

物理化学实验讲义

重庆科技大学
应用化学系

2025. 1

I 绪论	2
1、物理化学实验的目的、要求和注意事项	2
2、物理化学实验室安全知识	3
II 实验	7
实验一 恒温槽的装配与性能测定	7
实验二 燃烧热的测定	9
实验三 液体饱和蒸气压的测定	14
实验四 二组分液液相图的绘制	18
实验五 二元固液相图的绘制	23
实验六 液相平衡常数的测定	29
实验七 凝固点降低法测定物质的摩尔质量	32
实验八 摩尔电导率的测定	36
实验九 电池电动势的测定	41
实验十 一级反应过氧化氢分解	47
实验十一 乙酸乙酯水解速度常数的测定	50
实验十二 B-Z 振荡反应	55
实验十三 最大气泡法测定液体表面张力	60
实验十四 粘度法测高分子化合物的分子量	66
实验十五 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度	70
实验十六 络合物的磁化率测定	73
实验十七 溶液法测定极性分子的偶极矩	78
III 基础知识与技术	84
第一章 温度的测量与控制	84
第二章 气体压力及流量的测量	97
第三章 热分析测量技术及仪器	109
第四章 电学测量技术及仪器	118
第五章 光学测量技术及仪器	130
附录	143
表 1 不同温度下水的饱和蒸汽压	143
表 2 不同温度下水和乙醇的折射率	145
表 3 一些液体的蒸汽压	146
表 4 气体的密度	147
表 5 不同温度下水的表面张力	148
参考书	148

I 绪论

1、物理化学实验的目的、要求和注意事项

1.1 物理化学实验目的

使学生了解物理化学实验的基本实验方法和实验技术，学会通用仪器的操作，培养学生的动手能力。通过实验操作、现象观察和数据处理，锻炼学生分析问题、解决问题的能力。加深对物理化学基本原理的理解，给学生提供理论联系实际和理论应用于实践的机会。培养学生勤奋学习，求真，求实，勤俭节约的优良品德和科学精神。

1.2 实验前要求

作好预习（心中有数），学生在进实验室之前必须仔细阅读实验教材中有关的实验及基础知识，明确本次实验中测定什么量，最终求算什么量，用什么实验方法，使用什么仪器，控制什么实验条件，在此基础上，将实验目的，操作步骤、记录表和实验时注意事项写在预习笔记本上。进入实验室后不要急于动手做实验，首先要对照卡片查对仪器，看是否完好，发现问题及时向指导教师提出，然后对照仪器进一步预习，并接受教师的提问、讲解，在教师指导下做好实验准备工作。

1.3 实验操作及注意事项

经指导教师同意方可接通仪器电源进行实验。仪器的使用要严格按照“基础知识与技术”中规定的操作规程进行，不可盲动；对于实验操作步骤，通过预习应心中有数，严禁“抓中药”式的操作，看一下书，动一动手。实验过程中要仔细观察实验现象，发现异常现象应仔细查明原因，或请指导教师帮助分析处理。实验结果必须经教师检查，数据不合格的应及时返工重做，直至获得满意结果，实验数据应随时记录在预习笔记本上，记录数据要实事求是，详细准确，且注意整洁清楚，不得任意涂改。尽量采用表格形式。要养成良好的记录习惯。实验完毕后，经指导教师同意后，方可离开实验室。

1.4. 实验报告

学生应独立完成实验报告，并在下次实验前及时送指导教师批阅。实验报告的内容包括实验目的、简明原理、实验装置简图（有时可用方块图表示）、简单操作步骤、数据处理、结果讨论和思考题。数据处理应有原始数据记录表和计算结果表示表（有时二者可合二为一），需要计算的数据必须列出算式，对于多组数据，可列出其中一组数据的算式。作图时必须按本绪论中数据处理部分所要求的去作，实验报告的数据处理中不仅包括表格、作图和计算，还应有必要的文字叙述。例如：“所得数据列入××表”，“由表中数据作××~××图”等，以便使写出的报告更加清晰、明了，逻辑性强，便于批阅和留作以后参考。结果讨论应包括对实验现象的分析解释，查阅文献的情况，对实验结果误差的定性分析或定量计算，对实验的改进意见和做实验的心得体会等，这是锻炼学生分析问题的重要一环，应予重视。

1.5 实验室规则

1. 实验时应遵守操作规则，遵守一切安全措施，保证实验安全进行。

2. 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，不许在实验室内嘻闹及恶作剧。

3. 使用水、电、煤气、药品试剂等都应本着节约原则。

4. 未经老师允许不得乱动精密仪器，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。

5. 随时注意室内整洁卫生，火柴杆、纸张等废物只能丢入废物缸内，不能随地乱丢，更不能丢入水槽，以免堵塞。实验完毕将玻璃仪器洗净，把实验桌打扫干净，公用仪器、试剂药品等都整理整齐。

6. 实验时要集中注意力, 认真操作, 仔细观察, 积极思考, 实验数据要及时如实详细地记在预习报告本上, 不得涂改和伪造, 如有记错可在原数据上划一杠, 再在旁边记下正确值。
7. 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, 电闸是否拉掉, 以保证实验室的安全。

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, 它常常潜藏着诸如发生爆炸、着火、中毒、灼伤、割伤、触电等事故的危险性, 如何来防止这些事故的发生以及万一发生又如何来急救。

这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作了介绍。本节主要结合物理化学实验的特点介绍安全用电、使用化学药品的安全防护等知识。

1. 安全用电常识

违章用电常常可能造成人身伤亡, 火灾, 损坏仪器设备等严重事故。物理化学实验室使用电器较多, 特别要注意安全用电。下表列出了 50Hz 交流电通过人体的反应情况。

表 1 不同电流强度时的人体反应

电流强度	1~10	10~25	25~100	100 以上
人体反应	麻木感	肌肉强烈收缩	呼吸困难, 甚至停止呼吸	心脏心室纤维性颤动, 死亡

为了保障人身安全, 一定要遵守实验室安全规则。

(1) 防止触电

- ① 不用潮湿的手接触电器。
- ② 电源裸露部分应有绝缘装置(例如电线接头处应裹上绝缘胶布)。
- ③ 所有电器的金属外壳都应保护接地。
- ④ 实验时, 应先连接好电路后才接通电源。实验结束时, 先切断电源再拆线路。
- ⑤ 修理或安装电器时, 应先切断电源。
- ⑥ 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。
- ⑦ 如有人触电, 应迅速切断电源, 然后进行抢救。

(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, 立即切断电源, 用沙或二氧化碳、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。

(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结触, 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。

(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以及电压的大小(380V、220V、110V 或 6V)。须弄清电器功率是否符合要求及直流电器仪表的正、负极。

② 仪表量程应大于待测量。若待测量大小不明时，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，局部温升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。

2. 使用化学药品的安全防护

(1) 防毒

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)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、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，以防毒物污染，离开实验室及饭前要洗净双手。

(2) 防爆

可燃气体与空气混合，当两者比例达到爆炸极限时，受到热源(如电火花)的诱发，就会引起爆炸。一些气体的爆炸极限见下表 2

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它撞击火花。

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，应有防爆措施。

表 2 与空气相混合的某些气体的爆炸极限表(20 度，101325Pa 下)

气体	爆炸高限(体积%)	爆炸低限(体积%)	气体	爆炸高限(体积%)	爆炸低限(体积%)
氢	74.2	4.0	醋酸	—	4.1
乙烯	28.6	2.8	乙酸乙酯	11.4	2.2
乙炔	80.0	2.5	一氧化碳	74.2	12.5
苯	6.8	1.4	水煤气	72	7.0
乙醇	19.0	3.3	煤气	32	5.3
乙醚	36.5	1.9	氨	27.0	15.5
丙酮	12.8	2.6			

(3) 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、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。

(4) 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、液氮等低温也会严重灼伤皮肤,使用时要小心。万一灼伤应及时治疗。

3. 汞的安全使用

汞中毒分急性和慢性两种。急性中毒多为高汞盐(如 HgCl_2 入口所致, $0.1\text{g}\sim 0.3\text{g}$ 即可致死。吸入汞蒸气会引起慢性中毒,症状有:食欲不振、恶心、便秘、贫血、骨骼和关节疼、精神衰弱等。汞蒸气的最大安全浓度为 $0.1\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,而 20 度时汞的饱和蒸气压为 0.0012mmHg ,超过安全浓度 100 倍。所以使用汞必须严格遵守安全用汞操作规定。

(1) 安全用汞操作规定

- ① 不要让汞直接暴露于空气中,盛汞的容器应在汞面上加盖一层水。
- ② 装汞的仪器下面一律放置浅瓷盘,防止汞滴散落到桌面上和地面上。
- ③ 一切转移汞的操作,也应在浅瓷盘内进行(盘内装水)。
- ④ 实验前要检查装汞的仪器是否放置稳固。橡皮管或塑料管连接处要缚牢。
- ⑤ 储汞的容器要用厚壁玻璃器皿或瓷器。用烧杯暂时盛汞,不可多装以防破裂。
- ⑥ 若有汞掉落在桌上或地面上,先用吸汞管尽可能将汞珠收集起来,然后用硫磺盖在汞溅落的地方,并摩擦使之生成 HgS 。也可用 KMnO_4 溶液使其氧化。
- ⑦ 擦过汞或汞齐的滤纸或布必须放在有水的瓷缸内。
- ⑧ 盛汞器皿和有汞的仪器应远离热源,严禁把有汞仪器放进烘箱。
- ⑨ 使用汞的实验室应有良好的通风设备,纯化汞应有专用的实验室。
- ⑩ 手上若有伤口,切勿接触汞。

4. 高压钢瓶的使用及注意事项

(1) 气体钢瓶的颜色标记

我国气体钢瓶常用的标记见下表 3。

表 3 我国气体钢瓶常用的标记

气体类别	瓶身颜色	标字颜色	字样
氮气	黑	黄	氮
氧气	天蓝	黑	氧
氢气	深蓝	红	氢
压缩空气	黑	白	压缩空气
二氧化碳	黑	黄	二氧化碳

氮	棕	白	氮
液氮	黄	黑	氨
氯	草绿	白	氯
乙炔	白	红	乙炔
氟氯烷	铝白	黑	氟氯烷
石油气体	灰	红	石油气
粗氩气体	黑	白	粗氩
纯氩气体	灰	绿	纯氩

(2) 气体钢瓶的使用

① 在钢瓶上装上配套的减压阀。检查减压阀是否关紧，方法是逆时针旋转调压手柄至螺杆松动为止。

② 打开钢瓶总阀门，此时高压表显示出瓶内贮气总压力。

③ 慢慢地顺时针转动调压手柄，至低压表显示出实验所需压力为止。

④ 停止使用时，先关闭总阀门，待减压阀中余气逸尽后，再关闭减压阀。

(3) 注意事项

① 钢瓶应存放在阴凉、干燥、远离热源的地方。可燃性气瓶应与氧气瓶分开存放。

② 搬运钢瓶要小心轻放，钢瓶帽要旋上。

③ 使用时应装减压阀和压力表。可燃性气瓶(如 H_2 、 C_2H_2) 气门螺丝为反丝；不燃性或助燃性气瓶(如 N_2 、 O_2) 为正丝。各种压力表一般不可混用。

④ 不要让油或易燃有机物沾染气瓶上(特别是气瓶出口和压力表上)。

⑤ 开启总阀门时，不要将头或身体正对总阀门，防止万一阀门或压力表冲出伤人。

⑥ 不可把气瓶内气体用光，以防重新充气时发生危险。

⑦ 使用中的气瓶每三年应检查一次，装腐蚀性气体的钢瓶每两年检查一次，不合格的气瓶不可继续使用。

⑧ 氢气瓶应放在远离实验室的专用小屋内，用紫铜管引入实验室，并安装防止回火的置。

5. X 射线的防护

X 射线被人体组织吸收后，对人体健康是有害的。一般晶体 X 射线衍射分析用的软 X 射线(波长较长、穿透能力较低)比医院透视用的硬 X 射线(波长较短、穿透能力较强)对人体组织伤害更大。轻的造成局部组织灼伤，如果长时期接触，重的可造成白血球下降，毛发脱落，发生严重的射线病。但若采取适当的防护措施，上述危害是可以防止的。最基本的一条是防止身体各部(特别是头部)受到 X 射线照射，尤其是受到 X 射线的直接照射。因此要注意 X 光管窗口附近用铅皮(厚度在一毫米以上)挡好，使 X 射线尽量限制在一个局部小范围内，不让它散射到整个房间，在进行操作(尤其是对光)时，应戴上防护用具(特别是铅玻璃眼镜)。操作人员站的位置应避免直接照射。操作完，用铅屏把人与 X 光机隔开；暂时不工作时，应关好窗口，非必要时，人员应尽量离开 X 光实验室。室内应保持良好通风，以减少由于高电压和 X 射线电离作用产生的有害气体对人体的影响。

II 实验

实验一 恒温槽的装配与性能测定

一 预习要求

1. 明确恒温槽的控温原理，恒温槽的主要部件及作用。
2. 了解本实验恒温槽的电路连接方式。
3. 了解贝克曼温度计的调节和使用方法。

二 实验目的

1. 了解恒温槽的构造及恒温原理，初步掌握其装配和调试的基本技术。
2. 绘制恒温槽灵敏度曲线。
3. 掌握水银接点温度计，继电器的基本测量原理和使用方法。

三 实验原理

恒温槽使实验工作中常用的一种以液体为介质的恒温装置。用液体作介质的优点是热容量大和导热性好，从而使温度控制的稳定性和灵敏度大为提高。

根据温度控制的范围，可采用下列液体介质：

-60℃~30℃—乙醇或乙醇水溶液；

0℃~90℃—水；

80℃~160℃—甘油或甘油水溶液；

70℃~200℃—液体石蜡、汽缸润滑油、硅油。

恒温槽通常由下列构件组成：

1、槽体：如果控制的温度同室温相差不是太大，则用敞口大玻璃缸作为槽体是比较满意的。对于较高和较低温度，则应考虑保温问题。具有循环泵的超级恒温槽，有时仅作供给恒温液体之用，而实验则在另一工作槽中进行。

2、加热器及冷却器：如果要求恒温的温度高于室温，则须不断向槽中供给热量以补偿其向四周散失的热量；如恒温的温度低于室温，则须不断从恒温槽取走热量，以抵偿环境向槽中的传热。在前一种情况下，通常采用电加热器间歇加热来实现恒温控制。对电加热器的要求是热容量小、导热性好，功率适当。选择加热器的功率最好能使加热和停止的时间约各占一半。

3、温度调节器：温度调节器的作用是当恒温槽的温度被加热或冷却到指定值时发出信号，命令执行机构停止加热或冷却；离开指定温度时则发出信号，命令执行机构继续工作。

目前普遍使用的温度调节器是汞定温度计。它与汞温度计不同之处在于毛细管中悬有以根可上下移动的金属丝，两根金属丝再与温度控制系统连接。

4、温度控制器：温度控制器常由继电器和控制电路组成，故又称电子继电器。从定温机来的信号，经控制电路放大后，推动继电器去开关电热器。

5、搅拌器：加强液体介质的搅拌，对保证恒温槽温度均匀起着非常重要的作用。

设计一个优良的恒温槽应满足的基本条件是：

- (1) 定温计灵敏度高，
- (2) 搅拌强烈而均匀，

- (3) 加热器导热良好而且功率适当，
- (4) 搅拌器、定温计和加热器相互接近，使被加热的液体能立即搅拌均匀并流经定温计及时进行温度控制。

四 仪器与药品

玻璃缸 1 个，秒表 1 个，温控仪 1 台，0~50℃ 的 1/10 的温度计 1 支，搅拌马达 1 个，电加热丝 1 个，蒸馏水、导线若干。

五 实验步骤

1. 根据所给元件和仪器，安装恒温槽，并接好线路。经教师检查完毕，方可接通电源。
2. 槽体中放入约 3/4 容积的蒸馏水，打开搅拌器，调节搅拌速度。插上继电器，打开继电器开关。
3. 旋松接点温度计上端的调节帽固定螺丝，旋转磁铁，使粗调温度较希望控制的温度低 5~10℃，然后插上加热器插头进行加热。
4. 当加热至水银柱与钨丝接触时，水银接点温度计处于通断的临界状态。
5. 观察槽中的精密温度计，根据其与控制温度差值的大小，进一步调节接点温度计，反复进行，直到设定温度止。（注意调节速度，以免使实际温度超过所需要控制的温度）
6. 将调节帽固定螺丝旋紧，使之不再转动。
7. 记录温度随时间的变化值，绘制恒温槽灵敏度曲线。（要求记录的数据能出现三个波峰三个波谷，即有三个最高点，三个最低点）
8. 实验完毕后，关闭电源，整理实验台。（注意千万不要忘记拔下加热器插头）

六 数据记录及处理

1. 数据记录：

时间(min)	0	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5	5.5	6	6.5
温度℃														
时间(min)	7	7.5	8	8.5	9	9.5	10	10.5	11	11.5	12	12.5	13	13.5
温度℃														

2. 数据处理：以时间为横坐标，温度为纵坐标作图，分析实验结果。

七 思考题

1. 利用实验数据确定实验所用恒温槽温度波动范围及灵敏度。
2. 简单叙述继电器的工作原理。
3. 对于提高恒温槽的灵敏度，可以从那些方面进行改进？

实验二 燃烧热的测定

一 预习要求

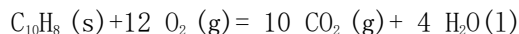
1. 学习热化学的基本理论和基本知识，明确燃烧热的定义，标准摩尔燃烧焓在热力学计算中的重要意义。
2. 了解氧弹式量热计的基本原理和使用方法。了解氧气钢瓶和减压阀的使用方法。
3. 熟悉精密温度温差仪（贝克曼温度计或热敏电阻温度计）的调节和使用。
4. 本实验操作步骤较多，要了解影响测定燃烧热的关键因素，对实验过程做到心中有数。

二 实验目的

1. 用氧弹热量计测定萘或蔗糖的燃烧热。
2. 明确燃烧热的定义，了解恒压燃烧热与恒容燃烧热的差别。
3. 会应用图解法校正温度的改变值。

三 实验原理

燃烧热是指一摩尔物质完全燃烧时的热效应。所谓“完全燃烧”，是指 C 变为 $\text{CO}_2(\text{g})$ ，H 变为 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ ，S 变为 $\text{SO}_2(\text{g})$ ，N 变为 $\text{N}_2(\text{g})$ ，Cl 变为 $\text{HCl}(\text{aq})$ ，金属都成为游离状态。例如：萘的完全燃烧方程式为



萘的燃烧热的测定可以在恒容或恒压下进行。由热力学第一定律可知：在不作非膨胀功情况下，恒容燃烧热 $Q_V = \Delta U$ ，恒压燃烧热 $Q_P = \Delta H$ 。在氧弹式量热计中测得燃烧热为 Q_V ，即：

$$Q_P = Q_V + \sum \nu_B(\text{g})RT \quad (2-1)$$

在盛有定量水的容器中，放入内装有一定量的样品和氧气的密闭氧弹，然后使样品完全燃烧，放出的热量传给测量体系，引起温度上升。根据能量守恒可得：

$$Q_V \frac{m}{M} + qm' = -(CW + W')(t_n - t_0) \quad (2-2)$$

其中： m 为待测物质的质量； M 为待测物质的摩尔质量； q 为单位质量燃烧丝的燃烧值； m' 为燃烧丝的质量； C 为水的比热容； W 为已知的水量； W' 为仪器的水当量（量热计每升高 1°C 所需的热量，为量热系统除水以外的其它所有部分的总热容）。 t_0 、 t_n 分别为燃烧前、后体系的温度。

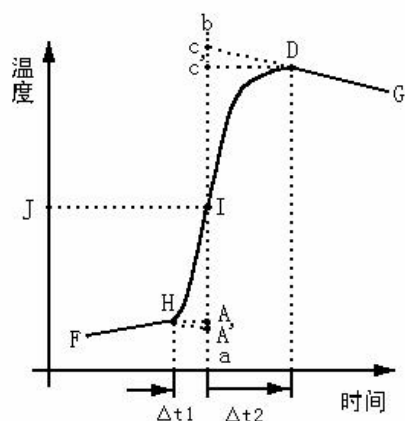
在量热系统温度变化区间小且没有相变化的情况下， $(CW + W')$ 可视为常数。另外因为燃烧丝所引进的热量小，因此在一般测定中常常略去 qm' 项，故：

$$Q_V = -\frac{M}{m}(CW + W')(t_n - t_0) \quad (2-3)$$

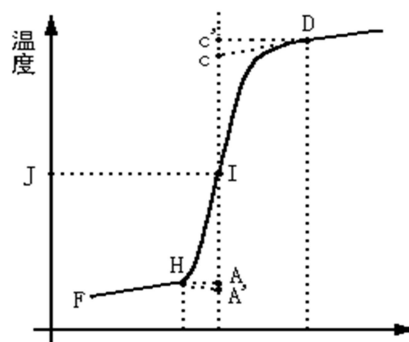
欲测定物质的燃烧热 Q_V ，需要先测定仪器的当量 W' ，其求法是用已知标准燃烧热的标准物质（如本实验用苯甲酸， $\Delta_c H_m^\ominus(298.15\text{K}) = -3226.7\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ）放在量热计中燃烧，测其始、末温度，按式 (2-3) 求 W' 。一般因每次的水量相同， $(CW + W')$ 可作为一个定值 (W'') 来处理。令 $K = (CW + W')$ ，实际测定中往往不是标定仪器的水当量而是直接标定 K 。可求 Q_V ：

$$Q_V = -\frac{M}{m} K(t_n - t_0) \quad (2-4)$$

在较精确的实验中，辐射热，铁丝的燃烧热，温度的校正等都应予以考虑。若供燃烧用的氧气中含有氮气时，则在燃烧过程中，氮气氧化成硝酸而放出热量。这部分热量亦不能略去。因环境和量热系统之间不可能避免的存在相互热交换，对量热系统的温度变化值产生影响，这可以通过图解法来校正，其中系统热漏必须经过雷诺作图法校正。校正方法如下：称适量待测物质，使燃烧后水温升高 $1.5 \sim 2.0^\circ\text{C}$ ，预先调节水温低于环境 $0.5 \sim 1.0^\circ\text{C}$ 。然后将燃烧前后历次观察的水温对时间作图，连成 FHID 折线，见图 b (1)，图中 H 相当于开始燃烧之点，D 为观察到最高的温度读数点，在环境温度读数点，作一平行线 JI 交折线于 I，过 I 点作垂线 ab，然后将 FH 线和 GD 线外延交 ab 于 A、C 两点。A 点与 C 点所表示的温度差即为欲求温度的升高 ΔT 。图中 AA' 为开始燃烧到温度上升至室温这一段时间 Δt_1 内，由环境辐射和搅拌引进的能量而造成量热计温度的升高，必须扣除之。CC' 为温度由室温升高到最高点 D 这一段时间 Δt_2 内，量热计向环境射出能量而造成卡计温度的降低，因此需要添加上。由此可见，AC 两点的温差较客观地表示了由于样品燃烧促使温度计升高的数值，有时量热计的绝热情况良好，热漏小，而搅拌器功率大，不断稍微引进能量使得燃烧后的最高点不出现，这种情况下 ΔT 仍然可以按照同法校正，图 b (2)。



图b(1)



图b(2)

四 仪器和药品

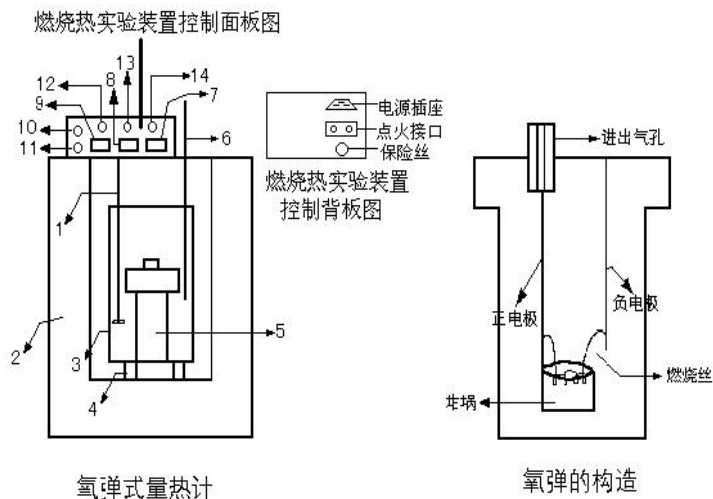
SHR-15 燃烧热实验装置(氧弹量热计)1套；压片机1台；YCY-4 充氧器；氧气钢瓶(附氧气表)1个；SWC—II_D精密温度温差仪(或贝克曼温度计)1台(支)；容量瓶(1L)1个；电吹风1个；万用电表1个。

苯甲酸（标准量热物质, A. R.）； 萘（A. R.）； 或蔗糖（A. R.）。

五 实验步骤

（一）苯甲酸燃烧标定仪器的水当量

1. 仔细阅读《SWC—II_D精密数字温度温差仪说明书》。熟悉氧弹装置。



- (1) 搅动棒 (2) 外筒 (3) 内筒 (4) 垫脚
(5) 氧弹 (6) 传感器 (7) 点火按键 (8) 电源开关
(9) 搅拌开关 (10) 点火输出负极 (11) 点火输出正极
(12) 搅拌指示灯 (13) 电源指示灯 (14) 点火指示灯

注：此台为电脑控制点火，非电脑控制点火则控制背板中无“点火接口”。

2. 压片及装样品

将量热计及全部附件加以整理并洗净。首先，将量热计及其全部附件加以整理并洗净。然后从盛水桶中取出氧弹，旋下弹头，置于弹头座上，取出燃烧坩埚，用蒸馏水洗净，吹干并准确称重至 0.1mg，仍置于弹头的燃烧皿支架 7 上，从压片机上取下压模，用蒸馏水洗净，吹干。用台天平称取约 0.8g (不超过 1g) 已干燥得苯甲酸，倒入压模中，将压模置于压片机之上，转动旋柄，徐徐加压试样使其成为片状，（不能压得太紧，太紧会压断燃烧丝或点火后不能燃烧）。然后抽出模底托板，将压片从压模中压出，除去压片表面的碎屑，将其放入燃烧坩埚中，再次准确称重至 0.1mg。然后再将燃烧坩埚置于燃烧皿支架上。截取一段长约 15cm 的铁丝，将铁丝中间绕成小圆圈状（4—5 圈），将铁丝两头分别紧绕在电极 8 的下端。小圈与压片表面紧密接触最后将弹头放在弹体 1 上，旋紧弹帽 2，用万用表检查两电极是否通路，若通路则可充氧气。

3. 充氧

旋紧氧弹放气阀门，用紫铜管将氧弹充气阀门与钢瓶减压器出口接通。先松开（逆时针旋转）钢瓶的总阀门，使高压表（表 1）指针指向 10Mpa 左右。缓缓旋紧减压器（顺时针旋转），使氧气徐徐通入氧弹内。开始充入少量的氧气（0.5Mpa 左右），然后旋紧总阀门，再松开氧弹放气阀门，借以赶走弹中空气，如此重复一次，以保证弹中空气赶尽。最后充氧至约 2Mpa，旋紧总阀门，3—5min 后，由低压表（表 2）指针是否下降来检查氧弹是否漏气。若指针未下降，则表明氧弹不漏气，即可旋松减压器，将紫铜管与氧弹充气阀门联接的一端拆下。由于总阀门与减压器之间有余气，因此要再次旋紧减压器，放掉余气，因此要再次旋

紧减压器，放掉余气，然后再旋松减压器，使钢瓶氧气表恢复原状。在充氧过程中，若发现异常，查明原因并排除之。

4. 调节水温

将量热计外筒内注满水，缓慢搅动。打开精密温度温差仪的电源并将其传感器插入外筒水中测其温度。再用筒取适量自来水，测其温度，如温度偏高或相平则加冰调节水温使其低于外筒水温 1 度左右。用容量瓶精取 3000mL 已调好温度的自来水注入内筒，水面刚好盖过氧弹。如氧弹有气泡逸出，说明氧弹漏气，寻找原因并排除。将电极插头插在氧弹两电极上，电极线嵌入桶盖的槽中，盖上盖子。（**注意：搅拌器不要与弹头相碰。**）将两电极插入点火输出口。同时将传感器插入内筒水中。

5. 点火

打开 SHR-15 氧弹式量热计的电源，开启搅拌开关，进行搅拌。水温基本稳定后，将温差仪“采零”并“锁定”。然后将传感器取出放入外筒水中，记录其温差值，再将传感器插入内筒水中。每隔 1 分钟读温差值一次（精确至 $\pm 0.002^{\circ}\text{C}$ ），直至连续 10 次水温有规律微小变化。设置蜂鸣 15 秒一次，按下“点火”按钮，“点火灯”熄灭。如配置软件，只需在电脑绘图界面需上按下“点火按键”即可。杯内样品一经燃烧，水温很快上升，点火成功。每 15 秒记录一次，当温差变化至每分钟上升小于 0.002°C ，每隔 1 分钟读一次温度，连续读 10 个点，实验结束。

注意：水温没有上升，说明点火失败，应关闭电源，取出氧弹，放出氧气，仔细检查加热丝及连接线，找出原因并排除。

6. 校验

实验停止后，关闭电源，将传感器放入外筒。取出氧弹，放出氧弹内的余气。旋下氧弹盖，测量燃烧后残丝长度并检查样品燃烧情况。样品没完全燃烧，实验失败，须重做；反之，说明实验成功。

（二）测定萘的燃烧热

称取 0.5g 左右（不超过 0.6g）已干燥的萘或称取 1.0 g 左右已干燥的蔗糖，代替苯甲酸，同步骤（一），测定萘或蔗糖的燃烧热。

六 数据记录及处理

1. 列表记录数据

m (苯甲酸+燃烧皿) ()	m (萘+燃烧皿) ()
m (燃烧皿) ()	m (燃烧皿) ()
m (苯甲酸) ()	m (萘) ()
夹套水温 ()	夹套水温 ()
盛水桶水温 ()	盛水桶水温 ()
室温 ()	大气压 ()
室温 ()	大气压 ()

苯甲酸				萘			
T/min	Q/ $^{\circ}\text{C}$	T/min	Q/ $^{\circ}\text{C}$	T/min	Q/ $^{\circ}\text{C}$	T/min	Q/ $^{\circ}\text{C}$

2. 用雷诺图解法求出苯甲酸和萘或蔗糖燃烧前后的温差。
3. 计算仪器热容 C 。
4. 求出萘或蔗糖的燃烧热。

七 实验注意事项

1. 待测样品必须干燥，否则不易燃烧，而且称量有误。
2. 压片时，压力必须适中。否则压片太紧，不易燃烧；压片太松，又易炸裂残失，使燃烧不能完全。
3. 电极切勿与燃烧皿接触，铁丝与燃烧皿亦不能相碰，以免引起短路。
4. 待测样品必须完全燃烧，否则需要重做实验。在燃烧第二个样品是，内筒水温须再次调节。
5. 氧气遇油脂会爆炸。因此氧气减压器、氧弹以及氧气通过的各个部件，各连接部分不允许有油污，更不允许使用润滑油。如发现油垢，应用乙醚或其它有机溶剂清洗干净。
6. 坩埚在每次使用后，必须清洗和除去碳化物，并用纱布清除粘着的污点。
7. 精密温度温差仪“采零”或正式测量后必须“锁定”。

八 思考题

1. 燃烧热测定实验中，为什么要将氧弹中的空气赶净？如果没有赶净氧弹中的空气，对实验结果有何影响，如何校正？
2. 实验中，哪些因素容易造成误差？如果要提高准确度应如何进行？
3. 如何用萘的燃烧热数据来计算萘的标准生成热？
4. 实验测量得到的温度改变值为什么还要经过雷诺图解法校正？哪些误差来源会影响测量结果的准确性？

实验三 液体饱和蒸气压的测定

一 预习要求

1. 明确蒸气压、正常沸点、沸腾温度的含义；了解动态法测定蒸气压的基本原理。
2. 了解真空泵、气压计的使用及注意事项。
3. 了解如何检漏及实验操作时抽气、放气的控制。
4. 了解纯液体的饱和蒸气压与温度的关系、克劳修斯-克拉贝龙(Clausius- Clapeyron)方程式的意义。

二 实验目的

1. 掌握静态法测定液体饱和蒸气压的原理及操作方法。学会由图解法求其平均摩尔气化热和正常沸点。
2. 了解真空泵、恒温槽及气压计的使用及注意事项。

三 实验原理

在一定温度下，纯液体与其气相达平衡时蒸汽的压力称为该温度下液体的饱和蒸气压，简称为蒸气压。蒸发 1mol 液体所吸收的热量称为该温度下液体的摩尔气化热。液体的蒸气压随温度而变化，温度升高时，蒸气压增大；温度降低时，蒸气压降低，这主要与分子的动能有关。当蒸气压等于外界压力时，液体便沸腾，此时的温度称为沸点，外压不同时，液体沸点将相应改变，当外压为 1atm (101.325kPa) 时，液体的沸点称为该液体的正常沸点。

液体的饱和蒸气压与温度的关系用克劳修斯-克拉贝龙方程式表示：

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT^2} \quad (3-1)$$

$\Delta_{\text{vap}} H_m$ ：摩尔汽化热 ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$)

R：气体常数 ($8.314 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)

若温度改变的区间不大， $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 可视为为常数（实际上 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 与温度有关）。积分上式得：

$$\ln P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{RT} + B \quad (3-2)$$

$$\text{或} \quad \lg P = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H_m}{2.303RT} + B' \quad (3-3)$$

(3-3) 式表明 $\lg P$ 与 $\frac{1}{T}$ 有线性关系。作图可得一直线，斜率为 $tg\alpha$ 。因此可得实验温度范围内液体的平均摩尔汽化热 $\Delta_{\text{vap}} H_m$ 。

$$\Delta_{\text{vap}} H_m = -2.303R \cdot tg\alpha \quad (3-4)$$

当外压为 101.325kPa (760mmHg) 时，液体的蒸汽压与外压相等时的温度称为液体的正常沸点。在图上，也可以求出液体的正常沸点。

液体饱和蒸汽压的测量方法主要有三种：

1. 静态法：将待测液体置于一个封闭体系中，在不同温度下，直接测定饱和蒸汽压或在不同外压下测定液体相应的沸点。静态法适用于蒸汽压较大的液体。静态法测量不同温度下纯液体饱和蒸汽压，有升温法和降温法二种。
2. 动态法：在不同外部压力下测定液体的沸点。
3. 饱和气流法：在液体表面上通过干燥的气流，调节气流速度，使之能被液体的蒸汽所饱和，然后进行气体分析，计算液体的蒸汽压。

本次实验采用升温法测定不同温度下纯液体的饱和蒸汽压，所用仪器是纯液体饱和蒸汽压测定装置，如图 3-1 所示：

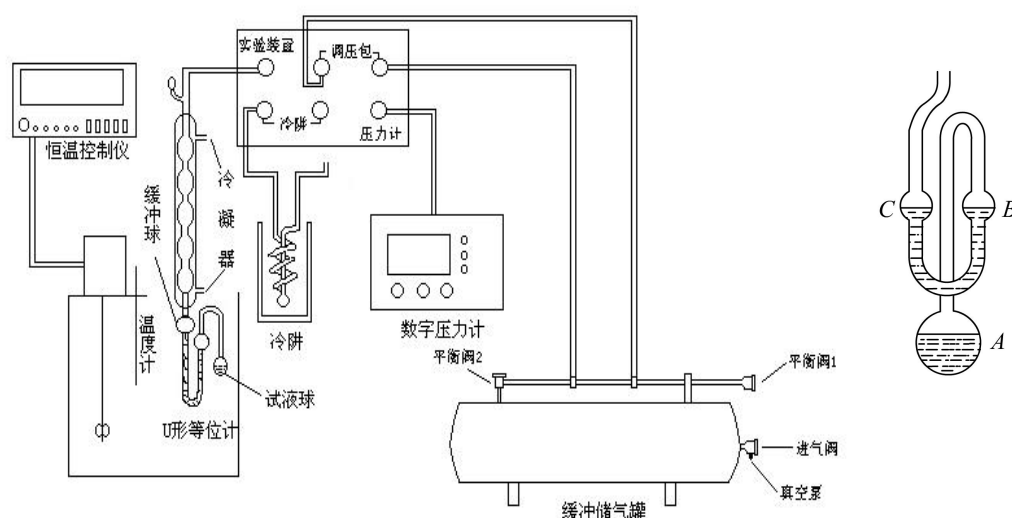


图 3-1 液体饱和蒸汽压测定装置图

四 仪器和药品

液体饱和蒸汽测定仪 1 套；真空泵 1 台；玻璃恒温槽一台；DP-A (YW) 精密数字气压计、温度计。蒸馏水。

五 实验步骤

1. 装置仪器

橡胶管与管路接口装置、玻璃仪器、数字压力计等相互连接时，接口与橡胶管一定要插牢，以不漏气为原则，保证实验系统的气密性。无冷阱用橡胶管将冷阱两端短路连接。

将待测液体装入平衡管，A 球约 2/3 体积，B 和 C 球各 1/2 体积，然后按图装妥各部分。

2. 系统气密性检查

(1) 缓冲储气罐的气密性检查：

① 用橡胶管将进气阀与压力泵、装置 1 接口与数字压力表分别连接，装置 2 接口用堵头封闭。

② 整体气密性检查：

a. 将进气阀、平衡阀 2 打开，平衡阀 1 关闭（三阀均为顺时针关闭，逆时针开启）。启动压力泵，压力罐中的压力值=数字压力表的显示值-当前大气压力。

b. 停止压力泵工作，关闭进气阀，并检查平衡阀 2 是否开启，平衡阀 1 是否完全关闭。观察数字压力表，若显示数字下降值在标准范围内（小于 0.01Kpa/秒），说明整体气密性良好。否则需查找并清除漏气原因，直至合格。

c. 微调部分的气密性检查：关闭平衡阀 2，用平衡阀 1 调整微调部分的压力，使之低于压力罐中压力的，观察数字压力表，其显示数字变化值在标准范围内（小于 $\pm 0.2\text{Kpa/分}$ ），说明气密性良好。若显示压力值上升超过标准，说明平衡阀 2 泄漏；若显示压力值下降超过标准，说明平衡阀 1 泄漏。

（2）精密数字压力计的气密性检查

a. 预压及气密性检查：继续将缓冲储气罐装置 2 接口用堵头封闭，用平衡阀 2 缓慢加压至满量程，观察数字压力表显示值变化情况，若 1 分钟内显示值稳定，说明传感器及压力计本身无泄漏。确认无泄漏后，泄压至零，并在全量程反复预压 2~3 次，方可正式测试。

b. 采零：泄压至零，使压力传感器与大气相通，按一下采零键，以消除仪表系统的零点漂移，此时 LED 显示“0000”。

注意：尽管仪表作了精细的零点补偿，但因传感器本身固有的漂移（如时漂）是无法处理的，因此，每次测试前都必须进行采零操作，以保证所测压力值的准确度。

3. 饱和蒸气压的测定

仪表采零后连接实验系统，即将缓冲储气罐装置 2 接口与实验系统连接，此时实验系统的压力等于大气压的值减去仪表显示值。

当空气被排除干净，且体系温度恒定后，旋转平衡阀 1 缓缓放入空气，直至 B、C 管中液面平齐，关闭平衡阀 1，记录温度与压力。然后，升高恒温槽温度 $3^{\circ}\text{C}\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，当待测液体再次沸腾，体系温度恒定后，旋转平衡阀 1 放入空气使 B、C 管液面再次平齐，记录温度和压力。依次测定，共测 6 个值。

关机：先将实验系统泄压，再关掉电源开关(OFF)。

六 数据记录及处理

1. 自行设计实验数据记录表格，正确记录全套原始数据并填入演算结果。
2. 以测得的蒸汽压对温度 T 作图。
3. 由 P-T 曲线均匀读取 10 个点，列出相应的数据表，然后给出 $\ln P$ 对 T 的直线图，由直线斜率计算出被测液体在实验温度范围内的平均摩尔汽化热，并与文献值比较。
4. 由曲线求得待测液体的正常沸点，并与文献值比较。

七 实验注意事项

1. 减压系统不能漏气，否则抽气时达不到本实验要求的真空度。
2. 抽气速度要合适，必须防止平衡管内液体沸腾过剧，致使 B 管内液体快速蒸发。
3. 实验过程中，必须充分排除净 AB 弯管空间中全部空气，使 B 管液面上空只含液体的蒸气分子。AB 管必须放置于恒温水浴中的水面以下，否则其温度与水浴温度不同。
4. 测定中，打开进空气活塞时，切不可太快，以免空气倒灌入 AB 弯管的空间中。如果发生倒灌，则必须重新排除空气。
5. 使用真空泵时，特别是关真空泵时，一定要防止真空泵中的真空油被吸入大真空瓶中去，要保证真空泵的出口连通大气时才能关真空泵。就本实验而言，要保证大真空瓶上的三通活塞处于“⊥”状态时才能切断真空泵的电源。
6. 实验中调节平衡阀 1、平衡阀 2 时，数字压力计显示的压力值有时有跳动现象属正常，待压力值稳定后再工作。

7. 平衡阀 1 和平衡阀 2 是关系实验成败的主要因素之一，因此不能有泄漏现象。在实验时，平衡阀 1 既是放气开关，也是压力微调开关，因此实验时一定要仔细、缓慢地调节。同时，平衡阀 2 一定要关紧，以免因该阀泄漏而影响实验的顺利进行和准确性。

八 思考题：

1. 测量中为什么要将 A-B 管中的空气干净？如何判断空气已经赶净？
2. 标准沸点与沸腾温度有什么不同？
3. 测量中为什么系统不能漏气？

实验四 二组分液液相图的绘制

一 预习要求

1. 了解绘制双液系相图的基本原理和方法。
2. 了解本实验中有哪些注意事项。
3. 熟悉阿贝折射仪的使用。

二 实验目的

1. 绘制环己烷—乙醇双液体系的沸点组成图，确定其恒沸组成和恒沸温度。
2. 掌握回流冷凝法测定溶液沸点的方法。
3. 掌握阿贝折射仪的使用方法。

三 实验原理

常温下，两种液态物质相互混合而形成的系统，称为双液系，若二种液体能按任意比例相互溶解，则称为完全互溶双液系。

在恒定压力下，表示溶液沸点与组成关系的相图称为沸点—组成图，即为 $T-x$ 相图。完全互溶双液系的 $T-x$ 图可分为三类：

- (1) 理想双液系，溶液沸点介于两纯物质沸点之间如图 4-1 (a)，如苯—甲苯系统等；
- (2) 各组分对拉乌尔定律发生正偏差，溶液具有最低恒沸点如图 4-1 (b)，如苯—乙醇系统等；
- (3) 各组分对拉乌尔定律发生负偏差，溶液具有最高恒沸点如图 4-1 (c)，如盐酸—水系统等。

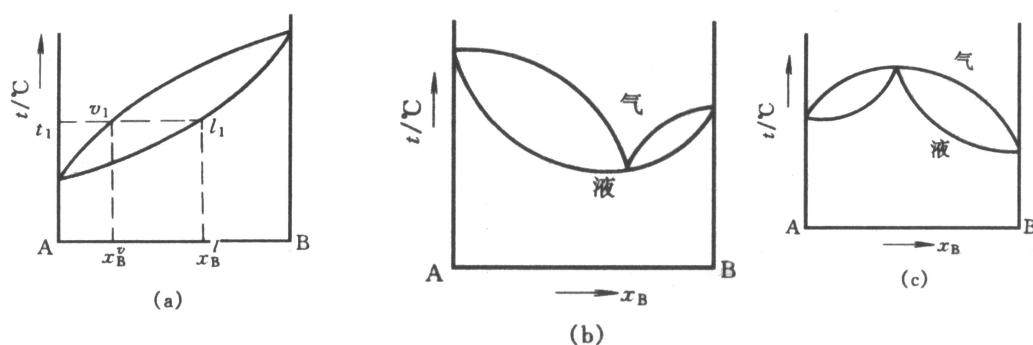


图 4-1 完全互溶双液系沸点—组成图

2、3 类溶液，在最高或最低沸点时的气液两相组成相同，此时将系统蒸馏，只能够使气相总量增加，而气—液两相的组成和沸点都保持不变。我们称最高或最低沸点为溶液的恒沸温度，相应的组成称为恒沸组成。

本实验所要测绘的环己烷—乙醇系统的沸点—组成图即属图 4-1 (b) 类型，其绘制原理如下：当系统总组成为 x 的溶液加热时，系统的温度沿虚线上升，当溶液开始沸腾时，组成为 y 的气相开始生成，继续加热，则系统的温度继续上升，同时气—液两相的组成分别

