

## 实验二 二组分溶液沸点-组成图的绘制

### 内容提要

本实验采用回流冷凝法测定不同浓度的环己烷—乙醇溶液的沸点和气液两相的平衡浓度，绘制沸点—组成图，并从图上确定体系的最低恒沸物及其相应的组成。

### 目的要求

- 1.掌握沸点-组成图的绘制方法。
- 2.掌握阿贝折光仪及超级恒温槽的使用方法。

### 实验关键

1.工作曲线的绘制 根据已有的乙醇-环己烷标准混合液，测定30℃时折光率，绘制折光率-浓度对应数据表，作乙醇-环己烷对应的折光率-浓度工作曲线。

2.由于液体的折射率受温度影响很大，折射仪采用恒温槽恒温，恒温水在回路中要保持循环畅通。用阿贝折光仪测液体折射率时，用滴管滴数滴液体于棱镜上，待整个镜面浸润后再进行观察。

### 预备知识

1.杠杆规则 当组成以物质的量分数(x)表示时，两相的物质的量反比于系统点到两个相点线段的长度。

2.在恒定压力下，实验测定一系列不同组成液体的沸腾温度及平衡时气液两相的组成，即可绘出该压力下的温度—组成图。最大正偏差系统的温度—组成图上出现最低点，在此点气相线和液相线相交，由于对应于此点组成的液相在指定压力下沸腾时产生气相与液相组成相同，故沸腾时温度恒定，且这一温度又是液态混合物的最低温度，故称之为最低恒沸点；与此类似，最大负偏差系统的温度—组成图上出现最高点，即为最高恒沸点。恒沸混合物的组成取决于压力，压力一定，恒沸混合物的组成一定；压力改变，恒沸混合物的组成改变，甚至恒沸点可以消失，这证明恒沸混合物不是一种化合物。

### 实验原理

在恒压下完全互溶的二组分混合体系的沸点-组成图可分三类：

- 1.理想的二组分体系，其沸点介于两组分沸点之间，如苯—甲苯体系。

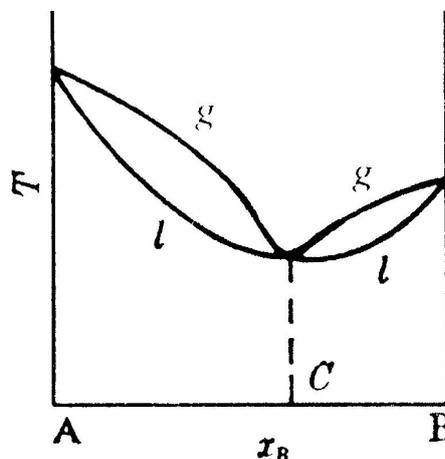
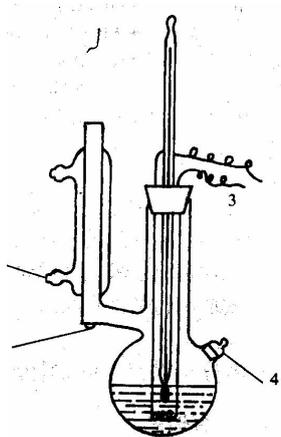
2.对拉乌尔定律发生负偏差的体系,其溶液有最高恒沸点,如丙醇—氯仿、硝酸—水体系。

3.对拉乌尔定律发生正偏差的体系,其溶液有最低恒沸点,如环己烷—乙醇、乙醇—水体系。了解二组分体系的沸点—组成图,对两组分的分离—精馏有指导意义。

本实验采用回流冷凝法测定不同浓度的环己烷—乙醇体系的沸点和气、液两相的组成,从而绘制T—x图。

下图为环己烷—乙醇的沸点—组成图的大致形状, A'gB'为气相线, A'CB'为液相线,它们表明了沸点和气、液两相组成的关系,当体系总组成x的体系开始沸腾时,气相组成为y,继续蒸馏,则气相量增加,液相量相应减少(体系总量不变),溶液温度上升,由于回流的作用,控制了液相量为一定,其沸点也为一定,此时气相组成为y',与其平衡的液相组成为x',系统的平衡沸点为t<sub>沸</sub>,此时气液两相的量服从杠杆原理。

压力一定时,对两相共存区进行相律分析:组分K=2,相数Φ=2,所以自由度 F=K+1-Φ=2+1-2=1,就是说,若系统温度一定,气、液两相成分就已确定,当总量一定时由杠杆原理可知,两相的量也一定;反过来,在一定实验装置中,利用回流的方法,控制气液两相的相对量一定,使系统的温度一定,则气、液组成一定。用精密温度计可以测出平衡温度(即沸点),取出该温度下的气液两相样品,作折光率测定可以求出其组成。因为折光率与组成有对应的函数关系。这可以通过测定一系列已知组成的样品的折光率,绘出工作曲线即折光率—组成图表示出来。这样,只要测出未知样品的折光率就可以从图上找到未知样品的组成。



