



普通高等教育“十五”国家级规划教材

基础化学实验 (下册)

物理化学和仪器分析实验



吉林大学
徐家宁 朱万春
张忆华 张寒琦 编

Chemistry



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十五”国家级规划教材

基础化学实验

下 册

物理化学和仪器分析实验

吉林大学

徐家宁 朱万春 张忆华 张寒琦 编

高等教育出版社

内容提要

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材,是世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目“化学实验课程体系和教学模式的创新与实践”课题研究成果,与张寒琦主编的《综合和设计化学实验》教材配套使用。

本书分为上、中、下三册,每册都可单独使用。上册为无机化学和化学分析实验,中册为有机化学实验,下册为物理化学和仪器分析实验。每册包括实验基础知识、基础实验、综合实验和设计实验内容。实验项目按照由浅入深、循序渐进的原则编写,将化学实验的基本技能、基本操作和仪器的使用等融入各实验项目中。

本书可作为高等学校化学类专业和其他相关专业化学实验课程的教材和参考书。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验.下册,物理化学和仪器分析实验/徐家宁等编.—北京:高等教育出版社,2006.5

ISBN 7-04-019623-9

I. 基... II. 徐... III. 化学实验-高等学校-教材 IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 061780 号

策划编辑 岳延陆 责任编辑 董淑静 封面设计 于文燕 责任绘图 吴文信
版式设计 王莹 责任校对 杨凤玲 责任印制 毛斯璐

出版发行	高等教育出版社	购书热线	010-58581118
社 址	北京市西城区德外大街 4 号	免费咨询	800-810-0598
邮政编码	100011	网 址	http://www.hep.edu.cn
总 机	010-58581000		http://www.hep.com.cn
经 销	蓝色畅想图书发行有限公司	网上订购	http://www.landaco.com
印 刷	北京未来科学技术研究所 有限责任公司印刷厂		http://www.landaco.com.cn
		畅想教育	http://www.widedu.com
开 本	787×1092 1/16	版 次	2006 年 5 月第 1 版
印 张	19.75	印 次	2006 年 5 月第 1 次印刷
字 数	480 000	定 价	20.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 19623-00

前 言

本书为普通高等教育“十五”国家级规划教材,是世行贷款 21 世纪初高等教育教学改革项目“化学实验课程体系和教学模式的创新与实践”课题的研究成果,与《综合和设计化学实验》教材配套使用。

根据教材的内容和篇幅,本教材分为上、中、下三册。上册为无机化学和化学分析实验,中册为以有机合成为主的有机化学实验,下册为物理化学和仪器分析实验。使用本教材时可根据教学进度和教学大纲的要求进行取舍、组合,不必拘泥于教材的编写顺序。

基础化学实验课是化学及相关专业学生必修的一门主干课程,本教材就是专为这门课程编写的教材。本教材是在吉林大学出版社出版的《无机化学实验》、《分析化学实验》、《有机化学实验》和《物理化学实验》系列教材的基础上充分吸收近年来化学研究和实验教学改革的最新成果编写而成的。借本教材出版之际,对多年来为本教材出版做出贡献的吉林大学化学学院从事实验教学的教师和实验技术人员表示最诚挚的谢意。

本教材是将传统的四大基础化学实验和仪器分析实验内容进行改革和重组后合并为一门独立的化学实验课使用的实验教材。在保留经典的重要实验内容并吸收同类教材优点的同时,本教材还突出以下特色:

1. 合理选择实验内容。将无机化学实验、化学分析实验、有机化学实验、物理化学实验和仪器分析实验内容合理取舍,使各部分实验内容所占比例更科学、合理。

2. 巧妙编排各部分实验内容。教材的内容不是各基础实验内容的简单组合,而是在对各基础实验内容进行筛选、归类、优化的基础上,进行合理编排。注意各部分实验内容的内在联系和互相渗透,减少不必要的重复。

3. 增加教材的实用性。教材的内容基本上都是为学生开设的实验。重新设计了一些具有知识性、趣味性、实用性的实验内容,使实验内容贴近生产、生活和科研实际。删除陈旧、过时、重复性差和一般实验室难以进行的实验内容。

4. 注重基础。本教材的内容是各学科的基本实验、基本实验操作和实验技能的训练,意在为学生打下扎实的实验基本功和标准化的实验操作技能,为学生进行综合和设计实验乃至走向社会打下坚实的基础。

本书由徐家宁和张寒琦主编。上册中无机化学实验部分主要由徐家宁、张萍编写,清华大学崔爱莉编写了十余个实验项目;化学分析实验部分主要由门瑞芝和张寒琦编写,王英华编写了部分实验项目。中册主要由张锁秦编写。下册主要由朱万春和张忆华编写。宋文波、丁兰、张萍、师宇华、罗旭阳、杨任飞和曹延波等撰写了部分仪器分析实验项目。魏士刚、屈学俭、刘庆文、范勇、王莉、石晶、王宇等在文字编排方面做了许多工作,在此表示感谢。

由于编者水平有限,实践经验不足,书中难免出现错误,敬请读者批评指正。

吉林大学《基础化学实验》编写组

2005 年 12 月

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

传 真：(010) 82086060

E - mail：dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街4号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100011

