



北京大学

# 物理化学实验报告

题目：液体饱和蒸气压的测定

姓 名：	王崇斌
学 号：	1800011716
组 别：	19 组
实验日期：	2021.09.23
室 温：	197.26 K
大气压强：	101.18 kPa

**摘 要** 本实验使用静态法测定不同温度下 $\text{CCl}_4$  的饱和蒸气压; 使用动态法测定水在不同压力下的沸点, 利用 Clausius-Clapeyron 方程拟合实验结果, 得到 $\text{CCl}_4$  和水的  $\Delta_{\text{vap}}H_m$  分别为  $31.43 \pm 0.07 \text{ kJ/mol}$  和  $41.20 \pm 0.09 \text{ kJ/mol}$ 。在  $p = 101.3 \text{ kPa}$  下的沸点分别为  $76.03^\circ\text{C}$  和  $99.73^\circ\text{C}$ ; 摩尔气化熵分别为  $90.01 \text{ J/(mol K)}$  和  $110.50 \text{ J/(mol K)}$ , 对实验和准确值的差异做出了理论解释。

**关键词** Clapeyron 方程; 饱和蒸汽压; 沸点

## 1 实验部分

### 1.1 仪器和试剂

1. 试剂： $\text{CCl}_4$ ，二次去离子水
2. 仪器：数字式温度-压力测定仪，电加热器，循环水真空泵，冷凝水循环系统，真空缓冲罐，磁力搅拌器等

### 1.2 实验步骤

首先在电脑上安装读取、记录数据的驱动程序，将数字式温度-压力测定仪与电脑连接，调试。

#### 1.2.1 静态法测定 $\text{CCl}_4$ 的饱和蒸汽压

按照讲义指导搭建实验装置。首先进行检漏：打开抽气阀门，装置减压至 50kPa 左右，关闭抽气阀门，如果 3min 内气压的变化不超过 0.1kPa，说明气密性良好。

开平衡阀通大气，加热至 80°C 左右使 $\text{CCl}_4$  沸腾，观察到剧烈冒泡；加热过程中，c 管中的空气逐渐被压入 b 管排出。关闭加热，观察到沸腾停止，随后 b 管液面下降，bc 两管中液面逐渐接近，待 c 管中无气泡且液面与 b 管液面水平时，按下“Hold”键，记下压强值和温度值，重复 3 次，如果度数接近，说明空气排尽。

不断降低装置内压力，每次约降低 5kPa，随后测定液面水平时的压强值和温度值，直到压力降到约为 50kPa。

#### 1.2.2 动态法测定水的饱和蒸汽压

在两口烧瓶中盛入约 200 mL 的去离子水。在各个玻璃接口处涂抹真空脂，按照讲义连接装置，使温度探头的前端与水面相切，同前述方法检查气密性。打开冷凝水，减压至示数为 50kPa 左右，搅拌加热至沸腾，温度和压力稳定后记录数值。然后逐渐升高压力 (每次约 5 kPa)，重复记录数据至与大气连通，大气压下的沸点测三次。

## 2 数据与结果

### 2.1 静态法测定 $\text{CCl}_4$ 的饱和蒸汽压

装置检漏的数据参见表1。可以认为装置在实验过程中不漏气。随后通过加热排出 c 管中的空气，记录 b,c 两管液面相平时的温度和气压，数据参见表2 从表中看出 $\text{CCl}_4$  在大气压

表 1 装置检漏时的气压记录

Table 1 pressure document in leak detection

时间	P/kPa	T/°C
12:55	49.75	22.75
12:57	49.81	22.74
12:58	49.84	22.74

表 2 CCl<sub>4</sub> 在大气压下的沸点Table 2 boiling point of CCl<sub>4</sub>

P/kPa	T/°C
101.02	75.95
100.98	75.98
100.99	76.02
100.98	75.97

下的沸点基本稳定，这说明已经排尽了平衡管 ac 连接处的空气，可以进行下一步实验。在降低体系压力时记录对应的沸点，数据如表3所示。

表 3 静态法测量CCl<sub>4</sub> 饱和蒸气压数据Table 3 vapour pressure of CCl<sub>4</sub> by static method

P/kPa	T/°C	P/kPa	T/°C
95.33	74.15	70.39	64.69
90.48	72.44	65.50	62.47
85.32	70.54	60.30	60.10
80.64	68.75	55.15	57.47
75.38	65.70	50.08	54.74

