

实验十四 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定

匡亚明学院 霍然 171240008

一、实验目的

1. 掌握测定化学反应速率常数的一种物理方法——电导法。
2. 掌握二级反应的特点，掌握用图解法求二级反应的速率常数。
3. 掌握DDS-11A(T)型电导率仪的使用方法。

二、实验原理

反应速率与反应物浓度二次方成正比的反应称为二级反应。对于二级反应 $A + B \rightarrow C$ ，如果反应物A与反应物B起始浓度相同，均为 c_a ，则反应速率的表达式为

$$\frac{dc_x}{dt} = k(c_a - c_x)^2 \quad (1)$$

其中 c_x 为时间 t 时反应物浓度的减小，上式定积分得

$$k = \frac{1}{tc_a} \cdot \frac{c_x}{c_a - c_x} \quad (2)$$

以 $\frac{c_x}{c_a - c_x} - t$ 作图若所得为直线，则反应为二级反应，且可从直线的斜率求出速率常数 k 。所以在反应进行过程中，只要能够测出反应物或产物的浓度，即可求得该反应的速率常数 k 。

如果知道两个不同温度下的速率常数 k_{T_1} 和 k_{T_2} ，则可按Arrhenius公式计算出反应在该温度范围内的平均活化能 E_a ：

$$E_a = \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \times R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \quad (3)$$

乙酸乙酯的皂化反应是二级反应，其反应式为



OH^- 电导率大， CH_3COO^- 电导率小。因此，在反应进行过程中，电导率大的 OH^- 逐渐为电导率小的 CH_3COO^- 所取代，溶液电导率有显著降低。对稀溶液而言，强电解质的电导率 κ 与其浓度成正比，而且溶液的总电导率就等于组成该溶液的电解质电导率之和。如果乙酸乙酯皂化在稀溶液下反应，就存在如下关系式：

$$\kappa_0 = A_1 c_a \quad (4)$$

$$\kappa_\infty = A_2 c_a \quad (5)$$

$$\kappa_t = A_1 (c_a - c_x) + A_2 c_x \quad (6)$$

其中 A_1 、 A_2 分别是与温度、电解质性质、溶剂等因素有关的比例常数； κ_0 、 κ_∞ 分别为反应时间 $t = 0$ 和 $t = \infty$ 时溶液的总电导率； κ_t 为反应时间 $t = t$ 时溶液的总电导率。由以上三式得

$$c_x = \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \right) \cdot c_a \quad (7)$$

代入(1)式得

$$k = \frac{1}{t \cdot c_a} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty} \right) \quad (8)$$

重新排列得

$$\kappa_t = \frac{1}{c_a k} \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (9)$$

因此, 以 $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 作图为一 条直线即为二级反应, 从直线的斜率可求出速率常数 k 。由两个不同温度下测得的速率常数 k_{T_1} 、 k_{T_2} , 可计算出该反应在该温度范围内的平均活化能 E_a 。

三、仪器与药品

DDS-11A(T)型电导率仪(附DIS型铂黑电极)1台; 计时器1支; 恒温槽1套; 双管式电导池2只; 25 mL 胖肚移液管3支; 50 mL 烧杯1只; 100 mL 容量瓶1只; 称量瓶($\phi 25$ mm $\times 23$ mm)1只

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ (AR); 0.0200 mol/L NaOH溶液; 电导水

四、实验步骤

1. 调节恒温槽为298.2 K。用电导水配置0.0200 mol/L $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 100mL。

2. κ_0 的测定。取10 mL电导水和10 mL 0.0200 mol/L NaOH溶液, 分别加到干燥洁净的双管式电导池的A管和B管中, 恒温10 min。用洗耳球吸、压多次使溶液充分混合均匀后将溶液压到双管式电导池的B管中, 将经电导水淋洗并吸干其外侧表面的电导电极插入溶液中, 用DDS-11A(T)型电导率仪测定上述已恒温的NaOH溶液, 所得电导率即为 κ_0 。

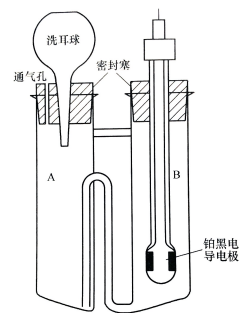


图 1: 双管式电导池

3. κ_t 的测定。分别在另一双管式电导池的A管和B管中加入10 mL 0.0200 mol/L $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和10 mL 0.0200 mol/L NaOH溶液, 恒温10 min。用前述方法混合反应溶液并测定电导率。必须在两反应液一接触时就启动计时器记录反应时间(注意计时器一经打开切勿按停, 直至实验全部结束)。当反应进行6 min时测电导率一次, 并在9 min、12 min、15 min、20 min、25 min、30 min、35 min、40 min、50 min、60 min时分别测电导率 κ_t 一次, 记录 κ_t 和时间 t 。