沿气相线和液相线上的箭头所示方向变化，两相的相对量遵守杠杆规则而同时发生变化。反之，当设法保持气—液两相的相对量一定时，就可使得系统的温度恒定不变。本实验是采用回流冷凝法来达到这一目的的；待两相平衡后，取出两相的样品，分析其组成，这样就给出在该温度下平衡气—液两相组成的一对坐标点。改变系统的总组成，再如上法找出另一对坐标点。这样测得若干对坐标点后，分别将气相点和液相点连成气相线和液相线，即可得到环己烷—乙醇双液系的沸点—组成图。

实验所用沸点仪见图 4-2，它是一个带有回流冷凝管的长颈圆底烧瓶，冷凝管底部有一个连有三通活塞的小槽，用以收集冷凝下来的气相样品；侧管用于溶液的加入和液相样品的吸取；电热丝位于烧瓶底部中央位置，直接浸入溶液中加热，以减少过热暴沸现象；气液平衡温度通过精密数字温度计或水银温度计测得。且距电热丝至少 2cm，这样就可以比较准确测定气—液两相的平衡温度。平衡的气—液两相组成的分析是采用折射率法。折射率是物质的一个特征数值，溶液的折射率与其组成有关。若在一定温度下，测得一系列已知浓度的折射率，作出该温度下溶液的折射率—组成工作曲线，就可以通过测定同温度下未知浓度溶液的折射率，从工作曲线上得到这种溶液的浓度，此外，物质的折射率还与温度有关。大多数液态有机物折射率的温度系数为 $4 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ 。因此若需要折射率测准到小数点后第 4 位，所测温度应控制在指定值的 $\pm 0.2^\circ\text{C}$ 范围内。

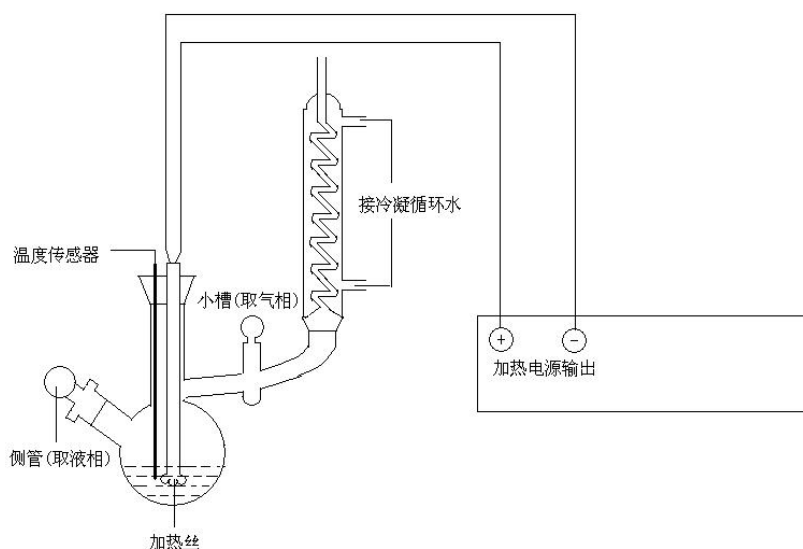


图 4-2 沸点仪实验装置图

四 仪器和药品

沸点仪 1 个；调压变压器（500VA）1 个；阿贝折射仪 1 台；精密数字温度计或水银温度计（温度计（50—100℃，最小分度为 0.1℃）1 支；超级恒温槽 1 套；刻度移液管数支；滴管 2 支。

环己烷（A. R.）；

乙醇（A. R.）；

环己烷—乙醇标准溶液（环己烷分别为 0.20, 0.40, 0.50, 0.60, 0.80, 0.90）

五 实验步骤

（一）测定环己烷、乙醇及标准溶液的折射率

调节超级恒温器的温度 25℃，将阿贝折射仪棱镜组的夹套通入恒温水。恒温 10 分钟后，用一支干燥的短滴管吸取环己烷数滴，注入折射仪的加液孔内，测定其折射率 n ，读数三次，取其平均值。然后打开棱镜组，待环己烷挥发后，再用擦镜纸轻轻吸去残留在镜面上的液体，合上棱镜组。

同样测定乙醇及各标准溶液的折射率。记录室内大气压力。

（二）测定溶液的沸点及平衡时气—液两相的折射率

1. 将传感器航空插头插入后面板上的“传感器”插座。
 2. 将~220V 电源接入后面板上的电源插座。
 3. 按图 4-2 连好沸点仪实验装置，传感器勿与加热丝相碰。
 4. 接通冷凝水。量取 20mL 乙醇从侧管加入沸点仪蒸馏瓶内，并使传感器浸入溶液内。打开电源开关，调节“加热电源调节”旋钮，使加热丝将液体加热至缓慢沸腾，因最初在冷凝管下端内的液体不能代表平衡气相的组成，为加速达到平衡需使三通塞连通蒸馏瓶，使小槽中气相冷凝液流回蒸馏瓶内，重复三次（注意：加热时间不宜太长，以免物质挥发）待温度稳定后，记下乙醇的沸点及环境气压。
 5. 通过侧管加 0.5mL 环己烷于蒸馏瓶中，加热至沸腾，待温度变化缓慢时，同上法回流三次，温度基本不变时记下沸点，停止加热。用吸管从小槽中取出气相冷凝液测定折射率，从侧管处吸出少许液相混和物测定折射率。
 6. 依次再加入 1、2、4、12mL 环己烷，同上法测定溶液的沸点和气、液相的组成。
 7. 将溶液倒入回收瓶，用吹风机吹干蒸馏瓶。
 8. 从侧管加入 20mL 环己烷，测其沸点。
 9. 依次加入 0.2、0.4、0.6、1.0、1.2mL 乙醇，按步骤 4、5 测其沸点气、液相的组成。每份样品的读数次数及平均值由实验需要而定。
 10. 关闭仪器和冷凝水，将溶液倒入回收瓶。
- 实验中要经常观察大气压力，若变化不断，可取其平均值作为实验时的大气压力。

六 数据记录及处理

绘出实验大气压下乙醇—环己烷双液体体系的沸点—组成图，确定其恒沸温度和恒沸组成。将实验数据填入表 4-1 和表 4-2。

室温_____ 大气压： 始_____ 终_____ 平均值 _____

表 4-1 环己烷—乙醇标准溶液

W（环己烷）		0.00	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.70	0.80	0.90	1.00
折 射 率 n	1											
	2											
	3											
	平均											

表 4-2 环己烷——乙醇溶液

样 品 组 成		沸 点	气相冷凝液				液 相			
乙 醇	环 己 烷		折射率			X(环 己 烷)	折射率			X(环 己 烷)
			1	2	3		1	2	3	
20 mL	0 . 0									
	0.5									
	1.0									
	2.0									
	4.0									
	12. 0									
0.0	20 mL									
0.2										
0.4										
0.6										
1.0										
1.2										

1. 由表 4-1 数据作出环己烷-乙醇标准溶液的浓度 (X (环己烷)) 与折射率的工作曲线。
2. 根据表 4-2 中的折射率平均值, 从工作曲线上查出平衡时气~液两相的组成 X (环己烷), 填入表 4-2 中。
3. 按特鲁顿规则计算乙醇和环己烷在实验大气压下的沸点, 按表 4-2 数据绘出实验大气压下乙醇—环己烷双液体系的沸点—组成图, 确定其恒沸温度和恒沸组成。

七 实验注意事项

1. 电阻丝不能露出液面, 一定要浸没于溶液中, 以免通电红热后引起有机溶剂燃烧。电阻丝两端电压不能过大, 过大会引起有机溶剂燃烧或烧断电阻丝。
2. 测量过程中一定要达到气液平衡状态, 即体系的温度保持稳定, 才能测定其沸点及气相冷凝液和液相的折射率。
3. 在测定其气相冷凝液和液相的折射率时要保持温度一致。
4. 使用阿贝折射仪时, 棱镜上不能接触硬物, 擦拭棱镜时需用擦镜纸等柔软的纸。

八 思考题

1. 测定溶液的沸点和气、液二相组成时, 是否要把沸点仪每次都要烘干? 为什么?
2. 试分析产生实验误差的主要因素有哪些?
3. 你认为本实验所用的沸点仪有哪些不足? 如何改进?

25℃时环己烷—乙醇体系的折光率

$x_{\text{乙醇}}$	$x_{\text{环己烷}}$	$n^2 D^5$
1.00	0.0	1.35935
0.8992	0.1008	1.36867
0.7948	0.2052	1.37766
0.7089	0.2911	1.38412
0.5941	0.4059	1.39216
0.4983	0.5017	1.39836
0.4016	0.5984	1.40342
0.2987	0.7013	1.40890
0.2050	0.7950	1.41356
0.1030	0.8970	1.41855
0.00	1.00	1.42338

实验五 二元固液相图的绘制

一 预习要求

1. 了解纯物质的步冷曲线和混合物的步冷曲线的形状有何不同，其相变点的温度应如何确定。
2. 掌握热电偶测量温度的原理及校正方法。

二 实验目的

1. 学会用热分析法测绘 Bi—Sn 二组分金属相图。
2. 掌握热分析法的测量技术。
3. 熟悉数字控温仪及可控升降温电炉的使用。

三 实验原理

相图是用以研究体系的状态随浓度、温度、压力等变量的改变而发生变化的图形。可以表示出在指定条件下体系存在的相数和各相的组成。对蒸气压较小的二组分凝聚体系常以温度—组成图来描述。

热分析是绘制相图常用的基本方法之一。这种方法是通过观察体系在冷却（或加热）时温度随时间的变化关系，来判断有无相变的发生。通常的做法是先将体系全部熔化，然后让其一定环境中自行冷却，并每隔一定的时间（例如半分钟或一分钟）记录一次温度，以温度（ T ）为纵坐标，时间（ t ）为横坐标，绘出步冷曲线的 $T-t$ 图。当体系均匀冷却时如

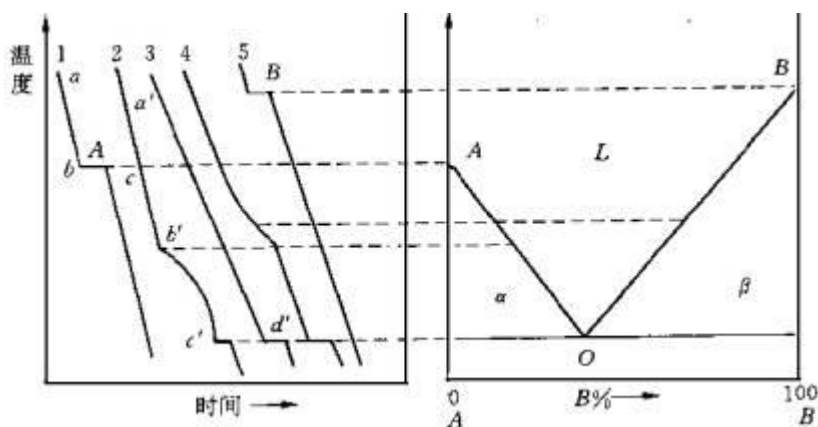


图 5-1 步冷曲线和相图

果体系不发生相变，则体系的温度随时间的变化将是均匀的。若在冷却过程中发生了相变，由于在相变过程中伴随着热效应，所以体系温度随时间的变化速度将发生改变，体系的冷却速度减慢，步冷曲线就出现转折。当熔液继续冷却到某一点时，如果此时熔液的组成已达到最低共熔混合物的组成，将有最低共熔混合物析出，在最低共熔混合物完全凝固以前，体系温度保持不变，因此步冷曲线出现平台。当熔液完全凝固后温度才迅速下降。

由此可知，对组成一定的二组分低共熔混合物体系来说可以根据它的步冷曲线，判断有固体析出时的温度和最低共熔点的温度。如果作出一系列组成不同的体系的步冷曲线，从中

找出各转折点即能画出二组分体系最简单的相图（温度—组成图）。不同组成熔液的步冷曲线与对应相图的关系可从图 5-1 中看出。

用热分析法测绘相图时，被测体系必须时时处于或接近相平衡状态。因此，体系的冷却速度必须足够慢，才能得到较好的结果。

体系温度的测量，根据体系温度变化范围来选择适当的测量工具。对于金属相图的步冷曲线，大都采用热电偶来进行测温。

用热电偶测温有许多优点：灵敏度高、重现性好、量程宽。而且由于它是将非电量转换为电量，故将它与电子电势差计配合使用可自动记录温度—时间曲线。但在进行配合时要注意热电偶热电势的数值及其变化的范围，是否与电子电势差计的量程相适应。通常电子电势差计的量程为 0—10mV，而热电偶的热电势值和变化的范围均超过 0—10mV。因此一般可采用对讯号进行衰减的方法来匹配。但这样做的结果将降低测量的精度。

本实验用数字控温仪、热温传感器测量温度控制温度，计算机采集数据。

四 仪器和试剂

SWKY-I 数字控温仪 1 台；

KWL-09 可控升降温电炉 1 套；

不锈钢试管 5 支；

铋（C.P）； 锡（C.P）； 石墨粉；

五 实验步骤

1. 将试样按下列重量百分比配好，不锈钢试管，并将不锈钢试管编号：

1 号	2 号	3 号	4 号	5 号
100%Bi	30% Bi	58% Bi	80% Bi	100% Sn

2. 取一试样，放入不锈钢试管中，然后在试样上面覆盖一层石墨粉（防止金属被氧化），再将热电偶插入试样中心，加热熔化，（一般在金属全部熔化后在继续升温 40℃左右），并将熔融金属搅拌均匀。

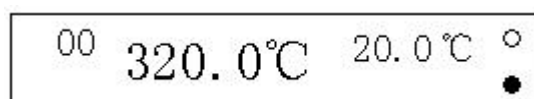
3. SWKY-I 数字控温仪和 KWL-09 可控升降温电炉使用方法和操作步骤

（1）将控温仪与 KWL-09 可控升降温电炉进行连接（连接线见 SWKY-I 数字控温仪面版，将传感器航空插头（Pt100）、加热器对接线分别与后面板的“传感器插座”、“加热器电源”对应连接）。将“冷风量调节”逆时针旋转到底（最小）；“加热量调节”逆时针旋转到底。

（2）将装有试样的试管插入控温区电炉“7”，温度传感器 I 插入控温传感器插孔“6”，温度传感器 II 插入测试区待测物中（一般插入深度≥50mm）。（见 KWL-09 可控升降温电炉面版）

（3）SWKY-I 数字控温仪的操作

- ① 将~220V 电源线接入后面板上的电源插座。
- ② 打开电源开关。显示初始状态，如：



其中，温度显示 I 为 320.0℃（设定温度），温度显示 II 为实时温度，“置数”指示灯亮。

③设置控制温度：按“工作 / 置数”键，置数灯亮。依次按“X100”、“X10”、“X1”、“X0.1”设置“温度显示 I”的百位、拾位、个位及小数点位的数字，每按动一次，显示数码按 0~9 依次递增，直至调整到所需“设定温度”的数值。设置完毕，再按一下“工作 / 置数”按键，转换到工作状态。温度显示 I 从设置温度转换为控制温度当前值，工作指示灯亮。

④ 若需隔一段时间观测记录，可按“工作 / 置数”键，置数灯亮，按定时增、减键设置所需间隔的定时时间，有效设置范围：10S~99S。时间递减至零时，蜂鸣器鸣响，鸣响时间为 2S。若无需定时提醒功能，将时间设置至 00S~09S。时间设置完毕，再按一下“工作 / 置数”按钮，仪表自动转换到工作状态，工作指示灯亮。

注意：置数工作状态时，仪器不对加热器进行控制。

(4) 当温度显示 I 达到所设定的温度并稳定一段时间，试管内试剂完全熔化后，用钳子取出试管放入测试区电炉炉膛内并把温度传感器 II 放入试管内。打开电炉电源开关，调节“加热量调节”进行加热直至所需温度。

(5) 当测试电炉炉膛温度加热到所需温度后，耐心调节“加热量调节”旋钮和“冷风量调节”旋钮，使之匀速降温。（降温速率一般为 $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 为佳），记录实验数据。试验做完，即可用钳子从测试区炉膛内取出试管，放入实验试管摆放区进行冷却。

(6) 当再把控温区电炉内的试管取出放入测试区电炉炉膛内后（当加热到所需温度时，由于 PID 调节，温度会有稍许过冲），立即在控温区电炉内放入另一根试管，如此循环往复，直至多组试验做完。

(7) 将 SWKY-I 数字控温仪处于置数状态，逆时针调节电炉“加热器调节”到底，表头指示这零，顺时针调节“冷风量调节”到底，进行降温，待温度显示 I、温度显示 II 显示都接近室温时，关闭电源。

六 数据记录及处理

组成	凝固点 ($^{\circ}\text{C}$)	转折温度 ($^{\circ}\text{C}$)	低共熔温度 ($^{\circ}\text{C}$)
100% Sn			
30% Bi			
58% Bi			
80% Bi			
100%Bi			

1. 利用所得步冷曲线，绘制 Bi—Sn 二组分体系的相图，并注出相图中各区域的相平衡。
2. 从相图上找出 Bi—Sn 系统的低共熔温度和低共熔点混合物的组成。

七 实验注意事项

1. 用电炉加热样品时，注意温度要适当，温度过高样品易氧化变质；温度过低或加热时间不够则样品没有全部熔化，步冷曲线转折点测不出。
2. 在测定一样品时，可将另一待测样品放入加热炉内预热，以便节约时间，合金有两个转折点，必须待第二个转折点测完后方可停止实验，否则须重新测定。
3. 电炉长期搁置重新起用时，应将灰尘打扫干净后才能通电，并检查由于长期搁置是否有漏电现象。
4. 在进行金属相图试验的降温时，要注意降温速度的保持（一般为 $5^{\circ}\text{C}\sim 8^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ ），以便找到曲线的拐点。

- 5、传感器和仪表必须配套使用（传感器探头编号和仪表的出厂编号应一致），以保证温度测量的准确度。否则，温度检测准确度会有所下降。
- 6、传感器的航空插头插入插座时，必须对准槽口才能插入；卸下时，将锁紧箍后拉，方可卸下。
- 7、操作人员离开时，必须将电炉和控温仪断电。

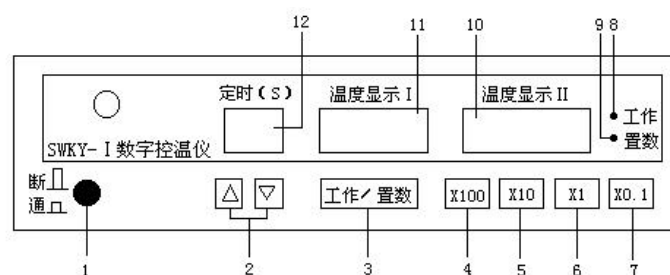
八 思考题

1. 何谓热分析法？用热分析法测绘相图时应该注意些什么？
2. 用相律分析在各条步冷曲线出现平台的原因。
3. 为什么在不同组分熔融液的步冷曲线上最低共熔点的水平线段长度不同？
4. Bi—Sn 相图是什么类型的相图？

附录

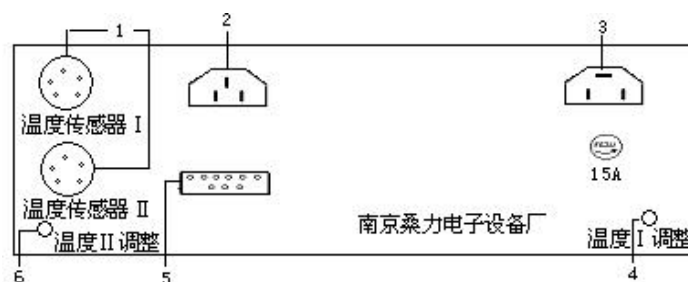
SWKY-I 数字控温仪

前面板外观示意图



1. 电源开关。
2. 定时设置增、减键按钮——从 0~99 S 之间按增、减键按钮设置。
3. 工作 / 置数转换按钮——切换加热、设定温度的状态。
4. 5. 6. 7 设定温度调节按钮
——分别设定百位、十位、个位及小数点位的温度，从 0~9 依次递增设置。
8. 工作状态指示灯
——灯亮，表明仪器对加热系统进行控制的工作状态。
9. 置数状态指示灯——灯亮，表明系统处于置数状态。
10. 温度显示 II ——显示被测物温度显示值。
11. 温度显示 I （即控制/置数显示窗口）
——显示被控物的实际温度/设定温度。
12. 定时显示窗口——显示所设定时间间隔。

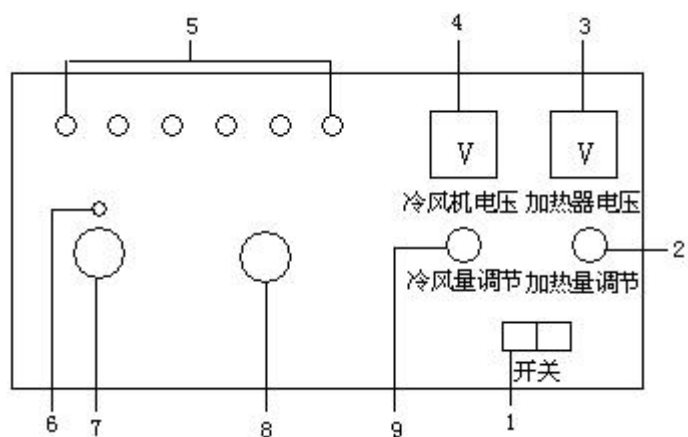
（二）后面板示意图



1. 传感器插座——将传感器航空插头插入此插座。
2. 电源线插座——接 $\sim 220V$ 电源。
3. 加热器电源插座——将加热器用对接线对准槽口连接在此处。
4. 6. 温度调节 I、II
——生产厂家进行仪表校验时用，用户切勿调节此处，以免影响仪表的准确度。
5. RS-232C 串行口——计算机接口，根据需要与计算机连接。

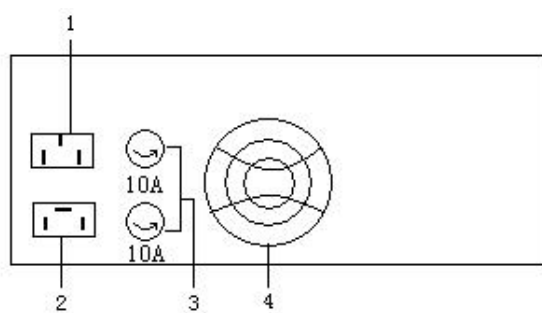
KWL-09 可控升降温电炉

(一) 前面板示意图



1. 电源开关。
2. 加热量调节旋钮：调节加热器的工作电压。
3. 电压表：显示加热器电压值。
4. 电压表：显示冷风机的电压值。
5. 实验试管摆放区。
6. 传感器插孔：控温传感器插孔。
7. 控温区电炉：加热熔解被测物质。
8. 测试区电炉：对被测介质的温度测量、调节。
9. 冷风量调节：调节冷风机的工作电压。

(二) 后面板示意图



1. 电源插座：与市电 $\sim 220V$ 相接。
 2. 外加热电源：与控温仪相连接。
 3. 保险丝:10A 。
 4. 冷风机排风口。
- 时取样要迅速。

实验六 液相平衡常数的测定

一 预习要求

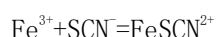
1. 学习光度法测量液相平衡常数的方法。
2. 熟悉分光光度计的使用及原理。

二 实验目的

1. 利用分光光度计测定低浓度下络离子与硫氰酸根离子生成硫氰合铁络离子液相反应的平衡常数，学习一种液相反应平衡常数的测定方法。
2. 通过实验了解热力学平衡的数值不因反应物起始浓度不同而发生变化。

三 实验原理

铁离子与硫氰酸根离子在溶液中可生成一系列的络离子，并共存于同一的平衡体系中，但当铁离子与硫氰酸根离子的浓度很低时，只有如下的反应



即反应被控制在仅仅生成最简单的 FeSCN^{2+} 络离子，其平衡常数表示为：

$$K_c = [\text{FeSCN}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}] [\text{SCN}^-]$$

通过实验可以看出，在同一温度下，改变铁离子（或硫氰离子）浓度时，溶液的颜色改变，平衡发生移动，但平衡常数 K_c 保持不变。

另外朗伯—比尔（Lambert-Beer）定律可知溶液的浓度和光密度成正比：

$$\log(I_0/I) = \epsilon bC$$

吸光度的定义为：

$$A = \lg(I_0/I)$$

则 $A = \epsilon bC$

式中：A——单色光波长为 λ 时的吸光度；

I_0 ——入射光强度（介质前）；

I——透射光强度（出介质后）；

I/I_0 ——透光度（用百分比表示即为透射率）；

ϵ ——吸光系数；

C——溶液浓度；

b——溶液层厚度。

当入射单色光的波长、溶剂、溶质以及溶液层厚度不变时，则吸光度与溶液的浓度成正比。因此，可借助于分光光度计测定其吸光度，从而计算出平衡时硫氰合铁络离子的浓度以及铁离子和硫氰酸根离子的浓度，进而求出该反应的平衡常数 K_c 。

四 仪器和药品

722 型分光光度计；烧杯（50 mL）6 个；移液管（5 mL、10 mL、15 mL）各 3 支； $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4SCN 溶液； $0.10 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 、 $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 FeCl_3 溶液。

五 实验步骤

1. 不同浓度试样的配置

取四个 50 mL 的烧杯，编成 1、2、3、4 号。用移液管向个编号的烧杯中个注入 5 mL $4.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NH_4SCN 溶液。取四种浓度各不相同的 FeCl_3 溶液各 5 mL 分别注入各编号的烧杯中。使体系中 SCN^- 离子的初始浓度与 Fe^{3+} 离子的初始浓度达到下表中所指示的数值。

烧杯号	1	2	3	4
SCN^- 离子浓度 ($\text{mol}/\text{dm}^{-3}$)	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}	2.0×10^{-4}
Fe^{3+} 离子浓度 ($\text{mol}/\text{dm}^{-3}$)	5.0×10^{-2}	2.0×10^{-2}	8.0×10^{-3}	3.2×10^{-3}

为此，可以按以下步骤配制不同浓度的 Fe^{3+} 离子溶液：

在 1 号烧杯直接注入 5 mL $0.1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液。

在 2 号烧杯中直接注入 5 mL $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液。

取 50 mL 烧杯一个，注入 10 mL $4.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液；然后加纯水 15 mL 稀释，此稀释液 Fe^{3+} 离子浓度为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。

在 3 号烧杯中加入 5 mL $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液。

另取 Fe^{3+} 离子浓度为 $1.6 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 稀释液 10 mL 加到另一个 50 mL 的烧杯中，再加入纯水 15 mL，配制成浓度为 $6.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 Fe^{3+} 离子溶液。

在 4 号烧杯中加入 5 mL $6.4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ FeCl_3 溶液。

2. 分光光度计的调节与溶液吸光度的测定

将 722 型分光光度计调整好，（见附录），并把波长调到 475nm 处，然后分别测定上述四个编号烧杯中各溶液的吸光度。

六 数据记录和处理

将测得的数据填于下表，并计算平衡常数 K_c 值。

室温： $^{\circ}\text{C}$ 大气压： Pa

烧杯编号	$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{始}}$	$[\text{SCN}^-]_{\text{始}}$	吸光度	吸光度比	$\text{FeSCN}^{2+}_{\text{平}}$	$\text{Fe}^{3+}_{\text{平}}$	$\text{SCN}^{-}_{\text{平}}$	K_c
1								_____
2								
3								
4								

表中数据按下列方法计算：

（1）1 号烧杯 Fe^{3+} 离子与 SCN^- 离子反应达平衡时， Fe^{3+} 离子大大过量，可认为 SCN^- 全部消耗，此平衡时硫氰合铁离子浓度即为反应开始时硫氰酸根离子的浓度。即有：

$$[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}(1)} = [\text{SCN}^-]_{\text{始}}$$

(2) 以 1 号溶液的吸光度为基准, 则对 2、3、4 号溶液的吸光度可求出各吸光度比 (A_x/A_1 , 其中 x 为 2, 3, 4 号), 而 2、3、4 号各溶液中 $[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}$, $[\text{Fe}^{3+}]_{\text{平}}$, $[\text{SCN}^-]_{\text{平}}$ 可分别按下式求得:

$$\begin{aligned} [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}} &= \text{吸光度比} \times [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}(1)} \\ &= \text{吸光度比} \times [\text{SCN}^-]_{\text{始}} \end{aligned}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{平}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{始}} - [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}$$

$$[\text{SCN}^-]_{\text{平}} = [\text{SCN}^-]_{\text{始}} - [\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}$$

代入 $K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{平}}[\text{SCN}^-]_{\text{平}}}$ 可分别求 2, 3, 4 号的 K_c 。

七 思考题

1. 如 Fe^{3+} , SCN^- 离子浓度较大时则不能按公式 $K_c = \frac{[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{平}}[\text{SCN}^-]_{\text{平}}}$ 来计算 K_c 值, 为什么?

么?

2. 为什么可用 $[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}(1)} = \text{吸光度比} \times [\text{SCN}^-]_{\text{始}}$ 来计算 $[\text{FeSCN}^{2+}]_{\text{平}}$ 呢?

实验七 凝固点降低法测定物质的摩尔质量

一 预习要求

1. 了解凝固点降低法测分子量的原理。
2. 了解测定凝固点的方法。
3. 熟悉贝克曼温度计的使用。

二 实验目的

1. 测定水的凝固点降低值，计算脲素的分子量。
2. 掌握溶液凝固点的测定技术。
3. 掌握贝克曼温度计的使用方法。

三 实验原理

当稀溶液凝固析出纯固体溶剂时，则溶液的凝固点低于纯溶剂的凝固点，其降低值与溶液的质量摩尔浓度成正比。即

$$\Delta T = T_f^* - T_f = K_f b_b \quad (7-1)$$

式中， T_f^* 为纯溶剂的凝固点， T_f 为溶液的凝固点， b_b 为溶液中溶质 B 的质量摩尔浓度， K_f 为溶剂凝固点降低常数，它的数值仅与溶剂的性质有关。

若称取一定量的溶质 $m_b(g)$ 和溶剂 $m_a(g)$ ，配成稀溶液，则此溶液的质量摩尔浓度为：

$$b_b = \frac{m_b}{M_b m_a} \times 10^{-3}$$

式中， M_b 为溶质的分子量。将该式代入(1)式，整理得：

$$M_b = K_f \frac{m_b}{\Delta T m_a} \times 10^{-3} \quad (7-2)$$

若已知某溶剂的凝固点降低常数 K_f 值，通过实验测定此溶液的凝固点降低值 ΔT ，即可计算溶质的分子量 M_b 。

通常测凝固点的方法是将溶液逐渐冷却，但冷却到凝固点，并不析出晶体，往往成为过冷溶液。然后由于搅拌或加入晶种促使溶剂结晶，由结晶放出的凝固热，使体系温度回升，当放热与散热达到平衡时，温度不再改变。此固液两相共存的平衡温度即为溶液的凝固点。但过冷太厉害或寒剂温度过低，则凝固热抵偿不了散热，此时温度不能回升到凝固点，在温度低于凝固点时完全凝固，就得不到正确的凝固点。从相律看，溶剂与溶液的冷却曲线形状不同。对纯溶剂两相共存时，自由度 $f^*=1-2+1=0$ ，冷却曲线出现水平线段，其形状如图 7-1 (1) 所示。对溶液两相共存时，自由度 $f^*=2-2+1=1$ ，温度仍可下降，但由于溶剂凝固时放

出凝固热，使温度回升，但回升到最高点又开始下降，所以冷却曲线不出现水平线段，如图 7-1 (2) 所示。由于溶剂析出后，剩余溶液浓度变大，显然回升的最高温度不是原浓度溶液的凝固点，严格的作法应作冷却曲线，并按图 7-1 (2) 中所示方法加以校正。但由于冷却曲线不易测出，而真正的平衡浓度又难于直接测定，实验总是用稀溶液，并控制条件使其晶体析出量很少，所以以起始浓度代替平衡浓度，对测定结果不会产生显著影响。

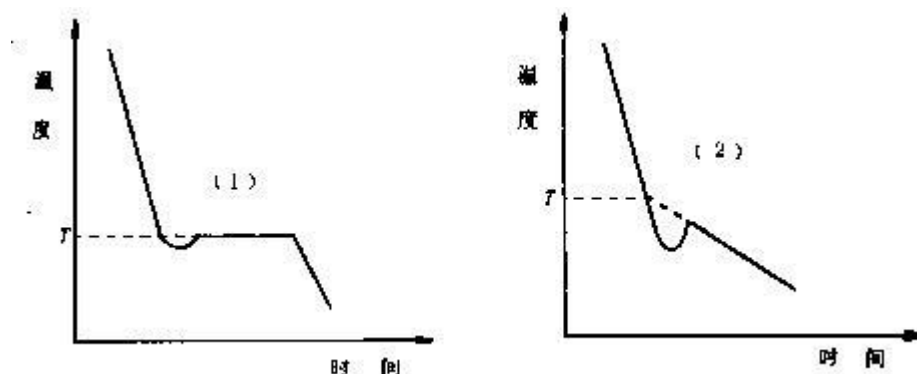


图 7-1 溶剂与溶液的冷却曲线

本实验测纯溶剂与溶液凝固点之差，由于差值较小，所以测温需用较精密仪器，本实验使用贝克曼温度计。

四 仪器药品

凝固点测定仪 1 套；SWC-II_c 数字贝克曼温度计 1 只；移液管 (25 mL) 1 只。

尿素（或蔗糖）；粗盐；冰块；蒸馏水。

五 实验步骤

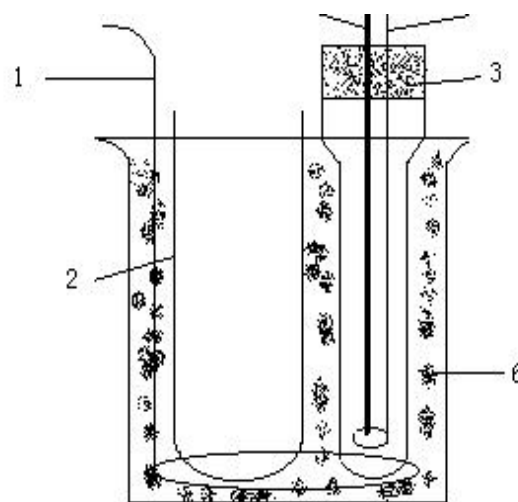
1. 仪器装置的安装

按图安装凝固点测定仪，注意测定管，搅拌棒都必须清洁、干燥，温差测量仪的探头，温度计都必须与搅拌棒有一定的空隙。防止搅拌时发生摩擦。

2. 仔细阅读 SWC-II_c 数字贝克曼温度计说明书后打开电源将基温选择打向“0”，测量选择为“温差”。

3. 将传感器放入冰槽 (6) 中，并在冰槽 (6) 中放入敲碎的冰块和自来水，加入适量的食盐，将冰槽温度调至使其低于蒸馏水凝固点温度 $2^{\circ}\text{C}\sim 3^{\circ}\text{C}$ ，将空气套管 (2) 插入冰槽内。用手动搅拌器 (1) 进行搅拌，待冰槽温度保持基本不变时，按温度温差仪上的“采零”键，对温差采零，再按下“锁定”键，锁定基温选择量程。

4. 用移液管吸取 25 mL 蒸馏水于凝固点管中，安上探头、搅拌器和塞子（注意：探头应离开管底 0.5 cm 左右，不应与任何物质相碰，但也要保证探头浸到溶液中）。



(1) 外搅拌器 (2) 空气套管 (3) 凝固点管
(4) 内搅拌器 (5) 传感器 (6) 冰槽

5. 将凝固点管直接插入冰浴中，上下移动搅拌器，使蒸馏水逐步冷却至 SWC-II₀ 数字温度温差仪上的数字不变，即为粗测凝固点。取出凝固点管，用手温热，使管中固体全部熔化。
6. 凝固点管直接插入冰浴中，上下移动内搅拌器，使蒸馏水冷却至粗测凝固点以上 0.5 °C 时，迅速将凝固点管取出擦干，插入空气套管中（注意：外套管尽量插入冰浴中，但不能让冰水浸到管中，以防渗水入管。外套管是空气管，它有助于消除由于溶液冷却过快造成的误差。）仍均匀搅拌，每隔 15 秒记下相应的温度。至温度回升到一定程度不再改变，持续一分钟，则可停止实验。此温度即为蒸馏水的凝固点。取出凝固点管用手温热，至管中固体全部熔化。
7. 重复上述步骤 5，共三次。测得的溶液凝固点温度 T 绝对平均误差小于 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。
8. 测定溶液的凝固点，在电子天平上精确称重约 0.35~0.40g 脲素(或 1 克蔗糖)，将此投入已熔化的蒸馏水中，待蔗糖完全溶解后，按测定纯溶剂凝固点的方法测出此溶液的粗测凝固点，然后再进行精测三次，三次测得的温度 T 值绝对平均误差小于 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ 。仔细阅读 SWC-II₀ 数字贝克曼温度计说明书后打开电源将基温选择打向“0”，测量选择为“温差”。

六 数据记录及处理

1. 由水的密度，计算所取水的重量 W_A 。
2. 将实验数据列入表中。

物质	质量	凝固点		凝固点降低值
		测量值	平均值	
水		1		
		2		
		3		
脲素		1		
		2		
		3		

几种溶剂的凝固点降低常数

溶剂	凝固点/ $^\circ\text{C}$	$K_f/(\text{kg} \cdot \text{K} \cdot \text{mol}^{-1})$
水	0	1.86
苯	5.5	5.12
环己烷	6.5	20.0
醋酸	16.6	3.9

3. 由所得数据计算脲素的摩尔质量，并计算与理论值的相对误差。

七 实验注意事项

1. 搅拌速度的控制是做好本实验的关键，每次测定应按要求的速度搅拌，并且测溶剂与溶液凝固点时搅拌条件要完全一致。
2. 环境温度对实验结果有很大影响，过高会导致冷却太慢，过低则测不出正确的凝固点。
3. 纯水过冷度约 $0.7^{\circ}\text{C} \sim 1^{\circ}\text{C}$ (视搅拌快慢)，为了减少过冷度，而加入少量晶种，每次加入晶种大小应尽量一致。
4. 贝克曼温度计是贵重的精密仪器，且容易损坏，实验前要了解它的性能及使用方法，在使用过程中，勿让水银柱与顶端水银槽中的水银相连。

八 思考题

1. 为什么要先测近似凝固点？
2. 根据什么原则考虑加入溶质的量？太多或太少影响如何？
3. 当溶质在溶液中有离解、缔合和生成配合的情况时，对其摩尔质量的测定值有何影响？
4. 用凝固点降低法测分子量，选择溶剂时应考虑哪些因素？

实验八 摩尔电导率的测定

一、实验目的

1. 了解溶液电导、摩尔电导率的基本概念。
2. 学会电导(率)仪的使用方法。
3. 测量电解质溶液的摩尔电导率，计算弱电解质溶液的电离常数以及微溶盐饱和溶液的溶度积(K_{SP})。

二、实验原理

1. 电离平衡常数的测定

AB 型弱电解质在溶液中电离达到平衡时，电离平衡常数 K_a° 与原始浓度 C 和电离度 α 有以下关系：

$$K_a^\circ = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \left(\frac{c}{c^\circ} \right) \quad (8-1)$$

在一定温度下 K_a 是常数，因此可以通过测定 AB 型弱电解质在不同浓度时的 α 代入(8-1)式求出 K_a 。

醋酸溶液的电离度可用电导法来测定，图 8-1 是用来测定溶液电导的电导池。

将电解质溶液注入电导池内，溶液电导(G)的大小与两电极之间的距离 l 成反比，与电极的面积 A 成正比：

$$G = \kappa \frac{A}{l} \quad (8-2)$$

式中， l/A 为电导池常数，以 K_{cell} 表示； κ 为电导率。其物理意义：在两平行且相距 1m，面积均为 1m^2 的两电极间，电解质溶液的电导称为该溶液的电导率，其单位以 SI 制表示为 $\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ($\text{c}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$ 制表示为 $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。

由于电极的 l 和 A 不易精确测量，因此在实验中是用一种已知电导率值的溶液先求出电导池常数 K_{cell} ，然后把欲测溶液放入该电导池测出其电导值，再根据(8-2)式求出其电导率。

电导率也可用电导率仪直接测定。

溶液的摩尔电导率是指把含有 1mol 电解质的溶液置于相距为 1m 的两平行板电极之间的电导。以 Λ_m 表示，其单位以 SI 单位制表示为 $\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ (以 $\text{c}\cdot\text{g}\cdot\text{s}$ 单位制表示为 $\text{S}\cdot\text{cm}^2\cdot\text{mol}^{-1}$)。

对于弱电解质溶液来说，可以认为：

$$\alpha = \frac{\Lambda_m}{\Lambda_m^\circ} \quad (8-3)$$

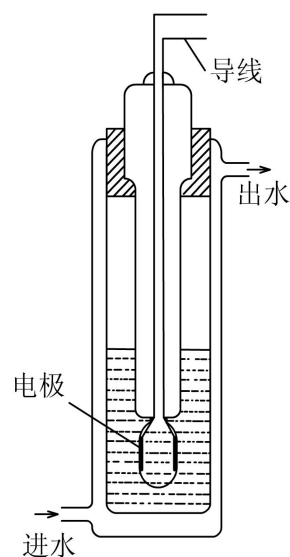


图 8-1 电导池

Λ_m^∞ 是溶液在无限稀释时的摩尔电导率。对于强电解质溶液(如 KCl、NaAc), 其 Λ_m 和 c 的关系为 $\Lambda_m = \Lambda_m^\infty (1 - \beta\sqrt{c})$ 。对于弱电解质(如 HAc 等), Λ_m 和 c 则不是线性关系, 故它不能像强电解质溶液那样, 从 $\Lambda_m - \sqrt{c}$ 的图外推至 $c=0$ 处求得 Λ_m^∞ 。但我们知道, 在无限稀释的溶液中, 每种离子对电解质的摩尔电导率都有一定的贡献, 是独立移动的, 不受其它离子的影响, 对电解质 $M^+_{\nu+}A^-_{\nu-}$ 来说, 即 $\Lambda_m^\infty = \nu_+ \lambda_{m+}^\infty + \nu_- \lambda_{m-}^\infty$ 。弱电解质 HAc 的 Λ_m^∞ 可由强电解质 HCl、NaAc 和 NaCl 的 Λ_m^∞ 的代数和求得:

$$\Lambda_m^\infty(\text{HAc}) = \lambda_{m+}^\infty(\text{H}^+) + \lambda_{m-}^\infty(\text{Ac}^-) = \Lambda_m^\infty(\text{HCl}) + \Lambda_m^\infty(\text{NaAc}) - \Lambda_m^\infty(\text{NaCl})$$

摩尔电导率 Λ_m 可通过测定浓度为 c 的溶液的电导率求得:

$$\Lambda_m = \frac{\kappa}{c} \quad (8-4)$$

式中 C 的单位以 SI 单位制表示为 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

把(8-3)代入(8-1)式可得:

$$K_a^\circ = \frac{\Lambda_m^2}{\Lambda_m^\infty (\Lambda_m^\infty - \Lambda_m)} \left(\frac{c}{c^\circ} \right) \quad (8-5)$$

或

$$\frac{c\Lambda_m}{c^\circ} = \frac{K_a^\circ \Lambda_m^{\infty 2}}{\Lambda_m} - K_a^\circ \Lambda_m^\infty \quad (8-6)$$

以 $c\Lambda_m$ 对 $\frac{1}{\Lambda_m}$ 作图, 其直线的斜率为 $K_a^\circ \Lambda_m^{\infty 2}$, 如知道 Λ_m^∞ 值, 就可算出 K_a° 。

2. BaSO₄ 饱和溶液溶度积(K_{sp})的测定

利用电导法能方便地求出微溶盐的溶解度, 再利用溶解度得到其溶度积值。电解质的溶解度在每 100 克水中为 0.1 克以下的, 称为微溶电解质。在一定温度下, 当水中的微溶电解质 BaSO₄ 溶解达到饱和状态后, 固体和溶于溶液中的离子之间就达到两相之间的溶解平衡, 溶解平衡可表示为:



$$K_{sp} = C(\text{Ba}^{2+}) \times C(\text{SO}_4^{2-}) = C^2 \quad (8-7)$$

微溶盐的溶解度很小, 饱和溶液的浓度则很低, 所以(8-4)式中 Λ_m 可以认为就是 Λ_m^∞ (盐), C 为饱和溶液中微溶盐的溶解度。

$$\Lambda_{\infty}^{\circ}(\text{盐}) = \frac{\kappa(\text{盐})}{C} \quad (8-8)$$

$\kappa(\text{盐})$ 是纯微溶盐的电导率。注意在实验中所测定的饱和溶液的电导率值为盐与水的电导率之和:

$$\kappa(\text{溶液}) = \kappa(\text{H}_2\text{O}) + \kappa(\text{盐}) \quad (8-9)$$

这样, 整个实验可由测得的微溶盐饱和溶液的电导率利用(8-9)式求出 $\kappa(\text{盐})$, 再利用(8-8)式求出溶解度, 最后求出 K_{SP} 。

三、仪器与试剂

1. 仪器

电导率仪 1 台; 恒温槽 1 套; 电导池 1 只; 电导电极 1 只; 容量瓶(100mL)5 只; 移液管(25mL、50mL)各 1 只; 洗瓶 1 只; 洗耳球 1 只。

2. 试剂

KCl($10.0 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$); HAc 溶液; BaSO₄(分析纯)。

四、实验步骤

1. HAc 电离常数的测定

(1) 配制浓度分别为 0.01、0.02、0.03、0.05 和 0.10 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的醋酸溶液各 100 mL。

(2) 将恒温槽温度调至(25.0 ± 0.1)°C 或 (30.0 ± 0.1)°C, 按图 8-1 所示使恒温水流经电导池夹层。

(3) 测定电导池常数 K_{cell}

倾去电导池中蒸馏水(电导池不用时, 应把两铂黑电极浸在蒸馏水中, 以免干燥致使表面发生改变)。将电导池和电导电极用少量的 $10.00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl 溶液洗涤 2~3 次后, 装入 $10.00 \text{ mol} \cdot \text{m}^{-3}$ KCl 溶液, 恒温后, 用电导仪测其电导, 重复测定三次。

(4) 测定电导水的电导(率)

倾去电导池中的 KCl 溶液, 用电导水洗净电导池和电导电极, 然后注入电导水, 恒温后测其电导(率)值, 重复测定三次。

(5) 测定 HAc 溶液的电导(率)

倾去电导池中电导水, 将电导池和电导电极用少量待测 HAc 溶液洗涤 2~3 次, 最后注入待测 HAc 溶液。恒温后, 用电导(率)仪测其电导(率), 每种浓度重复测定三次。

按照浓度由小到大的顺序, 测定各种不同浓度 HAc 溶液的电导(率)。

注: 若用电导率仪测定可略去 3, 4 步骤。

2. BaSO₄ 饱和溶液溶度积 K_{SP} 的测定

取约 1g BaSO₄, 加入约 80mL 电导水, 煮沸 3min~5min, 静置片刻后倾掉上层清液。再加电导水、煮沸、再倾掉清液, 连续进行五次, 第四次和第五次的清液放入恒温筒中恒温,

分别测其电导率。若两次测得的电导率值相等，则表明 BaSO_4 中的杂质已清除干净，清液即为饱和 BaSO_4 溶液。

实验完毕后仍将电极浸在蒸馏水中

五、注意事项

1. 实验中温度要恒定，测量必须在同一温度下进行。恒温槽的温度要控制在 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 或 $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。
2. 每次测定前，都必须将电导电极及电导池洗涤干净，以免影响测定结果。

六、数据处理

大气压：；室温：；实验温度：。已知数据： 25°C 下 $10.00\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl 溶液电导率 $=0.1413\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$ ； 25°C 时无限稀的 HAc 水溶液的摩尔电导率 $=3.907 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ ， $\text{BaSO}_4=2.869 \times 10^{-2}\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

1. 电导池常数 K_{cell}

25°C 或 (30°C) 时， $10.00\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$ KCl 溶液电导率：

实验次数	$\kappa/\text{S}\cdot\text{m}^{-1}$	$K_{\text{cell}}/\text{m}^{-1}$
1		
2		
3		

2. 醋酸溶液的电离常数

HAc 原始浓度：_____。

$\frac{C}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$	$\frac{k}{\text{S}\cdot\text{m}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_m}{\text{S}\cdot\text{m}^2\cdot\text{mol}^{-1}}$	$\frac{\Lambda_m^{-1}}{\text{S}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{mol}}$	$\frac{C\Lambda_m}{\text{S}\cdot\text{m}^{-1}}$	α	$\frac{K_c}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$	$\frac{\bar{K}_c}{\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}}$

3. 按公式(6)以 $C\Lambda_m$ 对 $\frac{1}{\alpha}$ 作图应得一直线，直线的斜率为 $(\Lambda_m^\infty)^2 K_c$ ，由此求得 K_c ，并与上述结果进行比较。

4. BaSO_4 的 K_{SP} 测定

κ (电导水):_____。

$\frac{\kappa(\text{溶液})}{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{\kappa(\text{盐})}{\text{S} \cdot \text{m}^{-1}}$	$\frac{C}{\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}}$	$\frac{K_{sp}}{\text{mol}^2 \cdot \text{m}^{-6}}$

七、思考题

- 1.为什么要测电导池常数?如何得到该常数?
- 2.测电导时为什么要恒温?实验中测电导池常数和溶液电导,温度是否要一致?
- 3.实验中为何用镀铂黑电极?使用时注意事项有哪些?

