

实验五 液体饱和蒸气压的测定

一、实验目的

1. 掌握液体饱和蒸气压测量的实验原理和实验技术。
2. 学会由图解法求乙醇的平均摩尔汽化焓和正常沸点。

二、实验原理

在一定温度下,与液体处于平衡状态时蒸气的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压,简称为蒸气压。密闭于真空容器中的液体,在某一温度下,有动能较大的分子从液相跑到气相;也有动能较小的分子由气相碰回液相。当二者的速率相等时,就达到了动态平衡,此时气相中的蒸气密度不再改变,因而有一定的饱和蒸气压。

液体的蒸气压是随温度而改变的,当温度升高时,有更多的高动能的分子能够由液面逸出,因而蒸气压增大;反之,温度降低时,则蒸气压减小。当蒸气压与外界压力相等时,液体便沸腾;外压不同时,液体的沸点也就不同。我们把外压为 101.325 kPa 时的沸腾温度定义为液体的正常沸点。

液体的饱和蒸气压与温度的关系可用克劳修斯 - 克拉佩龙 (Clausius - Clapeyron) 方程表示:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (5-1)$$

式中: p 为液体在温度 T 时的饱和蒸气压; T 为热力学温度; $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为温度 T 时液体的摩尔汽化焓; R 为摩尔气体常数即 $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 。若在较小的温度变化范围内,视 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为常数,则对 (5-1) 式积分可得

$$\ln \frac{p}{\text{kPa}} = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C \quad (5-2)$$

或

$$\ln \frac{p}{\text{kPa}} = -\frac{A}{T} + C \quad (5-3)$$

式中: C 为常数; $A = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R}$ 。由 (5-3) 式可知,通过实验测得 T 、 p 数据,以 $\ln(p/\text{kPa})$ 对 $1/T$ 作图可得一条直线,由该直线斜率可求得液体的摩尔汽化焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m = AR$ 。同时从图上可求出液体的正常沸点。

测定液体饱和蒸气压的实验方法主要有动态法、静态法、饱和气流法。相比之下,静态法的准确度较高。

动态法是在不同外部压力下测定液体沸点的方法。液体上方的压力可调,即用一大容器的缓冲瓶维持某一定值,并用压力计测量压力,待液体开始沸腾时测量其温度。动态法优点是对温度的控制要求不高,测量装置简单,对沸点低于 100°C 的液体可达到较好的准确度。

静态法是在某一固定温度下直接测量液体饱和蒸气压的方法。即用恒温槽恒温,调节减压系统的压力使之与液体蒸气压相等,用压力计测量饱和蒸气压。该法适合于低蒸气压物质的测

定,即使蒸气压只有 1 kPa 左右也能测准。

饱和气流法是在液体表面上通过干燥的惰性气体,调节气体流速,使之被液体的蒸气所饱和,然后进行气体组成分析,计算液体的蒸气压。该法的缺点是,不易获得真正的饱和状态,导致测量结果偏低。一般很少用于测量液体饱和蒸气压,通常只用来求溶液蒸气压的相对降低。

本实验仅介绍动态法和静态法,实验操作可任选其一。

三、仪器和试剂

等压计连冷凝管 1 套;精密数字温度压力计 1 台;数字气压计 1 台;真空泵 1 台;缓冲气瓶 1 个;加热电炉 1 个;烧杯(3 000 mL)1 只;搅拌棒 1 支;三通旋塞、干燥瓶各 1 个;铁架台 1 个;电吹风机 1 个;洗耳球 1 个。

无水乙醇(AR)。

四、操作步骤

(I) 不同外压下测定乙醇的沸点(动态法)

此方法用等压计进行测量。等压计如图 5 - 1 所示。I 球中储存被测液体,II、III 球之间由 U 形管相连通。当 II、III 球间 U 形管中被测液体的液面在同一水平时,表示 I、III 球间空间的液体蒸气压恰与 II 球上方的外界压力相等。记下此时的温度和压力,即为在该压力下的沸点,或者说此时在压力计上显示的 II 球上方的压力就是该温度下液体的饱和蒸气压。

