

液体饱和蒸气压测定实验的体系选择

董全峰¹ 艾佑民² 徐 杰¹ 刘寿长¹

(郑州大学化学系, 郑州 450052)¹

(禹州市第四高中 461000)²

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¹⁹.

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一¹⁹。目前所采用的体系大多是苯^[1], 虽然实验结果具有较好的重现性, 但苯有毒, 污染实验环境¹⁹。也有采用乙酸甲酯^[2]、异丙醇^[3]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¹⁹。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¹⁹。

体系选择思路:由 Clausius—Clapeyron 方程引入的假定^[4]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¹⁹。环己烷的性质与此要求相近^[5], 其正常沸点($T_b^{\circ} = 353.87\text{K}$)较低, 也较为稳定, 且易于纯化¹⁹。在 298~1500K 范围内, 环己烷蒸气的摩尔热容可用下式表示:

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

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

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

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

在正常沸点时, 环己烷的蒸发热为 $29.96\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ¹⁹。其液相摩尔热容为 $C_{p,m(e)} = 152.47\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ¹⁹。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^[5]¹⁹。所以在温度 T 时, 其摩尔蒸发热

$\Delta_{ap} H_m$ 可由下式求得¹⁹:

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

$$\Delta_{ap} H_{m,1} \approx \int_T^{353.87} C_{p,m(e)}^{\phi} dT$$

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

来稿时间:

中国知网 <https://www.cnki.net>

$$\text{物}H_{m,3} \approx \int_{298.15}^{T} C_{p,m(g)}^T dT$$

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

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

在 298.15~353.87K 范围内,此函数也是单调增加的¹⁹.显然,这里 $\Delta_{ap}H_m$ 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¹⁹.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¹⁹.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¹⁹.

实验结果可靠性验证¹⁹.按照常规测定方法^[2],对环己烷的饱和蒸气压进行静态法测定,结果列入表 1¹⁹.

表 1:液体环己烷饱和蒸气压数据

实验条件:室温:19.2°C, 大气压力:101.13kPa

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

表 1 中 T/K 为露点校正后的温度,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 $\Delta_{ap}H_m$.

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

由直线求得环己烷的正常沸点 $T_b = 354.23K$,此值与文献^[5]的结果非常接近¹⁹.

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¹⁹.

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	S	$\Delta_{ap}H_m^\phi$	T_b^ϕ	r
			$\times 10^3$	$KJmol^{-1}$	K	
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

表3 几组文献结果比较

ref	$C_{p,m(g)}(298k)$	T_b^\varnothing	$G_{p,m(g)}^\varnothing = a + b + CT^2 (\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1})$			$\Delta_{ap} H_m^\varnothing (\text{T})$
	Jmol^{-1}	k	a	$b \times 10^3$	$b \times 10^6$	Jmol^{-1}
ref[5]	152.47	353.83	-32.22	525.82	-173.99	29.957(353.87K)
ref[6]	-	354.15	-32.22	525.82	-173.99	33.095(298K)
ref[7]	156.48	-	-32.22	525.82	-173.99	33.095(298K)

文献数据与实验结果比较可知, 蒸发热 $\Delta_{ap} H_m^\varnothing$ 的微小偏离起因于下列几个原因: ①测定温度范围不同; ②液体摩尔热容随 T, P 的变化未予考虑; ③蒸气摩尔热容随压力的变化亦未考虑¹⁹。但实验结果其有重现性好, 线性关系好的优点, 不失为一较为理想的体系¹⁹。

参 考 文 献

- 1 复旦大学等编:物理化学实验(上)·北京:人民教育出版社, 1979. 54
- 2 罗澄源等编:物理化学实验·北京:人民教育出版社, 1979. 60
- 3 F·Daniels·Experimental Physical Chemistrg, 6th Ed· MCGrow - Hiee book Company, New York : 1962. 447~449
- 4 傅献彩·沈文霞·姚大扬编:物理化学(上),第四版,北京:高等教育出版社, 1990. 145
- 5 天津大学基本有机化工教研室编,基本有机化学工程(上),北京:人民教育出版社, 1996. 62, 271, 278

SELECTION ON THE EXPERIMENTAL SYSTEM OF LIQUID VAPOUR PRESSURE MEASURE

Dong Quanfeng Ai Youmin XuJie Liu Shouchang
(Department of chemistry Zhengzhou University)
(The Fourth high School Yu Zhou City)

Abstract: The experimental system of liquid vapour pressure measure with cyclohexane is discussed and the result was satisfactory.

Keyword Vapour pressure Measure: Cyclohexane

(责任编辑 纪翠荣)