

•化学实验•

doi: 10.3866/PKU.DXHX201801046

www.dxhx.pku.edu.cn

环己烷-乙醇气液平衡体系相图绘制实验中的分馏效应及改进方法

郑欧*, 张栢茂, 祝淑颖, 黄长沧, 吴舒婷, 李浩宏*

福州大学化学学院, 福州 350116

摘要: 考查了环己烷-乙醇气液体系建立平衡需要的加热时间和平衡时气相中的温度分布情况, 以及自制保温隔热套对这两者的影响。实验表明, 给玻璃沸点仪套上保温隔热套能缩短建立气液平衡需要的加热时间, 减少蒸馏瓶内气相的温度分布梯度和分馏效应, 确保绘制的相图更准确。

关键词: 物理化学; 气液相图绘制; 分馏效应

中图分类号: G64; O6

Fractionation Effect and Method Improvement in the Experiment of Vapor-Liquid Equilibrium Phase Diagram of Cyclohexane-Ethanol System

ZHENG Ou *, ZHANG Baimao, ZHU Shuying, HUANG Changcang, WU Shuting, LI Haohong *

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350116, P. R. China.

Abstract: In this paper, the heating time and temperature distribution in the cyclohexane-ethanol vapor-liquid equilibrium system are investigated, and the influence of a thermal insulation cover has also been investigated. The experimental results show that the thermal insulation cover can shorten the heating time for the system to reach the vapor-liquid equilibrium, and reduce the temperature distribution gradient and the fractionation effect of the vapor phase in the distillation flask, thus, a more accurate phase diagram can be obtained.

Key Words: Physical chemistry; Vapor-liquid phase diagram plotting; Fractionation effect

“双液系气液平衡相图”实验项目是物理化学实验课程中的一个经典实验^[1-7], 实际测量过程中要想获得准确的双液系相图并不容易, 因此, 如何准确绘制相图一直是人们关心的问题^[8,9]。目前, 该实验项目国内各高校常用的设备是内置加热式沸点仪^[2-6], 其操作简单、减少爆沸且体系受热均匀。然而实验过程中蒸馏瓶壁的温度往往低于体系, 气相中的高沸点组分不断地在瓶壁上冷凝回到液相, 而留在气相中较低沸点的组分的浓度则越来越高, 即产生了分馏效应, 正如文献^[2,3]中提到的, 沸点仪由于气相的分馏现象存在, 要想测准双液系的沸点很困难。使用这样的沸点仪在实验过程中常常遇到以下问题: 体系沸腾时温度难以稳定, 气相线重现性和准确性差。本文针对该现象详细考查了双液平衡系沸点测量及分馏效应的影响因素, 发现给玻璃沸点仪套上保温隔热套能够很好地改善气相的分馏效应, 得到较好的相图。

收稿: 2018-01-31; 录用: 2018-06-08; 网络发表: 2018-06-21

*通讯作者, Email: zhengouou@163.com; lihh@fzu.edu.cn

基金资助: 福州大学高等教育教学改革工程项目(50010864); 福州大学本科生科研训练项目(24046); 福州大学一流本科教育改革项目(003698)

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

仪器：玻璃沸点仪(自制玻璃仪器)，FDY 双液系沸点测定仪(南京桑力电子设备厂)，SWJ-IA 精密数字温度计(温度测量范围： $-50\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，灵敏度： $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)，DC 低温恒温槽(上海衡平仪器仪表厂)，WYS-2S 数字阿贝折射仪(上海精密科学仪器有限公司)，BSA223S 电子天平(赛多利斯)，玻璃沸点仪保温隔热套(手工缝制，材质：潜水布料，厚度： 3 mm)。

试剂：乙醇(AR，国药集团化学试剂有限公司)，环己烷(AR，国药集团化学试剂有限公司)。

1.2 实验内容

1.2.1 沸点仪温度计的误差测量

图 1(a)、(b)分别为玻璃沸点仪加保温隔热套前后装置图。

如图 1(a)所示，从洁净干燥的沸点仪侧管口加入大约 50 mL 乙醇，将数字温度计的传感器探头(以下简称探头)末端伸入液面下 0.5 cm 位置并与加热电阻丝之间保持一定距离，打开冷凝水，调节加热电压约 13 V 左右，使液体加热至缓缓沸腾，待温度恒定时记下温度计显示的沸点值和室内的大气压，停止加热。将仪器显示值与相应压力下乙醇的沸点文献值比较得出沸点仪温度计的系统误差。

