

基础化学实验

(下册)

主编：吴俊方 吴玉芹



东南大学出版社
SOUTHEAST UNIVERSITY PRESS

基础化学实验

(下)

主 编 吴俊方 吴玉芹

副主编 仇 静 孙明珠

东南大学出版社

· 南京 ·

内 容 提 要

本书是为了适应课程建设及实验教学改革,便于教学计划的统一制订和实施而编写的。

全书主要分为五大部分:① 化学实验基本知识;② 有机化学实验;③ 物理化学实验;④ 综合性、设计性化学实验;⑤ 附录。全书共列出实验项目 55 个。大部分实验项目考虑到了环保要求,部分介绍了小型化实验方法。为了方便同学预习,把实验仪器使用附录放在了相关的实验项目当中,并在书后加了索引。

本书适合作为工科院校化工类专业的实验教材,可供同类学校使用。

图书在版编目(CIP)数据

基础化学实验/曹淑红等主编. —南京:东南大学出版社,2014.8

ISBN 978-7-5641-5114-0

I. 基… II. ①曹… 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(2014)第 179009 号

出版发行:东南大学出版社
社 址:南京市四牌楼 2 号 邮编:210096
出 版 人:江建中
责任编辑:史建农
网 址:<http://www.seupress.com>
经 销:全国各地新华书店
印 刷:江苏凤凰盐城印刷有限公司
开 本:787mm×1092mm 1/16
印 张:32.75
字 数:796 千字
版 次:2014 年 8 月第 1 版第 1 次印刷
书 号:ISBN 978-7-5641-5114-0
定 价:58.00 元(上下册)

本社图书若有印装质量问题,请直接与营销部联系。电话:025-83791830

前 言

本书在2006年出版的《工科化学基本实验》基础之上,通过多轮的教学,在教学实践中感到有必要对部分教学内容进行改进和提高。因此决定重新出版本书。

本书的编写体系仍按照《工科化学基本实验》,前言所阐明的指导思想仍是合适的。本书在之前版的基础上,本着少而精的精神,对旧的内容做了一些修改,删去了繁琐和次要的内容,借鉴了其他院校化学实验教学改革的经验并汲取了同类教材的优点,经精心整理而成。

本书仍然分为“化学实验基本知识”、“有机化学实验”、“物理化学实验”和“综合性、设计性化学实验”四大部分。

化学实验基本知识: 主要为学生守则、实验室安全规则、实验室意外事故处理、实验报告的完成;温度的测量与控制;数据的误差及表达方式和常用仪器的使用等几个方面。

有机化学实验: 本部分共列出了二十个实验项目,实验内容尽可能采用小型或微量实验,这样既节省了经费,又减少了对环境的污染;对于多步完成的实验,尽可能将前一步骤的产物作为后续步骤的原料,达到或接近零排放的目标;对有害于健康和环境的药品力求不用,对毫无利用价值且对环境有害的废弃物要求进行妥善处理,这些都有助于培养学生量的意识和树立绿色化学研究的理念。

物理化学实验: 本部分共列出了二十六个实验项目,着重强调利用物理的方法研究化学系统变化的规律。通过物理量的测定,使学生能理解理论课中重要的基本概念,掌握基本原理,并能掌握实验中一些常用仪器的使用方法与实验技能,因此安排实验项目既要照顾到理论课的部分内容,又要注意各种基本测量技术的训练。并为部分实验项目配备了原始方法和现代方法进行对比,从而提高学生的学习兴趣。

综合性、设计性化学实验: 本部分共列出了九个实验项目,主要为了培养学生良好的实验素质、严谨的科学态度,初步具备主动获取知识的能力、开拓进取的创新意识和科学的思维方法。本书列出了部分综合性、设计性的合成、表征实验,虽然看起来比较

简单,但可以举一反三进行拓展。

本书的出版工作得到了盐城工学院化学与生物工程学院基础化学课程组相关老师的大力支持,在此表示衷心感谢。

参加本书编写和实验工作的有吴俊方、吴玉芹、仇静、孙明珠、曹文辉、杨春红、费永成等老师。

由于编者水平有限,书中难免存在缺点和错误之处,敬请读者不吝赐教,批评指正。

编者

2014.6

目 录

前 言	1
-----------	---

第一篇 化学实验基本知识

第一章 绪 论	1
第二章 温度的测量与控制	6
第一节 温 标	6
第二节 温度计	7
第三章 数据的误差及表达方式	13
第一节 基础化学实验中的误差问题	13
第二节 基础化学实验中的数据表达方式	17
第四章 常用仪器的使用	21
第一节 加热、干燥仪器及其使用	21
第二节 台秤与分析天平及使用	23
第三节 气体钢瓶及其使用	25

第二篇 有机化学实验

第一章 有机化学实验的基本知识	28
第一节 有机化学实验常用的仪器和装置	28
第二节 有机化学反应的实施方案	35
第二章 实验技术和有机化合物的制备	45
实验一 熔点测定及温度计校正	45
实验二 简单蒸馏	49
实验三 分 馏	52
实验四 正溴丁烷的制备	53
实验五 环己酮的制备	56
实验六 三苯甲醇的制备	58
实验七 乙酸乙酯的制备	61
实验八 乙酸正丁酯的制备	63
实验九 苯胺的制备	65
实验十 乙酰苯胺的制备	68
实验十一 肉桂酸的制备	71

实验十二	正丁醚的制备	73
实验十三	己二酸的制备	75
实验十四	对甲苯磺酸的制备	76
实验十五	苯甲酸与苯甲醇的制备	78
实验十六	呋喃甲酸和呋喃甲醇的制备	79
实验十七	糖的化学性质	80
实验十八	从茶叶中提取咖啡碱	83
实验十九	生物碱的提取	85
实验二十	透明皂的制备	86

第三篇 物理化学实验

实验一	恒温槽的装配与性能测试	88
实验二	汽化法测定相对分子质量	93
实验三	燃烧热的测定	98
实验四	液体饱和蒸气压的测定	101
实验五	凝固点降低法测定相对分子质量	105
实验六	二元液系的气液平衡相图	108
实验七	二组分金属固-液平衡相图	113
实验八	差热分析	115
实验九	三组分体系等温相图的绘制	118
实验十	氨基甲酸铵分解反应平衡常数的测定	121
实验十一	液相反应平衡常数	124
实验十二	溶液偏摩尔体积的测定	128
实验十三	气相色谱法测定无限稀溶液的活度系数	131
实验十四	溶解热的测定	135
实验十五	醋酸电离常数的测定(电导率法)	139
实验十六	原电池电动势的测定	143
实验十七	离子迁移数的测定	146
实验十八	极化曲线的测定	152
实验十九	蔗糖的转化(一级反应)	156
实验二十	乙酸乙酯皂化反应速率常数测定	162
实验二十一	丙酮碘化	165
实验二十二	溶液表面张力的测定	168
实验二十三	粒度测定	170
实验二十四	液体黏度的测定	174
实验二十五	溶胶的制备及电泳	177
实验二十六	偶极矩的测定	180

第四篇 综合性、设计性化学实验

第一章 综合性化学实验	185
实验一 固体超强酸催化剂的合成	185
实验二 废机油的再生	186
实验三 脲醛树脂的制备与使用	187
实验四 2,3,5-三氯苯甲酸的制备	188
实验五 水热法制备纳米氧化铁材料	189
实验六 燃料用固体酒精的制备	191
第二章 设计性化学实验	193
实验一 纯丙乳液的制备与应用	193
实验二 聚合物胶黏剂的制备及性质测定	194
实验三 设计性实验数例	194
附录	196
实验仪器使用索引	213
参考文献	214

第 一 篇

化学实验基本知识

第一章 绪 论

化学实验是化学理论的源泉,是化工工程技术的基础。因此,在化学教学中,化学实验是对学生进行科学实验基本训练的必修基础课程。其目的不仅是传授化学实验知识,还担负着培养学生能力和素质的任务。通过化学实验课,学生应受到下列训练:

1. 熟练掌握化学实验基本操作,正确使用各类仪器,具有取得准确实验数据的能力。
2. 掌握正确记录、数据处理和表达实验结果的方法。
3. 通过实验加深对化学基本理论的理解,对在实验中观察到的现象具有分析判断、逻辑推理和作出结论的能力。
4. 能正确设计实验,包括选择实验方法、实验条件、仪器和试剂等。初步具有解决实际问题的能力。
5. 掌握获取信息的能力,熟悉有关工具书、手册及其他信息源的查阅方法。
6. 培养学生树立实事求是的科学态度,严肃认真的工作作风,良好的实验室工作习惯,相互协作的团队精神和开拓创新的意识。

