

# 饱和蒸气压的测量及临界现象观测实验

## 2.1 实验目的

1. 掌握饱和蒸气压测量的方法；
2. 通过对临界乳光现象的观测，掌握临界状态和临界参数的概念；
3. 初步学会非线性拟合的方法。

## 2.2 实验原理

### 1. 饱和蒸气压的测量

当温度小于临界温度时，纯液体与其蒸气达到平衡时的蒸气压力称为该温度下液体的饱和蒸气压，简称为蒸气压。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。图 1 是纯物质的  $p$ - $T$  相图，纯物质的饱和蒸气压随温度的升高呈指数增大。饱和蒸气压曲线始于物质的三相点，止于临界点。

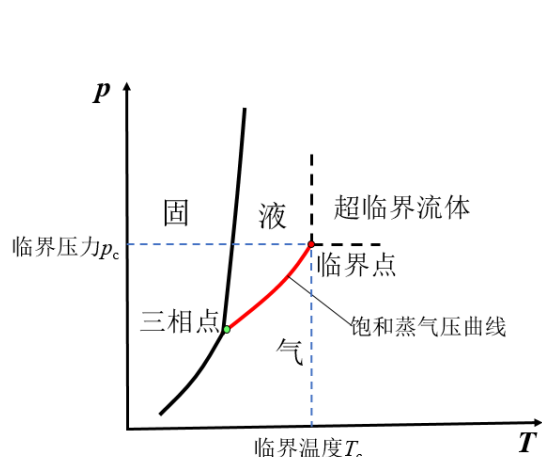


图 1 纯物质的  $p$ - $T$  相图

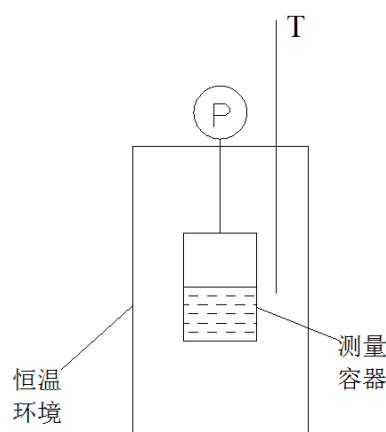


图 2 饱和蒸气压测量原理图

饱和蒸气压的测量方法包括静态法、动态法、饱和气流法、雷德法、Knudsen 隙透法、参比法、色谱法、DSC 法等，其中静态法是目前最基本和最常用的方法。本实验所采用的测量方法为静态法，图 2 是测量原理图。将压力容器抽真空后充入被测物质，充入的被测物质在压力容器中处于气液两相共存的状态。将压力容器置于恒温环境  $T_1$  中，待被测物质气液相温度稳定不变后，测量此时容器内的压力  $p_1$ ，即被测物质在温度  $T_1$  时的饱和蒸气压为  $p_1$ 。改变不同的温度  $T_i$ ，平衡后测量得到一系列的的压力值  $p_i$ ，即物质的饱和蒸气压

$$p_{\text{vap}} = f(T)$$

根据实验测量得到的数据，将物质的饱和蒸气压拟合为温度的关系式，其中常用的饱和蒸气压方程有 Antoine 方程和 Riedel 方程等，Antoine 蒸气压方程为

$$\ln p = A - \frac{B}{T + C}$$

Riedel 蒸气压方程为

$$\ln p = A + \frac{B}{T} + C \ln T + DT^6$$

## 2. 临界现象的观测

临界点是流体气-液两相平衡共存的极限热力状态。在临界点处，液体与蒸气的热力状态参数相同，气-液分界面消失，此时由于等温压缩系数的发散，流体密度涨落非常大，造成光的散射，使清澈透明的气-液界面在接近临界温度时变得不透明，不同的流体甚至出现不同的颜色，形成临界乳光现象。临界参数是重要的化工基础数据，是实际流体状态方程及物性估算必不可少的数据。从图 1 可以看出，当进行饱和蒸气压测量时，随着实验温度的升高，必将到达临界点。

在本实验中，流体力工质为 R125（五氟乙烷，为一种制冷剂，**临界温度为 66.02 °C，临界压力为 3.618 MPa**）。当流体温度接近于其临界温度时，随着温度的缓慢升高，气-液相界面变得越来越模糊，气相部分开始出现淡黄色，随后颜色不断加深。随着温度进一步上升，黄颜色逐渐开始褪去，最终变回无色，气-液相界面也随之消失，这就是 R125 的临界乳光现象。临界乳光现象在降温过程中更为明显。随着温度的下降，流体由无色出现浅黄色，再变为深黄色，随后迅速扩散至整个观察窗，出现一片混沌，此时光线被完全散射，没有光线能够透过。随着温度的进一步下降，混沌状态消失，流体重新变回气-液两相。

