

乙酸乙酯实验中的几个问题

黑龙江省五常市第二中学 150200 张东晓
山东省烟台汽车工程职业学院 264000 张明君

1. 浓硫酸作为催化剂,是唯一的吗?

实验室制取乙酸乙酯,一般都是由乙酸和乙醇在浓硫酸催化下制得的。除了浓硫酸以外,催化剂还可以采用干燥的氯化氢、有机强酸或离子交换树脂等。

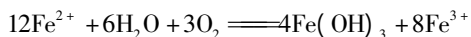
2. 在制备乙酸乙酯实验中,往往用过量的乙

醇,为什么?

乙酸与乙醇制备乙酸乙酯,是一个可逆反应,乙酸乙酯易发生水解成乙酸和乙醇,在反应达到平衡时,反应物的转化率一般只有 2/3,为了提高产物乙酸乙酯的产率,根据化学平衡移动理论,通常都采用增加反应物的用量或不断移去产物的

2. 结果分析

(1) 由实验 1、2 的对比可知,绿矾溶解出的 Fe^{2+} 在水中极易被空气中的氧气氧化成 Fe(III) :



Fe^{3+} 水解能力很强:

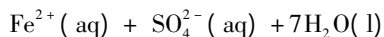
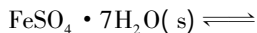
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{Fe(OH)}_3 + 3\text{H}^+$ (胶体乃至沉淀)

因此,在未隔绝空气的情况下,将绿矾直接溶于蒸馏水不能得到其溶液(FeSO_4 溶液),必将引起 Fe^{2+} 被氧化而变质。

(2) 由实验 3、4、5 的对比可知,在 $\text{pH} \leq 2$ 时,绿矾溶于水可得其溶液(FeSO_4 溶液)。这是因为 H^+ 有效地抑制了 Fe^{2+} 的水解,而 Fe^{2+} 水解的抑制,可同时有效地抑制 Fe(III) 的生成。

(3) 由实验 7、8 的对比可知,绿矾不溶于无水乙醇,且可能与无水乙醇作用,导致其颜色和形状的改变(可能部分脱去 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 晶体中的结晶水);若将绿矾溶于含水的酒精,则在未隔绝空气时,将会引起其更加严重的变质。

(4) 由实验 9、10、11 的对比可知,溶剂中 $c(\text{Fe}^{2+})$ 的增大将引起绿矾的溶解性减小;由实验 13、14 的对比可知,溶剂中 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的增大将引起绿矾的溶解性减小。这是由于溶液中 SO_4^{2-} 或 Fe^{2+} 的存在对绿矾的溶解会产生抑制作用。随着 $c(\text{Fe}^{2+})$ 或 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 的增大,绿矾的溶解平衡



将向左移动。对比还可以看出, Fe^{2+} 比 SO_4^{2-} 对

绿矾的溶解平衡的抑制作用更明显,这可能是 Fe^{2+} 水解而 SO_4^{2-} 不水解、 Fe^{2+} 和 SO_4^{2-} 的水合作用不同造成的。由实验 16、17 的对比可知, SO_4^{2-} 和 Fe^{2+} 同时存在时,对绿矾溶解产生的抑制作用更强,即 $c(\text{Fe}^{2+})$ 和 $c(\text{SO}_4^{2-})$ 同时增大时,上述抑制作用增大的更明显。

(5) 由实验 5、6; 实验 14、15 和实验 17、18 的对比均可知,随着温度的升高,绿矾在水中的溶解性增大,这说明绿矾的溶解过程总体上是吸热的。

(6) 上述的“资料表明”的量值笔者认为值得商榷。由上述实验测定的数据可以推断:通常情况下,每 100 g 水能溶解绿矾的质量明显大于 10 g,也大于 15.65 g,因此,绿矾在水中的溶解性应属于“易溶”而不是“可溶”。

3. 初步结论

绿矾在水中的溶解过程是复杂的,它易溶于水而难溶于无水酒精。

由绿矾溶解于水来配制 FeSO_4 溶液时,关键在于控制酸度,操作时应当将绿矾溶解在稀硫酸中才能有效地抑制其水解,这样同时也可以有效地阻止其氧化,通常用浓硫酸将蒸馏水调控至 $\text{pH} \leq 2$ 来溶解绿矾为宜。绿矾的溶解是一个吸热过程,升高温度可以增大绿矾在水中的溶解度。

