

目 录

(上)

第一章 误差计算和实验数据处理

- § 1. 实验误差的来源
- § 2. 误差的表示方法
- § 3. 有效数字与计算规则
- § 4. 可疑观测值的捨弃
- § 5. 间接测量中的误差
- § 6. 实验数据列表表示法
- § 7. 实验数据图形表示法
- § 8. 实验数据方程表示法
- § 9. 插值法

第二章 高温的获得

- § 1. 获得高温的一般方法
- § 2. 电阻加热法
 - 1. 常用的电热材料及特性
 - 2. 电热体的表面负荷
 - 3. 绝热材料
 - 4. 实验室用管式炉
 - 5. 电阻炉制作计算举例

第三章 温度及其测量方法

- § 1. 温标及温度的测量方法
- § 2. 热电偶高温计
 - 1. 热电偶的工作原理

- 2. 热电偶材料
 - 3. 热电偶的绝缘管与保护管材料
 - 4. 鎔热电偶
 - 5. 热电偶的检定
 - 6. 热电偶的使用及其误差
- § 3. 辐射式高温计

第四章 实验室用耐火材料

- § 1. 选择合适的耐火材料的重要性
- § 2. 耐火氧化物材料
- § 3. 复合氧化物耐火材料
- § 4. 石墨和碳化物耐火材料
- § 5. 氮化物耐火材料
- § 6. 硼化物耐火材料
- § 7. 硫化物耐火材料
- § 8. 高熔点金属容器
- § 9. 金属陶瓷
- § 10. 耐火氧化物制品的成型和烧结方法
- § 11. 某些常用耐火物制品性质及制备
- § 12. 结论

第五章 真空技术

- § 1. 真空的获得及真空泵
 - 1. 真空泵的主要技术性能
 - 2. 机械真空泵
 - 3. 蒸汽流泵
 - 4. 表面吸附泵

- § 2. 真空测量——真空计
- § 3. 真空的检漏技术
- § 4. 真空管道，阀门及其它附件
- § 5. 真空系统和真空设备

第六章 气体净化及气流控制

- § 1. 概述
- § 2. 气体的制备，保存和安全使用
- § 3. 气体净化的基本方法
- § 4. 常用气体净化剂
- § 5. 常用气体的净化方法
- § 6. 气体流量的测定
- § 7. 定组成混合气体的配制
- § 8. 关于装置中气体的置换问题

第七章 量热

- § 1. 基本概念
- § 2. 量热计的分类及一般构造
 - 1. 量热计分类
 - 2. 液体量热计
 - 3. 固体量热计
 - 4. 等温量热计
 - 5. 双子量热计
 - 6. 高温量热计
- § 3. 近代量热方法的基本原理
- § 4. 量热计热当量的标定
- § 5. 量热学中的温度测量

- § 6. 外套等温法量热实验与热交换改正值的计算
- § 7. 温度控制及绝热条件的获得
- § 8. 减少热交换的方法
- § 9. 量热误差
- § 10. 溶解热的测定
- § 11. 用弹式量热计测定燃烧热
- § 12. 热容的测定
- § 13. 混和热的测定
- § 14. 量热方法的比较

第八章 固体电解质原电池及其在冶金物理化学研究中的应用

- § 1. 引言
- § 2. 电动势法在测定化学反应热力学函数上的应用
- § 3. 电动势的测定方法
- § 4. 保证电池可逆的条件
- § 5. 固体电解质电池的工作原理
- § 6. 固体电解质
- § 7. 参比电极
- § 8. 被测电极
- § 9. 电极引出线
- § 10. 固体电解质电子导电性的修正及特征氧分压的测定
- § 11. 用固体CaS做电解质的硫浓差电池
- § 12. 电动势测量时应当注意的问题
- § 13. 电动势测定的误差问题
- § 14. 固体电解质电池在冶金物理化学研究中应用举例
- § 15. 用固体电解质已研究过的工作概况

