



北京大学
PEKING UNIVERSITY



物理化学实验报告

双液体系沸点-成分图的绘制

姓 名:	王舟远
学 号:	2100011754
组 别:	第 16 组第 5 号
日 期:	2023 年 10 月 12 日
室 温:	20.3 °C
大气压:	102.20 kPa

北京大学化学与分子工程学院, 北京 100871

摘要: 本实验通过测量已知组分的乙醇-环己烷混合液的折射率获得工作曲线, 测量混合液沸腾时气、液相的折射率确定两相组分, 绘制相图。测得该体系最低恒沸点为 64.42 °C, 乙醇质量分数为 31.39%。部分误差来自于分馏效应。



关键词: 双液体系; 相图; 乙醇; 环己烷

1 引言

1.1 实验目的与原理

本实验的目的与原理已在预习报告中说明，如图 1 所示。

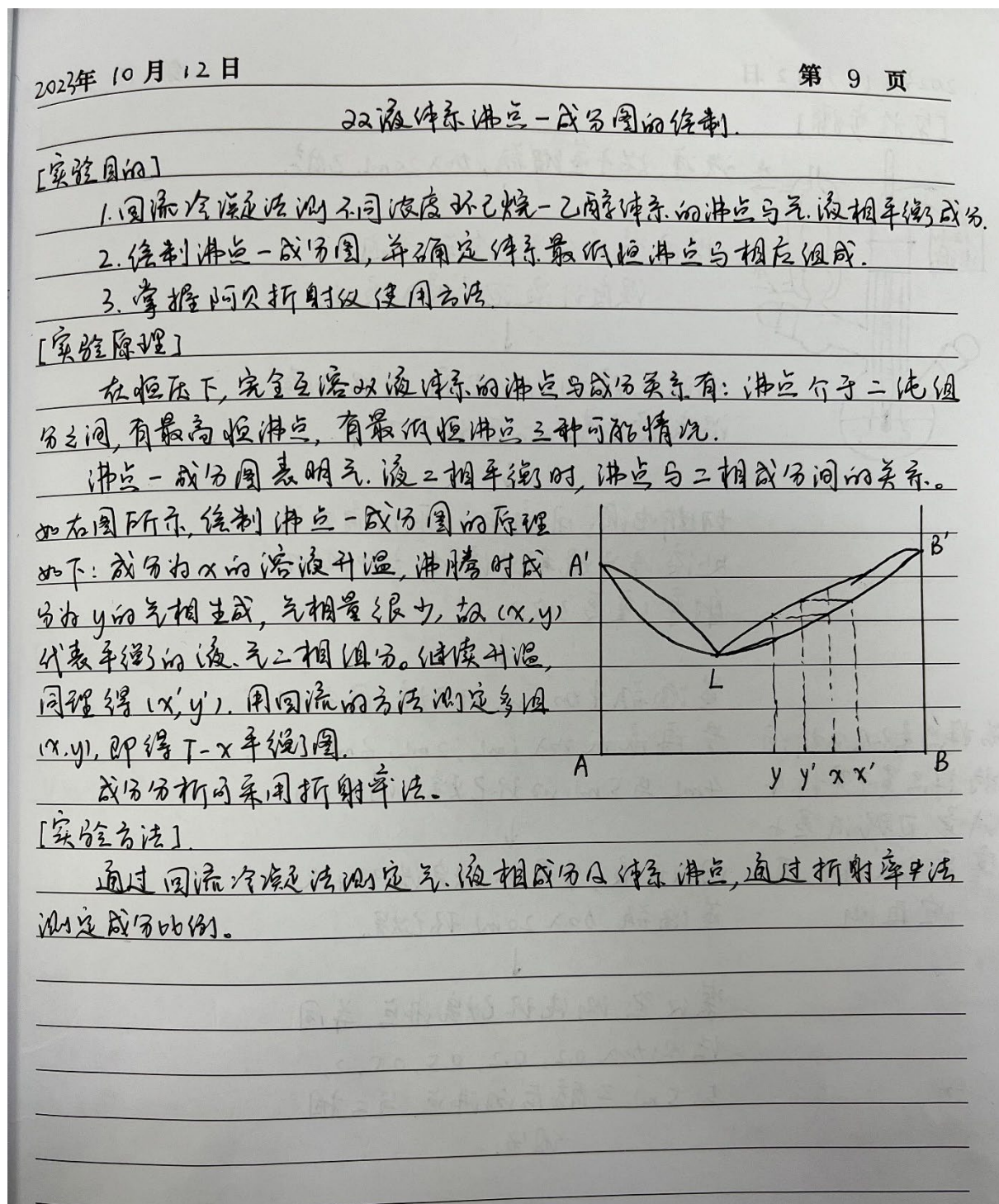


图 1 预习报告中的实验原理与目的，以及实验方法

1.2 实验方法

本实验的实验方法也在预习报告中示出，如图 1 所示。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂：环己烷，乙醇。

仪器：恒沸点仪，阿贝折射仪，变压器， $4\ \Omega$ 电阻丝，热电偶温度计，具塞锥形瓶，滴管，小滴瓶，1, 2, 5 mL 带刻度移液管，20 mL 移液管。

2.2 实验内容

2.2.1 沸点和两相成分的测定

实验开始前，从实验室的气压计读出大气压为 102.20 kPa。向阿贝折射仪中通入恒温水，使折射率测定的温度恒定为 29.9 °C。

在干净干燥的蒸馏瓶中加入 20 mL 乙醇，装好仪器，使热电偶温度计的测温探头与液面相切，通冷凝水。调加热电压为 12.60 V，打开加热电源，使乙醇沸腾，温度稳定后数分钟，记下乙醇沸点温度。同时测定乙醇的折射率，重复 3 次。

