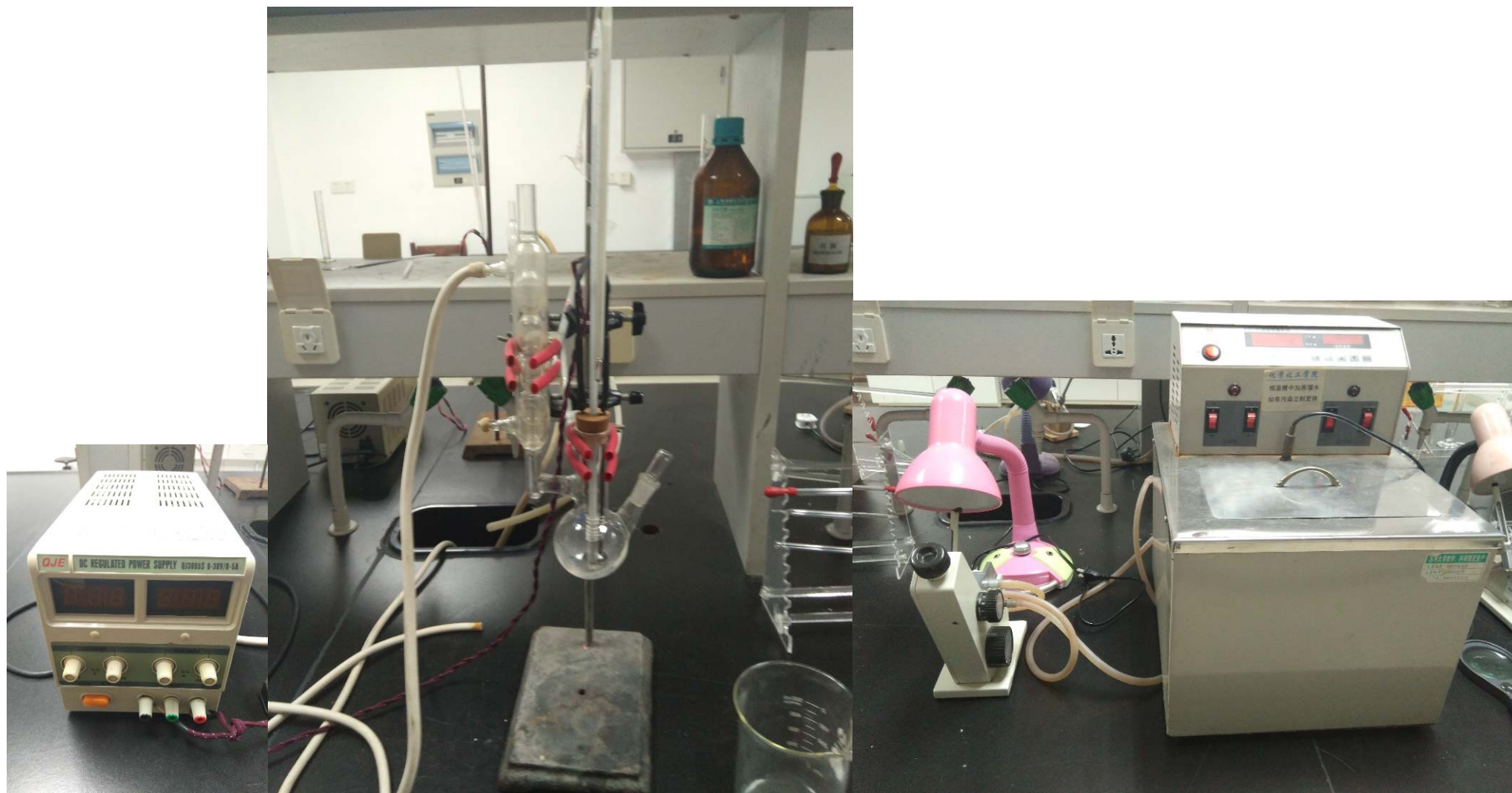


物化实验二

双液系的气—液平衡相图P34



双液系的气—液平衡相图

一、目的要求

1. 绘制在 p^θ 下环己烷-乙醇双液系的气—液平衡相图，了解相图和相律的基本概念。
2. 掌握测定双组分液体的沸点及正常沸点的方法。
3. 掌握用折光率确定二元液体组成的方法。

二、实验原理

1. 基本概念及原理

双液系：气—液相图两种液态物质混合而成的二组分体系；两个组分若能按任意比例互相溶解，则称为**完全互溶双液系**。

液体的沸点是指液体的蒸汽压与外界压力相等时的温度，在一定的压力下，纯液体的沸点有其确定值。但双液系的沸点不仅与外压有关，而且还与两种液体的相对含量有关。

相律：自由度 = 组分数 - 相数 + 2 (T, p)

