

纯液体饱和蒸气压的测定

一、实验目的

1. 明确纯液体饱和蒸气压的定义和气液两相平衡的概念，深入了解纯液体饱和蒸气压和温度的关系——克劳修斯-克拉贝龙方程式。
2. 用等压计测定不同温度下环己烷（或正己烷）的饱和蒸气压，初步掌握真空实验技术。
3. 学会用图解法求被测液体在实验温度范围内的平均摩尔气化热与正常沸点。

二、实验原理

饱和蒸气压是指一定温度下与纯液体相平衡时的蒸汽压力。它是物质的特性参数。纯液体的蒸气压是随温度变化而改变的，温度升高，蒸气压增大；温度降低时，则蒸气压减小。当蒸气压与外界压力相等时，液体便沸腾，外压不同时，液体的沸点也不同，通常把外压为 101325Pa 时沸腾温度定义为液体的正常沸点。

液体饱和蒸气压与温度的关系可用克劳修斯-克拉珀龙方程式表示：

$$\ln p^* = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{RT} + C$$

由式可知，在一定外压时，测定不同温度下的饱和蒸气压，以 $\ln p^* \sim \frac{1}{T}$ 作图，可得一直线，由直线的斜率可求得实验温度范围内液体的平均摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 。当外压为 101325Pa、液体的蒸气压与外压相等时，可从图中求得其正常沸点。

饱和蒸气压的测定方法有两类：

1. 动态法：其中常用的有饱和气流法，即通过一定体积的已被待测液体所饱和的气流，用某物质完全吸收，然后称量吸收物质增加的质量，求出蒸汽的分压力。
2. 静态法：把待测物质放在一封闭系统中，在不同温度下直接测量蒸气压，或在不同外压下测液体的沸点。

本实验采用静态法，通过测定在不同外压下液体的沸点，得到其蒸气压与温度间的关系。实验采用压力平衡管测定蒸气压（图 4.1），其原理：平衡管由三个相连的玻璃管 a、b 和 c 组成，a 管中储存液体，b 和 c 管中液体在底部相通。当 a 和 c 管上部纯粹是待测液体的蒸

汽，b 和 c 管的液体在同一水平时，则加在 b 管液面上的压力与加在 c 管液面上的蒸汽压相等，该压力可由数字式真空压力计进行测定，此时液体温度即系统的气液平衡温度。

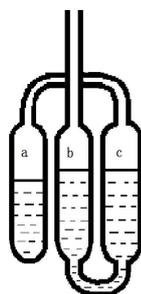


图 4.1 平衡管示意图

三、仪器与药品



DP-AF 饱和蒸气压实验装置（南京桑力电子设备厂）1 套（包括真空泵、缓冲储气罐、数字真空计、平衡管和冷凝器等），恒温水槽 1 套，电吹风机，温度计（分度值 0.1°C 及 1°C ）各 1 支

