

第五章 常用仪器介绍与化学常数的测定

常用仪器介绍

一、温度计

1. 分类

具有与温度密切相关且能严格复现物理性质的物质，都可以设计并制成各类测温仪器，即温度计。

温度计通常分为接触式和非接触式两大类。接触式温度计与被测物质直接接触，当二者达热平衡时，温度相等。这样通过温度计中测温物质的某种性质变化就可以表示出温度。这类温度计很多，如最常见的水银温度计，还有热电偶，电阻温度计等；非接触式温度计与被测物质不直接接触，而是利用被测物质所发射的电磁辐射，根据其波长分布或强度和温度之间的关系来测定温度。

2. 水银温度计的校正

水银温度计是实验室中最常用的液体温度计，水银具有热导率大，比热容小，膨胀系数均匀，在相当大的温度范围内，体积随着温度的变化呈直线关系，同时不润湿玻璃、不透明而便于读数等优点，因而水银温度计是一种结构简单、使用方便、测量较准确并且测量范围大的温度计。

然而，当温度计受热后，水银球体积会有暂时的改变而需要较长时间才能恢复原来体积。由于玻璃毛细管很细，因而水银球体积的微小改变都会引起读数的较大误差。对于长期使用的温度计，玻璃毛细管也会发生变形而导致刻度不准。另外温度计有全浸式和半浸式两种，全浸式温度计的刻度是在温度计的水银柱全部均匀受热的情况下刻出来的，但在测量时，往往是仅有部分水银柱受热，因而露出的水银柱温度就较全部受热时低。这些在准确测量中都应予以校正。

(1) 温度计读数的校正

如图 5-1 所示，将一支辅助温度计靠在测量温度计的露出部分，其水银球位于露出水银柱的中间，测量露出部分的平均温度，校正值 Δt 按式下式计算，即：

$$\Delta t = 0.00016 h (t_{\text{体}} - t_{\text{环}})$$

式中：0.00016 一水银对玻璃的相对膨胀系数；

h—露出水银柱的高度(以温度差值表示)；

$t_{\text{体}}$ —体系的温度(由测量温度计测出)；

$t_{\text{环}}$ —环境温度，即水银柱露出部分的平均温度(由辅助温度计测出)。

校正后的真实温度为： $t_{\text{真}} = t_{\text{体}} + \Delta t$

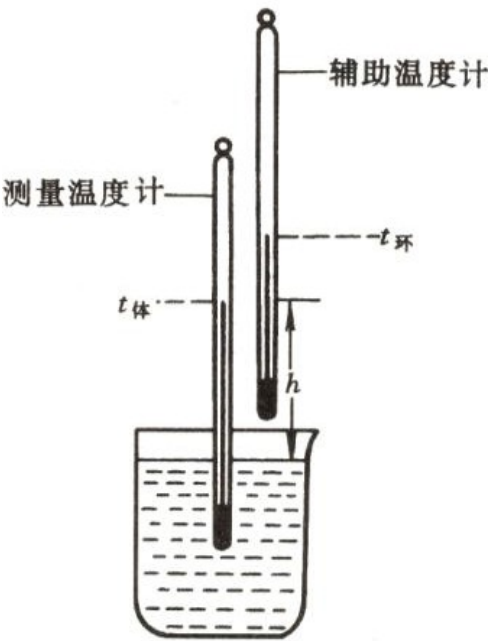


图 5-1 温度计的校正

例如测得某液体的 $t_{\text{体}} = 183^{\circ}\text{C}$ ，其液面在温度计的 29°C 上，则 $h = 183 - 29 = 154$ ，而 $t_{\text{环}} = 64^{\circ}\text{C}$ ，则

$$\Delta t = 0.00016 \times 154 \times (183^{\circ}\text{C} - 64^{\circ}\text{C}) = 2.9^{\circ}\text{C}$$

故该液体的真实温度为： $t_{\text{(真)}} = 183^{\circ}\text{C} + 2.9^{\circ}\text{C} = 185.9^{\circ}\text{C}$

由此可见，体系的温度越高，校正值越大。在 300°C 时，其校正值可达 10°C 左右。

半浸式温度计，在水银球上端不远处有一标志线，测量时只要将线下部分放入待测体系中，便无需进行露出部分的校正。

(2) 温度计刻度的校正

温度计刻度的校正通常用两种方法：

A 以纯的有机化合物的熔点为标准来校正。其步骤为：选用数种已知熔点的纯有机物，用该温度计测定它们的熔点，以实测熔点温度作纵坐标，实测熔点与已知熔点的差值为横坐标，画出校正曲线，这样凡是用这只温度计测得的温度均可在曲线找到校正数值。

B 与标准温度比较来校正。其步骤为：将标准温度计与待校正的温度计平行放在热溶液中，缓慢均匀加热，每隔 5°C 分别记录两只温度计读数，求出偏差值 Δt 。

$$\Delta t = \text{待校正的温度计的温度} - \text{标准温度计的温度}$$

以待校正的温度计的温度作纵坐标， Δt 为横坐标，画出校正曲线，这样凡是用这只温度计测得的温度均可由曲线找到校正数值。

二、气压计

测定大气压力的仪器称为气压计，气压计的种类很多，实验室常用的是动槽式和定槽式气压计，其中以动槽式(福廷式)气压计最为常见。

1. 动槽式气压计

动槽式气压计结构如图 5-2 所示。它是用一支长 90cm 的玻璃管封闭上端，管中装满水银，然后将开口端倒插入下部汞槽中，管中的汞由于重力作用而下降，因而在封闭的玻璃管上部出现一段真空，汞槽与大气相通。盛汞的玻璃管装在黄铜管中，黄铜管上部刻有主标尺并在相对两边开有长方形小窗，在窗内装一可上下滑动的游标尺，通过转动调节游标螺旋可使游标尺上下移动。汞槽底部为一羊皮袋，可以借助下端的螺旋 Q 调节其中汞面的高度，汞面的高度应正好与固定在汞槽顶端的象牙针尖接触，这个汞面就是测定汞柱高度的“零点”，也就是铜管上主标尺的“零点”。

气压计必须垂直安装，如果偏离垂直位置 1° 时，对于 101.325kPa (1 个大气压) 来说，就会造成 13.33Pa 的误差。

动槽式气压计的使用方法：

(1) 读取温度 首先从气压计所附温度计上读取

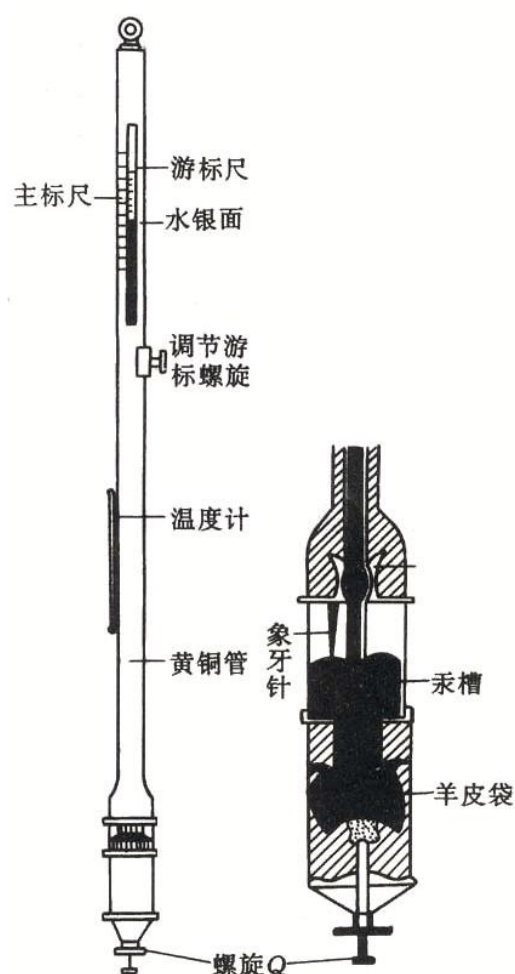


图 5-2 动槽式气压计

温度。

(1) **调节汞槽中汞面的高度** 慢慢旋转底部螺旋Q, 使汞槽中的汞面与象牙针尖恰好接触。调节时可利用汞槽后面白瓷板的反光来观察汞槽的高度, 调节动作要轻而慢, 汞面调节好以后, 稍待 30s 再次观察汞面与象牙针尖接触的情况, 没有变化后继续下一步操作。

(3) **调节游标尺** 转动调节游标螺旋使游标尺的下沿高于汞柱面, 然后缓慢下降直至游标尺下沿与汞柱的凸面相切, 此时观察者的眼睛与游标尺的下沿及汞柱的凸面在同一水平面上。

(4) **读取气压计数值** 先从主标尺上读出靠近游标尺下端且在其下面的刻度, 即为大气压的整数部分, 再从游标尺上找出一根与主标尺上某一刻度线相吻合的刻线, 其刻度值即为大气压的小数部分, 单位是KPa(老式气压计的单位是毫米汞柱)。

2. 定槽式气压计

定槽式气压计与动槽式气压计大同小异, 不同之处在于前者的汞槽中汞面无需调节, 它的水银是装在体积固定的槽内。当大气压力发生变化时, 玻璃管内水银柱的液面和水银槽内水银液面的高度差也相应变化。在计算气压计的标尺时已经补偿了水银槽内液面的变化量。其使用方法除槽中汞面无需调节, 其它均与动槽式气压计相同, 气压计读数的校正方法二者也完全相同。

三、酸度计

酸度计(也称pH 计)是用来测量溶液pH 值的仪器。实验室常用的酸度计有雷磁25 型, PHS-2 型和 PHS-3 型等。它们的原理相同, 结构略有差别。下面介绍PHS-2 型酸度计, 其它型号酸度计的使用可查阅使用说明书。

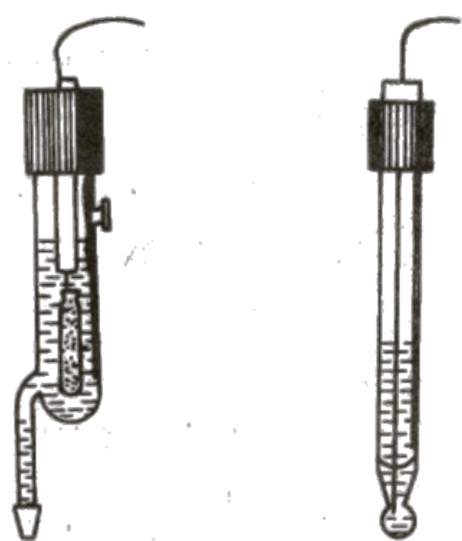
酸度计测pH 值的方法是电位测定法。它除测量溶液的酸度外, 还可以测量电池电动势(mV)。

酸度计主要是由参比电极(甘汞电极)、测量电极(玻璃电极)和精密电位计三部分组成。饱和甘汞电极由金属汞、 Hg_2Cl_2 和饱和 KCl 溶液组成(如图 5-3(a)), 它的电极反应是: $\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$ 。甘汞电极的电极电势不随溶液 pH 值变化而变化, 在一定温度下有一定值。25℃时饱和甘汞电极电势为 0.245V。

玻璃电极(如图 5-3(b))的电极电势随溶液 pH 值的变化而改变。它的主要部分是头部的球泡, 这是由特殊的敏感玻璃薄膜构成。薄膜对氢离子有敏感作用, 当它浸入被测溶液内, 被测溶液的氢离子与电极球泡表面水化层进行离子交换, 球泡内层也同样产生电极电势。由于内层氢离子浓度不变, 而外层氢离子浓度在变化, 因此内外层的电势差也在变化, 所以该电极电势随待测溶液的pH 值不同而改变。

$$\varphi_{\text{玻}} = \varphi_{\text{玻}}^{\theta} + 0.0592 \times \lg c(\text{H}^+) = \varphi_{\text{玻}}^{\theta} - 0.0592 \text{pH}$$

将玻璃电极和饱和甘汞电极一起浸在被测溶液中组成电池, 并连接上精密电位计, 即可测定电池电动势 ε 。



(a) 饱和甘汞电极 (b) 玻璃电极
图 5-3 电极

在 25℃ 时, $\varepsilon = \varphi_{\text{正}} - \varphi_{\text{负}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻}} = 0.245 - \varphi_{\text{玻}}^{\theta} + 0.0591\text{pH}$

整理后得: $\text{pH} = (\varepsilon + \varphi_{\text{玻}}^{\theta} - 0.245) / 0.0591$

$\varphi_{\text{玻}}^{\theta}$ 可用已知 pH 值的缓冲溶液代替待测溶液而求得。为了省去计算手续, 酸度计把测得的电池电动势直接用 pH 刻度值表示出来。因而从酸度计上可以直接读出溶液的 pH 值。

PHS-2 型酸度计的使用方法

①仪器的安装 装好电极杆 13, 插上电源。电源为交流电, 电压必须符合标牌上所指定的数值, 电压太低或电压不稳都会影响使用。电源插头中的黑线表示接地线, 不能与其它两根电线搞错 (如图 5-4)。

②电极安装 先把电极夹子 12 夹在电极杆 13 上, 然后将玻璃电极夹在夹子上, 玻璃电极的插头插在电极插口 10 内, 并将小螺丝旋紧。甘汞电极夹在另一夹子上, 甘汞电极引线连接在接线柱 9 上。使用时应把上面的小橡皮塞和下端橡皮塞拔去, 以保持液位压差, 不用时要把它们套上。

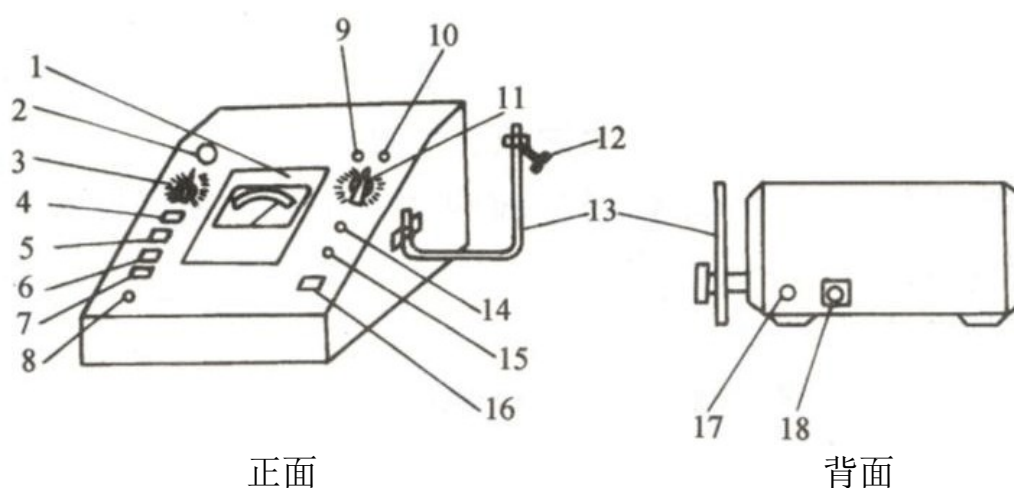


图 5-4 PHS-2 型酸度计

③校正 如要测量 pH 值, 先按下按键 5, 但读数开关 16 保持不按状态。左上角指示灯 2 应亮, 为要保持仪表稳定, 测量前要预热半小时以上。

- 用温度计测量被测溶液的温度。
- 调节温度补偿器到被测溶液的温度值。
- 将分挡开关 11 放在“6”, 调节零点调节器 8 使指针指在 pH “1.00” 上。
- 将分挡开关 11 放在“校”位置, 调节校正调节器 14 使指针指在满刻度。
- 将分挡开关 11 放在“6”位置上, 重复检查 pH “1.00” 位置。
- 重复 c 和 d 两个步骤。

④定位 仪器附有三种标准缓冲溶液 (pH 为 4.00, 6.86, 9.20), 可选用一种与被测溶液的 pH 值较接近的缓冲溶液对仪器进行定位。仪器定位操作步骤如下:

- 向烧杯内倒入标准缓冲溶液, 按溶液温度查出该温度时溶液的 pH 值。根据这个数值, 将分挡开关 11 放在合适的位置上。
- 将电极插入缓冲溶液, 轻轻摇动, 按下读数开关 16。
- 调节定位调节器 15 使指针指在缓冲溶液的 pH 值 (即开挡开关上的指示数加表盘上的指示数), 到指针稳定为止。重复调节定位调节器。
- 开启读数开关, 将电极上移, 移去标准缓冲溶液, 用去离子水清洗电极头部, 并用滤纸将水吸干。这时, 仪器已定好位, 后面测量时, 不得再动定位调节器。

⑤测量

- 放上盛有待测溶液的烧杯, 移下电极, 将烧杯轻轻摇动。
- 按下读数开关 16, 调节分挡开关 11, 读出溶液的 pH 值。如果指针打出左面刻度,

则应减少分挡开关的数值。如指针打出右面刻度，应增加分挡开关的数值。

a. 重复读数，待读数稳定后，放开读数开关，移走溶液，用去离子水冲洗电极，将电极保存好。

b. 关上电源开关，套上仪器罩。

酸度计的维护

①玻璃电极的维护

a. 玻璃电极的主要部分为下端的玻璃泡，这球泡极薄，切忌与硬物接触，一旦发生破裂，则完全失效。取用和收藏时应特别小心。安装时，玻璃电极球泡下端应略高于甘汞电极的下端，以免碰到烧杯底。

b. 新的玻璃电极在使用前应在去离子水中浸泡 48h 以上，不用时最好浸泡在去离子水中。

c. 在强碱溶液中应尽量避免使用玻璃电极。如果使用应迅速操作，测完后立即用水洗涤，并用去离子水浸泡。

d. 电极球泡有裂纹或老化(久放二年以上)，则应调换，否则反应缓慢，甚至造成较大的测量误差。

②仪器的输入端(即玻璃电极插口)必须保持清洁，不用时将接续器插入，以防灰尘落入。在环境温度较高时，应把电极插子用干净的布擦干。

③在按下读数开关时，如果发现指针严重甩动，应放开读数开关，检查分挡开关位置及其他调节器是否适当，电极头是否浸入溶液。

④转动温度调节旋钮时，不要用力太大，防止移动紧固螺丝位置，造成误差。

⑤当被测讯号较大，发生指针严重甩动时，应转动分挡开关使指针在刻度以内，并需等待一分钟左右，直至指针稳定为止。

⑥测量完毕后，必须先放开读数开关，再移去溶液，如果不放开读数开关就移去溶液，则指针甩动厉害，影响后面测定的准确性。

四、 紫外-可见分光光度计

分光光度计的基本工作原理是基于物质对光(对光的波长)的吸收具有选择性，不同的物质都有各自的吸收光带，所以，当光色散后的光谱通过某一溶液时，其中某些波长的光线就会被溶液吸收。在一定的波长下，溶液中物质的浓度与光能量减弱的程度有一定的比例关系，即符合比尔定律。

$$T = I/I_0 \quad \lg(I_0/I) = \epsilon cb$$

式中， T 为透过率， I_0 为入射光强度， I 为透射光强度， A 为消光值(吸光度)， ϵ 为吸收系数， b 为溶液的光径长度， c 为溶液的浓度。从以上公式可以看出，当入射光、吸收系数和溶液厚度一定时，透光率是根据溶液的浓度而变化的。

721 型分光光度计的构造

721 型分光光度计允许的测定波长范围在 360~800nm，其构造比较简单，测定的灵敏度和精密度较高。因此，应用比较广泛。

721 型分光光度计的仪器构造见图 5-5。从光源灯发出的连续辐射光线，射到聚光透镜上，会聚后，再经过平面镜转角 90° ，反射至入射狭缝。由此入射到单色器内，狭缝正好位于球面准直物镜的焦面上，当入射光线经过准直物镜反射后，就以一束平行光射向棱镜。光线进入棱镜后，进行色散。

色散后回来的光线，再经过准直镜反射，就会聚在出光狭缝上，再通过聚光镜后进入比色皿，光线一部分被吸收，透过的光进入光电管，产生相应的光电流，经放大后在微安表上读出。

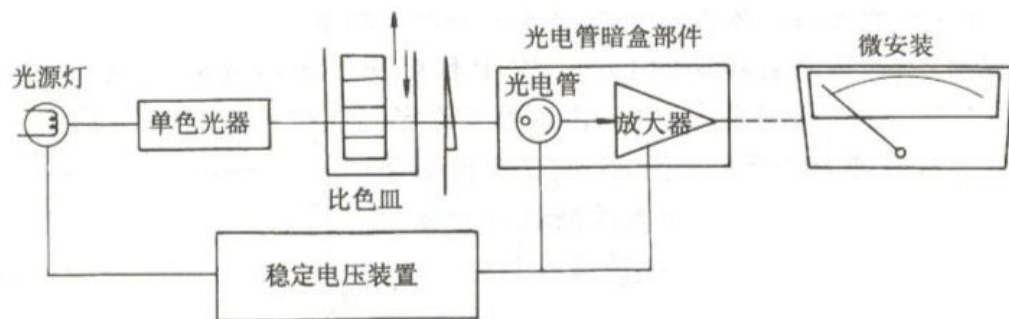


图 5-5 721 型分光光度计基本结构示意图

721 型分光光度计的使用方法

①首先接通电源，打开电源开关 1，指示灯亮，打开比色皿暗箱盖8，预热 20 分钟。

②波长选择旋钮 6，选择所需的单色光波长，用灵敏度旋钮 2 选择所需的灵敏档。

③放入比色皿，旋转零位旋钮 5 调零，将比色皿暗箱盖合上，推进比色皿拉杆3，使参比比色皿处于空白校正位置，使光电管见光，旋转透光率调节旋钮 4，使微安表 9 指针准确处于 100%。按上述方法连续几次调整零位和 100%位，即可进行测定工作(仪器面板见图 5-6)。

