

第四章 化学实验中常用的测量技术

第一节 温度的测量与控制

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，是确定物体状态的一个基本参量。物质的物理化学特性，都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。

温度是一个特殊的物理量，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。温标是温度示值的计量表示方法。一种温标的确立，首先需要确定其温标的基准点以及对温度示值的具体划分方法。在此基础上，通过选择合适的测温物质（它的某种物理性质与温度有依赖关系而又有良好的重现性），确定基准点（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）划分温度值，确定基准点之间的分隔，用外推法或内插法求得其他温度）来确立一种温标。

由于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（Carnot）循环基础上的，与测温物质性质无关的一种理想的、科学的温标。

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

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。热力学温标用单一固定点定义。1948年第九次国际计量大会决定，定义水的三相点热力学温度为273.16K。水的三相点到绝对零度之间的1/273.16为热力学温度的一度。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：

$$T = (273.16 + t)K$$

现在采用的是1990国际温标（ITS-90），其固定点见表4-1。

表 4-1 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	13.8033	In*	FP	302.9146
e-H ₂	VP(CVGT)	~17	Sn	FP	429.7485
e-H ₂	VP(CVGT)	~20	Zn	FP	505.078
Ne*	TP	24.5561	Al*	FP	692.677
O ₂	TP	54.3358	Ag	FP	933.473
Ar	TP	83.8058	Au	FP	1234.94
Hg	TP	234.3156	Cu*	FP	1337.33
H ₂ O	TP	273.16			1357.77

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% 氢、25% 仲氢。b VP—蒸气压点，CVGT—等容气体温度计点；TP—三相点（固、液和蒸气三相共存的平衡度）；FP—凝固点和 MP—熔点（在一个标准大气压 101325Pa 下，固、液两相共存的平衡温度），同位素组成为自然组成状态。

第二类固定点，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 4-2。

表 4-2 四个温区的划分及相应的标准温度计

温度范围	13.81~273.15K	273.15~903.89K	903.89K~1337.58K	1337.58K 以上
标准温度计	铂电阻温度计	铂电阻温度计	铂铱(10%)铂热电偶	光学高温计

二、水银温度计

常用的温度计一般分为接触式和非接触式两类，接触式温度计是基于热平衡原理，利用测温元件与被测体系接触，达到热平衡后，再根据元件的某种物质性质变化计量温度。非接触式温度计主要利用被测体系的电磁辐射、波长发布及压强变化进行非接触式测温，一般称光学高温温度计。

水银温度计属接触式温度计，是实验室中最常用的温度计，它的适用范围为 238.15K 到 633.15K（水银的熔点为 234.45K 沸点为 629.85K），如果用石英玻璃做管壁，充入氮气或氢气，最高使用温度可达到 1073.15K。常用的水银温度计刻度间隔有：2K、1K、0.5K、0.2K、0.1K 等，可根据需要选用不同的测定精度。

1. 水银温度计的种类和使用范围。

(1) 一般使用 -5~105℃、150℃、250℃、360℃ 等等 每分度 1 度或 0.5 度。

(2) 烘量热学使用有 9~15℃、12~18℃、15~21℃、18~24℃、20~30℃ 等 每分度 0.01 度。

(3) 测温差的贝克曼 (Beckmann) 温度计，是一种移液式的内标温度计，测量范围 -20~+150℃，专用于测量温差。

(4) 电接点温度计，可以在某一温度点上接通或断开，与电子继电器等装置配套，可以用来控制温度。

(5)分段温度计,从 $-10\sim 220^{\circ}\text{C}$ 共有 23 支。每支温度范围 10 度,每分度 0.1 度,另外有 $-40\sim 400^{\circ}\text{C}$ 每隔 50 度 1 支,每分度 0.1 度。

2.使用时应注意以下几点。

(1)读数校正。以纯物质的熔点或沸点作为标准进行校正。

以标准水银温度计为标准,与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。

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 到 360°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。

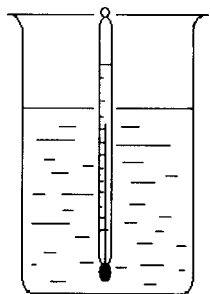
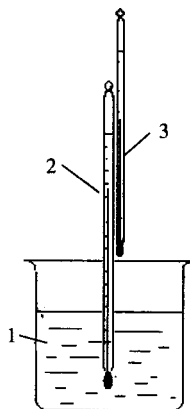


图 4-1-1 全浸式水银温度计的使用



1.被测体系 2. 测量温度计;3.辅助温度计

图 4-1-2 温度计露茎校正

全浸式水银温度计使用时应当全部浸入被测体系中,如图 4-1-1 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 4-1-2 所示,校正公式为:

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

式中 Δt 为 $t_{\text{实}} - t_{\text{测}}$ 是读数校正值; $t_{\text{实}}$ 是温度的正确值; $t_{\text{测}}$ 是温度计的读数值; $t_{\text{环}}$ 是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 是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 是水银对于玻璃的膨胀系数,使用摄氏度时, $k=0.00016$,上式中 $kn \leq 1$ 所以 $\Delta t = kn(t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$ 。

3. 贝克曼(Beckmann)温度计。

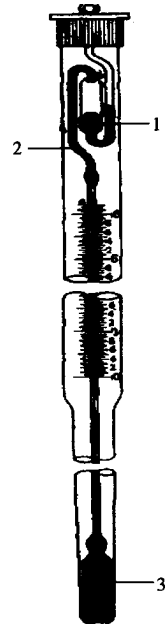
(1)主要特点。贝克曼温度计是精确测量温差的温度计,它的主要特点是:

它的最小刻度为 0.01 度,用放大镜可以读准到 0.002 度,测量精度较高;还有一种最小刻度为 0.002 度,可以估计读准到 0.0004 度。

一般只有 5 度量程,0.002 度刻度的贝克曼温度计量程只有 1 度。为了使用于不同用途,其刻度方式有两种:

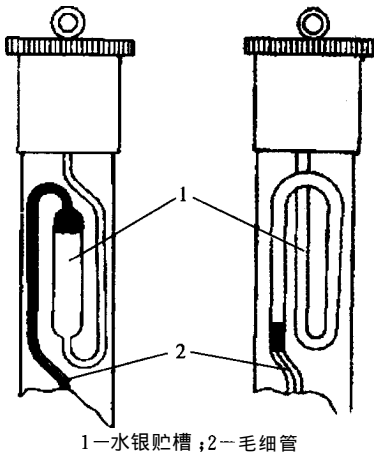
一种是 0 度刻在下端,另一种是 0 度刻在上端。

贝克曼温度计的构造如图 4-1-3 所示，它也是水银温度计的一种，与一般水银温度计不同之处在于，它除在毛细管下端有一水银球外，还在温度计的上部有辅助水银贮槽。贝克曼温度计的特点是：它的刻度精细刻至 0.01°C 的间隔，用放大镜读数时可估计到 0.002°C 。另外它的量程较短（一般全程只有 5°C ），因而不能测定温度的绝对值，一般只用于测温差。要测不同范围内温度的变化，则需利用上端的水银贮槽中的水银调节下端水银球的水银量。



1—水银贮槽；2—毛细管；3—水银球 F
图 4-1-3 贝克曼温度计的构造

(2) 贝克曼温度计的调正。贝克曼温度计的调节视实验的具体情况而异。若用冰点降低法测相对分子质量时，溶剂达到冰点时应使它的水银柱停在刻度上段；若用沸点升高法测相对分子质量，在沸点时应使水银柱停在刻度下端；若用来测定温度的波动时，应使水银柱停在刻度的中间部分。在调节之前，首先估计一个从刻度 d (d 为实验需要的温度所对应的刻度位置) 到上端毛细管一段间所相当的刻度数值，设为 $R/^{\circ}\text{C}$ 。调节时，将贝克曼温度计放在盛水的小烧杯内慢慢加热，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，并倒转使毛细管的水银柱与水银贮槽中的水银相连接如图 4-1-4 所示。然后再把贝克曼温度计放到小烧杯中慢加热到 $t+R$ (t 为实验所需要的温度值)。等汞柱稳定后，取出温度计，右手握住温度计中间部位，温度计垂直向下，以左手掌轻拍右手腕如图 4-1-5 所示。依靠振动的力量使毛细管中的水银与贮槽中水银在接口处断开，这时温度计可满足实验要求。若不合适时，应重新调正。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。



1—水银贮槽；2—毛细管
图 4-1-4

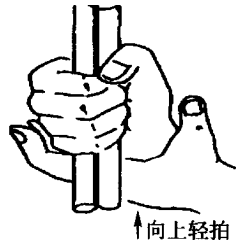


图 4-1-5

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，由于水银对玻璃的膨胀系数不同，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℃ 刻度时的校正列于下表：

调正温度	读数 1 度相当的摄氏温度	调正温度	读数 1 度相当的摄氏温度
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
45	1.0069	100	1.0177
50	1.0081		

(3) 贝克曼温度计使用注意事项。

贝克曼温度计属于较贵重的玻璃仪器，并且毛细管较长易于损坏。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，用毕应放置到温度计盒里。

② 调节时，注意不可骤冷骤热，以防止温度计破裂。另外操作时动作不可过大，并与实验台要有一定距离，以免触到实验台上损坏温度计。

在调节时，如温度计下部水银球之水银与上部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，致使下部水银过多的导入上部贮槽中。

三、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。任何物体的电阻都与温度有关，都可以用来测量温度，但在实际应用中，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，因此能满足实际要求的并不多。目前，按感温元件的材料来分有金属导体和半导体两大类。由金属导体制得的有铂电阻温度计、铜电阻温度计，由半导体制得的有锗、碳和热敏电阻（氧化物）温度计等。

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 13.81K(−259.34 度)~903.89K(630.74 度) 温度范围的标准温度计。

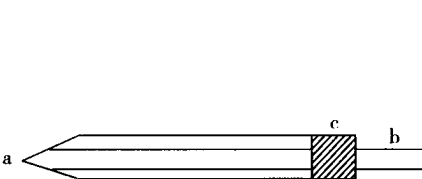
铂电阻温度计用的纯铂丝，必须经 933.35K(660 度) 退火处理，绕在交叉的云母片上，密封在硬质玻璃管中，内充干燥的氦气，成为感温元件，用电桥法测定铂丝电阻。

在 273K 时，铂电阻每欧姆温度系数大约为 $0.00392\Omega \cdot K^{-1}$ ，此温度下电阻为 25Ω 的铂电阻温度计，温度系数大约为 $0.1\Omega \cdot K^{-1}$ ，欲使所测温度能准确到 0.001K，测得的电阻值必须精确到 $\pm 10^{-4}\Omega$ 以内。

2. 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，常用的热敏电阻由金属氧化物半导体材料制成，能直接将温度变化转换成电性能，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，而且还具有热容量小、响应快、便于自动记录等优点。根据电阻—温度特性可将热敏电阻器分为具有正温度系数的热敏电阻器（Positive Temperature Coefficient 简称 PTC）和具有负温度系数的热敏电阻器（Negative Temperature Coefficient 简称 NTC）两类。



a.用热敏材料做的热敏元件；b 引线；c.壳体
图 4—1—6 珠形热敏电阻器示意图

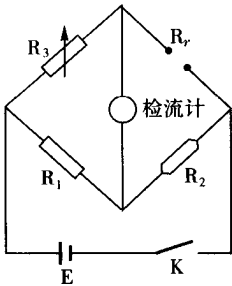


图 4—1—7 热敏电阻测温示意图

热敏电阻器可以做成各种形状，图 4—1—6 是珠形热敏电阻器的构造示意图。在实验中可将其作为电桥的一臂，其余三臂为纯电阻（图 4—1—7）。其中 R_1 、 R_2 是固定电阻， R_3 是可变电阻， R_4 为热敏电阻， E 为电源。当在某一温度下将电桥调节平衡，记录仪中无电压讯号输入，当温度发生变化时，记录笔记录下电压变化，只要标定出记录笔对应单位温度变化时的走纸距离，就能很容易地求得所测温度。实验时应避免热敏电阻的引线受潮漏电，否则将影响测量结果和记录仪的稳定性。