本文中沸点仪温度计测量的温度均经过系统误差校准，详细操作见补充材料(可通过链接 dx.doi.org/10.3866/PKU.DXHX201801046 免费下载)。

1.2.2 沸点仪中体系的温度分布情况测定

继 1.2.1 章节，抬升探头位置，加热电压约 13 V 左右，液体加热至缓缓沸腾，待温度显示恒定后记下温度计显示值，经校准即为该位置处的温度(T)。随后逐步抬升温度传感器的探头位置，测定一系列离液面不同高度的 T 值。为了方便记住探头末端放置的位置，如图 1(a)所示，探头末端每放置一个位置，均在传感器金属杆上用记号笔标记(如图 1(a)右上角的小插图中箭头所示)并进行编号。测量结束取下传感器金属杆，用直尺测量金属杆上的记号即可容易得到探头末端与液面相对高度值。

待液体冷却至室温，如图 1(b)所示，给玻璃沸点仪的蒸馏瓶套上保温隔热套，利用之前在传感器金属杆上的标记可以方便地调节探头末端的位置使之与之前未保温时放置的位置一致，确保更好地观察保温前后的平行实验效果。

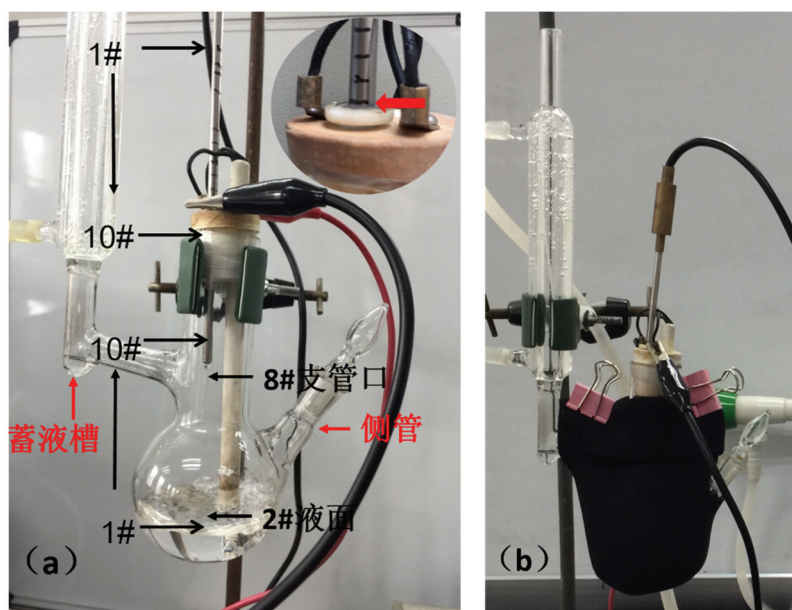


图 1 玻璃沸点仪装置图

(a) 未加保温隔热套；(b) 加保温隔热套

1.2.3 沸点仪中支管口处温度随时间的变化

待液体冷却至室温时,根据传感器金属杆上的标记将探头末端放置于玻璃沸点仪的8#支管口处(见图1(a)),当液体沸腾时开始计时并记录温度计显示值随时间变化的数据。

待液体冷却至室温时,为玻璃沸点仪加了保温隔热套,重复上述操作得到另一组温度计显示值随时间变化的数据。

1.2.4 环己烷-乙醇气液平衡相图的绘制

双液系沸点组成 $T_{0b}-x_B$ 图的测绘方法是测定不同组成溶液的沸点(经系统误差和压力校准)以及气-液两相折射率 n_D^{25} ,再从 $n_D^{25}-x_B$ 工作曲线上查得相应的组成,然后绘制 $T_{0b}-x_B$ 图。

(1) 环己烷-乙醇溶液的折射率-组成工作曲线绘制。

用称量法准确配制一系列不同浓度的环己烷/乙醇溶液,将阿贝折射仪连接低温恒温水浴槽,当温度恒定在 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,测定各溶液的折射率(n_D^{25})。

(2) 环己烷-乙醇气液相平衡体系的沸点及气、液相组成的测定。

将大约 50 mL 的乙醇从侧管口加到沸点仪中,加入适量的环己烷,调节加热电压约 13 V 左右,使液体加热至缓缓沸腾,待温度恒定 5 min 后记下沸点并停止加热。随即将长吸液管从冷凝管上口插入吸取蓄液槽内的气相冷凝液,迅速测其折射率。再用另一根短的吸管,从沸点仪的侧管口吸出液体迅速测其折射率。

