乙酸乙酯皂化反应动力学研究

禤科材

(中国科学技术大学化学与材料科学学院,安徽合肥 230026)

摘 要 乙酸乙酯的皂化反应是一个二级反应。若起始物浓度相同,则二级反应为纯二级反应。由于体系的电导率与产物中 $\mathrm{CH_3COO^-}$ 的浓度具有明确关系且易于测量,本次实验采用测定电导率的方式获得乙酸乙酯水解过程中浓度与时间变化的关系,并以此获得该反应的速率常数。由于实验数据严重偏离物理实际,活化能通过查阅资料给出。报告同时进行了总结讨论,指出了现有电导法测定速率常数的不足之处,并提供了可行的改进建议。

关键字 二级反应; 电导率; 速率常数; 活化能

The Kinetic Study on Saponification of Ethyl Acetate

Xuan Kecai

(School of Chemistry and Material Science, USTC, Hefei 230026, China)

Abstract The saponification of ethyl acetate is a second-order reaction. If the concentration of the starting material is the same, the second-order reaction is a pure second-order reaction. Because the conductivity of the system has a clear relationship with the concentration of CH₃COO⁻ in the product and is easy to measure, the relationship between the concentration and time during the hydrolysis of ethyl acetate is obtained by measuring the conductivity, and the rate constants of the reaction are obtained. Since the experimental data deviated from the physical reality seriously, the activation energy was from the references. At the same time, the report summarizes and discusses, points out the shortcomings of the existing conductivity method for determining the rate constant, and provides feasible suggestions for improvement.

Keywords second order reaction; conductivity; reaction rate constant; activation energy

1 序言

乙酸乙酯是应用最广的脂肪酸酯之一,是重要的化工原料,在制药工业和有机合成上发挥着 重要作用。乙酸乙酯容易水解,常温下有水存在时,也逐渐水解生成乙酸和乙醇。添加微量的酸

实验日期: 2022 年 10 月 14 日

作者简介: 禤科材(2002-), 男, 学号 PB20030874, 中国科学技术大学本科在读, 专业方向为化学物理

联系方式: 电话 18108064415, 邮箱 ustcxkc@mail.ustc.edu.cn

或碱能促进水解反应。乙酸乙酯的碱性水解与酸性水解最大的差别在于碱性水解是不可逆的。乙酸与乙醇发生可逆反应会生成乙酸乙酯。陈酒味道比新酒香,就是因为酒中少量的乙酸与乙醇反应生成具有果香味的乙酸乙酯。

皂化反应通常指的是碱(通常为强碱)和酯反应,而生产出醇和羧酸盐,尤指油脂和碱反应。狭义的讲,皂化反应仅限于油脂与氢氧化钠或氢氧化钾混合,得到高级脂肪酸的钠/钾盐和甘油的反应。这个反应是制造肥皂流程中的一步,因此而得名。它的化学反应机制于 1823 年被法国科学家 Eugéne Chevreul 发现。皂化反应除常见的油脂与氢氧化钠反应外,还有油脂与浓氨水的反应。

皂化反应在洗涤用品的工业合成等方面十分常见。因此,对皂化反应的动力学研究具有重要的理论意义和实用价值。

2 实验

2.1 实验原理

在碱性条件下,乙酸乙酯可以发生皂化反应,水解成醋酸和乙醇

$$CH_3COOCH_2CH_3 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + CH_3CH_2OH.$$
 (2.1)

这是一个二级反应。当反应物的初始浓度均为 a 时,该反应为纯二级反应。设 t 时刻各生成物的浓度均为 x,则有积分式

$$kt = \frac{x}{a(a-x)}. (2.2)$$

在反应的过程中,不同时刻各物种的浓度难以直接测量,故通过测量溶液的电导率来反应浓度的变化。电导仪采用交流电极,交流频率很快,其发生的电极反应无法持续进行,不会对反应体系物质浓度造成影响。对于电流密度不太大的一般液体体系,溶液中的电流主要由正负离子的运动承担。由于 CH_3COO^- 的迁移率比 OH^- 小,反应过程中体系的电导率值会不断下降。在一定范围内,体系电导率的减少量和 CH_3COO^- 浓度的增加量成正比,则体系电导率与时间具有明确的关系

$$\frac{L_0 - L_t}{t} = akL_t - akL_{\infty}. (2.3)$$

其中, L_0 、 L_t 、 L_∞ 分别是初始时刻、t 时刻、反应完全进行时的电导率。做 $(L_0-L_t)/t\sim L_t$ 图像,通过斜率就可以计算出反应速率常数,再通过截距可以得到反应完全进行时的电导率。测量两个温度下的速率常数,通过 Arrhenius 公式就可以得到反应的活化能 $^{[1]}$ 。

2.2 试剂与仪器

乙酸乙酯(国药集团化学试剂有限公司,AR)、NaOH(片状,国药集团化学试剂有限公司,AR)、邻苯二甲酸氢钾(国药集团化学试剂有限公司,AR)、酚酞(国药集团化学试剂有限公司,AR)。

SevenMulti 型 pH/电导率/离子综合测试仪(Mettler Toledo 国际有限公司)、HK-2A 型超级恒温水水浴(南京南大万和科技有限公司)、CPA2245 型分析天平(Sartorius)、JB-1B 型磁力搅拌器(上海雷磁新泾仪器有限公司)、100~mL 移液管、 $100\mu\text{L}$ 移液枪、100~mL 恒温夹套反应器、50~mL 滴定管、250~mL 锥形瓶、1000~mL 广口瓶、50~mL 烧杯、洗耳球。

2.3 实验方法

2.3.1 NaOH 浓度的标定

称量大约 2 g NaOH 并加入约 100 mL 蒸馏水配制成浓 NaOH 溶液。在 1000 mL 广口瓶中 装入约 900 mL 蒸溜水,在搅拌下逐滴加入浓 NaOH 溶液并测量电导率至 1300~1400 μ S/cm。将配制好的 NaOH 溶液用邻苯二甲酸氢钾和酚酞在室温下滴定,重复三次以上,计算出 NaOH 的准确浓度和后续实验需要的乙酸乙酯体积。

