

## 纯液体饱和蒸气压测定实验的改进

李慎新\*, 王涛, 蒋维东\*, 李婷, 李玲玉, 梁小龙

四川轻化工大学化学与环境工程学院, 四川 自贡 643000

**摘要:** 对纯液体饱和蒸气压测定实验进行了装置创新设计, 该装置解决了该实验的一些关键问题: 保证相平衡时的气相为纯液体蒸气; 准确测定相平衡时的温度; 方便有效地调节外压与液体蒸气压相等。改进后的装置设计合理, 操作简单、快捷, 消除了安全隐患, 大大缩短了实验时间, 可一人单独操作。

**关键词:** 饱和蒸气压; U形等压计; 等压调节; 装置优化。

**中图分类号:** G64; 064

## Improvement of the Measurement of Saturated Vapor Pressure of Pure Liquids

Shenxin Li\*, Tao Wang, Weidong Jiang\*, Ting Li, Lingyu Li, Xiaolong Liang

School of Chemistry and Environmental Engineering, Sichuan University of Science & Engineering, Zigong 643000, Sichuan Province, P. R. China.

**Abstract:** The measurement of saturated vapor pressure of pure liquid has been improved by designing a novel apparatus. The pure liquid vapor at phase equilibrium could be obtained, and the temperature of phase equilibrium could be accurately measured. In addition, the balance between the internal pressure and external pressure could be conveniently adjusted. The improved method is simple, rapid, easy operate, time-saving and safe.

**Key Words:** Saturated vapor pressure; U-shaped isobarometer; Isobaric control; Apparatus optimization

在一定温度下, 与纯液体处于相平衡的蒸气所具有的压强称为该液体在该温度下的饱和蒸气压。饱和蒸气压是液体物质的基本性质参数, 是很多科研和生产过程中经常需要了解的基础数据, 在大学物理化学实验课中普遍开设了液体饱和蒸气压的测定实验, 这个实验结果可以很好地验证热力学在单组分系统相平衡中的应用。即液体饱和蒸气压  $p$  与温度  $T$  的关系符合克劳修斯-克拉贝龙方程:

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

式中,  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$  是液体的平均摩尔蒸发焓, 在温度变化范围不大时, 近似作为常数。其主要实验测定方法有静态法和动态法, 大多数学生实验采用的是静态法<sup>[1-3]</sup>。静态法是在一定温度下, 通过调节外压与液体蒸气压相等来进行的。

实验的关键是:

(1) 保证相平衡时的气相为纯液体蒸气;

收稿: 2019-08-27; 录用: 2019-11-25; 网络发表: 2019-12-02

\*通讯作者, Email: lsx1964@sina.com; jwdxb@163.com

基金资助: 四川省教育厅高等教育人才培养质量和教学改革项目(JG2018-558); 四川轻化工大学教学改革研究项目(JG-1824, JG-1825)

- (2) 准确测定相平衡时的温度;
- (3) 方便有效地调节外压与液体蒸气压相等。

## 1 现行实验装置存在的主要不足

目前教材中该实验的测量原理如图 1 所示<sup>[2]</sup>。

其等压计平衡管由 a、b、c 管构成, 待测液体装在等压计平衡管中。测定过程是在一定温度下, 当 a 球液面上为待测液蒸气, 通过调节活塞 6 和活塞 5 使平衡管中的 b 和 c 管的 U 型管液面相平, 则 a 球液面上的蒸气压可通过真空压力计测出, 即为液体在该温度下的饱和蒸气压。

该装置存在的主要不足是:

- (1) 等压计拐弯多且一端封闭, 装液操作不便、费时, 容易损坏。
- (2) 等压计 U 型管中液体少、液柱短, 在通过活塞 6 和活塞 5 调节 U 型管液面相平时, 经常导致空气倒灌入等压计中, 使得 a 球液面上的蒸气不纯, 不得不重新抽气, 因抽气次数增多, U 型管中甚至 a 球中液体容易被抽干致使实验失败, 必须重新装被测液体。
- (3) 等压计 a 球液面上蒸气是否为纯的待测液蒸气, 无法用有效简便的方法检查确定。
- (4) 等压计 a 球中是纯液体, 没有气化中心, 容易产生过热现象。
- (5) 温度计装在水浴中, 测定的不是等压计中气液两相平衡的温度, 误差大。

