

图书在版编目(CIP)数据

大学化学实验, 基本知识与技术/兰州大学化学化工学院编著. —兰州: 兰州大学出版社, 2004. 8

ISBN 7-311-02458-7

I. 大... II. 兰... 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 082459 号

大学化学实验

基本知识与技术

兰州大学化学化工学院 编著

兰州大学出版社出版发行

兰州市天水路 308 号 电话: 8912613 邮编: 730000

E-mail: press@onbook.com.cn

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

兰州大学出版社激光照排中心照排

兰州新华印刷厂印刷

开本: 787×1092 1/16 印张: 28.75

2004 年 8 月第 1 版 2004 年 8 月第 1 次印刷

字数: 660 千字 印数: 1-1000 册

ISBN7-311-02458-7/O·179 全套定价: 100.00 元

目 录

绪论

化学实验的目的和意义

化学实验的学习方法

第一章 化学实验基础知识	(1)
1.1 实验室规则	(1)
1.2 实验室安全常识及事故的应急处理	(1)
1.2.1 实验室安全常识	(1)
1.2.2 实验室一般伤害的救护	(2)
1.2.3 灭火常识	(3)
1.3 常用玻璃仪器及器皿	(4)
1.4 实验室用水规格、制备及检验方法	(14)
1.4.1 规格	(14)
1.4.2 制备方法	(14)
1.4.3 检验	(16)
1.5 仪器的洗涤和干燥	(17)
1.5.1 仪器的洗涤	(17)
1.5.2 仪器的干燥	(20)
1.6 试剂等级、保管及取用	(21)
1.6.1 试剂的分类和等级	(21)
1.6.2 试剂的选取和使用	(23)
1.6.3 试剂的保管	(25)
1.7 试纸的使用	(25)
1.7.1 试纸的种类	(25)
1.7.2 试纸的使用方法	(26)
1.7.3 一些试纸的制备方法	(26)
1.8 溶液的配制和保存	(26)
1.8.1 一般溶液的配制	(26)
1.8.2 基准溶液的配制	(27)
1.8.3 标准溶液的配制	(27)

1.8.4 饱和溶液的配制	(27)
1.9 化学实验中废弃物的处理	(28)
1.9.1 废气的处理	(28)
1.9.2 废液的处理	(29)
1.9.3 废渣的处理	(29)
1.10 文献查阅	(30)
1.10.1 期刊	(30)
1.10.2 文摘	(32)
1.10.3 字典、手册与工具书	(32)
1.10.4 电子文献与Internet文献检索	(35)
第二章 计量单位、测量误差和数据处理	(36)
2.1 国际单位制(SI)和我国的法定计量单位	(36)
2.1.1 国际单位制	(36)
2.1.2 我国的法定计量单位	(38)
2.1.3 使用注意事项	(38)
2.2 测量误差和数据处理	(39)
2.2.1 有效数字	(39)
2.2.2 测量误差	(41)
2.2.3 数据表达与处理	(42)
2.2.4 校准曲线的制作和一元线性回归	(46)
2.3 计算器的使用	(50)
2.3.1 按键的标志和功能	(50)
2.3.2 显示的符号及意义	(53)
2.3.3 使用注意事项	(53)
第三章 化学实验基本操作	(55)
3.1 玻璃管(棒)和塞子的加工	(55)
3.1.1 玻璃管(棒)的加工	(55)
3.1.2 塞子的加工	(58)
3.2 物质的称量	(59)
3.2.1 称量用仪器	(59)
3.2.2 称量方法	(64)
3.3 气体的获得、纯化与收集	(66)
3.3.1 制备少量气体的实验装置	(66)
3.3.2 气体的纯化	(67)
3.3.3 气体的收集	(70)
3.3.4 气体钢瓶的使用	(70)
3.4 加热与冷却	(72)
3.4.1 加热用仪器	(72)

