

主 编 彭以元

副主编 章 磊 黄振中 黄 斌
王 涛 傅海萍

基础 化学实验 (II)

JICHU HUAXUE SHIYAN

江西高校出版社

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验(Ⅱ)/彭以元主编. —南昌:江西高校出版社, 2008.9

ISBN 978-7-81132-419-8

I. 基... II. 彭... III. 化学实验-高等学校-教材 IV.06-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2008) 第 145567 号

出版发行	江西高校出版社
社 址	江西省南昌市洪都北大道 96 号
邮 政 编 码	330046
总编室电话	(0791)8504319
销 售 电 话	(0791)8505573
网 址	www.juacp.com
印 刷	江西教育印刷厂
经 销	各地新华书店
开 本	787mm × 1092mm 1/16
印 张	13.75
字 数	350 千字
版 次	2008 年 9 月第 1 版第 1 次印刷
印 数	1 ~ 3000 册
书 号	ISBN 978-7-81132-419-8
定 价	35.00 元

版权所有 侵权必究

前 言

本书是按《高等学校基础课实验教学示范中心建设标准》的要求编写的一套一体化多层次基础化学实验教材中的第二本。“基础化学实验(Ⅱ)”是在已学过“基础化学实验(Ⅰ)”的基础上的提高型实验。该教材是为化学类及其相关专业的学生开设提高型化学实验教学用书,涉及以往的无机合成与表征、仪器分析实验、有机合成与表征、物理化学实验和化学工程基础实验等诸多实验课程。本书内容还包括需要了解的提高型的实验操作要求、需要掌握的提高型实验技能、需要学会的各种提高型实验方法,并提供了必要的基本参数和背景知识。

对于化学类及其相关专业的学生而言,在接受了基础型化学实验(Ⅰ)训练后,再进一步接受提高型化学实验技能的培养,对于学生今后的工作与科研是十分重要的,起到衔接作用。因而我们在本教材编排中十分注重对学生实验技能的进一步提高训练。为达到以上目的,我们在第1章中介绍一些重要的仪器原理及其使用方法;第2章安排了18个综合分析和仪器分析实验;第3章安排了20个基础物理化学原理实验;第4章是12个有机合成和无机合成实验;第5章为12个化学工程基础实验。

本书由彭以元担任主编,章磊、黄振中、黄斌、王涛、傅海萍担任副主编;参加本书编写的还有夏剑辉、毛雪春、邓志红、朱咏梅、熊丽华、张小亮、付桂云、王超莉、许兰萍、陈慧宗、周丽云、章明、宋永海、陈受惠、陈莉莉、温红丽、李平、彭炳先、杜焰、刘华卿、钟起玲等老师(排名不分主次)。

由于编者的水平和经验有限,书中难免有不妥之处,恳请广大读者批评、指正。

编 者

2008年7月于南昌市

目 录

1 提高型化学实验中的基础知识	(1)
1.1 温度的测量方法及校正技术	(1)
1.2 压力的测量方法及校正技术	(6)
1.3 电化学测量技术	(11)
1.4 真空技术	(18)
1.5 电位差计原理和操作	(24)
1.6 旋光仪原理和操作	(27)
1.7 阿贝折射仪原理和操作(二)	(31)
1.8 电容测量仪的原理和操作	(34)
1.9 古埃磁天平原理和操作	(36)
1.10 电导率仪的原理和操作	(39)
1.11 化学工程实验基础知识及要求	(42)
2 分析与表征实验	(44)
实验 2-1 硫酸铵肥料中含氮量的测定(甲醛法)	(44)
实验 2-2 蛋壳中碳酸钙含量的测定	(45)
实验 2-3 钙(II)与 EDTA 混合液中各组分浓度的测定	(46)
实验 2-4 配位滴定法测定双氧水的含量	(47)
实验 2-5 水样中化学耗氧量(COD)的测定	(47)
实验 2-6 间接碘量法测定胆矾中铜含量	(49)
实验 2-7 水果中维生素 C 含量的测定	(50)
实验 2-8 电位法测量水溶液的 pH 值	(51)
实验 2-9 循环伏安法	(54)
实验 2-10 邻二氮菲分光光度法测定常量铁	(56)
实验 2-11 分光光度法测定甲基橙的离解常数	(58)
实验 2-12 原子吸收法测定自来水中的镁	(60)
实验 2-13 电感耦合等离子体发射光谱法测定污水中的磷	(61)

实验 2-14 荧光分析法测定维生素 B ₆ 的含量	(62)
实验 2-15 红外光谱法测定有机化合物的结构	(63)
实验 2-16 巴豆酸乙酯核磁共振氢谱(¹ H NMR)的测定	(64)
实验 2-17 芳烃混合物中甲苯的气相色谱定量分析	(66)
实验 2-18 稠环芳烃的高效液相色谱法分析及柱效能评价	(67)
3 基础物理化学实验	(69)
实验 3-1 凝固点降低法测定摩尔质量	(69)
实验 3-2 纯液体饱和蒸气压的测量	(72)
实验 3-3 燃烧热的测定	(74)
实验 3-4 中和热的测定	(79)
实验 3-5 双液系的气-液平衡相图	(81)
实验 3-6 三氯甲烷-醋酸-水三元相图的绘制	(84)
实验 3-7 原电池电动势的测定及其应用	(87)
实验 3-8 离子迁移数的测定—希托夫法	(91)
实验 3-9 线性电位扫描法测定镍在硫酸溶液中的钝化行为	(94)
实验 3-10 旋光法测定蔗糖转化反应的速率常数	(97)
实验 3-11 电导法测定乙酸乙酯皂化反应的速率常数	(100)
实验 3-12 丙酮碘化反应的速率方程	(103)
实验 3-13 酚酞电离平衡常数的测定——分光光度法	(105)
实验 3-14 最大泡压法测定溶液的表面张力	(107)
实验 3-15 Fe(OH) ₃ 胶体电动电位的测定——界面电泳法	(110)
实验 3-16 黏度法测定水溶液性高聚物相对分子质量	(112)
实验 3-17 电导法测定水溶液性表面活性剂的临界胶束浓度	(116)
实验 3-18 活性炭比表面的测定——溶液吸附法	(118)
实验 3-19 络合物的磁化率测定	(121)
实验 3-20 溶液法测定偶极距	(125)
4 物质合成与性能表征实验	(129)
实验 4-1 三草酸合铁(Ⅲ)酸钾的制备和组成测定	(129)
实验 4-2 铬(Ⅲ)配合物的制备和分裂能的测定	(133)

