



# 北京大学

## 物理化学实验报告

题目: 双液体体系沸点-成分图的绘制

姓 名:	王梓涵
学 号:	2100011837
组 别:	22 组
实验日期:	2023.11.23
室 温:	292.85 K
大气压强:	102.38 kPa

**摘 要** 本实验测量了一系列乙醇-环己烷标准溶液的折射率，作出了乙醇质量分数  $x$  乙醇与折射率  $n$  的标准工作曲线。通过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，计算了各平衡沸点下的两相组成，绘制了乙醇-环己烷体系沸点-成分图，确定了恒沸点  $t_b = 65.03 \sim 65.45\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，组成为  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.307 \sim 0.310$ 。讨论了此实验可能引入误差的位置并讨论了改进方案。

**关键词** 乙醇-环己烷体系，沸点-成分图，回流冷凝法，折射率，工作曲线

## 1 引言

### 1.1 实验目的

本实验的实验目的主要有以下几点<sup>1</sup>：

1. 测定不同浓度的环己烷-乙醇体系的沸点和气、液两项的平衡成分。
2. 绘制沸点-成分图，并确定体系的最低恒沸点和组成。
3. 掌握阿贝折射仪的使用方法。

### 1.2 实验原理和实验方法

实验原理和实验方法在实验预习报告中如图 1 所示：

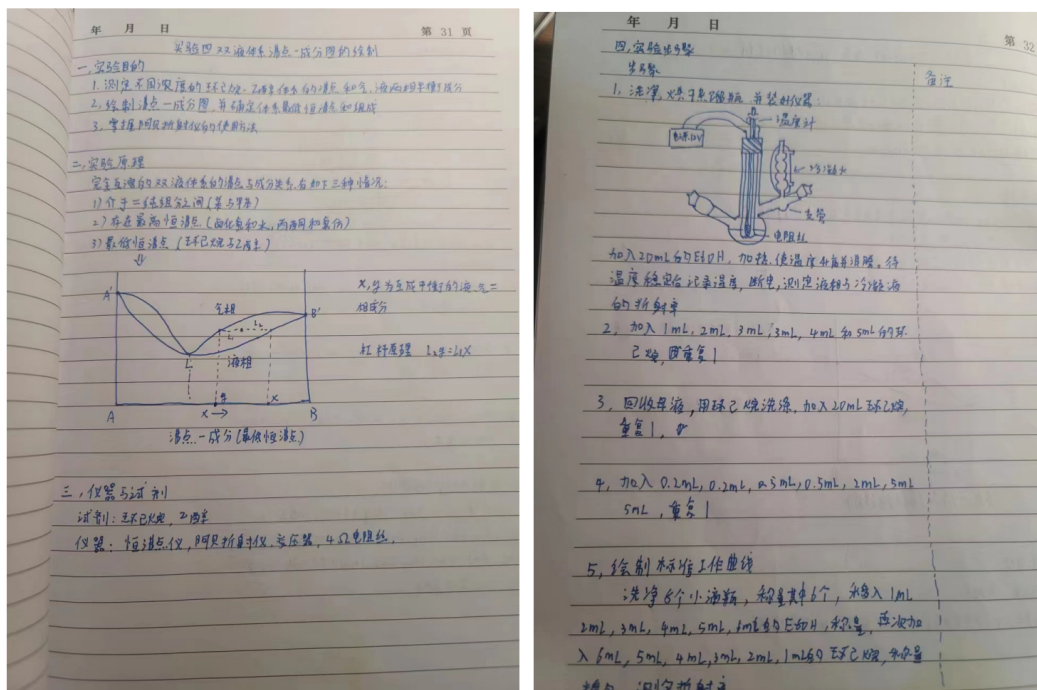


图 1 实验预习报告的实验原理部分

Fig. 1 The principle part of the experiment in the experiment preview report

## 2 实验部分

### 2.1 仪器和试剂

**仪器：** 恒沸点仪，阿贝折射仪，变压器，4  $\Omega$  电阻丝，1/10 刻度温度计，试管，小滴瓶，1 mL 移液管，5 mL 移液管，20 mL 移液管，蒸馏烧瓶。

**试剂：** 环己烷 (AR)，乙醇 (AR)；

## 2.2 实验内容<sup>1</sup>

本实验的实验操作如下所示，其中笔者的思考和具体实验中的不同操作会在括号中写出。

### 2.2.1 测量纯乙醇和环己烷的折射率

用丙酮清洗阿贝折射仪的，调节使得明暗交界面清晰。分别滴加 AR 乙醇和 AR 环己烷，测量其折射率。

### 2.2.2 测量纯乙醇和沸点和气、液折射率

按照图 2 装好仪器，温度计的水银球 1/2 浸入液体内，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，使用阿贝折射仪测定其折射率。

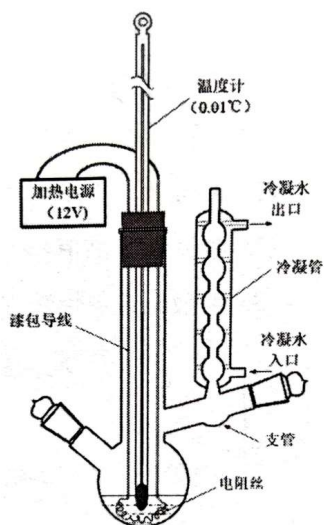


图 2 实验室自制恒沸点仪

Fig. 2 Laboratory self-made constant boiling point instrument

### 2.2.3 沸点和两相成分的测定

沿用 2.2.2 中的体系，向蒸馏瓶中加入 1 mL 环己烷，按 2.2.2 中方法测定平衡沸点  $t_b$  及气相折射率  $n^g$ 、液相折射率  $n^l$ （与 2.2.2 不同，混合体系测量折射率一定要快。因为在测量温度下环己烷的挥发要快于乙醇，这会导致测量过程中折射率会逐步减小，即向乙醇靠近。本人实测，以 1: 1 的乙醇/环己烷为例，每隔 30s 折射率数值下降约 0.05）。测量完成后依次加入 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  $n^l$ 。

