

化工热力学中汽液平衡数据测定 实验教学的改进

彭阳峰,徐菊美,李秀军,赵红亮,赵双良

(华东理工大学 化工学院,上海 200237)

[摘要]非理想体系二元系统汽液平衡数据测定是化学工程与工艺专业的专业实验之一。针对实验教学中的一些问题,操作步骤和实验装置进行了一些改进,包括样品的取样方法、滴定管的类型、用智能数显控制仪表代替自耦式调压器控制实验过程的加热和保温等。为了更好地实现实验教学对理论教学的促进作用,教学中还加强了预习思考环节,要求学生在实验前就思考题展开讨论,以激发他们的专业思维能力。

[关键词]二元;汽液平衡;取样;思考题;化工热力学

Improvement of Experimental Teaching for the Determination of Vapor-Liquid Equilibrium Data in Chemical Thermodynamics

Peng Yangfeng, Xu Jumei, Li Xiujun, Zhao Hongliang, Zhao Shuangliang

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and
Technology, Shanghai 200237)

Abstract: The measurement of Vapor-Liquid Equilibrium data for nonideal binary system is one of professional experiments for major of chemical engineering and technology. In view of problems found during the teaching process, we improved both of the experimental operation steps and equipment, such as the method of sampling, the type of burette, and replacing the auto-voltage regulator with intelligent-digital-display control instrument to control the heating and warming process. Moreover, in order to better boost the effect of experimental teaching on theoretical teaching and stimulate students' professional thinking ability, students were required to discuss the relative prepared questions before the experiment.

Key words: Binary; Vapor-Liquid Equilibrium; Sampling; Questions; Chemical thermodynamics

[作者简介] 彭阳峰(1971-),男,副教授,博士。

[通信作者] 彭阳峰, E-mail: yfpeng@ecust.edu.cn。

汽液平衡数据是精馏等分离过程开发和设备设计的重要基础,是优化工艺条件和节能降耗的重要依据。汽液平衡数据的精确测定与模拟计算实验一方面可以帮助学生掌握汽液平衡数据的测定方法,提高学生的动手能力;另一方面可以帮助学生进一步掌握物理化学或化工热力学课程中溶液热力学和相平衡的相关知识^[1-2]。

二元系统汽液平衡数据的测定(以下简称“二元”)实验以乙酸和水为二元体系,在改进的 Ellis 汽液两相双循环型蒸馏器(以下简称“Ellis 釜”)中进行^[3]。目前该实验与其他三个化工热力学实验进行了整合,成为国家精品课程“化学工程与工艺专业实验”的组成模块之一,面向该专业三年级本科生开设,在学生学完化工热力学课程之后进行。

二元实验可以训练学生在取样、滴定、缔合系统汽液平衡的关联、平衡数据拟合等方面的实验能力。同时,教师会设置一些预习思考题,让学生进行讨论,以帮助学生深入理解相平衡的基本概念,培养学生的专业思维能力。

一、改进操作方法,提高实验效率

根据二元实验的步骤,当汽液两相达到平衡以后,从取样口分别取出约 8mL 汽相和液相样品,然后再取出约 0.2g 样品到锥形瓶中,用标准 NaOH 溶液滴定分析其中的乙酸浓度。在这个过程中,如何将样品从取样瓶中定量/适量取出并转移到锥形瓶中,对实验结果影响很大。原来的方法是采用 1mL 的医用针筒吸取约 0.2mL 样品在天平上称量,根据针筒在样品转移到锥形瓶前后的质量差确定被滴定样品的质量。称量采用传统的机械式光电分析天平,取样操作十分烦琐。后来改用电子分析天平称量,但仍然保留针筒取样的过程。该取样过程涉及的环节非常多,影响样品质量称量结果的因素也很多,如针筒漏液、在天平上放置的位置、针筒外样品液体的残留等,因此分析结果会受到很大的影响。有的同学实验过程中,对同一样品重复滴定分析 5 次都不能达到相对分析误差小于 0.5% 的要求,浪费了大

时间。针对上述问题,我们改革了取样方法,采用一次性滴管从汽相或液相取样瓶中吸取一定量的样品,滴加到预先加了 20mL 水的锥形瓶中(锥形瓶放在电子天平上),直接称出约 0.2g 样品进行酸碱滴定,一般控制在 0.19~0.21g。这种取样方法提高了取样精度,大部分同学只要对样品分析 2 次就可以达到要求,平均实验时间缩短了约 0.5h。不过,常用分析天平的最大量程只有 100g,而 250mL 规格的锥形瓶的质量往往接近或大于 100g,因此实验改用 150mL 规格的锥形瓶。

长期以来,根据标准溶液的性质,化学滴定中使用的手动滴定管分为酸式滴定管和碱式滴定管,如图 1 所示。酸式滴定管若使用保管不当,它的玻璃拷克容易卡死;碱式滴定管的乳胶管容易因老化黏结或失去弹性而造成漏液。本实验原来使用传统的碱式滴定管,存在漏液问题。之后将碱式滴定管中的乳胶管用硅胶管代替,但硅胶管的弹性较小,挤压费力,很多女生不能完成操作。另外,如果嵌在管中的玻璃球不够圆整,滴定管也容易漏液。最后,我们改用以聚四氟乙烯材料作拷克的酸碱两用滴定管,基本解决了漏液问题,但操作过程中需要给滴定管排气。

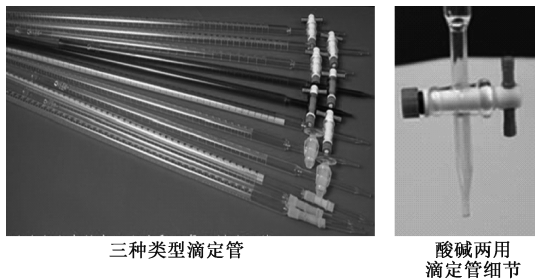


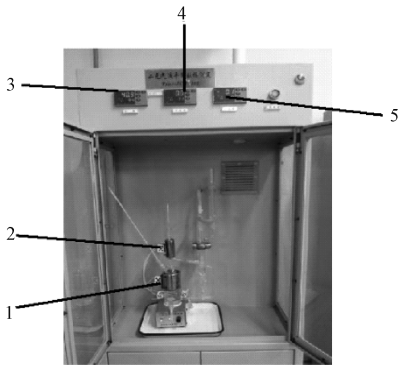
图 1 滴定管示意图

二、改造实验装置,提高稳定性

本实验在改进的 Ellis 釜中进行。这种装置分为两个部分,作为主体的 Ellis 釜由玻璃制成,其余部分是辅助装置。Ellis 釜的液相区内置电热丝加热液体,同时汽相循环线部分设置了上保温和下保温的电热丝,共有 3 套用于控制加热量的电压控制装置。电压控制装置最早采用 3 个单独的自耦式调压器控制加热或保温电压,同时用电压表显示加热电压,用电流表显示保温电流。

由于自耦式调压器较为笨重, Ellis 釜只能安装在一个特制的木箱里, 而调压器放在箱外, 调压器和箱内的电热丝用电线连接。电线的连接线头有一部分露在外面, 存在一定的安全隐患, 也不美观。

20 世纪末, 我们将电压控制装置改为智能数显控制仪表。这种仪表操作方便、显示直观, 还可设定加热电压的限值, 以防因误操作而损害 Ellis 釜。同时, 由于控制仪表体积小、质量轻、易于集成, 本实验将其与 Ellis 釜集成到一个柜子中(见图 2), 既美观又环保。



1: 下保温不锈钢保温片; 2: 上保温不锈钢保温片; 3—5: 智能数显控制仪表

图 2 二元汽液平衡数据测定实验装置图

由于大气压随气候发生变化, 因此每次实验前, 学生都要测量当天的大气压。最初我们让学生使用传统的水银气压计进行测量, 但这种气压计读数麻烦, 并需根据其所在的地理位置和当天的室温对读数进行校正, 同时存在水银泄漏的隐患。考虑到本实验的目的不包括使学生掌握大气压的测量操作, 我们改用上海风云气象仪器有限公司生产的 FYP-1 型精密数字气压表进行测量, 它可以直接显示气压计所在房间的大气压, 并可实现 3 种大气压单位的一键切换。

此外, 本实验目前采用传统的水银温度计测量平衡温度和汽相温度, 精度为 0.1°C 。由于温度计精度高、刻度密, 给学生读数带来了不便。而电子精密温度计可以方便地集成到柜子上, 便于观察, 但需要经常校正, 且不涉及温度计露径校正的知识点, 我们正在考虑是否改用此类型温度计。

三、问题引导, 促进理论教学

本实验一般安排在三年级下学期进行, 此时学生已经学完了化工热力学课程, 了解了非理想体系相平衡的概念和相关计算。但这部分内容需要用到活度系数关联式, 公式繁多, 计算烦琐, 是化工热力学的难点之一。为了帮助学生复习和巩固相关知识, 培养他们的专业思维能力, 我们设计了 6 道实验预习思考题^[3], 要求学生必须完成思考题才能进行实验。教师还组织学生对思考题进行讨论, 调动学生的学习积极性, 进而促进了理论教学效果, 培养了学生的专业素质。

