

乙酸乙酯制备演示实验的改进

朱志荣

(扬州大学附属中学东部分校, 江苏扬州 225000)

摘要: 就中学化学教材中乙酸乙酯制备演示实验的装置、反应物用量、催化剂选择、操作方法等相关问题, 结合自身教学实践, 阐述了作者的观点和改进措施, 力求乙酸乙酯制备演示实验的经济环保、安全高效、可观察性和可操作性。

关键词: 乙酸乙酯; 制备; 演示实验; 实验改进

文章编号: 1005-6629(2015)2-0059-04

中图分类号: G633.8

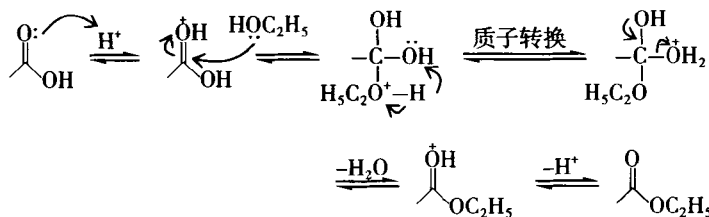
文献标识码: B

乙酸乙酯的制备方法比较多^[1], 适用于中学化学课堂演示的一般是用乙酸和乙醇的酯化反应来制备乙酸乙酯。关于该反应所用催化剂以及加热方法, 不同的资料或教科书均有不同的方式方法。目前鲁教版^[2]、苏教版^[3]、人教版^[4]高中化学必修2均采取浓硫酸作催化剂、酒精灯加热法; 上科版^[5]采用水浴加热法, 并且针对该法还有文章作

出了改进^[6]。通过教学实践, 这些方法仍存在一些值得商榷的地方。笔者就上科版、苏教版等教材关于乙酸乙酯制备课堂演示实验结合自己教学实践谈一些看法。

1 催化剂的选择

酯化反应原理是:



质子(H⁺)是反应中的催化剂, 就一般中学实验室条件而言, 浓硫酸是最常用易得的催化剂, 事实上大多数教材也都首选浓硫酸作催化剂。浓硫酸既是催化剂也是反应中的吸水剂, 加快速率也能使酯化反应正向移动, 利于酯的生成, 但使用浓硫酸作催化剂的缺点一直为人诟病: 容易出现反应物碳化现象, 生成乙醚、二氧化硫等, 副反应较多、影响观察。实践证明减少浓硫酸用量能有效减少副反应, 对酯的生成影响也不大。选用固体酸、杂多酸、无水四氯化锡(路易斯酸)做催化剂虽然效果不错, 但受成本和药品来源等因素影响, 事实上并不易成行。稀硫酸(8 mol/L)或其他无机酸也可以作为催化剂, 催化效果也不错。

2 加热方式的对比

如果侧重于考虑酯的产率和质量, 先回流后蒸馏法无疑是首选, 酯的产率高、纯度好但操作较繁琐。为减少反应步骤节省课堂授课时间, 目前符

合课堂演示“短平快”特点的较普遍的制备方法是连续操作的酯化蒸馏法, 即酯的生成和酯的蒸馏在同一装置中不间断进行, 但这存在着在反应温度较高情况下酯化反应未达到平衡反应物就被蒸出反应器影响酯的产率问题, 如酒精灯加热法(如图1)。选择水浴加热法(如图2), 虽易于控制温度且给热均匀, 能够大大减少酸、醇的蒸发, 但受到水浴温度低(最高100℃)、给热环境开放、玻璃材质不易导热、蒸气流过线路长(用于反应器的大试管一般20cm)等限制, 反应液实际受热温度难以达到酯化反应温度的要求, 反应慢, 时间长, 特别是成酯后不容易被蒸出, 实际出酯较少, 反应现象大打折扣。实验证明, 在近100℃水浴中, 反应液不易沸腾, 加热较长时间后, 反应器壁上才有油状物回流, 很少有馏出液, 在接收试管中收集到的酯微乎其微, 因此敞开环境下的水浴加热法不十分理想。李嘉改进后的套管水浴加热法效果不

错,值得推广^[7]。油浴加热法也见诸一些文章,油浴法温度高,加热均匀但缺少可操作性和安全性,作为课堂演示实验一般也不宜采用。而酒精灯加热法虽然给热不很均匀,但操作方便,可保证反应和蒸馏的温度要求,耗时少、出酯快。利用温度计控制酒精灯加热时间,在加热的试管下方垫石棉网(热容大),采用空气浴、间歇式加热等方式可避免温度过高、受热不均匀等缺陷。同时,调整反应装置,将导气管竖直方向设计长一点,也可有效减少酸和醇的挥发。这种加热法实用性强,实际使用效果利大于弊(如图3)。

