

实验二十三 乙酸乙酯皂化反应速率系数的测定

一、实验目的

1. 通过电导法测定乙酸乙酯皂化反应速率系数。
2. 进一步理解二级反应的特点。
3. 掌握电导仪的使用方法。

二、实验原理

乙酸乙酯的皂化反应是一个典型的二级反应：



设反应物乙酸乙酯与碱的起始浓度相同,则反应速率方程为

$$-\frac{dc}{dt} = kc^2 \quad (23-1)$$

积分后可得反应速率系数表达式为

$$k = \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{c_0 - c}{c} \quad (23-2)$$

式中: c_0 为反应物的起始浓度; c 为反应进行中任一时刻反应物的浓度。为求得某温度下的 k 值,需知该温度下反应过程中任一时刻 t 的浓度 c 。测定这一浓度的方法很多,本实验采用电导法。其依据是:

(1) 乙酸乙酯和乙醇的电导很小,它们对反应系统电导的贡献可以忽略不计。而反应过程中 Na^+ 的浓度始终不变,对反应系统的电导有固定的贡献。因此参与导电,且反应过程中浓度改变的离子只有 OH^- 和 CH_3COO^- 。

(2) 由于 OH^- 的电导比 CH_3COO^- 的电导大得多,且随着反应的进行, OH^- 逐渐减少, CH_3COO^- 逐渐增加,因此反应系统的电导显著下降。

(3) 在稀溶液中,每种强电解质的电导与其浓度成正比,而且反应系统的总电导等于系统中各强电解质电导之和。

设反应系统在 $t=0$ 、 $t=t$ 和 $t=\infty$ 时刻的电导可分别以 G_0 、 G_t 和 G_∞ 来表示。实质上 G_0 是 NaOH 溶液浓度为 c_0 时的电导; G_t 是 NaOH 溶液浓度为 c 时的电导与 CH_3COONa 溶液浓度为 $(c_0 - c)$ 时的电导之和; G_∞ 则是产物 CH_3COONa 溶液浓度为 c_0 时的电导。则

$$G_0 = K_1 c_0 \quad (23-3)$$

$$G_t = K_1 c + K_2 (c_0 - c) \quad (23-4)$$

$$G_\infty = K_2 c_0 \quad (23-5)$$

式中 K_1, K_2 是与温度、溶剂和电解质性质有关的比例系数。用(23-3)式减去(23-4)式, (23-4)式减去(23-5)式, 分别得到

$$G_0 - G_t = (K_1 - K_2)(c_0 - c)$$

$$G_t - G_\infty = (K_1 - K_2)c$$

上两式相除, 得

$$\frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} = \frac{c_0 - c}{c} \quad (23-6)$$

将(23-6)式代入(23-2)式, 得

$$k = \frac{1}{tc_0} \cdot \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} \quad (23-7)$$

将(23-7)式变为如下形式:

$$G_t = \frac{1}{kc_0} \frac{G_0 - G_t}{t} + G_\infty \quad (23-8)$$

以 G_t 对 $\frac{G_0 - G_t}{t}$ 作图, 可求得反应速率系数 k 。

由(23-2)式可知, 本反应的半衰期 $t_{1/2}$ 为

$$t_{1/2} = \frac{1}{kc_0} \quad (23-9)$$

可见, 反应物起始浓度相同的二级反应, 其半衰期 $t_{1/2}$ 与起始浓度成反比。由(23-9)式可知, 此处 $t_{1/2}$ 亦即作图所得直线的斜率。

若由实验求得两个不同温度下的速率系数 k , 则可利用公式:

$$\ln \frac{k'}{k} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \quad (23-10)$$

计算出反应的活化能 E_a 。

三、仪器和试剂

恒温槽 1 套; 电导率仪 1 台; 双叉管 2 只; 大试管(电极管) 1 支; 烧杯(250 mL) 1 只; 移液管(25 mL) 2 支; 容量瓶(100 mL) 2 只; 秒表 1 块。

