

实验七 双液系气液相图

一、实验目的

1. 掌握双液系气液相图的绘制方法,确定其恒沸组成及恒沸温度。
2. 了解阿贝折射仪的原理,学会其使用方法。

二、实验原理

在一定外压下,两种完全互溶的挥发性液态组分 A 和 B 构成的混合物,处于气液两相平衡时,其气液两相的组成通常情况下并不相同。表示混合物的沸点与组成的关系($T-x$)的几何图形称为相图。根据组分的蒸气压对拉乌尔(Raoult)定律($p_B = p_B^* x_B$)的偏差情况,双液系气液平衡系统的沸点-组成图可分为以下三种类型:(1)混合物的沸点介于两纯组分沸点之间(图 7-1);(2)混合物存在最低恒沸点(图 7-2);(3)混合物存在最高恒沸点(图 7-3)。

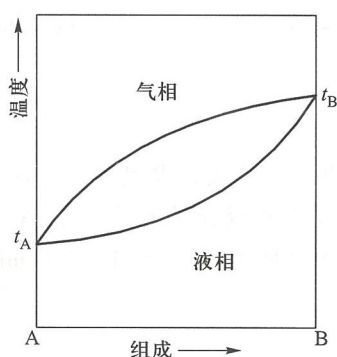


图 7-1 沸点介于两纯组分沸点之间

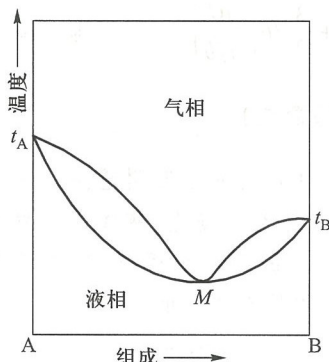


图 7-2 具有最低恒沸点

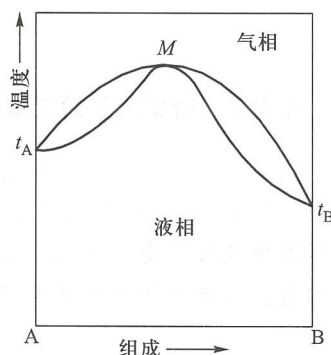


图 7-3 具有最高恒沸点

对(2)、(3)类系统,统称为具有恒沸点的双液系。图中最低或最高恒沸点即为恒沸温度,恒沸温度所对应的组成为恒沸组成。具有恒沸点双液系与(1)类的区别在于,系统处于恒沸点时气、液两相组成相同,因而不能像(1)类那样通过精馏而使双液系的两种组分完全分离。对(2)、(3)类系统的混合物进行精馏只能得到某一纯组分和恒沸混合物。异丙醇-环己烷系统即属于具有最低恒沸点的双液系。

绘制沸点-组成图,可采取多种方法。例如取该系统不同组成的混合液,用化学分析方法分析沸腾时的气、液相组成,从而绘制出完整的相图。可以想象,对于不同的系统要用不同的化学分析方法来确定其组成,这种方法是很繁杂的。特别是对于一些系统还无法建立起精确、有效的化学分析方法,其相图的绘制就更为困难。物理学的方法为物理化学的实验手段提供了方便的条件,如光学方法。在本实验中的折射率的测定,就是一种间接获取组成的办法。它具有简捷、准确的特点。

本实验就是利用回流及物理分析的方法来绘制相图。取不同组成的混合液在沸点测定仪中回流,测定其沸点及气、液相组成。沸点数据可直接由温度计获得;气、液相组成可通过测其折射率,然后由组成-折射率的关系曲线最后确定。

三、仪器和试剂

沸点测定仪 1 套;阿贝折射仪(包括恒温装置)1 套;移液管(1 mL)1 支;移液管(10 mL)1 支;移液管(25 mL)1 支;吸管 2 支;调压变压器(1 kVA)1 台;温度计(50 ~ 100 °C, 1/10)1 支。