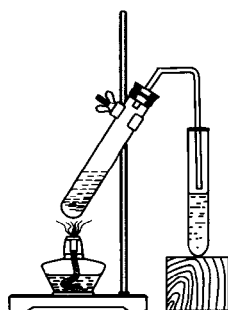


图1 酒精灯加热法

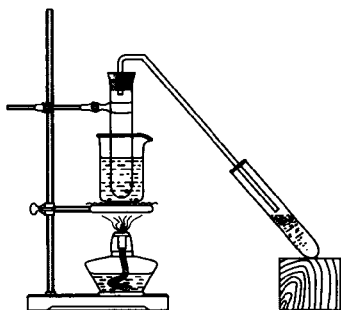


图2 水浴加热法

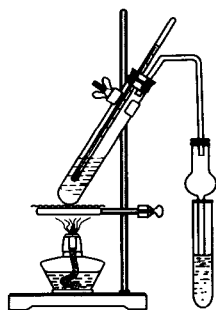


图3 改进后的加热法

3 用料量的确定

乙酸和乙醇理论用量为1:1(物质的量之比),考虑酯化反应为可逆反应,增大一种反应物浓度可提高酯的产率。研究资料表明^[8],等物质的量酸和醇反应酯的产率最低,酸或醇过量均可提高酯的产率,但醇过量的产率优于酸过量的产率,当乙醇对乙酸过量1.5倍时产率最高(如表1),所以选 $n(\text{乙醇}):n(\text{乙酸})=3:2$,由无水乙醇57.20 mL/mol,冰醋酸62.13 mL/mol,可得 $V(\text{乙醇}):V(\text{乙酸})=1.38:1$,鉴于演示实验常用试管规格、考

虑取用方便以及应取得明显的现象等要求,确定3mL乙醇和2mL冰醋酸为宜。这也是大多数教材演示实验所确定的用料量。

4 几组实验数据的比较

每组用料:3mL无水乙醇+2mL冰醋酸+5mL饱和碳酸钠溶液(加几滴酚酞)

装置如图3:反应器试管规格2cm×20cm,接收酯试管规格1.4cm×15cm,除第8组外,每组停止收集馏出液以控制90℃左右时馏出液不再明显滴入为准,以减少对比误差。

5 实验条件的综合考量

5.1 温度

与先回流后蒸馏法不同,采用连续操作的酯化蒸馏法演示酯的生成既要考虑加快速率,又要尽可能减少反应液的挥发确保一定量酯的生成,决定了反应温度不宜太高或太低。温度太低则反应慢,成酯等待时间长,酯难以被蒸出;温度太高,副反应多,原料蒸发严重,酯的产率反而大大降低。实践证明,在演示实验现有条件下(药品用量、反应器试管长度等)进行酯化反应的温度大约在70~80℃之间为宜,这个温度是减少乙醇(沸点是78.4℃)挥发的最高温度区间。从1、4、5、7四组实验来看,情况基本类似:反应液受热不到1分钟,温度迅速上升,70℃左右微沸,80℃左右剧烈沸腾,83℃左右温度上升较慢(酯被蒸出),由于反应液与蒸气出口有段空间距离且部分馏出液被冷凝回流,到85℃左右才有大量馏出液。控制反应液温度停留在85~90℃足够长时间(实际上此时蒸气出口温度在80℃左右)。待酯蒸出后,馏出液会骤然减少,这是停止收集馏出液的时刻,如果让温度继续攀升越过85~90℃温度区间延长收集馏出液时间则会影响酯的产率和纯度,第8组实验数据证实这点。准确控制温度是本次试验的关键,这是在装置中加入一支温度计的原因,使用温度计控制温度也使实验更安全。由于100℃水浴作为热源不能保证馏出液的蒸出,酒精灯加热法便成为一种可靠的热源,但加热过程中要处理好反应快慢和化学平衡间的关系。在低温段(70~80℃)控制温度停留时间尽可能长一点,以保证酯化反应

表1 乙醇和乙酸物质的量的不同配比对酯的产率的影响

酸:醇	2:1	1.75:1	1.5:1	1.25:1	1:1	1:1.25	1:1.5	1:1.75	1:2
产率/%	52.7	54.55	60.45	61.82	51.36	63.40	70	59.09	63.27

