

基础化学实验

(下)

▶ 罗士平 袁爱华 主编



化学工业出版社
教材出版中心

基础化学实验

(下)

罗士平 袁爱华 主编
刘天华 汪方明 副主编



化学工业出版社
教材出版中心

·北京·

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

基础化学实验 (下)/罗士平, 袁爱华主编. —北京:
化学工业出版社, 2004. 12
ISBN 7-5025-6409-8

I. 基… II. ①罗…②袁… 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 (2004) 第 128319 号

**基础化学实验
(下)**

罗士平 袁爱华 主编
刘天华 汪方明 副主编
责任编辑: 王秀鸾
文字编辑: 李 玥
责任校对: 边 涛
封面设计: 于剑凝

*

化学工业出版社 出版发行
教材出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64982530

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京市彩桥印刷厂印装

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 10½ 字数 258 千字

2005 年 2 月第 1 版 2005 年 2 月北京第 1 次印刷

ISBN 7-5025-6409-8/O·84

定 价: 20.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

为了适应知识的快速更新、科学技术的交叉发展,贯彻“基础扎实、知识面宽、能力强、素质高”的高等教育培养目标,以验证化学原理为主的旧的化学实验教学体系与内容已不适应21世纪对人才培养的要求,必须进行改革,建立以提高学生综合素质和创新能力为主的新体系和新内容。

基础化学实验教学,目的是加深学生对化学的基本理论、化合物的性质及反应性能的理解,熟悉一般的物质制备、分离和分析方法,掌握基础化学的基本实验方法和操作技能,培养学生严谨的科学态度以及综合分析和解决实际问题的能力,同时也为后续课程的学习提供扎实的实验技能基础,使其初步具备基本的开展研究的能力。本书打破以往无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验和物理化学实验四门化学实验课各成一体的界限,按照实验基本知识和实验技能要求,将基础化学实验内容进行整合、优化与更新。在体系上,以无机或有机合成为主线,将定性、定量分析和分离方法融于其中;在内容上,博采众长,既注意汲取传统教材的精华部分,也注意兼顾最新出版的教学改革教材中的新内容,按照循序渐进的原则,既有足够数量、充分体现“三基”训练方案的基础实验,又有学科内部基本操作综合项目和二级学科实验内容之间的交叉、综合实验项目,同时增加了设计性、研究性实验项目,通过让学生自行设计实验方案,实施实验过程,培养学生进行多学科化学实验的综合能力。本书对相关大型工具书、实验技术参考书及Internet网上化学信息资源等也进行了适当介绍。为了强化学生预习环节,实验内容中增加“实验前应准备回答的问题”,以提高预习效果,这也是本书的特点之一。

基础化学实验(下)以物理化学参数的测定为主线,强化基础知识和基本测量技术训练。内容包括基础知识与基本测量技术,常用仪器简介,基本实验部分以及综合、设计和研究性实验等。

参加本书编写的教师有江苏工业学院的罗士平、刘天华、殷开梁、徐云兰和江苏科技大学的袁爱华、汪方明,江苏工业学院的朱方平参加了部分工作,全书由罗士平统稿,书中部分插图由朱方平绘制。

在编写过程中,参考了本校和国内诸家教材,在此向这些教材的作者们表示谢意。

基础化学实验教学改革是一项十分艰巨的工作,编写基础化学实验教材涉及广泛的理论和实践知识,需要丰富的实践经验,限于编者学识水平和经验,书中难免存在不妥之处,恳请同行和读者批评指正。

编 者

2004年10月

内 容 提 要

本书是大学基础化学实验课适用教材。基础化学实验（下）以物理化学参数的测定为主线，强化基础知识和基本测量技术训练。内容包括基础知识与基本测量技术、常用仪器简介、基本实验部分以及综合、设计和研究性实验等。

本书可作为工科院校或综合性大学各相关专业本科学生的基础化学实验教材，对化工、材料、医药、纺织等行业从事化学工作的实验技术人员也有一定参考意义。

目 录

第一章 基础知识和基本测量技术	1
第一节 温度的测量与控制	1
第二节 压力的测量技术及仪器	18
第三节 真空技术简介	21
第四节 电化学测量技术	25
第五节 光学测量技术	31
第六节 常用的工具书与 Internet 上的化学数据库	35
第二章 常用仪器简介	37
第一节 真空泵	37
第二节 电导率仪	37
第三节 电位测量仪器	40
第四节 分光光度计	43
第五节 阿贝 (Abbe) 折射仪	45
第六节 旋光仪	47
第七节 恒电位仪	48
第八节 PGM—II 数字小电容测试仪	54
第九节 PGM—II 型电容池	55
第十节 DY301S 稳流稳压电泳仪	55
第三章 基本实验部分	57
实验一 恒温槽的安装与调试	57
实验二 液体黏度的测定	59
实验三 黏度法测定高聚物的相对摩尔质量	61
实验四 气化法测摩尔质量	65
实验五 凝固点下降法测定摩尔质量	67
实验六 燃烧焓的测定	69
实验七 溶解热的测定	73
实验八 差热分析	75
实验九 液体饱和蒸气压的测定	78
实验十 碳酸钙分解压的测定	82
实验十一 氨基甲酸铵的分解平衡常数测定	85
实验十二 分光光度法测定络合物的稳定常数	88

