



浙江大学物理化学实验

液体饱和蒸气压的测定（动态法） 分解反应平衡常数的测定

实 验 报 告

参加学生：叶青杨（3210100360）

指导老师：方文军

浙江大学化学实验教学中心

2023年10月12日

液体饱和蒸气压的测定（动态法）

分解反应平衡常数的测定

叶青杨 (3210100360), 指导教师: 方文军

一、原理

安托万公式:

$$\ln p = A - \frac{B}{T - C}$$

计算得到

$$\Delta_{\text{vap}}H_m = \frac{BRT^2}{(T - C)^2}$$
$$\Delta_{\text{vap}}S_m = \frac{\Delta_{\text{vap}}H_m}{T} = \frac{BRT}{(T - C)^2}$$

连续测定一系列温度下的蒸气压, 可以计算得到水气化的热力学函数

第二个实验: 由

$$K^\ominus = \frac{4}{27} \left(\frac{p_{\text{all}}}{p^\ominus} \right)^3$$

得

$$\ln K^\ominus = -\frac{\Delta_r H_m^\ominus}{RT} + C$$

$$\Delta_r G_m^\ominus = -RT \ln K^\ominus$$

$$\Delta_r S_m^\ominus = (\Delta_r H_m^\ominus - \Delta_r G_m^\ominus)/T$$

故我们只需要测定 p_{all} 就可以得到平衡常数以及各个热力学函数

1 试剂与仪器

1.1 试剂

水、氨基甲酸铵

1.2 仪器

真空测压仪、真空泵、温度计、水槽、搅拌器、电加热器等

二、实验

2 实验步骤

2.1 装样

加入试样通大气压力计置零

2.2 检漏

检查活塞位置

开启真空泵，检查真空度

关闭通向系统的活塞，停止抽气，检查真空度。漏气则涂真空油脂

2.3 测量

通冷却水，慢慢加电压，加热丝变红（防止烧断），液体沸腾

调节电压，沸腾液体能冲到水银球上，冷凝管中回流高度不超过 1/3

逐步放入空气，测定对应沸点温度和真空测压仪读数，间隔为 1-2°C

调节福延式气压计，读取当时大气压

（第二个实验）

2.4 检漏

接真空胶管开测压仪电源通大气置零接真空泵数分钟后关活塞停止抽气，检查漏气

2.5 装样

放进空气取下容器用小漏斗加入氨基甲酸铵，接回乳胶管，金属扎带扎紧两侧

2.6 测量

接真空系统，固定在恒温槽中调节 25°C 开真空泵，最高后持续 10min 关活塞停止抽气缓打开毛细管放空阀，直到平衡，反复操作，10min 不变（25°C 时平衡）时结束读取温度、测压仪、大气压

2.7 重复测量

再次通真空泵，排气 5min，如上测压力，差小于 200Pa 可以开始下一步

2.8 升温测量

调节为 30°C，过程中页面变化时毛细管放入气，温度恒定后调节 10min 不变，测压力和温度，同方法测其他温度分解压，共 4-5 个温度

2.9 结束测量

最后，缓慢放入气体，解除真空，关闭测压仪和真空泵

注意：先缓冲瓶接大气，再真空泵接电源。关泵也需要先通大气，防止倒吸。

系统高真空时，泵接需预热放气需慢，防空气进入分解体系

使用 python 处理实验数据和绘图

3 实验结果与分析

室温：23.61°C

大气压：102.64kPa

E/kPa	$t/°C$	p/Pa	T/K
-73.69	67.36	28950	340.51
-72.89	68.43	29750	341.58
-70.22	70.22	32420	343.37
-67.26	72.4	35380	345.55
-64.48	74.24	38160	347.39
-61.55	76.07	41090	349.22
-58.57	77.77	44070	350.92
-56.34	79.03	46300	352.18
-53.46	80.52	49180	353.67
-50.71	81.9	51930	355.05
-45.69	84.2	56950	357.35
-41.46	86.1	61180	359.25
-36.59	88.1	66050	361.25
-31.68	89.95	70960	363.1
-28.30	91.2	74340	364.35
-25.26	92.36	77380	365.51
-20.64	93.9	82000	367.05
-16.14	95.4	86500	368.55
-10.80	97.02	91840	370.17
-6.40	98.34	96240	371.49
-2.46	99.37	100180	372.52
0	100.23	102640	373.38

Table 1: Data table

由于我们只有 p 和 T 的数据，故我们根据安托万公式的简化形式 ($C=0$) 对实验数据和查阅到的标准 p, T 数据进行拟合得到：

实验结果和标准数据对比

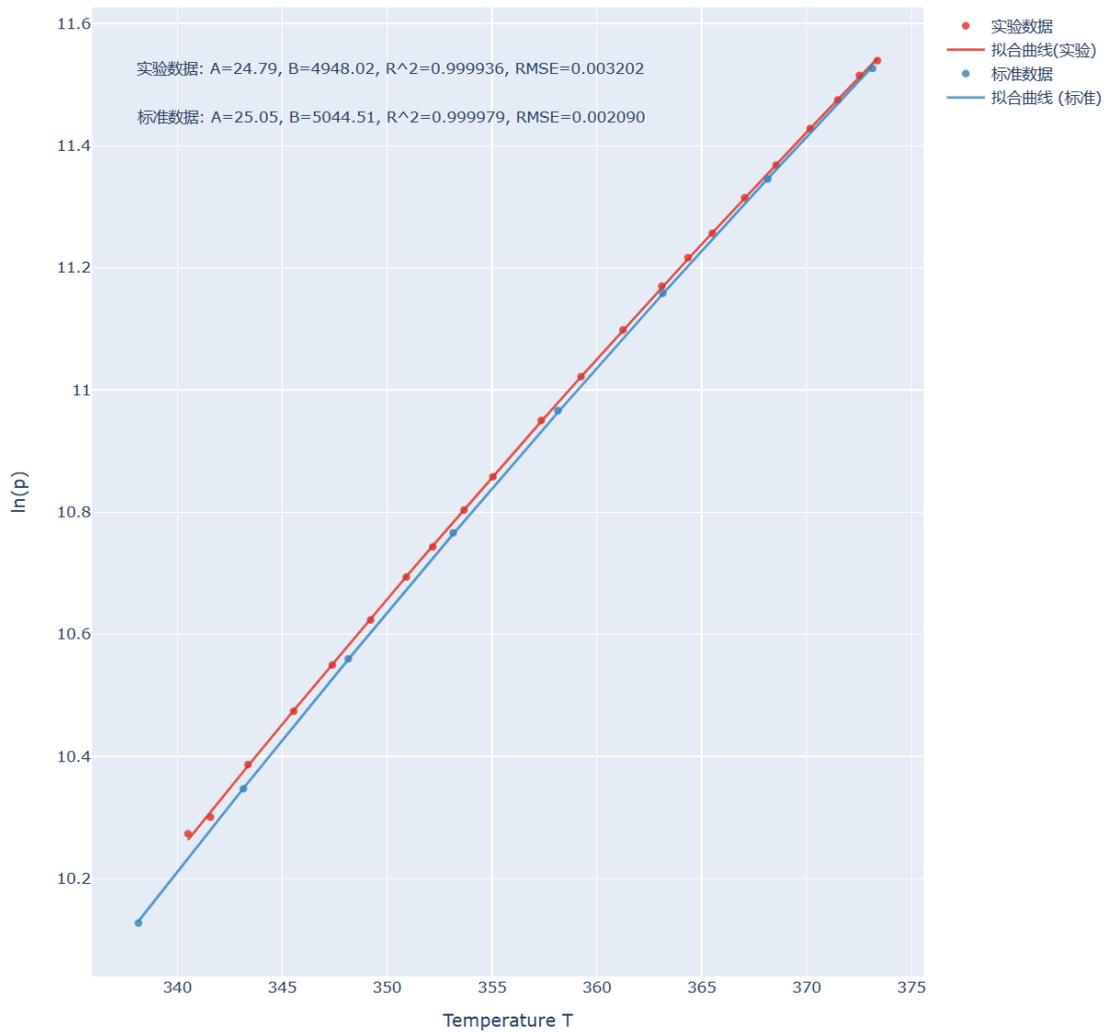


Figure 1: 方程 $\ln p = A - B/T$ 拟合结果 (为了使横轴具有可读性, 在拟合后统一选择 T 作为横轴而不是 $1/T$, 后同), p 的单位为 Pa, T 的单位为 K

可以看到两组数据均得到了良好 R^2 的和较低的 RMSE

我们对来自 CRC Handbook 的热力学数据进行拟合, 分别和我们的实验数据进行对比

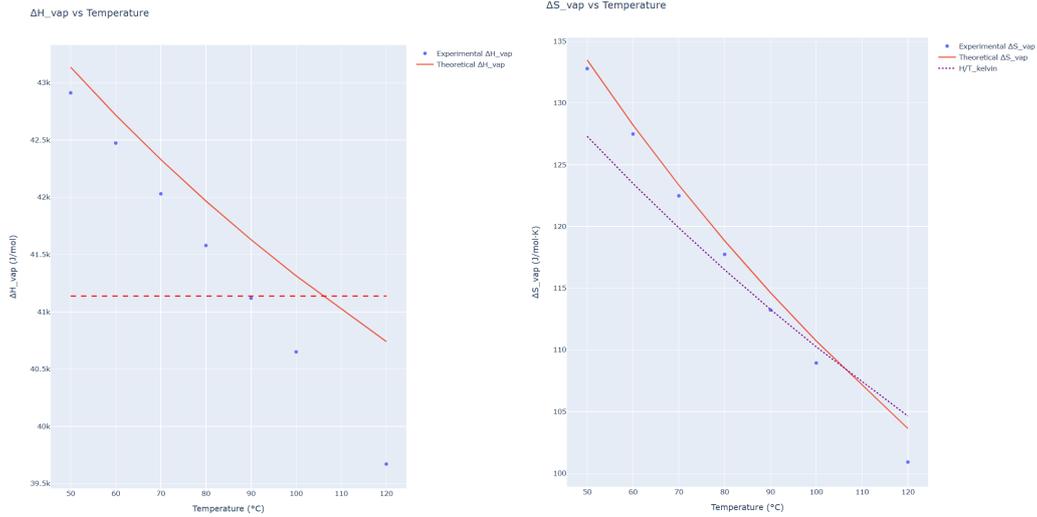


Figure 2: 方程拟合结果

图中虚线分别为本次拟合出的实验的实验值（假定 H 是恒定的）

$$H_{constant} = 4948.02 * R = 41.1kJ/mol$$

$$S = \frac{41.1kJ/mol}{T}$$

数据点来自手册，而拟合出的线的数据来自使用手册中 p,T 拟合安托万公式得到的结果，可以看到是基本符合的（为了方便观看省去了单独使用 H 和 S 的拟合，他们的趋势即数据点的趋势）

不难看出，我们本次实验测得的数据和手册中的数据基本符合，误差较小，实验结果良好。

（第二个实验）

e/kPa	$t/°C$	T/K	$1/T/K^{-1}$	p_{all}/kPa	K^\ominus	$\ln K^\ominus$
-91.45	25.04	298.19	0.003353567	11.19	0.00020758	-8.479991496
-91.5	25.08	298.23	0.003353117	11.14	0.00020481	-8.493426359
-87.94	30	303.15	0.003298697	14.7	0.000470596	-7.661510581
-82.26	35	308.15	0.003245173	20.38	0.001254032	-6.681390979
-75.65	40.01	313.16	0.003193256	26.99	0.002912761	-5.838653782
-68.95	45.01	314.16	0.003183091	33.69	0.005664991	-5.173449891

实验数据拟合结果

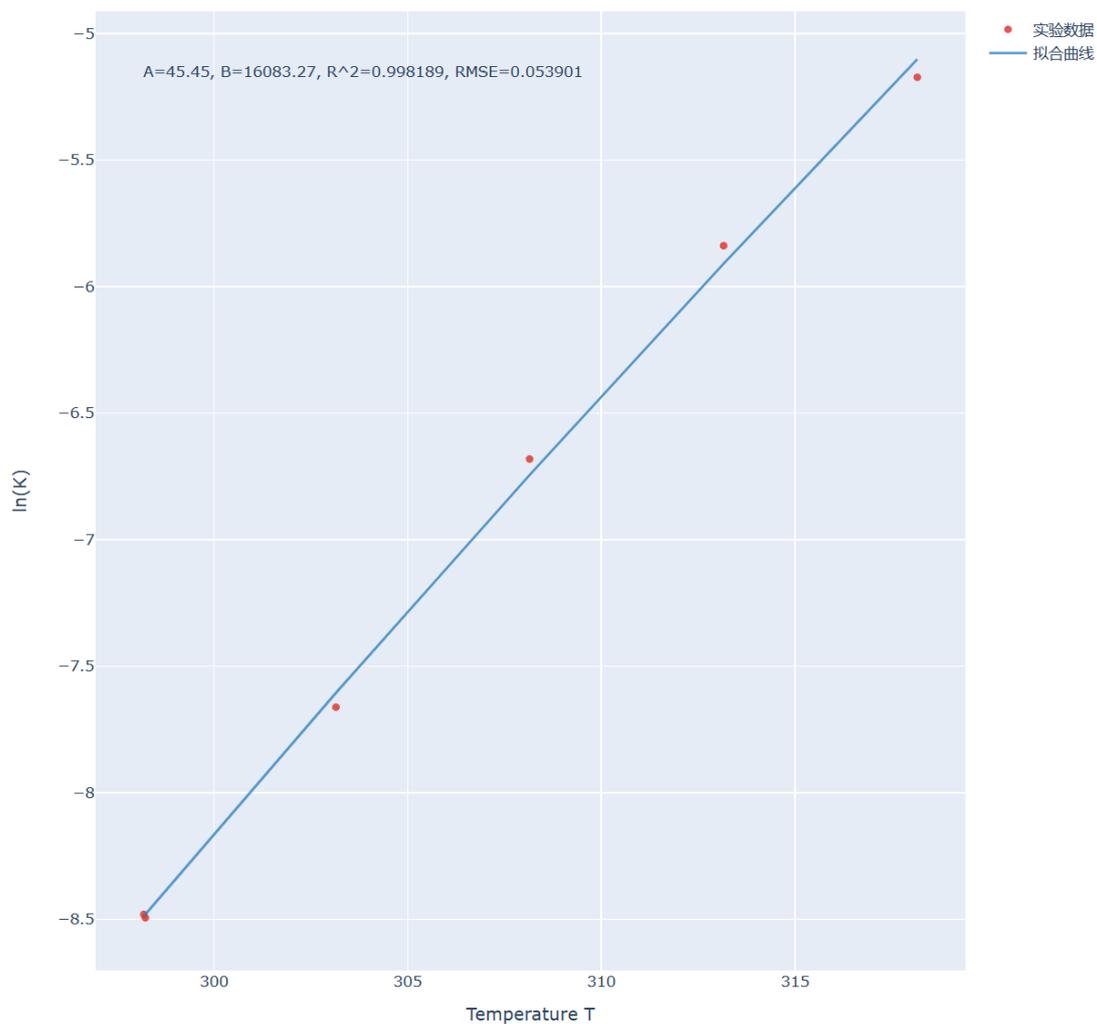


Figure 3: 方程 $\ln K=A-B/T$ 拟合结果

$$\ln K^{\ominus} = -\frac{\Delta_r H_m^{\ominus}}{RT} + C$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus}$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = (\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus})/T$$

25°C 下:

$$\Delta_r H_m^{\ominus} = 16803 \times 8.314 J/mol \cdot K^{\ominus} = 139.7 kJ/mol$$

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = -RT \ln K^{\ominus} = 21.1 kJ/mol$$

$$\Delta_r S_m^{\ominus} = (\Delta_r H_m^{\ominus} - \Delta_r G_m^{\ominus})/T = 397.8 J/mol \cdot K$$

由于本实验的数据点较少，故误差会较大，而本次实验中 R 方依然较好，结果具备可靠相关性。

标准的数据为：

$$\Delta_r H_m^\ominus = 159.32 \text{ kJ/mol}$$

若漏入空气，则 K^\ominus 偏大，则 $\Delta_r H_m^\ominus$ 偏小，故本实验虽然 R 方良好，但是 $\Delta_r H_m^\ominus$ 偏小，可能是漏入空气/空气未排干净导致的。

三、讨论

本次实验第一部分的误差较小，线性良好，数据落在标准数据的范围中间。第二部分产生了较大的误差，可能是漏入空气/空气未排干净、平衡时间不足够导致的。第二部分实验的时间跨度较长，也有可能存在漏气未检出的情况。本实验未对气压计进行温度和纬度和海拔校正，可能存在一定的偏差。

四、参考文献

[1] 王国平，张培敏，王永尧. 中级化学实验 [M]. 北京: 科学出版社, 2017.