向蒸馏瓶中加入 1 mL 环己烷，用相同的方法测定体系沸点温度，并在结束测定后切断电源，用两支干净的滴管分别取出支管处的气相冷凝液与蒸馏瓶中的液体各几滴，分别测定折射率，重复 2 次。再向蒸馏瓶中分别加入 1, 2, 3, 3, 4, 5 mL 环己烷，同法测定沸点与气、液相折射率，注意每次加入液体后调整温度计探头的位置，使之与液面相切。实验结束后，回收蒸馏瓶中液体。

用少量环己烷润洗蒸馏瓶 3 次，加入 20 mL 环己烷，装好仪器，用相同的方法测定环己烷的沸点与折射率。此后，向蒸馏瓶中分别加入 0.2, 0.2, 0.5, 0.5, 2, 5, 5 mL 乙醇，分别测定沸点与气、液相样品的折射率，重复 2 次。

2.2.2 标准工作曲线绘制

取 8 个干净干燥的小滴瓶，分别准确称量其质量，记为 m_0 。用带刻度的移液管分别加入 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8 mL 的乙醇，分别测其质量，记为 m_1 。再分别加入 8, 7, 6, 5, 4, 3, 2, 1 mL 的环己烷，分别测其质量，记为 m_2 。将样品混匀并加盖，分别测定其折射率，重复 3 次。

溶液的配制与称量工作由第 16 组全体同学合作完成。

3 数据与结果

3.1 工作曲线的绘制与折射率-组分函数关系的确定

在 29.9 °C 下，测定的乙醇与环己烷纯样品的折射率列于表 1 中。

表 1 实验测得的乙醇与环己烷纯样品的折射率

样品	n_1	n_2	n_3	\bar{n}
EtOH	1.3488	1.3492	1.3489	1.3490
CyH	1.4129	1.4132	1.4132	1.4131

在 29.9 °C 下，测定的混合组分样品质量与对应的折射率原始数据列于表 2 中。其中，配制 3 号样品的同学由于失误，少加入了 3 mL 环己烷，该样品作为 9 号样品列于表中，而后续按照比例要求补配的样品作为 3 号样品。由于 9 号样品三次折射率测量的数据平行性较差，明显差于其他样品，可能是由于该样品未混合均匀，故将该样品的数据舍去，不参与后续计算。

