

高等物理化学实验

北京大学化学系

八七年秋

## 目 录

一、紫外可见光光度法——指示剂常数的测定	1-23
二、量热技术——润湿热的测量	24-37
三、硫酸钙“离子对”离解常数的测定 ——微溶性盐的溶度测定法	38-57
四、二元溶液活度系数的测定 ——液上气相色谱法	58-70
五、电势法	71-107
六、集成运算放大器在化学测量中的应用	108-141
七、稳态极化法——铁在酸中的腐蚀与钝化	142-155
八、转盘电极	156-197
九、循环伏安法*	
十、方波电流法*	
十一、阻抗谱*	
十二、微弱信号检测法——氧化铁电极光电性能*	
十三、快速反应动力学——硫氰化铁络离子生成反 应动力学参数的测定	198-221
十四、流动体系复相反应动力学——银催化剂上乙 烯氧化反应	222-237
十五、金属氧化物程序升温还原的动态分析	238-258
十六、多晶X射线衍射	259-275

\*: 已有单章资料, 仅对研究生开设。

## 第一章

### 紫外可见分光光度法

谢文惠

紫外可见光谱又称“电子光谱”。它相当于分子吸收光量子，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。

用它测量很宽的浓度范围〔1〕。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；除惰性气体外。此法能分析所有元素，及大部分有机化合物〔2〕。

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，这里不在赘述。

# § 1 紫外可见分光光度法原理

## § 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！— 10eV。分子振动能级

$\Delta E_{\text{振}}$  约比  $\Delta E_{\text{电子}}$  小十倍。分子转动能级  $\Delta E_{\text{转}}$  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。