1. 将无水乙醇装入等压计

先将无水乙醇放入等压计II、III球间的 U 形管中,用电吹风机的热风吹热等压计的I球,使球内空气受热膨胀而被赶出。然后使其迅速冷却(注意:要使受热部分均匀冷却),此时因I球内的气体冷却收缩而使无水乙醇被吸入I球内。重复此操作使I球内盛无水乙醇约为球体积的 2/3 即可。

2. 按图 5 - 2 装置仪器

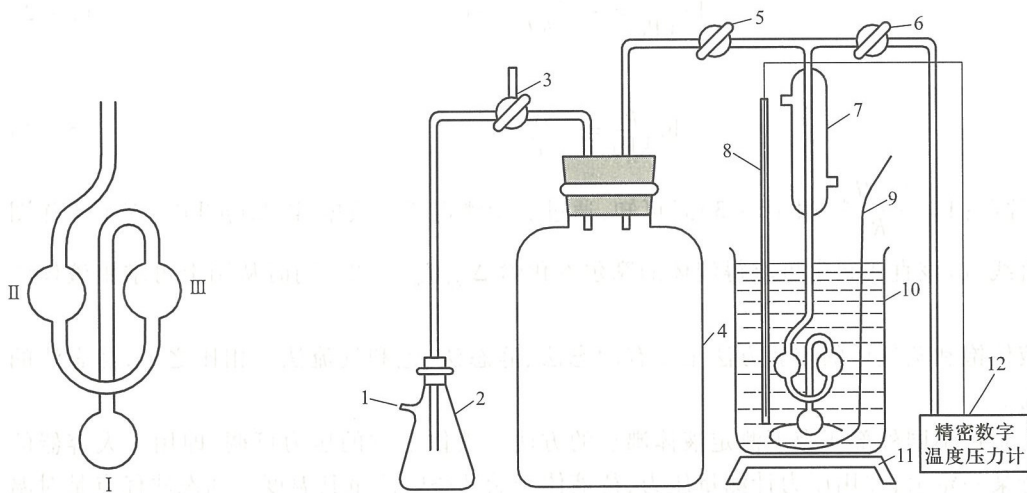


图 5 - 1 等压计

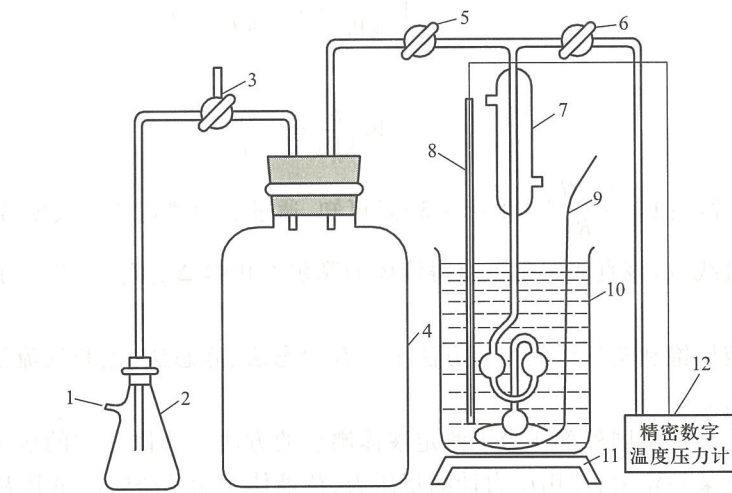


图 5 - 2 动态法测定液体蒸气压装置图

1—接真空泵;2—干燥瓶;3—三通旋塞;4—缓冲气瓶;5、6—二通旋塞;7—连冷凝管的等压计;8—温度测量传感器;9—搅拌棒;10—水浴;11—电炉;12—精密数字温度压力计

接头各处所用的橡胶管要短,最好让橡胶管内的玻璃管能彼此衔接上。要注意防止漏气,三通旋塞有一个孔同一个与大气相通的毛细管相连接,为必要时放入空气之用。

3. 检查系统是否漏气

(1) 打开精密数字温度压力计,通电预热 5 ~ 10 min 后,在系统与大气相通时,使压力单位调为 kPa,按“采零”键,置零(实验过程中,勿再轻易动此键)。

