

## 酯化反应中几个问题的讨论

安徽省含山中学 238100 朱庆斌

### 一、反应物的混合顺序及用量

教材中演示实验时试剂的加入顺序是:乙醇(3 mL)→浓硫酸(2 mL,边加边摇动试管)→醋酸(2 mL);学生实验时试剂的加入顺序是:乙醇(2 mL)→乙酸(2 mL)→浓硫酸(0.5 mL)。显然,这两种顺序是合理的,但存在着以下两点疑问:

#### 1. 为什么是这两种顺序而不是其他?

有资料说“因为无水乙醇中也含有微量的水,若反之操作,将乙醇加入到浓硫酸中,由于浓硫酸的强烈吸水性会放出大量的热,引起乙醇与浓硫酸混合液的暴沸,轻则致使乙醇大量挥发损失,重则出现混合液体暴沸喷出试管口引发灼伤人的严重事故。所以实验中乙酸加入的顺序可提到浓硫酸之前或放到浓硫酸之后,但浓硫酸的加入顺序一定不能提到乙醇之前。”。这种说法似乎有些道理。但笔者对此持怀疑态度,毕竟无水乙醇中水非常少。可能的原因会不会是乙醇与浓硫酸形成醇合物(类似浓硫酸与水之间形成水合物)而放热?因为乙醇分子与水分子一样含有羟基;另外,乙醇发生分子内消去反应时,温度为 $170^{\circ}\text{C}$ ,此时早已超过乙醇的沸点,但大部分乙醇还是“留”在反应容器中,这是否可以说明乙醇与浓硫酸之间确实存在着某种作用?当然,不管是什么原因,实验事实是乙醇与浓硫酸混合时,若将乙醇加入浓硫酸中,振荡或摇动试管时,因为有大量热量放出,且乙醇密度小于浓硫酸,可能会使液体飞溅。那么,能否采取乙酸→浓硫酸→乙醇的加入顺序呢?实验表明,此种混合顺序对产量影响不大,但实验产物明显偏淡黄色,故演示实验不宜采取这种混合顺序。

#### 2. 反应物用量比为何是3:2:2?

为了提高产率,往往采用一种反应物过量的方法。资料表明,醇酸比达到1:1.5或1.5:1时,产率较高,继续增大比例,酯的产量增加不大,因此采用1:1.5或1.5:1的醇酸比对降低实验成本较为有利。中学实验中采用乙醇过量的配比是考

虑乙醇成本较小,而工业上采取乙酸过量的配比,是考虑到产品后期处理工艺的难易。当乙醇过量时,馏出液中除酯外还有大量的乙醇,因酯、水、醇三者之间能形成二元及三元共沸物,所以很难用蒸馏的方法分离;而当乙酸过量时,粗产品中残留的酸与酯的沸点相差较大,可通过蒸馏方法将其分离。至于浓硫酸用量,作为催化剂,只需少量即可。学生实验中浓硫酸用量为0.5 mL,用胶头滴管慢慢滴加10滴即可,有效地减少了反应物混合时可能发生的危险。但酯化反应中的浓硫酸还有吸水作用,且当浓硫酸用量与乙酸的量相当时,产率较高,再加过量的浓硫酸会出现碳化现象,反而影响产物的产量。故反应物用量比为3:2:2。

### 二、加热方式的选择

中学教材中酯化反应实验是直接加热,能否采取其他加热方式?仔细分析实验中加热的目的,会发现这里的加热不仅是加快反应速率,也是为了将产物蒸出,以促进平衡正向移动而提高产率。实验装置中倾斜 $45^{\circ}$ 角的大试管不仅是反应发生装置,也类似一个蒸馏烧瓶,而装置中长导管就起着空气冷凝的效果。资料表明,该反应混合溶液处在较低温度时,乙醇与乙酸主要发生酯化反应,温度保持在 $60^{\circ}\text{C}$ ~ $70^{\circ}\text{C}$ 即可;若为了蒸出酯,温度可保持在 $120^{\circ}\text{C}$ 左右,此时主要副产物是乙醚;温度升高至 $170^{\circ}\text{C}$ 时,乙醇发生消去反应生成乙烯,并且碳化现象将会加重,混合液会变黄或棕色,甚至变黑,同时因为浓硫酸的强氧化性,会有 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 等气体生成。因此仅从反应发生的角度来看,可以采用 $60^{\circ}\text{C}$ ~ $70^{\circ}\text{C}$ 水浴加热;也可采用 $90^{\circ}\text{C}$ 左右的水浴加热以蒸出酯。而且,因为水浴加热均匀,易于控制温度,还具有减少乙醇、乙酸挥发,有效减少碳化、防止暴沸等优点。大学有机实验中一般采用恒温电热套或油浴进行加热。为提高产物产量,无论是哪种加热方式,开始阶段温度可低一些,以减少反应物的挥发;反应后期温度要高一些(高于酯的沸点,一般在 $120^{\circ}\text{C}$ 左右),

