

相平衡实验

不同外压下液体沸点的测定

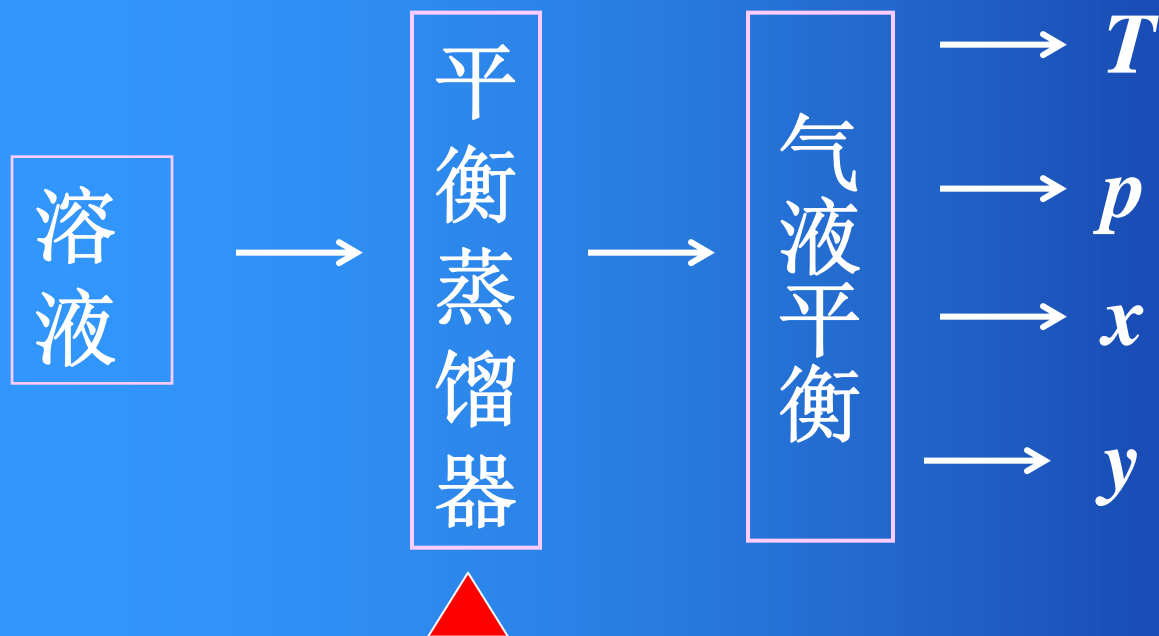
物理化学实验室

一、实验目的

- 1. 掌握气液平衡实验的基本原理与基本方法。
- 2. 掌握控制系统压力的原理与操作方法。
- 3. 测定不同外压下水的沸点并计算水的平均摩尔气化热。

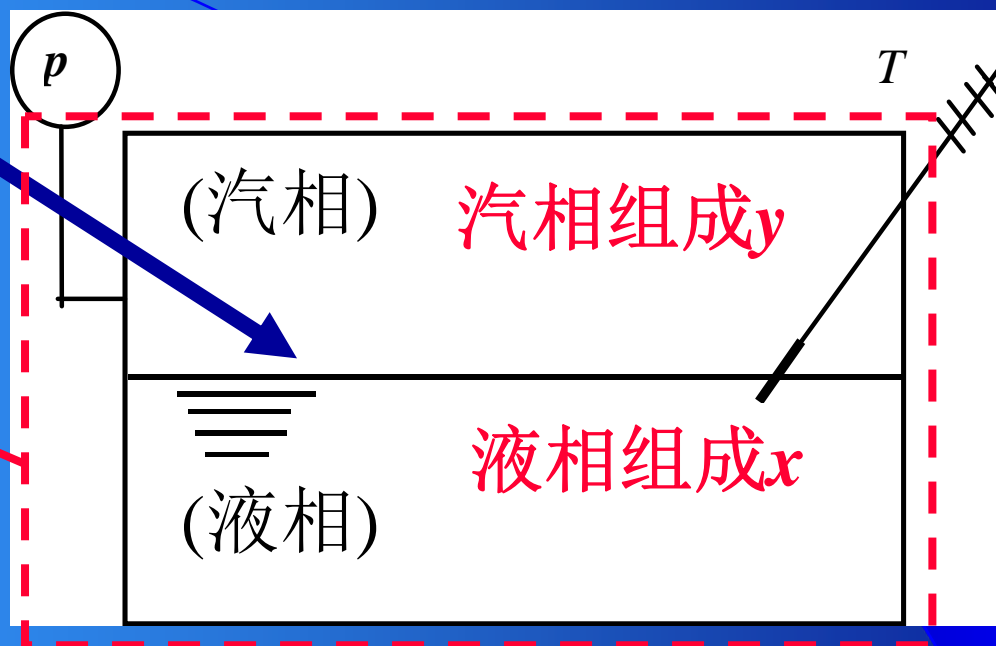
二、实验原理

1. 气液平衡实验常用方法



总组成为 z
的混合物

恒温槽



混合物的气液相平衡