表 2 实验测得的混合组分样品质量与对应的折射率



瓶号	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	V_{CyH}/mL	m_0	m_1	m_2	n_1	n_2	n_3
1	1	8	28.5648	29.3480	35.5552	1.4042	1.4044	1.4046
2	2	7	28.4217	29.9725	35.3666	1.3964	1.3966	1.3966
3	3	6	33.8318	36.1658	40.7600	1.3879	1.3884	1.3884
4	4	5	34.2880	37.4097	41.2609	1.3806	1.3807	1.3809
5	5	4	27.3575	31.2551	34.3350	1.3734	1.3735	1.3738
6	6	3	32.6969	37.3573	39.6541	1.3664	1.3666	1.3669
7	7	2	32.4690	37.8654	39.4100	1.3601	1.3604	1.3606
8	8	1	35.5008	41.7198	42.4779	1.3543	1.3546	1.3544
9	3	3	33.1084	35.4388	37.7552	1.3756	1.3766	1.3763

用表 2 的数据计算各个样品中乙醇的质量分数，并以折射率三次测量结果的平均值作为样品折射率，合并列出乙醇与环己烷纯组分的折射率，数据列于表 3 中。

表 3 乙醇的质量分数与样品折射率的对应关系

w_{EtOH}	折射率	w_{EtOH}	折射率
0.00%	1.4131	55.86%	1.3736
11.20%	1.4044	66.99%	1.3666
22.33%	1.3965	77.75%	1.3604
33.69%	1.3882	89.13%	1.3544
44.77%	1.3807	100.00%	1.3490

以折射率为纵坐标，乙醇质量分数为横坐标作图，即为工作曲线，如图 2 所示。
查阅文献可知，对于双液体系的折射率与物质组成对应关系可采用六次函数^[2]，圆方程^[3]等数学关系式来进行拟合。考虑到双液体系的折射率与物质组成在理论上没有严格的函数表达式，且本实验测得的乙醇-环己烷双液体系的组成与折射率函数关系较为简单，为在实验误差允许范围内方便后续计算，采用较为简洁、同时精度足够的二次函数拟合工作曲线，得到拟合方程如下：



$$n = 0.01506 \times w_{\text{EtOH}}^2 - 0.0794 \times w_{\text{EtOH}} + 1.4132$$