首先给出两者之间的关系曲线<sup>1</sup>如图1。

考虑使用 Clapeyron 方程拟合上述实验数据，Clapeyron 方程为：

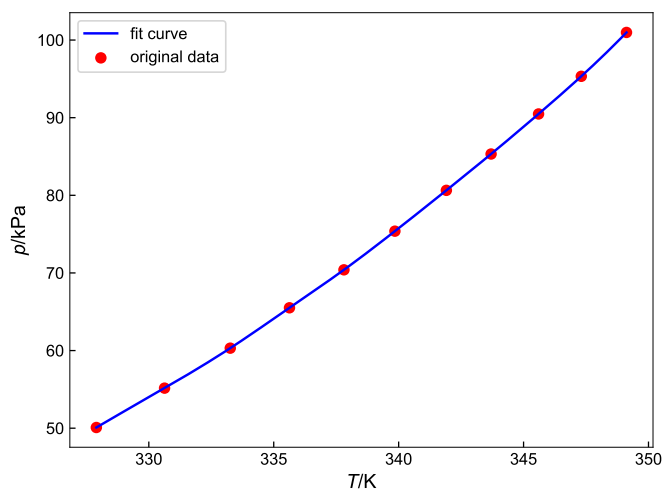
$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap}H_m}{T(V_{g,m} - V_{l,m})} \quad (1)$$

如果认为在我们实验的区间内气化焓不变（等价于忽略两相之间的热容差），同时忽略掉凝聚相（液相）的体积，认为蒸气为理想气体，那么上述方程可以积分为如下形式：

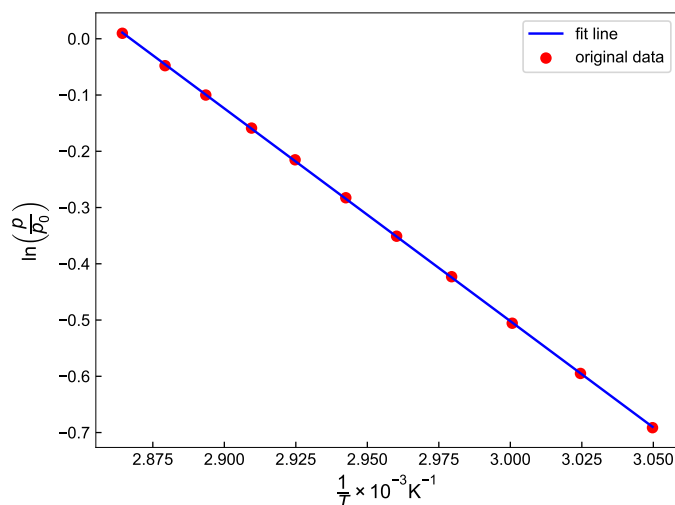
$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -\frac{A}{T} + B \quad (2)$$

其中  $\Delta_{vap}H_m = A * R$ ， $R$  为摩尔气体常数。对实验数据的气压与温度做相应的变换，按照

<sup>1</sup>这里使用了 python 中 `scipy.interpolate.interp1d()` 进行了三次样条插值

图 1  $\text{CCl}_4$  的饱和蒸汽压与温度的关系Fig. 1 the relation between vapour pressure of  $\text{CCl}_4$  and temperature

上述方程进行线性回归<sup>2</sup>，结果如图2所示：从图中可以看出很好的线性相关性，同时回归

图 2  $\text{CCl}_4$  的饱和蒸汽压与温度的关系Fig. 2 the relation between vapour pressure of  $\text{CCl}_4$  and temperature

方程为<sup>3</sup>：

$$\ln \left( \frac{p}{p^\circ} \right) = -\frac{-3780 \pm 8}{T} + 10.84 \quad (3)$$

可以计算出 $\text{CCl}_4$  的蒸发焓为  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 31.43 \pm 0.07 \text{ kJ/mol}$ ，带入  $p = 101.3 \text{ kPa}$  可以计算

<sup>2</sup>这其中使用了 python 的模块 `scipy.stats.linregress()`

<sup>3</sup>由于计算蒸发焓并不需要截距的信息，因此这里没有给出截距的不确定度

出正常沸点为  $T_b = 76.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。进一步可以计算出正常沸点下的摩尔气化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m = 90.0 \pm 0.2 \text{ J}/(\text{mol K})$ ，与 Trouton 规则非常接近。

## 2.2 动态法测定水的饱和蒸汽压

装置检漏的数据参见表4。可以认为实验装置不漏气。不断升高体系压强得到的沸点数

表 4 装置检漏时的气压记录

Table 4 pressure document in leak detection

时间	P/kPa	T/ $^\circ\text{C}$
11:48	49.28	24.69
11:50	49.34	24.17
11:52	49.36	24.10

