

双液系的气-液平衡相图

一、实验目的

1. 掌握采用阿贝折光率仪确定二元液体组成的方法；
2. 掌握测定双组份液体的沸点及正常沸点的方法；
3. 绘制在恒压下环己烷-乙醇双液系的气-液平衡相图。

二、实验原理

两种液态的物质混合而成的二组分体系称为双液系。它可以分为完全互溶和部分互溶的双液系。体系的沸点不仅与外压有关，而且与双液系的组成有关。在恒压下做温度 T 对组成 x 的关系图即为 T - x 图。

由相律可知，对于双液系在恒压下气-液两相共存区域中，自由度为 1。当温度一定时，气-液两相的相对组成也就有了确定值。根据杠杆原理，两相的相对量也确定了。因此实验测定一系列不同组成的双液系溶液的气-液相平衡时的沸点及此时气相和液相的组成，即可得 T - x 图。因此双液系气-液平衡相图实验主体上包括一系列混合体系的沸点测定和气-液相组成分析两个主要内容。

体系的沸点可用沸点仪测定的，其构造如图 7.2 所示。采用电热丝直接加热溶液，以防止过热现象，同时该沸点仪用平衡蒸馏法分离气液两相，具有可便于取样分析及避免分馏等优点。

体系的气液相组成的分析是相图绘制的另一核心，可以根据待测体系的理化性质寻找多种合适的分析方法。以完全互溶双液系环己烷-乙醇体系为例。由于环己烷和乙醇两者的折光率相差较大，因此本实验可采用测定溶液折光率方法来确定两组分的组成，用阿贝折光仪测定两组分组成的折光率，可以测出折光率对组成的工作曲线，根据测得液体样品的折光率，从工作曲线上可查得两相的组成。

三、仪器与药品



FDY 双液系沸点测定仪，阿贝折光仪，超级恒温槽，长滴管，烧杯（50 ml，250 ml），具塞锥形瓶（10ml），刻度移液管（5ml）

丙酮（AR 级）；环己烷（AR 级）；乙醇（AR 级）

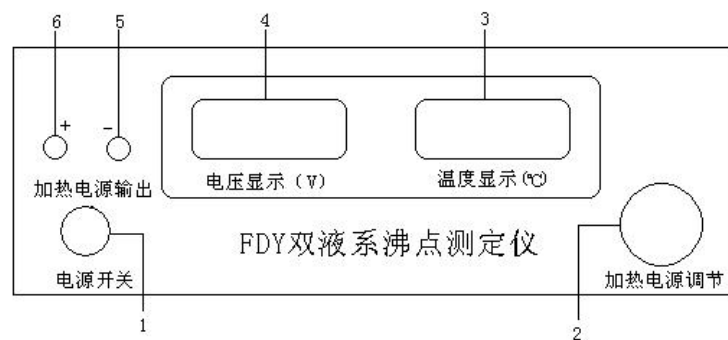


图 7-1 FDY 双液系沸点测定仪前面板示意图

图 7-1 是沸点仪加热控制器的前面板示意图，各功能键的说明如下：

- 1、电源开关
- 2、加热电源调节——调节所需的加热电源。
- 3、温度显示窗口——显示所测温度值。
- 4、电压显示窗口——显示加热输出电压值。
- 5、负极接线柱——加热电源输出负极接线柱。
- 6、正极接线柱——加热电源输出正极接线柱。

