

不同外压下液体沸点的测定

班级：化工224

姓名：陈祎洋

学号：22010731

实验时间：2024/04/01

实验地点：实验四楼405

指导老师：周山花

批阅人：周山花

实验目的

- 了解控制系统压力的原理和操作方法。
- 测定不同外压下水的沸点并计算水的平均摩尔气化热。

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一克(Clausius-Clapeyron)方程来描述，如下：

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

P 为液体蒸气压为 P 时平衡温度， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为摩尔汽化热(J/mol)

R 为摩尔气体常数(8.3145 J/(mol·K))

其中 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 随温度变化，温度变化不大时，积分有：

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

将 $\ln P$ 对 $\frac{1}{T}$ 作图应为直线，斜率 K 可计算平均摩尔汽化热：

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -K \cdot R$$

2. 液体沸点的测定

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，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。具体装置图在下一部分图3-1中体现。

3. 系统压力的控制

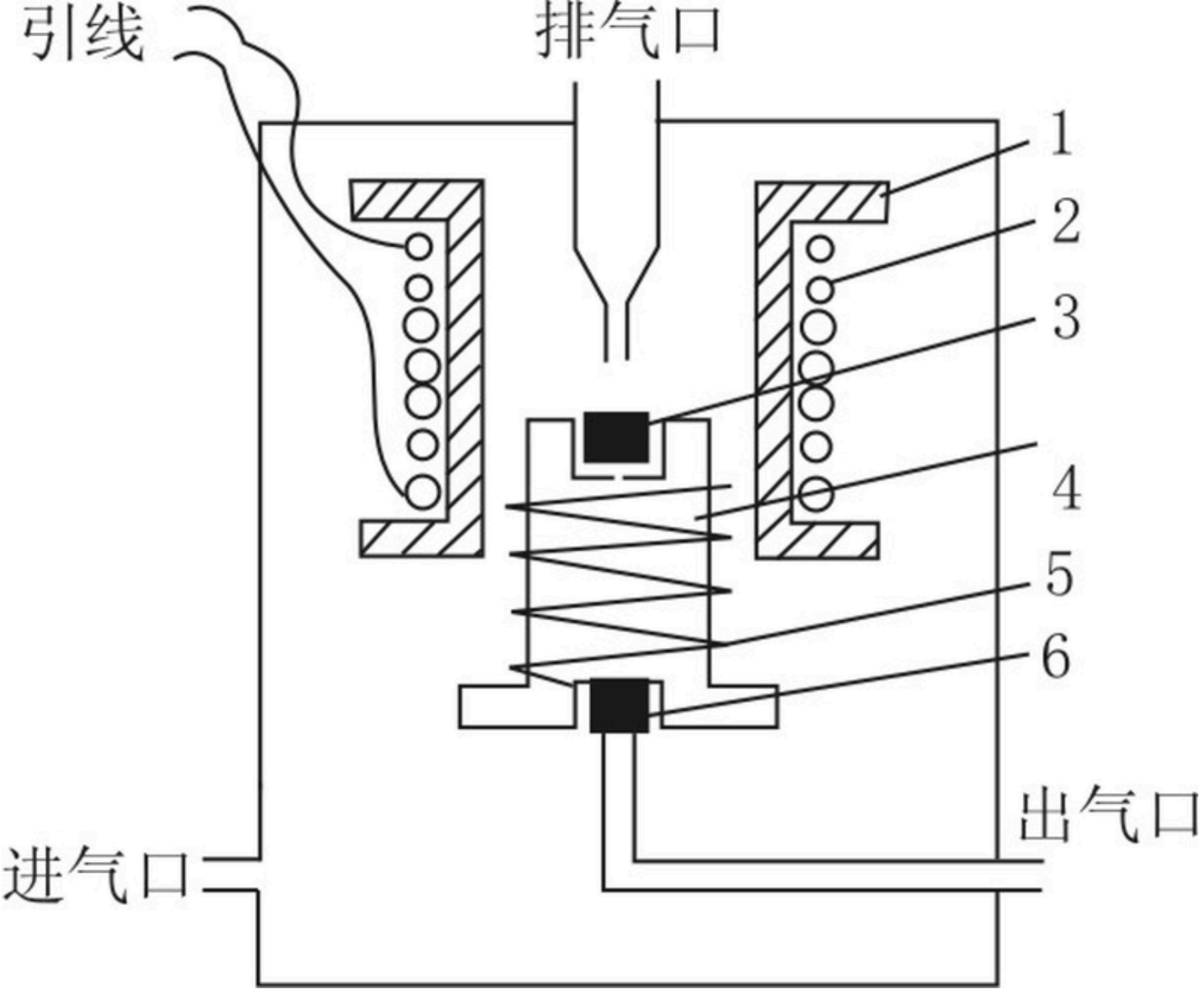
为测定液体在一系列恒定压力下的沸点，系统的压力必须可以调节并能控制在预定的恒定值下。本实验采用 U 形硫酸控压计，继电器和电磁阀等组合操作实现恒压控制。

