

液体饱和蒸气压的测量

一、实验目的与要求

1. 明确液体饱和蒸气压的定义及气液两相平衡的概念。了解纯液体饱和蒸气压与温度的关系—克劳修斯-克拉贝龙方程式。
2. 用静态法测量水在不同温度下的饱和蒸气压，并计算水的摩尔汽化热。
3. 掌握静态法测纯液体饱和蒸气压方法和真空泵及气压计的使用和操作技能。

二、实验原理

通常温度下(距离临界温度较远时),纯液体与其蒸气达平衡时的蒸气压称为该温度下液体的饱和蒸气压,简称为蒸气压。蒸发 1mol 液体所吸收的热量称为该温度下液体的摩尔汽化热。液体的蒸气压随温度而变化,温度升高时,蒸气压增大;温度降低时,蒸气压降低,这主要与分子的动能有关。当蒸气压等于外界压力时,液体便沸腾,此时的温度称为沸点,外压不同时,液体沸点将相应改变,当外压为 1atm (101.325kPa) 时,液体的沸点称为该液体的正常沸点。

液体的饱和蒸气压 p 与温度 T 的关系用克劳修斯-克拉贝龙方程式表示:

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

式中, R 为摩尔气体常数; T 为热力学温度; $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为在温度 T 时纯液体的摩尔汽化热。假定 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 与温度无关,或因温度范围较小, $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 可以近似作为常数,积分上式,得:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R} \cdot \frac{1}{T} + C$$

或

$$\lg p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{2.303R} \cdot \frac{1}{T} + C \quad 1-2$$

其中 C 为积分常数, p 为温度为 T 时的液体的饱和蒸气压。由此式可以看出,以 $\ln p$ (或 $\lg p$) 对 $1/T$ 作图,应为一一直线,直线的斜率为 $-\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{R}$ (或 $-\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{2.303R}$), 由斜率可求算液体的 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。

测量饱和蒸气压的方法主要有三种: 饱和气流法,此法一般试用于蒸气压较小的液体; 静态法,此法一般适用于蒸气压较大的液体; 动态法,在不同外界压力下,测定液体的沸点。本实验采用静态法。

静态法测定液体饱和蒸气压，是指在某一温度下，直接测量饱和蒸气压。本实验采用升温法测定不同温度下纯液体的饱和蒸气压，所用仪器是纯液体饱和蒸气压测定装置。

本室有两套装置可以测量，一是如图 1-1，1-2 和 1-3 所示：平衡管 1 上接一冷凝管，以真空橡皮管与冷阱 4、缓冲罐 6 和压力计 5 相连。二是如图 1-4 所示：平衡管 1 上接一冷凝管，以真空橡皮管与压力计 6 相连，压力计 6 与稳压和减压系统相连。

平衡管由 A 球和 U 形管 B、C 组成。A 内装待测液体，当 A 球的液面上纯粹是待测液体的蒸气，而 B 管与 C 管的液面处于同一水平时，则表示 B 管液面上的（即 A 球液面上的蒸气压）与加在 C 管液面上的外压相等。此时，体系气液两相平衡的温度称为液体在此外压下的沸点。用当时的大气压加上数字压力计 5 的读数（或大气压减去压力计读数的绝对值），即为该温度下的液体的饱和蒸气压，公式为： $P = P_0 + P$ （或 $p = p_0 - |\Delta p|$ ）。

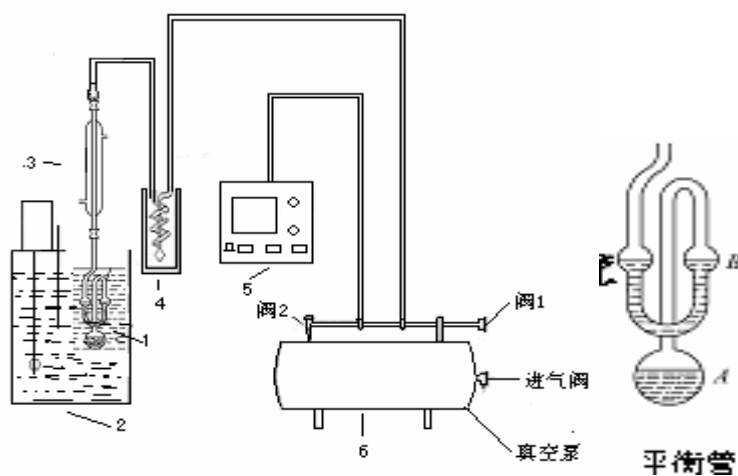


图 1-1 液体饱和蒸气压测定装置图

1.平衡管；2.玻璃恒温水浴；3.冷凝器；4.冷阱；5.精密数字压力计；6.缓冲储气罐。

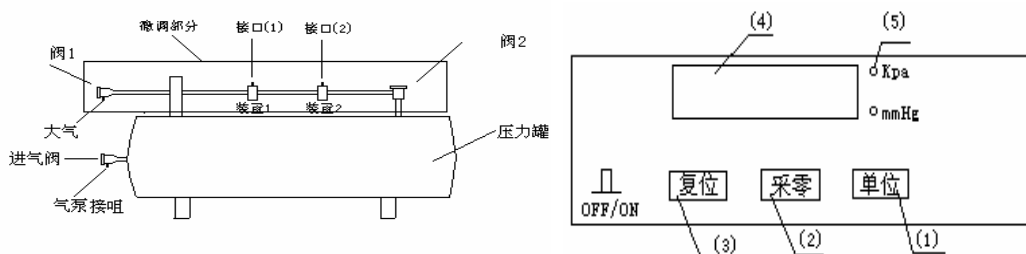


图 1-2 缓冲储气罐（左）和数字压力计前面板（右）示意图

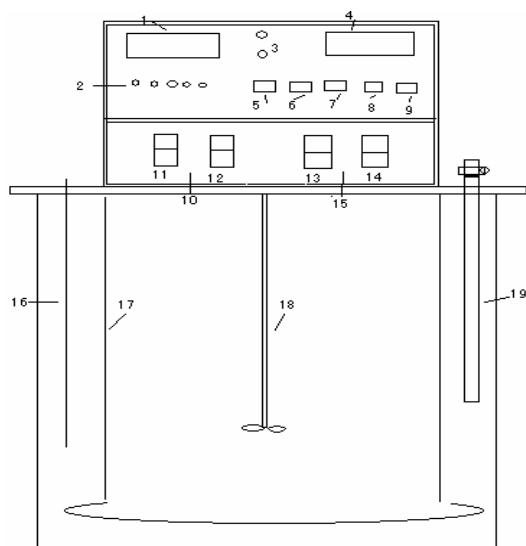


图 1-3 SYP- 玻璃恒温水浴结构图

1. 温度显示窗口, 2. 回差指示灯, 3. 工作和恒温指示灯, 4. 设定温度窗口, 5. 回差键, 6. 移位键, 7. 增加键, 8. 减少键, 9. 复位键, 10. 水搅拌, 11. 搅拌快慢开关, 12. 搅拌器电源开关, 13. 加热强弱开关, 14. 加热器电源开关, 15. 加热器, 16. 温度传感器, 17. 加热器, 18. 搅拌器, 19. 可升降支架。

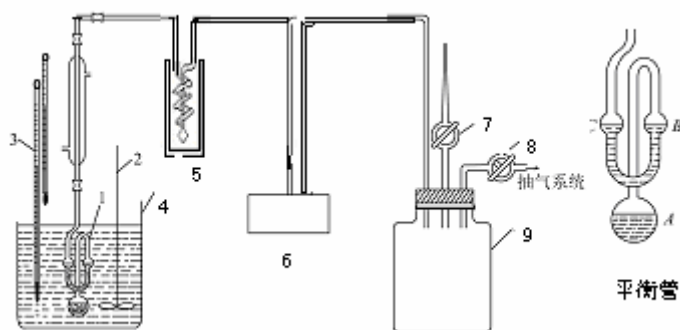


图 1-4 液体饱和蒸气压测定装置图

1. 平衡管; 2. 搅拌器; 3. 温度计; 4. 恒温水浴; 5. 冷阱;
6. 精密数字压力计; 7、8. 活塞; 9. 缓冲瓶。

三、实验仪器与试剂

1. 仪器 液体饱和蒸气压测量装置一套, 真空泵, 气压计。
2. 试剂 蒸馏水等。

四、实验步骤

方法 : 如图 1-1

1. 装置仪器

将待测液体装入平衡管, A 球约 $2/3$ 体积, U 形管中液面以平衡后接近 B 和

C球底部为佳，然后按装置如图 1-1 装妥各部分，冷阱 4 中加入适量冰水，所有接口处要严密。

将精密数字压力计 5 的电源接通并打开开关，单位选择“Kpa”一挡，并在大气压条件下按“采零”键置零（注意：实验过程中的采零也要在大气压条件下进行）。

2. 系统气密性检查

先进行整体气密性检查。方法是打开进气阀和阀 2，关闭阀 1（三阀均为顺时针关闭，逆时针开启）。开动真空泵，此时 AB 弯管内的空气不断随蒸气经 C 管逸出，待空气被排除干净后，抽气减压至压力计显示压差接近 -100kPa 时，关闭进气阀后停止系统抽气，使真空泵与大气相通后再关闭电源。此时关闭阀 2，观察压力计，其变化值在标准范围内（小于 0.01Kpa/S），说明气密性良好。否则应逐段检查，消除漏气原因。

3. 不同温度下水的饱和蒸气压的测量

检查不漏气后，接通冷凝水，开启搅拌装置，将恒温槽温度调至 30 左右，打开阀 2 使微调部分与罐内压力相等后再关闭阀 2。

当体系温度恒定后，打开阀 1 缓缓放入空气，直至 B、C 管中液面平齐，关闭阀 1，记录温度与压力。然后，用同样的方法，将恒温槽温度每升高 5 测一次，记录各个温度和对应的压力。从低温到高温依次测定，共测 6~8 组。

