

第二部分 实 验

A. 化学热力学实验

实验一 恒温槽装配和性能测试

一、实验目的

1. 了解恒温槽的构造及恒温原理,掌握恒温操作技术。
2. 绘制恒温槽的灵敏度曲线(温度-时间曲线),学会分析恒温槽的性能。
3. 掌握贝克曼(Beckmann)温度计的使用方法。

二、实验原理

在物理化学实验中所测量的物理量,如折射率、黏度、蒸气压、表面张力、电导、化学反应速率系数等都与温度有关,要准确测量其数值,必须在恒温下进行。实验室中最常用的是用恒温槽来控制温度维持恒温,它是以某种介质(常用水为介质)的恒温装置,依靠恒温控制器来控制恒温槽的热平衡。当恒温槽因对外散热而使水温降低时,恒温控制器就使恒温槽内的加热器工作。待加热到所设定的温度时,它又使加热器停止加热,这样周而复始就可使介质的温度在一定范围内保持恒定。恒温槽装置一般如图1-1所示。

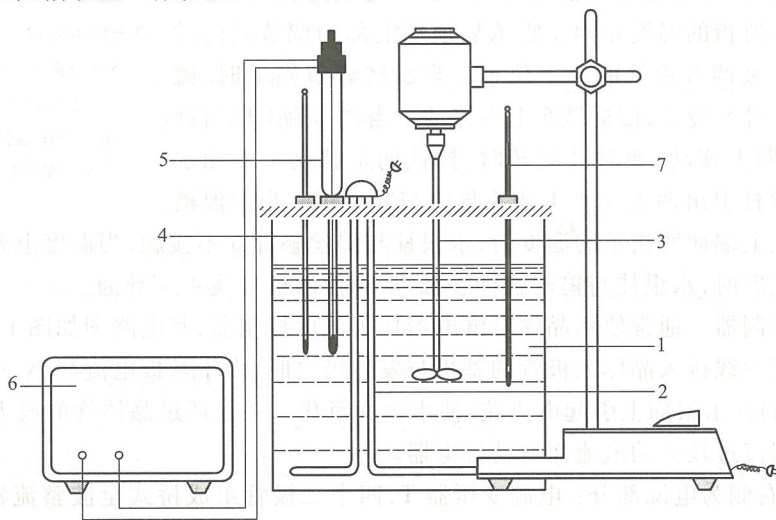


图1-1 恒温槽装置图

1—浴槽;2—加热器;3—搅拌器;4—温度计;5—感温元件(接触温度计);6—恒温控制器;7—贝克曼温度计

恒温槽一般由浴槽、加热器、搅拌器、温度计、感温元件、温度控制器等部分组成,现分别介绍如下:

(1) 浴槽 通常使用玻璃槽便于观察,其容量和形状视需要而定。物理化学实验一般采用10 L 圆形玻璃缸。浴槽内的液体一般采用蒸馏水。恒温超过 100 ℃ 时可采用液体石蜡或甘油等。

(2) 加热器 常用的是电热器。根据恒温槽的容量、恒温温度,以及环境的温差大小来选择电热器的功率。如容量 20 L、恒温 25 ℃ 的恒温槽一般需要功率为 250 W 的加热器。为了提高恒温的效率和精度,有时可采用两套加热器。开始时,用功率较大的加热器加热,当温度达恒定时,再用功率较小的加热器来维持恒温。

(3) 搅拌器 一般采用 40 W 的电动搅拌器,用变速器来调节搅拌速度。搅拌器一般应尽量安装在加热器附近,使热量迅速传递,以保持浴槽内各部分温度均匀。

(4) 温度计 常用 1/10 ℃ 温度计作为观察温度用。为了测定恒温槽的灵敏度,可用 1/100 ℃ 温度计或贝克曼温度计。所用温度计在使用前需进行校正(校正方法见本实验的附录 1)。

(5) 感温元件 感温元件的作用是当恒温槽的温度达到设定值时,发出信号,使加热器停止加热;低于设定温度时,则发出信号,使加热器继续加热。感温元件的种类很多,如接触温度计、热敏电阻感温元件等。这里仅以接触温度计(又称之为水银导电表)为例说明它的控温原理。接触温度计的构造如图 1-2 所示。它的构造与普通温度计类似,但接触温度计上下两段均有刻度7,上段由标铁指示温度,它焊接上一根钨丝,钨丝下端所指的位置与上段标铁 5 上端面所指的温度相同。它依靠顶端上部的调节帽内的一块磁铁的旋转来调节钨丝的上下位置。当旋转调节帽 1 时,磁铁带动内部螺丝杆 8 转动,使标铁 5 上下移动。当调节帽 1 顺时针旋转时,标铁 5 向上移动;逆时针旋转时,标铁向下移动。下面水银槽和上面螺丝杆引出两根线 4、4' 作为导电与断电用。当恒温槽温度未达到标铁上端面所指示的温度时,水银柱与钨丝触针 6 不接触;当温度上升并达到标铁上端面所指示的温度时,水银柱与钨丝触针接触,从而使两根导线 4、4' 导通。

(6) 温度控制器 通常使用晶体管继电器作为温度控制器,其电路图如图 1-3 所示。将接触温度计的两根导线接入晶体三极管的基极与发射极之间,由于基极电流甚小,不会因接触温度计的“通”“断”而在水银面上引起电火花,使水银面氧化。并且通过晶体管的放大作用可在集电极与发射极之间流过较大的电流而启动继电器。

