

实验八 乙酸乙酯皂化反应动力学研究

一、实验目的与要求：

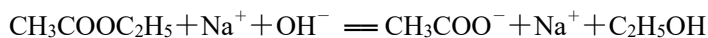
- 1、掌握化学动力学的某些概念。
- 2、测定乙酸乙酯皂化反应的速度常数。
- 3、熟悉电导率仪的使用方法。

二、预习要求：

- 1、了解电导法测定化学反应速度常数的原理。
- 2、了解 DDS-型电导率仪的使用方法。

三、实验原理：

乙酸乙酯皂化反应方程式为：



在反应过程中，各物质的浓度随时间而改变（注： Na^+ 离子在反应前后浓度不变）。若乙酸乙酯的初始浓度为 a ，氢氧化钠的初始浓度为 b ，当时间为 t 时，各生成物的浓度均为 x ，此时刻的反应速度为：

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (10-1)$$

式中， k 为反应的速率常数，将上式积分可得：

$$kt = \frac{1}{a-b} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \quad (10-2)$$

若初始浓度 $a=b$ ，9-(1)式变为 $\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2$ ，积分得：

$$kt = \frac{x}{a(a-x)} \quad (10-3)$$

不同时刻各物质的浓度可用化学分析法测出，例如分析反应中的 OH^- 浓度，也可用物理法测量溶液的电导而求得。在本实验中我们采用后一种方法，即用电导法来测定。

电导是导体导电能力的量度，金属的导电是依靠自由电子在电场中运动来实现的，而电解质溶液的导电是正、负离子向阳极、阴极迁移的结果，电导 L 是电阻 R 的倒数。

$$L = \frac{1}{R} = L_g \frac{A}{l}$$

式中 A 为导体的截面积， l 为导体的长度， L_g 称电导率。它的物理意义是：当 $l=1\text{m}$ ， $A=1\text{m}^2$ 时的电导。对一种金属，在一定温度下， L_g 是一定的。对电解质溶液的 L_g 不仅与温度有关，而且与溶液中的离子浓度有关。在有多种离子存在的溶液中， L_g 是各种离子迁移作用的总和，它与溶液中离子的数目，离子所带电荷以及离子迁移率有关。在本实验中，由于反应是在较稀的水溶液中进行的，我们可以假定 CH_3COONa 全部电离，反应前后溶液中离子数目和离子所带电荷不变，但由于 CH_3COO^- 的迁移率比 OH^- 的迁移率小，随着反应的进行， OH^- 不断减少， CH_3COO^- 的浓度不断增加，故体系电导率值会不断下降，在一定范围内，可以认为体系的电导率的减少量和 CH_3COO^- 的浓度 x 增加量成正比，在 $t=t$ 时

$$x = K(L_0 - L_t) \quad (10-4)$$

式中 L_0 为起始时的电导率, L_t 为 t 时的电导率。当 $t=t_\infty$ 时反应终了 CH_3COO^- 的浓度为 a , 即:

$$a = K(L_0 - L_\infty) \quad (10-5)$$

式中 L_∞ 即反应终了时的电导率, K 为比例常数, 将 (4)、(5) 代入 (3) 式得:

$$kt = \frac{K(L_0 - L_t)}{aK[(L_0 - L_\infty) - (L_0 - L_t)]} = \frac{(L_0 - L_t)}{a(L_t - L_\infty)}$$

或写成:

$$\frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty} = akt \quad (10-6)$$

或

$$\frac{L_0 - L_t}{t} = akL_t - akL_\infty \quad (10-7)$$

从直线方程 (6) 可知, 只要测定了 L_0 、 L_∞ 以及一组 L_t 值后, 利用 $\frac{L_0 - L_t}{L_t - L_\infty}$ 对 t 作图, 应得

一直线, 直线的斜率就是反应速度和初始浓度 a 的乘积。 k 的单位为 $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

反应的活化能可根据阿累尼乌斯公式求算:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \quad (10-8)$$

积分得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right) \quad (10-9)$$

式中 k_1 、 k_2 分别对应于温度 T_1 、 T_2 的反应速率常数, R 为气体常数, E_a 为反应的活化能。

四、仪器与药品:

DDS-1型电导率仪	1 台	电导池	1 只
恒温槽	1 套	100mL 恒温夹套反应器	1 个
0.5mL 移液管	1 支	100mL 移液管	1 支
50mL 的烧杯	1 个	50mL 滴定管	1 支
250mL 锥形瓶	3 个	秒表	1 块
吸耳球	1 只	$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 试剂 (分析纯)	
NaOH (分析纯)		酚酞指示剂溶液	

五、实验步骤:

- 1、打开恒温槽使其恒温在 $25^\circ\text{C} \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。
- 2、打开电导率仪。根据附录“电导率仪的使用”对电导率仪进行 0 点及满刻度校正。
并认真检查所用电导电极的常数, 并用旋钮调至所需的位置。
- 3、NaOH 溶液的配制: (室温下)

用一个小烧杯配制少量的浓 NaOH 溶液, 在 1000ml 的广口瓶装入约 900ml 的蒸馏水, 将所选用实验仪器的测量电极插入水中,

- (1) 如果选用电导率仪测量, 电磁搅拌条件下, 逐滴加入浓浓 NaOH 溶液到

$L=1300\sim 1400\ \mu\text{S}/\text{cm}$

(2) 如果选用离子分析仪测量, 电磁搅拌条件下, 逐滴加入浓浓 NaOH 溶液到 $\text{PH}=12.00$ 左右。

4、NaOH 溶液的滴定: (室温下)

将配制好的 NaOH 溶液用人工手动滴定管和酚酞指示剂在室温下进行浓度测定, 重复三次以上, 取平均值。

5、 L_0 (或 PH_0) 的测定: (冬天 25.00°C 或夏天 30.00°C)

取 100ml 配制且滴定好的 NaOH 溶液置于恒温夹套反应器中, 插入洗净且吸干水的测量电极, 恒温 10 分钟, 等电导仪上的读数稳定后, 每隔 1 分钟读取一次数据, 测定三个平行的数据。

6、 L_t (或 PH_t) 的测定: (冬天 25.00°C 或夏天 30.00°C)

完成 L_0 (或 PH_0) 的测定后, 使用小容量的移液管移取所需用量的乙酸乙酯, 穿过大口玻璃套, 将乙酸乙酯全部放入溶液中, 不要遗留在玻璃套的内壁上, 以免浓度不准。放到一半时打开秒表计时, 读数平稳变化后, 尽快测量第一组数据, 以后每隔 1 分钟读一次数, 15 分钟后每隔 2 分钟读一次数, 进行到 35 分钟后结束。

7、根据需要进行其他测量

8、按步骤 5、6 和 7 在第二个温度下进行测量。(冬天 30.00°C 或夏天 35.00°C)

六、实验注意事项:

- 1、NaOH 溶液和乙酸乙酯混合前应预先恒温。
- 2、清洗铂电极时不可用滤纸擦拭电极上的铂黑。

七、数据记录及处理:

1、NaOH 溶液的滴定数据:

滴定实验编号	1	2	3	
邻苯二甲酸氢钾质量 kg				
NaOH 溶液用量 ml				
NaOH 溶液浓度 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$				
NaOH 溶液浓度均值 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$				

2、 L_0 (或 PH_0) 和 L_t (或 PH_t) 的测定:

实验温度: _____ $^\circ\text{C}$

时间 (min)	电导率 $L_t()$	时间 (min)	电导率 $L_t()$
0		8	
1		9	
2		10	
3		11	
4		12	
5		13	
6		14	
7		

3、在用恰当的关系式作图得一直线, 并根据斜率求反应速率常数 k 。

4、由 k_{25} , k_{30} , 根据阿累尼乌斯公式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 \cdot T_2} \right)$$

求出反应的活化能 E_a 。

八、思考题：

1. 化学反应动力学研究有两个方面，分别为：

答：

2. 化学反应动力学的三个重要参数是什么？一般情况下哪一个参数应该先被实验确定？

答： 化学反应级数 n ； 化学反应速率常数 k ； 活化能 E_a 。 一般情况下化学反应级数 n 先被实验确定。

3. 溶液均相化学反应实验研究的重要测量起点是：

答：

4. 化学反应有快有慢，为了能准确测量出不断变化的物质浓度或物理量，动力学试验中应该关注的三个重要时间概念是：

答： .

