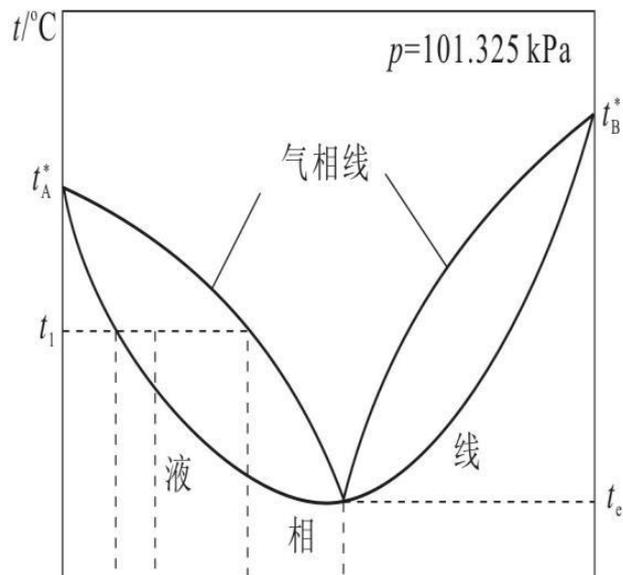


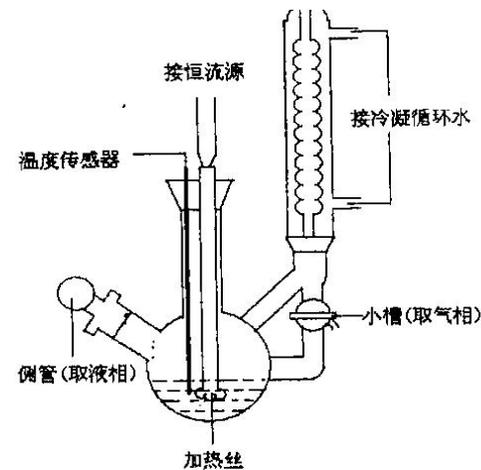


化学与环境学院

双液系气-液平衡相图绘制



主讲教师：马国正



化学与环境学院，物理化学研究所



实验目的

- (1) 用回流冷凝法测定沸点时气相与液相的组成，绘制双液系相图。并找出恒沸点混合物的组成及恒沸点的温度。
- (2) 掌握测定双组分液体的沸点及正常沸点的测定方法。
- (3) 了解阿贝折光仪的构造原理，熟悉掌握阿贝折光仪的使用方法。



实验原理

- ① 沸点的定义
 - ✓ 双液系的沸点
- ② 理想二组分系统的拉乌尔定律
 - ✓ 负偏差，T-x相图有最低恒沸点
- ③ 回流冷凝法保持气液相对量不变，测定双液系沸点
- ④ 通过阿贝折射计测定其液相折射率确定气液相平衡时的组成
- ⑤ 通过双液系气液平衡时的组成对校正后的沸点作图，得到在1atm下乙醇-乙酸乙酯气液平衡相图