3.4.2	加热方法	(76)
3.4.3	冷却	(77)
3.4.4	温度的控制	(78)
3.5	固体物质的纯化	(78)
3.5.1	溶解、蒸发(浓缩)和结晶	(78)
	附:旋转蒸发器	(79)
3.5.2	固液分离	(80)
3.5.3	重结晶	(83)
3.5.4	升华	(88)
3.6	干燥及干燥剂	(90)
3.6.1	干燥用仪器	(90)
3.6.2	干燥剂	(91)
3.6.3	干燥方法	(94)
3.7	化学反应装置与搅拌	(97)
3.7.1	仪器的组合与安装	(97)
3.7.2	常用仪器	(98)
3.7.3	常见反应装置	(98)
3.8	分析试样的准备和分解	(101)
3.8.1	试样的采集和处理	(101)
3.8.2	分析试样的分解	(105)
3.9	容量器皿的校准和使用	(109)
3.9.1	容量器皿的校准	(109)
3.9.2	容量器皿的使用	(111)
3.10	重量分析基本操作	(119)
3.10.1	样品的溶解	(119)
3.10.2	沉淀	(119)
3.10.3	过滤和洗涤	(120)
3.10.4	干燥和灼烧	(122)
3.11	蒸馏	(124)
3.11.1	简单蒸馏	(124)
3.11.2	分馏	(126)
3.11.3	水蒸气蒸馏	(131)
3.11.4	减压蒸馏	(132)
	附:离心泵	(135)
	附:气压计	(136)
3.12	电泳及渗透	(139)
3.12.1	电泳	(139)
3.12.2	渗透	(141)

3.13 萃取	(142)
3.13.1 萃取原理	(142)
3.13.2 液-液萃取	(142)
3.13.3 固体物质的提取	(144)
3.14 色谱分离技术	(145)
3.14.1 薄层色谱	(146)
3.14.2 柱色谱	(150)
3.14.3 纸色谱	(153)
3.14.4 离子交换色谱法	(154)
3.14.5 气相色谱	(157)
3.14.6 高效液相色谱	(163)
3.15 物理常数测定及常用仪器的使用技术	(170)
3.15.1 熔点的测定及温度计的校正	(170)
3.15.2 沸点的测定	(176)
3.15.3 折射率的测定	(177)
3.15.4 旋光度的测定	(178)
3.15.5 密度的测定	(180)
3.15.6 溶液酸度(pH值)的测定	(181)
3.15.7 电导率的测定	(185)
3.15.8 分光光度计的使用	(190)
第四章 基本物理量的测定原理及技术	(196)
4.1 温度	(196)
4.1.1 温度测量	(196)
4.1.2 温度计	(196)
4.1.3 温度控制	(201)
4.2 压力	(202)
4.2.1 常用测压仪器	(203)
4.2.2 真空技术	(204)
4.3 流量计	(206)
4.3.1 毛细管流量计	(207)
4.3.2 转子流量计	(207)
4.3.3 皂膜流量计	(209)
4.3.4 湿式流量计	(209)
4.4 电化学测量	(209)
4.4.1 电导、电导率	(210)
4.4.2 原电池电动势测定方法	(210)
4.4.3 盐桥及参比电极的制备	(212)
4.4.4 离子迁移数	(213)

4.4.5 电分析	(214)
4.5 表面与胶体	(227)
4.5.1 表面张力	(227)
4.5.2 固体比表面积	(230)
4.5.3 胶体电泳	(232)
第五章 重要物理化学数据的测定	(234)
5.1 物质特征温度	(234)
5.1.1 凝固点	(234)
5.1.2 沸点	(235)
5.1.3 熔点	(235)
5.1.4 高聚物特征温度	(235)
5.2 粘度	(237)
5.2.1 毛细管粘度计	(237)
5.2.2 落球式粘度计	(239)
5.2.3 旋转粘度计	(240)
5.2.4 毛细管挤出流变计	(240)
5.3 蒸气压	(241)
5.3.1 动态法	(242)
5.3.2 静态法	(242)
5.3.3 气体饱和法	(242)
5.4 摩尔质量 242	(242)
5.4.1 凝固点降低法	(243)
5.4.2 沸点升高法	(243)
5.4.3 渗透压法	(244)
5.4.4 梅耶 Victor Meyry 法	(244)
5.4.5 高分子分子量的测定	(245)
5.5 热力学函数	(250)
5.5.1 活度系数	(250)
5.5.2 热效应	(252)
5.5.3 平衡常数	(254)
5.6 化学动力学	(254)
5.6.1 反应速率常数	(255)
5.6.2 快速反应研究方法	(255)
5.6.3 反应级数	(256)
5.6.4 活化能	(257)
5.6.5 催化研究方法	(257)
5.7 几种重要的化工参数	(258)
5.7.1 雷诺准数	(258)