为了达到以上教学目的,要求学生在实验课前必须做好预习,认真阅读实验教材和相关资料,弄清实验目的要求、基本原理、实验内容、操作步骤及注意事项等。实验过程中认真独立地完成,要做到认真操作、细心观察、积极思考、如实记录。要合理安排时间,按质按量完成指定的实验内容,要按照正确的操作方法使用各种仪器,做到心细谨慎,防止产生不必要的障碍或仪器损坏,实验过程中要保持实验室内安静有序,桌面整洁,节约药品,安全操作,废弃物必须回收。实验测得的原始数据要按要求记录并由教师签字。实验完毕要及时写好实验报告,要求书写整洁、结论明确、文字简练,严禁相互抄袭和随意涂改。

一、学生守则

为实现上述实验目的和教学要求,提高教学质量,学生必须遵守以下实验守则:

1. 实验前,认真做好实验的预习准备工作,写出预习报告。
2. 遵守纪律,不迟到,不早退,不无故缺席,保持安静,独立完成实验。
3. 实验时,集中思想,认真规范操作,仔细观察实验现象,如实记录实验结果,积极思考问题,安全操作,防止发生中毒、爆炸和烧伤等事故。

4. 爱护公共财物,小心使用实验仪器和设备,注意节约用水、电和试剂;使用精密仪器时,必须严格按照操作规程进行,避免因粗心大意违章操作而损坏仪器。如果发现仪器有故障,应立即停止使用,报告教师及时处理。

5. 每人应取用自己的仪器,未经教师许可,不得动用他人的仪器。实验中若有损坏,应如实登记补领。

6. 实验台上的仪器应放置整齐,并经常保持台面清洁。

7. 取用药品试剂时,勿撒落或搞错,取用后及时盖好瓶盖,放回原处。仪器和药品严禁带出实验室。实验中或实验后的废液、废渣和回收品,应放在指定的容器中,严禁倒入水槽中,造成环境污染是违法行为,必须自行承担责任人。

8. 实验完毕后,应将玻璃仪器洗净,放回原处。值日生负责打扫卫生,整理好药品和实验台面,关好水、电等。经教师检查,得到允许,方可离开实验室。

二、实验室安全规则

化学药品中,有很多是易燃、易爆、有腐蚀性或有毒的。所以,在化学实验中,必须十分重视安全问题,不能麻痹大意。在实验前,应充分了解安全注意事项,在实验中,要集中注意力,严格遵守操作规程,以避免事故的发生。

1. 对于易燃、易爆的物质要尽量远离火源。

2. 能产生有刺激性或有毒气体的实验,应在通风橱内(或通风处)进行。

3. 绝对不允许任意混合各种化学药品。倾注药品或加热液体时,不要俯视容器,也不要将正在加热的容器口对准自己或他人。凡使用电炉、酒精灯等加热的实验,中途不得离开实验室。

4. 有毒药品(如重铬酸钾、钡盐、铅盐、砷化合物、汞及汞化合物、氰化物等)不得入口或接触伤口。剩余的废物和金属片不许倒入下水道,应倒入回收容器内集中处理。

5. 浓酸、浓碱具有强腐蚀性,使用时切勿溅在衣服或皮肤上,尤其是眼睛上;稀释浓酸、浓碱时,应在不断搅拌下将它们慢慢倒入水中;稀释浓硫酸时更要小心,千万不可把水加入浓硫酸里,以免溅出造成烧伤。

