

“211工程”是新中国成立以来教育领域唯一的国家重点建设工程，面向21世纪重点建设100所高水平大学，使其成为我国培养高层次人才，解决经济建设、社会发展和科技进步重大问题的基地，形成我国高等学校重点学科的整体优势，增强和完善国家科技创新体系，跟上和占领世界高层次人才培养和科技发展的制高点。

中国高等教育发展迅猛，尤其是1400所地方高校已经占全国高校总数的90%，成为我国高等教育实现大众化的重要力量，成为区域经济和社会发展服务的重要生力军。“211工程”建设对于我校实现跨越式发展、增强服务北京的能力起到了重大的推动作用。

在北京市委市政府的高度重视和大力支持下，1996年12月北京工业大学通过了“211工程”部门预审，成为北京市属高校唯一进入国家“211工程”重点建设的百所大学之一，2001年6月我校以优异成绩通过国家“211工程”一期建设验收，2002年10月顺利通过国家“211工程”二期建设可行性论证。我校紧紧抓住这一难得的历史性发展机遇，根据首都经济和社会发展的需要，坚持“科学定位，找准目标，发挥优势，办出特色”的办学方针和“立足北京，融入北京，辐射全国，面向世界”的定位指导思想，以学科建设为龙头，师资队伍建设为关键，重点建设了电子信息、新材料、光机电一体化、城市建设与交通、生物医药、环境与能源、经济与管理类学科，积极发展了人文社会科学类学科，加强了基础类学科，形成了规模、层次及布局合理的学科体系，实现了从工科大学向以工为主，理、工、经、管、文、法相结合的多科性大学转变，从教学型大学向教学研究型大学的转变。

北京工业大学现有9个博士后科研流动站，6个一级学科博士学位授权点，25个二级学科博士学位授权点，55个硕士学位授权点。教师中有院士6人，博士生导师150人，教授230人，专任教师中具有博士学位的教师比例达到30%。我校年科研经费已达到23000万元，年获得国家自然科学基金资助项目近40项，材料学科获全国百篇优秀博士学位论文奖，抗震减灾学科与交通学科2002年分别获得国家科技进步二等奖，计算机学科2003年获得国家科技进步二等奖，光电子学科在新型高效高亮度半导体发光二极管、新医药与生物工程学科在国家P3实验室建设和抗HIV药物的研制、环境与能源工程学科在奥运绿色建筑标准与大气环境治理、光学学科在大功率激光器研制、管理科学与工程学科在国家中长期能源规划等方面均取得了特色鲜明的科研成果。

为了总结和交流北京工业大学“211工程”建设的科研成果，学校设立“211工程”专项资金，资助出版系列学术专著，这些专著从一个侧面代表了我校教授、学者的学科方向、研究领域、学术成果和教学经验。本书从认识物质和研究物质的角度总结了化学实验研究中的基本技术和方法，深入浅出，特色鲜明。本书获得了北京工业大学出版系列学术专著资助。

展望北工大未来，我们任重而道远。我坚信，只要我们珍惜“211工程”建设和奥运羽毛球馆建设这两大机遇，构建高层次学科体系，营造优美的大学校园，我校在建设成为国内一流大学的进程中就一定能够为“新北京、新奥运”的宏伟蓝图做出自己应有的贡献。

北京工业大学校长

中国科协副主席

中国工程院院士

左铁镛

2004年3月

|                        |    |                                   |    |
|------------------------|----|-----------------------------------|----|
| 原理 .....               | 74 | 4.5 透射电镜分析 .....                  | 83 |
| 4.2.2 原子吸收光谱仪的结构 ..... | 74 | 4.5.1 透射电镜的原理和结构 .....            | 83 |
| 4.2.3 原子吸收光谱测定技术 ..... | 75 | 4.5.2 透射电镜的应用 .....               | 83 |
| 4.2.4 实例 .....         | 76 | 4.5.3 透射电镜发展趋势 .....              | 87 |
| 4.3 X射线衍射分析 .....      | 76 | 4.6 比表面分析法 .....                  | 89 |
| 4.3.1 X射线衍射的基本原理 ..... | 76 | 4.6.1 比表面积测定(BET法)的<br>基本原理 ..... | 89 |
| 4.3.2 X射线衍射仪的结构 .....  | 77 | 4.6.2 吸附等温线的测定 .....              | 90 |
| 4.3.3 X射线衍射的应用 .....   | 78 | 4.6.3 物理吸附仪的结构 .....              | 90 |
| 4.3.4 实例 .....         | 80 | 4.6.4 比表面积与孔隙分析的测定<br>技术 .....    | 91 |
| 4.4 扫描电镜分析 .....       | 80 | 4.6.5 报告图例 .....                  | 91 |
| 4.4.1 扫描电镜的原理和结构 ..... | 80 | 4.6.6 实例 .....                    | 92 |
| 4.4.2 扫描电镜的特点 .....    | 81 |                                   |    |
| 4.4.3 扫描电镜的应用 .....    | 81 |                                   |    |

## 第5章 测定常量有机和无机化合物含量的方法

/93

|                         |     |                               |     |
|-------------------------|-----|-------------------------------|-----|
| 5.1 电子天平 .....          | 94  | 5.5.1 什么是配位滴定 .....           | 105 |
| 5.1.1 什么是电子天平 .....     | 94  | 5.5.2 何时可用配位滴定 .....          | 106 |
| 5.1.2 为什么用电子天平 .....    | 94  | 5.5.3 如何进行配位滴定 .....          | 106 |
| 5.1.3 怎样使用电子天平 .....    | 94  | 5.5.4 实例 .....                | 108 |
| 5.1.4 电子天平的称量方法 .....   | 95  | 5.6 氧化还原滴定 .....              | 109 |
| 5.2 液体刻度量具 .....        | 95  | 5.6.1 什么是氧化还原滴定 .....         | 109 |
| 5.2.1 什么是液体刻度量具 .....   | 95  | 5.6.2 何时可用氧化还原滴定 .....        | 109 |
| 5.2.2 为什么要用液体刻度量具 ..... | 95  | 5.6.3 如何进行氧化还原滴定 .....        | 109 |
| 5.2.3 如何使用液体刻度量具 .....  | 96  | 5.6.4 实例 .....                | 111 |
| 5.3 滴定分析法 .....         | 99  | 5.7 沉淀滴定 .....                | 111 |
| 5.3.1 什么是滴定分析法 .....    | 99  | 5.7.1 什么是沉淀滴定 .....           | 111 |
| 5.3.2 为什么要用滴定分析法 .....  | 99  | 5.7.2 何时可用沉淀滴定 .....          | 111 |
| 5.3.3 滴定分析法有哪几类 .....   | 99  | 5.7.3 如何进行沉淀滴定 .....          | 111 |
| 5.3.4 滴定分析有几种滴定方式 ..... | 100 | 5.7.4 实例 .....                | 112 |
| 5.3.5 如何选择基准物质 .....    | 101 | 5.8 重量分析法 .....               | 112 |
| 5.3.6 如何配制标准溶液 .....    | 102 | 5.8.1 什么是重量分析法 .....          | 112 |
| 5.3.7 如何进行滴定分析 .....    | 102 | 5.8.2 为什么要用重量分析法 .....        | 112 |
| 5.4 酸碱滴定 .....          | 103 | 5.8.3 何时可用重量分析法 .....         | 112 |
| 5.4.1 什么是酸碱滴定 .....     | 103 | 5.8.4 重量分析中如何分离被测<br>组分 ..... | 113 |
| 5.4.2 何时可用酸碱滴定 .....    | 103 | 5.8.5 如何进行重量分析 .....          | 113 |
| 5.4.3 如何进行酸碱滴定 .....    | 103 | 5.8.6 实例 .....                | 115 |
| 5.4.4 实例 .....          | 105 |                               |     |
| 5.5 配位滴定 .....          | 105 |                               |     |

