

外推法测定甘油和硼酸反应平衡常数

吴义平¹,包翠莲²,开小明¹

(1. 安庆师范学院 化学系, 安徽 安庆 246011; 2. 安庆职业技术学院 安徽 安庆 246003)

摘要:探索了利用电位法^[1]测定甘油和硼酸反应的平衡常数。在不同浓度下,甘油与硼酸反应生成硼酸甘油酯,通过电位法测定溶液的pH值,间接测定硼酸甘油酯的含量,通过逐步逼近法,外推到浓度接近零时的平衡常数,得到甘油与硼酸反应的平衡常数为 $K=3.0\times10^{-9}$ 。

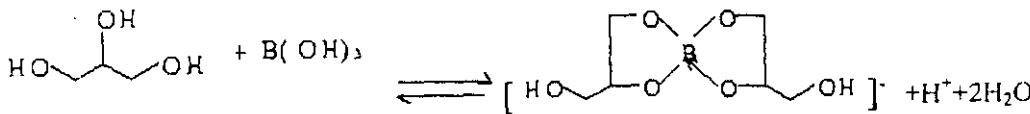
关键词:外推法;甘油;硼酸;电位法;平衡常数

中图分类号:O652.1 **文献标识码:**A **文章编号:**1007-4260(2005)03-0076-02

硼酸与甘油反应在有机合成上有一定的用途,如硼酸保护羟基法合成甘油单月桂酸脂^[1,2],甘油单月桂酸脂是一种应用广泛的表面活性剂。单脂含量在90%以上的甘油月桂酸脂在食品、化妆品防腐、乳化方面有十分优异的性能。利用硼酸和甘油反应生成硼酸的双甘油脂,对甘油的两个羟基实行保护后,再与月桂酸进行酯化,水解制得高浓度的甘油单月桂酸酯。鉴于甘油与硼酸的实际应用,而甘油和硼酸反应平衡常数并未见报道。平衡常数的测定方法有电位法、紫外可见光光度计法和毛细管电泳法(CE)^[3]。笔者参阅硼酸的电位滴定一文^[4],通过电位法测定溶液的pH值,间接测定硼酸甘油酯的含量;通过逐步逼近法,外推到浓度接近零时的平衡常数,得到甘油与硼酸反应的平衡常数。

1 方法原理

甘油与硼酸反应式为:



那么反应的平衡常数: $K=\frac{[H^+]^2}{(c_1-[H^+])(c_2-2[H^+])^2}$ ^{*},式中 c_1 为硼酸的浓度, c_2 为甘油的浓度。实验发现,此反应后溶液 $[H^+]$ 相对 c_1 、 c_2 很小,所以公式可简化为: $K=\frac{[H^+]^2}{c_1 \times c_2^2}$ ^{**}。

实验时可配制一系列不同浓度的硼酸与不同浓度的甘油反应,用酸度计测出其对应的pH值,再利用^{***}式计算反应平衡常数。需要注意的是:这一反应为可逆反应,反应后溶液中存在甘油与硼酸反应释放出的 H^+ ,同时,溶液中还存在 H_2O 、以及过量的 H_3BO_3 ,此时水电离 $[H^+]$ 相对整个 $[H^+]$ 很小,可以忽略不计。但过量的 H_3BO_3 电离出 $[H^+]$ 不能忽略。又由于参加该反应的甘油与硼酸的浓度较大,反应趋势又小,反应所消耗的硼酸与参加反应的硼酸相比可忽略,所可近似认为反应前后硼酸浓度不变。这样^{***}式中 $[H^+]$ 即甘油与硼酸反应释放出的 $[H^+]$,就应该是反应后溶液的 $[H^+]$ 与参加反应的硼酸电离出的 $[H^+]$ 之差。当溶液浓度很稀时,如 $V_{H_3BO_3}=1.5\text{ mL}$ 时,溶液的 $[H^+]$ 很小,此时水电离出的 $[H^+]$ 不能忽略,采用逐步逼近法^[5]进行两次循环计算。即认为此时溶液中 $[OH^-]$ 均由水电离出,先计算出硼酸与甘油反应释放出的 $[H^+]$,根据水的离子积 1.0×10^{-14} ,计算出此时溶液中 $[OH^-]$,再循环计算 $[H^+]$ 、 $[OH^-]$,这样 $[H^+]$ 便可认为是反应释放出的 $[H^+]$ 。但这其中采用了近似法,存在一定误差。为减

