

Op.155. No.8 乙酸乙酯皂化反应动力学研究

孙肇远 PB22030708, Nov. 2024

University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui, China

1. 引言

本实验通过电导率表征反应过程的实时浓度, 得到乙酸乙酯皂化反应的 浓度 ~ 时间 关系从而得到速率常数.

对于初始浓度相同的二级反应, 线性关系为

$$\frac{L_0 - L_t}{t} = akL_t - akL_\infty \quad [1]$$

其中 L_0 为初始 NaOH 溶液电导, L_t 为 t 时刻电导;
 a 为反应结束后 Ac^- 浓度, 即初始 NaOH 溶液浓度;
 k 为待测速率常数.

不同温度下活化能与速率常数具有关系

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right). \quad [2]$$

2. 实验

2.1. 实验过程

调节恒温槽为 25 °C, 检查实验仪器, 设置电导率仪;

配置浓度约 1 M 的 NaOH 溶液 50 mL, 在 1000 mL 的广口瓶装入约 1000 mL 蒸馏水, 将电导率仪电极插入水中, 搅拌条件下, 逐滴加入浓 NaOH 溶液至 $L = 1300 \sim 1400 \mu\text{S}/\text{cm}$. 利用已知质量的邻苯二甲酸氢钾标定 NaOH 溶液五次, 其中三次的相对误差小于 0.003, 取平均值得到 NaOH 浓度;

取 100 mL 上述 NaOH 溶液于反应器中, 恒温后记录电导率, 每隔一分钟进行一次计数; 用移液枪移取 57 μL 的乙酸乙酯于反应器, 每隔 10 s 记录一次电导率, 35 分钟后停止. 调节温度到 30 °C 重复实验.

3. 结果与讨论

3.1. 数据分析与结果讨论

NaOH 浓度 由附件可知 $c = 5.8075\text{e} - 3 \text{ M}$.

