



浙江大学物理化学实验

乙酸乙酯皂化反应动力学研究

实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：方文军

浙江大学化学实验教学中心

2023年12月14日

乙酸乙酯皂化反应动力学研究

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 方文军

一、原理

对二级反应:

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

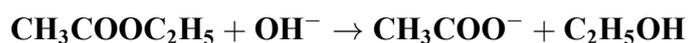
$$k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$$

通过溶液的电势可以推出电导进而推出得到反应速率常数

$$E_t = \frac{1}{ak} \left(-\frac{E_0 - E_t}{t} \right) + E_\infty$$

其中, E_0 为外推的初始电动势, E_t 为 t 时刻的读数

本次实验测定的为反应



的溶液电势信号

1 试剂与仪器

1.1 试剂

0.02 mol · L⁻¹NaOH 溶液; 乙酸乙酯 (A.R.); 去离子水

1.2 仪器

DDS-11A 型或 D 型电导率仪; 无纸记录仪; 恒温水浴; DJS-1 型电导电极;
双管反应器; 大试管; 容量瓶; 移液管

二、实验

2 实验步骤^[1]

1. 仪器准备

调整电导率仪, 固定参数, 使测量的电势的读数正常显示。

2. 配置乙酸乙酯溶液

配置 $0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸乙酯溶液 250mL，需要 0.4405g 乙酸乙酯，。根据乙酸乙酯的密度公式

$$\rho = 924.54 - 1.168 \times t - 1.95 \times 10^{-3}t^2$$

当日气温 18.2°C ，可以算出 $\rho = 902.6 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ ， $V = 0.488 \text{ mL}$

