

电导法准确测量乙酸乙酯皂化反应速率常数的实验方法研究

项 望 楚

(化学系)

摘 要 本文拟在通过实验,叙述乙酸乙酯的皂化反应速率常数的测定,使用原来酯碱有相同起始浓度的所谓常规电导法进行测定,其实验结果不准确,与化学方法测定的文献值相差较大,分析误差产生的内在原因后,提出改进电导法的测定原理。克服了原来常规电导法的不足,并用实验数据加以论证,从而得出较满意的结果。

关键词 皂化反应, 二级反应速率常数, 常规电导法, 改进电导法。

现在,高校物理化学实验教材,有关二级反应速率常数的测定,基本上都用乙酸乙酯的皂化反应为例,通常采用常规电导法进行测定。即在实验中,让酯碱的初始浓度相等,这种方法确实简单①②③。然而,这种简单方法做出的实验结果与化学法测定的结果——文献值($6.42 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$)相差较大④。二者差别较大的原因,初看起来是由于实验方法不同。化学法一般采用在不同时刻准确直接测定反应体系剩余碱的浓度来确定速率常数的,因而能获得较满意的结果⑤,但手续麻烦。能否用电导法测定,也能得到较满意的结果呢?本文企图从常规电导法测定产生误差的原因出发,提出改进方法,并用实验加以论证,也能得出较为满意的结果。

1、常规电导法测定的不足

乙酸乙酯的皂化反应属二级反应,其反应式为: $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{OH}^- \longrightarrow \text{CH}_3\text{COO}^- + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$,

若酯与碱的初始浓度相等($a=b$),则有:

$$-\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (1)$$

$$\text{积分后: } \frac{1}{a-x} - \frac{1}{a} = kt \quad (2)$$

反应体系中以 CH_3COO^- 逐步代替了 OH^- ,因此,反应体系的电导随 OH^- 减少而逐步下降的。如果设 L_0 为反应起始电导, L_t 为反应到 t 时的电导, L_∞ 为反应终了的电导,则:

$$L_t = L_0 \left(1 - \frac{x}{a}\right) + L_\infty \frac{x}{a} \quad (3)$$

收稿日期 93-6-22

上式 x 为反应 t 时产物的浓度, 从(3)式中可得:

$$x = \frac{a(L_0 - L_t)}{L_0 - L_\infty} \quad (4)$$

把(4)式代入(2)式, 重排整理可得下列两直线:

$$\frac{1}{L_t - L_\infty} = \frac{1}{L_0 - L_\infty} + \frac{ka}{L_0 - L_\infty} t \quad (5)$$

$$\text{或 } L_t = \frac{1}{ak} \cdot \frac{L_0 - L_t}{t} + L_\infty \quad (6)$$

(5)式中 $\frac{1}{L_t - L_\infty}$ 对 t 有直线, 直线的斜率为:

$$\text{斜率} = \frac{ka}{L_0 - L_\infty} \quad (7)$$

$$(6) \text{式中 } L_t \text{ 对 } \frac{L_0 - L_t}{t} \text{ 有直线, 斜率} = \frac{1}{ak} \quad (8)$$

从(7)式或(8)式均可求得乙酸乙酯皂化反应速率常数, 而且(8)式更为简单。由(7)或(8)式均可知, 速率常数 k 的准确性除了实验操作的准确外, 还依赖于初始浓度的 a 的准确性。

用已配制存放了一个月的酯与碱溶液作实验的一组数据(如表一)根据(6)式, 可得结果如下:

表一: 25℃ $L_0 = 1.89 \text{ ms}$ $a = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

$t (\text{min})$	4	8	12	16	20	25	30	35
$L_t (\text{ms})$	1.600	1.450	1.375	1.290	1.225	1.175	1.125	1.100
$\frac{L_0 - L_t}{t} \times 10^3$	72.5	55.8	42.9	37.5	33.3	28.6	25.5	22.6

用上述数据作图于图一中, 可得①直线。

直线的斜率 = $\frac{1.625 - 1.200}{(70 - 30) \times 10^{-3}} = 10.6$, 的代入(8)式:

$$10.6 = \frac{1}{ak} \quad \therefore k = \frac{1}{10.6 \times 0.02} = 4.71 (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1})$$

如果用新配制的浓度均为 0.02 mol dm^{-3} 的酯液与碱液重做实验, 可得表二所示增据。明显地看, 到 L_0 与 L_t 均已相对于陈液发生了变化, 当然速率常数随之发生了变化。