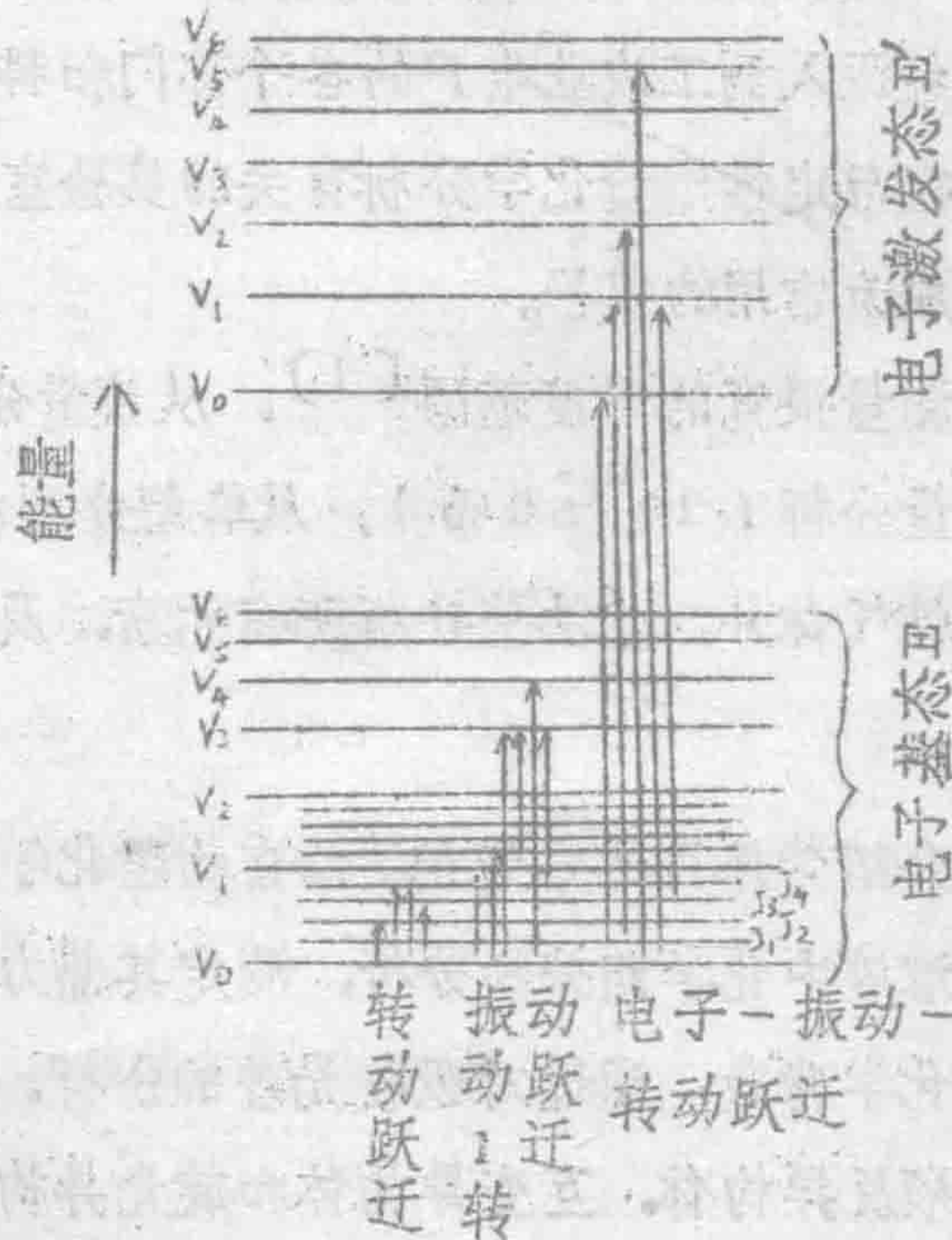


图 1 双原子分子能级示意图

V 为振动量子数 J 为转动量子数

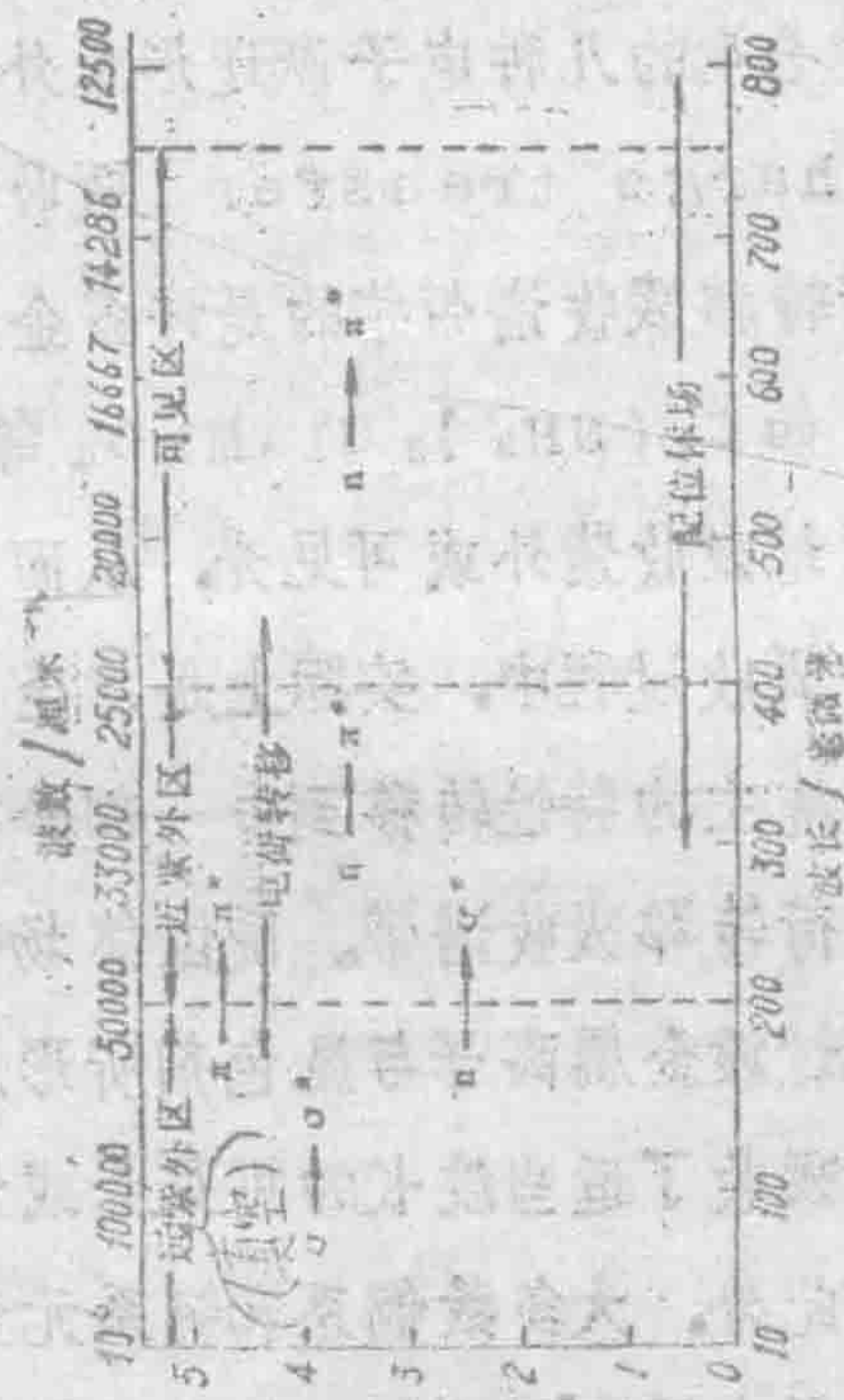


图2A 几种常见的紫外与可见光吸收光谱

图2A 几种常见的紫外与可见光吸收光谱



图2B 简单有机化合物发色团的分子轨道图

图2B 简单有机化合物发色团的分子轨道图

图 2 A 为有机化合物分子中常见的几种电子跃迁及其它可能的跃迁形式<sup>[1]</sup>。一般有机化合物所包含的价键主要是  $\sigma$  键和  $\pi$  键。组成这些键的是  $\sigma$  电子和  $\pi$  电子。此外还有未成键的  $n$  电子（非键电子或称孤对电子）。通常条件下，价电子都处在它们的基态，即都在其成键或非键分子轨道上（见图 2 B），吸收光量子的能量之后，可能发生的跃迁有  $n \rightarrow \pi^*$ 、 $n \rightarrow \sigma^*$ 、 $\pi \rightarrow \pi^*$ 、 $\pi \rightarrow \sigma^*$ 、 $\sigma \rightarrow \pi^*$  和  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ 。上述可能的跃迁中，只有图 2 A 所示的四种落于紫外及可见区。当然，也会由于分子中的共轭等效应，使吸收发生“红移”或“紫移”。

除了上述有机化合物的几种电子跃迁形式外，在紫外及可见区还有电荷转移（Charge transfer）吸收谱带和配位体场吸收谱带。所谓电荷转移吸收谱带指的是许多金属离子和某些配位体形成的络合物（如  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$ 、 $\text{MnO}_4^-$  等），它们在外来辐射的激发下会强烈地吸收紫外或可见光，从而获得紫外或可见光吸收光谱。在这一吸收过程中，实际上是发生了一个电子从络合物的一部分有电子施主的特性转移到另一部分有电子受主的特性的过程，故得名电荷转移吸收谱带。配位体场吸收谱带指的是过渡金属水合离子或过渡金属离子与显色剂所形成的络合物在外来辐射作用下，由于吸收了适当波长的可见光或紫外光，从而获得相应的吸收光谱。此外，大多数铜系和钴系元素的离子在紫外和可见区有吸收，这里由于离子内部  $f$  能级之间的跃迁产生的。

## § 1.2 吸收定律

紫外可见分光光度法的定量依据是 Lambert - Beer 定律：

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_0}{I_0 \cdot T} = \epsilon c l$$