溶剂中若含有 Fe^{2+} 、 SO_4^{2-} ,则会对绿矾的溶解产生明显的同离子效应,导致绿矾的溶解度下降;相对而言,溶液中 Fe^{2+} 比 SO_4^{2-} 对绿矾的溶解影响更显著。

(收稿日期:2014-06-10)

经典原电池的实验改进

北京师范大学大兴附属中学
北京市大兴区第八中学

102600 付伟 陆放
102600 孟庆柱

一、问题的提出

人教版化学 1《化学能与电能》中指出:要想使氧化还原反应放出的能量直接转变为电能,要设计一种装置,使氧化反应和还原反应分别在两个不同的区域进行,并使其间的电子转移,在一定条件下形成电流。教材中设计的原电池是铜锌原电池,如图 1 所示。此装置由于氧化剂硫酸与还原剂锌直接接触,所以锌片上始终产生气体,这会给学生带来误解,同时放电时间也较短,而此时又不适合

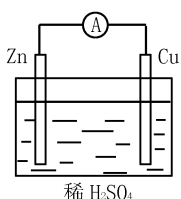


图 1

引入双液原电池。据此,将此实验改成了如图 2 所示方式。此模型相当于把双液原电池的盐桥放置于底部,且简化了盐桥。

二、改进的原理和装置

利用教材上铜锌原电池原理进行改进。用一个直径为 2 mm 的玻璃管弯成如图 2 所示形状。

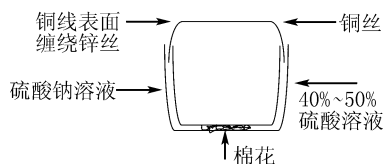


图 2

向其中玻璃管的底部加入棉花,将玻璃管侧放,小心的加入硫酸钠溶液,然后竖起,再向另一侧加入硫酸溶液。取一长段铜丝,一端用锌丝缠绕插入硫酸钠溶液中,作负极。铜丝另一端放在硫酸溶液中,作正极。约 5 min 后,观察到铜丝有气泡产生。也可以在中间连接发光二极管,可以发亮。其他检测电流的方式均可。

此装置的优点是,负极锌不与硫酸钠溶液反应,故看不到气泡产生,正极的铜不与硫酸反应,但是可以清楚的看到正极有气泡产生。由于锌失去电子形成锌离子,故右侧的硫酸根向此迁

▷方法。可见,用过量的乙酸或过量的乙醇,都是可行的。从低成本的角度看用过量的乙醇,正是因为乙醇较乙酸便宜。在制备乙酸正丁酯时,因乙酸比正丁醇易得,则用过量的乙酸。

3. 如何控制反应温度?

制备乙酸乙酯的温度要求在 110℃ ~ 120℃ 范围。最好采用油浴加热,油浴的温度大约在 135℃ 左右。也可以用小火直接加热,但反应液的温度必须不能超过 120℃,否则将会增加副产物乙醚的生成。即便采用油浴的加热办法,实验过程中也要控制蒸出液的速率,因为若速率过快,乙酸和乙醇可能未完全反应就随产物一同蒸出,进而影响乙酸乙酯的产率。反应完毕,可将温度升到 130℃ 继续加热几分钟,直到不再有馏分溜出为止。

4. 如何提高产物乙酸乙酯的产率?

将收集的馏分加入饱和碳酸钠溶液,其主要作用是除去乙酸乙酯中的未参加反应的乙酸,加

入的碳酸钠溶液以不再有气泡产生为止,然后进行分液。分出的酯层先用一定量的饱和食盐水洗涤一次,再用饱和的氯化钙溶液进行洗涤两次,所得酯层用无水 $MgSO_4$ 干燥。

5. 实验中,一般不采用过量乙酸的原因是什么?

主要有两方面:一是乙醇比乙酸便宜,经济合算;二是如果使用过量的乙酸,在产物中乙酸也毕竟多,这就给乙酸乙酯的提纯带来了困难。

6. 酯化反应中,浓硫酸的用量一般为乙醇量的 3% 即起到较好的催化效果,但实际使用的硫酸却偏多,为什么?

反应中,硫酸的作用有两个,即催化剂和吸水剂。“3%”的浓硫酸是催化作用,偏多的那部分,应是吸收酯化反应生成的水,有利于反应正向移动,以提高酯的产率。

要想除去生成的水,还可以加一套回流除水装置,效果也很显著。

(收稿日期:2014-06-16)