

『反応を、「電子対の動き」の矢印で書く』ことの演習

マクマリー

1.50、1.54、3.58、3.61、4.14、4.15、4.17、4.19、4.35、4.39、5.31、5.45、5.51、
7.11、7.16、7.21、8.13、8.17、8.59。

結果だけを記すのは不可、反応機構を書くこと。

『置換基効果』『酸と塩基』の演習

5.15, 5.16, 5.34, 5.35, 5.54, 10.7, 10.12, 10.39, 10.40, 12.6, 12.37

『反応速度論』の演習

【演習 1】 アセトン中での塩化エチルとヨウ化カリウムとからのヨウ化エチルの生成反応は、それぞれについて一次の二次反応である。それぞれを 0.1 mole/l 用いたときの 60°C での反応速度は $5.44 \times 10^{-7} l^{-1} \cdot \text{mole} \cdot \text{sec}^{-1}$ であった。それぞれを 0.01 mole/l 用いたときの速度を求めよ。

【演習 2】 *N*-クロルアセトアニリド (A) の *p*-クロルアセトアニリドへの変化を、ヨウ化カリウム溶液を加え、遊離したヨウ素をチオ硫酸ナトリウムの標準溶液で滴定して追跡したところ、次の表の結果が得られた。ただし、ヨウ化カリウムは A のみと反応する。この反応の一次反応速度定数 (sec^{-1}) を求めよ。

時間 (hr)	0	1	2	3	4	6	8
0.1 $\text{NS}_2\text{O}_3^{2-}$ (ml)	49.3	35.6	25.75	18.5	14.0	7.3	4.6

【演習 3】 ニトロ安息香酸エチルの水酸イオンによる加水分解で、両者の反応物質の初濃度を 0.05 mole/l とし、15°C で反応を追跡して次の結果を得た。

時間 (sec)	120	180	240	330	530	600
加水分解率 (%)	32.95	41.75	48.8	58.05	69.0	70.35

これより二次反応速度定数を求めよ。

ヒント) 反応速度式は、試薬濃度が変数であるが、それに比例する量を使うことができる。

データ解析のポイント

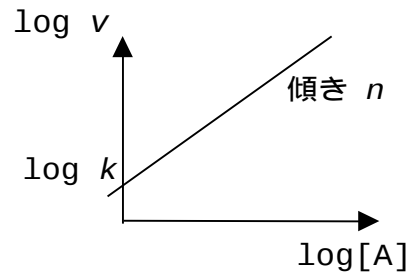
【1】 どのプロットが最も有効か考えて選ぶ。

対数とったり、逆数とったり、、、

例：反応次数が未知で、これを知りたいとき、

$$v = k[A]^n$$

$$\log v = \log k + n \log [A]$$



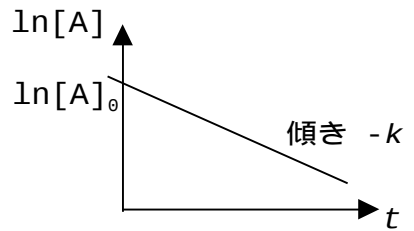
【2】 傾きや y 切片などから、意味を読みとる。

例：一次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A] \text{ を解くと、}$$

$$\ln[A] = \ln[A]_0 - kt$$

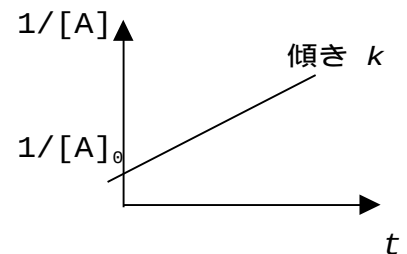
ただし、 $[A]_0$ は初期濃度。



例：二次反応の速度定数を求めるとき、

$$v = k[A]^2 \text{ を解くと、}$$

$$1/[A] = 1/[A]_0 + kt$$



直線に対して最小二乗法解析するのは、関数電卓上で行える。

$[A]$ の代わりに、それに比例する量、例えば滴定値や吸光度、を使うことができる。

演習のヒント (一部): グラフを作って、傾きを出せ。単位をお忘れなく。

演習 2.

一次反応式

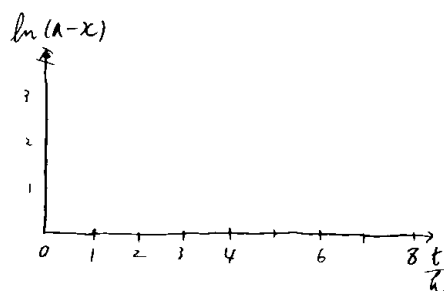
$$kt = \ln \frac{a}{a-x}$$

$$\ln(a-x) = \ln a - kt$$

ここで、 $a-x$ に測定量を使う。

$\ln a$ の傾きから

$$k = \dots\dots\dots \text{ s}^{-1}$$



演習 3.

二次反応速度式

$$\frac{1}{[A]} = \frac{1}{[A]_0} + kt$$

次表からプロットをつく

t	0	120	180	...
$[A]$	0.05	0.0355	0.027	...

この傾きから

$$k = \dots\dots\dots \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