实验九 电池电动势的测定

一 预习要求

1. 明确可逆电池、可逆电极的概念。
2. 了解电位差计、标准电池和检流计的使用及注意事项。
3. 掌握对消法原理和测定电池电动势的线路和操作步骤。
4. 了解不同盐桥的使用条件。

二 实验目的

1. 掌握对消法测定电池电动势的原理及电位差计的使用方法。
2. 学会一些电极的制备和处理方法。
3. 通过电池和电极电势的测量，加深理解可逆电池的电动势及可逆电极电势的概念。
4. 测定几个电池的电动势

三 实验原理

化学电池是由两个“半电池”即正负电极组成的。在电池反应过程中正极上起还原反应，负极上起氧化反应，而电池反应是这两个电极反应的总和。其电动势为组成该电池的两个半电池的电极电位的代数和。若知道了一个半电池的电极电位，通过测量这个电池电动势就可算出另外一个半电池的电极电势。但单电极的电极电势的绝对值至今也无法从实验上进行测定。在电化学中，电极电势是以一电极为标准而求出其他电极的相对值。现在国际上采用的标准电极是标准氢电极，即在 $a_{\text{H}^+} = 1$ 时， $P_{\text{H}_2} = 100\text{kPa}$ 时被氢气所饱和的电导电极，它的电极电位规定为 0，然后将其它待测的电极与其组成电池，这样测得电池的电动势即为被测电极的电极电势。由于氢电极使用起来比较麻烦，人们通常把具有稳定电位的电极，如甘汞电极，银-氯化银电极作为第二级参比电极。

测量电池的电动势，要在接近热力学可逆条件下进行，不能用伏特计直接测量，因为此方法在测量过程中有电流通过伏特计，处于非平衡状态，因此测出的是两电极间的电势差，达不到测量电动势的目的，而只有在无电流通过的情况下，电池才处在平衡状态。用对消法可达到测量原电池电动势的目的，原理见图 9-1，图中 AB 为均匀的电阻丝，工作电池 E_w 与 AB 构成一个通路，在 AB 线上产生了均匀的电位降。K2 接通，待测电池 E_x 正极与工作电池的正极连接，负极则经过检流计 G 接到滑动接头 C 上，这样就等于在电池的外电路上加上一个方向相反的电位差，它的大小由滑动点的位置来决定。移动滑动点的位置就会找到某一点（例如 C 点），当电键闭合时，检流计中没有电流通过，此时电池的电动势恰好和 AC 线段所代表的电位差在数值上相等而方向相反。为了求得 AC 线段的电位差，将 K1 通 K2 断，扳至与标准电池相接，标准电池的电动势是已知的，而且保持恒定，设为 E_s ，用同样方法可以找出另一点 D，使检流计中没有电流通过，AD 线段的电位差就等于 E_s 。因为电位差与电阻线的长度成正比，故待测电池的电动势为：

$$E_x = E_s \frac{AC}{AD}$$

调整工作回路中的 R ，可使电流控制在所要求的大小，使 AB 上的电位降达到我们所要求的量程范围。

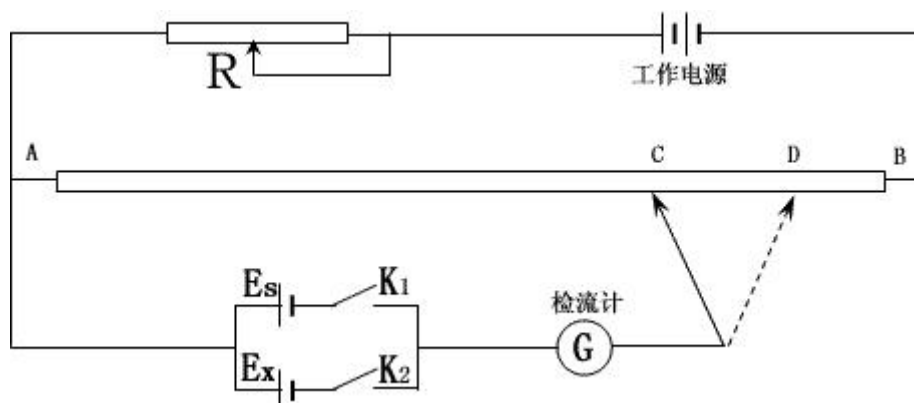


图 9-1 对消法测电动势示意图

测电动势用的仪器称为电位差计，其主要部件为阻值精确且均匀电阻，(图 16-1 中的 AB 段)。电位差计在测量 E_x 前必须对其读数进行校准——仪器标准化。标准化过程需要标准电池，常用的是韦斯顿标准电池，其特点是电动势稳定，随温度变化关系式为：

$$E = 1.0186 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

$t / ^\circ\text{C}$ 为韦斯顿标准电池的温度。仪器的标准化是调节电流，或者说是校正仪器读数。电池的书写习惯是左边为负极，右边为正极。本实验测定以下电池的电池电动势：

- (1) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \parallel \text{CuSO}_4 (b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Cu}$
- (2) $\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 (b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \parallel \text{KCl}(\text{饱和}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{Hg}(\text{l})$
- (3) $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和}) \parallel \text{CuSO}_4 (b = 0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}) \mid \text{Cu}$
- (4) $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和}) \parallel \text{H}^+(\text{HAC 和 NaAC 缓冲溶液}), \text{醌氢醌} \mid \text{Pt}$
- (5) $\text{Hg}(\text{l}) \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) \mid \text{KCl}(\text{饱和}) \parallel \text{H}^+(\text{未知浓度}), \text{醌氢醌} \mid \text{Pt}$

四 仪器药品

UJ25 型电位差计； 光电反射式检流计； 韦斯登标准电池一个；
饱和甘汞电极，电导电极，铜电极，锌电极各一支；
金相砂纸； U 形玻璃管； 100mL 广口瓶 4 个
 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ CuSO}_4$ 溶液； $0.1 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ ZnSO}_4$ 溶液；
 $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ HAC}$ 溶液； $0.2 \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1} \text{ NaAC}$ 溶液；未知浓度的酸溶液；
 KCl ；琼脂。

五 实验步骤

1. 制作盐桥：取琼脂 3g，饱和 KCl 100mL 加热至完全溶解，趁热将此溶液装入 U 形玻璃管中，静置固化后即可使用。

2. 处理 Cu, Zn 电极：先用金相砂纸除去电极表面的氧化物，用蒸馏水冲洗擦干，用丙酮浸泡数分钟；然后 Zn 电极用稀 H_2SO_4 短时浸泡；Cu 电极用稀 $6NHNO_3$ 短时浸泡；最后用蒸馏水冲洗，并用纸吸干备用。

3. 仪器标准化：按图 16-2 连接线路。线接好后，接通检流计的电源（220V），将检流计面板右上方的倒向开关倒向 220V 一边，左边的分流器由“短路”旋至“ $\times 0.1$ ”档，（精确测定可调到“ $\times 1$ ”档）然后用右下方的旋钮调节检流计的机械零点，使检流计光标的中央黑线对准检流计刻度“0”。计算室温下的标准电池电动势 E_s ，调节 UJ25 型电位差计面板上的旋钮

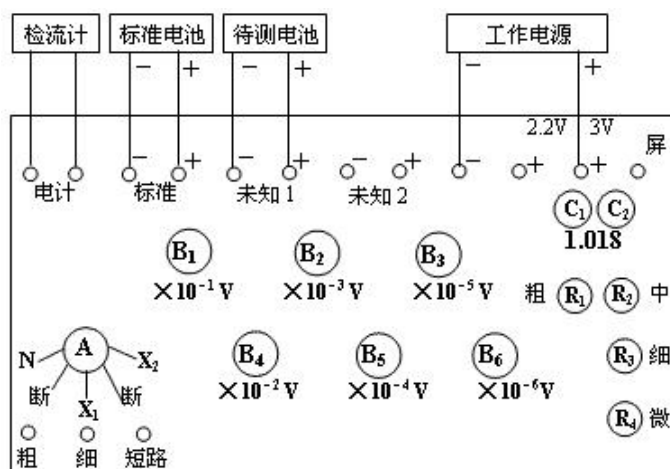


图 9-2 UJ-25 型电位差计面板布置图

C1, C2，使其示值与 E_s 相同。（1.018 在仪器中已确定，利用旋钮 C1 调节小数后第四位，C2 调节小数后第五位）。将旋钮 A 旋至 N，（原理图中 K1 接通，将标准电池接入线路），将旋钮 $R1 \sim R4$ 调至“0”（原理图中的可变电阻 R）；**轻按一下** 左下角的“粗”键，观察检流计光标的偏转方向，按“短路”电键可使检流计光标摇摆幅度减小，光标停稳后进行下一步调节；逐步调大旋钮 $R1$ （粗）每调节一次，**轻按一下** 左下角的“粗”键，直至检流计光标反向偏转，此时将旋钮 $R1$ 调小一档，再重复以上操作依次调节 $R2 \sim R4$ （中，细，微），检流计光标偏转很小时，开始按“细”键，直至检流计光标偏转极小（几乎不偏转）为止。此时仪器已标准化，下一步**测量待测电池电动势 E_x 时， $R1 \sim R4$ 不能再动。**

4. 测量待测电池电动势

取 100mL 广口瓶 2 个，分别装入半杯 $0.1mol \cdot kg^{-1} CuSO_4$ 和 $0.1mol \cdot kg^{-1} ZnSO_4$ ，分别插入 Cu 电极和 Zn 电极，中间架以盐桥，即构成铜—锌电池。将旋钮 A 旋至 X1（原理图中 K2 接通，电池接在“未知 1”上）或 X2，将旋钮 $B1 \sim B6$ 调至“0”（原理图中的精密电阻 AB）；**轻按一下** 左下角的“粗”键，观察检流计光标的偏转方向，逐步调大旋钮 $B1$ 每调节一次，**轻按一下** 左下角的“粗”键，直至检流计光标反向偏转，此时将旋钮 $B1$ 调小一档，再重复以上操作依次调节 $B2 \sim B6$ ，检流计光标偏转很小时，开始按“细”键，直至检流计光标偏转极小（几乎不偏转）为止。记下旋钮 $B1 \sim B6$ 上的读数，即为 E_x ；再重复两次，**注意：每次读数前应进行仪器标准化（可能只需调节 $R3, R4$ ）。**

更换电极重复以上操作测量其它电池的电动势。

测量电池（1）在 $20^\circ C$ 、 $25^\circ C$ 、 $30^\circ C$ 、 $35^\circ C$ 、 $40^\circ C$ 的电池电动势

5. 实验完毕拆除线路和检流计电源：将饱和甘汞电极放回饱和 KCl 溶液中保存；其它试剂倒入废液桶中，清洗电极和烧杯，整理仪器及桌面。

注意：检流计关机后应处于“短路”状态，（将分流器开关置于“短路”档）

六 实验注意事项

1. 连接线路时，切勿将标准电池、工作电源、待测电池的正负极接错。

2. 实验前, 应先根据附录中的公式计算出实验温度下标准电池的电动势。
3. 应先将半电池管中的溶液先恒温后, 再测定电动势。
4. 使用检流计时, 按按钮的时间要短, 以防止过多的电量通过标准电池或被测电池, 造成严重的极化现象, 破坏被测电池的可逆状态。

七 数据记录及处理

电 池	E 实测, 1 / V	E 实测, 2/ V	E 平均/ V	理论值/V
(1)				
(2)				
(3)				
(4)				
(5)				——

电 池	pH 理论值	pH 实测值
(4)		
(5)	——	

温度/℃					
电池电动势/ V					

计算各电极的电极电势 E (电极)

(1) 锌电极

$$\begin{aligned}
 E(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) &= E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Zn})}{a(\text{Zn}^{2+})} \\
 &= E^{\circ}(\text{Zn}^{2+} | \text{Zn}) + \frac{RT}{2F} \ln \gamma(\text{Zn}^{2+}) \frac{b(\text{Zn}^{2+})}{b^{\circ}}
 \end{aligned}$$

(2) 铜电极

$$\begin{aligned}
 E(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) &= E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{Cu})}{a(\text{Cu}^{2+})} \\
 &= E^{\circ}(\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}) + \frac{RT}{2F} \ln \gamma(\text{Cu}^{2+}) \frac{b(\text{Cu}^{2+})}{b^{\circ}}
 \end{aligned}$$

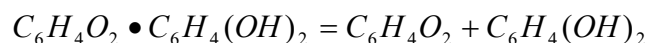
式中: $b^0 = 1 \text{ mol kg}^{-1}$, $\gamma(\text{Zn}^{2+}) \approx \gamma(\text{ZnSO}_4)$ $\gamma(\text{Cu}^{2+}) \approx \gamma(\text{CuSO}_4)$ 数据见下表。

(3) 甘汞电极

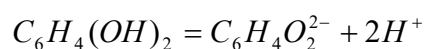
$$E(\text{饱和甘汞}) = (0.2410 - 7.6 \times 10^{-4} (t / ^\circ\text{C} - 25)) \text{ V}$$

(4) 醌氢醌电极

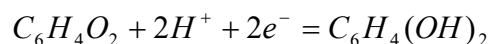
醌氢醌是等分子比的醌 ($\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2$, 以 Q 表示) 和氢醌 ($\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$, 以 H_2Q 表示) 的复合物, 它在水中按下式分解:



氢醌是弱有机酸, 按下式解离, 离解度很小。



醌氢醌电极的电极反应为



其电极电势为:

$$\begin{aligned} E(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) &= E^\circ(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) - \frac{RT}{2F} \ln \frac{a(\text{H}_2\text{Q})}{a(\text{Q})a(\text{H}^+)^2} \\ &= E^\circ(\text{Q} | \text{H}_2\text{Q}) + \frac{RT}{F} \ln a(\text{H}^+) = 0.6993 - 0.05916 \text{ pH} \end{aligned}$$

缓冲溶液 pH 的计算

$$\text{pH} = \text{p}K_a - \log \frac{a(\text{HAc})}{a(\text{Ac}^-)} = \text{p}K_a - \log \frac{\gamma(\text{HAc})b(\text{HAc})}{\gamma(\text{Ac}^-)b(\text{Ac}^-)}$$

由于 HAc 浓度较小且处于分子状态, 故可以认为它的活度系数 $\gamma(\text{HAc})$ 为 1, $\gamma(\text{Ac}^-)$ 可取 NaAc 的平均活度系数。

有关电解质的平均活度系数:

电解质溶液	0.1 mol · kg ⁻¹ CuSO ₄ 溶液	0.1 mol · kg ⁻¹ ZnSO ₄ 溶液	0.1 mol · kg ⁻¹ NaAc 溶液
$\gamma_{\pm}$	0.16	0.15	0.79

2. 计算各电池的电动势： $E = (E_+) - (E_-)$
3. 计算实验数据的相对误差。
4. 求电池（4）的温度系数。

八 思考题

1. 对消法测电动势的基本原理是什么?为什么用伏特表不能准确测定电池电动势?
2. 电位差计、标准电池、检流计及工作电池各有什么作用?
3. 如何维护和使用标准电池及检流计?
4. 参比电极应具备什么条件?它有什么作用?
5. 盐桥有什么作用?应选择什么样的电解质作盐桥?
6. 如果电池的极性接反了,会有什么结果?工作电池、标准电池和未知电池中任一个没有接通会有什么结果?

实验十 一级反应过氧化氢分解

一 预习要求

1. 掌握量气法测定过氧化氢催化分解反应速度系数。
2. 熟悉一级反应的特点。

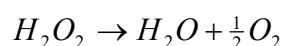
二 实验目的

1. 掌握量气法测定过氧化氢催化分解反应速度系数。
2. 了解一级反应的特点及催化剂的催化作用。

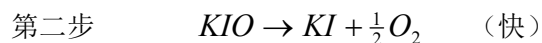
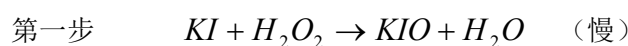
三 实验原理

H_2O_2 在没有催化剂存在时, 分解反应进行得很慢, 对该反应有催化作用的有铂黑、Cu、KI、 MnO_2 等。本实验用 KI 为催化剂。

过氧化氢分解反应的计量方程为:



KI 为催化剂时, 该反应的机理是:



由于第一步的反应速率比第二步慢的多, 所以整个分解反应的速率取决于第一步。如果反应速率用单位时间内 H_2O_2 浓度的减少表示, 则它与 KI 和 H_2O_2 的浓度成正比:

$$-\frac{dc(H_2O_2)}{dt} = kc(KI)c(H_2O_2)$$

式中。C 表示各物质的浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), t 为反应时间 (s), k 为反应速率系数, 它的大小仅取决与温度。

在反应过程中作为催化剂的 KI 的浓度保持不变, 令 $k_1 = k \cdot c_{(KI)}$, 则:

$$-\frac{dc(H_2O_2)}{dt} = k_1c(H_2O_2)$$

式中, k_1 为表观反应速率系数。此式表明, 反应速率与 H_2O_2 浓度的一次方成正比, 故称为一级反应。积分上式得:

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc(H_2O_2)}{dt} = \int_0^t k_1 dt$$

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = -k_1 t$$

在一定温度与催化剂浓度下, k_1 为定值。

在催化剂分解过程中, t 时刻 V_∞ 的浓度可通过测量在相应的时间内反应放出的 O_2 体积 V_t 求得。因为分解反应中, 放出 O_2 的体积与已分解了的 H_2O_2 浓度成正比, 其比例常数为定值。另 V_∞ 表示 V_∞ 全部分解所放出的 O_2 体积, 则

$$c_0 \propto V_\infty, c_t \propto (V_\infty - V_t)$$

将上面的关系代入上式, 得到

$$\ln \frac{c_t}{c_0} = \ln \frac{V_\infty - V_t}{V_\infty} = -k_1 t$$

$$\ln(V_\infty - V_t) = -k_1 t + \ln V_\infty$$

若催化剂分解是一级反应, 则以 $\ln(V_\infty - V_t)$ 对 t 作图得一直线。这种利用动力学方程的积分式来确定反应级数的方法称为积分法, 从直线的斜率可求出表现反应速率系数 k_1 。

V_∞ 可通过如下几种方法求取:

(1) 外推法

V_∞ 以 $\frac{1}{t}$ 为横坐标对 V_t 作图, 将直线外推至 $\frac{1}{t}=0$, 其截距即为 V_∞ 。

(2) 加热法

在测定若干个 V_t 的数据以后, 将 H_2O_2 溶液加热至 50–60 度 (约 15 分钟, 可认为 H_2O_2 已基本分解。) 待完全冷却后, 记下量气管的读数, 即为 V_∞ 。

(3) 分析法

V_∞ 可由 H_2O_2 的初始浓度及体积算出, 在酸性溶液中以高锰酸钾标准溶液滴 H_2O_2 定浓度。其计算关系式为:

$$V_\infty = \frac{N_{H_2O_2} \cdot V_{H_2O_2}}{4} \frac{RT}{P} \text{ ml}$$

式中: P ——氧的分压, 即大气压减去实验温度下的饱和蒸气压;

T ——实验温度 (K);

R ——气体常数。

四 仪器与试剂

电磁搅拌器; 量气管; 秒表; 锥形瓶; 铁架台。50mL 和 1mL 移液管各一只;
3% H_2O_2 、KI 固体。

五 实验步骤

1. 用移液管吸取 0.6mL H_2O_2 溶液, 50mL 蒸馏水于锥形瓶。在托架上放少量 KI 固体, 小心塞紧橡皮塞, 注意不要将催化剂从托架上震荡。

2. 旋转三通活塞, 使系统与外界相通, 举高水准瓶, 使液体充满气管。然后旋转三通活塞, 使系统与外界隔绝并把水准瓶放到最底位置, 如果量气管中液面在 2 分钟内保持不变, 即表示系统不漏气, 否则应找出系统漏气的原因, 并设法排除之。读取量气管内初始气体体积 V_0 , 注意量气管读数时一定要使水准瓶和量气管内液面保持同一水平面。

3. 倾斜锥形瓶使托盘上的 KI 落到液 H_2O_2 体里，低速开启电磁搅拌器，同时记录下反应起始时间，每隔五分钟，读取量气管读数一次，至 120 分钟止。

六 数据记录与处理

记录反应条件（反应温度、催化剂及其浓度）并列表记录反应时间 t 和量气管读数 V_t 的对应值。通过计算，以 $\ln(V_\infty - V_t)$ 对 t 作图，从所得直线的斜率求表观反应速率系数 k_t 。

记录

室温：

气压：

时间 $t_{\min}$						
时间 $1/t$						
体积 ml						
$\lg(V_\infty - V_t)$						

七 思考题

1. 反应中 KI 起催化作用，它的浓度与实验测得的表观反应速率系数的关系如何？
2. 实验中放出氧气的体积与已分解了的 H_2O_2 溶液浓度成正比，其比例常数是什么？试计算 0.6mL3% 溶液全部分解后放出的氧气体积（25℃，101.325kPa，设氧气为理想气体，3% 溶液可视为 1.00 ）。
3. 若实验在开始测定时，已经先放掉了一部分氧气，这样做对实验结果有没有影响？为什么？

实验十一 乙酸乙酯水解速度常数的测定

一 预习要求

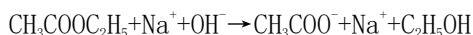
1. 了解电导法测定化学反应速率常数的原理。
2. 了解二级反应的特点，学会用图解法求二级反应的速率常数。
3. 了解电导率仪和恒温水浴的使用方法及注意事项。

二 实验目的

1. 用电导率仪测定乙酸乙酯皂化反应进程中的电导率。
2. 学会用图解法求二级反应的速率常数，并计算该反应的活化能。
3. 熟悉电导率仪的使用。

三 实验原理

乙酸乙酯皂化反应是个二级反应，其反应方程式为



当乙酸乙酯与氢氧化钠溶液的起始浓度相同时，如均为 a ，则反应速率表示为

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)^2 \quad (11-1)$$

式中， x 为时间 t 时反应物消耗掉的浓度， k 为反应速率常数。将上式积分得

$$\frac{x}{a(a-x)} = kt \quad (11-2)$$

起始浓度 a 为已知，因此只要由实验测得不同时间 t 时的 x 值，以 $\frac{x}{a-x}$ 对 t 作图，应得一直线，从直线的斜率 $m(=ak)$ 便可求出 k 值。

乙酸乙酯皂化反应中，参加导电的离子有 OH^- 、 Na^+ 和 CH_3COO^- ，由于反应体系是很稀的水溶液，可认为 CH_3COONa 是全部电离的，因此，反应前后 Na^+ 的浓度不变，随着反应的进行，仅仅是导电能力很强的 OH^- 离子逐渐被导电能力弱的 CH_3COO^- 离子所取代，致使溶液的电导逐渐减小，因此可用电导率仪测量皂化反应进程中电导率随时间的变化，从而达到跟踪反应物浓度随时间变化的目的。

令 G_0 为 $t=0$ 时溶液的电导， G_t 为时间 t 时混合溶液的电导， G_∞ 为 $t=\infty$ (反应完毕) 时溶液的电导。则稀溶液中，电导值的减少量与 CH_3COO^- 浓度成正比，设 K 为比例常数，则

$$t = t \text{ 时}, x = x, x = K(G_0 - G_t)$$

$$t = \infty \text{ 时, } x \rightarrow a, \quad a = K(G_0 - G_\infty)$$

由此可得

$$a - x = K(G_t - G_\infty)$$

所以(11-2)式中的 $a-x$ 和 x 可以用溶液相应的电导表示, 将其代入(11-2)式得:

$$\frac{1}{a} \frac{G_0 - G_t}{G_t - G_\infty} = kt$$

重新排列得:

$$G_t = \frac{1}{ak} \bullet \frac{G_0 - G_t}{t} + G_\infty \quad (11-3)$$

因此, 只要测不同时间溶液的电导值 G_t 和起始溶液的电导值 G_0 , 然后以 G_t 对 $\frac{G_0 - G_t}{t}$ 作图

应得一直线, 直线的斜率为 $\frac{1}{ak}$, 由此便求出某温度下的反应速率常数 k 值。由电导与电

导率 κ 的关系式: $G = \kappa \frac{A}{l}$ 代入(3)式得:

$$\kappa_t = \frac{1}{ak} \bullet \frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t} + \kappa_\infty \quad (11-4)$$

通过实验测定不同时间溶液的电导率 κ_t 和起始溶液的电导率 κ_0 , 以 κ_t 对 $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 作图,

也得一直线, 从直线的斜率也可求出反应速率数 k 值。如果知道不同温度下的反应速率常数 k_2 和 k_1 , 根据 Arrhenius 公式, 可计算出该反应的活化能 E_a 和反应半衰期。

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (11-5)$$

四 仪器和药品

电导率仪(附 DJS-1 型铂黑电极)1 台; 电导池 1 只; 恒温水浴 1 套; 停表 1 只; 容量瓶(100 mL)1 个; 移液管(25 mL)3 只; 移液管(1mL)1 只; 磨口三角瓶(100 mL)5 个。

新鲜配制的 NaOH 水溶液；乙酸乙酯(A. R.)；电导水。

五 实验步骤

1. 配制溶液

配制与 NaOH 准确浓度(约 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) 相等的乙酸乙酯溶液。其方法是：找出室温下乙酸乙酯的密度，进而计算出配制 $100 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ (与 NaOH 准确浓度相同) 的乙酸乙酯水溶液所需的乙酸乙酯的毫升数 V ，然后用 1 mL 移液管吸取 $V \text{ mL}$ 乙酸乙酯注入 100 mL 容量瓶中，稀释至刻度，即为 $0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的乙酸乙酯水溶液。

2. 调节恒温槽

将恒温槽的温度调至 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ [或 $(30.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$]，恒温槽的使用见附录。

3. 调节电导率仪

电导率仪的使用见附录。

4. κ_0 的测定

在干燥的 100 mL 磨口三角瓶中，用移液管加入 $25 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH 溶液和同数量的电导水，混合均匀后，倒出少量溶液洗涤电导池和电极，然后将剩余溶液倒入电导池(盖过电极上沿约 2 cm)，恒温约 15 min ，并轻轻摇动数次，然后将电极插入溶液，测定溶液电导率，直至不变为止，此数值即为 κ_0 。

5. κ_t 的测定

用移液管移取 $25 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ ，加入干燥的 100 mL 磨口三角瓶中，用另一只移液管取 $25 \text{ mL } 0.0200 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的 NaOH，加入另一干燥的 100 mL 磨口三角瓶中。将两个三角瓶置于恒温槽中恒温 15 min ，并摇动数次。同时，将电导池从恒温槽中取出，弃去上次溶液，用电导水洗净。将温好的 NaOH 溶液迅速倒入盛有 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 的三角瓶中，同时开动停表，作为反应的开始时间，迅速将溶液混合均匀，并用少量溶液洗涤电导池和电极，然后将溶液倒入电导池(溶液高度同前)，测定溶液的电导率 κ_t ，在 4 min 、 6 min 、 8 min 、 10 min 、 12 min 、 15 min 、 20 min 、 25 min 、 30 min 、 35 min 、 40 min 各测电导率一次，记下 κ_t 和对应的时间 t 。

6. 另一温度下 κ_0 和 κ_t 的测定

调节恒温槽温度为 $(35.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ [或 $(40.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$]。重复上述 4、5 步骤，测定另一温度下的 κ_0 和 κ_t 。但在测定 κ_t 时，按反应进行 4 min 、 6 min 、 8 min 、 10 min 、 12 min 、 15 min 、 18 min 、 21 min 、 24 min 、 27 min 、 30 min 测其电导率。实验结束后，关闭电源，取出电极，用电导水洗净并置于电导水中保存待用。

六 实验注意事项

1. 本实验需用电导水，并避免接触空气及灰尘杂质落入。
2. 配好的 NaOH 溶液要防止空气中的 CO_2 气体进入。
3. 乙酸乙酯溶液和 NaOH 溶液浓度必须相同。
4. 乙酸乙酯溶液需临时配制，配制时动作要迅速，以减少挥发损失。
5. 记录电导率值时，注意单位的换算。

七 数据记录及处理

1. 实验数据记录

室温: _____ °C

大气压力: _____ pa

 κ_0 (30°C) _____ κ_0 (40°C) _____1. 将 t , κ_t , $\frac{\kappa_0 - \kappa_t}{t}$ 数据列表。

溶液温度: 30°C

序号	t(min)	κ_t	$\kappa_0 - \kappa_t$	$(\kappa_0 - \kappa_t)/t$
1	第 1 次实际测量时间	0	0	0
2	4	0	0	0
3	6	0	0	0
4	8	0	0	0
5	10	0	0	0
6	12	0	0	0
7	15	0	0	0
8	20	0	0	0
9	25	0	0	0
10	30	0	0	0
11	35	0	0	0
12	40	0	0	0

溶液温度: 40°C

序号	t(min)	κ_0	$\kappa_0 - \kappa_t$	$(\kappa_0 - \kappa_t)/t$
1	第 1 次实际测量时间	0	0	0
2	4	0	0	0
3	6	0	0	0
4	8	0	0	0
5	10	0	0	0
6	12	0	0	0
7	15	0	0	0
8	18	0	0	0
9	21	0	0	0

10	24	0	0	0
11	27	0	0	0
12	30	0	0	0

2. 以两个温度下的 κ_t 对 $(\kappa_0 - \kappa_t)/t$ 作图, 分别得一直线。利用两直线上求取两温度下的 κ_∞ 。
3. 由直线的斜率分别计算两温度下的速率常数 k 和反应半衰期 $t_{1/2}$ 。
4. 由两温度下的速率常数, 按 Arrhenius 公式, 计算乙酸乙酯皂化反应的活化能。

八 思考题

1. 为什么以 $0.0100\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ NaOH 溶液的电导率就可认为是 κ_0 ?
2. 如果 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 溶液为浓溶液时, 能否用此法求 k 值, 为什么?
3. 为什么要使 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 两种溶液的浓度相等? 如何配制指定浓度的溶液?
4. 如果 NaOH 和 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ 起始浓度不相等, 应怎样计算 k 值。
5. 用作图外推求 κ_0 与测定相同浓度 NaOH 所得 κ_0 是否一致?

实验十二 B-Z 振荡反应

一 预习要求

了解 Belousov-Zhabotinskii 反应（简称 BZ 反应）的基本原理。

二 实验目的

- 1、了解贝洛索夫-恰鲍廷斯基（Belousov-Zhabotinsky）反应（简称 B-Z 反应）的基本原理，掌握研究化学振荡反应的一般方法。
- 2、掌握计算机在化学实验中的应用，测定振荡反应的诱导期与振荡周期以及有关反应的表现活化能。

三 实验原理

1、非平衡热力学简介（Introduction of Non-equilibrium Thermodynamics）

（1）物理、化学中的时空有序现象

化学振荡和自组织现象

人们首次正式发现化学振荡反应是在 1921 年美国科学家 W·C·Bray 用 H_2O_2 、 IO_3^- 和丙二酸（ H_2SO_4 为介质， MnSO_4 为催化剂）进行反应时，发现系统中碘的浓度及的氧气生成速率均随时间产生周期性变化。

但之后很长时间内人们一直无法从热力学的角度来解释化学振荡反应产生的原因。造成了化学振荡反应被人们冷落了很长时间。

1952 年，苏联化学家 Belousov 用硫酸铈盐作催化剂，进行柠檬酸的溴酸氧化反应。当他把反应物和生成物的浓度控制在远离平衡浓度的时候，某些组分（如溴离子和铈离子）的浓度会发生周期性的变化，造成溶液的颜色会在无色和黄色之间作周期性的变化。

化学螺旋波（Zhabotinsky 花纹）

继发现化学振荡之后，Zhabotinsky 和 Zaikin 又发现在反应过程中出现的在溶液中的不同部位溶液浓度不均匀的空间有序结构，展现出同心圆形或旋转螺旋状的卷曲花纹波，称为化学螺旋波或 Zhabotinsky 花纹

图灵斑图（A. M. Turing 1952）

1952 年，被后人称为计算机科学之父的著名英国数学家图灵把他的目光转向生物学领域。他用一个反应扩散模型成功地说明了某些生物体表面所显示的图纹（如斑马身上的斑图）是怎样产生的。

图灵还发现，各种颜色的物体具有不同的扩散率，在液体里相互起反应，就会变化其浓度而形成空间不随时间变化的稳态图案，也可以产生彩色波浪的振荡式图案。图灵的这种思想，在将近 20 年的时间里没有受到化学家和生物学家的注意。

贝纳尔（Benard）花纹

1900 年，法国学者贝纳尔（Benard）观察到：如果在一水平容器中放一薄层液体，从底部徐徐均匀地加热，当上下温差达到某一临界值时，液体中突然会出现规则的六角形的对流图案，六角形中心处的液体向上浮，而边缘处液体向下沉。此现象称为贝纳尔花纹。

上述现象都是在非平衡态下出现的时空有序结构（又称为自组织现象），是无法用经典热力学理论解释的。20 世纪 60 年代比利时科学家普里高津（Prigogine）把它们概括为耗散结构，并给予了理论上的说明，从而将热力学研究从平衡态扩展到了非平衡态。

（2）耗散结构：

当一个开放体系处于远离平衡态的非线性区域时，一旦体系的某一个参量达到一定的阈值后，在某些条件下，通过涨落的放大使体系发生突变，从无序走向有序，产生某种时空有序的现象（自组织现象）。----- 耗散结构

形成耗散结构的条件：

（i）开放体系

形成与维持有序结构均需能量耗散。只有在开放体系中，通过输入低熵物质，消耗环境的有效物质与能量；输出高熵物质，发散体系的无效物质和能量，即形成负熵流，且 $|deS| > |diS|$ ，才能形成时空有序的耗散结构。

（ii）在远离平衡态的非线性区（不遵守熵产生极小值原理）

（iii）有非线性反馈存在

化学振荡反应中的自催化作用就是一种非线性正反馈作用

2、Belousov-Zhabotinskii 反应

B-Z 体系是指由溴酸盐、有机物在酸性介质中，在有（或无）金属离子催化剂下构成的体系，它是由前苏联科学家 Belousov 发现，后经 Zhabotinskii 发展而得名。

1972 年，R. J. Field, E. Koros, R. M. Noyes 等人通过实验对 B-Z 振荡反应作出了解释。其主要思想是：体系中存在着两个受溴离子浓度控制的过程 A 和 B，当 Br^- 离子浓度高于临界浓度 $[Br^-]_{crit}$ 时发生 A 过程，当溴离子浓度低于 $[Br^-]_{crit}$ 时发生 B 过程。也就是说： Br^- 离子浓度起开关作用，它控制着 A 到 B 的过程，和由 B 过程到 A 过程的转变。在 A 过程中，由于化学反应， Br^- 浓度降低，当浓度低到 $[Br^-]_{crit}$ 时，B 过程发生；在 B 过程中， Br^- 离子再生， Br^- 离子浓度增加，当 B 浓度达到 $[Br^-]_{crit}$ 时，A 过程发生。这样体系就在 A 过程、B 过程间往复振荡。下面以 $BrO_3^- - Ce^{4+} - MA - H_2SO_4$ 体系为例说明。

当 Br^- 浓度足够高时，发生下列 A 过程：



其中反应（1）是速率控制步骤，当达到准定态时，有 $[HBrO_2] = \frac{k_1}{k_2} [BrO_3^-] [H^+]$

当 Br^- 浓度低时， Ce^{3+} 被氧化，发生下列 B 过程：



反应 (12-3) 是速率控制步，反应经 (12-3)、(12-4) 将自催化产生 $HBrO_2$ ，当达到定准态时，

$$[HBrO_2] \approx k_3 / 2k_5 [BrO_3^-] [H^+]$$

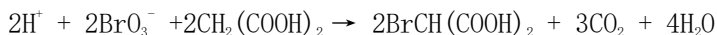
由反应 (12-2) 和 (12-3) 可以看出， Br^- 和 BrO_3^- 是竞争 $HBrO_2$ 的，当 $k_2 [Br^-] > k_3 [BrO_3^-]$ 时，自催化过程步骤 (12-3) 不可能发生。自催化是 B-Z 振荡反应中必不可少的步骤，否则该振荡不能发生。

Br^- 的临界浓度为： $[Br^-]_{crit} = k_3 / k_2 [BrO_3^-] \approx 5 \times 10^{-6} [BrO_3^-]$

Br^- 的再生可通过下列过程实现:



体系的总反应为



振荡的控制物种是 Br^-

产生化学振荡需满足三个条件:

(1) 反应必须远离平衡态。化学振荡只有在远离平衡态, 具有很大的不可逆程度时才能发生。在封闭体系中振荡是衰减的, 在敞开体系中, 可以长期持续振荡。

(2) 反应历程中应包含有自催化的步骤。产物之所以能加速反应, 因为是自催化反应, 如过程 A 中的产物 HBrO_2 同时又是反应物。

(3) 体系必须有两个稳态存在, 即具有双稳定性。

化学振荡体系的振荡现象可以通过多种方法观察到, 如观察溶液颜色的变化, 测定吸光度随时间的变化, 测定电势随时间的变化等。

本实验通过测定离子选择性电极上的电势 (E) 随时间 (t) 变化的 $E-t$ 曲线来观察 B-Z 反应的振荡现象, 同时测定不同温度对振荡反应的影响。根据 $E-t$ 曲线, 得到诱导期 ($t_{\text{诱}}$)。

按照文献的方法, 依据 $\ln \frac{1}{t_{\text{诱}}} = -\frac{E_{\text{诱}}}{RT} + C$, 计算出表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 。

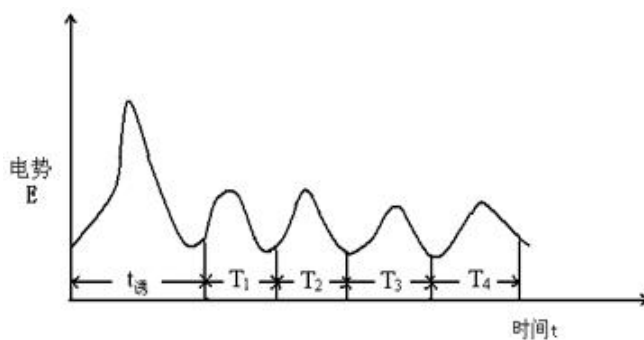


图 12-1 B-Z 反应的电势振荡曲线

3、化学振荡反应在分析化学中的应用

化学振荡反应在分析化学中的应用较多。当体系中存在浓度振荡时, 其振荡频率与催化剂浓度间存在依赖关系, 据此可测定作为催化剂的某些金属离子的浓度。

此外, 应用化学振荡还可测定阻抑剂。当向体系中加入能有效地结合振荡反应中的一种或几种关键物质的化合物时, 可以观察到振荡体系的各种异常行为, 如振荡停止, 在一定时间内抑制振荡的出现, 改变振荡特征 (频率、振幅、形式) 等。而其中某些参数与阻抑剂浓度间存在线性关系, 据此可测定各种阻抑剂。另外, 生物体系中也存在着各种振荡现象,

如糖酵解是一个在多种酶作用下的生物化学振荡反应。通过葡萄糖对化学振荡反应影响的研究，可以检测糖尿病患者的尿液，就是其中的一个应用实例。

四 仪器和药品

恒温磁力搅拌器； PHS-3C 型数字式精密酸度计或记录仪；超级恒温槽； 光亮电导电极； 217 型甘汞电极（用 H_2SO_4 作液接盐桥）； 带恒温夹套的玻璃反应器；

0.45 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 丙二酸溶液 100mL，（丙二酸（AR）； 硫酸铈铵（AR）； 3.00 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸溶液 100mL，（硫酸 AR）； 配制 0.25 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 溴酸钾溶液 100mL，（溴酸钾 GR，也可以用分析纯进行重结晶）； $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硫酸铈铵溶液（在硫酸介质中配制）。 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硫酸铈铵溶液 100mL。

