

实验六 双液系的气液平衡相图

一、实验目的与要求：

- 1、用沸点仪测定在一大气压下水——正丙醇双液系的气液平衡相图，确定其最低恒沸点温度及恒沸混合物的组成。
- 2、掌握双组分沸点的测定方法。通过实验进一步理解分馏原理。
- 3、用阿贝折射仪测定液体和蒸气的组成，学会用折光率确定双组分体系的组成。

二、预习要求：

- 1、了解绘制双液系相图的基本原理。
- 2、了解阿贝折射仪的使用方法。
- 3、了解本实验中的注意事项，如何判断气—液两相已达到平衡。

三、实验原理：

在常温下，两液态物质混合而成的体系称为双液系。两液体若只能在一定比例范围内互相溶解，称为部分互溶双液系，若两液体能以任意比例相互溶解，则称为完全互溶双液系。例如：苯—乙醇体系，正丙醇—水体系，环己烷—乙醇体系都是完全互溶双液系，苯—水体系则是部分互溶双液系。

液体的沸点是指液体的蒸气压与外压相等时的温度。在一定的压力下，纯液体的沸点有确定的值。但对于双液系来说，沸点不仅与外压有关，而且还与双液系的组成有关，即与双液系中两种液体的相对含量有关。

双液系在蒸馏时具有另一个特点是：在一般情况下，双液系的气相组成和液相组成并不相同。因此原则上有可能用反复蒸馏的方法，使双液系中的两液体互相分离。

通常用几何作图的方法将双液系的沸点对其气相、液相组成作图，所得图形称为双液系 $T-x$ 相图，在一定温度下还可画出体系的压力 P 与组成的 $P-x$ 关系图。完全互溶双液系在恒定压力下的气液平衡相图可分为三类：

如果溶液与拉乌尔定律的偏差不大，在 $T-x$ 图上，溶液的蒸汽压和沸点介于 A、B 两纯组分蒸汽压及沸点之间，如甲苯-苯体系（图 5-1）所示，为第一类。

实际溶液由于 A—B 两组分的相互影响，常与拉乌尔定律有较大的偏差。在 $T-x$ 图上可能有最低和最高点出现。如图（5-2）、（5-3）所示。这些点称为恒沸点。其相应的溶液称为恒沸点混合物。恒沸混合物蒸馏所得的气相与液相的组成相同。如：盐酸—水体系具有最高恒沸点，为第二类；正丙醇—水等体系具有最低恒沸点，为第三类。

外界压力不同时，同一双液系的相图也不尽相同，所以恒沸点和恒沸点混合物的组成还与外压有关，一般在未注明压力时，通常都指外压为标准大气压的值（1 大气压或 101325Pa）。

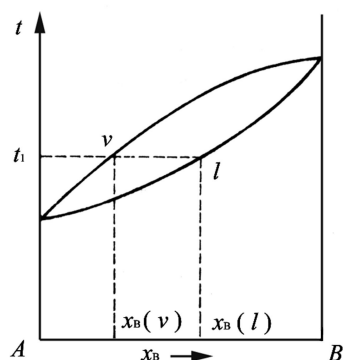


图 5-1 完全互溶体系的一种蒸馏相图

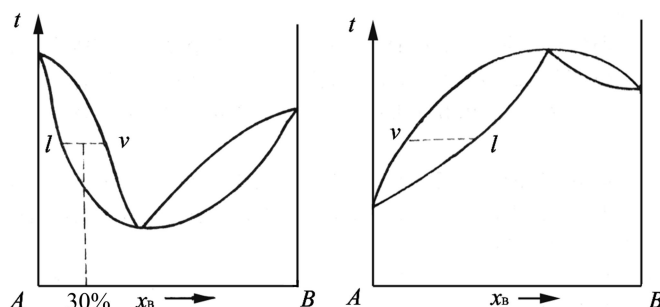


图 5-2,3 完全互溶双液系的另两种类型相图

从相律来看，对二组分体系，当压力恒定时，在汽液二相共存区域中，自由度等于 1，若温度一定，汽液两相成分也就确定。当总成分一定时，由杠杆原理知，两相的相对量也一定。反之，在一定的实验装置中，利用回流冷凝的方法保持气液两相相对量一定，则体系的温度恒定。此时，取出两相中的样品，用物理方法或化学方法分析两相的成分，可给出在该温度时气液两相平衡成分的坐标点。改变体系的总成分，再如上法可找出另一对坐标点，这样测得若干对坐标后，分别按气相点和液相点连成气相线和液相线，即得双液系的 $T-X$ 相图。本实验两相中的成分分析均采用折光率法，溶液折光率的测定，请看附录说明书。