5.7.2	液体流动阻力	(258)
5.7.3	给热系数	(261)
5.7.4	换热器的传热系数	(263)
第六章 仪器分析技术		(266)
6.1	原子发射光谱分析	(266)
6.1.1	基本原理	(266)
6.1.2	发射光谱分析仪器	(267)
6.1.3	发射光谱分析方法	(271)
6.2	原子吸收与原子荧光光谱分析	(276)
6.2.1	基本原理	(276)
6.2.2	原子吸收分光光度计	(276)
6.2.3	原子吸收光谱法分析技术	(282)
6.2.4	原子荧光光谱分析	(288)
6.3	分子发光光谱分析	(288)
6.3.1	分子荧光光谱	(289)
6.3.2	化学发光光谱法	(290)
6.4	紫外-可见光谱分析	(291)
6.4.1	基本原理	(291)
6.4.2	化合物的紫外-可见吸收光谱	(292)
6.4.3	紫外-可见分光光度计	(299)
6.4.4	实验方法	(301)
6.4.5	紫外-可见光谱法的应用	(301)
6.5	红外光谱法	(304)
6.5.1	基本原理	(304)
6.5.2	红外光谱仪	(308)
6.5.3	实验方法	(309)
6.5.4	红外光谱法的应用	(310)
6.6	核磁共振谱(NMR)	(312)
6.6.1	基本原理	(312)
6.6.2	核磁共振光谱仪	(315)
6.6.3	实验方法	(316)
6.6.4	核磁共振光谱法的应用	(317)
6.7	质谱分析	(317)
6.7.1	基本原理与仪器	(318)
6.7.2	质谱定量分析及图谱解析	(322)
6.7.3	气相色谱-质谱联用	(326)
6.7.4	实验方法	(329)
6.8	X-衍射分析法	(331)

6.8.1	基本原理	(332)
6.8.2	X-射线荧光化学分析法	(334)
6.8.3	X-射线衍射	(337)
6.9	热分析	(346)
6.9.1	热分析概述	(346)
6.9.2	热重法	(347)
6.9.3	差热分析法(DTA)	(349)
6.9.4	差示扫描量热法(DSC)	(351)
第七章	化学合成	(353)
7.1	无机合成化学	(353)
7.1.1	常规合成方法	(353)
7.1.2	常规条件下的配合物的合成	(358)
7.1.3	特殊或极端条件下无机物的形成	(359)
7.2	有机合成	(364)
7.2.1	脂肪族化合物的合成	(365)
7.2.2	芳香族化合物的合成与反应	(373)
7.2.3	重要的命名反应	(374)
7.3	高分子合成	(379)
7.3.1	高分子合成简介	(379)
7.3.2	聚合方法	(380)
7.4	生物合成	(385)
7.4.1	生物合成简介	(385)
7.4.2	生物合成的一般过程	(386)
第八章	物质的鉴定及未知物的分析	(388)
8.1	无机物的定性分析	(388)
8.1.1	试样的外表观察和预备试验	(391)
8.1.2	无机阳离子的定性分析	(393)
8.1.3	阴离子的定性分析	(405)
8.2	有机化合物的化学定性鉴定	(417)
8.2.1	初步试验	(418)
8.2.2	溶解度试验	(421)
8.2.3	有机官能团的检验	(423)
8.2.4	未知物的鉴定举例	(432)
8.3	未知物的剖析4	(435)
8.3.1	未知物剖析的基本特点	(435)
8.3.2	剖析研究的一般程度	(436)

前 言

化学是一门实验科学，化学中的规则、定律、理论都源于实验，同时又为实验所检验。虽然近几十年化学的发展，基础理论起了十分重要的指导作用，但我们还是可以说，没有实验就没有化学。因此，化学实验在培养未来化学工作者的大学本科教育中，占有特别重要的地位。

化学实验课按无机化学、分析化学、有机化学、物理化学、结构化学、仪器分析、专业方向与理论课相匹配依次单独开设，在历史上对化学学科和教育的发展起过重要作用。但随着知识的快速更新和科学技术的交叉发展，实验和理论已经发展到并驾齐驱的地位，以验证化学原理和训练单科实验技能为主的旧的化学实验体系与内容已不适宜形势，必须进行改革，应当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。

1985年以来，兰州大学化学系作为参加和负责单位之一，先后参加了由浙江大学、北京大学、南京大学、清华大学等十所高校承担的“大学基础化学实验课程系统改革的研究与实践”的教学改革课题。十多年来，我们经过小改、中改模式，在不断总结成功经验和改进不足的基础上，于1998年又提出了将大学化学实验教学转为“体系重组、增新减旧、融会贯通、综合提高、资源共享”大改模式的改革思路，将原在二级学科单独设置的实验课全部合并重组为基础化学实验Ⅰ、基础化学实验Ⅱ和综合化学实验三门课。同时提出了在此三门实验课的框架内，增设一个穿插性的开放、创新教学实验室。基础化学实验Ⅰ开设基础性强，一个或几个教学班可同时使用同类实验装置，如无机、有机、分析在内的化学实验基本操作技能训练，各类化合物的合成及初步表征，经典的化学分析技术训练和小型综合开放实验，在第一、二学年开设。基础化学实验Ⅱ因所需仪器设备有限，一个教学班也不能同时进行，而需引进大循环排课模式的实验，如物化、仪器分析、高分子、化工、生化等，在第三学年开设。综合化学实验开设涉及化学各学科，即将化学作为一级学科来开设实验，融综合性、设计性、先进性于一体的实验，第四学年开设。开放、创新教学实验室的开放实验环节主要面对那些学有余力、对化学实验兴趣浓厚的学生，由学生在现有的基础化学实验内容范围内自选项目、自约实验时间，在计划学时以外的时间开设；创新实验环节则偏重于对化学科学极具探索精神、创新动力萌发较早的学生，其中包括基地班的学生，适当利用计划学时并结合计划外的时间开设，实验项目以自主探索性、研究性为主，对二年级以上学生开设。实验课的这种开设层次与化学理论课的学习进度能较好吻合，也符合学生学习实验知识和技能的规律。为适应上述实验教学的改革，编写了本教材。

本教材共分五册：《大学化学实验——基本知识与技术》、《大学化学实验——基

础化学实验 I》、《大学化学实验——基础化学实验 II》、《大学化学实验——综合化学实验》和《大学化学实验——附录》。

《大学化学实验——基本知识与技术》是按照教育部化学与化工教学指导委员会所制定的相关专业教学基本内容文件编写的。将大学化学实验基本知识与技术合编在一起，克服了以前该部分内容在不同实验课（如无机化学实验、分析化学实验、有机化学实验、物理化学实验等）中零散、重复的弊端，使之更加系统、规范和条理化，更加有利于学生全面掌握、融会贯通及灵活应用。

参与《大学化学实验——基本知识与技术》编写的教师有姚卡玲、朱超、何疆、左伟、王守玉、曹小平、达世俊、焦天权、刘兴好、王春明、杨瑛、周林成等，由姚卡玲统稿，吴集贵教授审订。王春明、唐宁、吴集贵教授提出了与本教材有关的整体改革思路。

限于编审者学术水平和经验，书中难免存在错误与不妥之处，惠请有关专家和读者批评指正。

编者

2004年5月

第四章 基本物理量的测定原理及技术

4.1 温度

温度是表征体系中物质内部大量分子平均动能的一个宏观物理量,物体温度升高或降低,标志着物体内部分子平均动能的增加或减少,当两个不同温度的物体接触时,必然发生能量传递,它以热能形式由高温物体传至低温物体,直至达到热平衡,此时两者温度相等,这就是温度测量的基础。所以温度是确定物质状态的一个基本物理量,物质的理化特性如密度、粘度、折光率、表面张力、化学平衡常数、反应速率常数等无不与温度有着密切的关系。因此,准确测量和控制温度在科学实验中十分重要。

4.1.1 温度测量

为了表示物质的冷热程度和比较物质间的冷热差别,常用“温度”这一物理量来量度。测量物质的温度,需要有一根能表示温度高低的“尺子”温标,如摄氏温标、华氏温标、理想气体温标等。温度参数不能直接测量,一般只能根据物质的某些特性值与温度之间的函数关系,通过对这些特性参数测量间接地获得。利用某些物质对温度敏感,又能高度重现的物理性质制造温度计。如利用体积改变而设计的液体温度计,利用电阻改变的电阻温度计,利用热电势差改变的热电偶温度计,利用光强度改变的辐射高温计等。

4.1.2 温度计

液体—玻璃温度计以液体作为测温物质,把它装在一支下端带有玻璃球的均匀毛细管中,上端抽成真空或充某种惰性气体。温度变化,引起液体体积改变,毛细管中液柱面随之上升或下降。由于玻璃的膨胀系数很小,而毛细管又是均匀的,测温液体体积变化可用长度改变量表示,在毛细管上直接标出温度值来。液体温度计要达到热平衡需要较长时间,特别是在体系降温的测量中常会发生滞后现象。

液体—玻璃温度计种类很多,如水银、水银(充气)、酒精、戊烷、贝克曼温度计等。在实验室常用的是水银温度计,它的优点是结构简单,直接读数,使用方便,准确度也较高,测温范围可以从 $-35\sim 360^{\circ}\text{C}$ (水银的熔点是 -38.7°C ,沸点是 356.7°C)。如果使用石英玻璃并且在水银面上充氮气或氩气,可以使测量范围增加到 600°C ,甚至可达到 800°C ,高温水银温度计顶部有一个安全泡,防止毛细管内气体压强过大引起水银球破裂,在水银里加入8.5%的Ti可以测量 -60°C 的低温。液体—玻璃温度计的缺点是读数易受诸多因素影响而引起误差,在精确测量中必须加以校正。