二组分体系： $f = C - \Phi + 2 = 2 - \Phi + 2 = 4 - \Phi$

$$f_{\min} = 0 \quad \Phi_{\max} = 4$$

$$f_{\max} = 3 \quad \Phi_{\min} = 1$$

四相共存

三维坐标 $T-p-x$ 描述其状态

常用 $T-x, p-x$

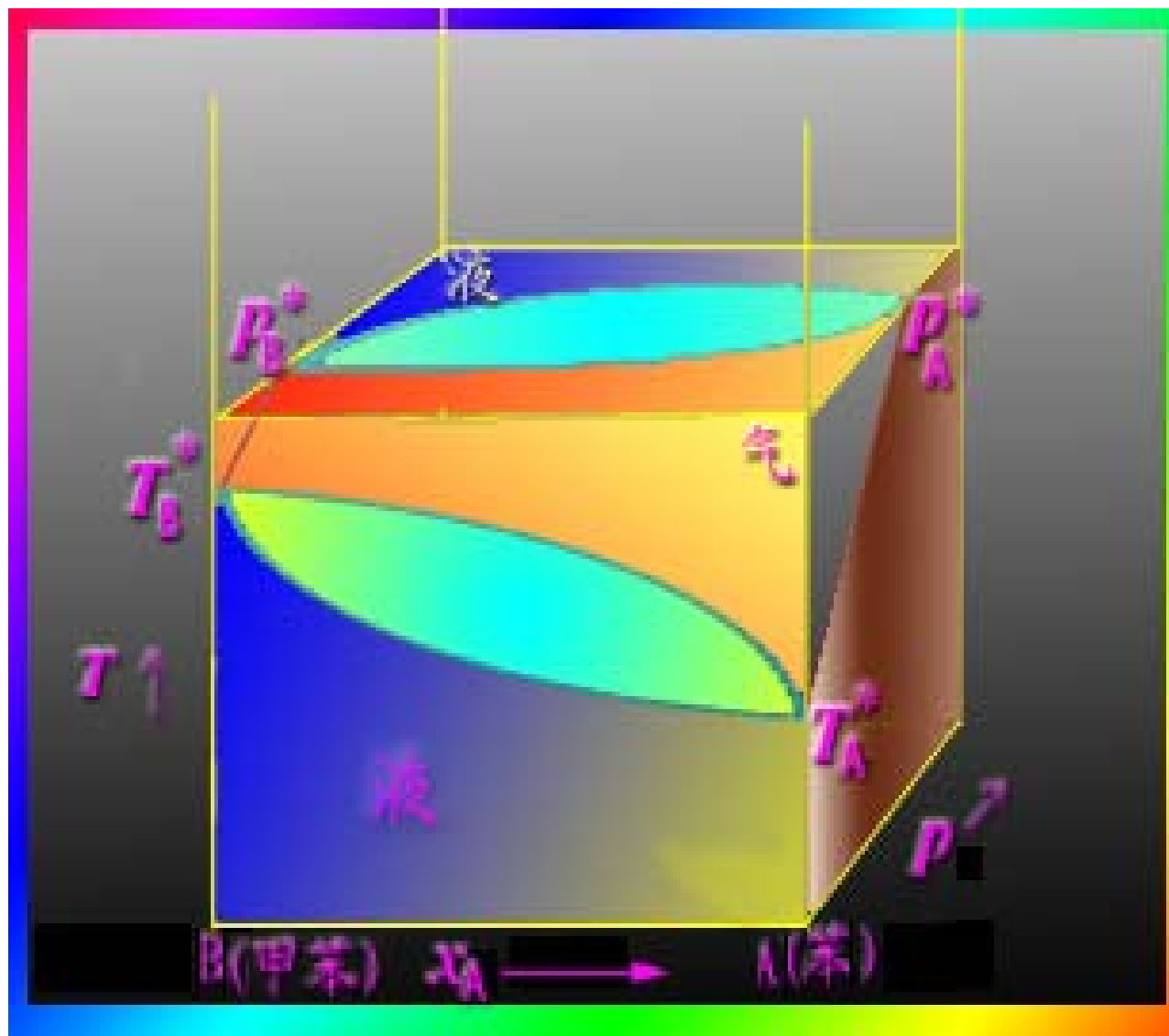
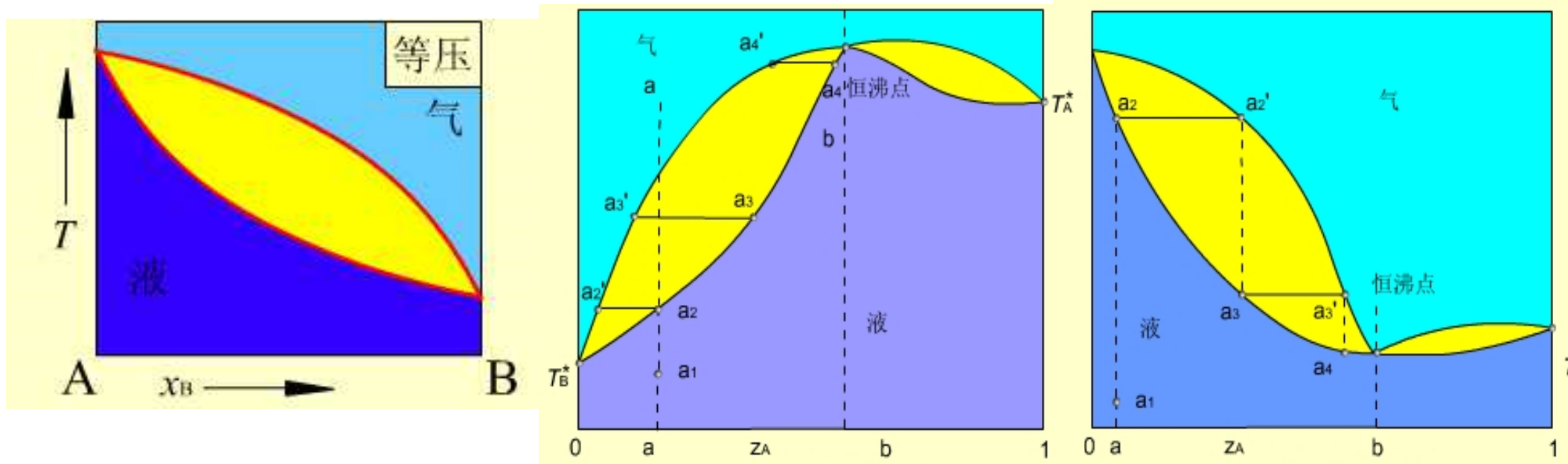