购书请拨打电话：(010)58581118

目 录

第一部分 实验基本知识和技术

一、温度的测量及控制	1
二、压力及相关技术	9
三、真空技术	15
四、流动法实验技术及仪器	22
五、热分析方法简介	31
六、黏度的测定技术及仪器	35
七、电动势的测量	37
八、X射线粉末衍射	44
九、光谱分析仪器	49
十、色谱分析仪	57
十一、电化学分析仪	65

第二部分 基础实验

一、物理化学基础实验	69
实验 1 恒温槽操作	69
附录 JKY-1 型节能控温仪	73
实验 2 燃烧热的测定	73
附录 高压钢瓶使用注意事项	77
实验 3 溶解热的测定	78
实验 4 液体饱和蒸气压的测定	81
附录 精密数字压力计的气密性 检查及使用方法	84
实验 5 偏摩尔体积的测定	85
附录 密度的测定	88
实验 6 磁化率的测定	90
附录 FMT-1 型古埃磁天平的 结构及使用	94
实验 7 色谱法测定无限稀溶液的 活度系数	96
附录 1 GC910T 型气相色谱仪	101
附录 2 实验中的有关数据	106
实验 8 双液系沸点-成分图的	

绘制	107
附录 阿贝折射仪	110
实验 9 三组分体系等温相图的 绘制	112
实验 10 金属相图	114
实验 11 平衡常数的测定—— 氨基甲酸铵的分解	118
附录 化学纯氨基甲酸铵的制备	120
实验 12 差热分析法绘制萘和苯 甲酸二元体系相图	121
附录 PCR-1 差热分析仪	123
实验 13 复相催化反应——乙醇 脱水制乙烯	124
实验 14 蔗糖水解反应速率常数 的测定	127
附录 旋光仪	130
实验 15 乙酸乙酯皂化反应速率 常数的测定	135
附录 DDS-12A 型电导仪	137
实验 16 丙酮碘化反应	140
附录 722 型光栅分光光度计 使用说明	143
实验 17 迁移数的测定	145
实验 18 电动势与温度关系的 测定	152
附录 盐桥	154
实验 19 电势-pH 曲线的测定	155
附录 1 酸度计	159
附录 2 标准缓冲溶液的配制及 保存	161
实验 20 氢超电势的测定	161
附录 甘汞电极和铂黑电极	164
实验 21 镍在硫酸溶液中的钝化 行为	165

实验 22	最大气泡法测定液体 表面张力	168	实验 35	示差分光光度法测定铬	225
附录	DMP—2B 型数字式微压 差测量仪	173	附录	UV—1200 型紫外—可见 分光光度计使用说明	228
实验 23	溶胶的制备及电泳	174	实验 36	紫外分光光度法测定混合 物中非那西汀和咖啡因的 含量	228
实验 24	黏度法测定高分子化合物 的摩尔质量	176	实验 37	双波长法测定混合物中非 那西汀含量	230
实验 25	非牛顿型流体流变曲线的 测定与绘制	182	实验 38	配合物的组成和不稳定 常数的测定	233
附录	NXS—11A 型旋转黏 度计	184	实验 39	气相色谱热导检测器灵 敏度的测定	235
实验 26	沉降分析	190	附录 1	GC—8A 型气相色谱仪 操作程序	237
附录	精密扭力天平	193	附录 2	色谱工作站的使用方法	238
实验 27	BET 重量法测定固体物 质的比表面	194	实验 40	气相色谱法测定混合物中 苯、甲苯和乙苯的含量	240
实验 28	红外光谱测定 HCl	198	实验 41	高效液相色谱法测定水 中苯酚类化合物	242
实验 29	偶极矩的测定	202	实验 42	红外光谱定性分析	245
附录	PCM—1A 型精密电容测 量仪(介电常数测量仪)	207	实验 43	荧光素含量的测定	250
实验 30	X 射线粉末衍射分析	208	附录 1	RF—540 型荧光分光 光度计的操作程序	252
附录	岛津 XD—3A 衍射仪的开 机、测量与关机程序	211	附录 2	RF—5301PC 荧光光度 计的操作方法	252
二、仪器分析基础实验		212	实验 44	有机溶剂萃取荧光法 测定铝	253
实验 31	原子吸收分析的灵敏度和 检出限的确定	212	实验 45	混合样品中乙酸乙酯含 量的测定	254
附录 1	TAS—986 原子吸收分光 光度计的操作程序	215	实验 46	离子选择性电极法测定 水中氟的含量	256
附录 2	乙炔气的使用	216	附录	PXSJ—216 离子分析仪 的操作方法	258
实验 32	原子吸收分光光度法测定 矿石中的铜	216	实验 47	伏安分析法	258
实验 33	石墨炉原子吸收光谱法测 定水及土壤中镉的含量	218	实验 48	核磁共振波谱法测量 氢谱	260
附录 1	180—50 型石墨炉原子吸 收分光光度计使用说明	219	附录	核磁共振使用的氘代溶剂 数据简表	265
附录 2	岛津 AA—6800 型原子吸 收分光光度计基本操作	220			
实验 34	原子发射光谱定性分析	220			
附录	原子发射光谱灵敏线表	223			

