



北京大学



# 物理化学实验报告

题目：液体饱和蒸气压的测定 

姓 名：	王子宸
学 号：	2100011873
组 别：	周四 19 组 8 号
实验日期：	2023 年 12 月 14 日
温 度：	17.10 °C
大气压强：	102.21 kPa

摘 要 本实验采用回流冷凝法测定了不同浓度乙醇-环己烷体系的沸点和气相、液相折射率，作出  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  工作曲线，计算了各平衡沸点卡的两相组成，绘制了乙醇-环己烷体系沸点-成分图，确定了恒沸点  $t_b = 65.49^\circ\text{C}$ ，组成为  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.3171$ ，讨论了实验问题的来源及其改进方案。

关键词 物理化学实验；环己烷-乙醇体系；气液平衡；沸点-成分图；折射率

# 1 引言

## 1.1 实验目的与原理

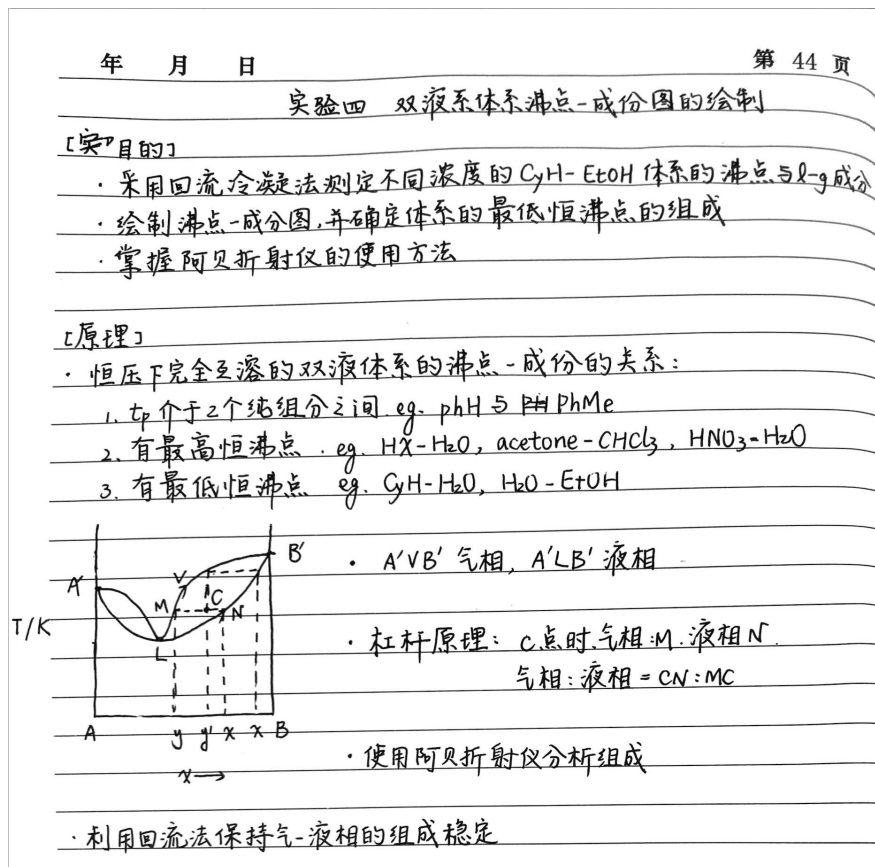


图 1 预习报告实验的目的与原理

Fig. 1 Preview Report: Purpose and Principle of the Experiment

