

· 高职高专实验实训规划教材 ·

物理化学实验

WULI HUAXUE SHIYAN

主编 邓基芹

主审 王庆春



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

高职高专实验实训规划教材

物理化学实验

主 编 邓基芹
副主编 陈久标
张 娜
主 审 王庆春

北 京
冶金工业出版社
2009

内 容 提 要

本书为与高职高专规划教材《物理化学》(邓基芹主编)配套的实验教材,采用了模块式的编写结构。在第1章中,集中、系统地介绍了物理化学实验的目的与要求、物理化学实验室安全知识;在第2章中,介绍了物理化学实验室中常见仪器及设备的使用方法和实验技术;第3章是实验部分,既包含了经典的实验内容,又体现了当代实验技术、设备的特点,注重基础训练,同时着眼于学生能力的提高,满足了教学发展的需要。书末设有附录,列出了常见的物理化学数值。

本书可供高职高专院校作为实验教材使用,也可供非化学专业大学生阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

物理化学实验/邓基芹主编. —北京:冶金工业出版社,
2009.9

高职高专实验实训规划教材

ISBN 978-7-5024-4985-8

I. 物… II. 邓… III. 物理化学—化学实验—高等学校:
技术学校—教材 IV. O64-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 140709 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王 优 宋 良 美术编辑 李 新 版式设计 张 青

责任校对 侯 璐 责任印制 李玉山

ISBN 978-7-5024-4985-8

北京印刷一厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2009 年 9 月第 1 版,2009 年 9 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16; 7.5 印张; 192 千字; 108 页; 1-3000 册

19.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前言

本书是与高职高专规划教材《物理化学》配套的实验教材,适用于高职高专物理化学实验课程的教学。

物理化学实验作为冶金、材料、化工、轻工、选矿、防腐和金属热处理等专业的一门重要的实验课,对物理化学理论的理解和应用起着极其重要的作用。

近年来,我国高职教育有了较大的发展,教学体系、教学内容的改革对物理化学实验提出了更高的要求。为了更好地适应当前物理化学实验教学的需要和发展,适应实验技术的进步及实验仪器和设备的更新换代,我们在总结多年物理化学实验教学经验的基础上,参考了大量相关资料,从而编写了这本《物理化学实验》。

本书采用了模块式的编写结构。在第1章中,集中、系统地介绍了物理化学实验的目的与要求、物理化学实验室安全知识;第2章中,介绍了物理化学实验室中常见仪器和设备的使用方法和实验技术;第3章是实验部分,包括20个实验,既包含了经典的实验内容,又体现了当代实验技术、设备的特点,注重基础,同时着眼于学生能力的提高,满足了教学发展的需要。书末设有附录,列出了常见的物理化学数值。

各院校可以根据专业需要、实验室条件和教学时数,选择安排具体实验内容。

本书由山东工业职业学院邓基芹任主编,并负责本书的策划及统稿工作;由山东工业职业学院的陈久标、张娜任副主编。参加编写工作的还有王厚山、赵启红、赵文泽、解旭东。

本书由山东省教学名师、山东工业职业学院冶金学院院长王庆春主审。

虽然编者力求体系完整、概念准确、联系实际、便于教学,但限于水平,书中不妥之处,恳请广大读者提出宝贵意见。

编者

2009年4月

目 录

1 物理化学实验基本知识	1
1.1 物理化学实验的目的与要求	1
1.1.1 物理化学实验的目的	1
1.1.2 物理化学实验的要求	1
1.1.3 物理化学实验的注意事项	2
1.2 物理化学实验室安全知识	2
1.2.1 安全用电	2
1.2.2 安全使用化学药品	3
2 基本实验技术	5
2.1 温度的测量与控制技术	5
2.1.1 温标	5
2.1.2 温度计	5
2.1.3 温度控制技术	11
2.2 压力测量及真空技术	12
2.2.1 U形管压力计	13
2.2.2 弹性式压力计	13
2.2.3 数字式电子压力计	14
2.2.4 真空的获得	15
2.2.5 真空的测量	16
2.3 光学测量技术	17
2.3.1 折射率的测定	18
2.3.2 旋光度的测量	18
2.3.3 分光光度法测量溶液的浓度	22
2.4 电学测量技术	25
2.4.1 电导的测量	25
2.4.2 电池电动势的测量	27
2.4.3 酸度计及溶液 pH 值的测定	31
2.4.4 恒电位仪的工作原理及使用方法	34
2.5 高压钢瓶的使用及注意事项	35
2.5.1 气体钢瓶的颜色标记	35
2.5.2 气体钢瓶的使用	35
2.5.3 使用气体钢瓶的注意事项	36