速率常数

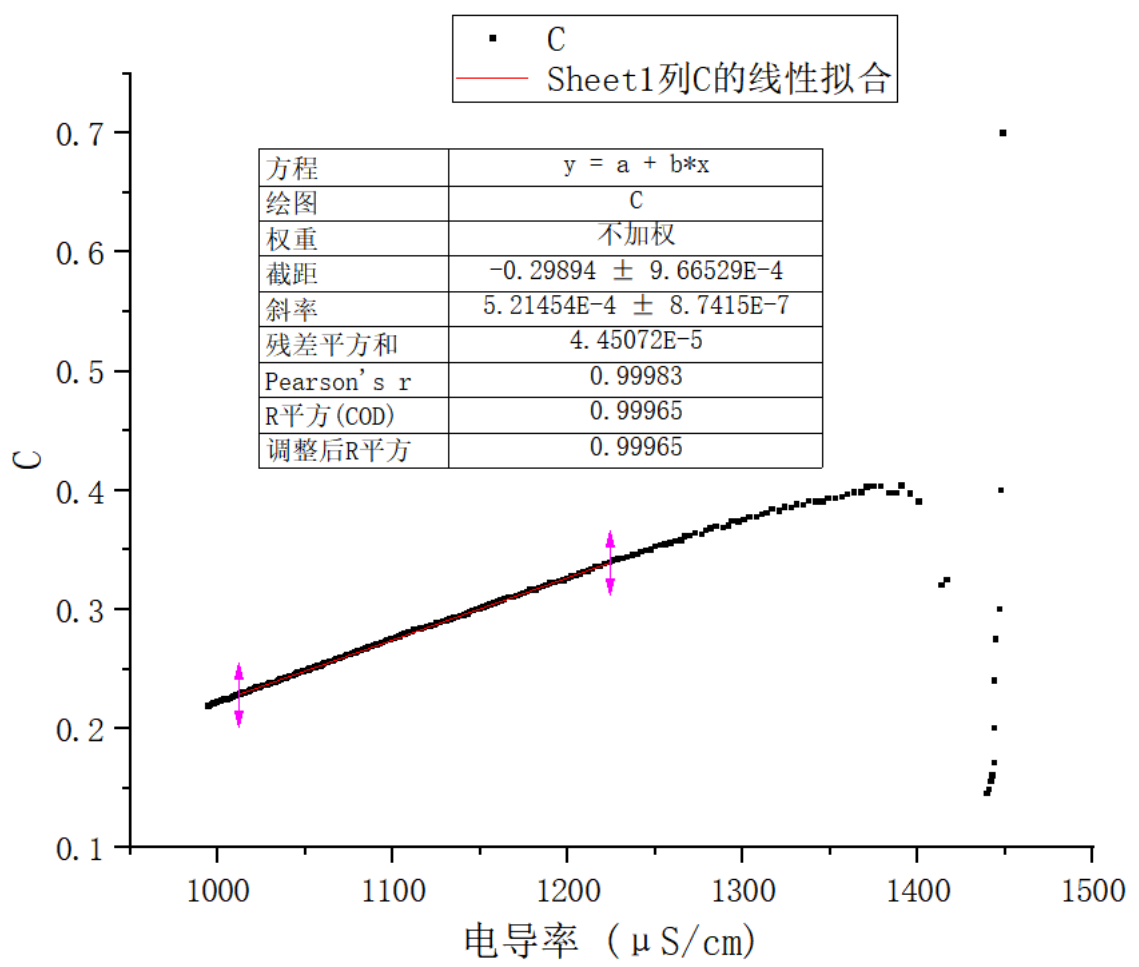


Fig. 1. 24.6 °C 下 $\frac{L_0 - L_t}{t} \sim L_t$ 拟合曲线

24.6 °C: 得到 $\frac{L_0 - L_t}{t} \sim L_t$ 曲线斜率 $t = 5.21454e - 4$, $R^2 = 0.99965$;
速率常数 $k = t/c = 0.089790 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