后续数据处理过程中，即以此函数关系进行气、液相组分的计算。

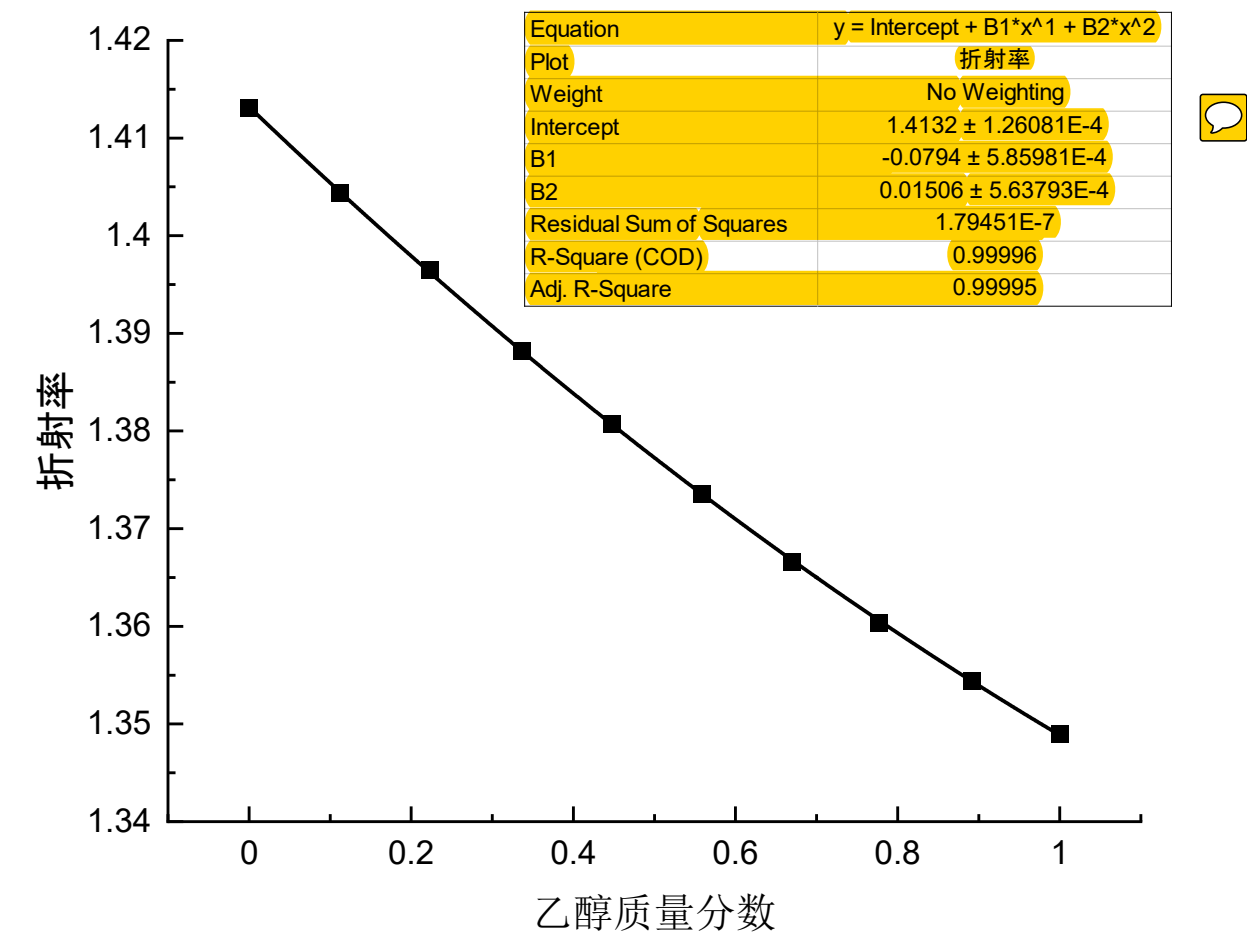


图 2 折射率与乙醇质量分数对应关系的工作曲线

3.2 相平衡时的温度、折射率与组成成分数据

当向 20 mL 乙醇中加入环己烷时，实验测得的不同组分的沸点以及气、液相样品于 29.9 °C 测得的折射率列于表 4 中。

其中，由于能获得的气相样品量很少，很难进行多次取样，且实验开始时气相样品折射率测量平行性较差，怀疑是量很少的气相样品快速挥发导致组分发生改变所致，故样品折射率统一进行 2 次测量，取其平均值作为样品的折射率。

表 4 向 20 mL 乙醇中加入环己烷时不同组分的沸点与气液相折射率数据

$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	V_{CyH}/mL	$n_{l,1}$	$n_{l,2}$	$n_{g,1}$	$n_{g,2}$	$T/^{\circ}\text{C}$
20	1	1.3507	1.3509	1.3640	1.3616	74.46
20	2	1.3525	1.3527	1.3763	1.3756	72.33
20	4	1.3565	1.3564	1.3830	1.3824	69.23
20	7	1.3615	1.3609	1.3852	1.3839	67.05
20	10	1.3666	1.3662	1.3874	1.3879	66.02
20	14	1.3720	1.3710	1.3884	1.3882	65.54
20	19	1.3771	1.3760	1.3889	1.3888	64.75

同样地, 当向 20 mL 环己烷中加入乙醇时, 实验测得的不同组分的沸点以及气、液相样品于 29.9 °C 测得的折射率列于表 5 中。

表 5 向 20 mL 环己烷中加入乙醇时不同组分的沸点与气液相折射率数据

$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	V_{CyH}/mL	$n_{l,1}$	$n_{l,2}$	$n_{g,1}$	$n_{g,2}$	$T/^{\circ}\text{C}$
0.2	20	1.4116	1.4129	1.3936	1.3934	76.34
0.4	20	1.4120	1.4115	1.3916	1.3914	72.50
0.9	20	1.4092	1.4104	1.3906	1.3902	66.53
1.4	20	1.4086	1.4094	1.3905	1.3902	65.58
3.4	20	1.4024	1.4025	1.3902	1.3895	64.59
8.4	20	1.3896	1.3900	1.3900	1.3898	64.42
13.4	20	1.3821	1.3816	1.3895	1.3893	64.63

