

新型调压装置在液体饱和蒸气压测定实验中的应用

龚楚清* 邓媛 邓立志 夏春兰

(武汉大学化学与分子科学学院, 武汉 430072)

摘要: 引入可控进气量和具有独立操作的增、减压缓冲瓶的调压装置, 使气压调节缓慢可控, 能连续调节缓冲瓶内气体压力以适应不同温度点的液体饱和蒸气压; 可通过控制U形液柱缓慢移动来读取气液平衡状态下饱和气压值, 较好地克服了以往实验中存在的调压操作困难、易发生空气倒灌及未知蒸气饱和的问题, 取得了良好的实验效果, 提高了实验数据的准确性。

关键词: 物理化学实验; 液体饱和蒸气压; 气液平衡

中图分类号: O64; G64

The Application of New Gas Pressure Adjustment Device in the Experiment on Saturated Vapor Pressure Measurements

GONG Chu-Qing* DENG Yuan DENG Li-Zhi XIA Chun-Lan

(College of Chemistry and Molecular Science, Wuhan University, Wuhan 430072, P. R. China)

Abstract: By introducing two gas buffer vessels, one for increasing pressure and the other for decreasing pressure, which can be operated independently, a new apparatus was established on the adjustment of gas pressure through controlling of air input. It was easy to control the gas pressure of buffer vessel continuously following the variation of vapor tension in different temperatures. Experimental data can be obtained when the gas and liquid are in equilibrium by manipulating the slow move of U shape liquid. This system has achieved satisfactory effects in the application for its advantages on easiness in operation, stability and data accuracy, etc.

Key Words: Physicochemical experiment; Saturated vapor pressure of liquid; Gas-liquid equilibrium

液体饱和蒸气压测定是经典的基础物理化学实验, 对学生加深理解气液平衡和掌握克劳修斯-克拉贝龙方程有重要作用, 多年来高等院校普遍开设此项实验内容^[1-3]。测定液体饱和蒸气压的主要方法有动态法、静态法和气体饱和法, 其中以静态法的准确性最高^[4]。目前高校多采用静态法, 但静态法的实验装置较复杂, 学生操控不当会给实验结果带来较大偏差, 甚至是失败。为提高实验结果的准确性及实验效率, 很多工作者在温度、压力的显示与调控、平衡管结构以及测定介质等多方面进行了改进^[5-8]。然而静态法实验的关键操作是调压控制, 这也是该实验操作的难点。目前的实验调压操作对于初次接触该实验的学生来说较困难, 因为平衡管内的U形液柱对两端压力差非常敏感, 若调压时气压变化大, 则容易发生U形液柱过冲或外部气体倒灌, 导致实验失败。此外, 还存在读数时未知密闭的液体蒸气是否处于饱和状态的问题。

我们在现阶段较广泛使用的成套实验设备基础上, 引入新型调压装置, 实现了可连续、缓慢调控

*通讯作者, Email: gongcq@whu.edu.cn

气体压力以适应不同温度点时的饱和蒸气压,并能控制U形液柱缓慢移动,较好解决了上述存在的问题。

1 实验装置说明及改进

1.1 典型实验装置及优缺点

当前采用较多的成套实验装置如图1所示。该实验装置有明显优点:采用恒温水槽实现温度自动控制;配备数字控温仪和精密数字(真空)压力计,其温度和压力显示灵敏、及时;温度和压力测控精度高,分别为 $\pm 0.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $\pm 0.01\text{ kPa}$,完全可满足实验要求,因而高校较广泛采用此实验装置^[9-11]。