2.5.4 减压阀的工作原理及使用方法	36
3 基本实验	38
3.1 实验1 恒温槽的装配和性能测试	38
3.2 实验2 阿贝折射仪的使用	41
3.3 实验3 硝酸钾溶解热的测定	45
3.4 实验4 燃烧热的测定	48
3.5 实验5 氨基甲酸铵分解平衡常数的测定	52
3.6 实验6 碘和碘离子反应平衡常数的测定	55
3.7 实验7 双液系的气液平衡相图	58
3.8 实验8 凝固点降低法测定物质的相对分子质量	61
3.9 实验9 液体饱和蒸汽压的测定——静态法	64
3.10 实验10 两组分合金相图的绘制	67
3.11 实验11 原电池电动势的测定	70
3.12 实验12 表面张力的测定	73
3.13 实验13 乙酸乙酯皂化反应速率常数的测定	76
3.14 实验14 蔗糖水解反应速率常数的测定	79
3.15 实验15 溶胶的制备与性质	82
3.16 实验16 阳极极化曲线的测定	84
3.17 实验17 电导率法测定弱电解质的离解平衡常数	87
3.18 实验18 固体在溶液中的吸附	90
3.19 实验19 溶液黏度的测定	92
3.20 实验20 电导率法测定难溶盐的溶度积常数	93
附录	96
附录1 空气中某些气体的爆炸极限(20℃,100kPa)	96
附录2 不同温度下水的密度(101.325kPa)	96
附录3 几种常见溶剂的凝固点降低常数与溶剂的沸点升高常数	97
附录4 不同温度下水的饱和蒸汽压	97
附录5 不同温度下水的表面张力	98
附录6 水在不同温度下的折射率、黏度和介电常数	98
附录7 有机化合物的密度	99
附录8 常用纯液体的电导率	99
附录9 不同温度下1mol KCl溶于200mol 水中的溶解热	101
附录10 有机化合物的蒸气压	101
附录11 25℃时某些液体的折射率	102
附录12 常压下共沸物的沸点和组成	102
附录13 25℃时醋酸在水溶液中的电离度和离解常数	103
附录14 不同浓度不同温度下 KCl 溶液的电导率	103

附录 15	298.15K 时部分常见电极的标准电极电势(在酸性溶液中)	104
附录 16	18 ~ 25℃ 时难溶化合物的溶度积常数	105
附录 17	无限稀释离子的摩尔电导率和温度系数	106
附录 18	物理化学实验报告参考格式	106
参考文献		108

1 物理化学实验基本知识

1.1 物理化学实验的目的与要求

1.1.1 物理化学实验的目的

物理化学实验是化学实验科学的重要分支,也是研究化学基本理论和问题的重要手段和方法。物理化学实验的特点是:利用物理方法研究化学变化规律,通过实验的手段,研究物质的物理化学性质及这些性质与化学反应之间的某些重要规律。

物理化学实验教学的主要目的是:

- (1)通过物理化学实验,使学生初步了解物理化学的研究方法,掌握物理化学的基本实验技术和技能;培养学生观察实验现象、正确记录和处理实验数据以及分析问题和解决问题的能力。
- (2)加深对物理化学基本理论和概念的理解,并巩固课堂上所学的理论知识。
- (3)培养学生理论联系实际的能力。
- (4)培养学生查阅文献资料的能力。
- (5)使学生得到初步的实验研究训练,提高学生的实验操作技能,培养学生进行初步科学研究的能力。
- (6)培养学生严肃认真、实事求是、一丝不苟的科学态度和工作作风。

1.1.2 物理化学实验的要求

每个实验的进行都包括实验预习、实验操作和书写实验报告三个步骤,它们之间是相互关联的,任何一步做不好,都会严重影响实验质量。

1.1.2.1 实验预习及预习报告

实验前,学生应阅读实验讲义的有关内容,查阅相关资料,了解实验的目的和要求、实验原理、仪器及设备的正确使用方法,结合实验讲义和有关参考资料写出预习报告。预习报告的内容包括:(1)实验目的;(2)简单原理;(3)操作步骤和注意事项;(4)原始数据记录表格。要用自己的语言简明扼要地写出预习报告,重点是实验目的、操作步骤和注意事项。

实验前,教师要检查每个学生的预习报告,必要时应进行提问,并解答疑难问题。对未预习和未达到预习要求的学生,不允许进行实验。

1.1.2.2 实验操作

学生进入实验室后,应首先检查测量仪器和药品是否齐全,并做好实验前的各种准备工作。实验操作时,要严格控制实验条件,在实验过程中仔细观察实验现象,详细记录原始数据,积极思考,善于发现和解决实验中出现的各种问题。

教师应根据实验所用的仪器、药品及具体操作条件,提出实验结果的要求范围,若学生达不到此要求,则必须重做实验。

1.1.2.3 实验报告

实验完毕,每个学生必须把自己的测量数据进行独立正确的处理,写出实验报告,按时交给

教师。实验报告应包括:实验目的与原理、实验步骤、数据记录及处理、结果与讨论、要求回答的实验思考题等几个部分。其中,结果分析讨论主要是对实验结果进行分析,进行实验现象的解释,总结实验的体会并提出改进意见。实验报告是教师评定实验成绩的重要依据之一。