|                     |     |                     |     |
|---------------------|-----|---------------------|-----|
| 苯系物的含量 .....        | 268 | 实验六十 高效液相色谱实验 II —— |     |
| 实验五十九 高效液相色谱实验 I —— |     | 反相色谱法测定邻苯二甲酸        |     |
| 反相色谱法测定多环芳烃 ...     | 271 | 酯类 .....            | 274 |

## 附录

/279

|                    |     |                        |     |
|--------------------|-----|------------------------|-----|
| 附录 1 基本单位 .....    | 279 | 附录 3 常用洗液与适用范围 .....   | 283 |
| 附录 2 分析实验室用水的规格    |     | 附录 4 常用缓冲溶液的配制方法 ..... | 283 |
| GB 6682—2000 ..... | 282 | 附录 5 常用有机溶剂 .....      | 286 |

## 参考文献

/287

行测定，其他操作同上。

### 1.1.3.2 纯净的固体无机物以及难熔物熔点的测定一般使用差热分析法

热分析方法是利用热学原理对物质的物理性能或成分进行分析的总称。根据国际热分析协会 (International Confederation for Thermal Analysis, ICTA) 对热分析法的定义，热分析是在程序控制温度下，测量物质的物理性质随温度变化的一类技术。所谓“程序控制温度”是指以固定的速率加热或冷却，所谓“物理性质”则包括物质的质量、熔、尺寸、机械、声学、电学及磁学性质等。

差热分析 (differential thermal analysis, DTA) 法是在程序控温下，测量物质与参比物之间温度差随温度或时间变化的一种技术。体系在程序控温下，不断加热或冷却降温，物质将按照它固有的运动规律而发生量变或质变，从而产生吸热或放热，根据吸热或放热便可判定物质内在性质的变化。该法广泛应用于测定物质在热反应时的特征温度及吸收或放出的热量，包括物质相变、凝固、脱水、蒸发、分解、化合等物理或化学过程。广泛应用于无机、硅酸盐、陶瓷、矿物金属、航天耐温材料等领域，是无机、有机、特别是高分子聚合物、玻璃钢等方面热分析的重要方法。

一般的差热分析装置由加热系统、温度控制系统、信号放大系统、差热系统和记录系统等组成，如图 1-5 所示。现将各部分简介如下：

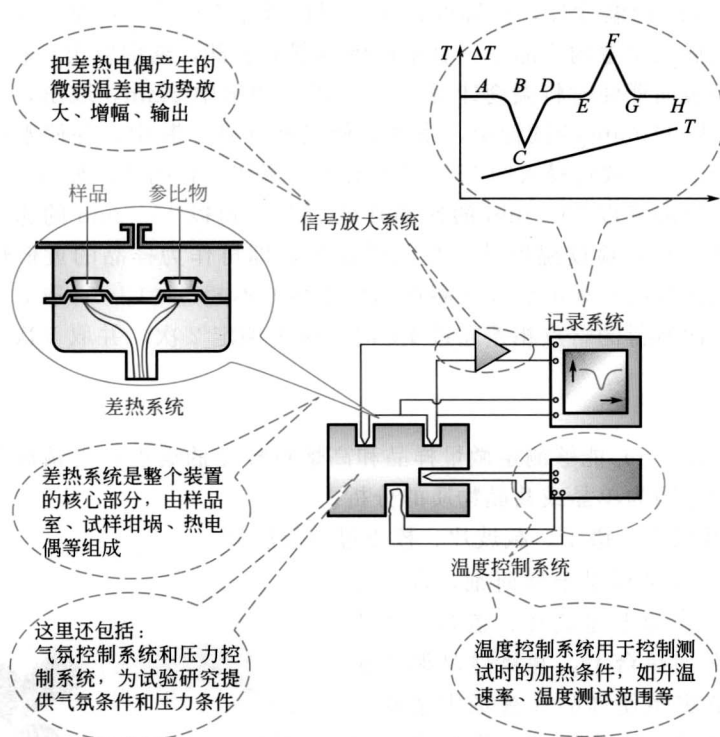


图 1-5 差热分析仪

差热分析操作简单，但在实际工作中往往发现同一试样在不同仪器上测量，或不同的操作者在同一仪器上测量，所得到的差热曲线结果有差异。其主要原因是因为热量与许多因素有关，传热情况比较复杂所造成的。虽然影响因素很多，但只要严格控制某种条件，仍可获得较好的重现性。影响差热分析的主要因素表现在以下几个方面：

- ① 气氛和压力的选择 气氛和压力可以影响样品化学反应和物理变化的平衡温度、峰



形。因此,必须根据样品的性质选择适当的气氛和压力,有的样品易氧化,可以通入  $N_2$ 、Ne 等保护气体。

② 升温速率的影响和选择 升温速率不仅影响出峰的位置,而且影响峰面积的大小,一般来说,在较大的升温速率下峰面积变大,峰变尖锐。但是较大的升温速率容易导致试样分解,体系偏离平衡状态的程度也较大,因而易使基线漂移,易导致相邻两个峰重叠,分辨率下降。而较慢的升温速率,基线漂移小,使体系接近平衡状态,得到宽而浅的峰,也能使相邻两峰更好地分离,因而分辨率高,但测定时间长,需要仪器具有较高的灵敏度。一般情况下升温速率选择  $10\sim 15^\circ C/min$  为宜。

③ 试样的预处理及用量 试样用量大,易使相邻两峰重叠,降低了分辨率。一般尽可能减少用量,最多大至毫克。样品的颗粒度在  $100\sim 200$  目左右,颗粒小可以改善导热条件,但太细可能会破坏样品的结晶度。对易分解产生气体的样品,颗粒应大一些。参比物的颗粒、装填情况及紧密程度应与试样一致,以减少基线的漂移。

④ 参比物的选择 要获得平稳的基线,参比物的选择很重要。要求参比物在加热或冷却过程中不发生任何变化,在整个升温过程中参比物的比热、热导率、粒度尽可能与试样一致或相近。常用三氧化二铝 ( $\alpha-Al_2O_3$ ) 或煅烧过的氧化镁或石英砂作为参比物。如分析试样为金属,也可以用金属镍粉作为参比物。如果试样与参比物的热性质相差很远,则可用稀释试样的方法解决,主要是减少反应剧烈程度;如果试样加热过程中有气体产生,应减少气体大量出现,以免试样冲出。选择的稀释剂不能与试样有任何化学反应或催化反应,常用的稀释剂有 SiC、 $Al_2O_3$  等。

⑤ 其他因素 诸如样品管的材料、大小和形状、热电偶的材质以及热电偶插在试样和参比物中的位置等都是应该考虑的因素。

## 小知识

### 差热分析仪发展的历史

最早的差热分析仪器是 1887 年 Le Chatelier 为了研究黏土矿物而制作的。该装置使用时,完全靠手工操作,因此误差很大。1899 年英国的 W. C. Roberts-Austen (罗卜兹·奥斯坦) 第一次采用示差法进行了仪器改造,他采用标准物质与被测物质进行比较的方法,记录两者温度差,得到的电解铁的 DTA 曲线,被认为是第一条现代意义上的 DTA 曲线。随着电子技术的发展,差热分析仪器无论在结构上还是在性能上都有了很大改进,最大限度上脱离了手工操作、记录等烦琐手续,实现了温度控制和记录的自动化,降低了外界干扰,提高了测试精度。1935 年发展了定量差热分析方法,可以精确地测定矿物在混合物中的含量。麦西尔斯提出了微量 DTA 法,使差热测试的灵敏度和分辨率得到很大提高,因而得到了迅速发展。20 世纪 60 年代,差示扫描量热法 (DSC) 被提出,其特点是使用温度范围比较宽,分辨能力和灵敏度高,根据测量方法的不同,可分为功率补偿型 DSC 和热流型 DSC,主要用于定量测量各种热力学参数和动力学参数。目前的仪器测试范围为  $-190^\circ C$  到  $2000^\circ C$  以上,可控制测试气氛和压力,并可和其他仪器组合使用。目前,国内外已有多家生产该类型仪器的企业,差热分析法与现代各种研究方法综合使用,相互补充,已成为材料研究中最常用的方法之一。

## 1.1.4 实例

### 1.1.4.1 实例 1 实验部分——实验四 微量法测熔点和微量法测沸点

### 1.1.4.2 实例 2 熔点仪法测定固体样品的熔点

取少量苯甲酸样品放在两片洁净的载玻片之间,置于加热块上,打开照明灯,调节显微



镜高度,观察被测物质的晶形。先打开加热旋钮,调节加热电压在 70V 左右,使温度升高到低于熔点  $20^{\circ}\text{C}$  时,打开微调旋钮,调节升温速度,使每分钟上升  $1\sim 2^{\circ}\text{C}$ 。观察样品熔化过程,并如实记录。当要重复测定时,可将铝块置于加热盘上,加速冷却,待温度降到被测物熔点以下  $20^{\circ}\text{C}$  后,方可进行第二次测量。

测定后,应将载玻片用洗涤剂洗净,并用滤纸擦干净,以备后用。

#### 1.1.4.3 实例 3 实验部分——实验三十一 热重-差热联用热分析

## 1.2 物质的沸点

### 1.2.1 什么是物质的沸点

沸点指某物质的蒸气压与外界大气压相等时的温度。外界压力增大,液体沸腾时的蒸气压增大,沸点升高;外界压力减小则沸点降低。纯净液体一般都具有固定的沸点。因此沸点的测定可以初步判断液体的纯度。

### 1.2.2 为什么要测物质的沸点

沸点是液体物质特有的物理性质,并可鉴定物质的纯度。

### 1.2.3 沸点有哪些测定方法

沸点的测定方法包括常量法和微量法。

#### 1.2.3.1 常量法测定沸点

##### (1) 所需材料及仪器

圆底烧瓶、蒸馏头、温度计套管、温度计、直型冷凝管、真空接液管、玻璃漏斗、电加热套(或水浴)、锥形瓶。

##### (2) 实验步骤

常量法测沸点时实验装置的安装顺序见图 1-6。

安装沸点测定装置,热源可以采用加热套或水浴,仪器安装要稳妥,接口密封要紧密,接液管要用橡皮筋与冷凝管连在一起,防止滑落,圆底烧瓶与冷凝管要用铁夹固定在铁架台上,烧瓶、蒸馏头要安装垂直,玻璃仪器中心要在同一平面上,两个铁架台也应在同一平面上。铁架台要装在仪器的后面,铁夹的夹头要位于铁架台支撑面的中心。

仪器安装好后,用玻璃漏斗将待测沸点的液体小心地注入到蒸馏烧瓶中,加料时防止蒸馏液体由支管流入冷凝管,加入 2~3 粒沸石,再次检查仪器各部位连接处连接是否紧密。通入冷凝水并调至适当流速,然后用水浴或电热套加热。开始时升温速度可以快些,并注意蒸馏烧瓶中的现象和温度计读数的变化。当瓶内液体开始沸腾时,蒸气前沿逐渐上升,待达到温度计时,温度计读数急剧上升。这时应适当降低电热套电压或调小煤气灯火焰,使加热的速度略微减慢,使温度略微下降,让水银球上的液滴和蒸气达到平衡,然后再升高温度,控制加热温度使流出的液滴以每秒钟  $1\sim 2$  滴为宜,温度计水银球上常见凝聚有液滴,此时温度计指示的温度恰为液相与气相平衡时的温度,即被测液体的沸点。蒸馏低沸点易燃液体时在接液管的支管处接一胶管通入水槽或室外,并将接收瓶在冰水浴中冷却。常压蒸馏时应注意避免造成封闭体系,体系压力过大容易发生爆炸。