如思考题 1 是: 为什么常低压下, 乙酸蒸汽也不能视作理想气体? 该问题涉及理想气体的概念。化工热力学课程教学中提到, 常压下的气体可以当作理想气体来处理, 但乙酸分子例外, 这也是本实验选择乙酸和水作为二元体系的原因之一。教材中并没有说明原因, 但附录中描述“乙酸-水二元汽液平衡数据的关联”时进行了解释^[3]。有些同学在预习时没有注意到附录的内容, 简单地认为乙酸分子之间形成了氢键。还有些同学虽然指出了乙酸分子因在汽相中形成了两分子、三分子的缔合物而不能当作理想气体处理, 但对于其为什么在低压下容易形成两分子、三分子的缔合物, 不能给出合理的解释。这实际上与乙酸分子的结构有关, 此时教师给出两个乙酸分子形成缔合物的示意图(见图 3), 激发了学生的学习兴趣。进一步, 我们提出丙酸分子是否能形成两分子、三分子的汽相缔合物, 帮助同学回顾和巩固有机化学知识。另外, 附录中指出三分子的乙酸缔合物在计算时可以忽略, 这可以帮助学生联想到 virial 方程何时舍去三项截断式的知识。

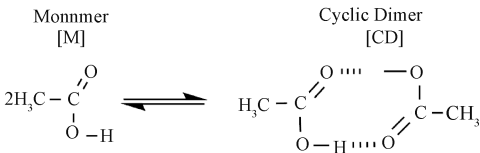


图 3 乙酸分子汽相环状二聚物的形成与缔合结构示意图

又如思考题 2 是: 本实验达到汽液相平衡的判据是什么? 这个问题的理论基础为相平衡理

论。根据相平衡理论,达到平衡时两相的温度、压力相等,组分在两相的逸度相等^[2]。组分的逸度需要学生根据测定的乙酸在两相中的浓度来计算,压力由实验当天的大气压决定,对汽液两相都是相等的,所以问题演变为等压条件下平衡温度与浓度的变化关系。当两相的浓度不再变化时,平衡温度也不再发生变化,因此问题的实质是考察实验时汽液两相平衡温度的变化情况。判断平衡温度不随时间变化的依据为:

$$\frac{dT}{dt}=0 \quad (1)$$

其中 T 为体系的平衡温度, t 表示时间。有同学简单地认为只要在两个不同时间点记录的温度相等,就表示平衡温度不随时间变化了。这样的判定不够严谨。一是两个时间点间隔多长合适? 二是以两个时间点的平衡温度相等作为满足式(1)的条件够吗? 根据体系从液相球汽化到冷凝后沿液相循环线回到液相球所需的时间和科学作图的要求(通常4个点才能作线性图),我们要求学生每隔5min记录一次平衡温度,如果连续4次测量的平衡温度相等,才能判断平衡温度不随时间变化,即体系达到了平衡。

四、总结

二元实验可以锻炼学生多方面的能力,该实验的主体 Ellis 釜基本不会变化。但陈小鹏等对 Ellis 釜进行了适当改造^[4],用于测定低压下的汽

液平衡数据,取得了良好的效果。目前,本实验测量的都是常压下的汽液平衡,每次实验开放4套装置。今后,我们考虑改造其中2套装置,用来测定低压下汽液平衡数据,与常压下的二元实验同时进行,以期有计划深造的学生提供更多训练。

随着时代的发展,专业实验有向自动化、智能化方向发展的趋势。但无论科技如何发展,智能设备不能完全代替人的操作,许多实验操作和分析还要依赖手动完成。该实验中参考色谱的自动进样系统、从取样到滴定分析的过程可以改成全自动操作,但处于摸索阶段的科学研究和间隙操作的精细化工生产具有复杂性,仍需要人工取样、人工分析。因此,高校不能盲目地将实验操作完全智能化,应保留一定比例的非智能操作内容,以提高学生的动手能力,全面提升学生的专业综合素质。

(文字编辑:李丽妍)

参考文献:

- [1] 胡英.物理化学(上册)[M].6版.北京:高等教育出版社,2014:150-192.
- [2] 施云海,王艳莉,彭阳峰,等.化工热力学[M].2版.上海:华东理工大学出版社,2013:117-143.
- [3] 乐清华.化学工程与工艺专业实验[M].3版.北京:化学工业出版社,2018:141-145.
- [4] 陈小鹏,王琳琳,祝远蛟,等.ELLIS 汽液平衡釜实验装置的改进[J].实验科学与技术,2003(1):64-65.