(2) 接通冷凝管,旋转三通旋塞使系统与大气隔绝。开动真空泵,减压至 15 kPa 左右,关闭旋塞 3,如果系统漏气,则压力计上示数的绝对值随即减少,这时应细致检查各部分装置,设法消除漏气。

4. 除去 I 球与 III 球间及溶在乙醇中的空气并测定大气压下的沸点

检查漏气完毕后,旋转三通旋塞,使系统与大气相通。开启电炉,将水浴加热并搅拌(等压计一定要全部没入水中,为什么?),直到等压计内乙醇沸腾约 3 ~ 5 min。然后,停止加热,不断搅拌。当温度降至一定程度,II、III 球之间 U 形管内气泡逐渐消失,III 球液面开始上升,同时 II 球液面下降。此时要特别注意,当 II、III 球之间 U 形管液面达到同一水平时,应立即记下此时的温度(即沸点)。

将大气压力下的沸点测出后,在空气没有倒灌入 I 球与 III 球之间管的情况下,重复一次,若两次结果一致,就可进行下面的实验。

5. 测定不同温度下乙醇的饱和蒸气压

大气压力下的沸点测出后,为防止空气倒灌入 I 球,应立即旋转三通旋塞 3,使缓冲瓶与真空泵相连。开动真空泵,减压至 6 kPa 左右。此时,液体又重新沸腾,继续搅拌冷却,直到等压计 II、III 球间 U 形管两液面等高时,立即读出水浴温度及压力计上的示数,这就完成了一次 p 、 T 数值的测定。注意与此同时,应迅速开动真空泵再减压 6 kPa 左右。这一动作必须敏捷,否则会因空气倒灌入 I 球中而使实验失败。

如上述再一次抽气减压,液体又将沸腾,而水浴仍使其逐渐降温。当 II、III 球之间 U 形管液面等高时,又能测得一对 p 、 T 数值。如此重复操作,就可测得在不同外压下相应的沸点温度。在水浴温度降至 60 ~ 55℃ 时,测得 9 ~ 11 组 p 、 T 数值,实验可告结束。这时将三通旋塞通大气,完全泄压后,关闭精密数字温度压力计,停泵,关闭冷凝水。

在本实验中,要求熟练掌握每步操作,动作要迅速。观察水浴温度,读出压力计上的示数要快、要准。共做实验时一定要密切配合,分工协作。

(II) 不同温度下测量乙醇蒸气的压力(静态法)

1. 实验测量装置如图 5-3 所示。向装冷阱的杜瓦瓶内加入冰水。取下加料口 4 的磨口塞,用滴管向等压计内加入无水乙醇,再用洗耳球挤压进样品池内,使其中的无水乙醇约为样品池的 4/5 即可,盖好磨口塞。

2. 接通等压计上部的冷凝水,将恒温槽的水温调节到 20℃ 左右,打开数字压力计 6 的开关(使用方法见本实验附录 1“精密数字压力计”)。再由数字压力计(绝压气压计)读取当天的大气压力 p_0 。

3. 将真空泵接到二通旋塞 8 上,关闭二通旋塞 10,打开二通旋塞 9(在整个实验过程中旋塞 9 始终处于打开状态,无需再动)。启动真空泵,打开旋塞 8 使系统中的空气被抽出,同时将看到数字压力计 6 的示数发生变化。当等压计内的乙醇沸腾 3 ~ 5 min 后,关闭旋塞 8 和真空泵,旋

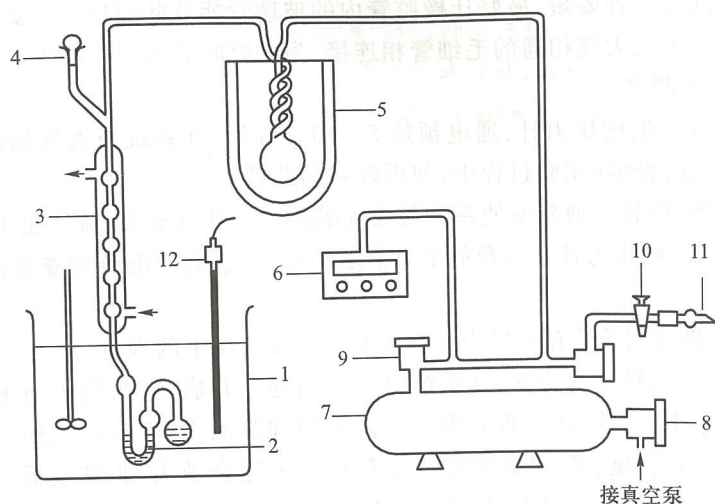


图 5-3 静态法测定液体蒸气压装置示意图

1—恒温槽;2—等压计;3—冷凝管;4—加料口;5—冷阱;
6—数字压力计;7—缓冲瓶;8,9,10—三通旋塞;11—毛细管;12—温度传感器

转三通旋塞 10 使空气缓慢进入系统中,当等压计 U 形管两臂液面平齐时关闭三通旋塞 10。若等压计液面再变化,再旋转三通旋塞 10 使液面平齐,待液面不再变化时(若液柱始终变化,说明空气未被抽干净,应重新抽气),记下恒温槽温度 T 和数字压力计 6 示数 Δp 。则此温度下乙醇饱和蒸气压即为 $p = p_0 + \Delta p$ (抽气时, Δp 为负值)。

4. 由上面的操作,得到了 20 °C 时乙醇的饱和蒸气压。在该温度下,重复操作步骤 3,再进行一次测量,若两次测定的结果相差小于 0.1 kPa,即可进行下一步测量。注意:在第二次测量时,等压计内的乙醇可能被抽干,可以在抽气结束后,松开夹在冷凝管上的夹子,轻轻摇晃等压计,使样品池内的乙醇溅入等压计内,以保持等压计内有足够量的乙醇。

5. 调节恒温槽使水温升高 4 °C 左右,在温度升高过程中,等压计内的液柱将发生变化,应经常旋转三通旋塞 10,缓慢放入空气,使等压计的液面始终保持平齐。当温度达到 24 °C 左右时,在液面平齐且不再发生变化的情况下,记下此时的温度和数字压力计 6 的示数。

6. 重复操作步骤 5,分别测量 28 °C、32 °C、36 °C 时的饱和蒸气压。再记录一次大气压力 p_0 ,与先前记录之值取平均。

7. 实验结束后,打开三通旋塞 10,使系统内外压力一致,将冷阱内的乙醇倒掉。

本实验注意事项:(1) 系统不能漏气,等压计管内溶在乙醇中的空气必须排尽;(2) 在操作过程中要防止空气倒灌。一旦倒灌,需重新抽气;(3) 使用真空泵时,要防止真空油倒吸。因此停止抽气时,先断开与真空泵连接的真空胶管,再关闭真空泵电源。

五、数据记录和处理

1. 将实验数据记录于表 5-1 中。

室温: _____ °C; 大气压力: _____ kPa(实验前); 大气压力: _____ kPa(实验后)

表 5-1 乙醇饱和蒸气压的测定

序号	沸点		压力计示数 $\Delta p/\text{kPa}$	系统压力 p/kPa	$\ln(p/\text{kPa})$	$\frac{1}{T}/\text{K}^{-1}$
	$t/^\circ\text{C}$	T/K				

2. 计算乙醇的饱和蒸气压。系统压力 p 与数字压力计示数 Δp 的关系为

$$p = p_0 + \Delta p \tag{5-4}$$

式中: p_0 为大气压力; Δp 为数字压力计的示数。

3. 作 $\ln(p/\text{kPa}) - 1/T$ 图, 由图中求出乙醇在实验温度范围内的平均摩尔汽化焓和乙醇的正常沸点。

六、思考讨论题

- 1. 在实验过程中为什么要防止空气倒灌? 如果在等压计 I 球与 III 球间有空气, 对测定沸点有何影响? 其结果如何? 怎样判断空气已被赶净?
- 2. 能否在加热情况下检查装置是否漏气? 漏气对结果有何影响?
- 3. 本实验主要误差来源是什么?

七、参考文献

[1] Garland C W, Nibler J W, Shoemaker D P. Experiments in physical chemistry [M]. 8th ed. New York: McGraw-Hill, 2009: 199-207.

[2] 邱金恒, 孙尔康, 吴强. 物理化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社, 2010: 25-28.

[3] 刘勇健, 白同春. 物理化学实验 [M]. 南京: 南京大学出版社, 2009: 21-24.

[4] 徐家宁, 朱万春, 张忆华, 等. 基础化学实验 (下册) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2006: 81-85.

[5] 复旦大学, 等. 物理化学实验 [M]. 3 版. 北京: 高等教育出版社, 2004: 28-31.

附录 1 DP-AF 精密数字压力计 (低真空压力计)

以往实验室经常使用 U 形管水银压力计测量从真空到环境大气压这一区间的压力。虽然这种方法直观、原理简单, 但由于水银的毒害及不便于远距离观测和自动记录, 因此这种压力计已被数字压力计所取代。数字压力计具有体积小、精确度高、操作简单、便于远距离观测和能够实现自动记录等优点, 目前已得到广泛的应用。

1. 工作原理

精密数字压力计 (低真空力计) 的压力传感器是利用半导体材料受到外界压力应变时引起电阻变化的原理制成的。压力传感器主要是由波形管、应变梁和半导体应变片组成。应变片粘贴于应变梁的两侧, 组成如图 5-4 所示的惠斯登电桥。在桥路 AB 端输入适当电压后, 调节零点电位器 R_x 使电桥平衡, 这时传感器内的压力与外压相等, 压力差为零。当接入负压系统后, 负压经波形管产生一个应力, 使应变梁发生形变, 贴在应变梁上的应变片受力后, 电阻值发生变化, 电桥失去平衡。若对电桥加一恒定的电压, 则从 CD 端输出一个对应于所加压力的电压信号, 从

而达到测量压力的目的。

2. 使用方法

(1) 接通电源,按下电源开关,预热 5 min 即可正常工作。

(2) 单位键:当接通电源,初始状态为 kPa 指示灯亮,显示以 kPa 为计量单位的压力数值;按一下单位键,mmHg 指示灯亮,则显示以 mmHg 为计量单位的压力数值。通常情况下选择 kPa 为压力单位。

(3) 当系统与外界大气相通时,按一下采零键,使仪表自动扣除传感器零压力值(零点漂移),显示为 00.00,此数值表示此时系统和外界大气压力差为零。当系统内压力降低时,则显示负压力数值,将外界压力(见附录 2 绝压气压计的使用方法)加上该负压力数值即为系统内的实际压力数值。

(4) 本仪器采用中央处理器(CPU)进行非线性补偿,电网扰脉冲可能会出现程序错误造成死机,此时应按复位键,程序从头开始。注意:一般情况下,不会出现错误,故平时不应按此键。

(5) 当实验结束后,将被测压力泄压为“00.00”,电源开关置于关闭位置。

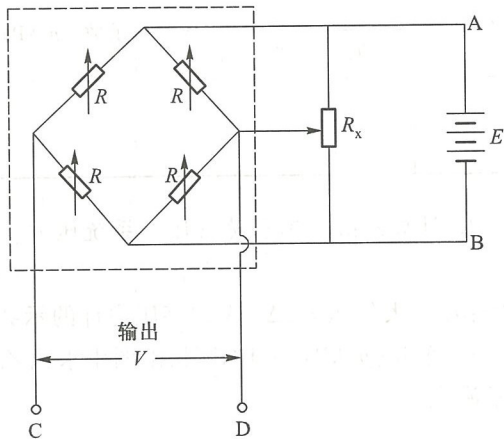


图 5-4 传感器电桥线路

附录 2 DP—AG 精密数字气压计(绝压气压计)

该气压计对大气压进行实时测量,可以替代福廷(Fotin)式气压计和固定槽式气压计等。

绝压气压计的工作原理与低真空压力计类似。其使用方法与上面的低真空压力计基本相同,但绝压气压计不需要采零,因此不设采零键。