图 1-3 中右侧为电源部分:电源变压器 T,四个二极管组成桥式全波整流器, C_1 、 C_2 、 R_5 为滤波回路。左侧为晶体管继电器部分:三极管的基极电流被一只 200 k Ω 的电阻限制在 120 μ A 左右,使集电极的电流略大于继电器 J 的工作电流(当电流放大倍数 β 为 50 时,集电极电流约为

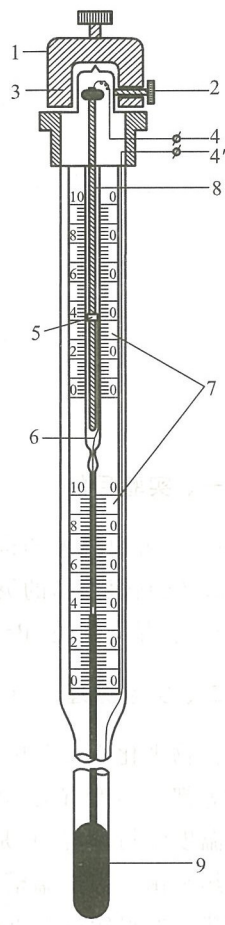


图 1-2 接触温度计的构造图

- 1—调节帽;2—调节帽固定螺丝;
- 3—磁铁;4—螺丝杆引出线;
- 4'—水银槽引出线;5—标铁;
- 6—钨丝触针;7—刻度板;
- 8—螺丝杆;9—水银槽

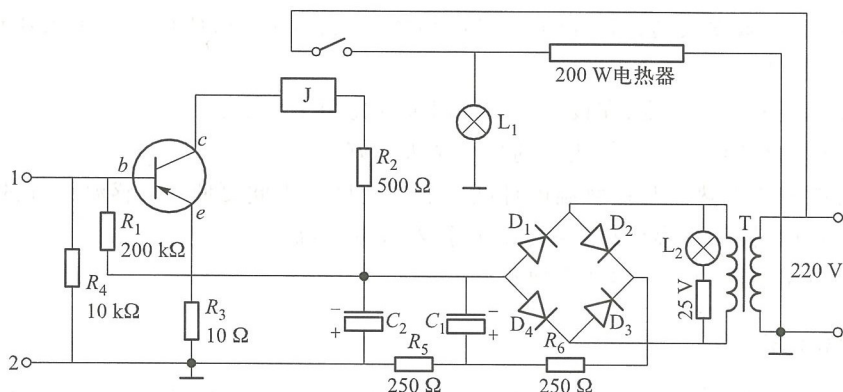


图 1-3 晶体管继电器电路图

T—电源变压器;D₁、D₂、D₃、D₄—2AP3 晶体二极管;J—121 型灵敏继电器;

C₁、C₂—滤波电容;L₁—工作指示氖泡;L₂—电源指示灯泡

6 mA)。当接触温度计中水银柱与钨丝触针未接触时,1、2 断路,在回路中经电阻 R_1 和 R_4 的分流作用基极有一定的电流,三极管的集电极电流使继电器工作,电热器通电加热,恒温槽温度上升。当水银柱与钨丝触针接触时,1、2 短路,这时基极电流为零,则集电极电流很小,继电器将衔铁放开,电热器停止加热,恒温槽温度下降。当水银柱与钨丝触针断开时,集电极电流增大,继电器将重新吸引衔铁,电热器重新加热。这样反复进行,就使水温恒定在某一温度下。一般控制温度的波动范围在 $\pm 0.1^\circ\text{C} \sim \pm 0.01^\circ\text{C}$ 。

由于这种温度控制装置属于“通”“断”类型,当加热器接通后传热质温度上升并传递给接触温度计,使它的水银柱上升。因为传质、传热都有一个速度。因此,出现温度变化的滞后。即当接触温度计的水银触及钨丝时,实际上电热器附近的水温已超过了指定温度,因此,恒温槽温度必高于指定温度。同理,降温时也会出现滞后现象。

由此可知,恒温槽控制的温度是有一个波动范围的,而不是控制在某一固定不变的温度,并且恒温槽内各处的温度也会因搅拌效果的优劣而不同。控制温度的波动范围越小,各处的温度越均匀,恒温槽的灵敏度越高。灵敏度是衡量恒温槽性能的主要标志。它除与感温元件、电子继电器有关外,还受搅拌器的效率、加热器的功率等因素的影响。

恒温槽灵敏度的测定是在指定温度下,观察温度的波动情况。用较灵敏的温度计,如贝克曼温度计,记录温度随时间的变化,最高温度为 t_1 ,最低温度为 t_2 ,恒温槽的灵敏度 t_E 为

$$t_E = \pm \frac{t_1 - t_2}{2} \quad (1-1)$$

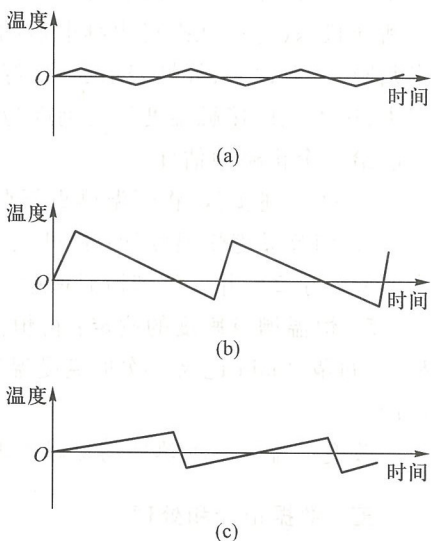


图 1-4 温度-时间曲线

灵敏度常常以温度为纵坐标,以时间为横坐标,绘制成温度-时间曲线来表示。在图 1-4 中曲线(a)表示恒温槽灵敏度较高;(b)表示加热器功率太大;(c)表示加热器功率太小或散热太快。(b)、(c)灵敏度较低。