表2 几组实验情况记录及数据比较

组序	催化剂	加热方式	反应器反应现象	收集装置情况
1	2mL 浓硫酸	反应液沸腾后微火保持微沸	反应液很快沸腾(1分钟内),开始呈浅黄色后转为棕褐色,有较多馏出液	有较多馏出液出现,振荡时几乎无气泡产生,静置后油层高1.7cm
2	2mL 浓硫酸	水浴(近100℃)如图2	长时间加热反应液未见明显沸腾,反应器壁有油状回流物,几乎未见馏出液滴下	未见馏出液,反应结束后将反应液倒入碳酸钠溶液中,表面见油花状液体
3	无催化剂	微火保持微沸	反应液始终无色透明,有大量的馏出液出现	馏出液在振荡后消失,产生大量的气泡,几乎无油层出现
4	4滴浓硫酸(不足0.2mL)	反应液沸腾后微火保持微沸	反应液在加热过程中转为微黄色	振荡时有气泡,静置后油层高1.4cm
5	4滴浓硫酸和一角匙无水Na ₂ SO ₄	反应液沸腾后微火保持微沸	前期反应液基本无色,后渐变为微黄色	振荡时有少量气泡,静置后油层高1.5cm
6	一角匙无水Na ₂ SO ₄	微火保持微沸	反应液加热过程颜色几乎未变化,有大量馏出液	馏出液在振荡后消失,产生大量的气泡,几乎无油层出现
7	2mL 稀硫酸(8 mol/L)	反应液沸腾后微火保持微沸	反应液在加热后期转为微黄色,有较多馏出液	振荡时有少量气泡,静置后油层高1.8cm
8	2mL 稀硫酸(8 mol/L)	猛火加热120℃剧烈沸腾	反应液在加热过程中转为微黄色,有大量馏出液	振荡时有大量气泡,静置后油层高1.1cm

的平衡状态的形成,提高酯的产率;在控制高温段(85~90℃)足够长时间(保证酯的浓度减少)后,一旦发现馏出液明显减少即可停止反应。所有温控要求都是通过温度计调节酒精灯焰大小以及间歇式加热操作方式来实现。

5.2 催化剂

“3mL无水乙醇+2mL冰醋酸+2mL浓硫酸”这种配比物料的催化剂用量确实值得商榷^[9~11],从实验结果看,2mL浓硫酸给酯的制备带来较多的副反应,既造成环境污染也造成原料浪费。而减少浓硫酸的用量(0.2mL浓硫酸)、降低浓度(8 mol/L 2mL硫酸)来作催化剂并不显著减少酯的产率,且经济环保、简约安全,应该得到推广和应用。第5组实验是为了验证无水硫酸钠在反应中能否显示吸水作用,从第4、5、6组实验对比结果看,其吸水性并不明显。而值得注意的是,从第1、7组数据结果来看,相对于8 mol/L硫酸,等体积的浓硫酸的吸水作用并不明显,其中原因有待于继续研究。

5.3 其他改进

在接收酯的装置中,如果导管口置于饱和碳酸钠溶液液面上,馏出物蒸气难免逸散到空气中,造成产品损失和空气污染;直接插入吸收液中又容易引起倒吸。如果导管上接入一个干燥管浸在吸收液中,可以起到冷凝馏出物使蒸气完全吸收和防止倒吸问题。

6 演示实验的改进措施

实验改进装置如图3。

表3 乙酸乙酯制备演示实验改进具体措施

实验器具	试管[规格:2cm×20cm(反应器)、1.4cm×15cm(接收器)]、温度计、球形干燥管
反应物用量	3mL无水乙醇、2mL冰醋酸、5mL饱和碳酸钠溶液(加几滴酚酞)
催化剂	4滴浓硫酸(不足0.2mL)或者8 mol/L硫酸2mL
加热方式	酒精灯微火、石棉网空气浴、间歇式加热
操作要领	控制70~80℃为反应液酯化反应温度,该温度区间停留稍长时间,然后控制在85~90℃为蒸馏温度区间,馏出液明显减少时即停止实验
成酯情况	接收试管中成酯高度1.3~2.0cm

乙酸乙酯制备演示实验是为了演示酯的生成原理和过程,在一般情况下,能有目的地引导学生观察实验中酯的生成状态,认识酸、醇、酯的性质,培养学生实事求是的科学态度、安全环保意识和绿色化学思想。笔者提出的改进措施使乙酸乙酯课堂演示制备实验具有较好的实用性、可操作性和科学性,更符合课堂教学的要求。