1.1.3 物理化学实验的注意事项

物理化学实验的注意事项如下:

- (1) 遵守纪律,不迟到,不早退,保持室内安静,不大声谈笑,不到处乱走,不在实验室内打闹。
- (2) 实验前,要按讲义核对仪器和药品,若不齐全或破损,应向指导教师报告,及时补充或更换。
- (3) 实验开始前,要进行仪器设备的安装和线路连接,必须经教师检查合格后,方能接通电源开始实验(电路连接后未经教师检查,不得接通电源)。
- (4) 仪器的使用必须按仪器的操作规程进行,以防损坏。使用时要爱护仪器,如发现仪器损坏,立即报告指导教师并追查原因。未经教师允许,不得擅自改变操作方法。
- (5) 实验时,除所用仪器外,不得动用其他仪器,以免影响实验的正常进行。
- (6) 在实验过程中,需注意勤俭节约,避免浪费。
- (7) 实验时,要保持安静及台面整洁,书包、衣服等物品不要放在实验台上。实验完毕后,将玻璃仪器洗净,把实验台打扫干净,整理好实验设备,将仪器、药品等放回原处。
- (8) 实验结束后,由同学轮流值日,负责打扫整理实验室,检查水、煤气、门窗是否关好,电源开关是否关闭,以保证实验室的安全。

1.2 物理化学实验室安全知识

在化学实验室里,安全是非常重要的。化学实验过程中经常使用各种仪器设备和化学药品,常常潜藏着发生事故(如爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等)的危险性,如何来防止这些事故的发生以及万一事故发生如何来急救,都是每一个化学实验工作者必须具备的素质。这些内容在先行的化学实验课中均已反复地做了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点,介绍安全用电、安全使用化学药品等安全知识。

1.2.1 安全用电

物理化学实验室使用电器较多,实验台周围有许多电源插座,特别要注意安全用电。为了保证实验者的人身安全,一定要遵守实验室安全规则。

1.2.1.1 防止触电

- (1) 实验者进入实验室以后,首先要熟悉电源开关的位置,必要时能够以最快速度切断电源。
- (2) 实验开始前,要进行仪器及设备的安装和线路连接,必须经教师检查合格后,方能接通电源开始实验(电路连接后未经教师检查,不得接通电源)。实验结束时,先切断电源,再拆线路。
- (3) 电源裸露部分应有绝缘装置(如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- (4) 所有电器的金属外壳都应保护接地。
- (5) 不要用潮湿的手接触电器,整理实验台时也不要湿抹布擦拭电源开关。
- (6) 修理或安装电器时,应先切断电源。

(7)不能用试电笔去试高压电,使用高压电源应有专门的防护措施。

(8)如有人触电,应迅速切断电源,然后进行抢救。

1.2.1.2 防止引起火灾

(1)使用的保险丝要与实验室允许的用电量相符。

(2)电线的安全通电量应大于用电功率。

(3)室内若有氢气、煤气等易燃、易爆气体,应避免产生电火花。继电器工作和开关电闸时易产生电火花,要特别小心。电器接触点(如电插头)接触不良时,应及时修理或更换。

(4)如遇电线起火,应立即切断电源,用沙子或二氧化碳、四氯化碳灭火器灭火,禁止用水或泡沫灭火器等导电液体灭火。

1.2.1.3 防止短路

(1)线路中各接点应牢固,电路元件两端接头不要互相接触,以防短路。

(2)电线、电器不要被水淋湿或浸在导电液体中,例如,实验室加热用的灯泡接口不要浸在水中。

1.2.1.4 电器仪表的安全使用

(1)在使用前,先了解电器仪表要求使用的电源是交流电还是直流电,是三相电还是单相电,还要了解电压的大小(380V、220V、110V或60V)。必须弄清电器功率是否符合要求,确认直流电器仪表的正、负极。

(2)仪表量程应大于待测量的数值范围。若待测量的数值范围大小不明时,应从最大量程开始测量。

(3)实验之前要检查线路连接是否正确,经教师检查同意后,方可接通电源。

(4)在电器仪表使用过程中,如发现有不正常声响、局部温度升高或嗅到绝缘漆过热产生的焦味,应立即切断电源,并报告教师进行检查。

1.2.2 安全使用化学药品

1.2.2.1 防毒

大多数化学药品都具有不同程度的毒性,其毒性可以通过呼吸道、消化道、皮肤等进入人体。因此,防毒的关键是尽量减少或杜绝直接接触化学药品,通常要注意以下几个方面:

(1)实验前,应了解所用药品的毒性及防护措施。

(2)操作有毒气体(如 H_2S 、 Cl_2 、 Br_2 、 NO_2 、浓 HCl 和 HF 等)时,应在通风橱内进行。

(3)苯、四氯化碳、乙醚、硝基苯等的蒸气会引起中毒。它们虽有特殊气味,但久嗅会使人嗅觉减弱,所以应在通风良好的情况下使用。

(4)有些药品(如苯、有机溶剂、汞等)能透过皮肤进入人体,应避免与皮肤接触。

(5)氰化物、高汞盐(HgCl_2 、 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 等)、可溶性钡盐(BaCl_2)、重金属盐(如镉盐、铅盐)、三氧化二砷等剧毒药品,应妥善保管,使用时要特别小心。

(6)禁止在实验室内喝水、吃东西。饮食用具不要带进实验室,以防被毒物污染,离开实验室后及饭前要洗净双手。

1.2.2.2 防灼伤

强酸、强碱、强氧化剂、溴、磷、钠、钾、苯酚、冰醋酸等都会腐蚀皮肤,特别要防止溅入眼内。液氧、液氮等低温物质也会严重灼伤皮肤,使用时要小心,万一灼伤应及时治疗。

1.2.2.3 防爆

可燃气体与空气混合,当两者比例达到爆炸极限时,若受到热源(如电火花)的诱发,就会引

起爆炸。附录1列出了一些气体在空气中的爆炸极限。

(1)使用可燃性气体时,要防止气体逸出,室内通风要良好。

(2)操作大量可燃性气体时,严禁同时使用明火,还要防止发生电火花及其他撞击火花。

(3)有些药品(如叠氮铝、乙炔银、乙炔铜、高氯酸盐、过氧化物等)受震和受热都易引起爆炸,使用时要特别小心。

(4)严禁将强氧化剂和强还原剂放在一起。

(5)久藏的乙醚在使用前,应除去其中可能产生的过氧化物。

(6)进行容易引起爆炸的实验时,应有防爆措施。

1.2.2.4 防火

(1)许多有机溶剂,如乙醚、丙酮、乙醇、苯等非常容易燃烧,大量使用时,室内不能有明火、电火花或静电放电。实验室内不可存放过多的这类药品,用后还要及时回收处理,不可倒入下水道,以免聚集引起火灾。

(2)有些物质,如磷、金属钠和钾、电石及金属氢化物等,在空气中易氧化自燃;还有一些金属,如铁、锌、铝等粉末,比表面积大,也易在空气中氧化自燃。这些物质要隔绝空气保存,使用时要特别小心。

实验室如果着火不要惊慌,应根据情况进行灭火。常用的灭火剂有:水、沙、二氧化碳灭火器、四氯化碳灭火器、泡沫灭火器和干粉灭火器等,可根据起火的原因选择使用。以下几种情况不能用水灭火:

(1)金属钠、钾、镁,铝粉,电石,过氧化钠着火,应用干沙灭火。

(2)比水轻的易燃液体,如汽油、苯、丙酮等着火,可用泡沫灭火器。

(3)有灼烧的金属或熔融物的地方着火时,应用干沙或干粉灭火器。

(4)电器设备或带电系统着火,可用二氧化碳灭火器或四氯化碳灭火器。

2 基本实验技术

2.1 温度的测量与控制技术

温度是描述系统宏观状态的一个基本参数。在物理化学实验中,温度的测量与控制对实验结果的精确性起着至关重要的作用。

2.1.1 温标

温标是温度量值的表示方法。物理化学实验中最常用的两种温标是热力学温标和摄氏温标。

(1)热力学温标。热力学温标也称开尔文(Kelvin)温标。依据现行规定:热力学温度的符号为 T ,单位名称为开(开尔文),单位符号为K。水的三相点的热力学温度为273.16K,水的三相点热力学温度到绝对零度之间温度值的 $1/273.16$,称为热力学温标的1K。

(2)摄氏温标。摄氏温标使用较早,最初是通过用水银玻璃温度计测定水的相变点来确定温度标度的。规定在1atm(101325Pa)下,水的凝固点为 0°C ,沸点为 100°C ,将这两点温度之间划分为100等份,每1等份代表1个温度单位,以 $^{\circ}\text{C}$ 表示。

热力学温标所指示的温度 T 与摄氏温标所指示的温度 t 之间存在下列关系:

$$t = T - 273.15 \quad (2-1)$$

273.15K为摄氏温标的零点(0°C),因为热力学温度与摄氏温度的分度值相同,因此,实际用于测量温度差时,既可用K表示,也可用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。