第六章 气体净化及气流控制

§ 1. 概述

在实验室内进行各种科学实验时，常涉及到气体的使用问题。这种气体或参与反应，或作为惰性气体用于吹洗、载气或气幕。气体的来源不同，纯度也各异。绝对纯是没有的。有的实验对气体纯度要求很高，即使有万分之一或更少的杂质，也会对所研究的体系有干扰。因此，将气体净化到所需的纯度是一个必须解决的问题。此外，气体流量的测定，配制一定组成的混合气体等等，在冶金物理化实验研究中也经常遇到。

本章介绍气体净化的基本方法，净化剂的使用，气体流量测定，定组成混合气体的配制及使用气体的有关问题。

实验室内常用的气体有下列十种： O_2 ， N_2 ， H_2 ， Ar ， CO ， CO_2 ， H_2S ， SO_2 ， NH_3 和 Cl_2 。这些气体的一般物理、化学性质见表1

§ 2. 气体的制备、保存和安全使用

实验室常用的气体多装在弹性高压储气瓶内由工厂购入。但有时也要由实验室自行制备。

1. 瓶装气体

瓶装气体有： O_2 ， N_2 ， H_2 ， Ar ， CO_2 ， H_2S ， SO_2 ， NH_3 和 Cl_2 。为了安全，不致误用，对于各种气体所用的钢瓶外表都用油漆涂上不同的颜色以便于识别。输气管道的颜色也不同。其规定见表2

由于瓶装的是高压气体，在使用时必须有减压阀。

瓶装高压气体有些在瓶内为液态，如 CO_2 ， H_2S ， SO_2 ， Cl_2 和 NH_3 等。这些气体在常温下的蒸汽压见表3

使用瓶装高压气体时，要注意瓶内压力的变化。当瓶内气压降到临近

常用气体的物理、化学性质

表 1

气 体	H ₂	O ₂	N ₂	Ar	CO	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	Cl ₂	NH ₃
分子量	20.16	32.000	28.016	39.944	28.01	44.01	34.08	64.07	70.91	17.03
在标准状态下的密度(克/升)	0.0899	1.429	1.2507	1.784	1.250	1.977	1.539	2.926	3.214	0.7714
比重(对空气)	0.06952	1.1053	0.9673	1.3799	0.9669	1.5291	1.1906	2.2635	2.486	0.5967
在标准状态下的克分子体积(升)	2.243	22.39	22.4	22.39	22.40	22.26	22.14	21.89	22.049	22.08
1大气压下的沸点(℃)	-252.7	-182.97	-195.8	-185.7	-191.5	-78.84 (升华点)	-80.4	-10.0	-34.0	-33.4
液态密度(公斤/升)	0.0709	1.140	0.808	1.402	0.814	0.914 0°C (-34.3 atm)	0.96	1.434	1.557	
0°C	0.0214	0.0489	0.0288	0.0524	0.0352	1.713	4.670	79.789	4.61	12.99
25°C	0.0171	0.0283	0.0147	0.0289	0.0208	0.754 (30°C)	2.282	32.786	1.799	635
度 cm ³ /mℓ	50°C	0.0141	0.0209	0.0225	0.0225	0.438	1.392	18.766 (40°C)	1.225	
色 嗅	无色	无色	无嗅	无嗅	无嗅	无嗅	无嗅	腐臭	有刺激嗅	有刺激嗅
	无嗅							黄色	无色	无色

瓶装气体的标记

表 2

气体名称	气瓶及输气管道颜色	字 样	字样颜色	线条颜色
氢 气	深 绿	氢	红	
氧 气	天 兰	氧	黑	
氮 气	黑	氮	黄	棕
工业氩气	黑	工业氩	天 兰	白
纯氩气	灰	纯氩	绿	白
二氧化碳	黑	二氧化碳	黄	—
硫化氢	白	硫化氢	红	红
二氧化硫	黑	二氧化硫	白	黄
氯 气	草 绿	氯	白	白
氨 气	黄	氨	黑	

易液化气体的蒸汽压(大气压)

