

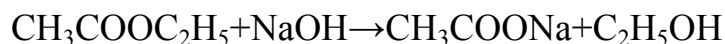
乙酸乙酯皂化反应活化能的测量

一、实验目的

1. 用电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数。
2. 了解二级反应的特点，学会用图解法求二级反应的速率常数。
3. 了解电导率仪的构造，掌握其使用方法。

二、实验原理

乙酸乙酯皂化反应是个二级反应，其反应方程式为



t=0 时,	c_0	c_0	0	0
t=t 时,	$c_0 - x$	$c_0 - x$	x	x
t=∞ 时,	0	0	$x \rightarrow c_0$	$x \rightarrow c_0$

当乙酸乙酯与氢氧化钠溶液的起始浓度相同时，如均为 a ，则反应速率表示为

$$\frac{dx}{dt} = k(c_0 - x)^2$$

式中， x 为时间 t 时反应物消耗掉的浓度， k 为反应速率常数。将上式积分得

$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{c_0(c_0 - x)} \quad (1)$$

本实验使用电导法测量皂化反应进程中电导随时间的变化。设 G_0 、 G_t 、 G_∞ 分别代表时间为 0、 t 、 ∞ 时的（反应完毕）时溶液的电导率，则在稀溶液中有：

$$\begin{aligned} G_0 &= A_1 c_0 \\ G_\infty &= A_2 c_0 \\ G_t &= A_1(c_0 - x) + A_2 x \end{aligned}$$

式中 A_1 和 A_2 是与温度、溶剂和电解质的性质有关的比例常数。

$$\text{由上三式可得：} \quad x = \frac{G_0 - G_t}{G_0 - G_\infty} c_0 \quad (2)$$

将(2)式代入(1)式得:

$$k = \frac{1}{t \cdot c_0} \cdot \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty}$$

整理上式得: $\frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} = c_0 k t$ (3)

以 $\frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty}$ 对 t 作图, 斜率为 $c_0 k$, 求出 k ($\text{mol}^{-1} \cdot \text{dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$)

溶液的电导(对应于某一电导池)与电导率成正比, 因此以电导率代替电导, (3)式也成立。 $\kappa = G \frac{L}{A} = G K_{\text{cell}}$ (K_{cell} 为电导池常数)

三、仪器与药品

DDS-11C 数显电导率仪

0.1mol/LNaOH 溶液, 0.1mol/LNaAC 溶液

四、实验步骤

1. 乙酸乙酯溶液的配制

配制 100ml 乙酸乙酯溶液, 使其浓度与氢氧化钠标准溶液浓度相同。乙酸乙酯的密度 ρ 以下式计算:

$\rho / (\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}) = 924.54 - 1.168 \times (t / ^\circ\text{C}) - 1.95 \times 10^{-3} \times (t / ^\circ\text{C})^2$ 式中 t 为乙酸乙酯的温度。

$$V_x = M \cdot CHAC \cdot V / \rho \cdot d \text{ (ml)},$$

若配 1L, 则

$$V_x = 88.097 CHAC / \rho \cdot 0.995 \text{ (ml)}$$

式中: M 为乙酸乙酯分子量, $M=88.097$

C_{NaOH} 为 NaOH 标准溶液的浓度 (mol/L)。

V 为需配制的乙酸乙酯水溶液的体积, 即容量瓶体积 (ml)。

ρ 为乙酸乙酯密度 (g/ml)。

0°C 时, $\rho = 0.92454$ 10°C 时, $\rho = 0.91378$

15°C 时, $\rho = 0.90665$ 20°C 时, $\rho = 0.90056$

25°C 时, $\rho = 0.89443$ 30°C 时, $\rho = 0.88829$

d 为乙酸乙酯试剂的质量百分含量, 分析纯为 99.5%

配制方法如下: 在洁净的容量瓶中装约 2/3 体积的水, 用 0.2ml 刻度移液管吸取所需乙酸乙酯的体积, 滴入容量瓶中, 加水至刻度, 混合均匀待用。

2. 仪器准备: 电导率仪的使用方法

(1) 温度补偿器置于被测液温度。(如被测液是 30°C, 则温补为 30°C)