从测管口加入适量的环己烷,重复上述操作,得到另一组气液平衡的温度和气、液相组分的折射率。重复上述操作,继续逐次加入适量的环己烷直至环己烷加入约 50 mL ,得到一半绘制相图的原始数据。

同上,先加大约 50 mL 的环己烷至沸点仪中,再逐次加入适量的乙醇,测量另一半的数据。

给玻璃沸点仪套上保温隔热套,重复上述实验步骤得到另一组平行的绘制相图原始数据。

(3) 二元气液相平衡体系沸点的压力校准。

在大气压 $p = 101.325\text{ kPa}$ 下测的沸点称为正常沸点(T_{0b})。在其他压力下测得的双液平衡体系沸点(T_b),经压力校准可得到其正常沸点^[2,3]。

实验原始数据及数据校准和计算过程详见补充材料。

2 实验结果与讨论

2.1 气液体系平衡时沸点仪中温度分布及受保温的影响

绘制环己烷-乙醇二元气液相图的困难之处在于气相线(露点线)的准确绘制。受实验条件的限制,通常只测量沸腾时液相的温度(沸点),并以此温度的稳定来判断气液体系达到平衡,在绘制气液相图时将沸点当作气相的温度(露点的温度)进行绘制气相线。当体系达到气液平衡时两者温度是否一致呢?

为了探究上述问题,现以纯的乙醇体系作为对象,考查其气液平衡时体系内温度分布情况。图2给出了采取保温前后纯乙醇气液平衡体系中的温度(T)与液面距离(h)的关系对比图。如图2所示,在考查的气相区域内,如未采取保温措施,从靠近支管口的7#位置开始,随着距离液面高度的增加温度显著下降,10#位置的温度比2#液面位置温度降低约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$;当采取保温措施后,体系中上下的温度差异显著减少了,8#之前温度基本不变,9#开始温度才略有下降,10#位置的温度仅比2#液面位置降低了约 $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。上述情况表明:体系如未保温,气液平衡体系的气相区域由下至上存在很大的温度梯度,若将沸点当作露点温度绘制气相线必然不准确,同时间接反映出气相中的分馏效应;套上保温隔热套明显降低了气相的温度梯度,将改善分馏效应,露点与沸点温度接近,绘制的相图也会更准确。

2.2 保温套对气相温度恒定的影响

在绘制气液相图时将沸点当作露点的温度进行绘制气相线,这样做的前提条件是:体系达到气

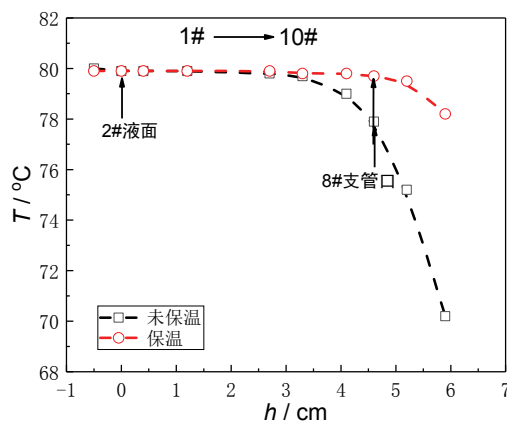


图2 乙醇气液平衡时沸点仪玻璃烧瓶内温度分布情况

室温 22.5 °C, $p = 103.88 \text{ kPa}$; ○保温, □未保温

液平衡, 沸点和露点温度应当稳定且一致。实际在体系建立气液平衡过程中, 当液相沸腾温度恒定后还需一定时间才能达到气液平衡, 气相温度才逐渐稳定。若仅根据测量过程液相沸点的恒定来判断体系达到气液平衡, 是否合理? 液相沸腾后, 气相的温度又是怎样变化的呢?