实验完毕后,应先停止加热,移走热源,待稍冷却后关好冷却水,拆除仪器,顺序与安装的顺序相反。蒸馏装置要及时拆除和清洗,否则接口部分容易粘连。

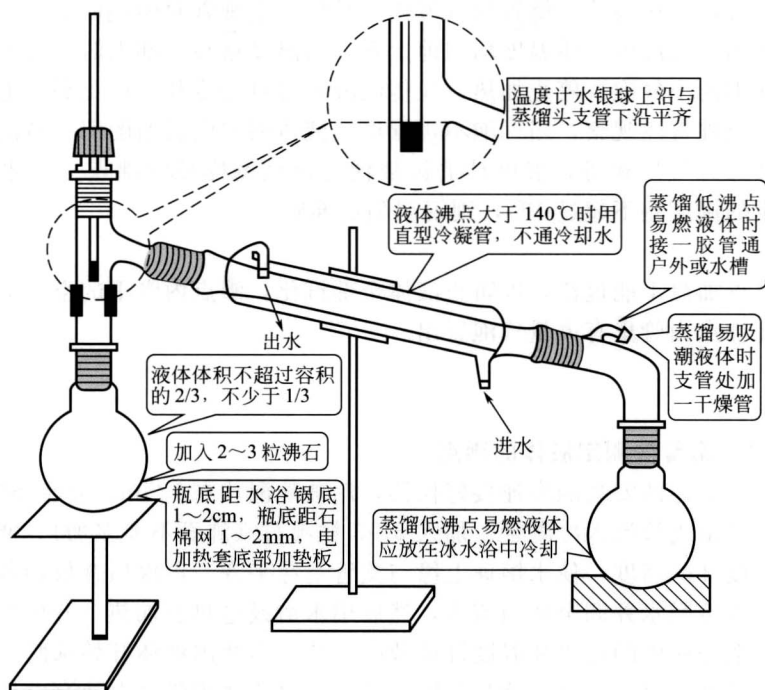


图 1-6 常量法测沸点装置图

### 1.2.3.2 微量法测定沸点

微量法测定沸点的实验装置见图 1-7。

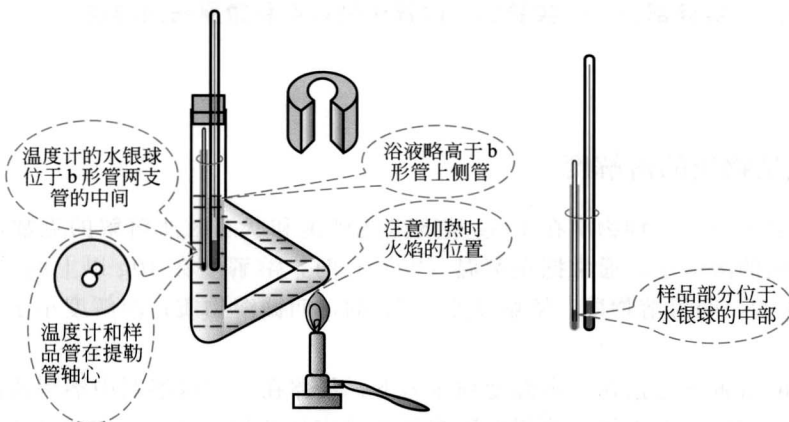


图 1-7 微量法测沸点装置图

#### (1) 所需材料及仪器

沸点外管、沸点内管、橡皮圈、温度计、提勒管（或其他加热设备，如水浴）。

#### (2) 实验步骤

沸点外管的制作：截取 3~4mm，长约 8~9cm 的薄壁玻璃管，用灯焰封闭其一端，制成沸点外管。

将被测液态样品滴两滴于沸点外管中，取一支比沸点外管长约 1cm、且一端封闭的毛细

表 1-1 溶解度的计算公式

|                    |                                 |                                 |
|--------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 溶质析出时的温度 /℃        | $t_1$                           | $t_2$                           |
| 试管中溶剂的总体积 /mL      | $V_1$                           | $V_2$                           |
| 溶剂在某温度下的密度 /(g/mL) | $\rho_1$                        | $\rho_2$                        |
| 试管中溶质的质量 /g        | $m$                             | $m$                             |
| 该温度下的溶解度 /g        | $\frac{100m}{\rho_1 \cdot V_1}$ | $\frac{100m}{\rho_2 \cdot V_2}$ |

### 1.3.3.3 气体溶解度的测定

气体的溶解度首先决定于气体的性质，也随着气体压力和溶剂的温度不同而变化。所有气体的溶解度随着温度的升高而减小，随着气体压力的增大而增大。当温度不变时，气体的溶解度跟该气体的压力（分压）在一定范围内成正比。

气体溶解度的测定方法介绍如下：

#### (1) 所需材料及仪器

注射器、胶帽、集气袋。

#### (2) 实验步骤（以测定二氧化碳在水中的溶解度为例）

在小烧杯里加入约 50mL 蒸馏水，放在石棉网上加热煮沸片刻，赶尽溶在水里的二氧化碳等气体。冷却后把水注入烧瓶内，塞上塞子备用。

取一支 50mL 注射器，在注射孔上配一只大小相宜的胶帽，使注射器不漏气。用这只注射器从二氧化碳的集气袋中慢慢吸取纯净的二氧化碳气体约 30mL（记下精确的读数，记作  $V_0$ ）。再用该注射器小心汲取上述凉到室温的蒸馏水约 15mL（记下精确读数，记作  $V_{\text{水}}$ ）。在注射孔一端套上胶帽。充分振荡注射器内的溶液，到筒内气体的体积不再发生变化时记下气体的体积数（记作  $V_1$ ）。最后观察、记录室内的温度。在该温度下，二氧化碳溶解度（记作  $S$ ）的计算式是：

$$S = \frac{V_0 - V_1}{V_{\text{水}}}$$

#### (3) 注意

上述计算把二氧化碳的压力近似看作 100kPa，没有把水蒸气的压力等因素扣除掉。而且对于溶解度很大以及溶解度很小的气体，都不宜选用此方法测定。

## 1.3.4 实例

### 1.3.4.1 实例 1 硝酸钾溶解度的测定

#### (1) 实验过程

① 取一支干燥洁净的大试管（约 25mm×120mm），加入 5g 硝酸钾晶体（化学纯），再加入 5mL 蒸馏水。试管口上配一只双孔木塞，一个孔中插一支 100℃ 的温度计，另一个孔中插入一根下端有圈的玻璃搅拌器。把大试管放入水浴中加热并不断搅拌。

② 等硝酸钾晶体全部溶解后，把试管取出水浴，不断搅拌，使它渐渐冷却，观察并记下硝酸钾晶体刚析出时的温度。把试管再次放在水浴中加热，等晶体全部溶解后再把试管取出水浴。再让它自行冷却，记下晶体刚析出时的温度，直到两次温度读数相同或相差 0.5℃ 以下为止（取两次温度的平均值）。

③ 往试管里加水，每次加 1mL，按上述操作方法测定水的毫升数分别是 6mL、7mL、8mL、9mL…，并记录溶液中晶体刚析出时的温度。



## (2) 说明

不同温度下硝酸钾的溶解度可按下式计算：

$$S = \frac{m_x \times 100}{m_s}$$

式中， $m_x$  是溶质的质量，g； $m_s$  是水的质量，g。

### 1.3.4.2 实例 2 二氧化碳在水中的溶解度（见 1.3.3.3）

## 1.4 物质的密度

### 1.4.1 什么是物质的密度

单位体积的物质中所含该物质的质量，密度是物质的基本属性。

### 1.4.2 为什么要测定物质的密度

密度是物质的特性，可以用来鉴别物质和判断物质的纯度。

### 1.4.3 密度的测定方法

密度表示物质单位体积内所具有的质量，不同的物质具有不同的密度，相同的物质由于所处的状态不同也具有不同的密度。物质通常有三态：固态、液态和气态。对不同的状态，我们选择不同的测量方法测其密度。若物体的质量为  $m$ ，所占有的体积为  $V$ ，则该物质的密度为  $\rho = m/V$ 。

可见，测出物质质量  $m$  和体积  $V$  后，便可间接测得物质的密度。质量  $m$  可用天平测量，对于规则的固体，可测出它的外形尺寸，通过数学计算得到其体积。但是对于外形不规则的固体，因为计算它的体积比较困难，所以需采用其他方法测其密度。