(1) 控压计

如图3-2，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，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

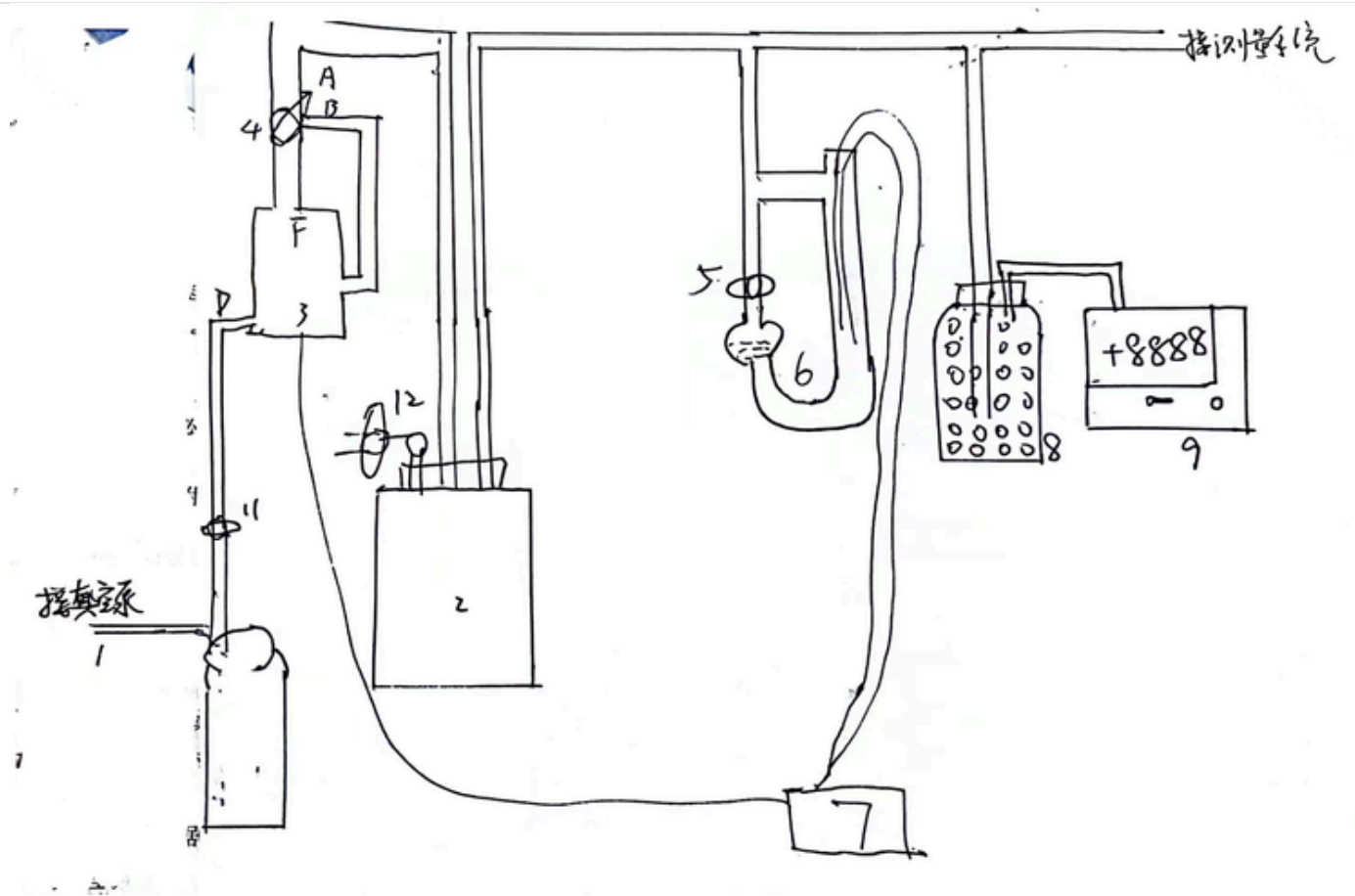
它是靠电磁力控制气路阀门的开启或关闭，以切换气体流出的方向，从而使系统增压或减压。常用的电磁阀结构见图3-3，在装置中电磁阀工作受继电器控制，当线圈 2 中未通电时，铁芯 4 受弹簧 5 压迫，盖住出气口通路，气体只能从排气口流出。当线圈 2 通电时，磁化了的铁箍 1 吸引铁芯 4 往上移动，盖住了排气口通路，同时把出气口通路开启，气体从出气口排出。这种电磁阀称为二位三通电磁阀。如下：



