

## 乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应实验改进

张睿桐, 曾志强, 张晓光\*

南开大学化学学院, 天津 300071

**摘要:** 针对乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应存在溶液恒温效率低、温度不均匀以及溶液混合不均匀、反应不均匀、数据偏差大等问题, 从反应器和反应物的混合方式两方面进行改进, 即采用夹套烧杯配合反应瓶作为反应器, 使用多点磁力搅拌器快速混合反应物。改进后使溶液恒温均匀稳定、高效, 同时反应物分散均匀、反应快速, 可以准确地测量溶液的电导率和变蓝时间, 从而得到准确的反应级数、速率常数、活化能等数据。

**关键词:** 乙酸乙酯皂化反应; 碘钟反应; 夹套烧杯; 实验改进

**中图分类号:** G64; O6

## Improvement of Ethyl Acetate Saponification Reaction and Iodine Clock Reaction Experiments

Ruitong Zhang, Zhiqiang Zeng, Xiaoguang Zhang \*

College of Chemistry, Nankai University, Tianjin 300071, China.

**Abstract:** This study addresses issues such as low efficiency in maintaining a constant temperature, uneven temperature distribution, uneven mixture, uneven reaction, and large deviations in experimental data observed in the ethyl acetate saponification reaction and iodine clock reaction. To address these problems, improvements are made in two aspects: the reaction vessel and the mixing method of reactants. The use of a jacketed beaker paired with a reaction flask as the reaction vessel and a multi-site magnetic stirrer for rapid mixing of the reactants is proposed. This improvement ensures a uniform and stable temperature in the solution, enhances the uniform dispersion and rapid reaction of the reactants, and enables accurate measurements of solution conductivity and the time for color change. The obtained data provides accurate values for reaction order, rate constant, and activation energy.

**Key Words:** Saponification reaction; Iodine clock reaction; Jacket beaker; Experimental improvement

乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应是物理化学实验中2个经典的动力学实验<sup>[1-3]</sup>。其中, 乙酸乙酯皂化反应是利用电导率仪测定乙酸乙酯和氢氧化钠混合溶液的电导率, 根据电导率随时间的变化关系, 求出反应速率常数。碘钟反应是通过测定混合溶液中过硫酸根离子与碘离子反应体系出现蓝色的时间, 从而计算反应速率常数、反应级数及活化能。虽然2个实验研究方法不同, 但都属于混合溶液反应。温度是影响它们的一个重要因素, 而且实验温度值、溶液温度是否恒定和反应物分散均匀性决定着反应速率以及数据的准确性, 从而影响实验结果。目前乙酸乙酯皂化反应实验大多是在乙酸乙酯和氢氧化钠溶液初始浓度和体积均相等的条件下进行, 而且氢氧化钠溶液浓度要低于 $0.04 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[1-3]</sup>。由于乙酸乙酯易挥发、其水溶液会缓慢水解, 这就要求乙酸乙酯溶液须用时新

收稿: 2023-12-04; 录用: 2024-01-09; 网络发表: 2024-02-21

\*通讯作者, Email: xgzhang@nankai.edu.cn

基金资助: 南开大学实验教学改革项目(23NKZZYQ01)

配制<sup>[4]</sup>。另外氢氧化钠溶液易吸收空气中二氧化碳生成碳酸钠,严重影响氢氧化钠浓度的准确性,进而影响乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定结果<sup>[5]</sup>,因此氢氧化钠溶液也必须是新鲜溶液。同时,本实验要求温度恒定、反应物混合迅速且混合均匀<sup>[5]</sup>,这对反应器提出了很高要求。碘钟反应实验也存在类似的问题,溶液体系温度是否恒定、反应物分散是否均匀等会导致溶液由无色变蓝色时间存在很大偏差,严重影响数据准确性<sup>[1,3]</sup>。许多学者对乙酸乙酯皂化反应的实验装置<sup>[6-8]</sup>、实验方法<sup>[4,9-14]</sup>及数据处理方法<sup>[15-21]</sup>进行了研究,提出改进措施。实验装置从双管电导池改变成三管电导池<sup>[7]</sup>、夹套烧杯<sup>[8]</sup>等,实验方法用pH测定法<sup>[4,9]</sup>、热动力学法<sup>[13]</sup>、紫外分光光度法<sup>[14]</sup>等代替电导法,数据处理方法如用起始浓度不等法<sup>[5]</sup>、微分法<sup>[15]</sup>、精确计算法<sup>[16]</sup>、非线性拟合处理法等<sup>[21]</sup>代替线性拟合处理法等。而人们对于碘钟反应的研究改进相对较少。综合上述发现,目前2个实验中仍有一些问题,如溶液快速恒温、由反应物混合不均匀导致反应不均匀等没有得到根本解决,这些直接影响到实验数据的准确性,从而影响学生对动力学规律的理解和掌握。解决这些问题的有效途径之一是设计科学合理的实验装置及实验方案。为此,本文针对乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应存在的共性问题,主要从两方面改进:(1)改进反应器。设计具塞反应瓶或带支管反应瓶作为反应器,利用夹套烧杯恒温;(2)改进反应物的混合方式。向反应瓶内加入计量的已恒温溶液,使用多点位磁力搅拌器加速溶液分散,使体系温度恒定、反应快速进行。

## 1 实验部分

### 1.1 实验试剂及仪器

实验试剂:氢氧化钠、乙酸乙酯、碘化钾、硝酸钾、过硫酸钠、过二硫酸钾均是分析纯,纯水<sup>[1]</sup>。

HK-2A型超级恒温水槽(南京南大万和科技有限公司), DDSJ-308A电导率仪(上海雷磁仪器有限公司)配有铂黑电极, ME204电子天平(规格220 g/0.1 mg, 梅特勒-托利多(上海)仪器有限公司), 纯水机(UPY-111-103, 四川优普超纯科技有限公司), 磁力搅拌器(HJ-4A, 巩义市予华仪器有限责任公司), 计时器, 夹套烧杯和反应瓶(自制), 250 mL容量瓶2个, 100 mL容量瓶5个, 移液管(1、2、5、10、15 mL), 铁架台, 夹子。

### 1.2 实验装置的改进

图1a给出乙酸乙酯皂化反应改进前的实验装置。该装置是用双管作反应器,存在如下问题:1)该装置没有安装搅拌器,双管中溶液恒温时间长且不均匀,温度不稳定。另外溶液由B管进入A管混合速度慢、混合不均匀,从而引起反应物分布不均匀、反应不均匀,由此导致电导率数据偏差大,不能准确反映二级动力学反应性质。2)由于装置中电极没有固定,实验过程中反复取出电极,容易导致电极损坏,造成经济损失。

图1b和1c是乙酸乙酯皂化反应改进后的带支管反应瓶和夹套烧杯及实验装置。实验开始时,先开启超级恒温水槽对夹套烧杯恒温。移取一定量的氢氧化钠浓溶液及等体积的纯净水分别加到反应瓶中,然后将反应瓶置于夹套烧杯中搅拌恒温。将电极浸入溶液且距离磁子合适距离固定,搅拌10 min后,记下电导率值( $\kappa_0$ )。将定量的已恒温乙酸乙酯溶液从支管加入盛有氢氧化钠浓溶液的反应瓶中,测量不同时间的电导率值( $\kappa_t$ )。该装置使量取试剂方便快捷,同时恒温多个溶液样品,溶液恒温均匀、稳定、高效;氢氧化钠和乙酸乙酯溶液快速分散混合,反应物温度均匀、浓度均匀,反应快速,记录数据准确及时,大大提高了实验效率。

碘钟反应改进前的装置如图2a所示。装有混合溶液的反应管在恒温水槽恒温,用玻璃棒搅拌,记录溶液颜色变化时间。在实验过程中,学生边搅拌边观察溶液颜色,容易懈怠,经常会错过最佳观测时间,导致 $t$ 偏大。改进后装置如图2b、2c所示。首先将除 $K_2S_2O_8$ 外的各种溶液移取到反应瓶中搅拌恒温。恒温均匀后,再加入定量已恒温的 $K_2S_2O_8$ 溶液,继续搅拌,记录溶液开始出现蓝色时间。该装置可同时恒温多组溶液,依次进行多组实验,大大缩短实验时间,提高了实验效率。另外学生专心观察溶液颜色变化,及时记录变色时间,数据更准确。

