

# 液体饱和蒸气压测定实验的体系选择

董全峰<sup>1</sup> 艾佑民<sup>2</sup> 徐 杰<sup>1</sup> 刘寿长<sup>1</sup>

( 郑州大学化学系, 郑州 450052)<sup>1</sup>

( 禹州市第四高中 461000)<sup>2</sup>

**摘要** 本文对用环己烷作为液体饱和蒸气压测定体系进行了探讨,取得了令人满意的结果<sup>19</sup>.

**关键词** 蒸气压 环己烷

**中图法分类号**

液体饱和蒸气压测定是物理化学实验的重要内容之一<sup>19</sup>目前所采用的体系大多是苯<sup>[1]</sup>,虽然实验结果具有较好的重现性,但苯有毒,污染实验环境<sup>19</sup>也有采用乙酸甲酯<sup>[2]</sup>、异丙醇<sup>[3]</sup>为体系的我们曾尝试用水、乙醇、乙酸乙酯为体系进行实验,发现有的正常沸点较高,低温下蒸气压较小,水浴加热困难;有的难以纯化,容易过热;有的在实验条件下易发生分解反应,结果不易稳定<sup>19</sup>因而,我们选用环己烷为体系,避免了上述不足,经多年实验教学验证,结果比较满意,重现性较好<sup>19</sup>.

体系选择思路:由 Clausius - Clapeyron 方程引入的假定<sup>[4]</sup>和实验要求,除毒性较小外,希望所选择体系的正常沸点不太高,以便于抽真空和水浴加热;物质较稳定,不易发生其它反应;体系易纯化;气相和液相摩尔热容相差不大,以保证蒸发热在实验条件下为一近似常数<sup>19</sup>环己烷的性质与此要求相近<sup>[5]</sup>,其正常沸点(  $T^{\circ}=353.87\text{K}$  ) 较低,也较为稳定,且易于纯化<sup>19</sup>在 298~1500K 范围内,环己烷蒸气的摩尔热容可用下式表示:

$$C_{p,m(g)}^{\circ} = -32.22 + 525.82 \times 10^{-3}T - 173.99 \times 10^{-6}T^2 \quad (1)$$

由此式可知,在 298-1500K 范围内,  $C_{p,m(g)}$  对  $T$  是单调增函数,因为若设

$$\left[ \frac{C_{p,m(g)}}{T} \right]_p = 525.82 \times 10^{-3} - 2 \times 173.99 \times 10^{-6}T \geq 0 \quad (2)$$

必有  $T \leq 1511\text{K}$  <sup>19</sup>故在该温度范围内为单调增区间<sup>19</sup>当  $T = 298.15\text{K}$  时,  $C_{p,m(g)} = 109.09\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>19</sup>.

在正常沸点时,环己烷的蒸发热为  $29.96\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  <sup>19</sup>其液相摩尔热容为  $C_{p,m(l)} = 152.47\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  <sup>19</sup>在实验温度压力下,  $T, P$  的改变对液体摩尔热容影响不大,可近似看作一常数<sup>[5]</sup> <sup>19</sup>所以在温度  $T$  时,其摩尔蒸发热

$\Delta_{ap} H_m$  可由下式求得<sup>19</sup>.

$$\Delta_{ap} H_m = \Delta_{ap} H_{m,1} + \Delta_{ap} H_{m,2} + \Delta_{ap} H_{m,3}$$

$$\Delta_{ap} H_m \approx \int_{T^{\circ}}^{353.87} C_{p,m(l)}^{\circ} dT$$

$$\Delta_{ap} H_{m,2} = \Delta_{ap} H_m^{\circ} = 29.957 \times 10^3 \text{ J mol}^{-1},$$

来稿时间:

中国知网 <https://www.cnki.net>

故 
$$\begin{aligned} \text{柯}H_{m,3} &\approx \int_{353.87}^T C_{p,m(g)}^T dT \\ \text{柯}_{\text{ap}} H_m &= 29.957 \times 10^3 + \int_T^{353.87} [C_{p,m(g)}^\ominus] dT \\ &= 29957 + \int_T^{353.87} (152.47 + 32.22 - 525.82 \times 10^{-3} T \\ &\quad + 173.99 \times 10^{-6} T^2) dT \end{aligned}$$

$$\text{柯}_{\text{ap}} H_m = -5046.77 + 184.69T - 262.91 \times 10^{-3} T^2 + 58.00 \times 10^{-6} T^3 \quad (3)$$

在 298.15~353.87K 范围内,此函数也是单调增加的<sup>19</sup>。显然,这里  $\Delta_{\text{ap}}H_m$  不是常数而是温度的函数,这是由于  $\Delta C_{p,m}$  不等于零使然<sup>19</sup>。因此,我们实验中测得的蒸发热是在一定温度范围内的平均值<sup>19</sup>。由公式(3)很容易求出  $T$  时的蒸发热,可作为蒸发热的理论结果,以资验证<sup>19</sup>。

实验结果可靠性验证<sup>19</sup>按照常规测定方法<sup>[2]</sup>,对环己烷的饱和蒸气压进行静态法测定,结果列列表 119。

表 1:液体环己烷饱和蒸气压数据  
实验条件:室温;19.2℃,大气压力;101.13kPa

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$T^{-1}/\text{K}$	319.60	322.31	324.03	325.55	327.17	328.28	329.40	330.83	332.15	333.15
$T^{-1}/\text{KPa}$	32.63	36.19	38.48	40.36	42.96	44.66	46.39	48.52	50.52	52.25
$T^{-1} \times 10^3 / \text{K}^{-1}$	3.129	3.103	3.086	3.072	3.057	3.046	3.036	3.023	3.011	3.002
$\text{enP}/\text{kPa}$	3.485	3.589	3.650	3.698	3.759	3.799	3.837	3.882	3.925	3.956

表 1 中  $T/\text{K}$  为露茎校正后的温度,以  $\ln P$  对  $1/T$  作图,可得一条直线(见图 1),由直线的斜率  $S$  可求得该温度范围内环己烷的平均摩尔蒸发热  $\Delta_{\text{ap}}H_m$ 。

$$\Delta_{\text{ap}}H_m = -SR = 3.660 \times 10^3 - \times R = 30.429 \text{K Jmol}^{-1}$$

由直线求得环己烷的正常沸点  $T_b = 354.23\text{K}$ ,此值与文献<sup>[5]</sup>的结果非常接近<sup>19</sup>。

为了验证结果的可靠性,进行了多次重复实验,结果列于表 2,其中  $R$  表示线性相关系数, $S$  表示直线斜率<sup>19</sup>。

表 2 几次重复测定实验结果

测定次数	温度范围 K	实验点数	$\frac{S}{\times 10^3}$	$\frac{\Delta_{\text{ap}} H_m^\ominus}{\text{KJmol}^{-1}}$	$\frac{T_b^\ominus}{\text{K}}$	$r$
1	319~333	10	3.660	30.429	354.23	-0.999762
2	316~334	11	3.752	30.970	353.95	-0.9999587
3	313~346	10	3.722	30.945	354.25	-0.999521