正己烷（分析纯）、环己烷（分析纯）或无水乙醇（分析纯），氯化钠，无水氯化钙，5A 分子筛

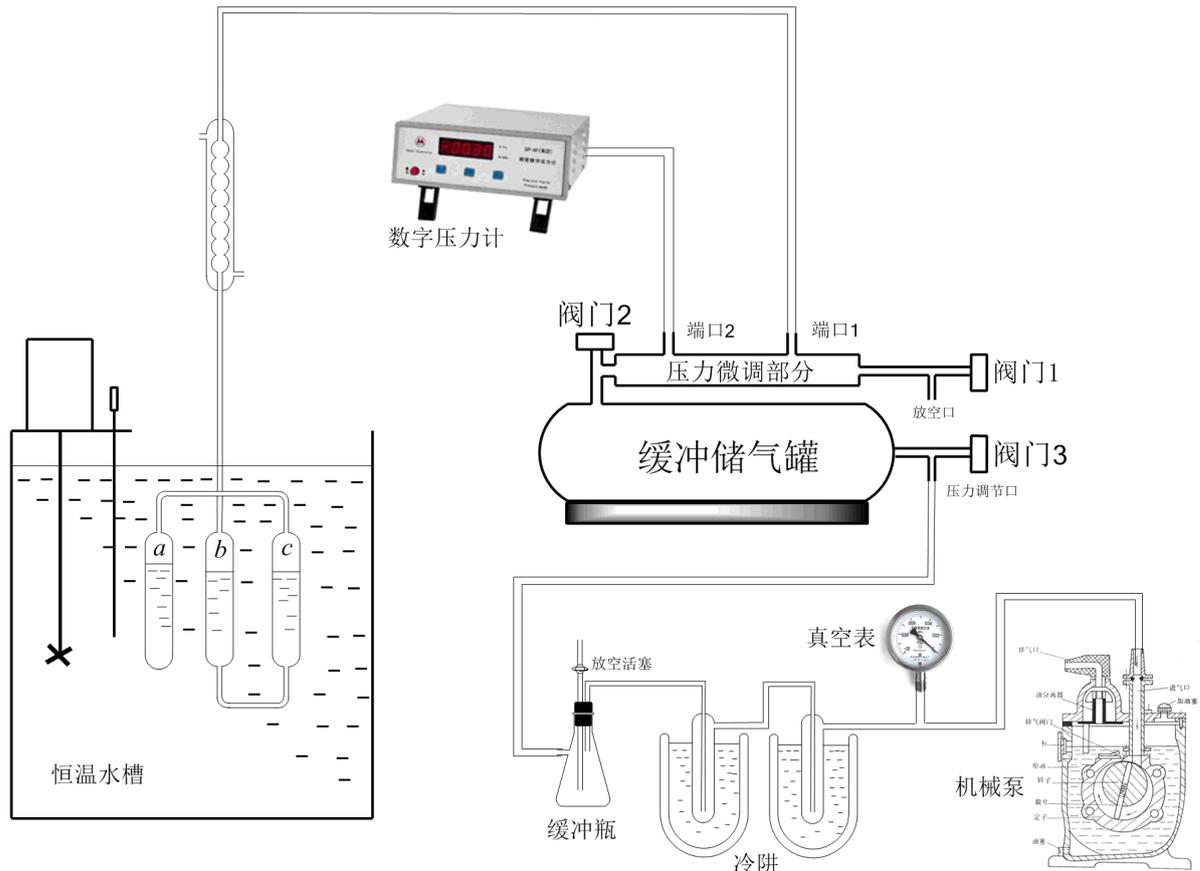


图 4.2 纯液体饱和蒸气压测定装置示意图

仪器装置如图 4.2 所示，各部分部件功能如下：

(一) DP-AF 精密数字压力计

DP-AF 精密数字压力计是低真空检测仪表，适用于负压的测量，可以代替 U 型水银压力计，消除其汞毒的缺点。精密数字压力计采用 CPU 对压力数据进行非线性补偿和零位自动校正，可以在较宽的环境温度范围内保证准确度。

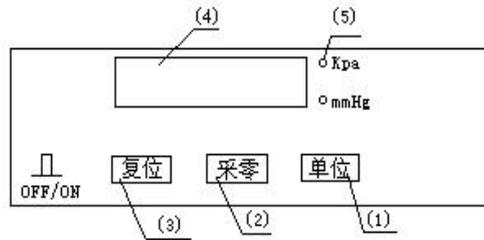
1、技术指标

① 测量范围: $0 \sim -100.0 \text{Kpa}$; ② 分辨率: 四位半: 0.01Kpa ; 三位半: 0.1Kpa ; ③ 体积: $210 \times 240 \times 85 \text{mm}^3$; ④ 重量: 1.5Kg

2、使用条件

① 电源: $\text{AC}220\text{V} \pm 10\%$, 50Hz ; ② 环境温度: $-10 \sim 50^\circ\text{C}$; ③ 相对湿度: $\leq 85\% \text{RH}$; ④ 压力传递介质: 除氟化物气体外的各种气体介质均可使用。

