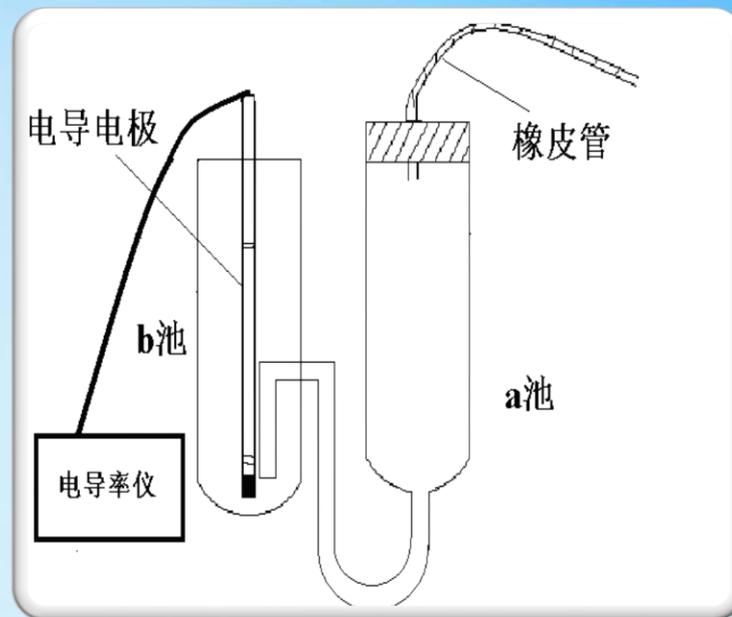


物理化学实验

基础化学实验中心
山东省实验教学示范中心



二级反应速率常数的测定



实验目的

掌握电导率法测定化学反应速率常数和活化能的原理和方法；

了解计算机在线检测的基本原理并学会其使用方法；

掌握作图法求二级反应速率常数的方法；

测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数及反应的活化能。

实验原理

基本概念



反应速率

单位时间单位体积内化学反应的反应进度。



生成速率

单位体积、单位时间内，某产物物质的量的增加。



反应的活化能

对基元反应，指1 mol 普通分子变成活化分子所吸收的能量。



消耗速率

单位体积、单位时间内，某反应物物质的量的减少。



反应的速率常数

反应浓度均为单位浓度时系统的反应速率。

动力学实验的一般方法



01 建立速率方程

反应速率与反应物浓度之间的关系式

02 求得动力学方程

反应物浓度与时间之间的关系式

03 确定研究方法

根据反应系统的性质和测定目的，确定适宜的方法完成实验。

本实验的依据

乙酸乙酯皂化反应



t=0	$[\text{A}]_0$	$[\text{B}]_0$	0	0
t=t	$[\text{A}]_0 - y$	$[\text{B}]_0 - y$	y	y

速率方程:

$$\frac{dy}{dt} = k([\text{A}]_0 - y)([\text{B}]_0 - y)$$

速率常数

t时刻反应掉的
物质的浓度

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - y)([B]_0 - y)$$

$$\frac{dy}{dt} = k([A]_0 - y)^2$$

$$([A]_0 = [B]_0)$$

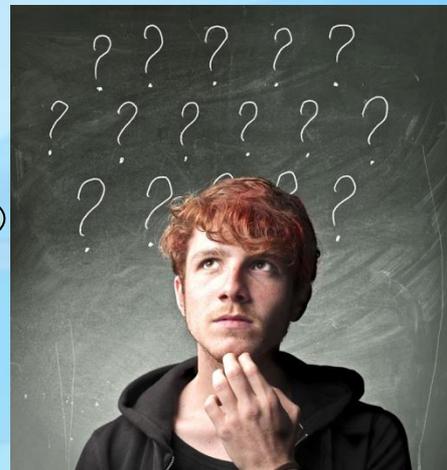
动力学方程

积分得:

$$k = \frac{y}{t[A]_0([A]_0 - y)}$$

单位: 浓度⁻¹ 时间⁻¹

怎样测定呢?



系统分析

溶液中参与导电的离子只有 OH^- 、 Na^+ 和 CH_3COO^- ，随着反应进行， Na^+ 浓度保持不变， OH^- 则不断减少，而 CH_3COO^- 不断增多，由于 OH^- 的摩尔电导比 CH_3COO^- 离子的摩尔电导大得多，因此，随着反应的进行，溶液电导不断减少。