异丙醇(A R);环己烷(A R)。

四、操作步骤

1. 已知浓度混合液折射率的测定

取异丙醇和环己烷,以及环己烷摩尔分数分别 0.2、0.4、0.6、0.8 四种组成的混合液,在 25°C 下,逐次用阿贝折射仪测定其折射率,并绘制组成-折射率的关系曲线。

2. 混合液沸点及气、液相组成的测定

(1) 取 25 mL 异丙醇置于沸点测定仪的蒸馏瓶内。按图 7-4 连接好线路,打开回流冷却水,通电并调节变压器使液体加热至沸腾,回流并观察温度计的变化,待温度恒定,记下沸腾温度。然后,将调压变压器调至零处,停止加热。充分冷却后,用吸管分别从冷凝管上端的分馏液取样口及加液口取样,用阿贝折射仪(阿贝折射仪的构造及使用方法见本实验的附录)分别测定气相冷凝液和液相的折射率。按上述操作步骤分别测定加入环己烷为 1 mL、2 mL、3 mL、4 mL、5 mL、10 mL 时各液体的沸点及气相冷凝液和液相的折射率。

(2) 将蒸馏瓶内的混合液倒入回收瓶中,并用环己烷清洗蒸馏瓶。然后取 25 mL 环己烷注入蒸馏瓶内,按(1)的操作步骤进行。以后分别加入异丙醇 0.2 mL、0.3 mL、0.5 mL、1 mL、4 mL、5 mL,测定其沸点及气相冷凝液和液相的折射率。

具有最低恒沸点的完全互溶双液系统还有很多,除了上面介绍的异丙醇-环己烷系统外,再介绍一个乙醇-环己烷系统。实验中两个系统的工作曲线(组成-折射率曲线)及 $T-x$ 图的绘制方法完全相同,只是样品的加入量有所区别,现介绍如下:

左半分支:先加入 25 mL 乙醇,然后依次加入环己烷 1 mL、1.5 mL、2 mL、3 mL、5 mL、17 mL。

右半分支:先加入 25 mL 环己烷,然后依次加入乙醇 0.1 mL、0.2 mL、0.3 mL、0.4 mL、1 mL、5 mL。

五、数据记录和处理

将实验数据记录于表 7-1 和表 7-2 中。

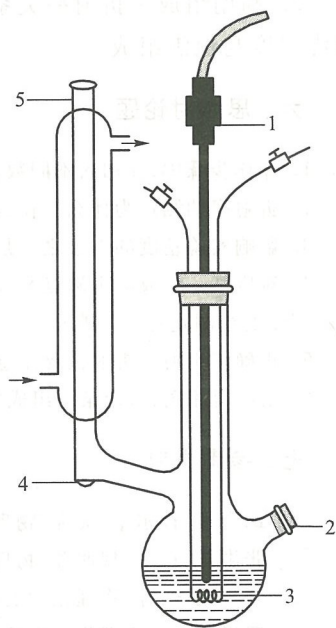


图 7-4 沸点测定仪

1—温度传感器;2—加液口;3—电热丝;
4—分馏液;5—分馏液取样口

表 7-1 异丙醇-环己烷已知组成混合液 25℃时的折射率

环己烷的摩尔分数	0	0.2	0.4	0.6	0.8	1
折 射 率						

表 7-2 混合液沸点、折射率及组成

混合液沸点		
气相冷凝液	折 射 率	
	组 成	
液 相	折 射 率	
	组 成	
恒沸温度:		恒沸组成:
		大气压力:

1. 由表 7-1 中的数据绘制 25℃时的组成-折射率关系曲线。

2. 利用组成-折射率关系曲线所确定的气、液相组成,并绘制沸点-组成图,确定该系统的恒沸温度与恒沸组成。

六、思考讨论题

1. 操作步骤中,在加入不同数量的各组分时,如发生了微小的偏差,对相图的绘制有无影响?为什么?
2. 折射率的测定为什么要在恒定温度下进行?
3. 影响实验精度的因素之一是回流的好坏。如何使回流进行好?它的标志是什么?
4. 对应某一组成测定沸点及气相冷凝液和液相折射率,如因某种原因缺少其中某一个数据,应如何处理?它对相图的绘制是否有影响?
5. 正确使用阿贝折射仪要注意些什么?
6. 由所得相图,讨论某一组成的混合液在简单蒸馏中的分离情况?