3. 测量

25°C 下，取 20mL NaOH 与 20mL 去离子水，测定稳定后的 E。

25°C 下，20mL 乙酸乙酯（粗管）与 20mL NaOH（细管），用洗耳球压入，测定稳定后的 E。

测定更多温度（ 30°C ， 35°C ， 40°C ， 45°C ）下的数据，取点绘图/拟合。

3 实验结果与分析

气温： 18.2°C

认为电势开始上升的点为混合溶液的时间点，根据对原始数据近似一次延长的方法修正 t 和寻找 E_0 后，再继续后续的拟合。

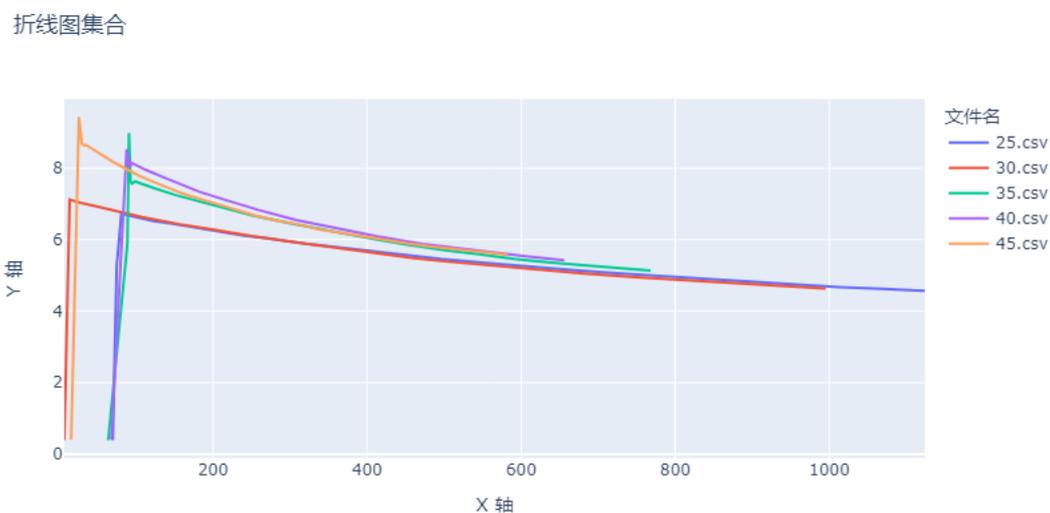


图 1 原始数据绘图

原始数据绘图并延申得到 E_0

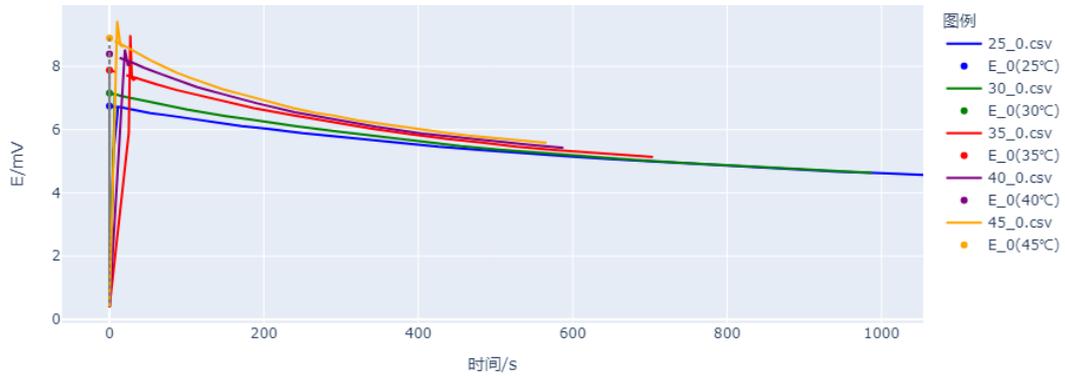


图 2 t 修正后的绘图

原始数据绘图并延申得到 E_0

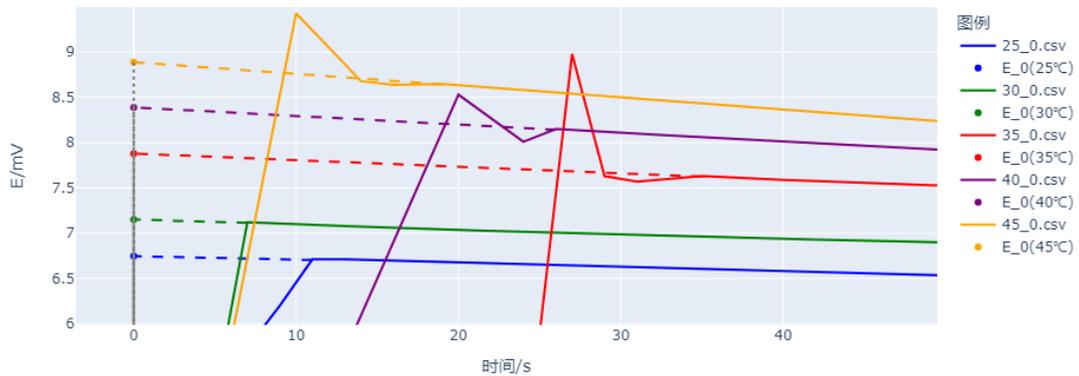


图 3 局部放大

通过该方法得到了一组 E_0 : [6.745,7.151,7.879,8.390,8.890]。

对应的实验测定的同浓度氢氧化钠的数据为: [6.65,7.17,7.56,8.26,8.78], 两组相差不大, 故说明前者数据可用, 在后续的计算中取延长得到的数据点作为 E_0 。

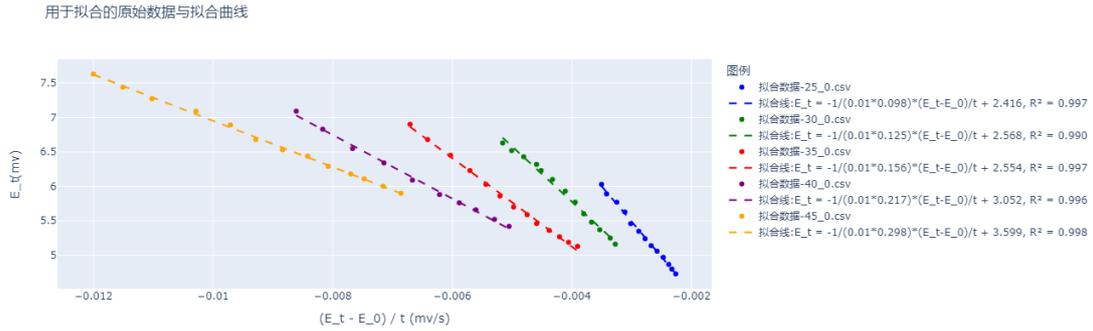


图 4 根据方程进行拟合

选取了中间的部分数据 (起始段数据不稳定, 误差较大, 统一取了平稳段的第 6-19 个点) 进行了方程拟合, 得到了较好的结果。

不同温度下的 $k=[0.098,0.125,0.156,0.217,0.298]$, 使用 $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + C$ 拟合, 得到 $E_a = 43.7 \text{ kJ/mol}$, 文献数据为 $E_a = 45.1 \text{ kJ/mol}$, 相对误差为 -3.10% 。

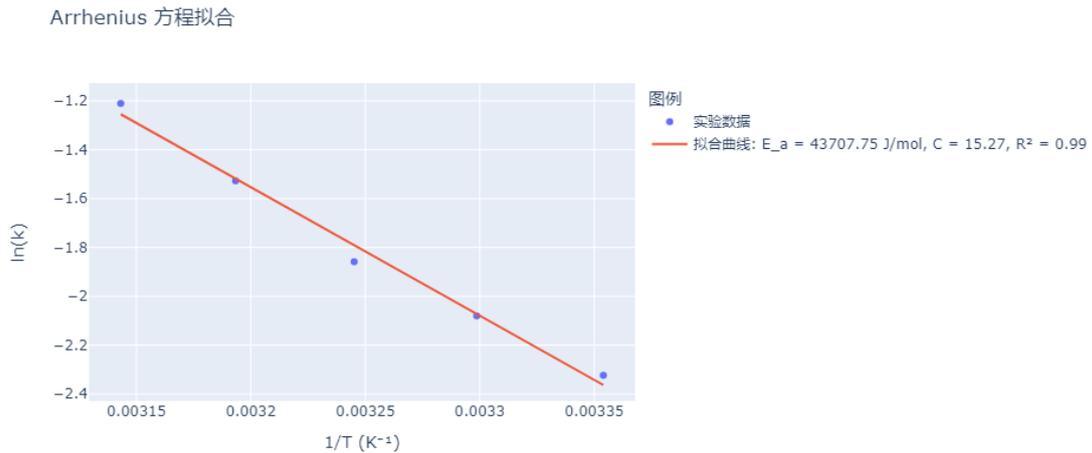


图 5 根据阿伦尼乌斯方程进行拟合

其中, 误差来源主要是测定的初始时间误差以及混合不够快导致的初始 E_0 的推测偏差, 在原曲线的开始段较为不稳定的情况下也可以使用对照测定的 NaOH 溶液的数据作为初始 E_0 , 但是对本组数据不适用, 在尝试使用 NaOH 溶液的数据作为零时间的数据修正后, 发现按照此方法修正的时间不具备可用性, 具有明显修正过度的现象 (出现负的 t), 这可能是由于这两种情况间并未平行实验导致的小误差被拟合过程放大, 所以得到了较差的结果。故设定原始数据中读出的最后一个未混合点作为起始时间点, 得到了上面所展示的情况较为好的结果。

其中未平行实验导致的小误差可能是空气使碱溶液变质, 以及乙酸乙酯挥发等。

本文数据处理与绘图均使用 python 以及 plotly 等包。

四、参考文献

[1] 王国平, 张培敏, 王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.