表二 25℃ $L_0 = 2.39 \text{ ms}$ $a = 0.02 \text{ mol dm}^{-3}$

t (min)	4	8	12	16	20	24	30	35
L _t (ms)	1.95	1.70	1.55	1.46	1.38	1.30	1.27	1.24
$\frac{L_0 - L_t}{t} \times 10^3$	110	86.25	70.00	58.13	50.50	45.42	37.33	32.86

同样可作直线2于图一中。直线的斜率为：

$$\text{斜率} = \frac{1.73 - 1.30}{(90 - 40) \times 10^{-3}} = 8.6$$

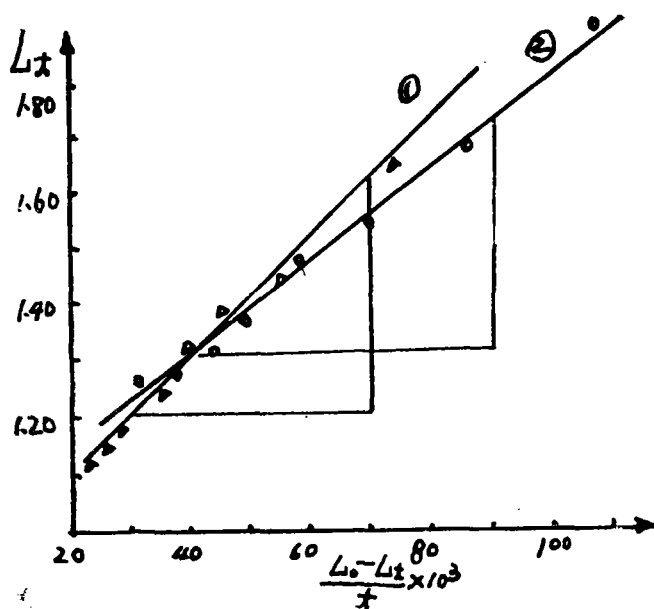
同样可得速率常数 $k = \frac{1}{8.6 \times 0.02} = 5.81 \text{ (mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1} \text{)}$

两组实验结果，第二组比较接近文献值。也就是说相同始浓度的反应液，新配制的反应液比陈液结果要好。为什么会出现这种情况呢？分析其原因，只能是：

1·1 陈液的实际浓度已低于规定限度，这是由于学生实验打开瓶盖放置一段时间，酯已挥发一部分，碱已吸收了空气中的CO₂所致。所以造成两组数据不一样。

1·2 也可能是由于操作者及仪器本身带来的误差，以致使新配的溶液也与文献值也不同。

1·3 笔者认为除了上述原因，在(a=b)的常规电



图一

导法测定中最终使用了(8)式，即： $k = \frac{1}{a \times \text{斜率}}$ 的公式，如果反应物初始浓度a不准确(包括配制不准，或长期搁置浓度发生变化)，尽管能克服上述第二个原因，也仍然不能得到较理想的结果。因此，常规电导法测定二级反应速率常数存在着不足之处，有必要改进常规电导法，以弥补这种方法的不足。

2、改选电导法测定的原理

本文所指的改进电导法主要对(8)式的改造。把难于准确的初始浓度a从(8)式消去，用其他能准确测定的量代替之。再由于酯的浓度难于配制准确，碱的浓度易于变化，所以酯和碱的浓度也很难控制相等。因而，改进电导法也无需让a=b。我

们在电导概念的基础上再引起摩尔电导的概念。

$$L_t = L_s \cdot \frac{A}{l} = \frac{L_s}{K} \quad (9)$$

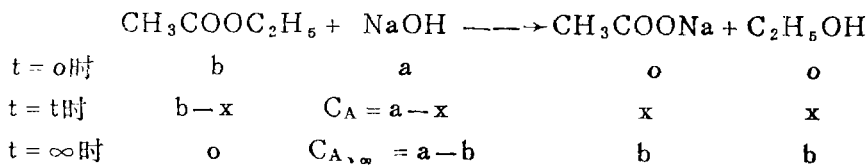
式中 $K = \frac{A}{l}$ 为电导池常数, L_s 为电导率。电解质溶液的摩尔电导 λ_m 和 L_s 之间的关系由下式决定:

$$\lambda_m = \frac{L_s}{C} \quad (10)$$

式中 C 为电解质溶液的浓度。合并 (9)、(10) 两式。后得:

$$L_t = \frac{C \lambda_m}{K} = \frac{1}{K} \sum C_i \lambda_{m,i} \quad (11)$$

(11) 式应用于乙酸乙酯皂化反应时: ($a > b$)