实验十三	电导法测定弱酸的电离常数	90
实验十四	双液系气液平衡相图的绘制	93
实验十五	二组分合金相图的绘制	95
实验十六	电池电动势的测定及其应用	98
实验十七	碳钢在碳酸氢铵溶液中极化曲线的测定	106
实验十八	蔗糖水解速率常数的测定	110
实验十九	过氧化氢的催化分解	112
实验二十	乙酸乙酯皂化反应速率常数测定	115
实验二十一	丙酮碘化反应速率的测定	118
实验二十二	BZ 化学振荡反应	121
实验二十三	胶体电泳速度的测定	124
实验二十四	沉降分析	128
实验二十五	溶液表面吸附作用和表面张力的测定	133
实验二十六	表面活性剂临界胶束浓度的测定	136
实验二十七	溶液吸附法测固体比表面积	137
实验二十八	低温氮吸附法测定比表面	140
实验二十九	偶极矩的测定	144
第四章	综合性、设计性和研究性实验	149
实验一	γ - Al_2O_3 的制备、表征及催化活性评价	149
实验二	水热法制备纳米 SnO_2 微粉	152
实验三	设计性实验	155
附录	某些常用数据表	157
一、	水的饱和蒸气压	157
二、	一些液体的饱和蒸气压	157
三、	水和空气界面上的界面张力 γ	157
四、	水的黏度 η	158
五、	乙醇、苯和氯仿的黏度	158
六、	不同温度下水和乙醇的密度	158
七、	不同温度下水的折射率	158
八、	几种常用液体的折射率	158
九、	KCl 溶液的电导率	159

第一章 基础知识和基本测量技术

第一节 温度的测量与控制

一、温标

作为两个互为热平衡系统的特征参数——温度，都是用某一物理量作为测温参数来表征的。原则上只要求该物理量随冷热的变化会发生单调的明显变化，而且可以复现，都可以用于表征温度。如水银温度计用等截面的汞柱高度、镍铬-镍硅热电偶用两种金属的温差热电势、铂电阻温度计用铂的电阻、饱和液体温度计用液体饱和蒸气压等物理量进行测温。实验证明，不同的测温参数与温度值之间不存在同样的线性关系，而且温度本身又没有一个自然的起点，只能人为地规定一个参考点的温度值。因此，必须建立一套标准——温标，规定温度的零点及其分度的方法，以统一温度的测量。

最科学的温标是由开尔文 (Lord Kelvin) 通过可逆热机效率用测温参数而建立的热力学温标。它与测温物质的性质无关。此温标下的温度即热力学温度 T ，单位开尔文，用 K 表示。由于可逆热机无法造成，故热力学温标不能在实际中应用。

根据理想气体定律，一定量的低压气体，其 pVT 关系与气体性质无关。据此建立的理想气体温标，用理想气体温度计可以去复现热力学温标下的温度值。理想气体温度计是国际第一基准温度计。如按照 $T=f(p)$ ，用气体压力来表征温度的恒容气体温度计。

鉴于理想气体温度计结构复杂，操作麻烦，不能得到普及使用，人们致力于建立一个易于使用且能精确复现，又能十分接近热力学温标的实用性温标，用它来统一世界各国温度的测量。这就是以热力学温标为基础，依靠理想气体温度计为桥梁的协议性的国际实用温标 (IPTS)。其主要内容如下。

① 用理想气体温度计确定一系列易于复现的高纯度物质相平衡温度作为定义固定点温度，并给予最佳的热力学温度值。

② 在不同温度范围内，规定统一使用不同的基准温度计，并按指定的固定点分度。

③ 在不同的定义固定点之间的温度规定用统一的内插公式求取。

目前贯彻的是 1975 年第十五届国际计量大会通过的 1968 年国际实用温标，即 IPTS 68—75。它选取了如氧沸点 (-182.962°C ，即 90.188K)、水三相点 (0.01°C ，即 273.16K)、水沸点 (100°C ，即 373.15K)、锌凝固点 (419.58°C ，即 692.73K)、金凝固点 (1064.43°C ，即 1337.58K) 等 11 个定义固定点和重复性差些的 31 个第二类参考点。基准温度计的使用，规定在 $-259.34\sim 630.74^{\circ}\text{C}$ 之间用基准铂电阻温度计， $630.74\sim 1064.43^{\circ}\text{C}$ 之间用基准铂-铂铑₁₀ [指铑占 10% (质量分数)] 的热电偶， 1064.43°C 以上用基准光学高

温计。在不同温度区间也都规定了各自特定的内插公式及其求算方法，据此所测求的温度值与热力学温度极为接近，其差值在现代测温技术的误差之内。

为贯彻国际实用温标，测温仪器分为三级：基准温度计、标准温度计与一般测温计（或记录仪表）。根据测温精度要求不同，建立了一套温标传递系统（图 1-1），它是用上一等级的温度计对下一等级温度计进行标定与检验，以保证温度测量的统一。我国国家计量科学院与国际计量局直接挂钩，负责对国家级基准温度计的校验，并定期标定各省、市计量单位的基准温度计。它还与各行业的测温工作形成一个逐级的温标传递组织网，通过对温度计的分度与校验以完成温标的传递，保证温度计量在国际范围内的一致性与准确性。

