

高等

物理化学

实验

华东师范大学出版社

高等物理化学实验

华东师范大学化学系《高等物理化学实验》教学组 编

华东师范大学出版社

高等物理化学实验

华东师范大学化学系《高等物理化学实验》教学组 编

华东师范大学出版社出版

(上海中山北路3663号)

总发行所上海发行所发行 宜兴南漕印刷厂印刷

开本: 850×1168 1/32 印张: 8 字数: 200千字

1987年8月第一版 1987年8月第一次印刷

印数: 1—7500本

统一书号: 13135.038 定价: 1.80元

序

物理化学是高等学校化学系的四门基础课之一,它以“化学原理”为对象,内容涉及宏观和微观、静态和动态、理论和实践等各个方面。国内的物理化学讲授多年来分为“物理化学”和“物质结构”两门课程;基础课物化实验则偏重于基本原理的验证,又因受学时和设备等的限制,其内容几乎都是经典的和不太复杂的实验方法,物质结构方面的实验往往安排不多,对学生综合分析和独立工作能力的培养也嫌不够,为此有必要开设“高等物理化学实验”的课程,以起到桥梁和补充作用。华东师范大学化学系物化教研室的同志在这方面做了许多踏实的工作,较早地开设了高等物化实验,积累了不少经验,通过不断改进和完善,今将实验教材编辑成书出版。本书内容包括近代物化方法的许多方面,特别是实验所采用的仪器以国产为主,便于推广和选用。无疑这对高校物理化学的教学是很大的贡献。谨在此为本书的出版表示祝贺。

杨文治

1986年4月于北京大学

前 言

为了使高等师范院校化学系学生,掌握近代物理化学测试技术和实验数据处理方法,进一步培养分析与解决问题的能力,以适应近年来物理化学实验技术的迅速发展和促进物理化学实验教学质量的不断提高,我们在历年教学和科研工作的基础上,于1983年编写了《高等物理化学实验》讲义。该讲义曾先后多次用作化学系高年级学生、化学系物理化学专业研究生和高等师范院校“高等物理化学实验讨论班”等的教材。在出版前,我们又根据这些教学的实践,对本教材进行了多次修改始最后定稿。

本书包括物质结构、热力学、磁化学、电化学、化学反应动力学和催化以及表面化学等物理化学中一些重要领域的二十二个实验。内容涉及到波谱法、光谱法、衍射谱法、色谱法、量热技术、电子技术、电化学测量技术和微电脑的运用等方面的物理化学实验方法和技术。

本书中每个实验的编写分为实验目的、基本原理、仪器和试剂、实验步骤、数据处理以及讨论题等几个部分。在原理的阐述,力求简明扼要、深入浅出,并注意到与物质结构、物理化学实验的衔接。考虑到目前我国师范院校的实际情况,各实验尽可能采用国产仪器。在每个实验后均列出有关参考文献,使学生在阅读有关资料后,进一步对实验加深理解。

鉴于各校的实验设备和教学条件不尽相同,本书编入了较多的实验,以便各校可根据各自情况酌情取舍。

参加本书编写工作的为华东师范大学化学系《高等物理化学实验》教学组王曙光、杨明、朱瑜、刘珊林、高剑南、林海伦、周

伟良、徐承天、张凯华、朱传征、陈小立、陈龙武、庄小文、张五昌、陆嘉星、沈鹤柏和任家瑛等同志。本书部分插图由平民生同志绘制。全书由张五昌、周伟良和任家瑛三位副教授统稿，并承潘道培教授、周乃扶教授和张挺芳副教授审阅。

本书的出版得到北京大学化学系杨文治教授的悉心指导并作序；在编写本书过程中还得到我校计算机科学系詹文英老师、化学系有关同志的大力支持，在此一并表示感谢。

本教材虽经多次使用和修改，但由于编者学识有限，错误与不妥之处恐难避免，恳切希望读者指正。

编 者

1986年1月30日

目 录

实 验 一	核磁共振波谱法测定化学位移及自旋耦合常数.....	1
实 验 二	电子自旋共振波谱的若干基本参数测定.....	17
实 验 三	应用小型摄谱仪测定氢原子光谱.....	33
实 验 四	双原子气态分子 HCl 的红外光谱.....	40
实 验 五	紫外可见吸光光度法测定振子强度.....	47
实 验 六	X 射线粉末法测定晶体结构.....	59
实 验 七	电子衍射.....	77
实 验 八	穆斯堡尔谱法测定铁的化学位移和四极分裂.....	83
实 验 九	Faraday 式磁天平法测定 Weiss 常数	98
实 验 十	量子化学简单分子轨道法计算平面共轭分子的电子结构.....	112
实 验 十一	微机上实现氢原子轨道某一截面上电子云密度立体图的绘制.....	128
实 验 十二	热导式量热计测量化学反应的焓变.....	137
实 验 十三	差示扫描量热法测定碳酸氢钾分解反应的焓变.....	145
实 验 十四	集成运算放大器在电化学测量中的应用.....	152
实 验 十五	恒电位仪性能的测试.....	166
实 验 十六	循环伏安法研究银在氢氧化钾溶液中的电化学行为.....	175
实 验 十七	线性极化法测定铁在硫酸溶液中的腐蚀速度.....	181

实验十八	流动吸附色谱法测定固体样品的比表面·····	190
实验十九	气相色谱法测定固体催化剂的吸附热·····	198
实验二十	脉冲式微型反应器测定分子筛催化剂的活 性及活性中心·····	205
实验二十一	DTA 法测定草酸钙热分解反应级数和活 化能·····	214
实验二十二	液体表面张力的精确测量·····	224
附录一	中华人民共和国法定计量单位及其换算·····	230
附录二	物理常数·····	239
附录三	物理化学实验中常用的数学公式·····	241
附录四	热电偶毫伏值与温度换算表(冷端为 0℃)···	244

实验一 核磁共振波谱法测定化学 位移及自旋耦合常数

一、实验目的

1. 了解核磁共振的基本原理；
2. 掌握 NMR 仪器的使用,能进行常规测试；
3. 学会解析一般谱图。

二、基本原理

1. 原子核在磁场中的运动：

原子核由质子和中子构成。质子与中子也同电子一样具有自旋运动,而且它们的自旋量子数相同,各为 $I = \frac{1}{2}$ 。原子核自旋的总角动量应该是组成核的质子与中子自旋角动量的矢量之和,核的总自旋量子数 I 也应该是这些质子与中子自旋量子数的矢量和。这就使得有的核自旋量子数为零,其自旋角动量也为零;有的核自旋量子数不为零,其自旋角动量也不为零。

实验表明,原子核的组成与自旋量子数之间有表 1.1 所示的相互关系。

表 1.1 各种类型原子核的自旋量子数

质量数	原子序数 (核电荷数)	核自旋量子数 (I)	实 例
奇数	奇数或偶数	半整数 $I = \frac{2n+1}{2}$ ($n=0,1,2,\dots$)	$I = \frac{1}{2}$: $^1\text{H}, ^{13}\text{C}, ^{19}\text{F}, ^{31}\text{P}, \dots$ $I = \frac{3}{2}$: $^{11}\text{B}, \dots$
偶数	奇数	整数 $I = n$ ($n=1,2,3,\dots$)	$I = 1$: $^2\text{D}, ^{14}\text{N}, \dots$ $I = 3$: $^{10}\text{B}, \dots$
偶数	偶数	零 $I = 0$	$I = 0$: $^{12}\text{C}, ^{16}\text{O}, \dots$