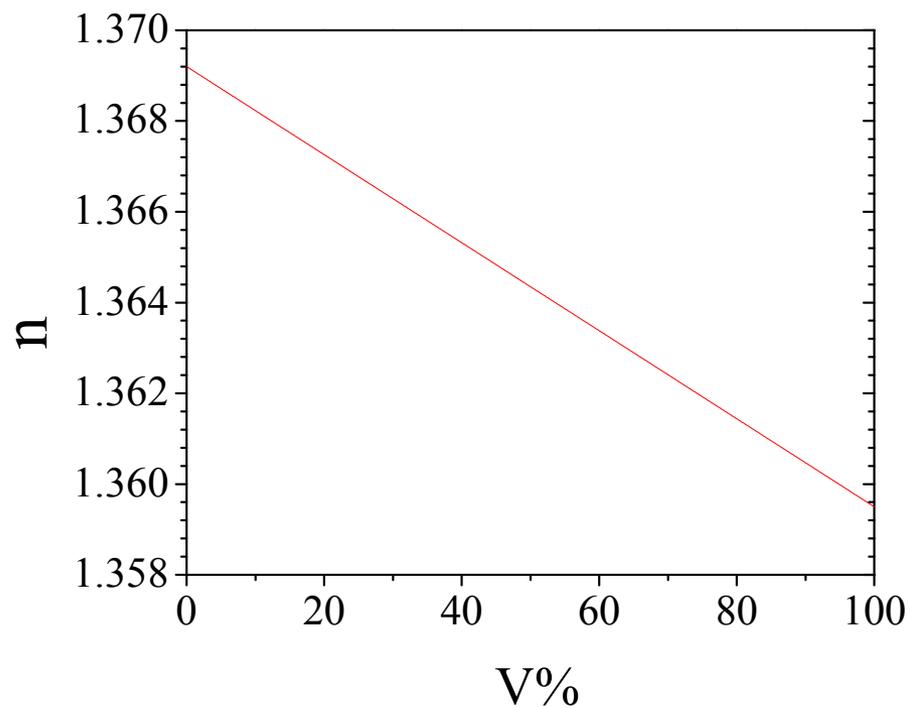
实验步骤

- ①折射率-体积分数工作曲线
- 取几滴纯乙醇、纯乙酸乙酯分别测定其折射率，两点作n-V直线图。
- ②折射率-摩尔分数工作曲线
- 将步骤①n-V直线图转换成n-x图。
- ③沸点测定、平衡气-液相组成测定
- a) 样品I-VI分别为：乙醇体积分数5%、15%、22%、38%、50%、90%
- b) 取样品I加入沸点仪中，液面在水银温度计水银柱中部（约20mL），打开冷凝水，接上电源（13-15V），加热样品I至沸腾，回流最初的气相冷凝液一次。
- c) 待温度恒定后，断电，快速收集气液平衡相1-2mL。将收集管置于室温水浴中5分钟后，立刻测定折射率。
- d) 记录步骤中的恒定沸点温度、环境温度、室温水浴温度值
- e) 取样品II-VI重复步骤b-d。



数据处理

乙醇-乙酸乙酯溶液的折射率-体积百分比工作曲线的绘制)



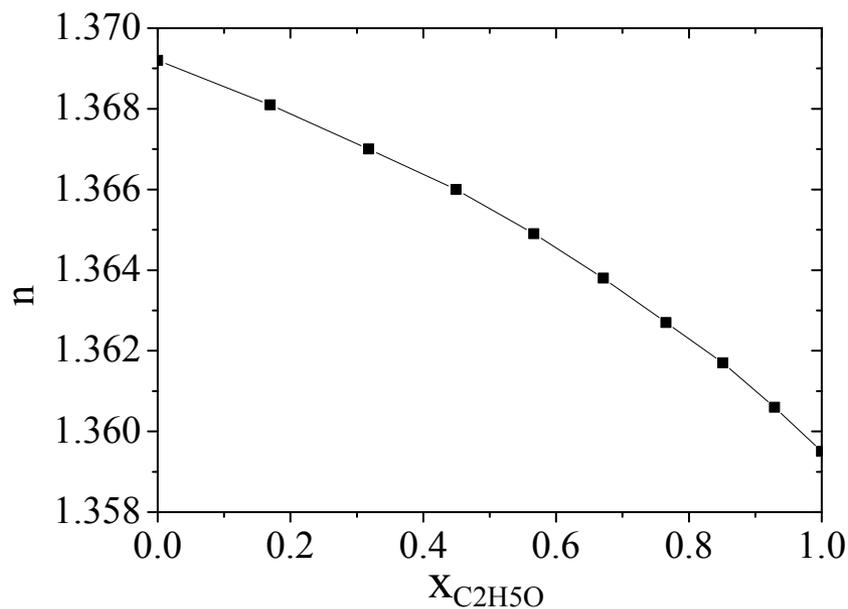


数据处理

■ 乙醇乙酸乙酯折射率-摩尔分数工作曲线的绘制

名称	密度 ρ /(g·mL ⁻¹)	相对分子质量 M /(g·mol ⁻¹)
乙醇	0.7893	46.07
乙酸乙酯	0.9245	88.12

$$X_B = \frac{\frac{V_{\text{乙醇}} \rho_{\text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}}}{\frac{V_{\text{乙醇}} \rho_{\text{乙醇}}}{M_{\text{乙醇}}} + \frac{V_{\text{乙酸乙酯}} \rho_{\text{乙酸乙酯}}}{M_{\text{乙酸乙酯}}}}$$





数据处理

■ 双液系气-液平衡相图的绘制

□ (1) 露茎校正 $\Delta t_{\text{露茎}} = Kh(t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$

