

● 北京大学物理化学丛书

物理化学实验技术

杨文治 主编

WULI HUAXUE
SHIYAN JISHU

北京大学出版社

物理化学实验技术

杨文治 主编

北京 大学出版社

新登字(京)159号

物理化学实验技术

杨文治 主编

责任编辑：段晓青

*

北京大学出版社出版发行

(北京大学校内)

北京大学印刷厂印刷

各地新华书店经售

*

850×1168毫米 32开本 11印张 275千字

1992年9月第一版 1992年11月第二次印刷

印数：601—3,600册

ISBN 7-301-01720-0/O·0272

定价：6.85元

内 容 简 介

本书为介绍物理化学实验技术的专著。每章阐述一个专题，均约请工作在第一线的学者撰写。选材务求简明、符合国情，目的是使读者能够尽快获得有兴趣的物化方法的概貌、使用条件及有关资料。每章内容一般包括原理简介、方法特点、仪器介绍和应用前景。有些章还包括“参考实验”，可供高校各类物化实验课程选用。本书包括主要的物质结构方法以及部分动力学、电化学和胶体化学的方法。

本书可供理工科高年级学生及研究生、化学工作者及有关科技人员学习参考，也可用作“高等物理化学实验”课的参考教材。

54.2
57

序 言

本书是根据1994年昆明地区古生物学会在北京召开的第四次会议上

免。作者们撰写本书以来，时过境迁，新的材料难以补充，很觉抱歉（部分作者在本书排印之前及时补充了新的参考资料）。如果本书的出版暂时还能起到“填补国内空白”的作用的话，就甚感欣慰了。

杨文治
1992年春

目 录

第一章 紫外可见分光光度法	谢文慈 (1)
1.1 紫外可见分光光度法原理	(2)
1.1.1 吸收光谱和分子结构	(2)
1.1.2 吸收定律	(4)
1.2 紫外可见分光光度计	(4)
1.3 紫外可见分光光度法在物化中的应用	(9)
1.3.1 在热力学研究中的应用	(9)
1. 络合物的组成和不定常数测定	(9)
2. 酸碱离解常数的测定	(9)
3. 等吸收点的应用	(9)
4. 溶解度的测量	(10)
1.3.2 在动力学方面的应用	(10)
1.3.3 有机化合物分子结构及分子量的测定	(11)
1. 分光光度法测定有机化合物的分子结构	(11)
2. 分光光度法测定有机化合物分子量	(14)
1.4 参考实验	(14)
1.4.1 指示剂常数的测定	(14)
1.4.2 等吸收点的测量	(16)
参考文献	(17)
第二章 红外光谱法	宏存茂 (19)
2.1 双原子分子的转动和振动	(19)
2.1.1 双原子分子的转动	(19)
2.1.2 双原子分子的振动	(20)
2.1.3 双原子分子的振动-转动光谱	(22)
2.2 多原子分子的红外光谱	(24)
2.2.1 多原子分子和基团的振动	(24)
2.2.2 基团特征振动频率和化合物的指纹	(27)
2.2.3 图谱资料	(30)

2.3 红外光谱的获得	(31)
2.3.1 红外光谱仪	(31)
2.3.2 红外光谱池与样品	(33)
2.3.3 池窗材料的选择	(34)
2.4 红外光谱在化学上的应用	(34)
2.5 参考实验	(37)
2.5.1 气态氯化氢的红外 振动-转动光谱	(37)
2.5.2 液态甲苯的振动光谱	(39)
2.5.3 催化剂表面吸附物种的观测	(39)
参考文献	(41)

第三章 激光拉曼光谱法 宏存茂 (43)

3.1 拉曼光谱的基本原理	(45)
3.1.1 拉曼效应的经典理论解释	(45)
3.1.2 分子的转动拉曼谱和振动拉曼谱	(46)
3.1.3 退偏效应	(50)
3.2 仪器原理	(51)
3.3 拉曼光谱在化学上的应用	(52)
3.3.1 有机化学	(52)
3.3.2 无机化学	(57)
3.3.3 物理化学	(59)
3.4 参考实验	(62)
3.4.1 液态四氯化碳的拉曼光谱	(62)
3.4.2 环己烷中苯的定性、定量测定	(62)

参考文献	(64)
------------	------

第四章 光声光谱法及其应用 王 通 (66)

4.1 光声技术简史	(66)
4.2 光声光谱原理	(67)
4.2.1 光与物质的相互作用	(67)
4.2.2 光声效应的物理过程	(69)
4.3 固体光声光谱仪的基本结构	(71)