表 3

气体 温度℃	CO ₂	H ₂ S	SO ₂	Cl ₂	NH ₃
0	84.38	10.2	1.529	3.66	3.09
10	44.41	13.6	2.256	4.95	5.70
20	57.00	17.7	3.228	6.62	8.24
30	71.14	22.6	4.498	8.75	11.5
临界点	72.95 (31.1°C)	88.9 (100.4°C)	77.7 (157.2°C)	935.0 (14.6°C)	1824°C

1 气压时，就应更换新的，不宜让瓶内气压降到常压。如果降到常压，空气就容易进入瓶中（当钢瓶温度降低瓶内造成负压时），再次充气时，就要花费许多工夫去重新洗瓶。

2. 气体的制备

一般气体常用的制备方法举例如表4。表中方法并非唯一的。

固—液反应常在启普发生器内进行这种装置不能由外部加热，反应太激烈时也不易控制。如需要加热，可采用烧瓶（见图1）

图1是典型的液—液反应装置，CO的制备即用此装置。烧瓶中予先装入浓硫酸并在水浴上加热到80℃，然后由滴液漏斗滴入蚁酸。其滴入速度可以控制。

由气体发生器中制备的气体，其流速往往不稳定。常常将发生的气体捕集在贮气瓶内以备使用。如果保存的气体量不大，例如在数升以内，可以用简单的玻璃贮气瓶，如图2所示。玻璃贮气瓶是由两个具有侧管的瓶子所组成。这两个瓶的侧管用橡皮管互相连接，橡皮管上装有夹子。在瓶1的上口装有三通旋塞。旋塞的两个通路中，一个用于吸取气体，另一个用于排出最初进入瓶中的不纯气体。

储气瓶中的液体称为封闭液。封闭液一般用水、盐类或酸的水溶液。封闭液对瓶内气体的溶解度应小。如H₂，O₂，N₂在水中的溶解度很小，可用水作封闭液。在水中溶解度较大的气体可以用盐的水溶液作封闭液。例如用含硫酸为5%的20%Na₂SO₄的溶液作封闭液时，可使某些气体在封闭液中的溶解度大为减小（见表5）

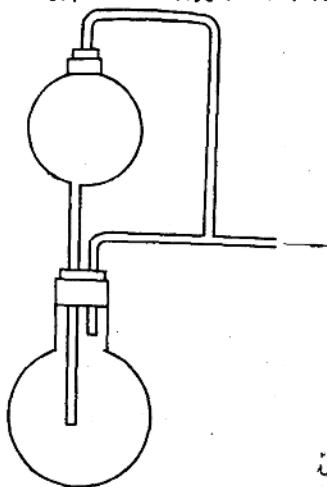


图1 液—液反应装置

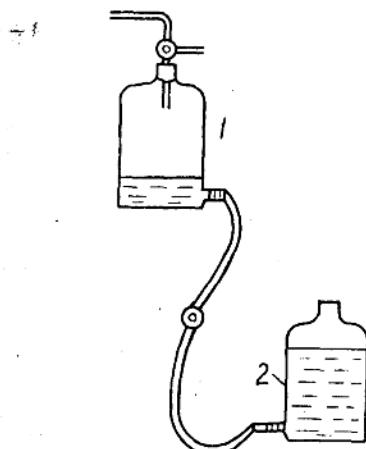


图2 玻璃贮气瓶

常用气体的制备方法

表 4

气体	反 应 式	反应涉及的相
H ₂	Zn+H ₂ SO ₄ → ZnSO ₄ + H ₂	固—液
O ₂	2H ₂ O ₂ $\xrightarrow[\text{催化}]{\text{Ni}}$ 2H ₂ O + O ₂	液
N ₂	NaNO ₂ + NH ₄ Cl → NaCl + 2H ₂ O + N ₂	固
CO	HCOOH $\xrightarrow[\text{水浴加热}]{\text{浓H}_2\text{SO}_4\text{脱水}}$ H ₂ O + CO	液—液
CO ₂	2NaHCO ₃ $\xrightarrow{110-120^\circ\text{C}}$ Na ₂ CO ₃ + H ₂ O + CO ₂	固
	MgCO ₃ $\xrightarrow{540^\circ\text{C}}$ MgO + CO ₂	固
H ₂ S	Na ₂ S + 2HCl $\xrightarrow{\text{砂纸}}$ 2NaCl + H ₂ S	液
SO ₂	Cu + 2H ₂ SO ₄ $\xrightarrow[\text{加热}]{\text{砂浴}}$ CuSO ₄ + 2H ₂ O + SO ₂	固—液
Cl ₂	MnO ₂ + 4HCl → MnCl ₂ + 2H ₂ O + Cl ₂	固—液
NH ₃	NH ₄ Cl + NaOH → NaCl + H ₂ O + NH ₃	固—液

