

## 液体饱和蒸气压测定实验的拓展与延伸

颜美, 丰日达, 叶尔多斯·托合塔尔汗, 龙彪, 周丽\*, 果崇申\*

哈尔滨工业大学化工与化学学院, 哈尔滨 150001

**摘要:** 液体饱和蒸气压实验通过测定一定温度区间内液体的饱和蒸气压, 利用克-克方程得到摩尔蒸发焓。由于摩尔蒸发焓是温度的函数, 不同温度区间其测定值不同, 导致相对误差较大。结合摩尔蒸发焓的计算筛选温度区间以减小实验误差的方法未见应用于实验教学。本实验选择纯水代替有机试剂作为研究对象, 根据基尔霍夫定律的方法计算不同温度区间水的平均摩尔蒸发焓, 以此作参照确定最佳温度测量区间。进一步引入拉乌尔定律, 将纯液体饱和蒸气压的测定扩展应用于电解质与非电解质溶液, 可关联更多理论教学内容。实验结果表明, 40–60 °C范围内测定纯水的饱和蒸气压误差较小, 利用实验结果得到的摩尔蒸发焓与计算值相吻合, 误差仅为0.465%。将该方法拓展至蔗糖和NaCl溶液饱和蒸气压的测定, 可以进一步验证拉乌尔定律以及非理想稀溶液引入活度因子的必要性。此外, 利用虚拟仿真技术演示静态法中气体分子的流向和系统压力的变化, 增加可视化效果, 使实验原理清晰易懂。

**关键词:** 饱和蒸气压; 克劳修斯-克拉贝龙方程; 拉乌尔定律; 蔗糖水溶液; NaCl水溶液

**中图分类号:** G64; O6

## Expansion and Extension of Liquid Saturated Vapor Measurement Experiment

Mei Yan, Rida Feng, Yerdos·Tohtarkhan, Biao Long, Li Zhou\*, Chongshen Guo\*

School of Chemistry and Chemical Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China.

**Abstract:** The expansion and extension of the liquid saturated vapor pressure measurement experiment involves determining the saturated vapor pressure of a liquid within a certain temperature range and using the Clausius-Clapeyron equation to obtain the molar evaporation enthalpy. Since the molar evaporation enthalpy is a function of temperature, its values differ in different temperature ranges, resulting in relatively large relative errors. The method of selecting temperature ranges based on the calculation of molar evaporation enthalpy to reduce experimental errors has not been applied in experimental teaching. In this experiment, pure water is chosen as the research object instead of organic reagents, and the average molar evaporation enthalpy of water in different temperature ranges is calculated using the method of Kirchhoff's law, which serves as a reference to determine the optimal temperature measurement range. Furthermore, the determination of the saturated vapor pressure of pure liquid is expanded to electrolyte and non-electrolyte solutions using Raoult's law, which can be linked to more theoretical teaching content. The experimental results show that the error in measuring the saturated vapor pressure of pure water within the range of 40–60 °C is small, and the molar evaporation enthalpy obtained using the experimental results is in good agreement with the calculated value, with an error of only 0.465%. Expanding this method to the determination of the saturated vapor pressure of sucrose and NaCl solutions can further verify the necessity of introducing activity coefficients in Raoult's law and the importance of studying non-ideal dilute solutions. In addition, using virtual simulation technology

收稿: 2023-08-28; 录用: 2023-10-16; 网络发表: 2023-11-01

\*通讯作者, Emails: lizhou@hit.edu.cn (周丽); chongshenguo@hit.edu.cn (果崇申)

基金资助: 黑龙江省高等教育教学改革项目一般研究项目(SJGY20210302)

to demonstrate the flow of gas molecules and the change in system pressure in the static method can enhance visualization and make the experimental principle clear and easy to understand.

**Key Words:** Saturated vapor pressure; Clausius-Clapeyron equation; Raoult's law; Sucrose aqueous solution; NaCl aqueous solution

立足于国家战略发展新需求、国际竞争新形势、立德树人新要求，“新工科”教育改革对高等院校专业建设和人才培养提出了教育改革方向，要求培养出实践能力强、创新能力强、具备国际竞争力的高素质复合型人才。要解决传统工科教育当中的问题，除设立基于新兴产业的工科专业外，更重要的是对已有工科专业的课程体系和内容按照新工科的教育要求进行改革与创新。物理化学实验中经典实验居多，因此改革的关键点是对旧实验进行升级改进，满足培养学生科学素养、探索精神、实践能力和创新能力的改革目标，助力传统工科向“新工科”升级转型。

纯液体饱和蒸气压的测定是许多高校开设的一个物理化学经典热力学实验，其测定方法主要有静态法、动态法和饱和气流法。静态法是广泛采用的一种方法，但实验中气体分子流向不可见，实验原理抽象，而且该实验过程中常用异丙醇、乙醇、乙酸乙酯等有机试剂作为研究对象，容易发生液体暴沸、空气倒灌的情况，导致测量误差较大。科研工作者曾试图从实验装置和实验条件上进行改进<sup>[1-5]</sup>，但未尝试改变温度测量区间。利用克劳修斯-克拉贝龙方程(克-克方程)作图，通过直接斜率求出摩尔蒸发焓，视其为常数。事实上，摩尔蒸发焓是温度的函数，不同温度区间对应的摩尔蒸发焓的数值不同。由于水的摩尔定压热容 $C_{p,m}$ 查表可得，根据基尔霍夫定律的方法可精确计算水在不同温度对应的摩尔蒸发焓，进而可求出不同温度区间对应的平均摩尔蒸发焓，以此作参照确定温度测量区间更科学合理。因此，本实验选择纯水作为研究对象，实验结果结合计算值，筛选出最佳温度测量区间。再根据拉乌尔定律将纯水饱和蒸气压的测定拓展应用于溶液(蔗糖和氯化钠水溶液)。该实验既可以加深学生对克-克方程的理解，又可以增加对拉乌尔定律的认识，通过活度因子的概念来区分电解质与非电解质溶液，进而对《物理化学》上册的依数性以及下册的强电解质溶液理论有更直观的认识。

本实验结合虚拟仿真技术，增强可视化效果，让学生更直观地理解静态法的测量原理，掌握实验操作技巧，减少操作失误。通过对实验数据的分析和总结，加深学生对于物理化学课程中热力学部分知识的理解，使学生理论与实践相结合的能力得到有效提升(图1)。

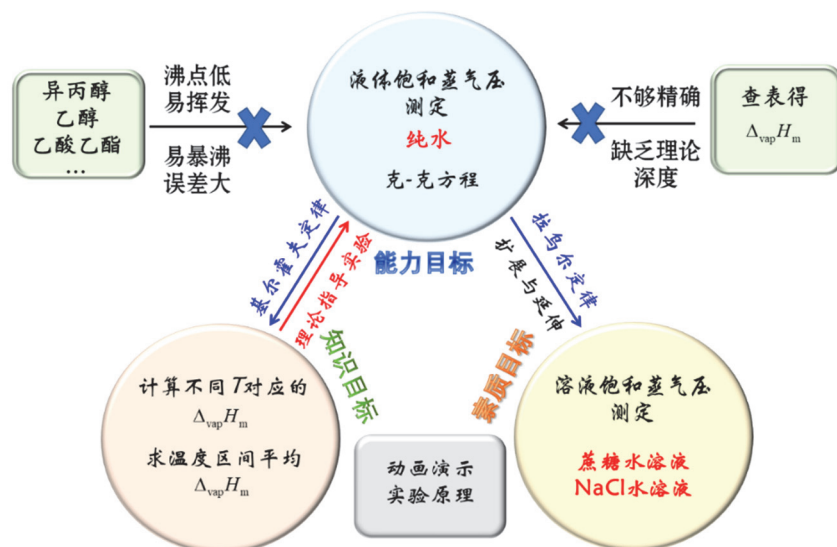


图1 液体饱和蒸气压的测定改进实验设计方案

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

在一定温度下, 纯液体处于气-液动态平衡状态时的蒸气压力, 称为该温度下的饱和蒸气压。在某一温度下, 被测液体处于密闭真空容器中, 液体分子从表面逃逸成蒸气, 同时蒸气分子因碰撞而凝结成液相, 当两者的速率相等时, 就达到了动态平衡, 此时气相中的蒸气密度不再改变, 因而具有一定的饱和蒸气压。纯液体的饱和蒸气压随温度变化而变化, 它们之间的关系可用克劳修斯-克拉贝龙(Clausius-Clapeyron)方程式(公式1)来表示<sup>[6]365-366</sup> (上标365-366代表页码, 下同):

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (1)$$

式中 $p$ 为液体在温度 $T$ 时的饱和蒸气压(Pa);  $T$ 为热力学温度(K);  $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 为液体摩尔蒸发焓(kJ·mol<sup>-1</sup>);  $R$ 为气体常数(8.314 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>)。

当温度在较小范围内变化时, 可把 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 视为常数, 将上式积分, 得公式(2)

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + C \quad (2)$$

式中 $C$ 为积分常数, 与压力 $p$ 的单位有关。

由式(2)可知, 在一定温度范围内, 测定不同温度下的饱和蒸气压, 以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图, 可得一条直线, 而由直线的斜率可求出实验温度范围内的液体摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 的平均值。

当在溶剂中加入非挥发性的溶质后, 溶剂的饱和蒸气压降低, 满足拉乌尔(Raoult)定律(公式3)<sup>[6]244-245</sup>, 即: 定温下, 稀溶液中溶剂的蒸气压等于纯溶剂的饱和蒸气压乘以溶液中溶剂的摩尔分数,

$$p_A = p_A^* x_A \quad (3)$$

式中 $p_A$ 是溶剂的蒸气压,  $p_A^*$ 是纯溶剂A的蒸气压,  $x_A$ 是该稀溶液中溶剂A的摩尔分数。

研究非理想稀溶液时, Lewis引入活度的概念, 此时拉乌尔定律修正为公式(4):

$$p_A = p_A^* x_A \gamma_{x,A} \quad (4)$$

式中 $\gamma_{x,A}$ 是组成用摩尔分数表示的活度因子, 也称为活度系数, 它表示在实际稀溶液中, 组分A的摩尔分数与理想稀溶液的偏差, 是量纲一的量<sup>[6]267-272</sup>。

本实验采用静态法测定液体的饱和蒸气压, 将待测液体放在一个密闭的体系中, 在不同温度下测定其饱和蒸气压。液体的饱和蒸气压用等压计测定。等压计由三个相互连通的玻璃管组成, 如图2所示, 即球a、管b和c。在球a内、U形管(管b和管c)中都装有待测液体。将a和外部空气隔开, 当U形管中b和c的液面平齐时, 测得的外压就是待测液体的饱和蒸气压。利用虚拟仿真演示水分子和空气分子的运动方向和系统压力的变化, 使实验原理清晰易懂(图3)。本着能实不虚的原则, 实验原理可以采用动画模拟, 本实验的虚拟仿真技术是学生自学建模, 在教师指导下设计完成的, 非交互式虚仿实验。

### 1.2 实验试剂

测定液体饱和蒸气压实验所需药品如表1所示。

### 1.3 实验仪器

测定液体饱和蒸气压实验所需仪器如表2所示。

### 1.4 实验步骤/方法

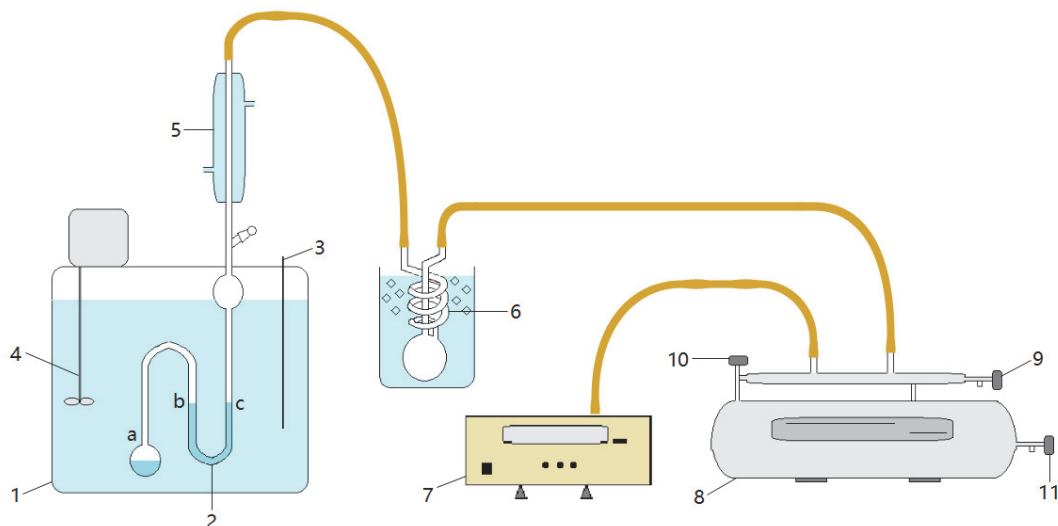
#### 1) 仪器安装:

安装仪器装置如图2所示, 确保所有接口的气密性。

#### 2) 等压计中装样:

将待测液体注入管c中, 再转动等压计使液体转移入球a中。反复几次使a球中液体体积超过小球

体积的一半但少于三分之二，管b和管c都装有一半高度的液体(因水、糖水和盐水表面张力较大，调节a、b、c管内水面高度时候不方便操作，建议将等压计细管加工成粗的，内径8 mm，外径10 mm)。



1-恒温水浴；2-等压计；3-温度传感器；4-搅拌器；5-冷凝管；6-冷阱；7-低真空测压仪；  
8-缓冲储气罐；9-空气阀；10-平衡阀；11-真空阀

图2 液体饱和蒸气压测定装置示意图

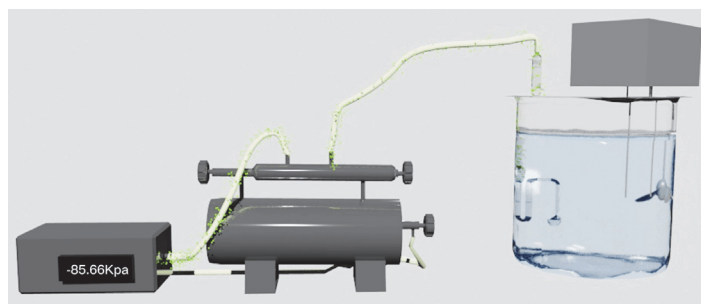


图3 实验原理虚拟仿真截图

表1 实验药品

药品名称	纯度	生产厂家
蒸馏水	-	-
蔗糖	AR	天津市瑞金特化学品有限公司
NaCl	AR	天津市东丽区天大化学试剂厂

表2 实验仪器

仪器名称	型号	生产厂家
等压计	内径8 mm, 外径10 mm	定制
冷阱	-	南京多助科技发展有限公司
数字式低真空测压仪	ZP-B <sub>B</sub>	南京多助科技发展有限公司
不锈钢缓冲罐	-	南京桑力电子设备厂
低温循环水真空泵	SHZ-D (III)	巩义市予华仪器有限责任公司
玻璃恒温水浴	SYP-III	南京桑力电子设备厂

## 3) 仪器预热:

打开低真空测压仪, 预热10 min, 开动真空泵预热4-5 min。缓慢打开缓冲储气罐上的空气阀(确保真空阀和平衡阀关闭), 使系统与大气相通, 当压力不再变化时, 将低真空测压仪调零, 同时记录环境的大气压值。

## 4) 系统气密性检查:

打开冷凝水, 关闭缓冲储气罐上的空气阀, 打开真空阀, 将体系抽真空至真空度达-97.00 kPa以上时, 可视为等压计内空气抽尽, 关闭真空阀。如果数分钟内低真空测压仪上的示数基本不变, 表明系统不漏气。

