差が大きくなる問題が残る。基質による反応速度の違いを検討するためには水溶液中のギ酸エチル，酢酸メチル，酢酸エチルおよびプロピオン酸メチルが適当である。ただしギ酸エチルでは反応が速く, 他のエステルの場合と同一触媒濃度で比較することはできない。

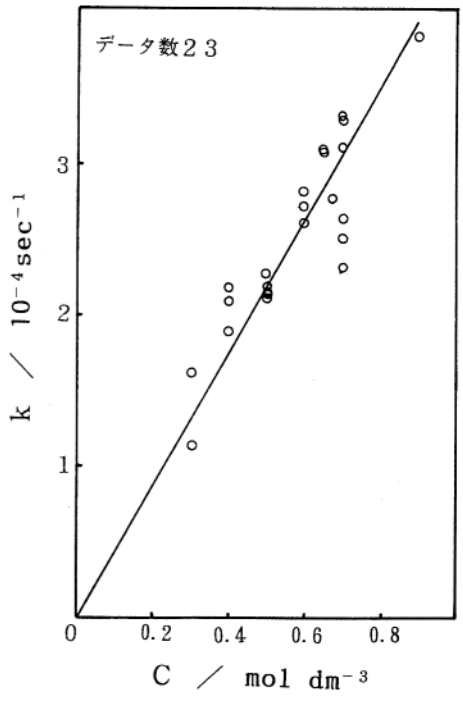

Fig. 4　酢酸メチルの塩酸触媒加水分解反応の 40°Cにおける速度定数 *k* と触媒濃度との関係

(2)触媒を変える

塩酸の濃度(0.3 - 0.8 mol dm^{-3})を変えたり，酸の種類(硝酸および硫酸)を変えることもできる。また水酸化ナトリウム水溶液中でケン化反応を行うこともできる。

Fig. 4 に酢酸メチルについての40℃における速度定数と触媒濃度との関係（1990 - 1992年度，23グループ）を示した。グループごとに触媒濃度を変えて実験して討論することができる。

塩酸の代わりに硝酸を用いても同様の結果が得られるが, 硫酸では第二解離定数が小さいことを考慮して触媒濃度を算出させる。

ケン化反応については基質濃度を酸触媒反応の場合の1/10程度に低くして反応させるので, 水に対する溶解度の小さい炭素数の大きいエステルについても水溶液中で測定できる利点がある。ただし，過剰の酸を加えて逆滴定する操作が加わる。

(3)溶媒を変える

アセトン(50 - 70%)- 水混合溶媒を用いる。溶媒組成の変化による速度定数の変化を溶媒の誘電率から定性的にではあるが考察させる。

6. 考察課題

テキスト（小笠原他　1986）には次の6課題が示されている。

(1)滴定値から速度定数を求める式の誘導
(2)急冷希釈による反応低下率
(3)サンプリング時刻と反応開始時刻が一致しなくてもよい理由
(4)反応系を24時間放置したときの反応率
(5)平衡反応を擬1次反応と近似できる理由
(6)塩基触媒反応との速度および反応機構の比較

これらに加えて, 次のような考察課題を実験内容に沿って与えることができよう。

(a)速度定数および活性化エネルギーの実測値と文献値との比較：文献の読み方を学ぶ。また文献値と比較することにより自分の実験の精度を認識する。実験条件の違うデータを比較検討する。

(b)触媒濃度と速度定数の関係：触媒濃度の速度定数に及ぼす効果を反応機構から推定する。

(c)エステルによる速度定数および活性化エネルギーの違い：反応速度に及ぼすエステルの化学構造の電子的および立体的効果を検討する。

(d)活性化エントロピーの算出およびその値の意味：エントロピーの単位を学ぶ。またその大きさ，正負と反応機構との関係を検討する。

(e)溶媒による速度変化の説明：溶媒の誘電率と活性錯合体の電気的性質との関係を学び, これから反応機構を検討する。

(f)解析法（積分法および微分法）による速度定数の値および精度の違い：両方法の特徴を学び, 精度よい解析方法を検討する。

(g)実験に伴う誤差の原因および改善法：有効数字の取り扱い方を学ぶ。また精度よい実験をするための工夫や他の分析方法の可能性を探る。

7. 学生実験のよりよい指導をめざして

(1)学生実験の目的とその指導

学生実験を行なう目的は次のようなものであろう。

(a)実験操作を習得する

実験以前の基本的なマナー（段取り, 机上の整理，器具の洗浄，記録，後片付けなど）の指導も含め，滴定操作など初歩的な操作についても，徹底的な指導が必要である。

(b)実験内容を理解する

テーマにより理解度は異なるが, 本テーマは理解しやすいようである。それでも実験を終わるころにようやく理解したと言う学生もいた。これは指導者が常に討論しながら実験を行なわせることで改善されよう。さらに本報告で示したように，既知の結果を効率よくまた精度よく再現できる実験を行なえば, データ整理も意欲をもって行なうことになり，理解しやすいと考える。