物质的折光率是一特征数值，它与物质的浓度及温度有关。大多数液态有机化合物的折光率的温度系数为 -0.0004 ，因此在测量物质的折光率时要求温度恒定。一般温度控制在 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 时，能从阿贝折射仪上准确测到小数点后 4 位有效数字。溶液的浓度不同、组成不同折光率也不同。因此可先配制一系列已知组成，已知浓度的溶液，在恒定温度下测其折光率，作出组成——折光率工作曲线，便可通过测折光率的大小在工作曲线上找出未知溶液的浓度与组成。

沸点仪的构造及沸点的测定：

沸点仪的设计虽各有异，但其设计思想都集中在如何正确地测定沸点和气液相的组成，以及防止过热和避免分馏等方面。我们所使用的沸点仪如图 5-4 所示：

这是一只带有回流冷凝管的长颈圆底烧瓶，冷凝管底部有一球形小室 D，用以收集冷凝下来的汽相样品。液相样品则通过烧瓶上的支管 L 抽取，图中 E 是一根用 300W 的电炉丝截制而成的电加热丝，直接浸入溶液中加热，以减少溶液沸腾时的过热暴沸现象。温度计安装时须注意使水银球一半浸在液面下，一半露在蒸气中，并在水银球外围套一小玻璃管 C，这样，溶液沸腾时，在气泡的带动下，使气液不断喷向水银球而自玻璃管上端溢出；小玻璃管 C 还可减少沸点周围环境（如空气流动或其它热源的辐射）对温度计读数可能引起的波动，因此这样测得的温度就能较好地代表气液两相的平衡温度。

分析平衡时气相和液相的组成，须正确取得气相和液相样品。沸点仪中蒸气的分馏作用会影响气相的平衡组成，使取得的气相样品的组成与气液平衡时的组成产生偏差，因此要减少气相的分馏作用。本实验中所用沸点仪是将平衡时的蒸气凝聚在小球 D 内，在容器 A 中的溶液不会溅入小球 D 的前提下，尽量缩短小球 D 与大球 A 的距离，为防止分馏，尽量减少小球 D 的体积即可达此目的。为了加速达到体系的平衡，可把 D 球中最初冷凝的液体倾回到容器 A 中。

沸点的测定：

用玻璃水银温度计测量溶液的沸点，如图 5-5，固定在沸点仪上的水银温度计是全浸式的，使用时除了要对温度计的零点和刻度误差等因素进行校正外，还应作露茎校正。这是由于温度计未能完全置于被测体系中而引起的。根据玻璃与水银膨胀系数的差异，校正值的计算式为：

$$\Delta t_{\text{露}/^{\circ}\text{C}} = 1.6 \times 10^{-4} \cdot n \cdot (t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$$

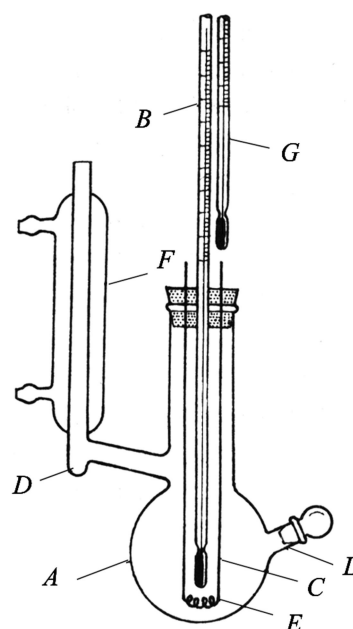


图 5-4 沸点仪

A-盛液容器； B-测量温度计；
C-小玻璃管； D-小球； E-电热丝
F-冷凝管； G-温度计； L-支管

校正的方法是在测量沸点的温度计 B 旁再固定一支同样精度的温度计 G, G 的水银球底部应置于测量温度计沸点稳定值至固定温度计橡皮塞露出那一段水银柱的中部。读沸点时同时读取温度计 G 上的读数, 得到温度 $t_{\text{观}}$ 和 $t_{\text{环}}$ 。在测量过程中, 由于组成的变动, $t_{\text{观}}$ 也在变动, 因此温度计 G 的位置也应随着沸点稳定值而进行调整, 始终让其置于温度计 B 露出水银柱的中部。式中的 n 是露出那段水银柱的长。 1.6×10^{-4} 是水银对玻璃的相对膨胀系数。

沸点除了要进行露茎校正外, 还需要进行压力校正。标准大气压下 ($P=760\text{mmHg}$ 或 101325Pa) 测得的沸点为正常沸点。实际测量时, 压力一般都不恰好为标准大气压。应用特鲁顿规则及克劳修斯—克拉贝龙公式, 可得溶液沸点随大气压变动而变动的近似值:

$$\Delta t / ^\circ\text{C} = \frac{(273.15 + t / ^\circ\text{C})}{10} \cdot \frac{(101325 - P / \text{Pa})}{101325}$$

校正后, 溶液的正常沸点为:

$$t_{\text{沸}} = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{压}} + \Delta t_{\text{露}}$$

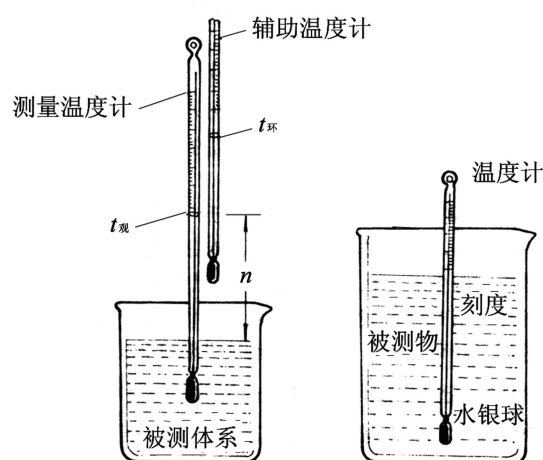


图 5-5 温度计露茎校正示意图

四、仪器与药品:

沸点仪	1 套	阿贝折射仪	1 台
调压变压器	1 只	超级恒温水浴	1 台
水银温度计 (50~100℃, 分度为 0.1℃)			1 支
	(0~50℃, 分度为 0.1℃)		1 支
10mL, 20mL, 50mL 移液管各 1 支			
干燥吸管	20—30 支	擦镜纸	
正丙醇 (纯度 99.5%)		H ₂ O.	

五、实验步骤:

1、正丙醇—水溶液折光率与组成工作曲线的测定:

(1) 配制正丙醇的质量百分比为 10%、20%、30%、40%、55%、70%、80%、90% 的正丙醇水溶液各 10mL。准确计算正丙醇和水的量, 用分析天平准确称量, 为避免样品在称量过程中挥发, 应尽量做到动作迅速。各个溶液确切的组成可按实际称量结果计算。

(2) 调节恒温槽温度并使其稳定, 使阿贝折射仪上的温度稳定在某一定值, 用纯水校正阿贝折射仪, 并测量上述溶液的折光率。为了适应季节的变化, 可选择若干温度测量, 一般可选 25℃、30℃、35℃ 三个温度。

(3) 在坐标纸上绘制不同温度时正丙醇—水溶液的组成与折光率工作曲线。

2、安装沸点仪:

将烘干的沸点仪按图 5—4 安装好, 注意带有温度计和加热丝的橡皮塞要塞紧, 不要触

- 1、计算体系的正常沸点，把测得的沸点经压力，露茎校正后列入表中。
- 2、把气相、液相的折光率转换成百分含量——对应的描绘在坐标纸上。
- 3、把气相点，液相点连接成平滑的曲线，并顺延交于一点，此点为最低恒沸点。

八、思考题：

1. 双液系溶液的沸点有哪两个特点？

答：（1）沸点不仅与外压有关，而且与双液系的物质组成有关；
（2）在一般情况下，双液系的气相组成与液相组成并不相同。

2. 恒沸点指什么？是什么因素引起的？

答：在 $T-X$ 相图上有温度的最高点或最低点，并且此点的气相组成与液相组成相同。现象上表现为溶液中溶剂的蒸气压与组成的关系偏离拉乌尔定律，内在地看，是溶液中的分子间结构和相互作用与纯物质态时同种分子间的情况不同。

3. 安装沸点仪时，加热电阻丝应该处于怎样的状态？

答：

4. B 温度计的水银球应该处于什么状态？

答：

5. 什么情况下才能取样？

答：

6. 如何判断气液已达到平衡？

答：

7. 变亚器电压应控制在多少伏以内？为什么？

答：

8. 温度计 G 在实验装置中起到什么作用？它的水银球应该在什么位置？

答：