2.1.2 温度计

测量温度的仪器称为温度计,温度计的种类很多,测量时应根据需要进行选择温度计的类型。

(1)在一般实验中,常选用水银温度计来测量物理或化学变化的温度,如熔点、沸点、反应温度等。

(2)贝克曼温度计用于测量温差,其精确度的选择要与其他物理量的测量精度相对应。

(3)对于微小温差的精确测量,常选用多对串联的热电偶温度计、温差电阻温度计和热敏电阻温度计。

(4)在水银温度计使用的温度范围以外,可以选用电阻温度计或热电偶温度计;在更高温度时,可使用辐射温度计。

这里主要介绍常用的水银温度计、贝克曼温度计、热电偶温度计和精密数字温度温差仪。

2.1.2.1 水银温度计

水银温度计以摄氏温标为基础,是实验室最常用的温度计。水银具有热导率大、热容小、热膨胀系数比较均匀、不容易附着在玻璃壁上等特点。水银温度计结构简单,价格便宜,具有较高的精确度,而且使用方便。其缺点是易损坏,并且水银毒性较大。

水银的熔点是 -38.862°C ,沸点是 356.66°C ,因此,水银温度计一般的使用范围为 $-35 \sim 360^{\circ}\text{C}$ 。如果采用石英玻璃,并充以8MPa的氮气,则可将测量上限温度提升至 800°C 。

A 水银温度计的分类

水银温度计是实验中常采用的温度计,按其刻度和量程范围的不同,可分为:

(1)一般用途的水银温度计。量程有 $0 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $50 \sim 100^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \sim 150^{\circ}\text{C}$ 等,分度值为 1°C 或 0.5°C 。

(2)量热专用的水银温度计。量程有 $9 \sim 15^{\circ}\text{C}$ 、 $12 \sim 18^{\circ}\text{C}$ 、 $15 \sim 21^{\circ}\text{C}$ 、 $18 \sim 24^{\circ}\text{C}$ 、 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}$ 等,分度值为 0.01°C 。目前广泛应用的是间隔为 1°C 的量热温度计,分度值为 0.002°C 。

(3)分段水银温度计。从 -10°C 到 200°C ,共有 24 支,每支温度计的使用范围为 10°C ,分度值为 0.1°C 。另外,还有从 -40°C 到 400°C ,每隔 50°C 一支的分段水银温度计,分度值为 0.1°C 。

B 水银温度计的校正

用水银温度计测量被测系统的温度,首先必须保证水银温度计的准确性。在通常情况下,水银温度计都或多或少存在一定的误差。

水银温度计的误差主要来自以下三个方面的原因:(1)玻璃毛细管的内径不均匀;(2)温度计的水银球受热后,体积发生改变;(3)使用中,水银温度计有局部处于被测系统之外。

因此,在使用温度计时要进行读数校正,通常只对后两种因素引起的误差进行读数校正。

(1)零点校正。由于水银温度计下端玻璃球的体积在使用过程中可能会改变,导致温度读数与真实值不符,因此必须校正零点。校正方法可以采用把水银温度计与标准温度计进行比较,也可以用纯物质的相变点标定校正。冰水系统是最常使用的一种方法,将温度计浸入冰水系统中,得到的温度值与刻度零点之差 $\Delta t_{\text{零点}}$ 称为零点校正值。

(2)露茎校正。水银温度计有“全浸没”和“部分浸没”两种。常用的水银温度计为全浸没温度计,只有当水银球和水银柱全部浸入被测的系统中,全浸没温度计的读数才是正确的。但在实际使用中,往往有部分水银柱露在系统外,造成测量误差。这就必须进行露茎校正,其方法如图 2-1 所示。露茎校正公式为:

$$\Delta t_{\text{露}} = 1.74 \times 10^{-4} h (t_{\text{观}} - t_{\text{环}}) \quad (2-2)$$

式中,系数 1.74×10^{-4} 是水银对玻璃的相对膨胀系数, $1/^{\circ}\text{C}$; $\Delta t_{\text{露}}$ 为系统的露茎校正值, $^{\circ}\text{C}$; h 为露出被测系统外的水银柱长度,称为露茎高度,以温度差值表示, $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{观}}$ 为测量温度计的读数, $^{\circ}\text{C}$; $t_{\text{环}}$ 为环境温度(为辅助温度计上的读数,如图 2-1 所示,辅助温度计的水银球应置于测量温度计露茎高度的中部), $^{\circ}\text{C}$ 。

考虑以上两个因素,实际温度应该为测量值与各项校正值之和:

$$t = t_{\text{观}} + \Delta t_{\text{零点}} + \Delta t_{\text{露}} \quad (2-3)$$

C 使用水银温度计的注意事项

水银温度计在使用中应该注意以下几点:

- (1)根据测量系统精度选择不同量程、不同精密度的温度计;
- (2)根据需要对温度计进行校正;
- (3)温度计插入系统后,待系统与温度计之间热传导达到平衡后(一般为几分钟),再进行读数;
- (4)水银温度计是由玻璃制成的,容易损坏,不允许将水银温度计作为搅拌棒使用。