一定温度下在很稀溶液中，每种强电解质的电导率 κ 与浓度成正比，而且溶液的总电导率等于溶液中各电解质电导率之和。

可以采用测量系统电导率随时间变化的方法完成实验

根据系统电导率与浓度的关系可以导出用系统电导率表示的动力学方程

零时刻系统的电导率

反应完全时系统的电导率

$$\kappa_t = \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{k[A]_0 t} + \kappa_\infty$$

t时刻系统的电导率

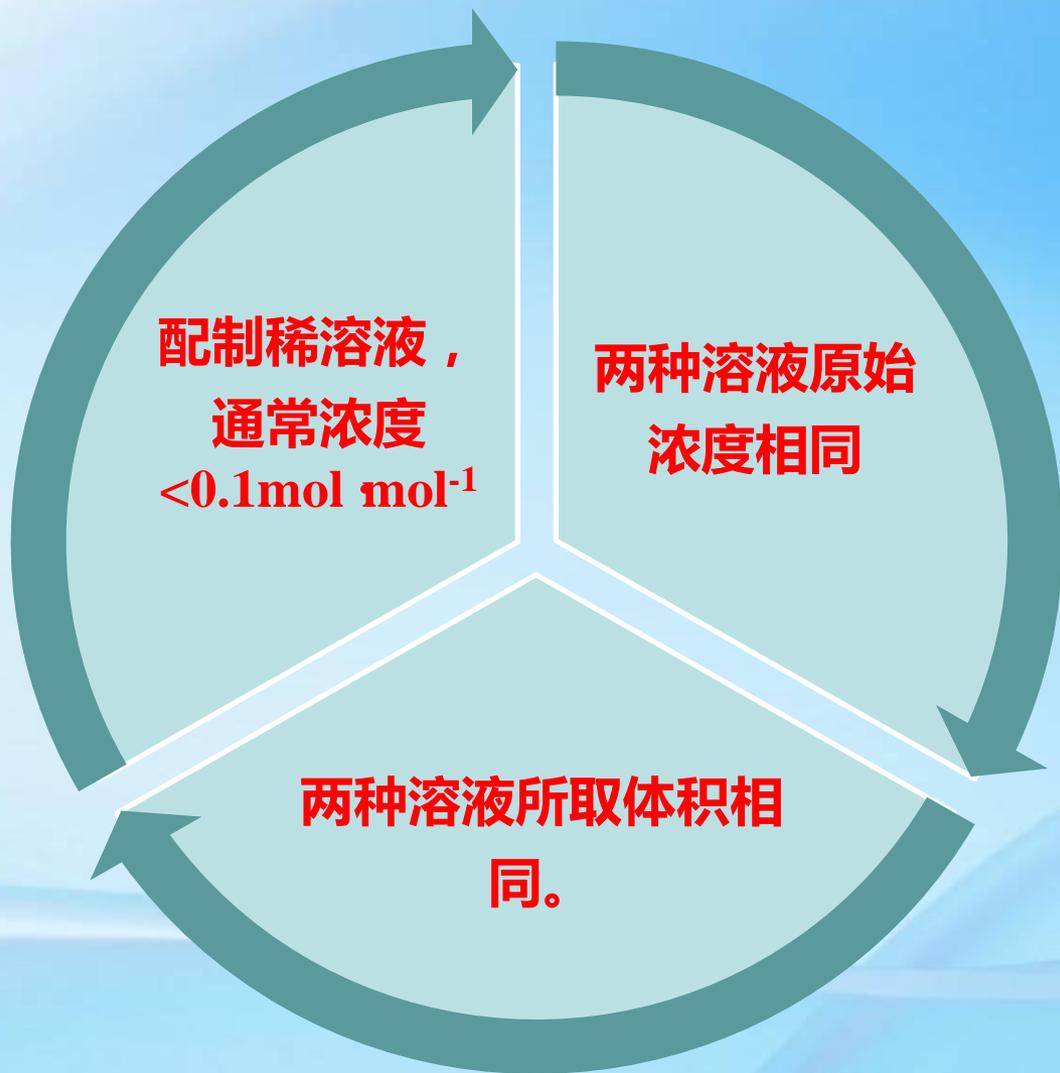
反应的速率常数

如何实现呢?

适用条件: $[A]_0 = [B]_0$;

稀溶液。





以 κ_t 对 $(\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 作图可得一直线，其斜率
 $b = 1/(k[A]_0)$ ，从而可确定 k 值。