2.3.2 L_0 的测定

精确移取 100 mL 滴定好的 NaOH 溶液于 30°C 恒温夹套反应器中,插入洗净且吸干水的测量电极,恒温 10 分钟,当电导仪上的读数稳定后,每隔 1 min 读取一次数据,测定三个平行的数据。

2.3.3 *L*_t 的测定

使用移液枪所需用量的乙酸乙酯,穿过大口玻璃套,全部放入溶液中,不要遗留在玻璃套的内壁上,以免浓度不准。立即打开电导率仪读数,每隔 10 s 读一次数,持续 35 分钟。

将温度改为 35°C, 重复 2.3.1 节和 2.3.2 节的实验步骤。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

3.1.1 NaOH 浓度的标定

由滴定数据可以算出,NaOH 的浓度为 5.42×10^{-3} mol/L,故每组实验应注入的乙酸乙酯体积为 $51~\mu$ L。

3.1.2 30°C 下的实验结果

在 30.0°C 的条件下,测得 NaOH 的电导率为 1446 μ S/cm。注入 51 μ L 乙酸乙酯后记录数据,可见数据点并不完全分布在一条直线上。以线性相关系数大于等于 0.999 为标准选择数据,用 Mathematica 拟合得到 $(L_0-L_t)/t\sim L_t$ 图像如图 3.1 所示。

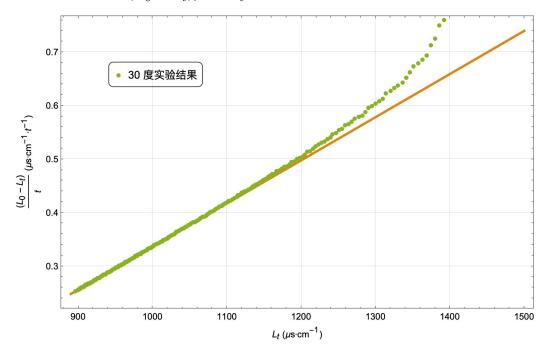


图 3.1: 30°C 下的拟合图像

相应的拟合直线方程为

$$(L_0 - L_t)/t = 8.06 \times 10^{-4} L_t - 0.469.$$
 (3.1)

线性相关系数 $R^2=0.99974$,反应速率常数为 $k=0.14~{
m mol/(L\cdot s)}$,反应完全进行后的电导率为 $L_{\infty}=581~{
m \mu S/cm}$ 。

3.1.3 35°C 下的实验结果

在 34.9°C 的条件下,测得 NaOH 的电导率为 1591 μ S/cm。注入 51 μ L 乙酸乙酯后记录数据。数据点并不完全分布在一条直线上。以线性相关系数大于等于 0.999 为标准选择数据,用 Mathematica 拟合得到 $(L_0-L_t)/t\sim L_t$ 图像如图 3.2 所示。

相应的拟合直线方程为

$$(L_0 - L_t)/t = 5.50 \times 10^{-4} L_t - 0.280. \tag{3.2}$$

线性相关系数 $R^2=0.999675$,反应速率常数为 $k=0.10~{
m mol/(L\cdot s)}$,反应完全进行后的电导率为 $L_{\infty}=703~{
m \mu S/cm}$ 。

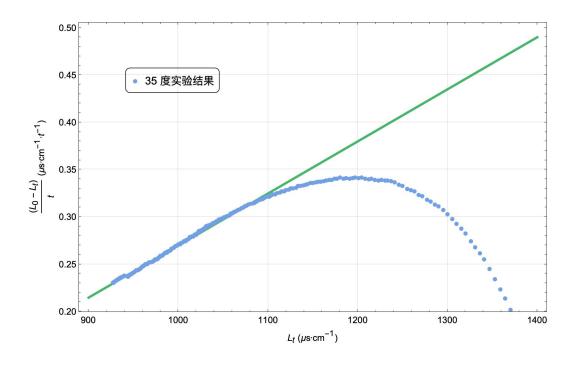


图 3.2: 35°C 下的拟合图像

3.1.4 反应的活化能 E_a

由实验数据可以看出,在本实验中,30度计算得到的反应速率常数大于35度计算得到的反应速率常数,如果直接带入Arrhenius公式,将会得到负的活化能,不符合物理实际。所以不作计算,应当分析实验失败的原因。

查阅资料可知,胡获华和尹力^[3] 用相同方法测得的活化能为 45.10 kJ/mol。

3.2 误差分析

3.2.1 系统误差

- (1)本实验最明显的误差在于 35 度下的反应速率常数竟然低于 30 度下的反应速率常数,这是因为在操作过程中升温时间较长,恒温箱内的温度总是在 34.2-34.5 之间徘徊。这直接导致了导致准确标定、准确移取的 NaOH 溶液在较高温度的条件下与空气接触时间过长,进而发生显著的消耗。这不仅影响了溶液的电导率,还使得溶液 PH 值降低、与乙酸乙酯进行的反应速率减慢,从而发生了实验中的偏差。
- (2)实验原理中假设醋酸钠完全电离。但实际上,由于醋酸是弱酸,醋酸根会发生少量的水解。由于水解现象的存在,电导率与反应进行程度并不是严格的线性关系,因此会对实验结果造成一定的影响。
- (3) 实验中假设起始物浓度相同,将反应化为纯二级反应。但在操作上该条件由于移液枪精度的限制难以精确实现。因此实验得到的曲线会略向混二级反应偏离,造成一定的误差。

