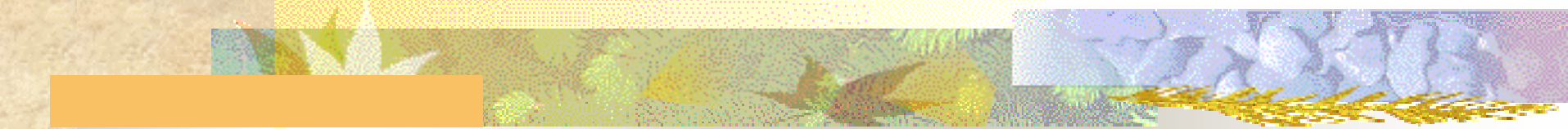


化工热力学实验

- 1、二氧化碳临界状态观测及 $p-v-t$ 关系测定
- 2、汽—液平衡数据的测定
- 3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数
- 4、蒸汽压缩制冷循环实验



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 一、实验目的：

- 1、测定溶质的比保留体积及无限稀释下的活度系数
- 2、测定两溶质的相对挥发度。
- 3、了解气相色谱法的基本原理，熟悉操作技术。

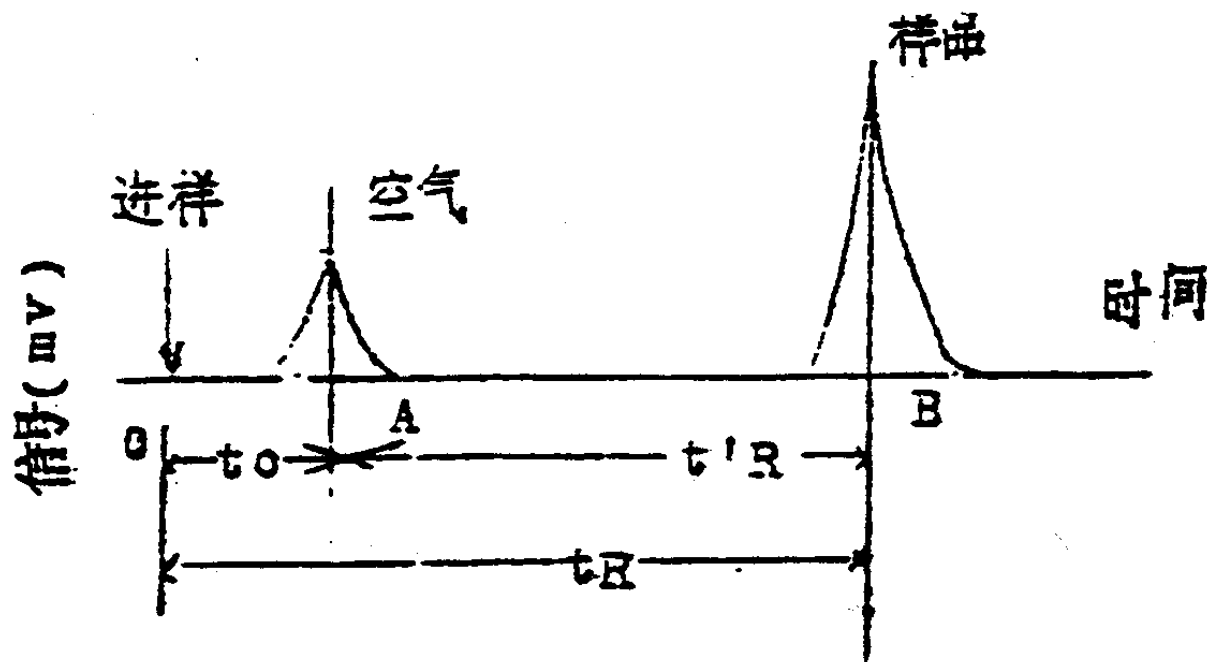
3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 二、汽相色谱的基本原理

- 汽相色谱法是一种物理分离方法，也就是说样品在色谱柱中不发生任何的化学反应，它主要依靠样品中各组分在二个相对移动相中不同分配，而使其分离。对于汽相色谱主要依靠固定液对于样品中各组分不同的溶解能力而使其分离。

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 色谱图：

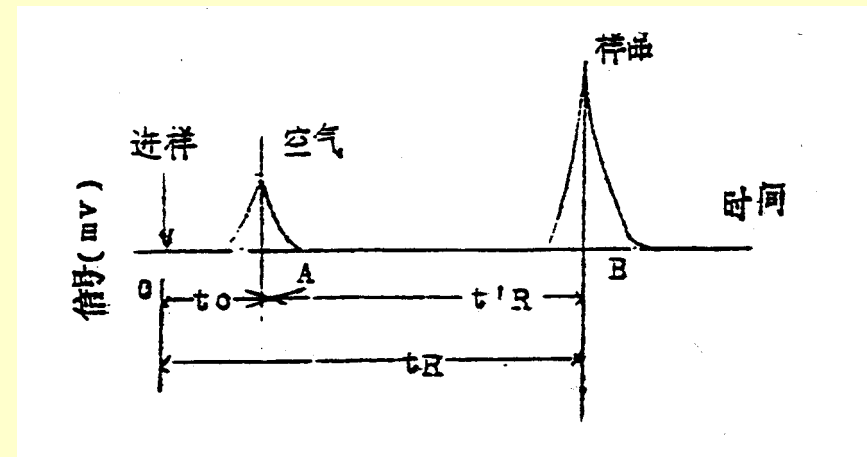


3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 三、色谱的基本术语：

■ 1、死时间

- 即惰性气体通过色谱柱所需要的时间，指从进
- 样到空气峰顶点的距离，
- 即谱图上OA距离所代表的时间。



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 三、色谱的基本术语：

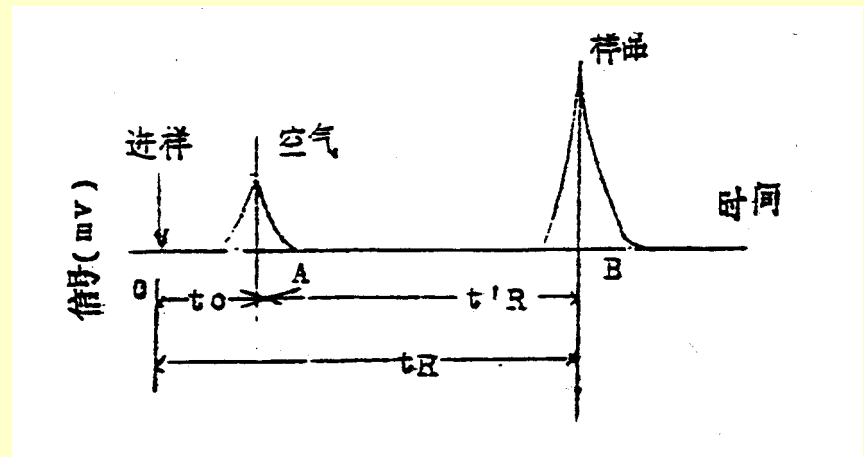
■ 2、保留时间

■ 样品通过色谱

■ 柱所需时间，

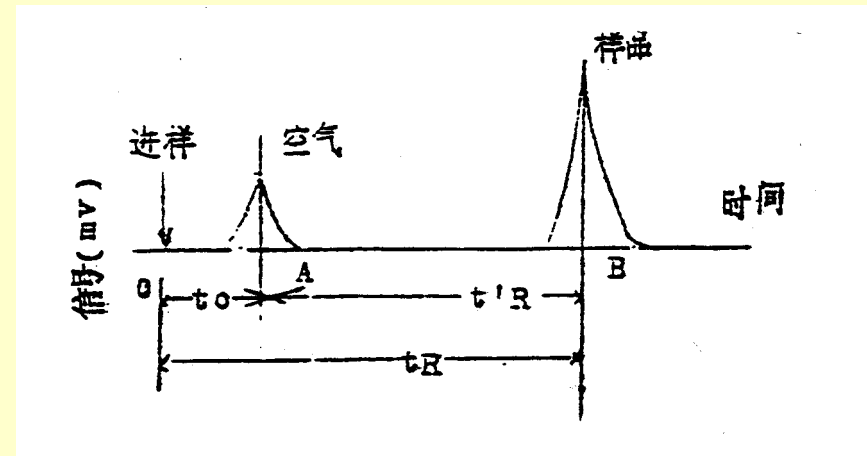
■ 指从进样到样

■ 品峰顶点的距离，即谱图上OB距离所代表的时间。



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 3、实际保留时间
- 从保留时间中
- 扣除死时间，表
- 示样品通过色谱
- 柱为固定相所滞
- 留的时间，即谱图上的AB距离所代表的时间。



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 4、比保留体积

- 单位重量固定相所显示的保留体积，在汽相色谱中通常常用 V_g 表示

$$V_g = \frac{F(t_R - t_0)}{W_l}$$

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 四、基本理论及计算公式
- 首先对色谱柱作如下的合理假设
- 样品进样量是非常小的，因此可以假定样品中各组分在固定液中是无限稀释的，并服从亨利定律，分配系数是一常数

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 色谱层析温度控制精度可达正负0.1度，所以可假设色谱柱是等温的。
- 组分在汽相和液相中的量极小，而且在汽相和液相中的扩散十分迅速，处于瞬间平衡状态，故可假设柱内任何点均达到汽—液平衡。
- 当色谱仪为常压操作时，气相可按理想气体处理。