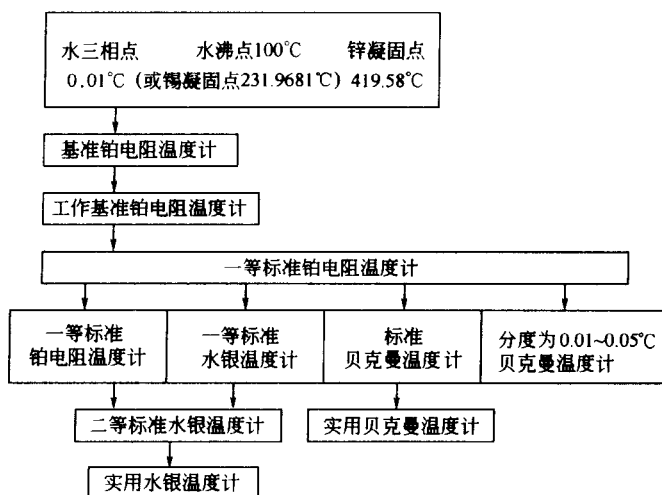


图 1-1 水银温度计的温标传递系统

应该指出，在 SI 制中，热力学温度单位为开尔文 K（1K 等于水三相点温度的 $\frac{1}{273.15}$ ），但在其专有名词导出单位中仍有摄氏温度 t 的名称， t 的单位符号为 $^{\circ}\text{C}$ 。这里的 $^{\circ}\text{C}$ 已不是历史上所定 1 大气压下水的冰点为 0°C 、沸点为 100°C 来分度的摄氏度，而是用热力学温度 T 按下式定义：

$$t = T - 273.15 \quad (1-1)$$

所以，SI 制中的摄氏温度仅是热力学温度坐标零点移动的结果，它反映了以 273.15K 为基点的热力学温度间隔。

二、温度计

1. 水银温度计

水银温度计是常用的测温工具。优点是简便，准确度较高。缺点是读数易受许多因素影响而引起误差，在精确测量中须加以校正。

(1) 指示校正 主要由于毛细管的不均匀和汞与玻璃膨胀系数的非严格线性关系引起的。较精密的温度计在出厂时附有不同温度下该温度计的校正值，标准值 = 读数值 + 校正值。

(2) 零点校正（也称冰点校正）由于玻璃是热力学不稳定的过冷液体，玻璃体积随时间有所改变，冰点校正应在纯水、纯冰的冰水体系中进行，一般也只有零点零几度。

(3) 露颈校正 全浸式水银温度计（图 1-2）如不能全部浸没在被测体系中，因露出部

分与被测体系温度不同，必然存在读数误差，必须予以校正。这种校正就叫露颈校正。校正方法如图 1-2 所示。

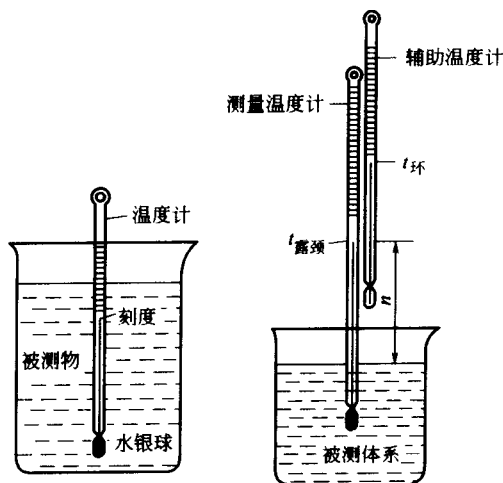


图 1-2 水银温度计的使用及其露颈校正

校正按下式计算：

$$\Delta t_{\text{露颈}} = K \cdot n \cdot (t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$$

$$t_{\text{真实}} = t_{\text{测}} + \Delta t_{\text{露颈}}$$

式中， $K=0.00016$ ，是水银对玻璃的相对膨胀系数； n 为露出部分的温度度数之差； $t_{\text{测}}$ 为测量温度计上的读数； $t_{\text{环}}$ 为环境温度，可从辅助温度计上读出，辅助温度计应置于测量温度计露出部分的中部。