五 实验步骤

1. 先打开实验仪器，再打开计算机，启动程序，设置串行口、坐标系和采样时间。

2. 将红、黑两测试线按“红”+、“黑”—接入被测线压输入口。按图连接好仪器，按照超级恒温水浴的使用方法，将温度控制在 $25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，待温度稳定后接通循环水。

3. 在反应器中加入上述浓度的丙二酸、硫酸、溴酸钾溶液各 10ml。将磁子放入反应器，调节转速使之匀速转动。

4. 选择电压量程为 2V（显示为“UL 2V”），将测试线两端短接，按下“采零”键，清零后将红端接铂电极，黑端接甘汞电极。

5. 恒温 5 分钟后加入硝酸铈铵溶液，观察溶液的颜色变化，同时开始计时并记录相应的变化电势（点击“数据通讯”——“开始绘图”）。

6. 测量诱导期（ $t_{\text{诱}}$ ）和周期（ T_1 ）。

振荡的诱导期和周期的定义如图 12-2 所示。从加入硫酸铈铵到振荡开始定义为 $t_{\text{诱}}$ ，振荡开始后每个周期依次定义为 $T_1, T_2, T_3, \dots$ 。停止绘图后在图上读取 $t_{\text{诱}}, T_1, T_2$ 。

7. 按步骤 1 的配方，在 $25-50^\circ\text{C}$ 之间选择 5-7 个合适的温度（如 $25.0^\circ\text{C}, 30^\circ\text{C}, 35^\circ\text{C}, 40^\circ\text{C}, 45^\circ\text{C}, 50^\circ\text{C}, \dots$ ），在每个温度下重复前面的实验，准确记录诱导期 和周期。每个温度下的 $t_{\text{诱}}$ 和 T_1 重复三次。

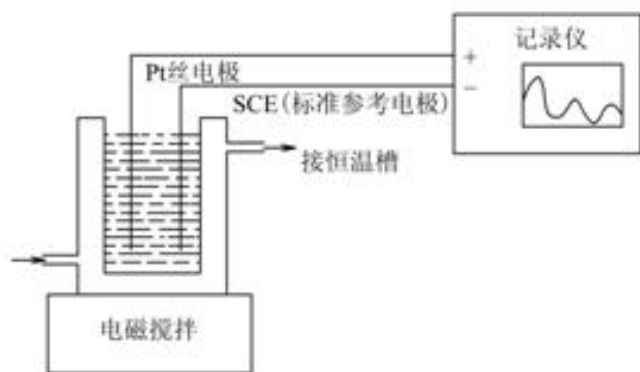


图 12-2 B-Z 反应实验装置示意图

六 实验注意事项

1. 实验所用试剂均需用不含 Cl^- 的去离子水配制，而且参比电极不能直接使用甘汞电极。若用 217 型甘汞电极时要用 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{H}_2\text{SO}_4$ 作液接，可用硫酸亚汞参比电极，也可使用双盐桥甘汞电极，外面夹套中充饱和 KNO_3 溶液，这是因为其中所含 Cl^- 会抑制振荡的发生和持续。

2. 配制 $4 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 的硫酸铈铵溶液时，一定要在 $0.20 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 硫酸介质中配制。

3. 实验中溴酸钾试剂纯度要求高，所使用的反应容器一定要冲洗干净，磁力搅拌器中转子

位置及速度都必须加以控制。

七 数据记录及处理

1. 从 $E-t$ 曲线中得到诱导期和第一、二振荡周期。
2. 根据 $t_{\text{诱}}$ 、 t_1 振、 t_2 振与 T 的数据，作 $\ln(1/t_{\text{诱}})-1/T$ 和 $\ln(1/t_1 \text{ 振})-1/T$ 图，由直线斜率求出表观活化能 $E_{\text{诱}}$ 、 $E_{\text{振}}$ 。
3. 讨论实验步骤 5 察到的现象，分析没有搅拌时形成空间图案的原因，分析搅拌所起的作用。

八 思考题

1. 有人认为，根据热力学第二定律总有： $(dS)_{e, v} \geq 0$ ，而该实验的电势却呈周期性变化（其实它反映了物质浓度的周期性变化）。这与第二定律矛盾，你觉得呢？
2. 影响诱导期的主要因素有哪些？

实验十三 最大气泡法测定液体表面张力

一 预习要求

1. 掌握最大气泡法测定表面张力的原理，了解影响表面张力测定的因素。
2. 了解如何由表面张力的实验数据求分子的截面积。
3. 掌握如何由实验数据计算吸附量。

二 实验目的

1. 掌握最大气泡法测定表面张力的原理和技术。
2. 通过对不同浓度乙醇溶液表面张力的测定，加深对表面张力、表面自由能和表面吸附量关系的理解。

三 实验原理

在液体的内部任何分子周围的吸引力是平衡的。可是在液体表面层的分子却不相同。因为表面层的分子，一方面受到液体内层的邻近分子的吸引，另一方面受到液面外部气体分子的吸引，而且前者的作用要比后者大。因此在液体表面层中，每个分子都受到垂直于液面并指向液体内部的不平衡力（如图 13-1 所示）。这种吸引力使表面上的分子向内挤促成液体的最小面积。要使液体的表面积增大就必须反抗分子的内向力而作功增加分子的位能。所以说分子在表面层比在液体内部有较大的位能，这位能就是表面自由能。通常把增大一平方米表面所需的最大功 A 或增大一平方米所引起的表面自由能的变化值 ΔG 称为单位表面的表面能其单位为 $\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$ 。而把液体限制其表面及力图使它收缩的单位直线长度上所作用的力，称为表面张力，其单位是 $\text{N} \cdot \text{m}^{-1}$ 。液体单位表面的表面能和它的表面张力在数值上是相等的。欲使液体表面积增加 ΔS 时，所消耗的可逆功 W 为：

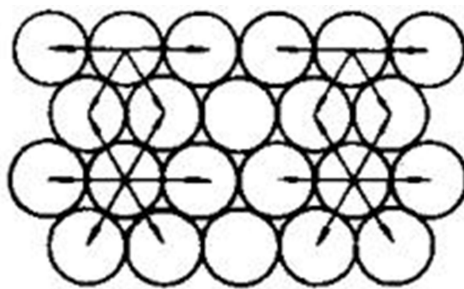


图 13-1 分子作用力示意图

$$-W = \Delta G = \sigma \Delta S$$

液体的表面张力与温度有关，温度愈高，表面张力愈小。到达临界温度时，液体与气体不分，表面张力趋近于零。液体的表面张力也与液体的纯度有关。在纯净的液体（溶剂）中如果掺进杂质（溶质），表面张力就要发生变化，其变化的大小决定于溶质的本性和加入量的多少。

当加入溶质后，溶剂的表面张力要发生变化。把溶质在表面层中与本体溶液中浓度不同的现象称为溶液的表面吸附。使表面张力降低的物质称为表面活性物质。用吉布斯公式 (Gibbs) 表示：

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)$$

式中： Γ 为表面吸附量 ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2}$)， σ 为表面张力 ($\text{J} \cdot \text{m}^{-2}$)。 $(\frac{d\sigma}{dc})_{\Gamma}$ 表示在一定温度下表面张力随浓度的改变率。即：

$(\frac{d\sigma}{dc})_{\Gamma} < 0$ ， $\Gamma > 0$ ，溶质能降低溶剂的表面张力，溶液表面层的浓度大于内部的浓度，称为正吸附作用。

$(\frac{d\sigma}{dc})_{\Gamma} > 0$ ， $\Gamma < 0$ ，溶质能增加溶剂的表面张力，溶液表面层的浓度小于内部的浓度，称为负吸附作用。

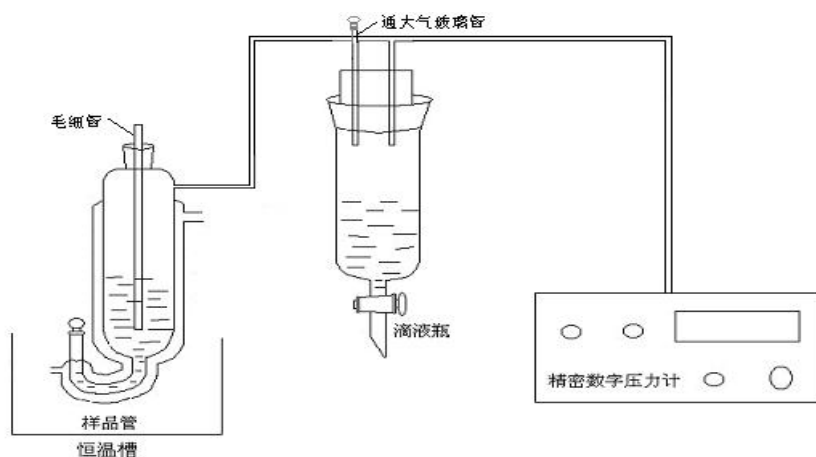


图 13-2 最大气泡法表面张力测定装置

1、恒温套管。2、毛细管（ r 在 $0.15 \sim 0.2\text{mm}$ ）3、U 型压力计（内装水）

4、分液漏斗。5、吸滤瓶。6、连接橡皮管。

由此，测定溶液的浓度和表面张力，可以求得不同浓度下溶液的表面吸附量。

如图 13-2 是最大气泡法测定表面张力的装置示意。待测液体置于支管试管中，使毛细管端面与液面相切，液面随毛细管上升。打开滴液漏斗缓慢抽气。此时，由于毛细管液面所受压力大于支管试管液面所受压力，毛细管液面不断下降，将从毛细管缓慢析出气泡。在气泡形成的过程中，由于表面张力的作用，凹液面产生一个指向液面外的附加压力 ΔP ，因此有以下关系：

$$P_{\text{大气}} = P_{\text{系统}} + \Delta P$$

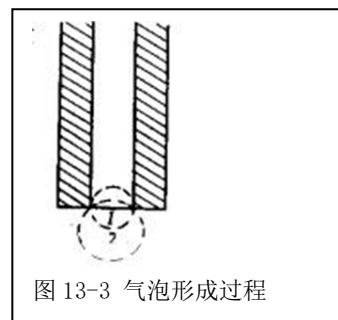


图 13-3 气泡形成过程

附加压力与表面张力成正比，与气泡的曲率半径 R 成反比。

$$\Delta P = \frac{2 \cdot \sigma}{R}$$

若毛细管管径较小,则形成的气泡可视为球形。气泡刚形成时,由于表面几乎是平的,所以曲率半径 R 极大;当气泡形成半球形时,曲率半径 R 等于毛细管半径 r ,此时 R 值最小。随着气泡的进一步增大, R 又趋增大,直至逸出液面。 $R=r$ 时,附加压力最大 ΔP_m 。

最大附加压力由数字微压差计或 U 型管压差计读出。

用数字微压差可以直接读出压差的值 (Pa),体系的导气管接数字微压差计的负压口 (L),正压口 (H) 与大气相通。若用 U 型管压差计,压差则以 Δh_m 表示。下式中, ρ 为工作介质密度, g 为重力加速度,则:

$$\Delta P_m = \Delta h_m \rho g$$

$$\sigma = \frac{1}{2} r \Delta h_m \rho g$$

在实验中,使用同一支毛细管和压差计, $\frac{1}{2} r \rho g$ 为常数 (仪器常数),用 K 表示,即:

$$\sigma = K \Delta h_m$$

用已知表面张力的液体作为标准,可以测得仪器常数 K ,也可以测定其它求知液体的表面张力。

以表面张力与浓度作图求不同浓度下表面张力随浓度的变化率,用吉布斯公式 (Gibbs)

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) \text{ 求吸附量。}$$

吸附量与浓度之间的关系可以用 Langmuir 等温吸附方程式表示:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{kc}{1+kc} \quad (13-4)$$

Γ_{∞} 为饱和吸附量, k 为经验常数。将上式整理得:

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} c + \frac{1}{k\Gamma_{\infty}} \quad (13-5)$$

以 c/Γ 对 c 作图可得到一条直线,其斜率的倒数为 Γ_{∞} 。

如果以 N 代表 1 平方米表面层的分子数,则

$$N = \Gamma_{\infty} N_A \quad (13-6)$$

式中 N_A 为 Avogadro 常数,则每个分子的截面积 A_{∞} 为:

$$A_{\infty} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} N_A}$$

四 仪器和试剂

恒温槽装置;

滴液漏斗 (250mL) 1 个;

毛细管 (0.2~0.3mm) 1 支;

T 形管 1 个;

DP-AW 精密数字压力计 (或 U 型管压差计)

支管试管 ($\Phi 25 \times 20\text{cm}$)

烧杯 (250mL)

重蒸馏水

乙醇 (A. R.) ;

五 实验步骤

1. 仪器常数的测定:

- (1) 仔细洗净支管试管与毛细管, 连接装置。
- (2) 加入适量的重蒸馏水于支管试管中, 毛细管端面与液面相切。恒温 (250C) 20 分钟。
- (3) 打开滴液漏斗缓慢抽气, 使气泡从毛细管缓慢逸出, 调节逸出气泡每分钟 20 个左右。读出压差计最大高度差, 读 3 次, 取平均值。

2. 待测样品表面张力的测定: 配制七种乙醇水溶液, 配法是: 分别取无水乙醇 2.5 mL、5.0 mL、7.5 mL、10.0 mL、12.5 mL、15.0 mL、17.5 mL 加纯净水稀释至 50 mL, 其浓度由学生代公式计算。计算公式为:

$$c = \frac{\rho_{\text{乙醇}} \cdot V_{\text{乙醇}} / M_{\text{乙醇}}}{0.05} (\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})$$

(ρ 乙醇的单位以 g/cm^3 , V (cm^3) 乙醇直接以 2.5、5.0、7.5、……等数字代入), 也可使用阿贝折光仪测出折射率, 再查表, 间接得出浓度。

3. 用待测溶液洗净支管试管和毛细管后, 方法同 1, 装入待测样品, 测定气泡缓慢逸出时的最大压差。

六 数据记录与处理

1. 计算仪器常数并计算溶液的表面张力。
2. 以浓度 C 为横坐标, 以 σ 为纵坐标作图, 横坐标从 0 开始, 连成光滑曲线。
3. 在曲线上取若干点, 求其斜率。

$$m = \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$$

结果正确关键在于曲线光滑和切线的确定。画切线可采用镜面反射法 (图 20-4)。

4. 根据吉布斯方程求吸附量。

5. 表列出 c 、 Γ 、 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$ 、 c/Γ 的对应数据。

6. 以 c/Γ 对 c 作图, 从直线的斜率求出 Γ_{∞} , 并计算出乙醇分子的截面积 A_{∞} 。

数据记录参考格式: (计算时注意单位换算)

室内气压: kPa, 合 mmHg; ρ 无水乙醇 (配制时):

测定温度: $^{\circ}\text{C}$

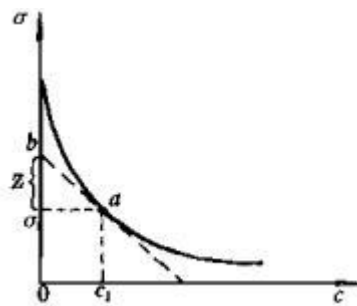


图 20-4 作图求 $\left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_T$ 示意

$V_{\text{乙醇}}$	$C_{\text{乙醇}}$	$\Delta h (\text{mmHg}_2\text{O})$				K	γ	Γ
mL	$\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$	1	2	3	平均	(N/m^2)	(N/m)	(mol/m^2)
无	0							

2.5								
5.0								
7.5								
10.0								
12.5								
15.0								
17.5								

七 实验注意事项

1. 清洗毛细管时，须注意不能有清洗液残留在毛细管内，可用洗耳球直接从毛细管顶部吹一下，再用待测溶液润一下毛细管，重复几次即可，否则气泡不能连续形成，而影响最大压差的测量。
2. 测定时毛细管端刚好和溶液面相切。
3. U型压力计应选用酒精或水压计。
4. 控制好滴液漏斗的放液速度，以利于读数的准确性。
5. 数字压力计等精密仪表不宜放置在潮湿的地方，应置于阴凉、通风、无腐蚀性气体的场所。
6. 为了保证数字压力计、恒温控制仪等精密仪表工作正常，没有专门检测设备的单位和个人，请勿打开机盖进行检修，更不允许调整和更换元件，否则将无法保证仪表测量的准确度。
7. 橡胶管与管路接口装置、玻璃仪器、数字压力计等相互连接时，接口与橡胶管一定要插牢，以不漏气为原则，保证实验系统的气密性。

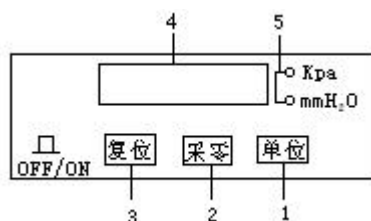
八 思考题

1. 表面张力为什么必须在恒温槽中进行测定，温度变化对表面张力有何影响，为什么，
2. 实验如用U型管压差计，工作液应选什么为宜？
3. 用最大气泡法测量表面张力时为什么要读最大压差？
4. 滴液漏斗的放液速度对本实验有何影响？

附录

DP-AW 精密数字压力计的使用方法

(一) 前面板示意图

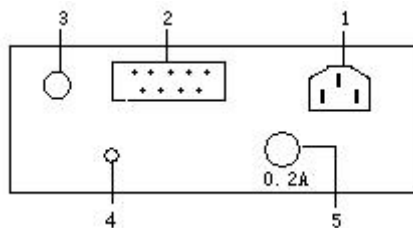


图一 前面板示意图

- ① 单位键：选择所需要的计量单位
- ② 采零键：扣除仪表的零压力值(即零点漂移)
- ③ 复位键：程序有误时重新启动 CPU
- ④ 数据显示屏：显示被测压力数据
- ⑤ 指示灯：显示不同计量单位的信号灯

“单位”键：接通电源，初始状态 Kpa 指示灯亮，LED 显示以法定计量单位 Kpa 为计量单位的压力值；按一下[单位]键，mmH₂O 指示灯亮，LED 显示以 mmH₂O 为计量单位的压力值。
(DP-AF 使用法定计量单位 Kpa 和 mmHg)

(二) 后面板示意图



图二 后面板示意图

- ① 电源插座：与市电~220V 相接
- ② 电脑串行口：与电脑主机后面板的 RS232 串行口连接
- ③ 压力接口：被测压力的引入接口
- ④ 压力调整：被测压力满量程调整
- ⑤ 保险丝：0.2A

(三) 操作步骤

- ①将数字压力计与压力源（正压或疏空）用橡胶管连接，接通电源，仪表显示初始状态。
- ②采零：泄压至零，使压力传感器通大气，按一下[采零]键，此时 LED 显示“0000”，以消除仪表系统的零点漂移。

注意：尽管仪表作了精细的零点补偿，但因传感器本身固有的漂移（如温漂、时漂）是无法处理的，因此，每次测试前都必须进行“采零”操作，以保证所测压力值的准确度。

- ③测试：仪表采零后接通被测量系统，进行加压（疏空）测试，此时仪表显示值即为被测系统的压力差值。

- ④关机：实验完毕，先将被测系统泄压后，再关掉电源开关。

实验十四 粘度法测高分子化合物的分子量

一 预习要求

1. 了解粘度法测定高聚物分子量的基本原理和公式。
2. 了解乌贝路德粘度计结构的特点。

二 实验目的

1. 了解粘度法测定高聚物分子量的基本原理和公式。
2. 测定聚丙烯酰胺或聚乙烯醇的粘均分子量。
3. 掌握用乌贝路德(Ubbelohde)粘度计测定粘度的方法。
4. 用计算机处理实验数据。

三 实验原理

分子量是表征化合物特性的基本参数之一。但高聚物分子量大小不一，参差不齐，一般在 $10^3 \sim 10^7$ 之间，所以通常所测高聚物的分子量是平均分子量。测定高聚物分子量的方法很多，对线型高聚物，各方法适用的范围如下：

端基分析	$<3 \times 10^4$
沸点升高，凝固点降低，等温蒸馏	$<3 \times 10^4$
渗透压	$10^4 \sim 10^6$
光散射	$10^4 \sim 10^7$
起离心沉降及扩散	$10^4 \sim 10^7$
粘度法	$10^4 \sim 10^7$

其中粘度法设备简单，操作方便，有相当好的实验精度，但粘度法不是测分子量的绝对方法，因为此法中所用的特性粘度与分子量的经验方程是要用其它方法来确定的，高聚物不同，溶剂不同，分子量范围不同，就要用不同的经验方程式。

高聚物在稀溶液中的粘度，主要反映了液体在流动时存在着内摩擦。在测高聚物溶液粘度求分子量时，常用到下面一些名词(见下表)。

名词与符号	物理意义
纯溶剂粘度 η_0	溶剂分子与溶剂分子间的内摩擦表现出来的粘度
溶液粘度 η	溶剂分子与溶剂分子之间、高分子与高分子之间和高分子与溶剂分子之间，三者内摩擦的综合表现
相对粘度 η_r	$\eta_r = \eta / \eta_0$ 溶液粘度对溶剂粘度的相对值
增比粘度 η_{sp}	$\eta_{sp} = (\eta - \eta_0) / \eta_0 = (\eta / \eta_0) - 1 = \eta_r - 1$ 高分子与高分子之间，纯溶剂与高分子之间的内摩擦效应
比浓粘度 η_{sp}/C	单位浓度下所显示出的粘度
特性粘度 $[\eta]$	$\lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = [\eta]$ 反映高分子与溶剂分子之间的内摩擦

如果高聚物分子的分子量愈大，则它与溶剂间的接触表面也愈大，摩擦就大，表现出的特性粘度也大。特性粘度和分子量之间的经验关系式为：

$$[\eta] = K \bar{M}^a \quad (14-1)$$

式中, M 为平均分子量; K 为比例常数; α 是与分子形状有关的经验参数。 K 和 α 值与温度、聚合物、溶剂性质及分子量大小有关。 K 值受温度的影响较明显, 而 α 值主要取决于高分子线团在某温度下, 某溶剂中舒展的程度, 其数值介于 0.5~1 之间。 K 与 α 的数值可通过其它绝对方法确定, 例如渗透压法、光散射法等, 从粘度法只能测定得 $[\eta]$ 。在无限稀释条件下

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{C} = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\ln \eta_r}{C} = [\eta] \quad (14-2)$$

因此我们获得 $[\eta]$ 的方法有二种: 一种是以 η_{sp}/C 对 C 作图, 外推到 $C \rightarrow 0$ 的截距值; 另一种是以 $\ln \eta_r/C$ 对 C 作图, 也外推到 $C \rightarrow 0$ 的截距值, 如图 22-1 所示, 两根线应会合于一点, 这也可校核实验的可靠性。一般这两根直线的方程表达式为下列形式:

$$\begin{aligned} \frac{\eta_{sp}}{C} &= [\eta] + K'[\eta]^2 C \\ \frac{\ln \eta_r}{C} &= [\eta] + \beta[\eta]^2 C \end{aligned} \quad (14-3)$$

测定粘度的方法主要有毛细管法、转筒法和落球法。在测定高聚物分子的特性粘度时, 以毛细管流出法的粘度计最为方便。若液体在毛细管粘度计中, 因重力作用流出时, 可通过泊肃叶 (Poiseuille) 公式计算粘度。

$$\frac{\eta}{\rho} = \frac{\pi h g r^4 t}{8 L V} - m \frac{V}{8 \pi L t} \quad (14-4)$$

式中, η 为液体的粘度, ρ 为液体的密度, L 为毛细管的长度, r 为毛细管的半径, t 为流出的时间, h 为流过毛细管液体的平均液柱高度, V 为流经毛细管的液体体积, m 为毛细管末端校正的参数 (一般在 $r/L \ll 1$ 时, 可以取 $m=1$)。

对于某一只指定的粘度计而言, (22-4) 式可以写成下式

$$\frac{\eta}{\rho} = A t - \frac{B}{t} \quad (14-5)$$

式中, $B \ll 1$, 当流出的时间 t 在 2min 左右 (大于 100s), 该项 (亦称动能校正项) 可以从略。又因通常测定是在稀溶液中进行 ($C < 1 \times 10^{-2} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 所以溶液的密度和溶剂的密度近似相等, 因此可将 η_r 写成:

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \quad (14-6)$$

式中, t 为溶液的流出时间, t_0 为纯溶剂的流出时间。所以通过溶剂和溶液在毛细管中的流出时间, 从 (22-6) 式求得 η_r , 再由图 22-1 求得 $[\eta]$ 。

四 仪器药品

恒温槽 1 套; 乌贝路德粘度计 1 只; 移液管 (10mL) 2 只, (5mL) 1 只;
停表 1 只; 洗耳球 1 只; 螺旋夹一只; 橡皮管 (约 5cm 长) 2 根。
聚乙烯醇; 正丁醇, 。

五 实验步骤

1. 聚乙烯醇的配制

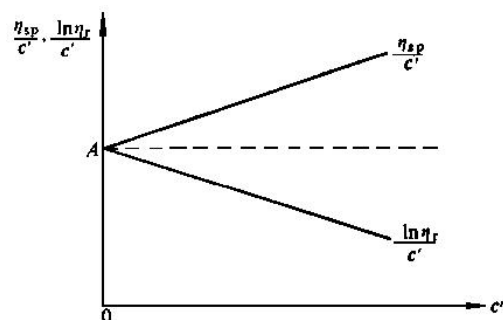


图 14-1 外推法求 $[\eta]$

用电子天平准确称取 0.6000g 聚乙烯醇并放入 100mL 烧杯中。然后加入约 60mL 蒸馏水，边加热边搅拌使聚乙烯醇完全溶解（加热温度控制在 95℃ 以下）。冷至室温后转移到 100mL 容量瓶中，加入 0.3mL 正丁醇中，加水定容至刻度。摇匀。溶液用洗净干燥的 3 号磨砂玻璃漏斗过滤，以除去溶液中固体杂质。

1. 溶剂的配制

有一清洁的 100mL 容量瓶中加入 0.30 mL 正丁醇，用蒸馏水冲至刻度、摇匀备用。

3. 清洗安装粘度计

本实验用的乌贝路德粘度计，又叫气承悬柱式粘度计。它的最大优点是可以在粘度计里逐渐稀释从而节省许多操作手续，其构造如图 14-2 所示。先用洗液或稀硝酸浸泡，再用自来水、蒸馏水分别冲洗几次，每次都要注意反复冲洗毛细管部分，洗好后烘干备用。在粘度计的 B 管和 C 管上都套上事先用稀碱液煮过，又用自来水、蒸馏水清洗的橡皮管，然后将其垂直放入恒温槽，使水面完全浸没 1 球。

4. 溶液流出时间的测定

调节恒温槽温度至实验测定温度。用移液管分别吸取已知浓度的聚乙烯醇溶液 10 mL，由 A 管注入粘度计中，在 C 管处用洗耳球打气，使溶液混合均匀，浓度记为 C_1 ，恒温 10min，进行测定。测定方法如下：将 C 管用夹子夹紧使之不透气，在 B 管用洗耳球将溶液从 4 球经 3 球、毛细管、2 球抽至 1 球 2/3 处，解去夹子，让 C 管通大气，此时 3 球内的溶液即回入 4 球，使毛细管以上的液体悬空。毛细管以上的液体下落，当液面流经 a 刻度时，立即按停表开始记时间，当液面降至 b 刻度时，再按停表，测得刻度 a、b 之间的液体流经毛细管所需时间。重复这一操作至少三次，它们间相差不大于 0.3s，取三次的平均值为 t_1 。

然后依次由 A 管用移液管加入 3 mL、3mL、3mL、3 mL 溶剂，将溶液稀释，使溶液浓度分别为 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 ，用同法测定每份溶液流经毛细管的时间 t_2 、 t_3 、 t_4 、 t_5 。应注意每次加入溶剂后，要充分混合均匀，并抽洗粘度计的 E 球和 G 球，使粘度计内溶液各处的浓度相等。

5. 溶剂流出时间的测定

用蒸馏水洗净粘度计，尤其要反复流洗粘度计的毛细管部分。用溶剂洗 1~2 次，然后由 A 管加入约 10mL 溶剂。用同法测定溶剂流出的时间 t_0 。

实验完毕后，粘度计一定要用蒸馏水洗干净。

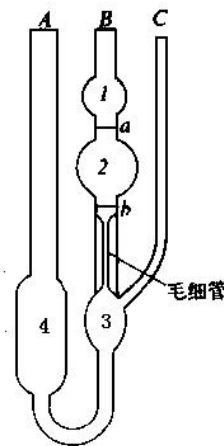


图 14-2 乌贝路德粘度计

六 实验注意事项

1. 粘度计必须洁净，高聚物溶液中若有絮状物不能将它移入粘度计中。
2. 本实验溶液的稀释是直接在粘度计中进行的，因此每加入一次溶剂进行稀释时必须混合均匀，并抽洗 E 球和 G 球。
3. 实验过程中恒温槽的温度要恒定，溶液每次稀释恒温后才能测量。
4. 粘度计要垂直放置，实验过程中不要振动粘度计，否则将影响实验结果的准确性。
5. 高聚物在溶剂中溶解比较缓慢，在配制溶液时一定要使其完全溶解，否则将影响溶液的起始浓度，而导致结果偏低。

七 数据记录及处理

1. 将所测的实验数据及计算结果填入下表中。

原始溶液浓度 C_0 _____ (g. mL⁻¹); 恒温温度 _____ °C

$C(\text{g} \cdot \text{mL}^{-1})$	t_1/s	t_2/s	t_3/s	$t_{\text{平均}}/s$	η_r	$\ln \eta_r$	η_{sp}	η_{sp}/C	$\ln \eta_r/C$
C_1									
C_2									
C_3									
C_4									
C_5									

2. 作 $\eta_{sp}/C-C$ 及 $\ln \eta_r/C-C$ 图，并外推到 $C \rightarrow 0$ 由截距求出 $[\eta]$ 。
3. 由公式(14-1)计算聚乙烯醇的粘均分子量 K ， a 值。聚乙烯醇的 K ， a 值

温度 ($^{\circ}\text{C}$)	$K (\text{mL/g})$	a
25	2.0×10^{-2}	0.76
30	6.66×10^{-2}	0.64

八 思考题

1. 乌贝路德粘度计中支管 C 有何作用？除去支管 C 是否可测定粘度？
2. 粘度计的毛管太粗或太细有什么缺点？
3. 为什么用 $[\eta]$ 来求算高聚物的分子量？它和纯溶剂粘度有无区别？

实验十五 电导法测定表面活性剂的临界胶束浓度

一、实验目的

1. 用电导法测定十二烷基硫酸钠的临界胶束浓度。
2. 了解表面活性剂的特性及胶束形成原理。
3. 掌握电导率仪的使用方法。

二、实验原理

具有明显“两亲”性质的分子，即含有亲油的足够长的(大于 10-12 个碳原子)烃基，又含有亲水的极性基团(通常是离子化的)，由这一类分子组成的物质称为表面活性剂，如肥皂和各种合成洗涤剂等，表面活性剂分子都是由极性部分和非极性部分组成的，若按离子的类型分类，可分为三大类：①阴离子型表面活性剂，如羧酸盐(肥皂)，烷基硫酸盐(十二烷基硫酸钠)，烷基磺酸盐(十二烷基苯磺酸钠)等；②阳离子型表面活性剂，主要是胺盐，如十二烷基二甲基叔胺和十二烷基二甲基氯化胺；③非离子型表面活性剂，如聚氧乙烯类。

表面活性剂进入水中，在低浓度时呈分子状态，并且三三两两地把亲油基团靠拢而分散在水中。当溶液浓度加大到一定程度时，许多表面活性物质的分子立刻结合成很大的集团，形成“胶束”。以胶束形式存在于水中的表面活性物质是比较稳定的。表面活性物质在水中形成胶束所需的最低浓度称为临界胶束浓度(critical micelle concentration)，简称 CMC。CMC 可看作是表面活性剂对溶液的表面活性的一种量度。因为 CMC 越小，则表示此种表面活性剂形成胶束所需浓度越低，达到表面饱和吸附的浓度越低。也就是说只要很少的表面活性剂就可起到润湿、乳化、加溶、起泡等作用。在 CMC 点上，由于溶液的结构改变导致其物理及化学性质(如表面张力，电导，渗透压，浊度，光学性质等)同浓度的关系曲线出现明显的转折，如图 15.1 所示。因此，通过测定溶液的某些物理化学性质的变化，可以测定 CMC。

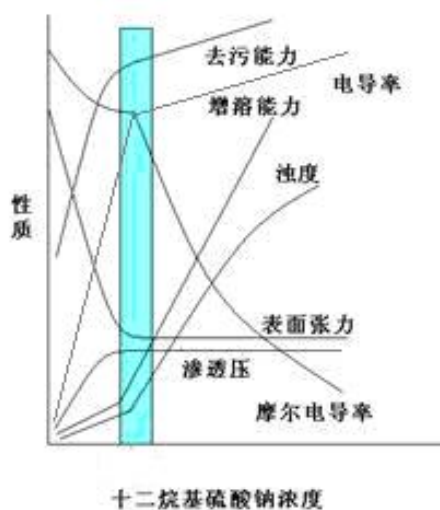


图 15.1 十二烷基硫酸钠水溶液的物理性质和浓度的关系

这个特征行为可用生成分子聚集体或胶束来说明,当表面活性剂溶于水后,不但定向地吸附在溶液表面,而且达到一定浓度时还会在溶液中发生定向排列而形成胶束。表面活性剂为了使自己成为溶液中的稳定分子,有可能采取的两种途径:一是把亲水基留在水中,亲油基伸向油相或空气;二是让表面活性剂的亲油基团相互靠在一起,以减少亲油基与水的接触面积。前者就是表面活性剂分子吸附在界面上,其结果是降低界面张力,形成定向排列的单分子膜,后者就形成了胶束。由于胶束的亲水基方向朝外,与水分子相互吸引,使表面活性剂能稳定溶于水。

随着表面活性剂在溶液中浓度的增长,球形胶束可能转变成棒形胶束,以至层状胶束,如图 15.1 所示。后者可用来制作液晶,它具有各向异性的性质。

本实验利用 DDS-307 型电导率仪测定不同浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导值(也可换算成摩尔电导率),并作电导值(或摩尔电导率)与浓度的关系图,从图中的转折点求得临界胶束浓度。

三、仪器和试剂

1.仪器

DDS-307 型电导率仪 1 台,容量瓶(50mL) 14 只,恒温水浴 1 套

2.试剂

十二烷基硫酸钠(分析纯),容量瓶(100mL)1 只,蒸馏水。

四、实验步骤

1.取十二烷基硫酸钠在 80℃烘干 3h,用蒸馏水准确配制 0.2 mol·L⁻¹ 十二烷基硫酸钠溶液 100ml,再分别稀释为 0.002, 0.004, 0.005,0.006, 0.007, 0.008, 0.009, 0.010, 0.011, 0.012, 0.014, 0.016, 0.018, 0.020mol·L⁻¹ 的十二烷基硫酸钠溶液各 50 mL。

2.打开恒温水浴调节温度至 25℃或其它合适温度,开通电导率仪。

3.用 DDS-307 型电导率仪从稀到浓分别测定上述各溶液的电导率。用后一个溶液荡洗前一个溶液的电导池及电导电极 3 次以上,各溶液测定时必须恒温 15min,每个溶液的电导率读数 3 次,取平均值。列表记录各溶液对应的电导率,换算成摩尔电导率。

4.实验结束后洗净电导池和电极,测量水的电导率,并将电导电极用蒸馏水浸泡。

五、数据记录与处理

实验记录

浓度 C	C ^{1/2}	κ (ms/cm)	Λ _m (S·m ² ·mol ⁻¹)
0.002			
0.004			

0.005			
0.006			
0.007			
0.008			
0.009			
0.010			
0.011			
0.012			
0.014			
0.016			
0.018			
0.020			

1. 计算各浓度的十二烷基硫酸钠水溶液的电导率和摩尔电导率。
2. 将数据列表，做 κ - c 图与 λ_m - $c^{1/2}$ 图，由曲线转折点确定临界胶束浓度 CMC 值。

六、注意事项

1. 电极不使用时应浸泡在蒸馏水中，用时用滤纸轻轻沾干水分，不可用纸擦拭电极上的铂黑（以免影响电导池常数）。
2. 配制溶液时，由于有泡沫，保证表面活性剂完全溶解，否则影响浓度的准确性。
3. CMC 浓度有一定的范围。

七、思考题

1. 若要知道所测得的临界胶束浓度是否准确，可用什么实验方法验证之？
2. 试说出电导法测定临界胶束浓度的原理。
3. 实验中影响临界胶束浓度的因素有哪些？

实验十六 络合物的磁化率测定

一、实验目的

1. 掌握古埃(Gouy)法测定磁化率的原理和方法。
2. 通过测定一些络合物的磁化率，求算未成对电子数和判断这些分子的配键类型。

二、实验原理

1. 磁化率

物质在外磁场作用下，物质会被磁化产生一附加磁场。物质的磁感应强度等于

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}' = \mu_0 \vec{H} + \vec{B}' \quad (16-1)$$

式中 B_0 为外磁场的磁感应强度； B' 为附加磁感应强度； H 为外磁场强度； μ_0 为真空磁导率，其数值等于 $4\pi \times 10^{-7} \text{N} / \text{A}^2$ 。

物质的磁化可用磁化强度 M 来描述， M 也是矢量，它与磁场强度成正比。

$$M = \chi H \quad (16-2)$$

式中 χ 为物质的体积磁化率。在化学上常用质量磁化率 χ_m 或摩尔磁化率 χ_M 来表示物质的磁性质。

$$\chi_m = \frac{\chi}{\rho} \quad (16-3)$$

$$\chi_M = M \cdot \chi_m = \frac{\chi M}{\rho} \quad (16-4)$$

式中 ρ 、 M 分别是物质的密度和摩尔质量。

2. 分子磁矩与磁化率

物质的磁性与组成物质的原子，离子或分子的微观结构有关，当原子、离子或分子的两个自旋状态电子数不相等，即有未成对电子时，物质就具有永久磁矩。由于热运动，永久磁矩的指向各个方向的机会相同，所以该磁矩的统计值等于零。在外磁场作用下，具有永久磁矩的原子，离子或分子除了其永久磁矩会顺着外磁场的方向排列。(其磁化方向与外磁场相同，磁化强度与外磁场强度成正比)，表观为顺磁性外，还由于它内部的电子轨道运动有感应的磁矩，其方向与外磁场相反，表观为逆磁性，此类物质的摩尔磁化率 χ_M 是摩尔顺磁化率 $\chi_{M\text{顺}}$ 和摩尔逆磁化率 $\chi_{M\text{逆}}$ 的和。

$$\chi_M = \chi_{M\text{顺}} + \chi_{M\text{逆}} \quad (16-5)$$

对于顺磁性物质， $\chi_{M\text{顺}} \gg |\chi_{M\text{逆}}|$ ，可作近似处理， $\chi_M = \chi_{M\text{顺}}$ 。对于逆磁性物质，则只有 $\chi_{M\text{逆}}$ ，所以它的 $\chi_M = \chi_{M\text{逆}}$ 。

第三种情况是物质被磁化的强度与外磁场强度不存在正比关系，而是随着外磁场强度的增加而剧烈增加，当外磁场消失后，它们的附加磁场，并不立即随之消失，这种物质称为铁磁性物质。

磁化率是物质的宏观性质，分子磁矩是物质的微观性质，用统计力学的方法可以得到

摩尔顺磁化率 $\chi_{\text{顺}}$ 和分子永久磁矩 μ_{m} 间的关系

$$\chi_{\text{顺}} = \frac{N_0 \mu_{\text{m}}^2 \mu_0}{3KT} = \frac{C}{T} \quad (16-6)$$

式中 N_0 为阿佛加德罗常数； K 为波尔兹曼常数； T 为绝对温度。

物质的摩尔顺磁磁化率与热力学温度成反比这一关系，称为居里定律，是居里首先在实验中发现， C 为居里常数。

物质的永久磁矩 μ_{m} 。与它所含有的未成对电子数 n 的关系为

$$\mu_{\text{m}} = \mu_{\text{B}} \sqrt{n(n+2)} \quad (16-7)$$

式中 μ_{B} 为玻尔磁子，其物理意义是单个自由电子自旋所产生的磁矩。

$$\mu_{\text{B}} = \frac{eh}{4\pi m_{\text{e}}} = 9.274 \times 10^{-24} \text{J/T} \quad (16-8)$$

式中 h 为普朗克常数； m_{e} 为电子质量。因此，只要实验测得 χ_{M} ，即可求出 μ_{m} ，算出未成对电子数。这对于研究某些原子或离子的电子组态，以及判断络合物分子的配键类型是很有意义的。

例如， Fe^{2+} 离子在自由离子状态下的外层电子结构为 $3d^6 4s^0 4p^0$ 。如以它作为中心离子与 6 个 H_2O 配位体形成 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 络离子，是电价络合物。其中 Fe^{2+} 离子仍然保持原自由离子状态下的电子层结构，此时 $n=4$ 。见图所示：



Fe^{2+} 在自由离子状态下的外层电子结构

如果 Fe^{2+} 离子与 6 个 CN^- 离子配位体形成 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 络离子，则是共价络合物。这时其中 Fe^{2+} 离子的外电子层结构发生变化， $n=0$ 。见图所示：



Fe^{2+} 外层电子结构的重排

显然，其中 6 个空轨道形成 d^2sp^3 的 6 个杂化轨道，它们能接受 6 个 CN^- 离子中的 6 对孤对电子，形成共价配键。

3. 磁化率的测定

古埃法测定磁化率装置如图 1 所示。将装有样品的圆柱形玻璃管悬挂在两磁极中间，使样品底部处于两磁极的中心。亦即磁场强度最强区域，样品的顶部则位于磁场强度最弱，甚至为零的区域。这样，样品就处于一不均匀的磁场中，设样品的截面积为 A ，样品管的长度方向为 dS 的体积， AdS 在非均匀磁场中所受到的作用力 dF 为

$$dF = \chi\mu_0 H A dS \frac{dH}{dS} \quad (16-9)$$

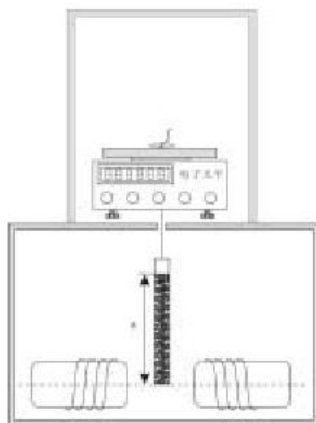


图 16.1 古埃磁天平示意图

式中 $\frac{dH}{dS}$ 为磁场强度梯度，对于顺磁性物质的作用力，指向场强度最大的方向，反磁性物质则指向场强度弱的方向，当不考虑样品周围介质(如空气，其磁化率很小)和 H_0 的影响时，整个样品所受的力为：

$$F = \int_{H=H}^{H_0=0} \chi\mu_0 A H dS \frac{dH}{dS} = \frac{1}{2} \chi\mu_0 H^2 A \quad (16-10)$$

当样品受到磁场作用力时，天平的另一臂加减砝码使之平衡，设 Δm 为施加磁场前后的质量差，则：

$$F = \frac{1}{2} \chi\mu_0 H^2 A = g\Delta m = g(\Delta m_{\text{空管+样品}} - \Delta m_{\text{空管}}) \quad (16-11)$$

由于 $\chi = \chi_m \cdot \rho$, $\rho = \frac{m}{h \cdot A}$ 代入(10)式整理得：

$$\chi_M = \frac{\alpha(\Delta m_{\text{空管+样品}} - \Delta m_{\text{空管}})h \cdot g \cdot M}{\mu_0 m H^2} \quad (16-12)$$

式中 h 为样品高度； m 为样品质量； M 为样品摩尔质量； ρ 为样品密度； μ_0 为真空磁导率。 $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} \text{ N/A}^2$ 。

磁场强度 H 可用“特斯拉计”测量，或用已知磁化率的标准物质进行间接测量。例如用莫尔盐 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ ，已知莫尔盐的 χ_m 与热力学温度 T 的关系式为：

$$\chi_M^B = \frac{9500}{T+1} \times 4\pi \times M \times 10^{-9} (\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (16-13)$$

三、仪器与试剂

1. 仪器

古埃磁天平；软质玻璃样品管。

2. 试剂

莫尔氏盐 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)； $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)。

四、实验步骤

1.将特斯拉计的探头放入磁铁的中心架上，套上保护套，按“采零”键使特斯拉计的数字显示为“000.0”。

2.除下保护套，把探头平面垂直置于磁场两极中心，打开电源，调节“励磁电流调节”旋钮，使电流增大至特斯拉计上显示约“300mT”，调节探头上下、左右位置，观察数字显示值，把探头位置调节至显示值为最大的位置，此乃探头最佳位置。用探头沿此位置的垂直线，测定离磁铁中心的高处 H_0 ，这也就是样品管内应装样品的高度。关闭电源前，应调节调压旋钮使特斯拉计数字显示为零。