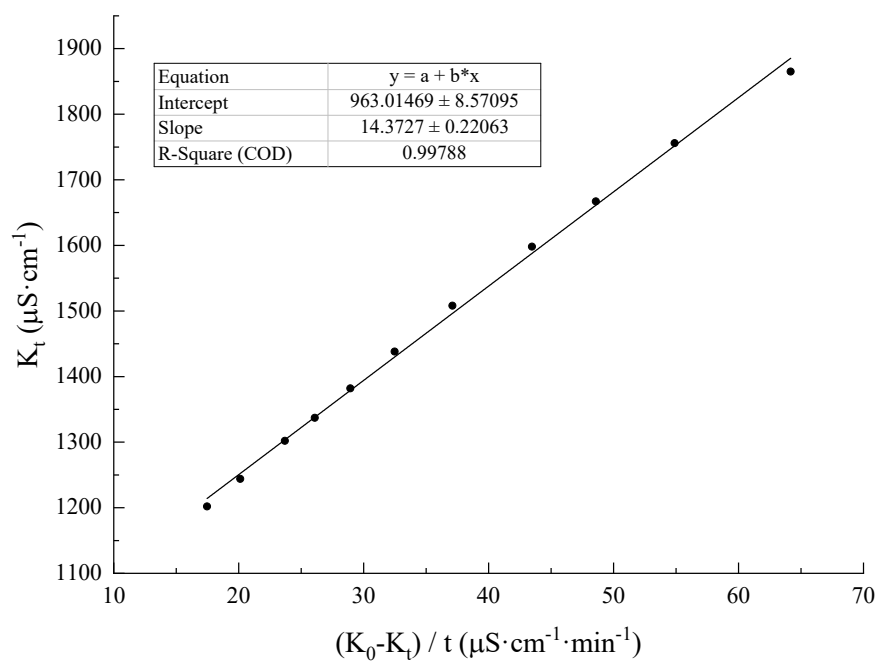
4. 调节恒温槽温度为308.2 K, 重复上述实验步骤测定其 κ_0 和 κ_t 。 κ_t 是在反应进行至4 min、6 min、8 min、10 min、12 min、15 min、18 min、21 min、24 min、27 min、30 min时测定。

五、数据记录与处理

T = 25.000 °C时 t 、 K_t 与 $\frac{K_0 - K_t}{t}$ 的值见表1, 用 K_t 对 $\frac{K_0 - K_t}{t}$ 作图并拟合的结果见图2。

表 1: T = 25.000 °C时的实验数据记录表

t (min)	K_t ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	$\frac{K_0 - K_t}{t}$ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)
0	2250	/
6	1865	64.2
9	1756	54.9
12	1667	48.6
15	1598	43.5
20	1508	37.1
25	1438	32.5
30	1382	28.9
35	1337	26.1
40	1302	23.7
50	1244	20.1
60	1202	17.5

图 2: T = 25.000 °C时的 $\kappa_t - \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 图

由斜率 $b = 14.4 \text{ min}$ 可得反应速率常数

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{c_a b} \\ &= \frac{1}{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 14.4 \text{ min}} \\ &= 6.94 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

$T = 35.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 t 、 K_t 与 $\frac{K_0 - K_t}{t}$ 的值见表2, 用 K_t 对 $\frac{K_0 - K_t}{t}$ 作图并拟合的结果见图3。

表 2: $T = 35.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的实验数据记录表

$t \text{ (min)}$	$K_t \text{ (}\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}\text{)}$	$\frac{K_0 - K_t}{t} \text{ (}\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}\text{)}$
0	2260	/
4	1821	110
6	1690	95.0
8	1602	82.2
10	1532	72.8
12	1473	65.6
15	1407	56.9
18	1357	50.2
21	1316	45.0
24	1282	40.8
27	1255	37.2
30	1231	34.3

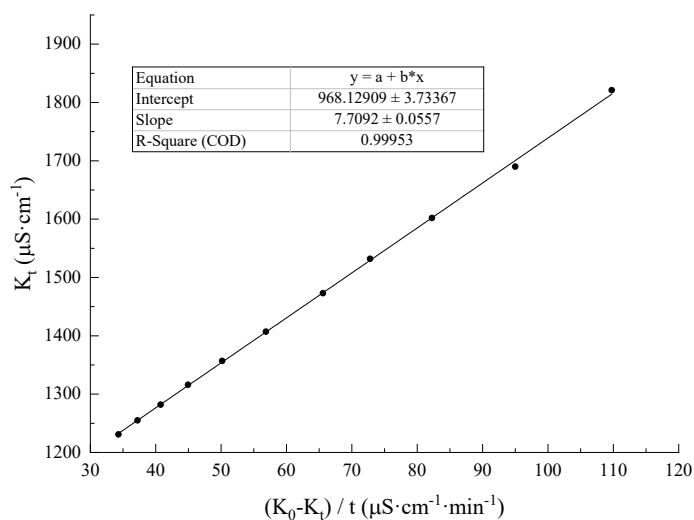


图 3: $T = 35.000 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的 $K_t - \frac{K_0 - K_t}{t}$ 图

