

化学グランプリ 2017

二次選考

解答例と解説

主催

「夢・化学 - 21」委員会

日本化学会

共催

科学技術振興機構 (JST)

高等学校文化連盟全国自然科学専門部

筑波大学

茨城県

つくば市

後援

文部科学省

経済産業省

茨城県教育委員会

協賛

TDK(株)

協力

日本発明振興協会

出題のねらい

今回の化学グランプリ二次選考では、二種類の時計反応の実験を通して、化学反応の機構や化学反応速度について考えてもらうことにした。

いわゆる時計反応は、一定の誘導期間の後、いくつかの化学種の濃度の急激な変化によって特徴付けられる特有な化学現象として知られている。例えば、最も有名な時計反応のひとつは、亜硫酸水素イオンと過剰のヨウ素酸との反応（ランドルト反応）であるとされる。この反応ではヨウ素が生成するが、亜硫酸水素イオンが存在する間は、還元されてヨウ化物イオンに変換される。しかし亜硫酸水素イオンが使い果たされると、ヨウ素が残存することによる呈色が見られるようになる。デンプンが存在する場合には、誘導期間の後、突然暗青色となる。一般的な時計反応において、限定反応試薬（上記の亜硫酸水素イオンに対応）の量が当初から存在する化学種の初期量に比べて少ない場合、誘導期間は反応の律速過程に含まれる試薬の初期濃度が増えると短くなる。さらにこのような状況では、誘導期間の長さは限定反応試薬の量に比例する。つまり、誘導期間が一つの試薬の初期濃度に比例するなら、その試薬が限定反応試薬であり、律速段階に含まれない。

鉄(Ⅲ)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応では、二つの無色の溶液を混合すると、混合物は直ちに紫色になる（濃度によってはかなり薄い）。この溶液は次第に色が薄くなって無色になり、一定時間ののち突然暗青色になる。この反応系には、他にチオ硫酸イオンやデンプンが含まれており、どの化学種が限定反応試薬としてはたらいっているか、また、反応速度はどのように解析できるか、実験をとおして考えてもらえたのではないかと思う。

ハロゲン化アルキルの反応では、水酸化ナトリウム溶液中で置換反応がおきる。反応が進行するにつれて、溶液の pH が変化してゆき、プロモチモールブルー指示薬の変色域前後で、色の変化が分かる。ただし、置換反応の進行しやすさはハロゲン化アルキルの構造により中間体が有利に存在できるかは、溶媒の極性にも依存することから、これらの条件に応じて、反応速度が大きく異なるものとなる。こちらの実験をとおして実感できたものと思う。

化学グランプリ（特に二次選考）は、なんといっても化学の知識と技能を競うイベントだといえよう。一次選考を突破して二次に進出する生徒さんであれば、いろいろ勉強したり実験したりして身につけているものも多いと思われる。一方で「初見だと色の変化のタイミングがわかりづらい」とか「何秒で変化するか前もってわかってないと戸惑う」とか「本当に上手くいっているかわからない」とか、いうこともあったかも知れないが、そのようなことは初めての実験では当たり前のことであるし、そういう経験こそが次に生きてくる。今回の実験では、この色の変化が起こるところが最大の見せ場だったのではないかと思う。生徒自身が初めて自分の実験で目にするとき、「おおっ、本

当に色が変わった」みたいな感動があるように思う。定性的（色の観察）から、さらに定量的（時間計測，数値データ処理）に，そして反応速度や反応機構へと，化学的に深く掘り下げて考察して欲しいと願っている。

問1 各反応の速度や各化学種の量的関係に注意して，空欄「あ」～「し」にあてはまる記号（(i)～(iii)およびA, B, T, L, U, I, S）を答えなさい。なお，同じ記号を複数回答えてもよい。

【解答例】

あ (i)	い T	う (ii)
え (iii)	お A	か B
き L	く (ii)	け L
こ (i)	さ T	し (iii)

【解説】

問2でも式(ii)などが問われるが，物質量増減や反応のタイミングが分かるように，テーマ1での具体的な化学種を記載すると，下記ようになる。式(i)は鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応，式(iii)の呈色反応は，ヨウ素デンプン反応である。