## 2 实验内容<sup>(1,2)</sup>

### 2.1 仪器与药品

环己烷 (AR), 无水乙醇 (AR), 丙酮 (AR)。

恒沸点仪, 阿贝折射仪, 温度测定及加热控制装置, 导线, 30 mL 滴瓶 (公用), 1、2、5 和 20 mL 移液管各两只, 滴管。

## 2.2 实验步骤与条件

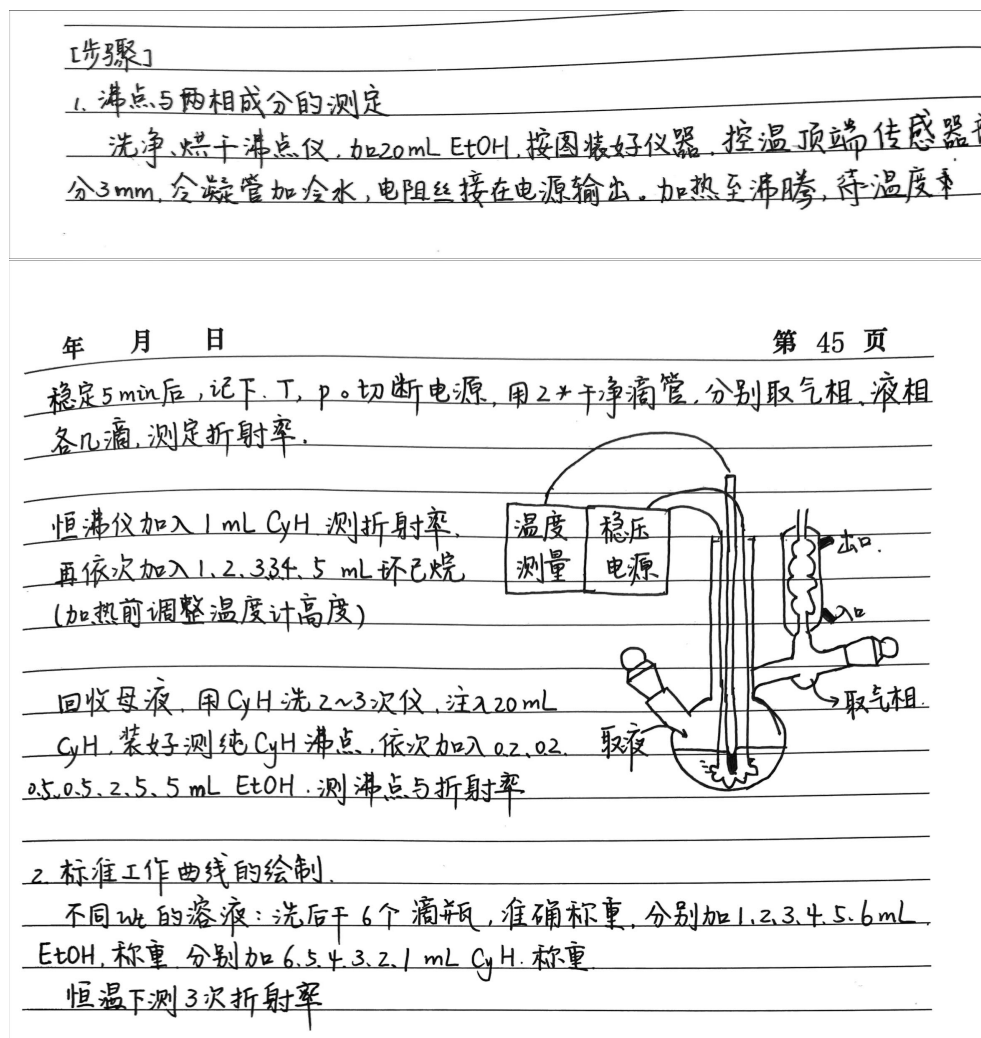


图2 实验步骤与条件

Fig. 2 Schematic Diagram of Experimental Apparatus

## 2.3 沸点和两相成分的测定

蒸馏瓶加入20 mL 乙醇，装好仪器，温度计的热电偶底端一半浸入液体内、一半在液体上的空气中，冷凝管内通入冷水。将电阻丝接在输出电压12.6 V的变压器上，使温度升高并沸腾。待温度稳定后数分钟，记下温度及大气压。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和蒸馏瓶中的液体几滴，立即使用阿贝折射仪测定其折射率。

蒸馏瓶中加入1 mL 环己烷，按前述方法测定平衡沸点  $t_b$  及气相折射率  $n^g$ 、液相折射率  $n^l$ 。再依次加入1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL 环己烷，记录液体组成，进行同样的实验。