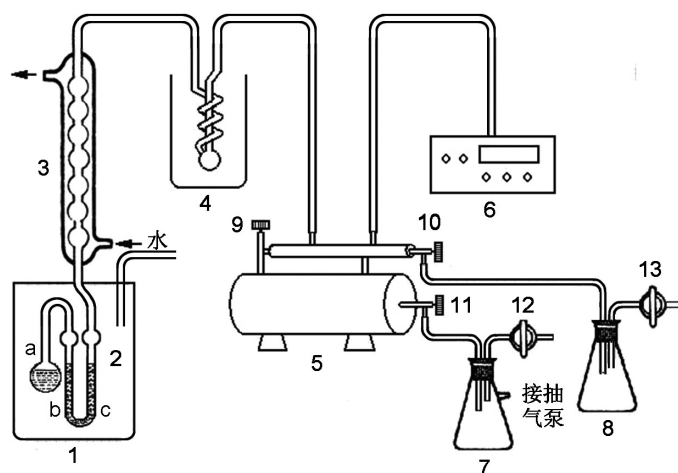


图1 静态法测定液体饱和蒸气压的实验装置

1 恒温槽; 2 平衡管; 3 冷凝管; 4 冷阱; 5 储气罐; 6 数字压力计; 7、8 缓冲瓶; 9、10、11 平衡阀; 12、13 两通玻璃活塞

该实验装置的不足点是以储气罐形式调压在操作上比较难于控制。存在问题如下: (1) 该实验装置在调压连通大气时, 由于是几乎将压力约 100 kPa 的外界空气直接连通U型等位计一端中, 容易发生进气过量, 需要再次抽真空, 还可能会发生空气倒灌导致实验失败; (2) 储气罐螺旋垫片式阀门因长期挤压循环使用, 易导致阀门内密封垫片破损, 造成系统漏气, 而检查和排除工作较为费时; (3) 若调压时使U形液柱快速移动至两端平齐时读取压力计数值, 则因待测液体蒸气体积瞬间膨胀或压缩变化时, 液体蒸气并不一定达到气液平衡状态, 此时读取的压力数值并不能正确指示饱和气压值, 故以往的实验中往往发现数据重复性较差, 结果误差大。

1.2 改进实验装置说明

为使调压操作缓慢、可控进行, 我们对调压部分作了改进, 用图2装置代替图1中的缓冲储气罐来调节气压。其中增、减压缓冲瓶为 2500 mL 的玻璃抽滤瓶(抽滤支管被融封), 毛细玻璃管是外径为 8 mm 而中心是毛细孔的玻璃管, 各部分连接装置为真空橡皮管及玻璃三通。

新调压装置具有如下特点: (1) 可控制增压缓冲瓶进气量。刻度吸量管11下端浸没在真空泵油中, 在活塞8处于关闭状态下, 活塞7可控制泵油吸入吸量管的量, 即增压缓冲瓶进气量; (2) 易于操控。通过毛细玻璃管9减缓气体流动速度使得进气量操控方便, 而且因为采用真空玻璃活塞, 其密封性好, 即便漏气也容易处理, 且活塞转动灵活, 可连续细微转动, 能缓慢连续控制气流量的大小; (3) 可独立、连续调节气压。增、减压缓冲瓶是以并联方式连接在测量管路上, 可分别实现增压和减压; (4) 可预定调节增压缓冲瓶的压力变化量。通过估算调节增压缓冲瓶的压力变化量。因此该实验装置可实现调压可控、缓慢进行, 不易漏气, 操作方便。

