

doi: 10.16597/j.cnki.issn.1002-154x.2015.01.006

乙醇-环己烷双液系气液平衡 相图测绘方法改进

雷玲 陆新华

(南京科技职业学院, 江苏 南京 210048)

摘要 介绍了乙醇-环己烷双液系沸点-组成图的测绘方法,针对传统测绘方法的不足,提出了四点改进措施,即改进沸点仪构造,改变加热方式,增加待测溶液试样数量,采用计算机(Origin)软件处理实验数据,确定了新的测绘方法。结果表明,采用新的测绘方法,绘制了乙醇-环己烷双液系沸点-组成图,并从相图得出最低恒沸点 65.0°C 和恒沸混合物组成 $x_B(\text{环己烷}) = 0.545$ 与文献值基本相同。经多次实验绘制的相图都得出了大致相同的恒沸点数据,改进后的测绘方法具有较高的准确度。

关键词 乙醇 环己烷 气液平衡 相图

Improvement of the Gas-Liquid Equilibrium Phase Diagram of the Two Liquid System Ethanol and Cyclohexane

Lei Ling Lu Xinhua

(Nanjing Polytechnic Institute, Jiangsu Nanjing 210048)

Abstract The mapping method of the boiling point-composition diagram of the ethanol-cyclohexane double liquid system was introduced. Because of the shortage of the traditional experimental method, four improvement measures were put forward, which was to improving the structure of the boiling point instrument, changing the heating mode, increasing the number of samples to be measured, and using the computer (Origin) software to process the experimental data. A new method of surveying and mapping was determined. The results showed that the boiling point-composition diagram of the ethanol-cyclohexane double liquid system was plotted by using the new method, and the lowest constant boiling point 65.0°C and constant boiling mixture $x_B(\text{cyclohexane}) = 0.545$ were obtained from the phase diagram, which were close to the literature value. After many experiments, the phase diagrams of the experiment were obtained by the same constant boiling point data. The improved method had high accuracy.

Keywords ethanol cyclohexane gas-liquid equilibrium phase diagram

化学化工生产中对产品进行分离提纯时离不开精馏、萃取、结晶等单元操作,而这些单元操作过程的理论基础就是相平衡原理;相图是描述相平衡体系的温度、压力与组成之间关系的几何图形,因此相图作为化工产品的分离提纯方法提供理论依据。双液系气

-液平衡相图(沸点-组成图)是应用很广的一类相图,是物理化学实验重要教学内容之一,通过在实验室测定一系列不同组成混合液试样的沸点与组成数据来绘制相图^[1-2]。许多双液系沸点-组成图具有最低恒沸点,对应于恒沸点组成的混合液称为恒沸混

收稿日期: 2015-11-03

基金项目: 江苏高校品牌专业建设工程资助项目(PPZY2015B179)。

作者简介: 雷玲(1965~),女,工学硕士,副教授,研究方向: 化工工艺与工业水处理。E-mail: leilinghn@163.com

合物^[3],如苯与乙醇、异丙醇与环己烷、乙醇与环己烷等双液系均具有最低恒沸点。双液系沸点-组成图的测绘实验,需要测定的实验数据很多,实验操作的技巧性很强,如果完全按照实验书上的方法操作,常常会画不出比较准确的完整相图,当然也无法从相图上找出准确的恒沸点和恒沸混合物组成。作者以乙醇-环己烷双液系沸点-组成图的测绘为例,说明在双液系沸点-组成图的测定方法上做出的改进措施,同时运用 Origin 软件处理实验数据,可以绘制出准确度高的相图,并从相图找出最低恒沸点和恒沸混合物组成,与文献值^[4]很接近。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

阿贝折射仪(WAY-2S型,上海仪电物理光学仪器公司);普通沸点仪(定制);台式调温封闭电炉(天津泰斯特仪器公司);水银温度计(50~100℃,刻度0.1℃)。

乙醇(分析纯),环己烷(分析纯)。

1.2 实验方法

双液系沸点-组成图的测绘方法是测定不同组成溶液的沸点以及气-液两相折射率,再从折射率-组成工作曲线上查得相应的组成,然后绘制沸点-组成图。

1.2.1 乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成数据的测定

(1) 配制一系列乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液
标准溶液按照环己烷(B)的体积百分数(V_B/V)来配制,再按(1)式换算成摩尔分数 x_B 。

$$x_B = \frac{\rho_B V_B / M_B}{\rho_A V_A / M_A + \rho_B V_B / M_B} \quad (1)$$

x_B —环己烷的摩尔分数;

V_A 、 V_B —分别为乙醇、环己烷的量取体积, cm^3 ;

ρ_A 、 ρ_B —分别为乙醇、环己烷的密度, g/cm^3 , $\rho_A = 0.79 \text{ g}/\text{cm}^3$, $\rho_B = 0.78 \text{ g}/\text{cm}^3$;

M_A 、 M_B —分别为乙醇、环己烷的摩尔质量, $M_A = 46.07 \text{ g}/\text{mol}$, $M_B = 84.16 \text{ g}/\text{mol}$ 。