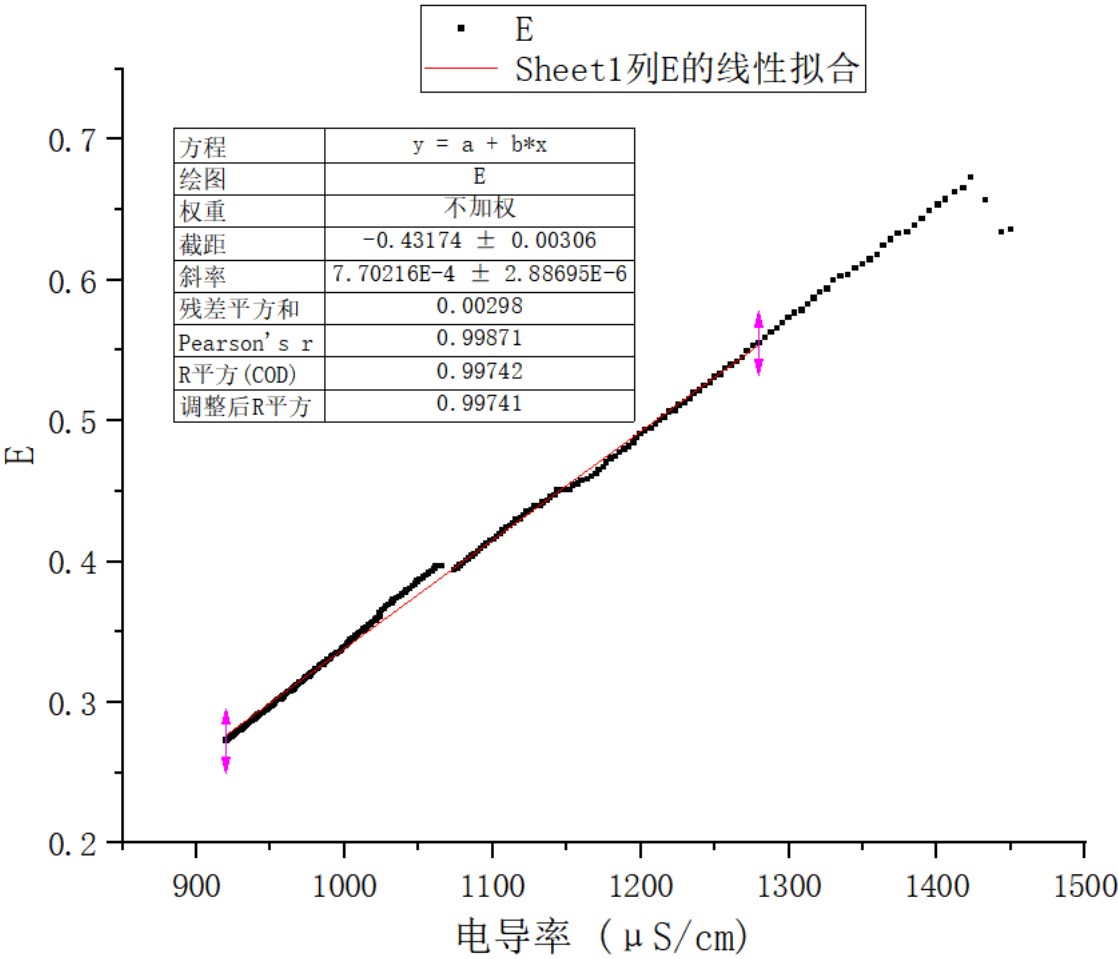


Fig. 2. 29.5 °C 下 $\frac{L_0 - L_t}{t} \sim L_t$ 拟合曲线

29.5 °C: $t = 7.70216\text{e} - 4, R^2 = 0.99741, k = 0.13262 \text{ M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$.

活化能

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \Rightarrow$$

「3」

$$E_a = 59637 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

「4」

3.2. 误差分析讨论

本实验可能误差如下:

- 1° 刚加入乙酸乙酯时搅拌不均匀, 上下分布需时间, 电导率随位置具有动态分布;
- 2° 空气中 CO₂ 溶于 NaOH 溶液, 造成浓度变化, 使得反应物初始浓度不一;
- 3° 温度并不稳定, 会有 0.1 °C 的浮动;
- 4° 滴定 NaOH 时对颜色判断不一, 使得浓度不准确;
- 5° 醋酸并未完全电离, 实际上我们使用的并非严格线性关系;
- 6° 计算活化能时仅使用了两个温度的数据, 若多组温度下拟合会更准确.

3.3. 实验体会与认识

本实验中, 我们成功进行了乙酸乙酯皂化反应体系的电导率 \sim 时间曲线测定, 根据二级反应动力学方程以及浓度与电导率的关系, 通过换算与图像的线性拟合, 成功求出了不同温度下该反应的反应速率常数, 并且根据阿仑尼乌斯公式, 得到了该反应的活化能.

我们学会了电导率仪的使用, 也学习了电导率测量化学反应速率常数的机理. 但是处理数据时发现, 我们的拟合直线偏差可能较大, 某些数据点并不准确, 需要酌情取舍. 计算得到的活化能也并不准确, 且数据处理较为繁琐.

4. 附件

4.1. 原始数据处理

m/g	V/mL	c/mM
0.0253	21.38	5.7942
0.0250	21.08	5.8070
0.0253	21.28	5.8214

Table 3. 邻苯二甲酸氢钾滴定数据

于是平均值 $c = 5.8075 \text{ mM}$, 最大误差 $E = 0.24\%$.