反応開始から視認できる変化が現れるまでの間は，式(i)の反応で生じた化学種T(I₃⁻)が式(ii)の反応によって速やかに消費される。したがって，この間，式(iii)の反応は進行しない。化学種AおよびBの物質量が化学種Lの物質量より十分に多い場合，式(ii)の反応によって化学種L(S₂O₃²⁻)がすべて消費された後も式(i)の反応で化学種T(I₃⁻)が生じる。ここで生じた化学種Tにより式(iii)の反応が初めて進行し，視認できる変化が現れる。

問2 鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応に関わる時計反応において，問題冊子4ページの式(i)～(iii)中の化学種TおよびLに対応するイオンをそれぞれ答えるとともに，式(ii)に対応するイオン反応式を答えなさい。

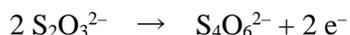
[解答例]

T : I_3^- , L : $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

イオン反応式 : $\text{I}_3^-(\text{aq}) + 2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) \rightarrow 3\text{I}^-(\text{aq}) + \text{S}_4\text{O}_6^{2-}(\text{aq})$

[解説]

チオ硫酸イオン ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) は還元剤としてはたらき $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ を生じる。



この反応式が書けないと反応速度の考察が全くできなくなるので、正解して欲しい。

三ヨウ化物イオン(I_3^-)はデンプンと包接錯体を形成することが知られている。高校の教科書によっては、三ヨウ化物イオンを取り扱っていないものもあり、またヨウ素デンプン反応も、ヨウ素分子が取り込まれる、と記述してあるものが多いが、気づいて欲しい。

問3 実験1の全ての観察結果を記述しなさい。その結果を基に、本実験で精度の良い実験データを得るために注意すべき点を答えなさい。

[解答例]

観察結果としては、混合後一定時間で急激に変色するなど、反応の状況を述べること。注意すべき点としては、試薬や溶液の加え方などの違いが実験結果に反映されることがあるので、用量や混合時の操作を一定にするべく努めること、必ず(比較する対象となる)試料ごとの実験操作の色の変化やその時間などの観察結果を記録することなど。

問4 式(iv)で示した鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応における初期の反応速度 v_0 は、呈色が現れ始めるまでの時間を t_a 、鉄(III)イオンの初濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_0$ 、呈色が現れ始めた時の濃度を $[\text{Fe}^{3+}]_a$ とすると、式(v)のように表すことができる。

$$v_0 = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_a}{t_a} \quad (\text{v})$$

また、式(vi)のように v_0 はチオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ ($[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 > 0 \text{ mol L}^{-1}$) を用いて表すこともできる。

$$v_0 = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a} \quad (\text{vi})$$

v_0 を $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ を用いて表せる理由について説明しなさい。

【解答例】

今回の時計反応の素反応は、



である。呈色はすべての $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ が式②で消費されたときにおこる。このとき反応した Fe^{3+} の物質量は、式①、②から消費された $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ の物質量と等しい。すなわち呈色までの鉄(Ⅲ)イオン濃度変化($[\text{Fe}^{3+}]_0 - [\text{Fe}^{3+}]_a$)は、チオ硫酸イオンの初濃度 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ と等しい。

【解説】

一連の素反応式①～③の化学種のうちから、 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ と等しくなる化学種の濃度変化を見出してほしい。

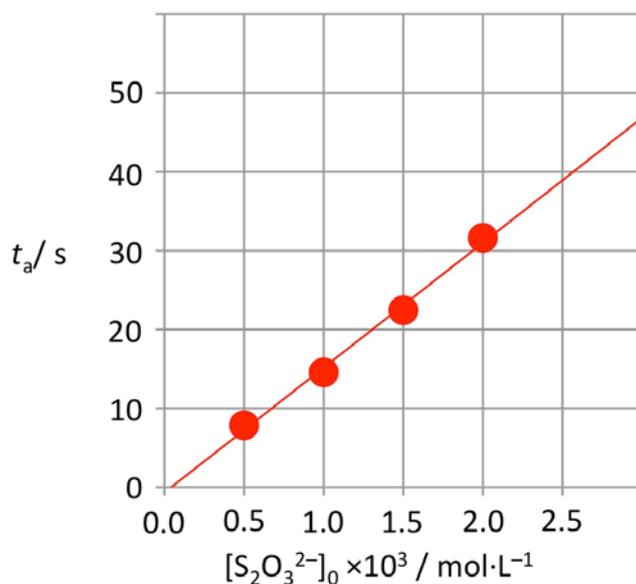
なお、今回の実験では、鉄(Ⅲ)イオン水溶液を加えた直後に、水溶液が薄く紫色に呈色し、徐々に脱色してゆくのを観察できたのではないかと思う。これは①～③式によるものではなく、鉄(Ⅲ)イオンとチオ硫酸イオンから形成される錯イオンによるものである。この錯イオン形成は平衡にあり、反応が進行するにつれその濃度は徐々に低くなる。