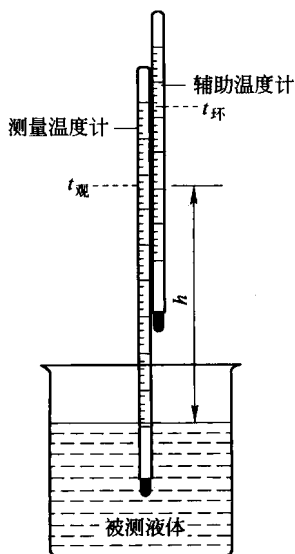


图 2-1 温度计露茎校正示意图

2.1.2.2 贝克曼温度计

在物理化学实验中,常常需要对系统的温度差进行精确的测量,如燃烧热的测定、中和热的测定及凝固点降低法测定相对分子质量等,均要求测量温度精确到 0.002°C 。然而,普通温度计不能达到此精确度,需用贝克曼温度计进行测量。

A 贝克曼温度计的构造及特点

贝克曼温度计的构造如图 2-2 所示,它也是水银温度计的一种。与一般水银温度计的不同之处在于,除了在毛细管 2 下端有一个大的水银球 3 以外,还在温度计的上部有水银贮槽 1。贝克曼温度计的特点是:它的刻度精确至 0.01°C ,用放大镜读数时可估计到 0.002°C ;另外,它的量程较短(一般全程为 5°C),不能测定温度的绝对值,一般只用于测量温差。要测量不同范围内的温度变化,则需利用上端的水银贮槽 1 来调节下端水银球 3 中的水银量。

B 贝克曼温度计的调节

贝克曼温度计的调节视实验情况而异。若用在凝固点降低法测量相对分子质量中,当温度达凝固点时,应使它的水银柱停在刻度的上段(一般选在刻度“4”左右);若用在燃烧热、中和热测定时,水银柱应调到刻度下段(一般在刻度“1”左右);若用来测定温度的波动时,应使水银柱调到刻度的中间部分(一般在刻度“2.5”左右)。在调节之前,首先估计一下从刻度 a (a 为实验需要的温度所对应的刻度位置,如本实验中 a 为“2.5”)到毛细管尖口 b 一段之间所相当的刻度值,设为 R 。

调节时,将贝克曼温度计放在盛水的烧杯中缓慢加热,使水银柱上升至毛细管顶部,此时,将贝克曼温度计从烧杯中移出,并迅速倒转,使毛细管的水银柱与水银贮槽 1 中的水银相连接;然后,再把贝克曼温度计放到烧杯中缓慢加热到 $t+R$ (t 为实验所需要的温度值)。待水银柱稳定(2min 以上,并使温度保持在 $t+R$)后,取出贝克曼温度计,右手握住温度计的 $2/3$ 部位,使温度计垂直。以左手掌轻拍右手腕,如图 2-3 所示(注意操作时应远离实验台,并不可直接敲打温度计,以免碰坏温度计),依靠振动的力量使毛细管中的水银与贮槽中的水银在其接口 b 处断开。检查一下贝克曼温度计的毛细管中是否有水银柱断开之处,若有水银柱断开,则用热水将贝克曼温度计加热以连接水银柱,这时,温度计可满足实验要求。若不适合时,先分析其原因,然后重新调节。由于温度计从水中取出后水银体积迅速变化,因此这一操作要求迅速、轻快,但不能慌乱,以免造成失误。

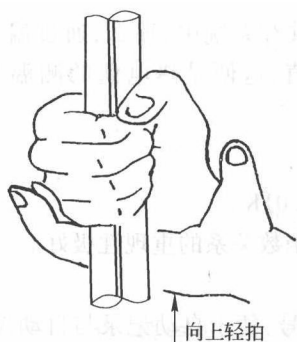


图 2-3 贝克曼温度计的调节示意图

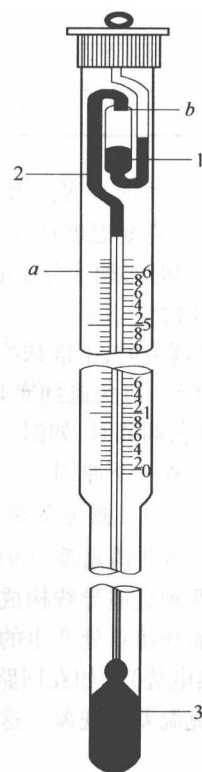


图 2-2 贝克曼温度计的构造

a —温度标尺; b —毛细管尖口

1—水银贮槽;2—毛细管;3—水银球

后重新调节。由于温度计从水中取出后水银体积迅速变化,因此这一操作要求迅速、轻快,但不能慌乱,以免造成失误。

由于贝克曼温度计的刻度是以某一温度为准而划定的,并且这一刻度可认为是不变的,所以,在不同温度下,由于玻璃膨胀系数的不同,可能造成同一刻度间隔的水银量发生变化。因此,在不同的温度范围内使用贝克曼温度计时需加以校正,贝克曼温度计在其他温度下对 20°C 刻度时的校正值列于表 2-1 中。