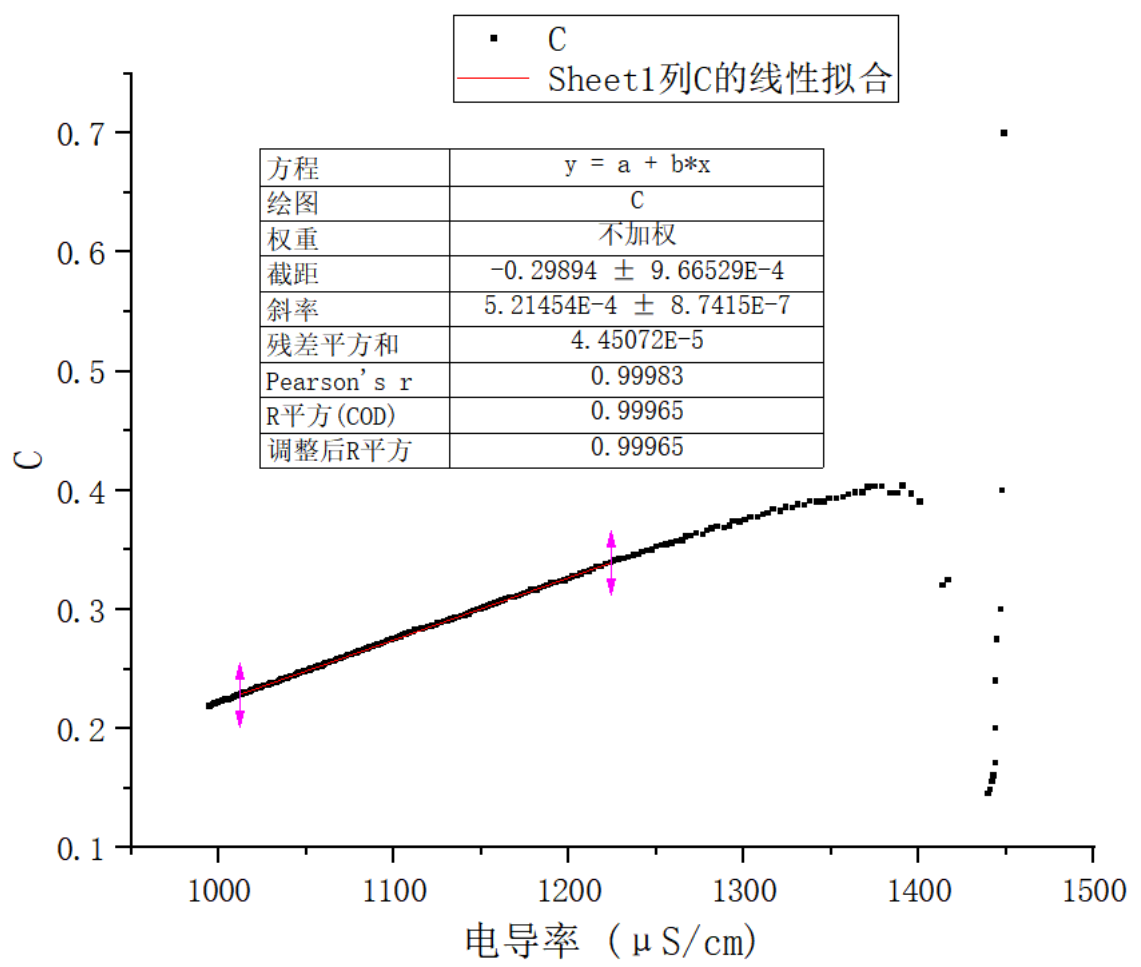
对应乙酸乙酯体积 $V = 57 \text{ }\mu\text{L}$.

25 °C 的读数

时间/s	电导率/ $(\mu\text{S}/\text{cm})$
57941	1456
58001	1456
58061	1456

Table 4. 温度稳定后的 L_0

均值 $L_0 = 1456 \text{ }\mu\text{S}/\text{cm}$.

Fig. 5. 24.6 °C 下 $\frac{L_0 - L_t}{t} \sim L_t$ 拟合曲线

30 °C 的读数

时间/s	电导率/(μ S/cm)
61930	1568
61991	1571
62051	1568

Table 6. 温度稳定后的 L_0

均值 $L_0 = 1569 \mu$ S/cm.

