

高等学校交流讲义

化学工艺实验

南开大学化学系邱陵编

高等教育出版社

化 学 工 艺 实 验

南开大学化学系邱陵編

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

商務印書館上海廠印刷 新華書店總經售

統一書號 15010·133 開本 850×1168 1/32 印張 4 字數 9

一九五六年十月上海第一版

一九五六年十月上海第一次印刷

印數 1—5,500

定價(10) 洋 0.60

〔內部發行〕

7247

高等学校交流讲义說明

高等学校交流讲义,是各校比較成熟的自編讲义,主要在供教学参考,以提高講課、实验和实习的質量。它的出版過程,是各校向高等教育部推荐編寫得較好的讲义,交有关出版社出版,新華書店内部發行的。交流讲义的内容,因限於編者的水平和出版社的編輯力量,可能还存在某些缺点或錯誤。为了進一步提高讲义的質量,从而遴选其中比較优秀的作为試用教科書或教学参考書出版,欢迎使用讲义的学校和讀者多多提出补充修正的意見(按讲义內讀者意見表填寫),直接寄給出版社,以备修訂时参考。

中華人民共和國高等教育部

本講義中包括有仪表、工業分析及典型工業實驗等三部分的實驗共 13 个。在某些實驗之后还附有附錄,可供學生更深入一步研究之用。本講義可供高等学校化学系進行化学工藝實驗时参考之用。

目 錄

編者說明	4
實驗一. 热电偶的制备和校正	5
實驗二. 光学高温計的測量和校正	27
實驗三. 第一部分 用光电比色計測定溶液的色度及濁度	38
第二部分 用 pH 計測定溶液的酸度	44
實驗四. 第一部分 湿式流量計的校正	49
第二部分 銳孔流速計的校正	51
實驗五. 第一部分 奧氏气体分析器分析煤气成分	56
第二部分 用气体連續自动分析記錄器分析煤气中的二氧化碳	58
實驗六. 水的工業分析	68
實驗七. 石油制品的工業分析	73
實驗八. 固体燃料的分析	81
實驗九. 銅及其合金在高温时的腐蝕速度的測定	88
實驗十. 气体發热值的測定	92
實驗十一. 氯化鈉水溶液的电解(二次做完)	98
實驗十二. 石油產品的高温热解(二次做完)	112
實驗十三. 二氧化硫的接触轉化	120

編者說明

1. 實驗內容完全根据苏联教学大綱的要求。其中一大部分取材自柯貝列夫的化学工藝實驗指南，尽量使具有典型的性質。

2. 實驗一至五的各項仪表，都是大綱中所明确要求的，但某些仪表如比色計 pH 計在某些專門化中要詳細學習的，則可略去。在这一部分實驗中，編者認為自动控制、測量、記錄的各項仪表还嫌太少，但目前限于各种条件，只能如此。

3. 工業分析一部分的內容較為簡略，只取最重要的几种項目，因这种操作技術較為簡單，在这方面化費过多的時間，是不值得的。

4. 典型的工業實驗，只取了三个有代表性的：电化学的（食鹽电解），異相接触轉化（ SO_2 的轉化），高温裂化（石油热解）。如果再加上相律的应用（工業或天然鹽类），則就相当全面了。很遺憾的是高压的工業實驗，以限于設備，尚未加入進去，有待努力。

5. 實驗內容在照顧地区性方面是不够的。可考慮具体情况加以增删。关于內容的三个部分份量的选取，可根据高教部修訂的實驗教学大綱。

6. 附錄不是学生必修的，如果学生对該實驗有特別的更高的需要或兴趣，則可参考附錄，以得到較完整的概念。在講義中不可能敘述我們建立这些實驗的經驗細節，否則会使材料更加龐雜。