四、热电偶温度计

两种不同金属导体构成一个闭合线路，如果连接点温度不同，回路中将会产生一个与温差有关的电势，称为温差电势。这样的一对金属导体称为热电偶，可以利用其温差电势测定温度。热电偶根据材质可分为廉价金属、贵金属、难熔金属和非金属四种。其具体材质、对应组成、使用温度及热电势系数见表 4—3。

表 4—3 热电偶基本参数

热电偶类别	材质及组成	新分度号	旧分度号	使用范围(℃)	热电势系数(Mv. - ¹)
廉价金属	铁—康铜(CuNi ₄₀)	T	FK	0~+800	0. 0540
	铜—康铜		CK	-200~+300	0. 0428
	镍铬 ₁₀ —考铜(CuNi ₄₃)		EA-2	0~+800	0. 0695
	镍铬—考铜	K	NK	0~+800	
	镍铬—镍硅		EU-2	0~+1300	0. 0410
	镍铬—镍铝 (NiAl ₂ Si1Mg ₂)			0~+1100	0. 0410
贵金属	铂—铂铑 ₁₀	S	LB-3	0~+1600	0. 0064
	铂铑 ₃₀ —铂铑 ₆	B	LL-2	0~+1800	0. 00034
难熔金属	钨铼 ₅ —钨铼 ₂₀		WR	0~+2800	

热电偶的两根材质不同的偶丝，需要在氧焰或电弧中熔接。为了避免短路，需将电偶丝穿在绝缘套管中。

使用时一般是将热电偶的一个接点放在待测物体中（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，见图 4-1-8。为了提高测量精度，可将几支热电偶串联（见图 4-1-9），构成热电堆以增大温差电势（热电堆的温差电势等于各个热电偶温差电势之和）。温差电势可以用直流毫伏表、电位差计或数字电压表测量。热电偶是良好的温度变换器，可以直接将温度参数转换成电参量，可实现自动记录并进行数据处理、控制。

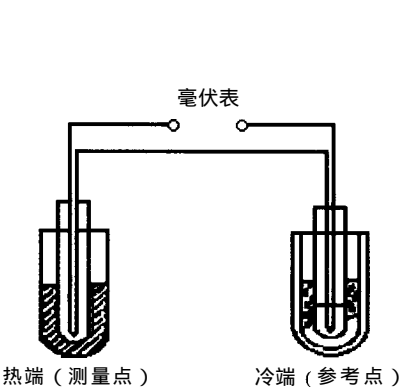


图 4-1-8 热电偶的使用

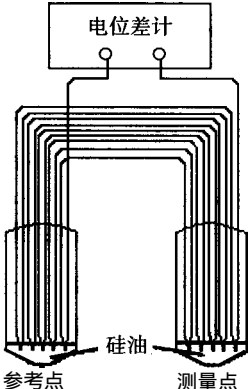


图 4-1-9 热电偶的五对互连

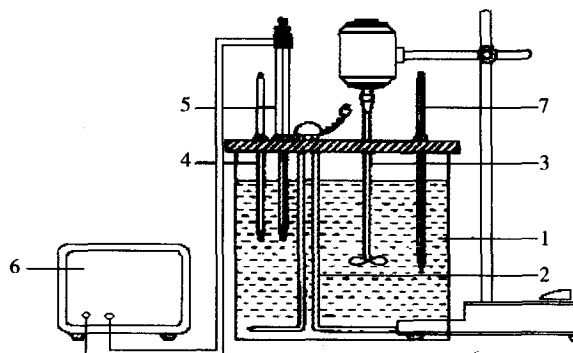
五、温度控制

物质的物理化学性质，如粘度、密度、蒸气压、表面张力、折光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。

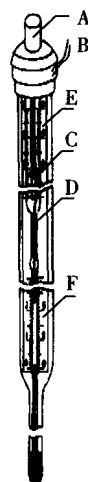
恒温控制可分为两类，一类是利用物质的相变点温度来获得恒温，但温度的选择受到很大限制；另外一类是利用电子调节系统进行温度控制，此方法控温范围宽，可以任意调节设定温度。

恒温槽是实验工作中常用的一种以液体为介质的恒温装置，根据温度控制范围，可用以下液体介质：-60~30℃ 用乙醇或乙醇水溶液；0~90℃ 用水；80~160℃ 用甘油或甘油水溶液；70~300℃ 用液体石蜡、汽缸润滑油、硅油。

恒温槽是由浴槽、电接点温度计、继电器、加热器、搅拌器和温度计组成，具体装置示意图见图 4-1-10。继电器必须和电接点温度计、加热器配套使用。电接点温度计是一支可以导电的特殊温度计，又称为导电表。图 4-1-11 是它的结构示意图。它有两个电极，一个固定与底部的水银球相连，另一个可调电极 D 是金属丝，由上部伸入毛细管内。顶端有一磁铁，可以旋转螺旋丝杆，用以调节金属丝的高低位置，从而调节设定温度。当温度升高时，毛细管中水银柱上升与一金属丝接触，两电极导通，使继电器线圈中电流断开，加热器停止加热；当温度降低时，水银柱与金属丝断开，继电器线圈通过电流，使加热器线路接通，温度又回升。如此，不断反复，使恒温槽控制在一个微小的温度区间波动，被测体系的温度也就限制在一个相应的微小区间内，从而达到恒温的目的。