4.3.1	光源	(71)
4.3.2	光声池	(72)
4.3.3	光声信号的检测系统	(73)
4.4	固体光声信号强度公式	(75)
4.5	光声光谱在化学上的应用	(76)
4.5.1	固体材料研究	(76)
4.5.2	半导体材料	(78)
4.5.3	生物材料	(78)
4.5.4	在电化学上的应用	(80)
4.5.5	痕量分析	(83)
4.5.6	光声光谱法的特点	(83)
4.6	光声技术的新发展	(85)
4.6.1	光热偏转光谱法 (PDS)	(85)
4.6.2	光声拉曼光谱法 (PARS)	(85)
4.6.3	光声成像技术	(86)
4.6.4	激光热透镜法 (TLS)	(86)
	参考文献	(87)
第五章	核磁共振法	李芝芬 (88)
5.1	原理简介	(88)
5.1.1	原子核的自旋和核磁矩	(88)
5.1.2	原子核的磁能级和核磁共振条件	(89)
5.1.3	核磁共振的参数	(90)
5.2	基本仪器	(94)
5.2.1	连续波核磁共振仪	(94)
5.2.2	脉冲 Fourier 变换 (简称FT) 核磁共振仪	(95)
5.3	NMR应用实验	(99)
5.3.1	丙酮酸的羧基水解	(99)
5.3.2	邻苯二甲酸叔醇酯在 DMSO 溶液中的热分解	(101)
5.3.3	冠醚和穴醚与碱金属离子的络合平衡 及其交换动力学	(103)
5.3.4	电解质溶液中离子近区结构	(106)

参考文献	(108)
------------	-------

第六章 电子顺磁共振法	郭金樑 (110)
-------------------	-----------

6.1 电子顺磁共振的基本原理	(110)
6.2 电子顺磁共振谱仪	(114)
6.2.1 微波电桥系统	(114)
6.2.2 磁铁和共振腔系统	(115)
6.2.3 调制和检测系统	(118)
6.3 电子顺磁共振谱仪的操作	(120)
6.3.1 调制频率和调制幅度	(121)
6.3.2 微波功率	(121)
6.3.3 扫场宽度、扫描时间和时间常数	(122)
6.4 电子顺磁共振法在化学上的应用示例	(122)
6.4.1 芳香自由基离子的ESR谱	(122)
6.4.2 用快速流动法研究瞬态自由基	(127)
6.4.3 光化学反应过程的研究	(127)
6.4.4 配合物逐级稳定常数的测定	(129)
6.4.5 在催化方面的应用	(132)
6.4.6 自旋捕捉技术和电子顺磁共振方法 相结合用于研究活泼自由基	(134)

参考文献	(136)
------------	-------

第七章 穆斯堡尔谱法	张秀芳 (137)
------------------	-----------

7.1 基本原理	(137)
7.1.1 穆斯堡尔效应	(137)
7.1.2 多普勒效应	(140)
7.1.3 穆斯堡尔谱及其物理解释	(140)
7.2 穆斯堡尔谱的几个主要参量以及它们与 核外化学环境的关系	(143)
7.2.1 同质异能位移或化学位移——电单极相互作用	(143)
7.2.2 四极分裂——电四极相互作用	(144)
7.2.3 超精细磁场——磁偶极相互作用	(146)
7.3 穆斯堡尔谱仪	(147)

7.4 穆斯堡尔谱应用概述	(150)
7.4.1 金属腐蚀方面的研究	(151)
7.4.2 化学吸附与催化剂的研究	(152)
7.4.3 氧化态与电负性	(154)
参考文献	(158)
第八章 磁化率法	陈景祖(159)
8.1 磁化学原理	(159)
8.1.1 物质的宏观磁性性质	(159)
8.1.2 物质的反磁性	(161)
8.1.3 物质的顺磁性	(162)
8.1.4 物质的铁磁性和反铁磁性	(165)
8.2 实验技术	(167)
8.2.1 受力法	(167)
1. Gouy 法	(167)
2. Faraday 法	(173)
8.2.2 感应法	(174)
8.2.3 共振法	(176)
8.3 磁化率法在化学研究中的应用	(177)
8.3.1 提供络合物的空间构型、配位数、高低自旋、 氧化数、聚合状态等信息	(177)
8.3.2 溶液中化学反应的研究	(178)
8.3.3 磁性分析	(181)
8.3.4 磁化率法在非均相催化剂研究上的应用	(181)
参考文献	(182)
第九章 表面谱介绍	桂琳琳(184)
9.1 表面谱基本原理——电子、光子和离子等 与固体的相互作用	(184)
9.2 几种常见的表面谱	(187)
9.2.1 光电子能谱	(187)
1. X线光电子能谱 (XPS或 ESCA)	(190)
2. 紫外光电子能谱 (UPS)	(193)

