



华南师范大学  
SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY

“211工程”国家重点建设大学  
A MEMBER OF PROJECT 211 OF CHINA

# 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数

林晓明

物理化学研究所

Email: [linxm@scnu.edu.cn](mailto:linxm@scnu.edu.cn)



# 内容概要

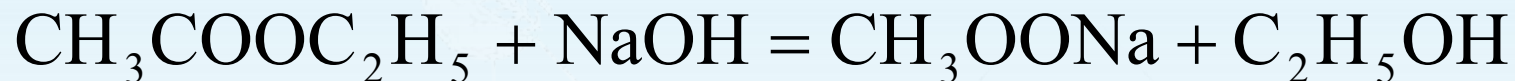
- 一、实验目的
- 二、实验原理
- 三、仪器与试剂
- 四、实验步骤
- 五、实验记录及数据处理
- 六、注意事项
- 七、提问与思考
- 八、参考文献

# 一、实验目的

- ◆1、学习电导法测乙酸乙酯皂化反应速率常数的原理和方法以及活化能的测定方法。
- ◆2、了解二级反应的特点，学会用图解算法求二级反应的速率常数。
- ◆3、熟悉电导率仪的使用。

# 一、实验原理

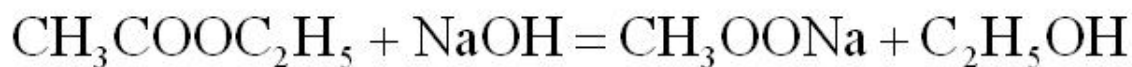
乙酸乙酯皂化反应是典型的二级反应，其反应式为：  
其速率方程可表示为：



其速率方程可表示为：

$$-\frac{dc}{dt} = kc_{\text{碱}}c_{\text{酯}}$$

当反应物起始浓度相同即  $c_{\text{碱}}=c_{\text{酯}}=c_0$  时，则有：



$t = 0$	$c_0$	$c_0$	0	0
$t = t$	$c_t$	$c_t$	$c_0 - c_t$	$c_0 - c_t$
$t \rightarrow \infty$	0	0	$c_0$	$c_0$

则： $-\frac{dc}{dt} = kc^2$ ， $c$ 为反应任一时刻的浓度。

积分并整理得速率常数的表达式为： $k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c_t}{c_0 \cdot c_t}$

本实验通过测定溶液电导率随时间的变化从而求出速率常数。

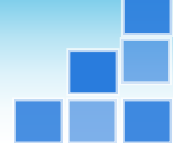
## 采用电导率法的依据：



体系中起导电作用的有 $\text{Na}^+$ 、 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 、 $\text{OH}^-$ ，随着反应的进行，离子浓度不断变化， $[\text{OH}^-] \downarrow$ ， $[\text{Ac}^-] \uparrow$ ， $[\text{Na}^+]$ 不变。

在很稀溶液中，每种强电解质的电导率与浓度成正比，溶液的总电导率等于溶液中各电解质的电导率之和。

而 $\text{OH}^-$ 的摩尔电导 $\gg \text{Ac}^-$ 的摩尔电导，故体系的总电导率 $\kappa_{\text{总}}$ 呈下降态势。体系电导率( $\kappa$ )的下降和产物 $\text{CH}_3\text{COO}^-$ 的浓度成正比。



显然体系的电导率值的减少量和 $\text{CH}_2\text{COONa}$ 的浓度 $(c_0 - c_t)$ 增大成正比，即

$$t = t \text{ 时, } c_0 - c_t = K(\kappa_0 - \kappa_t)$$

$$t \rightarrow \infty \text{ 时, } c_0 = K(\kappa_0 - \kappa_\infty)$$

上式中： $\kappa_0$  为起始时体系的电导率；

$\kappa_t$  为t时的电导率；

$\kappa_\infty$  为反应终了时的电导率；

$K$ 是与温度、溶剂、电解质的性质有关的比例常数。

两式联立，整理得： $c_t = K(\kappa_t - \kappa_\infty)$

代入动力学方程

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c_t}{c_0 \cdot c_t}$$

并消去比例常数K得：

$$k = \frac{1}{t} \cdot \frac{c_0 - c_t}{c_0 \cdot c_t} = \frac{1}{t \cdot c_0} \cdot \frac{K_0 - K_t}{K_t - K_\infty}$$