参考文献:

- [1] 丁爱军,王金龙.制备乙酸乙酯的新研究和反思[J].化学教育,2010,(5):13.
- [2][9] 王磊主编.普通高中课程标准实验教科书·化学2(必修)[M].济南:山东科学技术出版社,2007:80.
- [3][10] 王祖浩主编.普通高中课程标准实验教科书·化

铝与水反应演示实验装置的设计*

叶永谦¹, 张贤金², 吴新建², 叶燕珠²

(1.福建省南安市侨光中学, 福建南安 362314; 2.福建教育学院化学教育研究所, 福建福州 350025)

摘要: 为改善铝与水反应演示实验的效果, 使用氢氧化钠溶液、氯化汞溶液、煤油等试剂, 将筒式分液漏斗等一些常见仪器进行组装, 设计了铝与水中性条件下反应的演示实验装置, 可明显地观察到有氢气和氢氧化铝生成。

关键词: 铝与水反应; 演示实验; 实验创新

文章编号: 1005-6629(2015)2-0062-02

中图分类号: G633.8

文献标识码: B

铝作为一种较活泼金属, 具有与水反应的性质。由于铝极易与空气中的氧气反应生成致密的氧化膜并牢固地覆盖在铝表面, 阻碍了铝与水的反应^[1], 导致无法观察到铝与水直接反应的现象。即便破坏了铝表面的氧化膜, 铝与水反应生成的氢氧化铝也会覆盖在铝表面导致反应难以进行。

本实验通过常见仪器的组装, 设计出可以明显观察到铝与水反应生成氢氧化铝、氢气的装置, 适合在课堂上演示, 让学生真正感受铝与水反应的实质。

1 实验原理

本实验的难点在于: 一是铝表面的氧化膜除去之后如何防止致密氧化膜重新生成; 二是如何防止反应生成的氢氧化铝覆盖在铝表面; 三是如何确保反应在无氧环境下进行。

1.1 防止氧化膜重新生成的设计原理

本实验先使用氢氧化钠溶液与铝箔反应破坏其氧化膜, 再用沸水洗去氢氧化钠溶液, 然后使去膜的铝箔与氯化汞溶液反应生成铝汞齐。通过铝汞齐的形成, 使部分晶格铝原子的位置被汞原子占据, 无法再形成致密的氧化物保护膜^[2]。

1.2 防止氢氧化铝覆盖在铝表面的设计原理

本实验使用热的氯化钠溶液代替水与去膜的

铝箔反应。由于氯离子能够穿破膜孔或者膜表面裂缝, 使氢氧化铝从铝表面脱落^[3], 反应可以持续进行。

1.3 无氧环境的设计原理

本实验过程中铝箔始终浸没在煤油或者溶液中, 并且反应所需的溶液溶剂均使用沸水, 防止水中溶解的氧气氧化铝箔。

2 实验装置

本装置所用仪器均为实验室常见仪器, 其中筒式分液漏斗是装置的核心部分。筒式分液漏斗筒部容量大, 可以作为反应发生装置并有利于观察到明显现象; 底部的玻璃活塞可以反复分液, 特别适用于本实验中液体多次变化的需要。装置实物图(图1)及装置示意图(图2)如下:

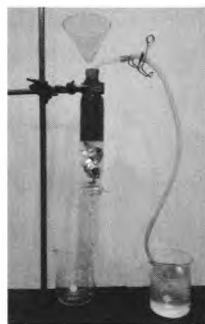


图1 装置实物图

* 本文系福建省教育厅 2014 年福建省中青年骨干教师教育科研项目(社科 A 类)“高中化学教师学科教学知识发展研究”(项目编号: JAS14360)阶段性研究成果之一。

学 2(必修)[M]. 南京: 江苏教育出版社, 2007: 71.

[4][11] 宋心琦主编. 普通高中课程标准实验教科书·化学 2(必修)[M]. 北京: 人民教育出版社, 2004: 69.

[5] 姚子鹏主编. 化学(高中二年级第二学期)[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2004: 13.

[6][7] 李嘉. 制备乙酸乙酯演示实验的改进[J]. 实验教学与仪器, 2013, (1): 27.

[8] 刁开盛等. 实验室制备乙酸乙酯的改进[J]. 广西民族学院学报(自然科学版), 2006, 12(1): 55~58.