上述实验结束后，回收母液，再用少量环己烷洗3~4次蒸馏瓶，注入20.00 mL 环己烷，

再装好仪器。先测定纯环己烷的沸点，然后依次加入 0.20 mL、0.20 mL、0.50 mL □ 0.50 mL、2.00 mL、2.00 mL、5.00 mL、5.00 mL 乙醇，分别测定平衡沸点  $t_b$  及气相折射率  $n^g$ 、液相折射率  $n^l$ 。

## 2.4 标准工作曲线绘制

取 8 个干净的小滴瓶，冷却后准确称量其质量  $m_0$ 。用带刻度的移液管分别加入 1.00 mL □ 2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL、7.00 mL、8.00 mL 乙醇，分别称量其质量  $m_1$ ，再依次分别加入 8.00 mL、7.00 mL、6.00 mL、5.00 mL、4.00 mL、3.00 mL、2.00 mL、1.00 mL 环己烷，再分别称量其质量  $m_2$ ，旋紧盖子后摇匀。在恒温  $t = 30.1^\circ\text{C}$  下分别测定这些样品的折射率  $n$ 。

## 3 实验结果

### 3.1 工作曲线的绘制

记录加入乙醇体积  $V_{\text{EtOH}}$ 、加入环己烷体积  $V_{\text{Cy}}$ ，称量小滴瓶空瓶质量  $m_0$ 、加入乙醇后质量  $m_1$ 、加入环己烷后质量  $m_2$ ，计算乙醇的质量分数

$$\chi_{\text{EtOH}} = \frac{m_1 - m_0}{m_2 - m_0} = \frac{\Delta m_1}{\Delta m_2}$$

经过计算得到各个溶液所对应的乙醇的质量分数，如表 1 所示。

**表 1** 各溶液中乙醇质量分数的计算



**Table 1 Calculation of Ethanol Mass Fraction in Various Solutions**

组分或编号	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	$V_{\text{CyH}}/\text{mL}$	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$	$m_2/\text{g}$	$\Delta m_1/\text{g}$	$\Delta m_2/\text{g}$	$\chi_{\text{EtOH}}$
纯 CyH							0.0000	1.4218
1	1.00	8.00	28.4791	29.2517	35.4262	0.7726	6.9471	0.1112
2	2.00	7.00	25.1881	26.7333	30.5627	1.5452	5.3746	0.2875
3	3.00	6.00	29.5393	31.9158	36.5325	2.3765	6.9932	0.3398
4	4.00	5.00	35.5018	38.6453	42.5002	3.1435	6.9984	0.4492
5	5.00	4.00	28.2238	32.1272	35.2286	3.9034	7.0048	0.5572
6	6.00	3.00	29.5579	34.2048	36.5320	4.6469	6.9741	0.6663
7	7.00	2.00	32.9601	38.3195	39.8695	5.3594	6.9094	0.7757
8	8.00	1.00	32.3608	38.6483	39.4000	6.2875	7.0392	0.8932
纯 EtOH							1.0000	

在恒温  $t = 30.1^\circ\text{C}$  下分别测定不同乙醇质量分数的乙醇-环己烷溶液样品及纯乙醇、纯环己烷的折光率  $n$ ，结果如表 2 所示。

