

物理化学实验操作规范建议——热学性质测量

田福平¹, 白云山², 朱万春³, 李玉峰⁴, 刘永梅⁵, 宋淑娥⁶, 原弘⁷, 吴忠云⁸,
王立⁹, 王晓葵¹⁰, 淳远^{11,*}, 张剑荣¹¹, 张树永^{6,*}

¹大连理工大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(大连理工大学), 辽宁 大连 116024

²陕西师范大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(陕西师范大学), 西安 710119

³吉林大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(吉林大学), 长春 130012

⁴北京师范大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京师范大学), 北京 100875

⁵复旦大学化学系, 化学国家级实验教学示范中心(复旦大学), 上海 200433

⁶山东大学化学与化工学院, 济南 250100

⁷华中师范大学化学学院, 化学国家级实验教学示范中心(华中师范大学), 武汉 430079

⁸北京大学化学与分子工程学院, 化学国家级实验教学示范中心(北京大学), 北京 100871

⁹中南民族大学化学与材料科学学院, 武汉 430074

¹⁰中国科学技术大学化学与材料科学学院, 化学国家级实验教学示范中心(中国科学技术大学), 合肥 230000

¹¹南京大学化学化工学院, 化学国家级实验教学示范中心(南京大学), 南京 210023

摘要: 规范的实验操作是化学实验的基本要求, 也是培养规范严谨科学态度的重要途径。本文针对物理化学实验中热学性质测量提供了系统的操作规范建议, 可作为从事化学实验学习、教学和研究的学生、教师及其他相关人员的指导和参考。

关键词: 物理化学实验; 热学性质; 操作规范; 建议

中图分类号: G64; O6

Suggestions on Operating Specifications of Physical Chemistry Experiment: Measurement of Thermal Properties

Fuping Tian¹, Yunshan Bai², Wanchun Zhu³, Yufeng Li⁴, Yongmei Liu⁵, Shu'e Song⁶,
Hong Yuan⁷, Zhongyun Wu⁸, Li Wang⁹, Xiaokui Wang¹⁰, Yuan Chun^{11,*}, Jianrong Zhang¹¹,
Shuyong Zhang^{6,*}

¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Dalian University of Technology), School of Chemistry, Dalian University of Technology, Dalian 116024, Liaoning Province, China.

² National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Shaanxi Normal University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710119, China.

³ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Jilin University), College of Chemistry, Jilin University, Changchun 130012, China.

⁴ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Beijing Normal University), College of Chemistry,

收稿: 2025-03-11; 录用: 2025-04-01; 网络发表: 2025-04-09

*通讯作者, Emails: ychun@nju.edu.cn (淳远); syzhang@sdu.edu.cn (张树永)

基金资助: 教育部高校教师教学组织和教学发展体系建设研究项目“利用虚拟教研室优势, 推进化学实验系列标准研制”; 教育部虚拟教研室建设试点项目“化学实验教学改革创新研究虚拟教研室”“‘101计划’基础化学实验课程虚拟教研室”“‘101计划’化学测量学实验课程虚拟教研室”

Beijing Normal University, Beijing 100875, China.

⁵ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Fudan University), Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200433, China.

⁶ School of Chemistry and Chemical Engineering, Shandong University, Jinan 250100, China.

⁷ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Central China Normal University), College of Chemistry, Central China Normal University, Wuhan 430079, China.

⁸ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Peking University), College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871, China.

⁹ School of Chemistry and Materials Science, South-Central Minzu University, Wuhan 430074, China.

¹⁰ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (University of Science and Technology of China), School of Chemistry and Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230000, China.

¹¹ National Demonstration Center for Experimental Chemistry Education (Nanjing University), School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University, Nanjing 210023, China.

Abstract: Standardized experimental procedure is a fundamental requirement for chemical experiments, and it is also an important way to cultivate a rigorous and scientific attitude. This article provides systematic suggestions on operating specifications for measuring thermal properties in physical chemistry experiment, which can serve as guidance and reference for students, teachers, and other relevant personnel engaged in chemical experiment learning, teaching, and research.