(2) 测定乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液的折射率

调节恒温槽水浴温度为25℃,将阿贝折射仪上的温度计旋入温度计座中,接上恒温槽的通水管,接

通循环水,使阿贝折射仪上的测量温度稳定在25℃。待温度稳定10分钟后,先测定纯乙醇和纯环己烷的折射率,再依次测定每个标准溶液折射率,每次测量前将折射棱镜表面用擦镜纸擦干或吹干。

1.2.2 测定待测溶液沸点和气-液两相折射率

(1) 配制一系列乙醇(A)-环己烷(B)大致浓度的待测溶液

待测溶液的配制方法同标准溶液的配制方法。

(2) 测定每个待测溶液的沸点和气-液两相折射率

首先正确安装好沸点仪;从支管(进出液口)加入约30 mL 1号待测液于蒸馏瓶内,使温度计水银球一半浸入溶液中;先通冷凝水,再打开电加热器开关,将液体加热至缓慢沸腾。沸腾初期,应将沸点仪稍作倾斜,使气相冷凝液收集槽中的液体返回蒸馏瓶中,反复2~3次,以加速气液两相达到平衡;待沸腾温度稳定后,记下沸点温度并停止加热。

用干燥取样管从小槽中吸取气相冷凝液,迅速用阿贝折射仪测其折射率(2次);另外用干燥取样管从支管处吸取少许溶液,迅速测定其折射率(2次);每次测量前须将折射棱镜表面用擦镜纸擦干或吹干,及时准确记录数据。剩余溶液全部倒入原瓶回收(注意要倒干净)。

按照1号待测溶液的操作方法,依次测定其余每个待测溶液的沸点和气-液两相折射率。如果要测定纯乙醇(纯环己烷)的沸点,应在测定前将沸点仪洗净并烘干。

2 结果与讨论

2.1 相图测绘方法改进

1. 改进沸点仪构造 将沸点仪体积适当缩小,减少待测液试样用量,加快溶液沸腾,还可以减少试剂消耗。另外,改变气相冷凝液收集小槽位置。原来沸点仪在垂直冷凝管下端有一半球形小槽,要用长取样管取样,极不方便;现改为,在垂直冷凝管与蒸馏瓶之间连接横管延长至6 cm,中间设一冷凝液收集小槽,其上方为冷凝液取液口,这样很方便气相冷凝液取样分析,同时提高了样品折射率测量准确度。

2. 改变加热方式 取消蒸馏瓶内置电热丝加热,因电阻丝容易烧断,污染溶液;并且温度计与电阻丝之间相距太近,使得溶液测量温度偏高。现改为外置

台式调温封闭电炉加热,提高测温准确度。

3. 增加待测溶液试样数量 将待测溶液数量由原来 8 个增加到现在的 12 个,确保在环己烷液相摩尔分数 $x_B > 93\%$, 溶液沸点在 $70\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 77\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间有 3 对气液平衡数据,以保证能画出完整的相图。

4. 采用计算机(Origin)软件处理实验数据 双液系沸点-组成图的测绘方法是先测定不同组成溶液的沸点以及气-液两相折射率,再从折射率-组成工作曲线上查得相应的组成,然后绘制沸点-组成图。以往都是在坐标纸上手工绘制相图,不仅费时费力,

而且人为误差较大,以致作出的相图准确度不高,最低共沸点误差较大。采用 Origin 软件处理实验数据,可以大大减少数据处理误差,不仅可以绘制出准确度高的相图,还可以进行非线性曲线拟合求出相应多项式中的待定参数。

2.2 实验数据处理结果

1. 绘制乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成图。乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成测定数据见表 1。

表 1 乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成测定数据($t=25\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Table 1 Determination data of refractive index and composition of ethanol (A) - cyclohexane (B) standard solution

体积分数 V_B/V ,/(%)	0	5	10	20	30	40	50
摩尔分数 x_B , %	0	2.766	5.665	11.90	18.81	26.49	35.09
折射率 n_D	1.359 0	1.361 2	1.364 1	1.369 8	1.375 6	1.381 5	1.388 0
体积分数 V_B/V ,/(%)	60	70	80	90	95	97	100
摩尔分数 x_B ,/(%)	44.78	55.78	68.38	82.95	91.13	94.59	100
折射率 n_D	1.3950	1.4020	1.4091	1.4170	1.4215	1.4230	1.4261

将表 1 数据用 Origin 软件处理,绘制出乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成图($25\text{ }^{\circ}\text{C}$)见图 1。

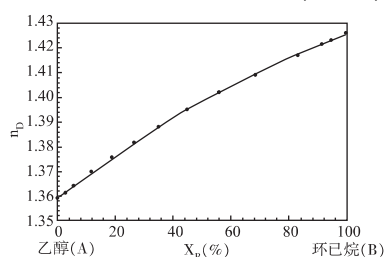


图 1 乙醇(A)-环己烷(B)标准溶液折射率-组成图

Fig 1 Relationship between refractive index and composition of ethanol (A) - cyclohexane (B) standard solution