0.02 mol · L⁻¹ NaOH 溶液; 0.02 mol · L⁻¹ CH₃COOC₂H₅ 溶液。

四、操作步骤

1. 调节恒温槽至 25 ℃, 调试好电导率仪(见本实验附录), 具体方法是: 打开电源开关(位于仪器背面左侧), 将仪器功能开关置“校正”挡, “温度补偿”旋钮一直置于 25 ℃ 刻度线上, 量程置于“10 mS”挡, 调节“常数校正”旋钮, 使仪器屏幕显示电导池系数实际值。

2. 取 25 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液和 25 mL $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 溶液, 分别注入双叉管的两个叉管中(注意勿使二溶液混合), 插入电极并置于恒温槽中恒温 10 min。然后摇动双叉管, 使两种溶液均匀混合并完全导入装有电极一侧的叉管之中, 并同时开动秒表, 作为反应的起始时间(图 23-1)。从计时开始, 在第 5 min、10 min、15 min、20 min、25 min、30 min、40 min、50 min 和 60 min 各测一次电导值。

3. 配制 100 mL $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液并注入干燥的大试管中, 插入电极, 溶液液面必须浸没铂黑电极。置于恒温槽中恒温 10 min, 待恒温后测量其电导, 此电导值即为 25°C 时的 G_0 , 记下数据。将恒温槽调到 35°C , 再测定其 G'_0 , 记下数据。

4. 在 35°C 下重复步骤 2, 测定 35°C 时反应的 G_t 。

五、数据记录和处理

将测得数据记录于下表:

实验温度: _____ $^\circ\text{C}$; $G_0(25^\circ\text{C})$: _____ S; $G_0(35^\circ\text{C})$: _____ S

t	G_t	$G_0 - G_t$	$\frac{G_0 - G_t}{t}$

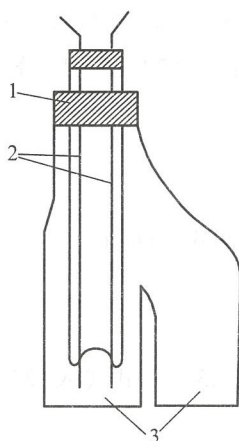


图 23-1 电导池

1—橡胶塞; 2—电导电极;
3—双叉管

1. 利用表中数据以 G_t 对 $\frac{G_0 - G_t}{t}$ 作图, 求两温度下的 k 。

2. 利用所作的图求两温度下的 G_∞ 。

3. 求此反应在 25°C 和 35°C 时的半衰期 $t_{1/2}$ 值。

4. 计算此反应的活化能 E_a 。

六、思考讨论题

1. 为什么以 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaOH 溶液和 $0.01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa 溶液测得的电导, 就可以认为是 G_0 和 G_∞ ?

2. 若反应物 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 NaOH 的起始浓度不同, 分别为 a 和 b , 则速率方程式可表示为

$$\ln \frac{G_t + G_0 \left(\frac{a}{b} - 1 \right) - G_c \frac{a}{c}}{G_t - G_c \frac{b}{c}} = k(a - b)t + \ln \frac{a}{b}$$

式中: G_0 为反应开始时系统的电导; G_t 为时刻 t 时系统的电导; G_c 为反应进行完全后系统中产物 CH_3COONa 的电导; c 为完成反应后 CH_3COONa 的浓度(若 $a > b$ 时, $c = b$; 若 $a < b$ 时, $c = a$)。

试推导上述以电导表示的速率方程式。

3. 若反应物的初始浓度 a 和 b 不等, 则实验应如何进行?

七、参考文献

- [1] 复旦大学,等.物理化学实验[M].3版.北京:高等教育出版社,2004:103-107.
[2] 邱金恒,孙尔康,吴强.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,2010:74-77.