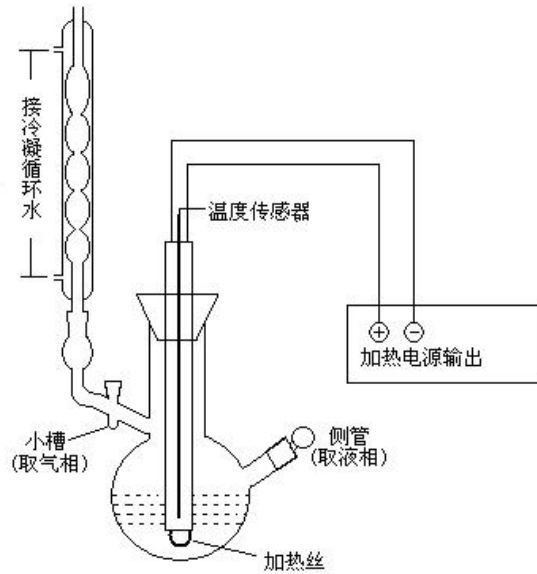


图 7-2 实验装置示意图

四、实验步骤

调节连接阿贝折光仪的超级恒温槽温度为 25°C，启动恒温水循环，使各台阿贝折光仪的样品台保持恒温。

配制系列环己烷—乙醇溶液，以环己烷体积分数计约为 0.05、0.15、0.25、0.35、0.45、0.50、0.55、0.65、0.80、0.95。

(一) 环己烷—乙醇溶液的组成—折光率曲线的测定

1、在 10mL 带塞锥形瓶中采用称量法配制适量的环己烷摩尔分数为 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60、0.70、0.80、0.90 的环己烷—乙醇标准溶液。计算所需环己烷和乙醇的质量，并用分析天平准确称取。为避免样品挥发带来的误差，称量应尽可能迅速。各个溶液的确切组成可按实际称样结果精确计算。

2、调节超级恒温槽的恒温水浴温度（恒温为 25°C），使阿贝折光仪上的温度计读数保持在某一定值。分别测定上述 9 个溶液以及乙醇和环己烷的折光率，作出折光率~组成工作曲线图。（注意：阿贝折光仪使用前须对零点进行校正，每次测量前需用丙酮洗涤棱镜，防止上次测定的样品残留对下一次测量的影响。每个样品重复测定 3 次。）

3、测定结束后，将剩余溶液倒入回收瓶。

(二) 乙醇 - 环己烷二组分溶液的气液平衡数据测定

1、将传感器插头插入后面板上的“传感器”插座。

2、将~220V 电源接入后面板上的电源插座。

3、按图连好沸点仪实验装置，传感器勿与加热丝相碰。

4、接通冷凝水。量取 60ml 乙醇从侧管加入蒸馏瓶内，并使传感器和加热丝浸入溶液内。打开电源开关，调节“加热电源调节”旋钮，（电压为 12V 即可）。将液体加热至缓慢沸腾，因最初在冷凝管下端小槽内的液体不能代表平衡时气相的组成，为加速达到平衡，故须连同支架一起倾斜蒸馏瓶，使小槽中气相冷凝液倾回蒸馏瓶内，重复三次（注意：加热时间不宜太长，以免物质挥发）待温度稳定后，记下乙醇的沸点和室内大气压。停止加热，待冷却至室温后，将溶液倒入回收瓶，烘干蒸馏瓶和回流冷凝管。

5、按第 4 步方法测定环己烷的沸点。

6、任取一份预先配制的环己烷—乙醇溶液 60ml，通过侧管加入蒸馏瓶中，加热至沸腾，待温度变化缓慢时，同上法回流三次，温度基本不变时记下沸点，停止加热，将样品冷却到室温。取出气相、液相样品，在阿贝折光仪上测其折光率。

7、测定完毕，将溶液倒入原试剂瓶中，不要烘干蒸馏瓶和回流冷凝管。

8、重复步骤 6-7，将预先配制的环己烷体积分数约为 0.05、0.15、0.25、0.35、0.45、0.50、0.55、0.65、0.80、0.95 的二组分溶液全部测定完毕。

9、实验结束后，关闭仪器和冷凝水。

五、数据记录与处理

- (1) 列表记录标准溶液的折光率和组成数据，作出折光率-组成的工作曲线。
- (2) 由折光率-组成工作曲线查得气液两相的组成，以环己烷的摩尔分数表示。
- (3) 利用组成-折光率工作曲线所确定的气、液相组成，以及各组成下的沸点，绘制 T-x 相图。