- (4)活化能的大小与温度有关。实验采用 Arrhenius 公式计算活化能,忽略的温度的影响,而实际过程中反应温度会在小幅度范围内变化,因此会给实验结果造成一定的误差。
- (5) 观察数据文件可知,仪器在计时时并非每次都是准确的间隔 10 s 进行读数,有少量 11 s 的情况存在。故平均的读数时间间隔略大于 10 s。但在进行数据处理时,默认数据的读数间隔的准确的 10 s,这会带来一定的误差。

3.2.2 偶然误差

- (1) 实验中 NaOH 溶液在存放过程中会吸收空气中的二氧化碳,使氢氧根离子浓度降低,且 生成的碳酸根离子也会对溶液的电导率造成一定的影响。
- (2)实验采用滴定的方式测定 NaOH 溶液的浓度。由于氢氧化钠溶液浓度极稀,因而滴定过程很容易受到空气中二氧化碳的干扰;且由于氢氧根离子浓度低,酚酞的变色也较浅,终点难以准确判断,靠人眼辨别误差较大。
- (3)滴定过程中,部分组别的滴定实验起始时并未将滴定管液面调至 0.00 mL 处。由分析化学实验所学知识可知,滴定管在 20~30 mL 处的示数最为准确。两次连续滴定并未调整液面至 0.00 mL,这将使得最终滴定完成时液面处在 50 mL 附近,此处的读数精准度略低,造成实验误差增大。
- (4)实验中在每个温度下都只进行了一次测量,存在数据偶然性。应多次测量取平均值以减小偶然误差。同时,实验数据处理仅使用两个不同温度下的数据计算反应活化能,误差较大。应当在一系列不同温度下进行实验,用速率常数对温度做线性拟合,以求出反应活化能。

3.3 实验讨论与改进方法

3.3.1 温度对速率常数及活化能的影响

将两次实验的数据作在同一张图中,如图 3.3 所示。由该图像可以看出,随着温度的升高,反应速率常数和反应完全进行时的电导率都会增大。这是因为,温度上升后,反应物分子的平均能量升高,反应物分子更容易越过活化能垒而发生反应,故反应速率加快,速率常数增大;同时,温度升高可以促进电解质的电离,反应生成的醋酸根等弱电解质电离程度增大,故电导率增大。

3.3.2 数据点右侧的向下偏移现象

观察数据图像可以发现,图像右侧的数据点存在向下偏移的现象。

反应初期,体系中刚刚加入乙酸乙酯即开始计时读数。此时乙酸乙酯在反应体系中还未分散 均匀。乙酸乙酯的扩散需要时间,这相当于增大了起始阶段的时间 *t*。纵坐标中 *t* 位于分母,因此 图像右侧的数据点向下偏移。随着时间的推进,乙酸乙酯逐渐混合均匀,图像偏移量逐渐减小。

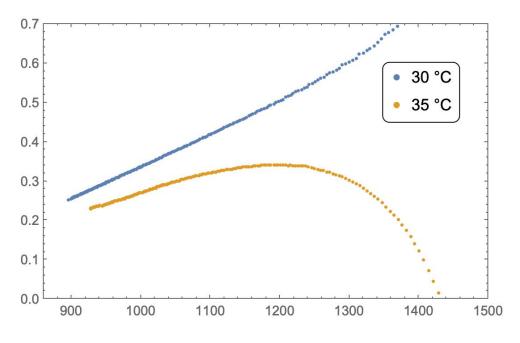


图 3.3: 两个温度下的数据图像

3.3.3 实验方案改进

凌锦龙等人 $^{[3]}$ 在处理实验数据时采用了微元的方法。文献指出,作 $(tL_t-t'Lt')/\Delta t\sim (L_t'-L_t)/\Delta t$ 图也可以得到线性关系,而无需测量 L_0 。同时,文献的误差分析部分指出,由误差传递公式,若将 L_0 的值改变 1%,计算出的速率常数 k 的相对误差高达 7%。因此避免测量 L_0 对实验精度的提高具有重大意义。

4 结语

本实验通过测量反应稳定时电导率的方法得到乙酸乙酯皂化反应这一典型二级反应的反应速率常数和活化能,在30.0°C下,反应速率常数为0.14 mol/(L·s),在34.9°C下,反应速率常数为0.10 mol/(L·s)。数据严重违反物理实际,经分析是由精确标定的NaOH溶液在较高温度的条件下与空气作用过久而导致的电导率下降、PH降低、反应速率减慢等一系列误差所致。

所以,本实验在温度控制方面必须严格把关,不能让 NaOH 在较高温度下和空气作用太长时间,同时容器的密闭程度也应当改进。

参考文献

- [1] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬等. 物理化学(第五版). 上册 [M]. 高等教育出版社, 2006.
- [2] 胡跃华, 尹力. 乙酸乙酯皂化反应速度常数及活化能测定的研究 [J]. 大学化学, 1989(05): 40-45.
- [3] 凌锦龙. 乙酸乙酯皂化反应实验数据处理方法的改进 [J]. 通化师范学院学报, 2005, 026(002): 49-5.

附录 实验数据处理

附录 I 实验数据处理

I.1 NaOH 浓度的标定

实验数据如下表所示。

组别 1 3 m(KHP)/g0.02540.02920.02770.0300V(NaOH)/mL26.3525.00 26.5022.90 $c(\text{NaOH})/(\times 10^{-3} \text{mol/L})$ 5.54 5.435.425.42 $\overline{c(\mathrm{NaOH})/(\times 10^{-3}\mathrm{mol/L})}$ 5.42 0% 相对偏差/% 0.18%0%

表 1: NaOH 浓度标定数据

第一组实验误差较大,故舍去。由 2、3、4 组实验数据计算得到,氢氧化钠溶液浓度为 5.42×10^{-3} mol/L,实验相对偏差均在 0.2% 以内,数据有效。