玻璃沸点仪支管口(如图 1(a) 8#位置)为气相组分冷凝前的通道位置, 通过测定此处温度可以监测气相的露点温度变化情况。本文以纯的乙醇体系为考查对象, 根据金属杆上的标记将探头末端放置于支管口(图 1(a) 8#位置)处, 当液相沸腾时开始计时, 记录温度随时间变化, 图 3 给出了沸腾开始后 8#位置的温度随时间变化的关系图。如图 3 所示, 未采取保温措施的沸点仪气相升温迟缓, 3 min 后才开始升温, 需 8 min 温度才开始接近稳定值 76.5 °C (露点温度), 即从液相沸腾到气液平衡至少还需要 8 min 以上, 露点温度比沸点温度低了 2.4 °C。这说明如果不进行保温, 仅根据液相的温度判断体系的气液平衡是不合理的, 当气液平衡后利用测得的液相温度绘制气相线与真实图也会有较大的偏差。

当玻璃沸点仪套上保温隔热套后, 沸点仪 8#位置的温度能够快速上升, 约 4 min 即可达到稳定数值 78.7 °C, 与沸点值 78.9 °C 接近。再次表明保温措施有利于加速双液系达到气液平衡, 且露点与沸点温度接近, 提高相图绘制的准确度。

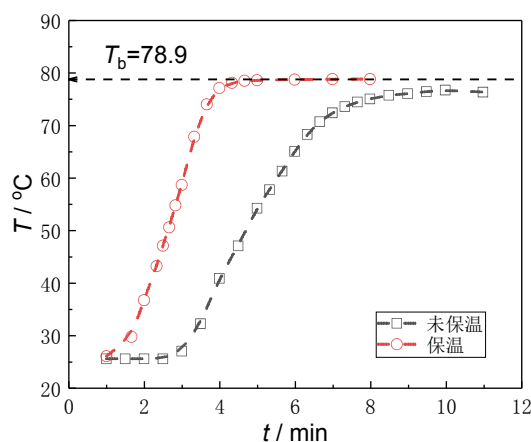


图3 乙醇沸腾后支管口位置的温度随时间变化的关系图

室温 22.5 °C, 大气压 103.88 kPa; ○保温, □未保温

2.3 保温隔热套对乙醇-环己烷的 T_{0b} - x_B 相图绘制的影响

图 4 为 25 °C 时环己烷-乙醇标准溶液的工作曲线 n_D^{25} - x_B 关系图, 经拟合得到回归方程为 $x_B = -84.959(n_D^{25})^2 + 221.41n_D^{25} - 142.98$, 回归系数 $R^2 = 0.9997$ 。

图 5(a)、(b)分别为未保温和保温隔热处理的环己烷-乙醇的 T_{0b} - x_B 图, 两者求得的恒沸点均为 (0.455, 64.8 °C), 与文献值^[13]一致。对比图 5(a)和(b)两张 T_{0b} - x_B 图, 在恒沸点右边以乙醇为主的半张相图, 两者差别不明显, 而在恒沸点左边以环己烷为主的左边半张相图中, 保温前后差别非常明显。如图 5(a)所示, 如不采取保温措施, 当以环己烷为主时, 气相的组成 x_B 出现明显偏大现象, 得到的相图气相线与液相线构成类似的矩形, 学生绘制的环己烷-乙醇二元气液相图常类似于此。以液相组分 $x_B = 0.009$ 、 $T_{0b} = 80.7$ °C 的数据为例, 在该温度下, 根据克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程, 计算得环己烷和乙醇的饱和蒸气压分别为 101 和 111 kPa^[3,11]。再根据拉乌尔定律^[12], 对于 $x_B = 0.009$ 的稀溶液, 不难计算出气相中 $x_B = 0.010$, 而实际测得气相组分中 $x_B = 0.381$, 偏向恒沸组成, 此数据显然与实际数值存在极大的偏差。而当液相组分中 $x_B = 0.024$ 时, 气相组分中 $x_B = 0.441$, 即气相组分已经接近恒沸组成。由此可见在没有保温的措施下, 在蓄液槽中收集到的气相成分为经多级分馏后的产物——环己烷-乙醇恒沸物, 而不是实验沸点下的气液平衡时气相的真实成分。进行保温措施后, 如图 5(b)所示, 恒沸点左边以环己烷为主的气相线 x_B 值降低了, 体系中上述的分馏效应得到了极大的改善。结合 2.1 和 2.2 节的讨论, 保温隔热套明显地提高了绘制相图的准确性。