测定一系列 z 时的 T 、 p 、 x 、 y 数据，并以图示形式表达 T 、 p 、 x 、 y 之间的关系，即为气液平衡相图

对于纯物质，在不同的温度下有不同的压力，我们称 p 是温度 T 时的饱和蒸汽压，或称 T 是(外)压力 p 时的沸点。根据相平衡热力学， p 和 T 成如下关系：

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

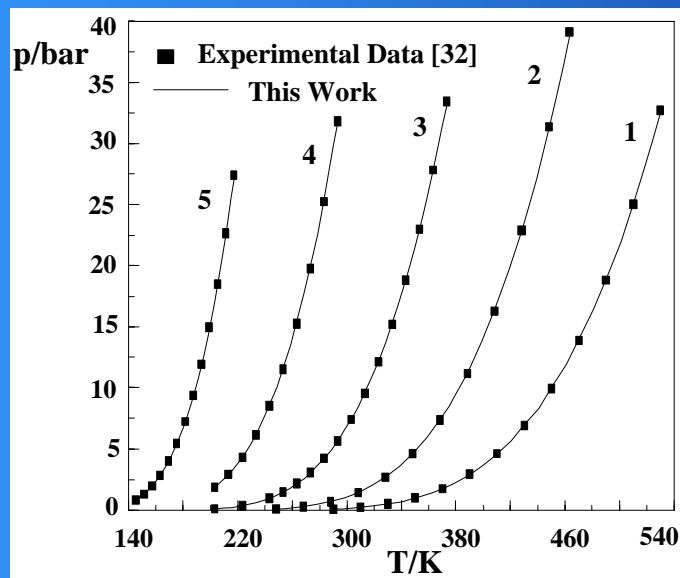
蒸发热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$