7. 根据我們的經驗，每学期做 13 次實驗，將其余的時間留給学生作报告、准备實驗等之用，較為合適。

8. 講義只作参考用，編者限于水平，缺点、錯誤是不勝例举，欢迎同志們的批評指正。

实验一 热电偶的制备和校正

1. 绪 论

用热电偶來測量溫度是以利用热电現象為基礎的。

把二個不同金屬導體的二端熔接，並在一端加熱，就會在這一系統中產生一定的電動勢 (Э. П. С)。這種由兩種不同金屬所組成的系統，叫做热电對或热电偶。

為了測量此電動勢的量，把热电偶和測量儀器 (毫伏特計或電位計) 用導線串聯地相接，就形成了热电高溫計。這樣的高溫計廣泛應用在工業上和實驗室中以測量溫度，特別是測量在 200—1600°C 範圍內的溫度。

热电高溫計的原理表示在圖 1 中。電極 A 和 B 的連接點叫做热电偶的工作點或熱接點 (點 1)，而热电偶的自由端和導線相接之點 (2 和 3)，叫做冷接點。

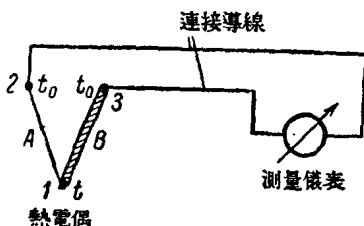


圖 1. 热电高溫計原理圖。

如果將冷接點的溫度保持一定，那末热电偶的電動勢將決定於工作點的溫度 t 。

為了用热电偶測定溫度，可把它的工作點放入所測的介質中，再測量所發生的热電動勢的大小。如果热电偶的電動勢和熱接點的溫度之間的关系是已知的，那末根據求得的電動勢的量，可以很容易地定出這個介質的溫度。

最常用的热电偶有下列幾種：

- 1) 鉑-鉑銻^①(測量 1300°C 或 1600°C 以下的溫度);
- 2) 鎳鉻-鎳鋁(測量 900°C 或 1100°C 以下的溫度);
- 3) 鎳鉻-康銅(測量 600°C 或 800°C 以下的溫度)。

热电偶的热电势很小(在 100°C 时, 电动势从 0.6—7 毫伏特), 此电动势可用毫伏特計或电位計來測量。

前一种測量方法(用毫伏特計)不準確, 因为当測量时, 电流在整个热电高温計中通过, 因而在热电偶所產生的电能中, 有一部分消耗在克服連接線和热电偶間及毫伏計間的电阻上。

因此, 用毫伏特計測得的热电势的量, 常小于热电偶產生的热电势。

此外, 由热电偶和毫伏特計組成的热电偶高温計誤差的原因是: (1) 自由接头溫度的改变, (2) 在毫伏計中須引入溫度系数, (3) 当周圍介質溫度改变时, 热电偶和电阻線电阻的改变。

关于自由接头溫度改变的影响, 可用补偿線消去, 參見附錄一、§ 7。

精密測定电动势的仪器叫电位計, 它可以測出热电偶的**真正**电动势。

电位計的結構和原理, 不在本實驗的討論範圍內。

用电位計和用伏特計來測量电动势相比, 主要的优点有:

1) 外部的电阻(串联導線和热电偶)的改变, 不影响測量的准备度, 且仪器的溫度系数也不影响它。因为用电位計測量热电势的时候, 热电偶部分沒有电流通过。

2) 电位計具有較高的測量灵敏度和准确度。

2. 实验目的

① 合金的組成: 鉑銻——90% 鉑+10% 銻; 鎳鉻——90% Ni+10% Cr; 鎳鋁——95% Ni+5% (Al, Si, Mg); 鎳銅——56% Cu+44% Ni。

实验室型热电偶的制备、温度校正装置的连接、用标准的热电偶校正所制得的热电偶。

3. 实验进行的方法

将打算用来制备热电偶的金属丝，慢慢用钳子弄直，并用金钢砂纸擦净末端。热电偶的工作端系用熔接法制得。把二个热电极放在一起，用钳子扭卷二三圈。在二个电极上都带上磁管（约15—20厘米）。