式中 C_t , C_∞ 为反应到 t 时和反应终了体系碱的浓度, x 为 t 时产物的浓度, 则在 t 时反应体系的电导为:

$$L_t = \frac{1}{K} (C_A \lambda_{\text{OH}^-} + x \lambda_{\text{AC}^-} + a \lambda_{\text{Na}^+}) \quad (12)$$

由 $C_A = a - x$, 则 $x = a - C_A$ 代入 (12) 式整理得:

$$C_A = \frac{K}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{AC}^-}} \cdot L_t - \frac{a (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{AC}^-})}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{AC}^-}} \quad (13)$$

(13) 式为 C_A 对 L_t 的直线方程, 此直线的斜率 m 和截距 B 分别为:

$$m = \frac{K}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{AC}^-}} \quad (14)$$

$$B = \frac{a (\lambda_{\text{Na}^+} + \lambda_{\text{AC}^-})}{\lambda_{\text{OH}^-} - \lambda_{\text{AC}^-}} \quad (15)$$

把 (14)、(15) 两式代入 (13) 式后得 $C_A = mL_t - B$ (16)

利用初始条件, $t=0$, $C_A=a$, $L_t=L_0$, 则 (16) 式可写成: $a = mL_0 - B$ (17)

$t=\infty$ $C_A=C_{A,\infty}$, $L_t=L_\infty$, 则 (16) 式又可写为:

$$C_{A,\infty} = mL_\infty - B \quad (18)$$

而 $x = a - C_A$, 故 (17) 式减 (16) 式得:

$$x = m (L_0 - L_t) \quad (19)$$

又因为 $t=\infty$ 时, $x=b$, $L_t=L_\infty$, 代入 (19) 式得:

$$b = m (L_0 - L_\infty) \quad (20)$$

(20) 式减去 (19) 式可得:

$$b - x = m (L_t - L_\infty) \quad (21)$$

而(17)式减(19)式为:

$$a-x = mL_0 - B - mL_\infty + mL_t = m \left(L_t - \frac{B}{m} \right) \quad (22)$$

已知 $a \neq b$ 的二级反应的速率方程积分式为:^[17]

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} \text{ 可变形为}$$

$$L_n \frac{(a-x)}{(b-x)} = (a-b)kt + L_n \frac{a}{b} \quad (23)$$

由于 $a-b = C_{A,\infty}$, 故(23)式可写成:

$$L_n \frac{(a-x)}{(b-x)} = C_{A,\infty} kt + L_n \frac{a}{b} \quad (24)$$

将(17), (20), (21)(22)式代入(24)式后整理得:

$$L_n \frac{\left(L_t - \frac{B}{m} \right)}{\left(L_t - L_\infty \right)} = C_{A,\infty} kt + L_n \frac{\left(L_0 - \frac{B}{m} \right)}{\left(L_0 - L_\infty \right)} \quad (25)$$

(25)式即为改进电导法测定二级反应速率常数的基本方程。显而易见,用该式测定时,无需酯与碱的准确初始浓度。其中 L_t 、 L_0 、 L_∞ 可在实验中准确测量,而 B 、 m 、 $C_{A,\infty}$ 也可在实验中间接准确测量。下面讨论这些值的求得。

2·1 $C_{A,\infty}$ 的测量: 这里注意,前面有 $C_{A,\infty} = a-b$,但由于 a 、 b 难于配准确或易于变化,故用 $C_{A,\infty} = a-b$ 得不到准确 $C_{A,\infty}$ 了,只能到反应终了重新确定。反应开始时 $a > b$,但为使反应测量 L_t 有较大的变化, a 只能略大于 b 。这样反应终了,体系剩余的碱很少,呈弱碱性,用直接酸滴碱测定 $C_{A,\infty}$,其数据不准确,但用PH计测量反应体系的PH值能确定 $C_{A,\infty}$ 的较准确的数值。原理如下:反应终了时 $PH = 14 + \text{Log} C_{OH^-} = 14 + \text{Log} C_{A,\infty}$ (26) 所以, $\text{Log} C_{A,\infty} = PH - 14$ 或 $C_{A,\infty} = 10^{(PH-14)}$

