

双液系气-液平衡相图绘制

作者：林思丽、欧阳欣怡，李敏，郑淑华

指导老师：马国正

一、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^{28} - v 直线图。

②折射率-摩尔分数工作曲线

将步骤① n^{28} - v 直线图转换成 n^{28} - 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。

二、数据处理

1、乙醇-乙酸乙酯溶液的折射率-体积百分比工作曲线的绘制

室温 28℃时，用阿贝折射仪测试得出：乙醇折射率为 1.3595；乙酸乙酯折射率为 1.3692。

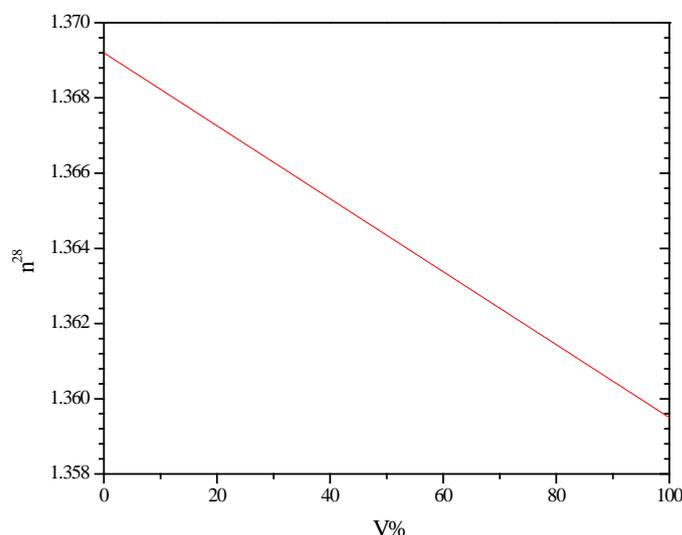


图 1 乙醇-乙酸乙酯溶液折射率-体积百分比曲线（室温 28℃，大气压 1020.5 hPa）

2、乙醇-乙酸乙酯折射率-摩尔分数工作曲线的绘制

经查资料（LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, James G. Speight, Ph.D. CD&W Inc., Laramie, Wyoming, Sixteenth Edition, MCGRAW-HILL Company），乙醇、乙酸乙酯的密度和分子量参数如表 1 所示。

表 1 乙醇和乙酸乙酯的密度、分子量参数表

名称	密度 $\rho / (\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	相对分子质量 $M / (\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})$
乙醇	0.7893	46.07
乙酸乙酯	0.9245	88.12

在图 1 的工作曲线上任意选取 10 个点，采用如下公式，将对应点的体积分数换算成摩尔分数，如表 2 所示。

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

表 2 乙醇-乙酸乙酯双液系中乙醇体积分数换算摩尔分数表

编号	乙醇体积分数 V/%	乙醇摩尔分数 x_B	折射率/ n^{28}
1	0	0	1.3692
2	11.1111	0.1695	1.3681
3	22.2222	0.3181	1.3670
4	33.3333	0.4495	1.3660
5	44.4444	0.5664	1.3649
6	55.5556	0.6712	1.3638
7	66.6667	0.7656	1.3627
8	77.7778	0.8511	1.3617
9	88.8889	0.9289	1.3606
10	100	1	1.3595

附: origin 8:

1. 直线提取数字: Analysis---mathematics---"Interpolate/Extrapolate"---Open Dialog---"Number of Points"
2. 设置有效数字位数: tools→options→Numeric Format→Number of digits