表 2 各溶液中乙醇质量分数的计算

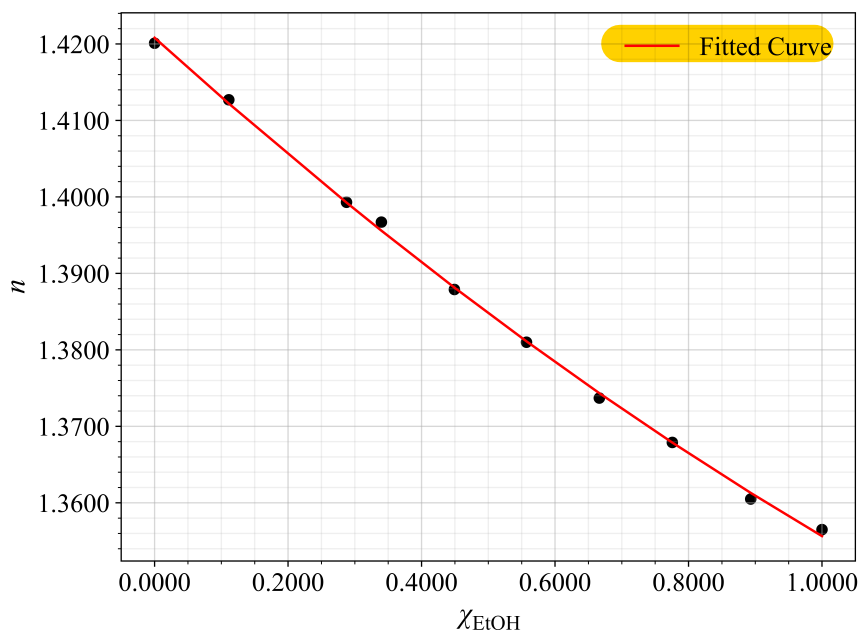
Table 2 Calculation of Ethanol Mass Fraction in Various Solutions

组分或编号	$\chi_{\text{EtOH}}$	$n_1$	$n_2$	$n_3$	$\bar{n}$
纯 CyH	0.0000	1.4200	1.4201	1.4202	1.4201
1	0.1112	1.4125	1.4127	1.4130	1.4127
2	0.2875	1.3992	1.3993	1.3995	1.3993
3	0.3398	1.3965	1.3967	1.3969	1.3967
4	0.4492	1.3879	1.3878	1.3879	1.3879
5	0.5572	1.3811	1.3807	1.3812	1.3810
6	0.6663	1.3734	1.3737	1.3739	1.3737
7	0.7757	1.3679	1.3677	1.3680	1.3679
8	0.8932	1.3604	1.3605	1.3605	1.3605
纯 EtOH	1.0000	1.3565	1.3566	1.3565	1.3565

使用 python numpy.polyfit 的二次多项式拟合工作曲线，得到拟合公式：

$$n = (0.01371 \pm 0.0026)\chi^2 - (0.07888 \pm 0.0027)\chi + (1.4208 \pm 0.0006); \quad R^2 = 0.99909 \quad (1)$$

画出折射率-乙醇质量分数的工作曲线，如图 3 所示。

图 3 乙醇-环己烷体系  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  标准工作曲线Fig. 3 Standard Working Curve of  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  for Ethanol-Cyclohexane System

### 3.2 沸点和两相成分的测定

测定双液体体系的沸点、支管冷凝液与恒沸液的折射率如表 3，由于在取气相和液相时，沸腾的温度并不严格相同，因此我选取两个不同时间的沸点。

根据工作曲线 (1) 这样的二次多项式，对于测出来的折射率，可以解析的给出这个方程根，也就是不同折射率下对应的乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}$ 。

表 3 乙醇-环己烷体系气液平衡时液相、气相组成计算数据

Table 3 Calculation Data of Liquid and Vapor Phase Compositions in EtOH-CyH System

CyH	EtOH	$T_g/^\circ\text{C}$	$n_g$	$\chi_{\text{EtOH},g}$	$T_l/^\circ\text{C}$	$n_l$	$\chi_{\text{EtOH},l}$
0.0	20.0	78.43	1.3565	0.9835	78.42	1.3565	0.9835
1.0	20.0	76.10	1.3769	0.6245	75.89	1.3579	0.9567
2.0	20.0	74.62	1.3809	0.5606	74.99	1.3604	0.9098
4.0	20.0	71.26	1.3854	0.4908	71.29	1.3630	0.8621
7.0	20.0	68.40	1.3890	0.4364	68.41	1.3689	0.7580
10.0	20.0	67.66	1.3900	0.4215	67.11	1.3771	0.6212
14.0	20.0	66.24	1.3950	0.3483	66.22	1.3806	0.5653
19.0	20.0	65.63	1.3965	0.3268	65.80	1.3826	0.5340
20.0	0.0	81.00	1.4197	0.01412	81.10	1.4199	0.01157
20.0	0.2	78.88	1.4005	0.2702	78.91	1.4181	0.03458
20.0	0.4	76.12	1.3992	0.2884	76.19	1.4173	0.04486
20.0	0.9	69.97	1.3979	0.3068	70.25	1.4160	0.06165
20.0	1.4	68.02	1.3977	0.3097	68.12	1.4149	0.07594
20.0	3.4	65.64	1.3970	0.3196	65.65	1.4083	0.1632
20.0	8.4	65.58	1.3971	0.3182	65.38	1.3963	0.3296
20.0	13.4	65.36	1.3973	0.3154	65.62	1.3875	0.4589