某些气体在含有 5% (体积) H₂SO₄ 的 20% Na₂SO₄ 溶液中的溶解度厘米³/毫升 (25°C 时)

表 5

气 体	SO ₂	CO ₂	H ₂	CO	O ₂	H ₂	CH ₄
溶解度	13.6	0.27	0.0073	0.0039	0.0089	0.0049	0.0093

H₂S 是用饱和的 NaCl 溶液作封闭液。Cl₂ 是用浓 H₂SO₄ 作封闭液。对 SO₂，最稳定的封闭液是汞。除 Cl₂ 而外，几乎所有的气体都不溶于汞。但因汞有毒，没有十分必要时最好不用。

3. 气体的安全使用

安全使用气体，主要是防毒、防火及防爆。

CO, Cl₂, H₂S, SO₂, NH₃等气体都有毒。从环境卫生的要求来考虑，这些有毒气体在大气中不能超过某一允许的最高浓度，见表6。有的气体如H₂S, SO₂, Cl₂, NH₃等有特殊的气味，人们能够嗅出这种气体的最小浓度亦列入表内。

大气中有毒气体所能允许的最高浓度毫克/升 表6

气体名称	允许的最高含量	可嗅出的最低浓度
CO	0.03~0.05	无 嗅
H ₂ S	0.01~0.03	0.008
SO ₂	0.02	0.007
Cl ₂	0.001	0.0146
NH ₃	0.02	

使用这些有毒气体时，要严防泄漏。并要注意室内通风。含有这些气体的尾气不能直接排入大气。应该经过处理。例如，H₂S, Cl₂可以通过NaOH溶液吸收。无毒气体如CO₂, N₂等也不允许大量排入室内空气中，否则会使人缺氧甚至于会窒息。

可燃气体如H₂, H₂S, CO, 容易引起火灾。当空气中可燃气体含量达到某一浓度范围内时，如迂火苗即可引起爆炸。这个浓度上下限称为爆炸限。常见可燃气体的爆炸限如表4所示

在实验装置内（例如炉管中）要通入可燃气体之前必须将容器内的空气予先排出（用真空泵抽空或用N₂, Ar等惰性气体吹洗详见第8节）。在实验结束后的降温过程中，必须用惰性气体将高温炉管内的可燃气体驱

可燃气体在空气中的爆炸限, %体积

表4

气 体	爆 炸 范 围, % 体 积	
	下 限	上 限
H ₂	4.1	74.2
CO	12.5	74.2
H ₂ S	4.3	45.5
NH ₃	17.1	26.4
CH ₄	5.0	15.0
C ₂ H ₂	2.6	80.5
C ₆ H ₆	1.4	8.0
C ₂ H ₅ OH	3.5	19.0

由表可以看到，可燃气体的分子中O和H的含量越多（例如C₆H₆），其爆炸下限越低。

赶走，以免在降温时，炉管内变成负压吸入空气而引起爆炸。

液态气体的爆炸主要是钢瓶超装造成。例如氯气装入量规定为121公斤／升。这相当于60℃时液态氯的比重。若超装，就容易使钢瓶超压而爆炸。为防止钢瓶内气体超压，气瓶在贮存和运输过程中不应该受到曝晒，更不能靠近热源，还要防止激烈的振荡和碰撞。

