

温度的测量

【温度的测量】

温度是描述体系宏观状态的一个基本参量,是系统内部分子、原子平均动能大小的量度。系统内部分子、原子动能的增加或减少,则宏观上表现为系统温度的升高或降低。

两个互为热平衡体系的温度相等是温度测量的基础,当温度计与被测体系之间达到热平衡时,与温度有关的物理量才能用来表征体系的温度。而温度的量值与温标的选取有关。

一、温标

温标是温度量值的表示方法。确定一种温标应包括:选择测温物质、确定基准点、划分温度值。下面介绍最常用的两种温标。

1、热力学温标

热力学温标也称开尔文(Kelvin)温标。它是建立在卡诺(Carnot)循环的基础之上,与测温物质无关,在任何测量范围内均具有线性关系,是理想的科学的温标。

热力学温标用单一基准点定义。1948年第九次国际计量大会确定:水的三相点的热力学温度为273.16度,水的三相点到绝对零度之间的 $1/273.16$ 为热力学温标的1度。

为了更好地统一国际间的温度量值,现在采用《1968年国际实用温标(IPTS-68)——1975年修订版》的规定:热力学温度的符号为 T ,单位名称为开[尔文],单位符号为K,1K等于水的三相点热力学温度的 $1/273.16$ 。

2、摄氏温标

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

应该指出,热力学温度 T 是国际单位制(SI制)中的基本单位。但在其专有名称导出的单位中仍有摄氏温度 t 的名称。这里所指的摄氏温度已不是历史上所定义的101325Pa(1大气压)下水的凝固点为 0°C 、沸点为 100°C 进行划分摄氏温度的概念,而是用热力学温度 T 按下式定义的温标:

$$t/^{\circ}\text{C} \equiv T/\text{K} - 273.15$$

根据这个定义,273.15K为摄氏温标的零点(0.00°C),它与水的凝固点不再有直接联系。不过,其优越性是明显的,因为热力学温度与摄氏温度的分度值相同,因此实际用于测量温度差时,即可用K表示,也可用 $^{\circ}\text{C}$ 表示。

二、水银温度计

温度计的种类有很多,测量时应根据需要选择温度计的类型:

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

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

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

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

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

由于水银的熔点是 -38.862°C ,沸点是 356.66°C ,因此水银温度计一般的使用范围为 -35°C 到 360°C 。如果采用石英玻璃,并充以 $80 \times 10^5\text{Pa}$ 的氮气,则可将测量上限温度提升至

800℃。高温水银温度计的顶部有一个安全泡，防止毛细管内的气体压强过大而引起贮液泡的破裂。

常见水银温度计的种类和使用范围如下：

(1) 一般用途的水银温度计。量程有 0~50℃、0~100℃、50~100℃、0~150℃等，分度值为 1℃或 0.5℃。

(2) 量热专用的水银温度计。量程有 9~15℃、12~18℃、15~21℃、18~24℃、20~30℃等，分度值为 0.01℃。目前广泛应用的是间隔为 1℃的量热温度计，分度值为 0.002℃。

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

三、水银贝克曼温度计

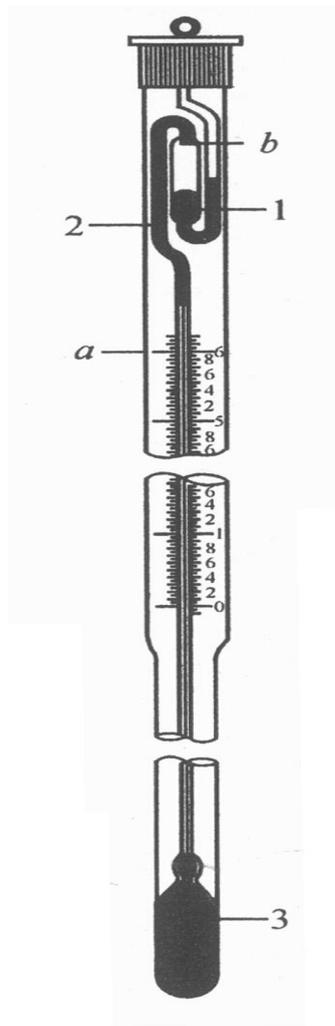
1. 贝克曼温度的构造及特点

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

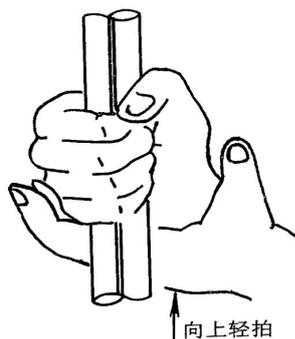
贝克曼温度计的构造如图所示，它也是水银温度计的一种，与一般水银温度计不同之处在于，除了在毛细管 2 下端有一大的水银球 3 外，还在温度计的上部有水银储槽 1。贝克曼温度计的特点是：它的刻度精确至 0.01℃，用放大镜读数时可估计到 0.002℃；另外它的量程较短(一般全程为 5℃)，不能测定温度的绝对值，一般只用于测量温差。要测量不同范围内的温度变化，则需利用上端的水银储槽 1，调节下端水银球 3 中的水银量。