(c)よいデータを得るために工夫をする

実験をやりっぱなしにしないように, 測定結果

を実験時間内に整理させるよう指導する必要がある。精度の悪いデータしか得られなかった場合，再実験する時間がなければ，少なくともその原因を追及すべきである。逆に，無意味な丁寧さを指摘し，効率よく最善のデータを求める工夫を要求すべき場合もある。

(d)よいレポートを書く

実験を行うだけでは学習効果は十分あげられない。よいレポートを作成することが重要である。これについては次節に詳しく述べる。

(2)レポート作成指導

学生実験のレポート作成の目的は第1にデータを整理し，実験式や理論式を用いて結果を導くことである。高等学校及び大学教養課程における実験レポートは主としてこれを目的としている。さらにこの実験結果を指導者以外の第3者が理解できるような文章にまとめることが第2の目的である。自然科学の分野で書かれる文章及び構成の特徴を学び，卒業論文や学会誌投稿論文を書くための練習とする。専門課程では第1の目的に加えて第2の目的を念頭に入れている。

まず，データの整理に関する指導のポイントを次に挙げる。

(a)有効数字

測定値の有効数字桁数とこれをプロット等の処理を施した結果得られる値の桁数との関係について，プロットの直線性や実験誤差の問題を含めて指導する。また電卓に表示される10桁の数字をそのまま記す無意味さを指摘しなければならない。

(b)単位

単位の省かれた数値については議論できないことを例を挙げて説明する。また非SI単位の排除，正しいSI単位の使い方を指導する。

さて，レポートは一般的に要約，目的，理論，実験方法，結果，考察，結論，参考文献から構成されるとし，これに基づいた指導のポイントを次に挙げる。

(c)論理性

論理の一貫性を要求する。またデータ，計算式，計算結果などの図表や数式のみを羅列せず，文章の中でこれらを説明・誘導させる。記号を定義してから使用させる。さらに科学的・簡潔な表現を心掛けることを目指す。

(d)独立性

実験テキストや教科書とは完全に独立し，これらは引用文献の一つと考えるよう指導する。

(e)図表

学会誌規定に従った表示法に従うことは無論であるが，バランス，美しさ，実験条件の記述などの理解しやすさも要求する。物理・化学量の無次元化及びその表記法にも触れる。

(f)考察

結果となる数値を導いたところで終わりにせず，結果の意味及びその精度を検討し，また結果から結論を導く過程を述べるよう指導する。考察課題を与える場合も試験の答案形式ではなく，全体の論理の流れの中で検討することが望ましい。さらに参考文献の引用のみに止まらず，自分で考えることを尊重したい。

(g)要約

実験の目的や内容をよく理解し，全体の論理性を把握するために要約を書かせることは特に有用である。200 - 400字の文章に必要十分な情報が含まれ，さらに説得力のあるものが望ましい。

本実験課目では他の課目ではなされていない，レポート日および討論日を設けること，並びに要約を書かせることで学習効果をあげている。2テーマについて実験を終えた次の実験日は実験せず，レポートを書いて17時までに提出する。これがレポート日である。学生は十分な時間をかけてレポートを作成できる。指導者はレポートを上記の点に特に注目して添削し，翌日の討論日に学生に返却する。これをもとに学生8 - 12人と討論するので実験の内容の理解を深めることができる。レポートを書く間に生じた疑問について質問・討論できるので学生にも好評である。

余裕がない学生は過去のレポートを写すことも

ある。これを防ぐには，実験内容を各グループで変える，考察課題を変えるなどの方法も考えられる。また徹底的に討論することも有効である。このとき指導者の指摘した点について学生と討論すること，さらにこれを書き直して再提出させることが非常に有効である。工業物理化学実験の６報のレポートを書く間の学生の上達にはめざましいものがある。

最後に，一部の学生実験（例えば合成化学工学実験・有機合成部門）ではすでに行われているが，学生の英語力向上のために英語の実験書を用意するのが望ましいと思う。また要旨を英語で書かせるのも有効であろう。化合物名も英語を使用したい。一般の講義についても，英語で行なってほしいが，少なくとも英語の教科書を使用することは学生の将来にとって有益であろう。

謝辞：長い間ご指導下さった工学部共通講座の工業物理化学講座および理学第二講座の諸先生，特に小笠原正明先生ならびに小泉均先生に厚く御礼申し上げる。

参考文献

小笠原正明，瀬尾真宏，多田旭男，服部英 (1986)「新しい物理化学実験」三共出版

Newling W. B. S. and Hinshelwood C. N.(1936) J. Chem. Soc., 1357-1361