4. 实验前后分别测量大气压的数值，并按附录进行校正。

方法：如图 1-4

1. 装置仪器

将待测液体装入平衡管，A 球约 2/3 体积，U 形管中液面以平衡后接近 B 和 C 球底部为佳，然后按装置如图 1-1 装妥各部分，冷阱 5 中加入适量冰水，所有接口处要严密。

将精密数字压力计 6 的电源接通并打开，单位选择“Kpa”一挡，并在大气压条件下置零（注意：实验过程中的置零也要在大气压条件下进行）。

2. 系统气密性检查

关闭活塞 7，旋转活塞 8 使系统与真空泵连通，开动真空泵，抽气减压至压力计显示压差为 -40kPa 左右时，关闭活塞 8 停止系统抽气，使真空泵与大气相

通后再关闭。观察压力计的示数，如果压力计的示数能在 3min~5min 内维持不变，则表明系统不漏气。否则应逐段检查，消除漏气原因。

3. 不同温度下水的饱和蒸气压的测量

检查不漏气后，接通冷凝水，开启搅拌装置，将恒温槽温度调至 30 左右，继续抽气降压接近 -100kPa，此时 AB 弯管内的空气不断随蒸气经 C 管逸出，如此沸腾 2~3 min 左右，可认为空气被排除干净。

当空气被排除干净，且体系温度恒定后，旋转活塞 7 缓缓放入空气，直至 B、C 管中液面平齐，关闭直通活塞 7，记录温度与压力。然后，用同样的方法，将恒温槽温度每升高 5 测一次，记录各个温度和对应的压力。从低温到高温依次测定，共测 6~8 组。

4. 实验前后分别测量大气压的数值，并按附录进行校正。

五、实验结果与讨论

1. 实验数据记录

被测液体_____，室温_____。已知 1bar=10⁵Pa

	大气压计读数		校正后大气压 /kPa	校正后大气压 平均值/kPa
	/mbar	/kPa		
实验开始时				
实验结束时				

测量实验数据记录

温度		大气压 P ₀ /kPa	压力计读数 P/kPa	蒸气压 P /kPa	lgP	$\frac{1}{T}/K^{-1}$
t/ /°C	T/K					

2. 根据实验数据作 $\lg P - \frac{1}{T}$ 图。

3. 计算实验温度范围内水的平均摩尔汽化热与水的正常沸点。

六、实验要点及注意事项

1. 本实验采用数字压力计，具有无汞污染，数字显示，数据直观，使用方便的优点。但在使用前必须在定压下（一般用大气压）采零。

2. 抽气速度要合适，必须防止平衡管内液体沸腾过剧。

3. 恒温水浴装置在使用过程中要注意安全。

4. 实验过程中，必须充分排除净 AB 弯管空间中全部空气，使 B 管液面上空只含液体的蒸气分子。AB 管必须放置于恒温水浴中的水面以下，否则其温度与水浴温度不同。

5. 测定中，放气不可太快，以免空气倒灌入 AB 弯管的空间中。如果发生倒灌，则必须重新排除空气。

七、思考题

1. 克劳修斯-克拉贝龙方程在什么条件下才能应用？

2. 汽化热与温度有何关系？

3. 本实验中饱和蒸气压应如何计算？

4. 测量蒸气压是否可以从高温到低温进行

八、附录：

气压计的误差校正

在以定槽水银大气压计测量大气压时，要进行温度、纬度、海拔高度以及仪器本身误差的校正：

(1) 温度校正： $P_0 = P_t (1 - 0.000163t)$

式中： P_0 —0 时的大气压；

P_t —t 时的大气压；

t—摄氏温度。

(2) 纬度校正： $P_w = P_0 (1 - 2.6 \times 10^{-3} \cos^2 \phi)$

式中： P_w —纬度为 ϕ 处的大气压；

ϕ —测量所在地的纬度（以度表示）。

(3) 海拔高度校正： $P_H = P_0 (1 - 3.14 \times 10^{-7} H)$

式中： P_H —海拔为 H 处的大气压；

H —测量所在地的海拔高度，m。

(4) 仪器误差校正：本实验使用长春气象仪器厂生产的定槽水银大气压计，在 81~107kPa 范围内的校正值为-20Pa。

(5) 校正总公式：本实验室所处海拔高度较低，可忽略其影响；若将本实验室所处的纬度（北纬 31°）位置数据代入计算，可得如下校正总公式：

$$P = 0.9988P_t - 1.628 \times 10^{-4}P_t t - 0.20$$

式中： P_t —温度 t 时，由仪器所读出的大气压值（mbar）；

t —室温（ ）；

P —测量的大气压的真实值（mbar）。