I.1 L_t 的测定和 k 的计算

由实验数据可以读出,系统稳定在 30.0°C 后,测得 NaOH 的电导率为 1446 μ S/cm。注入 51 μ L 乙酸乙酯后记录数据,可见数据点并不完全分布在一条直线上。以线性相关系数大于等于 0.999 为标准,用 Mathematica 拟合得到 $(L_0-L_t)/t\sim L_t$ 图像如图 4.4 所示。

相应的拟合直线方程为

$$(L_0-L_t)/t = 8.06\times 10^{-4}L_t - 0.469. \tag{I.1}$$

由实验原理可知,拟合直线的斜率即为 ak。其中 a 为反应物初始浓度,k 为反应速率常数。反应物初始浓度均为 5.42×10^{-3} mol/L,故可得反应速率常数为 k=0.14 mol/(L·s)。

由实验原理可知,拟合直线的截距即为 $-akL_{\infty}$ 。故可得反应完全进行后的电导率为 $L_{\infty}=581~\mu\mathrm{S/cm}$ 。

由实验数据可以读出,系统稳定在 34.9°C 后,测得 NaOH 的电导率为 1591 μ S/cm。注入 51 μ L 乙酸乙酯后,以线性相关系数大于等于 0.999 为标准选取 500s 后的数据。用 Mathematica 拟合得到 $(L_0-L_t)/t\sim L_t$ 图像如图 4.5 所示。

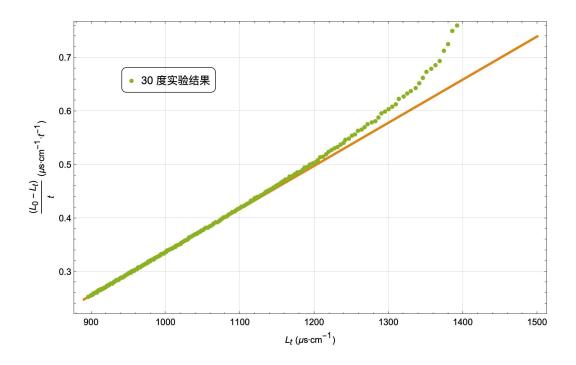


图 4.4: 30°C 下的拟合图像

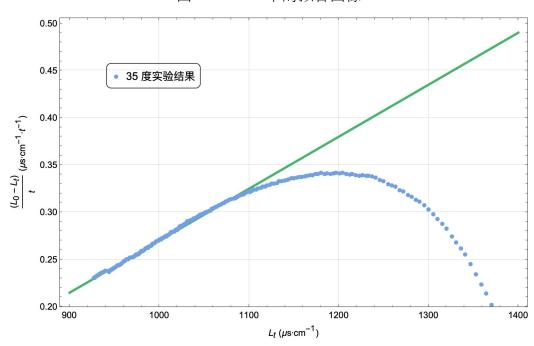


图 4.5: 35°C 下的拟合图像

相应的拟合直线方程为

$$(L_0-L_t)/t = 5.50\times 10^{-4}L_t - 0.280. \tag{I.2} \label{eq:I.2}$$

由实验原理可知,拟合直线的斜率即为 ak。其中 a 为反应物初始浓度,k 为反应速率常数。

反应物初始浓度均为 5.42×10^{-3} mol/L, 故可得反应速率常数为 k=0.10 mol/(L·s)。

由实验原理可知,拟合直线的截距即为 $-akL_{\infty}$ 。故可得反应完全进行后的电导率为 $L_{\infty}=703~\mu\mathrm{S/cm}$ 。

I.2 反应活化能 E_a 的计算

由实验数据可以看出,在本实验中,30度计算得到的反应速率常数大于35度计算得到的反应速率常数,如果直接带入Arrhenius公式,将会得到负的活化能,不符合物理实际。所以不作计算,应当分析实验失败的原因。

物理化学教材 $^{[1]}$ 中有类似的习题,其基本计算过程如下:将 29.75° C 和 35.28° C 的实验数据带入 Arrhenius 公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \tag{I.3}$$

可得

$$\begin{split} E_a &= -\frac{R \ln(k_2/k_1)}{1/T_2 - 1/T_1} \\ &= -\frac{8.314 \times 10^{-3} \times \ln(0.21/0.16)}{1/(273.15 + 35.28) - 1/(273.15 + 29.75)} \\ &= 38 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}). \end{split} \tag{I.4}$$

故该反应的表观活化能为 $E_a=38~{\rm kJ\cdot mol^{-1}}$ 。

附录 II 原始数据记录

表 2: 30°C 溶液电导率数据(每隔 10 s 记录一次)
--------------------	---------------

时间	电导率 $/\mu s \cdot cm^{-1}$	时间	电导率 $/\mu s \cdot cm^{-1}$
Fri 14 Oct 2022 18:00:30	1446	Fri 14 Oct 2022 18:18:38	1042
Fri 14 Oct 2022 18:00:40	1431	Fri 14 Oct 2022 18:18:48	1040
Fri 14 Oct 2022 18:00:50	1423	Fri 14 Oct 2022 18:18:58	1038
Fri 14 Oct 2022 18:01:00	1417	Fri 14 Oct 2022 18:19:08	1036
Fri 14 Oct 2022 18:01:10	1410	Fri 14 Oct 2022 18:19:18	1034
Fri 14 Oct 2022 18:01:20	1405	Fri 14 Oct 2022 18:19:28	1032
Fri 14 Oct 2022 18:01:30	1398	Fri 14 Oct 2022 18:19:38	1031
Fri 14 Oct 2022 18:01:41	1392	Fri 14 Oct 2022 18:19:48	1029