問5 表1のデータをレポート用紙に転記し、反応溶液におけるチオ硫酸イオンの初濃度と呈色が現れ始めるまでの時間との関係を表すグラフを作成しなさい。なお、時間を縦軸に、反応溶液におけるチオ硫酸イオンの初濃度を横軸にとること。作成したグラフから v_0 を求めなさい。また、縦軸の切片の値について考察しなさい。

【解答例】

表1

番号	$1.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ + $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	反応溶液におけるチオ硫酸イオンの初濃度 (mol L^{-1})	t_a (s)
①	1.0	0.5×10^{-3}	7.85
②	2.0	1.0×10^{-3}	14.56
③	3.0	1.5×10^{-3}	22.44
④	4.0	2.0×10^{-3}	31.63



グラフから v_0 を求めよ。

直線 $t_a = 15844 [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - 0.6855$ より, $v_0 = 6.31 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$ 。

切片の値について考察せよ。

反応が開始してから, 計時開始までのタイムラグ。

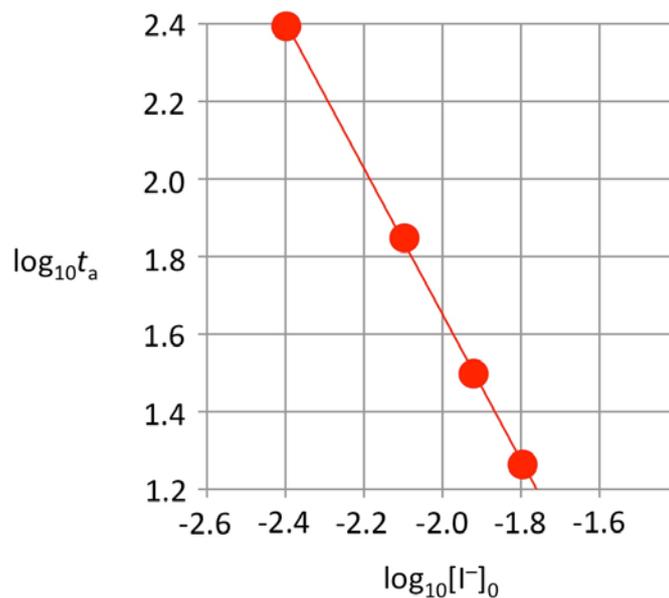
チオ硫酸イオンの初濃度がゼロであれば, 溶液を混合した瞬間に呈色すると考えられるので, 縦軸の切片は本来原点を通るはずである。しかしながら, 原点を除いたデータ点を結ぶと縦軸の切片はゼロとならず, ある数値 (例えば 1 秒) となった。これは, 反応が開始してから, 計時開始までのタイムラグと考えられる。

問 6 表 2 のデータをレポート用紙に転記し, $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ と $\log_{10} t_a$ との関係を表すグラフを作成しなさい ($\log_{10} t_a$ を縦軸に, $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ を横軸にとること)。作成したグラフからヨウ化物イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

【解答例】

表 2

番号	$4.0 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1} \text{ KI}$ $+ 1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 水溶液 (mL)	$\log_{10} [\text{I}^-]_0$	t_a (s)	$\log_{10} t_a$
⑤	2.0 (4.0×10^{-3})	-2.40	247.30	2.39
⑥	4.0 (8.0×10^{-3})	-2.10	70.37	1.85
⑦	6.0 (12×10^{-3})	-1.92	31.42	1.50
⑧	8.0 (16×10^{-3})	-1.80	18.33	1.26