实验 4-3 水热法制备 SnO_2 纳米粉	(134)
实验 4-4 阿司匹林的合成与表征	(137)
实验 4-5 对乙酰氨基苯磺酰氯的制备	(139)
实验 4-6 对氨基苯磺酰胺(磺胺)的制备	(140)
实验 4-7 对氨基苯磺酸的制备	(142)
实验 4-8 甲基橙的制备	(143)
实验 4-9 植物生长调节剂 2,4-D 的合成	(145)
实验 4-10 2-庚酮的制备实验	(148)
实验 4-11 苯佐卡因的制备	(149)
实验 4-12 鲁米诺的制备	(152)
5 化工原理实验	(154)
实验 5-1 流体压强及其测量实验	(154)
实验 5-2 机械能转化演示实验	(157)
实验 5-3 流体流型演示实验	(160)
实验 5-4 流体力学综合实验	(161)
5-4.1 流动阻力的测定	(161)
5-4.2 离心泵特性曲线测定	(165)
实验 5-5 恒压过滤常数测定实验	(168)
实验 5-6 空气-蒸汽对流给热系数测定	(173)
实验 5-7 填料塔吸收传质系数的测定	(178)
实验 5-8 筛板塔精馏过程实验	(180)
实验 5-9 流化床干燥实验	(185)
实验 5-10 串联流动反应器停留时间分布的测定	(189)
实验 5-11 洞道干燥实验	(193)
实验 5-12 液-液萃取实验	(195)
附录	(199)
主要参考文献	(211)

1 提高型化学实验中的基础知识

1.1 温度的测量方法及校正技术

温度是表示物质的冷热程度和比较物质间的冷热差别的物理量,它是体系的一个强度性质,体系温度的升高或降低,标志着体系内部大量分子、原子平均动能的增加或减少。温度是表述宏观物质体系状态的一个基本参数,体系的许多性质都与温度密切相关,因此准确测量和控制温度十分重要。

1.1.1 温标

温标是温度数值的标度方法,如摄氏温标、华氏温标等。选择不同的温度计、固定点以及将固定点规定不同的温度数值,就产生了不同的温标。

1. 经验温标

摄氏温标与华氏温标统称为经验温标。摄氏温标选用玻璃水银温度计,规定在标准大气压下水的冰点(0°C)和沸点(100°C)为两个固定点,固定点间分为 100 等份,每一等份为 1°C 。华氏温标也选用玻璃水银温度计,规定在标准状态下水的冰点(32°F)和沸点(212°F)为两个固定点,固定点间分 180 等份,每等份为 1°F 来确定。至于其他温度,可以用外推或内插方法求得。

经验温标有两个缺点:一是由于感温质(作为温度计的物质)与温度之间并非严格呈线性关系,所以不同温度计对于同一温度所显示的温度数值往往不同;二是经验温标定义范围有限,例如,玻璃水银温度计下限受到水银凝固点的限制,只能达 -39°C ,它的上限受到水银沸点和玻璃软化点限制,一般为 600°C 。因此,用不同物质做的温度计测量同一体系时,所显示的温度往往不相同。

2. 热力学温标(又称绝对温标)

鉴于上述缺点,1848 年开尔文(Kelvin)提出了热力学温标。它是建立在卡诺循环基础上,与任何待测物质性质无关。由于引入绝对零度概念,热力学温标只需要选定一个固定点就可将温度数值完全确定。热力学温标规定水的三相点的热力学温度为 273.16K (K ,开尔文,热力学温度单位, K 为水的三相点热力学温度的 $1/273.16$),热力学温度符号用 T 表示。引用热力学温标,可得理想气体状态方程 $pV = nRT$ 。由此方程可以看出,只需把某一固定点的绝对温度的数值选定,即可求得常数 R (因为 p 、 V 、 n 都是可以直接测量的),而其他任何温度都可由状态方程确定。此法在理论上简单明了,但实用上(用定容气体温度计实现)是困难的,其设备结构复杂,使用很不方便。

3. 国际实用温标

由于用气体温度计(比如定容氢温度计)直接实现热力学温标的实际困难,1927 年第七届国际计量大会通过了国际温标(ITS-27),此种温标的设计是使其尽可能等于热力学温标的对应值。该温标于 1948、1960、1968、1975、1976 年经过了多次修订和补充。

国际实用温标规定,从低温到高温划分四个温区,在各温区分别选用一个高度稳定的标准温度计来度量各固定点之间的温度值。温度计只能通过测温物质的某些物理特性来显示温度

的相对变化,其绝对值还要用其他方法予以标定。通常以一定条件下某些高纯物质的相变温度作为温标的定义固定点。此外,还规定了一些参考点,通常称为第二参考点。由于标准温度计的特性变化与温度的变化并非呈简单的线性关系,因此在固定点之间的温度值采用一些比较严格的内插公式求得,力求与热力学温标相一致。详细内容可查看有关专著。