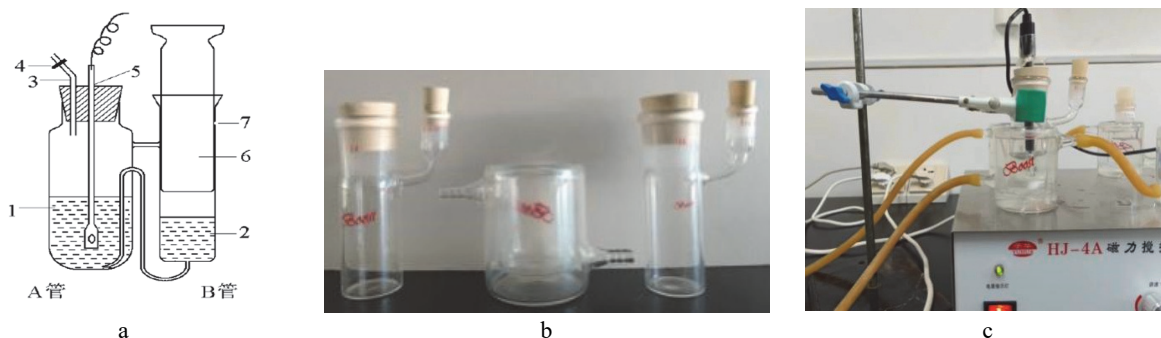


图1 乙酸乙酯皂化反应改进前后装置图

(a) 改进前装置; (b) 反应瓶和恒温玻璃外套; (c) 改进后实验装置

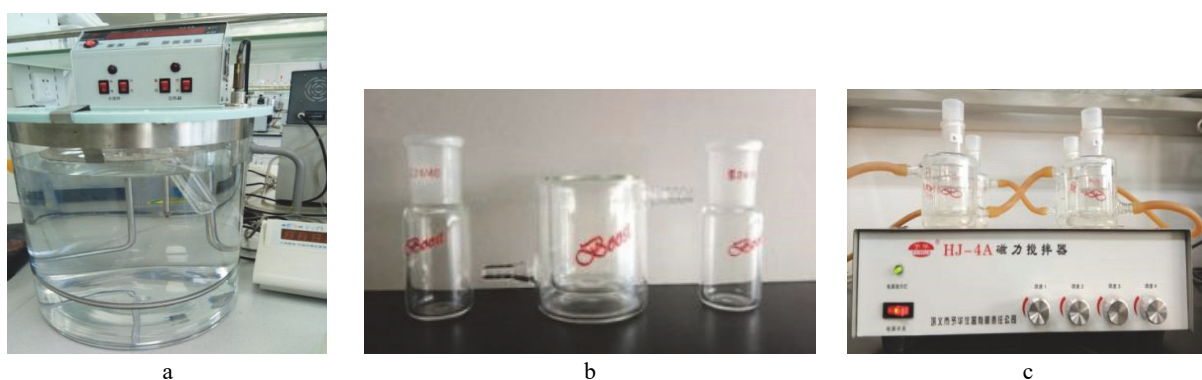


图2 碘钟反应改进前后的实验装置示意图

(a) 改进前装置; (b) 反应瓶和恒温玻璃外套; (c) 改进后实验装置

### 1.3 实验原理

乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应的详细实验原理及计算速率常数方法参见教材<sup>[1]</sup>。

## 2 结果与讨论

下面是乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应分别利用改进装置开展实验得到的实验数据，并对其结果进行分析和讨论。