## 2.2.4 标准工作曲线绘制

洗净并烘干 6 个小滴瓶,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  $t = 30.0\text{ }^\circ\text{C}$  下分别测定这些样品的折射率  $n$ 。(在实际过程中,溶剂会由整个小组的同学共同配置,本人配置的溶液为乙醇/环己烷 = 2: 7 的溶液。为保证测量平行性,每人会分别用自己台面上的折射仪测量折射率)

## 3 数据与结果

### 3.1 实验数据处理与分析

#### 3.1.1 标准工作曲线的绘制

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  $m_2$ 。乙醇的质量分数可由下式计算得到:

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

在恒温  $t = 30.0\text{ }^\circ\text{C}$  下分别测定这些样品及纯乙醇、纯环己烷的折光率  $n$ ,结果如表 1 所示:

表 1 不同浓度乙醇-环己烷溶液的配制及折射率测定实验数据

Table 1 Preparation of EtOH-Cy solution and experimental data of refractive index

编号	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	$m_0/\text{g}$	$m_1/\text{g}$	$m_2/\text{g}$	$\chi_{\text{EtOH}}$	$n$
纯 Cy						0.0000	1.4209
1	1.00	8.00	28.5609	29.3394	35.5132	0.1120	1.4127
2	2.00	7.00	28.8807	30.4609	35.8635	0.2263	1.4040
3	3.00	6.00	33.1372	35.4767	40.1103	0.3355	1.3960
4	4.00	5.00	35.5170	38.6509	42.4492	0.4521	1.3881
5	5.00	4.00	27.3235	31.2277	34.3287	0.5573	1.3805
6	6.00	3.00	32.6557	37.3339	39.6379	0.6700	1.3734
7	7.00	2.00	32.1465	37.6582	39.2040	0.7810	1.3676
8	8.00	1.00	32.3848	38.6301	39.3847	0.8922	1.3627
纯 EtOH						1.0000	1.3575

根据表 1 数据,作出  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  关系的散点图,并用 origin 进行二次拟合(不使用线性

拟合的合理性将在实验讨论部分分析), 作出乙醇-环己烷体系的  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  工作曲线, 如图 3 所示。