1. 浴槽; 2. 加热器; 3. 搅拌器; 4. 温度计;
5. 电接点温度计; 6. 继电器; 7. 贝克曼温度计
图 4-1-10 恒温槽的装置示意图



A. 磁性螺旋调节器; B. 电极引出线;
C. 指示螺母; D. 可调电极; E. 上标尺; F. 下标尺
图 4-1-11 电接点温度计

恒温槽的温度控制装置属于“通”“断”类型。当加热器接通后，恒温介质温度上升，热量的传递使水银温度计中的水银柱上升。但热量的传递需要时间，因此常出现温度传递的滞后，往往是加热器附近介质的温度超过设定温度，所以恒温槽的温度超过设定温度。同理，降温时也会出现滞后现象。由此可知，恒温槽控制的温度有一个波动范围，并不是控制在某一固定不变的温度。控温效果可以用灵敏度 Δt 表示：

$$\Delta t = \pm \frac{t_1 - t_2}{2}$$

式中 t_1 为恒温过程中水浴的最高温度， t_2 为恒温过程中水浴的最低温度。 Δt 值越小，恒温槽的性能越佳。恒温槽的控温效果可以从温度—时间曲线（图 4-1-12）可以看出：曲线（a）表示恒温槽灵敏度较高；曲线（b）表示恒温槽灵敏度较差；曲线（c）表示加热器功率太大；曲线（d）表示加热器功率太小或散热太快。影响恒温槽灵敏度的因素很多，大体有：

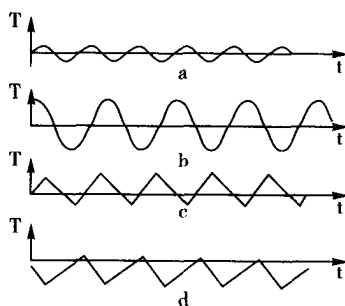


图 4-1-12 控温灵敏度曲线

恒温介质流动性好，传热性能好，控温灵敏度就高；

加热器功率要适宜，热容量要小，控温灵敏度就高；

搅拌器搅拌速度要足够大，才能保证恒温槽内温度均匀；

继电器电磁吸引电键，后者发生机械作用的时间愈短，断电时线圈中的铁芯剩磁愈小，

控温灵敏度就高；

电接点温度计热容小，对温度的变化敏感，则灵敏度高
环境温度与设定温度的差值越小，控温效果越好。

六、自动控温简介

实验室内都有自动控温设备，如电冰箱、恒温水浴、高温电炉等。现在多数采用电子调节系统进行温度控制，具有控温范围广、可任意设定温度、控温精度高等优点。

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、电子调节器和执行机构。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，使执行机构进行加热或致冷（见图 4-1-13）。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—微分控制两种，简介如下：

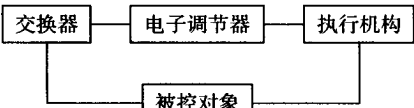


图 4-1-13 电子调节系统的控温原理

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。变换器的形式分为：

(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，外套管的另一端固定，见图 4-1-14。在温度升高时，中心金属棒便向外伸长，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 K 范围。若控温精度要求在 1K 以内，实验室多用导电表或温度控制表（电接点温度计）作变换器（见图 4-1-11）。

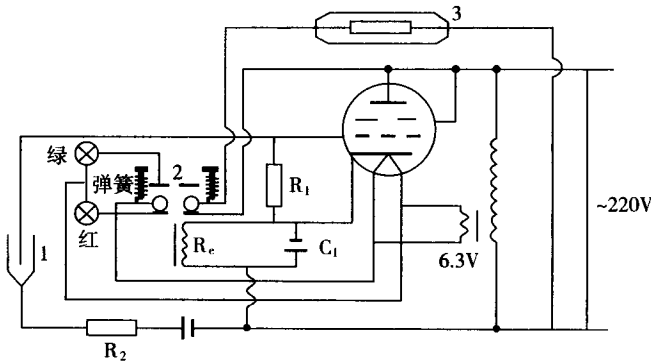


图 4-1-14 双金属膨胀式温度控制器示意图

(2) 继电器。

电子管继电器。电子管继电器由继电器和控制电路两部分组成，其工作原理如下：可以把电子管的工作看成一个半波整流器（图 4-1-15）， $R_e \sim C_1$ 并联电路的负载，负载两端的交流分量用来作为栅极的控制电压。当电接点温度计的触点为断路时，栅极与阴极之间由于 R_1 的耦合而处于同位，即栅极偏压为零。这时板流较大，约有 18mA 通过继电器，能使衔铁吸下，加热器通电加热；当电接点温度计为通路，板极是正半周，这时 $R_e \sim C_1$ 的负端通过 C_2 和电接点温度计加在栅极上，栅极出现负偏压，使板极电流减少到 2.5mA 衔铁弹开，电加热器断路。因控制电压是利用整流后的交流分量， R_e 的旁路电流 C_1 不能过大 以免交流电压值过小，引起栅极偏压不足，衔铁吸下不能断开； C_1 太小，则继电器衔铁会颤动，这是因为板流在负半周时无电流通过，继电器会停止工作，并联电容后依靠电容的充放

电而维持其连续工作，如果 C_1 太小就不能满足这一要求。 C_2 用来调整板极的电压相位，使其与栅压有相同的峰值。 R_2 用来防止触电。



R_e : 220V、直流电阻约 2200Ω 的电磁继电器；

1. 电接点温度计 ;2. 衔铁 ;3. 电热器

图 4-1-15 电子继电器线路图

电子继电器控制温度的灵敏度很高。通过电接点温度计的电流最大为 $30\mu A$ ，因而电接点温度计使用寿命很长，故获得普遍使用。

②晶体管继电器。晶体管继电器的典型线路见图 4-1-16。当温度控制表呈断开时，E 通过电阻 R_b 给 PNP 型三极管的基极 b 通入正向电流 I_b ，使三极管导通，电极电流 I_c 使继电器 J 吸下衔铁，K 闭合，加热器加热。当温度控制表接通时，三极管发射极 e 与基极 b 被短路，三极管截止，J 中无电流，K 被断开，加热器停止加热。当 J 中线圈电流突然减少时会产生反电动势，二极管 P 的作用是将它短路，以保护三极管避免被击穿。