采用表 4 与表 5 中的数据, 通过工作曲线将折射率值换算为乙醇的质量分数, 合并列出乙醇与环己烷纯组分的沸点, 得到气、液相中乙醇的质量分数与沸点的对应关系, 列于表 6 中。

表 6 气、液相中乙醇的质量分数与沸点的对应关系数据

$w_{\text{EtOH},l}$	$w_{\text{EtOH},g}$	$T/^{\circ}\text{C}$	$w_{\text{EtOH},l}$	$w_{\text{EtOH},g}$	$T/^{\circ}\text{C}$
100.00%	100.00%	78.15	0.00%	0.00%	79.88
96.11%	73.81%	74.46	1.20%	26.10%	76.34
92.58%	52.05%	72.33	1.83%	28.92%	72.50
85.26%	41.71%	69.23	4.32%	30.48%	66.53
76.63%	38.96%	67.05	5.34%	30.55%	65.58
67.61%	34.43%	66.02	13.91%	31.26%	64.59
59.16%	33.49%	65.54	31.33%	31.19%	64.42
51.11%	32.70%	64.75	42.99%	31.91%	64.63

3.3 沸点-两相成分图的绘制

采用表 6 的数据, 以乙醇质量分数为横坐标, 温度为纵坐标作图, 采用 B-spline 进行拟合, 即得乙醇与环己烷双液体体系的沸点-气、液成分图, 如图 3 所示。

从图中可以读出, 该体系的最低恒沸点为:

$$T = 64.42\text{ }^{\circ}\text{C} \quad w_{\text{EtOH}} = 31.19\%$$

查阅文献可知^[4], 乙醇与环己烷双液体体系的最低恒沸点为 $T = 64.80\text{ }^{\circ}\text{C}$, 乙醇摩尔分数为 0.4540, 换算为乙醇质量分数为 31.28%, 对应压强为 102.26 kPa, 与本实验的条件 102.20 kPa 非常接近。因此, 实验测得的最低恒沸点与文献值基本吻合。