附图	各类有机化合物的 ¹ H核磁共振化学位移示意图 (CDCl ₃)	266
----	---	-----

第三部分 综合实验

实验 49	草酸根合铁(Ⅲ)酸钾组成的确定与性质表征	267
实验 50	分子筛催化正己醇脱水制正己烯	270
实验 51	过氧化氢在催化氧化反应中的分解反应动力学研究	272
实验 52	原子吸收分光光度法测定水果中的微量元素	275
实验 53	荧光分析法测定食品防腐剂苯甲酸的含量	276
实验 54	流动注射化学发光法测定食品添加剂中的铅	278
实验 55	气相色谱法测定蔬菜中的菊酯类农药残留量	279

第四部分 设计实验

实验 56	电动势法测热力学函数	282
实验 57	脉冲色谱法研究氧化物催化剂对异丁烷脱氢反应的活性	283
实验 58	仲丁醇脱氢催化剂活性和选择性的测定	284
实验 59	热效应的测定	286

实验 60	中药中有效成分和无机元素的定性、定量分析	292
实验 61	气相色谱法测定空气中的甲醛	294

第五部分 附表

附表 1	国际单位制的基本单位	296
附表 2	国际单位制的辅助单位	296
附表 3	国际单位制的一些导出单位	296
附表 4	基本物理常数	297
附表 5	水的蒸气压、密度、黏度、折射率、相对介电常数和表面张力	297
附表 6	几种有机化合物的蒸气压	299
附表 7	几种有机化合物的密度 ($t_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$)	299
附表 8	几种液体的折射率(25 °C, 钠光 $\lambda = 589.3\text{ nm}$)	300
附表 9	几种液体在不同温度下的黏度 $\eta(\text{mPa}\cdot\text{s})$	300
附表 10	凝固点降低常数	300
附表 11	一些离子在水溶液中的摩尔电导率(无限稀释, $t_0 = 25\text{ }^\circ\text{C}$)	301
附表 12	铂铑 10-铂热电偶分度表	301

主要参考书目	306
--------	-----

第一部分 实验基本知识和技术

一、温度的测量及控制

(一) 温标

温度是表征体系中物质内部大量分子、原子平均动能的一个宏观物理量。物体内部分子、原子平均动能的增加或减少,表现为物体温度的升高或降低。物质的物理化学特性,都与温度有密切的关系,温度是确定物体状态的一个基本参量,因此,温度的准确测量和控制科学实验中十分重要。

温度是一种特殊的物理量,两个物体的温度只能相等或不等。为了表示温度的高低,相应地需要建立温标。那么,温标就是测量温度时必须遵循的规定,国际上先后制定了几种温标。

(1) 摄氏温标 摄氏温标是以标准大气压下水的冰点(0°C)和沸点(100°C)为两个定点,将两定点间分为 100 等份,每一份为 1°C 。用外推法或内插法求得其他温度。

(2) 热力学温标 1848 年开尔文(Kelvin)提出热力学温标,过去也叫做绝对温标,以 K(开)表示,它是建立在卡诺(Carnot)循环基础上的。

设理想的热机在 T_2 和 T_1 ($T_2 > T_1$) 两温度之间工作,工作物质在温度 T_2 吸热 Q_2 ,在温度 T_1 放热 Q_1 ,经一可逆循环对外做功为

$$W = |Q_2| - |Q_1|$$

热机效率为

$$\eta = 1 - \left| \frac{Q_1}{Q_2} \right| = 1 - \frac{T_1}{T_2}$$

卡诺循环中 T_2 和 T_1 仅与热量 Q_2 和 Q_1 有关,与工作物质无关,在任何工作范围内均具有线性关系,是理想的科学的温标。若规定一个固定温度 T_2 ,则另一个温度可由式 $T_2 = \frac{Q_2}{Q_1} T_1$ 求得。

理想气体在定容下的压力(或定压下的体积)与热力学温度呈严格的线性函数关系。因此,国际上选定气体温度计,用它来实现热力学温标。氮、氢、氮等气体在温度较高、压强不太大的条件下,其行为接近理想气体。所以,这种气体温度计的读数可以校正成为热力学温标。热力学温标规定:热力学温度单位——1 开尔文(K)是水三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。热力学温标与摄氏温标的分度值相同,只是差一个常数:

$$T/\text{K} = 273.15 + t/^{\circ}\text{C}$$

由于气体温度计的装置复杂,使用不方便,为了统一国际间的温度量值,1927年拟定了“国际温标”,建立了若干可靠又能高度重现的固定点。随着科学技术的发展,对温标又经多次修订,现在采用的是1990国际温标(ITS-90),其定义的温度固定点、标准温度计和计算的内插公式请参阅中国计量出版社出版的《1990年国际温标宣贯手册》和《1990年国际温标补充资料》。

(二) 水银温度计

水银温度计是实验室常用的温度计。它的优点是:水银容易提纯、热导率大、比热容小、膨胀系数较均匀、不易附着在玻璃壁上、不透明、便于读数等。水银温度计适用范围为238.15~633.15 K(水银的熔点为234.45 K,沸点为629.85 K)。如果用石英玻璃作管壁,充入氮气或氩气,最高使用温度可达到1073.15 K。如果水银中掺入8.5%的铊(Tl)则可以测量到213.2 K的低温。

