

乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定实验改进和拓展

祝淑颖, 吴舒婷, 郑欧*

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 本文针对现有物理化学实验教材中的“乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定”实验进行改进和拓展。首先, 以夹套烧杯为皂化反应池, 通过恒温水循环及磁力搅拌确保了实验过程中溶液浓度均匀、温度恒定; 其次, 取一定体积浓度为 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液于反应池中待恒温后测定电导率值, 记为 κ_0 , 再使用微量取样器取等摩尔数的乙酸乙酯加入到反应器中并同时计时, 测定不同时间的电导率值, 记为 κ_t ; 第三, 通过数据归一化处理消除了电极常数的影响, 使物理量意义明确、实验现象直观。改进后的实验步骤减少、数据测量准确性提高, 可以测量高温条件下、快速的皂化反应速率常数, 在有限的课时内学生可以通过分工协作、共享数据, 获得表观活化能及指前因子。

关键词: 物理化学实验; 皂化反应; 速率常数; 表观活化能; 指前因子

中图分类号: G64; O6

Improvement and Expansion of the Experiment for Determining the Rate Constant of the Saponification Reaction of Ethyl Acetate

Shuying Zhu, Shuting Wu, Ou Zheng *

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

Abstract: This paper focuses on the improvement and expansion of the experiment “Determination of the Rate Constant of Ethyl Acetate Saponification Reaction” in existing Physical Chemistry Experiment textbooks. Firstly, the saponification reaction vessel is replaced with a jacket beaker to ensure the uniform concentration and constant temperature of the solution during the experiment through constant temperature water circulation and magnetic stirring. Secondly, a certain volume of $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ sodium hydroxide solution is taken and the conductivity value is measured after reaching a constant temperature, denoted as κ_0 . Then, an equal molar amount of ethyl acetate is added to the reactor using a micro sampler while simultaneously recording the conductivity values at different times, denoted as κ_t . Thirdly, the influence of electrode constant is eliminated through data normalization, providing clear physical quantities and intuitive experimental phenomena. The improved experimental procedure reduces steps and improves the accuracy of data measurement, allowing for the measurement of the rate constant of rapid saponification reactions under high temperature conditions. Within limited class time, students can obtain the apparent activation energy and pre-exponential factor through division of labor, collaboration, and data sharing.

Key Words: Physical chemistry experiment; Saponification reaction; Rate constant; Apparent activation energy; Pre-exponential factor

收稿: 2023-10-31; 录用: 2023-12-28; 网络发表: 2024-01-08

*通讯作者, Email: zhengouou@163.com

基金资助: 2022年福建省本科高校教育教学研究项目(FBJG20220268)

用电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数是物理化学实验动力学部分一个经典的实验项目^[1-9], 在皂化反应速率常数测定的基础上可拓展成综合性或设计性实验, 例如: 动力学级数的测定^[10,11], 皂化反应动力学溶剂效应的探究^[12]以及热动力学研究^[13], 对乙酸乙酯碱性水解机理的理论研究^[14]等。

目前, 大多数高校都是用双管皂化管或叉管作为皂化池, 等浓度、等体积的乙酸乙酯($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$)和氢氧化钠(NaOH)溶液分别装于皂化池的两支管内, 并置于恒温槽中恒温后混合进行皂化反应实验^[1-5]。这种方法对于初次实验的学生来说混合麻烦、皂化反应启动时间无法准确界定, 通常反应进行5-6 min后才能开始记录实验数据^[1], 且在反应过程中均无法进行搅拌, 尤其前期测量的电导率值波动大, 因此10 min之前的实验数据常由于线性差而常被舍弃^[15]。对动力学实验而言, 前期的实验数据十分重要却被舍弃^[12,13], 这必然影响实验结果的可靠性。

基于上述情况, 本文针对以上问题做了实验装置和实验方案的改进, 以夹套烧杯为皂化池, 通过恒温槽恒温及磁力搅拌器进行搅拌确保实验过程溶液混合均匀、温度恒定; 使用微量注射器往 NaOH 溶液中快速注入等摩尔数的纯 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的实验方案, 简化了实验操作步骤, 数据测量准确性提高。在数据分析方面, 对电导率数据进行归一化处理, 消除电导电极常数的影响, 并能直观展现皂化反应转化率与时间的关系, 数据重现性极高。经上述改进后, 该实验项目可以拓展, 通过全组学生分工、协作测量多个温度的速率常数, 根据Arrhenius方程拟合获取更多的信息^[16,17]。改进后的实验能够更好地锻炼学生的数据处理和分析能力、理解和探究皂化反应机理, 从而提高学生对物理化学实验的兴趣。

