

doi: 10. 16597/j. cnki. issn. 1002-154x. 2019. 11. 003

电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数的 数据分析方法

成 昭 范 涛 杨莉宁 张雪娇

(西安医学院 药学院 药物化学研究所 陕西 西安 710021)

摘 要 借助电导法测定乙酸乙酯皂化反应中体系电导率的变化,能够得到该二级反应的化学速率常数。相对于常规浓度梯度法的测定与复杂的后续求算,电导法无需设计过多的实验初始变量,可通过图解法一步求得二级反应速率常数,既保证了准确性,又简化了计算。经不同温度组数据的验证,实验结果有效可靠、实验方法误差较小。

关键词 二级反应 电导法 反应速率常数

Data Analysis on Rate Constant of Ethyl Acetate Saponification Reaction by Conductivity Method

Cheng Zhao Fan Tao Yang Lining Zhang Xuejiao

(School of Pharmaceutical, Institute of Medicine, Xi'an Medical University, Shaanxi Xi'an 710021)

Abstract Through conductivity analyses on the reaction system of ethyl acetate saponification, the rate constant of this second order reaction could be determined. Compared with conventional methods based on initial concentration gradients and complex subsequent calculations, the conductivity method not only obviously avoids elaborate settings on initial experimental variables, but also provides methods to determine rate constants with high accuracy and concise calculations from direct linear graphics. Further experiments at different temperatures approved the reliability and accuracy of conductivity method that applied in rate constant measurement.

Keywords second-order reaction conductivity method rate constant

化学反应速率常数 k 是化学动力学的重要参数^[1],通过设计合理的实验方法测定化学反应速率常数 k ,可进一步求算化学反应的活化能 E_a ,确定反应机理^[2-3]。同时,综合 k 和 E_a 还可进行化学工程反应器的设计^[3]。

二级化学反应速率的常规测定方法^[4]中,通常

需要通过实验手段得到一系列浓度 c 与反应时间 t ,或浓度 c 与平均反应速率 v 的实验数据,经积分/微分计算^[5-6]或作图法得到反应速率常数。因需要进行实验初始时反应物浓度梯度设计,进而简化浓度变量,同时涉及相对复杂的后续计算^[4-6]与实验数据分析。

收稿日期: 2019-06-25

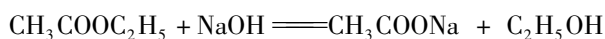
基金项目: 陕西省自然科学基金研究项目(2019JQ-068),西安医学院科研项目(2017GJFY04)

作者简介: 成昭(1987—),女,讲师,博士,主要从事药物荧光标记研究, E-mail: chengzhao@xiyi.edu.cn。范涛(1977—),男,高级实验师,硕士,主要从事高分子载药材料研究, E-mail: fantao@xiyi.edu.cn。

针对乙酸乙酯皂化反应体系的电导率变化及反应物、产物的分子组成特性,应用操作简单、适用性强、准确度高的电导法^[7]测定该反应速率常数,并设置不同温度下的实验分组^[8]进一步评价实验方法。经数据分析显示,电导法应用于乙酸乙酯皂化反应速率常数测定时,实验结果有效可靠,实验方法误差较小,辅助计算机数据处理与作图,对实际工作中复杂反应的速率常数的快速测定及分析具有重要意义。

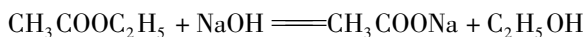
1 乙酸乙酯皂化反应体系电导率 κ 与速率常数 k

乙酸乙酯的皂化反应为二级反应:



设计反应体系中反应物 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 NaOH 为相同的初始浓度 c_0 ; 当反应时间为 t 时,假设此时 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 NaOH 的浓度均为 c ,则反应产物 CH_3COONa 和 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 的浓度为 $c_0 - c$ 。

对反应物、产物浓度与时间的关系分析如下:



$t=0$ 时,	c_0	c_0	0	0
$t=t$ 时,	c	c	$c_0 - c$	$c_0 - c$
$t \rightarrow \infty$ 时,	0	0	c_0	c_0