2. 贝克曼温度计的调节

贝克曼温度计的调节，视实验情况而异。若用在冰点降低法测分子量时，温度达冰点时应使它的水银柱停在刻度的上段(一般选在刻度“4”左佑)；若用在燃烧热、中和热测定时水银柱应调到刻度下段(一般在刻度“1”左右)；若用来测定温度的波动时，应使水银柱调到刻度的中间部分(一般在刻度 2~5 左右)。在调节之前，首先估计一下从刻度 a(a 为实验需要的温度所对应的刻度位置，如本实验 a 为 2.5)到毛细管上端 b 一段间所相当的刻度值，设为 R。



调节时，将贝克曼温度计放在盛水的烧杯中缓慢加热，使水银柱上升至毛细管顶部。此时将贝克曼温度计从烧杯中移出，并迅速倒转使毛细管的水银柱与水银储槽 1 中的水银相连接，然后再把贝克曼温度计放到烧杯中缓慢加热到 $t+R$ (t 为实验所需要的温度值)。



待水银柱稳定 (2 分钟以上，并使温度保持在 $t+R$) 后，取出贝克曼温度计，右手握住温度计的 $2/3$ 部位，温度计垂直。以左手掌轻拍右手腕：如图 1-6 所示 (注意操作时应远离实验台，并不可直接敲打温度计，以免碰坏温度计)。依靠振动的力量使毛细管中的水银与储槽中的水银在其接口 b 处断开。检查一下贝克曼温度计的毛细管中无水银柱断开之处，若有水银柱断开，用热水将贝克曼温度计加热，连接水银柱，这时温度计可满足实验要求。若不适合时，先分析其原因，然后重新调节。由于温度计从水中取出后水银体积迅速变化，因此这一操作要求迅速、轻快，但不能慌

乱，以免造成失误。

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

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

3. 使用贝克曼温度计的注意事项：

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

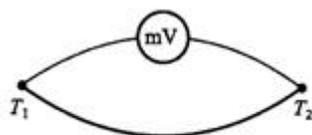
(2) 调节时，不能骤冷骤热，以防止温度计破裂。另外操作时动作不可过大，并与实验台保持一定距离，以免碰到实验台上损坏温度计。

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

四、热电偶温度计

1、测温原理

将两种金属导线构成一封闭回路，如果两个接点的温度不同，则由于两种金属的电子逸出功不同，在接点处产生的接触电势以及同一种金属由于温度不同而产生一个温差电势（也称热电势）。如在回路中串接一个毫伏表，则可粗略显示该温差电势的量值。这便是著名的塞贝克温差电现象。这一对金属导线的组合就构成了热电偶温度计，简称热电偶。



热电偶测温原理示意图

实验表明，温差电势 E 与两个接点的温度差 ΔT 之间存在函数关系。如果其中一个接点的温度 T_1 恒定不变，则温差电势只与另一个接点的温度有关： $E=f(T_2)$ 。通常将其一端置于

标准压力 P^{θ} 下的冰水共存体系中，那么，通过温差电势就可直接测出另一端的温度值，这便是热电偶的测温原理。

2、热电偶温度计的特点

(1) 灵敏度高。配以精密的电位差计，通常可达到 0.01K；(2) 重现性好。热电偶经过精密的热处理后，其热电势-温度函数关系的重现性极好；(3) 量程宽。其量程仅受其材料适用范围的限制；(4) 使用方便。热电偶测温可将温度信号直接转变成电压信号，便于自动记录与自动控制，且适用于远距离测量，因而得到广泛应用。

3、热电偶的种类及性能

热电偶的种类繁多，各有其优缺点，常用的几种热电偶如下表所示。

常用热电偶的种类及其性能

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

*康铜为含 60%Cu 与 40%Ni 的合金；考铜为含 56%Cu 与 44%Ni 的合金

4. 热电偶的制备

以镍铬-考铜热电偶为例，其制备方法如下：取一段长约 0.6m 的镍铬丝，二段长约 0.5m 的考铜丝。在镍铬丝上套上绝缘小瓷管，将其两端分别与两根考铜丝紧密绞合在一起（绞合段长约 5mm）。将绞合段稍稍加热后，蘸上少许硼砂粉，在小火上加热使硼砂熔化成玻璃态包裹在绞合部分（防止下一步高温熔融时金属被氧化），然后放在电弧焰或煤气灯的还原焰中使绞合点熔融成一个光滑的小珠，退火后将玻璃层除去即可。接点的质量直接影响到测量的可靠性，故要求熔点圆滑，无裂纹及焊渣，其直径约为金属直径的两倍为宜。

五、其他温度计

1. 金属电阻温度计

主要有铂电阻温度计和半导体温度计。铂电阻温度计响应快、灵敏度高（能够达到 10^{-4} K）、准确度高，测量范围宽（13.2K~1373.2K）。

2. 热敏电阻温度计

热敏电阻温度计是由铁、镍、锌等金属氧化物在高温下熔制而成。与金属电阻相比，有更大的温度系数，因此灵敏度更高。但由于电阻值会因老化而逐渐改变，需经常标定，因此不适于较高温度下使用。

3. 蒸气压低温温度计

这类温度计的测温参数是根据液体的饱和蒸气压与温度的单值函数关系来确定温度值。测量范围为 1.2K~100.2K，灵敏度可达 10^{-2} K，使用方便，但测量范围较小。实验室中常用的有氧饱和蒸气温度计，主要用于测定液氮的温度。

4. 光学高温计或辐射温度计

光学高温计的特点是不与测量体系接触，因此可以不干扰被测体系。测量范围是 973.2K~2273.2K，但与被测物体表面辐射情况有关，使用时需标定。