实验四 三元液-液系统相图

一、目的：

(1) 测绘环己烷(或类似组分)-水-乙醇三组分系统的相图。

(2) 掌握三角形坐标的使用方法。

二、原理

三组分系统的相律为 $F=C+2-P=5-P$，最大自由度(单相即 $P=1$ 时)$F=4$，相图难以绘制。恒压时自由度 $F=4-P$，最大自由度 $F=3$，相图可用三维空间坐标来表示，通常使用正三棱柱，柱高表示温度。若温度和压力均恒定，$F=3-P$，最大自由度 $F=2$，可用平面图来表示组成关系。

若用质量分数 w(或摩尔分数 x)描述系统的组成时，常用等边三角形坐标来表示三组分相图(图 4-1)，等边三角形的三个顶点分别代表纯组分 A、B、C，三条边 AB、BC、CA 上的点代表一个二组分的组成，三角形内任意一点表示三组分的组成。以图 4-1 中点 P 为例，经点 P 作平行于三角形三边的直线 Pa、Pb、Pc，则点 P 对应组分 A、B、C 的相对含量分别为 w_A=Ca =Pc，w_B=Ab =Pa，w_C=Bc=Pb。

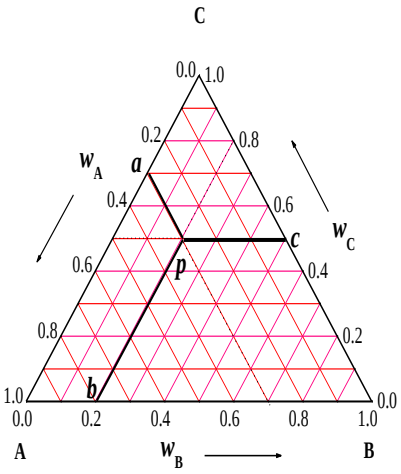

图 4-1 三角形坐标

反之，若已知系统的组成，要在三角形内确定系统的组成点时，可在 CA 边上取线段 Ca 长度等于组分 A 的组成 w_A，在 AB 边上取线段 Ab 长度等于组分 B 的组成 w_B，通过点 a 作平行于 BC 的直线，通过点 b 作平行于 AC 的直线，这两条直线的交点 p 即为系统的组成坐标点。

在环己烷(或其它组分)-水-乙醇三组分系统中，环己烷和水完全不互溶，而乙醇和环己烷及乙醇和水完全互溶。在环己烷-水系统中加入乙醇时可促使环己烷和水的互溶。

设有一个环己烷-水的二组分系统，其组成点为 K，于其中加入乙醇，则系统总组成沿 KC 变化(环己烷-水比例保持不变)，在曲线以下区域内存在互不溶混的两共轭相，将溶液振荡时出现浑浊状态。继续滴加乙醇直至曲线的点 d，系统将由两相区进入单相区，液体由浑浊转为清澈。继续滴加乙醇至点 e，液体仍为清澈的单相。如果在这一系统中滴加水，则系统总组成将沿 eB 变化(乙醇-环己烷比例保持不变)，直到曲线上的点 f，则由单相区进入两相区，液体由清澈变浑浊。继续滴加水至点 g 为两相。如果在此系统中加入乙醇，至点 h 则由两相区进入单相区，液体由浑浊变清。如此反复进行，可获得位于曲线上的点 d、f、h、j，将它们连接即得单相区与多相区分界的曲线(即溶解度曲线)，如图 2 所示。

在环己烷-水的二组分系统中，加入乙醇时将在环己烷层及水层中的分配，但两层中分配比例不同，因此代表两层组成的点 H 和 G 的连线(称为连接线)一般不与底边平行，但整个系统的组成

点 O 应落在连接线上(见图 4-3)。设将组成为 E 的环己烷-乙醇混合液，滴加到组成点为 G，质量为 m_G 的水层溶液中，则系统总组成点将沿直 GE 向 E 移动，当移至点 F 时，液体由浑浊变清(由两相转变为单相)。根据杠杆规则，加入环己烷-乙醇混合物的质量 m_E 与水层 G 的质量 m_G 之比有如下关系：$m_E/m_G=FG/EF$。

