

实验六 双液系沸点-成分图的绘制

一、目的要求

1. 掌握蒸馏基本原理，测定双组分液相物质的沸点-成分组成图 (T - x 图)，并确定其恒沸点及恒沸组成。
2. 掌握折光仪的使用方法。

二、基本原理

纯液体或液体混合物的蒸气压与外压相等时就会沸腾，此时气液两相平衡，所对应的温度为沸点 (T)。完全互溶的双组分液体混合物的沸点不仅与外压有关，还会随其组成 (x) 改变而变化。在恒定外压下，完全互溶的双组分液体气液两相达到平衡时，表示混合液体沸点及两相组成关系的相图称为沸点-成分图 (T - x 图)，即蒸馏曲线。

完全互溶的双组分液体的 T - x 图可分为三类：(1) 对于理想系统或具有一般正偏差、一般负偏差的系统，其溶液沸点介于两纯物质沸点之间 (图 1a 所示)；(2) 各组分对拉乌尔定律发生最大负偏差的系统，其溶液有最高沸点 (图 1b 所示)；各组分对拉乌尔定律发生最大正偏差的系统，其溶液有最低沸点 (图 1c 所示)。

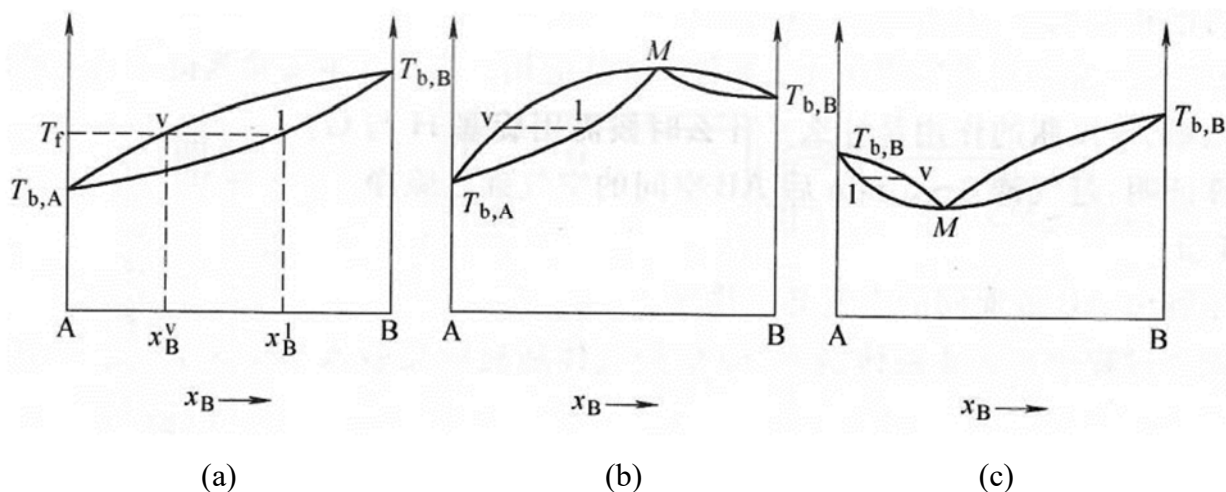


图 1 沸点组成图

为了绘制蒸馏曲线，需要在气液两相达到平衡后，同时测定气相组成，液相组成，以及混合溶液的沸点，见图 1a。与沸点 T_f 对应的气相组成是气相线上 v 点对应的组成 x_B^v ，液相组成是液相线上 l 点对应的组成 x_B^l 。测定出整个浓度范围内不同组成溶液气、液相的平衡后的

沸点和组成，就可绘出蒸馏曲线 $T-x$ 图。

气液两相的组成可以根据相对密度或其他方法测定，本实验中，根据完全互溶的二组分混合液体的折光率随其组成而变，采用阿贝折光仪来测定折光率分析液相和气相的组成，首先测出在一定的温度下一系列已知组成的二组分混合液的折光率，绘出折光率-组成的标准曲线，然后通过测定折光率，从工作曲线上确定相应的组成。

本实验采用简单的蒸馏装置，如图 2 所示，电阻丝被直接放入溶液中加热，以减少过热现象（防止暴沸）。蒸馏瓶上的冷凝管使平衡时气相样品凝集在下面的小室内，然后从中取样分析气相成分。