1 实验部分

1.1 实验原理

详见补充材料S1小节。

1.2 实验器材与试剂

1.2.1 实验器材

电导率仪(DDS-11A型, 上海雷磁, DJS-1C型电极), DC低温恒温槽(上海衡平仪器仪表厂), 磁力搅拌器(CSS025型, IKA), 计时器(IKA), 电子分析天平(BSA224S型, 赛多利斯), 水银温度计, 移液管(50.00 mL), 夹套烧杯, 100 μL 微量进样器, 其他玻璃器皿等。

1.2.2 实验试剂

NaOH 、 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 、邻苯二甲酸氢钾(均为国药集团化学试剂有限公司, AR级)、酚酞指示剂。实验室所用水均为去离子水。

1.3 实验步骤

1.3.1 NaOH 溶液的配制和标定

配制 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液, 以酚酞为指示剂用邻苯二甲酸氢钾标定其浓度(滴定方法详见补充材料S2.1小节)。

1.3.2 κ_0 和 κ_t 测定

如图1安装好装置, 开启电导率仪的电源预热, 恒温槽温度设置好并打开循环水。取50.00 mL的 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH 溶液从进样口加入干燥洁净的夹套烧杯中并盖上塞子, 然后打开磁力搅拌器电源并设定合适的转数, 待电导率值恒定后读取数值, 记为 κ_0 。

用微量进样器准确量取体积为 v_b 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, 从进样口伸入液面之下快速注入到碱液中, 并同时打开计时器开始计时, 进行电导率(κ_t)-时间(t)的测定。实验完毕后用去离子水清洗烧杯和电极, 然后将电极浸泡于去离子水中(v_b 的计算方法见补充材料S2.2小节)。

重复上述步骤分别测定15、20、25、30、35、40 $^\circ\text{C}$ 等6个温度下的 κ_0 、 κ_t-t 数据。

实验原始及分析数据详见补充材料S3小节。

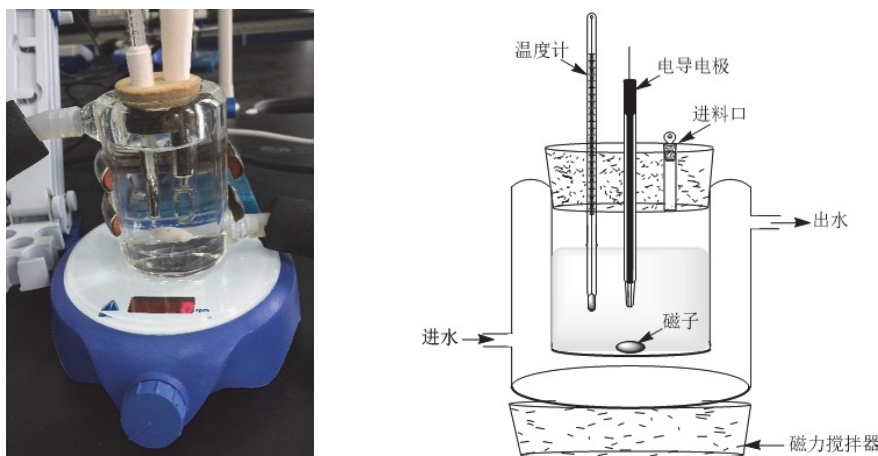


图1 皂化反应装置(左)及示意图(右)

2 结果与讨论

2.1 仪器和测定方案改进及效果

用夹套烧杯代替双管皂化管或叉管作为皂化反应池，利用磁力搅拌器进行搅拌，溶液混合均匀；通过高低温恒温槽代替了普通的恒温槽，测量的温度不再受室温所限^[1-7]。通常教材中的方案需要配制 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH、 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH和 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 三种溶液，先将 $0.02 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液等体积混合测定不同时间的电导率(记为 κ_t)，再取 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液测定电导率(记为 κ_0)。本实验方案仅需配制 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液，取一定体积 $0.01 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液于夹套烧杯中，恒温后读电导率值(记为 κ_0)；再使用微量注射器继续往NaOH溶液中快速注入等摩尔数的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 同时开始计时，测定不同时间的电导率(记为 κ_t)。新方案中 κ_0 和 κ_t 值可连续测定一步到位，且测定 κ_t 时1 s内即可完成 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的添加，10 s以内溶液即可混合均匀。