数据涉及 $(\kappa_0 - \kappa_t)/t \implies$ 关键点：准确记录零时刻

若测得两个不同温度 T_1 和 T_2 下的反应速率常数 $k(T_1)$ 和 $k(T_2)$ ，根据阿累尼乌斯方程，可求得反应的活化能 E_a 。

$$\ln \frac{k(T_2)}{k(T_1)} = \frac{E_a (T_2 - T_1)}{RT_1 T_2}$$

实验关键

稀溶液

浓度相同

取样体积相同

零时刻计时

要准确

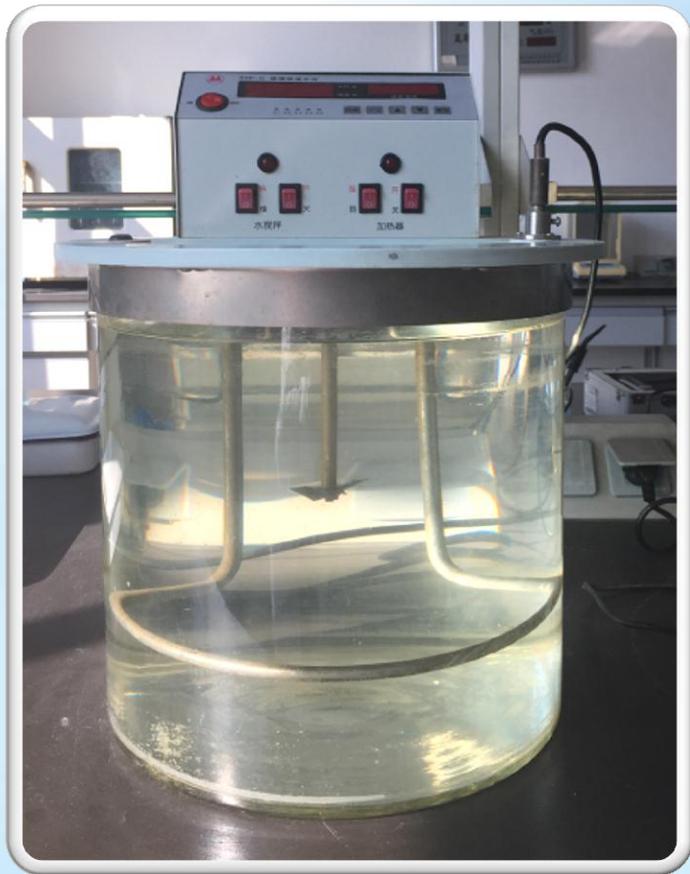
实验要测量的数据



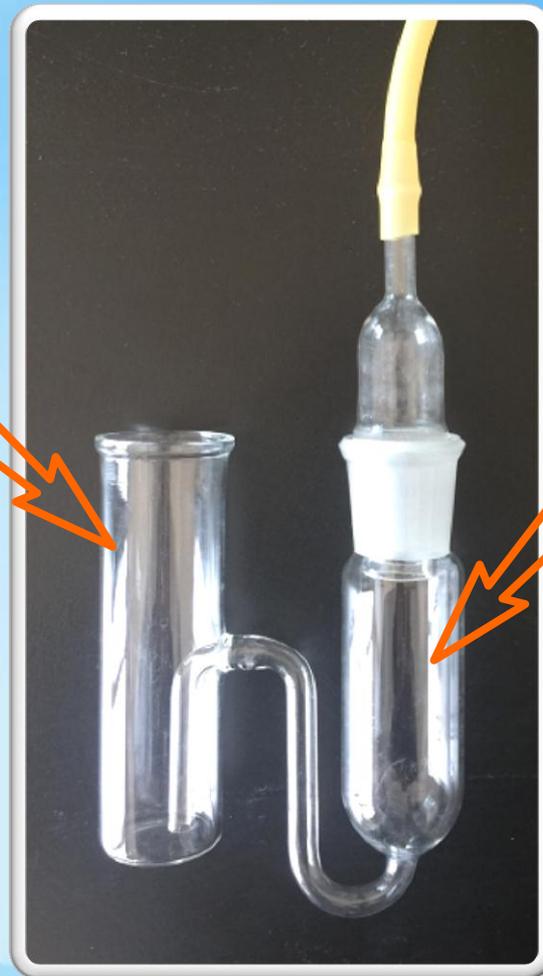
仪器和试剂



ZHFY-1 乙酸乙酯
皂化反应测量装置



玻璃恒温槽1台



皂化反应器2个



25 mL移液管2支；1 mL移液管1支

100 mL容量瓶1个



小试管1个；具塞锥形瓶1个



电脑和打印机（公用）

NaOH标准溶液；分析纯乙酸乙酯。

操作步骤

1

- **配制乙酸乙酯溶液:**根据实验室给出的标准NaOH溶液的准确浓度，配制100 ml相同浓度的乙酸乙酯水溶液，并转移至具塞锥形瓶中备用。

2

- **打开电源，使仪器处于待测状态，调节恒温槽水温，使温度为 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。**