3. 俄歇电子谱 (AES).....	(194)
9.2.2 低能电子衍射 (LEED).....	(195)
9.2.3 能量损失谱 (ELS).....	(196)
9.2.4 离子散射谱 (ISS).....	(197)
9.2.5 二次离子质谱 (SIMS).....	(198)
9.3 小结	(198)
参考文献	(201)
第十章 电势法雷鸿毅 赵凯元 杨文治	(202)
10.1 电势法基本原理及在物理化学中的应用	(202)
10.1.1 可逆电池的热力学原理	(202)
10.1.2 测定电解质溶液的活度系数	(203)
10.1.3 测定溶液中离子平衡常数	(205)
10.1.4 测定溶液的 pH 值	(205)
10.1.5 测定电解质在不同溶剂中的转移自由焓	(207)
10.1.6 测定混合电解质水溶液的活度系数	(207)
10.1.7 固体电解质电池	(208)
10.2 可逆电极及仪器设备	(209)
10.2.1 可逆电极的制备和性质	(209)
1. 氢电极	(209)
2. 氯化银电极	(211)
3. 饱和甘汞电极	(212)
4. 玻璃电极	(214)
5. 离子选择电极 (ISE)	(215)
10.2.2 盐桥问题	(215)
10.2.3 电势法测量仪器的选用	(217)
10.3 参考实验	(219)
10.3.1 测定盐酸溶液的活度系数和热力学函数	(219)
参考文献	(222)
第十一章 电极稳态极化法——转盘电极雷鸿毅	(224)
11.1 电极反应的基本方程	(225)
11.1.1 迂越步骤控制的单一电极反应	(226)

11.1.2	扩散步骤迟缓对极化曲线的影响	(228)
11.2	转盘电极(RDE)	(232)
11.2.1	转盘电极的特点	(232)
11.2.2	利用RDE 研究混合控制的电极动力学	(235)
11.2.3	均相前置化学反应动力学	(236)
11.3	环-盘电极	(238)
11.3.1	RRDE 原理	(239)
11.3.2	RRDE 的应用	(242)
1.	氧的还原问题	(242)
2.	RRDE在金属腐蚀研究中的应用	(244)
11.4	转盘电极的外形与制作	(245)
11.5	参考实验	(248)
11.5.1	应用RDE测定电化动力学参数	(248)
	参考文献	(252)
第十二章	极谱法	叶宪曾 (254)
12.1	直流极谱法	(255)
12.1.1	可逆与不可逆极谱波	(255)
12.1.2	极谱催化波	(260)
12.1.3	吸附波	(262)
12.1.4	络合物极谱波	(264)
12.2	正弦交流极谱法	(266)
12.3	脉冲极谱法	(268)
12.3.1	常规脉冲极谱	(268)
12.3.2	微分脉冲极谱	(271)
12.4	极谱法基础技术	(273)
12.4.1	汞的纯度	(273)
12.4.2	“极大”的抑制	(274)
12.4.3	氧波	(274)
12.4.4	汞柱高度和汞流速选择	(274)
	参考文献	(276)

第十三章 快速反应流动法高鑫良 (278)

13.1 连续流动法 (CFM) 基本原理 (278)

13.1.1 加速流动法 (AFM) (281)

13.1.2 停止流动法 (SFM) (282)

13.2 积分流动法 (CFMIO) (282)

13.3 搅拌流动反应器 (286)

13.4 流动法的应用 (289)

13.5 仪器介绍 (291)

13.6 参考实验 (292)

13.6.1 用连续流动法测定硫氰化铁络离子快速
生成反应的动力学参数 (292)

参考文献 (296)

第十四章 脉冲技术在多相催化研究中的应用李绪渊 (298)

14.1 脉冲技术的特点 (298)

14.2 脉冲反应实验装置 (299)

14.3 脉冲催化动力学 (304)

14.4 脉冲技术的应用 (306)

14.4.1 筛选催化剂 (307)

14.4.2 测定多组分催化剂金属组分的比表面和分散度 (307)

14.4.3 研究催化剂的活性中心及活性 (308)

14.4.4 研究反应机理 (309)

14.4.5 测定动力学参数 (310)