2·2 m 的测量: 从(14)式可知, λ_{OH^-} 与 λ_{Ac^-} 可以查用无限稀释体系离子摩尔电导。 K 为电导池常数,可用KCl标准液的电导率 L_s 进行标定。

[注] 由于取用了 $\lambda_{CH_3COO^-} \approx \lambda_{OH^-}$,这里只适用于很稀的酯液和碱液反应体系。

2·3 L_∞ 的测量: 将反应液用烧瓶回流加热至沸腾20—30分钟,加快反应达终点,冷却至测定温度、可测定其电导,即为 L_∞ 。

2·4 B 的测量: 如果根据(15)式,仍然牵涉到初始浓度 a 的影响,不能得出准确的 B 值。但如果根据(18)式: $C_{A,\infty} = mL_\infty - B$,在有较准确的 $C_{A,\infty}$ 、 m ,及 L_∞ 时,可计算出该反应体系特定的 B 值了。这样(25)式所需各量均被确定,无需酯与碱的初始浓度数值了。因此,根据(25)式,可作:

$$L_n \frac{\left(L_t - \frac{B}{m} \right)}{\left(L_t - L_\infty \right)} \text{ 对 } t \text{ 的直线, 则直线的斜率} = C_{A,\infty} k, \text{ 皂化反应的速率}$$

常数 $k = \frac{\text{斜率}}{C_{A,\infty}}$, 因而避开了使用初始浓度的不准确数据。

3、实验数据及结果

由上述 $\lambda_{OH^-} \approx \lambda_{OH^-}^\infty$, 故酯与碱液均应比较稀, 取25℃时, 碱:

$a = 0.01138 \text{ mol/dm}^3$, 及乙酸乙酯: $b = 0.01066 \text{ mol/dm}^3$ (配制时的浓度, 不一定准确) 此时已满足 a 略大于 b , 则反应过程中, 电导会有较明显变化。

把两反应液分别置于带塞三角瓶中恒温25℃后, 按常规方法混合反应液, 可测出不同时刻 t 的 L_t , 如表三所示。反应完毕后按上述方法测定PH值求出 $C_{A,\infty}$ 与 L_∞ 。

表三 25℃ $a = 0.01138 \text{ mol/dm}^3$, $b = 0.01066 \text{ mol/dm}^3$

$t (\text{min})$	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
$L_t (\text{ms})$	3.58	3.25	2.98	2.83	2.70	2.60	2.48	2.42	2.36	2.32

实验最后测得 $\text{PH} = 11.05$, $L_\infty = 1.86 \text{ ms}$, 电导池常数 $K = 0.6133 \text{ cm}^{-1}$ 。

由(26)式 $C_{A,\infty} = 10^{(11.05-14)} = 1.12 \times 10^{-3} (\text{mol/dm}^3)$

[8]

$$\text{则: } m = \frac{K}{\lambda_{OH^-} - \lambda_{AC^-}} = \frac{0.6133}{198 - 40.9} = 3.9 \times 10^{-3} (\text{mol dm}^{-3} \text{ms}^{-1})$$

$$B = mL_\infty - C_{A,\infty} = 3.9 \times 10^{-3} \times 1.86 - 1.12 \times 10^{-3} = 6.14 \times 10^{-3} (\text{mol/dm}^3)$$

$$\frac{B}{m} = \frac{6.14 \times 10^{-3}}{3.9 \times 10^{-3}} = 1.57 (\text{ms})$$

整理数据如表四, 根据数据, 用作图法处理, 作 $L_t - \frac{B}{L_t - L_\infty}$ 对 t 的直线如

图二。

$$\text{则直线的斜率} = \frac{0.47 - 0.18}{50 - 10} = 7.25 \times 10^{-3}$$

$$\text{由(25)式可知 } k = \frac{\text{斜率}}{C_{A,\infty}} = \frac{7.25 \times 10^{-3}}{1.12 \times 10^{-3}} = 6.47 (\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{min}^{-1})$$

与文献很接近了, 可见改进电导法是成功的。

表四: 25℃ $a \approx 0.01138 \text{ mol dm}^{-3}$ $b \approx 0.01066 \text{ mol dm}^{-3}$, 皂化结果