由图 1 可以看出,随着环己烷(B)浓度增加,溶液折射率也逐渐增加,但并非线性关系;通过比较,发现二阶多项式拟合,能得到很好结果,折射率(n_D)与组成(x_B)的关系式为:

$n_D = 1.35914 + 0.09011x_B - 0.02378x_B^2$ 拟合相关系数 $R^2 = 0.99988$ 。

2. 绘制乙醇(A)-环己烷(B)体系沸点-组成图

乙醇(A)-环己烷(B)溶液的沸点及气-液平衡组成测定数据见表 2,

将表 2 数据用 Origin 软件处理,以沸点为纵坐标,组成 x_B (y_B) 为横坐标,绘制出乙醇(A)-环己烷(B)体系沸点-组成图(压力 100 kPa),见图 2。

由图 2 可以得出,恒沸点为 $65.0\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒沸混合物组成: x_B (环己烷) = 0.545;与文献值^[4]基本相同,文献值:恒沸点 $64.9\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒沸物组成 x_B (环己烷) = 0.555。按照改进后测绘方法进行了 10 多次实验,绘制出的相图都大致相同,恒沸点范围: $64.9\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 65.2\text{ }^{\circ}\text{C}$,恒沸混合物组成 x_B (环己烷) = 0.540 ~ 0.560,测绘值与文献值基本一致,说明改进后的测绘方法具有较高的准确度。

表 2 乙醇 (A) – 环己烷 (B) 溶液的沸点及气 – 液平衡组成测定数据 (室温: 25 °C ,大气压: 100 kPa)

Table 2 Determination data of boiling point and gas liquid equilibrium composition of ethanol (A) – cyclohexane (B) solution

实验样品	沸点 / °C	气相冷凝液分析		液相分析	
		折射率 n_D	环己烷 y_B / (%)	折射率 n_D	环己烷 y_B / (%)
乙醇 (A)	78.3	1.359 0	0	1.359 0	0
溶液 1	75.1	1.375 5	18.0	1.361 5	3.1
溶液 2	73.5	1.381 0	25.3	1.364 3	5.8
溶液 3	71.2	1.386 3	33.0	1.368 4	10.5
溶液 4	68.0	1.394 8	43.8	1.374 5	17.3
溶液 5	66.6	1.398 5	49.7	1.381 0	25.5
溶液 6	65.2	1.400 5	53.2	1.398 0	49.1
溶液 7	65.4	1.402 0	55.5	1.409 0	66.5
溶液 8	66.0	1.403 0	57.1	1.415 8	80.0
溶液 9	67.1	1.404 1	58.5	1.419 0	88.6
溶液 10	71.3	1.406 8	63.7	1.423 2	94.5
溶液 11	74.1	1.410 3	69.0	1.424 1	96.5
溶液 12	75.5	1.412 7	73.6	1.425 3	97.8
环己烷 (B)	80.7	1.426 1	100	1.426 1	100

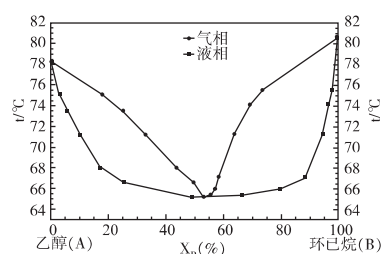


图 2 乙醇 (A) – 环己烷 (B) 体系沸点 – 组成图 (p = 100 kPa)

Fig 2 Relationship between of boiling point and composition of ethanol (A) – cyclohexane (B) solution

3 结 论

1. 探讨了乙醇 – 环己烷双液系沸点 – 组成图的测绘方法, 针对传统测绘方法的不足, 提出了 4 点改进措施, 即改进沸点仪构造, 改变加热方式, 增加待测溶液试样数量, 采用计算机 (Origin) 软件处理实验数

据, 确定了新的测绘方法。

2. 采用新的测绘方法, 测定了乙醇 – 环己烷双液系沸点 – 组成实验数据, 运用 Origin 软件处理实验数据, 绘制出准确度高的相图, 并从相图找出最低恒沸点 65.0 °C 和恒沸混合物组成 x_B (环己烷) = 0.545, 与文献值基本相同。经多次实验绘制的相图都得出了大致相同的恒沸点数据, 改进后的测绘方法具有较高的准确度, 新的测绘方法可以推广应用。

参考文献

- [1] 罗澄源, 向明礼. 物理化学实验 [M]. 4 版, 北京: 高等教育出版社, 2004: 63 ~ 65.
- [2] 杨百勤. 物理化学实验 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2001: 53 ~ 57.
- [3] 天津大学物理化学教研室. 物理化学 (上册) [M]. 5 版, 北京: 高等教育出版社, 2009: 243 ~ 245.
- [4] 韩喜江, 张天云. 物理化学实验 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2004: 31 ~ 34.