

实验 2 双元系液液相平衡实验

1. 实验目的

- (1) 学习双元系液液相平衡测定方法的实验原理；
- (2) 绘制异丁醇-水双元液相体系的相图，学会分配系数的计算方法；
- (3) 掌握基团贡献法计算液液相平衡的方法。

2. 实验原理

异丁醇与水为部分互溶体系，由相律可知，在恒压下二元液液平衡共存体系的自由度 $f=1$ 。只要确定了温度，组成也随之确定。在恒温下，通过测定平衡时上层（油相），下层（水相）的折光指数，在预先测绘的浓度-折光指数关系图上求得相应组成，从而获得平衡组成。通过上述实验数据测定，得到该温度下液液平衡情况。

3. 仪器设备与化学试剂

(1) 实验仪器设备

仪器设备包括恒温水浴、电磁加热搅拌器、阿贝折光仪、液液平衡釜、取样器和吸管。实验装置如图 1-4 所示。

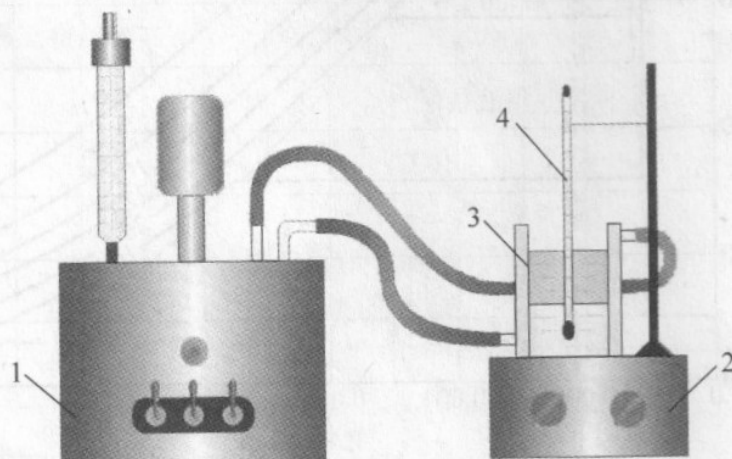


图 1-4 异丁醇-水体系液液相平衡关系测定装置

1—恒温槽；2—电磁加热搅拌器；3—液液平衡釜；4—温度计

(2) 化学试剂

采用分析纯异丁醇和去离子水进行实验,其部分物性如表 1-3 所示。

表 1-3 异丁醇、去离子水的部分物性

品 名	沸点/℃	折光指数 n_D^{25}	密度 $\rho/(g/cm^3)$
异丁醇	107.8	1.3960	0.797
水	100.0	1.3325	0.997

4. 实验步骤

- (1) 合上电闸,打开恒温槽电源,使温度恒定在 30°C 。
- (2) 打开电磁搅拌开关(不要打开加热开关)并调节至适当的搅拌速度。
- (3) 观察液液平衡釜中的温度计,若 5min 内温度差不超过 0.1°C ,即可停止搅拌。
- (4) 静置 5min,此时仍要注意温度有无变化。
- (5) 仔细观察液液分界面,用清洁的吸管吸取上层清液,洗涤 3 次,再吸取上层样品,供折光分析用(注意:吸取样品时必须十分细心,防止上、下液层混合)。
- (6) 将下层取样器沿着铁架降至液液平衡釜底部,抽出玻璃棒,使下层清液流入下层取样管中,再用清洁的吸管插入下层取样管中,按吸取上层样品的方法取样(注意:吸管需干燥、清洁)。
- (7) 将所取样品在阿贝折光仪上进行分析。连接折光仪的超级恒温槽调节到 $25.5^{\circ}\text{C} \pm 0.1^{\circ}\text{C}$,取样 2 次,取平均值。(注意:不要连续两次取同一相,对原有平衡造成更大破坏,应按照上相、下相,再上相、下相的顺序。)
- (8) 将平衡釜内温度升高到 40°C 及 50°C ,重复上述操作。
- (9) 实验完毕,关掉电源,将试液倒入回收瓶内,做好整洁工作。

5. 实验记录及数据处理

表 1-4 液液相平衡实验记录表格

室温 _____ $^{\circ}\text{C}$; 大气压 _____ Pa

平衡温度/℃	n_D^a	x^a	n_D^b	x^b

- (1) 记录实验原始数据;
- (2) 把测得的数据绘在相图上;
- (3) 计算异丁醇、水的分配系数 K ;
- (4) 用 UNIFAC 法计算分配系数, 验证实验数据的准确性 (分配系数定义为异丁醇在两相中的物质的量之比)。

