



酯皂化反应动力学

物理化学实验室



本实验是一个经典的化学动力学实验。化学动力学实验主要是从系统的宏观变量如浓度、温度、压力等出发，研究化学反应的速率，建立反应动力学方程。所有形式的动力学实验从根本上来说是浓度、温度、时间三个物理量的同时测量。

测量反应过程中物质浓度的变化通常采用的是物理化学分析法，它的特点是测定反应系统的某些物理性质随时间变化的数据，这些物理性质应与反应物和产物的浓度有比较简单的对应关系。

本实验测量的是反应系统的电导率随时间变化的数据，这是因为不同离子的相对含量变化导致溶液导电能力发生变化，溶液电导率与反应物和产物浓度就形成了对应的正比关系。



一、实验目的

- 1. 了解化学动力学实验的原理和基本测量方法。
- 2. 理解化学反应动力学方程的意义，掌握动力学实验数据分析方法，了解误差的来源和影响实验结果的主要因素。
- 3. 测定乙酸乙酯皂化反应过程中溶液电导率的变化，计算其反应速率常数。
- 4. 掌握电导率仪的使用方法。



二、实验原理

乙酸乙酯皂化反应为二级反应，若反应物浓度为 c_0 ， t 时刻的浓度为 c ，则根据动力学原理可以得到反应速率系数 k 的表达式为：

$$k_{\text{CH}_3\text{COONa}} = \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{c_0 - c}{c}$$

为了得到在不同时间的反应物浓度 c ，本实验中用电导率仪测定溶液电导率 κ 的变化来表示。这是因为随着皂化反应的进行，溶液中导电能力强的 OH^- 离子逐渐被导电能力弱的 CH_3COO^- 离子所取代，所以溶液的电导率逐渐减小。



在电解质的稀溶液中，电导率 κ 与浓度 c 有正比关系： $\kappa = K \cdot c$ 。式中比例常数 K 与电解质性质及温度有关，而且溶液的总电导率就等于组成溶液的电解质的电导之和。所以

$$\text{当 } t=0 \text{ 时, } \kappa_0 = K_{\text{NaOH}} \cdot c_0$$

$$\text{当 } t=t \text{ 时, } \kappa_t = K_{\text{NaOH}} \cdot c + K_{\text{CH}_3\text{COONa}}(c_0 - c)$$

$$\text{当 } t=\infty \text{ 时, } \kappa_\infty = K_{\text{CH}_3\text{COONa}} \cdot c_0$$

联立上述式子可用 κ 来表达 c_0 和 c ，带入反应速率 k 的表达式中可得：
$$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} = k_{\text{CH}_3\text{COONa}} c_0 t$$

因此，以 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$ 对 t 作图可得到一条直线，从其斜率中即可求得反应速率系数 $k_{\text{CH}_3\text{COONa}}$



电导 G 为电阻的倒数，单位为 S （西门子）。

同样，电导率为电阻率的倒数，单位为 $S \cdot m^{-1}$ 。它们之间的关系为： $\kappa = GK_{\text{cell}}$ 对于电解质溶液，电导率相当于在电极面积为 $1m^2$ ，电极距离为 $1m$ 的立方体中盛有该溶液的电导。测电导率用的电导电极主要部件是两片固定在玻璃上的铂片，其电导池常数可通过已知电导率的标准溶液标定。

本实验使用**DDS-307**型电导率仪直接测定溶液的电导率，用已知电导率的标准**NaOH**溶液来标定所用光亮铂电极的电导池常数。



三、试剂与仪器

- 试剂：新鲜配制的 $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸乙酯溶液， $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **NaOH**溶液
- 仪器：DDS-307型电导率仪，DJS-1型光亮铂电极，大试管，秒表，混合反应器。

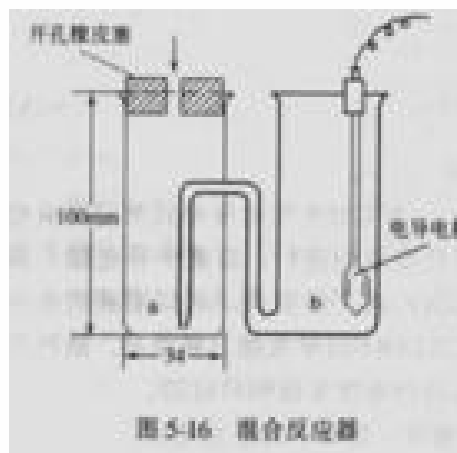


图 5-16 混合反应器





四、实验步骤

1. 调节恒温槽温度为 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 或 $30.0 \pm 0.3^\circ\text{C}$ 。
2. 电导率仪校准：打开仪器电源，把量程选择开关旋到“检查”位置，常数补偿调节旋钮指向“1”刻度线，温度补偿调节旋钮指向“25”刻度线，调节校准调节旋钮，使仪器显示 $100.0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 。
3. 电极常数（即电导池常数）标定：用去离子水清洗电导电极，然后用卷筒纸吸干（注意不要碰电极片）。于大试管中用移液管加入 **25 mL** 去离子水和 **25 mL** $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ **NaOH** 溶液，置于恒温槽内。将电导电极放入大试管中，待溶液恒温后，将量程选择开关旋到 **IV**，调节常数补偿调节旋钮使仪器显示值与标准溶液的电导率值一致。将量程选择开关旋到“检查”位置即得到电导电极的电极常数。



4. 将电导电极插入混合反应器的**b**管中，并用移液管加入 25 mL $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液；用另一移液管吸取 25mL $0.020\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酸乙酯溶液于**a**管中，并用开孔的橡皮塞塞住，置于恒温槽内。
5. 恒温后进行混合，既用吸球自**a**管的橡皮塞孔中鼓入空气，把乙酸乙酯压向**b**管，使其与**b**管内的NaOH溶液瞬间混合，立刻按下秒表开始计时。每隔2—4min测电导率一次，共记录反应时间约为50min。随着反应的进行，测定的时间间隔可适当增加。
6. 测定 $0.010\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 CH_3COONa 溶液的电导率，即为 K_{∞} 。



五、数据处理

- 1. 列表表示不同时间 t 的 K_t , $\frac{K_0 - K_t}{K_t - K_\infty}$ 。
- 2. 以 $\frac{K_0 - K_t}{K_t - K_\infty}$ 对 t 作图, 由所得直线的斜率计算反应速率常数 $k_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ 。

谢谢!