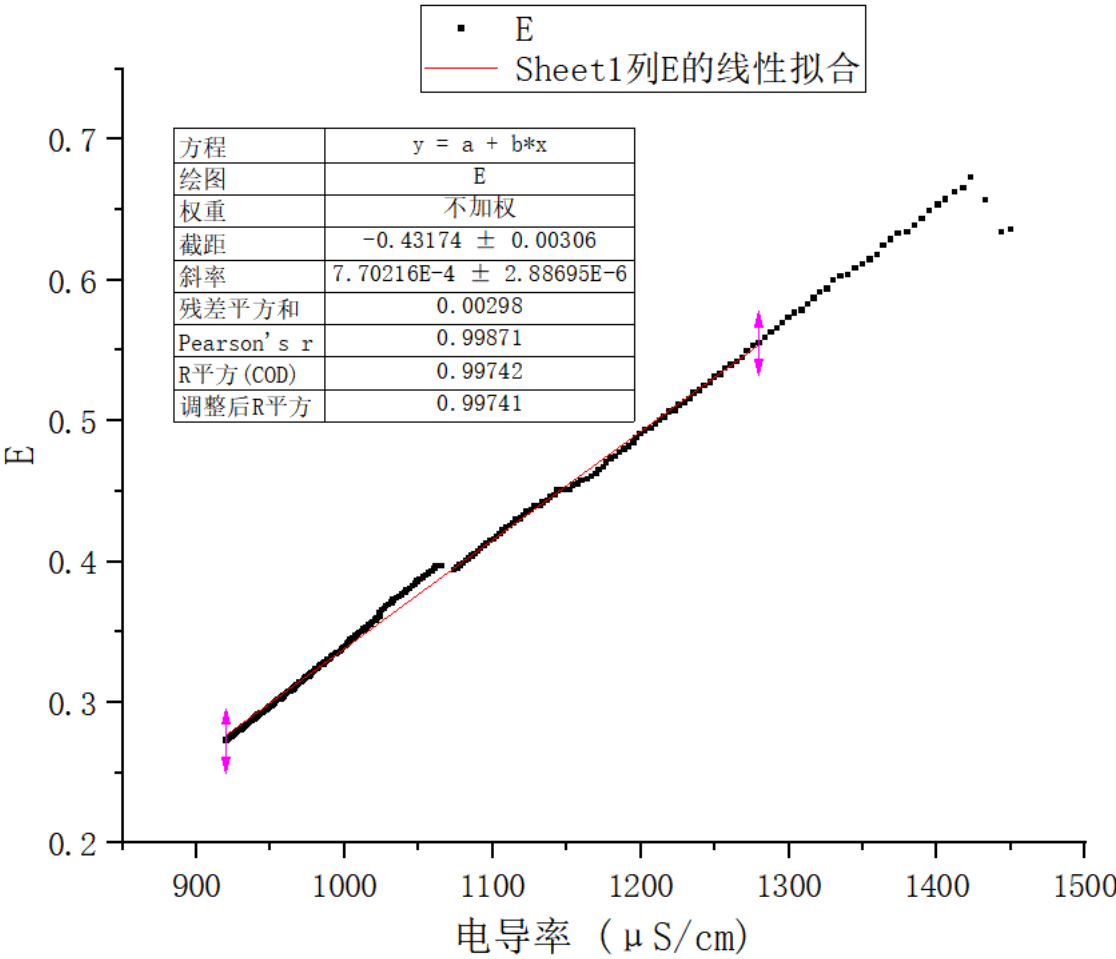


Fig. 7. 29.5 °C 下 $\frac{L_0 - L_t}{t} \sim L_t$ 拟合曲线

4.2. 原始数据

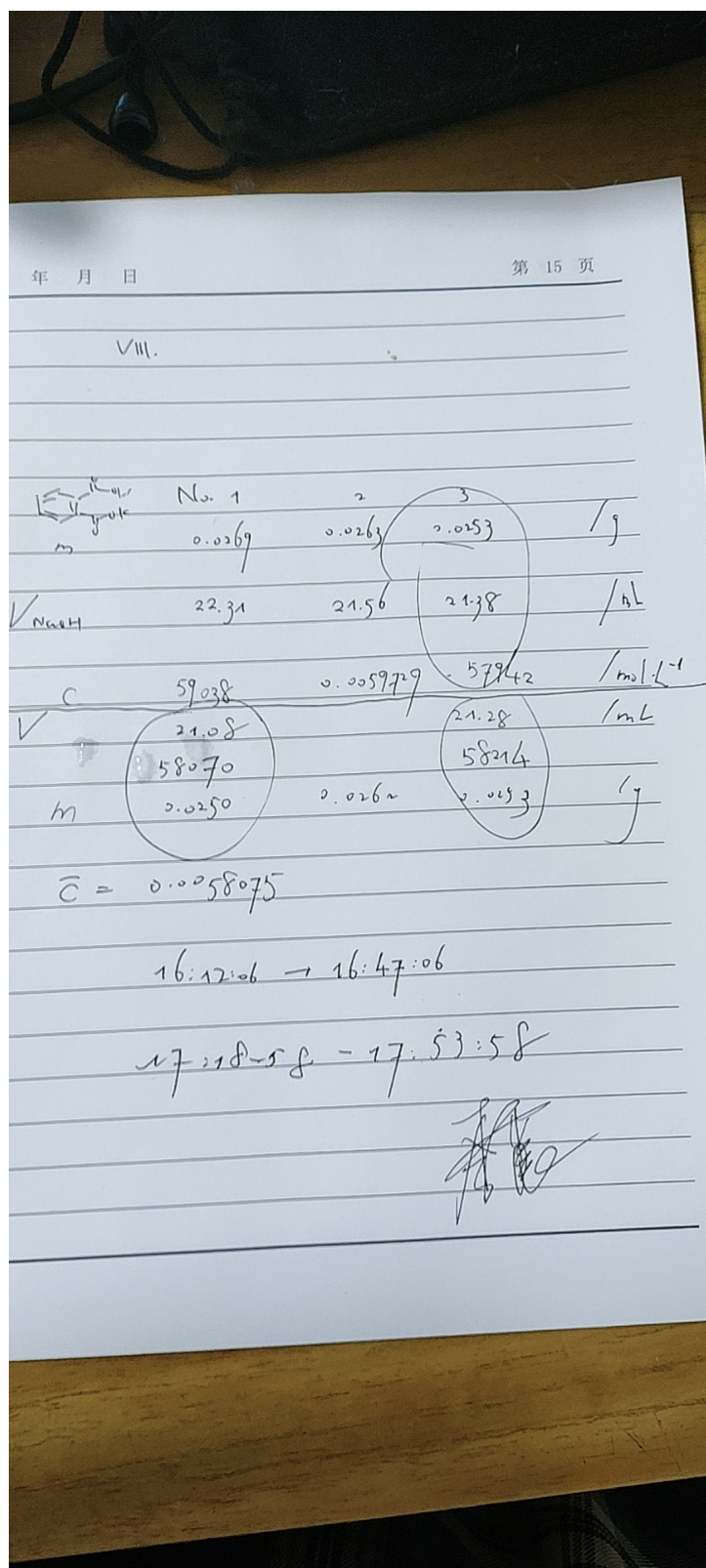


Fig. 8. 手记数据

A1												
	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
		电导率	2024/11/7 星期四	15:47:35	56855	1455	μS/cm	24.4	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:48:35	56915	1455	μS/cm	24.4	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:49:35	56975	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:50:36	57036	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:51:36	57096	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:52:36	57156	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:53:37	57217	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:54:37	57277	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:55:37	57337	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:56:38	57398	1454	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:57:38	57458	1454	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:58:38	57518	1454	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	15:59:39	57579	1454	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:00:39	57639	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:01:39	57699	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:02:40	57760	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:03:40	57820	1455	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:04:40	57880	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:05:41	57941	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:06:41	58001	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:07:41	58061	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:08:36	58116	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC	-	123206526
		电导率	2024/11/7 星期四	16:12:06	58326	1456	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:12:16	58336	1449	μS/cm	24.5	°C	ATC		
		电导率	2024/11/7 星期四	16:12:26	58346	1448	μS/cm	24.6	°C	ATC		

Fig. 9. 电子数据摘录