熔接的热源系用炭精棒的电弧灯（图2）。

把二根石墨棒固定在夹架上作为二极。夹架和电极要绝缘。电极电压用变压器调节。电极间的距离应大于熔接点的粗细。当电压调节到使电流计A上的电流为7—8安培时（视石墨棒性能而定），电极间就发生弧光，这时就可进行工作。

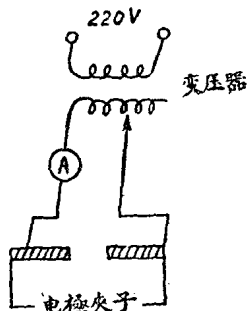


图2. 炭精棒的电弧灯。

如果没有这样的电弧灯，可用电焊器或适当的喷灯代替。

熔接时实验者最好站在橡皮垫或绝缘布上进行。为了保护眼睛要戴上工业护目镜。熔接时，应该把手持在绝缘管上，避免用手直接接触电极或热电偶本身。实验应该在教师直接的指导下进行以免发生意外。

将熔接端放入电弧中，加热到灼热的暗红色，接着迅速地将其插入硼砂中。拿出后再将它移近电弧的火焰，使硼砂熔化到玻璃状态，然后，小心地把熔化的电极伸入到电弧中（不要接触炭电极！）。

迅速地把发红的末端浸入水中。由于温度的剧烈改变，生成的熔渣就很易移去。

把制得的热电偶和导线连接后就可进行校正。

热电偶校正的准备

仅当有工作曲线、仪表或测量热电偶电动势的相当的刻有格度的仪器时，才能用热电偶来测量温度。

热电偶的校正有二种方法：

1) 按固定的熔点来校正，需要利用非常纯的金属或盐以及特殊构造的电灯和坩埚，以保护金属的氧化。这一方法只在精密的校正工作中才适用；

2) 按照标准热电偶来校正。按照标准热电偶校正的方法，理论上十分简单。将标准的和欲校正的热电偶的工作点加热到同一的温度，同时测量它们的电动势，按照标准热电偶的热电势决定所测空间的温度。在各种不同温度下，求得一系列的数据。利用这些数据构成校正曲线。

校正热电偶时必须遵守下列条件：

- 1) 将工作点加热到固定不变的、并可精密测定的温度；
- 2) 保持自由端的温度一定；
- 3) 精密测定热电偶的热电势。

把标准的和所须校正的热电偶接头放在管形炉的中心部加热，炉的二个出气口用石棉塞盖好，为使二个工作点受热均匀，最

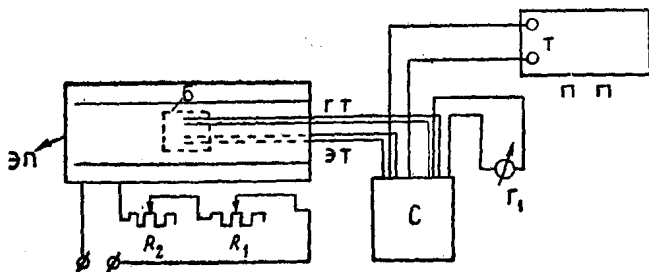


圖 3. 热电偶校正圖。

好把它们插入一个带孔的铜柱中。

圖 3 中, $\mathcal{A}\Pi$ 是管形爐, ΓT 和 $\mathcal{A}T$ 是待校正热电偶和鉑-鉑銻标准热电偶, B 是銅柱。二个热电偶的連接端都放入盛冰的恆溫器 C 中(最好是把接头先放入盛有变压器油的容器中, 然后再置入恆溫器中)。标准热电偶和电位計 $\Pi\Pi\Pi$ 相接, 待校正的热电偶与一毫伏特計 T_1 串联。