3.用莫尔氏盐标定磁场强度。取一支清洁的干燥的空样品管悬挂在磁天平的挂钩上，使样品管正好与磁极中心线齐平，(样品管不可与磁极接触，并与探头有合适的距离。)准确称取空样品管质量($H=0$)时，得 $m_1(H_0)$ ；调节旋钮，使特斯拉计数显为“300mT”(H_1)，迅速称量，得 $m_1(H_1)$ ，逐渐增大电流，使特斯拉计数显为“350mT”(H_2)，称量得 $m_1(H_2)$ ，然后略微增大电流，接着退至(350mT) H_2 ，称量得 $m_2(H_2)$ ，将电流降至数显为“300mT”(H_1)时，再称量得 $m_2(H_1)$ ，再缓慢降至数显为“000.0mT”(H_0)，又称取空管质量得 $m_2(H_0)$ 。这样调节电流由小到大，再由大到小的测定方法是为了抵消实验时磁场剩磁现象的影响。

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_1) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_1) + \Delta m_2(H_1)] \quad (16-14)$$

$$\Delta m_{\text{空管}}(H_2) = \frac{1}{2} [\Delta m_1(H_2) + \Delta m_2(H_2)] \quad (16-15)$$

式中 $\Delta m_1(H_1) = m_1(H_1) - m_1(H_0) ;$

$$\Delta m_2(H_1) = m_2(H_1) - m_2(H_0) ;$$

$$\Delta m_1(H_2) = m_1(H_2) - m_1(H_0) ;$$

$$\Delta m_2(H_2) = m_2(H_2) - m_2(H_0) 。$$

4.取下样品管用小漏斗装入事先研细并干燥过的莫尔氏盐，并不断让样品管底部在软垫上轻轻碰击，使样品均匀填实，直至所要求的高度，(用尺准确测量)，按前述方法将装有莫尔氏盐的样品管置于磁天平上称量，重复称空管时的路程，得 $m_{1 \text{ 空管+样品}}(H_0)$ ， $m_{1 \text{ 空管+样品}}(H_1)$ ， $m_{1 \text{ 空管+样品}}(H_2)$ ， $m_{2 \text{ 空管+样品}}(H_2)$ ， $m_{2 \text{ 空管+样品}}(H_1)$ ， $m_{2 \text{ 空管+样品}}(H_0)$ ，求出 $\Delta m_{\text{空管+样品}}(H_1)$ 和 $\Delta m_{\text{空管+样品}}(H_2)$ 。

5.同一样品管中，同法分别测定 $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 的 $\Delta m_{\text{空管+样品}}(H_1)$ 和 $\Delta m_{\text{空管+样品}}(H_2)$ 。

6.测定后的样品均要倒回试剂瓶，可重复使用。

五、数据记录与处理

名称	$m_1(H_0)$ /g	$m_1(H_1)$ /g	$m_1(H_2)$ /g	$m_2(H_2)$ /g	$m_2(H_1)$ /g	$m_2(H_0)$ /g
M(空瓶)						
M(瓶+莫尔氏盐)						
M(瓶+						

$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)						
---	--	--	--	--	--	--

名称	$\Delta m_1(H_1) / \text{g}$	$\Delta m_2(H_1) / \text{g}$	$\Delta m_1(H_2) / \text{g}$	$\Delta m_2(H_2) / \text{g}$	$\Delta m(H_1) / \text{g}$	$\Delta m(H_2) / \text{g}$
空瓶						
莫尔氏盐						
$\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$						

六、思考题

1. 简述用古埃磁天平法测定磁化率的基本原理。
2. 在不同的励磁电流下测定的样品摩尔磁化率是否相同？为什么？
3. 从摩尔磁化率如何计算分子内未成对电子数及判断其配键类型？

实验十七 溶液法测定极性分子的偶极矩

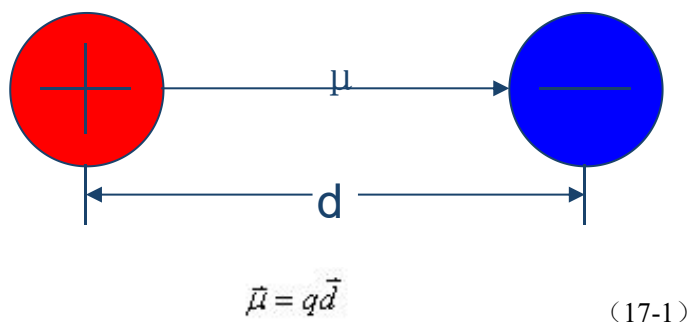
一、实验目的

- 1.了解偶极矩与分子电性质的关系；
- 2.掌握溶液法测定偶极矩的实验技术；
- 3.用溶液法测定正丁醇的偶极矩。

二、实验原理

1.偶极矩与极化度

1912 年德拜 (Debye) 提出“偶极矩” μ 的概念来度量分子极性的大小, 如图 15-1 所示, 两个大小相等方向相反的电荷体系的偶极矩定义为:



式中 q 为正、负电荷中心所带的电荷量; d 为正、负电荷中心间的距离; μ 是一个矢量, 其方向规定为从正到负, 数量级为 $10^{-30}\text{C}\cdot\text{m}$ 。

极性分子具有永久偶极矩, 在没有外电场存在时, 其偶极矩的统计值为零。若将极性分子置于均匀的电场中, 则偶极矩在电场的作用下会趋向电场方向排列。这是我们称这些分子被极化了, 极化的程度可用摩尔转向极化度 ($P_{\text{转向}}$) 来衡量。

$$P_{\text{转向}} = \frac{4}{3} \pi N \frac{\mu^2}{3kT} = \frac{4}{9} \pi N \frac{\mu^2}{kT} \quad (17-2)$$

当处于频率小于 10^{10}s^{-1} 的低频电场或静电场中, 极性分子所产生的摩尔极化度 P 是摩尔定向极化度、摩尔电子诱导极化度和摩尔原子诱导极化度的总和:

$$P = P_{\text{定向}} + P_{\text{诱导}} = P_{\text{定向}} + P_{\text{电子}} + P_{\text{原子}} \quad (17-3)$$

当频率增加到 $10^{12} \sim 10^{14}\text{s}^{-1}$ 的中频(红外频率)时, 此时极性分子的摩尔极化度等于摩尔诱导极化度 $P_{\text{诱导}}$ 。当交变电场的频率进一步增加到大于 10^{15}s^{-1} 的高频(可见光和紫外频率)

时, 极性分子的摩尔极化度等于电子极化度 $P_{\text{电子}}$ 。因此, 原则上只要在低频电场下测得极性分子的摩尔极化度 P , 在红外频率下测得极性分子的摩尔诱导极化度 $P_{\text{诱导}}$, 两者相减得到极性分子摩尔转向极化度 $P_{\text{转向}}$, 然后代入(2)式就可算出极性分子的永久偶极矩来。

2. 极化度的测定

无限稀时, 溶质的摩尔极化度 P_2^∞ 的公式为:

$$P = P_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} P_2 = \frac{3\alpha\epsilon_1}{(\epsilon_1 + 2)^2} \cdot \frac{M_1}{\rho_1} + \frac{\epsilon_1 - 1}{\epsilon_1 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} \quad (17-4)$$

式中, ϵ_1 、 ρ_1 、 M_1 分别是溶剂的介电常数、密度和摩尔质量; M_2 、 x_2 为溶质的摩尔质量和摩尔分数; α 和 β 为常数, 可通过稀溶液的近似公式求得:

$$\epsilon_{\text{溶}} = \epsilon_1(1 + \alpha x_2) \quad (17-5)$$

$$\rho_{\text{溶}} = \rho_1(1 + \beta x_2) \quad (17-6)$$

式中, $\epsilon_{\text{溶}}$ 和 $\rho_{\text{溶}}$ 分别是溶液的介电常数和密度; x_2 是溶质的摩尔分数。

无限稀释时, 溶质的摩尔折射度 R_2^∞ 的公式为:

$$P_{\text{电子}} = R_2^\infty = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \cdot \frac{M_2 - \beta M_1}{\rho_1} + \frac{6n_1^2 M_1 \gamma}{(n_1^2 + 2)^2 \rho_1} \quad (17-7)$$

式中, n_1 为溶剂的折射率; γ 为常数, 可由稀溶液的近似公式求得:

$$n_{\text{溶}} = n_1(1 + \gamma x_2) \quad (17-8)$$

式中, $n_{\text{溶}}$ 是溶液的折射率。

3. 偶极矩的测定

考虑到原子极化度通常只有电子极化度的 5%~15%, 而且 $P_{\text{转向}}$ 又比 $P_{\text{电子}}$ 大得多, 故常常忽视原子极化度。

$$P_{\text{转向}} = P_2^\infty - R_2^\infty = \frac{4}{9} \pi L \frac{\mu^2}{kT} \quad (17-9)$$

分子的永久偶极矩可用下面简化式计算:

$$\mu = 0.04274 \times 10^{-30} \sqrt{(P_2^\infty - R_2^\infty)TC \cdot m} \quad (17-10)$$

4. 介电常数的测定

介电常数是通过测量电容计算得到的。本实验采用电桥法测量电容。测量物质的介电常数 ϵ 与电容的关系为:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{溶}}}{\epsilon_0} = \frac{C_{\text{溶}}}{C_0} \quad (17-11)$$

式中 C_0 、 ϵ_0 分别为真空时的电容和电容率; $C_{\text{溶}}$ 、 $\epsilon_{\text{溶}}$ 分别为充满某物质时的电容和电容率。

当将电容池插在小电容测量仪的插孔上呈现的电容 $C_{\text{溶}}$ 可看作电容池两电极间的电容 C_c 和整个测试系统中的分布电容 C_d 并联所构成, 即 $C_{\text{溶}} = C_c + C_d$ 。 C_d 对同一台仪器而言是一个恒定值, 称为仪器的本底值, 需先求出仪器的 C_d , 并在各次测量中予以扣除。

用空气与一已知介电常数 $\epsilon_{\text{标}}$ 的标准物质分别测得电容 $C'_{\text{空}}$, $C'_{\text{标}}$

$$C'_{\text{空}} = C_{\text{空}} + C_d = C_0 + C_d \quad C'_{\text{标}} = C_{\text{标}} + C_d$$

则通过上两式可求得 $C_0 = (C'_{\text{标}} - C'_{\text{空}}) / (\epsilon_{\text{标}} - 1)$ $C_d = C'_{\text{空}} - C_0 = C'_{\text{空}} - (C'_{\text{标}} - C'_{\text{空}}) / (\epsilon_{\text{标}} - 1)$

$$\text{即} \quad \epsilon_{\text{溶}} = C_{\text{溶}} / C_0 = (C'_{\text{溶}} - C_d) / C_0$$

三、仪器与试剂

1. 仪器

阿贝折光仪；比重管；PCM-II 型精密电容测量仪；电容池；电子天平；电吹风；50ml 容量瓶

2. 试剂

正丁醇（分析纯）；环己烷（分析纯）；蒸馏水

四、实验步骤

1. 溶液的配制

配制 4 种正丁醇的摩尔分数分别是 0.05、0.10、0.15、0.20 的正丁醇-环己烷溶液。操作时应注意防止溶质和溶剂的挥发以及吸收极性较大的水气，为此溶液配好后应迅速盖好瓶盖，并置于干燥箱中。

2. 折光率的测定

在恒温 ($25 \pm 0.1^\circ\text{C}$) 条件下用阿贝折光仪测定环己烷和各配制溶液的折光率。测定时注意各样品需加样三次，每次读取一个数据，取平均值。

3. 介电常数的测定

(1) 先接好介电常数测量仪的配套电源线，打开电源开关，预热 5 分钟；用配套测试线将数字电常数测量仪与电容池连接起来；待显示稳定后，按下“采零”键，以清除仪表系统零位漂移，屏幕显示“00.00”。

(2) 电容 C_0 和 C_d 的测定：本实验采用环己烷为标准物质，其介电常数的温度公式为：

$$\epsilon_{\text{标}} = 2.203 - 0.0016(t - 20)$$

式中 t 为实验室温度 ($^\circ\text{C}$)。用电吹风将电容池加样孔吹干，旋紧盖子，将电容池与介电常数测量仪接通。读取介电常数测量仪上的数据。重复三次，取平均值。用移液管取 1ml 纯环己烷加入电容池的加样孔中，盖紧盖子，同上方法测量。倒去液体，吹干，重新装样，用以上方法再测量两次，取三次测量平均值。

(3) 溶液电容的测量：测定方法与环己烷的测量方法相同。每个溶液均应重复测定三次，三次数据差值应小于 0.05pF，所测电容读数与平均值，减去 C_d ，即为溶液的电容 $C_{\text{溶}}$ 。由于溶液易挥发而造成浓度改变，故加样时动作要迅速，加样后迅速盖紧盖子。

4. 溶液密度的测定

取干净的比重管称重 m_0 ，然后用针筒注入已恒温的蒸馏水，定容，称重，记为 m_1 。清

洗并吹干。同上，测量各溶液，记为 m_2 。则环己烷和各溶液的密度为：

$$\rho_{\text{溶}} = (m_2 - m_0) / (m_1 - m_0) * \rho_{\text{水}}, \quad \rho_{\text{水}} \text{查附表}$$

五、数据记录和处理

1. 溶液的配制

x_2	正丁醇/ml	环己烷/ml
0.05		
0.10		
0.15		
0.20		

2. 折光率的测定

n	环己烷	x_2			
		0.05	0.10	0.15	0.20
第 1 次					
第 2 次					
第 3 次					
n 平均					

作 $n_{\text{溶}}-x_2$ 图，由直线斜率计算 γ 值。

3. 介电常数的测定

C/pF	空气	环己烷	x_2			
			0.05	0.10	0.15	0.20
第 1 次						
第 2 次						
第 3 次						
C 平均						

作 $\epsilon_{\text{溶}}-x_2$ 图，由直线斜率求算 α 值。

4. 溶液密度的测定

$m_0 =$ $m_1 =$ $m_2(\text{环己烷}) =$
 $m_2(0.05) =$ $m_2(0.10) =$ $m_2(0.15) =$ $m_2(0.20) =$
 $\rho(\text{环己烷}) =$
 $\rho(0.05) =$ $\rho(0.10) =$ $\rho(0.15) =$ $\rho(0.20) =$

作 $\rho-x_2$ 图，由直线斜率算 β 值。

5. 求 P_2^∞ 、 R_2^∞

6. 求正丁醇的偶极矩 μ

六、思考题

1. 本实验误差的主要来源，如何改进？
2. 本实验中，为什么要将被测的极性物质溶于非极性的溶剂中配成稀溶液？

附表 纯水密表(kg/m³)

t(°C)	0.0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	0.9
0	999.840	999.846	999.853	999.859	999.865	999.871	999.877	999.883	999.888	999.893
1	999.898	999.904	999.908	999.913	999.917	999.921	999.925	999.929	999.933	999.937
2	999.940	999.943	999.946	999.949	999.952	999.954	999.956	999.959	999.961	999.962
3	999.964	999.966	999.967	999.968	999.969	999.970	999.971	999.971	999.972	999.972
4	999.972	999.972	999.972	999.971	999.971	999.970	999.969	999.968	999.967	999.965
5	999.964	999.962	999.960	999.958	999.956	999.954	999.951	999.949	999.946	999.943
6	999.940	999.937	999.934	999.930	999.926	999.923	999.919	999.915	999.910	999.906
7	999.901	999.897	999.892	999.887	999.882	999.877	999.871	999.866	999.880	999.854
8	999.848	999.842	999.836	999.829	999.823	999.816	999.809	999.802	999.795	999.788
9	999.781	999.773	999.765	999.758	999.750	999.742	999.734	999.725	999.717	999.708
10	999.699	999.691	999.682	999.672	999.663	999.654	999.644	999.634	999.625	999.615
11	999.605	999.595	999.584	999.574	999.563	999.553	999.542	999.531	999.520	999.508
12	999.497	999.486	999.474	999.462	999.450	999.439	999.426	999.414	999.402	999.389
13	999.377	999.384	999.351	999.338	999.325	999.312	999.299	999.285	999.271	999.258
14	999.244	999.230	999.216	999.202	999.187	999.173	999.158	999.144	999.129	999.114
15	999.099	999.084	999.069	999.053	999.038	999.022	999.006	998.991	998.975	998.959
16	998.943	998.926	998.910	998.893	998.876	998.860	998.843	998.826	998.809	998.792
17	998.774	998.757	998.739	998.722	998.704	998.686	998.668	998.650	998.632	998.613
18	998.595	998.576	998.557	998.539	998.520	998.501	998.482	998.463	998.443	998.424
19	998.404	998.385	998.365	998.345	998.325	998.305	998.285	998.265	998.244	998.224
20	998.203	998.182	998.162	998.141	998.120	998.099	998.077	998.056	998.035	998.013
21	997.991	997.970	997.948	997.926	997.904	997.882	997.859	997.837	997.815	997.792
22	997.769	997.747	997.724	997.701	997.678	997.655	997.631	997.608	997.584	997.561
23	997.537	997.513	997.490	997.466	997.442	997.417	997.393	997.396	997.344	997.320
24	997.295	997.270	997.246	997.221	997.195	997.170	997.145	997.120	997.094	997.069
25	997.043	997.018	996.992	996.966	996.940	996.914	996.888	996.861	996.835	996.809
26	996.782	996.755	996.729	996.702	996.675	996.648	996.621	996.594	996.566	996.539

III 基础知识与技术

第一章 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 101325Pa 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它温度。

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。

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

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。氢、氦、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 273.16K”。水的三相点热力学温度为 273.16K。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 1-1-1。

表 1-1-1 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
He	VP	3~5	Ga*	MP	302.9146
e-H ₂	TP	13.8033	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	24.5561	Al*	FP	933.473
O ₂	TP	54.3358	Ag	FP	1234.94
Ar	TP	83.8058	Au	FP	1337.33
Hg	TP	234.3156	Cu*	FP	1357.77
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。

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 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

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 1-1-2。

表 1-1-2 四个温区的划分及相应的标准温度计

温度范围	13.81 K~273.15K	273.1 K~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。

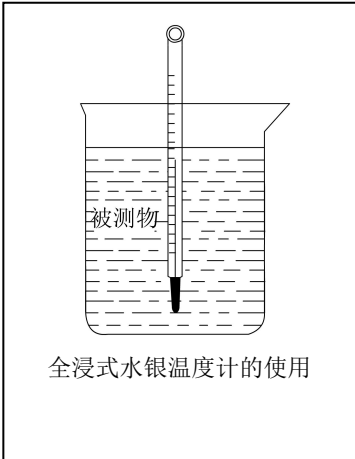
一、水银温度计

水银温度计是实验室常用的温度计。它的结构简单，价格低廉，具有较高的精确度，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 238.15K 到 633.15K(水银的熔点为 234.45K，沸点为 629.85K)，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 1073.15K。常用的水银温度计刻度间隔有：2K、1K、0.5K、0.2K、0.1K 等，与温度计的量程范围有关，可根据测定精度选用。

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℃或 0.5℃。
- (2) 供量热学使用有 9℃～15℃、12℃～18℃、15℃～21℃、18℃～24℃、20℃～30℃等，每分度 0.01℃。
- (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℃～220℃，共有 23 只。每支温度范围 10℃，每分度 0.1℃，另外有－40℃～400℃，每隔 50℃1 只，每分度 0.1℃。

2. 使用时应注意以下几点：



全浸式水银温度计的使用

(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体系的温度，将对应值一一记录，做出校正曲线。

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°C 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。

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

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

式中： $\Delta t = t_{\text{实}} - t_{\text{测}}$ 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 $kn \ll 1$ ，所以 $\Delta t \approx kn(t_{\text{测}} - t_{\text{环}})$

二、贝克曼(Beckmann)温度计

● 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°C ，用放大镜可以读准到 0.002°C ，测量精度较高；还有一种最小刻度为 0.002°C ，可以估计读准到 0.0004°C 。一般只有 5°C 量程， 0.002°C 刻度的贝克曼温度计量程只有 1°C 。为了使用于不同用途，其刻度方式有两种：一种是 0°C 刻在下端，另一种是 0°C 刻在上端。

● 其结构(见图 1-1-3)与普通温度计不同，在它的毛细管 2 上端，加装了一个水银贮管 4，用来调节水银球 1 中的水银量。因此虽然量程只有 5°C ，却可以在不同范围内使用。一般可以在 $-6^{\circ}\text{C} \sim 120^{\circ}\text{C}$ 使用。

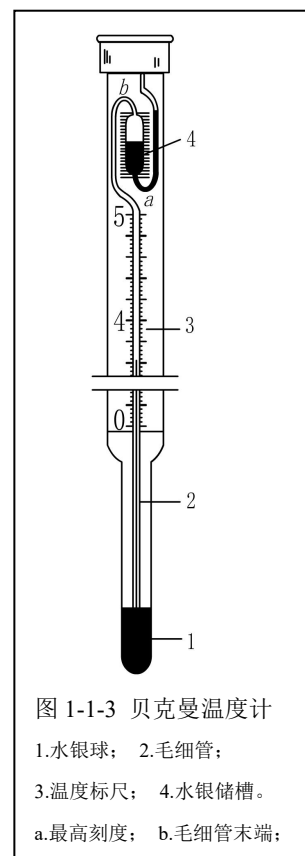
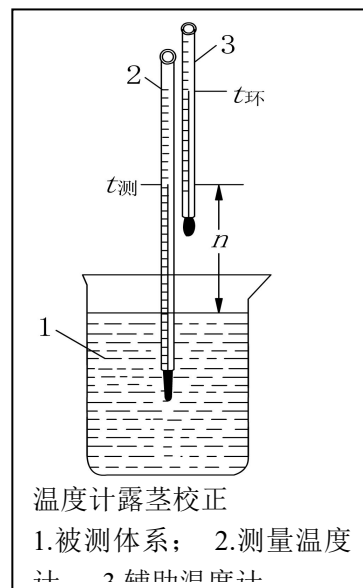
● 由于水银球 1 中的水银量是可变的，因此水银柱的刻度值不是温度的绝对值，只是在量程范围内的温度变化值。

2. 使用方法

首先根据实验的要求确定选用哪一类型的贝克曼温度计。使用时需经过以下步骤：

(1) 测定贝克曼温度计的 R 值

贝克曼温度计最上部刻度处 a 到毛细管末端 b 处所相当的温度值称为 R 值。将贝克曼温度计与一支普通温度计(最小刻度 0.1°C)同时插入盛水或其它液体的烧杯中加热，贝克曼温度计的水银柱就会上升，由普通温度计读出从 a 到 b 段相当的温度值，称为 R 值。一般取几次测量值的平均值。



(2) 水银球 1 中水银量的调节

在使用贝克曼温度计时, 首先应当将它插入一杯与待测体系温度相同的水中, 达到热平衡以后, 如果毛细管内水银面在所要求的合适刻度附近, 说明水银球 1 中的水银量合适, 不必进行调节。否则, 就应当调节水银球中的水银量。若球内水银过多, 毛细管水银量超过 b 点, 就应当左手握贝克曼温度计中部, 将温度计倒置, 右手轻击左手手腕, 使水银贮管 4 内水银与 b 点处水银相连接, 再将温度计轻轻倒转放置在温度为 t' 的水中, 平衡后用左手握住温度计的顶部, 迅速取出, 离开水面和实验台, 立即用右手轻击左手手腕, 使水银贮管 4 内水银在 b 点处断开。此步骤要特别小心, 切勿使温度计与硬物碰撞, 以免损坏温度计。温度 t' 的选择可以按照下式计算:

$$t' = t + R + (5 - x)$$

式中: t 为实验温度, x 为 t 度时贝克曼温度计的设定读数。

若水银球 1 中的水银量过少时, 左手握住贝克曼温度计中部, 将温度计倒置, 右手轻击左手手腕, 水银就会在毛细管中向下流动, 待水银贮管 4 内水银与 b 点处水银相接后, 再按上述方法调节。

调节后, 将贝克曼温度计放在实验温度 $t^{\circ}\text{C}$ 的水中, 观察温度计水银柱是否在所要求的刻度 x 附近, 如相差太大, 再重新调节。

3. 注意事项

● 贝克曼温度计由薄玻璃组成, 易被损坏, 一般只能放置三处: 安装在使用仪器上; 放在温度计盒内; 握在手中。不准随意放置在其它地方。

● 调节时, 应当注意防止骤冷或骤热, 还应避免重击。

● 已经调节好的温度计, 注意不要使毛细管中水银再与 4 管中水银相连接。

● 使用夹子固定温度计时, 必须垫有橡胶垫, 不能用铁夹直接夹温度计。

三、热电阻温度计

大多数金属导体的电阻值都随着它自身温度的变化而变化, 并具有正的温度系数。一般是当温度每升高 1°C 时, 电阻值要增加 $0.4\% \sim 0.6\%$ 。半导体材料则具有负温度系数, 其值为 (以 20°C 为参考点) 温度每升高 1°C 时, 电阻值要降低 $2\% \sim 6\%$ 。利用其电阻的温度函数关系, 把它们当作一种 “温度 $\rightarrow$ 电阻” 的传感器, 作为测量温度的敏感元件, 并统称之为电阻温度计。

1. 电阻丝式电阻温度计

电阻温度计广泛地应用于中、低温度 ($-200^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$) 范围的温度测量。随着科学技术的发展, 电阻温度计的应用已扩展到 $1\text{K} \sim 5\text{K}$ 的超低温领域。同时, 研究证明, 在高温 ($1000^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$) 范围内, 电阻温度计也表现了足够好的特性。

电阻丝式热电阻温度计比起其他类型的温度计有许多优点。它的性能最为稳定, 测量范围较宽而且精确度高, 尤其铂电阻性能非常稳定, 可以提得纯, 因此, 在 1968 年国际温标 (IPTS-68) 中规定在 -259.34°C (13.81K) $\sim 630.74^{\circ}\text{C}$ 温度范围内以铂电阻温度计作为标准仪器。它对低温的测量更为精确。与热电偶不同, 它不需要设置温度参考点, 这使它在航空工业及一些工业设备中得到广泛的应用, 其缺点是需要给桥路加辅助电源, 尤其是热电阻温度计的热容量较大, 因而热惯性较大, 限制了它在动态测量中的应用, 但是目前已研制出小型箔式的铂电阻, 动态性能明显改善, 同时也降低了成本。为避免工作电流的热效应, 流过热电阻的电流应尽量小 (一般应小于 5mA)。

材料选择基本要求:

- 在使用温度范围内, 物理化学稳定性好;
- 电阻温度系数要尽量大, 即要求有较高的灵敏度;
- 电阻率要尽量大, 以便在同样灵敏度的情况下, 尺寸应尽可能小;

- 电阻与温度之间的函数关系尽可能是线性的；
- 材料容易提纯，复制性要好；
- 价格便宜。

按照上述要求，比较适用的材料为：铂、铜、铁和镍。

铂是一种金属，由于其物理化学性质非常稳定，又可提得很纯，因此，被公认为目前最好的制造热电阻材料。铂电阻在国际实用温标中取其在 13.81℃~630.74℃范围内的复现温标。除此而外，铂也用来做成标准热电阻及工业用热电阻。是我们实验室最常用温度传感器。

铜丝可用来制成-50℃~150℃范围内的工业电阻温度计，其特点为：价格便宜，易于提纯因而复制性好。在上述温度范围内线性度极好。其电阻温度系数 α 较铂为高，但电阻率较铂小。缺点是易于氧化，只能用于 150℃以下的较低温度，而体积也较大。所以一般只可用于对敏感元件尺寸要求不高之处。

铁和镍这两种金属的电阻温度系数较高。电阻率也较大，因此，可以制成体积较小而灵敏度高的热电阻。但它们容易氧化，化学稳定性差，不易提纯，复制性差，非线性较大。

图 1-1-4 中示出一个典型的电阻温度计的电桥线路。这里热电阻 R_t 作为一个臂接入测量电桥。 R_{ref} 与 R_{FS} 为锰铜电阻分别代表电阻温度计之起始温度(如取为 0℃)及满度温度(如取为 100℃)时的电阻值。首先，将开关 K 接在位置“1”上，调整调零电位器 R_0 使仪表 G 指示为零。然后将开关接在位置“3”上，调整满度电位器 R_F 使仪表 G 满度偏转，如显示 100.0℃。再把开关接在测量位置“2”上，即可进行温度测量。

2. 半导体热敏电阻温度计

半导体热敏电阻有很高的负电阻温度系数，其灵敏度较之上述的电阻丝式热电阻高得多。尤其是体积可以做得很小，故动态特性很好，特别适于在-100℃~300℃之间测温。它在自动控制及电子线路的补偿电路中都有广泛的应用。图 1-1-5 是珠形热敏电阻器示意图。

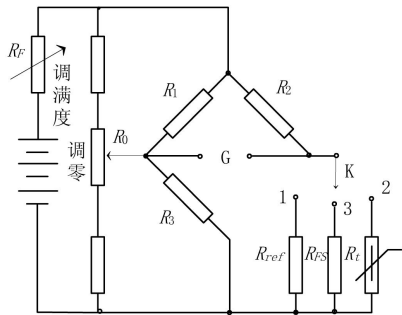


图 1-1-4 典型的电阻温度计的电桥线路

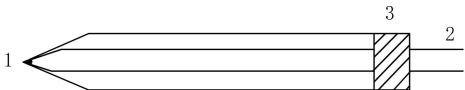


图 1-1-5 珠形热敏电阻器示意图
1.用热敏材料作的热敏元； 2.引线； 3.壳体

制造热敏电阻的材料，为各种金属氧化物的混合物，如采用锰、镍、钴、铜或铁的氧化物，按一定比例混合后压制而成。其形状是多样的。有球状、圆片状、圆筒状等等。

热敏电阻是非线性电阻，它的非线性特性表现在其电阻值与温度间呈指数关系和电流随电压变化不服从欧姆定律。负温度系数热敏电阻的温度系数一般为-2%~-6%/℃。缓变型正温度系数热敏电阻的温度系数为 1%~10%/℃。热敏电阻的 V-A 特性在电流小时近似线性。

随着生产工艺不断改进，我国热敏电阻线性度，稳定性，一致性都达到一定水平。有的厂家已经能够大量生产线性度、长期稳定性都优于±3%的热敏电阻，这就使得元件小型，廉价和快速测温成为可能。

半导体热敏电阻的测温电路，一般也是桥路。其具体电路和上图所示的热电阻测温电路是相同的，一般半导体点温计就是采用这种测量电路。

四、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-康钢); E 分度号(镍铬-康钢); J 分度号(铁-康钢); 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:

- 测温点小, 准确度高, 反应速度快;
- 品种规格多, 测温范围广, 在 $-270^{\circ}\text{C} \sim 2800^{\circ}\text{C}$ 范围内有相应产品可供选用;
- 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 1-1-6 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。

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, 结果高温端因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 $U_T - U_{T_0}$, 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 $U_A - U_B$, 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 $E_{AB}(T, T_0)$ 有四部分组成。

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

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 断的接触电势 $E_{AB}(T)$ 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

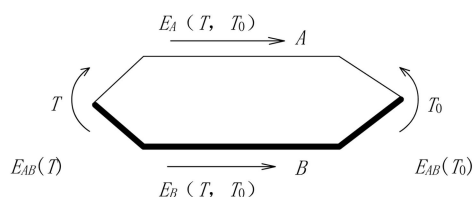


图 1-1-6 热电偶回路热电势分布

将 A, B 构成的热电偶的 T_0 端端断开, 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发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, 也不必担心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(AB)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。这是因为铂易得到纯态, 物理化学性能稳定, 熔点极高。由于采用了参考电极大大地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两种材料配成热电偶的热电势。

3. 热电偶电极材料

- 为了保证在工程技术中应用可靠, 并且足够精确度, 对热电偶电极材料有以下要求:
- 在测温范围内, 热电性质稳定, 不随时间变化;
- 在测温范围内, 电极材料要有足够的物理化学稳定性, 不易氧化或腐蚀;
- 电阻温度系数要小, 导电率要高;
- 它们组成的热电偶, 在测温中产生的电势要大, 并希望这个热电势与温度成单值的线性或接近线性关系;

- 材料复制性好, 可制成标准分度, 机械强度高, 制造工艺简单, 价格便宜。

最后还应强调一点, 热电偶的热电特性仅决定于选用的热电极材料的特性, 而与热极的直径、长度无关。

4. 热电偶的结构和制备

在制备热电偶时, 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, 机械强度, 热电偶的电阻值而定。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。

热电偶接点常见的结构形式如图 1-1-7 所示。

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 圈~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以用电弧、乙炔焰、氢气吹管的火焰来焊接。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, 以内装石磨粉的铜杯为一极, 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, 插入石磨粉中(不要接触铜杯), 通电后, 使接点处发生熔融, 成一光滑圆珠即成。

5. 热电偶的校正、使用

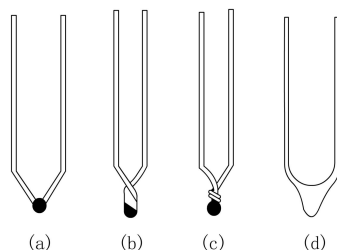


图 1-1-7 热电偶接点常见的结构图

(a)直径一般为 0.5mm ; (b)直径一般为 1.5mm~3mm;

(c)直径一般为 3mm~3.5mm; (d)直径大于 3.5mm 才使用

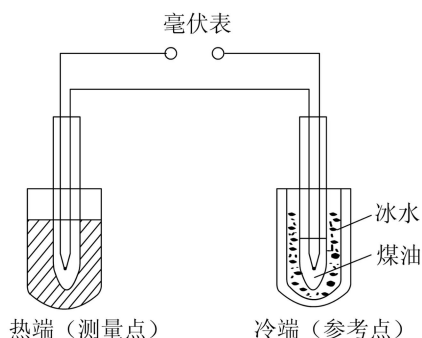


图 1-1-8 示出热电偶的校正、使用装置。使用

图 1-1-8 热电偶的校正、使用装置图

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。校正一般是,通过用一系列温度恒定的标准体系,测得热电势和温度的对应值来得到热电偶的工作曲线。

表 1-1-3 列出热电偶基本参数。热电偶经过一个多世纪的发展,品种繁多,而国际公认,性能优良、产量最大的共有七种,目前我国常用的以下几种热电偶。

表 1-1-3 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/ $\text{mV} \cdot \text{K}^{-1}$
廉价金属	铁-康铜(CuNi40)		FK	0~+800	0.0540
	铜-康铜	T	CK	-200~+300	0.0428
	镍铬 10-考铜(CuNi43)		EA-2	0~+800	0.0695
	镍铬-考铜		NK	0~+800	
	镍铬-镍硅	K	EU-2	0~+1300	0.0410
	镍铬-镍铝(NiAl ₂ Si1Mg2)			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~+200	

(1) 铂铑 10-铂热电偶 它由纯铂丝和铂铑丝(铂 90%, 铑 10%)制成。由于铂和铂铑能得到高纯度材料,故其复制精度和测量的准确性较高,可用于精密温度测量和作基准热电偶,有较高的物理化学稳定性。主要缺点是热电势较弱,在长期使用后,铂铑丝中的铑分子产生扩散现象,使铂丝受到污染面变质,从而引起热电特性失去准确性,成本高。可在 1300℃ 以下温度范围内长期使用。

(2) 镍铬-镍硅(镍铬-镍铝)热电偶 它由镍铬与镍硅制成,化学稳定性较高,可用于 900℃ 以下温度范围。复制性好,热电势大,线性好,价格便宜。虽然测量精度偏低,但基本上能满足工业测量的要求,是目前工业生产中最常见的一种热电偶。镍铬-镍铝和镍铬-镍硅两种热电偶的热电性质几乎完全一致。由于后者在抗氧化及热电势稳定性方面都有很大提高,因而逐渐代替前者。

(3) 铂铑 30-铂铑 6 热电偶 这种热电偶可以测 1600℃ 以下的高温,其性能稳定,精确度高,但它产生的热电势小,价格高。由于其热电势在低温时极小,因而冷端在 40℃ 以下范围时,对热电势值可以下必修正。

(4) 镍铬-考铜热电偶 热电偶灵敏度高,价廉。测温范围在 800℃ 以下。

(5) 铜-康铜热电偶 铜-康铜热电偶的两种材料易于加工成漆包线,而且可以拉成细丝,因而。可以做成极小的热电偶。其测量低温性极好,可达 -270℃。测温范围 -270℃~400℃,而且热电灵敏度也高。它是标准型热电偶中准确度最高的一种,在 0℃~100℃ 范围可以达到 0.05℃(对应热电势为 2μV 左右)。它在医疗方面得到广泛的应用,由于铜和康铜都可拉成细丝便于焊接,因而时间常数很小为 ms 级。

如前所述,各种热电偶都具有不同的优缺点。因此,在选用热电偶时应根据测温范围,测温状态和介质情况综合考虑。

五、集成温度计

随着集成技术和传感技术飞速发展,人们已能在一块极小的半导体芯片上集成包括敏感器件,信号放大电路、温度补偿电路,基准电源电路等在内的各个单元。这是所谓的敏感集

成温度计，它使传感器和集成电路成功地融为一体，并且极大地提高了测温度的性能。它是目前测温度的发展方向，是实现测温的智能化、小型化(微型化)、多功能化重要途径，同时也提高了灵敏度。它跟传统的热电阻，热电偶，半导体 PN 结等温度传感器相比，具有体积小，热容量小，线性度好、重复性好、稳定性好、输出信号大且规范化等优点。其中尤其以线性度好及输出信号大且规范化、标准化是其他温度计无法比拟的。

它的输出形式可分为电压型和电流型两大类。其中电压型温度系数几乎都是 $10\text{mV} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，电流型的温度系数则为 $1\mu\text{A} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$ ，它还具有相当于绝对零度时输出电量为零的特性，因而可以利用这个特性从它的输出电量的大小直接换算，而得到绝对温度值。

集成温度计的测温范围通常为 $-50^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ ，而这个温度范围恰恰是最常见的，最有用的。因此，它广泛应用于仪器仪表，航天航空，农业，科研，医疗监护、工业、交道、通讯、化工、环保、气象等领域。

第三节 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。

一、电接点温度计温度控制

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： $-60^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 用乙醇或乙醇水溶液； $0^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 用水； $80^\circ\text{C} \sim 160^\circ\text{C}$ 用甘油或甘油水溶液； $70^\circ\text{C} \sim 300^\circ\text{C}$ 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 1-1-9。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 1-1-10 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 4 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。

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。

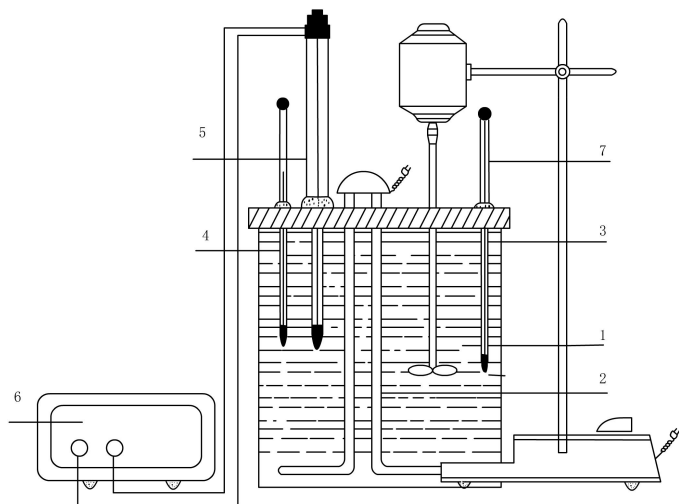


图 1-1-9 恒温槽的装置示意图

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

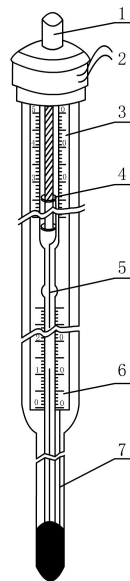


图 1-1-10 电接点温度计

1.磁性螺旋调节器；2.电极引出线；
3.指示螺母；4.可调电极；5.上标尺； 6.下标尺

从图 1-1-11 可以看出：曲线(a)表示恒温槽灵敏度较高；(b)表示恒温槽灵敏度较差；(c)表示加热器功率太大；(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：

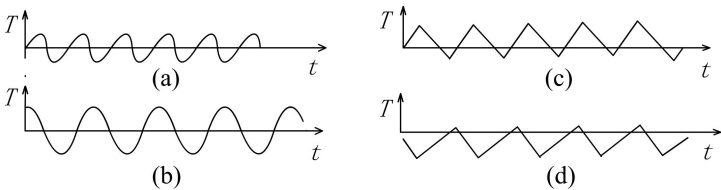


图 1-1-11 控温灵敏度曲线

- 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。

控温灵敏度测定步骤如下：

1. 按图 1-1-9 接好线路，经过教师检查无误，接通电源，使加热器加热，观察温度计读数，到达设定温度时，旋转温度计调节器上端的磁铁，使得金属丝刚好与水银面接触(此时继电器应当跳动，绿灯亮，停止加热)，然后再观察几分钟，如果温度不符合要求，则需继续调节。

2. 作灵敏度曲线：将贝克曼温度计的起始温度读数调节在标尺中部，放入恒温槽。当 0.1 分度温度计读数刚好为设定温度时，立刻用放大镜读取贝克曼温度计读数，然后每隔 30s 记录一次，连续观察 15min。如有时间可改变设定温度，重复上述步骤。

3. 结果处理

- 将时间、温度读数列表；
- 用坐标纸绘出温度-时间曲线；
- 求出该套设备的控温灵敏度并加以讨论。

二、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 1-1-12)。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：

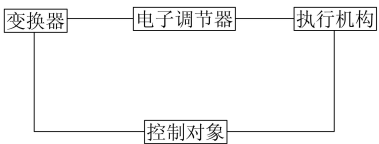


图 1-1-12 电子调节系统的控温原理

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：

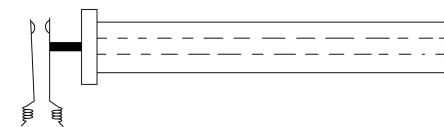


图 1-1-13 双金属膨胀式温度控制器示意图

(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 1-1-13。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。

(2) 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 1-1-10)。

2. 继电器

(1) 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 1-1-14)， $R_e \sim C_1$ 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。

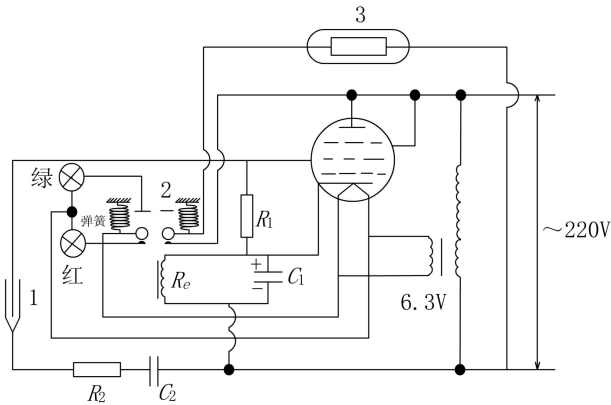


图 1-1-14 电子继电器线路图

R_e 为 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。

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。

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 $30\mu\text{A}$ ，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

随着科技的发展，电子管继电器中电子管逐渐被晶体管代替，典型线路见图 1-1-15。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 D 的作用是将它短路，以保护三极管避免被击穿。

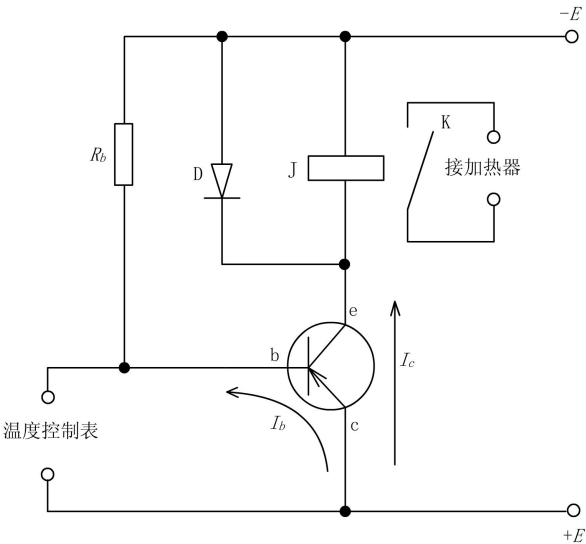


图 1-1-15 晶体管继电器

(3) 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，其原理见附图 1-1-16。热电偶将温度信号转换成电压信号，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。