然后根据表 2 数据, 多元线性拟合出图 2 曲线, 即为双液系折射率对摩尔分数图。

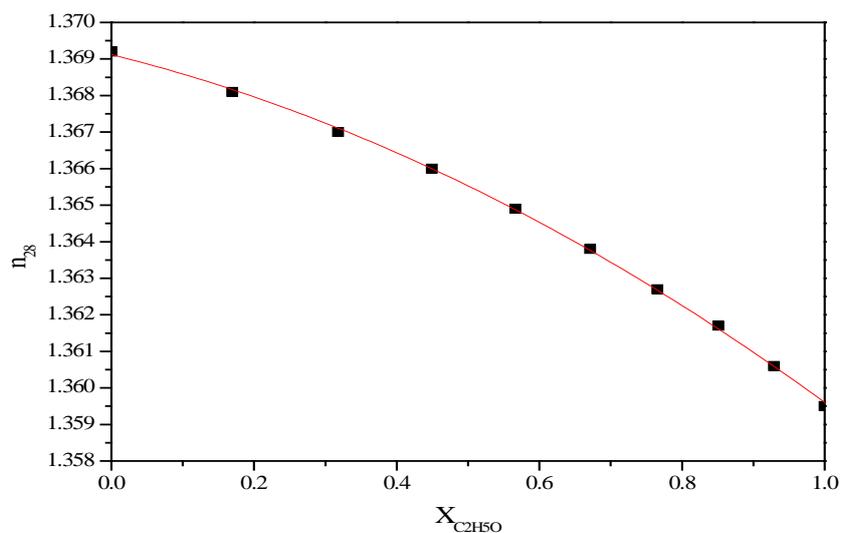


图 2 乙醇-乙酸乙酯溶液折射率-摩尔分数曲线 (室温 28 °C, 大气压 1020.5 hPa)

多元线性拟合所得公式为: $y=1.3691-0.004x-0.004x^2$, $R^2=0.9994$

附:

Model	Polynomial		
Equation	$y = \text{Intercept} + \frac{B1 * x^1}{1 + B2 * x^2}$		
Weight	No Weighting		
Residual Sum of Squares	4.2931E- 8		
Adj. R- Square	0.9994		
		Value	Standard Error
B	Intercept	1.3691	6.7573E- 5
	B1	- 0.004	2.9414E- 4
	B2	- 0.004	2.7592E- 4

3、双液系气-液平衡相图的绘制

(1) 露茎校正

$$\Delta t_{\text{露茎}} = Kh(t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$$

式中, $K=0.00016$, 是水银对玻璃的相对膨胀系数; h 为露出于被测体系之外的水银柱长度, 称露茎高度, 以温度差值表示; $t_{\text{观}}$ 为测量温度计上的读数; $t_{\text{环}}$ 为环境温度。

(2) 压力校正

$$\Delta T_{\text{压}} = \frac{RT_{\text{沸}}}{21} \times \frac{\Delta p}{p} = \frac{T_{\text{沸}}}{10} \times \frac{760 - p}{760}$$

式中, ΔT 是沸点的压力校正值; $T_{\text{沸}}$ 是溶液的沸点(均用热力学温度表示); p 是测定时的大气压, mmHg (1mmHg=133.32Pa)。若用摄氏温标, $\Delta t_{\text{压}}$ 表示沸点的压力校正值, 则 $\Delta t_{\text{压}} = \Delta T$, 由此, 在 1atm (1atm=101325Pa) 下的溶液正常沸点为

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

表 3 双液系气液平衡相图数据记录表
(室温: 28°C 大气压: 1020.5hPa)

项目	实验编号						
	5%	15%	22%	38%	50%	90%	
观测温度计读数 ($t_{\text{观}}$) / °C	75.50	73.57	72.90	72.60	73.10	75.10	
环境温度计读数 ($t_{\text{环}}$) / °C	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00	28.00	
露出于被测体系 之外的水银柱长 度 h / °C	68.80	66.57	65.90	66.20	66.40	68.40	
露茎校正温度 ($\Delta_{\text{露茎}}$) / °C	0.52	0.48	0.48	0.47	0.48	0.52	
压力校正温度 ($\Delta_{\text{压力}}$) / °C	-0.25	-0.25	-0.25	-0.25	-0.25	-0.25	
溶液正常沸点 ($t_{\text{正常}}$) / °C	75.77	73.80	73.13	72.82	73.33	75.37	
气相冷 凝液	折射率	1.3679	1.3668	1.3659	1.3654	1.3646	1.3634
	$X_{\text{乙醇}}$	0.2094	0.3563	0.4602	0.5134	0.5933	0.7034
液相冷 凝液	折射率	1.3687	1.3678	1.3672	1.3654	1.3631	1.3603
	$X_{\text{乙醇}}$	0.0804	0.2239	0.3059	0.5134	0.7294	0.9501

注: 表 3 中平衡气液相折射率对应的乙醇摩尔分数由图 2 所得。

经查资料 (LANGE'S HANDBOOK OF CHEMISTRY, James G. Speight, Ph.D. CD&W Inc., Laramie, Wyoming, Sixteenth Edition, MCGRAW-HILL Company), 乙醇、乙酸乙酯的在 1atm 下的沸点分别为 78.40°C 和 77.1°C。