Key Words: Physical chemistry experiment; Thermal property; Operating specification; Suggestion

实验教学在化学类专业人才培养中占据不可或缺的地位。相对于其他实验,物理化学实验原理复杂综合、使用仪器设备多种多样、测量次数多周期长、数据处理和分析要求高,在培养学生实验思维和科学素养方面发挥着重要作用^[1]。2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会针对实验教学知识点列出了化学类专业化学实验教学建议内容^[2],2021年在“高等学校化学类专业物理化学实验教学内容与教学要求建议”一文中进一步明确了物理化学实验的实验能力和素质培养目标要求^[1],不过上述建议中并未涉及具体的实验操作过程。规范的实验操作是化学实验的基本要求,是保障实验安全、获得准确的实验数据、延长仪器使用寿命的前提,也是培养规范严谨科学态度的重要途径。不同高校的物理化学实验教材对实验内容的描述有所不同^[3-12],具体实验操作过程并没有一个明确的统一标准,不少学生对如何规范地进行实验操作缺乏清晰的认识,导致实验过程中出现一系列问题。针对以上情况,教育部化学实验教学改革发展研究虚拟教研室物理化学实验操作规范建设小组、“101计划”基础化学实验课程教材编写组经过充分调研、广泛征求意见,研制了“物理化学实验操作规范建议”,希望对同行有参考价值。本建议针对物理化学实验涉及到具体每一参数共性的测量过程来编写,以“化学类专业化学实验教学建议内容”为基础,兼顾大多数高校目前开设的物理化学实验内容,涵盖了温度测量与控制、压力测量与控制、黏度测量、密度测量、光学性质测量、电学性质测量、热学性质测量、胶体和表面化学性质测量、分子结构与性质测量等九大模块。本文为“物理化学实验操作规范建议”中热学性质测量模块部分,包括凝固点测量、沸点测量、燃烧热测量、溶解热测量、差热测量相关的操作规范。

1 凝固点测量

1.1 仪器:凝固点测定仪

1.2 简单原理

凝固点的测量通常采用步冷曲线法。其基本原理是将纯溶剂或溶液缓慢匀速冷却,记录系统温度随时间的变化,绘出步冷曲线(温度-时间曲线),用外推法求得纯溶剂或稀溶液中溶剂的凝固点,如图1所示。

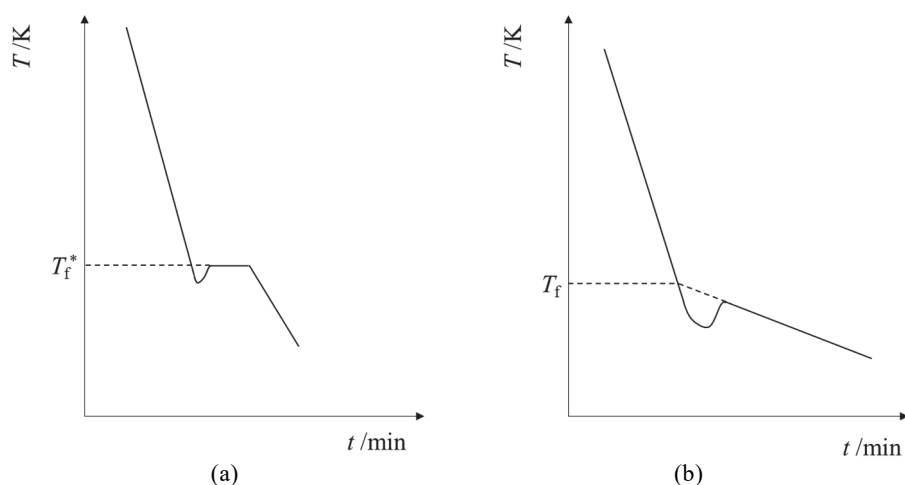


图1 纯溶剂(a)和溶液(b)的步冷曲线

1.3 主要操作步骤

(1) 仪器安装。搭建装置。

(2) 预热。打开仪器电源，预热10 min以上。

(3) 冷却槽温度调节。使用碎冰控制冷却槽温度比待测溶液凝固点低2–3 °C。

(4) 纯溶剂凝固点的测定。

① 用移液管准确量取25.00 mL溶剂，加入样品管内，调节温度传感器前端浸没于液体中。

② 将盛有溶剂的样品管直接插入冷却槽中，上下移动搅拌棒，使溶剂逐步冷却。

③ 待样品管内有固体析出时，取出样品管；擦干外壁后插入空气套管中，缓慢均匀搅拌(每秒1次)，观察精密温度计读数，直至温度稳定，此点为溶剂的近似凝固点。

④ 取出粗测后的样品管，浸入室温的自来水中或用手温热，待管中的固体完全融化后，再将样品管插入空气套管中，缓慢均匀搅拌(每秒1次)，使溶剂温度均匀降低，当温度低于近似凝固点0.2–0.3 °C时，应快速搅拌，使固体析出；当温度开始上升时，改为缓慢搅拌，连续记录温度变化，直至稳定，此温度为纯溶剂的精确凝固点。