水银温度计分为一般温度计、精密温度计、测误差温度计,使用时可根据具体情况和要求,选择合适的种类。

4.1.2.1 水银温度计的使用

(1) 零点校正

由于水银温度计下端玻璃球体积可能会有所改变,导致温度读数与真实值不符,因此必须校正零点。校正零点时可以把温度计与标准温度计进行比较,也可以用纯物质相变点标定校正。最常使用的是冰水体系,对水的纯度要求较高。

(2) 露茎校正

水银温度计以浸入深度区分有“全浸式”、“局浸式”两种。对于全浸式温度计,使用时要求整个水银柱与水银球所处的温度相同,但在实际使用中有时不便于全浸,导致两者温度不同,就需要对露出部分进行校正(校正方法可查阅有关技术资料)。使用全浸式温度计时,如忽略露茎校正,可能引起很大误差,为了避免露茎校正的麻烦,要求准确度不高时,可采用非全浸式温度计。对于局浸式温度计,温度计上刻有浸入线表示测温时规定浸入的深度,使用时若室温和浸入量均与校正时一致,则所测温度值是正确的。

(3) 分度校正

由于温度计对毛细管内径、玻璃、水银的膨胀系数不是一个常数,导致读数不完全与国际温标一致,必须进行分度校正。

实验室常以标准水银温度计做标准,用两支温度计同时测定同一体系的温度,记录对应值作校正曲线。也可以纯物质的熔点或沸点为标准,进行校正。

标准温度计和精密温度计一般由制造厂或国家认证的计量机构进行校正,并给出鉴定证书。标准温度计应定期检验校正。

(4) 使用温度计应注意的事项

① 使用精密温度计时,读数前应轻轻弹动温度计玻璃壁,防止水银的粘附。

② 应等到温度计和被测体系真正建立热平衡,水银柱面不再变动时才能读数。

③ 变温体系温度测量会造成迟缓误差,迟缓误差也应进行校正。

④ 一般温度计浸入被测物质中 1~6 分钟后读数。

⑤ 温度计读数时,应注意视线与液柱面位于同一平面。

⑥ 温度计安放尽可能垂直,以免温度计内部水银压力不同而引起误差。

⑦ 防止骤冷骤热,以免引起水银球破裂和变形。

4.1.2.2 贝克曼温度计

构造及特点

贝克曼温度计(图 4.1-1)刻度有 5℃ 或 6℃ 范围,最小刻度是

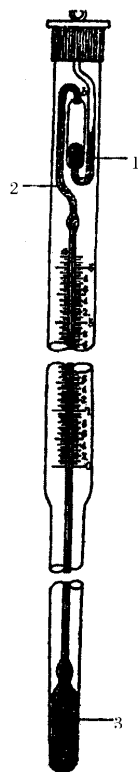


图 4.1-1
贝克曼温度计

1—贮汞槽;2—毛细管;3—水银球

0.01℃或0.02℃,专用于测量温差,不能测量绝对温度。贝克曼温度计结构特点是底部水银贮球大,顶部有一个辅助贮汞槽,水银贮球内水银量可借助贮汞槽调节,测定温度越高,球内水银量越少,同一支贝克曼温度计可用于不同温度区间,测温上限或下限可根据测温要求随意调节。

使用方法

使用贝克曼温度计时首先需要根据被测介质的温度,调整温度计水银球中水银量,调整前应将贮汞槽中水银与水银球中水银相连接,调整完毕应将贮汞槽中水银与水银球中水银断开,并验证所调温度是否合适,如不合适,应重新调节。调好的贝克曼温度计放置时,应将上部垫高,以免毛细管中水银与贮汞槽中水银相连接。例如,测量温度降低值时,贝克曼温度计放入被测介质中的读数应是4℃上下较好。如水银球中水银量过少,水银柱达不到这一示值,则需将贮汞槽中水银适量转移至水银贮球中。如测量温度升高值时,贝克曼温度计放入被测介质中读数应是1℃上下较好。如水银球中水银量过多,则需将水银球中水银适量转移至贮汞槽中。下面介绍两种调节贝克曼温度计的方法。

1. 恒温浴调节法

(1) 首先确定所使用的温度范围。若测定温度降低值时水银柱应停在刻度上段,若测定温度升高值时水银柱停在刻度下段,若测定温度波动值时水银柱停在刻度中间部分。

(2) 根据实验所需温度 t_0 ,并估计水银柱升至毛细管末端弯头处的温度 R_0 ,计算出 $t_0 + R_0 + a$ 的数值,根据这个估计值来调节水银球中水银量,测温度上升 $a = 1$,测温度下降 $a = 4$ 。