#### 1.4.3.1 固体物质密度的测定

物质密度测定方法见示意图 1-8。

##### (1) 浸渍法

① 所需材料及仪器 分析天平（精确到 0.1mg），浸渍容器（如大烧杯或其他大口径容器），固定支架（可将浸渍容器支放在水平面板上），温度计（最小分度值为 0.1℃，温度范围 0~30℃），金属丝（直径不大于 0.5mm，耐腐蚀，用于浸渍液中悬挂试样），重锤（具有适当的质量，当试样的密度小于浸渍液的密度时，可将重锤悬挂在试样托盘下端，使试样完全浸渍在浸渍液中），液浴（在测定浸渍液密度时可以恒温在 ±0.5℃ 的范围内），浸渍液 [用新鲜的蒸馏水或去离子水，或其他适宜的液体（含有不大于 0.1% 的润湿剂，以除去浸渍液中的气泡）]。在测试过程中试样与该液体或溶液接触时应使试样无影响。如果除蒸馏水以外的其他浸渍液来源可靠且附有检验证书，则不必进行密度测试。

② 试样为除粉料以外的任何无气孔材料，试样尺寸应适宜，从而在浸渍液和容器之间产生一定的间隙，质量至少为 1g。当从较大的样品中切取试样时，应使用合适的设备以确保试样不发生变化，试样表面应光滑无凹痕，以减少浸渍液中试样表面凹痕处产生气泡可能带来的误差。

③ 测定过程 首先用分析天平精确称量试样的质量，其次是准确测定试样的体积。试

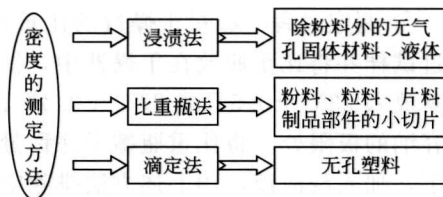


图 1-8 物质密度的测定方法

样体积的测定见示意图 1-9。根据密度的公式便可计算出试样的密度。

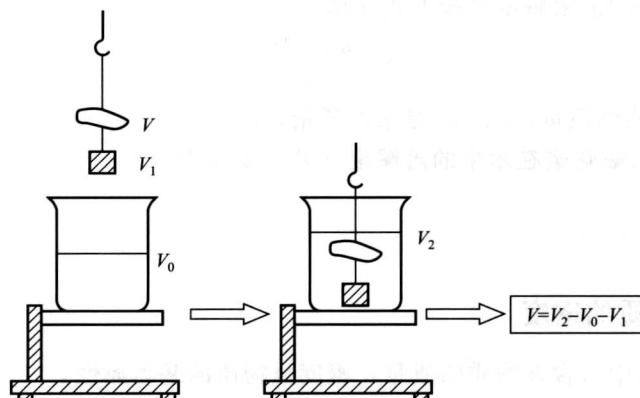


图 1-9 物质体积的测定方法

## (2) 比重瓶法 (图 1-10)

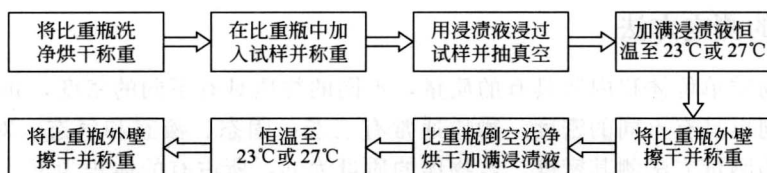


图 1-10 比重瓶法测定物体密度

① 所需材料及仪器 天平精确到 0.1mg、固定支架、比重瓶、液浴、浸渍液、干燥器 (与真空体相连)。

② 试样 应为粉料颗粒或片状材料, 质量应在 1~5g。

③ 测定过程 称量干燥过的比重瓶, 在比重瓶中装上适量的试样, 并称重。用浸渍液浸过试样并将比重瓶放在干燥器中, 抽真空将其中的空气赶出。然后将比重瓶装满浸渍液, 将其放入 23℃±0.5℃ 或 27℃±0.5℃ 恒温水浴中, 然后将浸渍液准确充满至比重瓶容量所能容纳的极限处。将比重瓶擦干并称重盛装有试样和浸渍液的比重瓶。将比重瓶倒空清洁后烘干, 加入浸渍液, 用上述方法排除空气, 在测试温度下, 测定比重瓶和内容物的质量。

④ 密度的计算

$$\rho_s = \frac{m_s \rho_{IL}}{m_1 - m_2}$$

式中  $\rho_s$ ——23℃ 或 27℃ 时试样的密度, g/cm<sup>3</sup>;

$m_s$ ——试样的表观质量, g;

$m_1$ ——充满空比重瓶所需浸渍液的表观质量, g;

$m_2$ ——充满装有试样的比重瓶所需浸渍液的表观质量, g;

$\rho_{IL}$ ——浸渍液的密度, g/cm<sup>3</sup>。

## (3) 滴定法

① 所需材料及仪器 恒温水浴、250mL 玻璃量筒、温度计分度值为 0.1℃、100mL 容量瓶、玻璃棒、25mL 滴定管。

② 试样 应为无气孔具有适合形状的固体。

③ 实验步骤 测定过程的具体步骤见图 1-11 滴定法测定物体密度。

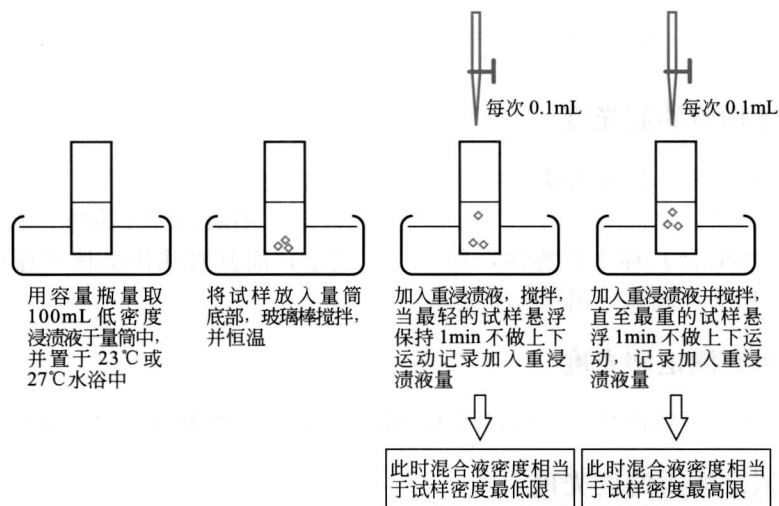


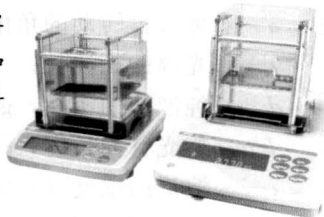
图 1-11 滴定法测定物体密度

### 1.4.3.2 液体密度的测定

先将烧杯中装入适量的待测液体, 用调节好的天平测出它的总质量  $m_1$ , 然后将部分液体倒入量筒中 (最好使体积为整数, 方便密度的计算), 读出体积  $V$ , 最后再测出烧杯及剩余液体的总质量  $m_2$ , 则液体的密度  $\rho = (m_1 - m_2) / V$ 。假如先测液体体积, 然后将液体倒入烧杯中测质量, 会由于液体倒不干净而使质量测量值偏小。

### 小知识

密度测定天平采用高精度称重系统和严密的测定程序, 使得密度直接显示在显示屏上。从而大大减少了人工换算的烦琐性和人为误差。操作简单、直接、清晰、明了。满足各工业应用及科研部门密度测定的要求。