4. 摄氏温标(℃)、华氏温标(F)、热力学温标(K)三者的相互关系

$$t\text{℃} = [9(t + 32)/5]F = (t + 273.15)K \quad (1-1)$$

1.1.2 温度的测量和校正

温度一般用温度计来测量。在选择温度计时,可根据实验要求,按不同的使用目的、不同的精确度,选择适用的形式。下面将几类常用的温度计的构造和使用方法分别加以介绍。

1. 水银 - 玻璃温度计

温度计的种类很多,由于水银具备容易提纯、热导率大、比热容小、膨胀系数比较均匀、不易附着在玻璃壁上、不透明、便于读数等性能,因而在实验室中最常用的是水银温度计。水银温度计通常用来测量物理或化学变化的温度,如沸点、熔点、反应变化的温度等,其一般量程为35~360℃(水银的熔点是38.7℃,沸点是356.7℃),如果使用特硬玻璃或石英做管壁,并且在水银上面充以氮气或氩气,可以使测量范围增加到600℃,甚至达到750℃;如果在水银里加入8.5%的Ti,可测到-60℃的低温。

(1) 水银温度计的种类和使用范围

①一般使用。-5~+105℃、-5~+150℃、-5~+250℃、-5~+360℃等,每格1℃或0.5℃。

②供热力学使用。9~15℃、12~18℃、15~21℃、18~24℃、20~30℃等,每格0.01℃。目前广泛应用于间隔为1℃的量热温度计,每格0.002℃

③测温差的贝克曼温度计。此温度计有升高和降低两种,一般为-6~+120℃,每格0.01℃。

④分段温度计。-10~+200℃,分为24支,每支温度范围10℃,分格0.1℃;另外还有-40~+400℃,每隔50℃1支,每格0.1℃。

⑤测量冰点降低使用。-0.5~+0.50℃,每格0.01℃

(2) 水银温度计的校正

① 零点校正

温度计玻璃泡及毛细管容积随放置时间和环境温度而变化,温度计外部或内部压力的改变,以及温度计受热体积增大后再冷却时玻璃体积复原的滞后现象等,都会造成温度计有效体积的改变,从而使温度计零位值及其他分度值发生位移。因此,在测量前必须校正零点。校正的方法是:可以把它与标准温度计进行比较,也可以用纯物质的相变点标定校正。

② 露茎校正

温度计有“全浸式”和“局浸式”两种,全浸式水银温度计如不能全部浸没在被测体系中,则因露出部分与体系温度不同必然存在读数误差,必须予以校正。校正方法如图1-1所示。校正值如下计算

$$\Delta t_{\text{露茎}} = K \cdot n \cdot (t_{\text{观}} - t_{\text{环}}) \quad (1-2)$$

式中:K——水银对于玻璃的相对膨胀系数,用摄氏温标时, $K = 1.6 \times 10^{-4}$;

n——露出被测介质外的以温度计度数表示的水银柱的长度;

$t_{\text{观}}$ ——测量温度计的度数；

$t_{\text{环}}$ ——辅助温度计的度数(即测量温度计外露部分水银柱周围的平均温度,其水银球置于测量温度计露茎的中部)；

$\Delta t_{\text{露茎}}$ ——露茎矫正值,则: $t_{\text{真实}} = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{露茎}}$ (1-3)

$t_{\text{真实}}$ 又称全浸值。

③ 其他因素的校正

由于延迟作用、辐射作用、毛细管内径不均匀等因素也影响温度计的准确测量,关于它们的校正计算,可参阅温度测量专著。

(3) 水银温度计使用注意事项

①首先对温度计进行校正。具体参看“水银温度计的校正”。

②读数时,水银柱液面刻度和眼睛应在一个水平面上,以防止视差带来的影响。有时使用带有准丝的读数望远镜,可以帮助减少读数的误差。

③为了防止水银在毛细管上附着,读数时应轻弹水银面附近的玻壁。

④温度计应尽可能垂直放置,以免受温度计内部水银压力不同而引起误差。

⑤防止骤冷、骤热,以免引起破裂和变形;防止强光等辐射直接照射水银球。

⑥水银玻璃温度计是很容易损坏的仪器,使用时应严格遵守操作规程,尽量避免不合规定的操作。例如,为了方便,以温度计代替搅拌棒;和搅拌器相碰;放在桌子边缘,滚落到地下;装在盖上的温度计不先取下,而用其支撑盖子;套温度计的塞孔太大或太小,使温度计滑下或折断等等,都是不合规定的操作,应尽力避免。万一温度计损坏,水银洒出,应严格按相关规程处理。

2. 贝克曼温度计

(1) 水银贝克曼温度计

① 构造和特点

贝克曼(Beckmann)温度计是可调节且能精密测量温度差值的温度计。它的主要特点如下:

a. 刻度尺上一般只有5~6℃的刻度,量程较短。

b. 刻度精细,每度分为100等份,用放大镜可以估计到0.002℃,测量精度较高。

c. 水银球与贮汞槽由均匀的毛细管连通,贮汞槽用来调节水银球内的水银量,所以可以在不同温度范围内使用。

d. 由于水银球中的水银量是可以调节的,因此,水银柱的刻度值就不是温度的绝对数值,而是一个相对数值。

② 调节方法

这里介绍两种调节方法:

第一种调节方法——恒温水浴调节法,操作步骤如下:

a. 寻找恒温水浴温度

在寻找恒温水浴温度之前,应首先确定贝克曼温度计上的温度值与实际温度的对应值。如实验要求贝克曼温度计在水中的显示值为2℃左右,若水的温度为15℃,即实际温度(15℃)在贝克曼温度计上的相对值为2℃。当贝克曼温度计上的温度为4℃,则对应的实际温度为17℃。而所寻找的恒温水浴温度,即为贝克曼温度计上最高温度处(如最高温度为5℃的贝克曼温度计)所对应的实际温度(本例中实际温度应为18℃)

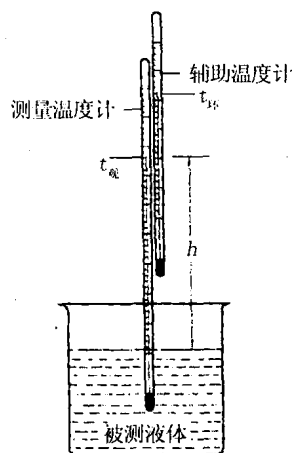


图 1-1 温度计露茎校正示意图

b. 连接水银柱

连接水银柱的方法很简单。可以直接用手捂住下面的水银球,水银柱从毛细管快速上升至顶点,并在球形出口处形成滴状,然后,将贝克曼温度计倒置,使它与贮汞槽中的水银连接。连接后的温度计,重新正置,并将其放入恒温水浴中恒温 5min。若手温低,无法将水银柱连接,则可用较热的水浴,将水银柱连接,其他方法同上。

c. 调节水银柱

取出温度计,用右手握紧它的中部,使它垂直,用左手轻击右手腕,水银柱即可在顶点处断开。温度计从恒温浴中取出后,由于温度的差异,水银体积会迅速变化,因此这一调节步骤要求迅速、轻快,但不必慌乱,以免造成失误。

d. 验证所调温度

将调好的温度计置于欲测体系中,若毛细管中的水银面恰好在刻度尺的要求位置,则调节成功;如不合适,应按前述步骤重新调节。放置调好后的贝克曼温度计时,应将其上端垫高,以免毛细管中的水银与贮汞槽中的水银相连接。

第二种调节方法——经验调节法,操作步骤如下:

在使用贝克曼温度计时,首先应该将它插入一个与所测的起始温度相同的体系内。待平衡后,如果毛细管内的水银面在所要求的合适刻度附近,就不必调整,否则应按下述三个步骤进行:

a. 水银量的调节

若毛细管内的水银面在所要求的刻度之上,说明水银球内的水银量过多,在此情况下,可以用手握温度计的水银球,使水银柱从毛细管上升到顶点,形成小球,并将其震掉;若水银量过少,则同样需将水银柱连接(具体方法参看第一种方法中 b),连接后,正置温度计,利用重力作用使水银贮槽中的水银自动流入水银球中。

b. 验证所调的温度

温度计调好后,必须验证毛细管中的水银面是否恰好在刻度尺的合适位置(实验中所要求)。如不合适,应按前述步骤重新调节。放置调好后的贝克曼温度计时,应将其上端垫高,以免毛细管中的水银与贮汞槽中的水银相连接。

③读数

贝克曼温度计调好后,开始读数值时,贝克曼温度计必须垂直,而且水银球应全部浸入待测体系中。由于毛细管中的水银面上升或下降时有黏滞现象,所以读数前必须先用手指(或用橡皮套住的玻璃棒)轻敲水银面处,消除黏滞现象后用放大镜读取数值。读数时应注意眼睛要与水银面水平,而且使最靠近水银面的刻度线中部不呈弯曲现象。

贝克曼温度计是较易损坏的仪器,使用时要特别小心,但也不要因此而缩手缩脚不敢使用,只要严格地按操作规程进行操作,是不易损坏的。首先检查装放贝克曼温度计的套或盒是否牢固;拿温度计走动时,要一手握住其中部,一手护住水银球,紧靠身边;平放在实验台上时,要和台边垂直,以免滚动跌落在地上;用夹子夹时,必须要垫有橡皮,不能用铁夹直接夹温度计,夹温度计时不能夹得太紧或太松;不要使温度计骤冷、骤热;使用后应立即装回盒内。

(2)SWC - II₀数字贝克曼温度计

①构造和特点

南京桑力电子设备厂生产的 SWC - II₀数字贝克曼温度计有以下四个特点:

a. 具有 0.001℃ 的高分辨率,长期稳定性好。

b. 操作简单,数字显示清晰,读数准确,同时设有读数保持、超量程显示功能,克服了水银

贝克曼温度计的操作繁琐、容易损坏、校准复杂和读数困难的缺点。

c. 测量范围宽。温度测量范围和温差基温范围为 $-50^{\circ}\text{C} \sim 150^{\circ}\text{C}$ ，根据需要可扩展至 199.99°C 。

d. 消除了汞污染，使用安全可靠。

数字贝克曼温度计的构造如图 1-2 所示。

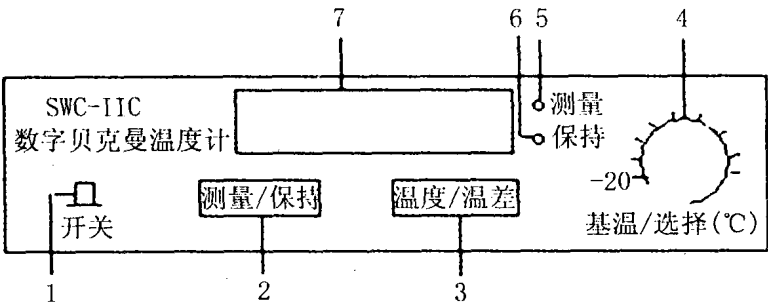


图 1-2 (a) SWC-II 数字贝克曼温度计前面板外观示意图

1. 电源开关; 2. 测量/保持转换键; 3. 温度/温差转换键; 4. 基温选择旋钮; 5. 测量指示灯; 6. 保持指示灯; 7. 温度、温差显示窗口。

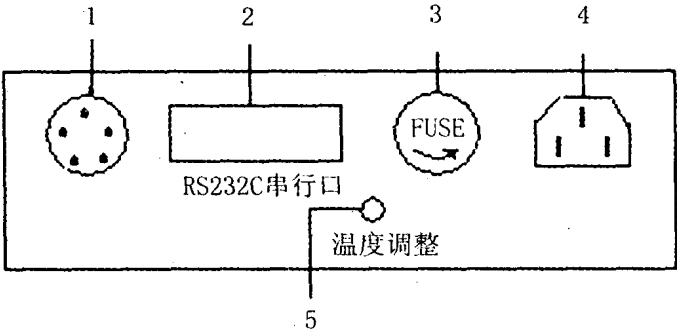


图 1-2 (b) SWC-II 数字贝克曼温度计后面板外观示意图

1. 传感器(将传感器插头插入此插座); 2. RS232C 串行口(计算机接口); 3. 保险丝(0.2A); 4. 电源插座; 5. 温度调整(生产厂家进行仪表校验时用。用户勿调节此处, 以免影响仪表的准确度)。

②操作方法

a. 将探头插入后盖板上的传感器接口(槽口对准); 接上 $\sim 220\text{V}$ 电压; 再将传感器插入被测物中, 深度应大于 50mm 。

b. 温度测量 打开电源开关, 此时显示屏显示仪表初始状态(实时温度), 数字后显示的“ $^{\circ}\text{C}$ ”表示仪器处于温度测量状态, 测量指示灯亮。

c. 选择基温 根据实验所需的实际温度选择适当的基温档, 使温差的绝对值尽可能小。若在操作中, 显示屏上显示“0.000”, 且闪烁跳跃, 表明选择的基温档不适当, 导致仪器测量超过量程。此时, 重新选择适当的基温。

d. 温差的测量^① 要测量温差时,按一下“温度/温差”键,此时显示屏上显示温差数,其中显示最末位的“.”表示仪器处于温差测量状态。按一下“温度/温差”键,则返回温度测量状态

e. 需要记录温度和温差的读数时,可按一下“测量/保持”键,使仪器处于保持状态(此时保持灯亮)。读数完毕,再按一下“测量/保持”键,即可转换到“测量”状态,进行跟踪测量。

3. 热电偶温度计

两种金属导线构成一个闭合回路,如果连接点温度不同,回路中将产生一个与二连接点温度差有关的电势,称为温差电势或热电势。这样的一对金属导线的组合称为热电偶温度计,简称热电偶。热电偶温度计包含两条焊接起来的不同金属的导线,在低温时,两条线可以用绝缘漆隔离,在高温时,则要用石英管、磁管或玻璃管隔离,视使用温度不同而异。

应用时一般将热电偶的一个接点放在待测物体中(热端),而另一接点则放在储有冰水的保温瓶中(冷端),这样可以保持冷端的温度稳定。有时为了使温差电势增大,增加测量精确度,可将几个热电偶串联成为热电堆使用。热电堆的温差电势等于各个电偶热电势之和,温差电势可以用电位计、毫伏计或数字电压表测量。精密的测量可使用灵敏检流计或灵敏电位计测量。

4. 电阻温度计

电阻温度计的测温原理是利用金属或半导体的电阻随温度变化的特性。金属丝的电阻具有正的温度系数,测温范围宽、复现性好。半导体的电阻具有负的温度系数,灵敏度高,但复现性较差,测温范围较窄。并且,电阻温度计的低温特性比热电偶好,通常用于低温范围的温度测量。

在现有的各种纯金属中,铂、铜和镍是制造电阻温度计的最合适的材料。其中,铂容易提纯,并且性能稳定,且具有很高重复性的电阻温度系数,所以,铂电阻与专用精密电桥或电位计组成的铂电阻温度计有着极高的精确度。实用的电阻温度计通常有两种规格,即铂热电阻温度计和铜热电阻温度计。

1.2 压力的测量方法及校正技术

1.2.1 U形液柱式压力计

1. U形液柱式压力计的测量原理和使用方法

液柱式压力计是在物理化学实验中用得最多的压力计,它结构简单,易于制作,使用方便,

① 温差测量方法说明:

被测量的实际温度为 t ,基温为 t_0 ,则温差 $\Delta t = t - t_0$

例如: $t_1 = 18.08^\circ\text{C}$ $t_0 = 20^\circ\text{C}$ 则仪表显示值为 -1.923°C

$t_2 = 21.34^\circ\text{C}$ $t_0 = 20^\circ\text{C}$ 则仪表显示值为 1.342°C

要得到两个温度的相对变化量 $\Delta t'$,则 $\Delta t' = \Delta t_2 - \Delta t_1 = (t_2 - t_0) - (t_1 - t_0) = t_2 - t_1$

由此可以看出,基温 t_0 只是参考值,略有误差对测量结果没有影响。采用基温可以得到分辨率更高的温差,提高显示值的准确度。如:

用温差作比较 $\Delta t' = \Delta t_2 - \Delta t_1 = 1.342^\circ\text{C} - (-1.923^\circ\text{C}) = 3.265^\circ\text{C}$