图2.1 完全互溶双液系的 T - p - x 图



理想的完全互溶双液系

最高恒沸混合物

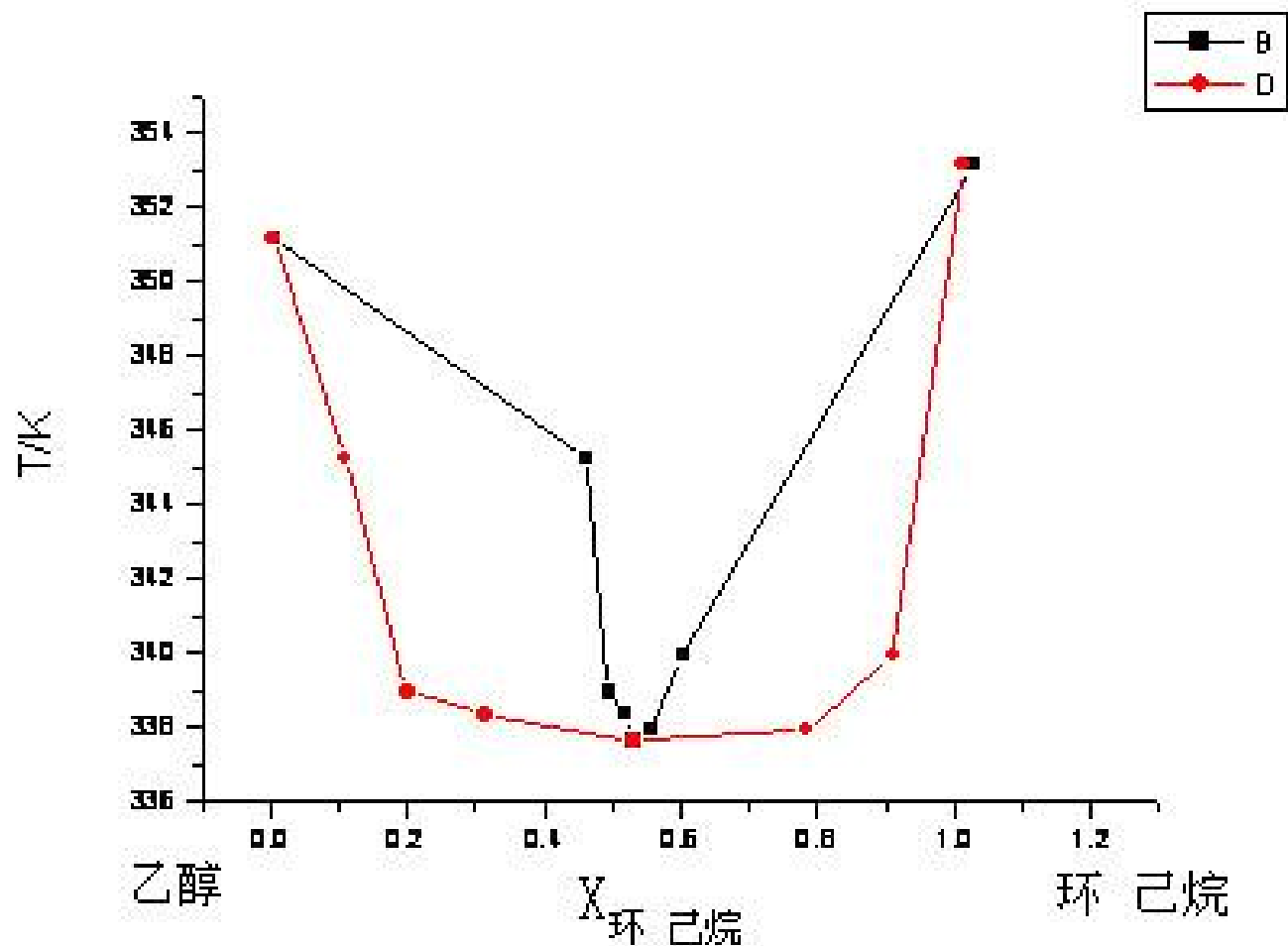
最低恒沸混合物

图2.2 完全互溶双液系的沸点—组成图

H₂O—HCl 体系的**最高恒沸点**在 p^θ 时为 108.5°C ，恒沸物的组成含HCl 20.242%。

环己烷—乙醇 体系的**最低恒沸点**在 p^θ 时为 64.8°C ，恒沸物的组成含环己烷 54.5%。

环己烷—乙醇 体系的最低恒沸点在 p^θ 时为 64.8°C ，恒沸物的组成含环己烷 54.5%。



为了测定双液系的 $T-x$ 图, 需在气液平衡后, 同时测定双液系的沸点和液相、气相的平衡组成。实验中气液平衡组分的分离是通过沸点仪实现的, 而各相组成的准确测定可通过阿贝折光仪测量折射率进行。