三、仪器试剂

仪器

蒸馏装置一套；1/10 温度计一支；调压变压器一台；阿贝折光仪一台；长、短胶头滴管数支；放大镜一个（读温度时用）

试剂

丙醇—乙醇标准液一套（用于测定标准曲线）；乙醇—丙醇混合液（用于测沸点及气—液相组成用）。

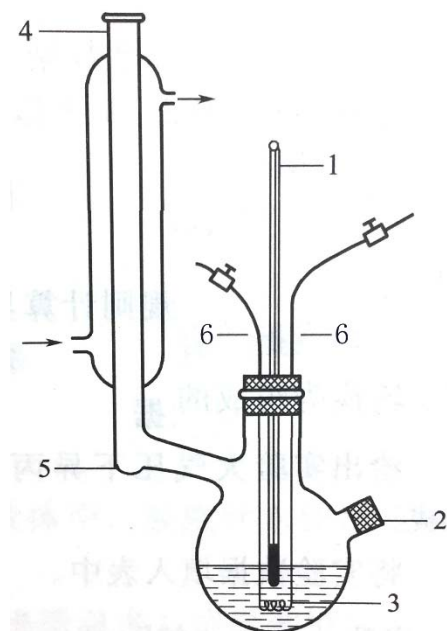


图 2 沸点测定仪

1. 温度计；2. 加液口；3. 电热丝；4. 冷凝管；5. 气相取样口；6. 电极

四、实验步骤

1. 测定标准液含丙醇量 0%、20%、40%、60%、80%、100% 的折光率，绘制折光率-组成的标准曲线。
2. 将蒸馏装置按图 2 安装好，将电阻丝对应电极与调压变压器接好。
3. 用已安装好的蒸馏装置测定丙醇含量约 10% 的乙醇-丙醇混合液的沸点及气液平衡时气相、液相样品的折光率。具体操作如下：

（1）加待测液体：在干燥的蒸馏瓶中加入适量的试液（从侧面加液口加入），液面约在支管口下 1 cm（不超过瓶体积的 2/3），塞好瓶盖。

（2）测沸点：先接通冷凝水，然后接通电源，缓缓旋转调节器转盘，调节电压加热至溶液微沸腾（注意：电阻丝施加最高电压不超过 30 V）。当沸腾温度恒定 1~2 分钟后，记下温度计读数，即为混合液沸点，然后将变压器电压调到零，拔下电源插头。

（3）测气相、液相折光率：用短滴管从液相取样口（加液口）取出一定量试液，冷却至室温后测其折光率，记下数值；然后再用长滴管从气相取样口取出冷凝后的气相液体，测折光率并记下数值。测完后应把试液倒回原瓶，不要和其他瓶内的溶液混淆。

注意：整个操作过程中，不要取出电阻丝和温度计，电阻丝两端以及电阻丝和温度计之间不要接触。

（4）按照上面的操作方法，将所提供的其他浓度的乙醇-丙醇混合待测试液依次进行测试。

（5）全部测定完毕后，关闭电源及水源。

五、数据处理

1. 根据乙醇-丙醇标准混合液所测得的折光率作出折光率-组成的标准曲线。
2. 根据测得的乙醇-丙醇混合待测液的折光率，通过上面得到的折光率-组成的标准曲线求出相应的气相、液相的组成。
3. 绘制蒸馏曲线：以横坐标为组成，纵坐标为沸点温度，绘出丙醇含量在 0 - 100% 范围的气相线及液相线。

六、预习思考题

1. 在一定压力下，完全互溶的双组分液体气液两相达平衡时，沸点恒定吗？为什么？
2. 蒸馏时，如何判断气相液相达到平衡状态？

3. 每次加入蒸馏瓶中的待测液量是否需要精确计量？为什么？
4. 收集气相冷凝槽的大小对实验结果有无影响？
5. 测量纯乙醇和丙醇的沸点时为什么要求蒸馏瓶必须是干的，而混合液沸点和组成时则可不必将原先附在瓶壁上的混合液绝对弄干？
6. 本实验中，为什么做乙醇-丙醇混合标准溶液的折光率-组成标准曲线？
7. 测量完样品后，应打开棱镜，如何处理测量过的溶液，以便准确测量下一个样品，为什么？

七、实验记录

标准液折光率

室温：

丙醇体积%	0	20	40	60	80	100
折光率						

实验液折光率

室温：

参考浓度 (约%)							
沸点 / °C							
气相	折光率						
	丙醇 %						
液相	折光率						
	丙醇 %						

附：折光仪

阿贝折光仪是实验室常用来测量折光率的仪器，具有测量液体物质试液用量少，操作方便，读数准确的优点。

折光仪的外形和内部构造如图 3、图 4 所示：5, 6 是两个高折射率玻璃制成的直角棱镜，两棱镜间留有微小的缝隙，用来容纳待测液体。此两个棱镜可以一起转动，棱镜 6 可以向下张开。观测筒筒内有一凸透镜，一目镜和一个交叉法线的圆片。当转动棱镜时，此目镜也相对于刻度线转动。