进一步整理得：

$$K_t = \frac{1}{k \cdot c_0} \cdot \frac{K_0 - K_t}{t} + K_\infty$$

即已知起始浓度  $c_0$ ，测得  $K_0$  和  $K_t$

并以  $K_t$  对  $\frac{K_0 - K_t}{t}$  作图，可得一直线，

直线斜率  $m = \frac{1}{k \cdot c_0}$

进而求得反应速率常数  $k$



## 活化能的测定原理

$$\ln \frac{k_{T_1}}{k_{T_2}} = \frac{E_a}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right)$$

因此只要测定两个不同温度( $T_1$ 、 $T_2$ )对应的速率常数 $k_1$ 和 $k_2$ ，根据上式可算出反应的表现活化能  $E_a$

### 三、仪器与试剂

电导率仪	1台
铂黑电极	1支
大试管	5支
烧杯（100ml）	3只
恒温槽	1台
容量瓶（100ml）	2只
移液管	3支
锥形瓶（100ml）	2个
锥形瓶（50ml）	1个

**0.0200 mol.dm<sup>-3</sup> NaOH（新鲜配制）；**

**0.0200 mol.dm<sup>-3</sup> CH<sub>3</sub>COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>（新鲜配制）**

## 四、实验步骤

- 1、启动恒温槽，调至25°C。
- 2、调整电导率仪，并掌握使用方法。
- 4、测定  $K_0$  和  $K_t$
- 5、反应活化能的测定（25°C 和35°C）。


# 五、实验记录及数据处理

## 1、将实验数据及计算结构填入表中

恒温温度 =  $K_0 =$

$V_{\text{乙酸乙酯}} = [\text{乙酸乙酯}] = V_{\text{NaOH}} = [\text{NaOH}] =$

t/min	$K_0$	$K_0 - K_t$	$(K_0 - K_t) / t$
2			
4			
6			
...			



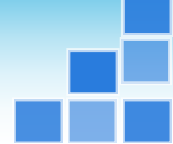
2、以  $K_t$  对  $\frac{K_0 - K_t}{t}$  作图，求得直线斜率  $m = \frac{1}{k \cdot c_0}$   
并求出反应速率常数  $k$

3、采用相同的方法求35 °C的反应速率常数，计算反应的表现活化能 $E_a$ 。（本实验提供35 °C反应速率常数的文献参考值，可不作）

**文献参考值：**  $k(298.2 \text{ K})=(6+1) \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{min})$

$k(308.2 \text{ K})=(10+2) \text{ L} / (\text{mol} \cdot \text{min})$

$E_a=46.1 \text{ kJ} / \text{mol}$



## 不同温度下乙酸乙酯皂化反应速率常数文献值

$t/^\circ\text{C}$	$k(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$	$k(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$	$t/^\circ\text{C}$	$k(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{min}^{-1})$
15	3.3521	24	6.0293	33	10.5737
16	3.5828	25	6.4254	34	11.2382
17	3.8280	26	6.8454	35	11.9411
18	4.0887	27	7.2906	36	12.6843
19	4.3657	28	7.7624	37	13.4702
20	4.6599	29	8.2622	38	14.3007
21	4.9723	30	8.7916	39	15.1783
22	5.3039	31	9.3522	40	16.1055
23	5.6559	32	9.9457	41	17.0847

## 六、实验注意事项

- (1)配好的NaOH溶液要防止空气中的CO<sub>2</sub>气体进入。
- (2)严格配置溶液的浓度，保证乙酸乙酯溶液和NaOH溶液浓度相同，否则反应速率常数计算公式将发生变化。
- (3)电极上的铂黑极易抹去，必须注意保护。
- (4)温度对反应速率及溶液电导率的影响颇为显著，应严格控制恒温。
- (5)电导率仪要进行温度补偿及常数校正。

# 七、提问与思考

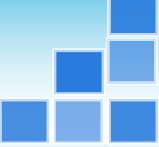
- (1) 为何本实验要在恒温条件进行，而 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 $\text{NaOH}$ 溶液在混合前还要预先恒温？
- (2) 为什么 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 和 $\text{NaOH}$ 起始浓度必须相同，如果不同，试问怎样计算k值？
- (3) 为何本实验要在恒温条件下进行？而且反应物在混合前必须预先恒温？
- (4) 如果使用(2)式，以对t作图求，也可以求取k值，但(2)式还需知道，怎样测定更简便？采用(3)式与(2)式求得的k值是否相同，哪一个更接近文献值，为什么？请从实验图形中进行分析。



## 八、参考文献

[1] Daniels, E. et al. Experimental physical chemistry. 6th Ed., New York: McGraw-Hill Book Co., Inc., 1962. 133~135

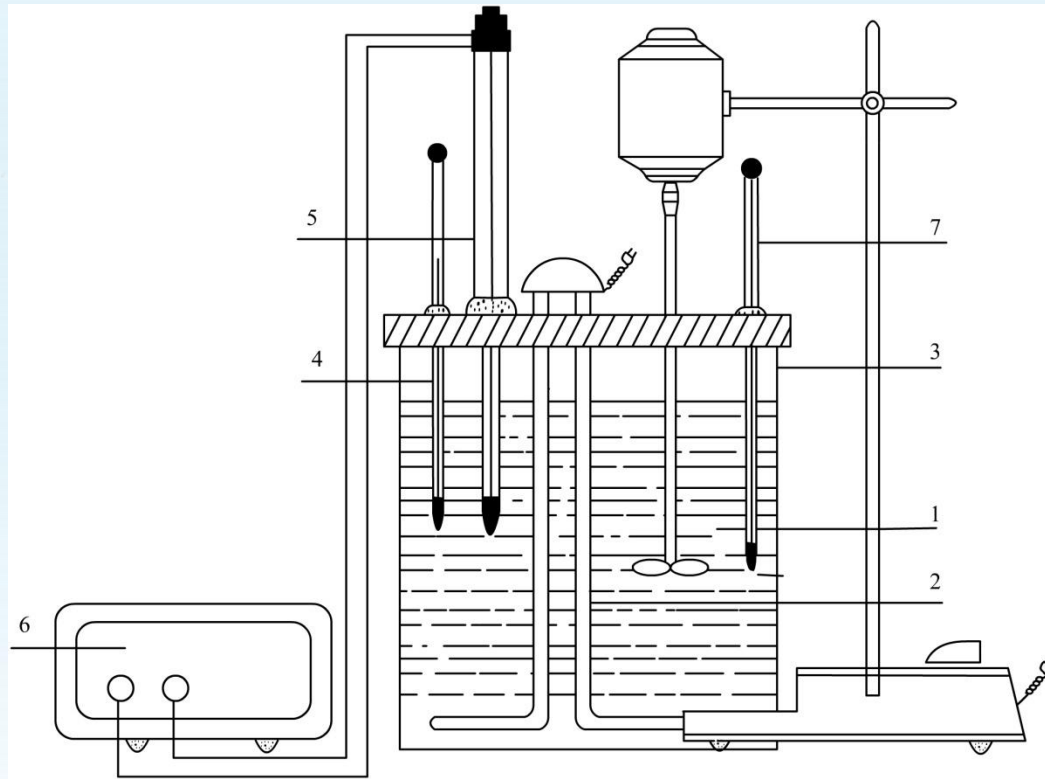
[2] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1990