关于可预定调节增压缓冲瓶压力变化量作如下说明: 在一般实验室的温度及气压条件下, 气体状

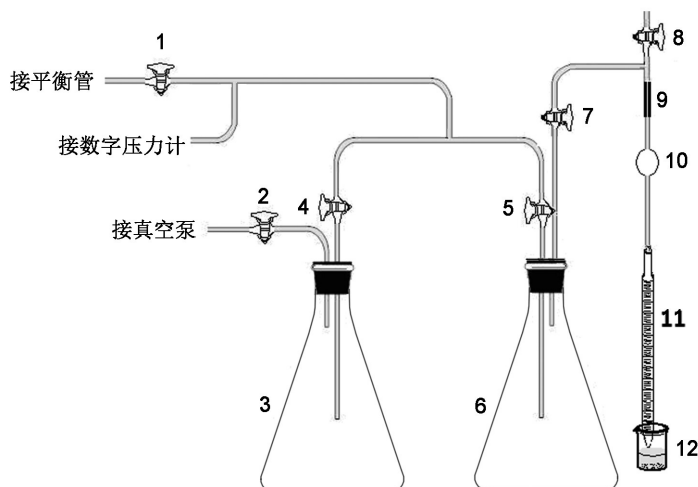


图2 改进的调压装置

1、2、4、5、7 两通真空玻璃活塞；3 减压缓冲瓶；6 增压缓冲瓶；8 两通玻璃活塞；
9 毛细玻璃管；10 缓冲球；11 刻度吸量管(25 mL)；12 盛真空泵油烧杯

态可简化为理想气体处理，假设调压前增压缓冲瓶气体量为 n_1 mol，气压为 p_1 ，体积为 V_1 ，室温为 T_1 ，外界大气压为 p_0 。当进行进气操作后，刻度吸量管吸入泵油量为 V_2 ，即外界空气进入量为 V_2 ，此空气量为 n_2 mol，此时增压缓冲瓶气压为 p_2 ，温度为 T_2 。

根据理想气体状态方程，调压前：

$$p_1 V_1 = n_1 R T_1 \quad (a)$$

$$p_0 V_2 = n_2 R T_2 \quad (b)$$

为简化数学推算处理，可认定此 V_2 体积的空气全部进入增压缓冲瓶。（实际上，由于气压变化，进气量稍小于 V_2 ，但整体影响小，可忽略。）

进气调压后：

$$p_2 V_1 = (n_1 + n_2) R T_2 \quad (c)$$

调节前后温度变化不大，可设定调节前后气体温度不变，即 $T_1 = T_2$ ，则将式(a)、式(b)代入式(c)，整理得：

$$p_2 = p_1 + p_0 \frac{V_2}{V_1} \quad (d)$$

那么调压前后增压缓冲瓶气压增量为：

$$\Delta p = p_2 - p_1 = p_0 \frac{V_2}{V_1} \quad (e)$$

由式(e)可见，增压缓冲瓶气压增量直接同进气量及增压缓冲瓶容积比例有关。在该实验装置条件下，最大可测控的进气量 V_2 为 25 mL，增压缓冲瓶容积为 2500 mL，则可得最大的气压增量为外界大气压力的百分之一，这比原实验装置直接将外界空气连通到U型等位计中的操控好得多，且真空活塞可控制 V_2 连续减小，故可连续控制增压量。

由此，可根据式(e)预先设定所需气压的增压量，逐步调节缓冲瓶气压接近平衡管内气压，避免出现调压时因增压过大导致空气倒灌的现象。

2 实验部分

2.1 仪器及试剂

仪器：DP-AF 成套饱和蒸气压实验装置(南京桑力电子设备厂产品，但调压部分改为图2装置)，真空泵，精密温度计，水银气压计。

试剂：无水乙醇(上海国药)。

2.2 实验操作方法

首先装样，取下平衡管加入无水乙醇，加入量同以前方式一样。然后连接好各管路及温控、测量部分，进行系统检漏，排除漏气，压力计示值稳定后可进行升温模式测定不同温度下乙醇的饱和蒸气压。以上操作同现有实验教材相同，有关排空气、调节气压和读数操作则不同，分别说明如下：

(1) 排除平衡管密封气体中的空气。升温前先将已连接好且检查不漏气的平衡管小心地整体浸没在冰水混合物中，在冰水浴状态下抽真空至平衡管内乙醇沸腾 5 min 左右以除净密闭乙醇蒸气中混杂的空气。

