

# 高校における有機化学実験教材についての一考察 (1)

## エステル化反応の化学平衡

西内豊道・高橋忠義  
(教育学部化学教室) (愛媛県立北条高等学校)

## A Consideration with the Material of Experiment on Organic Chemistry in High School.

### Part 1. Chemical Equilibrium in Esterification.

By

Toyomichi NISHIUCHI

(Laboratory of Organic Chemistry, Faculty of Education, Kochi University)

Tadayoshi TAKAHASHI

(Hōjō High School : Hōjō-shi, Ehime-ken.)

### 序 言

既に先年我が国にもアメリカの CBA, CHEMS, さらにヨーロッパの OECD やソ連の新化学教育プログラム,あるいはイギリスの Nuffield 化学が相ついで紹介され,大いに論議されてきた。CHEMS 化学については既に検討しつくされ,今さら述べるまでもないが,実験を主とし,帰納的方法をとっている点,また内容がより化学的であるという点で米国化学教育界も広く受け入れられているようである。

本邦においても,かねてから新時代に適合した化学教育の改革が強く望まれており,一方現行の学習指導要領も,昭和35年に改定されたが,現在再び改訂をひかえて審議されているようである。その意味で CHEMS 化学は,これをそのままとり入れるにはなお問題があるにしても,参考となる点が極めて多い。

そこで本報では,現在の本邦高校有機化学実験教材を CHEMS 化学と比較対照して問題点を検討し,さらに実験例として本邦高校では,あまり定量的に取り扱われていない化学平衡の概念を,とくに有機化学反応のエステル化反応によって定量的に導き出し,かつその実験の簡易化を試みたので報告する。

### 1. CHEMS 化学と本邦高校有機化学実験教材

昭和42年度より採用されている本邦12社の新版高校化学(B)教科書および CHEMS 化学の実験の手びきに記載されている有機化学実験の項目を比較対照し第1表に示した。(化学Aについては省略した。)

これによると,現行の指導要領では出版社に対し教科書編纂の大巾な自由を与えているが,各教科書の教材内容としてはいずれも大同小異である。従来の生活単元的なものから一步脱却し系統的な学習を初めてとり入れ,有機化合物を構造的な立場から多少説明している点改善のあとが見られるようである。しかし実験教材の面では,内容の程度,事項などは各社それぞれ特色があるが,あ

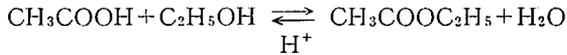
第1表：本邦12社教科書化学（B）およびケムス化学（実験の手びき）における有機化学教材実験  
（○生徒実験・△自由実験）

本邦新編化学 (B) 昭和42年	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	ケムス化学 (実験の手びき)
炭化水素の性質			○										3. 純物質の融解温度 (Pジクロロベンゼン)
有機化合物と無機化合物	○	○											
有機化合物の成分元素を調べる					○				○	○			
融点の測定 (アセトアニリド)						○							
凝固点降下法による分子量測定	△		△										26. 一対のシス・トランス異性体の性質の研究 (マレイン酸とフマル酸)
分子模型を使って構造を調べる	△	△											I マレイン酸からフマル酸への変換
メタンの製法と性質	○	○						○	○				II 2種の異性体の比較
エチレン系炭化水素の付加反応 (プロパン) (ブタン)	○	○	○										
エチレンの製法と性質	△	△		○		△	○			△			
アセチレンの製法と性質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
エチルアルコールの性質 (ヨードホルム)	○			○					○	○			
エチルエーテルの性質	○			○			○	○					28. 炭化水素およびアルコールの二・三の反応
アセトン											○		I 炭化水素の反応 (シクロヘキサン・シクロヘキセン・ペンセン・トルエン)
メチルアルコールの検出	△												II アルコールの反応
ホルムアルデヒドの生成と性質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	a エタノール
アセトアルデヒドの生成と性質	○	△	○			○	○						b メタノール
ギ酸の性質 (還元性)						○							c 三つの異性体ブタノールの反応と比較
酢酸の製法と性質				○					○				
酢酸エチルの生成と加水分解	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
いろいろなエステルの製法	△							△				△	
石炭の乾留								○		○			
水性ガスの発生			△										
ベンゼン								○					
有機化合物中のハロゲンの検出				○									29. 有機酸の誘導体の合成
ブロムベンゼン				○									I 酢酸エチルの合成
フェノールの性質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	△ エステルの精製と収量
サリチル酸の性質	○	○						○	○				II アセトアミドの合成
サリチル酸メチルの生成と性質			△	○									△ アミドの精製と収量
アセチルサリチル酸の生成と分解	△	△		○									
ニトロベンゼンの合成と性質	○	○	○	○			○	○	○	○	○	○	
アニリンの合成と性質	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	
アニリンブラックの合成	○		△		○			○				○	
アゾ染料	○	△	○		○	○	○	○	○	○		○	
建染染料 (インジゴ)				○	△			○	○				
媒染染料 (アリザリン)				△					○				
アセトアニリド								△					
フェノールフタレインの合成	△		△		○							△	
フルオレセインの合成	△												△
油脂について	△	○							○	○			
乾性油によるヨウ素の吸収	○		○						○				
乾性油・不乾性油	△	△							○				
石けんの製造と性質	○	○		○			○	○	○	○	○	○	
合成洗剤の生成と性質	△	○	○								○		
コロイド溶液の性質 (透析・チンダル)	○	○	○	○		○			○	○	○	○	
コロイドの凝析とその保護	○	○			○	○			○	○	○	○	
吸着					○	○			○	○	○	○	△自由実験