## 5) 不同温度下水的饱和蒸气压的测定:

将等压计放入恒温水浴中, 开动搅拌器, 调节恒温水浴的温度为40 °C (升温过程中, 缓慢调节空气阀, 使U形管两侧的b管和c管液面高度接近相等, 防止溶液暴沸!)。待温度达到设定温度后恒定3-5 min, 缓慢调节空气阀使系统达到平衡, 此时管b和管c的液面相平。待压力示数稳定后, 记录温度和压力读数。该温度下通过调节平衡阀和空气阀, 重复测量记录两次操作的数据。每升高5 °C测定一组数据, 分别测量40、45、50、55和60 °C的5组数据(注意: 每次升温过程中, 缓慢调节空气阀, 使U形管两侧的b管和c管液面高度接近相等, 可防止溶液暴沸!)。测量结束后, 关闭缓冲储气罐上的真空阀和平衡阀, 打开空气阀, 待系统的压力与大气压相等时, 取下等压计。

## 6) 蔗糖水溶液饱和蒸气压的测定:

配制 $x_A = 0.95$ 的蔗糖水溶液。用待测液润洗等压计, 并将溶液加入等压计中, 连接在装置上, 在60 °C重复以上操作步骤, 测定蔗糖水溶液的饱和蒸气压(建议测量40 °C下液体饱和蒸气压, 高温容易爆沸, 不易操作)。

## 7) NaCl水溶液饱和蒸气压的测定:

配制 $x_A = 0.95$ 的NaCl水溶液。用待测液润洗等压计, 并将溶液加入等压计中, 连接在装置上, 在60 °C重复以上操作步骤, 测定NaCl水溶液的饱和蒸气压(建议测量40 °C下液体饱和蒸气压, 高温容易爆沸, 不易操作)。

8) 实验结束后, 先关闭缓冲储气罐上的真空阀和平衡阀, 再缓慢旋转空气阀, 待系统与大气压力相等, 关闭低真空测压仪, 关闭冷凝水, 关闭真空泵, 实验装置复原。

## 2 结果与讨论

### 2.1 不同温度下纯水的饱和蒸气压测定结果与讨论

1) 根据基尔霍夫定律的方法计算不同温度下水的摩尔蒸发焓<sup>[6]120-122</sup>。

由于焓是状态函数, 只要始态和终态相同, 则过程的焓变就相同。因此相变焓的计算可以通过设计可逆过程来计算(图4)。采用不同温度下反应焓变的计算方法——基尔霍夫定律的方法, 利用公式(5)可以精确计算不同温度下水的摩尔蒸发焓, 计算结果如表3所示。结果表明, 在温度25-60 °C范围内, 水的摩尔蒸发焓介于43.813-42.339 kJ·mol<sup>-1</sup>之间, 每间隔5 °C, 摩尔蒸发焓近似差0.21 kJ·mol<sup>-1</sup>, 且摩尔蒸发焓与温度之间近似满足线性关系(图5), 这是由于在上述计算公式中, 温度高次幂的系数较小所致。通过计算, 同学们可以理解克-克方程在作积分处理时将一定温度区间内的摩尔蒸发焓视为常数, 是近似处理的结果。

$$\begin{aligned} \Delta_{\text{vap}} H_m &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= \int_T^{373} C_{p,m}(l) dT + \Delta_{\text{vap}} H_m(373\text{K}) + \int_{373}^T C_{p,m}(g) dT \\ &= 75.291 \times (373 - T) + 40668 + \int_{373}^T (30 + 10.7 \times 10^{-3} T - 2.022 \times 10^{-6} T^2) dT \end{aligned} \quad (5)$$

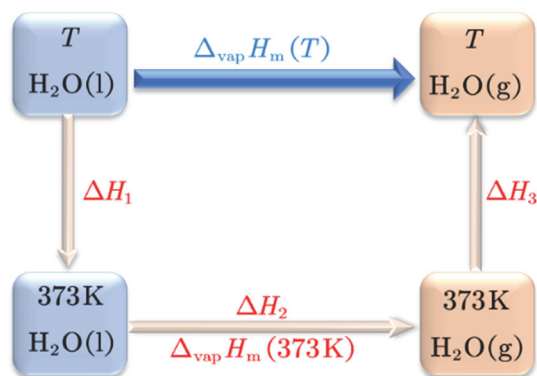


图4 状态过程图

表3 不同温度下水的摩尔蒸发焓

温度/°C	$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	温度/°C	$\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
25	43.813	45	42.969
30	43.601	50	42.759
35	43.390	55	42.549
40	43.180	60	42.339

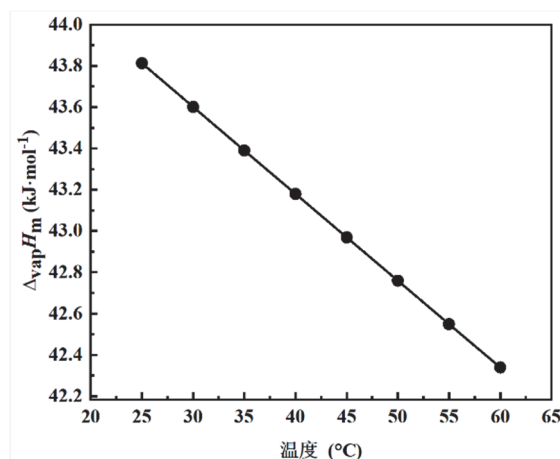


图5 水的摩尔蒸发焓与温度的关系

## 2) 水的饱和蒸气压测量结果讨论。

从表4可以看出，低温时，水的饱和蒸气压很低，由实验装置密闭性及真空度等引起的少量测试误差会引起较大的相对误差。随着温度的升高，水的饱和蒸气压增大，实测值和查表值相对误差越来越小，在60℃时相对误差仅为1.445%。继续升高温度，仍然可以顺利测得水的饱和蒸气压，且相对误差较小，但因为高温水浴水蒸气挥发严重，湿气太重对控温装置不利，因此，不建议做高温实验，后续数据分析都是截止到60℃。

根据克-克方程，以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图，根据所得直线的斜率求出实验温度范围内的液体摩尔蒸发焓 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}$ 。通常实验测定水的摩尔蒸发焓都是以 $42.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  [7]作为参照值，本实验根据基尔霍夫定律的方法计算得知，不同温度下水的摩尔蒸发焓不同，并且选择温度区间不同，平均摩尔蒸发焓的数值也有较大差别(表5)。因此，本实验经过改进，选择不同的测量温度区间，分别计算出所选取温度区间的平均摩尔蒸发焓，将实验值与计算值分区间进行误差分析。

表4 不同温度下水的饱和蒸气压实测值与查表值比较及误差分析

温度/°C	水的饱和蒸气压/kPa		绝对误差/kPa	相对误差/%
	查表 <sup>[7]</sup>	实测		
25	3.1690	3.80	0.6310	19.912
30	4.2455	4.68	0.4345	10.234
35	5.6267	5.91	0.2833	5.035
40	7.3814	7.60	0.2186	2.961
45	9.5898	9.74	0.1502	1.566
50	12.344	12.53	0.1860	1.507
55	15.752	16.00	0.2480	1.574
60	19.932	20.22	0.2880	1.445
70	31.176	31.61	0.4340	1.392
80	47.373	47.97	0.5970	1.260

表5 不同温度区间平均摩尔蒸发焓的实验值与计算值的误差分析

温度区间/°C	平均 $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{m}}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$		相对误差/%
	实验值	计算值	
25-45	37.31	43.391	14.014
25-50	38.48	43.285	11.101
25-55	39.37	43.180	8.824
25-60	39.99	43.075	7.162
30-50	40.20	43.180	6.901
30-55	40.86	43.075	5.142
30-60	41.27	42.970	3.956
35-55	41.89	42.969	2.511
35-60	42.12	42.864	1.736
40-60	42.56	42.759	0.465

从表5可以看出,起始温度越高,所选取的温度区间内平均摩尔蒸发焓的相对误差越小,这与实验测定水的饱和蒸气压温度越高相对误差越小的规律相吻合。同时以 $\ln p$ 对 $1/T$ 作图时,直线的斜率偏差较大,而如果温度区间选择了较高的温度,并且初始温度也相对较高的话,比如在40-60 °C范围内测量,实验处理的结果与计算结果的相对误差很小,仅为0.465%。在实验教学过程中,可以鼓励学生自主探索,任意选择温度区间进行测量,将实验值与计算值比较,同时也鼓励学生之间进行数据共享,将同学间不同温度区间的数据放在一起讨论,培养学生自主探索和综合分析解决问题的能力。