以将产物蒸出。

### 三、是否需要加入沸石

中学教材上未提及是否加沸石,但很多资料上说为了防止暴沸,应该添加少量沸石或碎瓷片。实验表明,用酒精灯加热时,反应液受热很快,不加沸石时沸腾比较剧烈,加入沸石则不会出现暴沸现象;而采用水浴加热可以较好地控制温度,受热也比较均匀,一般不会暴沸,可不加入沸石。另外,有资料表明,若在反应混合物中加入碎瓷片,产生乙烯气体的速率显著加快,降低了乙酸乙酯的产量。原因可能是在乙醇、乙酸、浓硫酸的混合物中,硫酸既可与乙醇作用生成钡盐而产生碳正离子,也可与乙酸作用形成钡盐使羧基上的碳原子带有更高的正电性,在这些“中间体”物质中,若有碎瓷片( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )存在,碎瓷片表面上的铝离子可促进由醇生成的钡盐迅速转化为乙烯,从而抑制了由乙酸产生的钡盐与乙醇作用生成乙酸乙酯的过程。因此,由于中学化学乙酸乙酯制取实验中反应物用量较小,可不加入碎瓷片来防止暴沸,而通过控制加热温度来防止暴沸;而大学有机化学实验中反应物用量较多,可使用沸石来防止暴沸。

### 四、浓硫酸作用是什么

通常情况下,酯化反应的反应速率很慢,即使加热也很慢,况且加热的温度也不能过高,故应加入催化剂。而作为催化剂,硫酸用量其实只需很少(几滴即可),且对浓度没有要求(酯水解使用的催化剂就是稀硫酸)。因为催化剂能成千上万倍地加快化学反应速率,很快就能使反应达到平衡。酯化反应实验中之所以加入了较多的浓硫酸(演示实验 2 mL),其目的是实现其第二个作用——吸水剂,以促进酯化反应的平衡向生成酯的方向移动。

即浓硫酸有两个作用:一是起催化剂作用,二是吸水作用。那能不能说有脱水作用呢?中国大百科全书出版社翻译的《苏联百科词典》(1980年版)其中词条“脱水作用”有这样一条定义:“从化合物中除去水的过程,与水合作用相反。用于由酸制酸酐、由结晶水合物制无水盐、由乙醇制乙烯等”。因此,浓硫酸使乙酸与乙醇分子间脱水不能称为脱水作用。

### 五、为何要防倒吸

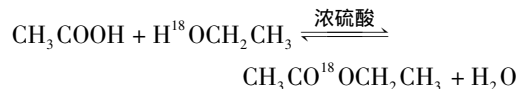
各种资料都说导管末端在液面上是为了防止倒吸,但解释却不相同,比较多的解释是因为导出的气体包括乙醇、乙酸蒸气,而乙酸、乙醇易溶于水,可能会引起倒吸。但是,蒸出来的气体主要成分是乙酸乙酯(前文已经说明,乙醇、乙酸与浓硫酸之间存在着某种作用,故蒸出来的不多),它不易溶于水。所以这种说法不靠谱。实际上,演示实验过程中,因为是直接加热,必须要控制温度不过高,即不能持续地用大火加热;而此时,由于乙酸、乙醇、乙酸乙酯等蒸气均易液化,可能会使装置内压强迅速下降。因此,导管末端在液面上是为了防止加热不均而引起倒吸。

### 六、饱和碳酸钠溶液能否用其它试剂替代

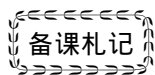
饱和碳酸钠溶液的作用是中和乙酸,溶解乙醇,降低酯的溶解度,有利于分层,增强观察效果。那么,能否采用碱性更弱的饱和碳酸氢钠溶液或碱性更强的 NaOH 溶液?这就要明确饱和碳酸钠溶液之所以能够降低酯溶解度的原因:一是由于溶解了碳酸钠,水层极性增大,使酯与水层间极性差别增大,降低了溶解度,二是低级酯类密度一般小于水,增大水层的密度,利用物理性质达到二者分离的目的。而碳酸氢钠的溶解度较小( $20^\circ\text{C}$  9.6 g),若采用饱和碳酸氢钠溶液进行实验,不仅不利于酯与水的分层,蒸出来的乙酸还会与碳酸氢钠溶液反应生成气体,不利于分层以及实验现象的观察。有研究表明,可以采用稍高或等于 15% 的 NaOH 溶液替代饱和碳酸钠溶液,能够达到同样效果。因为温度低于  $50^\circ\text{C}$  时,酯的水解速率很慢,肉眼几乎观察不出有水解现象。