3

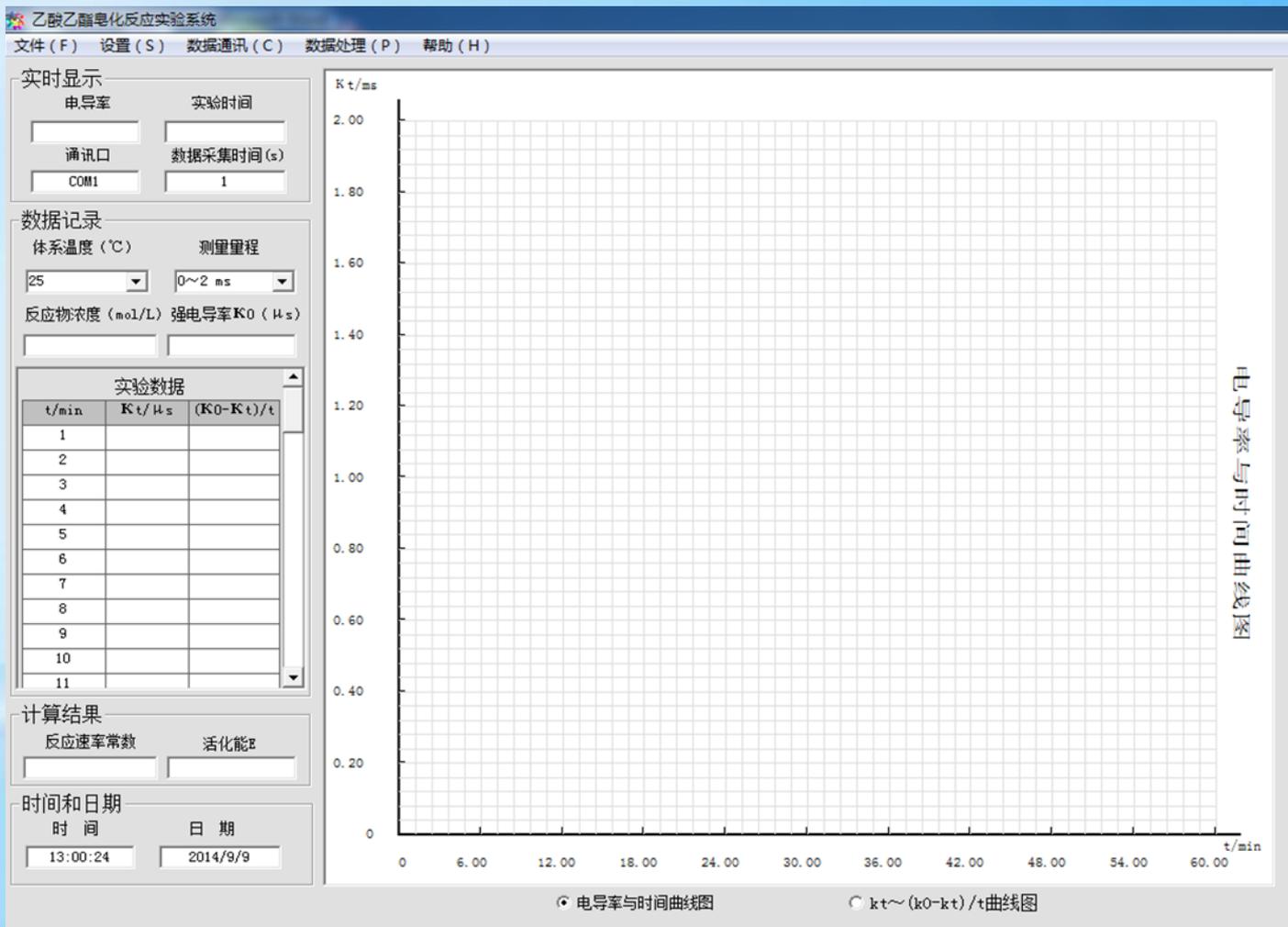
- 将NaOH标准溶液稀释1倍，用小试管取此稀释液约2 mL，将清洁、干燥的电导电极插入溶液中，在恒温槽内恒温5 min。电导率仪温度补偿钮置于25°C，在测量档、最大量程上（20 mS cm⁻¹），旋转“常数”旋钮，将电导率示数调节到8左右。

4

- 用25 mL移液管向混合反应器的a池中加入15 mL NaOH溶液（注意不要使溶液进入b池中），再用另一支移液管向b池中加入15 mL乙酸乙酯溶液，并将清洁、干燥的电导电极插入b池中，在a池上盖上磨口塞。将皂化反应器用铁架台固定，并置于恒温槽中恒温。