动圈式温度控制器。由于温度控制表、双金属膨胀类变换器不能用于高温，因而产生了可用于高温控制的动圈式温度控制器。采用能工作于高温的热电偶作为变换器，其原理见图 4-1-17。热电偶将温度信号变换成电压信号，加于动圈式毫伏计的线圈上，当线圈中因为电流通过而产生的磁场与外磁场相作用时，线圈就偏转一个角度，故称为“动圈”。偏转的角度与热电偶的热电势成正比，并通过指针在刻度板上直接将被测温度指示出来，指针上有一片“铝旗”，它随指针左右偏转。另有一个调节设定温度的检测线圈，它分成前后两半，安装在刻度的后面，并且可以通过机械调节机构沿刻度板左右移动。检测线圈的中心位置，通过设定针在刻度板上显示出来。当高温设备的温度未达到设定温度时，铝旗在检测线圈之外，电热器在加热；当温度达到设定温度时，铝旗全部进入检测线圈，改变了电感量，电子系统使加热器停止加热。为防止当被控对象的温度超过设定温度时，铝旗冲出检测线圈而产生加热的错误信号，在温度控制器内设有挡针。

2. 比例—积分—微分控制（简称 PID）。在通常温度下，使用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。PID 控制是一种比较先进的模拟控制方式，适用于各种条件复杂、情况多变的实验系统，它采用 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。

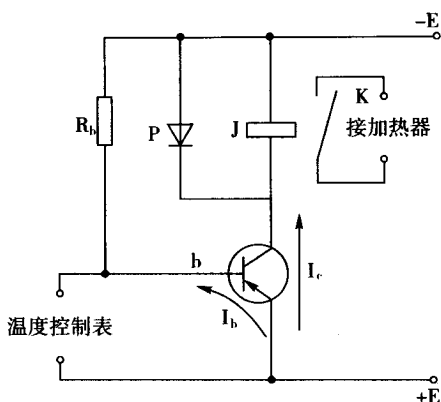


图 4-1-16 晶体管继电器

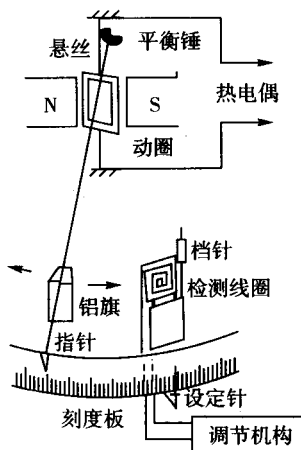


图 4-1-17 动圈式温度控制机构

PID 温度调节系统原理见图 4-1-18。炉温用热电偶测量，由毫伏定值器给出与设定温度相应的毫伏值，热电偶的热电势与定值器给出的毫伏值进行比较，如有偏差，说明炉温偏离设定温度。此偏差经过放大后送入 PID 调节器，再经可控硅触发器推动可控硅执行器，以相应调整炉丝加热功率，从而使偏差消除，炉温保持在所要求的温度控制精度范围内。比例调节作用，就是要求输出电压能随偏差（炉温与设定温度之差）电压的变化，自动按比例增加或减少，但在比例调节时会产生“静差”，要使被控对象的温度能在设定温度处稳定下来，必须使加热器继续给出一定热量，以补偿炉体与环境热交换产生的热量损耗。但由于在单纯的比例调节中，加热器发出的热量会随温度回升时偏差的减小而减少，当加热器发出的热量不足以补偿热量损耗时，温度就不能达到设定值，这被称为“静差”。

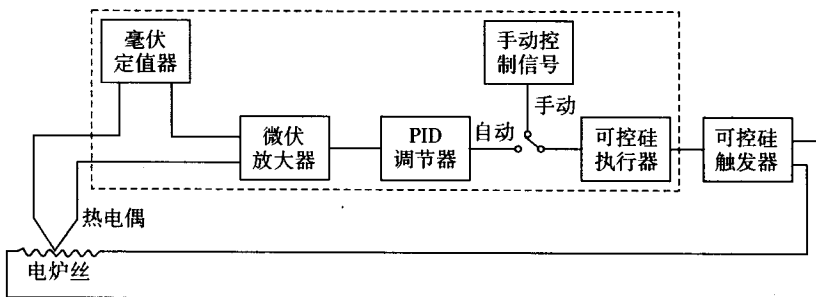


图 4-1-18 PID 温度调节系统方框图

为了克服“静差”需要加入积分调节，也就是输出控制电压与偏差信号电压与时间的积分成正比，只要有偏差存在，即使非常微小，经过长时间的积累，就会有足够的信号去改变加热器的电流，当被控对象的温度回升到接近设定温度时，偏差电压虽然很小，加热器仍然能够在一段时间内维持较大的输出功率，因而消除“静差”。

微分调节作用，就是输出控制电压与偏差信号电压的变化速率成正比，而与偏差电压的大小无关。在情况多变的控温系统，如果产生偏差电压的突然变化，微分调节器会减小或增大输出电压，以克服由此而引起的温度偏差，保持被控对象的温度稳定。

第二节 气体压力及流量的测量

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，例如熔点、沸点、蒸汽压几乎都与压力有关。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，所使用的单位也各有不同的传统习惯。

一、压力的表示方法

压力是指均匀垂直作用于单位面积上的力，也可把它叫作压力强度，或简称压强。国际单位制(SI)用帕斯卡作为通用的压力单位，以 Pa 或帕表示。当作用于 1m^2 平方米面积上的力为 1N 牛顿时就是 1Pa(帕斯卡): $Pa = \frac{N}{m^2}$

