

不同外压下液体沸点的测定

一 实验目的

1. 了解控制系统压力的原理和操作方法。
2. 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. 液体蒸气压与温度的关系

液体在一定温度下具有一定的蒸气压，当其蒸气压等于外压时的温度称为该液体的沸点。据气液平衡原理，若液体的摩尔体积与其蒸气体积相比可以忽略不计，并假定蒸气服从理想气体定律，则它的蒸气压与温度的关系可用克劳修斯—克拉佩龙(Clausius-Clapeyron)方程来描述，即：

$$\frac{d\ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (2-22)$$

式中 T 为当液体的蒸气压为 p 时的平衡温度，也即当外压为 p 时液体的沸点。 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为液体的摩尔气化热 ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$)， R 为摩尔气体常数 ($8.3145 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)。

液体的摩尔气化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 随温度而变，当温度变化不大时，可将其看作为常数，据此将上式积分可得：

$$\ln p = \frac{-\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C \quad (2-23)$$

式中 C 为积分常数。由此式可知，以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图应得到一条直线，由该直线的斜率 k 可计算液体在实验温度范围内的平均摩尔气化热：

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -kR \quad (2-24)$$

2. 液体沸点的测定

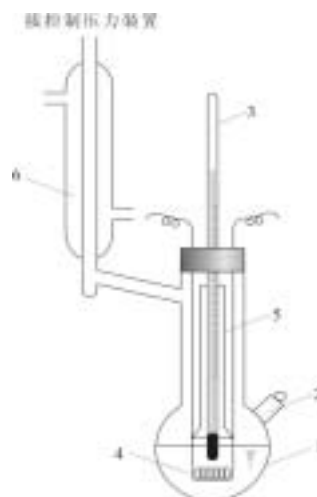


图 2-18 沸点仪

- 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

本实验用一种内加热式的沸点测定仪——奥斯默 (Othmer) 沸点仪测定液体的沸点, 见图 2-18 所示。为了使蒸气和蒸气冷凝液可同时冲击在温度计的感温泡上, 以测得气液两相平衡的温度, 所以温度计的感温泡应该一半露在气相中。另外, 为了减少环境温度对测温的影响, 在温度计的外面还应该套一个小玻璃管。

3. 系统压力的控制

为测定液体在一系列恒定压力下的沸点, 系统的压力必须可以调节并能控制在预定的恒定值下。本实验采用 U 形硫酸控压计, 继电器和电磁阀等组合操作实现恒压控制。

(1) 控压计

常用的是如图 5-31 的 U 形硫酸控压计。在右支管中插一铂丝, 在 U 形管下部接入另一铂丝, 灌入浓硫酸, 使液面与上铂丝下端刚好接触。这样, 通过硫酸在两铂丝间形成通路。使用时, 先开启左边活塞, 使两支管内均处于要求的压力下, 然后关闭活塞。若系统压力发生变化, 则右支管液面波动, 两铂丝之间的电信号时通时断地传给继电器, 以此控制泵或电磁阀工作, 从而达到控压目的 (这与电接点温度计控温原理相同)。控压计左支管中间的扩大球的作用是只要系统中压力有微小的变化都会导致右支管液面较大的波动, 从而提高了控压的灵敏度。由于浓硫酸粘度较大, 控压计的管径应取一般 U 形汞压力计管径的 3~4 倍为

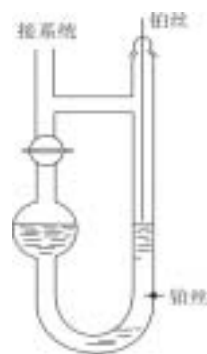


图 5-31 U 形硫酸控压计

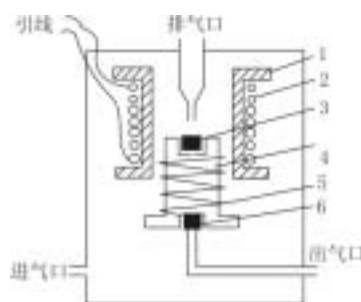


图 5-32 Q23XD 型电磁阀结构

1-铁箍; 2-螺管线圈; 3,6-压紧橡皮;
4-铁芯; 5-弹簧

宜。至于控制恒常压的装置，一般采用 KI(或 NaCl) 水溶液的控压计，就可取得很好的灵敏度。

(2) 电磁阀

它是靠电磁力控制气路阀门的开启或关闭，以切换气体流出的方向，从而使系统增压或减压。常用的电磁阀结构见图 5-32 在装置中电磁阀工作受继电器控制，当线圈 2 中未通电时，铁芯 4 受弹簧 5 压迫，盖住出气口通路，气体只能从排气口流出。当线圈 2 通电时，磁化了铁箍 1 吸引铁芯 4 往上移动，盖住了排气口通路，同时把出气口通路开启，气体从出气口排出。这种电磁阀称为二位三通电磁阀。