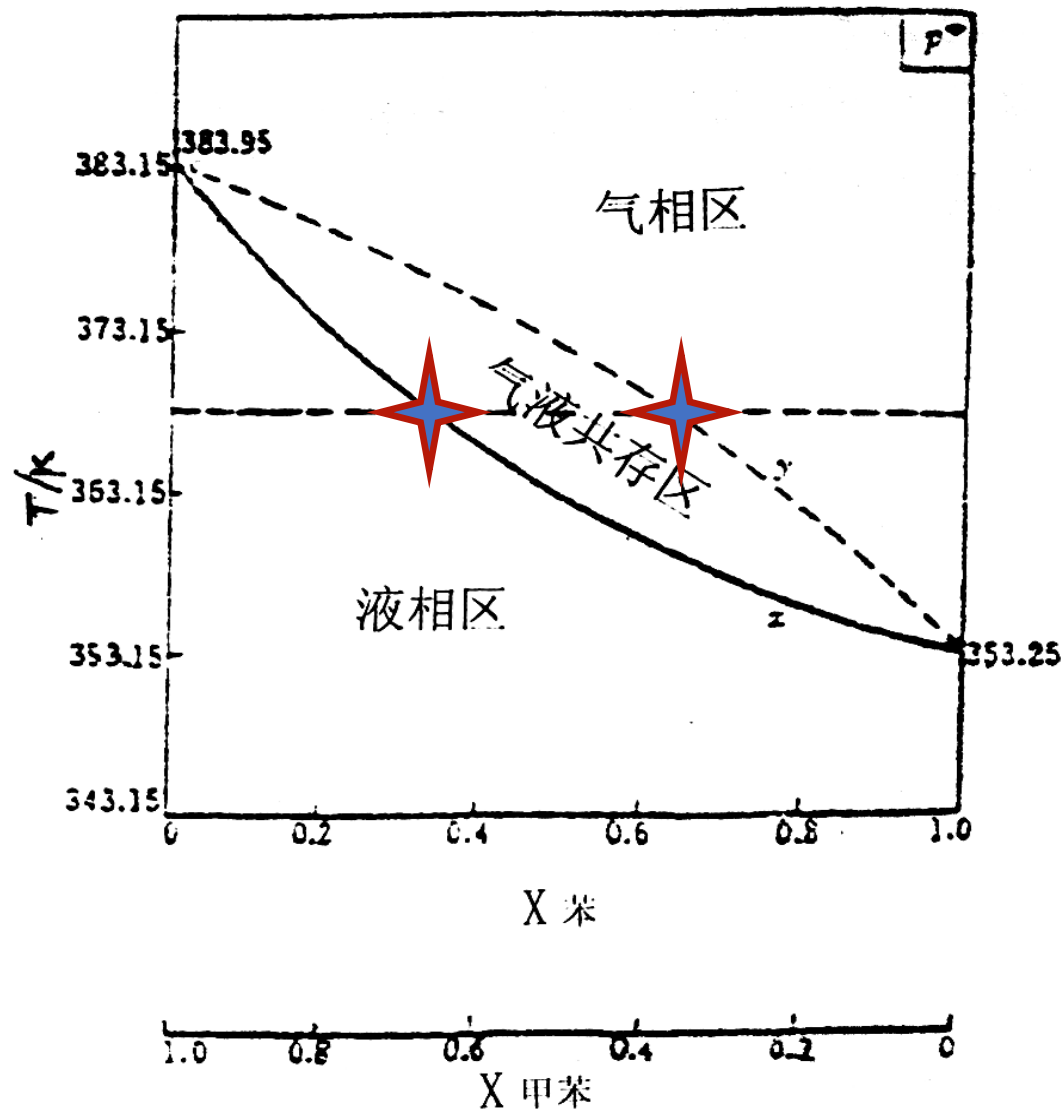


图2.3 苯-甲苯体系的温度-组成相图

2. 沸点测定仪

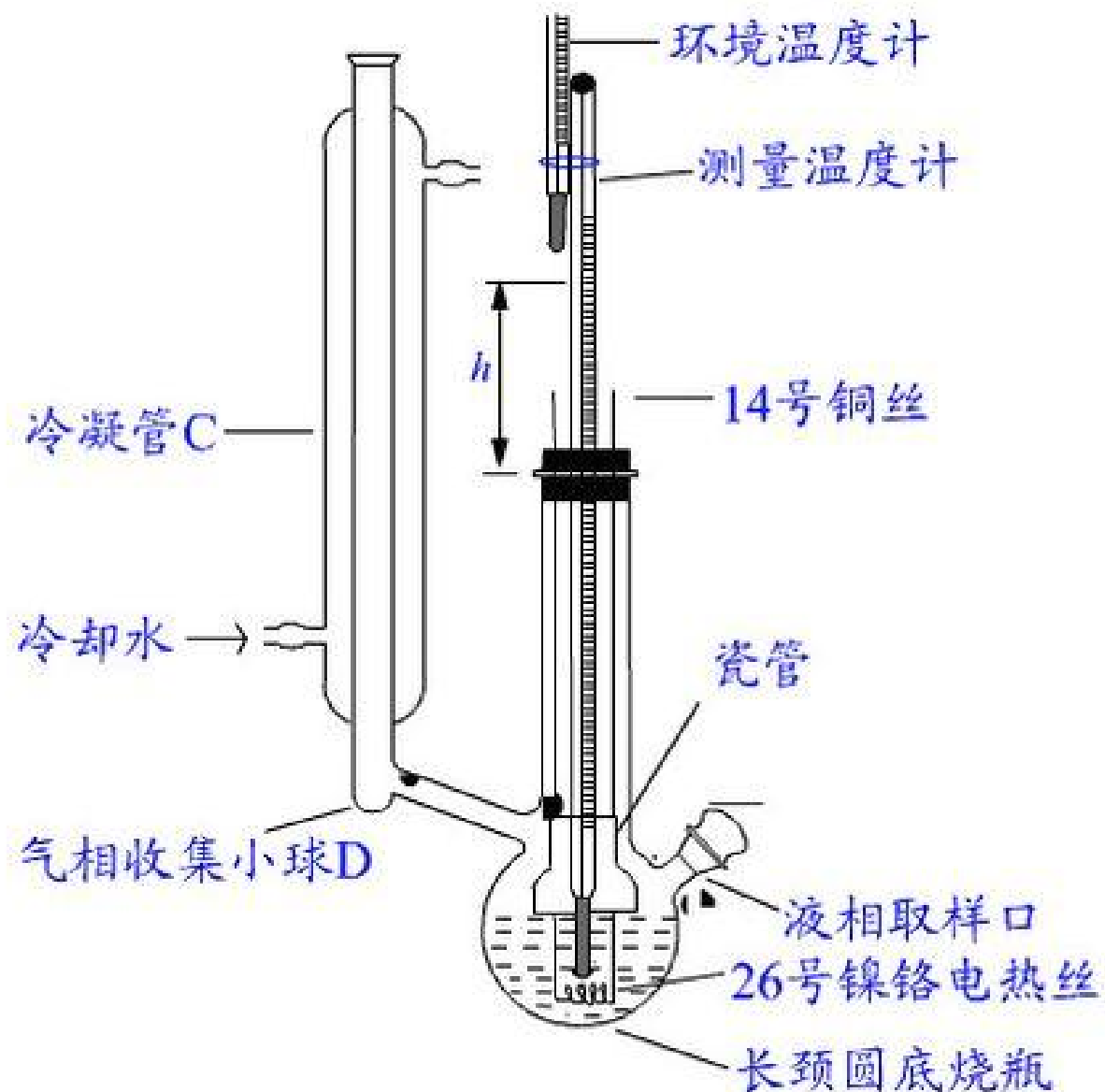


图2.4 沸点仪结构图

3. 组成分析

本实验测定的**环己烷-乙醇**双液系相图属于具有**最低恒沸点**的体系。两者折光率相差颇大, 而折光率测定又只需要少量样品, 所以, 可用折光率-组成工作曲线来测得平衡体系中两相的组成。

三、仪器与试剂 [注意: 按实际使用的记录]

沸点测定仪	1只
玻璃水银温度计(50~100℃, 分度值0.1℃)	1支
玻璃温度计(0~100℃, 分度值1℃)	1支
调压变压器(0.5KVA)	1只
数字Abbe折光仪(棱镜恒温)	1台
带玻璃磨口塞试管(5ml)	4支
超级恒温水浴	1台
烧杯 (50ml、250ml) 各1只	移液管 (10ml) 2支
称量瓶 (高型) 10只	长滴管 10只
丙酮 (分析纯)	环己烷(分析纯)
无水乙醇(分析纯)	去离子水
冰	