与温度无关

$$\ln p = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C$$

$\ln p$ 与 $1/T$ 成直线关系，直线斜率($-k$)，则蒸发热为

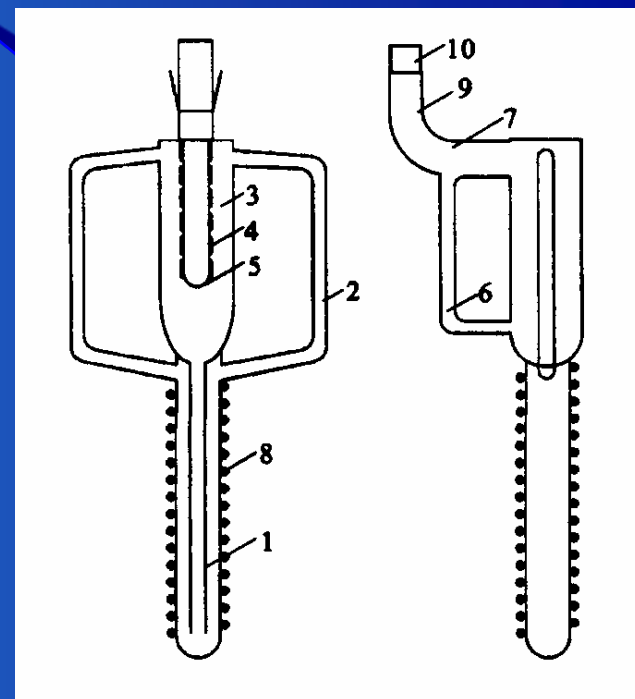
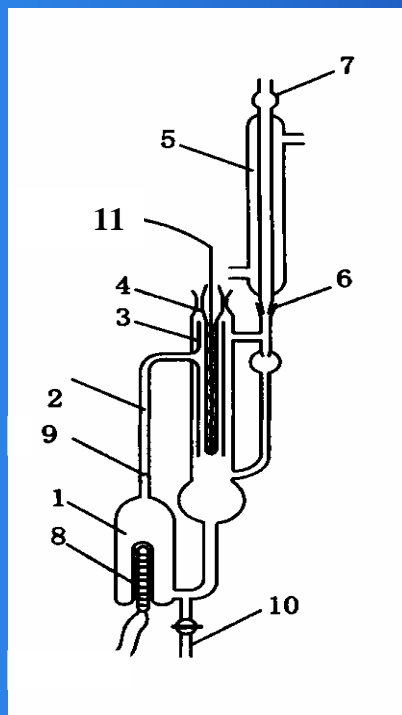
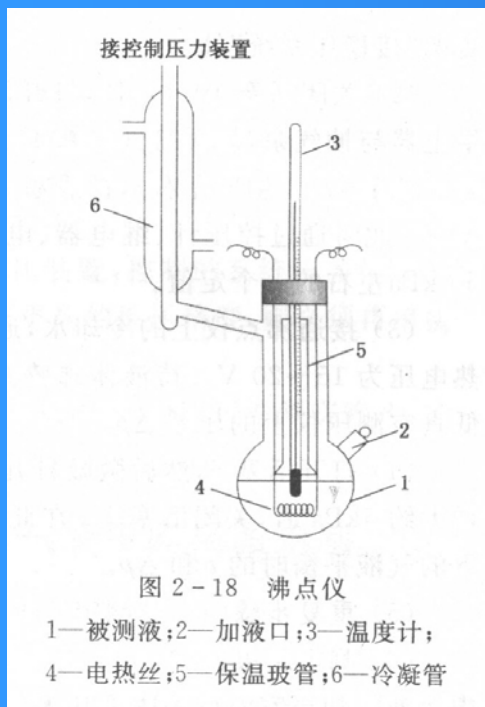
$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -kR$$



Saturated vapor pressures for:

- 1. Tetrachloromethane;**
- 2. Fluorotrichloromethane;**
- 3. Difluorodichloromethane;**
- 4. Trifluorochloromethane;**
- 5. Tetrafluoromethane.**