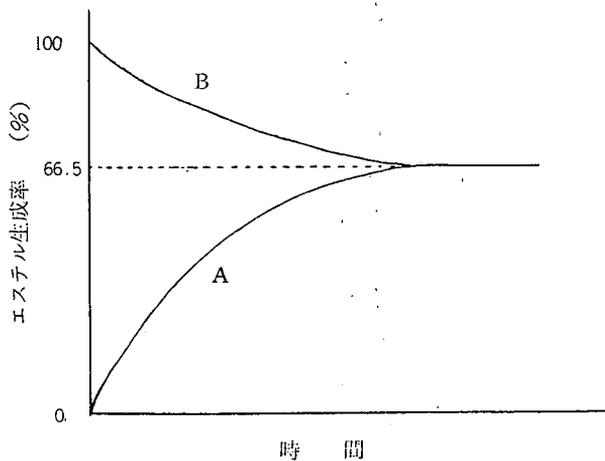


れていない。説明があっても、生徒が見たことがないようなアンモニア合成のところでいきなり出されており、また実験にしても殆んどが平衡移動の実験だけである点などが、化学平衡の概念を理解しにくくしている理由の一つと考えられる。そこで有機合成反応中重要な反応であるエステル化反応の簡易化を試み、これによって平衡状態を説明し、かつ平衡定数を求めた。

## 2. 1 原 理

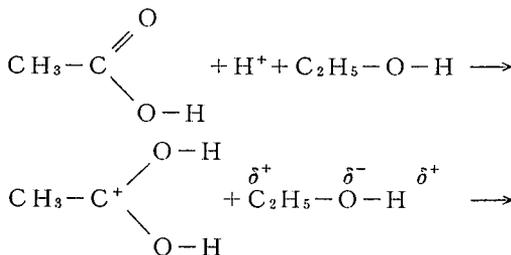


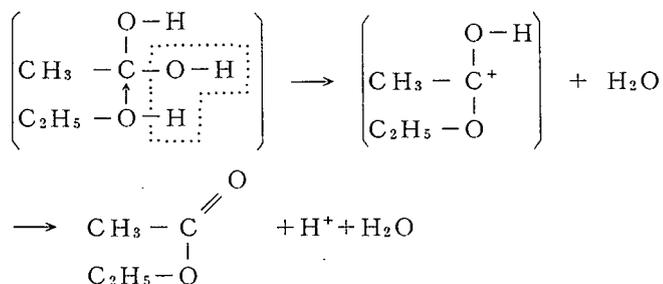
この反応は化学平衡の研究において歴史的に著名なものであり、かつ液相内における化学平衡の典型的な実例である。酢酸と無水エタノールとに硫酸または塩酸を加え加熱反応させると、第1図のA曲線のようにエステルが生成するが、66.5%のエステルが生じたところで反応は停止する。生成したエステルと水とが反応して原系に移行する方向の反応がおこるからである。したがって酢酸エチルとこれと同モル数の水とを同じ条件で反応させた場合も同様に加水分解がおこり、エステル量はB曲線のように減少するが、やはり66.5%のところで反応は停止してしまう。実際は加水分解反応の速さと、エステル生成反応の速さが等しくなっているのであるが、この可逆反応の平衡の程度は  $K = \frac{[\text{エステル}][\text{水}]}{[\text{有機酸}][\text{アルコール}]}$  で示すことができる。すなわち酸およびアルコールがそれぞれ $\frac{1}{2}$ モル、エステルおよび水がそれぞれ $\frac{1}{2}$ モルのところで平衡になることが知られているので、平衡定数  $K=4$  となる。