2. 贝克曼温度计

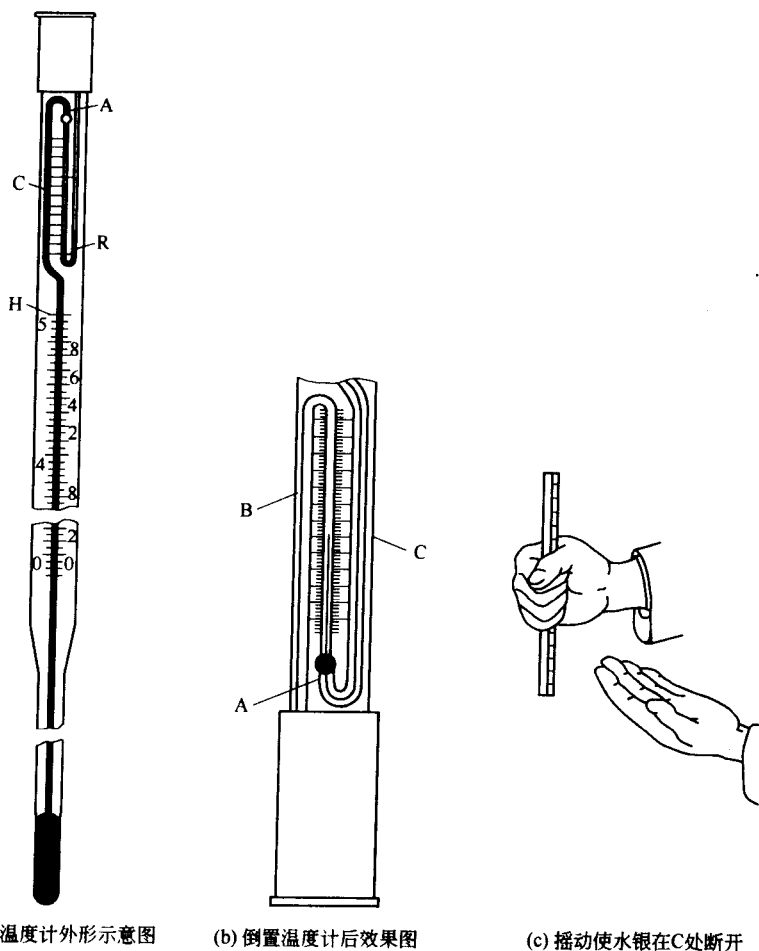
贝克曼温度计是水银温度计的一种，但与普通的水银温度计有所不同。它不是用于测量温度的绝对值，而是用于测量温度差。虽然它的量程只有 $5\sim 6^{\circ}\text{C}$ ，但由于它顶部有一个水银贮管 R，可调节下端水银球 A 中的水银量，所以可用于测量 $-20\sim 155^{\circ}\text{C}$ 范围内的不超过 5°C 或 6°C 的温差，贝克曼温度计上的最小刻度是 0.01°C ，用放大镜可估读至 0.002°C ，测量精度较高。

使用贝克曼温度计时，首先必须根据被测介质温度，调节水银球 A 中的水银量，如果要测的是温度的降低值，应调节使该温度计插入被测介质时初读数在 4°C 左右；如果要测定温度的升高值，初读数应在 1°C 左右。若水银量太少，需将贮管 R 中的水银适量转移至 A 球中；反之，则需由 A 转移至 R，具体调节方法如下。

将温度计倒置，由于重力作用，A 球中的水银沿毛细管流入 R 中，并与 R 中的水银相接（如倒置时水银不下流，可轻轻抖动温度计），然后慢慢转温度计，使 R 位置略高于 A，此时水银将由 R 缓缓流向 A，直至 R 处水银面所示温度与被测介质温度相当时，迅速将温度计直立起来，右手紧握其中部，左手轻击右小臂，使水银柱在 C 处断开，然后将温度计的水银球部分插入被测介质中，观察其读数是否符合要求，如水银柱太高或太低，则需继续调节。

调节水银量也可采用恒温浴调节法。先将贝克曼温度计水银球垂直放入温度较高的水浴中，使水银柱上升至 C 点，并在出口处形成滴状，取出温度计，迅速将其倒置，使水银柱

在 C 点处相接，随即把温度计垂直插入另一恒温浴中（比待测介质的最高温度高 $3\sim 4^{\circ}\text{C}$ ）恒温 5min 左右，取出温度计，如图 1-3（b）所述。使水银柱在 C 处断开，试验量程是否合格。



(a) 贝克曼温度计外形示意图

(b) 倒置温度计后效果图

(c) 摇动使水银在 C 处断开

图 1-3 贝克曼温度计

必须注意的是，由于贝克曼温度计较贵重，尺寸较大，且 A 处玻璃很薄，易于损坏，使用时应十分小心：①贝克曼温度计不能随便放在实验桌上，而只能置于仪器上或温度计的盒子中或拿在手中；②使水银柱在 C 处断开，只能如图 1-3（c）所述操作，还要注意操作不得在实验桌面上进行，以防温度计与桌面碰击损坏，应该在桌旁进行；③避免骤冷骤热。

3. 电阻温度计

电阻温度计是利用物质的电阻随温度而变化的特性制成的测温仪器，任何物体的电阻都与温度有关，因此，都可以用来测量温度。但是能满足实际要求的并不多。在实际应用上，不仅要求有较高的灵敏度，而且要求有较高的稳定性和复现性。目前，按感温元件的材料来分，有金属导体和半导体两大类。

金属导体有铂、铜、镍、铁和铑铁合金。目前大量使用的材料为铂、铜和镍。铂制成的为铂电阻温度计，铜制成的为铜电阻温度计，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 在常温下，铂是对各种物质作用最稳定的金属之一，在氧化性介质中，即使在高温下，铂的物理和化学性能也都非常稳定。此外，现代铂丝提纯工艺的发展，保证它有非常好的复现性能，因而铂电阻温度计是国际实用温标中一种重要的内插仪器。铂电阻与专用精密电桥或电位计组成的铂电阻温度计有极高的精确度。铂电阻温度计感温元件是由纯铂丝用双绕法绕在耐热的绝缘材料如云母、玻璃或石英、陶瓷等骨架上制成的，如图 1-4 所示。在铂丝圈的每一端上都焊着两根铂丝或金丝，一对为电流引线，一对为电压引线。