1. 水银温度计的读数误差来源

(1) 水银膨胀不均匀 此项较小,一般情况下可忽略不计。

(2) 玻璃球体积的改变 一支精细的温度计,每隔一段时间要做定点校正,以作为温度计本身的误差。

(3) 压力效应 通常温度计读数是对外界压力为 10^5 Pa而言的,故当压力改变时,应对压力产生的影响进行校正。对于水银球直径为5~7 mm的水银温度计,压力系数的数量级约为 $0.1\text{ }^\circ\text{C}/(10^5\text{ Pa})$ 。

(4) 露丝误差 水银温度计有“全浸”与“非全浸”两种。“全浸”指测量温度时,只有温度计水银柱全部浸在介质内时,所示温度才正确。“非全浸”指温度计的水银球及部分水银柱浸在加热介质中。如果一支温度计是全浸没标定的刻度而在使用时未完全浸没,则由于器外温度与被测介质温度的不同,必然会引起误差。

(5) 其他误差 如延迟误差,由于温度计水银球与被测介质达到热平衡需要一定的时间,因此在快速测量时,时间太短容易引起误差。此外还有辐射误差和由于刻度不均匀、水银附着及毛细现象等引起的误差。

2. 水银温度计的校正

(1) 读数校正

其一,以纯物质的熔点或沸点作为标准进行校正。

其二,以标准水银温度计为标准,用标准水银温度计和待校正的温度计同时测定某体系的温度,将对应值一一记录,作出校正曲线。使用时利用校正曲线对温度计进行校正。

标准水银温度计是由多支测量范围不同的温度计配套组成的,每支都经过计量部门的鉴定,读数准确。

(2) 露茎校正 “非全浸”温度计常在背后附有浸入量的校正刻度。一般常用的是“全浸”温度计,但在使用时往往不可能做到“全浸”状态,因此必须按下列公式进行校正:

$$t_c = t + kl(t - t_0)$$

式中: t_c 是温度的正确值; t 是温度计的读数; t_0 是辅助温度计读数(放置在露出待测体系外部的水银柱一半位置处); l 是露出待测体系外部的水银柱长度,称为露茎高度(以 $^\circ\text{C}$ 表示); k 是水

银对于玻璃的膨胀系数,使用摄氏度时, $k=0.00016/^{\circ}\text{C}$ 。

3. 使用水银温度计的注意事项

- (1) 温度计应尽可能垂直放置,以免温度计内部水银压力不同而引起误差。
- (2) 防止骤冷骤热,以免引起温度计破裂和变形。
- (3) 不能用温度计代替搅拌棒。
- (4) 根据测量需要,选择不同量程、不同精度的温度计。
- (5) 根据测量精度需要对温度计进行各种校正。
- (6) 温度计插入待测体系后,待体系与温度计之间的热传导达到平衡后再读数。

(三) 贝克曼温度计

贝克曼(Beckmann)温度计是一种能够精确测量温差的温度计,见图 0-1。有些实验,如燃烧热、凝固点降低法测相对分子质量等,要求测量的温度准确到 0.002°C ,显然一般的水银温度计不能满足要求,但贝克曼温度计可以达到此测量精度要求。它不能测量温度的绝对值,但可以很精确地测量温差。它与普通温度计的区别在于下端有一个大的水银球,球中的水银量根据起始温度而定,它是借助于温度计顶端的贮汞槽来调节的,刻度范围一般只有 5°C ,每摄氏度又分为 100 等分。借助于放大镜可以准确读到 0.01°C ,估读到 0.002°C 。调节时只要把一定的水银移出或移入毛细管顶端的贮汞槽就可以了。显然,待测体系的温度越低,水银量就要越大。

贝克曼温度计的调节方法如下:

(1) 接通水银柱 通过甩或温热水银球的方法使上下水银接通,中间任何地方不准断开。

(2) 调节水银量 首先测量(或估计) ab 段长度所对应的温度。将贝克曼温度计与另一支普通温度计插入盛水的烧杯中,加热烧杯,贝克曼温度计中的水银柱就会上升,由普通温度计可以读出 ab 段长度所对应的温度值,设为 $R^{\circ}\text{C}$ 。

把贝克曼温度计的水银球插入比待测体系的温度高出 $(5+R)^{\circ}\text{C}$ (沸点升高的确定)或高出 $R^{\circ}\text{C}$ (对凝固点降低的测定)的水中(水的温度可由一支水银温度计量出)。待平衡后,迅速将贝克曼温度计取出,用甩或轻轻振动的方法使水银在毛细管与贮汞槽接点处断开,把多余的水银移到贮汞槽中。

(3) 验证所调温度 把调好的贝克曼温度计断开水银丝后,插入 $t^{\circ}\text{C}$ 的水中,检查水银柱是否落在预先确定的刻度内,如不合适,应检查原因,重新调节。

由于不同温度下水银密度不同,因此在贝克曼温度计上每 100 小格未必真正代表 1°C ,因此在不同温度范围内使用时,必须做刻度的校正,校正见表 0-1。

贝克曼温度计下端水银球的玻璃很薄,中间的毛细管很细,价格较贵。因此,使用时要特别小心,不要同任何硬的物件相碰,不要骤冷、骤热,用完后必须立即放回盒内,不可任意放置。

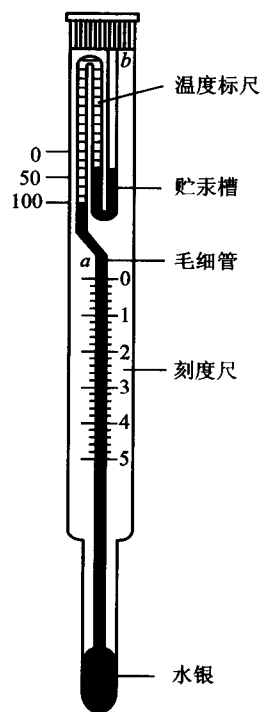


图 0-1 下降式贝克曼温度计
a. 最高刻度; b. 毛细管末端

表 0-1 贝克曼温度计读数校正值表

调整温度/°C	读数 1 °C 相当的摄氏度数/°C	调整温度/°C	读数 1 °C 相当的摄氏度数/°C
0	0.993 6	55	1.009 3
5	0.995 3	60	1.010 4
10	0.996 9	65	1.011 5
15	0.998 5	70	1.012 5
20	1.000 0	75	1.013 5
25	1.001 5	80	1.014 4
30	1.002 9	85	1.015 3
35	1.004 3	90	1.016 1
40	1.005 6	95	1.016 9
45	1.006 9	100	1.017 6
50	1.008 1		

(四) 其他液体温度计

其他液体温度计也是利用液体热胀冷缩的原理指示温度。水银温度计测量的下限为 238.15 K, 测量更低的温度必须用其他方法。最简单的方法就是将水银温度计中的水银改用凝固点更低的液体, 而保持其结构不变。常用的液体有 8.5% 铊汞齐(可测至 213 K)、甲苯(可测至 173 K)和戊烷(可测至 83 K)等。普通的酒精温度计也属于这一类, 但酒精在各温度范围内体积膨胀线性不好, 准确度较差, 一般仅在精确度要求不高的工作中使用。由有机溶剂组成的温度计还常常加入一些有色物质, 以便于观察。

(五) 电阻温度计

电阻温度计是利用物质的电阻随温度变化的特性制成的测温仪器。任何物质的电阻都与温度有关, 因此都可以用来测量温度。但是, 能满足温度测量要求的物质并不多。在实际应用中, 对该物质不仅要求有较高的灵敏度, 而且要求有较高的稳定性和重现性。目前, 按感温元件的材料来分, 用于电阻温度计的材料有金属导体和半导体两大类。金属导体有铂、铜、镍、铁和钨铁合金。目前大量使用的材料为铂、铜和镍。由铂制成的铂电阻温度计、由铜制成的铜电阻温度计等, 都属于定型产品。半导体有锗、碳和热敏电阻(氧化物)等。

1. 铂电阻温度计

铂容易提纯, 化学稳定性高, 电阻温度系数稳定且重现性很好。所以, 铂电阻与专用精密电桥或电位差计组成的铂电阻温度计有极高的精确度, 被选定为 13.81~903.89 K 温度范围的标准温度计。

铂电阻温度计用的纯铂丝, 必须经 933.35 K 退火处理, 绕在交叉的云母片上, 密封于硬质玻璃管中, 内充干燥的氦气, 制成感温元件, 用电桥法测定铂丝电阻。

2. 热敏电阻温度计

由金属氧化物半导体材料制成的电阻温度计也叫热敏电阻温度计, 热敏电阻的电阻值会随着温度的变化而发生显著的变化, 它是一个对温度变化极其敏感的元件。它对温度的灵敏度比

铂电阻、热电偶等其他感温元件高得多。目前,常用的热敏电阻能直接将温度变化转换成电能,如电压或电流的变化,测量电性能变化就可得到温度变化结果。

热敏电阻与温度之间并非线性关系,但当测量温度范围较小时,可近似为线性关系。实验证明,其测定温差的精度足以和贝克曼温度计相比,而且还具有热容小、响应快、便于自动记录等优点。现在,实验中已用此种温度计制成的温差测量仪代替贝克曼温度计。

(六) 热电偶温度计

两种不同金属导体构成一个闭合线路,如果两个连接点温度不同,回路中将会产生一个与温差有关的电势,称为温差电势,也称热电势,这样的一对金属导体称为热电偶(如图 0-2 所示),可以利用其温差电势测定温度。但并不是任意两种不同材料的导体都可作热电偶。对热电偶材料的要求:物理、化学性质稳定,在测定的温度范围内不发生蒸发和相变现象,不发生化学变化,不易氧化、还原,不易腐蚀;热电势与温度成简单函数关系,最好是呈线性关系;微分热电势要大,电阻温度系数要比电导率高;易于加工,重复性好;价格便宜。不同材质的热电偶使用温度范围及热电势系数见表 0-2。