$t(\text{min})$	$L_t(\text{ms})$	$L_t - \frac{B}{m}(\text{ms})$	$L_t - L_\infty(\text{ms})$	$\frac{L_t - \frac{B}{m}}{L_t - L_\infty}$	$\frac{L_t - \frac{B}{m}}{L_t - L_\infty}$
5	3.58	2.00	1.72	1.16	0.151
10	3.25	1.67	1.39	1.20	0.183
15	2.98	1.40	1.12	1.25	0.223
20	2.83	1.25	0.97	1.29	0.254
25	2.70	1.12	0.84	1.33	0.287
30	2.60	1.02	0.74	1.38	0.321
35	2.48	0.90	0.62	1.45	0.337
40	2.42	0.84	0.56	1.50	0.405
45	2.36	0.78	0.50	1.56	0.445
50	2.32	0.74	0.46	1.61	0.476

4 讨论

4·1 这种改进电导法比常规电导法($a=b$)测定二级皂化反应速率常数的结果要好得多。主要在于克服了原来使用难于测定或浓度发生变化的初始浓度的数据。结果与化学法测定的结果基本一致。^[4]而且在数据处理过程中,直线性比常规电导法要好。说明测定二级反应速率常数并不一定需要反应物有准确的初始浓度。

4·2 改进电导法也有近似之处。因离子的摩尔电导值随浓度和温度不同而发生变化的,本实验中使用了离子电导的极限值,当然存在不准确之处。为了有较好的结果,酯与碱的浓度均应取较小数值,故改进电导法只宜在稀溶液中测定。

4·3 改进电导法仅适用于 a 略大于 b 的反应体系。如果 a 大于 b 过多,则在测定中电导无多大变化,也得不到准确结果。

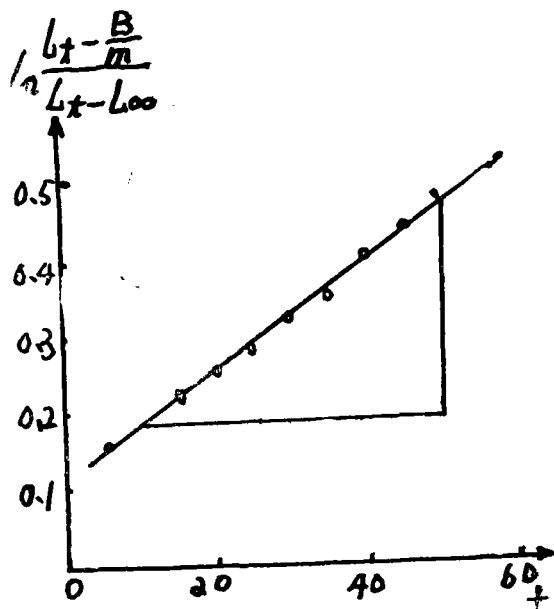


图 二

4·4 改进电导法与常规电导法相比，实验手续麻烦多了，但克服了常规法的缺点，能得比较满意的结果。这也算是本文介绍改进电导法的贡献。

参考文献

- (1) 淮阴师专编《物理化学实验》高等教育出版社 1986年版 P112—116;
- (2) 复旦大学编《物理化学实验》上册 人民教育出版社 1979年版 P123—125;
- (3) 成都科技大学编《物理化学实验》人民教育出版社 1979版 P137—140;
- (4) 南京大学傅献彩、陈瑞华编《物理化学》下册人民教育出版社 1980年版P181—182
- (5) 日本吉冈甲子郎，荻野一善合著《物理化学题解》湖南科技出版社 1983年版 P399—400
- (6) (7) (8) 印永言、李士珍编《物理化学简明教程》高等教育出版社 1992年版 P299, P449, P304。

AN EXPERIMENTAL METHOD TO ACCURATELY DETERMINE REACTION RATE CONSTANT OF ETHYL ACETATE USING ELETRIC CONDUCTIVE METHOD

Xiang Wang Chu

(Department of chemistry)

Abstract

In this paper, by means of experment, the determination of saponification reaction rate constant of ethye acetate was illustrated. Determined by normal conductivity method, the result is not exact, and the deviation from literature value which was determined by chemical method is relatively great. Through analysing the internal cause yielding deviation, this papee propose an improved conductivity method and its principle of determination. It overcome the weakness of normal conductivity method, be demostrated by ueing experimental date and a satisfied result is achieved.

key Words

Saponification reaction, second-rat constant normal conductivity method, improved conductivity method.