自旋量子数 $I \neq 0$ 的原子核，在外磁场中，核自旋就会与外磁场产生相互作用，而核磁共振就是建立在这个基础之上的。

(1) 原子核在外磁场中的能量：

进行自旋运动的原子核都具有一定的角动量，量子力学的计算表明原子核自旋角动量 \vec{p} 的绝对值(模)为：

$$|\vec{p}| = \frac{h}{2\pi} \sqrt{I(I+1)} \quad (1.1)$$

其中： h ——普朗克常数， I ——核自旋量子数。

核自旋角动量 \vec{p} 在空间取向是量子化的，如果我们取定外磁场 \vec{H}_0 的方向为 z 方向，则：

$$p_z = m \frac{h}{2\pi} \quad (1.2)$$

m ——磁量子数， m 的取值是分立的，可取 $I, I-1, I-2, \dots, -I+1, -I$ ，共 $2I+1$ 个值。

例如： $I = \frac{1}{2}$ 时，见图 1.1 的左图， $I = \frac{3}{2}$ 时，见图 1.1 的右图。

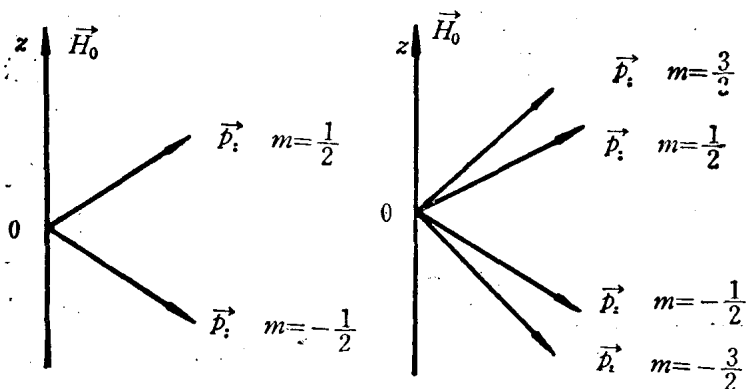


图 1.1 核磁矩在磁场中的取向

由于核的自旋，原子核具有一定的核磁矩 $\vec{\mu}$ ：

$$\vec{\mu} = \frac{g_N \beta_N}{h/2\pi} \cdot \vec{p} = \gamma \vec{p} \quad (1.3)$$

γ ——磁旋比, g_N ——核 Lande 因子, 不同的核有不同的值; $\beta_N = \frac{eh}{2MC} = 5.0508 \times 10^{-31} \text{J/G}$ ——核磁子。

核磁矩 $\vec{\mu}$ 在外磁场 \vec{H}_0 中, 具有一定的能量 E :

$$\begin{aligned} E &= -\vec{\mu} \cdot \vec{H}_0 = -(\mu_x H_x + \mu_y H_y + \mu_z H_z) \\ &= -\mu_z H_0 = -\gamma m \frac{h}{2\pi} H_0 \end{aligned} \quad (1.4)$$

对于 $I = \frac{1}{2}$ 的 ^1H 核或 ^{13}C 核: $m = \pm \frac{1}{2}$, 在外磁场中, 具有两个能级:

$$E_1 = \frac{-\gamma m h H_0}{2\pi} = -\frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \quad \left(m = \frac{1}{2}\right) \quad (1.5)$$

$$E_2 = \frac{-\gamma m h H_0}{2\pi} = \frac{1}{2} \gamma \frac{h}{2\pi} H_0 \quad \left(m = -\frac{1}{2}\right) \quad (1.6)$$

两个能级之差:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

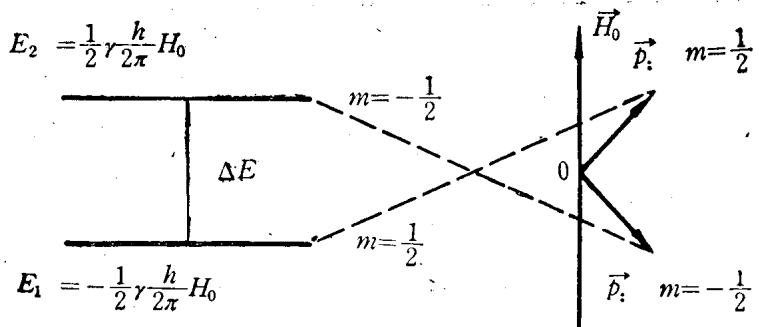


图 1.2 核磁矩在磁场中的裂分及对应的能量

(2) 核磁共振的条件:

具有自旋的原子核在外磁场的作用下裂分为两个不同的能级, 根据统计热力学的研究, 当体系处于热平衡时, 每个能级上所分配的粒子数符合玻耳兹曼分布:

$$N_i = N \frac{\exp(-E_i/KT)}{\sum_j \exp(-E_j/KT)} \quad (1.7)$$

对于 $I = \frac{1}{2}$ 的核， E_1 能级上有 N_1 个粒子， E_2 能级上有 N_2 个粒子：

$$\frac{N_1}{N_2} = \frac{\exp(-E_1/KT)}{\exp(-E_2/KT)} = \exp[-(E_1 - E_2)/KT] \quad (1.8)$$