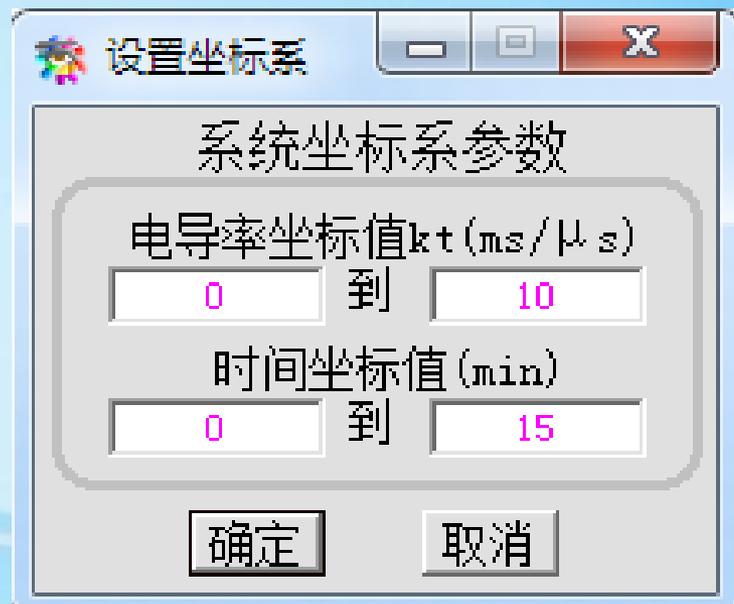
5

打开计算机，点击皂化反应控制系统图标 ，进入如下画面。



(1) 设置通讯口。从“设置”的下拉菜单中选择“通讯口”，根据仪器标注选择相应通讯口，如“COM1、COM2等等。

(2) 设置坐标系。点击界面上方的“设置”，从下拉菜单中选择“设置坐标系”，将电导率坐标值设为“0~10”，时间坐标值设为“0~15”，点击“确定”。



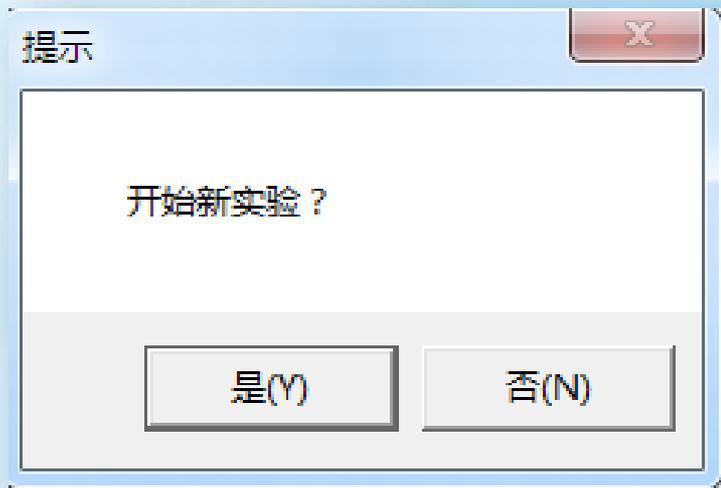
(3) 输入体系温度。在“体系温度”栏，根据恒温水浴温度输入相应温度值，如 25°C 。（注该系统可以完成2个温度下的实验，且需按着温度由低到高的顺序完成。）

(4) 选择测量量程。在“测量量程”栏，点击下拉箭头，在出现的下拉菜单中选择与电导率仪一致的量程（此栏只起量程显示作用，无量程选择功能，如未设置对实验数据无影响）。

(5) 输入反应物浓度。根据反应系统实际情况输入系统中反应物初始浓度值，即所用反应物（氢氧化钠或乙酸乙酯）溶液浓度的 $1/2$ （此数据也可在数据处理时填写）。

6

恒温15分钟后，点击计算机界面上方的“数据通讯”，在下拉菜单中选择“开始实验”，弹出对话框：

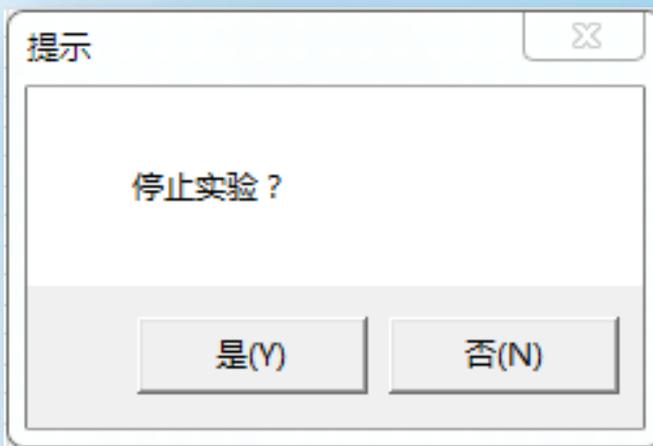


用洗耳球与a池橡胶管相连，以不致使溶液喷出的速度挤压洗耳球，使氢氧化钠进入b池与乙酸乙酯溶液混合，

同时点击上图所示界面中的“是”，此时系统开始记时，界面中的“实验时间”栏显示时间值。在20秒之内反复混合3次，并保证混合后的液体大部分在b池中，30秒后在界面的“电导率”栏显示反应系统电导率实时值。