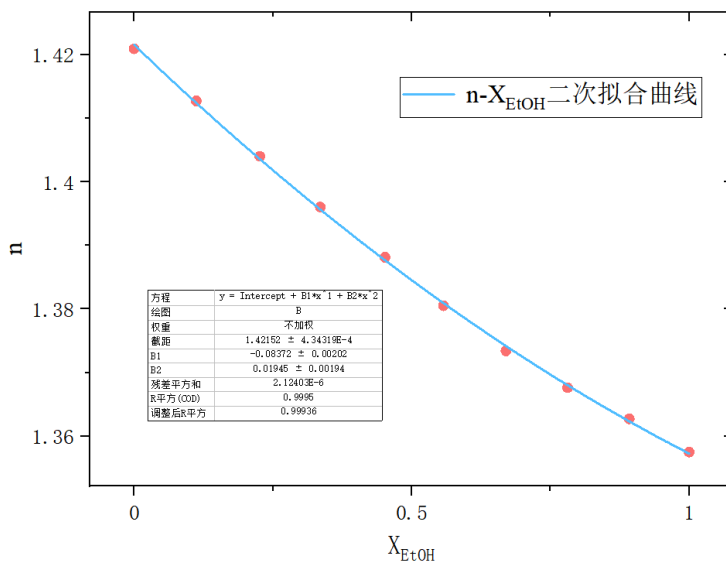


图 3 乙醇-环己烷体系  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  标准工作曲线

Fig. 3  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  Standard working curve of ethanol-cyclohexane system

得到的拟合曲线的方程为:

$$n = (0.01945 \pm 0.002) \chi_{\text{EtOH}}^2 - (0.084 \pm 0.002) \chi_{\text{EtOH}} + (1.4215 \pm 0.0004), R^2 = 0.99936$$

根据图 3 可以看出, 二次函数拟合得到  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  工作曲线收到了很好的效果, 各个数据点基本落在拟合曲线上, 因此可以作为可靠的工作曲线使用。

### 3.1.2 乙醇-环己烷溶液沸点及其两相折射率的测量

先测定乙醇中加入环己烷体系的平衡沸点  $t_b$  及气相折射率  $n^g$ 、液相折射率  $n^l$ , 记录液体的组成, 记录于表 2。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, 再分别测定加入不同量乙醇后的平衡沸点  $t_b$  及气相折射率  $n^g$ 、液相折射率  $n^l$ , 同样记录于表 2 中。

对于每种组成的体系, 气相和液相分别平行测量三次, 其平均值  $\bar{n}_l$  和  $\bar{n}_g$  计算如下:

$$\bar{n}_l = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n_i^l$$

$$\bar{n}_g = \frac{1}{3} \sum_{i=1}^3 n_i^g$$

得到的结果如表 2 所示。

表 2 不同浓度乙醇-环己烷溶液的配制及折射率测定实验数据  
Table 2 Preparation of EtOH-Cy solution and experimental data of refractive index

编号	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	$V_{\text{EtOH}}/\text{mL}$	$T_b/^\circ\text{C}$	$n_1^g$	$n_2^g$	$n_3^g$	$n_1^l$	$n_2^l$	$n_3^l$	$\bar{n}_l$	$\bar{n}_g$
0	20	0	78.42	1.3569	1.3570	1.3569	1.3575	1.3575	1.3574	1.3575	1.3569
1	20	1	75.93	1.3699	1.3697	1.3691	1.3595	1.3595	1.3595	1.3595	1.3696
2	20	2	74.05	1.3766	1.3765	1.3764	1.3610	1.3611	1.3607	1.3609	1.3765
3	20	4	73.02	1.3784	1.3886	1.3812	1.3653	1.3650	1.3653	1.3652	1.3827
4	20	7	68.79	1.3920	1.3925	1.3925	1.3680	1.3690	1.3687	1.3686	1.3923
5	20	10	66.79	1.3945	1.3950	1.3940	1.3745	1.3745	1.3740	1.3743	1.3945
6	20	14	65.84	1.3950	1.3960	1.3965	1.3800	1.3805	1.3810	1.3805	1.3958
7	20	19	65.60	1.3973	1.3978	—	1.3865	1.3866	1.3870	1.3867	0.9317
0	0	20	80.85	1.4209	1.4209	1.4209	1.4210	1.4209	1.4209	1.4209	1.4209
1	0.2	20	78.37	1.4080	1.4085	—	1.4208	1.4208	1.4208	1.4208	0.9388
2	0.4	20	75.52	1.4030	1.4029	—	1.4199	1.4199	1.4197	1.4198	0.9353
3	0.9	20	68.7	1.4000	1.3997	1.4001	1.4190	1.4187	1.4192	1.4190	1.3999
4	1.4	20	66.86	1.3994	1.3990	1.3997	1.4160	1.4165	1.4163	1.4163	1.3994
5	3.4	20	65.48	1.3984	1.3985	1.3980	1.4080	1.4085	1.4080	1.4082	1.3983
6	8.4	20	65.23	1.3975	1.3974	1.3980	1.3974	1.3974	1.3975	1.3974	1.3976
7	14.4	20	65.44	1.3968	1.3970	1.3975	1.3892	1.3895	1.3893	1.3893	1.3971