5. 对于动力学研究中，物理量及其测量仪器的选择有哪些方面的考虑：

答：（1）反应前后，体系的物理量的变化非常显著；
（2）测的物质浓度成线性关系的特征物质量为最佳；
（3）测的物质浓度不成线性关系的非特征物质量为最差。

6. 根据具有简单反应级数的化学反应动力学特征，大致有哪几种确定反应级数的数据处理方法？

答：微分法，积分法，半衰期法，改变初始物质浓度法。

7. 动力学实验，一般情况下为什么要在恒温条件下进行？

答：不同温度下的反应速度不一样，反应速率常数与温度有关，电导率的数值与温度也有关，所以要准确进行动力学测量，必须在恒温条件下进行。

8. 1999 年，美国人 A. H. Zewail 获诺贝尔奖的获奖成就是：

答：飞秒激光技术研究超快化学反应过程和过渡态。

附：

常规液体均相化学反应动力学实验研究

（以下内容由参考资料中的介绍摘要、整理、拼接而成，供参考，详细内容请看有关资料）

化学反应动力学研究的两个方面：

（1）化学反应速率研究；（2）化学反应机理（或历程）研究。

化学反应速率研究的起点：

就是测量一条物质浓度随时间的变化曲线或与物质浓度有明确关系的物理量随时间的变化曲线。

物质浓度的测量			
	化学法	物理法	
测量方法：	直接测量	间接测量	
与浓度的关系：	——	线性关系为最佳	
测量的便利性：	间歇性测量	连续性测量	
获得数据的方式：	称重或滴定	仪表直接读数	
获得数据所需时间：	~10分钟	~2秒	
物理量间区别：	——	物质特征物理量测定	体系整体物理量测定
物理量间测量区别：	——	计算公式或工作曲线	需要用排除法，要测量反应前和（/或）反应平衡后的体系物理量

三个重要的时间概念：

化学反应有快有慢，有的极快，也有的极慢，针对不同的情况，就需要使用不同的实验方法和测量仪器。因此在选用实验方法和测量仪器时，就要考虑到常规液相反应动力学实验研究中三个需要注意的重要时间概念：

1、化学反应诱导时间 $t(i)$

$t(i)$ 可能有下列情况：

- (1) 两种以上物质混合后化学反应才能进行，从混合开始到体系混合均匀一致所需要的时间；
- (2) 化学反应由物理的声、光、电、磁、和各种射线等外场激发后进行，从物理激发到化学反应开始所需要的时间。

2、数据测量时间 $t(m)$

$t(m)$ 可能有下列情况：

- (1) 实验测量仪器的响应时间：仪器的传感器或敏感元件从溶剂转移到被测物质浓度较大的溶液中时，仪器给出稳定可靠数据所需要的时间；
- (2) 从正在进行的化学反应体系中取出一部分，让其中的化学反应停止，从操作开始到化学反应完全停止（物质浓度不再随时间变化）所需要的时间。

3、化学反应时间（通常取物质浓度的半衰期 $t_{1/2}$ ）

按照化学计量式，物质含量相对最少的那种物质在反应后消耗掉一半所需要的时间。

为了能够在实验中测量到可靠、准确、误差小的动力学数据，以上三个时间之间必需满足如下的条件：

$$t_{1/2} \gg t(i), \quad t_{1/2} \gg t(m)$$

如果 $t_{1/2}$ 很小, 就必须有相应的物质混合方法或弛豫法, 同时有高时间分辨率的实验仪器, 这样就创造出了用于不同化学反应速率测定的多种实验方法:

(1) 经典的实验测量方法

慢反应, $t_{1/2} >$ 几分钟, 搅拌混合, 普通测量仪器。

(2) 快速混合法

1923 年由 Hartridge 和 Roughton 发展起来的。

$$t(i)=0.5-1\text{ms} \quad (\text{可适用于 } t_{1/2}=10^1-10^3\text{ms})$$

(3) 弛豫法或松弛法或场跃变法

本方法由 Manfred 和 Eigen 及其同事们在哥廷根研究发展起来的。

在该实验方法中, 无需物质混合时间, 在反应体系到达化学平衡后, 极短的时间间隔内, 用声、光、电、磁、射线等多种物理场来改变原化学平衡体系的条件, 使其偏离化学平衡, 用旧平衡状态向新平衡状态变化所需要的时间来表示化学反应速率。

$$t(i) \sim 1 \mu\text{s}$$

(4) 脉冲法

脉冲法是利用所研究的反应体系中被电磁辐射(光、紫外线、X 射线、激光)或带电粒子(通常是电子, 由电子加速器产生)照射后产生新活性物质(如激发的电子态、自由基、活性离子等)来引发化学反应。属于光化学和辐射化学研究范围。

如果使用强的可见光或紫外线辐射, 使反应体系内生成自由基或分子激发态, 该方法通常称为“闪光分解”, 于 1949 年由 Norrish 和 Porter 在剑桥大学研究出来的。

对于闪光灯: $t(i)=10^{-6}\text{s}$

对于激光: $t(i)=10^{-9}\text{s}$

对于特殊技术激光: $t(i)=10^{-12}\text{s}$

如果使用电子射线或 X 射线照射反应体系, 使体系内的物质分子电离, 常称为“脉冲辐解”。可用于研究离子化物质的反应, 还可以产生溶剂化电子(如水化电子)

(5) 生成期法或谱线增宽法

生成期法实验利用化学反应影响谱线的形状和频率的方法。由 H. Gutowsky 及其同事们于 1953 年就核磁共振谱而提出来的, 这种方法最常用于核磁共振吸收谱线, 有时也用于电子自旋共振谱, 并且在原则上可以用于任何谱线, 关键要求是有足够高的分辨率。

如下的化学变化:

电子转移: $\text{Cu}^+ + \text{Cu}^{2+} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + \text{Cu}^+$ ^{63}Cu 核磁共振