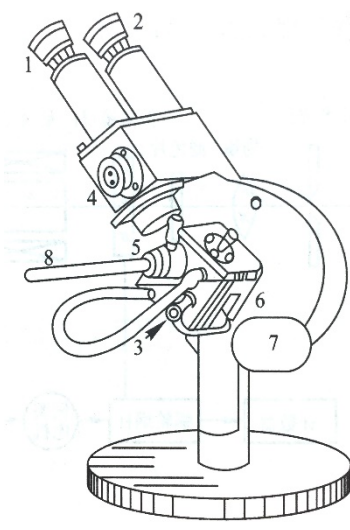


图 3 阿贝折射仪

- 1. 目镜；2. 放大镜；3. 恒温水接头；4. 消色补偿器；5,6. 棱镜；7. 反光镜；8. 温度计

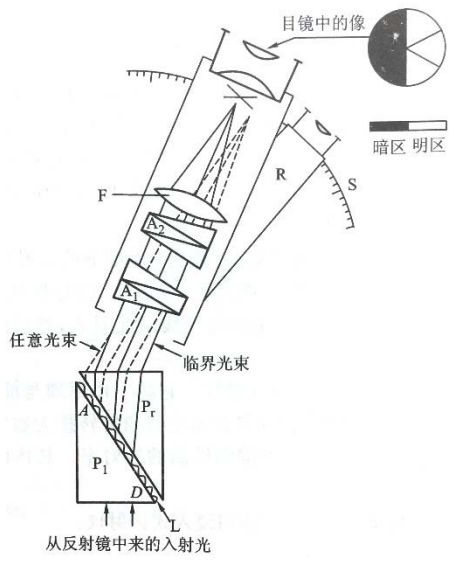


图 4 折射仪光程示意图

- P_r 折射棱镜； P_1 辅助棱镜； A_1, A_2 阿密西棱镜；F 聚焦棱镜；L 液体层；R 转动臂；S 标尺

测量原理如下：图 4 绘出了光程示意图，由图 3 反光镜反射来的入射光进入棱镜 6，此棱镜表面为毛玻璃面，入射光在毛玻璃面 AD 上发生漫射，并以各个方向通过两棱镜中间待测液层而进入折射棱镜 P_r 中，此镜面为一光滑面。根据折射定理，当光由光疏媒质（待测液）进入光密媒质（折射棱镜 P_r ）时，折射角小于入射角，故各个方向的光均可在折射棱镜 P_r 面发生折射而进入折射棱镜 P_r ，当入射角最大（ 90^0 ）时，折射角也最大，即为临界角。可见，对棱镜面 AD 上的一点来说，当光在 $0 \sim 90^0$ 范围内入射时，只有临界角以内才有折射光，而临界角以外则没有折射光，所以漫射光透过液层在 AD 面折射时，只有临界角以内角度的光进入折射棱镜 P_r 。折射光穿过空气经过凸透镜后，即显出一明暗界线，这时调转两棱镜旋转旋钮，可以使这一界线落在交叉法线的交点处，这就是我们从观察镜中看到的明暗分明的现