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 从而推导出以下的理论计算式
- 无限稀释活度系数 r^∞

$$\gamma^\infty = \frac{RT}{M_L P_i^s V_g^0}$$

式中：R 气体常数 $62.36 \times 10^3 \text{ mmHg} \cdot \text{ml/molK}$

M_L 固定液的分子量

P 溶质在柱温下的饱和蒸汽压 (mmHg)

V_g 柱温下的比保留体积 (cm^3/g)

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 采用查表的方法或采用Antoine方程计算

$$\log P_i^s = A - \frac{B}{C + T}$$

式中：A、B、C为Antoine参数。

V_g^0 溶质在柱中的比保留体积 (ml/g)

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

$$V_g^0 = \frac{F_\infty (t_R - t_0)}{W_l} \frac{(P_0 - P_\infty)}{P_0} \frac{3(P_i / P_0)^2 - 1}{2(P_i / P_0)^3 - 1} \frac{T_0}{T_r}$$

式中： F_∞ 用皂沫流量计测定的载气流速，（ml/min）

t_R 溶质在柱中的保留时间，（min）；

t_0 死时间，（min）

W_L 柱内固定液的重量，（g）；

T_r 室温，（K）； T_0 273.15K

P_i 、 P_0 分别为柱入口和出口压力，（mmHg）

P_w 室温下水的饱和蒸汽压，（mmHg）

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

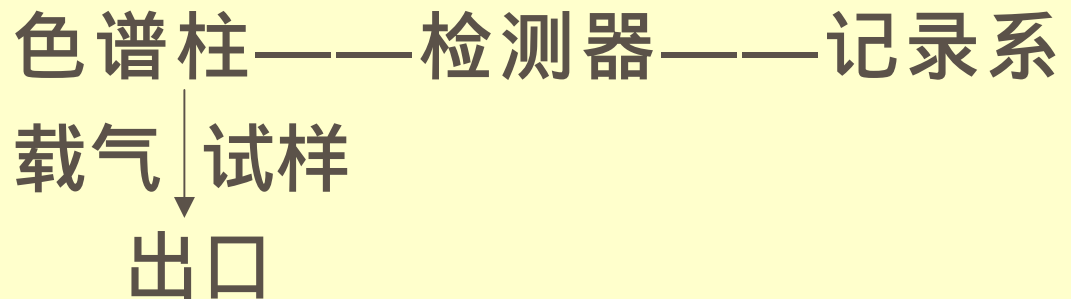
■ 五、实验仪器装置流程示意图



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 任何气相色谱仪无论它的结构、外形如何多种多样，它的组成总是包括五个基本部分

- 载气系统——进样汽化系统



3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- 载气系统：
- 载气携带试样通过色谱柱，载气在柱内形成压力梯度，压力与压力梯度是试样在柱内运动的动力，载气系统的要求是提供纯净、稳定、能被计量的载气，一般由气源钢瓶、减压阀和流量计等组成。

3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

- **进样汽化系统：**

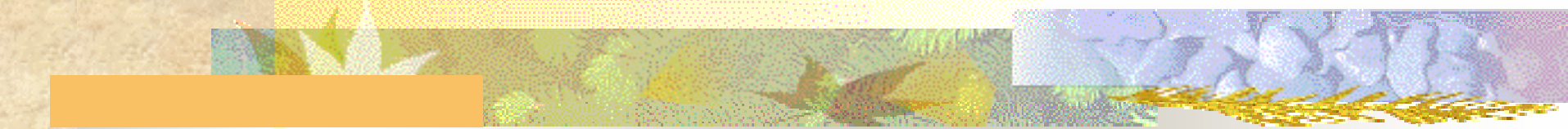
起到引入试样与使试样瞬间汽化的作用

- **色谱柱：**

是实现试样色谱分离的场所，它由色谱柱管、柱内填充物等组成

检测器：对柱后已分离的组成进行检测与测量

记录仪：记录由检测器产生的信号，以便进行试样的定性、定量分析工作

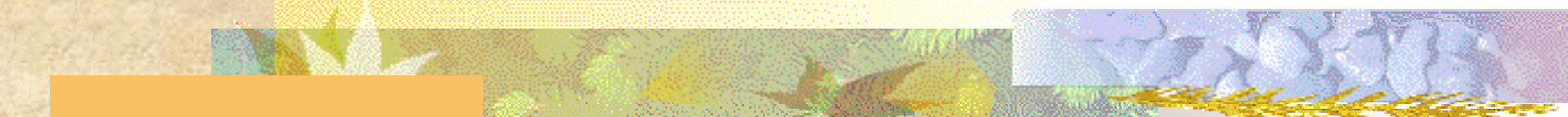


3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数

■ 六、操作步骤

■ 七、实验纪录与数据处理

■ 八、实验报告



化工热力学实验

- 1、二氧化碳临界状态观测及 $p-v-t$ 关系测定
- 2、汽—液平衡数据的测定
- 3、用气相色谱法测定无限稀释活度系数
- 4、蒸汽压缩制冷循环实验