第1図 エステルの生成反応と加水分解反応と化学平衡

エステル化反応は主として酸を触媒として用いる。酢酸とアルコールだけを長時間加熱しても殆んど反応は起らない。すなわち反応はまず加えた酸触媒の  $\text{H}^+$  が酢酸に付加することから始まる。





この一連の式を逆にたどると、 $\text{H}^+$  を触媒にしたエステルけん化の反応機構になる。

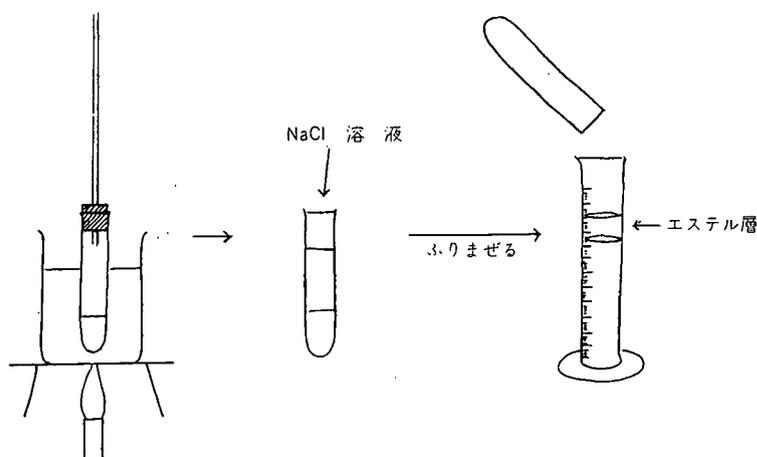
## 2. 2 実験方法

〔薬品・器具〕

水酢酸，エタノール，硫酸，塩化ナトリウム，酢酸エチル（何れも1級試薬），試験管（径2.9 cm），コルク栓，メスシリンダー（50 ml），ピペット（2, 10 ml），水浴，ガラス管（80 cm），温度計，ビーカー，恒温槽，ストップウォッチ

〔操作〕

第2図に示すように大型試験管にエタノールと酢酸をピペットでとり，触媒の濃硫酸を加え，直ちに空冷管をつけ，よくふりまぜて水浴に浸し，所定の温度，時間で反応させる．反応後急冷して，これに塩化ナトリウム水溶液を添加し，よくふりまぜる．つぎにこれをメスシリンダーに移しこみ，しばらく静置して上層のエステルの容積を読みとる．

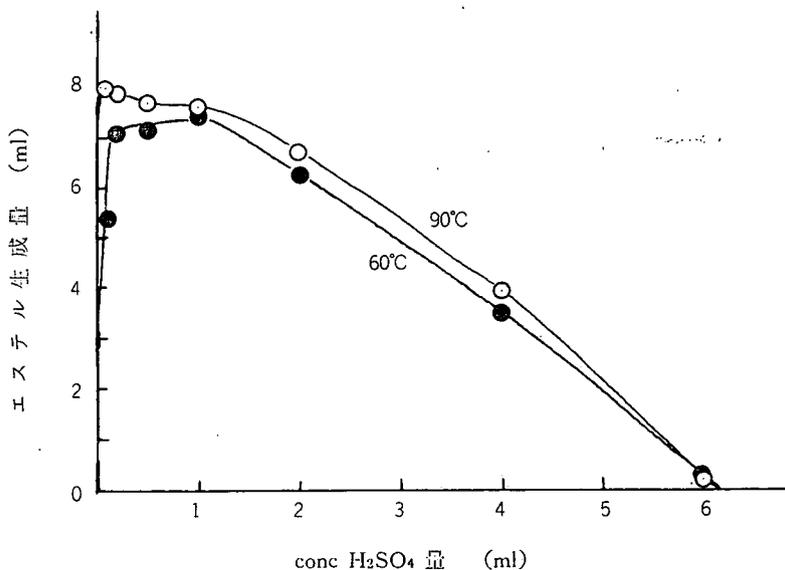


第2図 実験方法

## 2. 3 結果と考察

### 2. 3. 1 濃硫酸量とエステル生成量との関係

結果は第3図に示した．これによると，この実験条件では，硫酸触媒を加えない場合は全くエステル層が認められず，少量の存在で急にエステル化反応が進行するが，1 ml 程度まではほぼ一定のエステル生成量を示す．しかし硫酸量が多くなるにつれてエステル層が減少し，6 ml を越えると全く生じなかった．これは水溶性の硫酸エチルが生成してエタノールを消費し，酢酸エチルが生成しないためと考えられる．したがって以後の実験では，硫酸触媒は 0.5 ml を用いることにした．