14.5 参考实验 (311)

14.5.1 HZSM-12 分子筛催化剂上甲苯歧化反应的
表观速率常数和表观活化能的测定 (311)

14.5.2 甲苯在 HZSM-12 分子筛催化剂上吸附热的测定 (313)

参考文献 (315)

第十五章 光散射及其应用周祖康 (317)

15.1 引言 (317)

15.2 原理 (318)

15.2.1 静态光散射——散射光强	(318)
1. 光散射的起因与条件	(318)
2. 溶胶的光散射	(319)
3. 大分子溶液的光散射	(319)
4. 内干涉效应	(321)
5. 散射图型	(323)
15.2.2 动态光散射——散射光谱	(324)
1. 散射光强的涨落过程	(324)
2. 频率展宽	(326)
3. 时间相关函数	(327)
15.3 仪器装置	(330)
15.4 应用	(332)
15.4.1 质点大小的测定	(333)
15.4.2 转动扩散系数的测定	(334)
15.4.3 电泳淌度的测定	(334)
15.4.4 胶团长大的研究	(335)
参考文献	(336)

第一章 紫外可见分光光度法

谢文蕙

紫外可见光谱又称“电子光谱”，它产生于分子吸收光子，使其价电子产生跃迁，它的波长范围为200—800nm，其中400—800nm是可见光区；200—400nm是近紫外区。

紫外可见分光光度法[UV-vis(ultraviolet-visible) spectrophotometry]的显著特点是：灵敏、快速、准确和简单。人们应用此法已有一百多年的历史，由于此法本身的不断发展，加上各种类型的分光光度计的出现和普及，分光光度法已经深入到工农业生产的各个部门和科学研究的各个领域。特别是在与定性定量化学分析有关的实验室，紫外可见分光光度仪已经成为常用的仪器。用它可以测量很宽的浓度范围^[1,2]，从痕量分析($10^{-3}\%$ — $10^{-6}\%$)到常量分析(1%—50%)；从单组分到多组分混合物的测定；随着金属有机化学的发展，紫外分光光度法可分析的元素愈来愈多，除惰性气体外，此法能分析所有元素，及大部分有机化合物^[1-3]。

本章主要介绍紫外可见分光光度法在物理化学方面的应用。例如通过对溶液中化学组分的分析，测定其热力学、电化学、动力学等物理化学常数；通过对吸收光谱的分析，判断物质的内部结构，诸如顺反异构体、互变异构体和旋光异构体的判别；以及有机化合物分子量的测定等。有关它在分析化学方面的应用，一般“仪器分析”教材都有详细介绍，这里不再赘述。

1.1 紫外可见分光光度法原理

1.1.1 吸收光谱和分子结构

紫外可见吸收光谱的形成与分子吸收光量子引起的能量变化有关：

$$\Delta E = \Delta E_{\text{转}} + \Delta E_{\text{振}} + \Delta E_{\text{电子}}$$

上式中，电子跃迁能级 $\Delta E_{\text{电子}}$ 最大(1—10eV)，分子振动能级 $\Delta E_{\text{振}}$ 约比 $\Delta E_{\text{电子}}$ 小10倍，分子转动能级 $\Delta E_{\text{转}}$ 比 $\Delta E_{\text{振}}$ 小10—100倍，电子能级的跃迁不可避免地发生振动及转动能级跃迁，因而光谱一般呈现带状。图1为分子能级示意图。

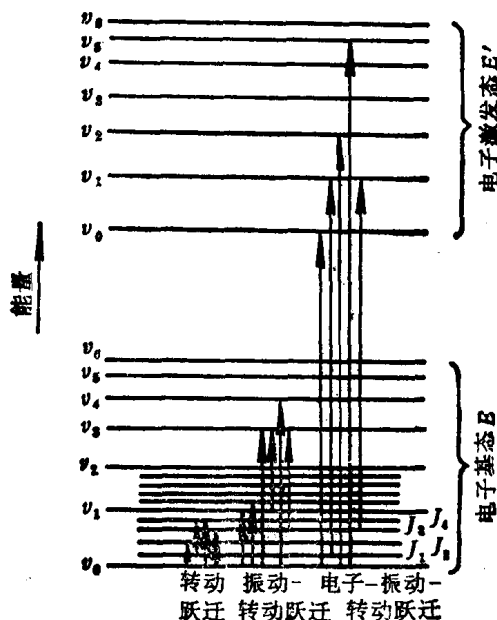


图1 双原子分子能级示意图

●为振动量子数，J为转动量子数