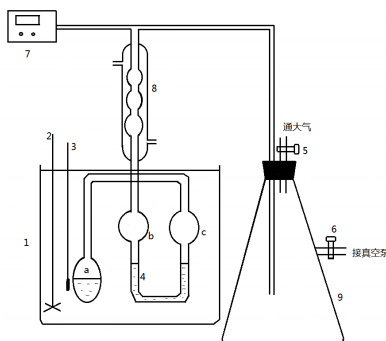


图 1 静态法测液体饱和蒸气压装置示意图

1) 恒温槽; 2) 搅拌器; 3) 温度计; 4) 等压计; 5)、6) 活塞; 7) 数字真空压力计; 8) 冷凝管; 9) 缓冲瓶

鉴于以上原因, 许多人从等压计结构、温度计安装及压力调控等方面对该实验装置进行了改进<sup>[4-10]</sup>。具有代表性的改进有:

李慎新<sup>[4]</sup>对等压计的改进基本克服了教材中等压计的问题, 实验中放气过多不会发生倒灌并且可以直接测量温度。但是由于其等压计两管内径相差不大, 调节系统气压时, 液面上下变化较大, 调节两管液面相平时才记数, 调节不便。

刘成雁等<sup>[5]</sup>改进了温度计安装的位置, 在 a 球上面开口, 将温度计直接插入 a 球里, 这样可以较为准确地测量沸点温度。但是等压计没有得到改进, 空气倒灌的问题仍然存在。

陈云华等<sup>[6]</sup>进行了调压控制装置改进, 通过设计一种微小气流量调控装置, 使调控操作可视化, 可较好地解决操控问题, 减少空气倒灌的发生, 但仍不能够从根本上解决空气倒灌入系统的问题, 即等压计没有得到改进。而且该装置在观察进出气时不能同时观察等压计 U 型管中液面的情况。

作者通过对实验装置进行创新设计, 比较好地解决了上述问题。

## 2 装置设计改进

本文新改进的液体的饱和蒸气压测定装置如图 2 所示。其等压计是用一支小试管倒置浸入三口

烧瓶中的待测液而成,小试管捆绑在温度传感器上,同时在烧瓶中加入两通毛细管。在一定的温度下,当小试管内仅为饱和蒸气且内外液面高度相等时,则烧瓶液面上压力即为该温度下液体的饱和蒸气压,可由压力计测定出。由于烧瓶液面面积大,在小试管内外压变化过程中,烧瓶液面高度基本不变,只需要观察小试管内液面高度即可。该装置的特点是可以防止放气过度引起空气倒灌入等压计,测定的温度是两相平衡的温度,而且可在同一容器中观察放气的过程和小试管内外液面高度变化的过程。

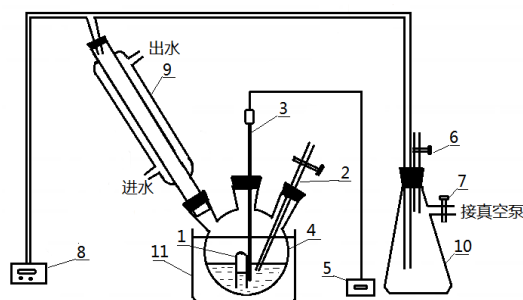


图2 装置示意图

- 1) 小试管; 2) 毛细管两通活塞; 3) 温度传感器; 4) 三口烧瓶; 5) 测温仪;  
6)、7) 阀门; 8) 压力计; 9) 冷凝管; 10) 缓冲瓶; 11) 水浴

### 3 实验步骤方法

#### 3.1 仪器安装

按图2所示连接安装相关仪器。向烧瓶中加入适量的待测液,使小试管口浸入待测液中约1–2 cm,毛细管口在液面下3–5 mm。在水浴烧杯中加水,使水面超过烧瓶中待测液面。

#### 3.2 抽真空、系统检漏

开所有阀门及毛细管两通活塞,开真空泵,开冷却水。真空泵运转正常后,关闭阀门6及毛细管两通活塞,开数字压力计和测温仪,待抽至压力约等于待测液在室温下的蒸气压后,关闭阀门7,观察压力计示数,若在3–5 min内无明显变化,则表明系统不漏气。否则应逐段检查,排除漏气原因。

