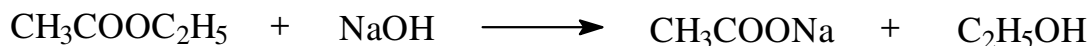


實驗四：二級反應速率：溫度對反應速率的影響

實驗目的：決定二級反應的速率常數並計算活化能。

實驗原理：

乙酸乙酯的皂化反應



隨著氫氧化鈉的消耗和乙酸鈉的形成，反應的進度可以用標準酸不時地滴定氫氧化鈉的量；或者隨著觀察電導率的變化。

上述反應遵循二階方程：

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

t = 從反應開始起經過的時間，

x = 反應物每升反應物摩爾數或時間 t 時反應物濃度降低，

a = 乙酸乙酯的初始摩爾濃度，

b = 氫氧化鈉的初始摩爾濃度，

k = 二級速率常數。

方程式的整合對於情況 $a \neq b$ 導致結果 $\frac{1}{(a-b)} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = kt$

對於 $a = b$ 的情況可以得到 $\frac{x}{a(a-x)} = kt$

在這個實驗中，我們使用相同的初始濃度的反應物質。已經發生的反應濃度 x 和在時間 t 保留的反應物濃度 (a-x) 可以從電導 G 推導出來。可能的反應總量與電導的總變化，即 $a \propto (G_0 - G_\infty)$ 因此，時間 t 之後的反應量 x 是成比例的到 $(G_0 - G_t)$ 將上述表達式代入方程式重新排列，

$$k = \frac{1}{at} \times \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} = \frac{1}{at} \times \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{\kappa_t - \kappa_\infty}$$

G₀ 代表觀察到的反應開始時的電導 (NaOH)，G_t 表示 t 時刻，G_∞ 表示 100% 反應後 (乙酸鈉)。κ 是電導率 (電導率)，等於電導率和電池常數 K_{cell} 的乘積。

速率常數 k 與溫度及活化能相關方程式 $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$

其中 E_a 是活化能，R 是氣體常數，T 是絕對溫度。如果假定 E_a 與溫度無關，則將獲得以下等式

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = -\frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

低活化能意味著快速反應，高活化能意味著慢反應。發現許多反應在室溫下的速率常數總是隨溫度增加 10 度而增加一倍。隨著溫度升高，速率常數的快速增加主要是由於能量超過活化能的碰撞次數的增加。

實驗步驟：

A. 室溫

1. 使用定量瓶取 100mL 0.01M NaOAc(有導電度)置於 250mL 錐形瓶中，測量室溫時之比導電度(K_{∞} kappa)(導電計的感應 sensor 須完全浸入溶液中)，測完再將此瓶塞上矽膠置於恆溫水槽中，溫度控制在 35°C。
2. 使用定量瓶取 100mL 0.02M NaOH(有導電度)置於 250 mL 錐形瓶中，測量室溫時之比導電度，因為比導電度與濃度成正比，將此比導電度除以 2 即為 0.01MNaOH 比導電度(K_0)。
3. 使用定量瓶取 100mL 0.02M Ethyl acetate 置於另一 250 mL 錐形瓶中(無導電度)，將置於 250 mL 錐形瓶 100mL 0.02M NaOH 倒入此瓶，成為 0.01M，**開始計時**，塞上矽膠，上下搖晃混和均勻 (**請用力搖晃**)，插入電極，與瓶口間以 parafilm 封好，每 3 分鐘紀錄一次比導電度，計 6 次共 18 分鐘。

B. 變更溫度(35°C 置入恆溫水槽)

1. 重新取 100mL 0.02M Ethyl acetate 置於 250 mL 錐形瓶中，及 100mL 0.02M NaOH 置於 250 mL 錐形瓶，塞上矽膠(**Ethyl acetate 容易揮發**)，置於恆溫水槽中，溫度控制在 35°C。
2. 以溫度計量測恆溫水槽中的 NaOH、NaOAc、Ethyl acetate(NaOH、NaOAc 溫度達到 35°C 最後才量 EA)，
3. 測 NaOAc 比導電度後，再測 NaOH 比導電度 (**在恆溫水槽中測導電度**)
4. 再將 NaOH 倒入 Ethyl acetate 錐形瓶中，上下搖晃混和均勻 (**請用力搖晃**)，每 3 分鐘紀錄一次比導電度，計 6 次共 18 分鐘。

C. 再次變更溫度(40°C) (反應均在恆溫水槽)

	T(real) °C	K_0 (us/cm)	K_{∞} (us/cm)	Time (min)					
				3	6	9	12	15	18
T_{room}									
T_{35}									
T_{40}									

Note:

1. K_0 :0.02M NaOH 除以 2 之比導電度
2. K_{∞} :0.01M NaOAc 比導電度

實驗數據：

	k_0	k_∞	溫度(當時°C)	溫度(K)	1/T(1/K)	k(1/[M*min])	lnk
T room							
T 35							
T 45							

Time	T room	$(K_0 - K_t)/(K_t - K_\infty)$	T 35	$(K_0 - K_t)/(K_t - K_\infty)$	T 45	$(K_0 - K_t)/(K_t - K_\infty)$
3						
6						
9						
12						
15						
18						

實驗計算：

- 1.繪圖 $(G_0 - G_t)/(G_t - G_\infty)$ 或 $(\kappa_0 - \kappa_t)/(\kappa_t - \kappa_\infty)$ 與 t。
- 2.計算每個溫度的速率常數 k。
- 3.繪製 ln k 對 1/T 的曲線，併計算斜率的活化能 E_a 。
- 4.根據每個溫度的觀察速率常數計算半衰期 $t_{1/2}$ 。