比用温度作比较 $\Delta t' = t_2 - t_1 = 21.34^\circ\text{C} - (-18.08^\circ\text{C}) = 3.26^\circ\text{C}$ 准确度更高。

能测量微小的压力差,测量准确度较高,其示值与工作液密度 ρ 、温度和重力加速度 g 有关。但测量范围不大,通常稍低于或高于大气压力,且结构不牢固,耐压程度较差。现以用得较多的U形液柱式压力计(如图1-3所示)来讨论测量原理。

U式压力计中U形管的一端与待测系统相连,另一端与已知压力的基准系统(常以常压为基准)相连,管内下部装有适量工作液为指示液。U形管后面是垂直紧靠的木质标尺,所测得的液柱高度差是待测系统压力 P_1 与基准压力 P_2 间的压差。计算待测系统压力的关系式为:

$$P_1 = P_2 + \Delta h \rho g \quad (1-4)$$

式中: h ——液柱差(mm);

ρ ——工作液密度;

g ——重力加速度。

U形液柱差压计可用于测量:①两气体压力差;②气体的表压, P_1 为测量气压, P_2 为大气压;③气体的绝对压力,令 P_2 为真空, P_1 为绝对压力;④气体的真空度, P_1 通大气, P_2 为负压,可测其真空度。

工作液的选择一般应符合下述要求:①不与被测体系的物质发生化学作用,也不互溶;②饱和蒸气压较低;③体积膨胀系数较小;④表面张力变化不大。

汞的各种性质均符合工作液的各项要求,因此汞的应用最为普遍,但由于它的毒性及密度较大,测量灵敏度较低,有时采用其他低密度的液体做工作液。若被测物质与工作液发生反应,或工作液的饱和蒸气压过高时,可在工作液上加少量的隔离液。常用石蜡油、甘油、水、煤油等做隔离液。

2. U形压力计的校正

由于工作液的密度、刻度尺的长度均随温度变化,因此U形液柱压力计的读数需进行温度校正,即用工作液的体积膨胀系数和刻度尺的线膨胀系数加以校正,使在不同条件下测得的压力读数处于相同基准下进行比较。校正公式为:

$$\Delta h = \Delta h_t [1 - (\alpha - \beta)t / (1 + \alpha t)] \quad (1-5)$$

式中: h ——经温度校正后的液柱差(校正到0℃时的值);

Δh_t —— t ℃时观测的液柱差;

t ——测量时的温度(℃);

α ——工作液的体积膨胀系数;

β ——刻度尺的线膨胀系数(对木质标尺线膨胀系数的数量级为 10^{-5}K^{-1} ,可忽略不计)。

对精密测量还需进行液面升高读数校正(由于毛细现象,使标尺读出压力比实际压力略高)、纬度和海拔高度校正。详细内容可查阅相关专著。压力单位最后应换算为Pa($1 \text{mmHg} = 1.333 \times 10^2 \text{Pa}$)。

1.2.2 单管式和斜管式液柱压力计

1. 单管式液柱压力计

单管式液柱压力计(图1-4)与U形压力计不同之处是一侧支管为大直径的杯形容器。其工作原理与U形差压力计相同。只是左边容器直径 D_1 远远大于右管直径 D_2 ($D_1 > D_2$),且

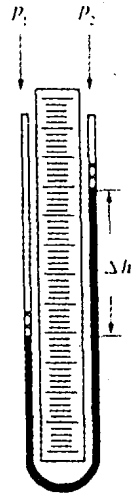


图1-3 U形压力计示意图

$P_1 \gg P_2$, 与测压系统接通后, 左边液面下降 Δh_1 远远小于右边液面上升高度 Δh_2 , 因有

$$\pi D_1^2 \Delta h_1 / 4 = \pi D_2^2 \Delta h_2 / 4$$

所以

$$\Delta h_1 = D_2^2 \Delta h_2 / D_1^2$$

由式

$$P_1 = P_2 + \Delta h \rho g = P_2 + \Delta h_2 \rho g + \Delta h_1 \rho g$$

所以

$$P_1 - P_2 = \Delta h_2 \rho g (1 + D_2^2 / D_1^2)$$

因

$$D_1 \gg D_2$$

所以

$$P_1 - P_2 \approx \Delta h_2 \rho g \quad (1-6)$$

故只需记下面 Δh_2 (可忽略 Δh_1), 不仅只需一次读数, 且读数绝对误差比 U 形差压计减少约一半。

2. 斜管式压力计

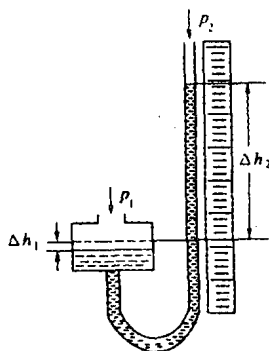


图 1-4 单管式压力计示意图

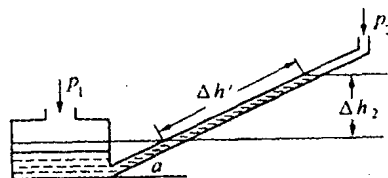


图 1-5 斜管式压力计示意图

斜管式压力计 (如图 1-5) 所示。将单管式压力计的单管斜放, 其与水平夹角为 α , 则 $\Delta h_2 = \Delta h' \sin \alpha$, 当 α 减小时, 测量精度可提高, 可测出达 0.98 Pa 的微小压差, 但测量范围小, 仅为 147.1 ~ 1471 Pa。