根据表 3 中的数据，使用贝塞尔曲线 (B-spline) 进行插值绘制乙醇-环己烷体系的二组分相图，得到图 4。

根据图 4，发现乙醇-环己烷体系存在一个最低恒沸点，将图 4 中的对应部分放大，得到图 5，读取最低恒沸点的的数据。

根据图 5，发现气相线与液相线并不重合，这可能是由于测定误差和贝塞尔拟合曲线的误差导致的，因此，我们首先选取气相线的最低点 ( $\chi_{\text{EtOH}} = 0.3171, T_g = 65.52^\circ\text{C}$ )，然后根据其  $\chi_{\text{EtOH}}$  值找到液相线对应的沸点  $T_l = 65.47^\circ\text{C}$ ，取  $T_g, T_l$  的平均作为最低恒沸点的温度  $T$ ：

$$T = \frac{T_g + T_l}{2} = 65.49^\circ\text{C}$$

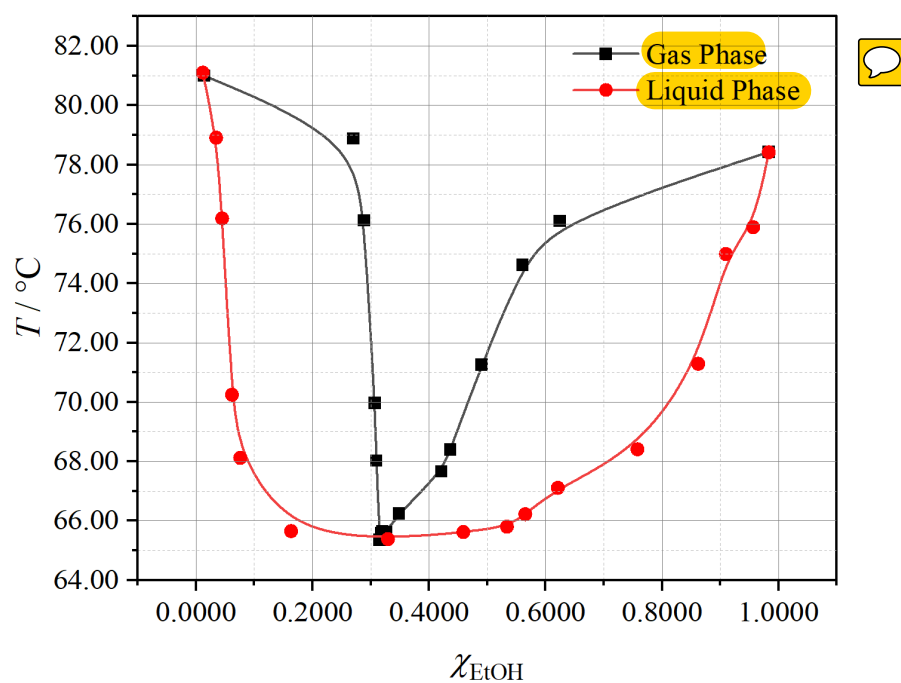


图 4 乙醇-环己烷体系的二组分相图

Fig. 4 Binary Phase Diagram of the Ethanol-Cyclohexane System

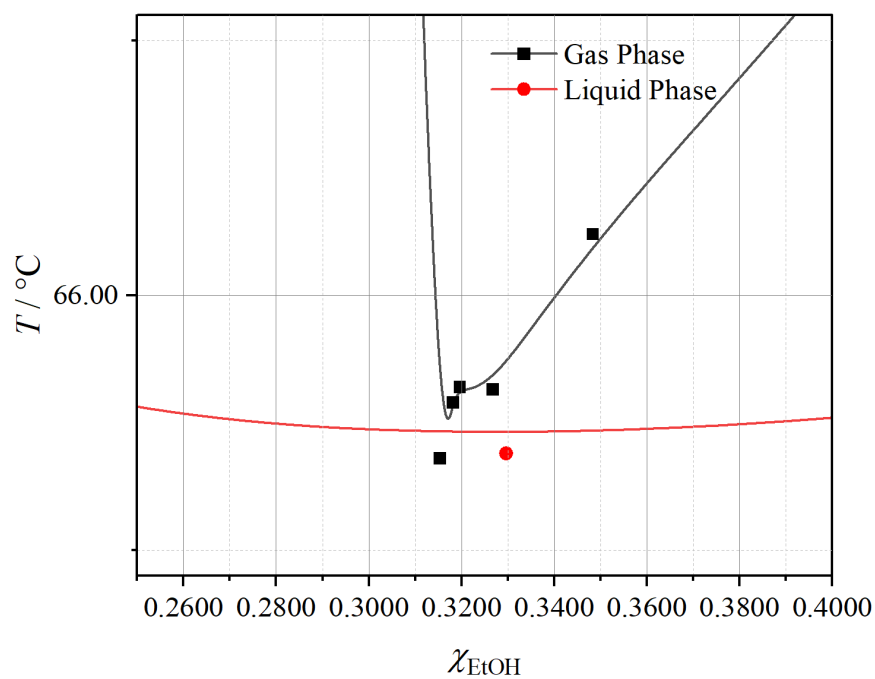


图 5 乙醇-环己烷体系的二组分相图的最低恒沸点

Fig. 5 Minimum Azeotropic Point in the Binary Phase Diagram of the Ethanol-Cyclohexane System

## 4 结果与讨论

### 4.1 误差分析

#### 4.1.1 实验结果与文献值的偏差

根据文献<sup>(3)</sup>，在压强102.26 kPa 下，乙醇-环己烷体系的最低恒沸点为64.80 °C，此时乙醇的摩尔分数为 0.4540，则有：