质子转移: $\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}^- + \text{H}_2\text{O}$ H 核磁共振

$\text{CH}_3\text{OH} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{O}^- + \text{H}_2\text{O}$ H 核磁共振

构象变化: 环己烷 桥(船)式 \rightleftharpoons 椅式 H 核磁共振

对于这样体系和方法, $t(i)=0(\text{s})$, $t(m)$ 由所用仪器的质量决定, 现在通过改变体系的温度来改变 $t_{1/2}$ 。

如果体系温度较高, $t_{1/2} \sim t(m)$, 仪器无法在测量时间内跟踪快速变化的物质状态,

无法确定物态的特征频率峰，在 $t(m)$ 时间里得到的是两种物态的平均结果，就只有一个单峰了；

如果体系温度逐步降低， $t_{1/2}$ 变大，两种物态的稳定存在时间变长，仪器就会从不能分辨两种物态变为逐步可以分辨两种物态；

如果体系温度足够低时， $t_{1/2} \gg t(m)$ ，仪器能够在测量时间内分辨两种物质状态，并确定物态的特征频率峰，就会得到两个吸收峰了。

不同的体系得到各种物态特征频率峰时所需要降低的温度不同，即可表现为变化速率的不同。

(6) 高真空下的交叉分子束(气相)——参见有关分子反应动态学的书籍。

化学反应计量系数——反应级数

化学反应计量系数与反应级数之间完全是两个不同的概念。化学反应计量系数是与物质结构有关，反应物间的数量关系；而反应级数是物质浓度对反应速率影响程度的数量指标。对于绝大多数宏观化学反应来说，如果化学反应计量系数的数字与反应级数的数字相等，也是极其偶然的巧合，没有必然的联系。

而对于微观的基元反应，化学反应计量系数与单向反应的反应级数之间被认为有对应关系。

基元反应——质量作用定律——微观可逆性原理

基元反应 $A+B \rightleftharpoons C+D$

质量作用定律 $r_+ = k_+ C_A C_B$

$r_- = k_- C_C C_D$

微观可逆性原理 $r = r_+ - r_- = k_+ C_A C_B - k_- C_C C_D$

只有化学反应刚开始不久的一小段时间内，产物 C 和 D 的浓度很小，逆向反应的速率几乎可以忽略不计

$$r(t \rightarrow 0) \approx r_+ \approx k_+ C_A C_B$$

由此可见，具有简单反应级数的化学反应动力学的情况，即使是基元反应，应该也是近似的结果……

具有简单反应级数的化学反应的动力学特征

参见【物理化学】(下册) 傅献彩等，高等教育出版社，P700—734

常规液体均相动力学实验研究几个主要步骤

- 1、配置所需使用的化学溶液，并根据需要测定其准确浓度；
- 2、(有的体系需要测量化学反应开始前某种溶液的起始物理量 $Z(t=0)$)
- 3、测量化学反应开始后物质浓度 $C \sim$ 时间 t 的变化曲线或与物质浓度有关的物理量 $Z(C) \sim$ 时间 t 的变化曲线
- 4、(有的体系需要测量化学反应到达平衡以后该溶液的物理量 $Z(t=\infty)$)
- 5、根据具有简单反应级数的化学反应的动力学特征，将 2、3、4、所测量的结果代入对应的公式或方程，确定反应级数 n ；

- 6、计算某确定温度下的化学反应速率常数 k ；
- 7、变化不同的温度条件进行测定，由 $k \sim T$ 的关系计算化学反应活化能 E_a 。

与化学反应动力学方面有关的诺贝尔奖

得奖年份	获得者	国籍	获奖成就
1999	A.H. Zewail	美国	飞秒激光技术研究超快化学反应过程和过渡态
1986	李远哲	美籍华人	发展了交叉分子束技术，红外线化学发光方法，对微观反应动力学研究作出的贡献
	D.R. Herschback	美国	
	J. Polanyi	加拿大	
1967	M. Eigen	德国	用弛豫法、闪光分解法研究快速化学反应
	R.G.W. Norrish	英国	
	G. Porter	英国	
1960	W.F. Libby	美国	发明了C14同位素测定地质年代的方法
1956	C. N. Hinchelwood	英国	对化学反应机理和链反应的研究
	N. Semenov	前苏联	
1909	W. Ostwald	德国	催化研究，电化学和化学反应动力学的研究
1901	J. H. van't Hoff	荷兰	溶剂中化学动力学定律和渗透压定律

参考资料：

- 1、【物理化学】（下册）傅献彩等，高等教育出版社
- 2、【物理化学】（美）V. 弗里德等著 高等教育出版社，1983年7月
- 3、【展望 21 世纪的化学】王佛松等主编，化学工业出版社，2000年5月