(5) 溶液凝固点的测定

① 取出样品管，使管中的纯溶剂固体融化。

② 将精确称量的适量待测固体加入到样品管中。

③ 待固体全部溶解后，按溶剂测量方法，先测量溶液近似凝固点，再精确测定溶液冷却过程的温度–时间数据，绘制步冷曲线，外推求得溶液凝固点。

1.4 仪器维护

(1) 处理。如果测试样品为有机物，可先用丙酮或者洗涤剂清洗温度计探头和样品管，再用蒸馏水清洗干净；

(2) 存放。装置长期不用时，温度计探头、样品管和空气套管清洗干燥后储存于干燥环境。

1.5 注意事项

(1) 样品管、温度计探头和搅拌棒须清洁干燥，以免污染待测液体带来测量误差。

(2) 搅拌速度的控制是做好本实验的关键，搅拌要均匀，并且测溶剂与溶液凝固点时搅拌条件要一致，以免搅拌不均局部发生过冷现象影响温度数值。

(3) 冷却槽温度对实验结果影响很大，以不低于溶剂和溶液凝固点3 °C为宜，以免因温度过高导致冷却太慢，过低导致溶剂析出多，溶液浓度变化大，测量值偏低。

(4) 待测固体加入时要防止样品粘附于管壁和温度计探头上，以免影响溶液的浓度。

(5) 要确保溶剂和溶质的纯度，以免因杂质存在导致凝固点变化。

- (6) 实验中要注意补充碎冰维持冷却槽温度稳定, 避免因温度升高影响液体凝固。
- (7) 当温度低于近似凝固点 $0.2\text{--}0.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时应快速搅拌, 以免局部过冷超过 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。
- (8) 重复测量三次, 要求测定的凝固点偏差小于 $\pm 0.003\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

2 沸点测量

2.1 仪器: 沸点测定仪

2.2 简单原理

液体的沸点是指液体的蒸气压与外界压力相等时所对应的平衡温度, 在 p^{\ominus} 下测得的沸点称为正常沸点。在一定的外压下, 测量纯液体达到沸腾时的温度即可获得沸点。

2.3 主要操作步骤

- (1) 加样品。将样品加入沸点测定仪中, 使其液面超过温度计探头约 2 cm (或水银球的中部)。
- (2) 加热。打开冷凝水, 接通电源, 使样品缓慢加热。
- (3) 电压和冷却水流量设置。液体沸腾后, 再调节电压和冷却水流量, 使蒸汽在冷凝管中回流的高度在下端 $1/3\text{--}1/2$ 处。
- (4) 数据记录。测温温度计的读数稳定后应再维持 $3\text{--}5\text{ min}$ 以使系统达到平衡。记录温度计的读数(水银温度计还需记录露茎温度), 并记录大气压力。
- (5) 关机。实验结束, 关闭电源, 待温度降至接近室温, 倒出沸点仪中液体, 关闭冷却水。

2.4 仪器维护

- (1) 温度计读数校正。温度计校正参见水银温度计操作规范。
- (2) 存放。装置长期不用时, 放空冷凝管中冷却水, 温度计探头、沸点仪清洗干燥后储存于干燥环境。

2.5 注意事项

- (1) 电热丝应完全浸没于待测液体中, 以免裸露部分温度过高导致液体燃烧或暴沸。
- (2) 温度计探头需要和电热丝保持一定距离, 以免带来温度误差甚至造成安全事故。
- (3) 加热功率不能太大, 以免出现暴沸。
- (4) 不能在封闭容器中测定, 以免压力过大发生危险, 同时因压力变化也不能测出准确数值。