七、参考文献

- [1] 邱金恒,孙尔康,吴强.物理化学实验[M].北京:高等教育出版社,2010:40.
- [2] 张洪林,杜敏,魏西莲.物理化学实验[M].青岛:中国海洋大学出版社,2009:106.
- [3] 复旦大学,等.物理化学实验[M].3版.北京:高等教育出版社,2004:39.
- [4] 罗澄源,等.物理化学实验[M].3版.北京:高等教育出版社,1991:68.

附录 阿贝折射仪

折射率是物质的重要物理常数之一,借助它可了解物质的纯度、浓度及其结构。在实验室中常用阿贝折射仪来测量物质的折射率。它可测量液体物质。试液用量少,操作方便,读数准确。

一、构造原理

阿贝折射仪的外形如图 7-5 所示。

仪器的主要部分为两块高折射率的直角棱镜,将两对角线平面叠合。两棱镜间互相紧压留有微小的缝隙,待测液体在其间形成一薄层。其中一个棱镜的一面被由反射镜反射回来的光照亮。

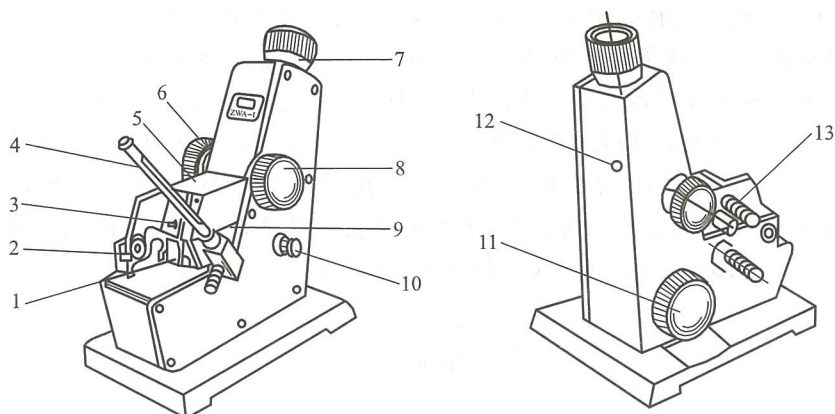


图 7-5 阿贝折射仪结构示意图

1—反射镜;2—转轴;3—遮光板;4—温度计;5—进光棱镜;6—色散调节手轮;7—目镜;8—手轮;
9—折射棱镜;10—照明刻度盘聚光镜;11—折射率刻度调节轮;12—校正螺钉;13—恒温器接头

工作原理:当一束光投在两种不同性质的介质的交界面上时发生折射现象,它遵守折射定律:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{\beta}}{n_{\alpha}} \quad (7-1)$$

式中: α 为入射角; β 为折射角; n_{α} 、 n_{β} 为交界面两侧两种介质的折射率。在一定温度下对于给定的两种介质此比值是一定的。光束从光密介质(如玻璃)进入光疏介质(如空气)时,入射角小于折射角,入射角增大时折射角也增大,但折射角不能无限增大,只能增加到 $\beta = 90^{\circ}$ 。这时入射角称为临界角。因此,只有入射角小于临界角的入射光才能进入光疏介质中。反之,若一束光由光疏介质进入光密介质时(图 7-6),入射角大于折射角。当入射角 $\alpha = 90^{\circ}$ 时,折射角为 β_0 ,故任何方向的入射光都可进入光密介质中,其折射角 $\beta \leq \beta_0$ 。

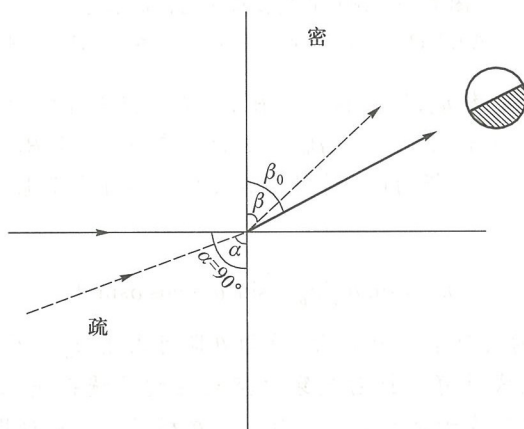


图 7-6 光的折射

阿贝折射仪是根据这个临界折射现象设计的,图 7-7 是它的镜箱构造示意图。镜箱由两个

折射率为 1.75 的玻璃直角棱镜构成,上部为基本棱镜,下部为辅助棱镜。从反射镜反射来的入射光进入辅助棱镜 3。此棱镜的 A'D' 面为一毛玻璃,入射光在毛玻璃面上发生漫散射,并从各个方向通过置于缝隙的液层而达到基本棱镜 4 的 AD 面。根据折射定律,当光由光疏介质(待测液体)折射进入光密介质(棱镜 4)时,折射角小于入射角;如果入射光正好沿着 AD 面射入,即入射角 $\alpha = 90^\circ$,折射角为 β_0 。因 β_0 为临界角,再没有比 β_0 更大的折射角。可见,对 AD 镜面上任一点来说,当光在 $0 \sim 90^\circ$ 范围内入射时,折射光都应落在临界角 β_0 内成为亮区,其他为暗区,构成明暗的分界线。因此, β_0 具有特征意义。根据公式(7-1)

$$n_\alpha = n_\beta \frac{\sin \beta_0}{\sin 90^\circ} = n_\beta \sin \beta_0$$

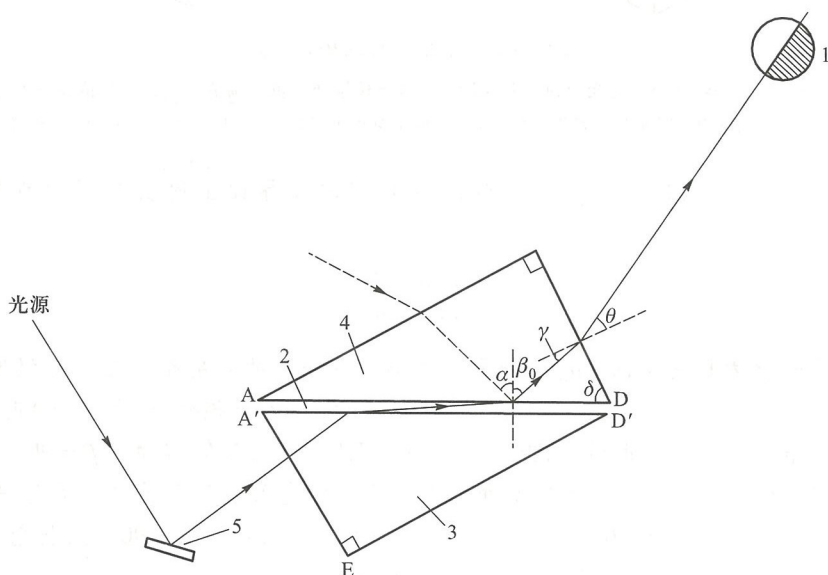


图 7-7 阿贝折射仪镜箱的构造示意图

1—目镜视野;2—液面;3—辅助棱镜;4—基本棱镜;5—反射镜

显然,若已知棱镜的折射率 n_β ,测定临界角 β_0 ,就能求出液体的折射率 n_α 。不同液体的临界角不一样,所以液体的折射率 n_α 是临界角 β_0 的函数。实际上,测 β_0 之值是很不方便的。当折射光从棱镜出来进入空气又产生折射(折射角为 θ),所以实际上测量的是 θ 值。 n_α 与 θ 间有以下关系:

$$n_\alpha = \sin \delta \sqrt{n_\beta^2 - \sin^2 \theta} - \cos \delta \sin \theta$$