据参见表5。给出蒸气压与沸点的关系如图。采用与之前一样的方法可以得到线性回归的结

表 5 动态法测量水饱和蒸气压数据

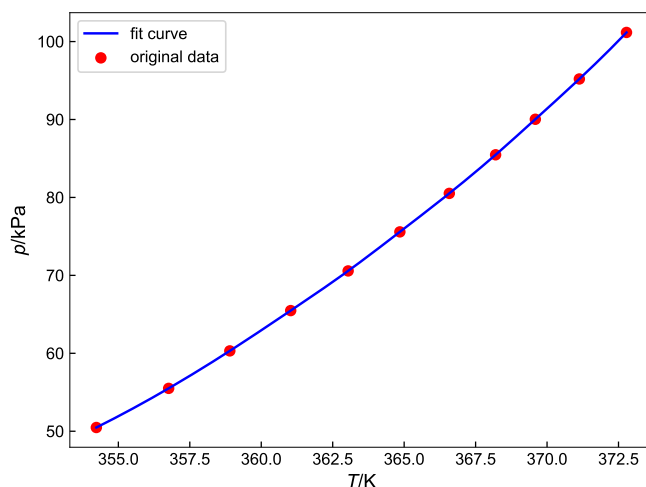
Table 5 vapour pressure of  $\text{H}_2\text{O}$  by dynamic method

P/kPa	T/ $^\circ\text{C}$	P/kPa	T/ $^\circ\text{C}$
50.48	81.07	85.47	95.04
55.50	83.60	90.03	96.43
60.31	85.74	95.20	97.97
65.48	87.87	101.18	99.63
70.57	89.88	101.17	99.62
75.58	91.69	101.18	99.64
80.52	93.42	101.18	99.63

果如图4。从图中可以看出很好的线性相关性，同时回归方程为：

$$\ln\left(\frac{p}{p^\circ}\right) = -\frac{-4956 \pm 11}{T} + 13.30 \quad (4)$$

可以计算出 $\text{H}_2\text{O}$ 的蒸发焓为  $\Delta_{\text{vap}}H_m = 41.20 \pm 0.09 \text{ kJ/mol}$ ，带入  $p = 101.3 \text{ kPa}$  可以计算出正常沸点为  $T_b = 99.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$ 。进一步可以计算出正常沸点下的摩尔气化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m = 110.6 \pm 0.2 \text{ J}/(\text{mol K})$ ，这与 Trouton 规则有了明显的正偏差。

图 3 H<sub>2</sub>O 的饱和蒸汽压与温度的关系Fig. 3 the relation between vapour pressure of H<sub>2</sub>O and temperature

### 3 讨论与结论

#### 3.1 实验讨论

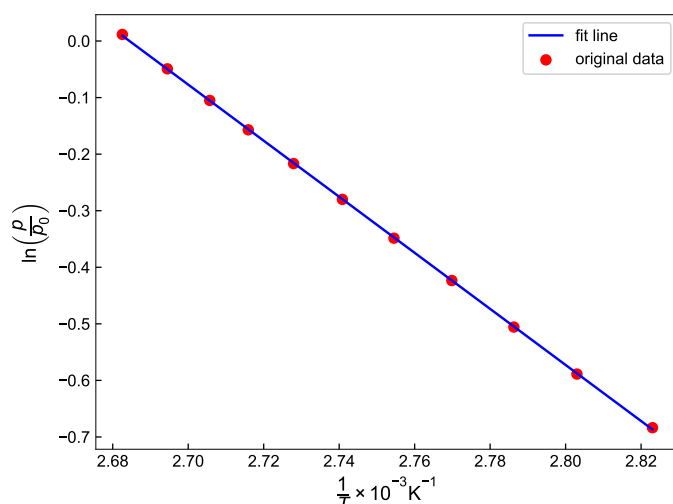
##### 3.1.1 本实验测得的摩尔气化焓与标准值的比较

通过查阅资料得知<sup>1</sup>, CCl<sub>4</sub> 的标准摩尔蒸发焓为 32.54kJ/mol (注意这是 298K 下的数据), 可以看出在本实验中测量值小于 298K 时的数据 (本实验的温度高于 298K); H<sub>2</sub>O 的标准摩尔蒸发焓为 44.0kJ/mol, 而在沸点时的蒸发焓为 40.68/kJ/mol (差异就是来源于液态水有较大的热容, 在 Clapeyron 方程中忽略掉是不好的近似), 本实验测量值依然小于 298K 的数据。