四、实验步骤

1. 工作曲线绘制（不测）

- 1、配制环己烷摩尔分数为0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 0.60, 0.70, 0.80, 0.90的环己烷—乙醇溶液各10ml。计算所需环己烷和乙醇的质量, 并用分析天平准确称取。为避免样品挥发带来的误差, 称量应尽可能迅速。各个溶液的确切组成可按称样结果精确计算。
- 2、调节超级恒温水浴温度, 使阿贝折光仪的温度计读数保持在某一定值。测量上述9个溶液以及乙醇和环己烷的折光率。为适应季节的变化, 可选择若干个温度进行测定, 通常可为25°C, 30°C, 35°C等。
- 3、用较大的坐标纸或origin绘制若干条不同温度下的折光率—组成工作曲线。

表1 环己烷—乙醇体系的折光率—组成关系

$x_{\text{乙醇}}$	$x_{\text{环己烷}}$	n_D^{25}
1.00	0.0	1.35935
0.8992	0.1008	1.36867
0.7948	0.2052	1.37766
0.7089	0.2911	1.38412
0.5941	0.4059	1.39216
0.4983	0.5017	1.39836
0.4016	0.5984	1.40342
0.2987	0.7013	1.40890
0.2050	0.7950	1.41356
0.1030	0.8970	1.41855
0.00	1.00	1.42338

2. 安装沸点仪

如图2.4，将干燥的沸点仪安装好。检查带有温度计的软木塞是否塞紧。电热丝要靠近烧瓶底部中心。温度计水银球的位置应处在支管之下，但至少要高于电热丝2cm。

3. 测定无水乙醇沸点

- 将沸点仪吹干，借助移液管，由支管加入无水乙醇(30ml)使液面达到温度计水银球的中部。注意电热丝应完全浸没于溶液中。
- 打开冷却水，接通电源。
- 用调压变压器由零开始逐渐加大电压，使溶液缓慢加热。液体沸腾后应调节冷却水流量，使液体能自小玻璃管喷溢，而蒸汽在冷凝管中回流的高度保持在2cm左右。测温温度计的读数稳定后应再维持3min以使体系达到平衡。在此过程中，不时将小球中凝聚的液体倾入烧瓶（3次即可）。记下温度计的读数 $t_{\text{测}}$ 和露茎温度 $t_{\text{环}}$ ，并记录大气压力。

4. 取样并测定

切断电源，停止加热。用盛有冰水的250ml烧杯套在沸点仪底部使体系变冷却。用干燥长滴管自冷凝管中伸入小球，吸取其中全部气相冷凝液。用另一支干燥短滴管由支管吸取圆底烧瓶内的溶液 1ml。上述两者即可认为是体系平衡时气、液两相的样品。直接滴在折光仪毛玻璃上进行测定。测定折光率应测3次读9次。然后依次通过支管向圆底烧瓶中由移液管移入1, 3, 3, 5ml的环己烷重复上述测定过程。

5. 测定环己烷及环己烷—乙醇溶液的沸点

将混合液倒入回收瓶中，沸点仪用待测的环己烷荡洗两次并吹干（少量剩余混合液会对环己烷沸点的测定造成很大的影响），然后加入30ml环己烷，测定其气、液两相沸点及折光率，然后依次加入0.5，1，3，3ml的无水乙醇，再分别测定其气、液两相沸点及折光率。

6. 用所测实验原始数据绘制沸点—组成草图，与文献值比较决定是否必要重新测定某些数据。

五、数据记录与处理

1. 工作曲线绘制

$x_{\text{乙醇}}$	$x_{\text{环己烷}}$	n_D^{25}
1.00	0.0	1.35935
0.8992	0.1008	1.36867
0.7948	0.2052	1.37766
0.7089	0.2911	1.38412
0.5941	0.4059	1.39216
0.4983	0.5017	1.39836
0.4016	0.5984	1.40342
0.2987	0.7013	1.40890
0.2050	0.7950	1.41356
0.1030	0.8970	1.41855
0.00	1.00	1.42338

以折光率 n 为纵坐标， $x_{\text{环}}$ 为横坐标用坐标纸或origin作图，并拟合成直线关系。

2. 测定乙醇及乙醇—环己烷溶液的沸点

$$t_{\text{液面}} = \underline{\hspace{2cm}}, \quad p = \underline{\hspace{2cm}} Pa$$

[illegible]

3. 测定环己烷及环己烷—乙醇溶液的沸点

$$t_{\text{液面}} = \underline{\hspace{2cm}}, \quad p = \underline{\hspace{2cm}} Pa$$

[illegible]