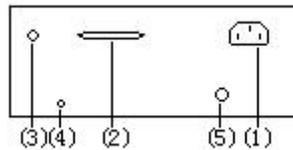
3、前面板示意图



- ① 单位键：选择所需要的计量单位
- ② 采零键：扣除仪表的零压力值(即零点漂移)
- ③ 复位键：程序有误时重新启动 CPU
- ④ 数据显示屏：显示被测压力数据
- ⑤ 指示灯：显示不同计量单位的信号灯

“单位”键：当接通电源，初始状态为 Kpa 指示灯亮，显示以 Kpa 为计量单位的零压力值；按一下“单位”键，mmHg 指示灯亮，LED 显示以 mmHg 为计量单位的压力值。

4、后面板示意图



- ① 电源插座：与~220V 相接
- ② 电脑串行口：与电脑主机后面板的 RS232C 串行口连接（可选配）
- ③ 压力接口：被测压力的引入接口
- ④ 压力调整：被测压力满量程调整
- ⑤ 保险丝：0.2A

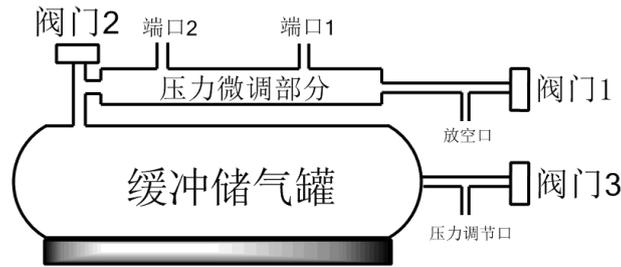
（二）缓冲储气罐

全部采用不锈钢制造，设计新颖，外形美观，防腐性、气密性好。安装简便，使用安全、可靠。

1、技术条件

压力罐的使用压力：-100Kpa~250 Kpa；② 系统气密性：≤0.1 Kpa/10s

2、缓冲储气罐的使用方法



(1) 安装

将耐压橡胶管将真空泵气嘴与缓冲罐压力调节口接嘴相连接，端口 1 用堵头塞紧，端口 2 与数字压力表连接。打开数字压力表，阀门 1、2、3 全部打开（三阀均为顺时针旋转关闭，逆时针旋转开启），按数字压力表“采零”键使读数显示为“0.00kPa”。

(2) 整体气密性检查

将阀 2、3 打开，阀 1 关闭。在真空系统的冷阱中放入冰盐浴，启动真空泵，缓慢关闭放空活塞，抽真空至压力为-100 kPa 左右，关闭阀门 3。缓慢开启放空活塞后，关闭真空泵。观察数字压力计，若显示数值无上升（小于 0.01kPa/秒），说明整体气密性良好。否则需查找并清除漏气原因，直至合格。

(3) “微调部分”的气密性检查

关闭阀门 2，用阀门 1 调整“微调部分”的压力，使之高于步骤（2）中压力的 1 / 2。关闭阀门 1，观察数字压力计，其显示值无变化，说明气密性良好。若显示值有上升说明阀 1 泄漏，若下降说明阀 2 泄漏。

3、与被测系统连接进行测试

用橡胶管将缓冲储气罐端口 1 与被测系统连接，端口 2 与数字压力计连接。关闭阀 1，开启阀门 2，抽真空使“微调部分”与罐内压力相等。之后，关闭阀门 2，缓慢开启阀门 1，泄压至高于气罐压力。关闭阀 1，观察数字压力计，显示值变化 $\leq 0.01\text{Kpa}/4\text{S}$ ，即为合格。检漏完毕，开启阀 1 使微调部分泄压至零。