对比上述两种方法，传统方法分别将等体积、等浓度的NaOH和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 两种溶液分别置于双管皂化管的两个支管内于恒温槽中恒温，开始实验时为了两支管中溶液混合均匀需要通过洗耳球挤压使溶液多次往返于两支管，这样操作繁琐且反应启动时间很难界定，如教材^[1]中所述，需等到反应进行5-6 min之后才开始采集数据，实际中往往需要10 min后数据才符合二级反应速率常数线性回归拟合的要求；而实验改进后，操作步骤简化、溶液快速混合均匀且皂化反应启动误差大大减少，还克服了传统方法实验中配制的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液水解、挥发等因素对实验造成的影响，因此反应开始1 min即可采集到合理数据。

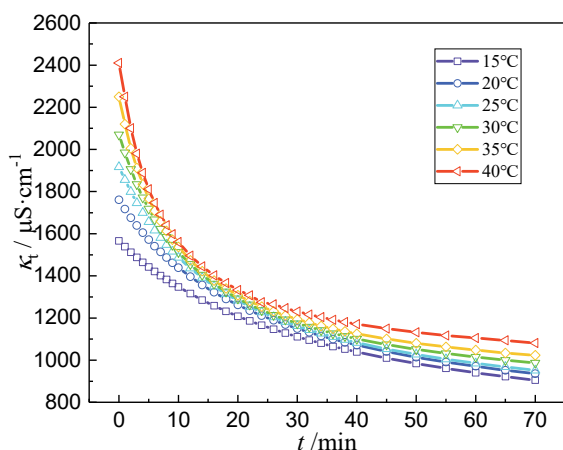
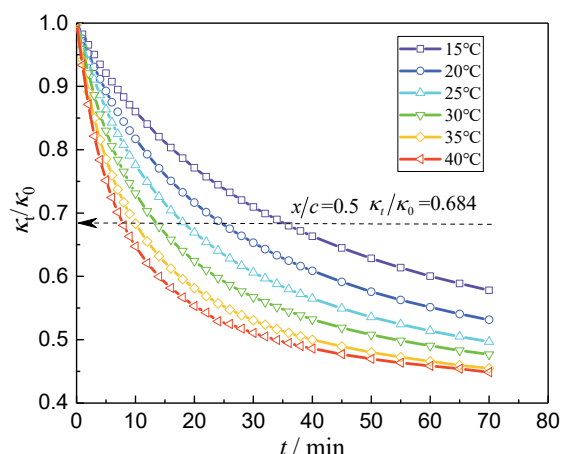
图2给出了不同温度下 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 皂化过程测得的 κ_t-t 变化曲线，由图2可见： κ_t-t 曲线从 $t = 0$ min开始就呈现平滑、有规律的关系，而根据教材中的实验方案，6 min之前的皂化反应电导率数据往往是缺失的，表明改进后的实验方案优于传统方案。

在2.3节，将由速率常数拟合曲线情况进一步证明改进后的实验方案优于传统方案。

2.2 电导率数据归一化处理及分析

观察原始数据的变化规律对于动力学实验十分重要且有意思。在本实验中皂化反应过程溶液的电导率测量值受电极常数和温度的影响，即测量的 κ_t 值不仅与反应进展程度有关，还与电极常数和温度有关，如图2所示，这使得温度对皂化的反应速率影响的特征不够明显。

数据归一化是处理数据过程中一种重要的预处理方法，能消除不同特征尺度带来得影响。将 κ_t 值除以 κ_0 进行数据归一化处理得到的 κ_t/κ_0 值则同时消除了电极常数和温度的影响，绘制得到 κ_t/κ_0-t 关系曲线，如图3所示温度对皂化反应速率影响的特征性显著，即温度越高反应前期 κ_t/κ_0 随着时间下降速率越快。


 图2 皂化反应的 κ_t - t 关系图

 图3 皂化反应的 κ_t/κ_0 - t 关系图

已知 κ_t/κ_0 与转化率 x/c 之间满足以下关系

$$\kappa_t / \kappa_0 = 1 - \frac{x}{c}(1 - \kappa_\infty / \kappa_0) \quad (1)$$

其中 c 、 x 分别为反应物起始浓度、 t 时生成物的浓度， κ_0 、 κ_∞ 分别对应起始、终止时的电导率值(详见补充材料S1.1小节)。因此，相较图2和图3，电导率值归一化处理后得到的 κ_t/κ_0 - t 关系曲线比 κ_t - t 关系曲线能直观反映出皂化反应过程的转化率随时间变化关系。如图3所示：随着温度的上升，皂化反应速率呈有规律的加快。

