

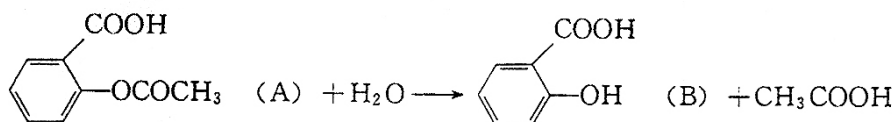
## 乙酰水杨酸水解反应速率常数及活化能的测定

### 一、实验目的

1. 测定乙酰水杨酸反应的速率常数和反应的活化能。
2. 掌握初匀速法、经典恒温法测定反应速率常数的原理和测定方法。

### 二、实验原理

乙酰水杨酸在水中易发生下列水解反应：



若考虑乙酰水杨酸的水解反应是一级反应，则其反应速率方程可表示为：

$$-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$$

式中， $k$  是为速率常数； $c_A$  为乙酰水杨酸的浓度。

反应生成的水杨酸与  $\text{Fe}^{3+}$  作用可生成紫堇色的配合物。用分光光度法测定水解反应所生成水杨酸的浓度的变化，可以计算反应的速率常数。改变温度进行实验，则可由不同温度下反应的速率常数求取实验温度范围内反应的平均活化能  $E_a$ 。

实验方法可有下列两种。

(1) 初匀速法 由一级反应速率方程的表达式： $-\frac{dc_A}{dt} = kc_A$

考虑以反应初期的平均反应速率  $\left(-\frac{dc_A}{dt}\right)$  替代  $\left(-\frac{\Delta c_A}{\Delta t}\right)_{t=0}$ ，则反应速率

方程变为： $\left(-\frac{\Delta c_A}{\Delta t}\right)_{t=0} = \left(\frac{c_B}{\Delta t}\right)_{t=0} = kc_{A,0}$       $\ln\left(\frac{c_B}{\Delta t}\right)_{t=0} = \ln k + \ln c_{A,0}$

式中， $c_{A,0}$  为乙酰水杨酸的初始浓度。将不同初始浓度的乙酰水杨酸乙醇溶液放入某一指定温度的恒温槽中，反应一定的时间后取出，迅速在冰水中冷却到室温，测定各初始浓度下反应系统的吸光度，便可求出反应一定时间后不同初始

浓度的反应系统中水杨酸的浓度，作  $\ln\left(\frac{c_B}{\Delta t}\right)_{t=0} - \ln c_{A,0}$ ，由图中直线的截距即可计算实验温度下乙酰水杨酸水解反应的速率常数。

(2) 经典恒温法 由一级反应速率方程的积分式：

$$\ln \frac{c_{A,0}}{c_A} = kt \quad \ln c_A = kt + \ln c_{A,0}$$

将一定浓度的乙酰水杨酸乙醇溶液放入某一指定温度的恒温槽中，定时取样测定其吸光度，便可求出该温度下不同时刻  $t$  时反应系统内水杨酸的浓度以及未水解的乙酰水杨酸的浓度  $c_A$ 。作  $\ln c_A-t$  图，由图中直线的斜率即可计算实验温度下乙酰水杨酸水解反应的速率常数。

### 三、仪器与试剂

722N 分光光度计 1 台

超级恒温槽 1 台

容量瓶（50mL） 10 只

具塞锥形瓶（25mL） 8 只

移液管（1mL、5mL、10mL） 各 1 支

0.1665 mol·L<sup>-1</sup> 乙酰水杨酸乙醇溶液

1.810×10<sup>-3</sup> mol·L<sup>-1</sup> 水杨酸标准溶液

0.2 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液

0.01 mol·L<sup>-1</sup> 盐酸溶液

### 四、实验步骤

#### 1. 水杨酸标准曲线测定

准确移取 0.00mL、1.00mL、2.00mL、3.00mL、4.00mL、5.00mL、6.00mL、7.00mL、8.00mL、9.00mL 水杨酸标准溶液 50mL 容量瓶中，再分别准确移入 1.00mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液和 3.00mL 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液，加水稀释至刻度，摇匀。在 530nm 波长处，用试剂空白作参比，分别测定各溶液的吸光度。

#### 2. 乙酰水杨酸水解反应速率常数测定

(1) 初匀速法 取 4 只 25.00mL 干燥具塞锥形瓶，分别加入 0.1665 mol·L<sup>-1</sup> 乙酰水杨酸乙醇溶液 0.20 mL、0.30 mL、0.40mL、0.50mL 和水 9.80mL、9.70mL、9.60mL、9.50 mL，使总体积均为 10.00mL，然后同时将其放在 60℃ 恒温槽中反应 1h，取出后迅速放在冰水中冷却至室温，然后转移到 50.00mL 容量瓶中，再分别移入 1.00mL 0.01 mol·L<sup>-1</sup> HCl 溶液和 3.00mL 0.2 mol·L<sup>-1</sup> NH<sub>4</sub>Fe (SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> 溶液，加水稀释至刻度，摇匀。在 530nm 波长处，用试剂空白作参比，分别测定各溶

液的吸光度。

(2)经典恒温法 取4只25.00mL干燥具塞锥形瓶,分别加入 $0.1665\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 乙酰水杨酸乙醇溶液0.20 mL和水9.80mL,使总体积均为10.00mL,然后同时将其放在 $70^\circ\text{C}$ 恒温槽中反应。每隔20min取出1瓶溶液并迅速放在冰水中冷却至室温,然后转移到50.00mL容量瓶中,再分别移入1.00mL $0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  HCl溶液和3.00mL $0.2\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,加水稀释至刻度,摇匀。在530nm波长处,用试剂空白作参比,测定该溶液的吸光度。

(3)改变恒温槽温度重复以上步骤

## 五、注意事项

化学反应速率与温度有关,实验过程中应注意控制恒温槽的温度。

## 六、实验原始数据记录

室温: \_\_\_\_\_ 大气压: \_\_\_\_\_

1. 水杨酸标准曲线测定的原始数据填于下表

$V_A/\text{mL}$	0.00	0.10	0.20	.....
A				

2. 初匀速法测定乙酰水杨酸水解反应速率常数的原始数据填于下表

$V_A/\text{mL}$	0.20	0.30	0.40	0.50
A				

3. 经典恒温法测定乙酰水杨酸水解反应速率常数的原始数据填于下表

$t/\text{min}$	20	40	60	80
A				

## 七、实验数据处理

1. 初匀速法

由实验测定的不同初始浓度下反应液的吸光度,计算反应一定时间后不同初始浓度反应液内的水杨酸的浓度 $c_B$ 和初始平均反应速率 $\left(\frac{c_B}{\Delta t}\right)_{t=0}$ ,以 $\ln\left(\frac{c_B}{\Delta t}\right)_{t=0}$ 对 $\ln c_{A,0}$ 作图,由直线的截距求取实验温度下该反应的速率常数。并由两个温度下反应的速率常数计算反应的活化能。

## 2. 经典恒温法

由实验测定的不同时刻  $t$  时反应液的吸光度计算不同时刻  $t$  时水杨酸的浓度和乙酰水杨酸的浓度  $c_A$ ，以  $\ln c_A$  对  $t$  作图，由直线的斜率求取实验温度下该反应的速率常数。并由两个温度下反应的速率常数计算反应的活化能。

八、讨论两种方法测定速率常数各有何特点。