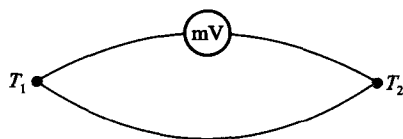


图 0-2 热电偶示意图

表 0-2 热电偶基本参数

材质及组成	新分度号	旧分度号	使用温度范围 K	热电势系数 $mV \cdot K^{-1}$
铁-康铜(CuNi40)	—	FK	0~1 073	0.054 0
铜-康铜	T	CK	73~573	0.042 8
镍铬 10-考铜(CuNi43)	—	EA-2	273~1 073	0.069 5
镍铬-考铜	—	NK	273~1 073	—
镍铬-镍硅	K	EU-2	273~1 573	0.041 0
镍铬-镍铝(NiAl2Si1Mg2)	—	—	273~1 373	0.041 0
铂-铂铑 10	S	LB-3	273~1 873	0.006 4
铂铑 30-铂铑 6	B	LL-2	273~2 073	0.000 34
钨铼 5-钨铼 20	—	WR	273~473	—

这些热电偶可用相应的金属导线熔接而成。铜和康铜熔点较低,可蘸以松香或其他非腐蚀性的焊药在煤气焰中熔接。但其他几种热电偶则需要氧焰或电弧中熔接。焊接时,先将两根金属线末端拧在一起,在煤气灯上加热至 200~300 °C,沾上硼砂粉末,然后让硼砂在两金属丝上熔成一硼砂球,以保护热电偶丝不被氧化,再利用氧焰或电弧使两金属熔接在一起。

应用时一般将热电偶的一个接点放在待测体系(热端)中,而另一接点则放在储有冰水的保温瓶(冷端)中,这样可以保持冷端的温度稳定,见图 0-3。有时为了使温差电势增大,提高测量精确度,可将几个热电偶串联成热电堆使用,热电堆的温差电势等于各个温差电偶热电势之和。

温差电势可以用电位差计或毫伏计测量。精密的测量可使用灵敏检流计或电位差计。使用热电偶温度计测定温度,就得把测得的电动势换算成温度值,因此就要作出温度与电动势的校正

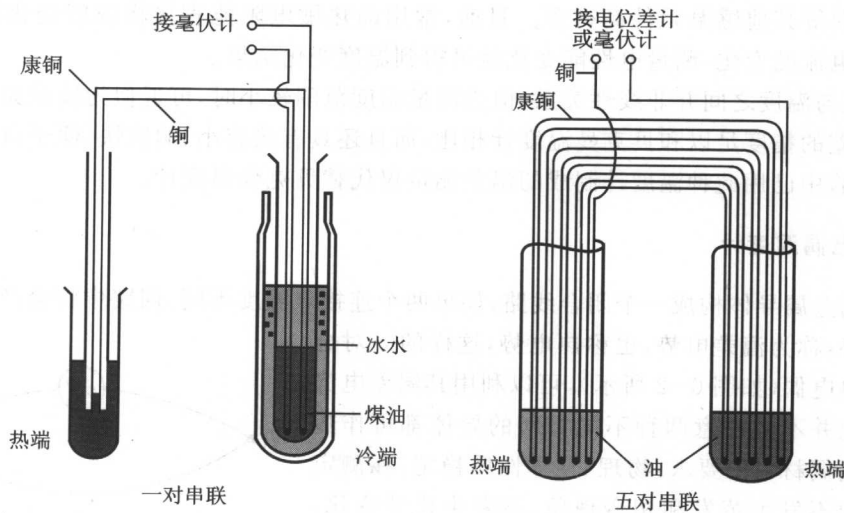


图 0-3 热电偶的连接方式

曲线。

1. 热电偶的校正方法

(1) 利用纯物质的熔点或沸点进行校正 由于纯物质发生相变时的温度是恒定不变的,因此,挑选几个已知沸点或熔点的纯物质分别测定其加热或步冷曲线($mV-t$ 关系曲线),曲线上水平部分所对应的电动势(以 mV 表示)即相应于该物质的熔点或沸点,据此作出 $mV-T$ 曲线,即为热电偶温度计的工作曲线。在以后的实际测量中,只要使用这套热电偶温度计,就可使用这条工作曲线确定待测体系的温度。

(2) 利用标准热电偶校正 将待校热电偶与标准热电偶(电动势与温度的对应关系已知)的热端置于相同的温度处,进行一系列不同的温度点的测定,同时读取电动势(以 mV 表示),借助于标准热电偶的电动势与温度的关系获得待校热电偶温度计的一系列 $mV-T$ 关系,制作工作曲线。高温下,一般常用铂-铂铑作为标准热电偶。

2. 使用热电偶温度计应注意的问题

(1) 易氧化的金属热电偶(铜-康铜)不应插在氧化气氛中,易还原的金属热电偶(铂-铂铑)则不应插在还原气氛中。

(2) 可以和待测体系直接接触的热电偶,一般都直接插在待测体系中;如不能直接接触的,则需将热电偶插在一个适当的套管中,再将套管插在待测体系中,在套管中加适当的石蜡油,以便改进导热性能。