公式(1)中的 κ_∞/κ_0 理论值可通过无限稀释时NaOH和CH₃COONa的水溶液摩尔电导率进行估算，公式如下

$$\kappa_\infty / \kappa_0 = (A_{m,\text{Na}^+}^\infty + A_{m,\text{Ac}^-}^\infty) / (A_{m,\text{Na}^+}^\infty + A_{m,\text{OH}^-}^\infty) \quad (2)$$

其中 A_{m,Na^+}^∞ 、 A_{m,OH^-}^∞ 、 A_{m,Ac^-}^∞ 分别为水溶液中Na⁺、OH⁻、CH₃COO⁻等离子的无限稀释摩尔电导率。已知25 °C时， A_{m,Na^+}^∞ 、 A_{m,OH^-}^∞ 、 A_{m,Ac^-}^∞ 的数值分别为50.11、198.0、40.9 μS·cm·mol⁻¹ [16]，求得 κ_∞/κ_0 理论值为0.367，当反应进行到一半(即 $x/c = 0.5$)时，由公式(1)计算 κ_t/κ_0 值为0.684。在图3中过纵坐标0.684绘制水平线，与 κ_t/κ_0 - t 关系曲线的交点对应的横坐标值即为皂化反应半衰期 $t_{1/2}$ 。如图3所示，当反应温度为35和40 °C时对应的半衰期分别近似为9.7和7.5 min。对于动力学实验而言，反应进行到20%–60%之间(半衰期前后)的实验数据的重要性是显而易见的，即当温度在35 °C或更高时10 min之前的实验数据十分重要，然而传统方法测得该部分的数据因实验误差大、不符合二级反应规律而被舍弃，这样的做法显然是不合适的，即传统方法不适合测量温度在35 °C之上的皂化反应速率常数。新方法明显优于传统方法，如图3数据显示，温度在15–40 °C范围内新方法所得到的0–70 min区间的实验数据均呈现完整、平滑、有规律，无需舍弃。

2.3 速率常数拟合方程优化及分析

传统方法，根据下式

$$\kappa_t = \frac{1}{k \cdot c} \times \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (3)$$

绘制 $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 关系曲线，经线性拟合得到的直线斜率和截距分别对应于 $1/(k \cdot c)$ 和 κ_∞ ，由 $1/(k \cdot c)$ 值可求得反应速度常数 k 值。

将式(3)两边同除以 κ_0 ，得到

$$\kappa_t / \kappa_0 = \frac{1}{k \cdot c} \times \left(\frac{1 - \kappa_t / \kappa_0}{t} \right) + \kappa_\infty / \kappa_0 \quad (4)$$

线性拟合得到的直线斜率和截距分别对应于 $1/(k \cdot c)$ 和 κ_{∞}/κ_0 。对比式(3)和式(4)，两者线性拟合得到相同的斜率都为 $1/(k \cdot c)$ ，截距不同分别对应于 κ_{∞} 和 κ_{∞}/κ_0 。

分别根据式(3)和式(4)绘制不同温度下的 $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 和 $\kappa_t/\kappa_0 - (1 - \kappa_t/\kappa_0)/t$ 关系曲线，见图4和图5。线性拟合回归系数 $R^2 > 0.999$ ，符合二级反应规律，说明改进效果显著，得到 $1/(k \cdot c)$ 、 κ_{∞} 、 κ_{∞}/κ_0 、 k 值分别列于表1中。

