

809415

6722



明 绍 福 编著
黑龙江科学技术出版社

化学计量

化 学 计 量

明 绍 福 编 著

黑 龙 江 科 学 技 术 出 版 社

一 九 八 七 年 哈 尔 滨

责任编辑 刘秉谦
封皮设计: 贾立群

化 学 计 量

明 绍 福 编 著

黑龙江科学技术出版社出版

(哈尔滨市南岗区建设街35号)

哈尔滨市力丰印刷厂印刷

787×1092毫米 32开本 12.5印张 3 插页 250千字

1987年1月第1版 1987年1月第1次印刷

册数: 10,000册

书号: 13217·176 定价: 2.75元

前 言

近年来，化学计量在我国国民经济、国防和科技各部门的应用日益广泛。化学计量无论在理论研究和应用方面，还是在有关仪器的制造方面都取得了十分可喜的成果。所以，我感到有必要编写一本有关化学计量的书，希望能在教学、科研和生产方面起一点作用。

本书内容基本上是按照国家计量总局颁布的计量技术考核纲要《化学计量》编写的。书中介绍了各种酸度计、粘度计、量热计、光电比色计、分光光度计、密度计、比重计等计量仪器的工作原理、量值传递、使用及维修方法。在编写过程中，力求语言通俗易懂，内容深入浅出，理论联系生产和科研实际。

本书适用于省市、自治区计量局及各地（市）计量部门的化学计量工程师、检定员、计量管理人员、科学研究人员和厂矿企业的化学计量工作者；也可供化学、化工、精密仪器等专业的师生参考。

限于作者水平，加之时间仓促，书中错误与不妥之处在所难免，请读者予以批评指正。

编 著 者

一九八六年五月

目 录

第一章 酸度计量	(1)
第一节 基础知识	(1)
一、水的电离平衡和水的离子积	(1)
二、溶液的PH值	(2)
三、溶液的酸度与总酸度	(4)
四、原电池、电极电位	(4)
五、标准氢电极和标准电极电势	(7)
第二节 酸度(PH值)的测定原理与标度	(11)
一、比色法测定酸度的原理	(11)
二、电势分析法测定溶液的(PH值)酸度	(12)
三、PH的实用定义	(14)
四、PH的标度	(17)
第三节 标准缓冲溶液	(20)
一、缓冲溶液	(21)
二、标准缓冲溶液的性质	(21)
第四节 PH测量电极	(23)
一、玻璃电极	(23)
二、甘汞电极	(34)
三、银—氯化银电极	(39)
四、65—1复合电极	(39)
五、不同型号电极换用问题	(40)
六、电势分析法测定溶液PH值的导电机理	(41)

第五节 酸度计结构原理	(42)
一、电子管的整流和放大作用	(42)
二、酸度计的种类	(46)
三、酸度计的结构特点和要求	(47)
四、25型酸度计结构原理	(53)
五、29型酸度计结构原理	(62)
六、PHS—29A型酸度计	(64)
七、PHS—73型精密酸度计	(67)
八、PHS—2型精密酸度计	(73)
第六节 酸度计的使用、校验和维护	(75)
一、25型酸度计的使用	(75)
二、酸度计的校验	(78)
三、酸度计的维护	(79)
四、酸度计的故障	(80)
第七节 PHS—3型酸度计	(82)
一、仪器的用途	(82)
二、仪器的技术特性	(82)
三、仪器的工作原理	(83)
四、仪器的使用方法	(86)
五、仪器复校	(89)
六、仪器的维护	(90)
七、PHS—3型酸度计原理图	(92)
第二章 粘度计量	(97)
第一节 粘度计量的理论基础	(97)
一、流体的粘度	(97)
二、流速与流量	(102)
三、流体在导管中的流动类型及速度分布	(104)

四、流体运动的连续性方程式·····	(106)
五、流体的粘度和温度、压力的关系·····	(107)
六、流体动力学基本方程式·····	(109)
第二节 细管法测定粘度的误差·····	(118)
一、毛细管非直线性所引起的误差·····	(118)
二、压缩性流体在细管中流动的情况·····	(121)
三、流体在细管壁的滑动所引起的误差·····	(122)
四、流体在细管入口处的流动所引起的误差	
——动能补正和末端补正·····	(124)
第三节 粘度的测定·····	(128)
一、按仪器结构原理分类·····	(128)
二、按测量方法分类·····	(129)
第四节 毛细管粘度计的粘度测定·····	(130)
一、毛细管粘度计的构造和使用方法·····	(130)
二、毛细管粘度计的校正·····	(135)
三、毛细管粘度的测定方法·····	(139)
四、毛细管粘度计的误差和修正·····	(141)
第五节 细管式连续粘度计的粘度测定·····	(147)
第六节 落体法的粘度测定·····	(150)
一、落体粘度计的粘度测定原理·····	(150)
二、落体粘度计球的直径和粘度测定范围·····	(153)
三、落体粘度计末端速度·····	(154)
四、落球粘度计管壁的影响·····	(157)
五、落球粘度计球和圆管的选择·····	(159)
六、落球粘度计的测定方法·····	(162)
第七节 滚动落球粘度计的粘度测定·····	(163)
一、滚动落球粘度计测定原理·····	(165)

二、滚动落球粘度计构造和测定方法·····	(169)
三、滚动落球粘度计检定设备及材料·····	(172)
四、滚动落球粘度计技术要求、检定方法·····	(174)
五、检定结果的处理·····	(177)
第八节 旋转法的粘度测定·····	(179)
一、旋转圆筒粘度计的粘度测定原理·····	(179)
二、层流和雷诺数的关系·····	(181)
三、底面的影响·····	(184)
第九节 同轴双重圆筒旋转粘度计的粘度测定·····	(187)
一、同轴双重圆筒旋转粘度计的构造·····	(187)
二、测定方法·····	(190)
三、误差的原因·····	(191)
第十节 单一圆筒旋转粘度计的粘度测定·····	(192)
一、测定原理·····	(192)
二、测定方法·····	(195)
第十一节 用旋转圆筒粘度计作非牛顿粘度测定·····	(196)
第十二节 旋转圆板粘度计的粘度测定·····	(202)
第三章 热量计量·····	(206)
第一节 热量计暨基本概念及原理·····	(206)
一、基本概念·····	(206)
二、基本原理·····	(208)
三、热力学第一定律·····	(215)
四、化学反应热效应·····	(218)
第二节 热量计量的方法·····	(228)
一、热量计量的实验测定·····	(228)
第四章 比色计量分析法·····	(256)
第一节 比色分析法的理论基础·····	(256)

一、郎白——贝尔定律	(256)
二、光的选择吸收	(258)
第二节 各种应用的比色分析方法	(263)
一、目视比色法	(263)
二、光电比色法	(266)
第三节 显色剂和显色条件	(282)
一、无机显色剂	(283)
二、有机显色剂	(284)
三、显色条件	(288)
第四节 比色分析法的应用	(291)
一、干扰的消除	(291)
二、空白溶液	(293)
三、工作曲线	(297)
四、应用示例	(301)
第五章 密度、比重计量	(307)
第一节 密度和比重单位	(307)
一、密度	(307)
二、比重	(307)
第二节 水、水银和空气密度	(308)
一、水的密度	(309)
二、水银的密度	(309)
三、空气的密度	(310)
第三节 固体密度、比重的测定	(312)
一、用天平测定	(312)
二、用直读比重仪测定	(315)
三、用固体比重天平测定	(316)
四、利用两种液体的浮力进行测定	(317)

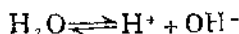
五、用比重瓶法测定·····	(319)
六、用勒夏德利比重瓶测定·····	(320)
七、用射线法测定·····	(321)
第四节 液体密度、比重的测定·····	(323)
一、用比重瓶法测定·····	(323)
二、用比重天平测定·····	(329)
三、用韦斯特法尔比重天平测定·····	(332)
四、浮计·····	(333)
五、稠液比重计·····	(382)
六、硫酸比重计·····	(386)
七、振动法·····	(388)
第五节 气体密度、比重的测定·····	(391)
一、比重瓶法·····	(391)
二、气体天平·····	(392)
三、勒克斯式气体天平·····	(392)
四、气柱秤·····	(393)

第一章 酸度计量

第一节 基础知识

一、水的电离平衡和水的离子积

用精密仪器测定纯水，发现它有微弱的导电性，这说明水是一种很弱的电解质。它能电离出 H^+ 和 OH^- 离子，其形式如下：



水的电离平衡常数

$$K = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]}$$

实验测得水的电离常数在25℃时为 $K = 1.8 \times 10^{-16}$ ，由于水只能微弱地电离，所以式中水的浓度近似等于一升水的摩尔数，即：

$$[H_2O] = 1000 \text{ 克/升} \div 18.02 \text{ 克/摩} = 55.6 \text{ 摩/升}$$

把 $[H_2O]$ 看作一个常数，上式可写成

$$[H^+][OH^-] = K[H_2O] = K_w = 1.8 \times 10^{-16} \times 55.6 = 1.0 \times 10^{-14}$$

则 $[H^+][OH^-] = K_w = 1.0 \times 10^{-14}$

在纯水中 $[H^+] = [OH^-]$ ，两者乘积是一个常数。如在纯水中加入某种酸或碱，形成稀溶液，则可使电离平衡发生移动，从而改变了 $[H^+]$ 和 $[OH^-]$ 的相对大小， $[H^+]$ 与 $[OH^-]$

不相等，根据平衡移动的原理，水的电离常数不随浓度改变而变化，同时，由于是稀溶液， $K[\text{H}_2\text{O}] = K_w$ 仍可认为不变。也就是说在稀溶液中 $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ 。称 K_w 为水的离子积常数，它在 25°C 时为 1.0×10^{-14} 。

K_w 不随离子浓度的变化而变化，但随温度的改变比较明显。见表(1—1)，在一般常温下水的离子积都看作 1.0×10^{-14} ，在水溶液中，知道了 H^+ 离子的浓度，就可以根据水的离子积常数求出 OH^- 离子的浓度；或者已知 OH^- 离子的浓度，可求出 H^+ 离子的浓度。

表 1—1 不同温度下水的离子积常数

温 度 $^\circ\text{C}$	K_w	温 度 $^\circ\text{C}$	K_w
0	1.138×10^{-15}	40	2.917×10^{-14}
10	2.917×10^{-15}	50	5.470×10^{-14}
20	6.808×10^{-15}	90	3.802×10^{-13}
25	1.009×10^{-14}	100	5.495×10^{-13}

二、溶液的PH值

我们知道溶液的酸碱性反映了溶液中 H^+ 离子浓度和 OH^- 离子浓度，在水溶液中由于存在水的电离平衡，因此，水溶液中既有 H^+ 离子也有 OH^- 离子。在酸性溶液中既有 H^+ 离子也有 OH^- 离子。只是它们的相对浓度不同而已。

常温时， $K_w = 1.0 \times 10^{-14}$ 。所以，

中性溶液： $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{M}$ ，

酸性溶液： $[\text{H}^+] > [\text{OH}^-]$ ， $[\text{H}^+] > 10^{-7} \text{M}$ ，

碱性溶液： $[\text{H}^+] < [\text{OH}^-]$ ， $[\text{H}^+] < 10^{-7} \text{M}$ 。

水溶液中 $[\text{H}^+]$ 与 $[\text{OH}^-]$ 的相互关系，反映了溶液的酸碱

性,酸的水溶液显酸性是因为 $[H^+] > [OH^-]$, $[H^+]$ 成为决定溶液显酸性的矛盾的主要方面;碱溶液显碱性是因为 $[OH^-] > [H^+]$, $[OH^-]$ 成为溶液显碱性的矛盾主要方面, H^+ 和 OH^- 离子虽然对立但又相互联系、统一。

实际应用中常用 H^+ 离子浓度的负对数—PH值来表示溶液的酸碱性。

即 $PH = -\lg[H^+]$

PH值与溶液酸碱性之间的关系可表示如下图:

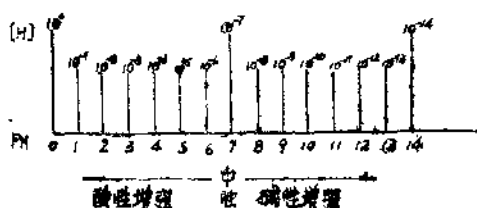


图1—1 PH值与酸碱性关系

与PH值对应的还有POH值。

$$POH = -\lg[OH^-]$$

在水溶液中 $[H^+][OH^-] = 1.0 \times 10^{-14}$

$$-\lg[H^+] - \lg[OH^-] = 14$$

$$PH + POH = 14$$

PH值越小,酸性越强,碱性越弱。

PH值只适用于 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 为1摩/升以下的溶液,如果 $[H^+] > 1M$ 则 $PH < 0$,如果 $[OH^-] > 1M$ 则 $PH > 14$,在这种情况下可直接用 $[H^+]$ 或 $[OH^-]$ 来表示溶液的酸碱性而不再用PH值表示。

对于强酸或强碱,因为它们全部电离,可以先求出 H^+ 或

子的浓度，再求出PH或POH值。

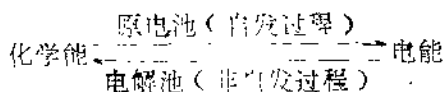
三、溶液的酸度与总酸度

溶液的酸度决定于溶液中氢离子活度的大小，而总酸值则表示溶液中已离解和未离解的酸分子的总浓度。

四、原电池、电极电位

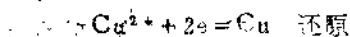
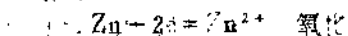
(一) 原电池

经常遇到电化学反应分为两类？一类是在电解质溶液中通入直流电，供给足够的能量，使两个电极分别发生氧化还原反应，这个过程叫电解，进行电解的容器叫电解池。在电解池内电能转换为化学能，体系自由焓增加，是非自发性的过程。另一类是在氧化剂和还原剂不直接接触情况下，采用一个特定的装置——原电池，使之发生氧化还原反应，并产生电流，在原电池中化学能转变为电能，通过反应，体系自由焓降低，是一个自发过程。



将Zn放进CuSO₄溶液中，它就要发生氧化还原反应 $\text{Zn} + \text{Cu}^{2+} = \text{Zn}^{2+} + \text{Cu}$ 。此时化学能的转换为热 ($\Delta H = 217.6$ 千焦) 并不做功，我们已经知道发生氧化还原反应时，在Zn和Cu²⁺离子之间有电子转移，能否用来直接产生电功呢？

如果通过一个特殊的装置，使锌的氧化和Cu²⁺离子的还原，即：



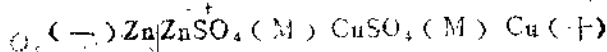
同时分别在两个区域进行，锌失去电子，通过金属导线定向地转给Cu²⁺离子，这样，我们就能得到电流，而且氧化还

原应释放出的化学能就转变为电能。这种使化学能转变成电能的装置称为原电池（或称化学电池）。

铜、锌原电池又叫丹聂尔电池。

在甲烧杯与乙烧杯中，分别放入锌片与锌盐（如 ZnSO_4 ）溶液和铜片与铜盐（如 CuSO_4 ）溶液，两个烧杯中的溶液用一个倒置的U形管连结起来，管中装满用饱和KCl溶液和琼胶作成的胶冻，此即为盐桥，这时如果用一个灵敏电流计将两片金属串联起来，将观察到如下现象：电流计指针向铜片方向偏转，Zn片开始溶解而Cu片上有Cu沉积上去，取去盐桥，电流中断。