6. 思考与讨论内容

- (1) 试解释液相分层的原因。
- (2) 使用分配系数来评价溶剂的萃取性能。
- (3) 讨论温度和压力对二元系液液平衡的影响。
- (4) 分析所测实验数据的准确程度, 说明造成误差的原因。

7. 参考文献

- 1 Sandle S I. Chemical and Engineering Thermodynamics. New York: Wiley, 1977. 445~446
- 2 (日)中村周, 平田正, 松原显. 理科物理化学基础. 李国珍, 等译. 北京: 人民教育出版社, 1981. 164~166
- 3 黄子卿. 物理化学. 北京: 高等教育出版社, 1957. 159~161

附 1

在 25.5℃ 时, 折光指数 n_D 与异丁醇的摩尔分数 x_1 呈如下线性关系:

$$\text{水相: } n_D = 0.41903x_1 + 1.33246$$

$$\text{醇相: } n_D = 0.01524x_1 + 1.38064$$

附 2 UNIFAC 基本理论

组分 i 的活度系数由两部分组成:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (1-7)$$

式中: γ_i^C 是组合部分的活度系数; γ_i^R 为剩余部分的活度系数。

(1) 组合部分活度系数 $\ln \gamma_i^C$ 仍然采用 UNIQUAC 活度系数的组合部分。不同之处是, 对于 UNIQUAC 模型, 该部分取决于分子的大小和形状, 而 UNIFAC 模型取决于溶液中各基团的大小和形状, 即根据基团体积参数 R_k 与基团面积参

数 Q_k 加和性来计算纯组分 i 的结构参数。所以,组合部分的活度系数 γ_i^C 为

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{Z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i + \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (1-8)$$

其中

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (1-9)$$

$$\theta_i = \frac{r_i q_i}{\sum_j r_j q_j} \quad (1-10)$$

$$l_i = \frac{Z}{2} (r_i - q_i) - (r_i - 1), \quad Z = 10 (\text{配位数}) \quad (1-11)$$

$$r_i = \sum_k v_k^{(i)} R_k \quad (1-12)$$

$$q_i = \sum_k v_k^{(i)} Q_k \quad (1-13)$$

式中: $v_k^{(i)}$ 是分子 i 中基团 k 的数目; x_i 是组分 i 的摩尔分数; ϕ_i 是与体积分数的链节分数; θ_i 是面积分数。基团体积参数 R_k 与基团面积参数 Q_k 见表 1-5。

表 1-5 UNIFAC 液液平衡基团体积参数 R_k 和基团面积参数 Q_k

基团	v_k		R_k	Q_k
	异丁醇	水		
CH ₃	2	0	0.9011	0.848
CH ₂	1	0	0.6744	0.540
CH	1	0	0.4469	0.228
OH	1	0	1.000	1.200
H ₂ O	0	1	0.92	1.40

(2) 对于活度系数的剩余部分 $\ln \gamma_i^R$, UNIFAC 模型假设此剩余部分是溶液组分 i 中每一个基团所起的作用减去其在纯组分中所起作用的和, 即

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^{(i)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(i)}] \quad (1-14)$$

其中, Γ_k 是基团活度系数, 表示为

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \Theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\Theta_m \psi_{km}}{\sum_n \Theta_n \psi_{nm}} \right] \quad (1-15)$$

式中 Θ_m 为基团 m 的面积分数, 定义为

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (1-16)$$

X_m 是基团 m 的摩尔分数,其定义为

$$X_m = \frac{\sum_i x_i v_{mi}}{\sum_i x_i \sum_m v_{mi}} \quad (1-17)$$

ψ_{mn} 与 ψ_{nm} 是基团 m 与 n 的相互作用参数:

$$\psi_{mn} = \exp\left(-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{mn}}{T}\right) \quad (1-18)$$

$$\psi_{nm} = \exp\left(-\frac{U_{nm} - U_{mm}}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{a_{nm}}{T}\right) \quad (1-19)$$

式中: U_{mn}, U_{nm} 表征配偶基团 m 与 n 之间的相互作用,称为基团配偶参数; a_{mn} 和 a_{nm} 是基团配偶能量参数,由气液平衡数据确定。具体能量参数见表 1-6。

注意: a_{mn} 的单位是 K,且 $a_{mn} \neq a_{nm}$ 。

表 1-6 UNIFAC 液液平衡基团相互作用参数 a_{mn}

n	m		
	CH ₂	OH	H ₂ O
CH ₂	0	644.6	1300.0
OH	328.2	0	28.73
H ₂ O	342.4	-122.4	0

2