6. 实验中所用玻璃制品,如不注意,不但会损坏仪器,还会造成割伤,因此需小心使用。

7. 自拟实验或改变实验方案时,必须经教师批准后才可进行,以免发生意外事故。

8. 实验室内禁止饮食,实验完毕后洗净双手,方可离开实验室。

三、实验室意外事故的处理

1. 割伤 在伤口处涂抹紫药水或红药水,再用纱布包扎。

2. 烫伤 在伤口处涂抹烫伤药或用苦味酸溶液清洗伤口,小面积轻度烫伤可以涂抹肥皂水。

3. 酸碱腐蚀伤 先用大量水冲洗。酸腐蚀后,用饱和碳酸氢钠溶液或氨水溶液冲洗;碱腐蚀,用2%醋酸洗,最后用水冲洗。若强酸强碱溅入眼内,立即用大量水冲洗,然后相应地用1%碳酸氢钠溶液或1%硼酸溶液冲洗。

4. 溴灼伤 立即用大量水冲洗,再用酒精擦至无溴存在为止;或用苯或甘油洗,然后用水洗。

5. 磷灼伤 用1%硝酸银、1%硫酸铜或浓高锰酸钾溶液洗,然后包扎。

6. 吸入溴蒸气、氯气、氯化氢 可吸入少量酒精和乙醚的混合气体;若吸入硫化氢气体而感到不适时,应立即到室外呼吸新鲜空气。

7. 毒物不慎进入口中 用催吐剂(约30克硫酸镁溶于1杯水中),并用手指伸进咽喉部,促使呕吐,然后立即送医院治疗。

8. 触电 遇到触电事故,应先切断电源,必要时进行人工呼吸。

9. 火灾 若遇有机溶剂引起着火时,应立即用湿布或沙土等灭火;如果火势较大,可用灭火器灭火,切勿泼水,泼水会使火势蔓延。若遇电器设备着火,先切断电源,然后用灭火器灭火,不能用水灭火,以免触电。实验人员衣服着火时,立即脱下衣服,或就地打滚。

10. 伤势较重者,立即送医院治疗。

四、实验报告

化学实验课是一门综合性较强的理论联系实际的课程。它是培养学生独立工作能力的重要环节。完成一份正确、完整的实验报告,也是一个很好的训练过程。实验报告应该分为三个部分:实验前预习、实验现场记录及课后实验总结。

1. 实验预习

实验预习的内容包括:

- (1) 实验目的 写出本次实验要达到的主要目的。
- (2) 反应及操作原理 用反应式写出主反应及副反应,简单叙述操作原理。
- (3) 按实验报告要求填写主要试剂及产物的物理和化学性质。
- (4) 画出主要反应装置图。
- (5) 写出操作步骤。

预习时,应想清楚每一步操作的目的是什么,为什么这么做,要弄清楚本次实验的关键步骤和难点,实验中有哪些安全问题。预习是做好实验的关键,只有预习好了,实验时才能做到又快又好。

2. 实验记录

实验记录是科学研究的第一手资料,实验记录的好坏直接影响对实验结果的分析。因此,学会做好实验记录也是培养学生科学作风及实事求是精神的一个重要环节。

作为一位科学工作者,必须对实验的全过程进行仔细观察。如反应液颜色的变化,有无沉淀及气体出现,固体的溶解情况,以及加热温度和加热后反应的变化等等,都应认真记录。同时还应记录加入原料的颜色和加入的量、产品的颜色和产品的量、产品的熔点或沸点等物化数据。记录时,要与操作步骤一一对应,内容要简明扼要,条理清楚。记录直接写在实验报告簿上。不要随便记在一张纸上,课后抄在实验报告簿上。

3. 实验报告

这部分工作在课后完成。内容包括:

- (1) 对实验现象逐一做出正确的解释。能用反应式表示的尽量用反应式表示。
- (2) 计算产率。在计算理论产量时,应注意:①有多种原料参加反应时,以物质的量最小的那种原料的量为准;②不能用催化剂或引发剂的量来计算;③有异构体存在时,以各种异构体理论产量之和进行计算,实际产量也是异构体实际产量之和。计算公式如下:

$$\text{产率} = \frac{\text{实际产量}}{\text{理论产量}} \times 100\%$$

(3) 填写物理常数的测试结果。分别填上产物的文献值和实测值,并注明测试条件,如温度、压力等。

(4) 对实验进行讨论与总结:① 对实验结果和产品进行分析;② 写出做实验的体会;③ 分析实验中出现的问题和解决的办法;④ 对实验提出建设性的建议。通过讨论来总结、提高和巩固实验中所学到的理论知识和实验技术。此部分内容可写在思考题中另列标题。

实验报告要求条理清楚,文字简练,图表清晰、准确。一份完整的实验报告可以充分体现学生对实验理解的深度、综合解决问题的能力及文字表达的能力。

常规实验报告的格式如下:

- (1) 实验名称
- (2) 目的要求
- (3) 实验记录和结论(包括实验步骤、实验现象、解释及反应式)
- (4) 思考题

常规实验报告如:有机化合物的制备实验报告

实验名称 _____

姓名 _____ 班级 _____ 学号 _____

同组者姓名 _____ 日期 _____ 成绩 _____

一、实验目的

二、实验原理

三、主要试剂及产物的物理常数

名称	相对分子质量	沸点 /°C	熔点 /°C	密度	折射率	溶解性 / (g/100 mL)			投料量	物质的量/mol	理论产量
						水	醇	醚			

四、仪器装置图

五、实验步骤及实验现象解释

--	--	--

六、产品物理常数、质量、产率

七、思考题

第二章 温度的测量与控制

第一节 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,因此准确测量和控制温度,在科学实验中十分重要。

温度是一个特殊的物理量,两个物体的温度不能像质量那样互相叠加,两个温度间只有相等或不等的关系。为了表示温度的数值,需要建立温标,即温度间隔的划分与刻度的表示,这样才会有温度计的读数。所以温标是测量温度时必须遵循的带有“法律”性质的规定。国际温标是规定一些固定点,这些固定点用特定的温度计精确测量,在规定的固定点之间的温度的测量是以约定的内插方法及指定的测量仪器以及相应物理量的函数关系来定义的。确立一种温标,需要有以下三条:

1. 选择测温物质: 作为测温物质,它的某种物理性质,如体积、电阻、温差电势以及辐射电磁波的波长等与温度有依赖关系而又有良好的重现性。

2. 确定基准点: 测温物质的某种物理特性,只能显示温度变化的相对值,必须确定其相当的温度值,才能实际使用。通常是以某些高纯物质的相变温度,如凝固点、沸点等,作为温标的基准点。

3. 划分温度值: 基准点确定以后,还需要确定基准点之间的分隔,如摄氏温标是以 1 个标准大气压下水的冰点(0℃)和沸点(100℃)为两个定点,定点间分为 100 等份,每一份为 1℃。用外推法或内插法求得其他温度。

实际上,一般所用物质的某种特性,与温度之间并非严格地呈线性关系,因此用不同物质做的温度计测量同一物体时,所显示的温度往往不完全相同。

1848 年开尔文(Kelvin)提出热力学温标,它是建立在卡诺循环基础上的,与测温物质性质无关。

$$T_2 = \frac{Q_1}{Q_2} T_1$$

开尔文建议用此原理定义温标,称为热力学温标,通常也叫做绝对温标,以开(K)表示。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。氦、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。热力学温标用单一固定点定义,规定“热力学温度单位开尔文(K)是水三相点热力学温度的 1/273.16”。水的三相点热力学温度为 273.16 K。热力学温标与通常习惯使用的摄氏温度分度值相同,只是差一个常数:

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

由于气体温度计的装置复杂,使用很不方便,为了统一国际间的温度量值,1927年拟定了“国际温标”,建立了若干可靠而又能高度重现的固定点。随着科学技术的发展,又经多次修订,现在采用的是1990国际温标(ITS-90),其固定点见表1-1。

表 1-1 ITS-90 的固定点定义

物质 ^a	平衡态 ^b	温度 T_{90}/K	物质 ^a	平衡态 ^b	温度 T_{90}/K
He	VP	3~5	Ga*	MP	302.9146
e-H ₂	TP	13.803 3	In*	FP	429.7485
e-H ₂	VP(CVGT)	~17	Sn	FP	505.078
e-H ₂	VP(CVGT)	~20	Zn	FP	692.677
Ne*	TP	24.556 1	Al*	FP	933.473
O ₂	TP	54.335 8	Ag	FP	1 234.94
Ar	TP	83.805 8	Au	FP	1 337.33
Hg	TP	234.315 6	Cu*	FP	1 357.77
H ₂ O	TP	273.16			