2.液体沸点的测定

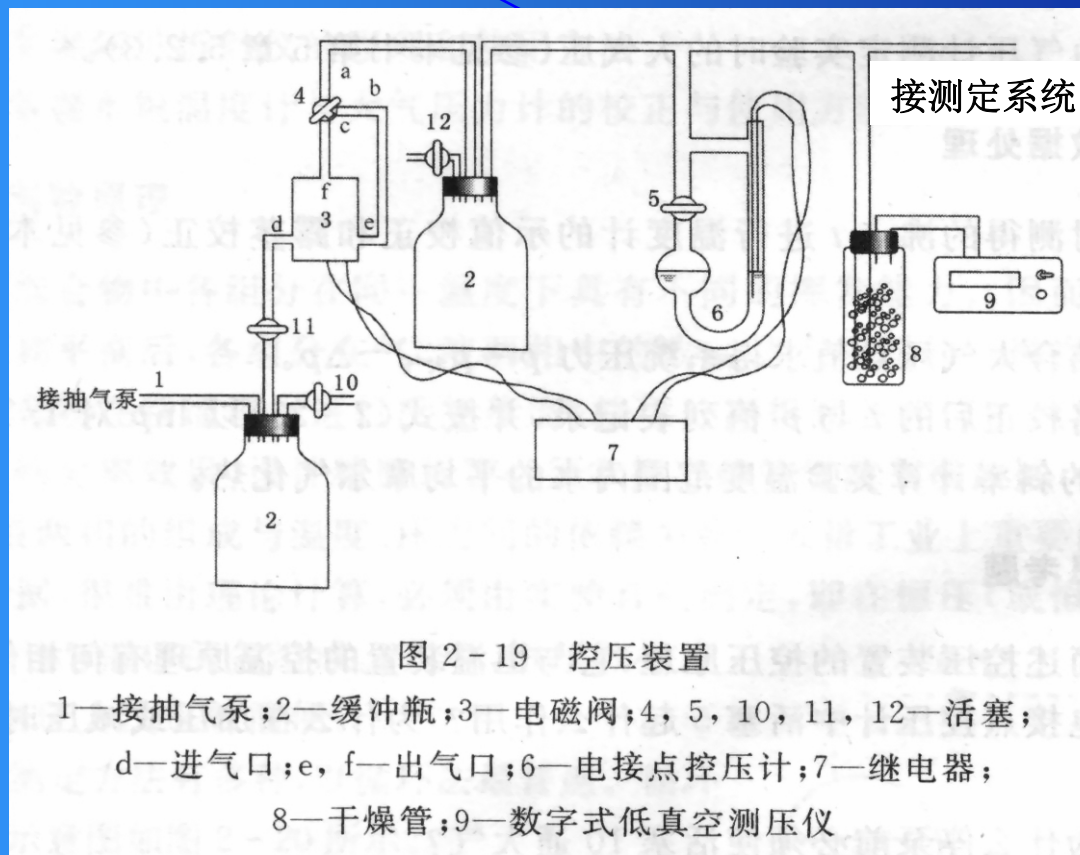


Othmer沸点仪

Swietoslawski
沸点仪

Eckert沸点仪

3.系统压力的控制



压差计读数的波动范围即为本实验压力控制的精度，采用多级串联控压，可以提高压力控制的精度。

4.温度测量

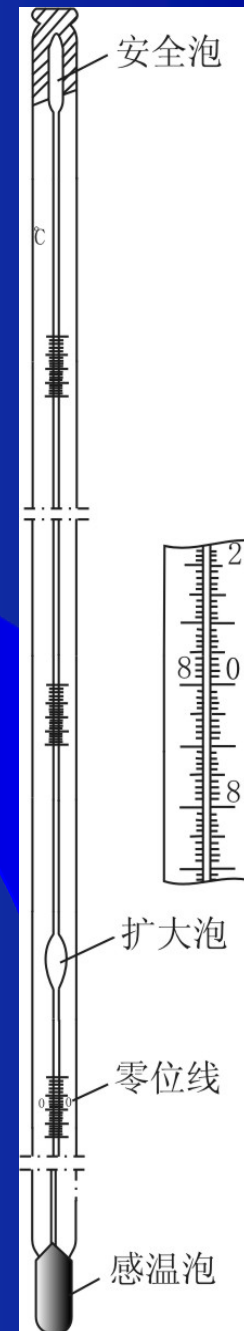
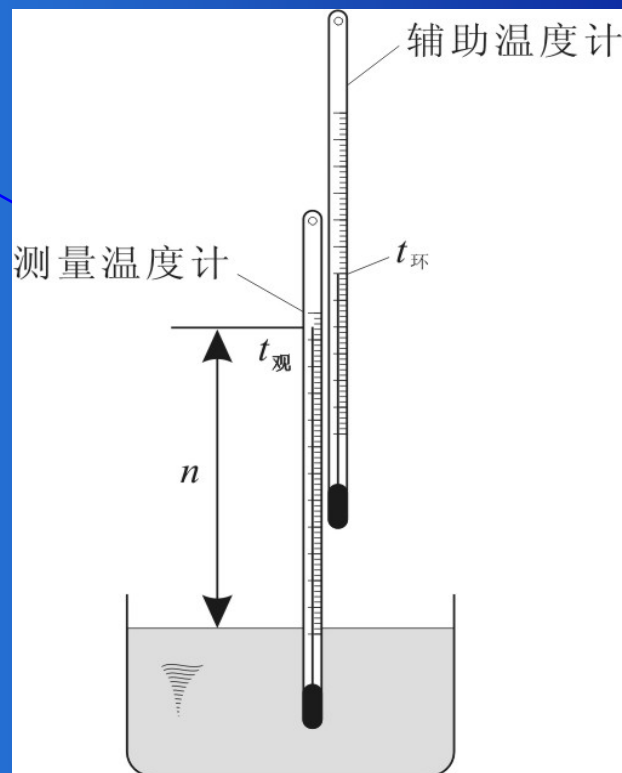
① 温度计示值校正