# 温度的控制

## 恒温控制可分为两类：

- 利用物质的相变点温度来获得恒温（比如冰-水体系），但温度的选择受到很大限制；
- 利用电子调节系统进行温度控制，此方法控温范围宽、可以任意调节设定温度。

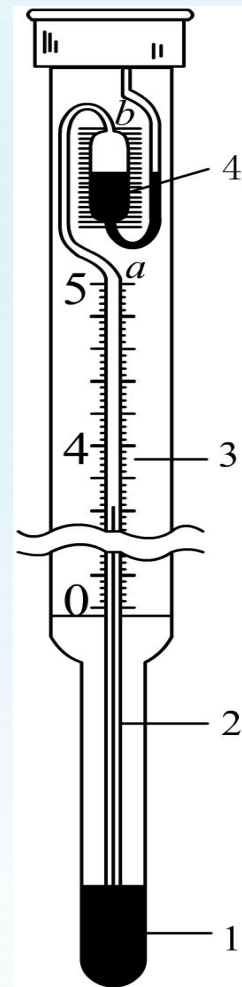


**恒温槽装置示意图**

- 1-搅拌器； 2-加热器； 3-浴槽； 4-温度计 5-电接点温度计；  
6-继电器； 7-贝克曼温度计**

## 贝克曼温度计

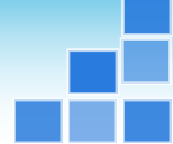
- 测量体系温度范围在  $-20 \sim 150^{\circ}\text{C}$  内的微小温差变化;
- 一般只有  $5^{\circ}\text{C}$  量程;
- 最小刻度为  $0.01^{\circ}\text{C}$ , 用放大镜可以读准到  $0.002^{\circ}\text{C}$ , 测量精度较高。



1-水银球; 2-毛细管;

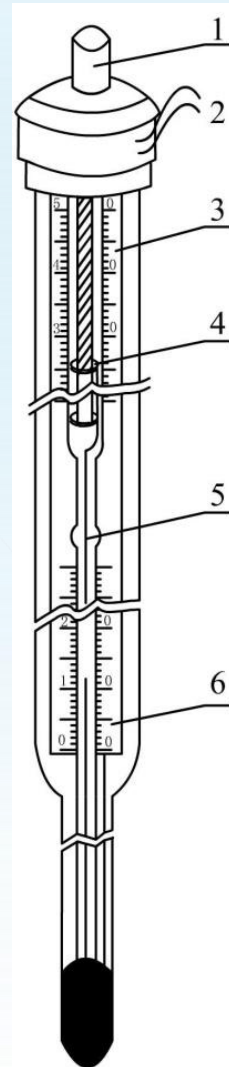
3-温度标尺; 4-水银储槽。

a-最高刻度; b-毛细管末端;



## 接触式温度计

- 是一支可以导电的特殊温度计，又称为导电表。
- 它有两个电极，一个固定与底部的水银球相连，另一个可调电极是金属丝，由上部伸入毛细管内。
- 顶端有一磁铁，可以旋转螺旋丝杆，用以调节金属丝的高低位置，从而调节设定温度。

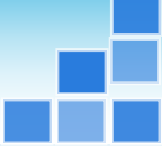


1-磁性螺旋调节器；2-电极引出线；3-上标尺；4-指示螺母；5.-可调电极；6-下标尺；

## 恒温槽——恒温介质的选择

根据恒温范围，可以选用不同的恒温介质：

- $-60\sim 30^{\circ}\text{C}$ 用乙醇或乙醇水溶液；
- $0\sim 90^{\circ}\text{C}$ 用水；
- $80\sim 160^{\circ}\text{C}$ 用甘油或甘油水溶液；
- $70\sim 300^{\circ}\text{C}$ 用液体石蜡、汽缸润滑油、硅油。