(2) 调压操作。当第一个温度点稳定数分钟后，观察平衡管 U 形液柱两端高低情况，若液柱 b 端低于 c 端(图 1)，说明密闭乙醇蒸气压低于压力计示值，需要增压操作；反之，则需要减压操作。减压操作相对较简单，即小范围迅速启闭活塞 4(图 2)一次，再观察 U 形液柱移动情况，若不够可重复此操作。即使减压操作把握欠佳致使减压过度，亦可通过增压操作恢复而无不当后果。而增压操作则需谨慎适度，不能一次增压过大导致空气倒灌。增压操作步骤为：① 记录气压计当前示值。② 调控增压缓冲瓶内气压值较记录值高 1–10 kPa。先观测增压缓冲瓶内气压值，即将活塞 1 关闭后再完全开启活塞 5(图 2)，此时气压计示值即为增压缓冲瓶内气压值，将此值同先前记录值进行比较，再据此差值大小，按前面给出的式(e)反推计算出所需进气量，然后进行进气操作。进气操作如下：在活塞 8 处于关闭状态下，旋动活塞 7 控制吸入所需量的泵油进入吸量管，然后关闭活塞 7，完成一次进气操作。(注意随后将活塞 8 连通大气，让吸量管中泵油自然流出，吸量管恢复充填空气，为下一次进气操作做好准备。)若一次增压操作缓冲瓶气压仍不够，可重复此进气过程至气压值达到目标范围。③ 增压调平 U 形液柱，当增压缓冲瓶气压调整后，缓慢转动活塞 5(图 2)，可以控制 U 形液柱 c 端(图 1)缓慢向下移动，至两端平齐时，关闭活塞 5，完成增压调平操作。

(3) 读取实验数据模式。经过上述调压操作后在 U 形液柱平齐时，读取气压计示值，此值即为该温度点乙醇的饱和蒸气压。注意：读数时调压操作模式均是先减压至 U 形液柱 b 端稍低于 c 端后(图 1)，然后缓慢进行增压操作，让平衡管内封闭气体处于被外压缓慢压缩至气液平衡状态(平衡状态的判断：可从实验中观察到密闭的气体在压缩移动过程中有短暂时间内的数字气压计数值维持不变)时读取气压计数值，该模式操作能确保密封的液体蒸气达到饱和，使数据的重复性和可靠性得以提高，从而减少系统误差。

3 实验结果

笔者使用改进后的实验装置测试了不同温度下乙醇的饱和蒸气压，实验结果数据及计算结果见表 1。

由表 1 可知，实验所测不同温度下乙醇的饱和蒸气压数值同安托尼方程式计算结果相当接近，说明新实验装置对于数据的准确性有较好的提升效果。

根据饱和蒸气压与温度关系的克劳修斯-克拉贝龙方程式：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2}$$

积分得：

表1 不同温度下测得的乙醇饱和蒸气压(室温：22.1 °C，室内气压：100.98 kPa)

T/K	$10^3T^{-1}/K^{-1}$	p/kPa	安托尼方程*计算值/kPa	$\ln(p/kPa)$
293.15	3.41	6.43	5.81	1.86
298.15	3.35	7.96	7.83	2.07
303.15	3.30	10.64	10.42	2.36
308.15	3.25	13.88	13.72	2.63
313.15	3.19	18.10	17.87	2.90
318.15	3.14	23.62	23.05	3.16
323.15	3.09	29.76	29.45	3.39
328.15	3.05	37.41	37.31	3.62
333.15	3.00	46.99	46.86	3.85

*利用物质的蒸气压安托尼方程式 $\lg p = a - b / (t + c)$ 计算的结果，其中 p 为 t 温度时的饱和蒸气压， a 、 b 、 c 为常数； p 的单位为 kPa， t 的单位为 °C，对于乙醇： $a = 8.04494$ ， $b = 1554.3$ ， $c = 222.65^{[12]}$ 。

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{R} \times \frac{1}{T} + C$$