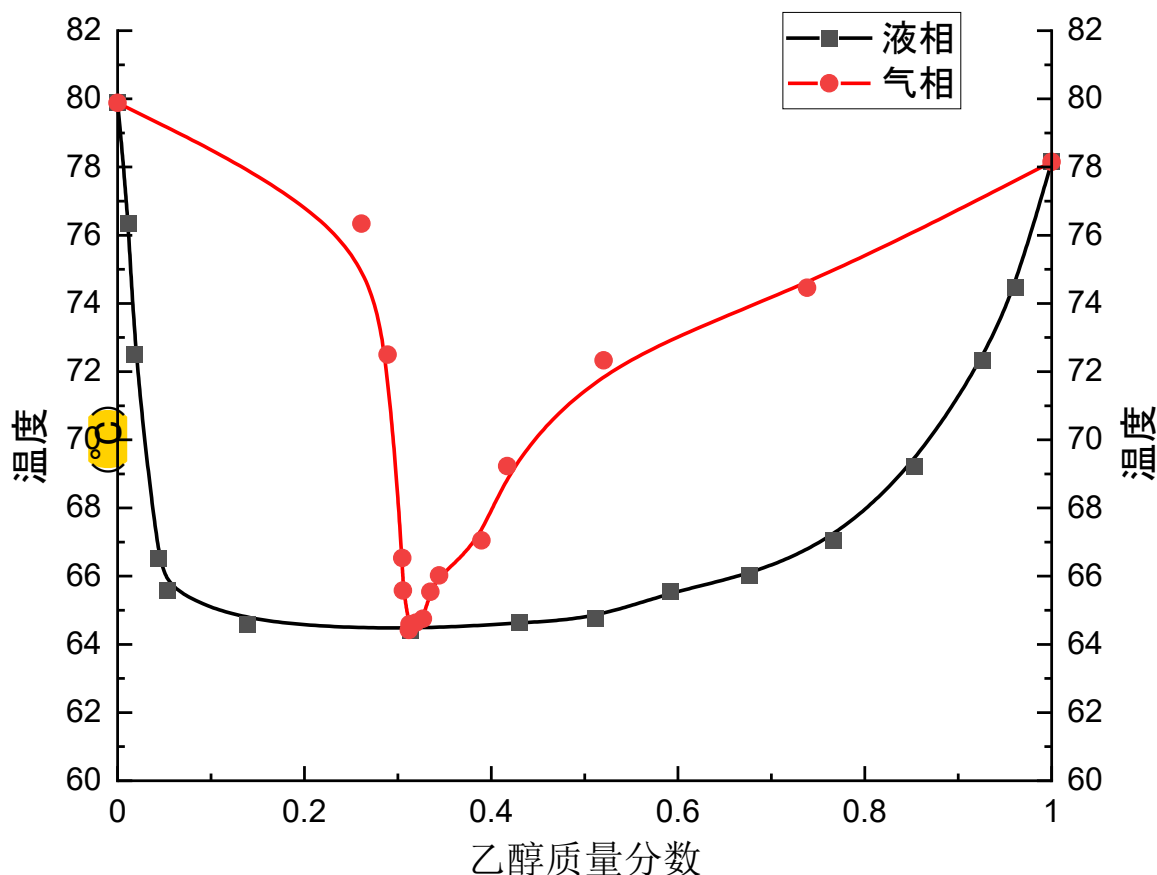



图3 乙醇-环己烷双液体体系沸点-两相成分图

实验中，观察到由于蒸馏瓶上下温度不均一，少量的气相组分在蒸馏瓶壁上冷凝，形成分馏效应^[5]，导致气相样品的组分与实际与液相平衡的气相组分存在一定的偏差，这应当是实验误差的一部分来源。



参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教研组, 物理化学实验 (第4版), 北京大学出版社, 2002. 
- [2] 曾国勇. 甲醇-乙醇双液系折光率-组成的模型研究. 广州化工, 2011, 39 (05): 103-119.
- [3] 李森兰. 双液体体系“折光率~质量分数”的曲线拟合. 洛阳师专学报, 1999, 05: 46-47.
- [4] W. M. Haynes, David R. Lide, Thomas J. Bruno. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC press, 2016.
- [5] 郑欧, 张栢茂, 祝淑颖, 黄长沧, 吴舒婷, 李浩宏. 环己烷-乙醇气液平衡体系相图绘制实验中的分馏效应及改进方法. 大学化学, 2018, 33(10): 85-90.