由于 $E_2 > E_1$ ，所以 $N_1 > N_2$ 。

这表明当体系处于热平衡时，低能级的粒子数比高能级的粒子数多。计算表明，在一万高斯的磁场中，大约十万个粒子中低能级上的粒子比高能级上的粒子只多一个，所以核磁共振的信号非常弱。当原子核从某个能量状态变到另一个能量状态时，我们称为跃迁。量子力学的光谱选择定则规定，只有磁量子数改变 ± 1 时，即 $\Delta m = \pm 1$ ，才是允许的。

如果对核体系外加能量，如电磁辐射，当外加能量正好等于该体系的能级差时，处于低能级的粒子就会吸收能量而改变原子核的状态，跃迁到

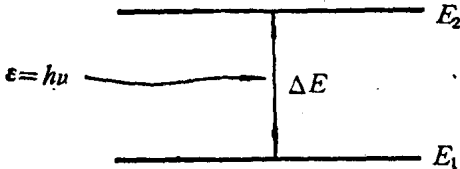


图 1.3 核磁共振的条件

较高的能级状态。这个过程我们称之为核磁共振。

如图 1.3 所示，当外加辐射的频率，简称射频 ν ，其能量

ϵ 为 $h\nu$ ，体系的能级差 ΔE 为 $\gamma \frac{h}{2\pi} H_0$ ，则核磁共振的条件应该是：

$$h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} H_0$$

即

$$\omega = \gamma H_0 \quad (1.9)$$

2. 核磁共振谱最基本的信息：

核磁共振由于可以提供大量信息，精确地反映许多分子的结构，展示许多分子反应的动态过程，因而在化学、生物学的研究中得到大量的应用。下面简单介绍核磁共振法提供的三个最基本的信息。

(1) 化学位移 δ ：

同一种原子核在不同的化学环境中（即在不同的分子结构中）受到核外电子云的屏蔽是不同的。处于非孤立状态的原子核，共振条件是：

$$\omega = \gamma(H_0 - \sigma H_0) = \gamma H_0(1 - \sigma) \quad (1.10)$$

式中 σ 为核屏蔽因子，与分子结构有关。

若把不同基团的共振频率用一个相对数值来表示，这就是化学位移 δ ，单位为 ppm，定义为：

$$\left. \begin{aligned} \delta &= \frac{\nu_{\text{样品}} - \nu_{\text{标准}}}{\nu_{\text{标准}}} \times 10^6 \\ \text{或} \quad \delta &= \frac{H_{\text{标准}} - H_{\text{样品}}}{H_{\text{标准}}} \times 10^6 \end{aligned} \right\} \quad (1.11)$$

(2) 自旋裂分与自旋耦合常数 J ：

在高分辨的核磁共振谱中，由于相邻原子核的自旋干扰，产生自旋——自旋耦合作用，使谱线产生裂分，由原来的单重峰裂分为多重峰。自旋耦合作用的大小可用耦合常数 J 来表示，单位是 Hz。

对于简单的谱图， J 值可直接从图上测得，对于复杂的高级谱图， J 值需要计算后才能求得。

(3) 谱线面积积分值：

从 Bloch 方程的解可得出，在慢扫描情况下，饱和因子很小时，谱线的面积：

$$A \approx \pi \gamma H_0 M_0 \quad (1.12)$$

式中 M_0 为磁化矢量，等于核的磁矩 μ 与粒子数 N 之积，所以 $A \propto N$ 。

从谱线面积的积分值中，可以反映出对应于不同信号的不同粒子数，为指认谱线带来了方便。

3. 两核系统谱的解析：

设有 A、B 两个核，其核的自旋量子数分别为 I_A 及 I_B 。象这样两个处在不同化学环境中的原子核，它们之间的自旋耦合作用可通过量子化学的计算求得。

为得到 AB 体系的能量本征方程，先写出体系的总能量：

A 核在磁场中的能量：

$$E_A = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{H}_A$$

B 核在磁场中的能量：

$$E_B = -\vec{\mu}_B \cdot \vec{H}_B$$

AB 两核的自旋耦合作用能：

$$E_J \propto \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B = J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B$$

其中 J 是比例常数，又称为 J 耦合常数。

AB 体系的总能量：

$$E = -\vec{\mu}_A \cdot \vec{H}_A - \vec{\mu}_B \cdot \vec{H}_B - J \vec{I}_A \cdot \vec{I}_B \quad (1.13)$$