由以上数据, 可得乙醇乙酸乙酯双液系组成和沸点相对应的基本数据如下表 4 所示。由表 4 数据即可作出乙醇乙酸乙酯双液系在 1atm 下的气液平衡相图, 如下图 3 所示。

表 4 乙醇乙酸乙酯气液平衡时沸点和相对应的组成表

平衡气相 $y_{\text{乙醇}}$	双液系沸点($^{\circ}\text{C}$)	平衡液相 $x_{\text{乙醇}}$	双液系沸点($^{\circ}\text{C}$)
0	77.1	0	77.1
0.2094	75.77	0.0804	75.77
0.3563	73.8	0.2239	73.8
0.4602	73.13	0.3059	73.13
0.5134	72.82	0.5134	72.82
0.5933	73.33	0.7294	73.33
0.7034	75.37	0.9501	75.37
1	78.4	1	78.4

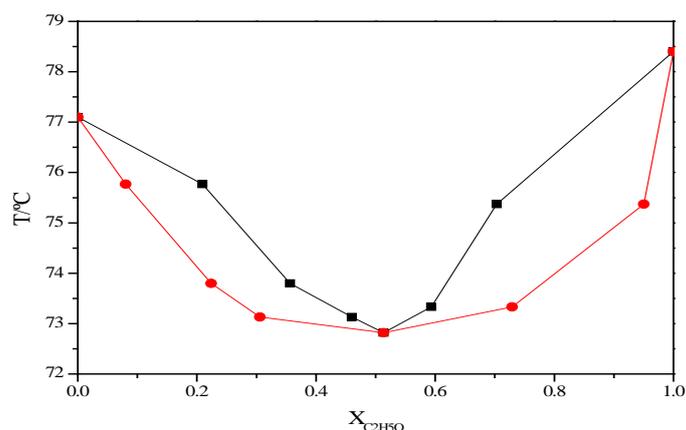


图 3 乙醇乙酸乙酯双液系气液平衡相图 (1atm)

根据图 3 相图可知乙醇乙酸乙酯双液系气液平衡时存在一个最低恒沸点, 温度为 72.82°C ; 恒沸组成为 $x_{\text{乙醇}}=0.5134$:

经查资料(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)。

总而言之, 本实验绘制的乙醇乙酸乙酯双液系相图如图 3 所示, 其最低恒沸点如表 5 所示。

表 5 乙醇乙酸乙酯双液系的共沸情况表

名称	恒沸点/ $^{\circ}\text{C}$ (实验值)	恒沸组成 摩尔分数 (实验 值)	恒沸点 $^{\circ}\text{C}$ (标准 值)	恒沸组成 质量分数 (标准 值)	恒沸组成 摩尔分数 (标准 值)
乙醇	72.82	0.5134	71.8	31%	0.4658
乙酸乙酯		0.4866		69%	0.5342

本实验所测得的乙醇乙酸乙酯双液系相图轮廓清晰，符合相图相率理论，有一个最低恒沸点。但恒沸点的温度偏高约 1°C ，而恒沸点的组成变差较大，这可能有以下的因素造成：

(1) 乙醇、乙酸乙酯未经过纯化处理，可能由于杂质的存在造成二元相图的偏差。

(2) 实验测量误差。由于测折射率需要有恒温系统，但本实验采用自来水浴恒温，温度会有所变化，而且，阿贝折射计度数没有经过误差校正，最终测定的折射率有偏差，又造成双液系平衡时气液相组成的偏差。

(3) 沸点测量不够准确。温度计未经过校正，造成测量温度的偏差；在收集气液平衡相样品时可能由于加热丝的位置、沸腾剧烈、沸点仪的设计等原因会有过热、分馏、保温不良或者冷凝效果不好等的影响，对平衡的气液相组成造成很大影响。

(4) 操作误差。阿贝折射计使用不够熟练，样品挥发量大；温度没有恒定就收集气液平衡相；沸腾过于剧烈；其他错误。

三、提问及思考：

(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。

(2) 沸点测定仪的设计应注意哪些？

- a) 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。
- b) 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。
- c) 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。
- d) 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。

(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。

(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，相图气相线向高沸点方向移动。

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，相图气相线向低沸点方向移动；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。

(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。

四、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