グラフの直線 $\log_{10} t_a = -1.8814 \log_{10} [\text{I}^-]_0 - 2.1121$ の傾きから、反応次数は2である。

【解説】

各番号で異なる条件の初期濃度 $[\text{I}^-]_0$ を設定して、それぞれ t_a の実測値が求まる。このとき縦軸と横軸を常用対数でプロットすると、グラフは直線になる。したがって、横軸 $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ の係数（実際には近い正の整数値）が反応次数となる。

問7 問6のように、 $[\text{I}^-]_0$ と t_a の対数値をプロットすることで、ヨウ化物イオンに関する反応次数が求まる理由を、式を用いて説明しなさい。

【解答例】

与えられた式に、この実験をあてはめると

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]^x [\text{I}^-]^y = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a}$$

となり、対数をとると、次の式に変形できる。

$$\log_{10} t_a = \log_{10} [\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 - \log_{10} k - x \log_{10} [\text{Fe}^{3+}] - y \log_{10} [\text{I}^-]$$

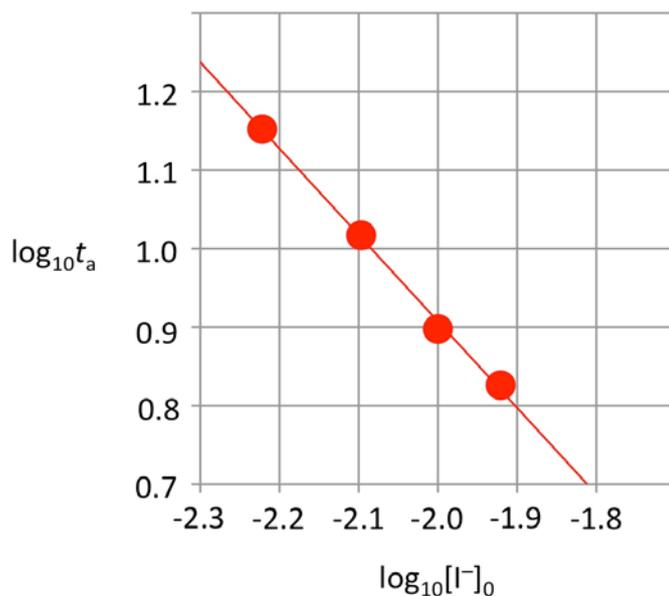
この実験では、鉄イオンおよびヨウ化物イオンの存在量に対してチオ硫酸イオンの存在量が十分に少なく、呈色までの時間における鉄イオン濃度およびヨウ化物イオン濃度の変化はわずかであり、それぞれの初濃度で近似できる。チオ硫酸イオンの初濃度および鉄イオンの初濃度は、ここでのどの実験でも一定であるので、それぞれの項は定数とすることができ、 $\log_{10} t_a$ は $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ に比例し、その傾きから反応次数 y を求めることができる。

問 8 実験 3 のように、鉄(III)イオンの初濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ だけを変化させて、呈色が現れ始めるまでの時間を計測したところ、表 3 に示すデータを得た。問 6 と同様にグラフを作成し、鉄(III)イオンに関する反応次数を整数値として求めなさい。

【解答例】

表 3

$[\text{Fe}^{3+}]_0 (\text{mol L}^{-1})$	$\log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0$	$t_a (\text{s})$	$\log_{10} t_a$
6.0×10^{-3}	-2.22	14.2	1.15
8.0×10^{-3}	-2.10	10.4	1.02
10×10^{-3}	-2.00	7.9	0.898
12×10^{-3}	-1.92	6.7	0.826



グラフの直線 $\log_{10} t_a = -1.1007 \log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0 - 1.294$ の傾きから、反応次数は 1 である。

【解説】

異なる条件の初期濃度 $[\text{Fe}^{3+}]_0$ を設定すると、それぞれ t_a の実測値が求まるはずである。このとき縦軸と横軸を常用対数でプロットすると、グラフは直線になる。したがって、横軸 $\log_{10} [\text{Fe}^{3+}]_0$ の係数（実際には近い正の整数値）が反応次数となる。