□ (2) 压力校正 $\Delta T_{\text{压}} = \frac{RT_{\text{沸}}}{21} \times \frac{\Delta p}{p} = \frac{T_{\text{沸}}}{10} \times \frac{760-p}{760}$

$$t_{\text{正常}} = \Delta t_{\text{露茎}} + \Delta T_{\text{压}}$$



数据处理

■ 双液系气液平衡相图数据记录表

室温: _____

大气压: _____

实验编号		5%	10%	15%	22%	38%	50%	70%	90%
观测温度计读数 ($t_{观}$)									
环境温度计读数 ($t_{环}$)									
露茎校正温度 ($\Delta t_{露茎}$)									
压力校正温度 ($\Delta t_{压力}$)									
溶液正常沸点 ($t_{正常}$)									
气相冷凝液	折射率								
	组 成								
液相	折射率								
	组 成								



参考数据

- （溶剂手册第五版，程能林编著，化学工业出版社，2007.11），乙醇乙酸乙酯双液系的共沸点为 71.8°C ，恒沸组成为乙醇31%，乙酸乙酯69%（质量分数）。



思考题

(1)若蒸馏时仪器保温条件欠佳，在气相到达气体收集小槽之前，沸点较高的组分会发生部分冷凝，则T-x图将怎样变化？

使得收集的气相冷凝液中高沸点组分含量偏低，低沸点组分含量偏高；相图气相线向高沸点方向移动。



思考题

(2) 沸点测定仪的设计应注意哪些？

- ◆ 若收集气相冷凝液的小槽容积过大，则产生分馏效应，若过小，则取样较少造成测量困难。
- ◆ 连接冷凝与圆底烧瓶之间的连接管若过短，则沸腾的液体有可能溅入小槽；若过长，则造成保温效果不好，高沸点的组分会发生部分冷凝。
- ◆ 电热丝通过外接稳压电源浸入溶液中加热，可防止产生过热和暴沸。
- ◆ 圆底烧瓶大小适中，过大会造成保温效果欠佳，过小则加热沸腾不易。



思考题

(3)平衡时，气液两相温度应不应该一样？实际是否一样？怎样防止有温度的差异？

气液平衡两相，根据相率，自由度为1，温度恒定；实际测定中，可能由于保温效果、分馏效应以及冷凝效果等的影响，气液相温度会有差异。

加液量液面位于温度计水银的一半处；加热丝浸入液面以下，不要紧靠水银柱；收集适量的气相冷凝液减弱分馏效应，合理的设计沸点仪减弱保温不良和冷凝不好的影响。

(4)温度计水银球一半浸入溶液中，一半露在蒸汽中有哪些优点？

气液相组成整个系统，可以准确的测定气液平衡时的温度。



思考题

(5)样品混合液测定时，可以粗略配制不同乙醇体积分数的溶液，为什么？

根据相率，双液系自由度为1，沸点和双组分组成仅有一个可以自由变化，组成一定，沸点一定，反之亦然。本实验旨在测定相图的大概形状，双液系有微小浓度变化，其沸点依然跟随变化，不会影响相图的轮廓。

(6)分析产生分馏,冷凝效果不好或变压器调至过大，体系过热，相图如何变化。

分馏效应导致高沸点组分部分回流，造成气相冷凝液高沸点组成偏小，相图气相线向低沸点方向移动。

冷凝效果不好，高沸点组分更易跑到气相冷凝液中，造成平衡气相高沸点组成偏大，相图气相线向高沸点方向移动；变压器调制过大，沸腾剧烈，高沸点组分来不及冷凝，更多地跑到气相收集区。

体系过热时，气液平衡相沸点偏高，造成相图整体上移。



思考题

(7)为什么工业上常产生**95%**酒精?只用精馏的方法能否获得无水酒精?

因为**95%**酒精属于水乙醇双液系的最低恒沸点混合物,精馏时,当乙醇初始浓度低于**95%**时,得到恒沸点混合物。要想获得无水乙醇,必须使乙醇的初始浓度高于**95%**才能通过精馏获得无水乙醇。



参考文献

- 1, 《物理化学实验》，何广平等编著，化学工业出版社，2007.12
- 2, 《物理化学实验》第三版，复旦大学等编，高等教育出版社，2004.6
- 3, LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, James G. Speight, Ph.D.CD&W Inc.,Laramie, Wyoming, Sixteenth Edition, MCGRAW-HILL Company
- 4, 溶剂手册第五版，程能林编著，化学工业出版社，2007.11