### 小知识

**堆积密度:** 是指在某一特定条件下, 将疏松状材料装入已知体积  $V$  的容器中, 测定装入其中的材料的质量  $m_B$ , 则  $\rho_B = m_B / V$  称为该疏松状材料的堆积密度。而根据材料的堆积方法不同又可以分为: 松密度 (自然堆积), 振实密度 (敲击或振动), 压缩密度 (加压堆积)。

**表观密度:** 将多孔固体 (粉末或颗粒) 浸入容易润湿其表面的液体中, 当充分排清多孔固体本身所含的气泡后, 液体因润湿而进入多孔固体上裂口、粒子间隙、裂纹及开口洞穴 (但不能进入封闭洞穴), 用此方法可以求出多孔固体 (含封闭洞穴) 的体积, 将此体积去除以该多孔固体的质量, 所得的值称为亲液表观密度。

若将多孔固体放入与多孔固体完全不润湿的液体中, 此时液体不能进入多孔固体上裂口、粒子间隙、裂纹及开口洞穴。将多孔固体物质的质量与用此法测得的包括空隙在内的体积之比, 称为疏液表观密度, 亦称假密度。



折射率可作为一个物理常数记载。在物理化学实验中，折射率可用来测定液体混合物的组成。

### 1.6.3 怎样测定折射率

在测定折射率时，一般是让光从空气中射入液体介质中，故常用空气作为标准介质，把在空气中所测得的折射率作为该物质的折射率。物质的折射率与它的结构及入射光线的波长、温度、压力等因素有关。通常大气压的变化对物质折射率的影响不明显，只是在精密的测定工作中才考虑压力因素。折射率与测定的温度密切相关，对于液体有机化合物，温度每升高一度，折射率约减小  $3.5 \times 10^{-4} \sim 4.5 \times 10^{-4}$ 。某些有机物，特别是测定折射率时的温度与其沸点相近时，其温度系数可达  $7 \times 10^{-4}$ 。为准确起见，一般折光仪应配有恒温装置。在测定时使用单色光要比白光测得的折射率更为精确，测定折射率时常用钠光（黄色， $\lambda = 589\text{nm}$ ）。所以，在测定折射率时必须注明所用的光线和温度。折射率常用  $n_D^t$  表示。D 是以钠光灯的 D 线（589nm）作为光源，常用的折光仪虽然是用白光为光源，但用棱镜系统加以补偿，实际测得的仍为钠光 D 线的折射率。 $t$  是测定折射率时的温度。例如  $n_D^{20} = 1.3320$  表示  $20^\circ\text{C}$  时，该介质对钠光灯的 D 线折射率为 1.3320。图 1-15 是阿贝折光仪照片。表 1-2 是不同温度下纯水和乙醇的折射率。



图 1-15 阿贝折光仪

表 1-2 不同温度下纯水和乙醇的折射率

| 温度 / $^\circ\text{C}$ | 18      | 20      | 24      | 28      | 32      |
|-----------------------|---------|---------|---------|---------|---------|
| 水的折射率                 | 1.33317 | 1.33299 | 1.33262 | 1.33219 | 1.33164 |
| 乙醇的折射率                | 1.36129 | 1.36048 | 1.35885 | 1.35721 | 1.35557 |

用于测定折射率的样品的沸点范围要窄，若其沸点范围过宽，测出的折射率意义不大。例如折射率较小的 A，其中混有折射率较大的液体 B，则测得折射率偏高。测定折射率的具体操作如图 1-16 所述。

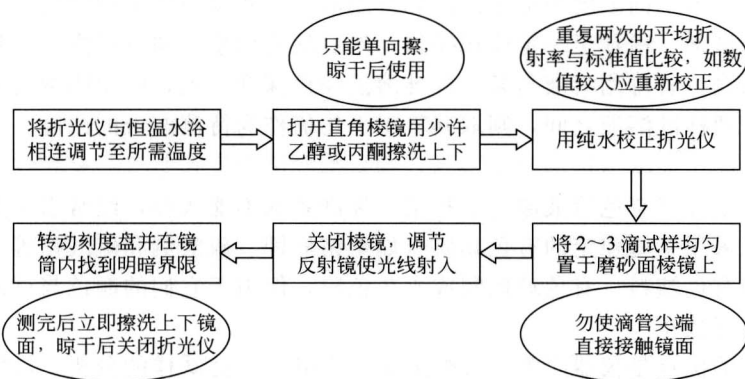


图 1-16 折射率的测定步骤

### 1.6.4 实例

实验部分——实验二十六 双液系的气-液平衡相图

程度越好,越向长波一侧越差。所以用棱镜的分光光度计,其波长刻度在紫外区可达到 $0.2\text{nm}$ ,而在长波段只能达到 $5\text{nm}$ 。有的分光系统是衍射光栅,即在石英或玻璃的表面上刻划许多平行线,刻线处不透光,于是通过光的干涉和衍射现象,较长的光波偏折的角度大,较短的光波偏折的角度小,因而形成光谱。

### (3) 狭缝

狭缝是指由一对隔板在光通路上形成的缝隙,用来调节入射单色光的纯度和强度,也直接影响分辨力。狭缝可在 $0\sim 2\text{mm}$ 宽度内调节,由于棱镜色散力随波长不同而变化,较先进的分光光度计的狭缝宽度可随波长一起调节。

### (4) 比色杯

比色杯也叫样品池,吸收池或比色皿,用来盛装样品溶液。各个杯子壁厚度等规格应尽可能完全相等,否则将产生测定误差。玻璃比色杯只适用于可见光区,在紫外区测定时要用石英比色杯。不能用手指拿比色杯的光学面,用后要及时洗涤,可用温水或稀盐酸,乙醇以至铬酸洗液(浓酸中浸泡不要超过 $15\text{min}$ ),表面只能用柔软的绒布或拭镜头纸擦净。

### (5) 检测系统

有许多金属能在光的照射下产生电流,光越强电流越大,此即光电效应。因光照射而产生的电流叫做光电流。受光器有两种,一是光电池,二是光电管。光电池的组成种类繁多,最常见的是硒光电池。光电池受光照射产生的电流颇大,可直接用微电流计量出。但是,连续照射一段时间会产生疲劳现象而使光电流下降,要在暗中放置一段时间才能恢复。因此使用时不宜长期照射,随用随关,以防止光电池因疲劳而产生误差。

光电管装有一个阴极和一个阳极,阴极是用对光敏感的金属(多为碱土金属的氧化物)做成,当光射到阴极且达到一定能量时,金属原子中电子发射出来。光愈强,光波的振幅愈大,电子放出愈多。电子是带负电的,被吸引到阳极上而产生电流。光电管产生的电流很小,需要放大。分光光度计中常用电子倍增管,在光照射下所产生的电流比其他光电管要大得多,这就提高了测定的灵敏度。

检测器产生的光电流以某种方式转变成模拟的或数字的结果,模拟输出装置包括电流表、电压表、记录器、示波器及与计算机联用等,数字输出则通过模拟/数字转换装置如数字式电压表等。