这些现象说明在原电池装置中有电流产生，电流的方向是从铜片指向锌片，而电子流动的方向刚好相反，是由锌向铜，锌是负极，铜是正极。



其中“|”表示两组间的接界，“||”表示两溶液间用盐桥联接，（一）（十）表示负极与正极，一般书写通常把负极写在左边，正极写在右边。（M）表示溶液的摩尔浓度。

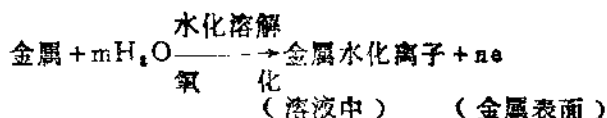
由（二）电极电位

1. 电极电位的产生

我们用能斯特（W. Nerst）理论为基础，从金属在它本身的盐溶液里的情况为例，来讨论金属电极电位的产生。

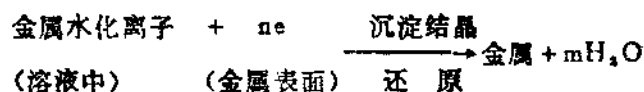
根据极性共价键理论，金属是由金属正离子（还有中性原子）与自由电子组成，而溶剂水是极性较大的极性分子，当金属放入它的盐溶液中，金属与水分子相互间就会发生作用，因水分子极性大，它的负极与金属表面的正离子相吸引，而使之水化，相应地减弱了金属离子与晶格上其它离子间的

键力，甚至可使金属离开金属表面而溶解到附近的水层之中，这就是金属水化溶解的过程，可由下式表示：



而这里水化溶解的实质，就是金属离子的电子留在金属表面而本身成为水化离子过程，即失去电子的氧化过程。显然，在溶剂水固定的情况下，金属越活泼，失去电子的这一趋势越大。金属放出的水化能越大（即 ΔH 水化越负），也有利于水化溶解过程的进行。

另一方面，溶液中的金属离子有从溶液中到金属表面得到电子而沉淀结晶的趋势。显然在金属固定的前提下，其离子浓度越大，这种趋势也越大，可以用下式表示：



而这里，沉淀结晶的实质，就是金属离子得到电子还原的过程。

上述两个过程是同时进行的可逆反应，金属由于水化溶解其正离子进入溶液，使金属表面带负电，溶液带正电，由于静电吸引，进入水中的正离子大部分聚集在金属电极表面附近运动，这样，在两相界面上形成电极带负电，水相带正电的双电层，而产生一定的电位差。由于金属表面带负电，它使金属表面的正离子变得稳定而不易溶解；而溶液带正电，对金属离子有排斥作用，也妨碍金属离子从金属表面继续向溶液转移，因而金属水化溶解的速度逐渐减小，随着金属离子溶入水中的浓度增加，金属离子沉淀结晶过程的速度有所增大，当水化溶解与沉淀结晶的速度相等时，就可达到动态

平衡。此外，金属表面与溶液两相间形成的电位差是一个定值，它就是此温度下该金属在该浓度的盐水溶液中的电极电位，即金属与溶液中本身离子达到氧化还原平衡时的电位差，又称为平衡电位。以后遇到电极电位这一概念，除特殊说明外都指平衡电位而言，用符号 φ 表示。

2、电极电位的测求

到目前为止，无法测得金属与它盐溶液之间所形成的电位差的大小。也就是对电极电位的绝对值尚无法测求。因为测定单个电极的电位时，总需要插入另一个导体到溶液中去，这样便构成了另一个电极，测得的仍是两个电极的电位差。然而我们如果能选择一个合适的电极作为比较标准，在给定的条件下，人为规定其电位值为零（标准氢电极）或某一数值（参比电极），将它和欲测的电极构成原电池，测出该电池的电动势，根据公式：

$$E = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}}$$

（ E 为电池的电动势，永为正值），被测的电极可能为正极。也可能为负极，它与选择的标准电极的电位相比较就可以测得欲测的电极的电位值。这样测得的电极电位值虽为相对值，但它是一个十分重要的数据。

五、标准氢电极和标准电极电势

现在国际上采用的标准电极是标准氢电极。其结构是：把镀铂的铂片（用电镀法在铂片的表面上镀一层铂黑）插入含有氢离子浓度为1M的溶液中，并不断用1大气压的干燥氢气冲打到铂片上，使铂黑电极吸附氢气达到饱和，此即为标准氢电极。如图1—2所示，为标准电极的一种形式。在氢电极上所进行的反应为：