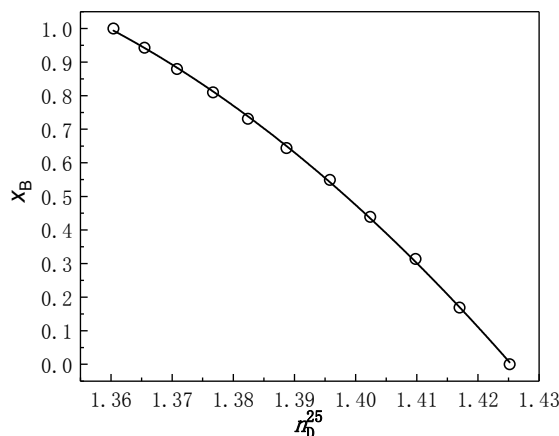


图 4 环己烷-乙醇标准溶液的折射率-组成图(25 °C)

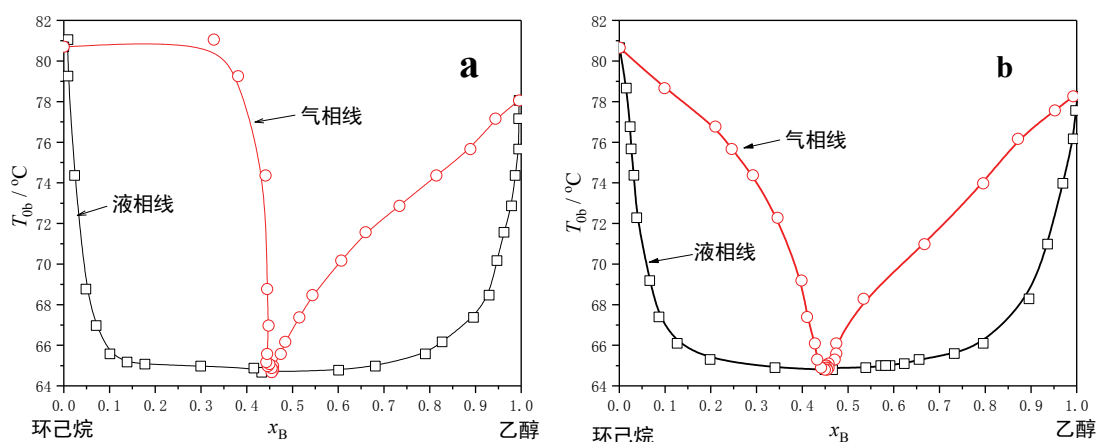


图 5 环己烷-乙醇二元体系的 T_{0b} - x_B 关系图

(a) 未保温; (b) 保温; ○气相线, □液相线

3 结语

内置加热式的沸点仪在实验过程中通过热传导和热辐射等方式不断向环境散热,如未对体系采取适当的保温,体系到达气液平衡的时间久、气相中上下温度分布梯度大,气相的分馏效应显著,若将此沸点温度当作露点温度绘制气相线,这样绘制的相图显然是不合理的。给沸点仪的蒸馏瓶套上保温夹套是改善实验的简单便捷方法,不仅能够有效加速环己烷-乙醇体系达到气液平衡,且体系的露点温度更接近沸点值,确保绘制相图的准确性。

参 考 文 献

- [1] Shoemaker, D. P.; Garland, C. W.; Nibler, J. W. *Experiments in Physical Chemistry*, 6th ed.; McGraw-Hill Book Co.: New York, 1996; pp 207–215.
- [2] 复旦大学. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 39–45.
- [3] 南京大学. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010: 40–44.
- [4] 韩国彬, 陈良坦, 李海燕, 袁汝明. 物理化学实验. 厦门: 厦门大学出版社, 2014: 61–67.
- [5] 北京大学. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002: 54–56.
- [6] 高绍康. 基础化学实验. 北京: 化学化工出版社, 2013: 485–489.
- [7] 清华大学. 基础物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2008: 36–38.
- [8] Kugel, R. W. *J. Chem. Edu.* **1998**, 75 (9), 1125.
- [9] Chen, F. M. C. *J. Chem. Edu.* **2005**, 82 (7), 1100A.
- [10] Boudreaux, A.; Campbell, C. *J. Chem. Edu.* **2012**, 89 (6), 707.
- [11] Dean, J. A. *Lange's Handbook of Chemistry*, 16th ed.; McGraw-Hill Book Co.: New York, 2005; pp 2.297–2.304.
- [12] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬, 侯文华. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005: 224–225.
- [13] Horsley, L. H. *Advances in Chemistry*. Series 116. Azeotropic Data-III.; American Chemical Society: Washington D C, 1973; pp 136.