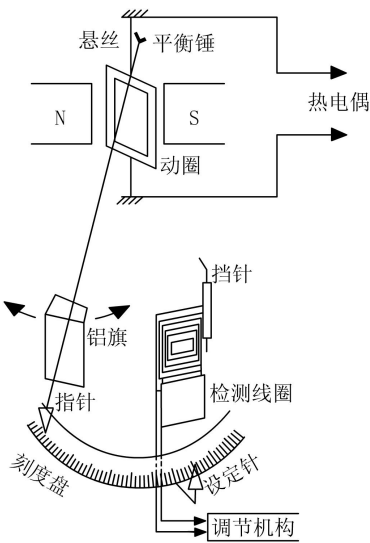


图 1-1-16 动圈式温度控制机构

3. 比例-积分-微分控制(简称 PID)

随着科学技术的发展，要求控制恒温 and 程序升温或降温的范围日益广泛，要求的控温精度也大大提高，在通常温度下，使用上述的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。20 世纪 60 年代以来，控温手段和控温精度有了新的进展，广泛采用 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。

PID 温度调节系统原理见附图 1-1-17：

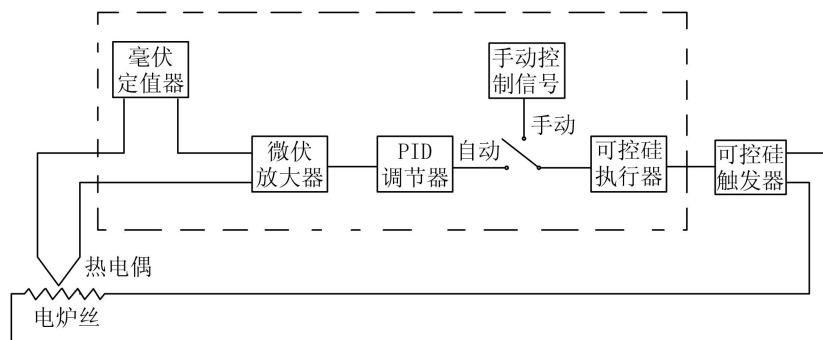


图 1-1-17 PID 温度调节系统方框图

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”。

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。这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。

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。目前，已有多种 PID 控温仪可供选用，常用型号一般有：DWK-720、DWK-703、DDZ-1、DDZ-1、DTL-121、DTL-161、DTL-152、DTL-154 等，其中 DWK 系列属于精密温度自动控制仪，其它是 PID 的调节单元，DDZ-II 型调节单元可与计算机联用，使模拟调节更加完善。

PID 控制的原理及线路分析比较复杂，请参阅有关专门著作。

第二章 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、蒸气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 2-2-1。

表 2-2-1 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。图 2-2-1 说明三者的关系。显然，在压力高于大气压的时候：

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

在压力低于大气压的时候：

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

当然，上述式子等号两端各项都必须采用相同的压力单位。

二 常用测压仪表

1. 液柱式压力计

液柱式压力计是物理化学实验中用得最多的压力计。它构造简单、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。现简单介绍一下 U 型压力计。

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 II-2-2 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： $p_1 = p_2 + \Delta h \cdot \rho g$ 或

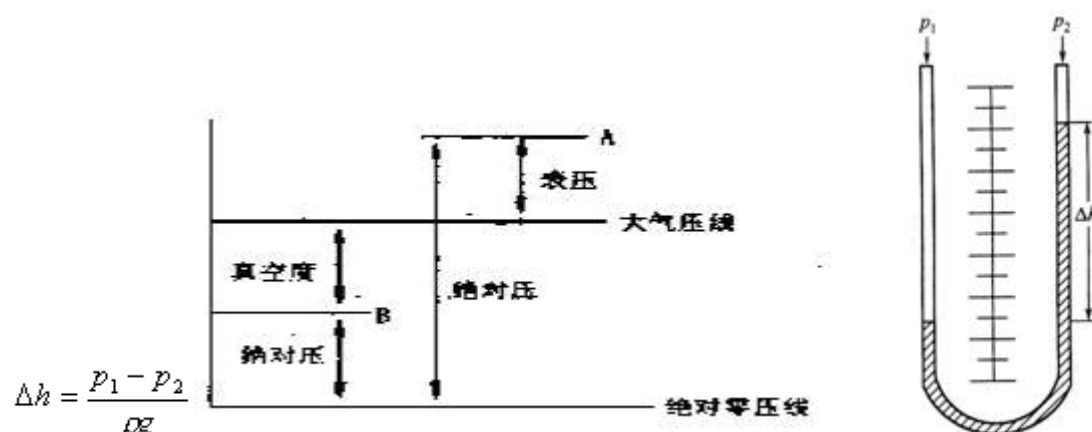


图 2-2-1 绝对压、表压与真空度的关系

图 2-2-2 U 型压力计

U 型压力计可用来测量：

- (1) 两气体压力差；
- (2) 气体的表压 (p_1 为测量气压， p_2 为大气压)；
- (3) 气体的绝对压力 (令 p_2 为真空， p_1 所示即为绝对压力)；
- (4) 气体的真空度 (p_1 通大气， p_2 为负压，可测其真空度)。

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 2-2-3 所示。

使用弹性式压力计时应注意以下几点：

- (1) 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 12~34 范围内。
- (2) 使用时环境温度不得超过 35 度，如超过应给予温度修正。
- (3) 测量压力时，压力表指针不应有跳动和停滞现象。
- (4) 对压力表应定期进行校验。

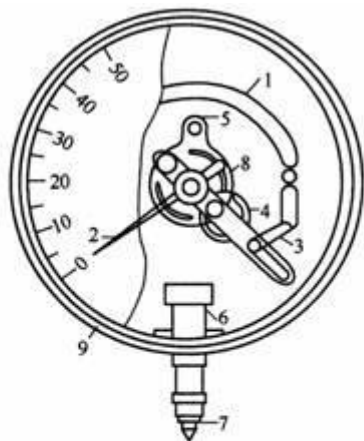


图 2-2-38 弹簧管压力计

1—金属弹簧管；2—指针；3—连杆；4—扇形齿轮；
5—弹簧；6—底座；7—测压接头；8—小齿轮；9—外壳

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 10min；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。

（一）福廷式气压计

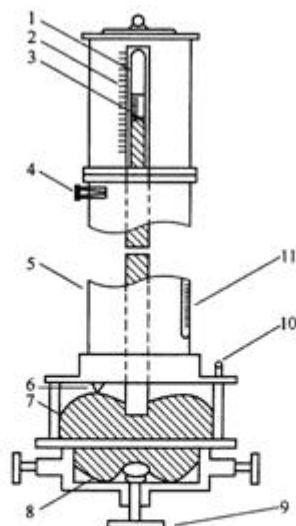
福廷式气压计的构造如图 III-2-4 所示。它的外部是一黄铜管，管的顶端有悬环，用以悬挂在实验室的适当位置。气压计内部是一根一端封闭的装有水银的长玻璃管。玻璃管封闭的一端向上，管中汞面的上部为真空，管下端插在水银槽内。水银槽底部是一羚羊皮袋，下端由螺旋支持，转动此螺旋可调节槽内水银面的高低。水银槽的顶盖上有一倒置的象牙针，其针尖是黄铜标尺刻度的零点。此黄铜标尺上附有游标尺，转动游标调节螺旋，可使游标尺上下游动。

1. 福廷式气压计的使用方法：

(1) 慢慢旋转螺旋，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。

(2) 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。



图III-2-4 福廷式气压计

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

(3) 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。

(4) 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。

(1) 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。

(2) 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 度~35 度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 度时的气压值 (mmHg)。显然，温度校正值为 $p \frac{\alpha - \beta}{1 + \alpha}$ 。其数值列有数据表，实际校正时，读取 p ， t 后可查表 II-2-2 求得。

(3) 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

$[1 - 2.6 \times 10^{-3} \cos 2\lambda - 3.14 \times 10^{-7}]$ 。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。

(4) 其它如水银蒸气压的校正、毛细管效应的校正等，因校正值极小，一般都不考虑。

表 2-2-2 气压计读数的温度校正值

温度	740mmHg	750mmHg	760mmHg	770mmHg	780mmHg
1	0.12	0.12	0.12	0.13	0.13
2	0.24	0.25	0.25	0.25	0.15
3	0.36	0.37	0.37	0.38	0.38
4	0.48	0.49	0.50	0.50	0.51
5	0.60	0.61	0.62	0.63	0.64
6	0.72	0.73	0.74	0.75	0.76
7	0.85	0.86	0.87	0.88	0.89
8	0.97	0.98	0.99	1.01	1.02
9	1.09	1.10	1.12	1.13	1.15
10	1.21	1.22	1.24	1.26	1.27
11	1.33	1.35	1.36	1.38	1.40
12	1.45	1.47	1.49	1.51	1.53
13	1.57	1.59	1.61	1.63	1.65
14	1.69	1.71	1.73	1.76	1.78

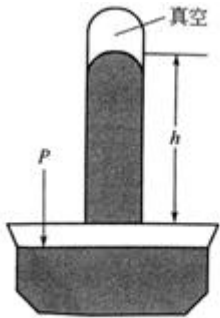
15	1.81	1.83	1.86	1.88	1.91
16	1.93	1.96	1.98	2.01	2.03
17	2.05	2.08	2.10	2.13	2.16
18	2.17	2.20	2.23	2.26	2.29
19	2.29	2.32	2.35	2.38	2.41
20	2.41	2.44	2.47	2.51	2.54
21	2.53	2.56	2.60	2.63	2.67
22	2.65	2.69	2.72	2.76	2.79
23	2.77	2.81	2.84	2.88	2.92
24	2.89	2.93	2.97	3.01	3.05
25	3.01	3.05	3.09	3.13	3.17
26	3.13	3.17	3.21	3.26	3.30
27	3.25	3.29	3.34	3.38	3.42
28	3.37	3.41	3.46	3.51	3.55
29	3.49	3.54	3.58	3.63	3.68
30	3.61	3.66	3.71	3.75	3.80
31	3.73	3.78	3.83	3.88	3.93
32	3.85	3.90	3.95	4.00	4.05
33	3.97	4.02	4.07	4.13	4.18
34	4.09	4.14	4.20	4.25	4.31
35	4.21	4.26	4.32	4.38	4.43

3. 使用时注意事项

- (1) 调节螺旋时动作要缓慢，不可旋转过急。
- (2) 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。
- (3) 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，其原理如图 2-2-5 所示：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 度时汞的密度，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：

$$1\text{mmHg} = 10^{-3}\text{m} \times \frac{13.5915 \times 10^{-3}}{10^{-6}}\text{kg}\cdot\text{m}^{-3} \times 980.665 \times 10^{-2}\text{m}\cdot\text{s}^{-2} = 133.322\text{Pa}$$



图III-2-5 气压计原理示意图

（二）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 600mmHg~800mmHg 之间，度盘最小分度值为 0.5mmHg。测量温度在 $-10^\circ\text{C} \sim 40^\circ\text{C}$ 之间。读数经仪器校正和温度校正后，误差不大于 1.5mmHg。气压计的仪器校正值为 +0.7mmHg。温度每升高 1 度，气压校正值为 -0.05mmHg。仪器刻度校正值见表 II-2-3。例如， 16.5°C 时，空盒气压表上的读数为 724.2mmHg。仪器校正值为 +0.7mmHg，温度校正值为 $16.5 \times (-0.05) = -0.8$ (mmHg)，仪器刻度校正值由表 III-2-3 查得是 +0.6mmHg，校正后大气压为： $724.2 + 0.7 - 0.8 + 0.6 = 724.7$ (mmHg) $= 9.662 \times 10^4$ (Pa)。

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。

表 2-2-3 仪器刻度校正值 (mmHg)

仪器示度	校正值	仪器示度	校正值
------	-----	------	-----

790	-0.8	690	+0.2
780	-0.4	680	+0.2
760	0.0	670	0.0
750	+0.1	660	-0.2
740	+0.2	650	-0.1
730	+0.5	640	0.0
720	+0.7	630	-0.2
710	+0.4	620	-0.4
700	+0.2	610	+0.6
		600	-0.8

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。

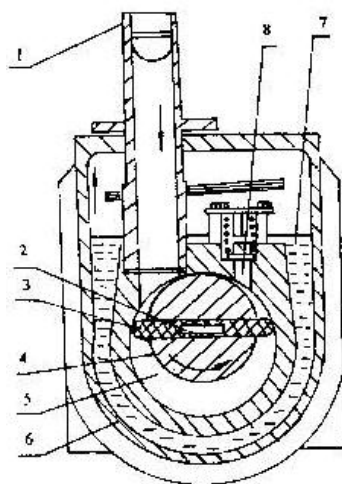


图 2-2-6 旋片式真空泵

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。

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。

在物理化学实验中，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（101325Pa~1333Pa）；低真空（1333Pa~0.1333Pa）；高真空（0.1333Pa~1.333×10⁻⁶Pa）；

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 2-2-6 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。

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:

1. 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它蒸气等。

2. 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。

3. 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 $50^\circ\text{C} \sim 60^\circ\text{C}$ 。

4. 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

在物理化学实验中,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,再经过其它控制阀门细调,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 2-2-7 和图 2-2-8。

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。

使用时先打开钢瓶总开关,然后顺时针转动低压表压力调节螺杆,使其压缩主弹簧并传动薄膜、弹簧垫块和顶杆而将活门打开。这样进口的高压气体由高压室经节流减压后进入低压室,并经出口通往工作系统。转动调节螺杆,改变活门开启的高度,从而调节高压气体的通过量并达到所需的压力值。

减压阀都装有安全阀。它是保护减压阀并使之安全使用的装置,也是减压阀出现故障的信号装置。如果由于活门垫、活门损坏或由于其它原因,导致出口压力自行上升并超过一定许可值时,安全阀会自动打开排气。

2. 氧气减压阀的使用方法

(1) 按使用要求的不同,氧气减压阀有许多规格。最高进口压力大多为 $150 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 $150 \times 10^5 \text{Pa}$),最低进口压力不小于出口压力的 2.5 倍。出口压力规格较多,一般 $0 \sim 1 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ 为 (约 $1 \times 10^5 \text{Pa}$),最高出口压力为 $40 \text{kg} \cdot \text{cm}^{-2}$ (约 $40 \times 10^5 \text{Pa}$)。

(2) 安装减压阀时应确定其连接规格是否与钢瓶和使用系统的接头相一致。减压阀与钢瓶采用半球面连接，靠旋紧螺母使二者完全吻合。因此，在使用时应保持两个半球面的光洁，以确保良好的气密效果。安装前可用高压气体吹除灰尘。必要时也可用聚四氟乙烯等材料作垫圈。

(3) 氧气减压阀应严禁接触油脂，以免发生火警事故。

(4) 停止工作时，应将减压阀中余气放净，然后拧松调节螺杆以免弹性元件长久受压变形。

(5) 减压阀应避免撞击振动，不可与腐蚀性物质相接触。

3. 其它气体减压阀

有些气体，例如氮气、空气、氩气等永久性气体，可以采用氧气减压阀。但还有一些气体，如氨等腐蚀性气体，则需要专用减压阀。市面上常见的有氮气、空气、氢气、氨、乙炔、丙烷、水蒸气等专用减压阀。

这些减压阀的使用方法及注意事项与氧气减压阀基本相同。但是，还应该指出：专用减压阀一般不用于其它气体。为了防止误用，有些专用减压阀与钢瓶之间采用特殊连接口。例如氢气和丙烷均采用左牙螺纹，也称反向螺纹，安装时应特别注意。

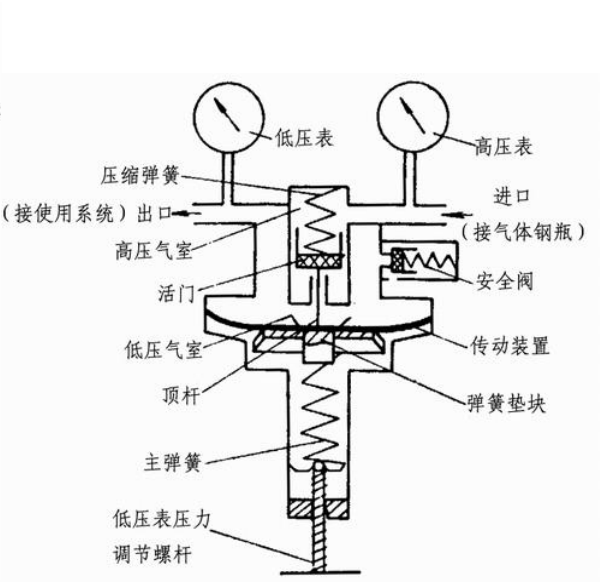
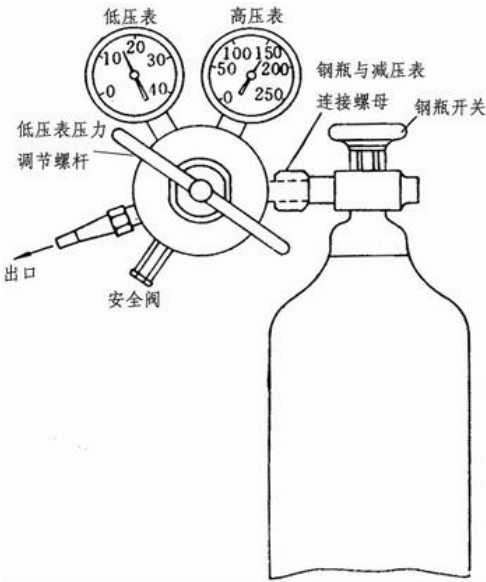


图 2-2-7 安装在气体钢瓶上的氧气减压阀示意图 图 2-2-8 氧气减压阀工作原理示意图



六 各种流量计简介

1. 转子流量计

转子流量计又称浮子流量计，是目前工业上或实验室常用的一种流量计。其结构如图 2-2-9 所示。它是由一根锥形的玻璃管和一个能上下移动的浮子所组成。当气体自下而上流经锥形管时，被浮子节流，在浮子上下端之间产生一个压差。浮子在压差作用下上升，当浮子上、下压差与其所受的粘性力之和等于浮子所受的重力时，浮子就处于某一高度的平衡位置，当流量增大时，浮子上升，浮子与锥形管间的环隙面积也随之增大，则浮子在更高位置上重新达到受力平衡。因此流体的流量可用浮子升起的高度表示。



图 2-2-9 转子流量计

这种流量计很少自制，市售的标准系列产品，规格型号很多，测量范围也很广，流量每分钟几毫升至几十毫升。这些流量计用于测量哪一种流体，如气体或液体，是氮气或氢气，市售产品均有说明，并附有某流体的浮子高度与流量的关系曲线。若改变所测流体的种类，可用皂膜流量计或湿式流量计另行标定。

使用转子流量计需注意几点：

- (1) 流量计应垂直安装；
- (2) 要缓慢开启控制阀；
- (3) 待浮子稳定后再读取流量；
- (4) 避免被测流体的温度、压力突然急剧变化；
- (5) 为确保计量的准确、可靠，使用前均需进行校正。

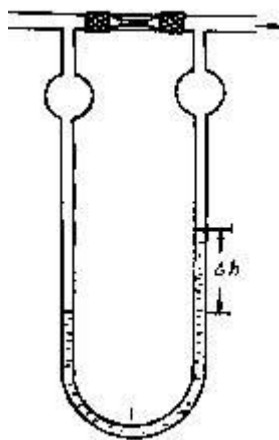


图 2-2-10 毛细管流量计

2. 毛细管流量计

毛细管流量计的外表形式很多, 图III-2-10 所示是其中的一种。它是根据流体力学原理制成的。当气体通过毛细管时, 阻力增大, 线速度(即动能)增大, 而压力降低(即位能减小), 这样气体在毛细管前后就产生压差, 借流量计中两液面高度差(Δh)显示出来。当毛细管长度 L 与其半径之比等于或大于 100 时, 气体流量 V 与毛细管两端压差存在线性关系:

$$V = \frac{\pi r^4 \rho}{8L\eta} \Delta h = f \cdot \frac{\rho}{\eta} \Delta h$$

式中, $f = \frac{\pi r^4}{8L\eta}$ 为毛细管特征系数; r 为毛细管半径; ρ 为流量计所盛液体的密度; η 为

气体粘度系数。当流量计的毛细管和所盛液体一定时, 气体流量 V 和压差 Δh 成直线关系。对不同的气体, V 和 Δh 有不同的直线关系; 对同一气体, 更换毛细管后, V 和 Δh 的直线关系也与原来不同。而流量与压差这一直线关系不是由计算得来的, 而是通过实验标定, 绘制出 $V \sim \Delta h$ 的关系曲线。因此, 绘制出的这一关系曲线, 必须说明使用的气体种类和对应的毛细管规格。

这种流量计多为自行装配, 根据测量流速的范围, 选用不同孔径的毛细管。流量计所盛的液体可以是水, 液体石蜡或水银等。在选择液体时, 要考虑被测气体与该液体不互溶, 也不起化学反应, 同时对速度小的气体采用比重小的液体, 对流速大的采用比重大的液体, 在使用和标定过程中要保持流量计的清洁与干燥。

3. 皂膜流量计

这是实验室常用的构造十分简单的一种流量计, 它可用滴定管改制而成。如图 2-2-11 所示。橡皮头内装有肥皂水, 当待测气体经侧管流入后, 用手将橡皮头一捏, 气体就把肥皂水吹成一圈圈的薄膜, 并沿管上升, 用停表记录某一皂膜移动一定体积所需的时间, 即可求出流量(体积 $\cdot$ 时间 $^{-1}$)。这种流量计的测量是间断式的, 宜用于尾气流量的测定, 标定测量范围较小的流量计(约 $100\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ 以下), 而且只限于对气体流量的测定。

第三章 热分析测量技术及仪器

顾名思义，热分析可以解释为以热进行分析的一种方法。确切的定义为：热分析是在程序控制温度下测量物质的物理性质与温度关系的一类技术。这里所说的“程序控制温度”一般指线性升温或线性降温，当然也包括恒温、循环或非线性升温、降温。这里的“物质”指试样本身和(或)试样的反应产物，包括中间产物。根据所测物理性质不同，热分析技术分类如表 2-3-1 所示。

表 2-3-1 热分析技术分类

物理性质	技术名称	简称	物理性质	技术名称	简称
质量	热重法	TG	机械特性	机械热分析	TMA
	导热系数法	DTG		动态热	
	逸出气检测法	EGD		机械热	
	逸出气分析法	EGA	声学特性	热发声法 热传声法	
温度	差热分析	DTA	光学特性	热光学法	
焓	差示扫描量热法*	DSC	电学特性	热电学法	
尺度	热膨胀法	TD	磁学特性	热磁学法	

*DSC 分类:功率补偿 DSC 和热流 DSC。

热分析是一类多学科的通用技术，应用范围极广。本章只简单介绍 DTA、DSC 和 TG 等基本原理和技术。

一 差热分析法(DTA)

1. DTA 的基本原理

差热分析是在程序控制温度下，测量物质与参比物之间的温度差与温度关系的一种技术。差热分析曲线是描述样品与参比物之间的温差(ΔT)随温度或时间的变化关系。在 DAT 试验中，样品温度的变化是由于相转变或反应的吸热或放热效应引起的。如:相转变，熔化，结晶结构的转变，沸腾，升华，蒸发，脱氢反应，断裂或分解反应，氧化或还原反应，晶格结构的破坏和其它化学反应。一般说来，相转变、脱氢还原和一些分解反应产生吸热效应；而结晶、氧化和一些分解反应产生放热效应。

差热分析的原理如图 2-3-1 所示。将试样和参比物分别放入坩埚，置于炉中以一定速率 $v = \frac{dT}{dt}$ 进行程序升温，以 T_s 、 T_r 表示各自的温度，设试样和参比物(包括容器、温差电偶等)的热容量 C_s 、 C_r 不随温度而变。则它们的升温曲线如图 2-3-2 所示。若以 $\Delta T = T_s - T_r$

对 t 作图, 所得 DTA 曲线如图 2-3-3 所示, 在 0-a 区间, ΔT 大体上是一致的, 形成 DTA 曲线的基线。随着温度的增加, 试样产生了热效应(例如相转变), 则与参比物间的温差变大, 在 DTA 曲线中表现为峰。显然, 温差越大, 峰也越大, 试样发生变化的次数多, 峰的数目也多, 所以各种吸热和放热峰的个数、形状和位置与相应的温度可用来定性地鉴定所研究的物质, 而峰面积与热量的变化有关。

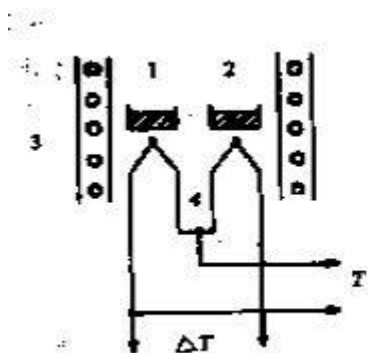


图 2-3-1 差热分析的原理

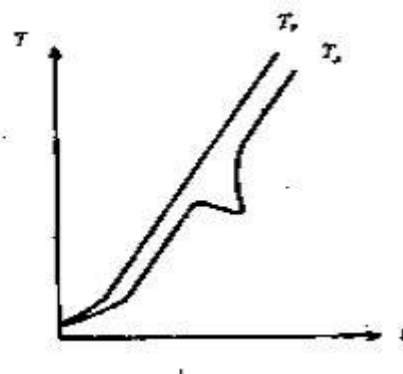


图 2-3-2 试样和参比物的升温曲线

1. 参比物; 2. 试样; 3. 炉体; 4. 热电偶

(包括吸热转变)

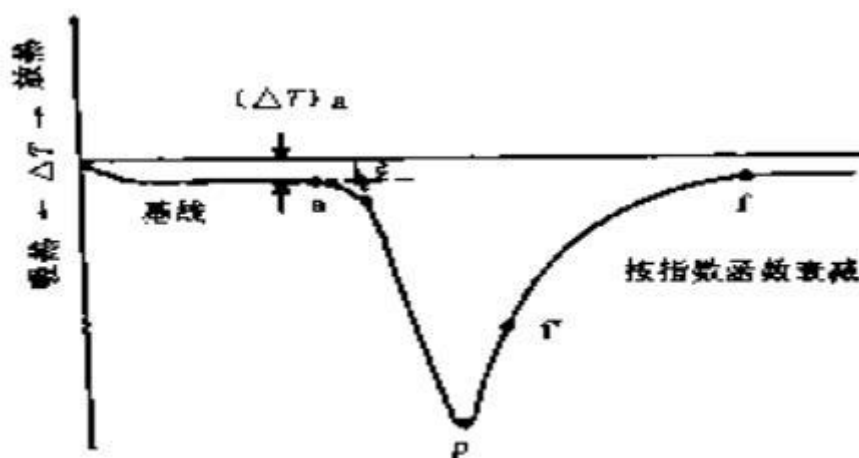


图 2-3-3 DTA 吸热转变曲线

DTA 曲线所包围的面积 S 可用下式表示

$$\Delta H = \frac{gC}{m} \int_{t_2}^{t_1} \Delta T dt = \frac{gC}{m} S$$

式中 m 是反应物的质量, ΔH 是反应热, g 是仪器的几何形态常数, C 是样品的热传导率 ΔT 是温差, t_1 是 DTA 曲线的积分限。这是一种最简单的表达式, 它是通过运用比例或近似常数

g 和 C 来说明样品反应热与峰面积的关系。这里忽略了微分项和样品的温度梯度，并假设峰面积与样品的比热无关，所以它是一个近似关系式。

2. DTA 曲线起止点温度和面积的测量

(1) DTA 曲线起止点温度的确定

如图 2-3-3 所示，DTA 曲线的起始温度可取下列任一点温度：曲线偏离基线之点 T_a ；曲线的峰值温度 T_p ；曲线陡峭部分切线和基线延长线这两条线交点 T_p （外推始点，extrapolated onset）。其中 T_a 与仪器的灵敏度有关，灵敏度越高则出现得越早，即 T_a 值越低，故一般重复性较差， T_p 和 T_e 的重复性较好，其中 T_e 最为接近热力学的平衡温度。从外观上看，曲线回复到基线的温度是 T_f （终止温度）。而反应的真正终点温度是 T_f' ，由于整个体系的热惰性，即使反应终了，热量仍有一个散失过程，使曲线不能立即回到基线。 T_f' 可以通过作图的方法来确定， T_f' 之后， ΔT 即以指数函数降低，因而如以 $\Delta T - (\Delta T)_a$ 的对数对时间作图，可得一直线。当从峰的高温侧的底沿逆查这张图时，则偏离直线的那点，即表示终点 T_f' 。

(2) DTA 峰面积的确定

DTA 的峰面积为反应前后基线所包围的面积，其测量方法有以下几种：(1) 使用积分仪，可以直接读数或自动记录下差热峰的面积。(2) 如果差热峰的对称性好，可作等腰三角形处理，用峰高乘以半峰宽峰高 1/2 处的宽度的方法求面积。(3) 剪纸称重法，若记录纸厚薄均匀，可将差热峰剪下来，在分析天平上称其质量，其数值可以代表峰面积。

对于反应前后基线没有偏移的情况，只要联结基线就可求得峰面积，这是不言而喻的。对于基线有偏移的情况，下面两种方法是经常采用的。

1) 分别作反应开始前和反应终止后的基线延长线，它们离开基线的点分别是 T_a 和 T_f ，

联结 T_a 、 T_p 、 T_f 各点，便得峰面积，这就是 ICTA (国际热分析协会) 所规定的方法 (见图 2-3-4(1))。

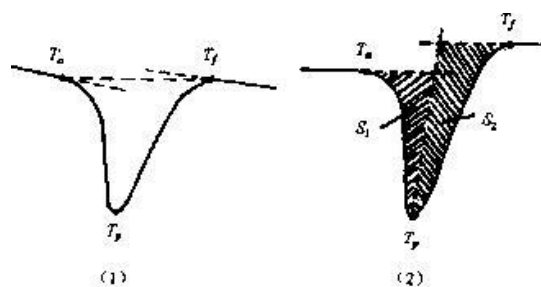


图 2-3-4 峰面积求法

2) 由基线延长线和通过峰顶 T_p 作垂线，与 DTA 曲线的两个半侧所构成的两个近似三角形面积 S_1 、 S_2 (图 III-3-4(2) 中以阴影表示) 之和 $S = S_1 + S_2$

表示峰面积, 这种求面积的方法是认为在 S_1 中丢掉的部分与 S_2 中多余的部分可以得到一定程度的抵消。

3. 影响差热分析的主要因素

差热分析操作简单, 但在实际工作中往往发现同一试样在不同仪器上测量, 或不同的人在同一仪器上测量, 所得到的差热曲线结果有差异。峰的最高温度、形状、面积和峰值大小都会发生一定变化。其主要原因是因为热量与许多因素有关, 传热情况比较复杂所造成的。一般说来, 一是仪器, 二是样品。虽然影响因素很多, 但只要严格控制某种条件, 仍可获得较好的重现性。

(1) 气氛和压力的选择

气氛和压力可以影响样品化学反应和物理变化的平衡温度、峰形。因此, 必须根据样品的性质选择适当的气氛和压力, 有的样品易氧化, 可以通入 N_2 、 Ne 等惰性气体。

(2) 升温速率的影响和选择

升温速率不仅影响峰温的位置, 而且影响峰面积的大小, 一般来说, 在较快的升温速率下峰面积变大, 峰变尖锐。但是快的升温速率使试样分解偏离平衡条件的程度也大, 因而易使基线漂移。更主要的可能导致相邻两个峰重叠, 分辨力下降。较慢的升温速率, 基线漂移小, 使体系接近平衡条件, 得到宽而浅的峰, 也能使相邻两峰更好地分离, 因而分辨力高。但测定时间长, 需要仪器的灵敏度高。一般情况下选择 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1} \sim 12^\circ \cdot \text{min}^{-1}$ 为宜。

(3) 试样的预处理及用量

试样用量大, 易使相邻两峰重叠, 降低了分辨力。一般尽可能减少用量, 最大至毫克。样品的颗粒度在 100 目~200 目左右, 颗粒小可以改善导热条件, 但太细可能会破坏样品的结晶度。对易分解产生气体的样品, 颗粒应大一些。参比物的颗粒、装填情况及紧密程度应与试样一致, 以减少基线的漂移。

(4) 参比物的选择

要获得平稳的基线, 参比物的选择很重要。要求参比物在加热或冷却过程中不发生任何变化, 在整个升温过程中参比物的比热、导热系数、粒度尽可能与试样一致或相近。

常用 α -三氧化二铝 Al_2O_3 或煅烧过的氧化镁 (MgO) 或石英砂作参比物。如分析试样为金属, 也可以用金属镍粉作参比物。如果试样与参比物的热性质相差很远, 则可用稀释试样的方法解决, 主要是减少反应剧烈程度; 如果试样加热过程中有气体产生时, 可以减少气体大量出现, 以免使试样冲出。选择的稀释剂不能与试样有任何化学反应或催化反应, 常用的稀释剂有 SiC 、铁粉、 Fe_2O_3 、玻璃珠 Al_2O 等。

(5) 纸速的选择

在相同的实验条件下, 同一试样如走纸速度快, 峰的面积大, 但峰的形状平坦, 误差小; 走纸速率小, 峰面积小。因此, 要根据不同样品选择适当的走纸速度。不同条件的选择都会影响差热曲线, 除上述外还有许多因素, 诸如样品管的材料、大小和形状、热电偶的材质以及热电偶插在试样和参比物中的位置等。市售的差热仪, 以上因素都已固定, 但自己装配的差热仪就要考虑这些因素。

4. DTA 的仪器结构

典型的 DTA 装置如图 2-3-5 所示。

(1) 温度程序控制单元

使炉温按给定的程序方式(升温、降温、恒温、循环)以一定速度上升、下降或恒定。

(2) 差热放大单元

用以放大温差电势, 由于记录仪量程为毫伏级, 而差热分析中温差信号很小, 一般只有几微伏到几十微伏, 因此差热信号须经放大后再送入记录仪中记录。

(3) 记录单元

由双笔自动记录仪将测温信号和温差信号同时记录下来。例如锡在加热熔化时的差热图如图 2-3-6 所示。

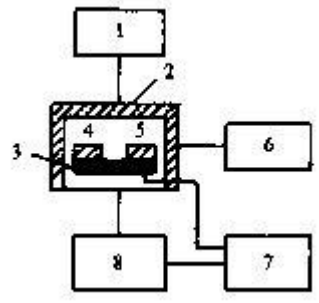


图 2-3-6 锡加热时的差热图

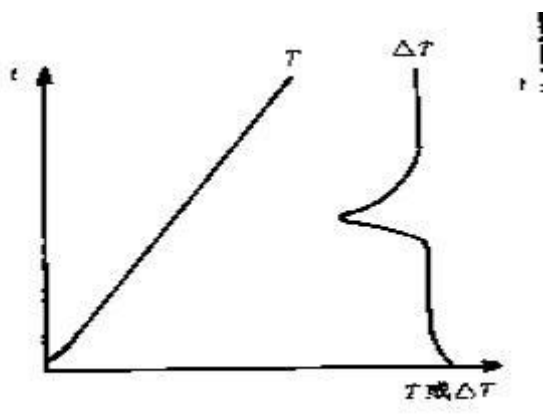


图 2-3-5 典型 DTA 装置的框块图

1. 气氛控制；2. 炉子；3. 温度敏感器；4. 样品；5. 参比物；6. 炉腔程序控温；7. 记录仪；8. 微伏放大器。

在进行差热分析过程中，如果升温时试样没有热效应，则温差电势应为常数，差热曲线为一直线，称为基线。但是由于两个热电偶的热电势和热容量以及坩埚形态、位置等不可能完全对称，在温度变化时仍有不对称电势产生。此电势随温度升高而变化，造成基线不直，这时可以用斜率调整线路加以调整。方法是，坩埚内不放参比物和样品，将差热放大量程置于 $100\text{ }\mu\text{V}$ ，升温速度置于 $10\text{ 度}\cdot\text{min}^{-1}$ ，用移位旋钮使温差记录笔处于记录纸中部，这时记录笔应画出一条直线。在升温过程中如果基线偏离原来的位置，则主要是由于热电偶不对称电势引起基线漂移。待炉温升到 750 度 时，通过斜率调整旋钮校正到原来位置即可。此外，基线漂移还和样品杆的位置、坩埚位置、坩埚的几何尺寸等因素有关。

二 差示扫描量热法 (DSC)

1. DSC 的基本原理

差示扫描量热法 (DSC) 是在程序控制温度下，测量输给物质和参比物的功率差与温度关系的一种技术。

DSC 和 DTA 仪器装置相似，所不同的是在试样和参比物容器下装有两组补偿加热丝，当试样在加热过程中由于热效应与参比物之间出现温差 ΔT 时，通过差热放大电路和差动热量补偿放大器，使流入补偿电热丝的电流发生变化，当试样吸热时，补偿放大器使试样一边的电流立即增大；反之，当试样放热时则使参比物一边的电流增大，直到两边热量平衡，温差 ΔT 消失为止。换句话说，试样在热反应时发生的热量变化，由于及时输入电功率而得到补偿，所以实际记录的是试样和参比物下面两只电热补偿的热功率之差随时间 t 的变化

$\left(\frac{dH}{dt} - t\right)$ 关系。如果升温速率恒定，记录的也就是热功率之差随温度 T 的变化 $\left(\frac{dH}{dt} - T\right)$

关系如图 III-3-7 所示。其峰面积 S 正比于热焓的变化：

$$\Delta H_m = KS$$

式中 K 为与温度无关的仪器常数。

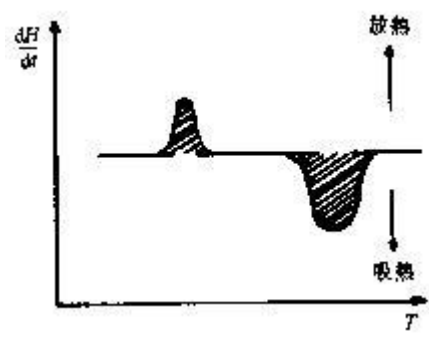


图 2-3-7 DSC 曲线

如果事先用已知相变热的试样标定仪器常数，再根据待测样品的峰面积，就可得到 ΔH 的绝对值。仪器常数的标定，可利用测定锡、铅、钢等纯金属的熔化，从其熔化热的文献值即可得到仪器常数。

因此，用差示扫描量热法可以直接测量热量，这是与差热分析的一个重要区别。此外，DSC 与 DTA 相比，另一个突出的优点是后者在试样发生热效应时，试样的实际温度已不是程序升温时所控制的温度(如在升温时试样由于放热而一度加速升温)。而前者由于试样的热量变化随时可得到补偿，试样与参比物的温度始终相等，避免了参比物与试样之间的热传递，故仪器的反应灵敏，分辨率高，重现性好。

2. DTA 和 DSC 应用讨论

DTA 和 DSC 的共同特点是峰的位置、形状和峰的数目与物质的性质有关，故可以定性地用来鉴定物质；从原则上讲，物质的所有转变和反应都应有热效应，因而可以采用 DTA 和 DSC 检测这些热效应，不过有时由于灵敏度等种种原因的限制，不一定都能观测得出；而峰面积的大小与反应热焓有关，即 $\Delta H=KS$ 。对 DTA 曲线， K 是与温度、仪器和操作条件有关的比例常数。而对 DSC 曲线， K 是与温度无关的比例常数。这说明在定量分析中 DSC 优于 DTA，但是目前 DSC 仪测定的温度只能达到 700℃ 左右，温度再高时，只能用 DTA 仪了。

DTA 和 DSC 在化学领域和工业上得到了广泛的应用，见表 2-3-2 和表 2-3-3。

表 2-3-2 DTA 和 DSC 在化学中特殊的应用

材料	研究类型	材料	研究类型
催化剂	相组成，分解反应，催化剂鉴定	天然产物	转变热
聚合材料	相图，玻璃化转变，降解，熔化和结晶	有机物	脱溶剂化反应
	固相反应	粘土和矿物	脱溶剂化反应
脂和油	脱水反应	金和合金	固-气反应
润滑油	辐射损伤	铁磁性材料	居里点测定
配位化合物	催化剂	土壤	转化热
碳水化合物	吸附热	液晶材料	纯度测定
		生物材料	

氨基酸和蛋白质	反应热		热稳定性
金属盐水化合物	聚合热		氧化稳定性
金属和非金属化合物	升华热		玻璃转变测定
煤和褐煤			
木材和有关物质			

表 2-3-3 DTA 和 DSC 在某些工业中的应用

测定 或 估计	陶 瓷	陶瓷 冶金	化 学	弹 性 体	爆 炸 物	法医 化学	燃 料	玻 璃	油 墨	金 属	油 漆	药 物	黄 磷	塑 料	石 油	肥 皂	土 壤	织 物	矿 物
鉴定	√		√	√	√	√	√		√	√		√	√	√	√	√	√	√	√
组分 定量	√	√	√	√		√			√	√		√	√	√	√	√	√	√	√
相图	√	√	√					√		√			√	√	√	√			√
溶剂 保留			√	√	√	√			√		√	√	√	√	√	√		√	
水化 脱水	√		√			√						√	√				√	√	√
热稳 定			√	√	√		√		√		√	√	√	√	√	√		√	√
氧化 稳定			√	√	√		√		√	√	√	√	√	√	√	√		√	
聚合 作用				√			√		√		√		√	√					
固化				√	√	√					√			√	√				
纯度			√			√						√				√			
反应 性		√	√					√		√	√	√	√	√	√	√			√
催化 活性	√	√	√				√	√		√									√
玻璃 转化				√	√									√	√			√	
辐射 效应	√	√				√	√	√		√	√		√	√	√			√	√

热化学常数	√	√	√	√	√	√		√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√	√
-------	---	---	---	---	---	---	--	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---	---

*划勾者表示 DTA 或 DSC 可用于该测定。

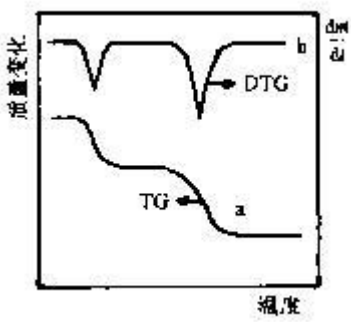


图 2-3-8 a. TG 曲线；b. DTG 曲线。

三 热重法(TG)

1. TG 的基本原理

热重法(TG)是在程序控制温度下，测量物质质量与温度关系的一种技术。许多物质在加热过程中常伴随质量的变化，这种变化过程有助于研究晶体性质的变化，如熔化、蒸发、升华和吸附等物质的物理现象；也有助于研究物质的脱水、解离、氧化、还原等物质的化学现象。热重分析通常可分为两类：动态(升温)和静态(恒温)。

热重法试验得到的曲线称为热重曲线(TG 曲线)，如图 II-3-8(a)所示。TG 曲线以质量作纵坐标，从上向下表示质量减少；以温度(或时间)作横坐标，自左至右表示温度(或时间)增加。

从热重法可派生出微商热重法(DTG)，它是 TG 曲线对温度(或时间)的一阶导数。以物质的质量变化速率 $\frac{dm}{dt}$ 对温度 T (或时间 t)作图，即得 DTG 曲线，如图 II-3-8(b)所示。DTG 曲线上的峰代替 TG 曲线上的阶梯，峰面积正比于试样质量。DTG 曲线可以微分 TG 曲线得到，也可以用适当的仪器直接测得，DTG 曲线比 TG 曲线优越性大，它提高了 TG 曲线的分辨力。

进行热重分析的基本仪器为热天平，它包括天平、炉子、程序控温系统、记录系统等几个部分。除热天平外，还有弹簧秤。

2. 影响热重分析的因素

热重分析的实验结果受到许多因素的影响，基本可分二类：一是仪器因素，包括升温速率、炉内气氛、炉子的几何形状、坩埚的材料等。二是样品因素，包括样品的质量、粒度、装样的紧密程度、样品的导热性等。

在 TG 的测定中，升温速率增大会使样品分解温度明显升高。如升温太快，试样来不及达到平衡，会使反应各阶段分不开。合适的升温速率为 $5\text{度} \cdot \text{min}^{-1} \sim 10\text{度} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

样品在升温过程中，往往会有吸热或放热现象，这样使温度偏离线性程序升温，从而改变了 TG 曲线位置。样品量越大，这种影响越大。对于受热产生气体的样品，样品量越大，气体越不易扩散。再则，样品量大时，样品内温度梯度也大，将影响 TG 曲线位置。总之实