但是，原来的许多压力单位，例如，标准大气压(或称物理大气压，简称大气压)、工程大气压(即 $\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$)、巴等现在仍然在使用。物理化学实验中还常选用一些标准液体(例如汞)制成液体压力计，压力大小就直接以液体的高度来表示。它的意义是作用在液柱单位底面积上的液体重量与气体的压力相平衡或相等。例如，1atm 可以定义为：在 0°C 、重力加速度等于 $9.80665\text{m} \cdot \text{s}^{-2}$ 时，760mm 高的汞柱垂直作用于底面积上的压力。此时汞的密度为 $13.5951\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。因此，1atm 又等于 $1.03323\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。上述压力单位之间的换算关系见表 4-4。

表 4-4 常用压力单位换算表

压力单位	Pa	$\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	atm	bar	mmHg
Pa	1	1.019716×10^{-2}	0.9869236×10^{-5}	1×10^{-5}	7.5006×10^{-3}
$\text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$	9.800665×10^{-4}	1	0.967841	0.980665	753.559
atm	1.01325×10^5	1.03323	1	1.01325	760.0
bar	1×10^5	1.019716	6.986923	1	750.062
mmHg	133.3224	1.35951×10^{-3}	1.3157895×10^{-3}	1.33322×10^{-3}	1

除了所用单位不同之外，压力还可用绝对压力、表压和真空度来表示。它们之间存在如下关系：

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

$$\text{真空度} = \text{大气压} - \text{绝对压}$$

二、常用测压仪表

1. 液柱式压力计。液柱式压力计的构造简单、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，但是测量范围不大，示值与工作液密度有关。它的结构不

牢固，耐压程度较差。但液柱式 U 型压力计是一种实验室很常见的测压仪表。

液柱式 U 型压力计由两端开口的垂直 U 型玻璃管及垂直放置的刻度标尺所构成。管内下部盛有适量工作液体作为指示液。图 4-2-1 中 U 型管的两支管分别连接于两个测压口。因为气体的密度远小于工作液的密度，因此，由液面差 Δh 及工作液的密度 ρ 、重力加速度 g 可以得到下式：

$$p_1 = p_2 + \Delta h \cdot \rho g \text{ 或 } \Delta h = \frac{p_1 - p_2}{\rho g}$$

U 型压力计可用来测量气体压力差；气体的表压（ p_1 为测量气压， p_2 为大气压）；气体的绝对压力（令 p_2 为真空， p_1 所示即为绝对压力）；气体的真空度（ p_1 通大气， p_2 为负压，可测其真空度）。

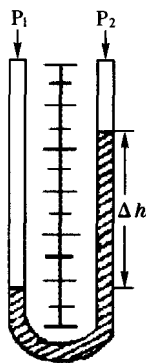
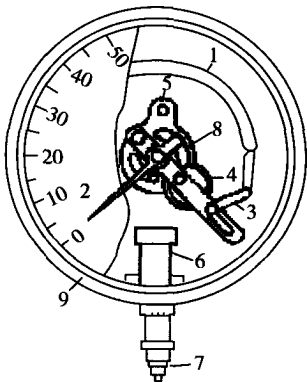


图 4-2-1 U 型压力计



1. 金属弹簧管 ;2. 指针 ;3. 连杆 ;4. 扇型齿轮 ;
5. 弹簧 ;6. 底座 ;7. 测压接头 ;8. 小齿轮 ;9. 外壳

图 4-2-2 弹簧管压力计

2. 弹性式压力计。利用弹性元件的弹性力来测量压力，是测压仪表中相当重要的一种形式。由于弹性元件的结构和材料不同，它们具有各不相同的弹性位移与被测压力的关系。物化实验室中接触较多的为单管弹簧管式压力计。这种压力计的压力由弹簧管固定端进入，通过弹簧管自由端的位移带动指针运动，指示压力值。如图 4-2-2 所示。

使用弹性式压力计时应注意以下几点：

合理选择压力表量程。为了保证足够的测量精度，选择的量程应在仪表分度标尺的 1/2~3/4 范围内。

使用时环境温度不得超过 35 度，如超过应给予温度修正。

测量压力时，压力表指针不应有跳动和停滞现象。

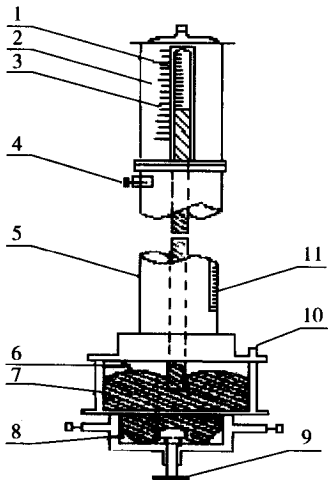
对压力表应定期进行校验。

3. 数字式低真空压力测试仪。数字式低真空压力测试仪是运用压阻式压力传感器原理测定实验系统与大气压之间压差的仪器。它可取代传统的 U 型水银压力计，无汞污染现象，对环境保护和人类健康有极大的好处。该仪器的测压接口在仪器后的面板上。使用时，先将仪器按要求连接在实验系统上（注意实验系统不能漏气），再打开电源预热 10 分钟；然后选择测量单位，调节旋钮，使数字显示为零；最后开动真空泵，仪器上显示的数字即为实验系统与大气压之间的压差值。

三、气压计

测量环境大气压力的仪器称气压计。气压计的种类很多，实验室常用的是福廷式气压计和空盒气压计。

1. 福廷式气压计。福廷式气压计的构造如图 4-2-3 所示。它的外部是一黄铜管，管的顶端有悬环，用以悬挂在实验室的适当位置。气压计内部是一根一端封闭的装有水银的长玻璃管。玻璃管封闭的一端向上，管中汞面的上部为真空，管下端插在水银槽内。水银槽底部是一羚羊皮袋，下端由螺旋支持，转动此螺旋可调节槽内水银面的高低。水银槽的顶盖上有一倒置的象牙针，其针尖是黄铜标尺刻度的零点。此黄铜标尺上附有游标尺，转动游标调节螺旋，可使游标尺上下游动。