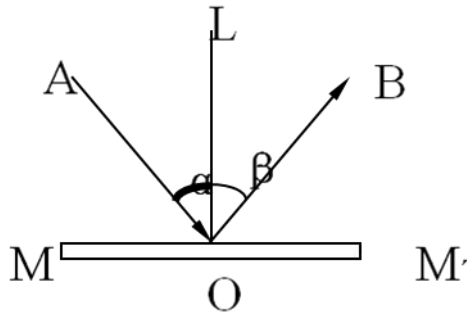
六、思考题

- 1、在本实验中，换样品时沸点仪中的液体有部分挥发了，这是否会影响实验结果？
- 2、试设计其他可能用于双液系气-液两相的组成的测定方法。

附录 折光率和阿贝折光仪

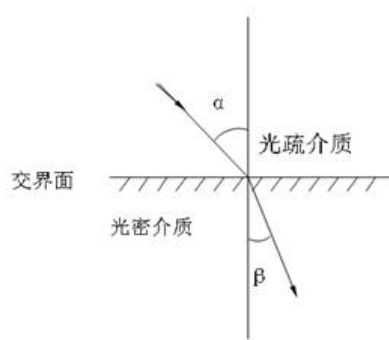
一、阿贝折光仪的原理

一束光线照射在两种介质的分界面上时，要改变它的传播方向，但仍在原介质上传播，这种现象叫光的反射，如附图 1。



附图1 反射原理图

光的反射遵守以下定律： $\angle\alpha = \angle\beta$ 。



附图2 折射原理图

光线从一种介质 (如空气) 射到另一种介质 (如水)时, 除了一部分光线反射回第一种介质外, 另一部分进入第二种介质中并改变它的传播方向, 这种现象叫光的折射, 如附图 2。光的折射遵守以下定律: 无论入射角怎样改变, 入射角正弦与折射角正弦之比, 恒等于光在两种介质中的传播速度之比, 即

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{v_1}{v_2}$$

光在真空中的速度和在介质中的速度之比, 叫做介质的绝对折射率 (简称折射率, 折光率), 以 n 表示, 即

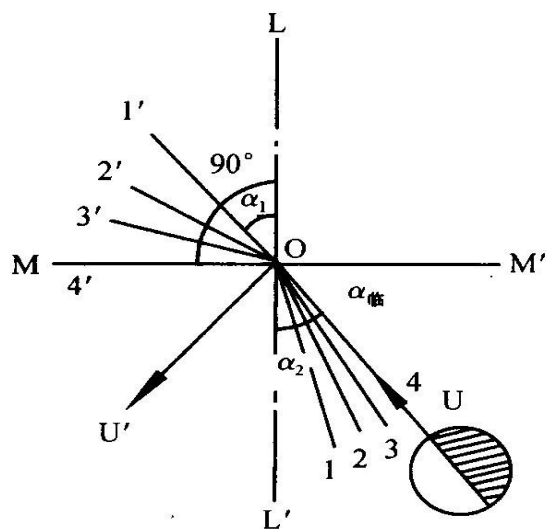
$$n = \frac{c}{v}$$

因此

$$n_1 = \frac{c}{v_1} \quad n_2 = \frac{c}{v_2} \quad \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_2}{n_1}$$

由此可知, 当光线由光密物质进入光疏物质时, 折射角将大于入射角, 反之亦然。当入射角增大到某一角度, 如附图 3 中 4 的位置时, 其折射线 4'恰好与 OM 重合, 此时折射线不再进入光疏介质而是沿两介质的界面 OM 平行射出, 这种现象称为全反射, 发生全反射