标准铂电阻温度计感温元件在制成前后，均需经过充分仔细清洗，再装入适当大小的玻璃或石英等套管中，进行充氮、封接和退火等一系列严格处理，才能保证具有很高的稳定性和准确度。

(2) 热敏电阻温度计 热敏电阻是金属氧化物半导体材料制成的。热敏电阻可制成各种形状，如珠形、杆形、圆片形等，作为感温元件，通常选用珠形和圆片形。

热敏电阻的主要特点如下：

① 有很大负电阻温度系数，因此其测量灵敏度比较高；

② 体积小，直径一般只有 $\phi 0.2 \sim 0.5 \text{mm}$ ，故热容量小，因此时间常数也小，可作为点温、表面温度以及快速变化温度的测量；

③ 具有很大电阻值，其 R_0 值一般为 $10^2 \sim 10^5 \Omega$ ，因此可以忽略引接导线电阻，特别适用于远距离的温度测量；

④ 制造工艺比较简单，价格便宜。

热敏电阻的缺点是测量温度范围较窄，特别是在制造时对电阻与温度关系的一致性很难控制，差异大，稳定性较差。作为测量仪表的感温元件就很难互换，给使用和维修都带来很大困难。

热敏电阻与金属导体的热电阻不同，属于半导体，具有负电阻温度系数，其电阻值随温度升高而减小。热敏电阻的电阻与温度的关系不是线性的，可以用下面经验公式来表示：

$$R_T = A e^{\frac{B}{T}} \quad (1-2)$$

式中， R_T 为热敏电阻在温度 T 时的电阻值， Ω ； T 为温度， K ； A 、 B 为常数，它取决于热敏电阻的材料和结构， A 具有电阻量纲， B 具有温度量纲。

珠形热敏电阻器的基本构造如图 1-5 所示。

在实验中，可将热敏电阻作为电桥的一个臂，其余三个臂是纯电阻，如图 1-6 所示。图中， R_1 、 R_2 为固定电阻， R_3 为可调电阻， R_T 为热敏电阻， E 为工作电源。在某温度下，将电桥调平衡，则没有电讯号输给检流计。当温度改变后，则电桥不平衡，将有电讯号输给检流计，只要标定出检流计光点相应于每 1°C 所移动的分度数，就可以求得所测温差。

实验时要特别注意防止热敏电阻感温元件的两条引线间漏电，否则将影响所测得的结果和检流计的稳定性。

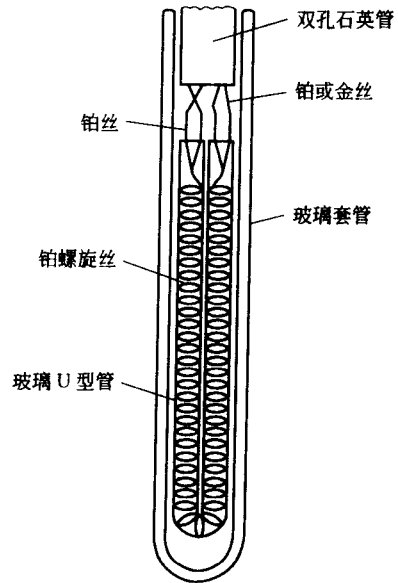


图 1-4 标准铂电阻温度计结构

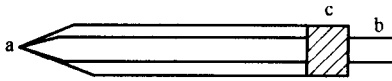


图 1-5 珠形热敏电阻器的基本构造

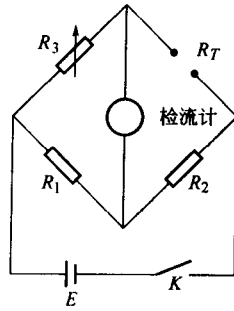


图 1-6 热敏电阻测温示意图

4. 热电偶

(1) 概述 在化学实验中，热电偶是温度测量的常用仪器，它不仅结构简单，制作方便，测温范围广（ $-272\sim 2800^{\circ}\text{C}$ ），而且热容量小，响应快，灵敏度高，它又能直接地把温度量转换成电学量，适宜于温度的自动调节和自动控制。按照热电偶的材料来分，有廉金属、贵金属、难熔金属和非金属四大类。

廉金属中有铁-康铜、铜-康铜、镍铬-镍铝（镍硅）等；

贵金属中有铂铑₁₀-铂、铂铑₁₀-铂铑₆及铱铑系、铂铱系等；

难熔金属中有钨铼系、铌钽系等；

非金属中有二碳化钨-二碳化钼、石墨-碳化物等。

(2) 热电偶的测温原理 两种不同成分的导体 A 和 B 连接在一起形成一个闭合回路，如图 1-7 所示。当两个接点 1 和 2 温度不同时，例如 $t > t_0$ ，回路中就产生电动势 $E_{AB}(t, t_0)$ ，这种现象称为热电效应，而这个电动势称为热电势。热电偶就是利用这个原理来测量温度的。