附录 DDS—11A 型数字电导率仪

电解质溶液的电导除了可以用惠斯登交流电桥测定外,现多采用电导率仪直接测定,其特点是快速、直读和操作方便。电导率仪的种类虽然很多,但基本原理大致相同。DDS—11A 型数字电导率仪(如图 23-2 所示)是数字直读式电导率仪,用于测量各种液体介质的电导率,当配以 0.1 或 0.01 电导池系数的电极时,能够测量高纯水的电导率。

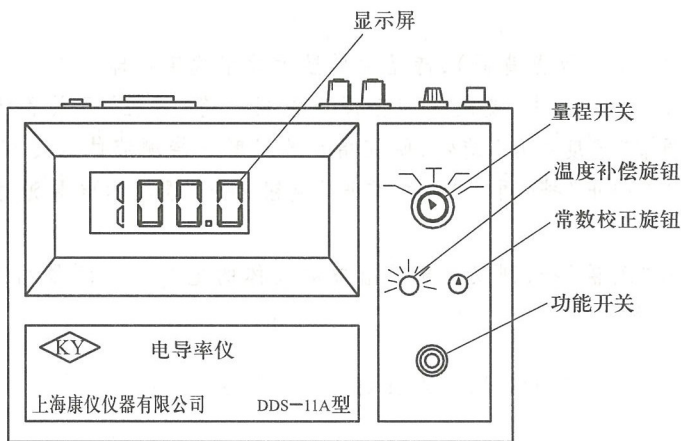


图 23-2 DDS-11A 型数字电导率仪面板

一、测量原理

根据电导的定义 $G=1/R$ 可知,测定液体的电导实际上就是测定其电阻。在图 23-3 中,稳压器输出稳定的直流电压,供给振荡器和放大器,使它们在稳定状态下工作。振荡器输出电压不随电导池电阻 R_x 的变化而变化,从而为电阻分压回路提供一稳定的标准电压 E ,电阻分压回路由电导池 R_x 和测量电阻箱 R_m 串联组成。 E 加在该回路 AB 两端,产生电流强度 I_x 。根据欧姆定律:

$$I_x = \frac{E}{R_x + R_m} = \frac{E_m}{R_m}$$

则

$$E_m = \frac{ER_m}{R_m + R_x} = \frac{ER_m}{R_m + 1/G}$$

式中 G 为电导池中溶液的电导。

上式中 E 不变, R_m 经设定后也不变,所以电导 G 只是 E_m 的函数。 E_m 经放大器后,换算成电导(率)值后显示在指示器上。

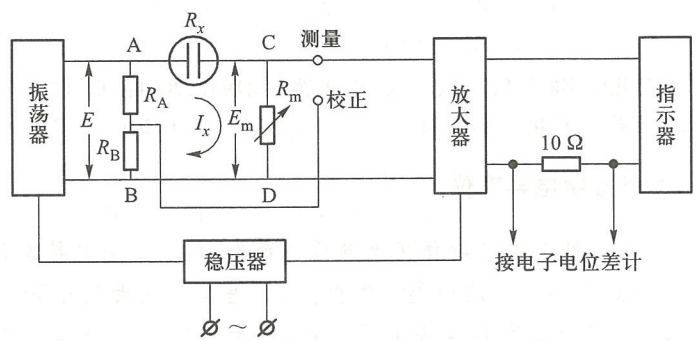


图 23-3 DDS-11A 型数字电导率仪测量原理

二、使用方法

1. 打开电源开关(位于仪器背面),待显示屏显示数字稳定后即可工作。
将电导电极插入待测液体中,使液体完全浸没电极。将“量程”开关置于适当位置(视液体电导率大小而定),调节“温度补偿”旋钮,使其指示的温度与待测液体温度相同。
2. 将功能开关置“校正”挡,调节“常数校正”旋钮,使仪器显示电导池系数值(电导池系数值见仪器背面)。
3. 将功能开关置“测量”挡,则仪器显示出被测液体的电导率。测量结束后,用蒸馏水将电极冲洗干净,浸泡在蒸馏水中。