#### 3.3 检查等压计是否有残存空气

开真空泵,开加热器,观察烧瓶中小试管口,当有气泡冒出约3–5 min后,关加热器,开两通活塞,可以看到待测液迅速充入小试管。如果小试管里无气泡,则等压计小试管里无残存空气,如果小试管里有气泡,则等压计小试管里有残存空气,需要重新抽气排空气。

#### 3.4 系列温度下液体蒸气压的测定

##### 3.4.1 升温操作法测定

当等压计小试管里无残存空气,关闭两通活塞,开加热器加热到一定温度,打开阀门7对系统抽气,待小试管口有气泡冒出时,关闭阀门7及加热器,缓慢旋转两通活塞,通过观察毛细管口冒出的气泡量及大小调节两通活塞的开度,当小试管内液面与烧瓶液面高度相等时即可读数记录测温仪、压力计示数,即得一组数据。如果放气过量,则打开阀门7对系统抽气,直到小试管口有气泡冒出时关闭阀门7,再缓慢旋转两通活塞进行调节,直到小试管内液面与烧瓶液面高度相等即可读数;也可以在放气过量时,开加热器适当加热,小试管内液面降低,小试管内液面与烧瓶液面高度相等时读数。

测得一组数据后,开两通活塞至系统压力增加1–2 kPa,开加热器到小试管口有气泡冒出时,缓慢旋转两通活塞,直到小试管内液面与烧瓶液面高度相等即可读得第二组数据。重复上述操作,记

录 5 到 7 组数据。

### 3.4.2 降温操作法测定

当等压计小试管里无残存空气, 打开阀门 7, 对系统适当抽气, 使系统压力比大气压低 1–2 kPa, 关闭阀门 7, 开加热器, 小试管口有气泡冒出时, 关闭加热器, 缓慢旋转两通活塞, 调节至小试管内液面与烧瓶液面高度相等时, 即可读数记录测温仪、压力计示数, 即得一组数据。

测得一组数据后, 开阀门 7 对系统抽气至系统压力降低 1–2 kPa, 小试管口有气泡冒出, 关闭阀门 7, 系统降温, 小试管内液面上升, 当小试管内液面与烧瓶液面高度相等即可读得第二组数据。如此操作, 记录 5 到 7 组数据。

升温和降温操作法都可以测定。升温操作法控制得好, 基本上只需要一次抽气, 可以避免真空泵运转的噪音。降温操作法只需要一次加热, 但是每组数据测定都要开真空泵抽气。

实验完毕后, 打开阀门 6, 使系统和大气相通, 再关闭真空泵, 关闭有关电源开关。

## 4 结果与讨论

### 4.1 等压计

新设计的测定主体装置核心是等压计, 其创新之处在于: 在温度传感器上捆绑了一个倒置的小试管, 这样倒置的小试管和烧瓶中的待测液就组成了一个等压计。当小试管内外液面高度相等时, 则小试管内外压强相等, 若小试管内气体为待测液蒸气时, 小试管外烧瓶液面的压强即为液体饱和蒸气压。因此, 该装置结构简单, 更换待测液方便。

由于烧瓶内径大, 小试管内径小, 在小试管内外压变化过程中, 烧瓶液面基本不变, 只需要观察小试管内液面即可。当烧瓶液面压强过大时, 如果小试管内空气没有排尽, 则小试管内有气泡, 如果小试管内无空气, 则液体装满, 外面空气不会倒灌入等压计小试管内。所以该装置的特点是可以防止放气过度引起空气倒灌入等压计待测空间, 同时可以用有效简便的方法检查等压计内蒸气是否纯, 使测定操作方便、数据准确。

### 4.2 放气装置

采用毛细管两通活塞放气, 较容易控制气流大小, 可以清楚直观看见放气的快慢和多少, 且和等压计待测空间在同一容器中, 便于观察。在测定过程中也提供了气化中心, 避免了液体过热。

### 4.3 温度测定

温度传感器直接同小试管捆绑在一起, 小试管内径小, 温度传感器可以直接测量小试管内外待测液的温度, 沸点温度测定误差小, 数据的准确性更高。

### 4.4 改进的实验装置和方法测定水的饱和蒸气压

#### 4.4.1 数据记录

被测液体: 水; 室温: 31.22 °C; 大气压: 97.96 kPa。测量结果见表 1。

#### 4.4.2 数据处理

以  $\ln p$  对  $1/T$  作图(图 3)。从图 3 可以看出, 直线的线性关系好, 从直线的斜率可算出此温度范围内液体的平均摩尔气化热  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}}$ 。