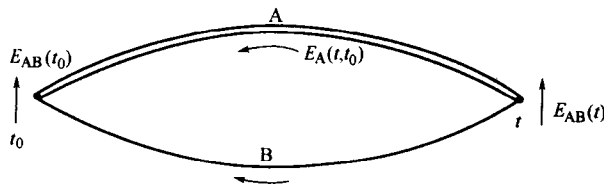


图 1-7 热电偶回路热电势分布

导体 A 和 B 称为热电极，温度 t 端为感温部分，称为测量端（或热端），温度 t_0 端为连接显示仪表部分，称为参比端（或冷端）。

热电偶的热电势 $E_{AB}(t, t_0)$ 是由两种导体的接触电势和单一导体的温差电势所组成。有时又把接触电势称为珀尔帖电势，温差电势称为汤姆逊电势。

① 两种导体的接触电势。各种导体中都存在大量的自由电子。不同成分的材料其自由电子的密度（即单位体积内自由电子数目）不同，因而当两种不同成分的材料接触在一起时，在接点处就会产生自由电子的扩散现象。自由电子从密度大的向密度小的方向扩散，这时电子密度大的电极因失去电子而带有正电，相反，电子密度小的电极由于接收到了扩散来的多余电子而带负电。这种扩散一直到动态平衡为止，从而得到了一个稳定的接触电势。它的大小除和两种材料有关外，还与接点温度有关。

② 单一导体的温差电势。温差电势是因电极两端温度不同，存在温度梯度而产生电势。设热电极 A 两端温度分别为 t 和 t_0 ， t 为温度高的一端， t_0 为温度低的一端，由于两端温度不同，电子的能量在两端不同。温度高的一端比温度低的一端电子能量大，因而能量大的高温端电子，就要跑到温度低的电子能量小的另一端，使高温端失掉了一些电子带正电，低温端得到了一些电子带负电，于是电极两端产生了电位差，这就是温差电势。它也是一个动态平衡，电势的大小只与热电极和两接点温度有关。

(3) 热电偶基本定律

① 中间导体定律。如图 1-8 所示，将 A、B 构成热电偶的 t_0 端断开，接入第三种导体 C，此时回路中总电势 $E_{ABC(t, t_0)}$ 如何变化？首先假定三个接点温度同为 t_0 ，则不难证明：

$$E_{ABC(t, t_0)} = E_{AB(t_0)} + E_{BC(t_0)} + E_{CA(t_0)} = 0 \quad (1-3)$$

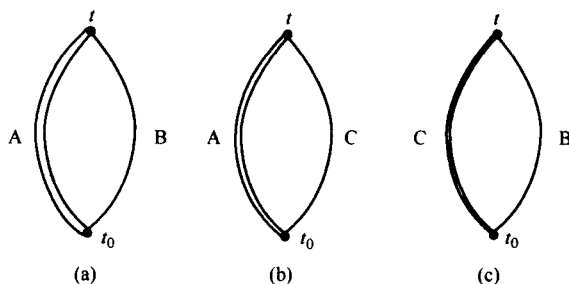


图 1-8 热电偶组成定则

现设 AB 接点温度为 t ，其余接点温度为 t_0 ，并且 $t > t_0$ ，则回路中总电势等于各接点电势之和。即

$$E_{ABC(t, t_0)} = E_{AB(t)} + E_{BC(t_0)} + E_{CA(t_0)} \quad (1-4)$$

由式 (1-4) 得

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

因此

$$E_{ABC(t, t_0)} = E_{AB(t)} - E_{AB(t_0)} = E_{AB(t, t_0)} \quad (1-5)$$

从上面推导可知，由 A、B 组成热电偶，当引进第三导体时，只要第三导体 C 两端温度相同，接入导体 C 后，对回路总电势无影响，这就是中间导体定律。根据这个道理，可以把第三导体 C 换上毫伏表或电位差计，并保证两个接点温度一致，就可以对热电势进行测量。

② 标准电极定律。如果两种导体 A 和 B 分别与第三种导体 C 组成热电偶，所产生的热电势都已知，那么电极 A 和 B 组成的热电偶回路的热电势也可以知道。如图 1-8 所示，三对热电偶回路的热电势分别可由下式表示：

$$E_{AB(t, t_0)} = E_{AB(t)} - E_{AB(t_0)} \quad (1-6)$$

$$E_{AC(t, t_0)} = E_{AC(t)} - E_{AC(t_0)} \quad (1-7)$$

$$E_{BC(t, t_0)} = E_{BC(t)} - E_{BC(t_0)} \quad (1-8)$$

整理式 (1-6) ~ 式 (1-8) 得出 (证明略) 式 (1-9)。

$$E_{AB(t, t_0)} = E_{AC(t, t_0)} - E_{BC(t, t_0)} \quad (1-9)$$

$E_{AB(t, t_0)}$ 就是由热电极 A 和 B 组成的热电偶回路的热电势。

在这里采用的电极 C 称为标准电极，在实际运用中，一般标准电极材料为纯铂。电极 A、B 为参比电极。由于采用了参比电极，大大方便了热电偶的选配工作。只要知道一些材