* 收稿日期:2005-02-18

** 作者简介:吴义平(1978—),女,安徽桐城人,安庆师范学院化学系教师,从事分析化学教学与研究工作。

小这一误差,可采用极限法^[6],即可测出不同浓度硼酸与甘油反应的K值后,绘制硼酸的浓度与K值的工作曲线,将此工作曲线外推,即可找出当硼酸浓度很小时,也就是反应溶液浓度很小时的K值,这时溶液浓度极稀,上述误差可达到最小,对应的K值就很接近真实值。

2 仪器与试剂

pHS-3C型酸度计(上海大中分析仪器厂);78-1型磁力加热搅拌器;0-100℃温度计一支;甘油储备液:9.2050 g 甘油,用二次蒸馏水溶解,250 mL容量瓶定量;硼酸储备液:3.0982 g H₃BO₃,用二次蒸馏水溶解,250 mL容量瓶定量;pH为4.0的邻苯二甲酸氢钾标准缓冲溶液。

3 实验部分

用移液管分别移取等体积的1.5

mL、2.5 mL、5 mL、12.5 mL、25 mL 上述配制的甘油和硼酸溶液于同一个50mL容量瓶中,用二次蒸馏水稀释至刻度;再分别取上述各体积的硼酸溶液于50 mL容量瓶中,稀释至刻度,使硼酸浓度与上述反应中硼酸浓度分别相同。实验表明,在20℃时,甘油和硼酸溶液反应5 min后,反应就进行完全,达到平衡。试验放置10 min后,按常规方法测量pH。

表1 实验数据及处理结果

项 目	测 定 数 值				
	1	2	3	4	5
V _{H₃BO₃} 和甘油/mL	1.5	2.5	5	12.5	25
c _{H₃BO₃} /(mol/L)	0.006012	0.01002	0.02004	0.05001	0.1002
c甘油/(mol/L)	0.011997	0.019995	0.03999	0.099975	0.19995
pH _{H₃BO₃}	6.19	6.09	5.99	5.75	5.46
pH溶液	6.18	6.07	5.82	5.27	4.80
* * 式中[H ⁺]/(mol/L×10 ⁻⁶)	0.015	0.039	0.490	3.592	12.381
K×10 ⁻⁹	0.260	0.380	7.49	25.8	38.3

4 数据处理与讨论

将上述数据拟合出其方程,外推曲线,使硼酸浓度无穷小,即曲线与纵坐标的交点,为反应的平衡常数K=3.0×10⁻⁹。

[参 考 文 献]

- [1] 高永辉,曹伯,霍铭波.硼酸保护羟基法合成甘油单月桂酸酯[J].合成化学,2000,8(2):104.
- [2] 高永辉,林兆松,等.杂多酸(盐)催化合成双季戊四醇六正戊酸单己二酸酯的研究[J].广州化学,2000,25(1):24.
- [3] 刘海兴,杨更亮,等.毛细管电泳法测定电离平衡常数[J].分析化学,2002,1(1):125.
- [4] 何赐兰,张耀山.关于硼酸电位滴定的讨论[J].大学化学,1996,11(6):18.
- [5] 华中师范大学,等.分析化学(第二版)[M].高等教育出版社.205.
- [6] 东北师范大学,等.物理化学实验(第二版)[M].高等教育出版社.379.

Using Extrapolation to Determine the Equilibrium Constant of the Reaction of Glycerol and Boric Acid

WU Yi-ping¹, BAO Cui-lian², KAI Xiao-ming¹

(1. Chemistry Dept. of Anqing Teachers College, Anqing 246011;

2. Anqing Vocational Technology College, Anqing 246003, China)

Abstract: This article explores the way of using electropotential method to determine the equilibrium constant of the reaction of glycerol and boric acid. Of different concentration, glycerol can react with boric acid to form glyceroborate. By means of electropotential method, the PH of the solution is determined. Then the content of glyceroborate can be determined indirectly. Through the way of gradual approaching, when the concentration approaches to zero, the equilibrium constant can be got by extrapolation, that is k=3.0×10⁻⁹.

Key words: extrapolation; glycerol; boric acid; electropotential method; equilibrium constant