Q23XD型电磁阀结构

仪器设备及装置图

(上传清晰的仪器设备装置图)



实验步骤和原始数据记录

(上传有老师签名和全部实验步骤和原始数据记录的清晰图片)

预习及原始数据记录

09

实验名称 不同外压下液体沸点的测定
 班级 161224 姓名 陈伟洋 学号 22010731
 实验时间 2024.4.1 实验地点 实验四楼405 指导教师 周山花

IV. 实验步骤:

沸瓶中加入50ml去离子水。
 调节使水银泡插入其中, 冷凝
 管上端出口接入“接测量系统”处
 关闭活塞10/12
 打开活塞5
 活塞4旋至三路皆通
 启动继电器及抽气泵
 活塞4旋至A、B通而不通C管。
 加热电15-20V 沸腾读出平衡温度 $t_{\text{观}}$
 关闭活塞5, 此时活塞5下方压力为
 环境温度 $t_{\text{环}}$, 读压差 ΔP_t
 定值, 将控制在60kPa左右
 打开活塞5 引入少量空气, 系统压增大5kPa
 关闭活塞5, 在新条件接
 步骤3加热, 得到 $t_{\text{观}}, t_{\text{环}}, \Delta P_t$
 关闭活塞5 先开活塞5, 关加热电
 冷却后关闭冷却水。
 活塞10通大气。

$\Delta t_{\text{环}} = +0.01^\circ\text{C}$	$t_{\text{环}} = 52.18^\circ\text{C}$	$t_{\text{环}} = 18.8^\circ\text{C}$	$P_t = 101.8 \text{ kPa}$	$\Delta P_t = 0.01 \text{ kPa}$
$t_{\text{观}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{环}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta P_t / \text{kPa}$		
86.78	20.1	-40.04		
88.89	21.9	-34.93		
90.74	22.4	-30.47		
92.70	22.8	-25.18		
94.39	22.2	-20.01		
96.04	21.7	-14.67		

周山花

2024.4.1

数据处理

含图表制作、计算示例及实验结论。(可以使用下面的表格制作表, 使用坐标系制图)

五. 实验数据处理. (以第一组 $\Delta p_t = -40.04 \text{ kPa}$ 数据为例).

(一) 温度校正

$t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{示}} + \Delta t_{\text{露}}$. 其中温度计的 $\Delta t_{\text{示}} = +0.01^\circ\text{C}$, $t_{\text{观}} = 86.78^\circ\text{C}$
露茎校正 $\Delta t_{\text{露}} = 0.00016n(t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$, $n = (t_{\text{观}} - t_{\text{环}})$

$$\therefore \Delta t_{\text{露}} = 0.00016 \times (86.78 - 20.1) \times (86.78 - 20.1)^\circ\text{C} = 0.37^\circ\text{C}$$

$$\therefore t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{示}} + \Delta t_{\text{露}} = (86.78 + 0.37 + 0.01)^\circ\text{C} = 87.16^\circ\text{C}$$

$$\therefore T = (t + 273.15) \text{K} = (87.16 + 273.15) \text{K} = 360.31 \text{K}$$

$$\therefore \frac{1}{T} \times 10^3 = 2.775 \text{ K}^{-1}$$

(二) 气压计读数校正.