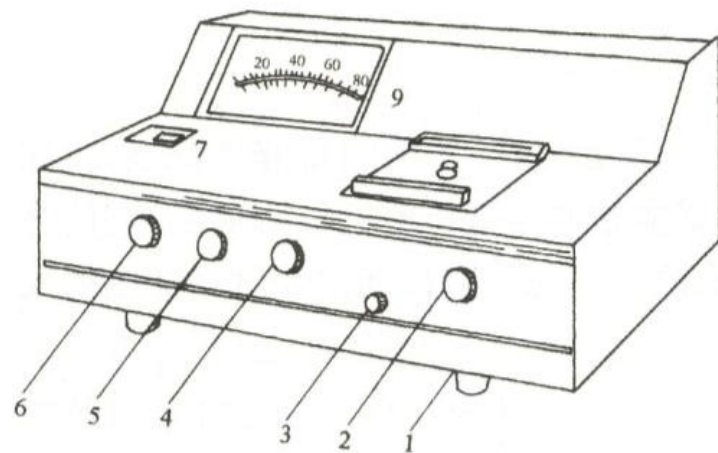


图 5-6 721 型分光光度计

721 型分光光度计使用和维护中应注意事项：

①连续使用仪器的时间不应超过 2 小时，最好是间歇 0.5 小时后，再继续使用。

②比色皿每次使用完毕后，要用去离子水洗净并倒置晾干后，存放在比色皿盒内。在日常使用中应注意保护比色皿的透光面，使其不受损坏或产生划痕，以免影响透光率。

③仪器不能受潮。在日常使用中，应经常注意单色器上的防潮硅胶(在仪器的底部)是否变色，如硅胶的颜色已变红，应立即取出烘干或更换。

④在托运或移动仪器时，应注意小心轻放。

实验三十二 气体常数的测定

一、实验目的

1. 学习气体体积的测定方法
2. 掌握理想气体状态方程和分压定律的应用
3. 掌握测定气体常数的方法及其操作

二、实验原理

在理想气体状态方程 $PV=nRT$ 中，气体常数 R 值可通过实验来测定。

称取一定量的金属镁条与过量的稀盐酸反应，在一定温度和压力下，测定反应放出的氢气的体积 $V(\text{H}_2)$ 。实验时的温度 T 由温度计测出，总压力 P 由气压计测出。由于量气管内所收集的氢气是被水蒸气饱和的，根据分压定律，氢气的分压 $p(\text{H}_2)$ 应是混合气体总压 p 与实验时水的饱和蒸汽压 $p(\text{H}_2\text{O})$ 之差。反应中所放出氢气的物质的量 $n(\text{H}_2)$ 可以通过反应中镁条的质量求得。将以上所测得各项数据代入理想气体状态方程 $PV=nRT$ 中，即可求出 R 值。

三、仪器与试剂

1. 仪器

分析天平 测量气体常数装置 常用玻璃仪器若干

2. 试剂

HCl ($6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 镁条

四、实验内容

1. 样品的称量

在分析天平上准确的称量 $0.03\text{--}0.04\text{g}$ (准确值 0.1mg) 已除氧化膜的镁条两份。

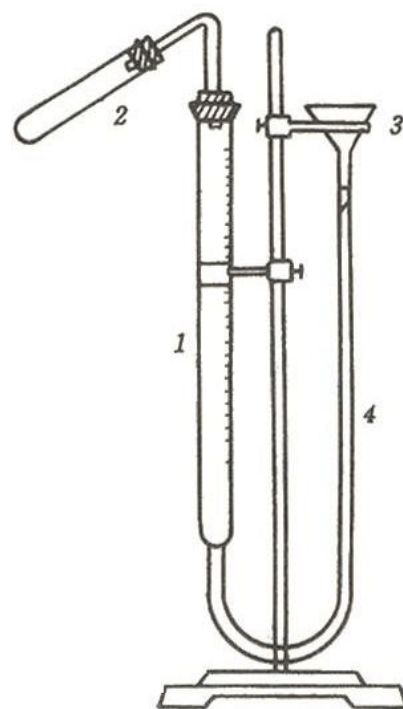
2. 连接装置并检查气密性

(1) 按图5-7 所示连接好装置后，取下反应管，移动水面，使量气管中的水面略低于“0”刻度，然后把水平漏斗固定，装上反应管。

(2) 将水平漏斗向上(或向下)移动一段距离，若量气管中水面有少许下降(或上升)后就保持恒定，则表明装置不漏气。若量气管中水面不断的下降(或上升)则表明装置漏气，应找出漏气处加以纠正。

3. 测定前准备

(1) 检查不漏气后，小心取下反应管。向反应管中加入约 $3 \text{ mL } 6.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ HCl}$ 溶液，注意不要把盐酸沾在反应



1. 玻璃量气管 2. 带刻度反应管
3. 水平漏斗 4. 橡胶管

图 5-7 气体体积测定装置

管壁上部。然后倾斜反应管，将一份镁条用少量水沾在反应管的上半部（绝不能与盐酸接触），小心将反应管按图 5-7 连接好。再次检查气密性。

(1) 调整水平漏斗的位置，使其液面与量气管液面保持在同一水平面，并记录量气管水面的位置 V_1 （准确至 0.01 mL）。

4. 测定并记录数据

(1) 轻轻振动试管，使镁条落入盐酸中，则反应而放出氢气，此时不断的调整水平漏斗的高度，使水平管内液面与量气管液面保持同等高度。反应结束后，将反应管冷却至室温，再使水平漏斗内液面与量气管液面保持在同一水平面，并记录量气管水面的位置 V_2 （准确至 0.01 mL）。2 分钟后，再读一次量气管水面位置，若两次读数相同，则表明管内气体温度与室温相同，记录数据。