的入射角称为临界角，即图中的 $\alpha_{\text{临}}$ 角。



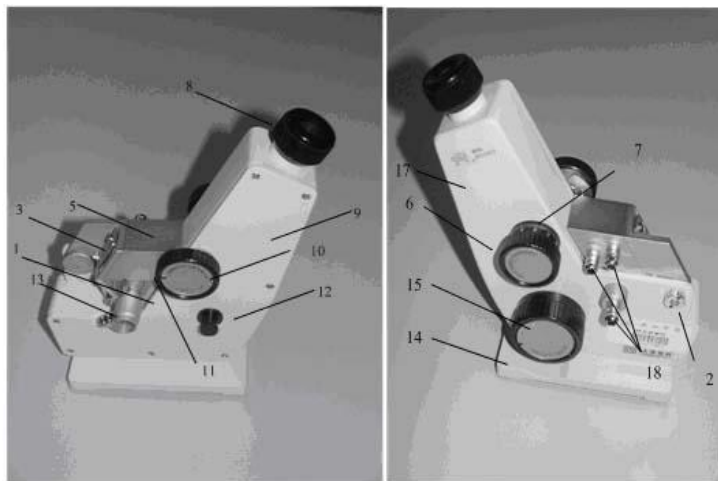
附图3 全反射原理图

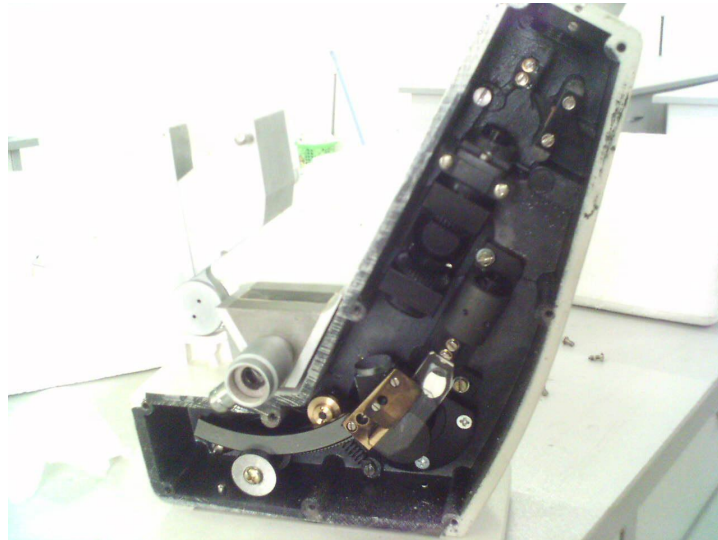
将上述光路逆转过来，可以发现，当光线由光疏物质进入光密物质时，若入射角小于 90° ，则折射角均将小于临界角，折射的结果是OU面左面明亮，右面完全黑暗，形成明显的黑白分界。测出临界角 $\alpha_{\text{临}}$ ，可以得到

$$n_1 = n_2 \sin \alpha_{\text{临}}$$

若 n_2 为棱镜的折射率且已知，则测定临界角后就可以得到样品的折射率 n_1 。

阿贝折光仪（附图4）是测量物质折射率的专用仪器，它能快速而准确地测出透明、半透明液体或固体材料的折射率（测量范围一般为1.4-1.7），它还可以与恒温、测温装置连用，测定折射率与温度的变化关系。



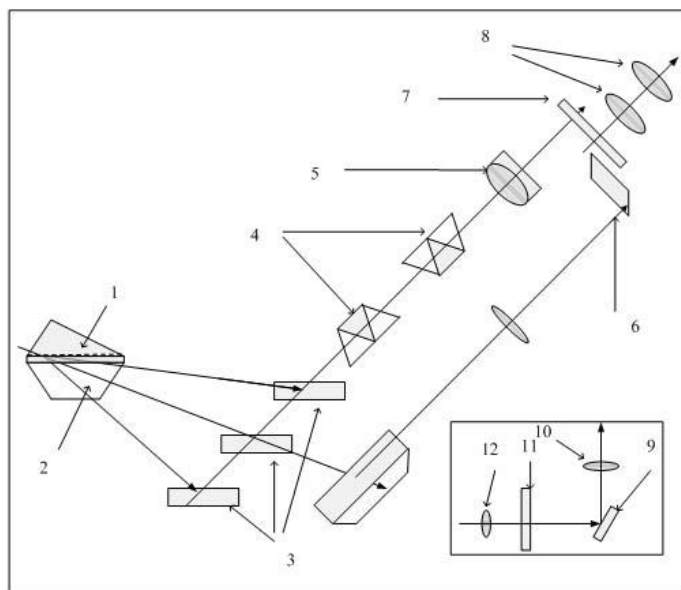


附图4 阿贝折光仪实物图

- 1 反射镜 2 棱镜座连接转轴 3 遮光板 5 进光棱镜座 6 色散调节手轮 7 色散值刻度圈
8 目镜 9 盖板 10 锁紧手轮 11 折射标棱镜座 12 照明刻度聚光镜 13 温度计座
14 底座 15 折射率刻度手轮 17 壳体 18 恒温器接头

阿贝折射仪的光学系统由望远系统和读数系统组成，如附图5所示。

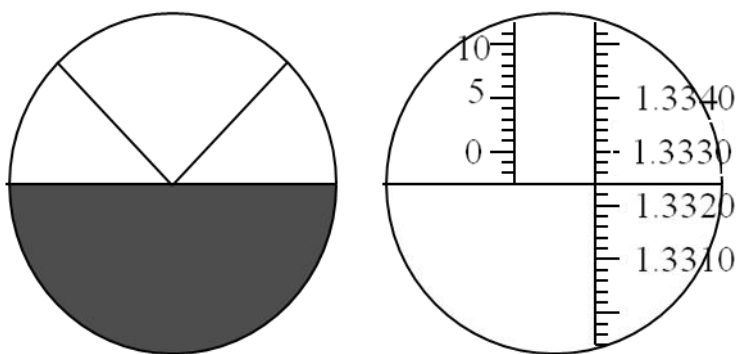
望远系统。光线进入进光棱镜1与折射棱镜2之间有一微小均匀的间隙，被测液体就放在此空隙内。当光线（太阳光或日光灯）射入进光棱镜1时便在磨砂面上产生漫反射，使被测液层内有各种不同角度的入射光，经折射棱镜2产生一束折射角均大于出射角度 i 的光线。由摆动反射镜3将此束光线射入消色散棱镜组4，此消色散棱镜组是由一对等色散阿米西棱镜组成，其作用是可获得一可变色散来抵消由于折射棱镜对不同被测物体所产生的色散。再由望远镜5将此明暗分界线成像于分划板7上，分划板上有十字分划线，通过目镜8能看到如附图6上部分所示的象。



附图5 望远系统和读数系统光路图

- 1.进光棱镜 2.折射棱镜 3.摆动反光镜 4.消色散棱镜组 5.望远物镜组 6.平行棱镜
7.分划板 8.目镜 9.读数物镜 10.反光镜 11.刻度盘 12.聚光镜

读数系统。光线经聚光镜 12 照明刻度板 11（刻度板与摆动反射镜 3 连成一体同时绕刻度中心作回转运动）。通过反射镜 10，读数物镜 9，平行棱镜 6 将刻度板上不同部位折射率示值成像于分划板 7 上(见附图 6)。读数镜视场中右边为液体折射率刻度，左边为蔗糖溶液质量分数（锤度 Brix，0-95%，刻度）。



附图6 阿贝折光仪的目镜成像和读数镜视场

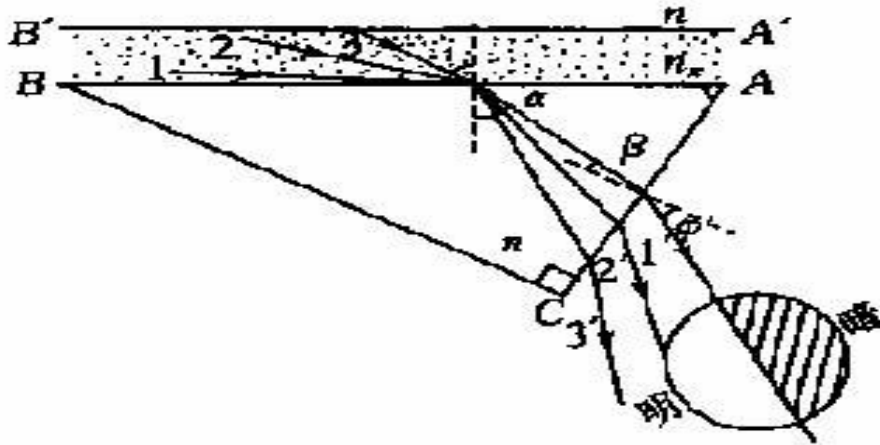
阿贝折光仪是根据全反射原理设计的，有透射光(掠入射)与反射光(全反射)两种使用方法。

(一) 测定液体的折射率

若待测物为透明液体，一般用透射光即掠入射方法来测量其折射率 n_x 。

阿贝折光仪中的阿贝棱镜组由两个直角棱镜(折射率为 n)组成，一个是进光棱镜，它的弦面是磨砂的，其作用是形成均匀的扩展面光源。另一个是折射棱镜。待测液体($n_x < n$)夹在两