为了提高恒温槽的灵敏度,在设计恒温槽时要注意以下几点:

- (1) 恒温槽的热容要大些,传热质的热容越大越好。
- (2) 尽可能加快电热器与接触温度计间传热的速度。为此要使:① 感温元件的热容尽可能小,感温元件与电热器间距离要近一些;② 搅拌器效率要高。
- (3) 作调节温度用的加热器功率要小些。

三、仪器和试剂

玻璃缸(容量 10 L 或视需要而定)1 个;接触温度计 1 支;贝克曼温度计 1 支;温度计($1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$) 1 支;秒表 1 块;烧杯(200 mL)1 只;搅拌器(功率 40 W 或视需要而定)1 台;电子继电器 1 台;加热器(功率 250 W 的电热丝或视需要而定)1 支。

四、操作步骤

1. 将蒸馏水注入浴槽至容积的 $2/3$ 处,按图 1-1 所示将接触温度计、晶体管继电器、电动搅拌器、加热器、温度计等安装好。

2. 观察接触温度计标铁上端面所指的温度和钨丝触针下端所指的温度是否一致。旋开接触温度计上部的调节帽紧固螺丝,旋转调节帽一周观察触针(或标铁)移动的度数。然后,旋转调节帽使标铁上端面所指的温度稍低于 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处(通常低于 $0.2\sim 0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$),固定调节帽。

接通电源,打开搅拌器开关并加热。当继电器指示停止加热时,注意观察 $1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度计示数。例如,达到 $24.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,需重新调节接触温度计标铁,按标铁需要移动度数确定调节帽应扭转的角度,这样即可很快调节到 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。当 $1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度计达 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,使钨丝与水银处于刚刚接通与断开状态(这一状态可由继电器的衔铁与磁铁接通或断开判断,也可由继电器的红绿指示灯来判断,一般说来,红灯表示加热,绿灯表示加热停止)。然后固定调节帽。需要注意在调节过程中,决不能以接触温度计的刻度为依据,必须以 $1/10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的标准温度计为准。接触温度计示数,只能给一个粗略的估计。

3. 按上述步骤,将恒温槽重新调节至 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

4. 调节贝克曼温度计:将贝克曼温度计的水银柱在 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时调到刻度 2.5 左右(调节方法见本实验附录 2),并安放到恒温槽中。

5. 恒温槽灵敏度的测定:待恒温槽已调节到 $35\text{ }^{\circ}\text{C}$ 恒温后,观察贝克曼温度计的示数,利用秒表,每隔 2 min 记录一次贝克曼温度计的示数。测定约 60 min,温度变化范围要求在 $\pm 0.15\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之内。

改变恒温槽中加热器与接触温度计的相对位置,按同样方法测定恒温槽灵敏度。

五、数据记录和处理

将操作步骤中 5 的数据记录于下表中。

1. 以时间为横坐标、温度为纵坐标,绘制 35 ℃ 时温度 - 时间曲线。

时间/min	
贝克曼温度计读数	
改变位置后贝克曼温度计读数	

2. 计算恒温槽的灵敏度。

六、思考讨论题

- 1. 恒温槽主要由哪几部分组成的? 各部分的作用是什么?
- 2. 为什么开动恒温槽之前,要将接触温度计的标铁上端面所指的温度调节到低于所需温度处,如果高了会产生什么后果。
- 3. 对于提高恒温槽的灵敏度,可从哪些方面进行改进?
- 4. 如果所需恒定的温度低于室温,如何装备恒温槽?

七、参考文献

[1] 东北师范大学,等.物理化学实验[M].2版.北京:高等教育出版社,1989:37.
[2] 吴子生,严忠.物理化学实验指导书[M].长春:东北师范大学出版社,1995:22.

附录 1 水银温度计的校正

温度计的种类很多,其中水银温度计是最常用的,它的测温原理是基于不同温度时水银体积的变化与玻璃体积变化之差来反映温度的高低。它的优点是构造简单、使用方便、价格便宜、测量范围较广,一般适用于 -35 ~ 360 ℃。如以特制的硬质玻璃制成,内充 Ne 或 Ar 等惰性气体时,可使测量范围扩大到 750 ℃ 以上。当水银中加入 25% 的 Tl 后,可测到 -60 ℃ 的低温。水银温度计的缺点是长期使用后由于温度计玻璃的性质有所改变,因而其形状和体积也将发生变化,并且在测温时,由于温度计的玻璃各部分受热不均而使指示的温度发生偏差。所以在精密测量前需对水银温度计进行校正。

1. 零点的校正

通常用待校温度计测量纯水的冰点进行校正。另外,也可用一套标准温度计进行校正。校正时,把标准温度计与待校温度计捆在一起,使它们的水银球一端并齐,然后浸在恒温槽中,逐渐升高槽温,用测高仪同时读下二者的读数,即可作出校正曲线,进行校正。