式中: δ 为常数; n_β 为棱镜的折射率约为 1.75,故知 θ 即可求出 n_α 。因由阿贝折射仪读得的数值即为折射率,故不必代入上式计算。折射光穿过空气经过凸透镜进入目镜,目镜里有一个十字线,调转棱镜使明暗的界限落在十字交点。这时对应应在标尺上的刻度即为液体的折射率。

由于折射率与温度和入射光的波长有关,所以在测量时要在两棱镜的周围夹套内通入恒温水,保持恒温,折射率以符号 n 表示,在其右上角表示温度,其右下角表示测量时所用的单色光的波长。如 n_D^{25} 表示介质在 25°C 时对钠黄光的折射率。但阿贝折射仪使用的光源为白光,白光为

波长 400 ~ 700 nm 的各种不同波长的混合光。由于波长不同的光在相同介质的传播速度不同而产生色散现象,因而使目镜的明暗交界线不清晰。为此在仪器上装有可调的消色补偿器,通过它可消除色散,而得到清晰的明暗分界线。这时所测得的液体折射率和应用钠光 D 线所得的液体折射率相同。

二、使用方法

1. 将阿贝折射仪(如图 7-5 所示)置于光亮处,旋转手轮 8 将进光棱镜 5 向上打开,用干净的滴管取被测液体 2~3 滴加在折射棱镜 9 表面,随即即将进光棱镜盖上,再用手轮 8 锁紧,要求液层均匀,充满视场,无气泡。

2. 打开遮光板 3,合上反射镜 1,调节目镜 7 视野,使十字线成像清晰,此时旋转折射率刻度调节轮 11,并在目镜视野中找到明暗分界线的位置,再旋转色散调节手轮 6,使分界线不带任何彩色,再微调折射率刻度调节轮 11,使分界线位于十字线的中心(如图 7-8 所示),此时目镜视野中刻度尺显示的下方示数即为被测液体的折射率。

3. 阿贝折射仪属于精密光学仪器,使用时应注意以下几点:

(1) 为了保护镜面,不能用滤纸或其他纸擦拭镜面,而只能用专用的擦镜纸。用滴管加样时,滴管口不能与镜面接触,若镜面上有固体残渣,用擦镜纸及时清除。样品的加入量应以在棱镜间形成一层均匀的液层为准,一般只需 2~3 滴即可。

(2) 不能测量强酸、强碱或其他腐蚀性液体的折射率。

(3) 阿贝折射仪长期使用后须校正标尺零点。具体方法是:用一滴 α -溴代萘把标准玻璃块固定在进光棱镜 5 上,旋转折射率刻度调节轮 11 将刻度尺的示数调节到该温度下标准玻璃块的折射率数值,若明暗分界线不在十字线交叉点上,则用仪器附带的螺丝刀,转动校正螺钉 12,使分界线移动到十字线的交叉点上即可。

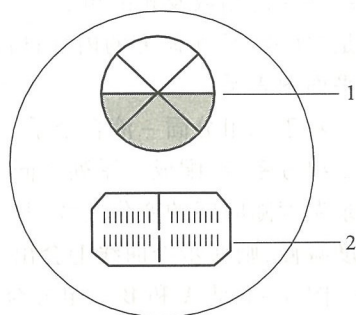


图 7-8 目镜视野

1—十字线;2—刻度尺