氧气虽不可燃，但能助燃。氧气瓶附近不能放置易燃物质如油脂等。当然，可燃气体的钢瓶绝对不允许与氧气瓶混放在一起。

在使用瓶装气体时，要事先明确辨认气体的种类，并严格按照操作规程谨慎操作。在使用氢气前，为防止由于瓶子漏气而使室内氢气浓度达到爆炸限，须事先将室内通风数分钟，方可使用。氢气瓶应放在离建筑物较远的专用房屋中，不宜在实验室内存放。

在制备可燃气体时，也要远离明火或电热丝。

§ 3. 气体净化的基本方法

在气体净化技术中，主要用的方法有：吸收，吸附，化学催化和冷凝。

1. 吸收

吸收是将气体溶于吸收剂内，此时多半发生化学反应。吸收剂多为液体，也用固体。常见的吸收剂及其吸气反应如表 5 所示

气体吸收剂及吸收反应

表 5

被吸气体	吸 收 剂	吸 气 反 应
CO ₂	NaOH 或 KOH 水溶液 碱石灰或碱石棉	CO ₂ + 2KOH = K ₂ CO ₃ + H ₂ O CO ₂ + 2NaOH = Na ₂ CO ₃ + H ₂ O
SO ₂	KOH 水溶液 含KI的碘溶液	SO ₂ + 2KOH = K ₂ SO ₃ + H ₂ O SO ₂ + I ₂ + 2H ₂ O = H ₂ SO ₄ + 2HI
CO	氯化亚铜的氨性溶液	2CO + Cu ₂ Cl ₂ = Cu ₂ Cl ₂ · 2CO
O ₂	碱性焦性没食子酸 溶液 氯化亚铬溶液（注 1）	$\frac{1}{2}$ O ₂ + 2C ₆ H ₅ (OK) ₃ = (KO) ₃ C ₆ H ₅ - C ₆ H ₅ (OK) ₃ + H ₂ O O ₂ + 4CrCl ₂ + 4HCl = 4CrCl ₃ + 2H ₂ O
H ₂ S	KOH 溶液 含KI的碘溶液	H ₂ S + 2KOH = K ₂ S + 2H ₂ O H ₂ S + I ₂ = 2HI + S
Cl ₂	KOH 溶液 Kl 溶液	Cl ₂ + 2KOH = KCIO + KOI + H ₂ O Cl ₂ + 2Kl = 2KCl + I ₂
N ₂	Ca 或 Mg (600~700°C)	N ₂ + 3Ca = Ca ₃ N ₂ (注2)
H ₂	钯的胶状溶液	物理吸收