$$\begin{aligned}\chi_{\text{EtOH}} &= \frac{m_{\text{EtOH}}}{m_{\text{tot.}}} \\ &= \frac{M_{\text{EtOH}}x_{\text{EtOH}}}{M_{\text{EtOH}}x_{\text{EtOH}} + M_{\text{CyH}}(1 - x_{\text{EtOH}})} \\ &= \frac{46.07 \times 0.4540}{46.07 \times 0.4540 + 84.16 \times (1 - 0.4540)} \\ &= 0.3128\end{aligned}$$

本实验实际测定时的气压为102.21 kPa，与文献值的偏差小于千分之一，可以认为实验气压近似等于102.26 kPa。

因此，可以得到乙醇-环己烷体系最低恒沸点的相对误差：

$$\sigma_T = \frac{65.49 - 64.80}{64.80} = 1.06\%$$

最低恒沸点对应乙醇质量分数的相对误差：

$$\sigma_{\chi_{\text{EtOH}}} = \frac{0.3171 - 0.3128}{0.3128} = 1.37\%$$

由此可见，本实验测定得到的乙醇-环己烷体系的最低恒沸点与文献值很接近，证明实验相对理想。

#### 4.1.2 实验的误差来源

由于最低恒沸点的选取涉及到 B-spline 插值的问题、求导、取交点的问题，难以显式地推导误差的传递。因此，不妨讨论在最低恒沸点时，由标准工作曲线计算乙醇质量分数所带来的误差。