考虑在两个温度下的蒸发焓的关系, 由盖斯定律容易得到:

$$\Delta_{vap}H_m(T_2) = \Delta_{vap}H_m(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} [C_{p,g}(T) - C_{p,l}(T)]dT \quad (5)$$

可以从上式看出, 如果液相有着明显大于气相的热容, 那么就会导致温度上升时蒸发焓明显减小, 为此查阅相关数据<sup>2</sup>, 得到 CCl<sub>4</sub> 的恒压热容  $C_{p,g} = 82.65\text{J}/(\text{mol K})$   $C_{p,l} = 131.3\text{J}/(\text{mol K})$ ; 得到水的恒压热容数据 (100K)  $C_{p,g} = 35.6\text{J}/(\text{mol K})$   $C_{p,l} = 75.94\text{J}/(\text{mol K})$ , 可以看到液相热容均明显大于气相热容, 这就解释了实验中测得的蒸发焓较 298K 时的值偏小。可以简单估算 (由前面的气液两相热容差乘上实验温度与 298K 之差), 由热容导致的蒸发焓的变化在 1kJ/mol 的量级, 远大于实验本身产生的误差, 这应该是我们对于 Clapeyron 方程近似的过程中产生的主要误差, 而忽略掉凝聚相体积 (对水而言, 凝聚相体积小于气相体积的千分

图 4  $\text{H}_2\text{O}$  的饱和蒸汽压与温度的关系Fig. 4 the relation between vapour pressure of  $\text{H}_2\text{O}$  and temperature

之一) 和理想气体近似产生的误差相对很小。

### 3.1.2 本实验测得的摩尔气化熵与 Trouton 规则比较

$\text{CCl}_4$  测得的正常沸点下的气化熵为  $\Delta_{\text{vap}}S_m = 90.0 \pm 0.02 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ , 与 Trouton 规则非常接近, 但是水的气化熵  $\Delta_{\text{vap}}S_m = 110.6 \pm 0.2 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$  远高于 Trouton 规则, 在查阅维基百科后了解到 Trouton 规则对非极性液体比较适用, 对于极性液体、尤其是含有氢键的体系不适用。可能的解释是氢键让某一相产生了有序的结构, 从而降低了熵使之偏离 Trouton 规则, 比如说由于氢键存在水在液相会形成有序结构, 导致液相熵减小从而产生对于 Trouton 规则的正偏差; 而甲酸由于在气相也会以二聚物的形式存在, 气相的熵比较小 ( $61.8 \text{ J/mol} \cdot \text{K}$ ), 因此会对 Trouton 规则产生负偏差。

## 3.2 实验结论

本实验使用静态法测定不同温度下  $\text{CCl}_4$  的饱和蒸气压, 使用动态法测定水在不同压力下的沸点, 利用 Clapeyron 方程对结果拟合, 得到  $\text{CCl}_4$  和水的摩尔气化热分别为  $31.43 \pm 0.06 \text{ kJ/mol}$  和  $41.20 \pm 0.09 \text{ kJ/mol}$ ; 正常沸点分别为  $76.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$  和  $99.7 \pm 0.2^\circ\text{C}$ ; 摩尔气化熵分别为  $90.0 \pm 0.02 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$  和  $110.6 \pm 0.02 \text{ J/(mol} \cdot \text{K)}$ , 并与准确值进行了对比, 解释了差异产生的原因。从结果可以看出,  $\text{CCl}_4$  对 Trouton 规则符合得较好, 而水则与该规则偏差较大, 其原因在于液态水中氢键促使了有序结构的形成, 减小了液态熵。

## 4 致谢

感谢杨老师的悉心指导与同组各位同学的帮助!

## 参考文献

- [1] Haynes, W. M. E. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, 2012.
- [2] Hicks, J. F. G.; Hooley, J. G.; Stephenson, C. C. The Heat Capacity of Carbon Tetrachloride from 15 to 300°K. The Heats of Transition and of Fusion. The Entropy from Thermal Measurements Compared with the Entropy from Molecular Data. *Journal of the American Chemical Society* **1944**, *66*, 1064–1067.
- [3] Formic acid (data page). [https://en.wikipedia.org/wiki/Formic\\_acid\\_\(data\\_page\)](https://en.wikipedia.org/wiki/Formic_acid_(data_page))  
F.