三 试剂与仪器

试剂：去离子水。

仪器：奥斯默沸点仪，机械真空泵，可控硅调压器，0~30V 交流电压表，控压装置（见图 2-19 所示）。

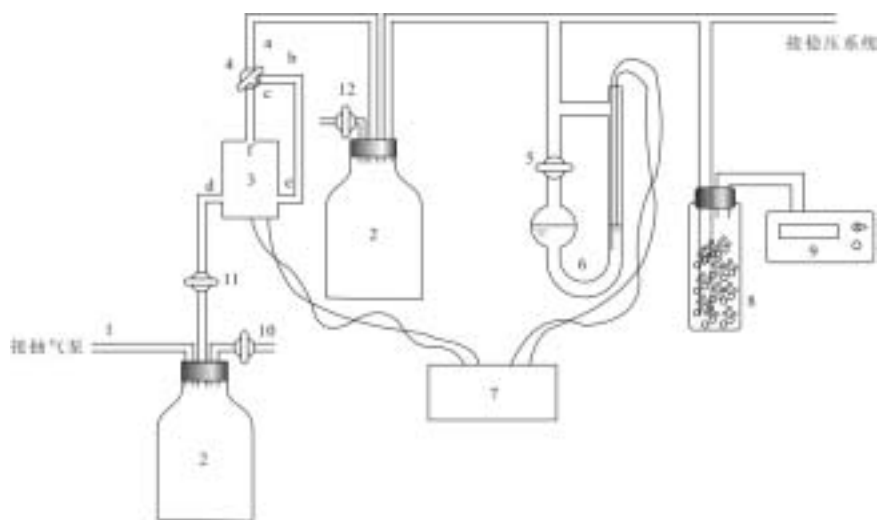


图 2-19 控压装置

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

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,使温度计的感温泡一半处于液相另一半位于气相。沸点仪冷凝管的上端出口接入控压装置的“接稳压系统”处。

2. 关闭活塞 10、11、12,打开活塞 5,并将活塞 4 旋至三路皆通位置,启动继电器与抽气泵,缓缓打开活塞 11。待系统压力降至 60 kPa (即低真空测压仪显示读数为 40 kPa 左右),将活塞 4 旋至 a、b 相通而与 c 不通的位置,并关闭活塞 5。此时通过控压计、继电器、电磁阀、泵的共同作用,系统压力即可稳定在 60 kPa 左右的一个定值。

3. 接通沸点仪上的冷却水,通过可控硅调压器调节沸点仪中电热丝的加热电压为 15 ~ 20 V。待液体沸腾并达到气液平衡后读出平衡温度 t 及数字式低真空测压仪上的压差 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 后,关闭活塞 5。在此新的恒压条件下继续加热,测定新恒压条件下的气液平衡时的 t 和 Δp 。

5. 重复步骤 4,共测定 6 组 t 和 Δp 。

6. 测定结束后,先打开活塞 5 (为什么?),再关闭可控硅调压器,待沸点仪中溶液冷却至室温后关闭冷却水。关闭抽气泵。为避免泵液灌入系统,必须先将活塞 10 打开通大气。

7. 由气压计测定实验时的大气压 (参见本书第五章§5-2.3)。

五 数据处理

1. 对测得的沸点 t 进行温度计的示值校正和露茎校正。(参见本书第五章§5-1.2)。

2. 结合大气压数值求得系统压力 $p = p_{\text{大气}} - \Delta p$ 。

3. 将校正后的 t 与 p 值列表记录,并按式 (2-23) 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。

六 思考题

1. 简述控压装置的控压原理,它与恒温装置的控温原理有何相似之处?

2. 电接点控压计中活塞 5 起什么作用?为什么在加压或减压时均

3. 为什么停泵前必须使活塞 10 通大气？
4. 本实验过程中，随着系统压力的变化，液体的沸点是升高还是下降？
5. 将抽气泵改为空气压缩泵，要求将系统控制在高于 101.3 kPa (1atm) 的某恒定压力，在不改动实验装置的条件下，应如何操作？请设计相应的实验步骤。

一、教学要点

- 1、说明恒压控制是通过电接点控压计，继电器和电磁阀等组合操作实现的，并结合恒温控制的类似之处讨论之。
- 2、奥斯默沸点仪的结构与测定原理，关键是气液平衡温度的测定。
- 3、应用克劳修斯 - 克拉佩龙方程式的条件，由此得出必要的结论。