注: a. e-H₂指平衡氢,即正氢和仲氢的平衡分布,在室温下正常氢含75%正氢、25%仲氢;* 第二类固定点。

b. VP—蒸汽压点;CVGT—等容气体温度计点;TP—三相点(固、液和蒸汽三相共存的平衡度);FP—凝固点和MP—熔点(在一个标准大气压101 325 Pa下,固、液两相共存的平衡温度),同位素组成为自然组成状态。

第二节 温度计

国际温标规定,从低温到高温划分为四个温区,在各温区分别选用一个高度稳定的标准温度计来度量各固定点之间的温度值。这四个温区及相应的标准温度计见表1-2。

表 1-2 四个温区的划分及相应的标准温度计

温度范围	13.81~273.15 K	273.15~903.89 K	903.89~1 337.58 K	1 337.58 K 以上
标准温度计	铂电阻温度计	铂电阻温度计	铂铑(10%)-铂热电偶	光学高温计

下面介绍几种常见的温度计。

一、水银温度计

水银温度计是实验室常用的温度计。它的结构简单,具有较高的精确度,可直接读数,使用方便;但是易损坏,损坏后无法修理。水银温度计适用范围为238.15 K到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1 073.15 K。常用的水银温度计刻度间隔有2℃、1℃、0.5℃、0.2℃、0.1℃等,与温度计的量程范围有关,可根据测定精度选用。

水银温度计使用时应注意以下几点:

(1) 读数校正

① 以纯物质的熔点或沸点作为标准进行校正。

② 以标准水银温度计为标准,与待校正的温度计同时测定某一体系的温度,将对应值一一记录,作出校正曲线。

标准水银温度计由多支温度计组成,各支温度计的测量范围不同,交叉组成 $-10\sim 360^{\circ}\text{C}$ 范围,每支都经过计量部门的鉴定,读数准确。

(2) 露茎校正

水银温度计有“全浸”和“非全浸”两种。非全浸式水银温度计常刻有校正时浸入量的刻度,在使用时若室温和浸入量均与校正时一致,所示温度是正确的。

全浸式水银温度计使用时应当全部浸入被测体系中,如图 1-1 所示,达到热平衡后才能读数。全浸式水银温度计如不能全部浸没在被测体系中,则因露出部分与体系温度不同,必然存在读数误差,因此必须进行校正。这种校正称为露茎校正。如图 1-2 所示,校正公式为:

$$\Delta t = \frac{kn}{1-kn}(t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$$

式中, $\Delta t = t_{\text{实}} - t_{\text{测}}$,为读数校正值; $t_{\text{测}}$ 为温度计的读数; $t_{\text{环}}$ 为露出待测体系外水银柱的有效温度(从放置在露出一半位置处的另一支辅助温度计读出); n 为露出待测体系外部的的水银柱长度,称为露茎高度,以温度差值表示; k 为水银相对于玻璃的膨胀系数,使用摄氏度时, $k = 0.00016$,上式中 $kn \ll 1$,所以 $\Delta t \approx kn(t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$ 。

二、热电偶温度计

自 1821 年塞贝克(Seebeck)发现热电效应起,热电偶的发展已经历了一个多世纪。据统计,在此期间曾有 300 余种热电偶问世,但应用较广的热电偶仅有 40~50 种。国际电工委员会(IEC)对其中被国际公认、性能优良和产量最大的七种制定标准,即 IEC584-1 和 584-2 中所规定的: S 分度号(铂铑 10-铂); B 分度号(铂铑 30-铂铑 6); K 分度号(镍铬-镍硅); T 分度号(铜-康铜); E 分度号(镍铬-康铜); J 分度号(铁-康铜); R 分度号(铂铑 13-铂)等热电偶。

热电偶是目前工业测温中最常用的传感器,这是由于它具有以下优点:

- ① 测温点小,准确度高,反应速度快;
- ② 品种规格多,测温范围广,在 $-270\sim 2800^{\circ}\text{C}$ 范围内有相应产品可供选用;
- ③ 结构简单,使用维修方便,可作为自动控温检测器等。

1. 工作原理

把两种不同的导体或半导体接成图 1-3 所示的闭合回路,如果将它的两个接点分别置于温度各为 T 及 T_0 (假定 $T > T_0$) 的热源中,则在其回路内就会产生热电动势(简称热电势),这个现象称作热电效应。