表 2-1 贝克曼温度计在其他温度下对 20°C 刻度时的校正值

调节温度/°C	读数为 1°C 时相当的温度/°C	调节温度/°C	读数为 1°C 时相当的温度/°C
0	0.9930	55	1.0094
5	0.9950	60	1.0105
10	0.9968	65	1.0115
15	0.9985	70	1.0125
20	1.0000	75	1.0134
25	1.0015	80	1.0143
30	1.0029	85	1.0152
35	1.0043	90	1.0161
40	1.0056	95	1.0169
50	1.0081		

C 使用贝克曼温度计的注意事项

(1) 贝克曼温度计属于较贵重的玻璃仪器,并且毛细管较长,水银量也较多,容易损坏。所以,在使用时必须十分小心,不能随便放置,一般应安装在仪器上或调节时握在手中,用完后应放在温度计盒里。

(2) 调节时,不能骤冷骤热,以防止温度计破裂。另外,操作时动作不可过大,并与实验台保持一定距离,以免碰到实验台损坏温度计。

(3) 在调节时,如温度计下部水银球中的水银与上部水银贮槽中的水银始终不能相接时,应停下来检查一下原因,不可一味对温度计升温,而使下部水银过多地流入上部贮槽中。

2.1.2.3 热电偶温度计

A 热电偶温度计的测温原理

将两种金属导线构成一封闭回路,如果两个接点的温度不同,则由于因两种金属的电子逸出功不同而在接点处产生的接触电势,以及由于同一种金属的温度不同,从而产生了一个温差电势(也称热电势)。如在回路中串接一个毫伏表,则可粗略显示出该温差电势的量值,这便是著名的塞贝克温差电现象。这一对金属导线的组合就构成了热电偶温度计,简称为热电偶。

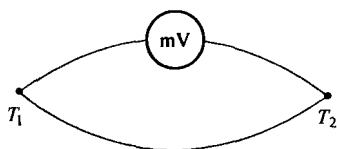


图 2-4 热电偶测温原理示意图

实验表明,温差电势 E 与两个接点的温度差 ΔT 之间存在函数关系。如果其中一个接点的温度 T_1 恒定不变,则温差电势只与另一个接点的温度 T_2 有关,即 $E = f(T_2)$ 。通常,将其一端置于标准压力 $p^\ominus$ 下的冰水共存系统中,那么,通过温差电势就可直接测出另一端的温度值,这便是热电偶的测温原理(见图 2-4)。

B 热电偶温度计的特点

(1) 灵敏度高。由于配以精密的电位差计,精度通常可达到 0.01K。

(2) 重现性好。热电偶经过精密的热处理后,其热电势-温度函数关系的重现性极好。

(3) 量程宽。其量程仅受其材料适用范围的限制。

(4) 使用方便。热电偶测温可将温度信号直接转变成电压信号,便于自动记录与自动控制,且适用于远距离测量,因而得到广泛应用。

C 热电偶温度计的种类及性能

热电偶温度计的种类繁多,各有其优缺点,常用的几种热电偶的种类及其性能如表 2-2 所示。

表 2-2 常用热电偶的种类及其性能

材 料	分度号	373.2K 时电势/mV	测温范围/K	备 注
铜-康铜 ^①	T	4.277	173.2 ~ 473.2	价格便宜,易于制作,但重现性不佳,在还原性介质中使用
镍铬-考铜 ^②	EA-2	6.808	273.2 ~ 873.2	热电势大,是很好的低温热电偶,在还原性和中性介质中能长期使用
镍铬-镍硅	K(EU-2)	4.095	673.2 ~ 1273.2	在氧化性和中性介质中使用,重现性良好,线性好,价格便宜
铂铑 10-铂 ^③	S(LB-3)	0.645	1073.2 ~ 1573.2	稳定性和重现性均很好,在氧化性和中性介质中使用,测温区宽,使用寿命长

- ①康铜为 60% Cu 与 40% Ni 的合金。
②考铜为 56% Cu 与 44% Ni 的合金。
③铂铑 10-铂的正极为铂铑合金,其中含铑 10%,含铂 90%;负极为纯铂,称为单铂铑热电偶。

D 热电偶温度计的制备

以镍铬-考铜热电偶为例,其制备方法如下:取一段长约 0.6m 的镍铬丝,两段长约 0.5m 的考铜丝。在镍铬丝上套上绝缘小瓷管,将其两端分别与两根考铜丝紧密绞合在一起(绞合段长约 5mm)。将绞合段稍稍加热后,蘸上少许硼砂粉,在小火上加热,使硼砂熔化成玻璃态并包裹在绞合部分(防止下一步高温熔融时金属被氧化);然后,将其放在电弧焰或煤气灯的还原焰中,使绞合点熔融成一个光滑的小珠,退火后将玻璃层除去即可。接点的质量直接影响到测量的可靠性,故要求熔点圆滑,无裂纹及焊渣,其直径以约为金属直径的两倍为宜。