- 1、明确三通活塞的作用及抽气时与控压时的不同转向。
- 2、要求控压精度为 $\pm 0.2\text{kPa}$ 。为避免抽气速度过快，应将三通活塞略微偏转。一般来说，继电器的红灯与绿灯亮的时间大致相等时控压精度较高。
- 3、沸点仪加热电压为 18V 左右，沸腾不能过分剧烈，但必须保证温度计外的小玻管内壁有冷凝的液体在回流。
- 4、系统减压前应先打开 U 形硫酸控压计上的活塞 5，每次减压为 5.3kPa 左右（相当于 60mmHg ）。
- 5、测得的温度应经露茎校正，要点是说明校正公式中露出部分度数 n 的意义和求取方法。

1、 $p(\text{大气压}) = 101.64 \text{ kPa}$ $t(\text{室温}) = 25.0$

n	$T/$	T/K	$1000 \times T^{-1}/K^{-1}$	$\Delta p/kPa$	p/kPa	$\ln(p/kPa)$
1	77.7	350.9	2.8498	57.94	43.70	3.777
2	81.2	354.4	2.8215	51.29	50.35	3.919
3	83.7	356.9	2.8018	45.82	55.82	4.022
4	86.1	359.3	2.7834	40.17	61.47	4.118
5	88.5	361.7	2.7646	34.54	67.10	4.206
6	90.5	363.7	2.7498	28.88	72.76	4.287

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = 42.49 \text{ kJ/mol}$$

2、文献值：68 ~ 94 之间，水的平均摩尔气化热为 41.97 kJ/mol。

四、思考题解答要点

1、恒压与恒温控制的相比较：电接点控压计 - 电接点水银温度计；电磁阀与抽气泵 - 电热棒；都要用继电器。

2、活塞 5 以下空气的压力即为所需控制的系统压力。如果加压或减压时不先打开它，那么将被控制的系统压力则没有改变。

3、防止泵液倒灌入系统。

4、只需将三通活塞转向调节为：系统增压时，a、b、c 三路皆通，控压时 a、c 通而与 b 不通即可。控压时若系统漏气，压力降低，控压计导通，压缩空气通过电磁阀 d、f 与三通活塞 c、a 向系统加压，然后控压计断开，电磁阀 d、f 不通，d、e 虽通但三通活塞 b 不通，无法加压，从而实现了恒压控制。

五、进一步讨论

1. 若要求得某一温度下的气化热，可作 $\ln p \sim T$ 图，从曲线上某温度下的斜率 $\left(\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT^2} \right)$ 即可求得该温度下的液体摩尔气化热。

2. 图 2-19 所示的控压装置为一级控压装置，控制的系统压力精度一般约为 $\pm 133 \text{ Pa}$ (相当于 1 mmHg)。如果要求更高的控压精度，则必须再串接一套控压装置，组成二级控压装置。

3. 沸点的精确测定有赖于设计合理的沸点仪。若温度计置于沸腾

的液体之中，则因产生小气泡所需的附加压力，必造成液体的过热，所测得的沸点值偏高。若温度计置于沸腾液体上部的蒸气之中，则测得的温度为蒸气冷凝的温度。而除了纯组分的液体外，蒸气冷凝的温度与沸点都存在着一定的偏差。

为获得气液共存的平衡温度，早期的考特莱尔 (Cottrell)设计了带气液提升管的沸点仪，如图 2-27 所示。沸腾的气液混合物经过细小的提升管 (即考特莱尔泵)之后喷打在处于蒸气之中的温度计上。当达到热平衡时，在温度计上即测得气液两相平衡的温度。

近几十年来有种种新型的沸点仪问世，但从根本上说，还离不开考特莱尔泵的原理。例如图 2-28 所示的较新型的多提升管流动循环式的 Eckert 沸点仪。

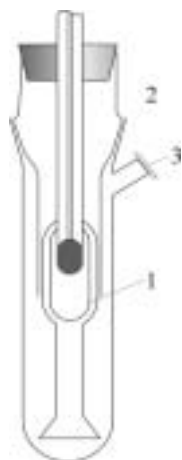
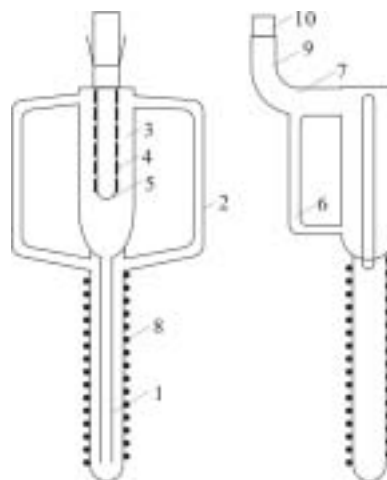


图 2-27 沸点仪图

1-考特莱尔泵；2-温度计；
棒；

3-接冷凝管



2-28 Eckert 沸点仪的正、侧面

1-沸腾室；2-提升管；3-气液平衡室；4-螺旋玻

5-温度计套管；6-气相冷凝液回流管；7-支管；

8-加热线圈；9-标准磨口；10-接冷凝管