料与标准电极相配的热电势，就可以用上述定律求出任何材料配成热电偶的热电势。

(4) 常用热电偶

① 对热电偶材料的基本要求。根据热电偶的原理，似乎任意两种不同材料成分的导体都可以组成热电偶。因为当它们连接起来，两个接点的温度不同时，就有热电势产生。但实际情况并不是这样，要成为能在实验室或生产过程中测量温度用的热电偶，对其热电极材料是有一定要求的。

a. 物理、化学性能稳定。在物理性能方面，在高温下不产生再结晶或蒸发现象，因为再结晶会使热电势发生变化；蒸发会使热电极及之间互相污染引起热电势的变化。

在化学性能方面，应在测温范围内不易氧化或还原，不受化学腐蚀，否则会使热电极变质，引起热电势变化。

b. 热电性能好。热电势与温度的关系要成简单的函数关系，最好成线性关系；微分热电势要大，可以有高的测量灵敏度；在测量范围内长期使用后，热电势不产生变化。

c. 电阻温度系数要小，导电率要高。

d. 有良好的机械加工性能，有好的复制性，价格要便宜。

上述要求是理想的，并非每种热电偶都要全部符合。而是在选用时，根据测温的具体条件加以考虑。

② 常用热电偶。目前国内外热电偶材料的品种非常多。我国根据科学实验和生产需要，暂时选择六种热电偶材料为定型产品。它们有统一的热电势与温度的关系分度表，可以与现成的仪表配套。对于非定型产品，只有在定型产品满足不了时才选用。

常用热电偶的分度号、测量温度范围和允许误差见表 1-1。

表 1-1 常用热电偶的分度号、测量温度范围和允许误差

名 称	分 度 号	测量温度范围/℃	允许误差/℃	
			温度范围	误 差
铜-康铜	CK	-200~300	-200~-40 -40~80 80~300	±1.5%(质量分数) ±0.6℃ ±0.75%(质量分数)
镍铬-考铜	EA-2	0~800	≤400	±4℃
镍铬-铜	NK	0~800	>400	±1%(质量分数)
铁-康铜	FK	0~800	≤400 >400	±3℃ ±0.75%(质量分数)
镍铬-镍硅	EU-2	0~1300	≤400	±3℃
镍铬-镍铝		0~1100	>400	±0.75%(质量分数)
铂铑 ₁₀ -铂	LB-3	0~1600	≤600 >600	±3℃ ±0.5%(质量分数)
铂铑 ₁₀ -铂铑	LL-2	0~1800	≤600 >600	±3℃ ±0.5%(质量分数)
钨铼 ₅ -钨铼 ₂₀	WR	0~2800	≤1000 1000~2000	±10℃ ±1%(质量分数)

注：表中 t 为被测温度的绝对值。

热电偶的分度号是热电偶分度表的代号，在热电偶和显示仪表配套时，必须注意其分度号是否一致，若不一致就不能配套使用。

下面对热电偶的主要性能、特点和用途作一简要介绍，它们之间的特点是在互相比对的基础上叙述的。

a. 铜-康铜热电偶。铜-康铜热电偶适用于负温的测量，使用上限为 300°C 。能在真空、氧化、还原或惰性气体中使用。其性能稳定，在潮湿气氛中能耐腐蚀，尤其是在 $-200\sim 0^{\circ}\text{C}$ 下，使用稳定性很好。在 $-200\sim 300^{\circ}\text{C}$ 区域内测量灵敏度高，且价格最便宜。

铜-康铜热电偶测量 0°C 以上温度时，铜电极是正极，康铜（成分 60% 铜、40% 镍）是负极。测量低温时，由于工作端温度低于自由端，所以电势的极性会发生变化。

b. 铁-康铜热电偶。铁-康铜热电偶适用于真空、氧化、还原或者惰性气氛中，测量范围为 $-200\sim 800^{\circ}\text{C}$ 。但其常用温度是 500°C 以下，因为超过该温度，铁热电极的氧化速率加快。

c. 镍铬-考铜热电偶。镍铬-考铜（或康铜）热电偶测量范围为 $-200\sim 800^{\circ}\text{C}$ ，适用于氧化或惰性气氛中的温度测量，不适用于还原性气氛。它与其他热电偶比较，耐热和抗氧化性能比铜-康铜、铁-康铜好。它微分热电势大，也就是说灵敏度高，可以用来做成热电偶堆或测量变化范围较小的温度。但是考铜热电极不易加工，难于控制。因而将要被康铜电极所代替。

d. 镍铬-镍硅（镍铬-镍铝）热电偶。镍铬-镍硅热电偶性能好，是目前使用最多的一个品种，由镍铬-镍铝热电偶演变而来，它们共同使用一个统一的分度表。

镍铬-镍铝和镍铬-镍硅的共同特点是热电势与温度的关系近似呈线性，使显示仪表刻度均匀，微分热电势较大，仅次于铜-康铜和镍铬-考铜，因此灵敏度还是比较高的，稳定性和均匀性都很好，它们的抗氧性能比其他廉金属热电偶好，广泛应用于 $500\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 范围的氧化性与惰性气氛中，但不适用于还原性及含硫气氛中，除非加以适当保护。在真空气氛中，正极镍铬中铬优先蒸发将改变它们的分度特性。

另外，镍铬-镍铝热电偶经一段时期使用后，出现热电势不稳定现象，特别在温度高于 700°C 中使用时将出现示值偏高。这可能由于气体腐蚀和污染引起电极的化学成分改变，晶粒长大，内部发生相变，使镍铬电极热电势越来越趋向于正值，镍铝电极的热电势越来越趋向负值，这样两个热电极叠加，使示值偏高。