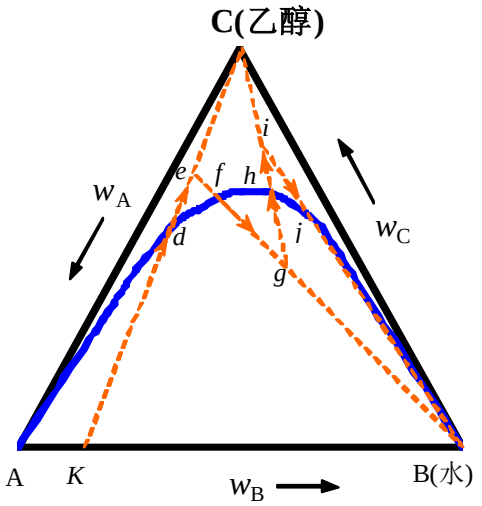

图4-2 滴定路线图

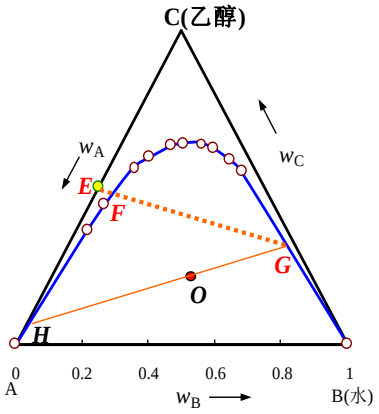

图4-3 连接线图

已知点 E 及比值 FG/EF 后，可通过点 E 作曲线的割线，使线段符合 $FG/EF=m_E/m_G$，从而可确定点 G 的位置。由点 G 通过原系统总组成点 O，即可得连接线 GH。G 及 H 代表总组成为 O 的系统的两个共轭溶液，G 是它的水层。

三、仪器与药品

0.1mg/210g 电子天平　　1 台

电热风筒　　1 个

10 mL 和 20mL 酸式滴定管(分别滴水，乙醇) 各 1 支

20 mL 酸式滴定管(滴 **50~80wt%乙醇**的环己烷混合物)　1 支

2 mL 移液管(吸乙醇，环己烷，水)　3 支

1 mL 刻度移液管(吸水，环己烷，**50~80 wt%乙醇**的环己烷混合物)　3 支

100 mL 烧杯(盛 **50~80 wt%乙醇**的环己烷混合物和接水层液)　　2 只

150 mL 锥瓶　1 只　　50 mL 锥瓶　2 只

分液漏斗　　1 只　　2 mL 密度管　　1 支

环己烷或其它组分(正己烷，庚烷，碳酸二甲酯等低毒性试剂；分析纯)

无水乙醇(分析纯)　　蒸馏水(自制)

四、步骤

1. 液体密度的测定

水、乙醇及环己烷的密度可直接查本实验数据处理电子表格所附的密度表。其它组分的密度

未知时可采用密度管如下准确测定。

取一支干净的 2 mL 密度管，称重记为 m_0，盛 2 mL 水后再称重并记为 m_1；倒掉水后用电热风筒吹干，冷却，再盛 2 mL 的待测液，称重并记为 m_2，待测液留第 2 步用，洗净密度管。用下式计算该液体的密度：

$$\rho_{待测} = \rho_{水} \times (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0)$$

其中$\rho_{水}$为水的密度，由查表得到。

说明：若无密度管，直接用 50 mL 干燥锥瓶，称重；用移液管准确移取 2.00 mL 的蒸馏水于锥瓶后称重，倒掉水后用风筒吹干，冷却；再用移液管准确移取 2.00 mL 的环己烷于同一锥瓶中称重，计算密度，环己烷连同锥瓶留第 2 步使用。

2. 溶解度数据的测定

移取 2mL 环己烷(或其它组分)到 50 mL 的干净锥瓶中或直接使用上一步的环己烷液体，用刻度移液管吸取 0.1mL 水加入上锥瓶中，摇均变浊(温度 30℃左右时可能观察不到！)。然后用滴定管滴 1 滴乙醇，摇均则变浊，继续滴至溶液恰由浊变清时，记下所加乙醇的体积(毫升)。于此液中再滴加 1 mL 乙醇，用水返滴至溶液刚由清返浊，记下所用水的体积。按照记录表中所规定数字继续加入水，然后又用乙醇滴定，如此反复进行实验。**到第 9 组时，另取一 50 mL 的干净锥形瓶，移入 0.1 mL 的环己烷和 1 mL 水，类似进行滴定**。滴定时必须充分振荡。当体积超过 20 mL 时，转移到 150 mL 干净锥瓶中滴定，以便界面观察，同时借助白光灯观察是否有散射点。