则该二级反应的瞬时反应速率表达式为:

$$\frac{dx}{dt} = kc^2$$

该式中 k 为乙酸乙酯皂化反应速率常数,将上式积分,可得

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{c_0} = kt \quad (1)$$

由于电导率测定具有较高灵敏度,因而可设计反应物初始浓度较低,使乙酸乙酯皂化反应在稀溶液中进行,从而可视产物 CH_3COONa 为完全解离,则反应混合体系的电导率数值主要受到 Na^+ 、 OH^- 和 CH_3COO^- 影响。此时, Na^+ 在反应过程中浓度保持不变,其电导数值不发生改变,可以忽略; OH^- 减少量和 CH_3COO^- 增加量恰好相等,而 OH^- 导电能力大于 CH_3COO^- ,所以体系的电导率数值随着反应进行逐渐减小,其减小量与 CH_3COO^- 浓度成正比。

设 κ_0 、 κ_∞ 及 κ_t 分别为反应初始(NaOH , 浓度为 c_0)、反应完全结束(CH_3COONa , 浓度为 c_0) 及反应某时刻 t (NaOH 浓度为 c , CH_3COONa 浓度为 $c_0 - c$) 时体系的电导率数值,强电解质在稀溶液中的电导率数

值和浓度近似成正比,若 K_1 和 K_2 分别为 NaOH 和 CH_3COONa 电导率数值与浓度的比例系数,可知:

$$t=0 \text{ 时}, \kappa_0 = K_1 c_0 \quad (2)$$

$$t \rightarrow \infty \text{ 时}, \kappa_\infty = K_2 c_0 \quad (3)$$

$$t=t \text{ 时}, \kappa_t = K_1 c + K_2 (c_0 - c) \quad (4)$$

将(2)、(3)代入式(4),消去 K_1 及 K_2 得到:

$$c = \frac{\kappa_t - \kappa_\infty}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \cdot c_0 \quad (5)$$

将(5)代入(1)式,并整理得到:

$$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} = c_0 k t \quad (6)$$

式(6)中, $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$ 对 t 做图得一直线,其斜率为 $c_0 k$,可求出反应速率常数 k ,但仍需测量 κ_t 、 κ_0 和 κ_∞ 三组电导率,较为复杂。将其进一步整理可得到:

$$\kappa_t = \frac{1}{c_0 \cdot k} \cdot \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (7)$$

式(7)中,只需测定 κ_t 和 κ_0 ,以 κ_t 对 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 作一直线,由直线斜率 $\frac{1}{c_0 \cdot k}$,即可求得 k 值。

2 数据分析与方法评价

2.1 初始电导率数值 κ_0

移液管移取 0.010 mol/L NaOH 溶液和电导水各 10.00 mL(总体积 20.00 mL, NaOH 初始浓度为 0.0050 mol/L),加至一支洁净且干燥的试管,混合均匀,将电导率仪电极固定于管中,软胶塞塞住管口,置于恒温槽中。恒温 10 分钟后,测得电导率 κ_0 。

2.2 乙酸乙酯皂化反应体系的电导率数值 κ_t

将 10.00 mL 0.010 mol/L NaOH 溶液和 10.00 mL 0.010 mol/L 乙酸乙酯溶液分别加入两支电导池中,各自以橡胶塞塞住管口,置于恒温槽中。恒温 10 分钟后,将两种溶液混合,以秒表记录反应时间。将电导率仪电极固定于混合物管中,软胶塞塞住管口,恒温条件下分别测得 10、15、20、25、30、40、50、60 min 时反应体系的电导率数值 κ_t 。

设置 30 及 35℃ 下的两个恒温实验组,进行平行测定,得到表 1 中两组数据。与不同温度下乙酸乙酯皂化反应速率常数的标准数值(见表 2)^[2,3] 作比较,得到实验数据偏差。

表1 乙酸乙酯皂化反应速率(电导法)数据及计算

Table 1 Data Analysis on Rate Constants of Ethyl Acetate Saponification Reaction by Conductivity Method