7

反应15分钟后，在“数据通讯”的下拉菜单中选择“停止实验”，弹出对话框：



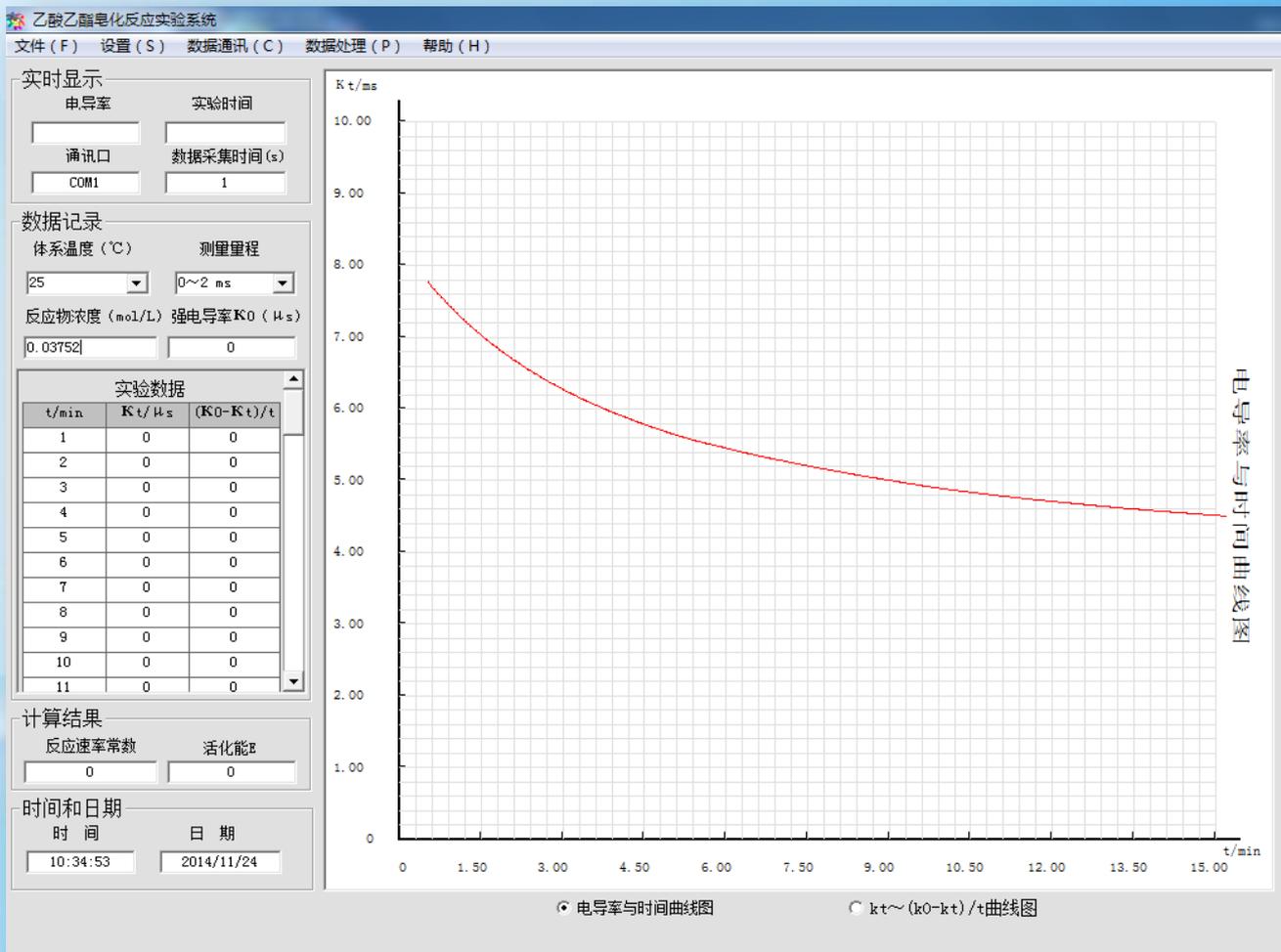
点击“是”，停止实验，并保存文件。

8

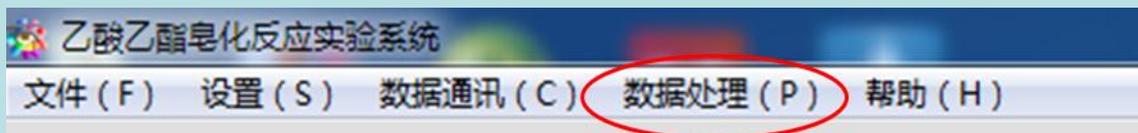
调节恒温水浴温度至 35°C ，取另一个皂化反应器，在刚刚保存过的文件中，点击“体系温度”栏中的下拉箭头，选择另一温度栏，并输入第二个反应温度（ 35°C ），按步骤3~7重复上述实验并保存文件。