棱镜的弦面之间，形成薄膜。如附图 7 所示。



附图 7 阿贝折光仪成像原理图

光先射入进光棱镜，由其磨砂弦面 \$A'B'\$，产生漫射光穿过液层进入折射棱镜(图中 \$ABC\$)。因此到达液体和折射棱镜的接触面(\$AB\$ 面)上任意一点 \$E\$ 的诸光线(如 1, 2, 3 等)具有各种不同的入射角，最大的入射角是 \$90^\circ\$。这种方向的入射称为掠入射。对不同方向入射光中的某条光线，设它以入射角 \$i\$ 射向 \$AB\$ 面，经棱镜两次折射后，从 \$AC\$ 面以 \$\varphi'\$ 角出射，若 \$n_x < n\$，则由折射定律得

$$n_x \sin i = n \sin \alpha \quad (1)$$

$$n \sin \beta = \sin \varphi' \quad (2)$$

其中 \$\alpha\$ 为 \$AB\$ 面上的折射角，\$\beta\$ 为 \$AC\$ 面上的入射角。由附图 7 得棱镜顶角 \$A\$ 与 \$\alpha\$ 角及 \$\beta\$ 角的关系为

$$A = \alpha + \beta$$

则 \$\alpha = A - \beta\$，代入 (1) 式得

$$n_x \sin i = n \sin(A - \beta) = n(\sin A \cos \beta - \cos A \sin \beta) \quad (3)$$

由 (2) 式得：\$n^2 \sin^2 \beta = \sin^2 \varphi' = n^2(1 - \cos^2 \beta)\$

即

$$\sin \beta = \frac{\sin \varphi'}{n} \quad \cos \beta = \frac{\sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi'}}{n}$$

代入 (3) 式得:

$$n_x \sin i = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi'} - \cos A \sin \varphi'$$

从附图 7 可以看出, 对于光线“1”, 有 $i \rightarrow 90^\circ$, $\sin i \rightarrow 1$, $\sin \varphi' \rightarrow \sin \varphi$, 则上式变为

$$n_x = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} - \cos A \sin \varphi$$

因此, 若折射棱镜的折射率 n 、折射顶角 A 已知, 只要测出出射角 φ 即可求出待测液体的折射率 n_x 。

阿贝折光仪是如何测量与光线“1”相对应的出射角 φ 的呢? 由附图 7 可知。除光线“1”外, 其它光线“2”、“3”等在 AB 面上的入射角皆小于 90 度。因此当扩展光源的光线从各个方向射向 AB 面时, 凡入射角小于 90 度的光线, 经棱镜折射后的出射角必大于角而偏折于“1”的左侧形成亮视场。而“1”的另一侧因无光线而形成暗场。显然, 明暗视场的分界线就是掠入射光束“1”的出射方向(“1'”)。

阿贝折光仪标出了与 φ 角对应的折射率值, 测量时只要使明暗分界线与望远镜叉丝交点对准, 就可从视场中折射率刻度读出 n_x 值。

(二)、测定固体的折射率

若待测固体有两个互成 90 度角的抛光面, 则可用透射光测定其折射率, 如附图 8 所示, 在待测固体和折射棱镜 AB 面上滴一滴接触液 (其折射率为 n_2 , 要求 $n_2 > n_x$, 一般用折射率较高的溴代苯), 扩展光源发出的光直接进入待测固体 (不用进入光棱镜), 经过接触液进入折射棱镜, 其中一部分光线在通过待测固体时, 传播方向平行于固体与接触液的交界面。当 $n_x < n_2$, 且 $n_x < n$ 时, 由折射定律和几何关系可得待测固体折射率为

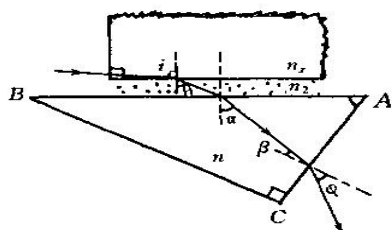
$$n_x = \sin A \sqrt{n^2 - \sin^2 \varphi} \pm \cos A \sin \varphi$$