这样就可写出体系的哈密顿算符：

$$\begin{aligned} \hat{H} &= -\gamma \frac{\hbar}{2\pi} \hat{I}_{Az} H_0 (1 - \sigma_A) - \gamma \frac{\hbar}{2\pi} \hat{I}_{Bz} H_0 (1 - \sigma_B) - J \hat{I}_A \cdot \hat{I}_B \\ &= -\omega_A \hat{I}_{Az} - \omega_B \hat{I}_{Bz} - J \hat{I}_A \cdot \hat{I}_B \quad (\text{以 } \hbar \text{ 为单位}) \end{aligned} \quad (1.14)$$

其中

$$\left. \begin{aligned} \omega_A &= \gamma H_0 (1 - \sigma_A) \\ \omega_B &= \gamma H_0 (1 - \sigma_B) \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

为了便于计算，我们引入阶梯算符：

$$\left. \begin{aligned} \hat{I}^+ &= \hat{I}_x + i\hat{I}_y \\ \hat{I}^- &= \hat{I}_x - i\hat{I}_y \end{aligned} \right\} \quad (1.16)$$

则

$$\begin{aligned} \hat{I}_A \cdot \hat{I}_B &= \hat{I}_{Az} \hat{I}_{Bz} + (\hat{I}_{Ax} \hat{I}_{Bx} + \hat{I}_{Ay} \hat{I}_{By}) \\ &= \hat{I}_{Az} \hat{I}_{Bz} + \frac{1}{2} (\hat{I}_A^+ \hat{I}_B^- + \hat{I}_A^- \hat{I}_B^+) \end{aligned}$$

$$\therefore \hat{H} = -\omega_A \hat{I}_{A_z} - \omega_B \hat{I}_{B_z} - J \hat{I}_{A_z} \hat{I}_{B_z} - \frac{J}{2} (\hat{I}_A^+ \hat{I}_B^- + \hat{I}_A^- \hat{I}_B^+)$$

对于 $I = \frac{1}{2}$ 的核, $m = +\frac{1}{2}$, 用 $|\alpha\rangle$ 波函数来表示;

$m = -\frac{1}{2}$, 用 $|\beta\rangle$ 来表示。则 AB 体系共有四种状态:

$$|\alpha\alpha\rangle, |\alpha\beta\rangle, |\beta\alpha\rangle, |\beta\beta\rangle$$

用 \hat{H} 算符作用到这四个状态的线性组合波函数上, 可得到下面的久期行列式:

$$\begin{bmatrix} \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle - E & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\alpha\alpha|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\alpha\beta|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\alpha\beta\rangle - E & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\alpha\beta|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\beta\alpha|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\beta\alpha\rangle - E & \langle\beta\alpha|\hat{H}|\beta\beta\rangle \\ \langle\beta\beta|\hat{H}|\alpha\alpha\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\alpha\beta\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\beta\alpha\rangle & \langle\beta\beta|\hat{H}|\beta\beta\rangle - E \end{bmatrix} = 0$$

并可解得:

$$E_1 = -\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{J}{4}$$

$$E_2 = \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + \frac{J}{4}$$

$$E_3 = -\frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2} + \frac{J}{4}$$

$$E_4 = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - \frac{J}{4}$$

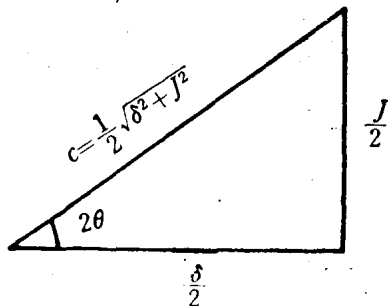


图 1.4 变量关系

其中, $\delta = (\omega_A - \omega_B) = 2c \cos 2\theta$ (1.17)

$$J = 2c \sin 2\theta$$
 (1.18)

故 $c = \frac{1}{2}\sqrt{\delta^2 + J^2}$ (见图 1.4) (1.19)