2. 露茎部分的校正

利用水银温度计进行测温时,应使温度计全部浸没于被测介质中,但实际上是不可能的,所以对水银温度计的露茎部分要进行校正。校正方法如图 1-5 所示,并按下式进行计算。

$$\Delta t = kl(t_{\text{观}} - t_{\text{环}}) \tag{1-2}$$

式中: $k=0.000\ 157$ 是水银对玻璃的相对膨胀系数; $t_{\text{观}}$ 是测量温度计上的读数; $t_{\text{环}}$ 是附在测量温度计上的辅助温度计的读数(辅助温度计的水银球应置于观测温度计露在空气部分的水银柱中间为宜); l 是测量温度计水银柱露在空气中的长度(以刻度数表示)。

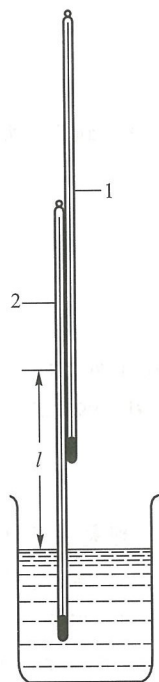


图 1-5 水银温度计露茎校正
1—辅助温度计；2—测量温度计

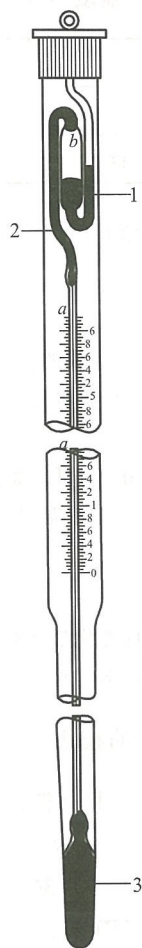


图 1-6 贝克曼温度计的构造
1—水银贮槽；2—毛细管；3—水银球

利用(1-2)式可得出校正后的温度,即

$$t_{\text{校}} = t_{\text{观}} + \Delta t \quad (1-3)$$

附录 2 贝克曼温度计的构造及其调正使用方法

1. 贝克曼温度计的构造及特点

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,如燃烧焓的测定、中和焓的测定及凝固点降低法测定分子的摩尔质量等均要求温度测量精确到 $0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。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 1-6 所示,它也是水银温度计的一种,与一般水银温度计不同之处在于,它除在毛细管下端有一水银球外,还在温度计的上部有辅助水银贮槽。贝克曼温度计的特点是:它的刻度精细至 $0.01\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的间隔,用放大镜检查时可估计到 $0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。另外它的量程较

短(一般全程只有 5℃),因而不能测定温度的绝对值,一般只用于测温差。要测不同范围内温度的变化,则需利用上端的水银贮槽中的水银调节下端水银球中的水银量。水银贮槽的形式一般有两种,如图 1-7 所示。

2. 贝克曼温度计的调正

贝克曼温度计的调节视实验的具体情况而异。若用在凝固点降低法测分子的摩尔质量时,溶剂达凝固点时应使它的水银柱停在刻度的上段;若用在沸点升高法测定分子的摩尔质量,在沸点时,应使水银柱停在刻度下段;若用来测定温度的波动时,应使水银柱停在刻度的中间部分。在调节之前,首先估计一个从刻度 d (d 为实验需要的温度所对应的刻度位置)到上端毛细管一段间所相当的刻度数值,设为 $R/^\circ\text{C}$ 。调节时,将贝克曼温度计放在盛水的小烧杯内慢慢加热,使水银柱上升至毛细管顶部,此时将贝克曼温度计从烧杯中移出,并倒转使毛细管的水银柱与水银贮槽中的水银相连接。然后再把贝克曼温度计放到小烧杯中慢加热到 $t+R$ (t 为实验所需要的温度值)。待水银柱稳定后,取出温度计,右手握住温度计中间部位,温度计垂直向下,以左手掌轻拍右手腕,如图 1-8 所示(注意在操作时应远离实验台,并不可直接敲打温度计以免损坏)。依靠震动的力量使毛细管中的水银与贮槽中的水银在其接口处断开,这时温度计可满足实验要求。若不合适时,应重新调正。由于温度计从水中取出后水银体积迅速变化,因此这一操作要求迅速、轻快,但不能慌乱,以免造成失误。

由于贝克曼温度计的刻度是以某一温度为准而划定的,并且这一刻度可认为是不变的。所以,在不同温度下,由于水银对玻璃的膨胀系数的不同,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,贝克曼温度计在其他温度下对 20℃ 刻度时的校正值列于表 1-1。

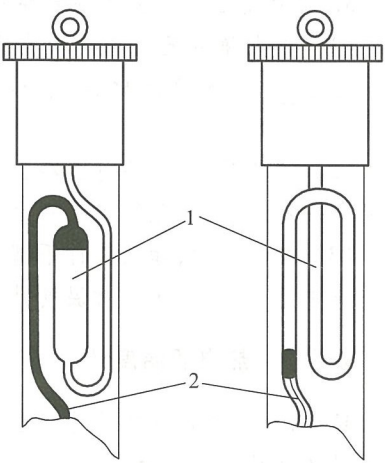


图 1-7 水银贮槽的形式
1—水银贮槽;2—毛细管

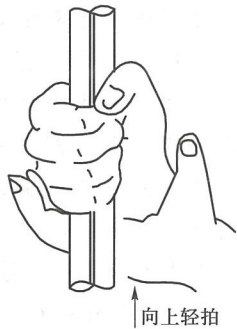


图 1-8 产生震动力度的操作

表 1-1 贝克曼温度计在其他温度下对 20℃ 刻度时的校正值

调正温度/ $^\circ\text{C}$	读数 1 度相当的摄氏温度/ $^\circ\text{C}$	调正温度/ $^\circ\text{C}$	读数 1 度相当的摄氏温度/ $^\circ\text{C}$
0	0.993 0	55	1.009 4
5	0.995 0	60	1.010 5
10	0.996 8	65	1.011 5
15	0.998 5	70	1.012 5
20	1.000 0	75	1.013 4
25	1.001 5	80	1.014 3
30	1.002 9	85	1.015 2
35	1.004 3	90	1.016 1
40	1.005 6	95	1.016 9
45	1.006 9	100	1.017 7
50	1.008 1		

3. 贝克曼温度计使用注意事项

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

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

(3) 在调节时,如温度计下部水银球中的水银与上部贮槽中的水银始终不能相接时,应停下来查找原因,不可一味地对温度计升温,致使下部水银过多地导入上部贮槽中。

附录3 热电偶温度计

目前,在物理化学实验室测量温度时,应用得最多的是热电偶温度计,与液体温度计相比,热电偶温度计具有以下特点:

(1) 灵敏度高 配以精密的电位差计,通常可达到 0.01 K 。

(2) 重现性好 热电偶经过精密的热处理后,其热电势与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。

1. 热电偶测温的基本原理

当一导体的两端温度不同时(设分别为 T 和 T_0 ,且 $T > T_0$),由于高温端 T 的电子逸出功(即电子克服原子核的束缚,从材料表面逸出所需的最小能量)比低温端 T_0 的电子逸出功小,所以由高温端跑到低温端的电子数要比从低温端跑到高温端的电子多。故最终结果,将使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。这样,在导体的两端便产生一个电动势 ε 。这个电动势是同一导体的两端因其温度不同而产生的,故叫做温差电动势,其值大小和两端的温度有关,可用 $\varepsilon(T, T_0)$ 表示(见图 1-9 所示)。

如果把两种不同材料的导体 A 和 B 接触,由于它们具有不同的电子逸出功(设分别为 W_A 、 W_B ,且 $W_A < W_B$),所以电子从材料表面逸出所需的能量不同。显然从材料 A 跑向材料 B 的电子数要比从材料 B 跑向材料 A 的电子多。故最终结果,将使 A 带有正电荷, B 带有负电荷。这样,在 A、B 间就产生一个电动势。这个电动势是由不同材料的导体 A、B 相接触产生的,故称做接触电动势。显然当两导体的材料确定后,接触电动势的大小仅与接点的温度有关,可用 $\varepsilon_{AB}(T)$ 来表示(见图 1-10)。

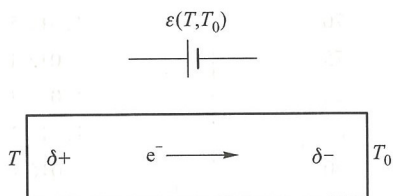


图 1-9 温差电动势形成示意图
($T > T_0$)

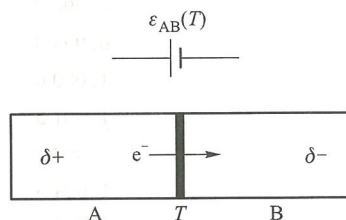


图 1-10 接触电动势形成示意图
($W_A < W_B$)

将 A、B 两种金属导体(设 $W_A > W_B$)按图 1-11 所示连接时,如果两个接点处的温度 T 和 T_0 不同(设 $T > T_0$),则在回路中就有电流,亦即在回路中存在一个与二接点温度有关的电动势,称为热电动势,这一对导体的组合,就叫做热电偶。因为 $W_A > W_B$, $T > T_0$,所以该热电偶的热电动势可用 $E_{AB}(T, T_0)$ 表示,实际上它是由两个方向相反的温差电动势和两个方向相反的接触电动势所组成(如图 1-11 所示),因此热电动势 $E_{AB}(T, T_0)$ 应是上述四个电动势的代数和,即

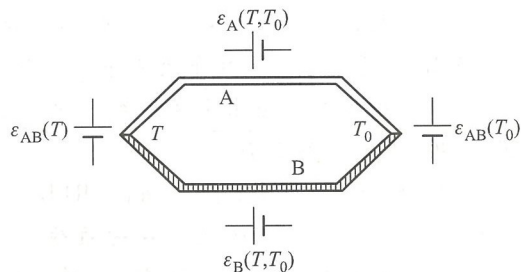


图 1-11 热电偶回路中热电动势形成示意图 ($T > T_0$; $N_A > N_B$)

$$E_{AB}(T, T_0) = \varepsilon_{AB}(T) - \varepsilon_A(T, T_0) - \varepsilon_{AB}(T_0) + \varepsilon_B(T, T_0) \quad (1-4)$$

由于温差电动势往往远小于接触电动势,因而常把它忽略不计,所以

$$E_{AB}(T, T_0) = \varepsilon_{AB}(T) - \varepsilon_{AB}(T_0) \quad (1-5)$$

若保持接点 T_0 的温度不变,则热电动势 $E_{AB}(T, T_0)$ 就仅与另一接点的温度 T 有关,这就是热电偶用来测量温度的主要依据。通常把温度保持不变的一端称为自由端,另一端称为工作端。为了保证自由端温度不变,往往将该端置于冰-水二相平衡系统中以确保 $T_0 = 273.15 \text{ K}$,故自由端习惯上又叫做冷端,相应的工作端就称为热端。