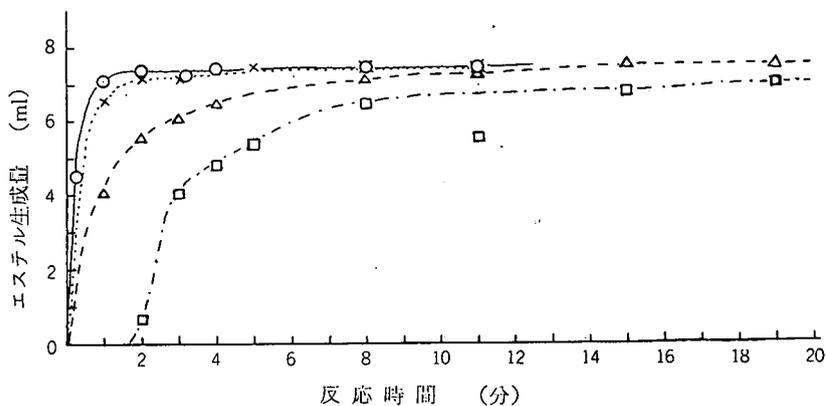
第3図 濃硫酸の量とエステル生成量との関係

CH<sub>3</sub>COOH 6 ml  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 6 ml  
 反応時間 6分  
 S-NaCl 25 ml

### 2. 3. 2 反応時間とエステル生成量との関係

結果は第4図に示した。これによると30°Cにおけるエステル化はゆるやかに起り、約10分位で完了するが、高温になるにつれて比較的短時間で平衡状態に達して、当然のことながら平衡状態に達するまでの時間(反応速度)は反応温度によって相異なることが理解できる。しかし反応を長時間続けると、いずれも同一収量のエステル層が得られるので、平衡定数が反応温度に関係しないことも理解できると同時に、比較的低温での実験が可能であることを示している。

このように第4図のグラフによって、エステル化反応の平衡状態を簡単に理解させることができる。

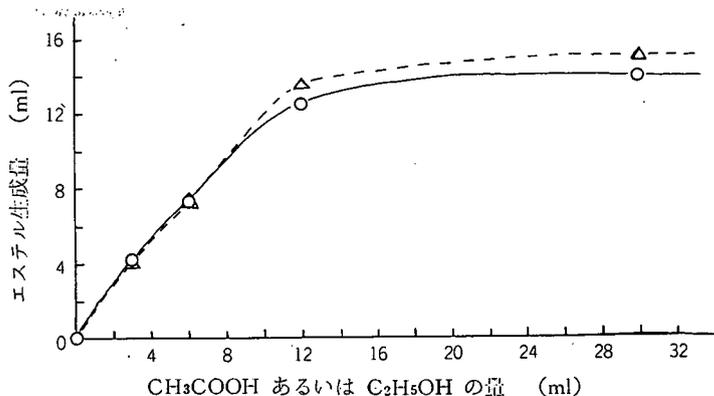


第4図 反応時間とエステル生成量との関係

CH<sub>3</sub>COOH 6 ml —○— 90°C  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 6 ml …×… 60°C  
 S-NaCl 25 ml —△— 45°C  
 conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 ml —□— 30°C

### 2. 3. 3 エタノールおよび酢酸量とエステル生成量との関係

酢酸およびエタノールを種々の割合で反応させ、平衡に達した時のエステル生成量を求め第5図に示した。



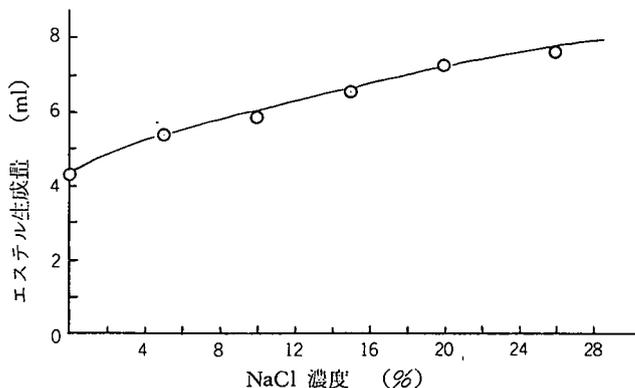
第5図 酢酸およびエタノールの量とエステル生成量との関係  
 CH<sub>3</sub>COOH } 6 ml    —○— CH<sub>3</sub>COOH 一定 (6 ml)  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH } 6 ml    …△… C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 一定 (6 ml)  
 S-NaCl    25 ml  
 反応時間    20分

それによると酢酸あるいはエタノールの過剰量が多くなると、上層のエステル量が多くなり、エタノール 6 ml が 100% 反応したと仮定したときの理論値 10.08 ml よりも著しく大きくなっている。これは下層が飽和塩化ナトリウム水溶液のため、未反応の酢酸やエタノールおよび硫酸などが溶けきれず、上層のエステル層に混入してくるためと考えられる。

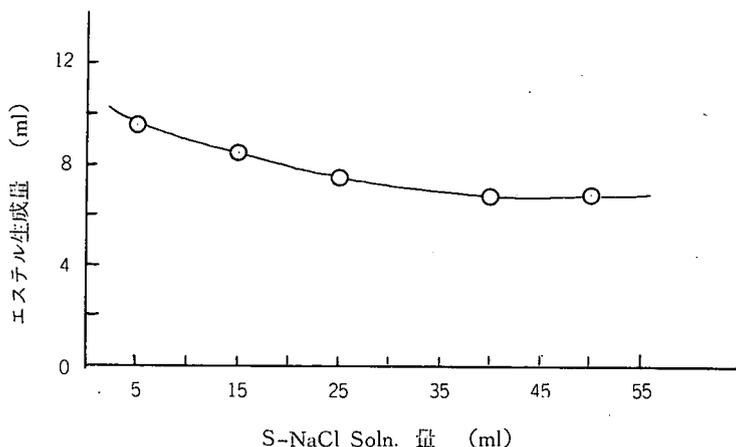
### 2. 3. 4 NaCl 量とエステル生成量との関係

第5図に示すように上層のエステル中に不純物が混入し理論値よりも多少大きくなるので、これを抑制するための NaCl の適当な使用量を検討した結果を第6図および第7図に示した。

第6図は NaCl 水溶液の濃度による上層の容積の変化を示しているが、エタノール 6 ml、酢酸 6 ml の反応によるこの反応条件でのエステル生成理論容積値は約 6.64 ml である。したがってこ



第6図 NaCl 濃度とエステル生成量  
 CH<sub>3</sub>COOH } 6 ml  
 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH }  
 conc H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 ml  
 反応温度 90°C  
 反応時間 20分  
 NaCl 25 ml



第7図 飽和 NaCl 添加量とエステル生成量との関係

CH <sub>3</sub> COOH } C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH }	6 ml
conc H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.5 ml
反応温度	90°C
反応時間	20分

のグラフより15~16%の NaCl 溶液 25 ml をとると理論値に近い容積が得られる。また第7図では、飽和 NaCl 溶液量と上層の量との関係を示したが、この反応条件では、飽和 NaCl 溶液約40 ml と混合し、ふりまぜると理論値に近い容積がエステル層として分離されることがわかる。

#### 2. 4 結 論

本実験により、エタノール 6 ml (0.103 mol) と酢酸 6 ml (0.105 mol) に、触媒として濃硫酸 0.5 ml を加え、90°Cで20分間エステル化反応を行い、ついで15% NaCl 水溶液 25 ml または飽和 NaCl 溶液 40 ml を添加し、よくふりまぜた後静置し、上層の容積を読みとり、これから比較的理论値 (4.0) に近い平衡定数を算出することができる。すなわち前式に、平衡状態におけるそれぞれのモル数を入れると

$$K = \frac{0.069 \times 0.069}{0.036 \times 0.034} = 3.9 \quad (\text{但し, CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 \text{ および H}_2\text{O} \text{ のモル数は第6図あるいは第9図より } \frac{6.61 \times 0.92}{88} = 0.069 \text{ mol})$$

となる。

以上有機合成反応中重要な基本的反応の一つであるエステル生成反応の発展的取り扱いとして、化学平衡の概念を実験的に把握させる簡易法を検討したのであるが、従来この問題はやゝ重要視されていない懸念があった。化学平衡の具体的な現象を追求することは、平衡移動を説明するまえに必要なことであろう。エステル生成反応における化学平衡定数そのものには問題があるが、具体的に平衡反応を追究するには、本法は試薬、器具、操作、計算など非常に簡便で、高校における基礎理論と有機化学実験の組み合わせ法として内容的にも適当な教材と考えられる。

(本研究は昭和42年2月、日本化学会中国四国地区化学教育研究協議会において講演発表したものである。)

#### 文 献

- 1) 奥野久輝, 白井俊明, 塩見賢吾, 大木道則共訳, ケムス化学, 303 (1963); ケムス化学実験の手びき, 67 (1963) 共立出版
- 2) 奥野久輝他共訳, ケムス化学, 143 (1963), ケムス化学実験の手びき, 41 (1963), 共立出版

(昭和43年8月6日受理)