## 1.7.4 实例

1.7.4.1 实例1 实验部分——实验十六 邻二氮菲分光光度法测定铁

1.7.4.2 实例2 实验部分——实验十七 分光光度法测定水中铬和锰

1.7.4.3 实例3 实验部分——实验五十五 紫外吸收光谱实验

## 1.8 物质的酸碱性

### 1.8.1 什么是物质的酸碱性

溶液酸性、中性或碱性的判断依据是: $[\text{H}^+]$ 和 $[\text{OH}^-]$ 的浓度的相对大小。在任意温度时溶液 $[\text{H}^+]>[\text{OH}^-]$ 时呈酸性, $[\text{H}^+]=[\text{OH}^-]$ 时呈中性, $[\text{H}^+]<[\text{OH}^-]$ 时呈碱性。

### 1.8.2 为什么要测定物质的酸碱性

物质的酸碱性是某一类化合物所具有的基本的化学性质。溶液酸碱性的变化表明溶液本

物与产物的平衡浓度有如下关系：

$$K=\frac{[D]^d[E]^e}{[A]^a[B]^b}$$

式中， $K$  为平衡常数； $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[D]$ 、 $[E]$  分别为反应物和产物在平衡时的浓度； $a$ 、 $b$ 、 $d$ 、 $e$  分别为反应方程式中反应物和产物分子式前的系数。显然，若能测得平衡时体系中各物质的浓度，便可求出平衡常数  $K$ 。

可逆化学反应达到平衡时，体系中某物质的浓度可以用化学分析法或物理分析法测定。化学分析法，是用滴定分析（参见本书第 5 章）等化学分析方法测定平衡体系中各物质的浓度。物理分析法，则通过测定平衡体系的吸光度、电导率、折射率、旋光度等（参见本书第 1 章）来求得各物质的浓度。化学分析法和物理分析法的比较请见表 2-4。

表 2-4 化学反应平衡常数测定方法的比较

| 项 目  | 化学分析法                 | 物理分析法                              |
|------|-----------------------|------------------------------------|
| 方法原理 | 用滴定分析等方法测定平衡体系中各物质的浓度 | 通过测定平衡体系的吸光度、电导率、折射率、旋光度等来计算各物质的浓度 |
| 平衡情况 | 要防止破坏反应平衡             | 不影响反应平衡                            |
| 测定装置 | 滴定管(简单、便宜)            | 测量仪器(复杂、较贵)                        |
| 操作情况 | 比较麻烦、耗时               | 比较简便、快速                            |

## 2.5.4 实例

实验部分——实验二十七 电导法测定弱电解质的电离常数

# 2.6 化学反应速率

## 2.6.1 什么是化学反应速率

化学反应速率是指单位体积内反应体系中某一化学反应引起的物质的量（反应物或产物）随时间的变化率，用来表示化学反应的快慢。

## 2.6.2 为什么要测定化学反应速率

测定化学反应速率，研究浓度、温度、压力、介质、催化剂等因素对化学反应速率的影响，可为选择合适的化学反应条件提供依据。

## 2.6.3 如何测定化学反应速率

对于简单反应  $bB + dD \longrightarrow gG + rR$ ，通常可将化学反应的速率方程表示为：

$$r_B = -\frac{dc_B}{dt} = kc_B^\alpha c_D^\beta$$

式中， $k$  为反应速率常数，其值与温度、催化剂和溶剂等因素有关，在数值上等于各反应物的浓度均为单位浓度时的反应速率，单位与反应级数有关， $k$  值越大，说明反应速率越快，反之亦然； $c_B$ 、 $c_D$  分别为反应物 B、D 的物质的量浓度， $\text{mol/L}$ ； $\alpha$ 、 $\beta$  分别为反应物 B、D 的反应分级数； $r_B$  为 B 物质的化学反应速率， $\text{mol}/(\text{L} \cdot \text{s})$ 。

若在一定温度下，测得不同反应时间的某物质的浓度数据后，代入反应速率方程式，便可确定反应级数，从而求得反应速率及反应速率常数。



续表

| 光谱区  | 频率范围 /Hz                                     | 空气中的波长                      | 作用类型    |
|------|----------------------------------------------|-----------------------------|---------|
| 近红外光 | $4.0 \times 10^{14} \sim 1.2 \times 10^{14}$ | $0.75 \sim 2.5 \mu\text{m}$ | 振动跃迁    |
| 红外光  | $1.2 \times 10^{14} \sim 10^{11}$            | $2.5 \sim 1000 \mu\text{m}$ | 振动或转动跃迁 |
| 微波   | $10^{11} \sim 10^8$                          | $0.1 \sim 100 \text{cm}$    | 转动跃迁    |
| 无线电波 | $10^8 \sim 10^5$                             | $1 \sim 1000 \text{m}$      | 原子核旋转跃迁 |
| 声波   | $20000 \sim 30$                              | $15 \sim 106 \text{km}$     | 分子运动    |

## 3.1 红外光谱分析法

应用波长： $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$ 。

应用特点：主要针对有机化合物的定性分析。

- ① 有机化合物官能团确定；
- ② 有机化合物结构推断。

### 3.1.1 红外光谱分析法的基本原理

有机化合物为含 C 化合物，常由 C、H、O、N、S 等元素组成。从化学键的角度出发，有机化合物被分为饱和化合物（原子之间以单键连接）和不饱和化合物（原子之间以双键或三键连接）。当  $2.5 \sim 25 \mu\text{m}$  的电磁波与不同的有机化合物作用时，使化合物中的化学键产生振动，红外光谱分析仪就是能够捕捉到这些振动信号（红外吸收光谱）的一类仪器。由于同一类型的化学键的振动频率非常接近，因此可以利用所得到的红外（吸收）光谱推断有机化合物所具有的官能团和结构。

### 3.1.2 红外光谱仪的结构

红外光谱仪分为色散型红外光谱仪和傅里叶红外光谱仪，目前傅里叶红外光谱仪已很普及。图 3-1 是美国铂金艾尔默公司（perkin elmer，PE 公司）生产的傅里叶红外光谱仪。



图 3-1 傅里叶红外光谱仪

傅里叶变换红外光谱仪主要由光源、迈克尔逊干涉仪、检测器（探测器）和计算机等几部分组成。该仪器的工作原理如图 3-2 所示。光源发出的红外辐射，经迈克尔逊干涉仪得到干涉光，此干涉光照射样品后，得到含有样品信息的干涉谱，该干涉谱由计算机采集并经过快速傅里叶（Fourier）变换后，得到透光度（或吸收强度）随波数（或频率）变化的红外光谱图。

和其他仪器一样，核磁共振波谱分析仪当然也有检测系统和数据记录处理系统。

### 3.3.3 核磁共振波谱测定技术

#### 3.3.3.1 样品与溶剂要求

① 样品必须干燥。

② 如无特殊要求，样品纯度须在 95% 以上。

③ 样品量根据所要做的谱图决定。<sup>1</sup>H 谱：一般样品量最好大于 10mg；<sup>13</sup>C 谱及二维谱：样品量最好大于 20mg。