2. 几种常用的热电偶

从热电偶测温的基本原理来看,理论上似乎任意两种导体均可组合成热电偶,但实际上并非如此。要构成一对热电偶,应具备一定的条件。首先是组成热电偶的金属性质要稳定,即在测温量程范围内不应发生熔融和化学变化;其次应有较大的温度系数,即热电动势随温度的变化率应较大,变化愈大,测温的精度就愈高,因此有时为了提高热电偶的测温精度,常把热电偶串联起来组成热电堆来进行测温;再有构成的热电偶重现性要好。此外,热电偶的热导率要高,热容要小。目前常用的热电偶有如下几种:

(1) 铂铑₁₀-铂热电偶(WRLB) 铂铑₁₀-铂热电偶是由含铑 10% 的铂丝和纯铂丝所组成,用符号 LB 表示,上面括号中的 WR 系指热电偶。在 LB 热电偶中,铂铑丝为正极,纯铂丝为负极。

铂铑₁₀-铂热电偶适于在氧化性和中性介质中使用,它的量程宽(可测至 1600°C),重现性好,所以不仅用于精密温度测量,而且可以作为标准温度计使用。它的缺点是热电动势小,须配合更灵敏的电学测量仪表。此外,价格昂贵,线性不好。

(2) 镍铬-镍硅(镍铝)热电偶(WREU) 该热电偶是由镍铬丝和镍硅(镍铝)丝所组成,用符号 EU 表示。镍铬丝为正极,镍硅(镍铝)丝为负极。

EU 热电偶,适宜于在氧化性或中性介质中使用,当介质温度低于 500°C 时,亦可在还原性介质中进行温度测量。它的测温范围一般在 $200 \sim 1100^\circ\text{C}$,瞬时使用可达 1300°C 。它的热电动势大,线性亦好,所以常用于 1100°C 以下的温度测量。它的缺点是稳定性欠佳,长期使用因镍铝氧化变质而影响测量精度,故需经常标定。

(3) 镍铬-考铜热电偶(WREA) 镍铬-考铜热电偶是由镍铬丝和考铜(铜、镍合金)丝组

成,用符号 EA 表示。镍铬丝为正极,考铜丝为负极。

WREA 适用于还原性介质或中性介质中的温度测量,它的温度系数比上述两种热电偶要大,所以灵敏度高。但由于考铜丝易受氧化而变质,因此测量温度不高,量程亦有限,一般用于 200 ~ 800 ℃ 的温度测量。

(4) 铂铑₃₀ - 铂铑₆ 热电偶 (WRLL) 这种热电偶用符号 LL 表示,它是以含铑 30% 的铂丝作正极,以含铑 6% 的铂丝为负极。它性能稳定、精度高,适于在氧化性和中性介质中使用。当自由端温度低于 40℃ 时,对热电动势值可不必进行修正。因为在低温时,它的热电动势极小。

热电偶的种类繁多,各有其优缺点,分别适用于不同的场合,现将上述四种已商品化的常用热电偶的主要技术指标列于表 1-2 中,以供参考。

表 1-2 常用热电偶的主要技术指标

热电偶 名 称	分度号	热电极材料		最高使用温度/℃		允许偏差	
		极性	化 学 成 分	长期	短期	温度测量范围/℃	允 差 值
铂铑 ₁₀ - 铂	LB - 3	正	Pt:90% ;Rh:10%	1 300	1 600	0 ~ 600	± 3 ℃
		负	Pt:100%			600 ~ 1 600	± 0. 5% <i>t</i> *
镍铬 - 镍 硅 (镍铝)	EU - 2	正	Ni:90% ;Cr:10%	1 000	1 300	0 ~ 400	± 3 ℃
		负	Ni:95% ;Mn:3% Si:1% ;Al:1%			400 ~ 1 300	± 0. 75% <i>t</i>
镍铬 - 考铜	EA - 2	正	Ni:90% ;Cr:10%	600	800	0 ~ 300	± 3 ℃
		负	Cu:56% ;Ni:44%			300 ~ 800	± 1. 0% <i>t</i>
铂铑 ₃₀ - 铂铑 ₆	LL - 2	正	Pt:70% ;Rh:30%	1 600	1 800	0 ~ 600	± 3 ℃
		负	Pt:94% ;Rh:6%			600 ~ 1 800	± 0. 5% <i>t</i>

* *t* 为热电偶工作端温度 (单位℃)。

附录 4 数字式恒温水浴

“实验一 恒温槽装配和性能测试”中所介绍的恒温槽,通常是根据测量的需要自行装配的,这种恒温槽的灵敏度主要取决于感温元件和恒温控制器的性能,其中对接触温度计的调节是恒温准确与否的关键。但手工调节往往需要一定的经验和技巧,对初学者而言,需要训练才能掌握。近年来,市场上出现了商品化的数字式恒温水浴,用键盘输入数字代替了接触温度计的调节,使恒温操作简单化,克服了人为因素对恒温效果的影响。

SYP—II 型玻璃恒温水浴由玻璃缸体和控温机箱两部分组成,其构造示意如图 1-12 所示。使用方法如下:

1. 开机

将热电偶插入玻璃缸体的蒸馏水中,控温机箱的操作面板如图 1-12(b) 所示 (分为上半部的恒温控制器和下半部的恒温水浴操作两部分),打开恒温控制器“电源”开关,此时“恒温”指示灯亮,左边“温度显示窗口”显示介质的温度,右边“设定温度显示窗口”显示为 0.00 ℃。