(3) 冷端的温度需保证准确不变,一般放在冰水中。

(4) 接入测量仪表前,需先判别其“+”、“-”端。

(5) 选择热电偶时应注意,在使用温度范围内,温差电势与温度最好成线性关系。并且应选温差电势的温度系数大的热电偶,以增加测量的灵敏度。

(七) 恒温技术及装置

物质的物理化学性质,如黏度、密度、蒸气压、表面张力、折射率等都随温度而改变,要测定这些性质必须在恒温条件下进行。一些物理化学常数如平衡常数、化学反应速率常数等也与温度有关,这些常数的测定也需恒温,因此,掌握恒温技术非常必要。

恒温控制可分为两类,一类是利用物质的相变点温度来获得恒温,如液氮(77.3 K),干冰(194.7 K),冰-水(273.15 K), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (305.6 K),沸水(373.15 K),沸点萘(491.2 K)等。这些物质处于相平衡时构成一个“介质浴”。将需要恒温的研究对象置于这个介质浴中,就可以获得一个高度稳定的恒温条件,如果介质是纯物质,则恒温的温度就是该介质的相变温度,而不必另外精确标定。其缺点是恒温温度不能随意调节。另外一类是利用电子调节系统进行温度控制,如电冰箱、恒温水浴、高温电炉等。此方法控温范围宽,可以任意调节设定温度。

电子调节系统种类很多,但从原理上讲,它必须包括三个基本部件,即变换器、电子调节器和执行系统。变换器的功能是将被控对象的温度信号变换成电信号;电子调节器的功能是对来自变换器的电信号进行测量、比较、放大和运算,最后发出某种形式的指令,使执行系统进行加热或制冷(见图0-4)。电子调节系统按其自动调节规律可以分为断续式二位置控制和比例-积分-微分(PID)控制两种,简介如下。

1. 断续式二位置控制

实验室常用的电烘箱、电冰箱、高温电炉和恒温水浴等,大多采用这种控制方法。变换器的形式有多种,简单介绍如下。

(1) 双金属膨胀式 利用不同金属的线膨胀系数不同,选择线膨胀系数差别较大的两种金属,线膨胀系数大的金属棒在中心,另外一个套在外面,两种金属内端焊接在一起,外套管的一端固定,见图0-5。在温度升高时,中心的金属棒便向外伸长,伸长长度与温度成正比。通过调节触点开关的位置,可使其在不同温度区间内接通或断开,达到控制温度的目的。其缺点是控温精度差,一般有几度范围。

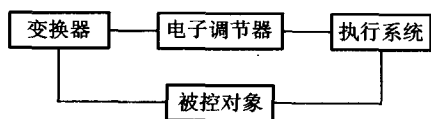


图 0-4 电子调节系统的控温原理

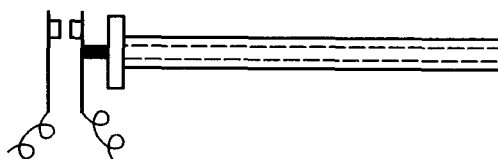


图 0-5 双金属膨胀式温度控制器示意图

(2) 导电表 若控温精度要求在1 K以内,实验室多用导电表(水银接触温度计,参见实验1图1-2)作变换器。接触温度计的控制主要是通过继电器来实现的,有关接触温度计的控制原理请参考实验1的实验原理部分。

(3) 动圈式温度控制器 温度控制表、双金属膨胀类变换器不能用于高温,而动圈式温度控制器可用于高温控制。采用能在高温条件下工作的热电偶作为变换器。动圈式温度控制器的原理如图0-6所示。

插在电炉中的热电偶将温度信号变换成电信号,加于动圈式毫伏表的线圈上。该线圈用张

丝悬挂于磁场中,热电偶的信号使线圈中有电流通过而产生感应磁场,感应磁场与外磁场作用使线圈转动。当张丝扭转产生的反力矩与线圈转动的力矩平衡时,转动停止。此时线圈偏转的角度与热电偶的热电势成正比。线圈上装有指针,指针在刻度板上指出了温度数值。指针上装有铝旗,它随指针左右偏转。另有用于调节设定所需的温度的检测线圈,其分为前后两半,装在刻度板后,可通过机械调节其沿刻度板左右移动,检测线圈的中心位置通过设定针在刻度板上显示出来。当加热时铝旗随指示温度的指针移动,当上升到所需温度时,铝旗进入检测线圈,与线圈平行切割高频磁场,产生高频涡流电流使继电器断开而停止加热;当温度降低时,铝旗走出检测线圈,使继电器闭合又开始加热。这样使加热器断、续工作。为防止当被控体系的温度超过设定温度时,铝旗冲出检测线圈而产生错误的加热信号,在温控器内设有挡针。炉温升至给定温度时,加热器停止加热,低于给定温度时再开始加热,这样温度起伏比较大,控温精度比较差。

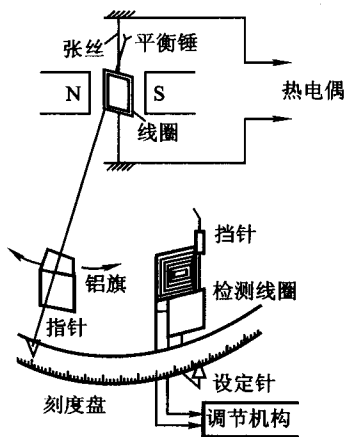


图 0-6 动圈式温度控制器

2. 比例—积分—微分 (PID) 控制

随着科学技术的发展,要求控制恒温 and 程序升温或降温的范围日益广泛,要求的控温精度也大大提高,在通常温度下,使用上述的断续式二位置控制器比较方便,但是由于只存在通、断两个状态,电流大小无法自动调节,控制精度较低,特别在高温时精度更低。20 世纪 60 年代以来,控温手段和控温精度有了新的进展,广泛采用 PID 调节器,使用可控硅控制加热电流随偏差信号大小而作相应变化,提高了控温精度。