可以注意到，其中部分气相数据并未平行记录三次，其原因由以下两点：

1. **液相量不足**：在实际测量过程中，气相收集的液体较少，因此有时收集的液体不足以测量三次。
2. **最后一组数值不准**：为了尽快完成实验，实验者会在温度降至约  $50^\circ\text{C}$  时就开始取气相进行测量，这会导致气相中的环己烷快速挥发，导致第三个点测量的值偏离较大。

### 3.2 数据处理结果与分析

#### 3.2.1 气液平衡时液相、气相组成计算

根据图 3 二次函数插值得到的  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  标准工作曲线，将表 2 中的液相折射率  $\bar{n}_l$ 、气相折射率  $\bar{n}_g$  换算成对应的液相中乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}^l$ 、气相中乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}^g$ ，结果如表 3 所示。

#### 3.2.2 乙醇-环己烷体系沸点-气、液成分图

近似认为实验过程中大气压恒为  $p = 102.38 \text{ kPa}$ ，溶液沸点在恒定压强下测得。根据表 3 数据，以气相、液相中乙醇质量分数  $\chi_{\text{EtOH}}$  为横坐标，平衡沸点  $t_b$  为纵坐标，绘制乙醇-环己烷体系的沸点-成分图，如图 4 所示。

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 gas phase composition of EtOH-Cy at gas-liquid equilibrium

编号	$t_b/^\circ\text{C}$	$\bar{n}_l$	$\chi_{\text{EtOH}}^l$	$\bar{n}_g$	$\chi_{\text{EtOH}}^g$
0	78.42	1.3575	1.000	1.3569	1.000
1	75.93	1.3595	0.9120	1.3696	0.7252
2	74.05	1.3609	0.8838	1.3765	0.6092
3	73.02	1.3652	0.8032	1.3827	0.5116
4	68.79	1.3686	0.7427	1.3923	0.3716
5	66.79	1.3743	0.6445	1.3945	0.3414
6	65.84	1.3805	0.5459	1.3958	0.3231
7	65.60	1.3867	0.4524	1.3976	0.2998
0	80.85	1.4209	0.000	1.4209	0.000
1	78.37	1.4208	0.0082	1.4083	0.1604
2	75.52	1.4198	0.0195	1.4030	0.2282
3	68.7	1.4190	0.0298	1.3999	0.2679
4	66.86	1.4163	0.0619	1.3994	0.2754
5	65.48	1.4082	0.1615	1.3983	0.2897
6	65.23	1.3974	0.3014	1.3976	0.2987
7	65.44	1.3893	0.4142	1.3971	0.3059

根据图 4，读出乙醇-环己烷体系的恒沸点为  $t_b = 65.03 \sim 65.45^\circ\text{C}$ ，组成为  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.307 \sim 0.310$ 。查阅 *CRC Handbook of Chemistry and Physics*<sup>2</sup>，知乙醇-环己烷体系在近常压  $p_0 = 102.26\text{ kPa}$  下的恒沸点为  $T_b = 337.95\text{ K}$  即  $t_b = 64.80^\circ\text{C}$ ，质量分数为  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.3128$ 。