Fri 14 Oct 2022 18:01:50	1386	Fri 14 Oct 2022 18:19:58	1027
Fri 14 Oct 2022 18:02:01	1380	Fri 14 Oct 2022 18:20:08	1025
Fri 14 Oct 2022 18:02:11	1374	Fri 14 Oct 2022 18:20:19	1023
Fri 14 Oct 2022 18:02:21	1369	Fri 14 Oct 2022 18:20:29	1021
Fri 14 Oct 2022 18:02:31	1363	Fri 14 Oct 2022 18:20:39	1020
Fri 14 Oct 2022 18:02:41	1357	Fri 14 Oct 2022 18:20:49	1018
Fri 14 Oct 2022 18:02:51	1351	Fri 14 Oct 2022 18:20:59	1016
Fri 14 Oct 2022 18:03:01	1346	Fri 14 Oct 2022 18:21:09	1014
Fri 14 Oct 2022 18:03:11	1341	Fri 14 Oct 2022 18:21:19	1013
Fri 14 Oct 2022 18:03:21	1336	Fri 14 Oct 2022 18:21:29	1011
Fri 14 Oct 2022 18:03:32	1330	Fri 14 Oct 2022 18:21:39	1009
Fri 14 Oct 2022 18:03:41	1325	Fri 14 Oct 2022 18:21:49	1008
Fri 14 Oct 2022 18:03:51	1320	Fri 14 Oct 2022 18:21:59	1006
Fri 14 Oct 2022 18:04:02	1314	Fri 14 Oct 2022 18:22:09	1004
Fri 14 Oct 2022 18:04:12	1310	Fri 14 Oct 2022 18:22:19	1002
Fri 14 Oct 2022 18:04:22	1305	Fri 14 Oct 2022 18:22:30	1001
Fri 14 Oct 2022 18:04:32	1300	Fri 14 Oct 2022 18:22:40	999
Fri 14 Oct 2022 18:04:42	1295	Fri 14 Oct 2022 18:22:50	998
Fri 14 Oct 2022 18:04:52	1290	Fri 14 Oct 2022 18:23:00	996
Fri 14 Oct 2022 18:05:02	1286	Fri 14 Oct 2022 18:23:10	994
Fri 14 Oct 2022 18:05:12	1282	Fri 14 Oct 2022 18:23:20	993
Fri 14 Oct 2022 18:05:22	1277	Fri 14 Oct 2022 18:23:30	991
Fri 14 Oct 2022 18:05:32	1272	Fri 14 Oct 2022 18:23:40	990
Fri 14 Oct 2022 18:05:42	1268	Fri 14 Oct 2022 18:23:50	988
Fri 14 Oct 2022 18:05:52	1264	Fri 14 Oct 2022 18:24:00	986
Fri 14 Oct 2022 18:06:02	1259	Fri 14 Oct 2022 18:24:10	985
Fri 14 Oct 2022 18:06:13	1255	Fri 14 Oct 2022 18:24:20	984
Fri 14 Oct 2022 18:06:22	1251	Fri 14 Oct 2022 18:24:30	982
Fri 14 Oct 2022 18:06:33	1247	Fri 14 Oct 2022 18:24:40	980
Fri 14 Oct 2022 18:06:43	1242	Fri 14 Oct 2022 18:24:51	979
Fri 14 Oct 2022 18:06:53	1239	Fri 14 Oct 2022 18:25:01	977
Fri 14 Oct 2022 18:07:03	1235	Fri 14 Oct 2022 18:25:11	976
Fri 14 Oct 2022 18:07:13	1231	Fri 14 Oct 2022 18:25:21	975
Fri 14 Oct 2022 18:07:23	1227	Fri 14 Oct 2022 18:25:31	973

Fri 14 Oct 2022 18:07:33	1223	Fri 14 Oct 2022 18:25:41	972
Fri 14 Oct 2022 18:07:43	1219	Fri 14 Oct 2022 18:25:51	970
Fri 14 Oct 2022 18:07:53	1216	Fri 14 Oct 2022 18:26:01	969
Fri 14 Oct 2022 18:08:04	1212	Fri 14 Oct 2022 18:26:11	968
Fri 14 Oct 2022 18:08:13	1208	Fri 14 Oct 2022 18:26:21	966
Fri 14 Oct 2022 18:08:24	1205	Fri 14 Oct 2022 18:26:31	965
Fri 14 Oct 2022 18:08:33	1202	Fri 14 Oct 2022 18:26:41	963
Fri 14 Oct 2022 18:08:44	1198	Fri 14 Oct 2022 18:26:51	962
Fri 14 Oct 2022 18:08:54	1194	Fri 14 Oct 2022 18:27:01	961
Fri 14 Oct 2022 18:09:04	1191	Fri 14 Oct 2022 18:27:12	959
Fri 14 Oct 2022 18:09:14	1187	Fri 14 Oct 2022 18:27:22	958
Fri 14 Oct 2022 18:09:24	1184	Fri 14 Oct 2022 18:27:32	957
Fri 14 Oct 2022 18:09:34	1181	Fri 14 Oct 2022 18:27:42	955
Fri 14 Oct 2022 18:09:44	1177	Fri 14 Oct 2022 18:27:52	954
Fri 14 Oct 2022 18:09:54	1174	Fri 14 Oct 2022 18:28:02	953
Fri 14 Oct 2022 18:10:04	1171	Fri 14 Oct 2022 18:28:12	951
Fri 14 Oct 2022 18:10:14	1167	Fri 14 Oct 2022 18:28:22	950
Fri 14 Oct 2022 18:10:24	1165	Fri 14 Oct 2022 18:28:32	949
Fri 14 Oct 2022 18:10:34	1161	Fri 14 Oct 2022 18:28:42	948
Fri 14 Oct 2022 18:10:45	1158	Fri 14 Oct 2022 18:28:52	946
Fri 14 Oct 2022 18:10:54	1155	Fri 14 Oct 2022 18:29:02	945
Fri 14 Oct 2022 18:11:05	1152	Fri 14 Oct 2022 18:29:12	944
Fri 14 Oct 2022 18:11:15	1149	Fri 14 Oct 2022 18:29:23	943
Fri 14 Oct 2022 18:11:25	1146	Fri 14 Oct 2022 18:29:33	942
Fri 14 Oct 2022 18:11:35	1143	Fri 14 Oct 2022 18:29:43	940
Fri 14 Oct 2022 18:11:45	1140	Fri 14 Oct 2022 18:29:53	939
Fri 14 Oct 2022 18:11:55	1137	Fri 14 Oct 2022 18:30:03	938
Fri 14 Oct 2022 18:12:05	1134	Fri 14 Oct 2022 18:30:13	937
Fri 14 Oct 2022 18:12:15	1132	Fri 14 Oct 2022 18:30:23	936
Fri 14 Oct 2022 18:12:25	1129	Fri 14 Oct 2022 18:30:33	934
Fri 14 Oct 2022 18:12:36	1126	Fri 14 Oct 2022 18:30:43	933
Fri 14 Oct 2022 18:12:45	1123	Fri 14 Oct 2022 18:30:53	932
Fri 14 Oct 2022 18:12:56	1120	Fri 14 Oct 2022 18:31:03	931
Fri 14 Oct 2022 18:13:05	1118	Fri 14 Oct 2022 18:31:13	930

Fri 14 Oct 2022 18:13:15	1115	Fri 14 Oct 2022 18:31:23	929
Fri 14 Oct 2022 18:13:26	1113	Fri 14 Oct 2022 18:31:33	928
Fri 14 Oct 2022 18:13:36	1110	Fri 14 Oct 2022 18:31:44	926
Fri 14 Oct 2022 18:13:46	1108	Fri 14 Oct 2022 18:31:54	925
Fri 14 Oct 2022 18:13:56	1105	Fri 14 Oct 2022 18:32:04	924
Fri 14 Oct 2022 18:14:06	1102	Fri 14 Oct 2022 18:32:14	923
Fri 14 Oct 2022 18:14:16	1100	Fri 14 Oct 2022 18:32:24	922
Fri 14 Oct 2022 18:14:26	1097	Fri 14 Oct 2022 18:32:34	921
Fri 14 Oct 2022 18:14:36	1095	Fri 14 Oct 2022 18:32:44	920
Fri 14 Oct 2022 18:14:46	1093	Fri 14 Oct 2022 18:32:54	919
Fri 14 Oct 2022 18:14:56	1090	Fri 14 Oct 2022 18:33:04	918
Fri 14 Oct 2022 18:15:06	1088	Fri 14 Oct 2022 18:33:14	917
Fri 14 Oct 2022 18:15:16	1085	Fri 14 Oct 2022 18:33:24	916
Fri 14 Oct 2022 18:15:26	1083	Fri 14 Oct 2022 18:33:34	915
Fri 14 Oct 2022 18:15:37	1081	Fri 14 Oct 2022 18:33:44	913
Fri 14 Oct 2022 18:15:47	1078	Fri 14 Oct 2022 18:33:54	913
Fri 14 Oct 2022 18:15:57	1076	Fri 14 Oct 2022 18:34:05	912
Fri 14 Oct 2022 18:16:07	1074	Fri 14 Oct 2022 18:34:15	910
Fri 14 Oct 2022 18:16:17	1072	Fri 14 Oct 2022 18:34:25	909
Fri 14 Oct 2022 18:16:27	1070	Fri 14 Oct 2022 18:34:35	908
Fri 14 Oct 2022 18:16:37	1067	Fri 14 Oct 2022 18:34:45	908
Fri 14 Oct 2022 18:16:47	1065	Fri 14 Oct 2022 18:34:55	907
Fri 14 Oct 2022 18:16:57	1063	Fri 14 Oct 2022 18:35:05	905
Fri 14 Oct 2022 18:17:07	1061	Fri 14 Oct 2022 18:35:15	904
Fri 14 Oct 2022 18:17:17	1059	Fri 14 Oct 2022 18:35:25	903
Fri 14 Oct 2022 18:17:27	1057	Fri 14 Oct 2022 18:35:35	902
Fri 14 Oct 2022 18:17:37	1054	Fri 14 Oct 2022 18:35:45	902
Fri 14 Oct 2022 18:17:47	1052	Fri 14 Oct 2022 18:35:55	901
Fri 14 Oct 2022 18:17:58	1050	Fri 14 Oct 2022 18:36:05	900
Fri 14 Oct 2022 18:18:08	1048	Fri 14 Oct 2022 18:36:15	899
Fri 14 Oct 2022 18:18:18	1046	Fri 14 Oct 2022 18:36:46	896
Fri 14 Oct 2022 18:18:28	1044		

表 3: 35°C 溶液电导率数据(每隔 10 s 记录一次)

 时间	电导率/ $\mu s \cdot cm^{-1}$	时间	电导率/ $\mu s \cdot cm^{-1}$
Fri 14 Oct 2022 16:46:50	1591	Fri 14 Oct 2022 17:05:18	1083
Fri 14 Oct 2022 16:47:00	1586	Fri 14 Oct 2022 17:05:28	1080
Fri 14 Oct 2022 16:47:10	1580	Fri 14 Oct 2022 17:05:38	1078
Fri 14 Oct 2022 16:47:20	1572	Fri 14 Oct 2022 17:05:48	1076
Fri 14 Oct 2022 16:47:31	1563	Fri 14 Oct 2022 17:05:58	1074
Fri 14 Oct 2022 16:47:40	1554	Fri 14 Oct 2022 17:06:08	1072
Fri 14 Oct 2022 16:47:51	1545	Fri 14 Oct 2022 17:06:18	1070
Fri 14 Oct 2022 16:48:01	1536	Fri 14 Oct 2022 17:06:28	1068
Fri 14 Oct 2022 16:48:11	1528	Fri 14 Oct 2022 17:06:38	1066
Fri 14 Oct 2022 16:48:21	1520	Fri 14 Oct 2022 17:06:49	1064
Fri 14 Oct 2022 16:48:31	1511	Fri 14 Oct 2022 17:06:59	1062
Fri 14 Oct 2022 16:48:41	1504	Fri 14 Oct 2022 17:07:09	1060
Fri 14 Oct 2022 16:48:51	1495	Fri 14 Oct 2022 17:07:19	1058
Fri 14 Oct 2022 16:49:01	1486	Fri 14 Oct 2022 17:07:29	1057
Fri 14 Oct 2022 16:49:11	1478	Fri 14 Oct 2022 17:07:39	1055
Fri 14 Oct 2022 16:49:22	1470	Fri 14 Oct 2022 17:07:49	1053
Fri 14 Oct 2022 16:49:31	1464	Fri 14 Oct 2022 17:07:59	1051
Fri 14 Oct 2022 16:49:41	1456	Fri 14 Oct 2022 17:08:09	1049
Fri 14 Oct 2022 16:49:52	1449	Fri 14 Oct 2022 17:08:19	1047
Fri 14 Oct 2022 16:50:01	1441	Fri 14 Oct 2022 17:08:29	1045
Fri 14 Oct 2022 16:50:12	1434	Fri 14 Oct 2022 17:08:39	1044
Fri 14 Oct 2022 16:50:22	1428	Fri 14 Oct 2022 17:08:49	1042
Fri 14 Oct 2022 16:50:32	1421	Fri 14 Oct 2022 17:08:59	1040
Fri 14 Oct 2022 16:50:42	1414	Fri 14 Oct 2022 17:09:10	1038
Fri 14 Oct 2022 16:50:52	1407	Fri 14 Oct 2022 17:09:20	1037
Fri 14 Oct 2022 16:51:02	1400	Fri 14 Oct 2022 17:09:30	1035
Fri 14 Oct 2022 16:51:12	1394	Fri 14 Oct 2022 17:09:40	1033
Fri 14 Oct 2022 16:51:22	1388	Fri 14 Oct 2022 17:09:50	1031
Fri 14 Oct 2022 16:51:32	1382	Fri 14 Oct 2022 17:10:00	1030
Fri 14 Oct 2022 16:51:42	1376	Fri 14 Oct 2022 17:10:10	1028
Fri 14 Oct 2022 16:51:52	1370	Fri 14 Oct 2022 17:10:20	1027
Fri 14 Oct 2022 16:52:03	1364	Fri 14 Oct 2022 17:10:30	1025

Fri 14 Oct 2022 16:52:12	1359	Fri 14 Oct 2022 17:10:40	1023
Fri 14 Oct 2022 16:52:23	1353	Fri 14 Oct 2022 17:10:50	1022
Fri 14 Oct 2022 16:52:33	1347	Fri 14 Oct 2022 17:11:00	1021
Fri 14 Oct 2022 16:52:43	1341	Fri 14 Oct 2022 17:11:10	1020
Fri 14 Oct 2022 16:52:53	1336	Fri 14 Oct 2022 17:11:20	1018
Fri 14 Oct 2022 16:53:03	1331	Fri 14 Oct 2022 17:11:31	1017
Fri 14 Oct 2022 16:53:13	1326	Fri 14 Oct 2022 17:11:41	1015
Fri 14 Oct 2022 16:53:23	1320	Fri 14 Oct 2022 17:11:51	1013
Fri 14 Oct 2022 16:53:33	1315	Fri 14 Oct 2022 17:12:01	1012
Fri 14 Oct 2022 16:53:43	1310	Fri 14 Oct 2022 17:12:11	1011
Fri 14 Oct 2022 16:53:53	1305	Fri 14 Oct 2022 17:12:21	1009
Fri 14 Oct 2022 16:54:03	1300	Fri 14 Oct 2022 17:12:31	1008
Fri 14 Oct 2022 16:54:13	1295	Fri 14 Oct 2022 17:12:41	1006
Fri 14 Oct 2022 16:54:23	1290	Fri 14 Oct 2022 17:12:51	1005
Fri 14 Oct 2022 16:54:33	1286	Fri 14 Oct 2022 17:13:01	1003
Fri 14 Oct 2022 16:54:44	1281	Fri 14 Oct 2022 17:13:11	1002
Fri 14 Oct 2022 16:54:54	1277	Fri 14 Oct 2022 17:13:21	1000
Fri 14 Oct 2022 16:55:04	1272	Fri 14 Oct 2022 17:13:31	999
Fri 14 Oct 2022 16:55:14	1268	Fri 14 Oct 2022 17:13:41	997
Fri 14 Oct 2022 16:55:24	1263	Fri 14 Oct 2022 17:13:52	996
Fri 14 Oct 2022 16:55:34	1259	Fri 14 Oct 2022 17:14:02	995
Fri 14 Oct 2022 16:55:44	1255	Fri 14 Oct 2022 17:14:12	993
Fri 14 Oct 2022 16:55:54	1250	Fri 14 Oct 2022 17:14:22	992
Fri 14 Oct 2022 16:56:04	1246	Fri 14 Oct 2022 17:14:32	991
Fri 14 Oct 2022 16:56:14	1241	Fri 14 Oct 2022 17:14:42	990
Fri 14 Oct 2022 16:56:24	1237	Fri 14 Oct 2022 17:14:52	988
Fri 14 Oct 2022 16:56:35	1233	Fri 14 Oct 2022 17:15:02	987
Fri 14 Oct 2022 16:56:44	1230	Fri 14 Oct 2022 17:15:12	985
Fri 14 Oct 2022 16:56:54	1226	Fri 14 Oct 2022 17:15:22	984
Fri 14 Oct 2022 16:57:05	1223	Fri 14 Oct 2022 17:15:32	983
Fri 14 Oct 2022 16:57:15	1219	Fri 14 Oct 2022 17:15:42	982
Fri 14 Oct 2022 16:57:25	1215	Fri 14 Oct 2022 17:15:52	980
Fri 14 Oct 2022 16:57:35	1212	Fri 14 Oct 2022 17:16:02	979
Fri 14 Oct 2022 16:57:45	1208	Fri 14 Oct 2022 17:16:13	978