(3) 把贝克曼温度计浸在温度较高的恒温浴中或用手握住水银球,使毛细管内水银柱升至弯头处,并在球形出口处形成满状,然后从恒温浴中取出温度计,将其倒置,即可使毛细管内水银柱与水银贮槽中水银相连接。

(4) 用另一恒温浴,将其调至计算出 $t_0 + R_0$ 数值应达到的温度,把贝克曼温度计置于该恒温浴中,恒温5min以上。

(5) 取出温度计,用右手紧握它的中部,使其近乎垂直,左手轻击右手小臂,这时水银柱即可在弯头处断开。温度计从恒温浴中取出后,由于温度差异,水银体积会迅速变化,因此,这一调节步骤要迅速、轻快,但不必慌乱,以免造成失误。

(6) 将调节好的温度计置于欲测温度恒温浴中,观察其读数值,并估计量程是否符合要求。如果温度值落在预定值左右,说明量程合适。若偏差过大,应按上述步骤重新调节。

2. 标尺读数法

对操作比较熟练的人可采用此法。该法可直接利用贝克曼温度计上的温度标尺,而不必另外用恒温浴来调节,其操作步骤如下:

(1) 首先估计最高使用温度值。

(2) 将温度计倒置,使水银球和毛细管中水银徐徐注入毛细管末端球部,再把温度计慢慢倾斜,使贮槽中水银与之相连接。

(3) 若估计值高于室温,可用温水,或倒置温度计利用重力作用,让水银流入水银贮槽,当温度标尺处水银面到达所需温度时,轻轻敲击,使水银柱在弯头处断开,若估计值低于室温,可将温度计浸于温度较低的恒温浴中,让水银面下降至温度标尺处的读数正好到

达所需温度的估计值,用同样方法使水银柱在弯头处断开。

(4) 与上法(6)同,观察调节的水银量是否合适。

注意事项

(1) 贝克曼温度计由薄壁玻璃制成,比一般水银温度计长得多,易受损坏。所以一般应放置在温度计盒中,或安装在使用仪器架上,或握在手中,不应任意放置。

(2) 调节时,注意勿让它骤热或骤冷,还应避免重击。

(3) 调节好的温度计,注意勿使毛细管中水银柱再与贮槽里的水银相连接。

4.1.2.3 电阻温度计

利用测温材料电阻随温度变化特性制成的温度计称为电阻温度计,它们可用于温度的电量转换。纯金属中铂、铜、镍是最常用的材料。

1. 铂电阻温度计(图 4.1-2)

铂的熔点高,在氧化性介质中很稳定,它的热容极小,对温度变化响应快,具有很高的重现性,因此,铂电阻温度计有着较高的精确度。电阻元件是纯铂丝绕在云母、石英或陶瓷支架上的线圈制成,0℃的电阻 10~100 欧,用金、银或镀银铜丝作引出线,装在导热良好的保护管中,采用精密测量技术可使测温精度达到 0.001℃,国际温标规定铂电阻温度计为 -183℃~630℃ 之间的基准器。

2. 铜电阻温度计

铜电阻温度计常用于测量 -50℃~150℃ 间的温度,因为在这一区间铜电阻与温度关系是线性的。该温度计的缺点是铜易氧化,测温范围受限制。

3. 热敏电阻温度计(图 4.1-3)

热敏电阻是由 Fe、Ni、Mn、Mo、Ti、Mg、Cu 的氧化物、混合物为原料的半导体材料制成。随着温度的变化,热敏电阻阻值会发生明显的变化,它具有结构简单、体积小、热容小、响应快的优点。并能直接将温度变化转换成电性能变化,直接测量电性能的变化即可测出温度的变化,便于自动记录、自动控制。热敏电阻阻值随温度变化不是线性的。热敏电阻不适于在较高温度下使用。