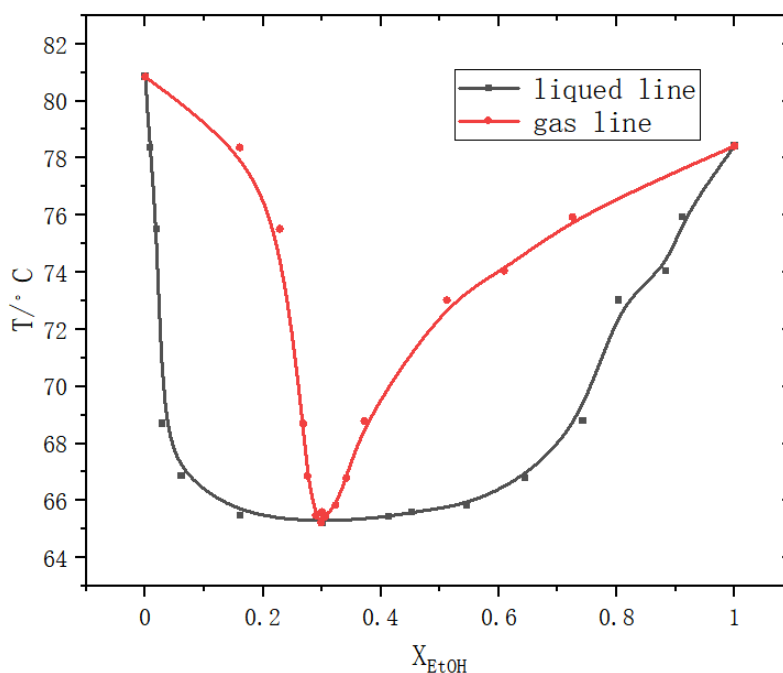


图 4 乙醇-环己烷体系沸点-气、液成分图

Fig. 4 Boiling point-gas and liquid phase composition diagram of ethanol-cyclohexane system



可见实验测得乙醇-环己烷体系的恒沸点与组成均与文献参考值接近,说明实验测量结果较为可靠。

## 4 讨论与结论

### 4.1 实验讨论

#### 4.1.1 标准工作曲线的拟合方式

在文中,实验者使用了使用二次函数插值作出乙醇-环己烷体系的  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  工作曲线,而非线性曲线。这里将结合理论推导作一简要分析为什么  $n - \chi_{\text{EtOH}}$  标准工作曲线不具有线性的形式。

查阅文献可知<sup>3</sup>,在一定温度下,物质的折射率  $n$  与摩尔浓度  $c$  呈线性关系,即:

$$n = kc + A$$

其中,理论上  $A = 1$ ,  $k$  为与入射光波长  $\lambda$  及物质本身性质有关的常数。假设实验中实际的乙醇-环己烷体系仅由乙醇、环己烷两相组成,则理论上的折射率为:

$$n = k_1 c_{\text{EtOH}} + k_2 c_{\text{Cy}} + A$$

因  $k_1$ 、 $k_2$  仅与物质自身的性质相关,而  $c_{\text{Cy}}$  与  $c_{\text{EtOH}}$  受到偏摩尔体积的影响,随两种组分比例变化而变化,无法使用一个确切的函数描述。可由下式表示:

$$c_{\text{Cy}} = \frac{n_{\text{Cy}}}{n_{\text{Cy}} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{n,T,P} + n_{\text{EtOH}} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{n,T,P}}$$

若以摩尔分数  $x_{\text{Cy}}$  表示则有:

$$c_{\text{Cy}} = \frac{x_{\text{Cy}}}{x_{\text{Cy}} \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{n,T,P} + (1 - x_{\text{Cy}}) \left( \frac{\partial V}{\partial n} \right)_{n,T,P}}$$

此曲线为一个凸函数,无法用线性函数拟合,因此实验者使用二次函数拟合。

#### 4.1.2 体系难以平衡

在实验过程中,实验者发现乙醇-环己烷体系很难达到平衡,体系的温度呈现阶梯状上升,而且再接近平衡温度时会有一定幅度的波动。产生这一现象的原因可能是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,产生了一定的分馏现象。



同时为了接取气相组分，液体在回流时会先在凹陷处汇聚。由此形成液滴的表面张力会阻止液体顺畅的回流，使得体系长时间处于介稳态无法真正达到平衡。

## 4.2 误差讨论

笔者认为本次实验中误差可能来源于以下几个方面：

### 4.2.1 环己烷的快速挥发

在实验过程中，环己烷的挥发速率远大于乙醇，因此在测量过程中，环己烷的挥发会导致体系中环己烷的浓度逐渐降低，从而导致测量的折射率偏小。为了探究此挥发到底对结果影响有多大，实验者在等待蒸发体系平衡的间隙进行了实验，步骤如下：

1. 利用废液缸配置浓度约为 1: 1 的乙醇/环己烷溶液。
2. 将溶液滴于阿贝折射仪上，使其暴露在空气中，经过不同的时间间隔后，测量其折射率。

实验结果如表 4 所示。

表 4 乙醇-环己烷溶液在空气中的折射率变化  
Table 4 Refractive index change of ethanol-cyclohexane solution in air

序号	时间 $T/s$	折射率 $n$
1	0-5(立即测量)	1.3855
2	10	1.3790
3	20	1.3733
4	30	1.3704
5	60	溶液干了

可以注意到，随着时间的增加，溶液的折射率逐渐降低，这说明环己烷的挥发确实会导致溶液的折射率降低，从而导致实验结果偏小。在实际操作中，若认为取溶液的时间平均为 10s 则其引入的误差为：

$$\Delta n = \frac{1.3855 - 1.3790}{1.3855} = 4.7\%$$

考虑到试剂取溶液时温度更高，引入的误差可能更大。

### 4.2.2 取溶剂时的温度降低

在实验过程中，实验者会在温度降至约  $50^{\circ}\text{C}$  时就开始取气相进行测量，这回破坏原有的气液平衡，使得液相组分发生变化，从而引入误差。

但考虑到本实验装置中气相的体积较小，根据理想气体状态方程：

$$pV = nRT$$

当  $T = 323\text{K}$ ,  $P = 102.38\text{kPa}$  时, 设实验装置中气相的体积约为  $0.05\text{ L}$ , 此时  $PV/RT = 0.002\text{ mol}$ , 因此气相中的物质可以忽略不计。考虑到在较高温时取液会显著增大 4.2.1 中所提及的误差, 可认为降低温度再取液的方案是合理的。

#### 4.2.3 实验的改进

笔者认为本实验可以改进的地方有:

1. **使用电热套加热:** 这样可以使得整个系统的温度更加均匀, 减少温度梯度, 从而加快体系达到平衡的速度。
2. **使用更加数字化的测量方式:** 本实验中使用的阿贝折射仪需要手动读数, 这样会引入较大的人为误差, 可以使用更加数字化的测量方式, 如数字折射仪等。

#### 4.3 实验结论

本实验测量了一系列乙醇-环己烷标准溶液的折射率, 作出了乙醇质量分数  $x$  乙醇与折射率  $n$  的标准工作曲线。通过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, 计算了各平衡沸点下的两相组成, 绘制了乙醇-环己烷体系沸点-成分图, 确定了恒沸点  $t_b = 65.03 \sim 65.45\text{ }^\circ\text{C}$ , 组成为  $\chi_{\text{EtOH}} = 0.307 \sim 0.310$ 。讨论了此实验可能引入误差的位置并讨论了改进方案。

## 5 Supporting Information

本实验所有的原始数据、python 代码、实验报告的 LaTeX 源代码均可在 [https://github.com/wzhstat/Physical\\_Chemistry\\_Experiments](https://github.com/wzhstat/Physical_Chemistry_Experiments) 找到。

## 参考文献

- [1] 北京大学化学与分子工程学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 2023.
- [2] William M Haynes. *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press, 2014.
- [3] Thomas Günter Mayerhöfer, Alicja Dabrowska, Andreas Schwaighofer, Bernhard Lendl, and Jürgen Popp. Beyond beer's law—why the index of refraction depends (almost) linearly on concentration. *ChemPhysChem*, 2020.