9

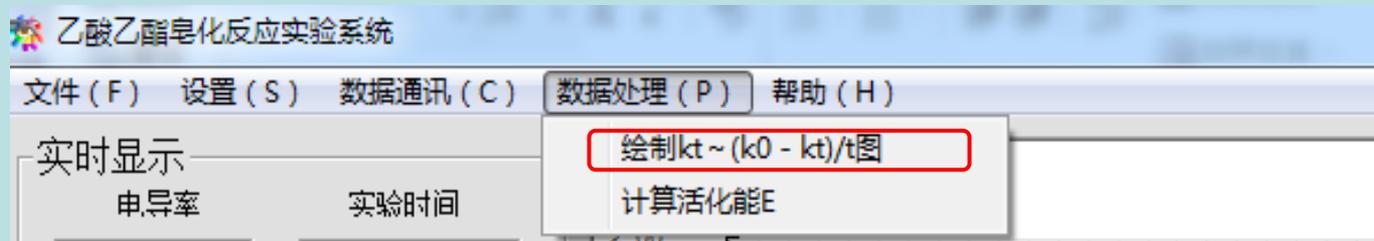
数据处理。打开实验文件，出现第一个温度下的实验图形。



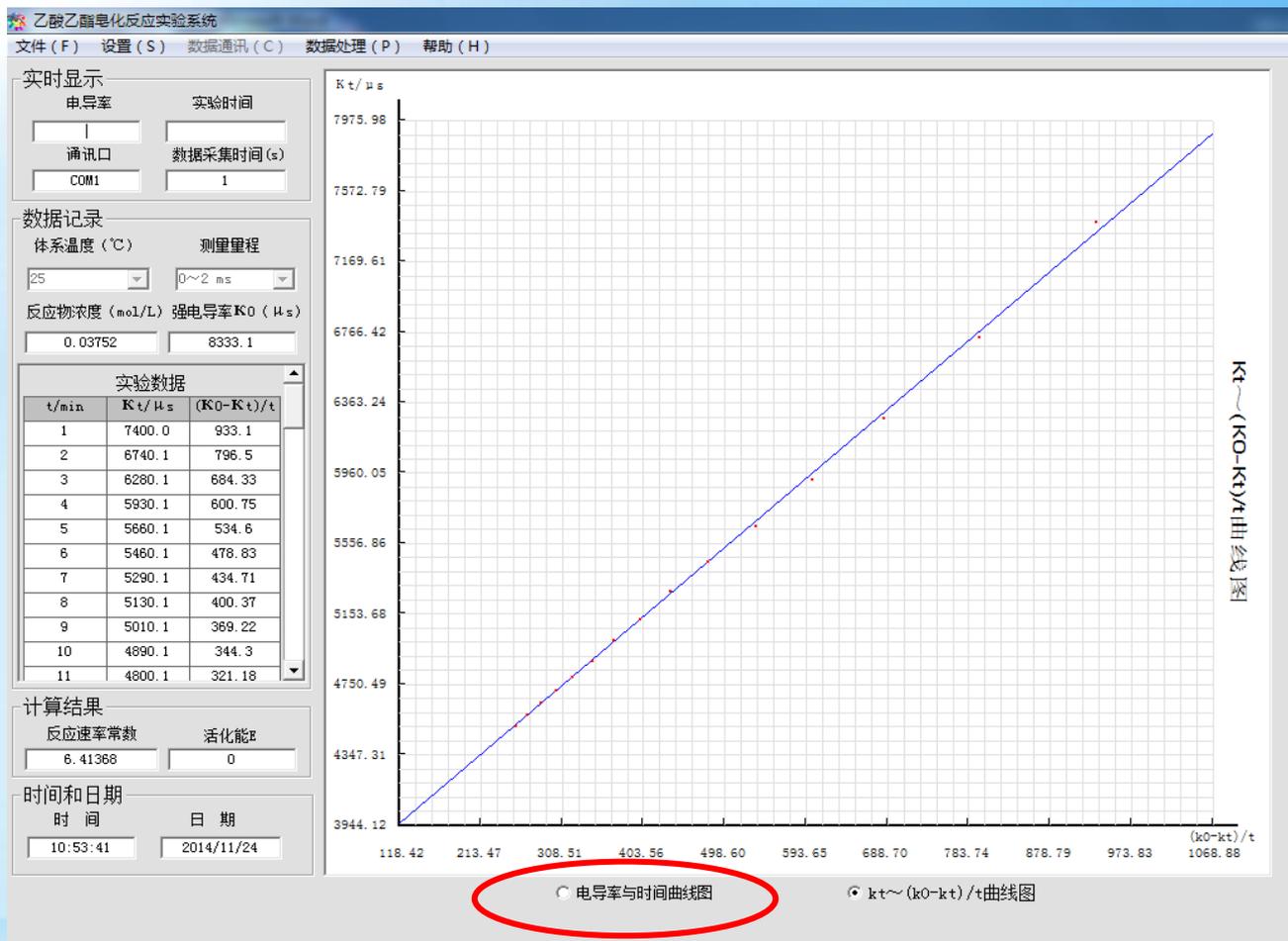
点击“数据处理”