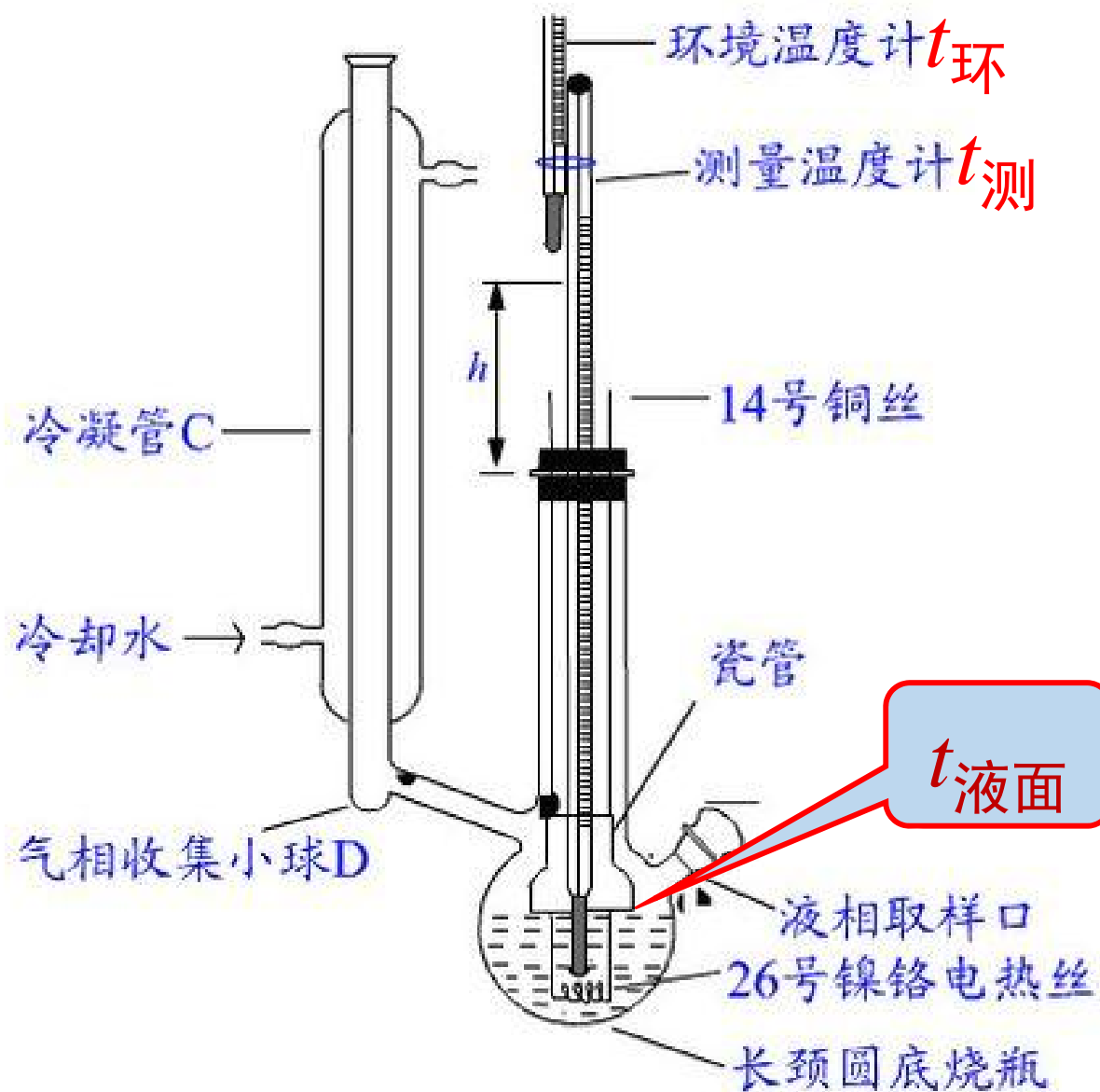


图2.4 沸点仪结构图

平衡温度的压力校正

正常沸点: 外压为 **101.325 kPa** 下的气液平衡温度

实验压力条件下

气液平衡温度

外压为 **101.325 kPa** 下

气液平衡温度

t

校正

$t_{\text{常}}$

$$\Delta t_{\text{压}} / ^\circ\text{C} = 0.1 \times (273.15 + t_{\text{测}} / ^\circ\text{C}) \cdot (101325 - p/\text{Pa}) / 101325$$

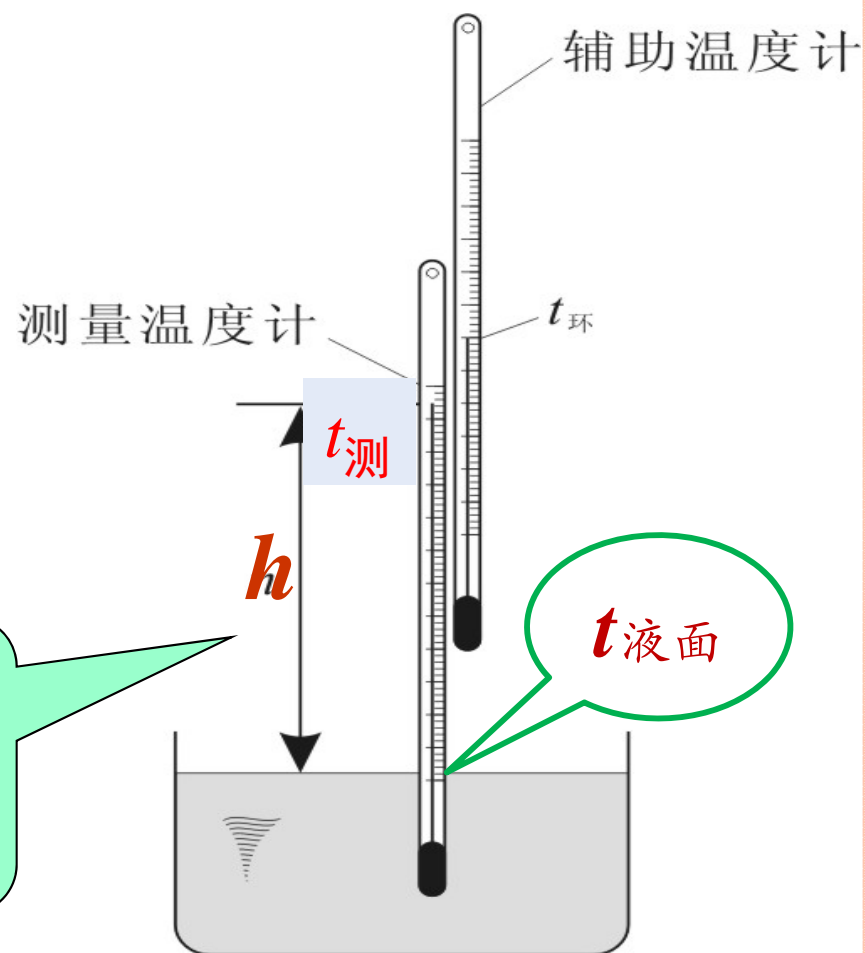
平衡温度的露茎校正

$$\Delta t_{\text{露}} = 0.00016 h (t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$$