1.玻璃管;2.黄铜标尺;3.游标尺;4.调节螺栓;5.黄铜管;6.象牙针;
7.汞槽;8.羚羊皮袋;9.调节汞面的螺栓;10.气孔;11.温度计

图 4-2-3 福廷式气压计

(1) 福廷式气压计的使用方法。

慢慢旋转螺栓，调节水银槽内水银面的高度，使槽内水银面升高。利用水银槽后面磁板的反光，注视水银面与象牙尖的空隙，直至水银面与象牙尖刚刚接触，然后用手轻轻扣一下铜管上面，使玻璃管上部水银面凸面正常。稍等几秒钟，待象牙针尖与水银面的接触无变动为止。

调节游标尺。转动气压计旁的螺旋，使游标尺升起，并使下沿略高于水银面。然后慢慢调节游标，直到游标尺底边及其后边金属片的底边同时与水银面凸面顶端相切。这时观察者眼睛的位置应和游标尺前后两个底边的边缘在同一水平线上。

读取汞柱高度。当游标尺的零线与黄铜标尺中某一刻度线恰好重合时，则黄铜标尺上该刻度的数值便是大气压值，不须使用游标尺。当游标尺的零线不与黄铜标尺上任何一刻度重合时，那么游标尺零线所对标尺上的刻度，则是大气压值的整数部分（mm）。再从游标尺上找出一根恰好与标尺上的刻度相重合的刻度线，则游标尺上刻度线的数值便是气压值的小数部分。

整理工作。记下读数后，将气压计底部螺旋向下移动，使水银面离开象牙针尖。记下

气压计的温度及所附卡片上气压计的仪器误差值，然后进行校正。

(2)气压计读数的校正。水银气压计的刻度是以温度为 0℃ 纬度为 45°的海平面高度为标准的。若不符合上述规定时，从气压计上直接读出的数值，除进行仪器误差校正外，在精密的工作中还必须进行温度、纬度及海拔高度的校正。

仪器误差的校正。由于仪器本身制造的不精确而造成读数上的误差称“仪器误差”。仪器出厂时都附有仪器误差的校正卡片，应首先加上此项校正。

温度影响的校正。由于温度的改变，水银密度也随之改变，因而会影响水银柱的高度。同时由于铜管本身的热胀冷缩，也会影响刻度的准确性。当温度升高时，前者引起偏高，后者引起偏低。由于水银的膨胀系数较铜管的大，因此当温度高于 0 度时 经仪器校正后的气压值应减去温度校正值；当温度低于 0 度时，要加上温度校正值。气压计的温度校正公式如下：

$$p_0 = \frac{1 + \beta t}{1 + \alpha t} p = p - p \frac{\alpha - \beta}{1 + \alpha t} t$$

式中：P 为气压计读数 (mmHg)；t 为气压计的温度 (度)； α 为水银柱在 0~35 之间的平均体膨胀系数 ($\alpha = 0.0001818$)； β 为黄铜的线膨胀系数 ($\beta = 0.0000184$)； p_0 为读数校正到 0℃ 时的气压值 (mmHg)。显然，温度校正值为 $p \frac{\alpha - \beta}{1 + \alpha t}$ 。

海拔高度及纬度的校正。重力加速度 (g) 随海拔高度及纬度不同而异，致使水银的重量受到影响，从而导致气压计读数的误差。其校正办法是：经温度校正后的气压值再乘以 $(1 + 2.6 \times 10^{-3} \cos 2\lambda - 3.14 \times 10^{-7} H)$ 。式中 λ 为气压计所在地纬度 (度)，H 为气压计所在地海拔高度 (m)。此项校正值很小，在一般实验中可不必考虑。

其他如水银蒸汽压的校正、毛细管效应的校正等，因校正值极小，一般都不考虑。

(3)使用时注意事项。

调节螺旋时动作要缓慢，不可旋转过急。

在调节游标尺与汞柱凸面相切时，应使眼睛的位置与游标尺前后下沿在同一水平线上，然后再调到与水银柱凸面相切。

发现槽内水银不清洁时，要及时更换水银。

福廷式气压计是一种真空压力计，它以汞柱所产生的静压力来平衡大气压力 P，汞柱的高度就可以度量大气压力的大小。在实验室，通常用毫米汞柱 (mmHg) 作为大气压力的单位。毫米汞柱作为压力单位时，它的定义是：当汞的密度为 $13.5951 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (即 0℃ 时汞的密度，通常作为标准密度，用符号 ρ_0 表示) 重力加速度为 $980.665 \text{ cm} \cdot \text{s}^{-2}$ (即纬度 45° 的海平面上的重力加速度，通常作为标准重力加速度，用符号 g_0 表示) 时，1mm 高的汞柱所产生的静压力为 1mmHg。mmHg 与 Pa 单位之间的换算关系为：

$$1 \text{ mmHg} = 10^{-3} \times 13.5915 \times 10^{-3} / 10^{-6} \times 980.665 \times 10^{-2} = 133.322 \text{ Pa}$$

2. 空盒气压表。空盒气压表是由随大气压变化而产生轴向移动的空盒组作为感应元件，通过拉杆和传动机构带动指针，指示出大气压值的。当大气压升高时，空盒组被压缩，通过传动机构使指针顺时针转动一定角度；当大气压降低时，空盒组膨胀，通过传动机构使指针逆向转动一定角度。空盒气压表测量范围在 600~800mmHg 之间，度盘最小分度值为 0.5mmHg，测量温度在 -10~40℃ 之间，读数经仪器校正和温度校正后，误差不大于