(2) 选择开关置于校正位置, 调节常数调节器, 使仪器显示所用电极的电极常数值, 电极常数为 0.836, 则调为 0.836 或 836。读数与量程有关, 小数点只在量程开关置于 1 或 4 量程时出现。① $0-1\mu\text{s}$:0.836② $10\mu\text{s}$:836③ $100\mu\text{s}$:836④ $0-1\text{ms}$:0.836⑤ 10ms :836。读数单位与档位单位一致。

仪器在全量程范围内测量, 只须在第四量程或任意量程校正一次电极常数, 即能换档自行补偿。

(3) 将电极浸入待测溶液中, 测量时从第 5 量程(最大)开始, 逐渐到小量程(第 1 量程最小), 即从大到小测量, 尽可能显示多位有效量程。

3. 测量

(1) 测 G_0 及 G_∞ : 分别在大试管中测量 0.01mol/LNaOH 及 $0.01\text{mol/LCH}_3\text{COONa}$ 电导率

(2) 测 G_t

将 2 个电导管置于恒温槽中, 用移液管取 20mlNaOH 标准溶液置于电导管 1 中, 再取 20ml 乙酸乙酯溶液置于电导管 2 中, 恒温约 5 分钟。将 1、2 管中的溶液混合均匀。混合一半开始计时, 用混合液淋洗电极, 将电极插入剩余混合液中按书中表格计数。

五、关键操作及注意事项

1. 温度的变化会严重影响反应速率, 因此一定要保证恒温。恒温过程一定加塞子, 防止蒸发, 影响浓度。
2. 不要敞口放置 NaOH 溶液, 以防吸收空气中 CO_2 , 使其浓度变化。蒸馏水应预先煮沸, 冷却使用, 以除去水中溶解的 CO_2 对 NaOH 的影响。
3. 测量溶液要现配现用, 以免 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 挥发或水解, NaOH 吸收 CO_2 。如果配制溶液时乙酸乙酯挥发了, 致使其浓度与 NaOH 的浓度不一致, 导致作图时数据点不在直线上。
4. 在测量电导时, 应从仪器的大量程开始, 以选择一个合适的档位进行测量, 这样既能测量准确又能保护仪器不被损坏。
5. 不能用滤纸擦拭电导电极的铂黑。
6. 用二级反应的方法测定乙酸乙酯皂化反应速率常数有两个问题需要解决: 一是要保证强电解质浓度与电导为正比例关系需要 NaOH 的浓度足够低, 二是乙酸乙酯浓度如果低了, 配制浓度的误差会增大。

六、数据处理

因为在反应初期乙酸乙酯和氢氧化钠混合不均匀, 乙酸乙酯溶解吸热导致电导偏低, 因此最好在反应 4—6 分钟后开始测试, 否则误差大。

根据文献值计算公式: $\lg k = -1780 / T + 0.00754T + 4.53$, 讨论实验误差。

七、思考题

(1) 若 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 起始浓度不相等，试问应如何计算 k 值？

答：若初始浓度不相等， $\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x)$ 动力学积分公式不同，

$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$ ，电导—C 关系更复杂。如当 NaOH 浓度 (a) 略大于

$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 浓度 (b) 时， $(a-b)kt = \ln \left[1 + \frac{a-b}{a} \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} \right]$ 。

(2) 如果 NaOH 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？

答：不能，过高浓度强电解质电导与浓度关系不成正比；较浓溶液一定条件下需考虑 COO^- 负离子水解反应；乙酸乙酯在水中溶解有限，会形成多相系统。

八、学生在操作时易出现的问题：

- 1、将乙酸乙酯溶液配错，不知用量及操作时忘记吸量管上的“吹”。
- 2、测量电导时应该校正温度，即将温度补偿器置于被测液温度，不能认为都是 25°C ，如果待测液是 35°C ，应将温度补偿旋扭置于 35°C 。测量时应从大量程到小量程，尽可能显示多位有效数字，而不是仅仅能读数即可。
- 3、溶液应及时用塞子塞牢，防止乙酸乙酯溶液挥发或 NaOH 吸收空气中 CO_2 。
- 4、电极插入溶液前，要用蒸馏水淋洗 3 次，再用待测溶液淋洗电极 3 次。