### 七、同位素示踪中 O-18 能否出现在乙酸分子中

乙酸与乙醇反应无法通过化学分析法确定其断键规律,故采用同位素示踪法证明,即:



但有些资料上却出现了将 O-18 放在乙酸分子中,这是错误的。因为乙酸与乙醇酯化反应的机理如下:



## 透视化学平衡中的转化率

江苏省石庄高级中学 226531 蒋玉美

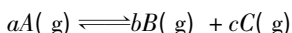
### 一、计算公式

转化率是指物质在反应中已转化的量与该物质总量的比值。所研究的对象为反应物,可求取某一物质在某一化学反应中的最大转化率,能够表示在一定的浓度、温度下所反应的限度。采用符号  $\alpha$  表示:

$$\text{转化率}(\alpha) = \frac{\text{反应物的转化浓度(或物质的量)}}{\text{反应物的起始浓度(或物质的量)}} \times 100\%$$

### 二、反应物的转化率与浓度变化的关系

#### 1、对于分解反应:



要视反应前后物质的计量数而定。

设开始时在  $V$  L 容器中盛有  $1 \text{ mol } A$ , 达到平衡时  $A$  的转化率为  $\alpha$ 。在同一温度同一容器中, 最初投入  $2 \text{ mol } A$  根据化学平衡原理 构造如图 1 所示途径:

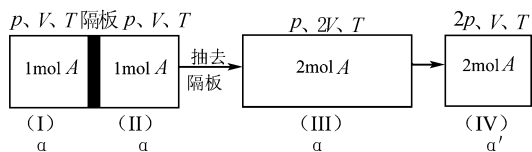
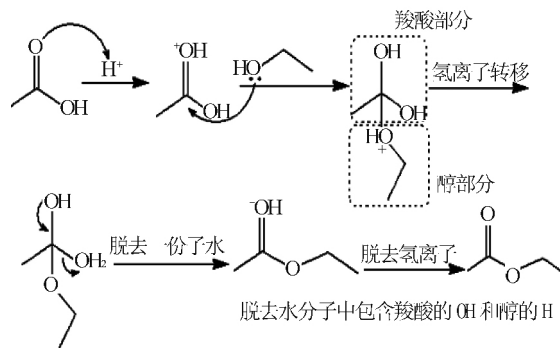


图 1



由上述机理可知,若将  $O-18$  放在乙酸分子中,在“氢离子转移”中  $O-18$  进入酯与进入水的机会是等同的,会导致酯和水两种产物中均有  $O-18$ ,故  $O-18$  只能放在乙醇分子中。

(收稿日期: 2014-12-08)

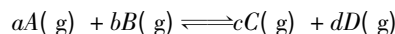
( I )、( II ) 具有完全相同的状态,当抽出隔板后,外界条件不变,所得状态( III )中  $A$  的转化率与( I )、( II ) 相同,仍为  $\alpha$ 。状态( IV )是( III ) 加压的结果,而增大压强,平衡将向气体体积缩小的方向移动。故有:

①若  $a = b + c$ , 增加  $A$  的浓度,  $A$  的转化率不变。

②若  $a > b + c$ , 增加  $A$  的浓度,  $A$  的转化率变大。

③若  $a < b + c$ , 增加  $A$  的浓度,  $A$  的转化率变小。

#### 2. 对于有多种物质参加的可逆反应:



(1) 增大  $A$  的浓度,  $B$  的转化率一定增大,而  $A$  的转化率反而减小;减小  $A$  的浓度,  $B$  的转化率一定减小,  $A$  的转化率则增大。

(2) 若同时等倍增大  $A$ 、 $B$  的浓度,则要视反应前后物质的计量数而定。

①若  $a + b = c + d$ , 增加  $A$ 、 $B$  的浓度,  $A$ 、 $B$  的转化率不变。

②若  $a + b > c + d$ , 增加  $A$ 、 $B$  的浓度,  $A$ 、 $B$  的转化率变大。

③若  $a + b < c + d$ , 增加  $A$ 、 $B$  的浓度,  $A$ 、 $B$  的转化率变小。

### 三、反应物的转化率与平衡移动的关系

若改变一个条件后,反应物的转化率变化,则可能是改变了温度、压强或浓度;若转化率不发生变化,则可能是使用了催化剂或反应前后气体体积不变的反应改变了压强,也可能是反应前后气体体积不变的分解反应改变了反应物的浓度。

### 四、典例分析

#### 1. 转化率大小的比较

例 1 已知在四个封闭容器中,容积均相等,均进行相同的可逆反应,反应化学方程式为:

