

介绍改进的恒沸点仪

丛欢

(北京大学化学与分子工程学院 02 级 北京 100871)

摘要 针对原有双液体系沸点成分图的绘制实验中仪器的缺点,改进了恒沸点仪,通过实验证明,改进型仪器可以有效克服原有仪器的缺点,实验结果与文献值吻合,用时减少约 1/3,适合基础实验教学使用。

双液体系沸点成分图的绘制实验(以下简称双液系实验)是物理化学基础实验的经典实验^[1~4]。实验中,通过恒沸点仪测量有最低恒沸点的两种完全互溶液体(本文中为乙醇和环己烷)在不同混合比例下的沸点和气液相折光率数据,绘制常压下双液系沸点成分图。但原有的恒沸点仪(图 1)主要有以下不足:

第一,原有恒沸点仪仅仅有一个支管供气、液相通过,造成向上的蒸气和冷凝后向下的液滴在支管内交汇,发生热交换,使上升蒸气温度下降,一部分被冷凝,以致实验测得的气相冷凝液不能代表实际的平衡蒸气组成,造成系统误差。第二,原有的实验仪器采用电热丝加热,加热速度不易控制,尤其是体系中缺乏搅拌装置,在实验过程中溶液内部温度分布不均,温度计的示数就很不准确,造成判断沸点困难,并导致实验误差。此外,若温度计水银球与加热丝接触,很有可能使温度计水银球受热破裂,造成实验失败和汞泄漏,存在安全隐患。

已有一些针对上述问题的改进研究报道^[5~8]。刘一品等^[5]和钟爱国^[6]在未改动恒沸点仪结构的情况下,利用加热套和磁力搅拌装置代替加热丝,使加热过程均匀和容易控制。陈鲁生等^[7]和周爱秋等^[8]设计了一种新型的恒沸点仪,改进取样部分,引入三通活塞,通过二通活塞旋转的不同位置对实验中回流、取样等步骤加以控制。

本文提出另一种改进型恒沸点仪(图 2),主要改动如下:

第一,将原先斜向上的支管改为稍稍斜向下 15°,在原收集冷凝液的小球处接出一根带

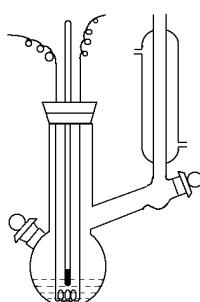


图 1 常用的一种恒沸点仪结构示意图^[5]

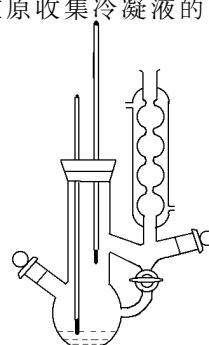


图 2 改进型沸点仪

活塞的玻璃管与圆底烧瓶相通,活塞位于玻璃管上端以下1cm处。这样当溶液被加热并回流时,玻璃管活塞处于打开的位置,冷凝下沉的液滴可以沿着玻璃管直接流回圆底烧瓶,形成流体的单向回路。当达到热平衡后,将活塞关闭,使冷凝液收集在玻璃管中活塞的上方,取冷凝液测定折光率。

第二,在支管口处增加一支温度计(其水银球上沿与支管口下沿相齐),上下两个温度计同时使用可以指示体系的平衡状态:实验过程中随加热进行,下方温度计先达到沸点温度,此时上面的温度计示数还很低;一段时间后,当蒸气达到上方温度计的高度(支管口)时,可以观察到上方温度计示数迅速上升;此后两个温度计示数趋于稳定,这时可以认为体系已经达到平衡,可以记录沸点和取样测量。

第三,在圆底烧瓶中放入磁子,用有磁力搅拌功能的电热套代替金属丝进行加热。可以有效地防止体系暴沸,同时电热套加热均匀,也便于对加热功率进行调控。

文献中关于乙醇-环己烷体系的最低恒沸点数据有很多报道^[9~10],不同文献测定结果不同,因此本文选取对实验过程和结果描述较详细的文献[11](该文献的测定结果接近各个文献的平均值)作为评价仪器和实验结果的参考。

对比原有仪器测得的双液系沸点成分图(图3)与文献[11]结果(图4),可见二者液相线的形状接近,但气相线在形状上则存在明显差异,这说明使用原有仪器的主要系统误差存在于对气相数据(即温度及其组成)的测定。图5为图4文献结果的一部分,设某实验条件下一半