3 燃烧热测量

3.1 仪器: 氧弹式恒温夹套量热仪

3.2 简单原理

燃烧热测量的基本原理是能量守恒定律。一定量待测物质放置于恒容氧弹中完全燃烧, 所释放出的热量被氧弹周围的介质及量热计吸收, 通过测量介质温度的变化值计算燃烧热。

3.3 主要操作步骤

- (1) 仪器的水当量测量
准备。清洁并擦干内筒、压片模具、燃烧杯和氧弹。
压片。取一定量苯甲酸粉末压片后准确称重。
装样。燃烧丝称重或测量长度, 绕圈, 紧靠样品, 两端接入点火电极; 检测两点火电极间的电阻(正常为十几欧姆), 确保燃烧丝接触良好, 盖上氧弹盖并拧紧。
充氧。氧弹中先充入少量氧气, 排气后再充入 $1.5\text{--}2.5\text{ MPa}$ 氧气; 检查氧弹不漏气, 两电极间电阻正常后, 放入量热计内筒。
装置连接。测量环境温度(量热计外筒水温), 调节水温低于环境温度 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右, 准确量取 3000 mL 水加入内筒, 连接点火装置, 盖上量热计盖, 插入温差测定仪探头。
温差测量。打开搅拌开关, 每 30 s 读取温差一次(精确至 $0.002\text{ }^{\circ}\text{C}$); 水温线性变化时按下点火按钮, 继续记录温差, 直至再次呈现线性变化时停止测量。