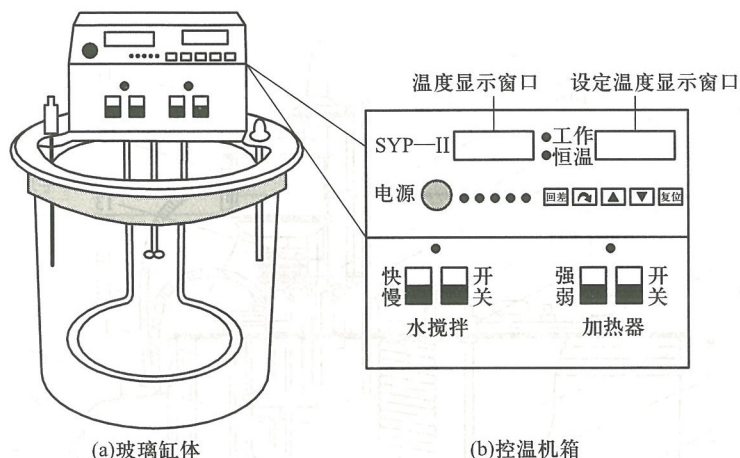


图 1-12 SYP—II 型玻璃恒温水浴

2. 恒温温度的设置

例如欲将恒温槽恒温至 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$, 操作步骤如下:

(1) 按动位移键 $\left[\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix} \right]$, 则设定温度显示窗口的十位上数字闪烁, 再按增数键 $\blacktriangle$, 至显示“2”时停止按动 $\blacktriangle$ 键。注: 如果显示数字大于“2”, 也可按减数键 $\blacktriangledown$ 调至“2”。

(2) 按动位移键 $\left[\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix} \right]$, 则设定“温度显示窗口”的个位上数字闪烁, 再按 $\blacktriangle$ 键或 $\blacktriangledown$ 键, 至显示“5”时停止按动。

(3) 按动位移键 $\left[\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix} \right]$, 最后一位数字“0”闪烁, 再按动位移键 $\left[\begin{smallmatrix} \square \\ \square \end{smallmatrix} \right]$, “工作”指示灯亮。此时设定“温度显示窗口”的显示值即为所设定的温度值 $25.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

3. 恒温水浴的操作

打开玻璃恒温水浴操作面板[位于图 1-12(b)下半部]的“加热器”开关和“水搅拌”开关, 随后恒温槽的温度将逐渐升高。升温过程中可将加热器功率置于“强”位置, 恒温时置于“弱”位置。需要快搅拌时将“水搅拌”置于“快”位置, 通常情况下置于“慢”位置即可。

4. 回差温度设置

该恒温水浴设有“回差”键, 按动“回差”键, 回差显示指示灯将依次显示 $0.5 \rightarrow 0.4 \rightarrow 0.3 \rightarrow 0.2 \rightarrow 0.1$, 选择所需的回差值即可, 通常设为 0.1 使温度波动最小。当介质温度小于设定温度减去回差, 加热器处于加热状态; 当介质温度大于设定温度加上回差, 加热器停止加热。由此可见, 此“回差”影响恒温槽的灵敏度。

5. 关机

实验结束后, 关闭加热器、水搅拌和恒温控制器的电源开关。

除上述介绍的 SYP—II 型玻璃恒温水浴外, 实验室还常用超级恒温水浴(也称超级恒温槽), 其基本结构和工作原理与玻璃恒温水浴相同, 不同之处是内有水泵, 可将浴槽内的恒温水对外输出并进行循环, 供别处需要恒温时使用。另外, 浴槽为金属外壳, 并有保温层, 浴槽内设有恒温筒, 筒内可作液体恒温(或空气恒温)之用。若要控制较低的温度, 可从冷凝管中通入冷水加以调节。如图 1-13 所示的是超级恒温槽中的一种。

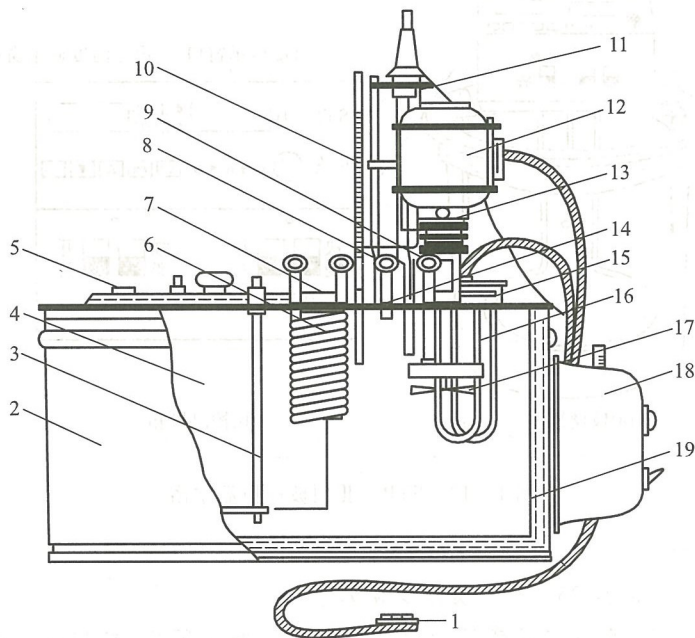


图 1-13 超级恒温槽

- 1—电源插头;2—外壳;3—恒温筒支架;4—恒温筒;5—恒温筒加水口;6—冷凝管;
7—恒温筒盖子;8—水泵进水口;9—水泵出水口;10—温度计;11—接触温度计;12—电动机;
13—水泵;14—加水口;15—加热元件线盒;16—两组加热元件;17—搅拌叶;18—电子继电器;19—保温层

附录 5 数字精密温度温差仪

在物理化学实验中,对系统的温差进行精确测量时(如燃烧焓和中和焓的测定),以往都是使用水银贝克曼温度计。这种仪器虽然原理简单、形象直观,但使用时易破损,且不能实现自动化控制,特别是在使用前的调节比较麻烦,现已被电子贝克曼温度计所取代。电子贝克曼温度计的温度传感器(热电偶)通常使用的是对温度极为敏感的热敏电阻,是由金属氧化物半导体材料制成的,其电阻与温度的关系为 $R = Ae^{-B/t}$ (R 为电阻, t 为摄氏温度, A 、 B 是与材料有关的参数)。通过温度的变化,转换成电性能变化,便可间接测量温度。

SWC—II_D 数字精密温度温差仪属于电子贝克曼温度计的一种,其操作面板如图 1-14 所示。该仪器采用了全集成电路设计,可同时测量系统的温度和温差,且具有精度高、测量范围宽和操作简单等优点,此外还具有可调报时、读数保持、基温自动选择、读数采零及超量程显示等功能,并配备 RS—232C 通讯输出口,可以实现温度和温差检测与控制自动化。

1. 使用方法

(1) 插入热电偶 将热电偶插入被测系统中,深度大于 5 cm,打开电源开关。开机后,仪器即显示被测系统的温度。

(2) 温差测量

① 基温选择:仪器根据被测系统温度,自动选择合适的基温,基温选择的标准如表 1-3 所示。

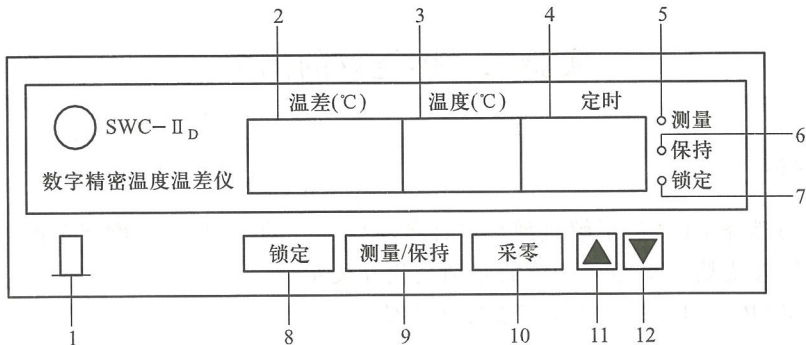


图 1-14 SWC—II_D 数字精密温度温差仪操作面板

1—电源开关;2—温差显示窗口;3—温度显示窗口;4—定时窗口;5—测量指示灯;6—保持指示灯;
7—锁定指示灯;8—锁定键;9—测量/保持转换键;10—采零键;11—增数键;12—减数键

表 1-3 基温选择的标准

温度 t	基温 $t_0^*/^{\circ}\text{C}$	温度 t	基温 $t_0^*/^{\circ}\text{C}$
$t < -10\text{ }^{\circ}\text{C}$	-20	$50\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 70\text{ }^{\circ}\text{C}$	60
$-10\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 10\text{ }^{\circ}\text{C}$	0	$70\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 90\text{ }^{\circ}\text{C}$	80
$10\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 30\text{ }^{\circ}\text{C}$	20	$90\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 110\text{ }^{\circ}\text{C}$	100
$30\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	40	$110\text{ }^{\circ}\text{C} < t < 130\text{ }^{\circ}\text{C}$	120

* 基温 t_0 不一定为绝对准确值,为标准温度的近似值。

② 温差显示:温差显示窗口显示的是被测系统的实际温度 t 与基温 t_0 的差值。

(3) “采零”键的应用 当温差显示值稳定时,可按“采零”键,使温度显示为“0.000”,仪器将此时被测系统温度 t 当作“0”,当被测系统温度变化时,则温差显示的就是温度的变化值。

(4) “锁定”键的应用 在一个实验过程中,仪器“采零”后,当被测系统温度变化过大时,仪器的基温会自动选择,这样,温差的显示值将不能正确反映温度的变化值,所以在实验开始后,按“采零”键后,再按“锁定”键,则仪器将不会改变基温。此时“采零”键将不起作用,直至重新开机。

(5) “测定/保持”键的应用 当温度和温差的变化太快无法读数时,可将面板“测量/保持”键置于“保持”位置,读数完后再转换到“测量”位置,跟踪测量。

(6) 定时读数 按增数键▲或减数键▼,调至所需的报时间隔。调整后,“定时”显示倒计时,当一个计数周期完毕后,蜂鸣器鸣叫,且读数保持约 5 s,以便观察和记录数据。若不想报鸣,只需将“定时”示数置于“0”即可。

2. 使用注意事项

(1) 在测量过程中,“锁定”键要慎用,一旦按“锁定”键后,基温自动选择和“采零”将不起作用,直至重新开机。

(2) 当仪器的显示窗杂乱无章或显示“OUL”时,表明仪器温差测量已超出量程,应检查被测物的温度或热电偶是否连接好,且需重新“采零”。

(3) 当出现仪器数字不变时,可检查仪器是否处于“保持”状态。