問9 実験2のデータをもとにして、鉄(III)イオンによるヨウ化物イオンの酸化反応(式(iv))の速度定数 k を求めなさい。なお、導出過程も示すこと。

【解答例】

$x=1$, $y=2$ として上記の式にデータを導入すれば求められる。

$$v_0 = k[\text{Fe}^{3+}]^x [\text{I}^-]^y = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{t_a}$$

$[\text{Fe}^{3+}]_0$, $[\text{I}^-]_0$, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ が分かっている実験データから k が求まるので、実験2の①～④、実験3の⑤～⑧のいずれのデータを用いれば良い。仮に②のデータを用いると、

$$k \times (1.0 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]) \times (1.8 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}])^2 = 1.0 \times 10^{-3} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}] / 14.56 [\text{s}]$$
$$k = 21.2 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

【解説】

他にも、実験2・問5で作成したグラフの傾きから求める方法がある。

$$t_a = \frac{[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0}{k [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{I}^-]_0^2}$$

より、問5で作成したグラフの傾き (slope) が、 $\frac{1}{k [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{I}^-]_0^2}$ に相当する。

$$k = \frac{1}{\text{slope} [\text{Fe}^{3+}]_0 [\text{I}^-]_0^2}$$

slope = 1.58×10^4 , $[\text{Fe}^{3+}]_0 = 1.0 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$, $[\text{I}^-]_0 = 1.8 \times 10^{-2} [\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}]$ より

$$k = 19.5 (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$$

と求まる。

さらに実験3・問6で作成した $\log_{10} t_a$ 対 $\log_{10} [\text{I}^-]_0$ のグラフからも求められるが、省略する。

問 10 異性体 A～D を用いた実験結果について記述しなさい。また、色が変わったものでは、水溶液の性質（酸性～中性～塩基性）がどのように変化したか答えなさい。

[解答例]

異性体 A 変化なし，変化なし
 異性体 B 変化なし，変化なし
 異性体 C 変化なし，変化なし
 異性体 D 変化あり，塩基性から酸性に

[解説]

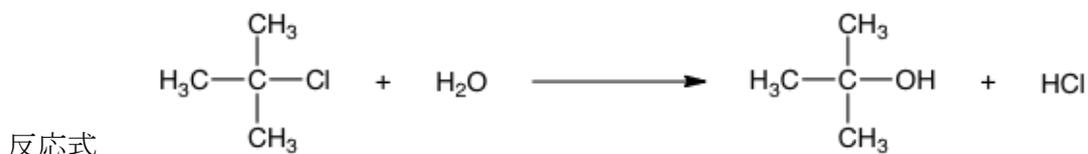
BTB 指示薬（変色域 pH: 6.0-7.6）を用いており、溶液の色が青色から黄色に変化したことから、液性は塩基性から酸性に変化したことがわかる。これは、反応によって水素イオン(H⁺)が生じていることを示している。ここで考えられる反応は、ハロゲン化アルキルと水から、アルコールとハロゲン化水素が生じる反応である。詳細は後述するが、反応した異性体 D（2-クロロ-2-メチルプロパン）では、Cl⁻が脱離して生じた(CH₃)₃C⁺に水が付加し、[(CH₃)₃COH₂]⁺から H⁺が脱離して(CH₃)₃COH を与える。したがって反応が進行するにつれて水素イオン濃度が増大し指示薬の変色域に達することで、ある一定時間の後に色の変化が観察されたのである。

問 11 実験 2 の結果を記述し、その際おこった反応を反応式で示しなさい。

[解答例]

4（反応した異性体 D）

溶媒組成		t_a (s)
反応溶液中の水の総量 (mL)	反応溶液中のアセトンの総量 (mL)	
17.0	3.0	44.21
15.0	5.0	94.62 (実験 1 の結果)
13.0	7.0	283.17

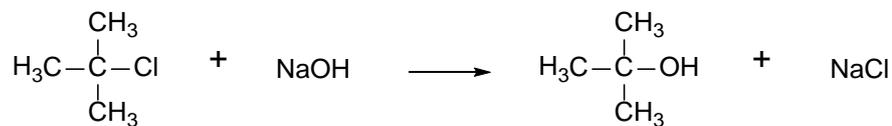


反応が進行した異性体Dは、第三級である 2-クロロ-2-メチルプロパンである。プロトン性溶媒である水の割合が大きいほど反応が速いので、S_N1 反応機構が支持される。