在校正热电偶时, 先要了解电位計的裝置和測量技術。这一部分工作, 在实验时由教师指導進行。

热电偶的校正

把仪器的各部分按圖所示裝置完畢后, 就可進行測量。

連上电爐的电源, 引入控制电阻, 使爐中溫度逐漸上升。当标准热电偶到达約 0.5 毫伏的热电势时, 就由电位計上進行首次的測量, 并讀出毫伏計上的格数。

逐漸移去控制电阻, 溫度慢慢上升, 每当上升約 0.5 毫伏时就進行一次測量, 一共求得 10 組数据。

根据标准热电偶的工作曲線, 可以由測得的各电动势求得相对应点的溫度。由这些溫度和毫伏計讀数, 就可構成所校正的热电偶的工作曲線。

如果实验条件不可能保持自由端的溫度, 在測量标准热电偶的溫度时, 必需加上自由端溫度的校正:

$$E_{t, t_0} = E_{t, t_0'} \pm E_{t_0', t_0}$$

此处 t_0 —校正时自由接端的溫度;

t_0' —測量时自由接端的溫度;

t —热电偶工作点的实际溫度;

E_{t, t_0} —測量时得到的热电偶的实际电动势;

E_{t_0', t_0} —当工作点的溫度等于 t_0' 而自由端的溫度为 t_0 时的热电

偶的电动势(此量可以用校正曲線或表查出);

E_{t, t_0} —热电偶校正的电动势,当 $t'_0 > t_0$ 时取正号,当 $t'_0 < t_0$ 时取負号。

我們采用冰恆溫器,自由端的溫度是一定的,所以不需校正,僅作日后工作之参考。

实验报告应包括:校正热电偶的裝置圖,得到的数据,制得的热电偶校正工作曲線。

参 考 書 目

1. В. П. Преображенский, “热工測量和仪器”, Госэнергоиздат, 1946。
2. В. А. Никитин, “石油工業中的控制測量仪器”, Гостоптехиздат, 1948。
3. А. Н. Тогдос и др., “工業上溫度測量的方法”, Мегаллургиядат。

实 驗 一 附 錄

1. 緒 論

在电表上連上热电偶而組成的高溫計,叫做热电高溫計。

热电高溫計廣泛應用來測量範圍从 100°C 到 1000°C 的溫度。在个别情況下,可用來測量更高的溫度。热电高溫計各項特性是:足够高的准确度;可以用开关將数个热电偶連到一个电表上,以集中控制数处的溫度;可以自动記錄所測量的溫度;可以將測量仪器(自动电位計)校正到任意的許可的範圍內。

2. 热电偶的物理的理論根据

用热电偶測量溫度的方法是根据于 See Bek 所發現的热电現

象。这一现象的利用来测量温度，是以在两种不同金属所组成的线路中产生的热电势与其接合点的温度之间存在着一定的关系为基础的，如果取由两种不同金属线 A 和 B (如铜和铂) 所组成的线路 (图 1)，那末当加热接头 1 时，线路中就出现电流。它在较热的接头 1 处，是从铂 B 流向铜 A ，而在冷接头处是从铜流到铂。当加热 2 时，就得到相反的结果。这样的电流叫做热电流，而这样的仪器叫做热电偶或热电对。这种电动势，即在不同的温度下，接合处所生的不同电位差，叫做热电势。

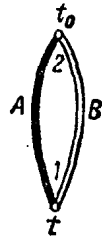


图 4. 二条金属线的热电线路。

为了了解热电势发生的原理，需要应用电子理论。根据在金属中有自由电子存在的观念，在不同的金属中，自由电子的密度是不同的。因此，可以把电子看作是自由的气体，充满在金属的分子空间，而能产生不同的压力。由于这一原因，在两种不同金属相接触之处，即在接头 1 上，有更多数目的电子从 A 扩散到 B 。所以金属 A 上将带正电荷，而 B 则带负电荷。这时在接触处增加的偶电极(dipole)将要阻止这种扩散。在这种影响下，当电子迁移速度和其逆向迁移速度相等时，便得到一定的偶电极，而到达了动平衡的状态。在这种状态下，金属 A 和 B 间发生了一定的电位差。因为，电子气的压力也决定于导线连接处的温度，那末，发生在接头 1 和 2 的电动势是不同的。

除此之外，热电势也可发生在闭合的同质导线中，只要导线上存在有温度差的话。因为在每一同质的导线中，它的二端若有不同的温度，就会出现电位差。

考虑这两种决定图 1 线路中热电势 $E_{AB}(t, t_0)$ 的因素，可以写出下式：

$$E_{AB}(t, t_0) = e_{AB}(t) + e_{BA}(t_0) \quad (1)$$

在方程式(1)中采用的符号如下： e 表示由二种因素决定的总的电动势。即是發生在導線接触处的电动势及由導線 A 和 B 二端的温度差所引起的电动势之和。其右下标 AB 表示導線之間發生的总的电动势。同时，下标字母的次序表示該电动势是从哪根導線到哪根導線的。顯然，若改变下标字母的次序，必須改变 e 前面的正負号。

由方程式(1)，可以寫成下面的式子

$$E_{AB}(t, t_0) = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0) \quad (2)$$

就是說，在由二种不同導線組成的、其接头有不同的温度的線路中所观察到的热电势，等于某一導線对另一導線的电动势之差，如果在冷接端的电动势是从第一根到第二根，則認為是正向的(例如銅对鉑有正向的热电势)。

从(2)中直接看出，热电势 $E_{AB}(t, t_0)$ 是温度 t 和 t_0 的函数之差，但絕不应認為 $E_{AB}(t, t_0)$ 是温度 t 和 t_0 之差的函数。因为要得出后面的錯誤結論。必須認為 $E_{AB}(t, t_0)$ 有線性关系。这样的假定是一点也沒有根据的，因为实验証明在实际上它永远不是正确的。

在方程式(2)中，若以 $f(t)$ 表示总的电动势 e ，我們就可以寫出表示热电势的一般关系式：

$$E_{AB}(t, t_0) = f(t) - f(t_0) \quad (3)$$

保持热电偶一端接头的温度不变，例如 $t_0 = \text{常数}$ ，并引入符号 $f(t_0) = C$ ，即可得到如下的关系式：

$$E_{AB}(t, t_0)_{t_0 = \text{常数}} = f(t) - C = \phi(t) \quad (4)$$

如果方程式(4)所表示的关系，可从曲線、表或方程式(根据实验，即校正热电偶的方法所構成的)得知，那末，測量 $E_{AB}(t, t_0)$ 就可測得未知温度 t 。

这是假定温度 t_0 保持不变的，如果这一温度不能保持固定，就

使方程式(4)失去作用,因为若改变 t_0 , 就改变了常数 C 。

热电偶产生的热电动势是不大的,但要取得能符合实用目的足够的准确度,还是完全可以做得到的。

为要连接毫伏计或电位计,要断开热电偶线路中的接头 2 (圖 5) 或断开其中的一条导线(热电极,圖 6)。

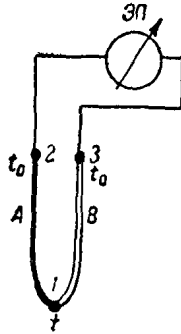


圖 5.

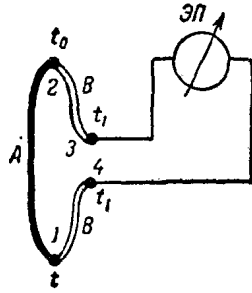


圖 6.

