

示している。平衡に達するのに約 120分かかっており、生成のグラフとは大きく違っている。

各温度における平衡定数を計算すれば次の表2のようになる。

表2 平衡定数

温度℃	70 (I)	60 (II)	50 (III)
平衡定数K	3.16	2.45	2.00
log K	0.4997	0.3892	0.3010

K の理論値 (化学便覧による)

$$K_c = 3.76 \quad (76.3^\circ\text{C})$$

酸とアルコール当量するとき

平衡定数が温度が低くなるにつれて、小さくなっていることから考えて、酢酸とエタノールから酢酸エチルの生成する反応は吸熱反応であることがわかる。

logKを絶対温度Tの逆数 1/T に対してグラフ化すれば図4のように直線になる。

この傾きは、次の(1), (2)式により導かれる(3)式の傾き $-\Delta H / R$ の値に相当する。

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad (1)$$

$$\Delta G = -R T \ln K \quad (2)$$

$$\ln k = -\frac{\Delta H}{R} \cdot \frac{1}{T} + \frac{\Delta S}{R} \quad (3)$$

ΔH の温度変化が比較的小さく、温度範囲が余り広くない限り、(3)式のグラフは図4のようにほとんど直線になる。

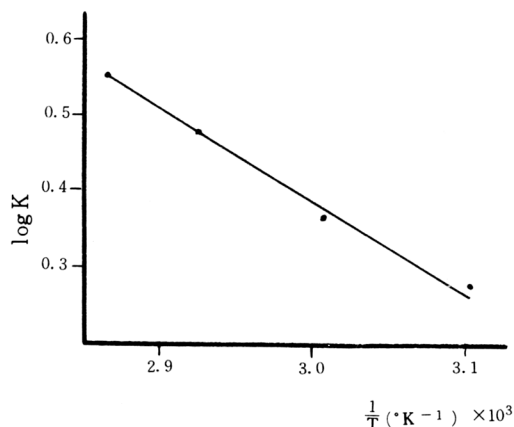


図4 反応温度と平衡定数

図4のグラフから ΔH と ΔS の値を求めると

$$\Delta H = -5.92 \text{ KCal/M}$$

$$\Delta S = -2.38 \text{ KCal/}^\circ\text{K}$$

となり吸熱反応であることがわかる。

高等学校ではエステル化反応の触媒に濃硫酸しか使っていないが、濃塩酸でも触媒作用があることを実験的に確かめ、共通したイオンとして H_3O^+ が触媒の働きをすることを理解させるために、塩酸の場合の生成条件を探した。また、代表的な可逆反応の例として、温度変化による平衡定数の変化を測定し、それより ΔH および ΔS の値を求めた。