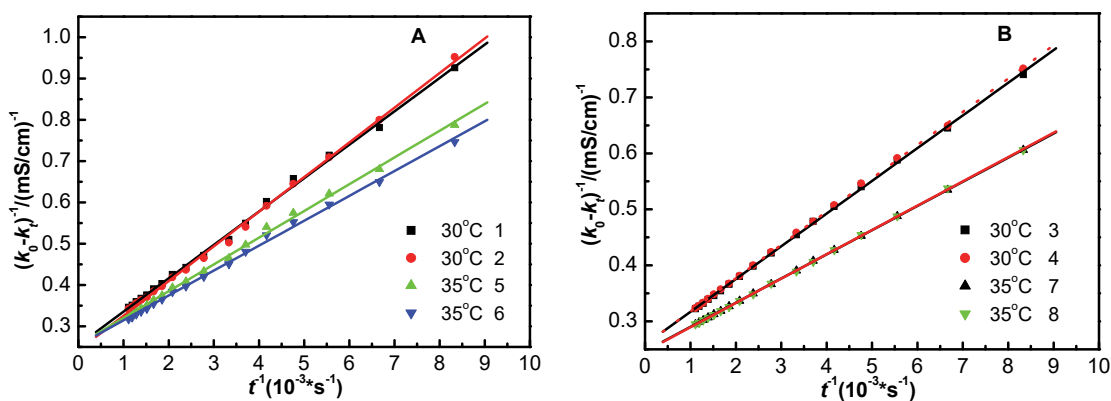
### 2.1 乙酸乙酯皂化反应实验结果

表1列出实验装置改进前后乙酸乙酯皂化反应在30和35 °C下的电导率 $\kappa_0$ 和 $\kappa_t$ ，其中1、2、5、6分别对应两组学生改进前的实验数据，3、4、7、8对应改进后的数据。从表中可以看出，随着时间增加，体系中溶液的电导率先快速降低，后缓慢降低。

将表1中数据做进一步处理，以 $(\kappa_0 - \kappa_t)^{-1}$ 对 $t^{-1}$ 作图，用直线拟合，结果见图3和表2。结果表明，利用改进前装置的1、2、5、6等四条直线的线性比较好，相关系数 $R^2$ 达到0.9986以上，这表明乙酸乙酯皂化反应为二级反应。两组学生30 °C反应速率常数( $k$ )分别为6.293、5.753 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>，35 °C时分别为7.878、8.424 L·mol<sup>-1</sup>·min<sup>-1</sup>，两个温度下 $k$ 值比文献值显著偏低<sup>[19,22]</sup>。利用改进后装置的3、4、7、8等四条直线 $R^2$ 达到0.9998以上，30和35 °C时 $k$ 值和文献值相近<sup>[19,22]</sup>。同一温度的两组实验结果非常接近，重复性好。根据阿伦尼乌斯公式由1、5组以及2、6组数据得到活化能 $E_a$ 分别为34.58和58.71 kJ·mol<sup>-1</sup>，而由3、7以及4、8得到 $E_a$ 为39.568，40.723 kJ·mol<sup>-1</sup>，利用改进后装置得到的 $E_a$ 与文献值<sup>[23,24]</sup>更接近。这些都表明利用改进实验装置是可行的。

表1 乙酸乙酯皂化反应不同时间时电导率数据

<i>t</i> /s	$\kappa_t/(\text{mS}\cdot\text{cm}^{-1})$							
	30 °C				35 °C			
	1	2	3	4	5	6	7	8
0	6.00	6.00	5.85	5.85	6.32	6.36	6.24	6.24
120	4.92	4.95	4.50	4.52	5.05	5.02	4.59	4.59
150	4.72	4.75	4.30	4.31	4.85	4.82	4.37	4.38
180	4.60	4.59	4.15	4.16	4.71	4.68	4.19	4.19
210	4.48	4.45	4.00	4.02	4.58	4.55	4.03	4.04
240	4.34	4.31	3.87	3.88	4.47	4.44	3.90	3.90
270	4.18	4.15	3.76	3.76	4.31	4.28	3.79	3.78
300	4.04	4.01	3.65	3.67	4.17	4.14	3.68	3.67
360	3.88	3.85	3.48	3.49	4.01	3.98	3.51	3.52
420	3.74	3.71	3.34	3.35	3.87	3.84	3.38	3.37
480	3.65	3.61	3.22	3.23	3.78	3.75	3.27	3.27
540	3.52	3.48	3.12	3.13	3.65	3.62	3.18	3.17
600	3.44	3.40	3.03	3.05	3.57	3.54	3.10	3.10
660	3.34	3.30	2.96	2.98	3.47	3.44	3.04	3.03
720	3.28	3.25	2.90	2.91	3.41	3.38	2.98	2.98
780	3.22	3.19	2.84	2.85	3.35	3.32	2.93	2.93
840	3.15	3.12	2.79	2.80	3.28	3.25	2.89	2.88
900	3.11	3.08	2.75	2.76	3.25	3.21	2.85	2.85