1.5mmHg。

空盒气压表体积小、重量轻，不需要固定，只要求仪器工作时水平放置。但其精确度不如福廷式气压计。

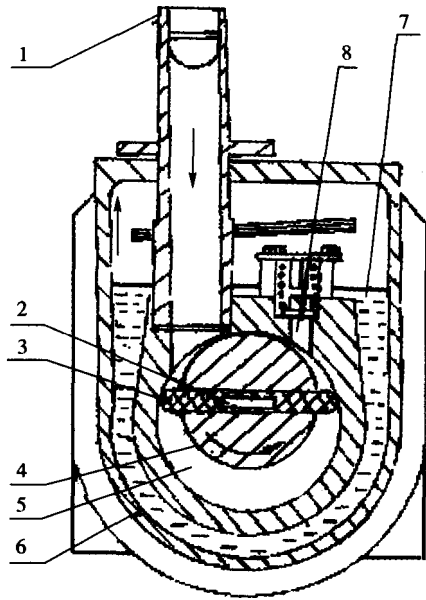
在使用空盒气压表时应注意，因每台仪器在鉴定时的环境温度和大气压都不尽相同，所以每台仪器的仪器刻度校正值、温度校正值和仪器校正值也都不相同。应根据每台仪器所提供的校正表格里的数据进行校正。

四、真空的获得

真空是指压力小于一个大气压的气态空间。真空状态下气体的稀薄程度，常以压强值表示。习惯上称作“真空度”。不同的真空状态，意味着该空间具有不同的分子密度。在现行的国际单位制（SI）中，真空度的单位与压强的单位均为帕斯卡（Pasca）简称“帕”符号为 Pa。

通常按真空度的获得和测量方法的不同，将真空区域划分为：粗真空（ $101325\text{Pa} \sim 1333\text{Pa}$ ）低真空（ $1333\text{Pa} \sim 0.1333\text{Pa}$ ）高真空（ $0.1333\text{Pa} \sim 1.333 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ）；超高真空（ $< 1.333 \times 10^{-6}\text{Pa}$ ）。为了获得真空，就必须设法将气体分子从容器中抽出。凡是能从容器中抽出气体，使气体压力降低的装置，均可称为“真空泵”。如水流泵、机械真空泵、油泵、扩散泵、吸附泵、钛泵等等。

实验室常用的真空泵为旋片式真空泵，如图 4-2-4 所示。它主要由泵体和偏心转子组成。经过精密加工的偏心转子下面安装有带弹簧的滑片，由电动机带动，偏心转子紧贴泵腔壁旋转。滑片靠弹簧的压力也紧贴泵腔壁。滑片在泵腔中连续运转，使泵腔被滑片分成的两个不同的容积呈周期性的扩大和缩小。气体从进气嘴进入，被压缩后经过排气阀排出泵体外。如此循环往复，将系统内的压力减小。



1.进气嘴；2.旋片弹簧；3.旋片；4.转子；
5.泵体；6.油箱；7.真空泵油；8.排气嘴

图 4-2-4 旋片式真空泵

旋片式机械泵是整个机件浸在真空油中，这种油的蒸气压很低，既可起润滑作用，又可起封闭微小的漏气和冷却机件的作用。

在使用机械泵时应注意以下几点：

机械泵不能直接抽含可燃性气体的蒸气、挥发性液体等。因为这些气体进入泵后会破坏泵油的品质，降低了油在泵内的密封和润滑作用，甚至会导致泵的机件生锈。因而必须在可燃气体进泵前先通过纯化装置。例如，用无水氯化钙、五氧化二磷、分子筛等吸收水分；用石蜡吸收有机蒸气；用活性炭或硅胶吸收其他蒸气等。

机械泵不能用来抽含腐蚀性成分的气体。如含氯化氢、氯气、二氧化氮等的气体。因这类气体能迅速侵蚀泵中精密加工的机件表面，使泵漏气，不能达到所要求的真空度。遇到这种情况时，应当使气体在进泵前先通过装有氢氧化钠固体的吸收瓶，以除去有害气体。

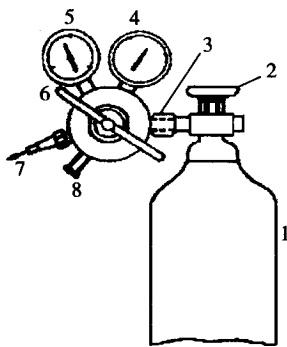
机械泵由电动机带动。使用时应注意马达的电压。若是三相电动机带动的泵，第一次使用时特别要注意三相马达旋转方向是否正确。正常运转时不应有摩擦、金属碰击等异声。运转时电动机温度不能超过 $50\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

机械泵的进气口前应安装一个三通活塞。停止抽气时应使机械泵与抽空系统隔开而与大气相通，然后再关闭电源。这样既可保持系统的真空度，又避免泵油倒吸。

五、气体钢瓶减压阀

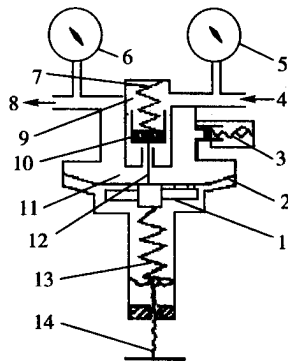
化学实验中，经常要用到氧气、氮气、氢气、氩气等气体。这些气体一般都是贮存在专用的高压气体钢瓶中。使用时通过减压阀使气体压力降至实验所需范围，再经过其他控制阀门细调，使气体输入使用系统。最常用的减压阀为氧气减压阀，简称“氧气表”。

1. 氧气减压阀的工作原理。氧气减压阀的外观及工作原理见图 4—2—5 和图 4—2—6。氧气减压阀的高压腔与钢瓶连接，低压腔为气体出口，并通往使用系统。高压表的示值为钢瓶内贮存气体的压力。低压表的出口压力可由调节螺杆控制。



1. 钢瓶 2. 钢瓶开关 3. 钢瓶与减压表连接螺母；
4. 高压表 5. 低压表 6. 低压表压力调节螺杆；
7. 出口 8. 安全阀

图 4—2—5 气体钢瓶上的氧气减压阀示意图



1. 弹簧垫块 2. 传动薄膜 3. 安全阀；
4. 进口（接气体钢瓶）5. 高压表 6. 低压表；
7. 压缩弹簧 8. 出口（接使用系统）9. 高压气室；
10. 活门 11. 顶杆 12. 低压气室 13. 主弹簧；
14. 低压表压力调节螺杆

图 4—2—6 氧气减压阀工作原理示意图