第一种情形下(圖 5),热电偶上有三个接头,一个热接头 1 和二个冷接头 2 和 3,后者有固定的温度 t_0 。而第二种情形下(圖 6),热电偶上有四个接头:一个热接头 1,一个冷接头 2 和二个其他的冷接头 3 和 4,接头 3 和 4 应该有同一的温度 t_1 。

不論圖 5 及圖 6 在外表上和圖 4 有着何種的不同,二种情况都是相同的。因为热电偶的热电动势和引入线路中的第三条导线无关,只要这导线接头的温度是相同的。

根据伏打定律,由二个或任意数目的导线 $A, B, C \dots N$ 组成的密闭线路中,当接合点的温度一样时,如没有外加的电动势就得不到电流,因为绕线路一週电动势之和将等于零。这一个定律也是由热力学第二定律得出的结果。因为在线路中的电动势如不等于零,则产生电流,如果线路中有电流,那末部分的线路就受热,而另外一部分线路被冷却,这就是说,热从低温迁向高温而不消耗外

功。这是違反热力学第二定律的。由此得到結論，在这样的線路中热电动势之和等于零。

对于三条不同導線，如果它們的接头处都具有同样的溫度 t ，那末：

$$e_{AB}(t) + e_{BC}(t) + e_{CA}(t) = 0 \quad (5)$$

或
$$e_{AB}(t) = e_{AC}(t) + e_{CB}(t) \quad (6)$$

即是当二种金屬对于第三种金屬的热电动势是已知时，那末这二种金屬的热电动势就可測定。

進一步研究由三种金屬 A 、 B 、 C 組成的線路(圖 7)。在这个線路中，接头 2 和 3 具有相同的溫度 t_0 ，根据这一条件，測出線路中的热电动势：

$$E = e_{AB}(t) + e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t_0) \quad (7)$$

根据方程式(6)可得出：

$$e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$$

將上式代入方程式(7)即得：

$$E = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0)。$$

可見它完全符合于方程式(2)。



圖 7.

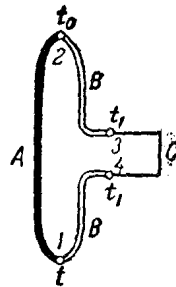


圖 8.

現在研究如圖 8 所示的線路，假定接头 3 和 4 之間的溫度相等，則：

$$E = e_{AB}(t) + e_{BC}(t_1) + e_{CB}(t_1) + e_{BA}(t_0) \quad (8)$$

从得到的方程式很易看出,完全和方程(2)符合,因为只要考虑到

$$e_{BC}(t_1) = -e_{CB}(t_1) \text{ 和 } e_{BA}(t_0) = -e_{AB}(t_0)$$

则方程(8)仍有下面的形式:

$$E = e_{AB}(t) - e_{AB}(t_0)$$

由此可见,热电偶的热电势并不因为在线路中引入了第三条导线而发生改变,只要这一导线的两接端温度是相同的。这一点则很易推广到由任意数目的导线所组成的线路中去。

所以在图5和图6中,当导线C的接头2和3(图5)及3和4(图6)有相同的温度时,就和图4的热电势相同,这时图6的温度 t_1 的数值,一点也不起作用。

从以上所述可以看出,接头的接合方法(锻,焊等)不影响热电势的数值,只要所有接点的温度相同。这一定则对于所有热电线路中载有电流的支路都是正确的。

连接在热电偶线路中的第三条导线接端温度的相等若被破坏,则引起逆热电势(涡电势),它决定于导线的性质和接端的温度。

假定在图7中,导线C和A的接头2的温度不等于接头3的温度 t_0 ,而是 t'_0 ,且 $t_0 < t'_0$ 。则这时线路中的热电势等于:

$$E_1 = e_{AB}(t) + e_{BC}(t_0) + e_{CA}(t'_0) \quad (9)$$

从方程式(2)中减去方程式(9)得到

$$E_{AB}(t, t_0) - E_1 = e_{AC}(t'_0) + e_{BA}(t_0) + e_{CB}(t_0) \quad (10)$$

或利用方程式(6)得到

$$E_{AB}(t, t_0) - E_1 = e_{AC}(t'_0) - e_{AC}(t_0) \quad (11)$$

在这个方程式中,右边部分是由导线C和电极A组成的、接端温度为 t_0 和 t'_0 的热电偶所产生的热电势。

作与上述相似的假定,设图8中导线C和B的接端4的温度