当出射光线与顶角 A 分居于 AC 面法线两侧时, 公式取“-”号, 反之, 若在同侧时, 公式取“+”号。

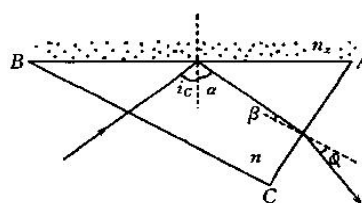
由于折射棱镜的 n 和 A 均已知, 只要测出光线掠入射经过待测固体时, 由棱镜 AC 面上出射极限角 φ , 由上式即可算出待测固体的折射率。用阿贝折光仪测量时, 只要明暗分界线与望远镜叉丝交点对准, 就可直接读出 n_x 值。

接触液的存在并不影响 n_x 的测量, 但只要求折射率 $n_x < n_2$ 。接触液的作用是使得待测样品面和折射棱镜面形成良好的光学接触, 没有空隙且有粘附性。此外, 用反射光测定折射

率的原理如附图 9 所示，光由折射棱镜的磨砂面 BC 进入，此时 BC 面就成为一个扩展面光源，到达 AB 面（与待测物质的接触面）上任意一点的诸光线具有不同的入射角，凡入射角大于临界角 $i_c = \arcsin \frac{n_x}{n}$ 者，皆全反射，再经 AC 面射出，用望远镜对准 φ 角方向，同样观察到明暗视场，但明暗差别不如透射光，而且明暗相对透射法测量颠倒。用反射光测量固体的折射率时，只需一个抛光面。



附图 8



附图 9

任何物质的折光率都与测量时使用的光波的波长有关。阿贝折光仪因此有光补偿装置（阿米西棱镜组），所以测量时可用白光光源，且测量结果相当于对钠黄光（ $\lambda = 589.3\text{nm}$ ）的折光率（即 n_D ）。另外，液体的折光率还与温度有关，因此若仪器接上恒温器，则可测定温度为 0°C - 50°C 内的折光率。

二、阿贝折光仪的调节

1、仪器的安装

将折光仪置于靠窗的桌子或白炽灯前。但勿使仪器置于直照的日光中，以避免液体试样迅速蒸发。用橡皮管将测量棱镜和辅助棱镜上保温夹套的进水口与超级恒温槽串联起来，恒温温度以折光仪上的温度计读数为准。

2、加样

松开锁钮，开启辅助棱镜，使其磨砂的斜面处于水平位置，用滴定管加少量丙酮清洗镜面，促使难挥发的玷污物逸走，用滴定管时注意勿使管尖碰撞镜面。必要时可用擦镜纸轻轻吸干镜面，但切勿用滤纸。待镜面干燥后，滴加数滴试样于辅助棱镜的毛镜面上，闭合辅助棱镜，旋紧锁钮。若试样易挥发，则可在两棱镜接近闭合时从加液小槽中加入，然后闭合两棱镜，锁紧锁钮。

3、对光

转动手柄，使刻度盘标尺上的示值为最小，于是调节反射镜，使入射光进入棱镜组，同时从测量望远镜中观察，使视场最亮。调节目镜，使视场准丝最清晰。

4、粗调

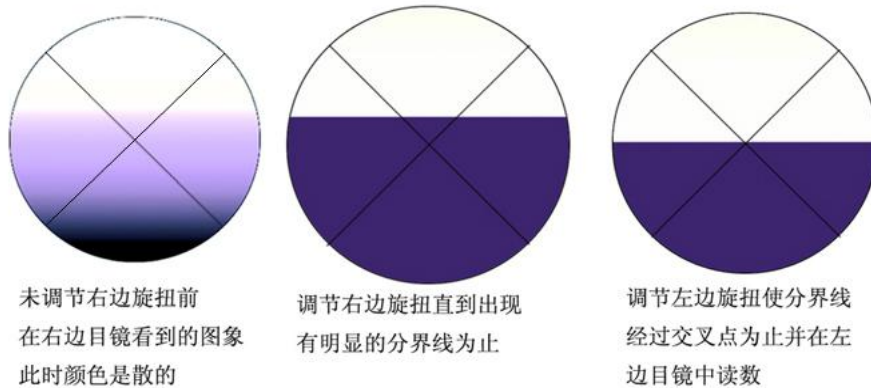
转动手柄，使刻度盘标尺上的示值逐渐增大，直至观察到视场中出现彩色光带或黑白临界线为止。