考虑使用二次拟合的曲线公式 (1)，为了更方便的估计在最低恒沸点附近，使用工作曲线反向求解得到的误差，我们选取气相线的折射率最低点  $n = 1.3963$ ，已知折射率  $n$  的情况下，得到乙醇-环己烷体系的乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}$ ：（以下内容全部由 Python SymPy 库的自



动求导函数求出，并自动转化为 Latex 表达式，因此在过程中会有一些繁琐的步骤)

$$\begin{aligned}\chi_{\text{EtOH}} &= \frac{-b - (-4a(c-n) + b^2)^{0.5}}{2a} \\ &= \frac{-(-0.07888) - (-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5}}{2 \times (0.01371)} \\ &= 0.3295\end{aligned}$$

求偏导数：

$$\begin{aligned}\frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial a} &= \frac{a(c-n) + \frac{(b + (-4a(c-n) + b^2)^{0.5})(-4a(c-n) + b^2)^{0.5}}{2}}{a^2(-4a(c-n) + b^2)^{0.5}} \\ &= [(0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + \\ &\quad \frac{1}{2} \times ((-0.07888) + (-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5}) \\ &\quad \times (-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5}] \\ &\quad \left[ (0.01371)^2 \times (-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5} \right]^{-1} \\ &= 1.6 \\ \frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial b} &= -\frac{0.5b}{a(-4ac + 4an + b^2)^{0.5}} - \frac{1}{2a} \\ &= -\frac{0.5 \times (-0.07888)}{(0.01371) \times (-4 \times (0.01371) \times (1.4208) + 4 \times (0.01371) \times (1.3963) + (-0.07888)^2)^{0.5}} - \\ &\quad \frac{1}{2 \times (0.01371)} = 4.7 \\ \frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial c} &= \frac{1.0}{(-4a(c-n) + b^2)^{0.5}} \\ &= \frac{1.0}{(-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5}} = 14.0 \\ \frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial n} &= -\frac{1.0}{(-4a(c-n) + b^2)^{0.5}} \\ &= -\frac{1.0}{(-4 \times (0.01371) \times ((1.4208) - (1.3963)) + (-0.07888)^2)^{0.5}} = -14.0\end{aligned}$$

计算误差：

$$\begin{aligned}\sigma_{\chi_{\text{EtOH}}} &= \sqrt{\left(\frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial a} \sigma_a\right)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial b} \sigma_b\right)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial c} \sigma_c\right)^2 + \left(\frac{\partial \chi_{\text{EtOH}}}{\partial n} \sigma_n\right)^2} \\ &= \sqrt{(1.6 \times 0.0026)^2 + (4.7 \times 0.0027)^2 + (14.0 \times 0.0006)^2 + (-14.0 \times 0.0003)^2} \\ &= \sqrt{(0.004)^2 + (0.013)^2 + (0.0086)^2 + (-0.0043)^2} \\ &= 0.016\end{aligned}$$

最终，得到乙醇-环己烷体系的乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}$ ：

$$\chi_{\text{EtOH}} = (0.330 \pm 0.016)$$



由此可见，在最低恒沸点附近，使用工作曲线反向解出的乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}$  的误差约为 0.0016，不妨假设最低恒沸点处的误差与之相同。

由此可见，误差的主要来源是线性拟合中的一次项，也即工作曲线本身的拟合误差。

## 4.2 思考题

### 4.2.1 本实验中，气液两相是如何达到平衡的？

在使用恒沸点仪测定乙醇-环己烷二元气液相图时，气液两相达到平衡的过程通常遵循以下步骤：

1. 加热和蒸发：混合液体被加热，其中一部分蒸发成气体。这个过程开始时，气体和液体的组成可能不同。
2. 再凝结和回流：蒸发成气体的混合物被冷凝成液体，然后返回到混合物中。这个过程称为回流。
3. 达到平衡：通过不断的蒸发和回流，气体和液体的组成逐渐接近一致，最终达到相平衡。在相平衡状态下，气体和液体的组成在给定的温度和压力下保持恒定。