$$h = t_{\text{测}} - t_{\text{液面}}$$

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

未处于待测
液体的温度
示数

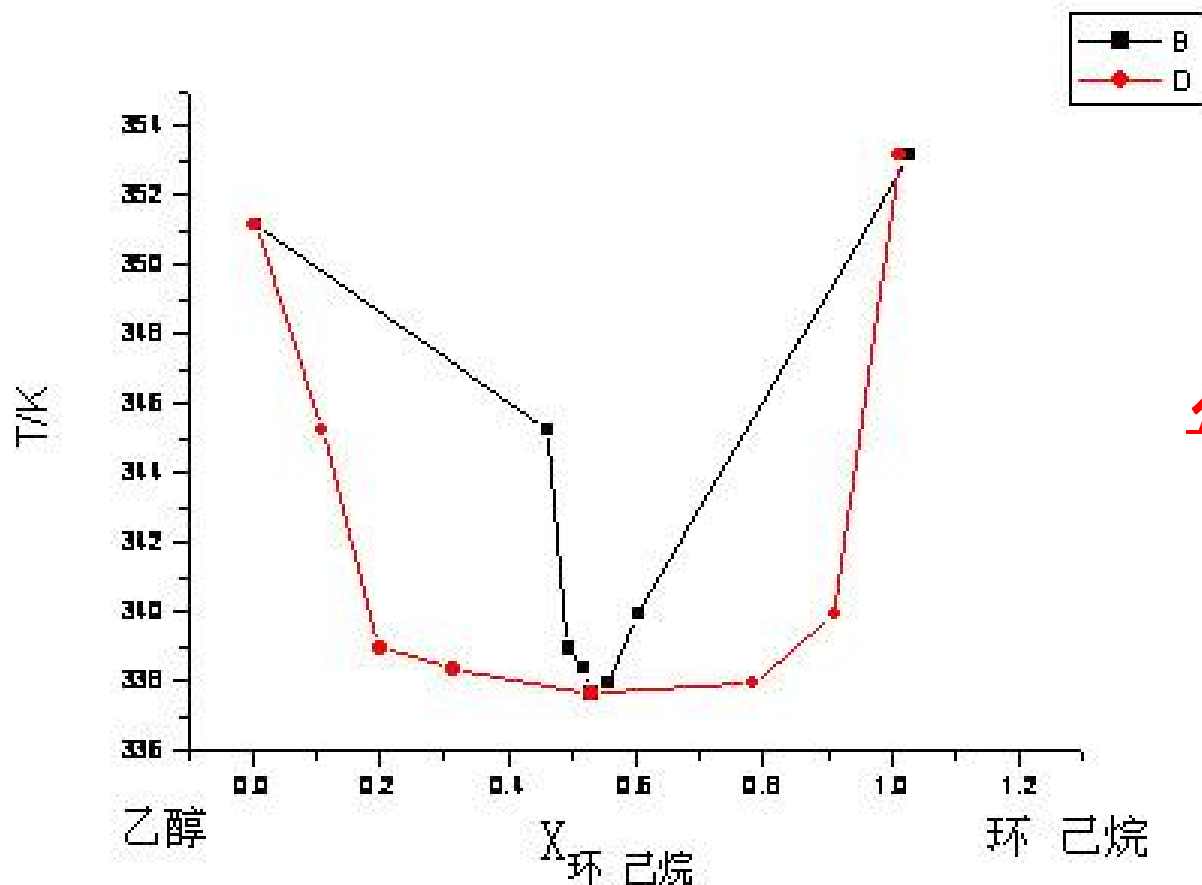


4. 相图绘制 环己烷—乙醇恒压气液平衡相图

提示:

标准数据作图

标出实验数据点!



由图可得，最低恒沸点的坐标为_____，恒沸点温度为_____， $x_{\text{环己烷}} = \underline{\hspace{2cm}}$.



六、注意事项

- 1、**加热丝一定要被被测液体浸没**，否则通电加热时可能会引起有机液体燃烧。
- 2、加热功率不能太大，**加热丝上有小气泡逸出即可**（每台仪器的电热丝粗细长短不一定相同，所以加热功率没有可比性）。
- 3、温度计不要直接碰到加热丝。
- 4、一定要使体系达到平衡，即**温度数值稍微稳定后再读数**。

七、思考题

1. 测定沸点时，溶液过热或出现分馏现象，将使绘出的相图图形发生什么变化？
2. 为什么工业上常生产95%酒精？只用精馏含水酒精的方法是否可能获得无水酒精？
3. 试设计其它方法用于测定气、液两相组成，并讨论其优缺点。
4. 讨论压力—组成相图和温度—组成相图的关系。
5. 试推导沸点的压力校正公式。
6. 讨论本实验的主要误差来源。

八、参考结果

- 实验室温32°C, 室内气压 99.72kPa时
- 纯无水乙醇 $n = 1.3615$ 沸点 77.3°C
- 纯环己烷 $n = 1.4233$ 沸点 79.5°C
- 双液系相图恒沸点混合物组成为含环己烷 $x = 0.545$, 最低恒沸点为64.8°C。

阿贝折光仪的操作程序

一、仪器的安装

将折射仪置于靠窗的桌子或白炽灯前。但勿使仪器置于直照的日光中，以避免液体试样迅速蒸发。连接电动恒温水浴，调节到所需测量温度(通常为 25°C ，保持水浴温差 $\pm 0.20^{\circ}\text{C}$)；

二、仪器校正

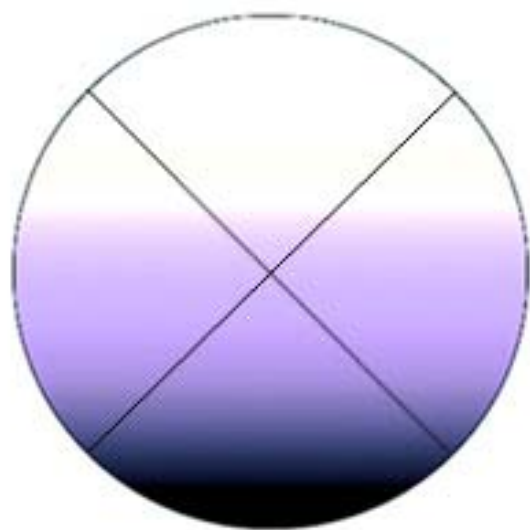
折光仪的刻度盘上的标尺的零点有时会发生移动，须加以校正。校正的方法是用一种已知折光率的玻璃，转动手轮使标尺读数等于此折射率，再消除色散，然后用调节扳手旋动目镜前凹槽中的调整螺丝，使明暗分界线与十字线相交于一点；

四、粗调

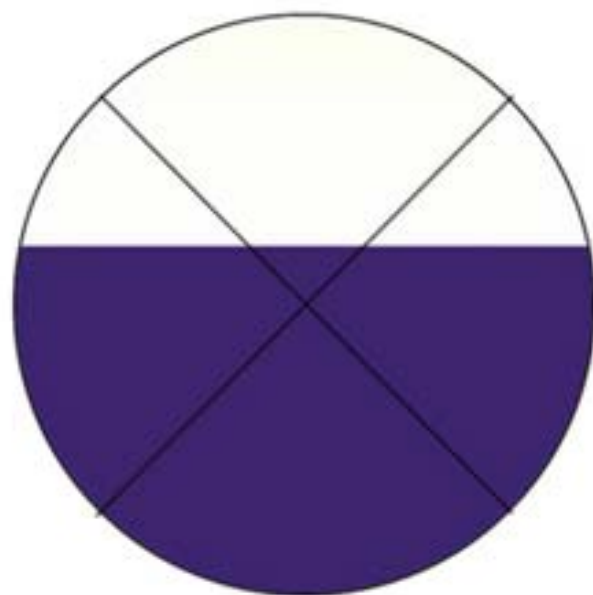
打开遮光板，合上反射镜，调节目镜视野，使“+”字交叉线成像清晰，此时旋转手轮，并在目镜视场中找到明暗分界线的位置；