$$\Delta t_{\text{示}} = t_{\text{标}} - t_{\text{观}}$$

② 温度计露茎校正

$$\Delta t_{\text{露}} = 0.00016 n (t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$$

$$t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{示}} + \Delta t_{\text{露}}$$



5.压力测量

差压计显示的数值(负数)

$$\Delta p = p_{\text{sys}} - p_{\text{atmosphere}}$$

系统压力

$$p_{\text{sys}} (\text{kPa}) = p_{\text{atmosphere}} + \Delta p$$

$p_{\text{atmosphere}}$ 为大气压力，由气压计测量

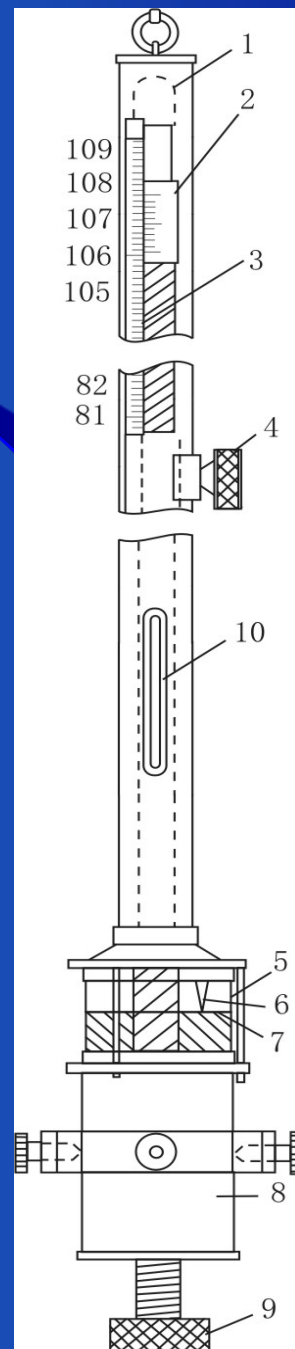
气压计读数校正

① 温度校正:

$$\Delta_t = \frac{(\beta - \alpha)t}{1 + \beta t} p_t$$

② 重力加速度及气压计本身的误差校正: Δ

$$p = p_t - \Delta_t - \Delta$$



三、实验试剂与仪器

试剂：去离子水

仪器：Othmer沸点仪，可控硅调压器，机械真空泵，0-30V交流电压表，控压装置

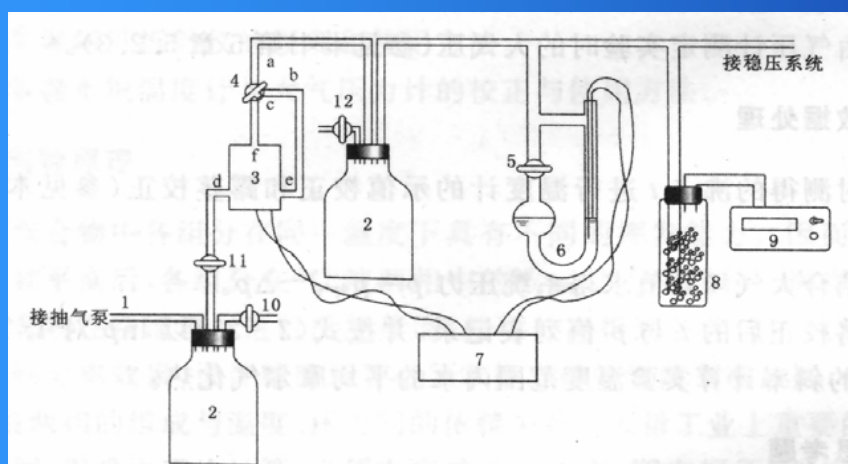


图 2-19 控压装置

1—接抽气泵；2—缓冲瓶；3—电磁阀；4, 5, 10, 11, 12—活塞；
d—进气口；e, f—出气口；6—电接点控压计；7—继电器；
8—干燥管；9—数字式低真空测压仪

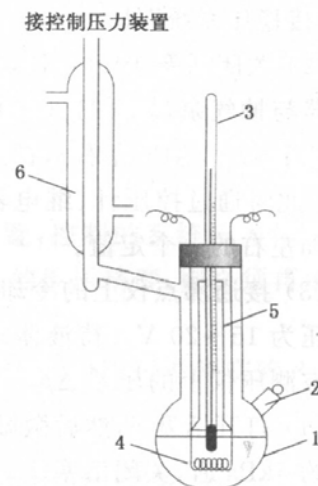


图 2-18 沸点仪

1—被测液；2—加液口；3—温度计；
4—电热丝；5—保温玻管；6—冷凝管

四、实验步骤

(1) 在沸点仪中加入约50mL去离子水，调整水银温度计的位置，使感温泡一半处于液相另一半位于气相。

(2) 关闭活塞10、11、12，打开活塞5，并将三通活塞4旋至三路皆通位置，启动继电器与真空泵，缓缓打开活塞11开始抽气。待压差计显示读数为-40kPa时，三通活塞4旋至a、b相通而与c不通的位置，并关闭活塞5。此时控压系统开始工作，系统压力即稳定在60kPa左右的一个定值。

(3) 打开冷却水，水的流量适中，不要太急，防止水管脱落。调节加热电压为15-20V，待液体沸腾并达到气液平衡后读出平衡温度 t 、辅助温度计读数 $t_{\text{环}}$ 和压差计读数 Δp 。

(4) 打开活塞5，然后微微打开活塞12，向系统引入少量空气，待系统压力增大约5kPa（即压差计读数变为-35kPa左右）后，关闭活塞5。在此新的恒压条件下继续加热，测定新恒压条件下气液平衡时的 t 、 $t_{\text{环}}$ 和 Δp 。

(5) 重复步骤（4），共测定6组 t 、 $t_{\text{环}}$ 和 Δp 。

(6) 测定结束后，先打开活塞5，再关闭可控硅调压器，待沸点仪中水冷却至室温后关闭冷却水。打开活塞10通大气，关闭真空泵。

(7) 由气压计测定实验时的大气压。

五、数据处理

- 1、对测得的沸点 t 进行温度计的示值校正和漏茎校正。
- 2、对测得的大气压值进行校正，并求得系统压力。

$$p_{\text{sys}} (\text{kPa}) = p_{\text{atmosphere}} + \Delta p$$

- 3、将校正后的 t 与 p 值列表记录，以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图，由所得直线的斜率计算实验温度范围内水的平均摩尔气化热。

End