### 4.2.2 冷凝管 D 处的体积太大，会有怎样的后果？

如果在支管与冷凝管处的体积太大，可能会有以下后果：

1. 延迟达到平衡：较大的体积意味着更多的液体可以蒸发并进入冷凝管。这可能导致达到真正的气液平衡状态需要更长的时间，因为需要更多的物质在气液之间转移。

2. 组成分布不均：在较大的体积中，可能会出现组成分布不均匀的情况。例如，在某些区域，蒸汽可能会富集一种组分，而在其他区域则可能富集另一种组分。这可以影响最终测量的准确性。
3. 热量损失：较大的体积也可能导致更多的热量损失，影响系统的热平衡，进而影响平衡温度的测定。

#### 4.2.3 平衡时气-液两相温度应不应该一样？实际是否一样？如何防止温度的差异？

在理想情况下，气-液两相平衡时的温度应该是相同的。这是因为相平衡是指在一定温度和压力下，气体和液体的化学势达到相等，从而没有物质的净迁移。在这种状态下，气体和液体应处于同一温度。

然而，在实际操作中，气-液两相的温度可能会有所不同，原因可能包括：

1. 系统热不均匀：在实验过程中，由于加热方式、热传导和热对流的影响，系统中可能存在温度梯度。
2. 冷凝和蒸发过程：蒸发是吸热过程，而冷凝是放热过程。如果冷凝和蒸发的热量没有被完全交换，这可能导致气相和液相的温度不一致。

为了尽量减少气-液两相温度的差异，可以采取以下措施：

1. 优化加热系统，减少热损失：使用均匀加热的设备，确保整个系统的温度分布尽可能均匀，通过隔热材料和设计来减少热量的外泄，保持系统的热稳定性。在本实验中，即使用了棉线作为隔热材料，包裹玻璃仪器，以减少热交换及其带来的热损失。
2. 提高热交换效率：使用有效的热交换装置，如高效冷凝器，确保蒸发和冷凝过程中的热量能够有效交换。本实验中，使用电阻丝加热，电阻丝的热交换效率较高。
3. 实时监控温度：在气相和液相中均设置温度传感器，实时监测温度差异，并根据需要调整实验条件。在本实验中，有且仅有一个温度传感器，这显然是不够的，应该增加温度传感器的个数，以实现更好的温度监控。

#### 4.3 实验的问题与改进

实际实验中，由于加热用的电阻丝位于蒸馏烧瓶底部，且整个系统保温较差，蒸馏烧瓶内存在自下而上的温度梯度，靠近电阻丝的部分温度较高，而远离电阻丝的冷凝管处温度显著较低，且冷凝管内也存在自下而上的温度梯度，产生了显著的分馏现象，从而使得所测得的液相组分并非测量温度下的实际组分，造成了一定的实验误差，可能因此导致了恒沸混合物  $\chi_{\text{EtOH}}$  与文献参考值的偏离。

解决方法：使用恒温水浴槽将体系浸没，或在体系外包裹更加有效的保温隔热材料，以消除体系内部的温度梯度<sup>(4)</sup>。

#### 4.4 实验总结



本实验测量了阿贝折射仪的工作曲线，并通过测量不同质量分数的乙醇-环己烷恒沸体系气相和液相的折射率从而确定其质量分数，绘制了乙醇-环己烷双液体体系的相图，求得这个体系的最低恒沸点为 65.49°C，对应的乙醇的质量分数为 0.3171，与文献值基本接近，主要的误差来源为工作曲线的测定与拟合。

#### 参考文献

- [1] 北京大学化学学院物理化学实验教学组 物理化学实验, 4th ed.; 北京大学出版社: 北京, 2002; p 5.
- [2] 北京大学化学与分子工程学院物理化学教研组 物理化学实验, 第 4 版 ed.; 北京大学出版社: 北京, 2002.
- [3] Haynes, W. M.; Lide, D. R.; Bruno, T. J. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2016.
- [4] 宋丽平; 王亚婷; 郑欧; 吴舒婷; 祝淑颖; 陈建中温度补偿法解决二元气液平衡系统相图绘制实验中的分馏效应. 大学化学 **2020**, 35, 87–91.