 图3 不同温度下 $(k_0 - k_t)^{-1}-t^{-1}$ 关系图

## 2.2 碘钟反应实验结果

表3列出了由 $0.0010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $0.010 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 、 $0.10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KI}$ 、 $0.40 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ KNO}_3$ 和0.20%淀粉溶液配制各组溶液的试剂用量。表4列出四组学生分别利用改进装置前后得到的数据，其中A、B同学是利用改进前装置，C、D同学是利用改进后装置。

表2 由图3中数据进行直线拟合得到的相关数据

实验温度/ $^{\circ}\text{C}$	组号	拟合方程	$R^2$	$k/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
30	1	$y = 0.2545 + 0.08088x$	0.9989	6.293
	2	$y = 0.2416 + 0.08398x$	0.9991	5.753
	3	$y = 0.2587 + 0.05843x$	0.9998	8.855
	4	$y = 0.2584 + 0.05942x$	0.9998	8.697
35	5	$y = 0.2553 + 0.06481x$	0.9990	7.878
	6	$y = 0.2540 + 0.0603x$	0.9988	8.424
	7	$y = 0.2471 + 0.04317x$	0.9999	11.45
	8	$y = 0.2461 + 0.04343x$	0.9999	11.33

表3 不同组溶液的试剂用量

组号	$V(\text{KI})/\text{mL}$	$V(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)/\text{mL}$	$V(\text{KNO}_3)/\text{mL}$	$V(\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8)/\text{mL}$	$V(\text{淀粉})/\text{mL}$	$V(\text{蒸馏水})/\text{mL}$
1	2.00	2.00	4.00	2.00	2.00	6.00
2	2.00	2.00	4.00	6.00	2.00	2.00
3	4.00	2.00	4.00	2.00	2.00	4.00
4	4.00	2.00	4.00	6.00	2.00	0
5	5.00	2.00	4.00	3.00	2.00	2.00
6	6.00	2.00	4.00	4.00	2.00	0.00
7	4.00	2.00	4.00	2.00	2.00	4.00
8	4.00	2.00	4.00	2.00	2.00	4.00
9	4.00	2.00	4.00	2.00	2.00	4.00

 表4 不同组溶液变色时间( $t$ )和计算得到的速率常数( $k$ )

组号	温度/ $^{\circ}\text{C}$	$t/\text{s}$				$k/(10^{-3} \text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1})$			
		A	B	C	D	A	B	C	D
1	30	1155.20	1127.20	1005.20	1006.20	3.895	3.992	4.477	4.473
2	30	390.33	345.43	311.78	312.78	3.843	4.357	4.812	4.796
3	30	571.23	553.11	471.33	469.00	3.939	4.068	4.774	4.797
4	30	178.17	185.64	158.64	157.64	4.209	4.023	4.728	4.758
5	30	294.40	286.57	258.97	257.97	4.076	4.187	4.634	4.652
6	30	194.40	190.50	162.98	161.02	3.858	3.937	4.602	4.658
7	35	407.23	397.35	360.00	363.53	5.525	5.663	6.250	6.189
8	40	325.34	305.91	286.00	287.30	6.980	7.355	7.867	7.832
9	45	263.23	270.11	235.77	233.80	8.548	8.330	9.543	9.624

## (1) 反应级数的确定。

首先选用表4中A同学的第1、2组 $t$ ，代入 $t_1/t_2 = 3^p$ 中，即 $1155.2/390.33 = 3^p = 2.959$ ， $p = 0.988 \approx 1.0$ 。再选用第1、3组数据代入 $t_1/t_3 = 2^q$ 中，即 $1155.2/571.23 = 2^q = 2.022$ ， $q = 1.016 \approx 1.0$ 。

同理，由表4中B同学的数据计算得到 $p = 1.076 \approx 1.0$ ， $q = 1.027 \approx 1.0$ ，C同学的数据得到 $p = 1.065 \approx 1.0$ ， $q = 1.093 \approx 1.0$ ，D同学的数据得到 $p = 1.063 \approx 1.0$ ， $q = 1.10 \approx 1.0$ 。