热敏电阻的阻值与温度关系式

$$R = Be^{\frac{\beta}{T}}$$

R - 热敏电阻在温度 T 时的电阻

B 、 β - 与物质性质有关,借助已知不同温度对应的 R 测定确定数值。

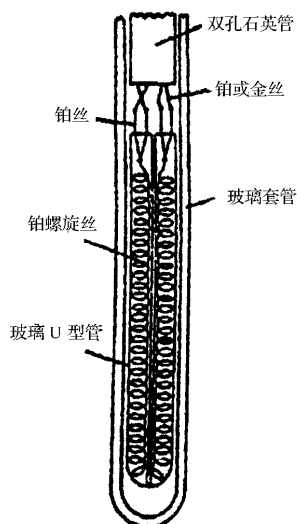


图 4.1-2 标准铂电阻温度计

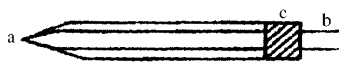


图 4.1-3 珠形热敏电阻
a. 热敏元件 b. 引线 c. 壳件

4.1.2.4 热电偶温度计

热电偶温度计结构简单,使用方便,测量范围宽,便于远距离传输实现自动记录和自动控制,在温度测量中被广泛使用。

当两种不同金属导线互相接触构成一闭合回路,连接点的温度不同,会产生一个电势差,称为温差电势,这一对金属导线的组合就是热电偶温度计,简称热电偶(图 4.1-5)。热电偶所产生的温差电势必须在有参考点的情况下测量,若保持一个接点的温度不变(常称为自由端,一般将该接点置于冰水两相平衡体系中作为参考点),改变另一个接点的温度(常称为工作端)在线路中会产生相应的热电势,热电势只与工作端温度有关,只要知道工作端温度与热电势的依赖关系,测出热电势就可求出工作端温度,这就是热电偶温度计测温的基本原理。

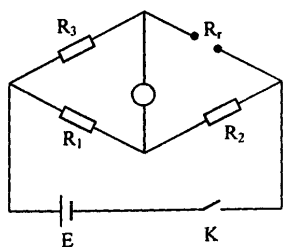


图 4.1-4 热敏电阻测温线路图

要构成热电偶并非任意两种金属都可以,它要求具备一定的条件,要求金属材料物理化学性质稳定,具有较大的温度系数,即温度变化相应的热电势变化应较大,导热率要高,热容要小,组成的热电偶重现性要好。热电偶种类繁多,各有优缺点,分别适用于不同场合。

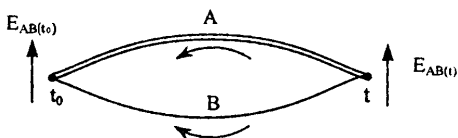


图 4.1-5 热电偶回路热电势分布

已标准化的常用定型产品有以下几种,它们有统一的热电势与温度关系分度表,可与现成仪器配套使用。

(1) 铂铑 10-铂热电偶,用符号 LB-3 表示,适合在氧化性和中性介质中使用,不适合在高温还原性气氛中使用。它的测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 1600^{\circ}\text{C}$,稳定性和重现性好,可用于精密温度测量和作为基准热电偶。缺点是价格高、低温区热电势小、灵敏度低,必须配合更灵敏的电学测量仪表。

(2) 铂铑 30-铂铑 6 热电偶,用符号 LL-2 表示,适合在氧化性和中性介质中使用,它的测温范围是目前最高的($0^{\circ}\text{C} \sim 1800^{\circ}\text{C}$),稳定性和重现性好,精度高。

(3) 镍铬-镍硅(镍铝)热电偶,用符号 EU-2 表示(镍铬-镍硅热电偶是由镍铬-镍铝演变来的,所以它们共用一个分度表并用相同的符号表示),适合在氧化性和中性介质中使用,当介质温度低于 500°C 时可在还原性气氛中使用,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 1300^{\circ}\text{C}$,热电势大、线性较好、价格适中。缺点是稳定性欠佳、长期使用镍铝易氧化变质影响测量精度、需要经常标定。

(4) 铬-考铜(铜-镍合金)热电偶,用符号 EA-2 表示,适合在还原性介质或中性介质中使用,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$,温度系数大,灵敏度高,价格便宜,可以用来制造热电堆。考铜丝易氧化变质,它适合于测量温度变化范围较小的温度。

(5) 镍铬-康铜热电偶,用符号 NK 表示,适合于氧化性介质或惰性气氛中的温度测

量,不适合于还原性气氛,测温范围 $0^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ 。

(6) 铜-康铜热电偶,用符号 CK 表示,适合于在真空、氧化或还原性气氛中使用,测温范围 $-200^{\circ}\text{C} \sim 300^{\circ}\text{C}$,性能稳定,在潮湿气氛中能耐腐蚀,测量灵敏度高,价格便宜,适合于负温的测量。铜-康铜热电偶用于测量 0°C 以上温度时,热电势极性会发生变化。

(7) 铁-康铜热电偶,用符号 FK 表示,适合于真空、氧化、还原或惰性气氛中使用,测温范围 $-200^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$,常用温度是 500°C 以下。