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

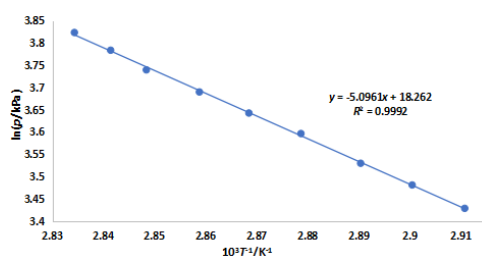
实验测得值  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} = 5.0961 \times 8.314 = 42.37 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 水的正常沸点  $T = 373.50 \text{ K}$ , 即  $T = 100.35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

按照文献值<sup>[2]</sup>, 以  $\ln p$  对  $1/T$  作图得到  $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{m}} (70 \text{ }^{\circ}\text{C} - 80 \text{ }^{\circ}\text{C}) = 42.16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 水的正常沸点  $T = 372.80 \text{ K}$ , 即  $T = 99.65 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

实验结果与文献值一致性较好。

表1 水在不同温度下的饱和蒸气压测量结果

序号	$T/^\circ\text{C}^a$	$T/\text{K}^a$	$10^3 T^{-1}/\text{K}^{-1}$	$p/\text{kPa}^b$	$\ln(p/\text{kPa})$
1	70.40	343.55	2.9108	30.85	3.4291
2	71.62	344.77	2.9005	32.51	3.4815
3	72.82	345.97	2.8904	34.13	3.5302
4	74.23	347.38	2.8787	36.48	3.5968
5	75.46	348.61	2.8685	38.20	3.6428
6	76.65	349.80	2.8588	40.05	3.6901
7	77.93	351.08	2.8484	42.08	3.7396
8	78.79	351.94	2.8414	43.98	3.7837
9	79.67	352.82	2.8343	45.76	3.8234

<sup>a</sup> 沸点温度; <sup>b</sup> 压力计读数图3  $\ln p$  对  $1/T$  图

## 5 结语

(1) 本文设计的等压计为普通玻璃小试管和三口烧瓶组成,易于制作,造价低廉,更换待测液方便快捷。调节压力只需要观察小试管液面变化即可,易于观察判断。调节系统压力时,空气不会倒灌入待测空间,即使操作不熟练,也不会发生空气倒灌而必须重新抽空气的情况。

(2) 采用毛细管两通活塞放气,可以清楚直观看见放气的快慢和多少,且和等压计待测空间在同一容器中,便于观察。在测定过程中也提供了气化中心,避免了液体过热。

(3) 温度测量传感器直接插入待测液体中,且同小试管捆绑在一起,可以直接测量小试管内外待测液的温度,沸点温度测定数据的准确性更高。

(4) 能有效检查等压计里是否有残存空气,提高测定的准确度。

(5) 可一人单独操作,符合目前提倡的物理化学实验一人一组的教学安排,有利于训练和培养 学生动手能力,提高学生学习的积极性、主动性。

## 参 考 文 献

- [1] 司玉军, 刘新露, 李敏娇. 物理化学实验. 第2版. 重庆: 重庆大学出版社, 2014.
- [2] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心. 物理化学实验. 第2版. 武汉大学出版社, 2012.
- [3] 复旦大学等编, 庄继华等修订. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [4] 李慎新. 大学化学, **1995**, *10* (2), 40.
- [5] 刘成雁, 陈宇航, 董启仁. 大学化学, **1999**, *14* (2), 43.
- [6] 陈云华, 龚楚清, 张海波, 邓立志, 夏春兰. 大学化学, **2018**, *33* (12), 51.
- [7] 乔艳红, 孙玉绣. 大学化学, **2012**, *27* (4), 47.
- [8] 李德忠, 王宏伟, 陈泽宪, 梅付明, 马利芬. 大学化学, **2003**, *18* (2), 47.
- [9] 李田, 徐金荣, 杨玲, 吴忠云, 朱涛. 实验技术与管理, **2016**, *33* (1), 79.
- [10] 邓昌宇, 张可, 刘翱铭, 唐文惠, 吴江涛. 实验室研究与探索, **2018**, *37* (7), 69.