附录

本实验的原始实验记录附于附录部分, 如图 S1 至图 S4 所示。

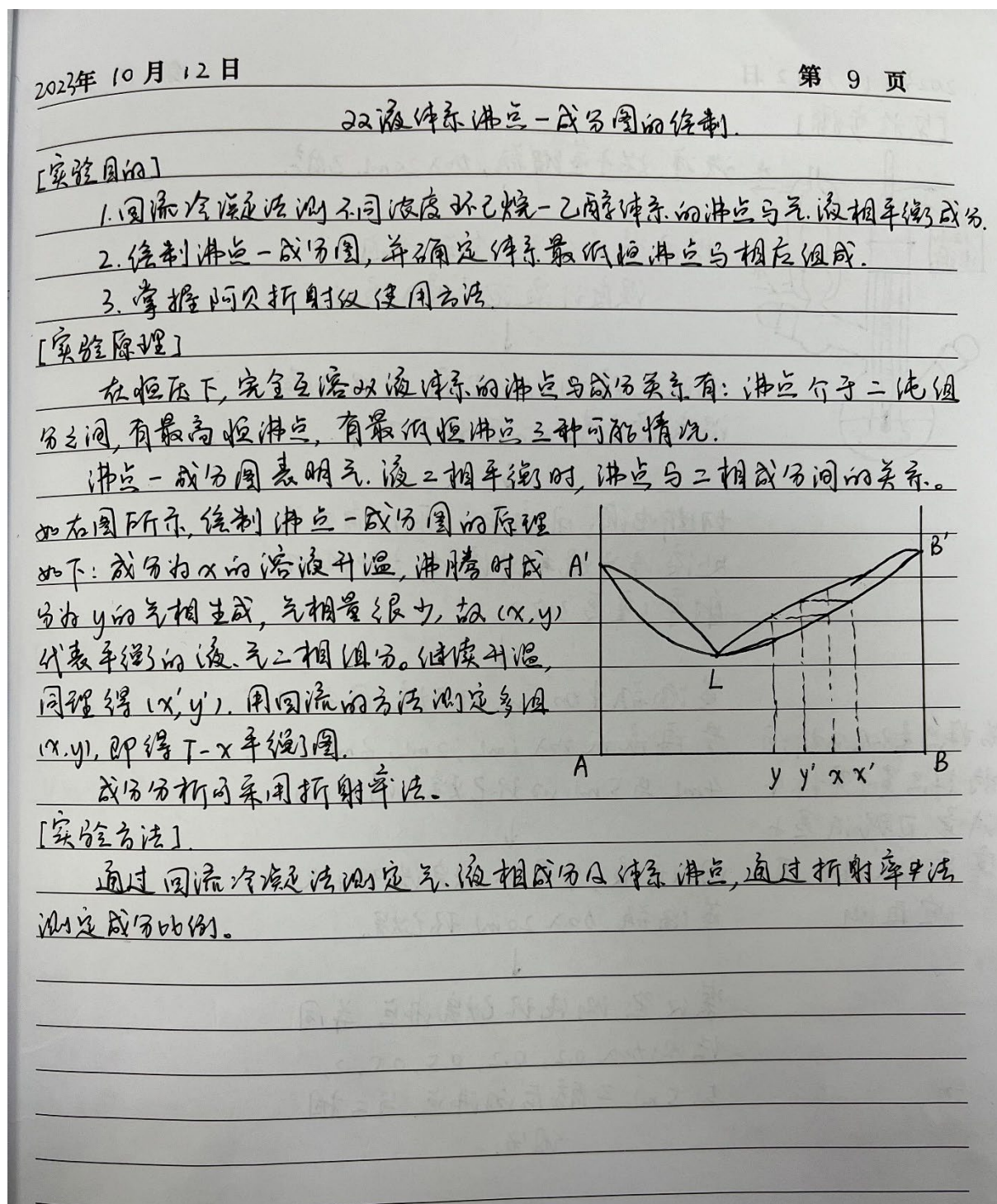
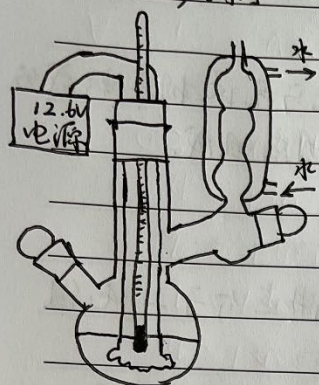


图 S1 实验记录本第9页

2023年10月12日

第 10 页

[实验步骤]



洗净, 烘干蒸馏瓶, 加入 20 mL 乙醇。

↓

按图装好仪器, 冷凝管通水,
温度计液泡 $\frac{1}{2}$ 浸入液体。

↓

电阻丝接入 12.6 V 电源, 升温沸腾,
温度稳定数 min 后记下 T, p 。

↓

切断电源, 用滴管 $\times 2$ 取几滴支管
处液体与烧瓶中液体, 立即测折
射率 (重复 3 次)。

↓

蒸馏瓶中加入 1 mL 环己烷, 同法测

若样品来不及分析, 可量再依次加入 1 mL, 2 mL, 3 mL, 3 mL,
将样品置于带标小 4 mL 与 5 mL 的环己烷, 同法测。
试管, 包锡纸塞上

↓

塞平, 放入冰水, 有 同收母液, 少量环己烷洗 3-4 次
空再测。 蒸馏瓶, 加入 20 mL 环己烷。

↓

装仪器, 测纯环己烷沸点, 并同
法测加入 0.2, 0.2, 0.5, 0.5, 2,
5, 5 mL 乙醇后的沸点, 与二相
组分。

图 S2 实验记录本第 10 页

2023年10月12日

第 11 页

标准工作曲线绘制:

洗净, 烘干滴瓶 $\times 8$, 冷却, 准确

称量其中6个.