① 压力计的露茎校正.

$$\Delta t = \frac{(\beta - \alpha)t_{\text{露}}}{1 + \beta \cdot t_{\text{露}}} \cdot p_t = \frac{0.0001631 \cdot t_{\text{露}}}{1 + 0.0001815 \cdot t_{\text{露}}} \cdot p_t = \frac{0.0001631 \times 18.8^\circ\text{C}}{1 + 0.0001815 \times 18.8^\circ\text{C}} \times 101.81 \text{ kPa}$$

$$= 0.31 \text{ kPa}$$

$$\therefore \Delta = 0.01 \text{ kPa}$$

$$\therefore p_{\text{大}} = p_t - \Delta t - \Delta = (101.81 - 0.31 - 0.01) \text{ kPa} = 101.49 \text{ kPa}$$

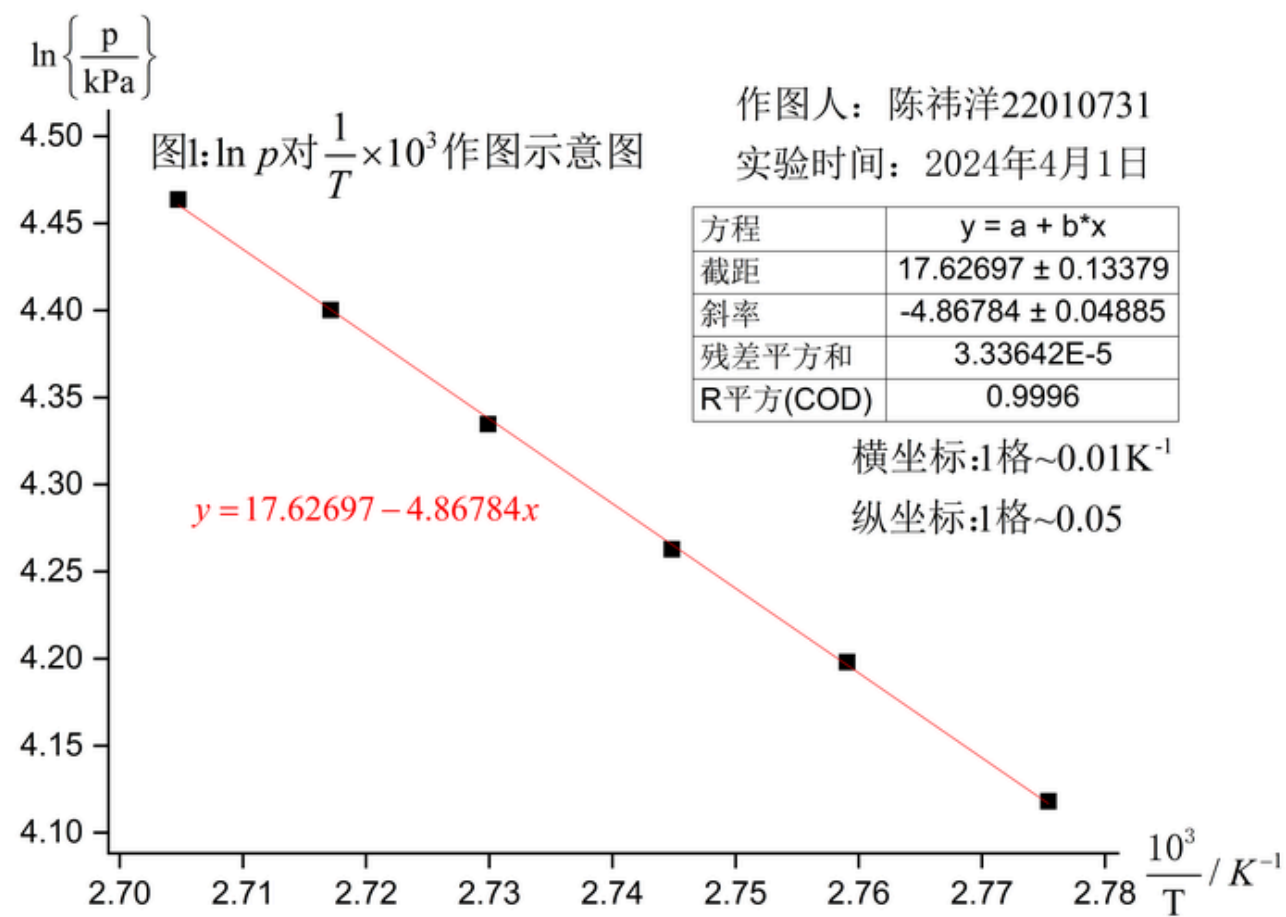
$$\therefore \text{系统压力 } P = p_{\text{大}} + \Delta p = 101.49 \text{ kPa} - 40.04 \text{ kPa} = 61.45 \text{ kPa}$$