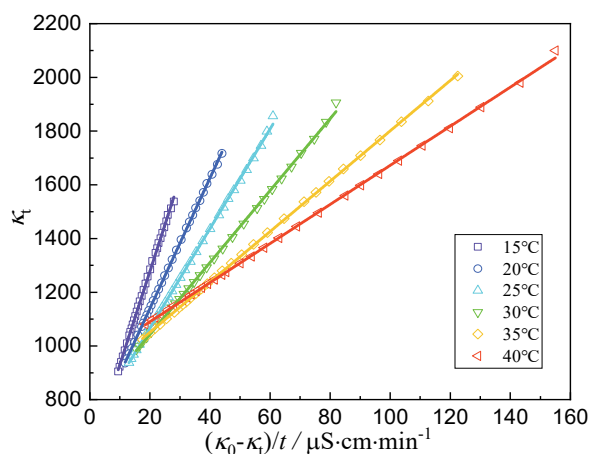


图4 $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 关系图

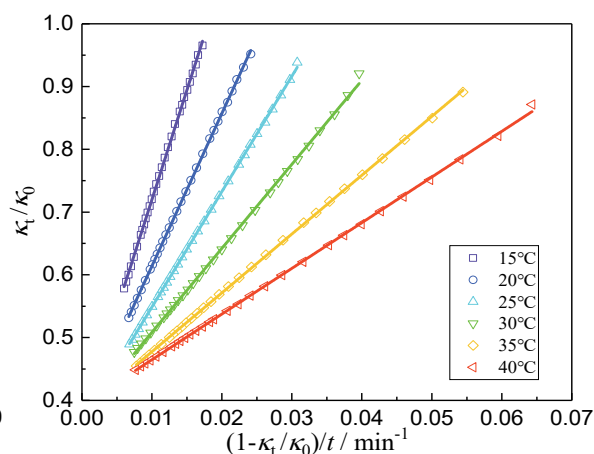


图5 $\kappa_t/\kappa_0 - (1 - \kappa_t/\kappa_0)/t$ 关系图

表1 速率常数及相关物理参数

$T/^\circ\text{C}$	$1/(k \cdot c)/\text{min}$	$\kappa_{\infty}/(\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1})$	κ_{∞}/κ_0	$k/(\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{min}^{-1})$	$t_{1/2}/\text{min}$
15.0	34.7	583	0.370	3.69	34.7
20.2	24.3	653	0.370	5.30	24.3
24.9	18.4	695	0.365	7.00	18.4
30.0	13.4	775	0.374	9.62	13.4
35.1	9.38	863	0.384	13.7	9.4
39.9	7.28	944	0.392	17.7	7.3

如2.2节所描述， κ_t/κ_0 值与皂化反应的转化率 x/c 相关与电极常数无关， $\kappa_t/\kappa_0 - (1 - \kappa_t/\kappa_0)/t$ 关系曲线拟合得到的截距 κ_{∞}/κ_0 值同样与电极常数无关，只与反应的起点和终点的电导率比值有关。因此，可以判断相同的皂化反应体系在不同设备上得到的 $\kappa_t/\kappa_0 - (1 - \kappa_t/\kappa_0)/t$ 关系曲线应该是一致的。需要强调的是本文中6个温度的数据分别由6位同学分别在不同的设备上完成，相比绘制的图5规律性比图4更直观。

对比表1中的 κ_{∞} 值、 κ_{∞}/κ_0 值， κ_{∞} 值受电极常数和温度的影响，不同设备测出的值具有不确定性； κ_{∞}/κ_0 值与电极常数无关且受温度影响小，得到的值均在0.37左右。因此，我们猜测可以通过 κ_{∞}/κ_0 值预判不同同学实验测量的准确情况。以25 °C为例，实验值与理论值分别为0.365、0.367，两者十分相近，再一次证明了改进后实验测量的准确性比较高。

在皂化反应实验中，作为二级反应其半衰期 $t_{1/2} = 1/(k \cdot c)$ ，求得不同温度时的 $t_{1/2}$ 值列于表1中。如表1中 $t_{1/2}$ 值显示，随着温度从15 °C升到40 °C， $t_{1/2}$ 值快速从34.7 min降到7.3 min。对于动力学实验而言反应进行到20%–60%之间的实验数据的重要性是显而易见的，因此 $t_{1/2}$ 值是很重要的参数。在传统实验中，学生在绘制 $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 关系曲线时，不考虑反应的半衰期，单纯为了符合二级反应规律而将反应前10 min不符合线性关系的数据点舍弃，这样做法显然是不合适的。例如，当温度为35 °C或

更高时,半衰期小于10 min(即反应速度比较快时),传统的实验方法不适合。本文中绘制 $\kappa_t - (\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 关系曲线,如图4所示,在考察的温度范围内,2-70 min之间的数据完全保留,依然呈现很好的线性规律,再次表明改进后的实验方案优于传统方案。

2.4 线性拟合求算表观活化能及指前因子

受实验课时的限制,传统方法每位同学仅测定两个温度的数率常数,代入Arrhenius公式估算 E_a 。

本实验中测量多个温度的皂化反应速率常数(见表1),作 $\ln k - -1000/(R \cdot T)$ 关系曲线,线性拟合如图6所示,回归系数 $R^2 = 0.999$,斜率和截距值分别为 47.4 ± 0.7 和 21.1 ± 0.3 。根据Arrhenius公式可知,表观活化能 E_a 和 $\ln(A/[A])$ (A 为指前因子)的值为 $47.4 \pm 0.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 21.1 ± 0.3 ,与文献值^[13] $47.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和20.7十分吻合。相比两点法计算,多点线性拟合回归法不仅求得 E_a 值更加准确,还可以求得指前因子 A 。