3. 连接线的测定

用移液管依次吸入 2 mL 环己烷(或其它组分)、2 mL 水及 2 mL 乙醇于干燥的分液漏斗中，充分摇动后静置分层，放出下层即水层约 1 mL(不要太多!)于已称重的 50 mL 干锥瓶中，称其质量，然后滴加质量分数为 **50~80 %wt 乙醇(最合理 70%)**的环己烷(或其它组分)混合物(预配置约 20~10 mL)，不断摇动，至由浊变清，再称其质量。

注意事项：

(1) 各种玻璃仪器要干净，最好专用。

(2) 组分 A 可以是环己烷、己烷、庚烷、碳酸二甲酯等低毒性的物质之一。

(3) 锥瓶振荡后内壁不能挂液珠。

(4) 环己烷(或其它组分)和乙醇必须是无水，否则会影响实验结果。

(5) 开始滴定时因为系统中乙醇的量很少，水在环己烷中的溶解度很小，所以用水滴定时务必小心地一滴一滴地观察系统相态的变化。

(6) 滴加记录表中的液体体积数据时，可使用滴定管直接滴加并记下实际的滴加量，这样可节省实验时间，但滴加体积较小(<1mL)时建议用移液管。

五、数据处理

(1) 将终点时溶液中各成分的体积，根据其密度换成质量，求出各组分的质量分数，填入记录表中，所得结果绘于三角坐标纸上。将各点连成平滑曲线，并用虚线将曲线外延到三角形的两个顶点(因为水与环己烷在室温下可以认为完全互不相溶)。

(2) 在三角坐标上定出 **50% ~ 80%乙醇-环己烷**(或其它组分)混合物组成点 *E*，过 *E* 作曲线的割线 *EG*，割曲线于 *F*，使 $FG/EF=m_E/m_G$。求得点 *G* 后，与系统原始总组成点 *O* 连接，延长并与曲线交于 *H* 点，*GH* 即为所求连接线。

(3) 三元相图可用 Origin 软件处理(作 Ternary 图)，更方便的是采用 Excel 软件处理(可从主页网址：www.huacai.net 的物理化学专题网站中“物化实验”栏下载，乙醇、水及环己烷等的密度数据亦可从该表格中查到并自动获取)，割线 *EFG* 和连接线 *GH* 可通过放大 Excel 图形的显示比例(4 倍)后用手工精确调整确定，亦可**由 Excel 软件的“规划求解”求解 *FG* 点后自动绘制**。

六、记录表

室温/℃		大气压/kPa		实验者		时间	
查表：密度/(kg dm^{-3})		A:环己烷		B:水		C:乙醇	
A密度测定：空瓶重/g			加2mL A/g		A的密度/(kg dm^{-3})		

编号	体积 / mL					质量/g				质量分数			终点记录
	A	水		乙醇		A	水	乙醇	$m_{总}$/g	A	水	乙醇	
		每次滴加	合计	每次滴加	合计					w_A	w_B	w_C	
1	2	0.1											清
2	2			1									浊
3	2	0.2											清
4	2			1									浊
5	2	0.6											清
6	2			2									浊
7	2	1.5											清
8	2			4									浊
9	0.1	1											清
10	0.1			2.5									浊

结线的系统点*O*组成				确定相点*G*				点*E*的组成		
物质	A	水	乙醇	空瓶重/g=				A	水	乙醇
体积/mL	2	2	2	盛水层重/g=		水层m_G		w_A	w_B	w_C
质量/g				滴液后重/g=		液量m_E				
w				$m_E : m_G =$						

七、思考题

1. 当系统总组成点在溶解度曲线内与外时，相数有什么变化？

2. 连接线交于溶解度曲线上的两点代表什么？根据图 4-3，用于滴定相点 *G* 组成的 *E* 点液体，为减少其用量时其组成应该如何变化?

3. 用相律说明恒温恒压时三组分系统单相区的自由度是多少？

4. 使用的锥瓶为什么要先干燥？

5. 用水或乙醇滴定至清浊变化以后，为什么还要加入过剩量？过剩量的多少对结果有无影响？

6. 有什么方法可以测定相的组成？