由斜率 $b = 7.71 \text{ min}$ 可得反应速率常数

$$\begin{aligned} k &= \frac{1}{c_a b} \\ &= \frac{1}{0.0100 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \times 7.71 \text{ min}} \\ &= 13.0 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \end{aligned}$$

由Arrhenius公式计算出反应在该温度范围内的平均活化能 E_a ：

$$\begin{aligned} E_a &= \ln \frac{k_{T_2}}{k_{T_1}} \times R \left(\frac{T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \right) \\ &= \ln \frac{13.0}{6.94} \times 8.314 \times 10^{-3} \left(\frac{298.15 \times 308.15}{308.15 - 298.15} \right) \text{ kJ/mol} \\ &= 47.9 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

六、思考题

1. 如果NaOH溶液和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液起始浓度不相等，如何计算 k 值？

当两种反应物起始浓度不相等时（即 $c_a \neq c_b$ 时）反应速率方程变为

$$\frac{dc_x}{dt} = k(c_a - c_x)(c_b - c_x) \quad (10)$$

对上式定积分得

$$k = \frac{1}{t(c_b - c_a)} \ln \frac{c_a(c_b - c_x)}{c_b(c_a - c_x)} \quad (11)$$

以 $\ln \frac{c_a(c_b - c_x)}{c_b(c_a - c_x)}$ 对时间 t 作图，即可从拟合的直线斜率求出 k 。

若想用电导法测定反应速率常数 k ，则首先应确定两种反应物浓度的大小关系。设NaOH起始浓度为 c_a ， $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 起始浓度为 c_b ，若 $c_a < c_b$ ，则式（4）-（7）仍成立，可直接代入（11）式；若 $c_a > c_b$ ，则式（4）-（7）将变为

$$\kappa_0 = A_1 c_a \quad (12)$$

$$\kappa_\infty = A_2 c_b + A_1(c_a - c_b) \quad (13)$$

$$\kappa_t = A_1(c_a - c_x) + A_2 c_x \quad (14)$$

由以上三式得

$$c_x = \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_0 - \kappa_\infty} \right) \cdot c_b \quad (15)$$

将其带入（11）式即可。此法需要人为测定 κ_∞ 的值。

2. 如果NaOH溶液和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液为浓溶液，能否用此法求 k 值？为什么？

不能。因为本实验中用测电导率代替测反应物浓度的前提是“稀溶液中，强电解质的电导率与其浓度成正比，且溶液的总电导率等于组成该溶液的电解质电导率之和”。当稀溶液的前提不成立时，自然不能用此法求 k 值。

七、讨论

查阅文献得25 °C时乙酸乙酯皂化反应的速率常数 k 为 $6.42 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, 35 °C时 k 为 $10.5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$; 反应的活化能为33.24 kJ/mol^[1]。以此为标准计算得到本次实验测得的25 °C时 k 的相对误差为8.10%, 测得的35 °C时 k 的相对误差为23.8%, 测得的活化能的相对误差为44.1%。

本实验中可能引入误差的地方有:

1. NaOH可能因长久放置而吸收了部分二氧化碳。二氧化碳会与 OH^- 反应产生 CO_3^{2-} 和 HCO_3^- , 二者虽和 Na^+ 一样不参与反应, 但由于反应使 OH^- 浓度降低, 不仅使反应开始时 $[\text{OH}^-]$ 小于0.0100 mol/L, 而且会导致两种反应物的初始浓度不相等, 不满足简化计算的条件。
2. 配置乙酸乙酯溶液时乙酸乙酯可能有部分挥发, 这同样会导致两种反应物的初始浓度不相等。

因此, 本实验使用的溶液应现用现配, 并且避免长时间直接暴露在空气中。

3. 恒温槽显示溶液温度存在 ± 0.015 °C范围内的波动。由于温度会影响溶液电导率, 故也会给实验结果带来微小误差。

参考文献

- [1] 张毅,张吉吉,柳明珠,李锦,秦燃,王一杉,郑炯,郑申,赖建豪,陈然,高尔雅,李丹彤,朱肖淇,李击,鄢尤奇,冯雪芝,赵明,胡新.实时电导率法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数[J].大学化学, 2016, 31(03):55-63.