(三) 玻璃恒温水浴

参见“实验一 恒温水浴的组装及其性能测试”。

四、实验步骤

注意：真空泵开启后，再缓慢关闭放空阀。未开启放空阀前，不得关闭真空泵，否则可能导致真空泵油倒灌，使整个系统报废。

1、系统检漏：将平衡管取下洗净，烘干。上端磨口涂抹真空脂后连接到系统上，冷阱中放

置冷却剂（冰盐混合物）。按第三部分所述方法进行测试，检查系统的气密性，并熟悉真空系统的操作规则。

2、向平衡管中装入待测液体，方法如下：先将平衡管取下，然后烤烘（可用煤气灯或电吹风机）*a*管，赶走管内空气，速将液体自*b*管的管口灌入，冷却*a*管，液体即被吸入。反复二、三次，使液体灌至*a*管高度的三分之二和U型等位计的大部分为宜，然后接在装置上。

3、抽空：接通冷却水，设定玻璃恒温水浴温度为25℃，打开搅拌器开关。当水浴温度达到25℃时，将真空泵接到压力调节口接嘴上。数字压力计采零，在实验室的标准压力计上读取大气压数值。关闭阀门1，打开阀门2。按操作规程开启真空泵，打开阀门3使体系中的空气被抽出。随着系统的压力降低，*a*、*c*管间封闭的气体被连续鼓泡通过*b*管抽出，注意控制阀门3的开启程度，以保持1~2秒一个气泡的鼓泡速率，直至*a*管中的液体沸腾约3-5分钟（一般观察不到液体内部的沸腾状态，以连续鼓泡为准）。关闭阀门2，等待液体鼓泡停止。真空泵继续运行3分钟后，关闭阀门3，按操作规程关闭真空泵。

4、测定：观察*b*、*c*管的液面，一般是*b*管的液面高于*c*管的液面，此时缓缓打开阀门1，漏入空气，当U型等位计中*b*、*c*管两臂的液面平齐时关闭阀门1；若等位计液柱又发生变化，可缓慢打开阀1或阀门2重新调节使液面平齐。当阀门1、2均处于关闭状态且液柱不再变化时，记下恒温槽温度和压力计上的压力值。若液柱始终变化，说明空气未被抽干净，应重复上述操作步骤，直至液柱不再变化为止。

5、将恒温水浴温度升高5度，升温过程中样品会重新沸腾，为控制过度沸腾导致的样品流失和污染真空系统，可根据实际情况微微开启阀门1压制，使不产生气泡。达到设定温度后，关闭阀门1，恒温5分钟，按步骤4的方法调节，测定新温度下的样品蒸气压。按上述方法依次测定25℃、30℃、35℃、40℃、45℃、50℃、55℃时样品的蒸气压。

注！ 测定过程中如不慎使空气倒灌入试液球*a*，则需重新抽真空后方能继续测定。

5、实验结束后，依次慢慢打开阀门1和阀门2，使压力计恢复零位。关闭冷却水、恒温水浴和数字压力计，拔去所有的电源插头。将平衡管中样品全部倒出回收，平衡管清洗烘干备用。

五、数据记录与处理

1. 自行设计实验数据记录表，正确记录全套原始数据并可填入演算结果
2. 以蒸气压 p^* 对温度 T 作图
4. 由 p^* - T 曲线均匀读取 10 个点，列出相应的数据表，然后绘出 $\ln p^*$ 对 $1/T$ 的直线图，由

直线斜率计算出被测液体在实验温度区间的平均摩尔气化热。

5. 由曲线求得样品的正常沸点，并与文献值比较。

六、思考题

1. 压力和温度的测量都有随机误差，试导出 $\Delta_v H_m$ 的误差传递表达式
2. 用此装置，可以很方便地研究各种液体，如苯、二氯乙烯、四氯化碳、水、正丙醇、异丙醇、丙酮和乙醇等，这些液体中很多是易燃的，在加热时应该注意什么问题？

参考文献

- [1] 赵国华，张舟，赵国菁，李光明，化学通报，1995，(7)，61
- [2] 复旦大学等编，《物理化学实验》，第二版，高等教育出版社，1993，45
- [3] 赵国华，李光明，赵国菁，实验室研究与探索，1995，(1)，27
- [4] 文献值

25°C 时乙醇的饱和蒸气压为 7.51kPa

25~50°C 温度范围内，乙醇的平均摩尔气化热为 42.5kJ·mol⁻¹