注 1. 吸氯主要是进行氧化还原反应，因此，常用的吸收剂还有硫酸氧钒 (VOSO₄) 的酸性溶液和二硫四氯酸钠 (Na₂S₂O₈) 的碱性溶液等

注 2. Ca₃N₂遇水即分解成 NH₃，故封闭液不用水。

液态吸收剂装于洗涤瓶内（见图3）固态吸收剂则安置在干燥塔或干燥管（见图4，图5）中。

选用吸收剂时应注意在吸收杂质时不要把待净化的气体也吸收了。例如，欲除去 CO_2 中微量的 H_2S 就不能采用 KOH 溶液作吸收剂，因为

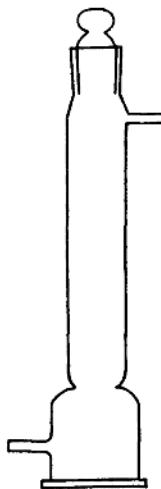


图4 干燥塔

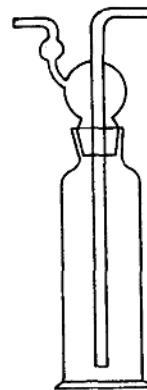


图3 洗涤瓶

KOH 不仅吸收 H_2S ，也会吸收 CO_2 ，只能采用含 KI 的碘溶液作吸收剂。

关于水蒸汽和氧的吸收剂，将在§ 4 中详细介绍。

2. 吸附

吸附是净化气体常用的方法之一。用多孔的固体作吸附剂来处理混合气体，可使其中一种或数种杂质被吸附在固体表面上，从而达到分离净化的目的。吸附作用主要是由于固体的表

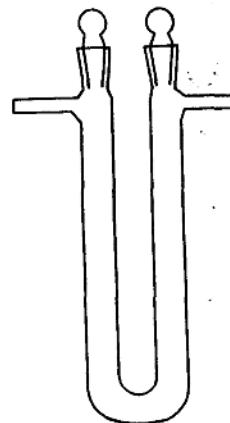


图5 干燥管

面力。固体的比表面越大，则其吸附量越大。所以，吸附剂必须是多孔的，具有巨大的内表面。常用吸附剂的比表面如表 6 所示。

在定温下，吸附达到平衡时，被吸气体在吸附剂上的吸附量与气相中

常用吸附剂的比表面

表 6

吸附剂	比 表 面, 米 ² /克
硅 胶	500
活 性 炭	-1000
13X(Na型)分子筛	1030
10X(0 ₂ 型)分子筛	1030
4A(Na型)分子筛	~800
5A(Ce型)分子筛	750~800

被吸气体的分压的关系曲线，称为吸附等温线（见图 6）。吸附等温线一般由实验得到。

在被吸气体的分压一定时，吸附量与温度的关系曲线，称为吸附等压线（见图 7）。吸附等压线亦由实验得到。由等压线可以看到：温度升高，吸附量下降。这表明吸附过程是放热的。

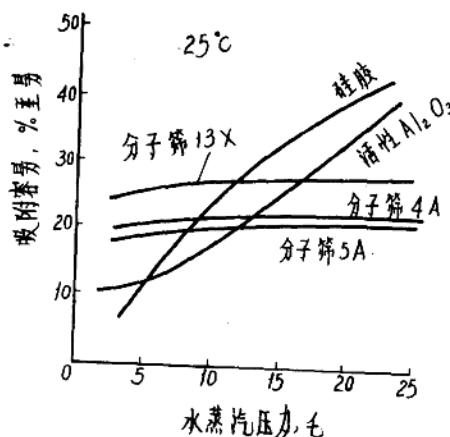


图 6 水的等温吸附线

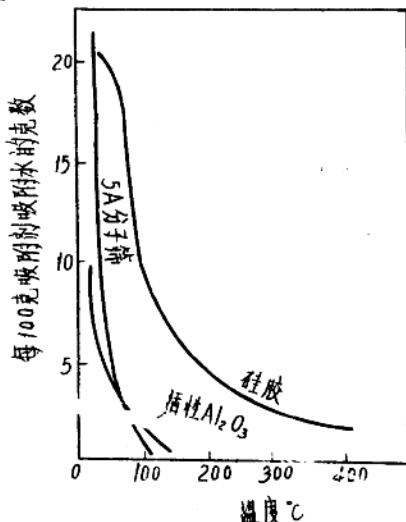


图7 水蒸汽的等压(10托)吸附线

吸附速率与下列四个因素有关。(1)被吸附气体向吸附剂表面的扩散速率(外部扩散);(2)被吸附气体和吸附剂孔道的相对大小;(3)吸附剂和被吸物质间的吸附力;(4)温度。

在一定的吸附体系(即吸附剂和被吸气体确定后)中,当温度一定时,吸附速率就取决于上述第(1)、(2)两个因素。孔径大小是影响内部扩散的。几种吸附剂的孔径尺寸由小到大的排列次序是:分子筛,硅胶,氧化铝,活性炭。一般说来,孔径较大,孔的深度越浅(这就要求吸附剂的颗粒应小些)有利于加速内部扩散。因此,为加速内部扩散和增大吸附表面积,吸附剂颗粒应小些,一般约为0.25~0.50毫米。过小则气体阻力增大。此外,气体速度也不宜过大,一般不大于60厘米/秒。因为当内部扩散成为吸附速率的控制因素时,再增大气流速度不但无益,反而需要加高吸附柱。