【解説】

反応が進行した異性体Dは、第三級である 2-クロロ-2-メチルプロパンである。溶媒としての水とアセトンと比較したとき、注目すべき違いは、水素結合を形成できる溶媒（プロトン性溶媒）であるか、ということと、溶媒の極性である。アセトンは非プロトン性溶媒であるのに対し、水はプロトン性溶媒で極性も高い。したがって、得られた実験結果からは、溶媒の極性が高くプロトン性溶媒の割合が多いほど反応が速いということがわかる。一般に反応が進行するときの途中の状態（遷移状態）が安定化されると活性化エネルギーが下がり、反応は速くなる。そのため、ここでの中間体を与える遷移状態は分極した状態であると考えられる。

また、用いた試薬の量を考えると、水酸化ナトリウムは異性体Dの半分の量であることがわかる。反応式は、一見下記のように思えるが、これだと反応後は中性であり、問10で異性体Dにおいて反応の液性が塩基性から酸性に変化したことが説明できない。



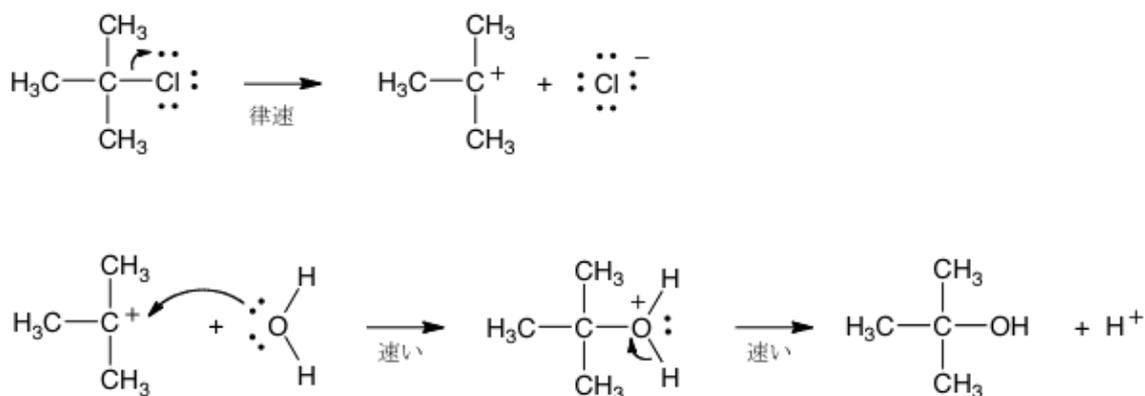
問 12 実験2の結果を踏まえて、反応が進行した場合の反応機構を、反応式を用いながら説明しなさい。

【解答例】

反応式は次のようになる。



また、下記のような、反応機構で進行すると考えられる。



すなわち、Clが脱離して生じた $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ に水が付加し、 $[(\text{CH}_3)_3\text{COH}_2]^+$ から H^+ が脱離して $(\text{CH}_3)_3\text{COH}$ を与える。実験2で、溶媒組成（水：アセトン）が18：2，15：5，10：10となるにつれて、呈色までの時間が長く（反応が遅く）なった。上記の反応機構では、中間体が $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ であり、それを与える遷移状態は分極しているため、プロトン性の極性溶媒（水）の割合が少なくなるにつれ遷移状態の安定化効果が小さくなり、反応速度が遅くなると考えられ、実験結果と矛盾しない。

【解説】

ハロゲン化アルキルと水の反応では、クロロ基がヒドロキシ基に置き換わるため、置換反応と呼ばれる。負電荷を帯びた化学種（求核剤と呼ぶ）が他の分子の原子あるいは原子団と置き換わる置換反応を求核置換反応と呼ぶ。この実験での反応は、水分子の部分的な負電荷を帯びた酸素原子が反応するため求核置換反応である。求核置換反応の反応機構には、主なものとして、一分子求核置換反応（ $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応と略記される）と二分子求核置換反応（ $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応と略記される）がある。この $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応では、Clが脱離して $(\text{CH}_3)_3\text{C}^+$ を生じる段階が律速（反応速度を決める）となっており、反応速度は水の濃度には依存しない。したがって、溶媒組成を変化させた際に、水の濃度が減少したとしても、そのことで反応速度が低下するわけではない。濃度の減少量に対して極端に反応速度が遅くなっている実験結果からも、反応速度の低下は水の濃度減少によるものではないことには気づいてほしい。