利用表1的 $\ln p$ 与 $1/T$ 数据作图处理得到线性关系直线及其方程式，据其斜率可求得乙醇的摩尔蒸发热 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ (图3)。求得 $\Delta_{\text{vap}}H_m = 4.954 \times 8.314 \times 1000 = 41.12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，很接近据文献^[13]热力学数据计算出的 $\Delta_{\text{vap}}H_m$ 平均值 $41.50 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。可见改进调压方式后所得数据准确性好，且线性相关系数高，进一步说明新实验装置对实验结果的准确性有明显提高。

学生完成该实验的情况见表2。由表2可知：由于学生实验时手、眼动作协调能力原因，在储气罐调压方式下，超过半数的学生会发生U形液柱调平时增压过量致空气倒灌而不得不重新开始实验；而新调压方式下可预置增压，仅少数学生会因操作不当发生空气倒灌现象。新调压方式下整体学生完成该实验的时间较以前缩短约1小时，而且计算出的乙醇汽化热实验结果准确度大幅度提高。故调压

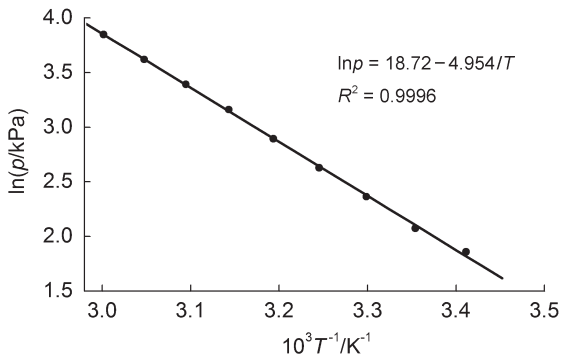


图3 $\ln p-T^{-1}$ 关系及线性拟合图

表2 新旧调压方式学生完成实验情况对比

学生实验完成情况	储气罐调压方式	控制进气量调压方式
发生空气倒灌比例	> 50%	< 20%
调压装置漏气及处理	螺旋气阀因垫圈破损漏气较多见，处理过程费时	偶有活塞漏气，涂抹真空密封脂，处理快
整体完成实验时间	3-4 小时	2-3 小时
乙醇平均摩尔汽化热实验计算结果误差范围在 $\pm 10\%$ 内比例	约 20%	约 40%

方式的改进有利于学生实验操作,并能提高结果的准确度。

4 结 论

使用新型的调节气压实验装置,容易操控缓冲瓶气压,较好地解决了原有装置的漏气、空气倒灌等问题,实验数据准确性得以提高,在实验教学中获得好评,并应用于大学生化学实验邀请赛物理化学实验竞赛中,收到了良好的效果。

参 考 文 献

- [1] 武汉大学化学与分子科学学院实验中心编. 物理化学实验. 第2版. 武汉: 武汉大学出版社, 2012.
- [2] 顾月姝, 宋淑娥. 基础化学实验(III)——物理化学实验. 第2版. 北京: 化学工业出版社, 2011.
- [3] 北京大学化学学院物理化学实验教学组编. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [4] 邱金恒, 孙尔康. 物理化学实验. 北京: 高等教育出版社, 2010.
- [5] 李慎新. 大学化学, **1995**, *10* (2), 40.
- [6] 何北菁, 于建忠, 于振琪, 陈国勇, 杨元良. 大学化学, **2003**, *18* (1), 42.
- [7] 陈丽莉, 欧阳静, 唐爱东. 实验室研究与探索, **2007**, *26* (4), 42.
- [8] 杨 涛, 汪建明. 高校实验室工作研究, **2010**, *103* (1), 78.
- [9] 李月生. 咸宁学院学报, **2003**, *23* (6), 49.
- [10] 梁克中, 傅杨武. 重庆三峡学院学报, **2010**, *26* (125), 132.
- [11] 傅 丽, 李爱昌. 廊坊师范学院学报, **2012**, *12* (4), 60.
- [12] 复旦大学等校, 合编. 庄继华等, 修订. 物理化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [13] 傅献彩, 沈文霞, 姚天扬. 物理化学. 第5版. 北京: 高等教育出版社, 2005.