1.2.3 气压计

测定大气压力的仪器称气压计。气压计的式样很多, 一般实验室最常用的是福廷 (Fortin) 式气压计和 DP-A 精密数字压力计。

1. 福廷式气压计

(1) 构造

福廷式气压计形状如图 1-6 所示。气压计的外部是一黄铜管, 管的顶端是悬环, 内部是装有水银的玻璃管, 密封的一头向上, 玻璃管上部是真空, 玻璃管下端插在水银槽内。水银部分用一块羚羊皮紧紧包住 (皮的外缘连在棕榈木的套管上), 经过棕榈木的套管固定在槽盖上, 空气可以从皮孔出入, 而水银不会溢出。黄铜管外的上部刻有标尺并开有长方形小窗, 用来观看水银柱的高低, 窗前有一游标尺 1, 转动游标尺, 调节螺旋 4 可使游标尺上下移动。水银槽底部是一羚羊皮袋 8, 下端由调节螺旋 10 支撑, 转动调节螺旋, 可调节槽内水银面的高低。水银槽的上部是玻璃壁, 顶盖上有一倒置的零点象牙针 6, 针尖是标尺的零点。

(2) 使用方法

气压计必须垂直悬挂 (实验室已固定好, 使用时不必再调)。使用时先旋转底部调节螺旋 10, 升高水银面, 使水银面与象牙针 6 尖端恰好接触, 稍等几秒钟, 待象牙尖与水银的接触情形无变动时, 开始做下一步。

转动游标尺,调节螺旋4,使之升起比水银面稍高,然后慢慢落下,直到游标底边与游标后边金属片的底边同时和水银柱凸面顶端相切(注意在读数时,眼的位置应与水银面在同一平面上),按照游标下缘零线所对标尺上的刻度,读出气压的整数部分;小数部分用游标来决定,从游标上找出一根与标尺上某一刻度相吻合的刻度线,它的刻度就是最后一位小数的读数。记录四位有效数字,同时记下气压计的温度以及气压计的仪器误差,然后进行其他校正。

在旋转调节螺旋10使槽内水银上升时,水银柱凸面格外凸出,下降时凸面凸出少些。两种情形都要影响读数的正确性。所以在使用调节螺旋时要轻轻弹一下黄铜外管的上部,使水银柱的凸面正常。

(3) 仪器的校正

在物理学或标准大气参数中规定,在纬度为 45° 海平面处,当温度为 0°C 时,重力加速度为 $9.80665\text{m}\cdot\text{s}^{-2}$,水银密度为 $13595.1\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ 时,760mmHg所产生的压力为 101325Pa ,此压力习惯上称为一标准大气压(或物理大气压)。因此,从气压计上直接读出的数值必须经过仪器误差、湿度、海拔高度、纬度等的校正后,才能得到正确的数值。

① 仪器误差

由于仪器本身的不精确而造成读数上的误差,称为“仪器误差”。仪器出厂时都附有仪器误差的校正卡片,气压的观测值应首先加此项校正。

② 温度的校正

温度改变,水银密度改变,就会影响读数。同时管本身的热胀冷缩,也要影响刻度。由于水银柱膨胀系数值较铜管刻度的膨胀系数值大,所以温度高于 0°C 时,气压值应减去温度的校正值;反之,温度低于 0°C 时,要加上温度的校正值。

一般的铜管是黄铜做的,气压计的温度校正值可用下式计算

$$P_0 = (1 + \beta t)P / (1 + \omega t) = P - P(\omega t - \beta t) / (1 + \omega t) \quad (1-7)$$

式中: P ——气压计读数;

P_0 ——将读数校正到 0°C 后的数值;

t ——气压计的温度($^\circ\text{C}$);

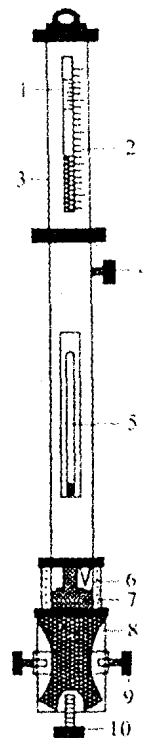


图1-6 福廷式气压计结构示意图

1. 游标尺; 2. 黄铜标尺; 3. 黄铜管; 4. 游标尺调节螺旋; 5. 温度计;
6. 零点象牙针; 7. 汞槽; 8. 羚羊皮袋; 9. 固定螺旋; 10. 调节螺旋。

ω ——水银在 $0 \sim 35^{\circ}\text{C}$ 之间的平均体膨胀系数, $\omega = 0.000\ 1818$;

β ——黄铜的线膨胀系数, $\beta = 0.000\ 0184$ 。

③重力校正

重力加速度随海拔高度 H 和纬度 i 而改变,即气压计的读数受 H 和 i 的影响。经温度校正后的数值再乘以 $(1 - 2.6 \times 10^{-3} \cos 2i - 3.1 \times 10^{-7} H)$ 作纬度和海拔高度校正。纬度高于 45° 的地方应加上校正值,低于 45° 的地方则应减去校正值。