象。此时我们就可以直接读出扇形规上待测液体的折光率。

液体不同，临界角不同，使明暗界线落于交叉法线交点时两棱镜转动的位置不一样，因而，折光率的读数也不一样。

本实验中使用的是 WYA-2S 数显阿贝折射仪。下面具体介绍 WYA-2S 数显阿贝折射仪的仪器构造及使用方法。

仪器构造

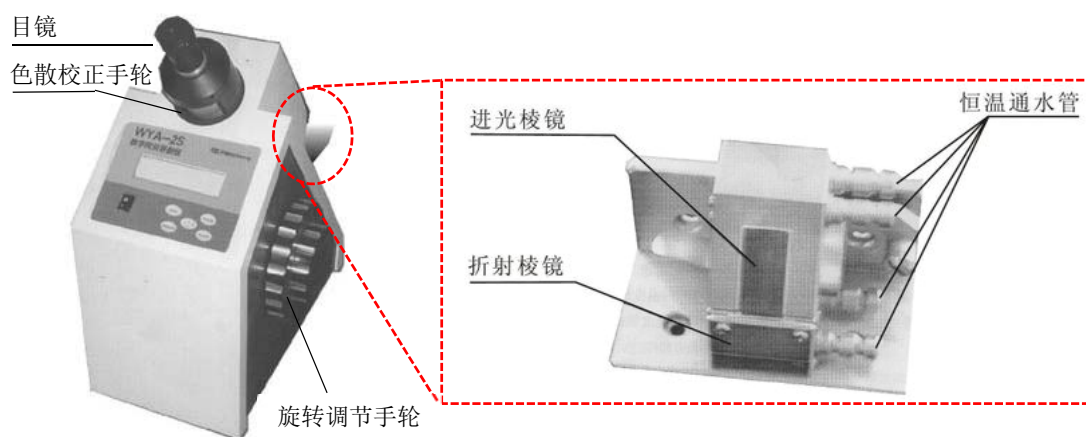


图 5 WYA-2S 数显阿贝折射仪

操作步骤及使用方法

1. 按下“POWER”波形电源开关，聚光照明部件中照明灯亮，同时显示窗显示 00000。有时先显示“一”，数秒后显示 00000。
2. 打开折射棱镜部件，移动擦镜纸，这张擦镜纸是仪器不使用时放在两棱镜之间，防止在关上棱镜时，可能留在棱镜上细小硬粒弄坏棱镜工作表面。擦镜纸只需用单层。
3. 检查上、下棱镜面，并用酒精小心清洁其表面。测定每一个样品以后也要仔细清洁两块棱镜表面，因为留在棱镜上少量的原来样品将影响下一个样品的测量准确度。
4. 将被测样品放在下面的折射棱镜的工作表面上。如样品为液体，可用干净滴管吸 1-2 滴液体样品放在棱镜工作表面上，然后将上面的进光棱镜盖上。
5. 旋转聚光照明部件的转臂和聚光镜筒使上面的进光棱镜的进光表面得到均匀照明。
6. 通过目镜观察视场，同时旋转调节手轮，使明暗分界线落在交叉线视场中。如从目镜中看

到视场是暗的，可将调节手轮逆时针旋转。看到视场是明亮的，则将调节手轮顺时针旋转。明亮区域是在视场的顶部。在明亮视场情况下可旋转目镜，调节视度看清晰交叉线。

7. 旋转目镜方缺口里的色散校正手轮，同时调节聚光镜位置，使视场中明暗两部分具有良好的反差和明暗分界线具有最小的色散。

8. 旋转调节手轮，使明暗分界线准确对准交叉线的交点，最终视场内呈现一个清晰的明暗临界线，如下图 6。

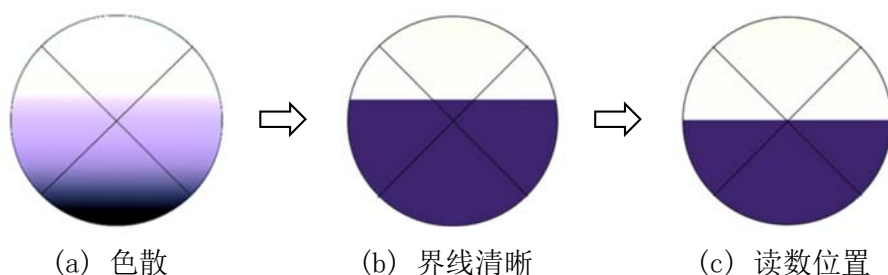


图 6 目镜成像调节显示图

9. 按“READ”读数显示键，显示窗中 00000 消失，显示“—”数秒后“—”消失，显示被测样品的折射率。当选定测量方式为“BX-TC”或“BX”时如果调节手轮旋转超出锤度测量范围（0 — 95%），按“READ”后，显示窗将显示“.”。

10. 检测样品温度，可按“TEMP”温度显示键，显示窗将显示样品温度。除了按“READ”键后，显示窗显示“—”时，按“TEMP”键无效，在其它情况下都可以对样品进行温度检测。

11. 由于眼睛在判断临界线是否处于准丝点交点上时，容易疲劳，为减少偶然误差，应转动手柄，重复测定三次，三个读数相差不能大于 0.0002，然后取其平均值。试样的成分对折光率的影响是极其灵敏的，由于玷污或试样中易挥发组分的蒸发，致使试样组分发生微小的改变，会导致读数不准，因此测一个试样须应重复取三次样，测定这三个样品的数据，再取其平均值。

12. 样品测量结束后，必须用酒精或水（样品为糖溶液时）进行小心清洁。

13. 本仪器折射棱镜中有通恒温水结构，如需测定样品在某一特定温度下的折射率，仪器可外接恒温器，将温度调节到你所需温度再进行测量。

注意：

开闭镜要小心，特别要注意保护棱镜面，在用滴管滴加液体时，不要使管口碰及镜面，以免镜面损坏。