5、消色散

转动消色散手柄，使视场内呈现一个清晰的明暗临界线。

6、精调

转动手柄，使临界线正好处在 X 形准丝交点上，若此时又呈微色散，必须重调消色散手柄，使临界线明暗清晰。（调节过程在目镜看到的图像颜色变化如下图）



7、读数

为保护刻度盘的清洁，现在的折光仪一般都将刻度盘装在罩内，读数时先打开罩壳上方的小窗，使光线射入，然后从读数望远镜中读出标尺上相应的示值。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。

8、仪器校正

折光仪上的刻度是在标准温度 20℃ 下刻制的，所以最好在 20℃ 下测定折射率。否则，应对测定结果进行温度校正。纯水的折光率在 15℃ 到 30℃ 之间的温度系数为 -0.0001/℃，即在 10 - 30℃ 范围内，水溶液的折光率温度校正公式为

$$n^{20} = n^t + 0.0001 \times (t / ^\circ C - 20)$$

有机溶液的折光率温度校正公式为

$$n^{20} = n^t + 0.00038 \times (t / ^\circ C - 20)$$

由此可见，只有严格控制测定温度，才能准确测定物质的折光率。一般来说，如果要求折光率的准确度为 0.002，则温度波动应小于 $\pm 3^{\circ}\text{C}$ ；如果要求折光率的准确度为 0.0001，则温度波动应小于 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ ；如果要求折光率的准确度为 0.00001，则温度波动应小于 $\pm 0.02^{\circ}\text{C}$ 。当温度低于 10°C 或高于 30°C 时，不能用上述校正公式进行换算，而须通入恒温水，使样品达到规定温度后，再测定折光率。

折光仪的刻度盘上的标尺的零点有时会发生移动，须加以校正。校正的方法是用一种已知折光率的标准液体，一般是用纯水，按上述方法进行测定，将平均值与标准值比较，其差值即为校正值。在精密的测定工作中，须在所测范围内用几种不同折光率的标准液体进行校正，并画成校正曲线。以供测试时对照校核。也可以直接校正仪器，校正时若读数有偏差，可先使读数指示于蒸馏水或标准样品的折射率值，再调节分界线调节旋钮，直至明暗分界线恰好通过十字交叉点。在以后的测定过程中，不许再动分界线调节旋钮。纯水在 $10 - 30^{\circ}\text{C}$ 的折光率如下：

温度 $t/^{\circ}\text{C}$	折光率	温度 $t/^{\circ}\text{C}$	折光率
10	1.33371	21	1.33290
11	1.33363	22	1.33281
12	1.33359	23	1.33272
13	1.33353	24	1.33263
14	1.33346	25	1.33253
15	1.33339	26	1.33242
16	1.33332	27	1.33231
17	1.33324	28	1.33220
18	1.33316	29	1.33208
19	1.33307	30	1.33196
20	1.33299		

【注意事项】

1. 使用仪器前应先检查进光棱镜的磨砂面、折射棱镜及标准玻璃块的光学面是否干净，如有污迹用酒精棉擦拭干净。
2. 用标准块校准仪器读数时，所用折射率液不宜太多，使折射率液均匀布满接触面即可。过多的折射率液易堆积于标准块的棱尖处，既影响明暗分界线的清晰度，又容易造成标准块从折射棱镜上掉落而损坏。
3. 在加入的折射率液或待测液中，应防止留有气泡，以免影响测量结果。
4. 读取数据时，首先沿正方向旋转棱镜转动手轮（如向前），调节到位后，记录一个数据。然后继续沿正方向旋转一小段后，再沿反方向（向后）旋转棱镜转动手轮，调节到位

后，又记录一个数据。取两个数据的平均值为一次测量值。

5. 实验过程中要注意爱护光学器件，不允许用手触摸光学器件的光学面，避免剧烈振动和碰撞。
6. 仪器使用完毕后，要将棱镜表面及标准块擦拭干净，目镜套上镜头保护纸，放入盒内。