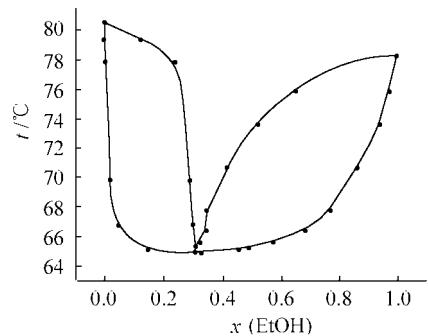


图3 用文献[1]的仪器测定的乙
醇环己烷体系沸点成分图

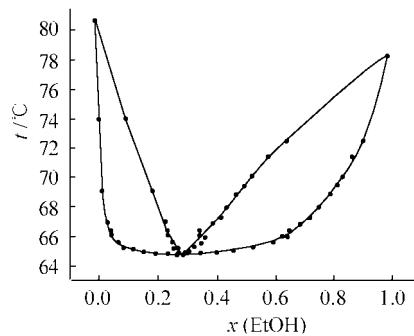


图4 文献测定的乙醇环己
烷体系沸点成分图^[11]

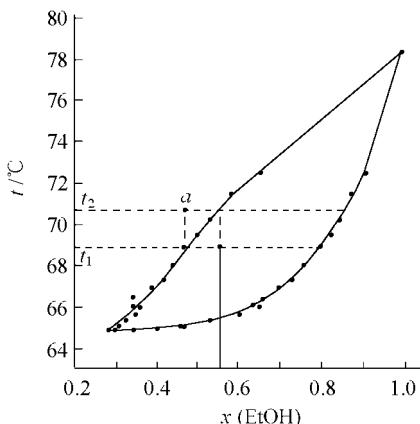


图5 原有仪器系统误差示意图

插入液相中的温度计示数为 t_b , 由于支管中冷热流体交汇造成的热交换使得蒸气温度下降的同时一部分被冷凝, 产生类似分馏的效果, 即实验中测得的气相组成实际为一个较低温度下(t_b)的数据。但实验中以 t_b 为气液平衡温度作沸点成分图, 这样实验得到的数据点就是图 5 中的 a 点, 造成结果的误差。

而在最低恒沸点附近, 由于此时气液相组成相近, 所以热交换造成部分冷凝前后气相组成变化不大, 相应误差也较小。从实验测得的最低恒沸点的温度和相应气液相组成来看, 原有仪器的测定值与文献值差别不大, 见表 1。

表 1 原有仪器测定乙醇-环己烷体系恒沸点数据与文献值比较

	$t/^\circ\text{C}$	$x(\text{EtOH})$
文献值 ^[11]	64.77	0.301
原有仪器测定值	64.82	0.316

改进型恒沸点仪中由于不可避免的散热原因, 即使在体系达到稳定后, 上下两个温度计仍然存在 $1\sim2^\circ\text{C}$ 的温度差。实验中发现体系稳定后每秒钟可以收集到 $2\sim3$ 滴气相冷凝液, 设每秒 2 滴, 每滴 0.05mL 以纯乙醇计, 则每秒流过支管口的蒸气体积为 50mL (假设气体为理想气体, 温度 75°C)。这一体积相对于恒沸点仪的体积来说是相当可观的, 表明体系平衡时液相沸腾产生蒸气的速度很快。由于改进型恒沸点仪中带活塞的玻璃管内径仅为 3mm , 远小于主管路内径(25mm), 可以认为上升的蒸气几乎全部从主管路流至冷凝管, 气相冷凝液再通过带活塞的玻璃管流回蒸馏瓶。这样体系中的流体形成单向流动, 再考虑到蒸气流速很大, 因此尽管支管口处存在温度差, 大量蒸气来不及达到热平衡就已经到达冷凝管, 并被完全冷凝了。可以认为一半插入液相中的温度计读数就是该组成下体系的沸点(即气液相平衡温度)。在沸点成分图上可以做出相应的相图曲线, 如图 6。

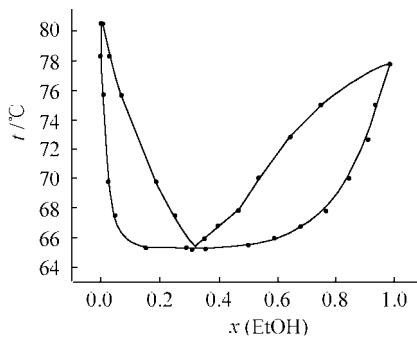


图 6 改进型仪器测定的乙醇-环己烷体系沸点成分图

对比图 6 与图 4, 可见改进型恒沸点仪测得的沸点成分图的形状与文献[11]很相近, 从图 6 中得到的最低恒沸点数据($t=65.02^\circ\text{C}$; $x(\text{EtOH})=0.306$)也与表 1 中文献值吻合。考虑到改进型恒沸点仪相比文献[11]中所用仪器的构造简单得多, 又可以有效克服原有仪器的不足之处, 实验结果令人满意。