检查。取出氧弹，擦干外壁，排出余气，打开氧弹，检查燃烧是否完全。

(2) 待测样品燃烧热测量。取待测样品用同样的方法重复上述测量。

3.4 仪器维护

(1) 使用前检查量热计外筒水位高度，不足时应及时补充；检查氧气钢瓶总压，不足2.5 MPa需要及时更换。

(2) 使用后，将温度探头从外筒水中取出，擦干后放置；氧弹需要排出余气，打开，洗净擦干后放置。

(3) 氧弹由不锈钢精加工而成，它能耐受压力为20 MPa的水压试验，需按期进行耐压检验。

3.5 注意事项

(1) 待测样品需干燥至恒重，以免样品不易燃烧且会引入质量误差。

(2) 样品的压片力度应适宜，太紧可能导致不易燃烧，太松容易散落引起质量误差、且燃烧时可能引起飞散。

(3) 氧弹充氧前后都需要用万用表检查电极间电阻是否正常(正常为十几欧姆左右)，以免燃烧丝与点火电极接触不良导致点火失败，或氧弹存在短路导致点火时发生危险。

(4) 测量第二个样品时须重新量取调温后的自来水，以免因调温过程导致水质量的改变。

(5) 测试完毕后氧弹需要打开、洗净、擦干后放置，以免因水的存在导致燃烧杯和氧弹内壁生锈。

(6) 移动氧弹时需要轻拿轻放，以免样品片脱离燃烧丝导致点火失败。

(7) 内筒一定要卡入量热计底座内，以免点火电极接触不良导致点火失败。

(8) 燃烧丝不能触及燃烧杯壁，以免点火时在接触处熔断，不能引燃样品。

(9) 如果待测样品燃点较高，可以在待测样品片上再放一片质量已知的苯甲酸片，帮助引燃。

(10) 实验数据需要通过雷诺图解法处理获得温差数值(如图2中E点和F点对应温度之差)，以减少热交换和持续搅拌引入温度误差。

(11) 氧弹充氧和放气时，人站在侧面，佩戴护目镜，以免意外情况下弹盖或阀门向上冲出，发生危险。

(12) 若待测样品为液体，需要装入胶囊中进行测试，以免因挥发等因素带来误差。

(13) 使用液体样品充氧时应一次性充入所需压力的氧气，以免排气时由于压差液体会从胶囊中溢出导致燃烧不完全。

(14) 样品用量以燃烧前后使内筒水温变化 2°C 左右为宜，以免因点火后温度变化太小或太大带来误差。

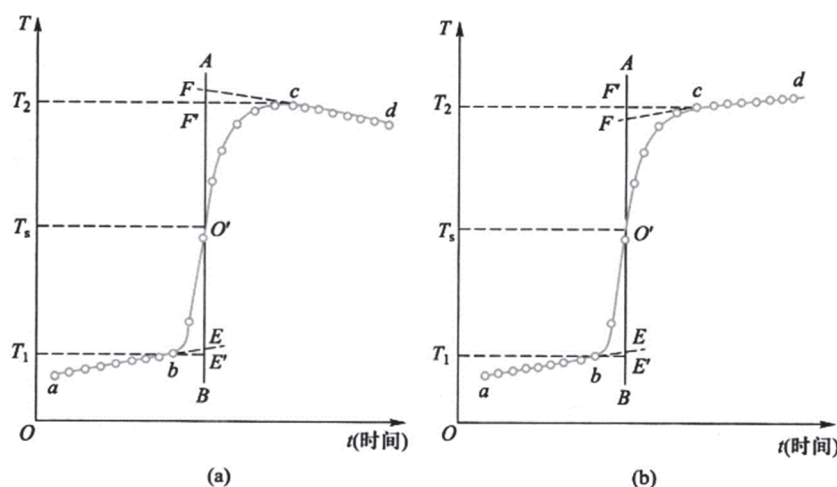


图2 雷诺校正图^[3]

4 溶解热测量

4.1 仪器：补偿式量热仪(电热补偿法)

4.2 简单原理

电热补偿法主要用于测量吸热过程的热效应，所用绝热式测温量热计是一个包括保温杯、搅拌装置、电加热器和测温部件等的量热系统。先测定系统的起始温度 T ，加入溶质使其溶解，系统温度随溶质溶解而降低，再用电加热法使系统升温至起始温度，根据所消耗电能求出热效应 Q 。

4.3 主要操作步骤

(1) 准备。在保温杯中准确称取一定量去离子水。打开仪器电源，将温度传感器擦干置于空气中，预热3 min。

(2) 仪器设置。测量当前室温，读数稳定后进行“温差置零”。把保温杯放在磁力搅拌器上，调节磁子搅拌速度，盖上带有温度传感器、加热器及漏斗的盖子。调节加热电流，使加热器功率在2.2–2.8 W之间稳定在一个数值。

(3) 测试。系统升温至液体温度高于室温0.5 °C时，加入第一份溶质，软件实时记录此时的水温和时间。因溶解吸热导致液体温度下降。由于加热器在工作，水温又会上升。当溶液温度上升至起始温度时，系统提示后加入第二份溶质，同时记录时间。系统自动统计每份溶质溶解后的电热补偿通电时间。

(4) 结束。测量结束，将加热电流和搅拌旋钮逆时针旋至零，关闭加热控制开关和仪器电源。

4.4 注意事项

(1) 仪器需放置在没有强电磁场干扰的区域内。

(2) 不要将仪器放置在通风的环境中，尽量保持仪器附近的气流稳定，以免影响热效应数值。

(3) 样品必须研磨，以确保其充分溶解。

(4) 注意样品加入保温杯的速度，样品不能进入过快，以免使磁子陷住不能正常搅拌，影响样品溶解；也不能加得太慢，以免系统温度在加样过程中超过起始温度对实验带来影响。

(5) 注意控制合适的搅拌速度，搅拌不能太慢，以免因水的传热性差而导致测试值偏低；搅拌也不能太快，以免会以功的形式向系统中引入能量。

(6) 实验结束后，保温杯中不应存在未溶固体，否则需重做实验。

5 差热测量

5.1 仪器：差热分析仪

5.2 简单原理

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。图3为差热分析装置示意图，典型的差热分析装置由电炉单元、温度程序控制单元、差热放大单元和记录单元组成。将样品S和参比物R一同放在加热电炉中进行程序升温，样品在受热过程中所发生的物理化学变化往往会伴随着焓的改变，从而使它与热惰性的参比物之间形成一定的温度差。

5.3 主要操作步骤

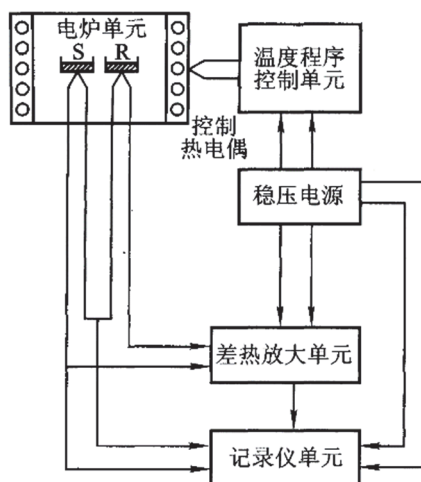
(1) 仪器启动。打开差热分析仪和计算机的电源开关。

(2) 样品准备。将一定量的样品研细，取适量样品及参比物(如 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)，分别放入不同的坩埚中。