(2) 用另一份重复上述操作，并记录实验数据。

五、数据记录与处理

编 号	I	II	III
实 验 项 目			
镁条的质量 W / g			
反应后 量气管的读数 V_2 / mL			
反应前 量气管的读数 V_1 / mL			
生成氢气体积 $V_{H_2} = (V_2 - V_1) \times 10^{-3} / m^3$			
室温 T / K			
大气压力 p / Pa			
室温下水的饱和蒸汽压 $p(H_2O) / Pa$			
氢气的分压 $(p - p(H_2O)) / Pa$			
氢气物质的量 $n(H_2) = \frac{W}{24.31} / mol$			
气体常数 $R = \frac{p(H_2) \cdot V(H_2)}{n(H_2) \cdot T} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$			
气体常数平均值			
百分误差			

六、思考题

1. 本实验通过什么方法测定气体常数R 的数值？实验中需要测定哪些数据？
2. 量气管内气体的体积是否等于置换出氢气的体积？量气管内气体的压力是否等于置换出氢气的压力？为什么？

实验三十三 化学反应摩尔焓变的测定

一、实验目的

学习利用热量计测定中和反应摩尔焓变的原理和方法

二、实验原理

酸碱发生中和反应时，有热量放出。在等温、等压下，1mol 强酸和 1mol 强碱 完全反应时放出的热量称为中和热，也称中和反应的摩尔焓变，以 $\Delta H_{\text{r,m}}^{\ominus}$ 表示。强酸、强碱在水溶液中几乎全部电离，其中和反应的实质是：



因此，各种强酸和强碱的中和热是相同的。对于弱酸、弱碱来说， $\Delta H_{\text{r,m}}^{\ominus}$ 就不等于 $-57.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ，这是因为在发生中和反应的同时，还发生了弱酸(或弱碱)的解离。解离过程要吸收热量。因此，弱酸和强碱或弱碱和强酸的中和热小于强酸和强碱的中和热。

本实验用简易热量计测定HCl 和NaOH 反应的中和热。在热量计中进行的放热反应，所放出的热量除了使溶液温度升高外，同时也使热量计的温度升高，因此，反应产生的总热量可表示为： $Q = (C_{\text{P}} + C'_{\text{P}}) \Delta T$

式中： C_{P} ——热量计的定压热容（单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

C'_{P} ——溶液的定压热容（单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$ ）

ΔT ——由反应热效应引起的体系温度变化（单位为K）。

如果反应中生成 $n \text{ mol}$ 的 H_2O ，则中和反应摩尔焓变可表示为：

$$\Delta H_{\text{r,m}}^{\ominus} = -\frac{Q}{n} = -\frac{(C_{\text{P}} + C'_{\text{P}}) \cdot \Delta T}{n} \quad (n \text{ 应按浓度较小的酸液或碱液来计算})$$

使用热量计测定反应的热效应，首先需要测定热量计的热容（指热量计温度每升高1K 所需要的热量）。在热量计中加入一定量的冷水，测得温度为 T_1 ，再加入相同量的热水，温度为 T_2 ，混合后水温为 T_3 ，已知水的比热容为 c ，冷热水质量均为 m ，则：

$$\text{热水失热} = mc(T_2 - T_3)$$

$$\text{冷水得热} = mc(T_3 - T_1)$$

$$\text{热量计得热} = mc(T_3 - T_1) - mc(T_2 - T_3) = mc(T_1 + T_2 - 2T_3)$$

$$\text{所以 热量计定压热容 } C_{\text{P}} = \frac{mc(T_1 + T_2 - 2T_3)}{T_3 - T_1}$$

$$\text{溶液的热容 } C'_{\text{P}} = Vdc$$

式中： V ——溶液的体积(单位为mL)；

d ——溶液的密度(单位为 $\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)；（说明：溶液的密度和比热容近似地取水的密度和比热容）

c ——溶液的比热容(单位为 $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$)

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：

<https://d.book118.com/498137126011006114>