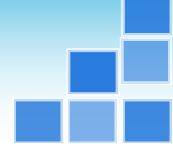


# 恒温槽恒温效果的评价方法

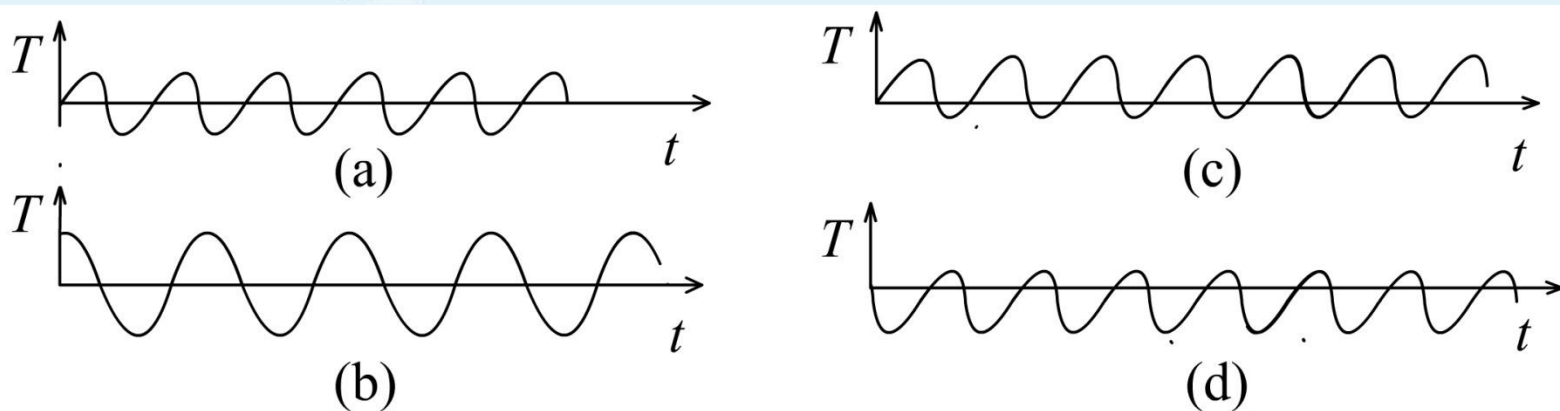
- 恒温槽控制的温度有一个波动范围，并不是控制在某一固定不变的温度。控温效果可以用灵敏度 $\Delta t$ 表示：

$$\Delta t = \pm (t_1 - t_2) / 2$$

式中 $t_1$ 为恒温过程中水浴的最高温度； $t_2$ 为恒温过程中水浴的最低温度。

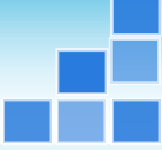


# 恒温槽恒温效果的评价方法



- (a)表示恒温槽灵敏度较高； (c)表示加热器功率太大；  
(b)表示恒温槽灵敏度较差； (d)表示加热器功率太小或散热太快。





# DDS-11A型电导率仪使用方法

•接通电源，开机预热15分钟后进行校准。

## •校准

调节“温度”指向25°C刻度线位置，“量程”档指向最小量程，按下“校准/测量”按钮，使仪器处于“校准”状态，调节“常数”调节按钮，使仪器显示所使用电极的电导池常数值（电极常数已标注在电导电极上）。

## •测量

### •调节“温度”旋钮：

方式（1）：使温度旋钮指向被测溶液的实际温度的刻度线位置，此时测量结果为被测液经过温度补偿后，换算为25°C时的电导率值；

方式（2）：使温度旋钮指向25°C刻度线位置，此时测量结果为被测液未经温度补偿在实际温度下的电导率值；《乙酸乙酯皂化反应速率常数测定》实验采用方式（2）进行。

2、按下“校准/测量”按钮，使其处于“测量”状态，（此时按钮为向上弹起状态），将量程开关置于合适的量程，待仪器显示稳定后，该显示值即为被测溶液的电导率值。若测量数值不显示（或显示屏首位为1），表示所选择量程太小，应该选择高量程。若只显示1-2位数，表示所选择量程太大，应该选择低量程。

# DDS-307型电导率仪使用方法

**一、接通电源，开机预热15分钟后进行校准。**

## **二、校准**

将电导电极浸入被测体系中，将“量程”旋钮指向“检查”，“常数”旋钮指向“1.0”，“温度”旋钮指向“25℃”测度线，调节“校准”旋钮显示“100”。

## **三、测量**

1、调节“常数”旋钮，使仪器显示值与电极常数的100倍相同（电极常数已标注在电导电极上）。

2、调节“温度”旋钮

方式（1）：使温度旋钮指向被测溶液的实际温度刻度线，此时测量结果为被测液经过温度补偿后换算为25℃时的电导率值；

方式（2）：使温度旋钮指向25℃测度线位置，此时测量结果为被测液未经温度补偿在实际温度下的电导率值；《乙酸乙酯皂化反应温度常数测定》实验采用方式（2）进行。

3、调节“量程”旋钮，选择合适的量程进行电导率测定。若测量数值不显示，表示所选择量程太小，应该选择高量程；若只显示1-2位数，表示所选择量程太大，应该选择低量程。