折射率是用阿贝折光仪测得，仪器的原理、构造及使用方法见附录“阿贝折光仪”。本实验的工作就是测出溶液的沸点和气液相的折光率。

溶液沸腾，必有过热现象，蒸馏瓶很小，瓶内的温度，特别是气相温度，各处必不相同。为了测准沸点，应当控制溶液的沸腾程度和温度计的位置。条件选择可用纯液来做，让温度计水银球全浸在液相中，观察沸腾程度不同时温度指示的细微变化，以其沸腾温度等于该气压下的沸点为最佳。在本实验条件下，温度计水银球的2/3插入液相，蒸气在冷凝管中的凝聚高度为2cm较为适宜。

为了测准溶液的折光率，首先要防止样品挥发而改变成分。最主要的是蒸气的凝聚效率。如果不能保证蒸气的凝聚效率接近100%，则体系物质的总量就会发生变化。环己烷和乙醇的挥发性不同，体系中两种物质的相对量就会发生变化，蒸馏过程中气相或液相的浓度就会随时发生变化，则对应的沸点就会随时发生变化，这就是体系蒸馏过程中沸腾温度不恒定的原因。实际操作过程中，待体系正常回馏3分钟，就可测量沸点，停止加热，测量气相回馏液和液相的折光率。

### 仪器、药品及材料

阿贝折光仪，超级恒温槽，蒸馏瓶，沸点仪，50mL量筒2个，5、10mL刻度移液管各2支，滴管若干支；环己烷，无水乙醇。

### 实验步骤

1.工作曲线绘制 根据已有乙醇-环己烷标准混合液，测定30℃时折光率，绘制折光率-浓度曲线，填入下表中：

序号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
浓度（环己烷摩尔分数）	0									1
折光率										

2.装好沸点仪，将25mL无水乙醇加入蒸馏瓶，开放冷凝水，缓慢增加电压加热液体，控制沸腾条件，记下沸腾时的温度和大气压。

3.停止加热，按下表的量加入纯环己烷，每次加完后，测其沸点及气液两相的折光率<sup>②</sup>。

顺序	1	2	3	4	5	6
环己烷加入量/mL	1.0	2.0	3.0	3.0	5.0	10.0

加环己烷要从支管处加入，待正常回馏3分钟，记下温度值。停止加热，立即取出小槽中的气相回馏样品测其折射率，接着测定液相的折射率<sup>③, ④</sup>。

4.做完上述实验后，回收溶液，用电风吹干蒸馏瓶，加入25mL纯环己烷，测其沸点后，按下列次序加入乙醇，分别测其沸点及气液两相的折射率。

顺序	1	2	3	4	5	6
纯乙醇加入量/ml	0.3	0.5	0.5	1.0	2.0	3.0

### 5.数据处理

(1)绘制工作曲线 以30℃乙醇-环己烷对应的折光率-浓度的10组数据作图即得工作曲线。

(2)利用内插法，在工作曲线上找出各折射率相应的组成。

(3)将沸点、气液两相的折射率及组成数据列表。

(4)作沸点—组成图，作图时，气液的实验点应当用不同的标记标出。

(5)由沸点—组成图上求出最低恒沸点和恒沸混合物的组成。

### 注释

①阿贝折光仪使用经验：

(i)明暗分界线从上和从下趋向十字交点，其数值常不一致，取两者的平均值；或所有测定，连同校准都从一个方向趋向十字交点，即可消除此项误差。

(ii)丙醇或其他易挥发性液体从镜上挥发后，棱镜温度有所降低，因此棱镜干燥后要合上一段时间或者样品加好后过一会再测。

②由于蒸馏瓶中的气相外壁处在室温下，气相有精馏作用，即高度不同，气相成分不同。笔者认为，近液面的气相组成比较正确，因此冷凝管的进气管应当尽量低，或者下段气相加以保温。盛气相样品小槽有0.5mL已够，

不大不深，则可较快达到平衡。但操作时，液相也不可过高，加热不可过猛，以免液沫进入气相样品中。

③由于气相样品(冷凝液)挥发性大，量少，蒸发面大，只有在停止加热后迅速取样测定，才能保证气相组成的正确性，至于液相，因为量多，挥发性小，很少发生不正常情况，故可从容测定。

④用滴管取样，注意滴管的倾斜度，不要让样品流入橡皮帽。

### 思考题

- 1.在本实验中，气液两相是怎样达到平衡的？
- 2.绘制工作曲线的目的是什么？
- 3.每次加入乙醇及环己烷是否要求准确？
- 4.实验测得的沸点与大气压对应的沸点是否一致？