30 °C			35 °C		
$t(\text{min})$	$\kappa_t(\text{mS/cm})$	$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}(\text{mS/cm} \cdot \text{min})$	$t(\text{min})$	$\kappa_t(\text{mS/cm})$	$\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}(\text{mS/cm} \cdot \text{min})$
0	1 417		0	1 280	
10	1 173	24.40	10	983	29.70
15	1 103	20.93	15	903	25.13
20	1 056	18.05	20	847	21.65
25	1 015	16.08	25	811	18.76
30	976	14.70	30	780	16.67
40	907	12.75	40	718	14.05
50	869	10.96	50	690	11.80
60	844	9.55	60	663	10.28
$k = 8.756 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 百分偏差为 -0.40%			$k = 12.24 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$, 百分偏差为 2.48%		

表2 不同温度下乙酸乙酯皂化反应速率常数^[2]Table 2 Rate Constants of Ethyl Acetate Saponification Reaction^[2] at Different Temperatures

$T(^\circ\text{C})$	$k(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$T(^\circ\text{C})$	$k(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$	$T(^\circ\text{C})$	$k(\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
15	3.352 1	24	6.029 3	33	10.573 7
16	3.582 8	25	6.425 4	34	11.238 2
17	3.828 0	26	6.845 4	35	11.941 1
18	4.088 7	27	7.290 6	36	12.684 3
19	4.365 7	28	7.762 4	37	13.470 2
20	4.659 9	29	8.262 2	38	14.300 7
21	4.972 3	30	8.791 6	39	15.178 3
22	5.303 9	31	9.352 2	40	16.105 5
23	5.655 9	32	9.945 7	41	17.084 7

经 2018 至 2019 学年两学期《物理化学》学生实验的多次重复及验证,在冬季环境温度约 15 ~ 21℃ 及夏季约 27 ~ 31℃ 范围,恒温条件会受到一定热效应影响的背景下,电导法用于乙酸乙酯皂化反应速率常数测定时,能够保证数据分析作图良好的线性关系与较小的实验方法偏差。学生实验偏差大多处于 5% 以下的合理范围内,进一步证明电导法测定得到的反应速率常数结果有效可靠、实验方法误差较小。

3 结论

以电导法测定乙酸乙酯皂化反应体系的电导率 κ_0 及 κ_t ,进而求算该二级反应的速率常数 k ,针对反应物及产物的分子组成与导电率特性,进行数据分析与线性作图拟合。经不同温度下的两组实验数据分析,可知电导法应用于乙酸乙酯皂化反应速率常数测定时,实验结果可靠、实验方法误差较小,辅助计算机数据处理与作图,能够有效测定及分析实际工作中的复杂反应体系^[9]。

参考文献

- [1] 曾宪诚,张元勤. 化学反应热力学理论与方法[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003: 32-37.
- [2] 马志广,庞秀言. 物性参数与测定[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 29-33.
- [3] 谢家庆,陈勇,张斌,等. 热力学特征对比参量法及其应用研究[J]. 化学学报, 2003, 61(8): 1175-1179.
- [4] 尹德成,康戈莉,李明顺,等. 几种酯皂化反应的动力学参数求算[J]. 云南大学学报(自然科学版), 2005, 27(5A): 79-82.
- [5] 张杰. pH 值测定法对乙酸乙酯皂化反应的研究[J]. 安徽化工, 2016, 42(6): 107-111.
- [6] 康戈莉,胡婉莹,孟丽丽. 微量热法测皂化速率常数[J]. 济南大学学报(自然科学版), 2007, 21(4): 361-364.
- [7] 刘振. 乙酸乙酯皂化反应速率常数测定实验改进[J]. 西安文理学院学报, 2015, 18(2): 17-19.
- [8] 张来英,陈良坦,李海燕. 乙酸乙酯皂化反应的热动力学实验[J]. 大学化学, 2015, 30(2): 56-60.
- [9] 张红,霍树营,任淑霞,等. 理论计算与实验结合的物理化学实验综合设计[J]. 实验室研究与探索, 2019, 38(5): 136-129.