五、消色散

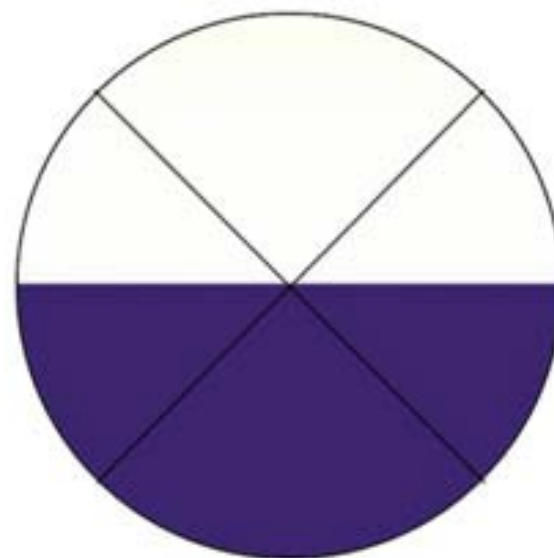
旋转消色散旋钮，使分界线不带任何色彩。再微调折光率刻度调节手轮，使分界线位于“+”字交叉线的中心；此时目镜视场下方显示的数值即为被测液体的折光率。记录读数与温度，重复1~2次；



未调节右边旋扭前
在右边目镜看到的图象
此时颜色是散的



调节右边旋扭直到出现
有明显的分界线为止



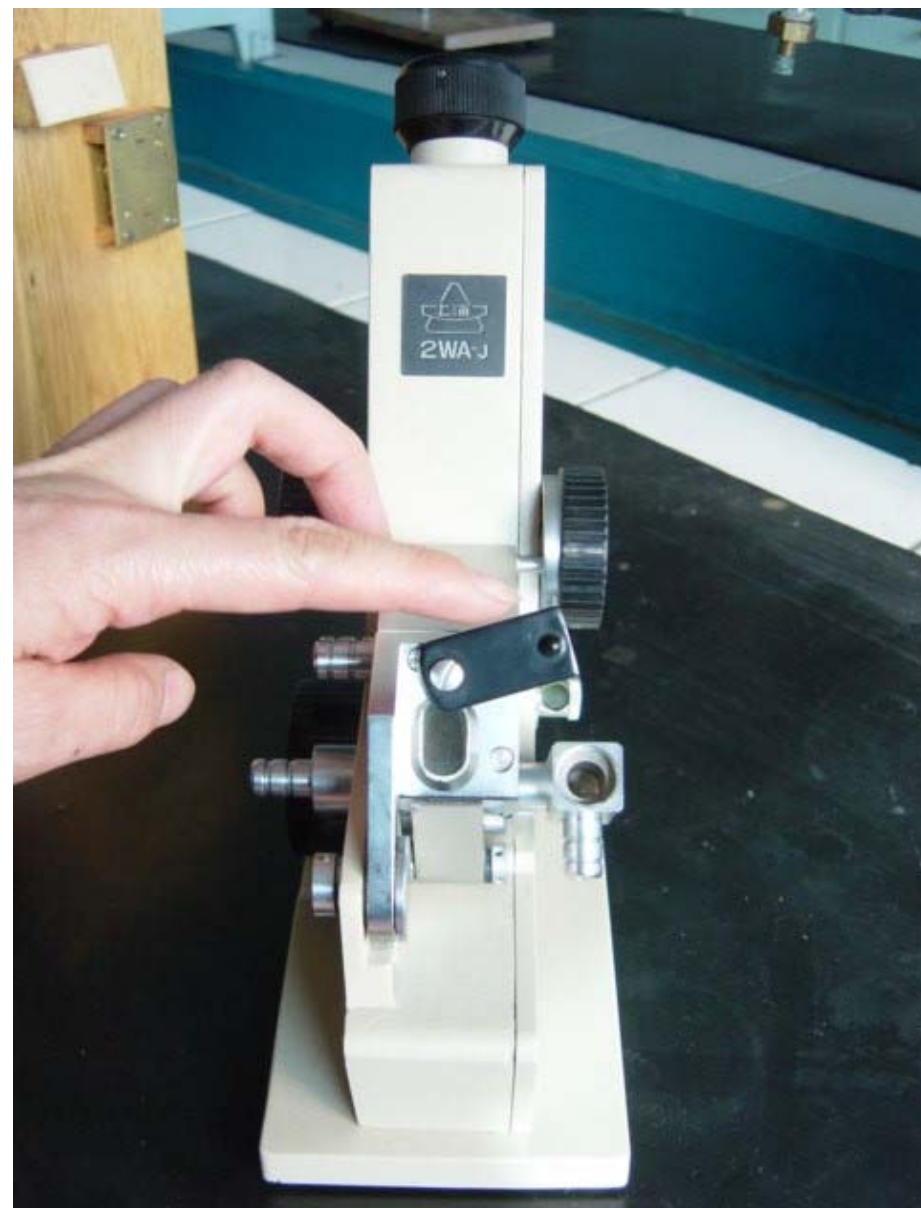
调节左边旋扭使分界线
经过交叉点为止并在左
边目镜中读数

右边目镜中的图像

三、加样

①恒温后，取丙酮擦净棱镜表面，挥干丙酮。滴加1~2滴样液于镜面上，迅速闭合两块棱镜，调节反光镜，使镜筒内视野最亮。

②由目镜观察，转动棱镜旋钮，使视野出现明暗两部分。



- ③旋转色散补偿器旋钮，使视野中只有黑白两色。
- ④旋转棱镜旋钮，使明暗分界线在十字线交叉点。
- ⑤读取折光率。



阿贝折光仪测定液体折射率视窗

波长为589.3nm的钠光D线在温度为 t 时

所测液体的折射率 n_D^t

测定范围1.3~1.7，精度 ± 0.0001