验时应根据天平的灵敏度,尽量减小样品量。样品的粒度不能太大,否则将影响热量的传递;粒度也不能太小,否则开始分解的温度和分解完毕的温度都会降低。

3. 热重分析的应用

热重法的重要特点是定量性强,能准确地测量物质的质量变化及变化的速率,可以说,只要物质受热时发生重量的变化,就可以用热重法来研究其变化过程。目前,热重法已在下述诸方面得到应用:

- (1) 无机物、有机物及聚合物的热分解;
- (2) 金属在高温下受各种气体的腐蚀过程;
- (3) 固态反应;
- (4) 矿物的煅烧和冶炼;
- (5) 液体的蒸馏和汽化;
- (6) 煤、石油和木材的热解过程;
- (7) 含湿量、挥发物及灰分含量的测定;
- (8) 升华过程;
- (9) 脱水和吸湿;
- (10) 爆炸材料的研究;
- (11) 反应动力学研究;
- (12) 发现新化合物;
- (13) 吸附和解吸;
- (14) 催化活度的测定;
- (15) 表面积的测定;
- (16) 氧化稳定性和还原稳定性的研究;
- (17) 反应机制的研究。

第四章 电学测量技术及仪器

电学测量技术在物理化学实验中占有很重要的地位,常用来测量电解质溶液的电导、原电池电动势等参量。作为基础实验,主要介绍传统的电化学测量与研究方法,对于目前利用光、电、磁、声、辐射等非传统的电化学研究方法,一般不予介绍。只有掌握了传统的基本方法,才有可能正确理解和运用近代电化学研究方法。

一 电导的测量及仪器

测量待测溶液电导的方法称为电导分析法。电导是电阻的倒数,因此电导值的测量,实际上是通过电阻值的测量再换算的,也就是说电导的测量方法应该与电阻的测量方法相同。但在溶液电导的测定过程中,当电流通过电极时,由于离子在电极上会发生放电,产生极化引起误差,故测量电导时要使用频率足够高的交流电,以防止电解产物的产生。另外,所用的电极镀铂黑是为了减少超电位,提高测量结果的准确性。我们更感兴趣的量是电导率。测量溶液电导率的仪器,目前广泛使用的是 DDS-11A 型电导率仪,下面对其测量原理及操作方法作较详细介绍。

1. DDS-11A 型电导率仪

DDS-11A 型电导率仪的测量范围广,可以测定一般液体和高纯水的电导率,操作简便,可以直接从表上读取数据,并有 0mV~10mV 讯号输出,可接自动平衡记录仪进行连续记录。

(1) 测量原理

电导率仪的工作原理如图 2-4-1 所示。把振荡器产生的一个交流电压源 E , 送到电导池 R_x 与量程电阻(分压电阻) R_m 的串联回路里, 电导池里的溶液电导愈大, R_x 愈小, R_m 获得的电压 E_m 也就越大。将 E_m 送至交流放大器放大, 再经过讯号整流, 以获得推动表头的直流讯号输出, 表头直读电导率。由图 2-4-1 可知

$$E_m = \frac{ER_m}{(R_m + R_x)} = ER_m \div \left(R_m + \frac{K_{cell}}{k} \right)$$

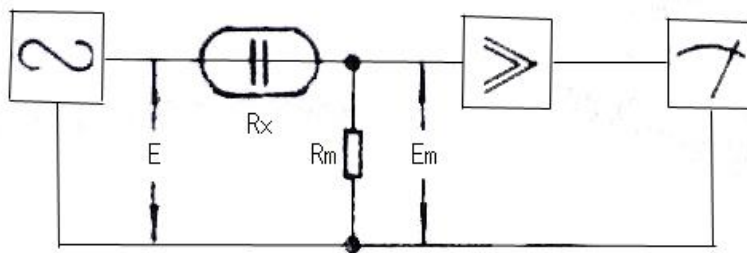


图 2-4-1 电导率仪测量原理图

1. 振荡器; 2. 电导池; 3. 放大器; 4. 指示器。

K_{cell} 为电导池常数, 当 E 、 R_m 和 K_{cell} 均为常数时, 由电导率 κ 的变化必将引起 E_m 作相应变化, 所以测量 E_m 的大小, 也就测得溶液电导率的数值。

本机振荡产生低周(约 140Hz)及高周(约 1100Hz)两个频率, 分别作为低电导率测量和高电导率测量的信号源频率。振荡器用变压器耦合输出, 因而使信号 E 不随 R_x 变化而改变。因为测量讯号是交流电, 因而电极极片间及电极引线间均出现了不可忽视的分布电容 C_0 (大约 60pF), 电导池则有电抗存在, 这样将电导池视作纯电阻来测量, 则存在比较大的误差, 特别在 $0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 低电导率范围内, 此项影响较显著, 需采用电容补偿消除之, 其原理见图 2-4-2。

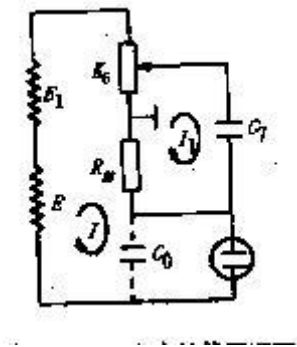


图 2-4-2 电容补偿原理图

信号源输出变压器的次极有两个输出信号 E_1 及 E , E_1 作为电容的补偿电源。 E_1 与 E 的相位相反, 所以由 E_1 引起的电流 I_1 流经 R_m 的方向与测量讯号 I 流过 R_m 的方向相反。测量讯号 I 中包括通过纯电阻 R_x 的电流和流过分布电容 C_0 的电流。调节 K_6 可以使 I_1 与流过 C_0 的电流振幅相等, 使它们在 R_m 上的影响大体抵消。

(2) 测量范围

- ① 测量范围: $0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 105\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, 分 12 个量程。
- ② 配套电极:DJS-1 型光亮电极;DJS-1 型铂黑电极;DJS-10 型铂黑电极。光亮电极用于测量较小的电导率 ($0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 10\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$), 而铂黑电极用于测量较大的电导率 ($10\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 105\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$)。通常用铂黑电极, 因为它的表面比较大, 这样降低了电流密度, 减少或消除了极化。但在测量低电导率溶液时, 铂黑对电解质有强烈的吸附作用, 出现不稳定的现象, 这时宜用光亮铂电极。
- ③ 电极选择原则列在表 2-4-1 中

表 2-4-1 电极选择

量程	电导率	测量频率	配套电极
1	0~0.1	低周	DJS-1 型光亮电极
2	0~0.3	低周	DJS-1 型光亮电极
3	0~1	低周	DJS-1 型光亮电极
4	0~3	低周	DJS-1 型光亮电极
5	0~10	低周	DJS-1 型光亮电极

6	0~30	低周	DJS-1 型铂黑电极
7	0~10 ²	低周	DJS-1 型铂黑电极
8	0~3×10 ²	低周	DJS-1 型铂黑电极
9	0~10 ³	高周	DJS-1 型铂黑电极
10	0~3×10 ³	高周	DJS-1 型铂黑电极
11	0~10 ⁴	高周	DJS-1 型铂黑电极
12	0~10 ⁵	高周	DJS-10 型铂黑电极

(3) 使用方法

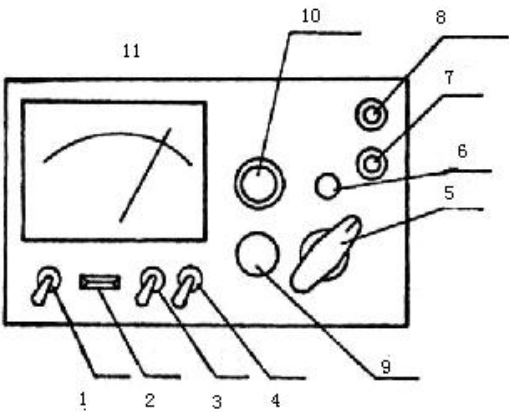


图 2-4-3 DDS—11A 型电导率仪的面板图

1.电源开关；2.指示灯；3.高周、低周开关；4.校正测量开关；5.量程选择开关；6.电容补偿调节器；7.电极插口；8.10mV 输出插口；9.校正调节器；10.电极常数调节器；11.表头。

DDS—11A 型电导率仪的面板如图 2-4-3 所示。

- ① 打开电源开关前，应观察表针是否指零，若不指零时，可调节表头的螺丝，使表针指零。
- ② 将校正、测量开关拨在“校正”位置。
- ③ 插好电源后，再打开电源开关，此时指示灯亮。预热数分钟，待指针完全稳定下来为止。调节校正调节器，使表针指向满刻度。
- ④ 根据待测液电导率的大致范围选用低周或高周，并将高周、低周开关拨向所选位置。
- ⑤ 将量程选择开关拨到测量所需范围。如预先不知道被测溶液电导率的大小，则由最大档逐档下降至合适范围，以防表针打弯。

⑥ 根据电极选用原则，选好电极并插入电极插口。各类电极要注意调节好配套电极常数，如配套电极常数为 0.95 (电极上已标明)，则将电极常数调节器调节到相应的位置 0.95 处。

⑦ 倾去电导池中电导水将电导池和电极用少量待测液洗涤 2~3 次，再将电极浸入待测液中并恒温。

⑧ 将校正、测量开关拨向“测量”，这时表头上的指示读数乘以量程开关的倍率，即为待测液的实际电导率。

⑨ 当量程开关指向黑点时，读表头上刻度 ($0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 的数；当量程开关指向红点时，读表头下刻度 ($0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$) 的数值。

⑩ 当用 $0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.1\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 或 $0\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}\sim 0.3\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ 这两档测量高纯水时，在电极未浸入溶液前，调节电容补偿调节器，使表头指示为最小值（此最小值是电极铂片间的漏阻，由于此漏阻的存在，使调节电容补偿调节器时表头指针不能达到零点），然后开始测量。

如要想了解在测量过程中电导率的变化情况，将 10mV 输出接到自动平衡记录仪即可。

(4) 注意事项

- ① 电极的引线不能潮湿，否则测不准。
- ② 高纯水应迅速测量，否则空气中 CO_2 溶入水中变为 CO_3^{2-} 离子，使电导率迅速增加。
- ③ 测定一系列浓度待测液的电导率，应注意按浓度由小到大的顺序测定。
- ④ 盛待测液的容器必须清洁，没有离子玷污。
- ⑤ 电极要轻拿轻放，切勿触碰铂黑。

2. DDS-11 型电导仪使用方法。

该仪器的测量原理与 DDS-11A 型电导率仪一样，基于“电阻分压”原理的不平衡测量方法。其面板如图 2-4-4 所示。使用方法如下：

(1) 接通电源前，先检查表针是否指零，如不指零，可调节表头上校正螺丝，使表针指零。

(2) 接通电源，打开电源开关，指示灯即亮。预热数分钟，即可开始工作。

(3) 将测量范围选择器旋钮拨到所需的范围档。如不知被测液电导的大小范围，则应将旋钮分置于最大量程档，然后逐档减小，以保护表不被损坏。

(4) 选择电极

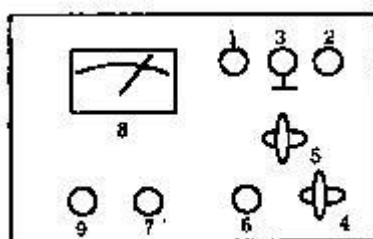


图 2-4-4 DDS-11 型电导仪的面板图

1~3. 电极接线柱；4. 校正、测量开关；5. 范围选择器；6. 校正调节器；7. 电源开关；8. 指示表；9. 电源指示灯。

本仪器附有三种电极，分别适用于下列电导范围：

- (i) 被测液电导低于 $5\mu\text{S}$ 时，用 260 型光亮电极；III
- (ii) 被测液电导在 $5\text{mS}\sim 150\text{mS}$ 时，用 260 型铂黑电极；
- (iii) 被测液电导高于 150mS 时，用 U 型电极

(5) 连接电极引线

使用 260 型电极时, 电极上两根同色引出线分别接在接线柱 1, 2 上, 另一根引出线接在电极屏蔽线接线柱 3 上。使用 U 型电极时, 两根引出线分别接在接线柱 1, 2 上。

(6) 用少量待测液洗涤电导池及电极 2~3 次, 然后将电极浸入待测溶液中, 并恒温。

(7) 将测量校正开关扳向“校正”, 调节校正调节器, 使指针停在红色倒三角处。应注意在电导池接受的情况下方可进行校正。

(8) 将测量校正开关扳向“测量”, 这时指针指示的读数即为被测液的电导值。当被测液电导很高时, 每次测量都应在校正后方可读数, 以提高测量精度。

二 原电池电动势的测量及仪器

原电池电动势一般用直流电位差计并配以饱和式标准电池和检流计来测量的。电位差计可分为高阻型和低阻型两类, 使用时可根据待测系统的不同选用不同类型的电位差计。通常高电阻系统选用高阻型电位差计, 低电阻系统选用低阻型电位差计。但不管电位差计的类型如何, 其测量原理都是一样的。下面具体以 UJ-25 型电位差计为例, 说明其原理及使用方法。

1. UJ-25 型电位差计

UJ-25 型直流电位差计属于高阻电位差计, 它适用于测量内阻较大的电源电动势, 以及较大电阻上的电压降等。由于工作电流小, 线路电阻大, 故在测量过程中工作电流变化很小, 因此需要高灵敏度的检流计。它的主要特点是测量时几乎不损耗被测对象的能量, 测量结果稳定、可靠, 而且有很高的准确度, 因此为教学、科研部门广泛使用。

(一) 测量原理

电位差计是按照对消法测量原理而设计的一种平衡式电学测量装置, 能直接给出待测电池的电动势值(以伏特表示)。图 2-4-5 是对消法测量电动势原理示意图。从图可知电位差计由三个回路组成: 工作电流回路、标准回路和测量回路。

(1) 工作电流回路, 也叫电源回路。从工作电源正极开始, 经电阻 R_N 、 R_X , 再经工作电流调节电阻 R , 回到工作电源负极。其作用是借助于调节 R 使在补偿电阻上产生一定的电位降。

(2) 标准回路。从标准电池的正极开始(当换向开关 K 扳向“1”一方时), 经电阻 R_N , 再经检流计 G 回到标准电池负极。其作用是校准工作电流回路以标定补偿电阻上的电位降。通过调节 R 使 G 中电流为零, 此时产生的电位降 V 与标准电池的电动势 E_N 相对消, 也就是说大小相等而方向相反。校准后的工作电流 I 为某一定值 I_0 。

(3) 测量回路。从待测电池的正极开始(当换向开关 K 扳向“2”一方时), 经检流计 G 再经电阻 R_X , 回到待测电池负极。在保证校准后的工作电流 I_0 不变, 即固定 R 的条件下, 调节电阻 R_X , 使得 G 中电流为零。此时产生的电位降 V 与待测电池的电动势 E_X 相对消。

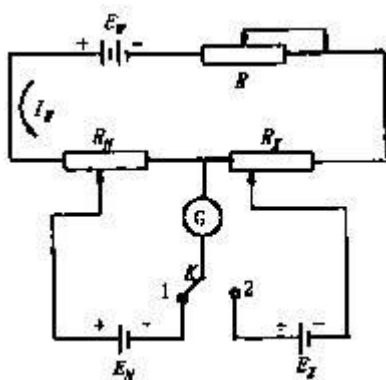


图 2-4-5 对消法测量原理示意图

E_w -工作电源； E_N -标准电池； E_X -待测电池； R -调节电阻； R_X -待测电池电动势补偿电阻； K -转换电键； R_N -标准电池电动势补偿电阻； G -检流计。

从以上工作原理可见，用直流电位差计测量电动势时，有两个明显的优点：

A. 在两次平衡中检流计都指零，没有电流通过，也就是说电位差计既不从标准电池中吸取能量，也不从被测电池中吸取能量，表明测量时没有改变被测对象的状态，因此在被测电池的內部就没有电压降，测得的结果是被测电池的电动势，而不是端电压。

B. 被测电动势 E_X 的值是由标准电池电动势 E_N 和电阻 R_N 、 R_X 来决定的。由于标准电池的电动势的值十分准确，并且具有高度的稳定性，而电阻元件也可以制造得具有很高的准确度，所以当检流计的灵敏度很高时，用电位差计测量的准确度就非常高。

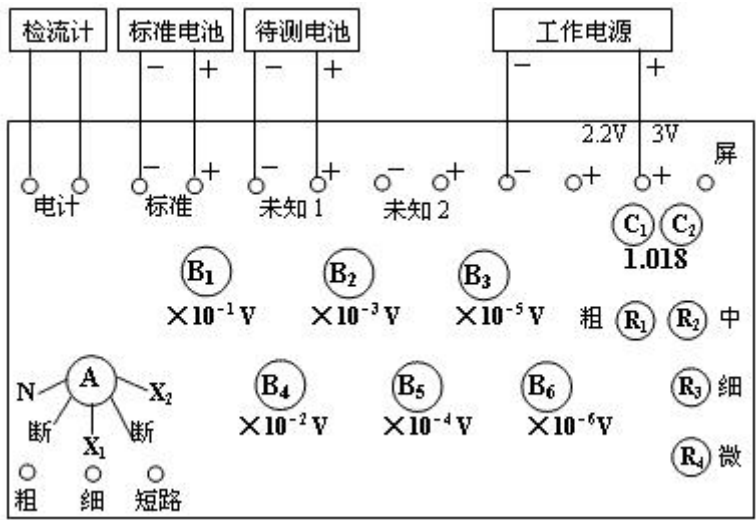


图 2-4-6 UJ-25 型电位差计面板图

(二) 使用方法

UJ-25 型电位差计面板如图 III-4-6 所示。电位差计使用时都配用灵敏检流计和标准电池以及工作电源。UJ-25 型电位差计测电动势的范围其上限为 600V，下限为 0.000001V，但当测量高于 1.911110V 以上电压时，就必须配用分压箱来提高上限。下面说明测量 1.911110V 以下电压的方法：

(1) 连接线路

先将(N, X1, X2)转换开关放在断的位置，并将左下方三个电计按钮(粗、细、短路)全部松开，然后依次将工作电源、标准电池、检流计，以及被测电池按正、负极性接在相应的端钮上，检流计没有极性的要求。

(2) 调节工作电压(标准化)

将室温时的标准电池电动势值算出。对于镉汞标准电池，温度校正公式为：

$$E_t = E_0 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

式中 E_t 为室温 $t^\circ\text{C}$ 时标准电池电动势， $E_0 = 1.0186$ 为标准电池在 20°C 时的电动势。调节温度补偿旋钮(A, B)，使数值为校正后的标准电池电动势。

将(N, X_1 , X_2)转换开关放在 N(标准)位置上, 按“粗”电计旋钮, 旋动右下方(粗、中、细、微)四个工作电流调节旋钮, 使检流计示零, 然后再按“细”电计按钮, 重复上述操作。注意按电计按钮时, 不能长时间按住不放, 需要“按”和“松”交替进行。

(3) 测量未知电动势

将(N, X_1 , X_2)转换开关放在 X_1 或 X_2 (未知)的位置, 按下电计“粗”, 由左向右依次调节六个测量旋钮, 使检流计示零。然后再按下电计“细”按钮, 重复以上操作使检流计示零。读下六个旋钮下方小孔示数的总和即为电池的电动势。

(三) 注意事项

(1) 测量过程中, 若发现检流计受到冲击时, 应迅速按下短路按钮, 以保护检流计。

(2) 由于工作电源的电压会发生变化, 故在测量过程中要经常标准化。另外, 新制备的电池电动势也不够稳定, 应隔数分钟测一次, 最后取平均值。

(3) 测定时电计按钮按下的时间应尽量短, 以防止电流通过而改变电极表面的平衡状态。

若在测定过程中, 检流计一直往一边偏转, 找不到平衡点, 这可能是电极的正负号接错、线路接触不良、导线有断路、工作电源电压不够等原因引起, 应该进行检查。

2. 其它配套仪器及设备

(一) 盐桥

当原电池存在两种电解质界面时, 便产生一种称为液体接界电势的电动势, 它干扰电池电动势的测定。减小液体接界电势的办法常用盐桥。盐桥是在 U 型玻璃管中灌满盐桥溶液, 用捻紧的滤纸塞紧管两端, 把管插入两个互相不接触的溶液, 使其导通。

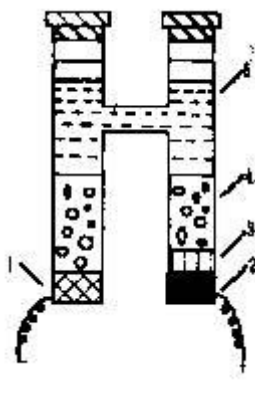


图 2-4-7 标准电池

1. 含 Cd12.5%的镉汞齐; 2 汞; 3. 硫酸亚汞的糊状物; 4. 硫酸镉晶体; 5. 硫酸镉饱和溶液。

一般盐桥溶液用正、负离子迁移速率都接近于 0.5 的饱和盐溶液, 比如饱和氯化钾溶液等。这样当饱和盐溶液与另一种较稀溶液相接界时, 主要是盐桥溶液向稀溶液扩散, 从而减小了液接电势。

应注意盐桥溶液不能与两端电池溶液产生反应。如果实验中使用硝酸银溶液,则盐桥溶液就不能用氯化钾溶液,而选择硝酸铵溶液较为合适,因为硝酸铵中正、负离子的迁移速率比较接近。

(二) 标准电池

标准电池是电化学实验中基本校验仪器之一,其构造如图 2-4-7 所示。电池由一 H 型管构成,负极为含镉 12.5%的镉汞齐,正极为汞和硫酸亚汞的糊状物,两极之间盛以硫酸镉的饱和溶液,管的顶端加以密封。电池反应如下:

负极: $\text{Cd(汞齐)} \rightarrow \text{Cd}^{+2} + 2\text{e}$

正极: $\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{SO}_4^{2-}$

电池反应: $\text{Cd(汞齐)} + \text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{s}) + \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O} = 2\text{Hg}(\text{l}) + \text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3}\text{H}_2\text{O}$

标准电池的电动势很稳定,重现性好,20℃时 $E_0 = 1.0186\text{V}$,其它温度下 E_t 可按下式算得:

$$E_t = E_0 - 4.06 \times 10^{-5}(t - 20) - 9.5 \times 10^{-7}(t - 20)^2$$

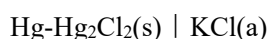
使用标准电池时应注意:

- ① 使用温度 4℃~40℃。
- ② 正负极不能接错。
- ③ 不能振荡,不能倒置,携取要平稳。
- ④ 不能用万用表直接测量标准电池。
- ⑤ 标准电池只是校验器,不能作为电源使用,测量时间必须短暂,间歇按键,以免电流过大,损坏电池。
- ⑥ 电池若未加套直接暴露于日光,会使硫酸亚汞变质,电动势下降。
- ⑦ 按规定时间,需要对标准电池进行计量校正。

(三) 常用电极

(1) 甘汞电极

甘汞电极是实验室中常用的参比电极。具有装置简单、可逆性高、制作方便、电势稳定等优点。其构造形状很多,但不管哪一种形状,在玻璃容器的底部皆装入少量的汞,然后装汞和甘汞的糊状物,再注入氯化钾溶液,将作为导体的铂丝插入,即构成甘汞电极。甘汞电极表示形式如下:



电极反应为: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2(\text{s}) + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Hg}(\text{l}) + 2\text{Cl}^-(\text{aCl}^-)$

$$\varphi_{\text{甘汞}} = \varphi_{\text{甘汞}}^\circ - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

可见甘汞电极的电势随氯离子活度的不同而改变。不同氯化钾溶液浓度的 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 与温度的关系见表 2-4-2。

表 2-4-2 不同氯化钾溶液浓度的 $\varphi_{\text{甘汞}}$ 与温度的关系

氯化钾溶液浓度 ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)	电极电势 $\varphi_{\text{甘汞}}(\text{V})$
饱和	$0.2412 - 7.6 \times 10^{-4}(t - 25)$
1.0	$0.2801 - 2.4 \times 10^{-4}(t - 25)$
0.1	$0.3337 - 7.0 \times 10^{-5}(t - 25)$

各文献上列出的甘汞电极的电势数据，常不相符合，这是因为接界电势的变化对甘汞电极电势有影响，由于所用盐桥的介质不同，而影响甘汞电极电势的数据。

使用甘汞电极时应注意：

- ① 由于甘汞电极在高温时不稳定，故甘汞电极一般适用于 70°C 以下的测量。
- ② 甘汞电极不宜用在强酸、强碱性溶液中，因为此时的液体接界电位较大，而且甘汞可能被氧化。
- ③ 如果被测溶液中不允许含有氯离子，应避免直接插入甘汞电极。
- ④ 应注意甘汞电极的清洁，不得使灰尘或局外离子进入该电极内部。
- ⑤ 当电极内溶液太少时应及时补充。

(2) 铂黑电极

铂黑电极是在铂片上镀一层颗粒较小的黑色金属铂所组成的电极，这是为了增大铂电极的表面积。

电镀前一般需进行铂表面处理。对新制作的铂电极，可放在热的氢氧化钠乙醇溶液中，浸洗 15min 左右，以除去表面油污，然后在浓硝酸中煮几分钟，取出用蒸馏水冲洗。长时间用过老化的铂黑电极可浸在 $40^{\circ}\text{C} \sim 50^{\circ}\text{C}$ 的混酸中(硝酸：盐酸：水=1：3：4)，经常摇动电极，洗去铂黑，再经过浓硝酸煮 3min~5min 以去氯，最后用水冲洗。以处理过的铂电极为阴极，另一铂电极为阳极，在 $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ 的硫酸中电解 10min ~20min，以消除氧化膜。观察电极表面出氢是否均匀，若有大气泡产生则表明有油污，应重新处理。在处理过的铂片上镀铂黑，一般采用电解法，电解液的配制如下： 3g 氯铂酸 H_2PtCl_6 ； 0.08g 醋酸铅 $\text{PbAc}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ； 100ml 蒸馏水 H_2O 。电镀时将处理好的铂电极作为阴极，另一铂电极作为阳极。阴极电流密度 15mA 左右，电镀约 20min。如所镀的铂黑一洗即落，则需重新处理。铂黑不宜镀的太厚，但太薄又易老化和中毒。

(3) 检流计

检流计灵敏度很高，常用来检查电路中有无电流通过。主要用在平衡式直流电测仪器如电位差计、电桥作示零仪器，另外在光-电测量、差热分析等实验中测量微弱的直流电流。目前实验室中使用最多的是磁电式多次反射光点检流计，它可以和分光光度计及 UJ-25 型电位差计配套使用。

1) 工作原理

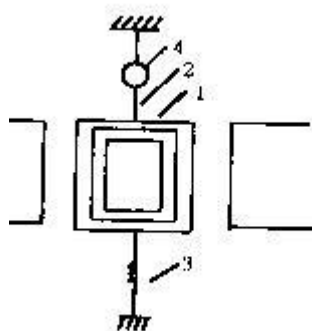


图 2-4-8 磁电式检流计结构示意图

1.动圈；2.悬丝；3.电流引线；4.反射小镜。

磁电式检流计结构如图 III-4-8 所示。当检流计接通电源后，由灯泡、透镜和光栏构成的光源发射出一束光，投射到平面镜上，又反射到反射镜上，最后成像在标尺上。被测电流

经悬丝通过动圈时，使动圈发生偏转，其偏转的角度与电流的强弱有关。因平面镜随动圈而转动，所以在标尺上光点移动距离的大小与电流的大小成正比。

电流通过动圈时，产生的磁场与永久磁铁的磁场相互作用，产生转动力矩，使动圈偏转。但动圈的偏转又使悬丝的扭力产生反作用力矩，当二力矩相等时，动圈就停在某一偏转角度上。

2) AC15 型检流计使用方法：

仪器面板如图 2-4-9 所示。

- ① 首先检查电源开关所指示的电压是否与所使用的电源电压一致，然后接通电源。
- ② 旋转零点调节器，将光点准线调至零位。
- ③ 用导线将输入接线柱与电位差计“电计”接线柱接通。
- ④ 测量时先将分流器开关旋至最低灵敏度档(0.01 档)，然后逐渐增大灵敏度进行测量(“直接”档灵敏度最高)。
- ⑤ 在测量中如果光点剧烈摇晃时，可按电位差计短路键，使其受到阻尼作用而停止。
- ⑥ 实验结束时，或移动检流计时，应将分流器开关置于“短路”，以防止损坏检流计。

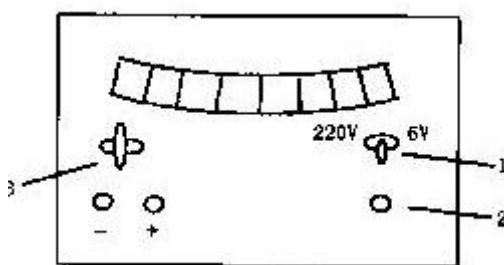


图 2-4-9 AC15 型检流计面板图

1. 电源开关；2. 零点调节器；3. 分流器开关。

三 溶液 pH 的测量及仪器

酸度计是用来测定溶液 pH 值的最常用仪器之一，其优点是使用方便、测量迅速。主要由参比电极、指示电极和测量系统三部分组成。参比电极常用的是饱和甘汞电极，指示电极则通常是一支对 H^+ 具有特殊选择性的玻璃电极。组成的电池可表示如下：

玻璃电极 | 待测溶液 || 饱和甘汞电极

鉴于由玻璃电极组成的电池内阻很高，在常温时达几百兆欧，因此不能用普通的电位差计来测量电池的电动势。

酸度计的种类很多,现以 PHS-2 型酸度计为例说明它的使用。此酸度计可以测量 pH 值和电动势,其面板如图 2-4-10 所示。

测量范围

pH: 0~14pH, 量程分七档, 每档为 2pH; mV: 0~±1400mV, 每档为 200mV。

用本仪器测量 pH 的方法如下:

1. 安装

将玻璃电极和饱和甘汞电极分别夹在仪器右侧的电极杆上,并将玻璃电极插头插入玻璃电极插孔内,而将甘汞电极引出线接到甘汞电极接线柱上。应注意必须使玻璃电极底部比甘汞电极陶瓷芯端稍高些,以防碰坏玻璃电极。

2. 校正

(1)接通电源,按下 pH 键,左上角指示灯亮,预热 10min。

(2)将温度补偿调节器调节到待测溶液温度值。

(3)将 pH-mV 分档开关置于“6”,调节零度调节器;使表针在“1”的位置;此时 $\text{pH}=6+1=7$ 。

(4)将 pH-mV 分档开关置于“校正”处,调节校正调节器,使指针指在满刻度。

(5)将 pH-mV 分档开关置于“6”,重复检查表针指“1”的位置。

(6)重复上述(3)(4)步骤(须待仪表指示稳定后进行调整)。

(7)pH-mV 分档开关置于“6”位置。

3. 定位

在烧杯内放入已知 pH 值的缓冲溶液,将二电极浸入溶液中,按下读数开关,调节校正调节器使表针指示在该 pH 值(即 pH-mV 分档开关指示值加上表针的指示值)。摇动烧杯,若指针有偏离,应再调节定位调节器使之指在已知 pH 值处。

4. 测量

(1)放开读数开关。

(2)移去缓冲溶液烧杯,用蒸馏水洗净电极,并用滤纸吸干,再将电极插入待测溶液烧杯中。

(3)按下读数开关,调节 pH-mV 分档开关,使能读出指示值。调节方法是:若指针打出左面刻度,应减小 pH-mV 分档开关值;若指针打出右面刻度则应增加 pH-mV 分档开关值。

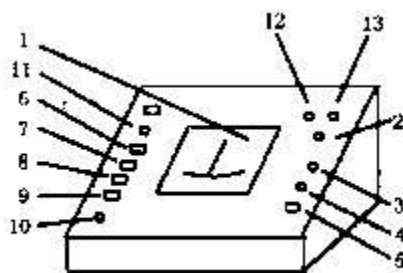


图 2-4-10 PHS-2 型酸度计面板图

1.指示表; 2.pH-mV 分档开关; 3.校正调节器; 4.定位调节器; 5.读数开关; 6.电源开关; 7.pH 按键; 8.+mV 按键; 9.-mV 按键; 10.零点调节器; 11.温度补偿器; 12.甘汞电极接线柱; 13.玻璃电极插口。

四 恒电位仪工作原理及使用方法

1. 恒电位仪主要用在恒电位极化实验中。恒电位和恒电流测量原理如图 2-4-11 所示。

2. HDV-7 型晶体管恒电位仪面板如图 2-4-12 所示。使用方法如下:

- (1) 仪器面板的“研究”接线柱和“*”接线柱分别用两根导线接电解池的研究电极；“参比”接线柱接电解池参比电极；“辅助”接线柱接电解池辅助电极。
- (2) 外接电流表应接在“辅助”与电解池辅助电极之间。
- (3) 仪器通电前，电位量程应置“-3V~+3V"档，“补偿衰减”置“0”，“补偿增益”置“1”。
- (4) “工作选择”置“恒电位”，“电源开关”置“自然”档，指示灯亮，预热 15min。
- (5) “电位测量选择”置“调零”档，旋动“调零”电位器使电压表指“0”。“电位测量选择”置“参比”档时，电压表指示的是研究电极相对参比电极的稳定电位值(自然电位)。“电位测量选择”置“给定”档时，电压表指示的是欲选择的研究电极相对于参比电极的电位(给定电位)。
- (6) 调节“给定电位”等于“自然电位”，“电源开关”置“极化”档，仪器即进入恒电位极化工作状态。调节“恒电位粗调”和“恒电位细调”即可按要求进行恒电位极化实验。
- (7) 恒电位仪可作多种实验，其它用法可阅读仪器说明书。

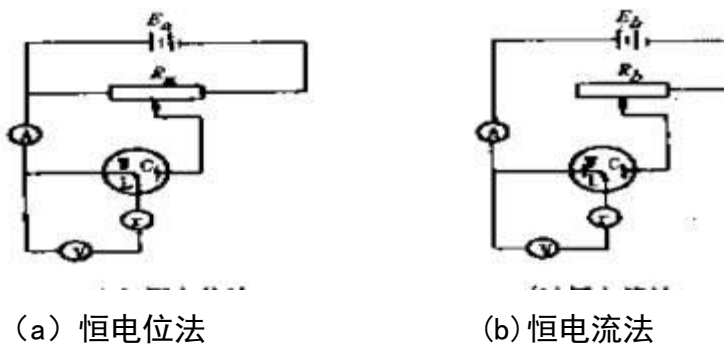


图 2-4-11 恒电位和恒电流测量原理图

E_a -低压(几伏)稳压电源； E_b -稳压电源(几十伏到一百伏)； R_a -低电阻(几欧姆)； R_b -高电阻(几十千欧姆到一百千欧姆)；A-精密电流表；V-高阻抗毫伏计；L-鲁金毛细管；C-辅助电极；W-工作电极；r-参比电极。

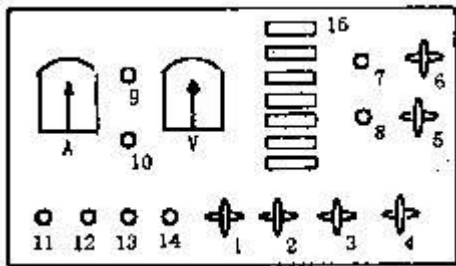


图 2-4-12 HDV-7 型晶体管恒电位仪面板图

1.电流量程；2.电位测量选择；3.工作选择；4.电源开关；5.补偿增益；6.补偿衰减；7.恒电位粗调；8.恒电位细调；9.恒电流粗调；10.恒电流细调；11.辅助；12.参比；13.*；14.研究；15.电位量程。

第五章 光学测量技术及仪器

光与物质相互作用可以产生各种光学现象(如光的折射、反射、散射、透射、吸收、旋光以及物质受激辐射等),通过分析研究这些光学现象,可以提供原子、分子及晶体结构等方面的大量信息。所以,不论在物质的成分分析、结构测定及光化学反应等方面,都离不开光学测量。下面介绍物理化学实验中常用的几种光学测量仪器。

一 阿贝折射仪

折射率是物质的重要物理常数之一,许多纯物质都具有一定的折射率,如果其中含有杂质则折射率将发生变化,出现偏差,杂质越多,偏差越大。因此通过折射率的测定,可以测定物质的浓度。

1. 阿贝折射仪的构造原理

阿贝折射仪的外形图如图 2-5-1 所示。

当一束单色光从介质 I 进入介质Ⅲ(两种介质的密度不同)时,光线在通过界面时改变了方向,这一现象称为光的折射,如图 2-5-2 所示。

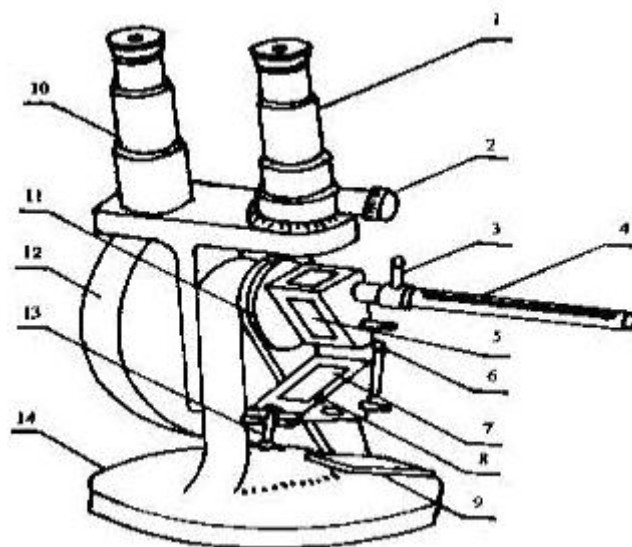


图 2-5-1 阿贝折射仪外形图

1.测量望远镜; 2.消散手柄; 3.恒温水入口; 4.温度计; 5.测量棱镜; 6.铰链; 7.辅助棱镜; 8.加液槽; 9.反射镜; 10.读数望远镜; 11.转轴; 12.刻度盘罩; 13.闭合旋钮; 14.底座。

光的折射现象遵从折射定律:

$$\frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{n_{\text{II}}}{n_{\text{I}}} = n_{\text{I,II}} \quad (2-5-1)$$

式中 α 为入射角， β 为折射角， n_I 、 n_{III} 为交界面两侧两种介质的折射率; $n_{I,III}$ 为介质III对介质 I 的相对折射率。

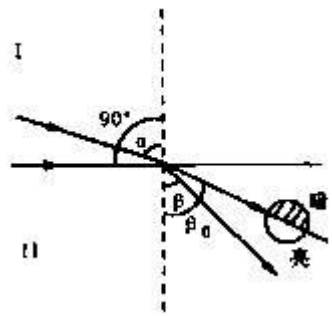


图 2-5-2 光的折射

若介质 I 为真空，因规定 $n=1.0000$ ，故 $n_{I,III}=n_{III}$ 为绝对折射率。但介质 I 通常为空气，空气的绝对折射率为 1.00029，这样得到的各物质的折射率称为常用折射率，也称作对空气的相对折射率。同一物质两种折射率之间的关系为：

$$\text{绝对折射率}=\text{常用折射率}\times 1.00029$$

根据式(5.1)可知，当光线从一种折射率小的介质 I 射入折射率大的介质III时($n_I<n_{III}$)，入射角一定大于折射角($\alpha>\beta$)。当入射角增大时，折射角也增大，设当入射角 $\alpha=90^\circ$ 时，折射角为 β_0 ，我们将此折射角称为临界角。因此，当在两种介质的界面上以不同角度射入光线时(入射角 α 从 $0^\circ\sim 90^\circ$)，光线经过折射率大的介质后，其折射角 $\beta\leq\beta_0$ 。其结果是大于临界角的部分无光线通过，成为暗区；小于临界角的部分有光线通过，成为亮区。临界角成为明暗分界线的位置，如图 2-5-2 所示。

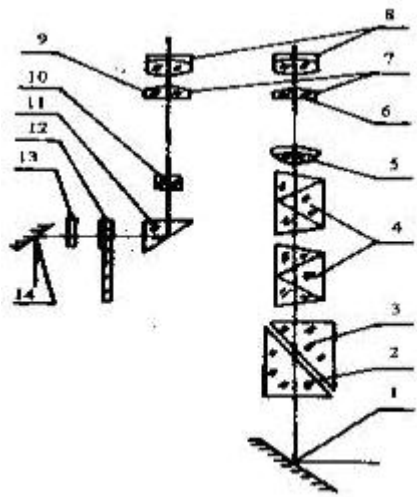


图 2-5-3 阿贝折射仪光学系统示意图

1.反射镜;2.辅助棱镜;3.测量棱镜;4.消色散棱镜;5.物镜;6.分划板;7、8.目镜;9.分划板;10.物镜;11.转向棱镜;12.照明度盘;13.毛玻璃;14.小反光镜。

根据(5.1)式可得:

$$n_{\text{I}} = n_{\text{II}} \frac{\sin \beta_0}{\sin \alpha} = n_{\text{II}} \cdot \sin \beta_0 \quad (2-5-2)$$

因此在固定一种介质时, 临界折射角 β_0 的大小与被测物质的折射率是简单的函数关系, 阿贝折射仪就是根据这个原理而设计的。

2. 阿贝折射仪的结构

阿贝折射仪的光学示意图如图 2-5-3 所示, 它的主要部分是由两个折射率为 1.75 的玻璃直角棱镜所构成, 上部为测量棱镜, 是光学平面镜, 下部为辅助棱镜。其斜面是粗糙的毛玻璃, 两者之间约有 0.1mm~0.15mm 厚度空隙, 用于装待测液体, 并使液体展开成一薄层。当从反射镜反射来的入射光进入辅助棱镜至粗糙表面时, 产生漫散射, 以各种角度透过待测液体, 而从各个方向进入测量棱镜而发生折射。其折射角都落在临界角 β_0 之内, 因为棱镜的折射率大于待测液体的折射率, 因此入射角从 $0^\circ \sim 90^\circ$ 的光线都通过测量棱镜发生折射。具有临界角 β_0 的光线从测量棱镜出来反射到目镜上, 此时若将目镜十字线调节到适当位置, 则会看到目镜上呈半明半暗状态。折射光都应落在临界角 β_0 内, 成为亮区, 其它部分为暗区, 构成了明暗分界线。

根据式(2-5-2)可知, 只要已知棱镜的折光率 $n_{\text{棱}}$, 通过测定待测液体的临界角 β_0 , 就能求得待测液体的折射率 $n_{\text{液}}$ 。实际上测定 β_0 值很不方便, 当折射光从棱镜出来进入空气又产生折射, 折射角为 β_0' 。 $n_{\text{液}}$ 与 β_0' 之间的关系为:

$$n_{\text{液}} = \sin r \sqrt{n_{\text{棱}}^2 - \sin^2 \beta_0'} - \cos r \cdot \sin \beta_0', \quad (2-5-3)$$

式中 r 为常数; $n_{\text{棱}}=1.75$ 。测出 β_0' 即可求出 $n_{\text{液}}$ 。因为在设计折射仪时已将 β_0' 换算成 $n_{\text{液}}$ 值, 故从折射仪的标尺上可直接读出液体的折射率。

在实际测量折射率时, 我们使用的入射光不是单色光, 而是使用由多种单色光组成的普通白光, 因不同波长的光的折射率不同而产生色散, 在目镜中看到一条彩色的光带, 而没有清晰的明暗分界线, 为此, 在阿贝折射仪中安置了一套消色散棱镜(又叫补偿棱镜)。通过调节消色散棱镜, 使测量棱镜出来的色散光线消失, 明暗分界线清晰, 此时测得的液体的折射率相当于用单色光钠光 D 线(5890*!)所测得的折射率 n_{D} 。

3. 阿贝折射仪的使用方法

(1) 仪器安装: 将阿贝折射仪安放在光亮处, 但应避免阳光的直接照射, 以免液体试样受热迅速蒸发。用超级恒温槽将恒温水通入棱镜夹套内, 检查棱镜上温度计的读数是否符合要求(一般选用 $(20.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 或 $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$)

(2) 加样: 旋开测量棱镜和辅助棱镜的闭合旋钮, 使辅助棱镜的磨砂斜面处于水平位置, 若棱镜表面不清洁, 可滴加少量丙酮, 用擦镜纸顺单一方向轻擦镜面(不可来回擦)。待镜面洗净干燥后, 用滴管滴加数滴试样于辅助棱镜的毛镜面上, 迅速合上辅助棱镜, 旋紧闭合旋钮。若液体易挥发, 动作要迅速, 或先将两棱镜闭合, 然后用滴管从加液孔中注入试样(注意切勿将滴管折断在孔内)。

(3) 调光：转动镜筒使之垂直，调节反射镜使入射光进入棱镜，同时调节目镜的焦距，使目镜中十字线清晰明亮。调节消色散补偿器使目镜中彩色光带消失。再调节读数螺旋，使明暗的界面恰好同十字线交叉处重合。