## 2.2 蔗糖和NaCl水溶液饱和蒸气压测定结果讨论

从表6可以看出,在纯水中加入非挥发性溶质蔗糖或NaCl后,溶液饱和蒸气压相对纯水的均会降低。蔗糖溶于水后不解离,所以蔗糖水溶液的饱和蒸气压可以利用拉乌尔定律根据纯水的饱和蒸气压与溶剂摩尔分数计算出理论值。当水的摩尔分数为0.999时,实验测得饱和蒸气压与理论值的相对误差为1.145%;当水的摩尔分数为0.95时,所测得的误差略大为1.505%,这是因为拉乌尔定律适用于理想稀溶液,对于浓度稍微大一点的溶液偏差会较大。水中加入强电解质NaCl以后,由于电解质的解离以及正负离子间的静电引力作用,导致饱和蒸气压比同浓度下蔗糖水溶液的饱和蒸气压还

低, 因此, 需引入活度因子利用修正的拉乌尔定律计算饱和蒸气压  $p_A = p_A^* x_A \gamma_{x,A}$ , 根据实验结果计算出  $x_A = 0.950$  和  $x_A = 0.910$  的盐水的活度因子分别为 0.944 和 0.914, 这进一步验证了拉乌尔定律在处理非理想稀溶液时引入活度因子的必要性, 且随着溶液中盐的浓度升高, 活度因子越来越小。该实验可以鼓励学生选择不同的非挥发性溶质进行测量, 溶液浓度也可以自主设定, 进而可以探索更多的可能性。

表6 加入非挥发性溶质后溶液的饱和蒸气压与纯水的比较

溶质	$x_A$	$p_A/\text{kPa}$	$p_A^* x_A/\text{kPa}$	相对误差/%
无(纯水)	1.000	20.22	19.932	—
蔗糖	0.999	20.14	19.912	1.145
	0.950	19.22	18.935	1.505
NaCl	0.950	17.87	—	—
	0.910	16.58	—	—

本文针对物理化学实验中液体饱和蒸气压的测定进行了优化探索, 以纯液体(水)为例, 通过实验测定和理论分析探讨了饱和蒸气压测定实验的最佳温度区间。同时引入拉乌尔定律将纯液体饱和蒸气压的测定扩展到溶液。结果表明:

(1) 在 25–80 °C 范围内, 随着温度升高, 水的饱和蒸气压测定相对误差逐渐减小。

(2) 根据基尔霍夫定律的方法计算了不同温度区间的平均摩尔蒸发焓, 利用克-克方程通过直线斜率求得的摩尔蒸发焓与计算值在高温区间相对误差较小, 因此, 水的饱和蒸气压测定最佳温度区间是 40–60 °C。

(3) 新引入的蔗糖水溶液和 NaCl 水溶液分别代表了非电解质与电解质溶液, 其饱和蒸气压的测定是对拉乌尔定律的实验佐证。

### 3 结语

本实验对经典实验纯液体饱和蒸气压的测定进行了改革和创新, 深化学生对基本概念和专业基础理论知识的理解, 训练其科学思维和探究精神, 培养学生综合运用化学专业知识, 独立思考、分析和解决问题的能力, 提升学生综合素质, 培养符合新时代背景下的多元杰出新工科人才。

### 参 考 文 献

- [1] 肖志友, 王猛. 广东化工, 2018, 45 (3), 29.
- [2] 龚楚清, 邓媛, 邓立志, 夏春兰. 大学化学, 2016, 31 (3), 49.
- [3] 龚楚清, 邓媛, 邓立志, 夏春兰. 化学通报, 2015, 78 (10), 956.
- [4] 晏敏, 胡政岑, 卢维, 成相宏, 胡澳门, 雷艳华. 湘南学院学报, 2021, 42 (2), 110.
- [5] 王小波, 王焱, 周学文, 艾友良, 熊衍才. 信息记录材料, 2019, 20 (2), 213.
- [6] 傅献彩, 侯文华. 物理化学(上册). 第6版. 北京: 中国高等教育出版社, 2022: 120–366.
- [7] 刘光启. 化学化工物性数据手册: 无机卷. 北京: 化学工业出版社, 2002.