E 热电偶温度计的校正

图 2-5 所示为热电偶的校正、使用装置。使用时,一般是将热电偶的一个接点放在被测物体中(热端),而将另一端放在储有冰水的保温瓶中(冷端),这样可以保持冷端的温度恒定。热电偶的校正一般是通过采用一系列温度恒定的标准系统,测量热电势和温度的对应值,从而得到热电偶的工作曲线。实际测温时,根据热电势查工作曲线,即可确定相应的温度。

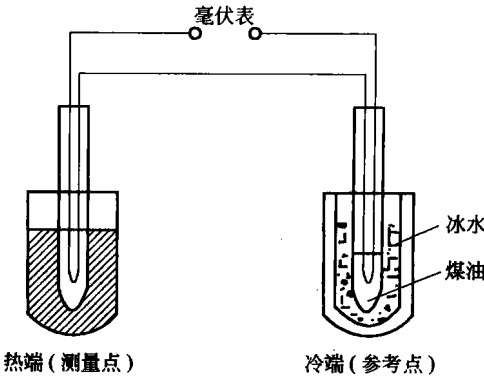


图 2-5 热电偶的校正、使用装置

2.1.2.4 精密数字温度温差仪

在物理化学实验中,对系统的温差进行精确测量时(如燃烧热、溶解热和中和热的测定),以

往都是使用水银贝克曼温度计。这种水银玻璃仪器虽然原理简单、形象直观,但使用时易破损,且不能实现自动化控制,特别是在使用前的调节比较麻烦,近年来逐渐被电子贝克曼温度计所取代。电子贝克曼温度计的热电偶通常采用对温度极为敏感的热敏电阻,它是由金属氧化物半导体材料制成的,其电阻与温度的关系为 $R = Ae^{-B/T}$ (R 为电阻, T 为绝对温度, A 、 B 为与材料有关的参数)。通过温度的变化,转换成电性能变化,测量电性能变化便可测出温度的变化。

SWC-II D 精密数字温度温差仪属于电子贝克曼温度计的一种,其操作面板如图 2-6 所示。该仪器采用了全集成电路设计,可同时测量系统的温度和温差,而且具有精度高、测量范围宽和操作简单等优点。此外,还设有可调报时、读数保持、基温自动选择、读数采零及超量程显示等功能,并配备 RS-232C 通讯输出口,可以实现温度和温差检测与控制的自动化。

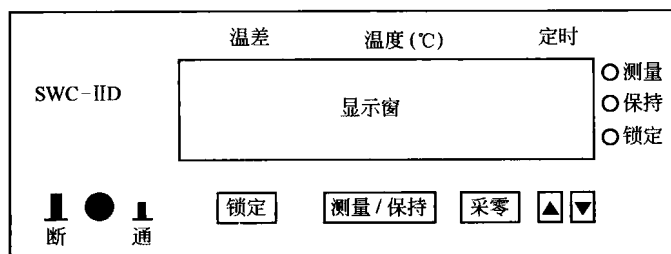


图 2-6 SWC-II D 精密数字温度温差仪

A 使用方法

(1) 将热电偶插入被测物中,深度大于 5cm,打开电源开关。开机后,仪器即显示热电偶所测物的温度。

(2) 温差测量。具体如下:

1) 基温选择。仪器根据被测物的温度,自动选择合适的基温,基温选择的标准如表 2-3 所示。

表 2-3 基温选择的标准 (°C)

温度 t	基温 ^① t_0	温度 t	基温 ^① t_0
$t < -10$	-20	$50 < t < 70$	60
$-10 < t < 10$	0	$70 < t < 90$	80
$10 < t < 30$	20	$90 < t < 110$	100
$30 < t < 50$	40	$110 < t < 130$	120

①基温 t_0 不一定为绝对准确值,为标准温度的近似值。

2) 温差显示。面板温差显示部分即为被测物实际温度 t 与基温 t_0 的差值。

(3) “采零”键的应用。当温差显示值稳定时,可按“采零”键,使温度显示为“0.000”,仪器将此时的被测物温度 t 当作 0°C;若被测物温度变化时,则温差显示的值即为温度的变化值。

(4) “锁定”键的应用。在一个实验过程中,仪器“采零”后,当被测物温度变化过大时,仪器的基温会自动选择,这样,温差的显示值将不能正确反映温度的变化值。所以,在实验开始后,按“采零”键后,再按“锁定”键,仪器将不会改变基温。此时“采零”键也不起作用,直至重新开机。

(5) “测定/保持”键的应用。当温度和温差的变化太快而无法读数时,可将面板“测量/保持”键置于“保持”位置,读数完毕后再转换到“测量”位置,跟踪测量。

(6) 定时读数。按面板“▲”或“▼”键,调至所需的报时间隔。调整完后,“定时”显示倒计