④其他校正项

如水银蒸气压的校正、毛细管效应的校正等,因引起的误差较小,一般可不考虑。

2. DP-A 精密数字压力计

(1)构造和特点

①DP-A 精密数字压力计系列采用先进技术与进口元器件精心设计,精心制作,故长期稳定性良好。

②采用 CPU 对压力传感器进行非线性补偿和零位自动校正,保证了仪表较高的准确度。

③操作简单,显示直观、清晰。

④彻底消除了 U 形水银压力计的汞污染。

DP-A 精密数字压力计的构造如图 1-7 所示。

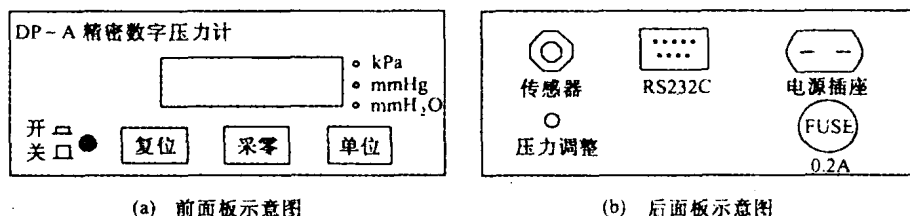


图 1-7 DP-A 精密数字压力计的构造示意图

(2)使用方法

①准备工作

a. 该机压力传感器和二次仪表为一体,用 $\Phi 4.5 \sim 6\text{ mm}$ 内径的真空橡胶管将仪表后盖板的压力传感器接口与被测系统连接。注意 DP-AG 无需连接,直接测量大气压。

b. 将仪表后盖板的电源插座与 $\sim 220\text{ V}$ 电源连接。

c. 打开电源开关,此时仪表处于初始状态,预热 2 min

②操作步骤①

① 按键说明:

1. “单位”键

接通电源,初始状态 kPa 指示灯亮,LED 显示以 kPa 为计量单位的压力值;按一下“单位”键,mm H₂O 或 mmHg 指示灯亮,LED 显示以 mmH₂O 或 mmHg 为计量单位的压力值。

2. “采零”键

在测试前,必须按一下“采零”键,使仪表自动扣除传感器零压力值(零点漂移),LED 显示为“0000”,保证测试时显示值为被测介质的实际压力值。

3. “复位”键

按下此键,可重新启动 CPU,仪表即可返回初始状态。一般用于死机时,在正常测试中不应按此键。

a. 预压及气密性检查 缓慢加压至满量程,观察数字压力表显示值变化情况,若 1min 内显示值稳定,说明传感器和检测系统无泄露。确认无泄露后,泄压至零,并在全量程反复预压 2~3 次,方可正式测试。

b. 采零 泄压至零,使压力传感器通大气,按一下“采零”键,以消除仪表系统的零点漂移,此时 LED 显示“0000”。尽管仪表作了精细的零点补偿,但因传感器本身固有的漂移(如时漂)是无法处理的,因此,每次测试前都必须进行采零操作,以保证所测压力值的准确度

c. 测试 仪表采零后接通被测系统,此时仪表显示被测系统的压力值。

d. 关机 先将被测系统泄压后,再关掉电源开关。

1.3 电化学测量技术

电化学测量在物理化学实验中占有重要地位,常用它来测量电解质溶液的许多物理化学性质(如电导、离子迁移数、电离度等)、氧化还原体系反应的有关热力学函数(如标准电极电势 φ° 、反应热 ΔH 、熵变 ΔS 和自由能的改变 ΔG 等)和电极过程动力学参数(如交换电流 i_0 、阴极传递系数 α 和阳极传递系数 β)等。电化学测量不仅广泛用于化学工业、冶金工业和金属防腐蚀,而且在生物过程和其他实际领域的研究工作中也得到了广泛的应用。

1.3.1 电导的测量

电导是电阻的倒数,电导的测定实际上是测量电阻。它是电化学中一个重要参量,不仅反映出电解质溶液中离子状态及其运动的许多信息,而且由于它在稀溶液中与离子浓度呈简单线性关系,被广泛应用于分析化学和化学动力学过程的测试中。测量电导常用交流电桥和电导率仪。

1. 交流平衡电桥

为避免电极极化作用,一般是用交变电流通过溶液来测定电导的。交流电桥电路如图 1-8 所示。电桥由 R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_x 四个电阻组成,其中 R_x 代表待测溶液的电阻。由振荡器 S 产生的交变电源加至电桥 A、B 端。示零器 T 通常用灵敏的耳机或示波器。电容器 C 为补偿电容,以补偿电导池 R_x 的极间电容和接线分布电容对电桥正常工作的影响。测量时,调节 R_3 使电桥平衡,此时示波器指零,此时:

$$R_x/R_3 = R_1/R_2 \quad (1-8)$$

即
$$R_x = \frac{R_1}{R_2} R_3 \quad (1-9)$$

R_1 、 R_2 和 R_3 都是已知确定值,故可得待测溶液的电阻值。

常将 R_1/R_2 称为比例臂,可选择 $R_1/R_2 = 0.1$ 或 1.0 , 10 等,实际应用时, R_3 是带刻度盘的可调电阻,且刻度盘可直接刻成溶液的电导或溶液浓度。

交流电桥法测量电导的最大优点是它在电桥平衡时进行测量的,所以它对信号源的稳定性要求不高,测量的精度取决于电阻的精度和示零器的精度。

2. 电子自动平衡电桥

电子自动平衡电桥可以自动保持电桥平衡并测定和记录电阻随时间变化的值,其原理如

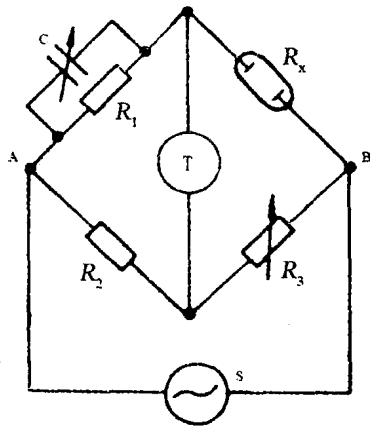


图 1-8 交流平衡电桥