将 E_1, E_2, E_3, E_4 代入久期方程组解得波函数的组合系数 C_i , 可得到以下四个波函数:

$$\psi_1 = |\alpha\alpha\rangle$$

$$\psi_2 = \sin \theta |\alpha\beta\rangle + \cos \theta |\beta\alpha\rangle$$

$$\psi_3 = \cos \theta |\alpha\beta\rangle - \sin \theta |\beta\alpha\rangle$$

$$\psi_4 = |\beta\beta\rangle$$

由此可画出 AB 体系的能级图 (见图 1.5)。与能级 E_1, E_2, E_3, E_4 相应的波函数为:

$$\psi_4 = |\beta\beta\rangle$$

$$\psi_3 = \cos\theta |\alpha\beta\rangle - \sin\theta |\beta\alpha\rangle$$

$$\psi_2 = \sin\theta |\alpha\beta\rangle + \cos\theta |\beta\alpha\rangle$$

$$\psi_1 = |\alpha\alpha\rangle$$

根据光谱选择定则, $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁是允许的。在四个能级之间, $\Delta m = \pm 1$ 的跃迁只有四种, 所对应的各跃迁能量为:

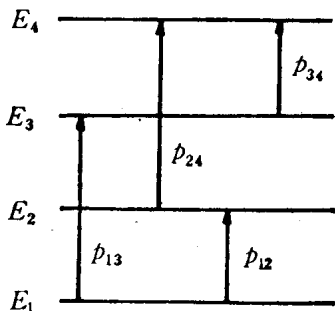


图 1.5 能级与跃迁

$$\left. \begin{aligned} \Delta E_{13} &= E_3 - E_1 = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + C + \frac{J}{2} \\ \Delta E_{24} &= E_4 - E_2 = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + C - \frac{J}{2} \\ \Delta E_{12} &= E_2 - E_1 = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - C + \frac{J}{2} \\ \Delta E_{34} &= E_4 - E_3 = \frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - C - \frac{J}{2} \end{aligned} \right\} \quad (1.20)$$

同时, 根据量子力学还可求出它们各自的跃迁几率 p_{ij} :

$$\left. \begin{aligned} p_{13} &= \frac{1}{4}(1 - \sin 2\theta) \\ p_{24} &= \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta) \\ p_{12} &= \frac{1}{4}(1 + \sin 2\theta) \\ p_{34} &= \frac{1}{2}(1 - \sin 2\theta) \end{aligned} \right\} \quad (1.21)$$

其中

$$\sin 2\theta = \frac{J}{\sqrt{\delta^2 + J^2}} = \frac{1}{2} \frac{J}{C}$$

将以上结果归纳成表 1.2。

表 1.2 AB 体系的跃迁

谱线编号	跃迁	ΔE	信号强度
1	$\psi_1 \rightarrow \psi_3$	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + C + \frac{J}{2}$	$1 - \sin 2\theta$
2	$\psi_2 \rightarrow \psi_4$	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) + C - \frac{J}{2}$	$1 + \sin 2\theta$
3	$\psi_1 \rightarrow \psi_2$	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - C + \frac{J}{2}$	$1 + \sin 2\theta$
4	$\psi_3 \rightarrow \psi_4$	$\frac{1}{2}(\omega_A + \omega_B) - C - \frac{J}{2}$	$1 - \sin 2\theta$

谱线形状如图 1.6。

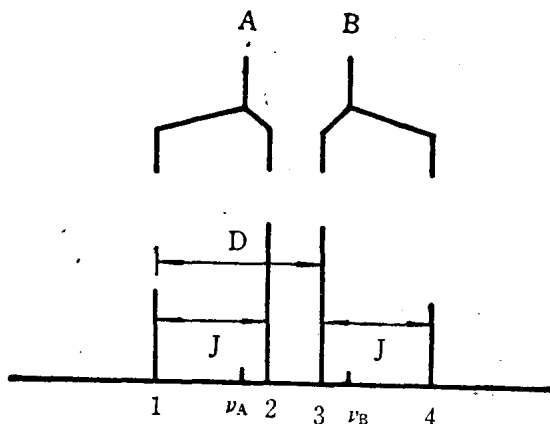


图 1.6 AB 体系谱线的形状

在 NMR 谱图上, 我们可以测得谱线 1, 2, 3, 4 的频率, 经过以下公式的计算, 可求出 AB 体系的共振频率 ν_A 和 ν_B , 以及 AB 两核的自旋耦合常数 J 值。

$$J_{AB} = [1-2] \textcircled{1} = [3-4]$$

① 这里的 [1-2] 表示谱线 1 的频率减去谱线 2 的频率, 余类推。