$$\therefore \ln p = \ln(61.45) = 4.118$$

依此将所有数据输入到 Excel 表格软件中, 得到下表:

	A	B	C	D	E	F	G	H	I
1	表1: 不同外压下液体沸点的测定数据处理结果列表 $\Delta t_{\text{示}} = 0.01^\circ\text{C}$ $t_{\text{露}} = 52.18^\circ\text{C}$ $t_{\text{室}} = 18.8^\circ\text{C}$ $p_t = 101.81 \text{ kPa}$ $\Delta = 0.01 \text{ kPa}$								
2	$t_{\text{观}} / ^\circ\text{C}$	$t_{\text{环}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta p_t / \text{kPa}$	$\Delta t_{\text{露}} / ^\circ\text{C}$	$t / ^\circ\text{C}$	T / K	$\frac{10^3}{T / \text{K}}$	p / kPa	$\ln \left\{ \frac{p}{\text{kPa}} \right\}$
3	86.78	20.1	-40.04	0.37	107.25	380.40	2.629	61.45	4.118
4	88.89	21.9	-34.93	0.39	111.18	384.33	2.602	66.56	4.198
5	90.74	22.4	-30.47	0.42	113.56	386.71	2.586	71.02	4.263
6	92.70	22.8	-25.18	0.45	115.95	389.10	2.570	76.31	4.335
7	94.39	22.2	-20.01	0.49	117.08	390.23	2.563	81.48	4.400
8	96.04	21.7	-14.67	0.52	118.26	391.41	2.555	86.82	4.464

再将数据导入到origin软件中，绘制散点图，并且使用直线拟合功能拟合直线，得到下图1:



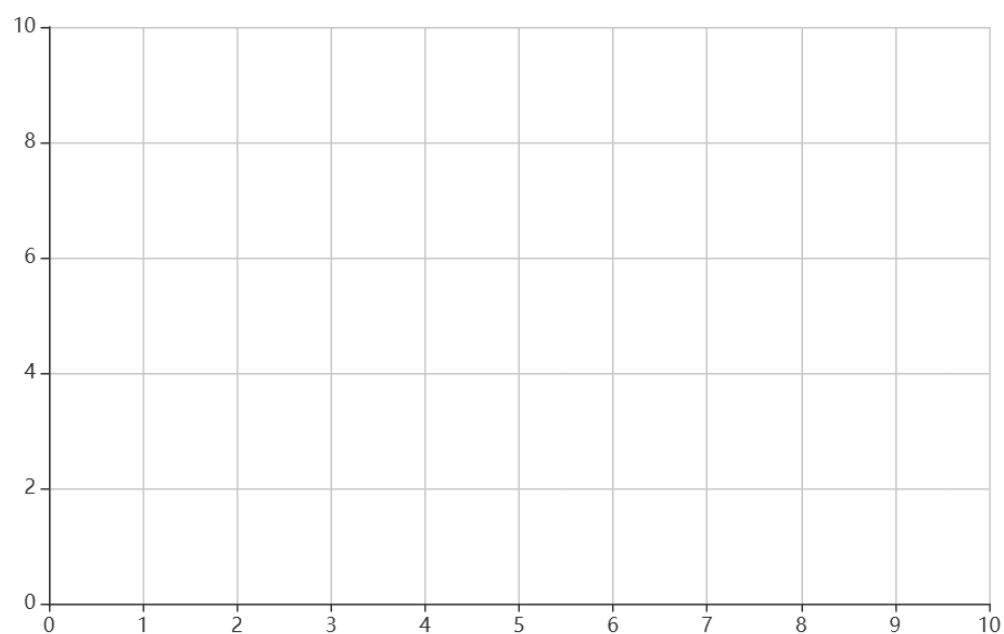
关于拟合结果的讨论放在了下一部分中，接着根据拟合直线的斜率观测值求出摩尔蒸发焓：

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -kR = -(-4.8678) \times 8.314 \text{ kJ/mol}$$

$$= 40.47 \text{ kJ/mol}$$

表格

坐标系



分析讨论

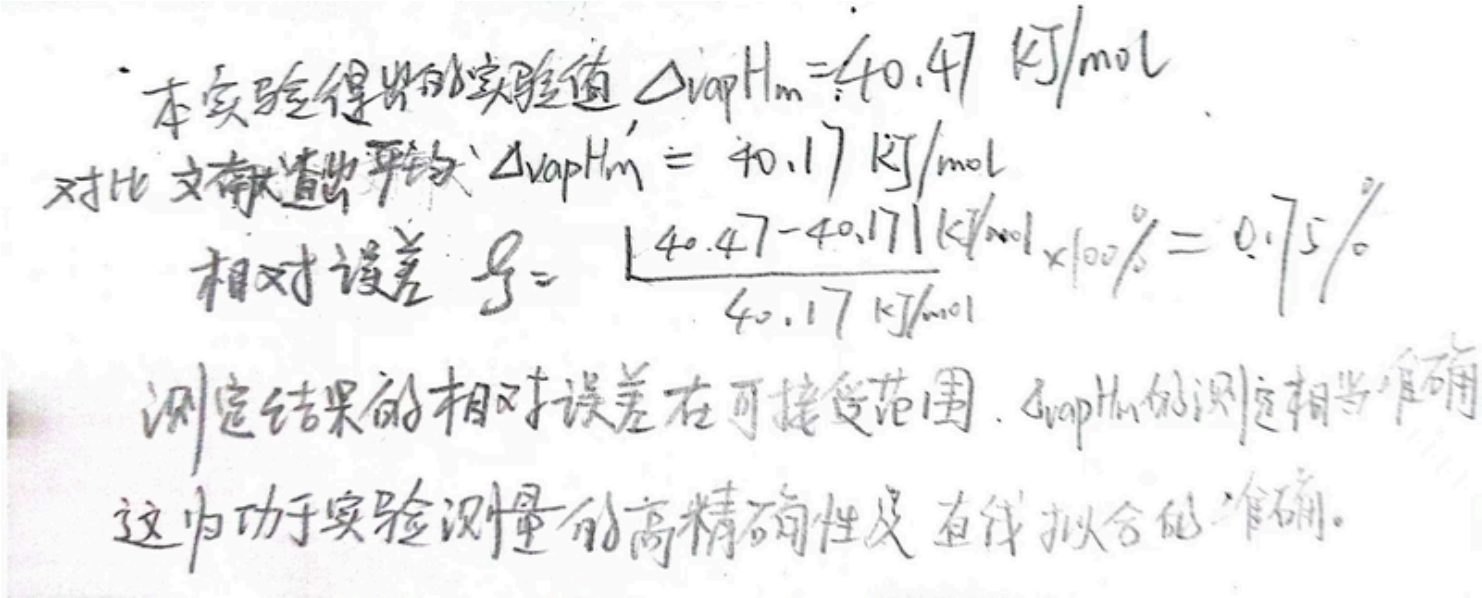
一、数据分析讨论

1.实验结果评价:

根据查阅兰氏化学手册¹之后，得到水在本实验温度100-120℃条件下，摩尔汽化热如下表：

表2：水的摩尔汽化热与温度之间的关系

	A	B
1	温度（℃）	摩尔汽化热（kJ/mol）
2	100	40.65
3	105	40.42
4	110	40.17
5	115	39.93
6	120	39.68
7	平均摩尔汽化热	40.17



2.关于origin软件直线拟合结果的讨论：

根据上学期学习的概率论与数理统计知识，残差平方和（RSS)表示模型预测值与实际观测值之间的差异的平方和。残差就是测量值与观测值的差。虽然图中残差平方和仅仅只在10的-5次方数量级，因此观测值和测量值极为接近，我们可以认为拟合效果好。同样的，判定系数R²用来说明回归方程对观测数据拟合程度的一个度量值。判定系数越接近1，说明回归模型对数据的拟合程度越好，图中R²达到了0.9996，也一样说明模型拟合效果极其好。同时这也说明。实验测量仪器和操作出现的问题较小。

3.误差分析：

经过分析：可能出现的误差来源包括：

(1)温度计放置位置一定程度上影响测定准确性，若温度计位置在液面以下，测得温度可能为未沸腾部分水的温度，为温度测量引入一定误差。

(2)实验中有一个较奇怪的现象,即t_环随着温度（压力）的增大呈现了先变大后反而变小的情况，在现场询问了老师并没有得到答案，课后查找一些资料³后，我得出结论：可能是随着实验的进行，电热丝温度升高，因为温度计距离电热丝较近，受到其影响大，导致温度升高或减小，从而造成误差。

二、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？

答：控压装置原理类似水浴加热的恒温槽，主要装置是电接点控压器，相当于电接点水银温度计，在之前做的氨基甲酸铵平衡常数测定实验中，使用到了控温装置，使用的是电磁继电器水银温度计，而本实验是继电器控压器。同时，本实验使用压力泵，而恒温装置使用电热丝。在操作时，两者操作上有细微的差别。

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应先打开它？

答：起到控制系统压力的左右；在加压减压的时候如果关闭了它意味着U型管左右两侧液面高度差不变，系统压力不会改变。

3. 为什么停泵前必须使活塞10通大气？

答：如果不通大气，内外形成了压强差，停泵会导致泵油倒吸。

4. 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。

答：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ca向系统加压，然后控压计断开，电磁阀 d、f 不通,de虽通但三通活塞b不通，无法加压，从而实现了恒压控制。

感想感悟

针对此实验的研究背景、应用状况、思维方法、相关科学家的感想，或者通过文献学习对于实验方法的改进的设想等等。

本次实验结果与理论值非常接近，拟合效果非常好，这是我在四个学期的实验中首次得到如此好的结果，我感到很开心。

相较上一个实验的作图分析，我意识到应该熟练掌握除了Excel外的高级的处理数据的软件，如origin 或MATLAB。我在这次实验系统学习了origin软件的作图拟合技巧与方法²，发现很多是Excel所没有的功能，但是本次实验数据作图处理仍然浪费了较为长的时间，希望能在熟练使用后下次分析数据快一些。学计算机的舍友告诉我，python SciPy interpolate插件模块可以替代origin绘制散点图的作用，我希望下一次可以查阅文献并学习。

本实验在读取压差的时候，数据波动较大，气压活塞调节难度大，因此和同组人员的配合尤其重要，读取方法是读到最大的和最小的进行平均。通过本次实验，掌握了控压剂的使用方法，同时对比了控温机与控压机的操作原理与使用方法。

根据北大的教材³，测定其他液体的饱和蒸汽压可以用静态法或者动态法，同时测得摩尔汽化熵等其他热力学函数，我还了解了水并不符合褚鲁统规则，是一个关于液体的物理性质的规则。它指出，对于许多液体，其摩尔气化热ΔH与其正常沸点T的比值，即ΔH/T，约等于一个常数，这个常数大约为85~88 J/(mol·K)。换句话说，这个规则表明，对于许多不同的液体，在它们的正常沸点时，摩尔气化热是近似相等的。

参考文献：1.Haynes, William M. CRC handbook of chemistry and physics. CRC press, 2016.

2.谭江成,杨欣,刘瞻,等.物理化学实验数据处理中Origin软件的应用[J].广州化工,2016,44(09):177-179.

3.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; 2020