由4名同学数据计算得到 $p$ 、 $q$ 近似为1.0, 最后确定反应速率方程为 $r = k[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}][\text{I}^-]$ , 即反应总级数为2, 因此该反应为二级反应。

## (2) 速率常数( $k$ )的确定。

根据表3和4中相关数据, 由 $c/2t = kab$ 计算得到一系列 $k$ 值, 将每名同学前6组实验的 $k_1$ – $k_6$ 取平均值, 得到A、B、C、D同学 $\bar{k}$ 分别为 $3.970 \times 10^{-3}$ ,  $4.094 \times 10^{-3}$ ,  $4.671 \times 10^{-3}$ 和 $4.689 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。另外, 以 $c/2ab$ 对 $t$ 作图, 对数据进行直线拟合, 结果见图4和表5。结果看出,  $R^2$ 在0.9990以上, 这表明 $c/2ab$ 与 $t$ 有很好的线性关系。由直线的斜率得到4名同学实验的 $k$ 分别为 $3.910 \times 10^{-3}$ ,  $4.040 \times 10^{-3}$ ,  $4.560 \times 10^{-3}$ 和 $4.560 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$ 。由作图法得到 $k$ 与计算的 $\bar{k}$ 接近, 而且采用改进装置的速率常数明显大于改进前的, 这表明使用搅拌使反应物分散均匀、反应更快。

另外, 以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图(图5)。根据阿伦尼乌斯公式, 由拟合直线的斜率计算得到 $E_a$ (表6)。可以看出, A、B两位同学实验的直线斜率和 $E_a$ 都有些偏差, 而C、D的直线斜率接近,  $E_a$ 几乎相等。

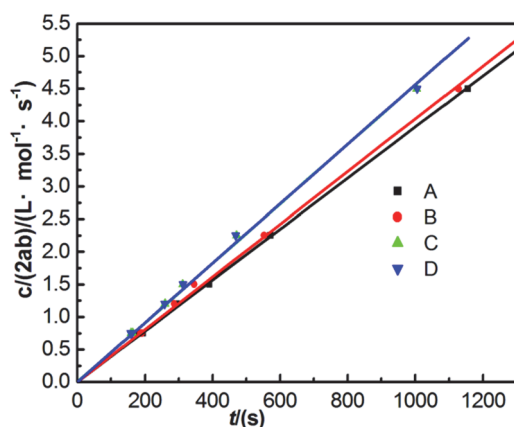


图4  $c/2ab$ – $t$ 关系图

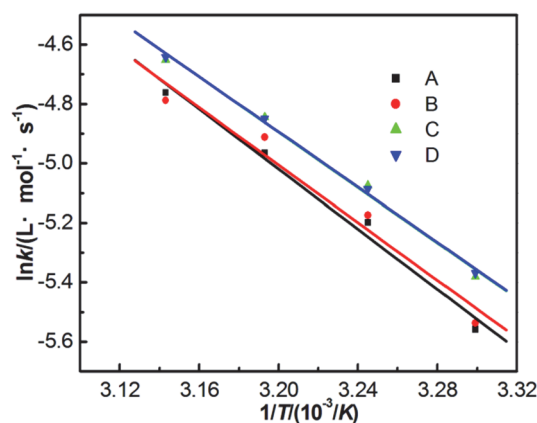


图5  $\ln k$ – $1/T$ 关系图

表5 对 $c/2ab$ – $t$ 关系图中数据进行直线拟合得到的相关数据

组号	拟合方程	$R^2$	$k/(10^{-3} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
A	$y = 0.003910x$	0.9998	3.910
B	$y = 0.004040x$	0.9994	4.040
C	$y = 0.004560x$	0.9993	4.560
D	$y = 0.004560x$	0.9993	4.560

表6 对 $\ln k$ – $1/T$ 关系图中数据进行直线拟合得到的相关数据

组号	拟合方程	$R^2$	$E_a/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
A	$y = 11.14 - 5.051x$	0.9926	41.99
B	$y = 10.49 - 4.841x$	0.9814	40.25
C	$y = 10.00 - 4.655x$	0.9961	38.70
D	$y = 9.975 - 4.647x$	0.9986	38.64