如2.2和2.3节所述,原始数据经归一化处理以及速率常数拟合方程优化后可以消除电极常数的影响,从皂化反应的 $\kappa_t/\kappa_0 - t$ 关系曲线(如图3)和 $\kappa_t/\kappa_0 - (1 - \kappa_t/\kappa_0)/t$ 关系曲线(如图5)可以直观地判断实验测量的准确情况。因此在实验教学中多位同学可以分工合作、共享不同温度的数据,这解决了该实验受课时限制的问题。进一步证明了改进效果显著。

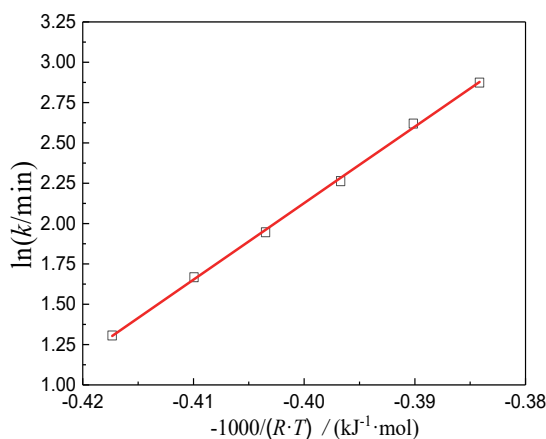


图6 $\ln k - -1000/(R \cdot T)$ 关系曲线

3 结语

以夹套烧杯为皂化反应池,通过高低温恒温槽循环恒温及磁力搅拌,实验过程温度恒定、溶液搅拌均匀;使用微量取样器往NaOH溶液中加等摩尔数 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的实验方案,步骤减少、实验简化、反应的起始时间数据准确,可精确测量高温的皂化反应速率常数;通过电导率数据归一化处理以及速率常数拟合方程优化消除了仪器常数的影响,同学们可以突破仪器的限制,分工协作、共享在不同设备上测定不同温度的实验数据,并根据Arrhenius公式进行线性拟合获得准确的表观活化能 E_a 及指前因子 A 。

补充材料: 可通过链接<https://www.dxxh.pku.edu.cn>免费下载。

参 考 文 献

- [1] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2019: 74-77.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 103-107.
- [3] 孙尔康, 高卫, 徐维清, 易敏. 物理化学实验. 第2版. 南京: 南京大学出版社, 2010: 64-67.

- [4] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 85–87.
- [5] 贺德华, 麻英, 张连庆. 基础物理化学实验. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2008: 36–38.
- [6] 冯霞, 朱丽娜, 朱荣骄. 物理化学实验. 第1版. 北京: 高等教育出版社, 2015: 74–77.
- [7] Paredes, R.; Ocampo, R. *J. Chem. Educ.* **1990**, *67* (1), 72.
- [8] 张毅, 张喆, 柳明洙, 李锦, 秦燃, 王一杉, 郑炯, 郑申, 赖建豪, 陈然, 等. 大学化学, **2016**, *31* (3), 55.
- [9] 罗觉生, 赖璐, 段明峰. 大学化学, **2005**, *5* (20), 33.
- [10] 高杰. 辽宁化工, **2022**, *51* (2), 194.
- [11] 张虎成, 裴渊超, 赵扬. 大学化学, **2012**, *27* (5), 75.
- [12] 陈小娟, 陈六平, 余小岚, 李瑞英. 大学化学, **2013**, *28* (2), 51.
- [13] 张来英, 陈良坦, 李海燕. 大学化学, **2015**, *30* (2), 56.
- [14] 张春芳, 张翠妙, 李江涛, 韩琳玉, 顾芳, 王海军. 大学化学, **2019**, *34* (6), 81.
- [15] 白云山, 陈琳, 史佳妮, 梅宇, 吴鹏飞. 高校实验室工作研究, **2015**, No. 4, 140.
- [16] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学(下册). 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2006: 21–23, 191–194, 235–246.
- [17] Atkins, P.; Paula, J. D.; Keeler, J. *Atkins Physical Chemistry Physical Chemistry*, 7th ed.; Oxford University: New York, USA, 2002.