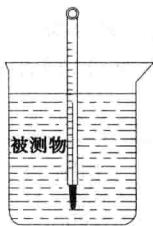


图 1-1 全浸式水银温度计的使用

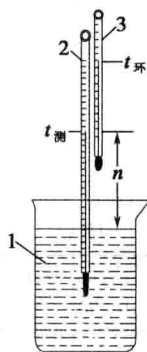


图 1-2 温度计露茎校正

1—被测体系
2—测量温度计
3—辅助温度计

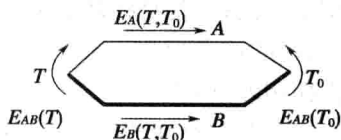


图 1-3 热电偶回路热电势分布

在热电偶回路中所产生的热电势由两部分组成：接触电势和温差电势。

(1) 温差电势

温差电势是在同一导体的两端因其温度不同而产生的一种热电势。由于高温端(T)的电子能量比低温端的电子能量大,因而从高温端跑到低温端的电子数比从低温端跑到高温端的电子数多,结果高温端会因为失去电子而带正电荷,低温端因得到电子而带负电荷,从而形成一个静电场。此时,在导体的两端便产生一个相应的电位差 $E_T - E_{T_0}$,即为温差电势。图中的 A 、 B 导体分别都有温差电势,分别用 $E_A(T, T_0)$ 、 $E_B(T, T_0)$ 表示。

(2) 接触电势

接触电势产生的原因是,当两种不同导体 A 和 B 接触时,由于两者电子密度不同(如 $N_A > N_B$),电子在两个方向上扩散的速率就不同,从 A 到 B 的电子数要比从 B 到 A 的多,结果 A 因失去电子而带正电荷, B 因得到电子而带负电荷,在 A 、 B 的接触面上便形成一个从 A 到 B 的静电场 E ,这样在 A 、 B 之间也形成一个电位差 $E_A - E_B$,即为接触电势。其数值取决于两种不同导体的性质和接触点的温度。分别用 $E_{AB}(T)$ 、 $E_{AB}(T_0)$ 表示。

这样在热电偶回路中产生的总电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 由四部分组成。

$$E_{AB}(T, T_0) = E_{AB}(T) + E_B(T, T_0) - E_{AB}(T_0) - E_A(T, T_0)$$

由于热电偶的接触电势远远大于温差电势,且 $T > T_0$,所以在总电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 中,以导体 A 、 B 在 T 端的接触电势 $E_{AB}(T)$ 为最大,故总电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 的方向取决于 $E_{AB}(T)$ 的方向。因 $N_A > N_B$,故 A 为正极, B 为负极。

热电偶总电势与电子密度及两接点温度有关。电子密度不仅取决于热电偶材料的特性,而且随温度变化而变化,它并非常数。所以当热电偶材料一定时,热电偶的总电势成为温度 T 和 T_0 的函数差。又由于冷端温度 T_0 固定,则对一定材料的热电偶,其总电势 $E_{AB}(T, T_0)$ 就只与温度 T 成单值函数关系。

$$E_{AB}(T, T_0) = f(T) - C$$

每种热电偶都有它的分度表(参考端温度为 0°C),分度值一般取温度每变化 1°C 所对应的热电势之电压值。

2. 热电偶基本定律

(1) 中间导体定律

将 A 、 B 构成的热电偶的 T_0 端断开,接入第三种导体,只要保持第三种导体 C 两端温度相同,则接入导体 C 后对回路总电势无影响。这就是中间导体定律。

根据这个定律,我们可以把第三导体换上毫伏表(一般用铜导线连接),只要保证两个接点温度一样就可以对热电偶的热电势进行测量,而不影响热电偶的热电势数值。同时,可采用任意的焊接方法来焊接热电偶。同样,应用这一定律可以采用开路热电偶对液态金属和金属壁面进行温度测量。

(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)组成热电偶产生的热电势已知,则由这两导体(A 、 B)组成的热电偶产生的热电势,可以由下式计算:

$$E_{AB}(T, T_0) = E_{AC}(T, T_0) - E_{BC}(T, T_0)$$

这里采用的电极 C 称为标准电极,在实际应用中标准电极材料为铂。这是因为铂易得