如上所述, 改进型恒沸点仪中流体呈单向流动, 与原有仪器相比, 可以使体系更快地达到平衡; 此外, 改进型恒沸点仪在支管口处增加了一支温度计, 两个温度计的相互配合可以更清晰快捷地指示体系的平衡状态。综合两个因素, 实验速度得以大幅提高。实验表明, 采用改进

型仪器,全部实验可以在 4 h 内完成,比原先减少约 1/3。

由于改进型恒沸点仪在活塞关闭时体系原有平衡状态受到扰动,有可能导致误差,为了尽量缩短活塞关闭的时间,改用长滴管直接从冷凝管上口伸入吸取气相冷凝液。具体操作如下:在上下温度计示数均稳定后,将长滴管伸入,继续加热,关闭活塞,吸取 0.1 mL 左右冷凝液后取出滴管,立即打开活塞。按照上述流程操作全部取液过程可以在 3~4 s 内完成,与需要先停止加热,冷却后再取样的方法^[1]相比较,可进一步提高实验的准确性。

此外,采用原有的仪器进行实验时,存在着温度计读数波动的现象,尤其是在体系组成和最低恒沸点相差较远的情况下,波动幅度甚至可以达到 ±0.3°C,而且延长沸腾回流的时间并无明显好转,严重干扰实验的进行,并影响结果的准确度。使用改进型恒沸点仪后,发现这一问题得到有效改善,温度计读数稳定,但具体原因有待进一步探讨。

综上所述,改进型恒沸点仪能有效地克服原有仪器的不足,性能显著改善;实验结果与文献吻合,同时实验时间可缩短 1/3;此外,改进型仪器构造简单,操作容易,实验操作步骤与原先相比几乎不需改动,比原有仪器更适合基础实验课教学使用。

参 考 文 献

- 1 北京大学化学学院物理化学实验教学组·物理化学实验·第 4 版·北京:北京大学出版社, 2002
- 2 Shoemaker D P, Garland C W, Nibler J W. Experiments in Physical Chemistry·6 th ed·New York: McGraw Hill 1996
- 3 复旦大学编,庄继华修订·物理化学实验·第 3 版·北京:高等教育出版社, 2004
- 4 清华大学化学系物理化学实验编写组·物理化学实验·北京:清华大学出版社, 1991
- 5 刘一品,唐晖·大学化学, 2003, 18(6): 46
- 6 钟爱国·大学化学, 2003, 18(4): 54
- 7 陈鲁生,娄安境·山东师大学报(自然科学版), 1990, 6(4): 73
- 8 周爱秋,李英,刘福祥,等·实验室研究与探索, 2002, 21(1): 79
- 9 Horsley L H, Tamplin W S. Azeotropic Data-II·Washington: American Chemical Society, 1962
- 10 Horsley L H. Azeotropic Data III·Washington: American Chemical Society, 1973
- 11 Keshpande A K, Lu B C Y. Journal of Chemical and Engineering Data, 1963, 8(4): 549

第 3 届全国实验室管理科学研讨会征文通知

由中国分析测试协会主办,《分析试验室》编辑部承办的第 3 届全国实验室管理科学研讨会定于 2007 年 7 月 10~14 日在青海省西宁市召开。

会议内容包括实验室管理科学、实验室认证认可、实验室比对、实验室信息管理系统(LIMS)、实验室仪器设备运行及考核、实验室技术人员培训等有关方面的学术研讨。会议将邀请有关专家做大会报告,欢迎全国各行业的实验室管理人员及实验室科研工作人员参加会议。

会议征文请在 2007 年 5 月 31 日前通过邮局邮寄或电子邮件发送到会议筹备组(3 日内收到筹备组的回复邮件方为发送成功),并请注明联系人、详细通信地址、联系电话、传真号码及 email 地址。经专家审稿后,部分录用征文可在《分析试验室》期刊上正式发表。

欲参加会议的各界人士,也请于 2007 年 5 月 31 日前与会议筹备组联系,以便为您寄发下一轮通知。

筹备组地址: 100088 北京新外大街 2 号《分析试验室》编辑部 实验室管理会议筹备组

电话: 010-82241919, 82013328; 传真: 010-82013328

email: ana-inf@263.net

联系人: 孙臣良 田春霞