热电偶的制作

除了商品热电偶外,实验室经常要自行设计制作热电偶。热电偶的主要制作工艺是将两根不同的金属丝焊接在一起。如果是裸露的金属丝必须将它穿在绝缘套管中,然后焊接。焊接前需清除金属丝两端的氧化层,用尖嘴钳将它们绞合在一起,微微加热,立即蘸少许硼砂,再在热源上加热,使硼砂均匀覆盖住绞合头,以防下一步高温焊接时金属氧化。焊接方法可用空气-煤气,氧-氢焰,直流-交流电弧焊。焊接时必须注意掌握温度、时间及火焰气氛,有些金属需要在还原气氛中焊接,焊接成功的热电偶绞合头大部分熔融成滴状(图 4.1-6)。焊接好的热电偶存在内应力,金相结构不符合要求,导致热电偶在使用过程中产生不稳定的温差电势,使测量结果重复性差,因此精密测温用热电偶需要进行严格的热处理。一般使用的热电偶至少应进行缓慢退火,以消除内应力。

使用热电偶注意事项:

- ① 根据具体情况选择合适的热电偶;
- ② 测温前应确定热电偶正负极;
- ③ 热电偶应和被测物质直接接触,并且放在一定部位,若不能直接接触可加一保护管,并在管中加惰性导热液体,用于改进导热情况,以便正确反映所测体系的温度;

④ 使用热电偶时,要保证参考端温度恒定;

⑤ 测量较低热电势时,若灵敏度不高,可以把多个热电偶串联成热电堆,增大温差电势,增加测量精度;

⑥ 热电偶在使用前应进行校正(用标准热电偶或纯物质相变点校正)。

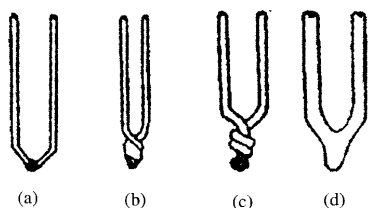


图 4.1-6 热电偶接点常见结构

(a)直径一般为 0.5mm

(b)直径一般为 $1.5\text{mm} \sim 3\text{mm}$

(c)直径一般为 $3\text{mm} \sim 3.5\text{mm}$

(d)热电极直径大于 3.5mm

4.1.3 温度控制

许多化学实验不仅要测量温度,并且需要精确控制温度。实验室中所用的恒温装置一般分为高温(大于 250°C)、常温(从室温至 250°C)、低温(从室温至 -218°C)三种类型。控温采用的方法是把待控温体系置于热容比它大得多的恒温介质中。

1. 常温控制

常用恒温槽控制温度,恒温槽是一种以液体为介质的恒温装置(装置图和原理见恒温槽实验)。

根据不同的控温范围可采用以下液体做恒温介质:

-60℃~30℃可以用乙醇或乙醇水溶液；

0℃~90℃可用水；

80℃~160℃可用甘油或甘油水溶液；

70℃~300℃可用液体石蜡、硅油。

2. 高温控制

高温采用电阻炉加热,控温仪控制温度(商品化的控温仪很多,可参阅有关说明书选择合适的加热器和控温器)。

3. 低温控制

比室温稍低的恒温控制,可用常温控制装置,只在恒温槽内加冷凝管,用冰水循环。若要更低的温度,需要选用适当的冷冻剂,例如干冰、液氮等。

4. 利用物质相变温度的恒定性控制温度也是恒温的重要方法之一。如利用冰水混合物、冰盐的最低共熔点(表 4.1-1)、各种蒸气浴等都是简便常用的方法。

表 4.1-1 盐和水的高低共熔点

盐	混合比 % (质量)	温度 ℃	盐	混合比 % (质量)	温度 ℃
KCl	19.5	-10.7	NaCl	22.4	-21.1
KBr	31.2	-11.5	KI	52.2	-23.0
NaNO ₃	44.8	-15.4	NaBr	40.3	-28.0
NH ₄ Cl	19.5	-16.0	NaI	39.0	-31.5
(NH ₄) ₂ SO ₄	39.8	-18.3	CaCl ₂	30.2	-49.8

4.2 压力

压力是用来描述体系状态的一个重要参数,许多物理化学性质,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,压力测量具有重要意义。压力应用范围高至气体钢瓶压力,低至真空系统的真空度,通常可分为高压、中压、常压、负压。不同的压力范围,测量方法不一样,精确度要求不同,使用的单位也各有传统习惯。

表示方式有以下几种:

绝对压力 指实际存在的压力,也称总压力。

相对压力 指和大气压力相比较得出的压力(绝对压力与大气压力的差值)称为表压。

正压力 绝对压力高于大气压力时,表压大于零,简称压力。

负压力 绝对压力低于大气压力时,表压小于零,简称负压。也称为“真空”,负压的绝对值大小就是真空度。

差压力 任意两个压力相比较的差值称为差压力,简称压差。

测压仪表大部分都是测压差的,实际上都是将被测压力与大气压力相比较而测出的