在下拉菜单中选择“绘制 $\kappa_t \sim (\kappa_0 - \kappa_t) / t$ 图”，

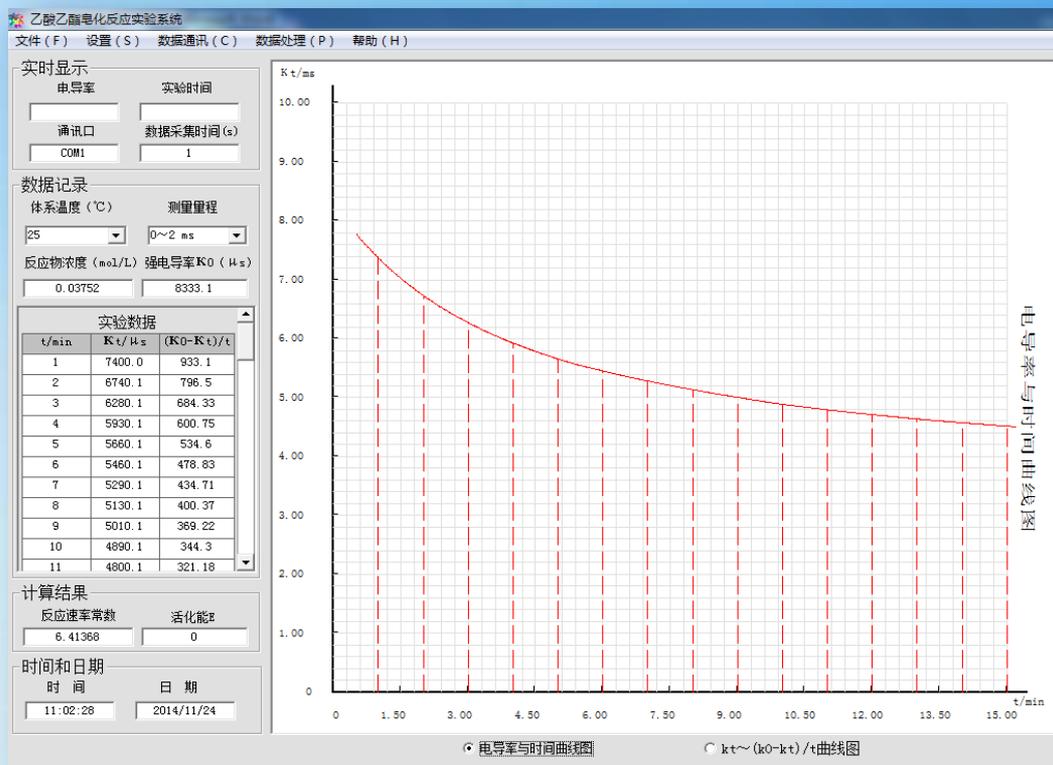


系统绘出相应直线，页面左侧给出相应实验数据及该温度下的速率常数。



点击页面下方的“电导率与时间曲线图”系统页面回到数据记录界面

点击“体系温度”栏中的下拉箭头，选择另一温度下的数据图，用相同方法进行数据处理，得到该温度下的速率常数。此时再次点击页面上方的“数据处理”，在下拉菜单中选择“计算活化能”，页面左下部的“活化能”栏显示相应数据



计算结果

反应速率常数

6.41368

活化能E

48001.978 J

完成全部数据处理后，点击页面上方的“文件”，在下拉菜单中选择“打印”，输出相应结果。

10

实验结束后，取出电极，洗净并浸泡在去离子水中。弃去反应器中的溶液，洗净用过的所有玻璃仪器，将洗净的皂化反应器放入烘箱烘干备用，关闭所有仪器的电源。

数据记录与处理

从计算机记录的数据中，分别取得 T_1 、 T_2 温度下 k_t 及反应的活化能值

注明反应速率常数及活化能的单位



思考题

1. 本实验中，被测溶液的电导是哪些离子的贡献？反应过程中溶液的电导为何会发生变化？
2. 本实验所依据的方程式的应用条件是什么？本实验是采取哪些措施来满足这些条件？
3. 为什么反应开始时要尽可能快、尽可能完全地使两种溶液混合？
4. 试设想如何通过实验直接测得 k_0 和 k_∞ ？
5. 本实验中，应如何对电导率仪进行校正？