吸附剂表面吸满了被吸物质,不能再吸附,称为饱和。达到饱和后,吸附剂需要更换或再生。一般说来吸附有用于处理低浓度的被吸气体时较

为合理，同时也才显示出吸附过程的优越性——即能净化到液体吸收过程常不能达到的程度。再生的一般方法是加热法，减压法或吹气法。这些方法是基于提高吸附剂的温度和降低吸附上被吸物质的分压，以促进解吸。但是不同的吸附体系，其再生条件也不同，例如，分子筛脱水再生要在 500°C 左右，而硅胶只要在 $120\sim150^{\circ}\text{C}$ 即可。

3. 化学催化

借助于催化剂的作用，使气体中的杂质吸附在催化剂表面上并与气体中其它的组分发生化学反应，转化为无害的物质（因而可以允许留在气体中）或者转化为比原来存在的杂质更易于除去的物质（以便除去），这也是净化气体的一种方法。例如用铂石棉或 105 催化剂可使氢气中的微量氧转化为水蒸汽而除去。

在催化反应中，催化剂的作用是控制反应速率，或者使反应沿着特定的途径进行。气体净化过程涉及到的是非均相催化。其催化反应是在催化剂的表面上进行。反应物被吸附在催化剂表面上吸附能力特别高的局部地区，即所谓“活性中心”。很显然，增大催化剂的表面积可以提高反应速度。所以催化剂都是比表面较大的，因而也是一种良好的吸附剂。

绝大多数气体净化过程中所用的催化剂为金属或其盐类。通常将催化剂载在具有巨大表面积的惰性载体上。但也采用没有载体的催化剂。典型的载体有氧化铝、硅胶、硅藻土、石棉、活性炭、陶土和金属丝等。例如铂石棉就是以石棉为载体。

催化剂在使用中会失去活性或被损坏，因而丧失其催化能力，必须更换或再生。催化剂损坏可能有物理原因或化学原因。物理损坏多由于机械摩擦、过热或烧结所造成。化学损坏主要是催化剂和气体中杂质产生化学反应生成稳定的产物的结果。在这两种情况下，催化剂表面上“活性中心”数目就减少，催化剂活性降低。这种失活现象，称为催化剂中毒。例如，硫化物和砷化物可使钯石棉中毒，故在使用钯石棉前须将它们除去。

对催化剂的要求是：具有一定的活性和抗中毒能力以及有足够的机械强度。此外，还应考虑催化剂的形状和尺寸，以使气流通过催化剂床层的压力降不致过大。

要在催化剂上进行反应，需要一定的活化能，这就要求保证有适当的温度。例如，活性铜要在 270°C 左右才能将 H_2 中微量的氧转化为 H_2O ；钯石棉（或铂石棉）需在 400°C 左右才能使 H_2 中的微量氧转化为 H_2O ；而 105 催化剂在室温下即可达到上述目的。

4. 冷凝

通过深度冷却可以使气体中某些易冷凝的杂质冷凝而除去。例如 H_2 ， Ar ， N_2 中的微量水蒸汽就可以通过冷凝而除去，显然，杂质除去的完全程度与冷凝温度有关。冷凝温度越低，则被冷凝杂质的蒸汽压越低，残留在气体中的杂质就越少。例如冷却到 -22°C 时，气体中残留的水蒸汽分压最低可降到 0.64 mmHg ，相当于该温度下冰的蒸汽压。如果要使气体中水蒸汽分压降到 $5 \times 10^{-4} \text{ mmHg}$ 柱以下，就必须冷却到 -80°C ，这相当于干冰的温度。

常用的冷冻剂是冰和某些盐类的混合物。将压碎的冰（或雪）与这些盐类混合时，由于这些盐类溶于水时要吸收大量的热而使混合物温度下降，按照一定的比例（见表 7）配制，可使混合物温度下降到其低共熔温度。

冷冻混合物 表 7

冷冻混合物	混合比（重量）	可达最低温度， $^{\circ}\text{C}$
冰 + KCl	100:30	-11
冰 + NH_4Cl	100:25	-15
冰 + NaCl	100:33	-22
冰 + KNO_3	100:9	-28
冰 + $\text{CaCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	100:150	-49