(3) 样品安放。升起炉子，将装好样品和参比物的坩埚分别轻轻安放到各自的热偶板上，使坩埚与热偶板平面接触，降下炉子，接通冷却水。

(4) 程序设置。启动热分析工作站软件，设置“升温参数”(一般需设置起始采样温度、升温速率、终点温度及保温时间)。

(5) 数据采集。运行数据采集程序，开始记录并绘制差热线和温度线，直至程序运行结束。

图3 差热分析装置示意图^[4]

(6) 数据分析。

① 进入差热曲线分析界面，打开需分析的实验数据文件，工作站主界面将出现相应的差热曲线。

② 选择差热峰，求解外推温度和峰顶温度。

③ 保存分析后的曲线及分析数据后退出数据分析系统。

(7) 实验结束。关闭电源，待炉温下降至常温再关闭冷却水。

5.4 仪器维护

(1) 定期检查仪器的电源确保连接正确。

(2) 对差热分析仪和配件进行定期清洁，保证其始终处于干燥、清洁的状态。

(3) 为了保证测试结果的准确性，内置热电偶应定期进行温度校正。

5.5 注意事项

(1) 仪器长时间不用，再次使用时，务必空烧(不放任何样品和参比物)两到三次，以保障系统的稳定性。

(2) 一般非金属固体样品均应经过研磨。样品和参比物的装填情况应基本一致。样品用量不宜过多，这样可以得到较尖锐的峰，并且可提高其分辨率；也不宜太少，以免信号太弱影响测量准确性。粉状试样应压实，避免因空隙的存在影响热传导。

(3) 升温速率一般控制在 $2\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，常用 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。升温过快，基线漂移明显，峰的分辨率较差，同时峰顶温度会向高温方向偏移。

(4) 要得到平稳的基线应尽可能选择与样品的热容、导热系数、粒度等性质比较相近的热惰性物质作为参比物。常用的参比物有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、煅烧过的 MgO 和 SiO_2 等。

(5) 应根据需要选择适当的气氛，以免某些样品或其热分解产物与周围的气体发生反应，导致出峰的温度和形状受到影响。

(6) 如果实验区有灰尘或其他粉末状杂物应使用洗耳球吹干净，不得使用硬物清洁热偶板及实验区，以免对仪器造成永久性损害。实验区污染严重时，可以将差热仪在高温下处理一段时间以尝试除去污物。

(7) 在数据采集前必须接通冷却水，保持冷却水管路畅通，水流不用太大。

(8) 实验室室温应控制在 $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ，以保障实验结果的精确度和重复性。

(9) 装好样品和参比物的坩埚应分别轻轻放到相应的热偶板上，如放反，差热峰的出峰方向

会发生改变。

(10) 炉体下降前及过程中一定要注意观察样品组件是否位于炉膛中央，以免炉体将样品杆压断。

参 考 文 献

- [1] 张树永, 范楼珍, 淳远, 刘永梅, 田福平, 白云山, 宋淑娥. 大学化学, **2022**, *37* (6), 2108061.
- [2] 2013–2017年教育部高等学校化学类专业教学指导委员会. 大学化学, **2017**, *32* (8), 1.
- [3] 淳远, 邱金恒, 王喜章. 物理化学实验. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2023.
- [4] 朱万春, 张国艳, 李克昌, 徐家宁. 基础化学实验-物理化学实验分册. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [5] 沈伟, 刘永梅, 闫世润, 黄镇, 等. 物理化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2024.
- [6] 宋淑娥. 基础化学实验(III)—物理化学实验. 第3版. 北京: 化学工业出版社, 2019.
- [7] 孟长功, 田福平, 宿艳, 徐铁齐, 王春燕, 姜文凤, 崔淼, 戴岳, 潘玉珍, 张永策, 等. 基础化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2019.
- [8] 崔献英, 柯燕雄, 单绍纯. 物理化学实验. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2000.
- [9] 袁誉洪, 王立. 物理化学实验. 第2版. 北京: 科学出版社, 2021.
- [10] 李武客, 宋丹丹. 基础化学实验教程. 第2版. 武汉: 华中师范大学出版社, 2014.
- [11] 北京大学化学学院物理化学实验教学组. 物理化学实验. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2002.
- [12] 祖莉莉, 胡劲波. 化学测量实验. 第2版. 北京: 北京师范大学出版社, 2017.