经过研究，在镍基中加入 2.5% 硅，少量钴、锰等元素成镍硅电极，无论是抗氧性能，还是均匀性和热电势的稳定性方面都优于镍铬电极，同时它对标准铂极的热电势不变。

e. 铂铑₁₀-铂热电偶。铂铑₁₀-铂热电偶属贵金属热电偶，可长时间在 $0\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 间工作，它除了耐高温外，还是所有热电偶中精度最高的，它的物理、化学性能好，因此热电势稳定性好，作为传递国际温标的标准仪器。它适用于氧化性和惰性气氛中，但是它热电势较小，微分热电势也很小，灵敏度低，因而要选择较精密的显示仪表与它配套，才能保证得到准确的测量结果。

铂铑₁₀-铂铑₆热电偶不能在还原性气氛中或含有金属或非金属蒸气的气氛中使用，除非用非金属套管保护，更不能允许直接插入金属的保护套管中。铂铑₁₀-铂热电偶中，负极铂丝的纯度要求很高。在长期高温下使用，极易沾污，铑会从正极的铂铑合金中扩散到铂负极中去，会导致热电势下降，从而引起分度特性改变。在这种情况下，铂铑₃₀-铂铑₆热电偶将更好，更稳定。

f. 铂铑₃₀-铂铑₆热电偶。凡是铂铑₃₀-铂热电偶所具备的优点，铂铑₃₀-铂铑₆热电偶基本上都具备，其测量温度范围是目前最高的（ $0\sim 1800^{\circ}\text{C}$ ）。它不存在负极铂丝所存在的缺点，因为它的负极是由铂铑合成的，因此长期使用后，热电势下降的情况不严重。

(5) 热电偶的结构和制备

① 对热电偶的结构要求。为了保证热电偶的正常工作，对热电偶的结构提出如下要求：
a. 热电偶的热接点要焊接牢固；b. 两电极间除了热接点外，必须有良好的绝缘性，防止短路；c. 导线与热电偶的参比端的连接要可靠、方便；d. 热电偶在有害介质中测量温度时，保护管应保证把被测介质与热电极隔绝开来。

② 热电偶的制备。在设计制备热电偶时，热电极的材料、直径的选择应根据测量范围、测定对象的特点以及电极材料的价格、力学强度、热电偶的电阻值而定。贵金属材料一般选用直径 0.5mm，普通金属电极由于价格较便宜，直径可以粗一些，一般为 1.5~3mm。

热电偶的长度应由它的安装条件及需要插入被测介质的深度决定，可以从几百毫米到几米不等。

热电偶接点常见结构形式如图 1-9 所示。

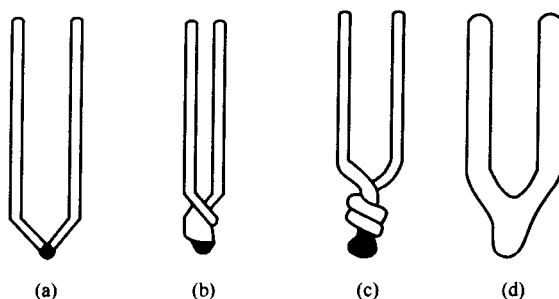


图 1-9 热电偶接点常见结构形式

热电偶热接点可以是对焊，也可以预先把两端线绕在一起再焊。应注意绞焊圈不宜超过 2~3 圈，否则工作端将不是焊点，而向上移动，测量时有可能带来误差。

普通热电偶的热接点可用电弧、乙炔焰、氢氧吹管的火焰焊接。当没有这些设备时，也可以用简单的点熔装置来代替。用一只调压变压器把市用 220V 电压调至所需电压，以内装石墨粉的铜杯为一极，热电偶作为另一极，把已经绞合的热电偶接点处沾上一点硼砂，熔成硼砂小珠，插入石墨粉中（不要接触铜杯），通电后，使接点处发生熔融，成光滑的圆珠即成。

热电偶在装入保护管之前，为了防止热电极短路，一般要用绝缘瓷管套好。

③ 热电偶的结构形式。热电偶的结构形式可分为普通热电偶、铠装热电偶、薄膜热电偶。

a. 普通热电偶。普通热电偶主要用于测量气体、蒸气、液体等介质的温度。由于应用广泛，使用条件大部分相同，所以大量生产了若干通用标准型式，供选择使用。其中有棒型、角型、锥型等，并且分别做成无专门固定装置、有螺纹固定装置及法兰固定装置等多种形式。

b. 铠装热电偶。铠装热电偶是由热电极、绝缘材料和金属保护套管三者组合成一体的特殊结构的热电偶，铠装热电偶与普通结构的热电偶比较起来，具有许多特点。

首先，铠装热电偶的外径可以加工得很小，长度可以很长（最小直径可达 0.25mm，长度几百米）。它的热响时间很小，最小可达毫秒数量级，这对采用电子计算机进行检测控制具有重要意义。它节省材料，有很大的可挠性。其次，寿命长，具有良好的力学性能，耐高压，有良好的绝缘性。

c. 薄膜热电偶。薄膜热电偶是由两种金属薄膜连接在一起的一种特殊结构的热电偶。