(4) 读数：从读数望远镜中读出刻度盘上的折射率数值。常用的阿贝折射仪可读至小数点后的第四位，为了使读数准确，一般应将试样重复测量三次，每次相差不能超过 0.0002，然后取平均值。

4. 阿贝折射仪的使用注意事项

阿贝折射仪是一种精密的光学仪器，使用时应注意以下几点：

(1) 使用时要注意保护棱镜，清洗时只能用擦镜纸而不能用滤纸等。加试样时不能将滴管口触及镜面。对于酸碱等腐蚀性液体不得使用阿贝折射仪。

(2) 每次测定时，试样不可加得太多，一般只需加 2~3 滴即可。

(3) 要注意保持仪器清洁，保护刻度盘。每次实验完毕，要在镜面上加几滴丙酮，并用擦镜纸擦干。最后用两层擦镜纸夹在两棱镜镜面之间，以免镜面损坏。

(4) 读数时，有时在目镜中观察不到清晰的明暗分界线，而是畸形的，这是由于棱镜间未充满液体；若出现弧形光环，则可能是由于光线未经过棱镜而直接照射到聚光透镜上。

(5) 若待测试样折射率不在 1.3~1.7 范围内，则阿贝折射仪不能测定，也看不到明暗分界线。

5. 阿贝折射仪的校正和保养

阿贝折射仪的刻度盘的标尺零点有时会发生移动，须加以校正。校正的方法一般是用已知折射率的标准液体，常用纯水。通过仪器测定纯水的折光率，读取数值，如同该条件下纯水的标准折光率不符，调整刻度盘上的数值，直至相符为止。也可用仪器出厂时配备的折光玻璃来校正，具体方法一般在仪器说明书中有详细介绍。

阿贝折射仪使用完毕后，要注意保养。应清洁仪器，如果光学零件表面有灰尘，可用高级鹿皮或脱脂棉轻擦后，再用洗耳球吹去。如有油污，可用脱脂棉蘸少许汽油轻擦后再用乙醚擦干净。用毕后将仪器放入有干燥剂的箱内，放置于干燥、空气流通的室内，防止仪器受潮。搬动仪器时应避免强烈振动和撞击，防止光学零件损伤而影响精度。

二 旋光仪

1. 旋光现象和旋光度

一般光源发出的光，其光波在垂直于传播方向的一切方向上振动，这种光称为自然光，或称非偏振光；而只在一个方向上有振动的光称为平面偏振光。当一束平面偏振光通过某些物质时，其振动方向会发生改变，此时光的振动面旋转一定的角度，这种现象称为物质的旋光现象，这种物质称为旋光物质。旋光物质使偏振光振动面旋转的角度称为旋光度。尼柯尔(Nicol)棱镜就是利用旋光物质的旋光性而设计的。

2. 旋光仪的构造原理和结构

旋光仪的主要元件是两块尼柯尔棱镜。尼柯尔棱镜是由两块方解石直角棱镜沿斜面用加拿大树脂粘合而成，如图 2-5-4 所示。

当一束单色光照射到尼柯尔棱镜时，分解为两束相互垂直的平面偏振光，一束折射率为 1.658 的寻常光，一束折射率为 1.486 的非寻常光，这两束光线到达加拿大树脂粘合面时，折射率大的寻常光(加拿大树脂的折射率为 1.550)被全反射到底面上的墨色涂层被吸收，而折射率小的非寻常光则通过棱镜，这样就获得了一束单一的平面偏振光。用于产生平面偏振光的棱镜称为起偏镜，如让起偏镜产生的偏振光照射到另一个透射面与起偏镜透射面平行的尼柯尔棱镜，则这束平面偏振光也能通过第二个棱镜，如果第二个棱镜的透射面与起偏镜

的透射面垂直，则由起偏镜出来的偏振光完全不能通过第二个棱镜。如果第二个棱镜的透射面与起偏镜的透射面之间的夹角 θ 在 $0^\circ\sim 90^\circ$ 之间，则光线部分通过第二个棱镜，此第二个棱镜称为检偏镜。通过调节检偏镜，能使透过的光线强度在最强和零之间变化。如果在起偏镜与检偏镜之间放有旋光性物质，则由于物质的旋光作用，使来自起偏镜的光的偏振面改变了某一角度，只有检偏镜也旋转同样的角度，才能补偿旋光线改变的角度，使透过的光的强度与原来相同。旋光仪就是根据这种原理设计的。如图 2-5-5 所示。

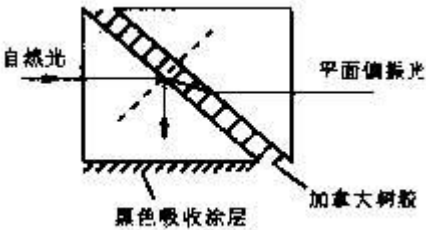


图 2-5-4 尼柯尔棱镜

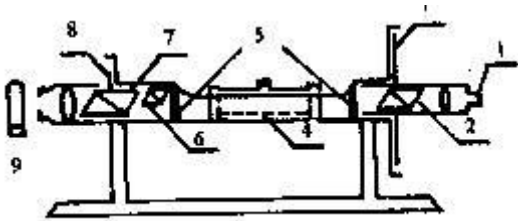


图 2-5-5 旋光仪构造示意图

1.目镜;2.检偏棱镜;3.圆形标尺;4.样品管;5.窗口;6.半暗角器件;7.起偏棱镜;8.半暗角调节;9.灯。

通过检偏镜用肉眼判断偏振光通过旋光物质前后的强度是否相同是十分困难的，这样会产生较大的误差，为此设计了一种在视野中分出三分视界的装置，原理是：在起偏镜后放置一块狭长的石英片，由起偏镜透过来的偏振光通过石英片时，由于石英片的旋光性，使偏振旋转了一个角度 Φ ，通过镜前观察，光的振动方向如图III-5-6 所示。

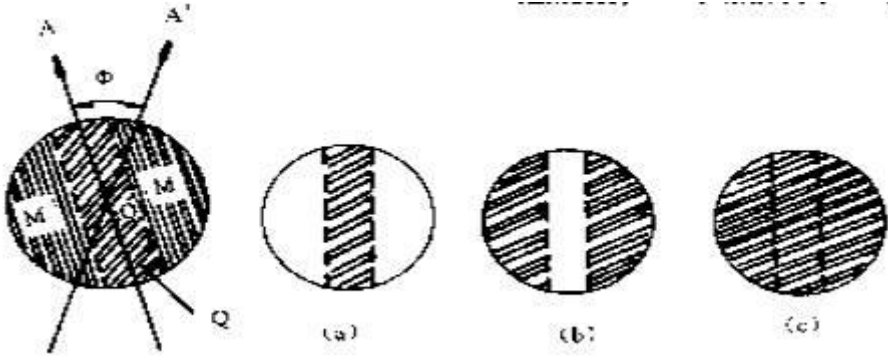


图 III-5-6 三分视野示意图

A 是通过起偏镜的偏振光的振动方向，A'是又通过石英片旋转一个角度后的振动方向，此两偏振方向的夹角 Φ 称为半暗角($\Phi=2^\circ\sim 3^\circ$)，如果旋转检偏镜使透射光的偏振面与 A'平行时，在视野中将观察到：中间狭长部分较明亮，而两旁较暗，这是由于两旁的偏振光不经过石英片，如图III-5-6(b)所示。如果检偏镜的偏振面与起偏镜的偏振面平行(即在 A 的方向时)，在视野中将是：中间狭长部分较暗而两旁较亮，如图III-5-6(a)。当检偏镜的偏振面处于 $\frac{\Phi}{2}$ 时，

两旁直接来自起偏镜的光偏振面被检偏镜旋转了 $\frac{\Phi}{2}$ ，而中间被石英片转过角度 Φ 的偏振面对被检偏镜旋转角度 $\frac{\Phi}{2}$ ，这样中间和两边的光偏振面都被旋转了 $\frac{\Phi}{2}$ ，故视野呈微暗状态，且三分视野内的暗度是相同的，如图 III-5-6(c)，将这一位置作为仪器的零点，在每次测定时，调节检偏镜使三分视野的暗度相同，然后读数。

3. 影响旋光度的因素

(1) 溶剂的影响

旋光物质的旋光度主要取决于物质本身的结构。另外，还与光线透过物质的厚度，测量时所用光的波长和温度有关。如果被测物质是溶液，影响因素还包括物质的浓度，溶剂也有一定的影响。因此旋光物质的旋光度，在不同的条件下，测定结果通常不一样。因此一般用比旋光度作为量度物质旋光能力的标准，其定义式为：

$$[\alpha]_D^t = \frac{10\alpha}{LC}$$

式中 D 表示光源，通常为钠光 D 线， t 为实验温度， α 为旋光度， L 为液层厚度，单位为厘米， C 为被测物质的浓度(以每毫升溶液中含有样品的克数表示)，在测定比旋光度 $[\alpha]_D^t$ 值时，应说明使用什么溶剂，如不说明一般指水为溶剂。

(2) 温度的影响

温度升高会使旋光管膨胀而长度加长，从而导致待测液体的密度降低。另外，温度变化还会使待测物质分子间发生缔合或离解，使旋光度发生改变。通常温度对旋光度的影响，可用下式表示：

$$[\alpha]_D^t = [\alpha]_D^{20} + Z(t - 20),$$

式中 t 为测定时的温度， Z 为温度系数。

不同物质的温度系数不同，一般在 $(-0.01 \sim 0.04)^\circ\text{C}^{-1}$ 之间。为此在实验测定时必须恒温，旋光管上装有恒温夹套，与超级恒温槽连接。

(3) 浓度和旋光管长度对比旋光度的影响

在一定的实验条件下，常将旋光物质的旋光度与浓度视为成正比，因为将比旋光度作为常数。而旋光度和溶液浓度之间并不是严格地呈线性关系，因此严格讲比旋光度并非常数，在精密的测定中比旋光度和浓度间的关系可用下面的三个方程之一表示：

$$\begin{aligned} [\alpha]_D^t &= A + Bq \\ [\alpha]_D^t &= A + Bq + Cq^2 \\ [\alpha]_D^t &= A + \frac{Bq}{C + q} \end{aligned}$$

式中 q 为溶液的百分浓度； A ， B ， C 为常数，可以通过不同浓度的几次测量来确定。

旋光度与旋光管的长度成正比。旋光管通常有 10cm、20cm、22cm 三种规格。经常使用的有 10cm 长度的。但对旋光能力较弱或者较稀的溶液，为提高准确度，降低读数的相对误差，需用 20cm 或 22cm 长度的旋光管。

4. 旋光仪的使用方法

首先打开钠光灯，稍等几分钟，待光源稳定后，从目镜中观察视野，如不清楚可调节目镜焦距。

选用合适的样品管并洗净，充满蒸馏水(应无气泡)，放入旋光仪的样品管槽中，调节检偏镜的角度使三分视野消失，读出刻度盘上的刻度并将此角度作为旋光仪的零点。

零点确定后，将样品管中蒸馏水换为待测溶液，按同样方法测定，此时刻度盘上的读数与零点时读数之差即为该样品的旋光度。

5. 使用注意事项

旋光仪在使用时，需通电预热几分钟，但钠光灯使用时间不宜过长。

旋光仪是比较精密的光学仪器，使用时，仪器金属部分切忌沾污酸碱，防止腐蚀。光学镜片部分不能与硬物接触，以免损坏镜片。不能随便拆卸仪器，以免影响精度。

6. 自动指示旋光仪结构及测试原理

目前国内生产的旋光仪，其三分视野检测、检偏镜角度的调整，采用光电检测器。通过电子放大及机械反馈系统自动进行，最后数字显示。该旋光仪具有体积小、灵敏度高、读数方便、减少人为的观察三分视野明暗度相同时产生的误差，对弱旋光性物质同样适应。

WZZ 型自动数字显示旋光仪，其结构原理如图 2-5-7 所示。

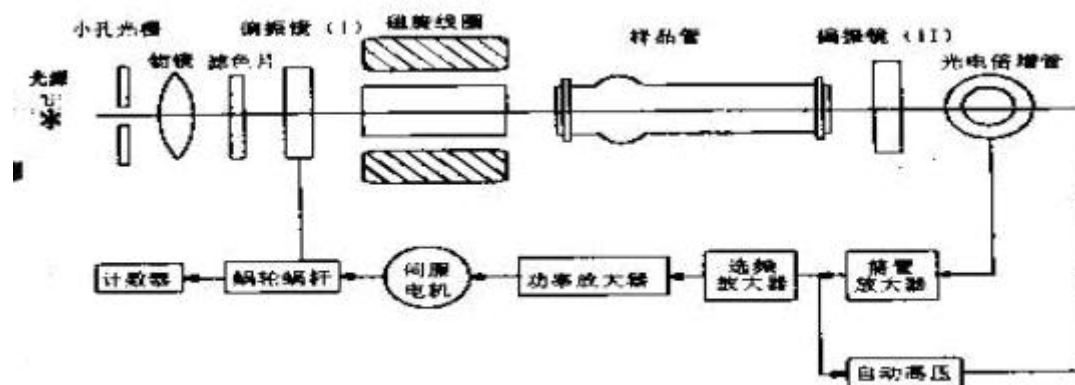


图 2-5-7

WZZ 型自动数字显示旋光仪结构原理图

该仪器用 20W 钠光灯为光源，并通过可控硅自动触发恒流电源点燃，光线通过聚光镜、小孔光柱和物镜后形成一束平行光，然后经过起偏镜后产生平行偏振光，这束偏振光经过有法拉第效应的磁旋线圈时，其振动面产生 50Hz 的一定角度的往复振动，该偏振光线通过检偏镜透射到光电倍增管上，产生交变的光电信号。当检偏镜的透光面与偏振光的振动面正交时，即为仪器的光学零点，此时出现平衡指示。而当偏振光通过一定旋光度的测试样品时，偏振光的振动面转过一个角度 α ，此时光电信号就能驱动工作频率为 50Hz 的伺服电机，并通过蜗轮杆带动检偏镜转动 α 角而使仪器回到光学零点，此时读数盘上的示值即为所测物质的旋光度。

三 分光光度计

1. 吸收光谱原理

物质中分子内部的运动可分为电子的运动、分子内原子的振动和分子自身的转动，因此具有电子能级、振动能级和转动能级。

当分子被光照射时，将吸收能量引起能级跃迁，即从基态能级跃迁到激发态能级。而三种能级跃迁所需能量是不同的，需用不同波长的电磁波去激发。电子能级跃迁所需的能量较大，一般在 1eV~20eV，吸收光谱主要处于紫外及可见光区，这种光谱称为紫外及可见光

谱。如果用红外线(能量为 $1\text{eV} \sim 0.025\text{eV}$)照射分子,此能量不足以引起电子能级的跃迁,而只能引发振动能级和转动能级的跃迁,得到的光谱为红外光谱。若以能量更低的远红外线($0.025\text{eV} \sim 0.003\text{eV}$)照射分子,只能引起转动能级的跃迁,这种光谱称为远红外光谱。由于物质结构不同对上述各能级跃迁所需能量都不一样,因此对光的吸收也就不一样,各种物质都有各自的吸收光带,因而就可以对不同物质进行鉴定分析,这是光度法进行定性分析的基础。

根据朗伯—比耳定律:当入射光波长、溶质、溶剂以及溶液的温度一定时,溶液的光密度和溶液层厚度及溶液的浓度成正比,若液层的厚度一定,则溶液的光密度只与溶液的浓度有关,

$$T = \frac{I}{I_0}, E = -\lg T = \lg \frac{1}{T} = \epsilon cl$$

式中, c 为溶液浓度, E 为某一单色波长下的光密度(又称吸光度), I_0 为入射光强度, I 为透射光强度, T 为透光率, ϵ 为摩尔消光系数, l 为液层厚度。

在待测物质的厚度 l 一定时,吸光度与被测物质的浓度成正比,这就是光度法定量分析的依据。

2. 分光光度计的构造原理

将一束复合光通过分光系统,将其分成一系列波长的单色光,任意选取某一波长的光,根据被测物质对光的吸收强弱进行物质的测定分析,这种方法称为分光光度法,分光光度法所使用的仪器称为分光光度计。

分光光度计种类和型号较多,实验室常用的有 72 型、721 型、752 型等。各种型号的分光光度计的基本结构都相同,由如下五部分组成:①光源(钨灯、卤钨灯、氢弧灯、氘灯、汞灯、氙灯、激光光源);②单色器(滤光片、棱镜、光栅、全息栅);③样品吸收池;④检测系统(光电池、光电管、光电信增管);⑤信号指示系统(检流计、微安表、数字电压表、示波器、微处理机显像管)。

光源→单色器→样品吸收池→检测系统→信号指示系统

在基本构件中,单色器是仪器关键部件。其作用是将来自光源的混合光分解为单色光,并提供所需波长的光。单色器是由入口与出口狭缝、色散元件和准直镜等组成,其中色散元件是关键性元件,主要有棱镜和光栅两类。

(1) 棱镜单色器

光线通过一个顶角为 θ 的棱镜,从 AC 方向射向棱镜,如图 2-5-8 所示,在 C 点发生折射。光线经过折射后在棱镜中沿 CD 方向到达棱镜的另一个界面上,在 D 点又一次发生折射,最后光在空气中 DB 方向行进。这样光线经过此棱镜后,传播方向从 AA' 变为 BB',两方向的夹角 δ 称为偏向角。偏向角与棱镜的顶角 θ 、棱镜材料的折射率以及入射角 i 有关。如果平行的入射光由 $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$ 三色光组成,且 $\lambda_1 < \lambda_2 < \lambda_3$,通过棱镜后,就分成三束不同方向的光,且偏向角不同。波长越短、偏向角越大,如图 III-5-9 所示 $\delta_1 > \delta_2 > \delta_3$,这即为棱镜的分光作用,又称光的色散,棱镜分光器就是根据此原理设计的。

棱镜是分光的主要元件之一,一般是三角柱体。由于其构成材料不同,透光范围也就不同,比如,用玻璃棱镜可得到可见光谱,用石英棱镜可得到可见及紫外光谱,用溴化钾(或氯化钠)棱镜可得到红外光谱等。棱镜单色器示意图如图 2-5-10 所示。

(2) 光栅单色器

单色器还可以用光栅作为色散元件,反射光栅是由磨平的金属表面上刻划许多平行的、等距离的槽构成。辐射由每一刻槽反射,反射光束之间的干涉造成色散。

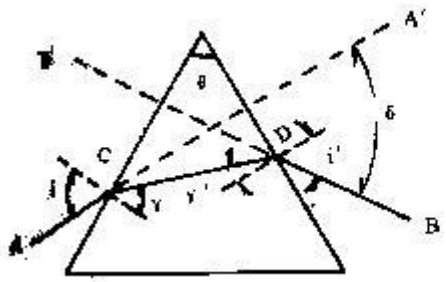


图 2-5-8 棱镜的折射

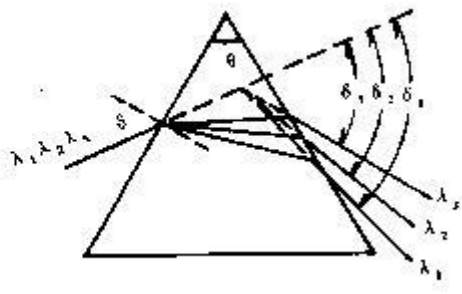


图 2-5-9 不同波长的光在棱镜中的色散

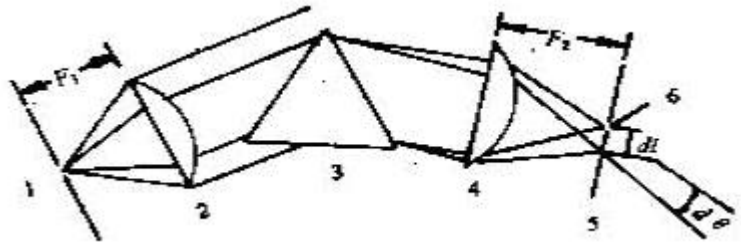


图 2-5-10 棱镜单色器示意图

1.入射狭缝;2.准直透镜;3.色散元件;4.聚焦透镜;5.焦面;6.出射狭缝。

3. 几种类型的分光光度计简介

(1) 72 型分光光度计

a. 构造原理及结构

72 型分光光度计是可见光分光光度计，波长范围为 420nm~700nm，它由三大部分组成：磁饱和稳压器、光源、单色光器和测光机构、微电计。其光学系统如图 2-5-11 所示。

72 型分光光度计的基本依据是朗伯一比耳定律，它是根据相对测量原理工作的，即先选定某一溶剂作为标准溶液，设定其透光率为 100%，被测试样的透光率是相对于标准溶液而言的，即让单色光分别通过被测试样和标准溶液，二者能量的比值就是在一定波长下对于被测试样的透光率。如图所示，白色光源经入射狭缝、反射镜和透光镜后，变成平行光进入棱镜，色散后的单色光经镀铝的反射镜反射后，再经过透镜并聚光于出射狭缝上，狭缝宽度为 0.32mm。反射镜和棱镜组装在一可旋转的转盘上并由波长调节器的凸轮所带动，转动波长调节器便可以在出光狭缝后面选择到任一波长的单色光。单色光透过样品吸收池后由一光量调节器调节为适度的光通量，最后被光电电池吸收，转换成电流后由微电计指示，从刻度标尺上直接读出透光率的值。

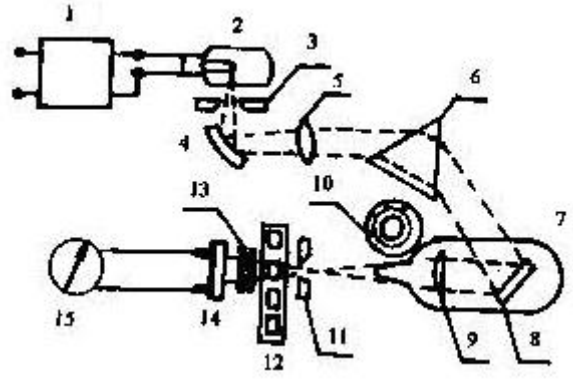


图 2-5-11 72 型分光光度计光路图

1.稳压电源;2.钨丝灯;3.入射狭缝;4.反射镜;5.透镜;6.玻璃棱镜;7.波长凸轮;8.反射镜;9.透镜;10.波长读数盘;11.出射狭缝;12.吸收池架;13.光量调节;14.硒光电池;15.检流计。

b.使用方法

- ① 在仪器通电前，先检查供电电源与仪器所需电压是否相符，然后再接通电源。
- ② 把单色光器的光路闸门拨到“黑”光位置，打开微电计开关，指示光点即出现在标尺上，用零位调节器把光点准确调到透光率标尺“0”位上。
- ③ 打开稳压器及单色光器的电源开关，把光路闸门拨到红点位置，按顺时针方向调节光量调节器，使微电计的指示光点达到标尺右边上限附近，10min 后，等硒光电池趋于稳定后开始使用仪器。
- ④ 打开比色皿暗箱盖取出比色皿架，将四只比色皿中的一只装入标准溶液或蒸馏水，其余三只装待测溶液，为便于测量，将标准溶液放入比色皿架的第一格内，然后将比色皿架放入暗箱内固定好，盖好暗箱盖。
- ⑤ 将光路闸门重新拨到“黑”点，校正微电计至“0”位，再打开光路闸门，使光路通过标准溶液，用波长调节器调节所需波长，转动光量调节器把光点调到透光率为“100”的读数上。
- ⑥ 然后将比色皿拉杆拉出一格，使第二个比色皿的待测溶液进入光路中，此时微电计标尺上的读数即为溶液中溶质的透光率。然后再测定另外两个待测溶液。

c.注意事项

- 1) 仪器应放置在清洁、干燥、无尘、无腐蚀气体和不太亮的室内，工作台应牢固稳定。
- 2) 在测定溶液的色度不太强的情况下，尽量采用较低的电源电压(5.5V)以便延长光源灯泡的寿命。
- 3) 仪器连续使用时间不应超过两小时，如要长时间使用，中间应间歇后再用。
- 4) 测定结束后，应依次关闭光路闸门、光源、稳压器及检流计电源，取出比色皿洗净，用镜头纸擦干，放于比色皿盒内。
- 5) 注意单色仪的防潮，及时检查硅胶是否受潮，若变红色应及时更换。
- 6) 搬动仪器时，检流计+、-极必须接上短路片，以免损坏。

(2) 721 型分光光度计

721 型分光光度计也是可见光分光光度计，是 72 型分光光度计的改进型，适用波长范围 368nm~800nm，主要用作物质定量分析。721 与 72 型的主要区别在于：

- 1) 所有部件组装为一体，使仪器更紧凑，使用更方便。
- 2) 适用波长范围更宽。
- 3) 装备了电子放大装置，使读数更精确。

内部构造和光路系统如下(图 2-5-12，图 2-5-13)：

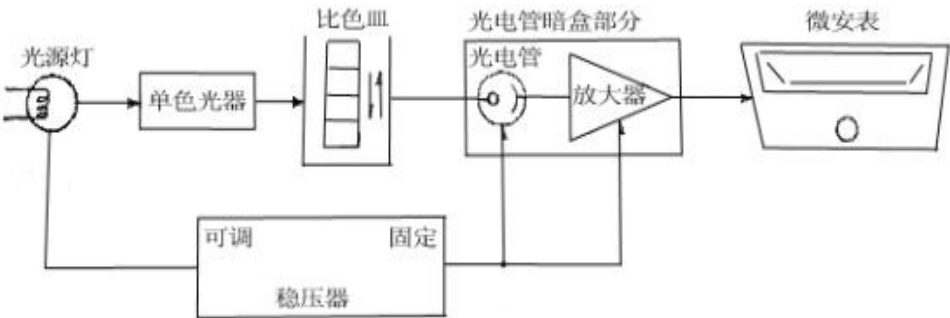


图 2-5-12 721 型分光光度计内部结构图

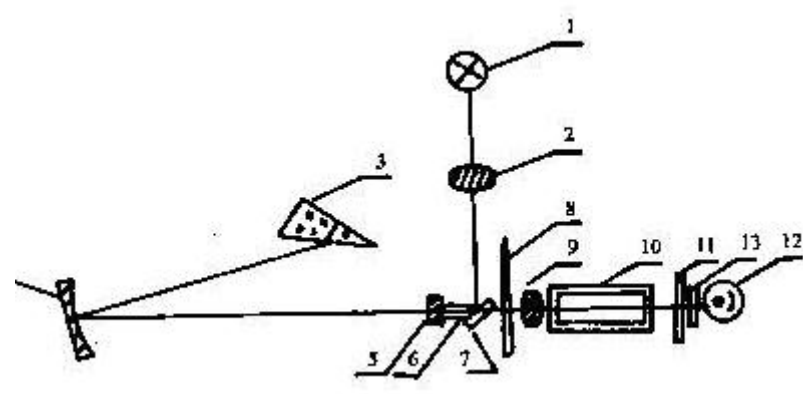


图 2-5-13 721 型分光光度计电路和系统示意图

1. 光源灯;2.透镜;3.棱镜;4.准直镜;5、13.保护玻璃;6.狭缝;7.反射镜;8.光栏;9.聚光透镜;10.比色皿;11.光门;12.光电管。

(3) 752 型分光光度计

752 型分光光度计为紫外光栅分光光度计，测定波长 200nm~800nm。

a.结构原理

752 型分光光度计由光源室、单色器、样品室、光电管暗盒、电子系统及数字显示器等部件组成，仪器的工作原理如图III-5-14 所示。仪器内部光路系统如图III-5-15 所示。从钨灯或氢灯发出的连续辐射经滤色片选择聚光镜聚光后投向单色器进狭缝，此狭缝正好位于聚光镜及单色器内准直镜的焦平面上，因此进入单色器的复合光通过平面反射镜反射及准直镜变成平行光射向色散光栅。光栅将入射的复合光通过衍射作用形成按照一定顺序均匀排列的连续单色光谱，此时单色光谱重新返回到准直镜，然后通过聚光原理成像在出射狭缝上。出射狭缝选出指定带宽的单色光通过聚光镜落在试样室被测样品中心，样品吸收后透射的光经光门射向光电管阴极面。根据光电效应原理，会产生一股微弱的光电流。此光电流经电流放大器放大，送到数字显示器，测出透光率或吸光度，或通过对数放大器实现对数转换，显示出被测样品的浓度 C 值。

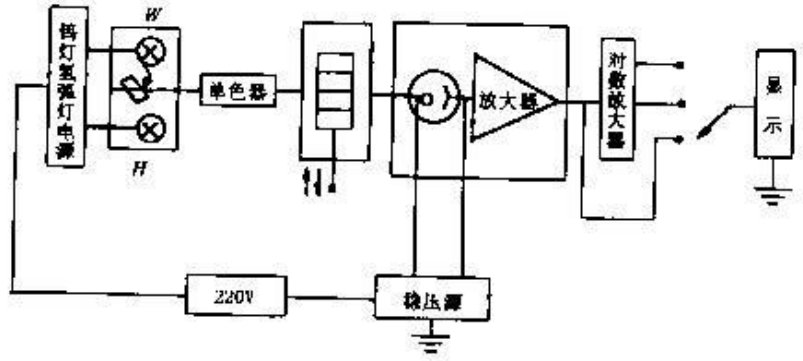


图 2-5-14 752 型分光光度计结构原理图

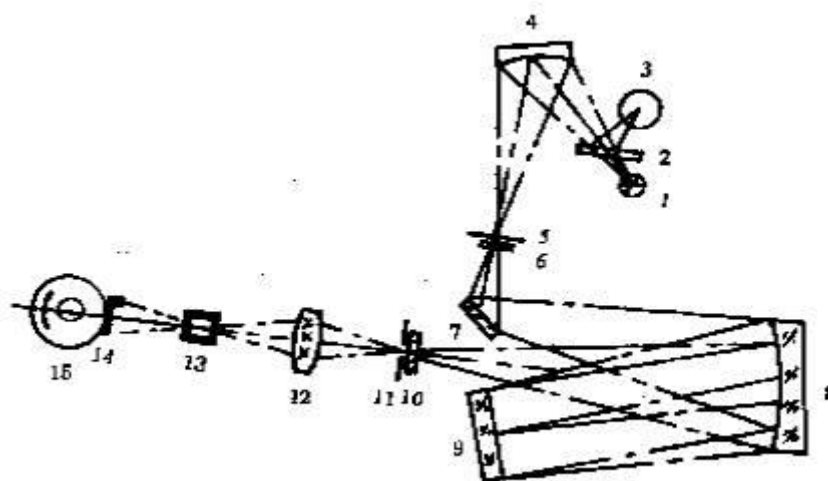


图 2-5-15 752 型分光光度计光学系统图

1.钨灯;2.滤色片;3.氢灯;4.聚光镜;5.进狭缝;6.保护玻璃;7.反射镜;8.准直镜;9.光栅;10.保护玻璃;11.出狭缝;12.聚光镜;13.样品;14.光门;15.光电管。

b.使用方法

752 型分光光度计的外部面板如图 2-5-16 所示。

- 1) 将灵敏度旋钮调到“1”档(放大倍数最小)。
- 2) 打开电源开关，钨灯点亮，预热 30min 即可测定。若需用紫外光则打开“氢灯”开关，再按氢灯触发按钮，氢灯点亮，预热 30min 后使用。
- 3) 将选择开关置于“T”。
- 4) 打开试样室盖，调节 0%旋钮，使数字显示为“0.000”。
- 5) 调节波长旋钮，选择所需测的波长。
- 6) 将装有参比溶液和被测溶液的比色皿放入比色皿架中。
- 7) 盖上样品室盖，使光路通过参比溶液比色皿，调节透光率旋钮，使数字显示为 100.0%(T)。如果显示不到 100.0%(T)，可适当增加灵敏度的档数。然后将被测溶液置于光路中，数字显示值即为被测溶液的透光率。
- 8) 若不需测透光率，仪器显示 100.0%(T)后，将选择开关调至“A”，调节吸光度旋钮，使数字显示为“000.0”。再将被测溶液置于光路后，数字显示值即为溶液的吸光度。
- 9) 若将选择开关调至“C”，将已知标定浓度的溶液置于光路，调节浓度旋钮使数字显示为标定值，再将被测溶液置于光路，则可显示出相应的浓度值。

c.注意事项

- 1) 测定波长在 360nm 以上时，可用玻璃比色皿;波长在 360nm 以下时，要用石英比色皿。比色皿外部要用吸水纸吸干，不能用手触摸光面的表面。
- 2) 仪器配套的比色皿不能与其它仪器的比色皿单个调换。如需增补，应经校正后方可使用。
- 3) 开关样品室盖时，应小心操作，防止损坏光门开关。
- 4) 不测量时，应使样品室盖处于开启状态，否则会使光电管疲劳，数字显示不稳定。
- 5) 当光线波长调整幅度较大时，需稍等数分钟才能工作。因光电管受光后，需有一段响应时间。
- 6) 仪器要保持干燥、清洁。

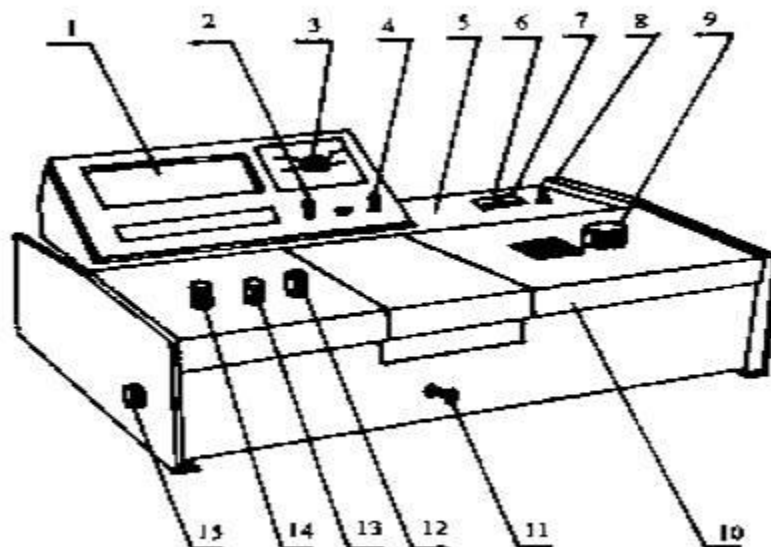


图 2-5-16 752 型分光光度计面板图

1.数字显示器;2.吸光度调零旋钮;3.选择开关;4.浓度旋钮;5.光源室;6.电源室;7.氢灯电源开关;8.氢灯触发按钮;9.波长手轮;10.波长刻度窗;11.试样架拉手;12.100%T 旋钮;13.0%T 旋钮;14.灵敏度旋钮;15.干燥器。

附录

表 1 不同温度下水的饱和蒸汽压

t/ ℃	0. 0		0. 2		0. 4		0. 6		0. 8	
	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa	mmHg	kPa
0	4. 579	0. 6105	4. 647	0. 6195	4. 715	0. 6286	4. 785	0. 6379	4. 855	0. 6473
1	4. 926	0. 6567	4. 998	0. 6663	5. 070	0. 6759	5. 144	0. 6858	5. 219	0. 6958
2	5. 294	0. 7058	5. 370	0. 7159	5. 447	0. 7262	5. 525	0. 7366	5. 605	0. 7473
3	5. 685	0. 7579	5. 766	0. 7687	5. 848	0. 7797	5. 931	0. 7907	6. 015	0. 8019
4	6. 101	0. 8134	6. 187	0. 8249	6. 274	0. 8365	6. 363	0. 8483	6. 453	0. 8603
5	6. 543	0. 8723	6. 635	0. 8846	6. 728	0. 8970	6. 822	0. 9095	6. 917	0. 9222
6	7. 013	0. 9350	7. 111	0. 9481	7. 209	0. 9611	7. 309	0. 9745	7. 411	0. 9880
7	7. 513	1. 0017	7. 617	1. 0155	7. 722	1. 0295	7. 828	1. 0436	7. 936	1. 0580
8	8. 045	1. 0726	8. 155	1. 0872	8. 267	1. 1022	8. 380	1. 1172	8. 494	1. 1324
9	8. 609	1. 1478	8. 727	1. 1635	8. 845	1. 1792	8. 965	1. 1952	9. 086	1. 2114
10	9. 209	1. 2278	9. 333	1. 2443	9. 458	1. 2610	9. 585	1. 2779	9. 714	1. 2951
11	9. 844	1. 3124	9. 976	1. 3300	10. 109	1. 3478	10. 244	1. 3658	10. 380	1. 3839
12	10. 518	1. 4023	10. 658	1. 4210	10. 799	1. 4397	10. 941	1. 4527	11. 085	1. 4779
13	11. 231	1. 4973	11. 379	1. 5171	11. 528	1. 5370	11. 680	1. 5572	11. 833	1. 5776
14	11. 987	1. 5981	12. 144	1. 6191	12. 302	1. 6401	12. 462	1. 6615	12. 624	1. 6831
15	12. 788	1. 7049	12. 953	1. 7269	13. 121	1. 7493	13. 290	1. 7718	13. 461	1. 7946
16	13. 634	1. 8177	13. 809	1. 8410	13. 987	1. 8648	14. 166	1. 8886	14. 347	1. 9128
17	14. 530	1. 9372	14. 715	1. 9618	14. 903	1. 9869	15. 092	2. 0121	15. 284	2. 0377
18	15. 477	2. 0634	15. 673	2. 0896	15. 871	2. 1160	16. 071	2. 1426	16. 272	2. 1694

19	16.477	2.1967	16.685	2.2245	16.894	2.2523	17.105	2.2805	17.319	2.3090
20	17.535	2.3378	17.753	2.3669	17.974	2.3963	18.197	2.4261	18.422	2.4561
21	18.650	2.4865	18.880	2.5171	19.113	2.5482	19.349	2.5796	19.587	2.6114
22	19.827	2.6434	20.070	2.6758	20.316	2.7068	20.565	2.7418	20.815	2.7751
23	21.068	2.8088	21.342	2.8430	21.583	2.8775	21.845	2.9124	22.110	2.9478
24	22.377	2.9833	22.648	3.0195	22.922	3.0560	23.198	3.0928	23.476	3.1299
25	23.756	3.1672	24.039	3.2049	24.326	3.2432	24.617	3.2820	24.912	3.3213
26	25.209	3.3609	25.509	3.4009	25.812	3.4413	26.117	3.4820	26.426	3.5232
27	26.739	3.5649	27.055	3.6070	27.374	3.6496	27.696	3.6925	28.021	3.7358
28	28.349	3.7795	28.680	3.8237	29.015	3.8683	29.354	3.9135	29.697	3.9593
29	30.043	4.0054	30.392	4.0519	30.745	4.0990	31.102	4.1466	31.461	4.1944
30	31.824	4.2428	32.191	4.2918	32.561	4.3411	32.934	4.3908	33.312	4.4412
31	33.695	4.4923	34.082	4.5439	34.471	4.5957	34.864	4.6481	35.261	4.7011
32	35.663	4.7547	36.068	4.8087	36.477	4.8632	36.891	4.9184	37.308	4.9740
33	37.729	5.0301	38.155	5.0869	38.584	5.1441	39.018	5.2020	39.457	5.2605
34	39.898	5.3193	40.344	5.3787	40.796	5.4390	41.251	5.4997	41.710	5.5609
35	42.175	5.6229	42.644	5.6854	43.117	5.7484	43.595	5.8122	44.078	5.8766
36	44.563	5.9412	45.054	6.0087	45.549	6.0727	46.050	6.1395	46.556	6.2069
37	47.067	6.2751	47.582	6.3437	48.102	6.4130	48.627	6.4830	49.157	6.5537
38	49.692	6.6250	50.231	6.6969	50.774	6.7693	51.323	6.8425	51.879	6.9166
39	52.442	6.9917	53.009	7.0673	53.580	7.1434	54.156	7.2202	54.737	7.2976
40	55.324	7.3759	55.91	7.451	56.51	7.534	57.11	7.614	57.72	7.695

表 2 不同温度下水和乙醇的折射率

t/℃	纯 水	99. 8%乙醇	t/℃	纯 水	99. 8%乙醇
14	1. 33348		34	1. 33136	1. 35474
15	1. 33341		36	1. 33107	1. 35390
16	1. 33333	1. 36210	38	1. 33079	1. 35306
18	1. 33317	1. 36129	40	1. 33051	1. 35222
20	1. 33299	1. 36048	42	1. 33023	1. 35138
22	1. 33281	1. 35967	44	1. 32992	1. 35054
24	1. 33262	1. 35885	46	1. 32959	1. 34969
26	1. 33241	1. 35803	48	1. 32927	1. 34885
28	1. 33219	1. 35721	50	1. 32894	1. 34800
30	1. 33192	1. 35639	52	1. 32860	1. 34715
32	1. 33164	1. 35557	54	1. 32827	1. 34629

表 3 一些液体的蒸汽压

化 合 物	25℃时蒸汽压	温度范围/℃	A	B	C
丙酮 C ₃ H ₆ O	230.05		7.02447	1161.0	224
苯 C ₆ H ₆	95.18		6.90565	1211.033	220.790
溴 Br ₂	226.32		6.83298	1133.0	228.0
甲醇 CH ₄ O	126.40	-20 至 140	7.87863	1473.11	230.0
甲苯 C ₇ H ₈	28.45		6.95464	1344.80	219.482
醋酸 C ₂ H ₄ O ₂	15.59	0 至 36	7.80307	1651.2	225
		36 至 170	7.18807	1416.7	211
氯仿 CHCl ₃	227.72	-30 至 150	6.90328	1163.03	227.4
四氯化碳 CCl ₄	115.25		6.93390	1242.43	230.0
乙酸乙酯 C ₄ H ₈ O ₂	94.29	-20 至 150	7.09808	1238.71	217.0
乙醇 C ₂ H ₆ O	56.31		8.04494	1554.3	222.65
乙醚 C ₄ H ₁₀ O	534.31		6.78574	994.195	220.0
乙酸甲酯 C ₃ H ₆ O ₂	213.43		7.20211	1232.83	228.0
环己烷 C ₆ H ₁₂		-20 至 142	6.84498	1203.526	222.86

表中所列各化合物的蒸汽压可用下列方程式计算

$$\lg p = A - B / (C + t)$$

式中 A、B、C 为三常数； p 为化合物的蒸汽压（mmHg 柱）； t 为摄氏温度。

表 4 气体的密度

(单位：103 千克/米³)

名称	0℃，标准大气压下，密度	液态时密度		固体时	
		温度℃	密度	温度℃	密度
氢	0. 00009	—252. 8	0. 0708	—262	0. 0808
氦	0. 00018	—268. 9	0. 126		
氖	0. 00090	—245. 9	1. 204		约 1. 0
氮	0. 00125	—195. 8	0. 805	—252. 5	1. 026
氧	0. 00143	—183	1. 14	—252. 5	1. 426
氟	0. 001696	—181	1. 11	—223	1. 3
氩	0. 00178	—185. 7	1. 402	—233	1. 65
臭氧 (O ₃)	0. 00214	—183	1. 71		
氨	0. 00077	—34. 1	1. 557	—102	约 1. 9
氪	0. 00374	—153. 0	2. 155		约 2. 0
氙	0. 00589	—109	3. 06	—140	2. 7
氡	0. 00973	—62	4. 4		约 4
名称	0℃，标准大气压，密度	名称	0℃，标准大气压，密度	名称	0℃，标准大气压，密度
煤气	0. 00060	一氧化碳	0. 00125	氯	0. 00321
溴	0. 00714	空气	0. 00129	氯化氢	0. 00164
甲烷	0. 00078	氧化氮	0. 00134	硫化氢	0. 00154
乙炔	0. 00117	乙烷	0. 00136	二氧化碳	0. 00198

表 5 不同温度下水的表面张力

t/°C	$\sigma / 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$	t/°C	$\sigma / 10^{-3} \text{N} \cdot \text{m}^{-1}$
0	75.64	21	72.59
5	74.92	22	72.44
10	74.22	23	72.28
11	74.07	24	72.13
12	73.93	25	71.97
13	73.78	26	71.82
14	73.64	27	71.66
15	73.49	28	71.50
16	73.34	29	71.35
17	73.19	30	71.18
18	73.05	35	70.38
19	72.90	40	69.56
20	72.75	45	68.74

参考书

1. 《物理化学实验（第4版）》四川大学化工学院 罗澄源 向明礼 著. 北京：高等教育出版社. 2004 年
2. 《物理化学实验（第3版）》复旦大学等 编 庄继华等 修订 著北京：高等教育出版社. . 2004 年
3. 《基础物理化学实验》清华大学 贺德华等 著. 北京：高等教育出版社. 2008 年
4. 《物理化学实验》刘澄蕃等. 北京：化学工业出版社. 2002 年