可控硅自动控温仪仍采用动圈式测量机构,但其加热电压按比例(P)积分(I)和微分(D)调节,达到精确控温的目的。

PID 调节器中的比例调节是调节输出电压与输入电压(偏差电压)的比例关系。比例调节的特点是在任何时候输出和输入之间都存在一一对应的比例关系。温度偏差信号越大,调节输出电压越大,使加热器加热速度越快;温度偏差信号变小,调节输出电压变小,加热器加热速度变小;偏差信号为零时,比例调节器输出电压为零,加热器停止加热。这种调节,速度快,但不能保持恒温。因为停止加热会使炉温下降,下降后又产生偏差信号,再进行调节,使温度总在波动。为改善恒温情况加入积分调节。积分调节是调节输出电压与输入电压随时间的积分成比例关系。偏差信号存在,经长时间的积累,就会有足够的输出信号。若把比例调节、积分调节结合起来,当偏差信号大时,比例调节起作用,调节速度快,很快使偏差信号变小;当偏差信号接近零时,积分调节起作用,仍能有一定的输出来补偿向环境散发的热量,使温度保持不变。微分调节是调节输出电压与输入电压变化速度之间的比例关系,即微分调节是由偏差信号的变化速度的大小来决定调节作用的大小。不论偏差值有多大,只要其稳定不变,微分调节就没有输出,不能减小这个偏差,所以微分调节不能单独使用。控温过程中加入微分调节可以加快调节过程。当温差大时,比例调节使温差变化,这时再加入微分调节,根据温差变化速度输出额外的调节电压,加快了调节速度。当偏差信号变小,偏差信号变化速度也变小时,积分调节发挥作用,随着时间的延续,偏差信号越小,越是积分调节发挥主要作用,直到偏差为 0、温度恒定为止。所以 PID 调节器

有调节速度快、稳定性好、精度高的自动调节功能。

实验室常用的可控硅自动控温仪有两种,一种是各部分装在一起组成一台完整的仪器,只要把热电偶连上就可以使用了。另外一种是由两部分组成: XCT—191 动圈式温度指示调节仪和 ZK—1 型可控硅电压调节器,使用时要根据炉子的功率配上合适的可控硅,根据说明书连接在一起。电路情况和操作步骤参阅说明书。另外,随着科学技术的发展,控温更精确的智能控温仪也被研发出来,并广泛的应用到各个领域。

二、压力及相关技术

压力是用来描述系统状态的一个重要参数,物质的许多物理、化学性质,例如熔点、沸点、蒸气压等都与压力有关。在化学热力学和化学动力学研究中,压力也是一个很重要的因素。因此,压力的测量具有重要的意义。

就物理化学实验来说,压力的应用范围高至气体钢瓶的压力,低至真空系统的真空度。压力通常可分为高压、中压、常压和负压。压力范围不同,测量方法不一样,精确度要求不同,所使用的单位也不同。

(一) 压力的表示方法

物理学上把均匀垂直作用于物体单位面积上的力称为压强,工程上也叫压力。国际单位制(SI)的压力单位是帕斯卡,以“Pa”或“帕”表示。当作用于 1 m^2 (平方米)面积上的力为 1 N (牛顿)时就是 1 Pa (帕斯卡)。许多过去常用的压力单位现在还没有完全废除,例如, atm (标准大气压,简称大气压)、 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (工程大气压)、 bar (巴)等。另外还常选用一些标准液体(例如汞)制成液体压力计,压力大小直接以液柱的高度表示。

除了所用单位不同之外,压力还可采用不同的表示方式。常用的有绝对压、表压和真空度(见图 0-7)。

在压力高于大气压时:

$$\text{绝对压} = \text{大气压} + \text{表压}$$

在压力低于大气压时,表压的绝对值就是真空度:

$$\begin{aligned} \text{绝对压} &= \text{大气压} + \text{表压} \\ &= \text{大气压} - \text{真空度} \end{aligned}$$

(二) 常用测压仪表

1. 液柱式压力计

液柱式压力计是物理化学实验中用得最多的压力计。它构造简单、使用方便,能测量微小压力差,测量准确度比较高,且制作容易,价格低廉。但是它的测量范围不大,示值与工作液体密度

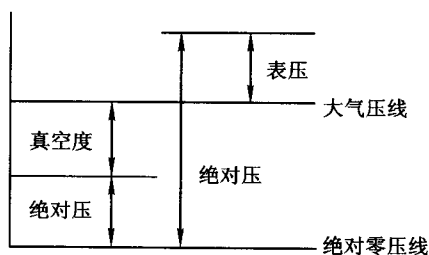


图 0-7 绝对压、表压与真空度的关系