Fri 14 Oct 2022 16:57:55	1204	Fri 14 Oct 2022 17:16:23	977
Fri 14 Oct 2022 16:58:05	1201	Fri 14 Oct 2022 17:16:33	976
Fri 14 Oct 2022 16:58:15	1197	Fri 14 Oct 2022 17:16:43	974
Fri 14 Oct 2022 16:58:25	1194	Fri 14 Oct 2022 17:16:53	973
Fri 14 Oct 2022 16:58:35	1191	Fri 14 Oct 2022 17:17:03	972
Fri 14 Oct 2022 16:58:45	1187	Fri 14 Oct 2022 17:17:13	971
Fri 14 Oct 2022 16:58:55	1184	Fri 14 Oct 2022 17:17:23	969
Fri 14 Oct 2022 16:59:05	1180	Fri 14 Oct 2022 17:17:33	967
Fri 14 Oct 2022 16:59:16	1177	Fri 14 Oct 2022 17:17:43	966
Fri 14 Oct 2022 16:59:25	1174	Fri 14 Oct 2022 17:17:53	965
Fri 14 Oct 2022 16:59:36	1171	Fri 14 Oct 2022 17:18:03	963
Fri 14 Oct 2022 16:59:46	1168	Fri 14 Oct 2022 17:18:13	962
Fri 14 Oct 2022 16:59:56	1165	Fri 14 Oct 2022 17:18:23	961
Fri 14 Oct 2022 17:00:06	1162	Fri 14 Oct 2022 17:18:34	960
Fri 14 Oct 2022 17:00:16	1159	Fri 14 Oct 2022 17:18:44	959
Fri 14 Oct 2022 17:00:26	1156	Fri 14 Oct 2022 17:18:54	958
Fri 14 Oct 2022 17:00:36	1153	Fri 14 Oct 2022 17:19:04	957
Fri 14 Oct 2022 17:00:46	1150	Fri 14 Oct 2022 17:19:14	956
Fri 14 Oct 2022 17:00:56	1147	Fri 14 Oct 2022 17:19:24	955
Fri 14 Oct 2022 17:01:07	1144	Fri 14 Oct 2022 17:19:34	953
Fri 14 Oct 2022 17:01:16	1142	Fri 14 Oct 2022 17:19:44	952
Fri 14 Oct 2022 17:01:26	1139	Fri 14 Oct 2022 17:19:54	951
Fri 14 Oct 2022 17:01:36	1136	Fri 14 Oct 2022 17:20:04	950
Fri 14 Oct 2022 17:01:46	1133	Fri 14 Oct 2022 17:20:14	949
Fri 14 Oct 2022 17:01:57	1131	Fri 14 Oct 2022 17:20:24	948
Fri 14 Oct 2022 17:02:07	1128	Fri 14 Oct 2022 17:20:34	947
Fri 14 Oct 2022 17:02:17	1125	Fri 14 Oct 2022 17:20:44	946
Fri 14 Oct 2022 17:02:27	1123	Fri 14 Oct 2022 17:20:55	945
Fri 14 Oct 2022 17:02:37	1120	Fri 14 Oct 2022 17:21:05	944
Fri 14 Oct 2022 17:02:47	1118	Fri 14 Oct 2022 17:21:15	940
Fri 14 Oct 2022 17:02:57	1115	Fri 14 Oct 2022 17:21:25	939
Fri 14 Oct 2022 17:03:07	1113	Fri 14 Oct 2022 17:21:35	938
Fri 14 Oct 2022 17:03:17	1110	Fri 14 Oct 2022 17:21:45	936
Fri 14 Oct 2022 17:03:27	1108	Fri 14 Oct 2022 17:21:55	935

Fri 14 Oct 2022 17:03:37	1105	Fri 14 Oct 2022 17:22:05	934
Fri 14 Oct 2022 17:03:47	1103	Fri 14 Oct 2022 17:22:15	933
Fri 14 Oct 2022 17:03:57	1101	Fri 14 Oct 2022 17:22:25	932
Fri 14 Oct 2022 17:04:07	1098	Fri 14 Oct 2022 17:22:35	931
Fri 14 Oct 2022 17:04:17	1096	Fri 14 Oct 2022 17:22:45	930
Fri 14 Oct 2022 17:04:28	1094	Fri 14 Oct 2022 17:22:55	929
Fri 14 Oct 2022 17:04:38	1091	Fri 14 Oct 2022 17:23:05	928
Fri 14 Oct 2022 17:04:48	1089	Fri 14 Oct 2022 17:23:16	928
Fri 14 Oct 2022 17:04:58	1087	Fri 14 Oct 2022 17:23:20	927
Fri 14 Oct 2022 17:05:08	1085		

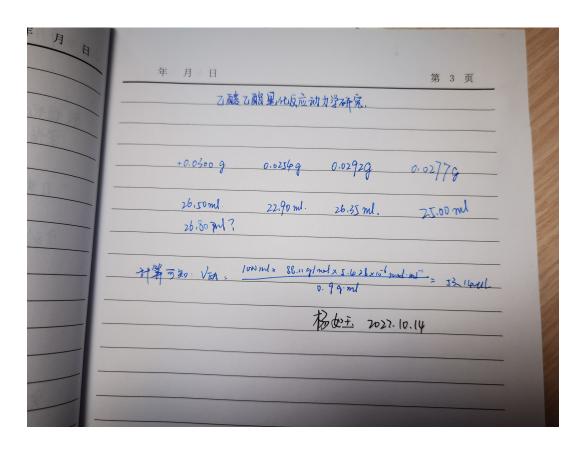


图 4.6: 滴定数据记录