## 2.3 实验装置

图 3 为饱和蒸气压测量装置。上半部分为实验装置本体，下半部分为控制与测量系统。

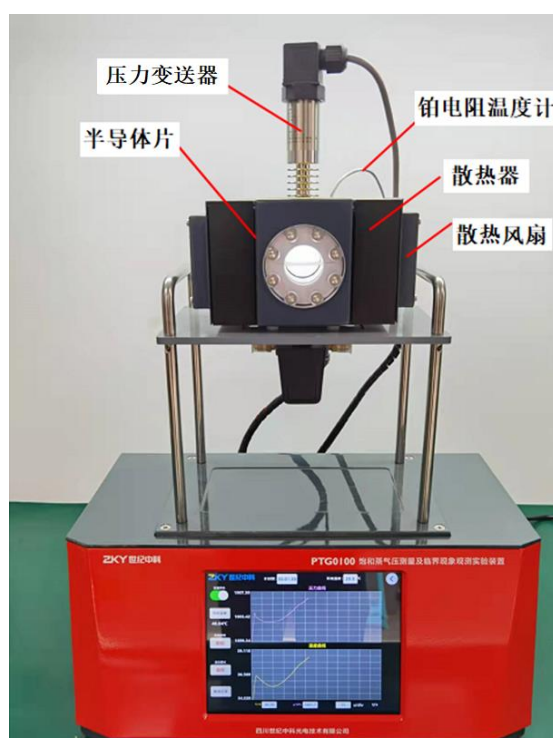


图 3 饱和蒸气压测量装置

R125 以气-液两相的状态充灌在方形铝块中，通过控制铝块的温度实现对流体温度的控制，铝块前后设置观察窗对实验现象进行观测。实验中的制冷和加热使用两片半导体制冷片进行控制，半导体片外侧为散热器和散热风扇。实验中压力的测量使用安装在铝块顶部的压力变送器，温度通过插入铝块中的 Pt-100 铂电阻温度计进行测量。

实验温度的控制、温度和压力值的测量均通过实验装置下方 8 寸的触摸屏实现。在触摸屏中设置好目标温度，点击温控开关即可自动进行控温，温度和压力曲线实时显示。

## 2.4 实验步骤

1. 通过实验室的温度计读取当前环境温度；
2. 打开实验装置电源，系统会提示确认环境温度。在触摸屏中点击“环境温度”输入框，输入步骤 1 获得的温度值；
3. 点击“目标温度”按钮，在弹出的输入框中，通过拖动滑动条和点击“+”、“-”按钮的方法，将温度设定为 10.00 °C；

注意：单击“+”、“-”时，温度设定值每次跳动 0.01 °C；长按“+”、“-”时，温度设定值每次跳动 0.10 °C；

4. 在触摸屏中通过温度和压力显示曲线观测温度和压力的变化情况，当压力基本不再发生变化或围绕一固定值上下波动时（约 10~15 分钟），此时的压力值即为当前温度下的饱和蒸气压；

5. 从 10.00~60.00 °C，每隔 10.00 °C 进行一次测量，当 60.00 °C 测试完成后，再进行 65.00 °C 的测量；

其中：当测试温度为 30.00 °C 时，观测流体处于气化-冷凝这一稳定的饱和状态；当测试温度为 50.00 °C 时，观测由于压力变送器顶部出现的气体冷凝液化现象；

6. 临界乳光现象的观测

将温度控制器调节至 65.50 °C。从 65.50 °C 开始，每隔 0.10 °C 调节一次温度，观测 R125 气、液两相分界面越来越模糊的变化过程，并观测 R125 在其临界温度 66.03 °C 附近产生的临界乳光现象，直至临界乳光和气、液相界面完全消失。

然后将当前温度调低 1 °C，在降温过程中观测临界乳光现象。

7. 完成实验，关闭电源。

## 2.5 实验数据及处理

1. 记录不同温度下的饱和蒸气压实验值  $p_{\text{exp}}$ ，根据所提供的饱和蒸气压参考值  $p_{\text{ref}}$ ，计算实验值和参考值的相对偏差，填入下表中。

2. 分别拟合出 Antoine 和 Riedel 形式的 R125 的蒸气压方程，其中温度的单位为 K，压力的单位为 kPa。可选择使用的软件有 Excel、Origin、Matlab、1stOpt、Mathematica 等（推荐 1stOpt 软件，须附上软件计算过程和结果的截图）。比较实验值  $p_{\text{exp}}$  与根据拟合方程计算得到的计算值  $p_{\text{fit-Antoine}}$  和  $p_{\text{fit-Riedel}}$  的相对偏差，填入下表中。

温度 / °C	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	65.00
实验值 $p_{\text{exp}} / \text{kPa}$							
参考值 $p_{\text{ref}} / \text{kPa}$	908.8	1205.2	1568.5	2008.5	2536.8	3170.3	3537.0
$100 \frac{p_{\text{exp}} - p_{\text{ref}}}{p_{\text{ref}}} / \%$							
$100 \frac{p_{\text{fit-Antoine}} - p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} / \%$							
$100 \frac{p_{\text{fit-Riedel}} - p_{\text{exp}}}{p_{\text{exp}}} / \%$							

## 2.6 思考题

- (1) 请详细描述所观测到的临界现象，并说明实验后对临界状态和临界参数的认识。
- (2) 分析本实验中饱和蒸气压测量产生误差的原因，以及如何能够提高测量准确度。
- (3) 说说你对测量温度分别为 30.00 °C 和 50.00 °C 时的实验现象的认识。