↓

带刻度移液管加入1, 2, 3, 4, 5, 6 mL

乙醇, 称量.

↓

依次分别加入6, 5, 4, 3, 2, 1 mL 乙

醇, 称量.

↓

旋盖, 摇匀, 测折射率.

[数据记录表]

实验室温: 20.3°C 实验大气压: 102.20 kPa

表1 20 mL 乙醇中加入不同量环己烷时的三相组分.

V环己烷/mL	$n_{\text{液},1}$	$n_{\text{液},2}$	$n_{\text{液},3}$	$n_{\text{气},1}$	$n_{\text{气},2}$	$n_{\text{气},3}$	$T_{\text{沸}}/^{\circ}\text{C}$
0	1.3488	1.3492	1.3489	/	/	/	78.10 78.15
1	1.3507	1.3509	/	1.3640	1.3616	/	74.46.
2	1.3525	1.3527	/	1.3763	1.3756	/	72.33 72.24
4	1.3565	1.3564	/	1.3830	1.3824	/	69.23
7	1.3615	1.3609	/	1.3852	1.3839	/	67.05
10 +	1.3666	1.3662	/	1.3874	1.3879	/	66.02
14	1.3720	1.3710	/	1.3884	1.3882	/	65.54
19	1.3771	1.3760	/	1.3889	1.3888	/	64.68 64.65

气相冷凝液测 2 次, 液相测 2 次.

于 30°C 下测折射率. $T = 29.8^{\circ}\text{C}$

纯乙醇: 1.3488; 1.3492; 1.3489

 $\bar{n} = 1.3490$

纯环己烷: 1.4129; 1.4132; 1.4132

 $\bar{n} = 1.4131$

图 S3 实验记录本第 11 页

第 12 页

2023年10月12日

表2 20ml 环己烷中加入不同量乙醇时二相组成图.

$V_{\text{乙醇}}/\text{ml}$	$n_{\text{液},1}$	$n_{\text{液},2}$	$n_{\text{液},3}$	$n_{\text{气},1}$	$n_{\text{气},2}$	$n_{\text{气},3}$	$T_{\text{沸}}/^{\circ}\text{C}$
0	1.4129	1.4132	1.4132	/	/	/	79.73-79.88
0.2	1.4116	1.4129	/	1.3936	1.3936	/	76.34
0.4	1.4120	1.4115	/	1.3916	1.3914	/	72.50
0.9	1.4092	1.4104	/	1.3906	1.3902	/	66.53
1.4	1.4086	1.4094	/	1.3905	1.3902	/	65.58
3.4	1.4024	1.4025	/	1.3902	1.3895	/	64.59
8.4	1.3896	1.3900	/	1.3900	1.3898	/	64.3-64.42
13.4	1.3821	1.3816	/	1.3895	1.3893	/	64.55-64.63

表3 不同成分的环己烷溶液的折射率.

EtOH	瓶号	$m_{\text{瓶}}$	$m_{\text{瓶}}+\text{乙醇}$	$m_{\text{瓶}}+\text{环己烷}+\text{乙醇}$	n_1	n_2	n_3	
1	8	1	28.5648	29.3680	35.5552	1.4042	1.4044	1.4046
2	7	2	28.4217	29.9275 29.9725	35.3666	1.3964	1.3966	1.3966
3	6(3)	3	33.1084	35.4388	37.7552	1.3736	1.3766	1.3763
4	5	4	34.2880	37.4097	41.2609	1.3806	1.3807	1.3809
5	4	5	27.3575	31.2551	34.3350	1.3734	1.3735	1.3738
6	3	6	32.6969	37.3573	39.6541	1.3736	1.3734	1.3734
7	2	7	32.4690	37.8654	39.4100	1.3664	1.3666	1.3669
8	1	8	35.5008	41.7198	42.4779	1.3601	1.3604	1.3606
						1.3543	1.3546	1.3540
3	6	*	33.8318	36.1658	40.7600	1.3879	1.3884	1.3884

2023.10.12

图 S4 实验记录本第 12 页