本实验中采用改进后的实验装置可同时恒温多个样品, 依次进行多个溶液反应, 操作简单, 大大提高了实验效率。用磁力搅拌代替手动搅拌, 反应更迅速, 记录蓝色终点更及时, 数据更准确可靠, 作图线性好, 结论可靠。

### 3 结语

针对乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应实验中存在的问题, 本文从反应器和反应物的混合方式做出了改进, 具有以下优点: (1) 夹套烧杯和反应瓶配合使用, 加之磁力搅拌, 彻底解决了溶液恒温慢、温度不均匀以及反应物分散不均匀、反应不平稳等问题, 学生记录数据及时、准确, 能够获得准确的速率常数、反应级数等, 有利于理解动力学理论。(2) 改进实验提高了实验效率, 为进一步拓展实验提供了可能。对于乙酸乙酯皂化反应可以增加实验温度计算反应速率常数, 采用作图法来计算活化能, 从而更好地理解二级反应动力学规律。对于碘钟反应, 增加离子强度内容, 加深学生对课堂知识的理解, 有利于提升学生的学习兴趣。(3) 改进装置增加学生动手能力, 克服原有实验内容偏少、学生锻炼不足、实验枯燥等问题, 使学生操作更加自信, 增进学生对实验原理的理解, 培养学生进一步科研兴趣。(4) 目前国内高校乙酸乙酯皂化反应和碘钟反应实验装置大部分与本文改进前相似, 而本文改进实验装置在已有恒温水槽等设备基础上容易实现, 值得进一步推广应用。

### 参 考 文 献

- [1] 邱晓航, 李一峻, 韩杰, 尚贞锋. 基础化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2017: 329.
- [2] 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, 2010: 74.
- [3] 罗澄源, 甘斯祚, 杨贻祥, 吴锡祥, 向惟汉, 刘华, 卫永社, 吴则贤. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 1989: 130-136, 146.
- [4] 张杰. 安徽化工, **2016**, 42 (6), 107.
- [5] 易回阳, 陆江林, 黄玲. 湖北师范学院学报(自然科学版), **2001**, 21 (4), 56.
- [6] 罗觉生, 赖璐, 段明峰. 大学化学, **2005**, 20 (5), 33.
- [7] 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.
- [8] 陈书鸿, 张丽莹, 乐艳, 侯健, 文强, 李廷真. 重庆三峡学院学报, **2016**, 32 (3), 61.
- [9] 邵水源, 刘向荣, 庞利霞, 马璐瑶. 西安科技学院学报, **2004**, 24 (2), 196.
- [10] 傅杨武, 梁克中, 陈书鸿. 基础化学实验(III)-物理化学实验. 重庆: 重庆大学出版社, 2011: 115.
- [11] 刘振. 西安文理学院学报 (自然科学版), **2015**, 18 (2), 17.
- [12] 高杰. 辽宁化工, **2022**, 51 (2), 194.
- [13] 张来英, 陈良坦, 李海燕. 大学化学, **2015**, 30 (2), 56.
- [14] 陆嘉星, 刘静霞, 陈尤武. 化学通报, **1988**, 11, 55.
- [15] 徐金光. 淮北煤师院学报, **1990**, 11 (4), 85.
- [16] 陈小立, 李国维. 纺织高校基础科学学报, **2000**, 13 (2), 168.
- [17] 吴琼, 艾佑宏, 孙玉宝. 高校实验室工作研究, **2013**, No. 2, 34.
- [18] 林洁丽, 霍敏贤, 潘坤贵. 创新教育研究, **2022**, 10 (9), 2166.
- [19] 许丽梅, 马琳, 徐旭耀, 罗金. 广东化工, **2018**, 45 (3), 213.
- [20] 谢祖芳, 黎中良, 黄中强, 晏全. 实验科学与技术, **2006**, No. 6, 1.
- [21] 凌勋利, 张艳萍, 李云平, 李森兰. 洛阳师范学院学报, **2009**, 28 (2), 145.
- [22] 成昭, 范涛, 杨莉宁, 张雪娇. 化工时刊, **2019**, 33 (11), 10.
- [23] 朱长纓. 华中师范大学学报, **1985**, No. 3, 125.
- [24] 张毅, 张喆, 柳明珠, 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.