④ 固体样品需用合适的氘代试剂完全溶解，溶剂量不少于 0.5mL。

#### 3.3.3.2 简单化合物的图谱与解析

简单化合物仅需要做一维的<sup>1</sup>H 和<sup>13</sup>C 核磁共振谱，先通过图谱的解析，推断化合物的可能结构，然后对照标准谱图就能确定化合物的结构。表 3-5 列出了在不同化学环境中各种不同基团中的<sup>1</sup>H 的化学位移。

在一般情况下，<sup>13</sup>C 核的相对化学位移与<sup>1</sup>H 核的相对化学位移有着相似的平行趋势，即<sup>1</sup>H 核的化学位移在高场的，<sup>13</sup>C 核的相对化学位移也出现在高场；反之，<sup>1</sup>H 核的化学位移在低场的，<sup>13</sup>C 核的相对化学位移也出现在低场。脂肪烃（sp<sup>3</sup>）骨架上的<sup>13</sup>C 的相对化学位移  $\delta$  为 0~55，与电负性基团如氧，相连时移向低场  $\delta$  为 48~88；烯烃和芳烃等双键（sp<sup>2</sup>）上<sup>13</sup>C 的相对化学位移  $\delta$  为 105~145；酸和酯羰基上<sup>13</sup>C 的相对化学位移  $\delta$  为 155~190；醛和酮基上<sup>13</sup>C 的相对化学位移  $\delta$  为 175~225；炔烃和氰基中的三键（sp）上<sup>13</sup>C 的相对化学位移  $\delta$  分别为 68~93 和 112~126。

标准谱图检索的方法和途径与红外光谱分析法 3.1.3.2 所提供的资源类似。

表 3-5 CH<sub>3</sub>、CH<sub>2</sub> 和 CH 质子的相对化学位移

| CH <sub>3</sub>                                                                          | $\delta$  | CH <sub>2</sub>                                                                                                                         | $\delta$  | CH                                                                                  | $\delta$ |
|------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------|
| H <sub>3</sub> C—Si                                                                      | 0.00~0.57 |                                                                                                                                         |           |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C                                                                       | 0.77~1.88 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$                                                            | 0.98~2.03 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C—C                                                                     | 0.79~1.10 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C} \end{array}$                                                   | 0.98~1.54 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C—O                                                                     | 0.98~1.44 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$                                                   | 1.79~2.02 | $\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{O} \end{array}$ | 2.0      |
| H <sub>3</sub> C—C—Ar                                                                    | 1.20~1.32 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{N}-\text{C}-\text{Ar} \end{array}$                                                           | 3.18~3.96 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C—C=O                                                                   | 1.04~1.23 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{Ar}-\text{C}-\text{O}- \end{array}$                                                          | 4.34~5.34 |                                                                                     |          |
| $\text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array}$ | 0.95~1.23 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{N} \begin{array}{l} \diagup \\ \diagdown \end{array} \end{array}$ | 1.33~1.62 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C $\equiv$                                                              | 1.83~2.11 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}\equiv \end{array}$                                                      | 2.13~2.80 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C=                                                                      | 1.59~2.68 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}= \end{array}$                                                           | 1.86~2.42 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C=C                                                                     | 1.59~2.14 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{C} \end{array}$                                                   | 1.86~2.12 |                                                                                     |          |
| H <sub>3</sub> C—C=O                                                                     | 1.95~2.68 | $\begin{array}{c} \text{H}_2 \\   \\ \text{C}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \end{array}$                                                   | 2.07~2.42 |                                                                                     |          |

表 3-6  $^1\text{H}$ 、 $^{13}\text{C}$  核磁共振图谱各吸收峰的归属

| 谱 图                  | $\delta$ | 偶合常数           | 归 属           | 解 释                                                                                                                                           |
|----------------------|----------|----------------|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^1\text{H}$ 谱峰归属    | 0.916    | J 7.3<br>J 0.0 | $\text{CH}_3$ | 积分显示 6 个氢,说明有 2 个 $\text{CH}_3$ ,三重峰,说明与 $\text{CH}_2$ 偶合,可能是 2 个 $-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 结构中的 $\text{CH}_3$                               |
|                      | 1.59     | J 7.3          | $\text{CH}_2$ | 积分显示 4 个氢,说明有 2 个 $\text{CH}_2$ ,多重峰,说明与多个质子相邻,可能是 2 个 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ 结构中间的 $\text{CH}_2$                              |
|                      | 2.36     | J 7.3<br>J 0.0 | $\text{CH}_2$ | 积分显示 4 个氢,说明有 2 个 $\text{CH}_2$ ,三重峰,共振频率向低场,说明分别与 $\text{CH}_2$ 和电负性基团相连,可能是 $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 结构中间的 $\text{CH}_2$ |
| $^{13}\text{C}$ 谱峰归属 | $\delta$ | 偏共振多重性         | 归 属           | 解 释                                                                                                                                           |
|                      | 13.80    | q              | $\text{CH}_3$ | 与 $\text{C}-\text{CH}_3$ 中 $-\text{CH}_3$ 的化学位移值相符合                                                                                           |
|                      | 17.40    | t              | $\text{CH}_2$ | 与 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}$ 中 $-\text{CH}_2$ 的化学位移值相符合                                                                                  |
|                      | 44.80    | t              | $\text{CH}_2$ | 与 $\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{O}$ 中 $-\text{CH}_2$ 的化学位移值相符合                                                                         |
|                      | 211.06   | s              | C             | 与 $\text{C}-\text{C}=\text{O}$ 中 $\text{C}=\text{O}$ 的化学位移值相符合                                                                                |

## 小知识

核磁共振现象的发现诞生了三位诺贝尔物理学奖得主:

20 世纪 30 年代,物理学家伊西多·艾萨克·拉比 (Isidor Isaac Rabi, 1898.7~1988.1) 发现在磁场中的原子核会沿磁场方向呈正向或反向有序平行排列,而施加无线电波之后,原子核的自旋方向发生翻转。这是人类关于原子核与磁场以及外加射频场相互作用的最早认识。由于这项研究,拉比于 1944 年获得了诺贝尔物理学奖。

1946 年,两位美国科学家费利克斯·布洛赫 (Felix Bloch, 1905~1983) 和爱德华·珀塞尔 (Edward Mills Purcell, 1912~1997) 发现,将具有奇数个核子 (包括质子和中子) 的原子核置于磁场中,再施加以特定频率的射频场,就会发生原子核吸收射频场能量的现象,这就是人们最初对核磁共振现象的认识。为此他们两人获得了 1952 年度诺贝尔物理学奖。

## 3.4 质谱分析法

应用特点:可以用于有机物或无机物的定性和定量分析。

1. 相对分子质量的测定;
2. 分子式的确定;
3. 鉴定有机物和无机物并推测结构。

### 3.4.1 质谱分析法的基本原理

质谱分析法是先将物质离子化,再按离子的质量-电荷 (质荷或称荷质) 比 ( $m/z$ ) 大小进行分离,测量各种离子谱峰的强度而实现分析目的的一种分析方法。

### 3.4.2 质谱仪的结构

质谱仪由三大部分组成:

