

實驗三：純液體的蒸氣壓

實驗目的：不同溫度下液體擁有不同的蒸氣壓，同時可利用蒸氣壓來決定莫耳蒸發熱。

實驗原理：

一種物質的蒸氣壓也稱作飽和蒸氣壓，指的是這種物質的氣相與其非氣相達到平衡狀態時的壓強。任何物質（包括液態與固態）都有揮發成為氣態的趨勢，其氣態也同樣具有凝聚為液態或者凝華為固態的趨勢。在固定的溫度下，一種物質的氣態與其凝聚態（固態或液態）之間會在某一個壓力下存在動態平衡。此時單位時間內由氣態轉變為凝聚態的分子數與由凝聚態轉變為氣態的分子數相等。這個壓強就是此物質在此溫度下的飽和蒸氣壓。蒸氣壓與物質分子脫離液體或固體的趨勢有關。對於液體，從蒸氣壓高低可以看出蒸發速率的大小。具有較高蒸氣壓的物質通常說其具有揮發性。

任何物質的蒸氣壓都隨著溫度非線性增加，它們之間的關係可以用克勞修斯-克拉佩龍方程式(Clausius - Clapeyron equation)描述。隨著溫度的升高，物質蒸氣壓隨之升高直到足以克服周圍大氣的壓力從而在物質本體內的任何位置發生氣化而產生大量氣泡，這一現象叫做沸騰，而這個溫度叫做此壓力下的沸點。物質的常壓沸點就是此物質的飽和蒸氣壓等於一個標準大氣壓時候的溫度。需要注意的是在較深液體中發生的沸騰所需溫度會高於較淺液體中的沸騰，因為除了大氣壓強外還需要克服液體自身深度所造成的壓力。

根據 Clausius-Clapeyron 方程式：

$$\frac{d \log P}{dT} = \frac{\Delta H_{vap}}{2.303RT^2} \quad \text{or} \quad \frac{d \log P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_{vap}}{2.303R} \quad (1)$$

導成

$$\log \frac{P_2}{P_1} = -\frac{\Delta \bar{H}_{vap}}{2.303R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2)$$

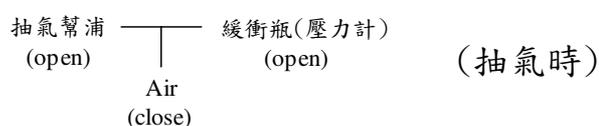
不同的溫度會有不同的蒸氣壓，透過此方程式就可以找出液體的莫耳蒸發熱 (ΔH_{vap})。

Trouton's rule 是指不同種類液體的汽化熵 (ΔS_{vap}) 大致維持一個定值，約在 85~88 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \text{mol}^{-1}$ 之間，此數值也稱為特魯頓常數。汽化熵定義為每摩爾汽化熱和沸點之間的比值，因此此數值也稱為特魯頓比值。

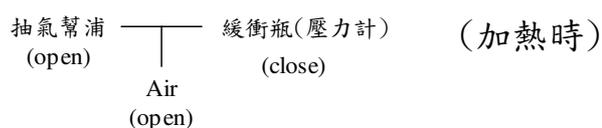


實驗步驟:

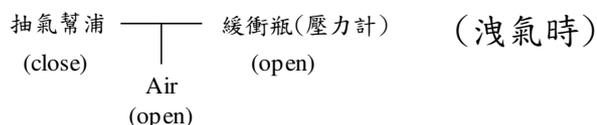
- 1.如上圖所示組裝設備，記得將冷凝管的一端以冰水浴架設(水須蓋過抽水馬達)，將約 50ml 水倒入圓底燒瓶中並加入磁石避免突沸。(四個電源先不打開)
- 2.關閉旋塞閥 A，先不要加熱溶劑，依序將水流馬達→攪拌器→抽氣幫浦插頭插上，用抽氣幫浦抽出緩衝瓶的空氣，利用三向閥(如下圖)來調節壓力差(水銀柱左右高低差)至 60 厘米(右邊大約 80 左邊大約 20)。



- 3.先調整三向閥(如下圖)，關閉抽氣幫浦，打開加熱包加熱開關(插上插頭)，刻度調至 7-8)，慢慢打開旋塞閥 A，當液體穩定沸騰，紀錄 溫度與左、右壓力。



- 4.透過打開三向閥來吸入空氣(以手指來控制)，改變系統中的壓力。根據需要的壓力差(如步驟 5)，重複步驟 3~4。



- 5.讀取下列壓力差值： $h = 60、50、40、30、20、10、0 \text{ cm-Hg}$
- 6.使用水作為研究試劑重複步驟 1~6。

實驗數據：室溫 _____ °C；壓力 _____ mmHg

水

壓力 差 cm	h_L (cmHg)	h_R (cmHg)	Δ h (cmHg)	Δ h_{corr} (mmHg)	$\log P$	T(°C)	T(K)	1/K	P
60									
50									
40									
30									
20									
10									
0									

正庚烷

	h_L (cmHg)	h_R (cmHg)	Δ h (cmHg)	Δ h_{corr} (mmHg)	$\log P$	T(°C)	T(K)	1/K	P
60									
50									
40									
30									
20									
10									
0									

	Water	n-Heptane
A		
B		
ΔH_{vap}		
$\log 760$		
T(K)		
誤差(%)		
Trouton's rule(J/K* mol)		

實驗計算：

1. 校正所有壓力計讀數。 $\Delta h_{corr.} = (h_R - h_L)(1 - 1.8 \times 10^{-5} t)$ ，其中 t 是壓力計的攝氏溫度。
2. 繪製 $\log P$ 與 $1/T$ 並計算 ΔH_{vap} 。
3. 繪製 $\log P - 1/T$ 曲線，找出 $P = 760 \text{ mmHg}$ 時的溫度。將此值與正確的沸點進行比較。
4. 用 Trouton 的規則檢查結果。