一方、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応の遷移状態は、ハロゲン化アルキル分子と水分子が関与した状態であり、分極の度合は $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応の遷移状態にくらべて低い。一般に、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応において水は非常に弱い求核剤であり、水酸化物イオンが存在する場合は水酸化物イオンが求核剤としてはたらく。このとき、プロトン性の極性溶媒は、分極の大きい水酸化物イオンを安定化して反応性を下げてしまう。したがって、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反応とすると、実験結果と矛盾することになる。

加えて実験2の結果も $\text{S}_{\text{N}}1$ 反応機構を支持する。溶媒としての水とアセトンと比較し

たとき、注目すべき違いは、水素結合を形成できる溶媒（プロトン性溶媒）であるか、ということと、溶媒の極性である。アセトンは非プロトン性溶媒であるのに対し、水はプロトン性溶媒で極性も高い。したがって、得られた実験結果からは、溶媒の極性が高くプロトン性溶媒の割合が多いほど反応が速いということがわかる。一般に反応が進行するときの途中の状態（遷移状態）が安定化されると活性化エネルギーが下がり、反応は速くなる。そのため、ここでの中間体を与える遷移状態は分極した状態であると考えられる。反応が進行した異性体Dは、第三級である2-クロロ-2-メチルプロパンである。プロトン性溶媒である水の割合が大きいほど反応が速いので、 S_N1 反応機構が支持される。

問 13 実験 1 で反応しなかった異性体について、分子の構造にも着目して考察しなさいしなさい。

【解答例】

反応が進行しなかったのは、 $(CH_3)_3C^+$ のような安定なカルボカチオンが、異性体A～Cでは生成しなかったためと考えられる。もし同じように異性体A～Cでもカルボカチオンができるとすると、その構造はそれぞれ、 $CH_3CH_2CH_2CH_2^+$ 、 $CH_3CH_2CH^+CH_3$ 、 $(CH_3)_2CHCH_2^+$ となる。ここで、正電荷をもつ炭素原子に結合する原子および置換基を比べると、異性体Aではブチル基と水素原子2つ、異性体Bではエチル基とメチル基および水素原子、異性体Cではイソプロピル基と水素原子2つ、異性体Dではメチル基が3つとなる。異性体Dが他と違うのは、正電荷をもつ炭素原子に水素原子が結合しておらず、炭化水素基（メチル基）が3つ結合していることである。すなわち炭化水素基はカルボカチオンを安定化する効果をもっており、これらが少ない異性体A～Cでは、反応が進行しなかったものと考えられる。

【解説】

メチル基がカルボカチオンの安定化に寄与する要因のひとつに超共役という考え方がある。これは軌道の重なりによって正電荷を分散させて安定化するというもので、正電荷を帯びた炭素原子に結合する炭素原子のもつ結合（メチル基であれば、そのC-H結合）が関与する。この関与が多ければそれだけカルボカチオンの安定性は増し、 S_N1 反応の反応性は上がる。実際、ハロゲン化アルキルの S_N1 反応における反応性は第一級（ほとんど起こらない）<第二級<第三級となる。したがって、少し反応条件や分子構造を変えると、第二級ハロゲン化アルキルでも反応が進行する場合がある。

一方、 S_N2 反応の遷移状態は、ハロゲン化アルキル分子と求核剤分子が関与しており、置換反応がおこる炭素原子のまわりは、混み合っている。このとき、2-クロロ-2-メチル

プロパンのような第三級ハロゲン化アルキルを基質に用いると、3つのメチル基のために立体的な反発が大きくなる。結果、遷移状態のエネルギーは高くなり（不安定化）、反応は進行しにくくなる。実際、 S_N2 反応における反応性は第一級 > 第二級 > 第三級（ほとんど起こらない）である。

解説は以上です。