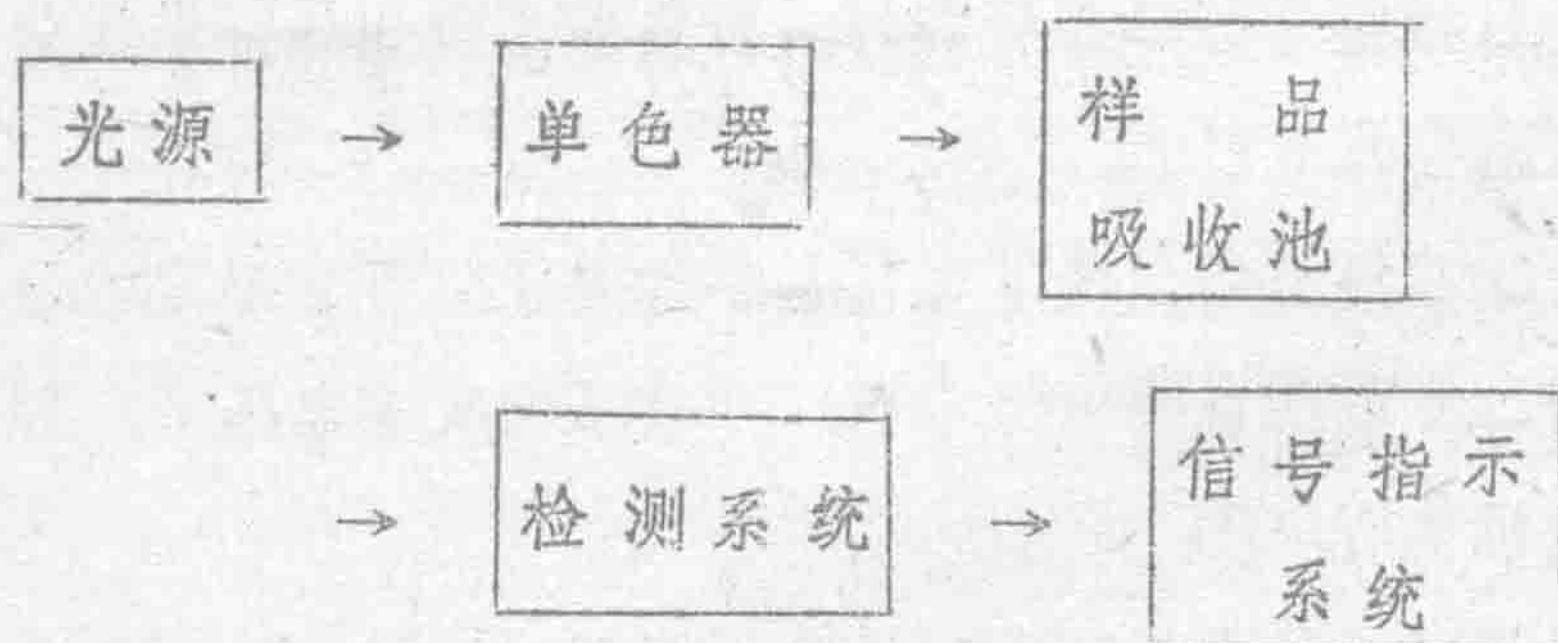
其中A是吸光度。ε是摩尔吸光系数。C是吸光物种的浓度(体积摩尔浓度)。l是吸收层厚度(cm)。当浓度用百分浓度表示时，ε常数便转化为此吸光系数  $a_{\frac{1\%}{1\text{cm}}}$ 。T是透射率，即表示透过溶液的辐射的分数(I/I<sub>0</sub>)。I<sub>0</sub>是入射光强，I是透射光强。

对于多组分混合吸收的体系，则吸光度符合加和定律(在光程长度相同的条件下)：

$$A = (\epsilon_1 c_1 + \epsilon_2 c_2 + \epsilon_3 c_3 + \dots + \epsilon_n c_n) l$$

## § 2 紫外可见分光光度计〔1〕〔3〕

各种型号的紫外可见分光光度计基本上都是由下列五部分组成：(1)光源(2)单色器(3)样品吸收池(4)检测系统(5)信号指示系统。其方框图如下所示：



理想的光源应能提供连续辐射。并且其强度不应随波长有明显的变化。早期的光源有热光源和气体放电灯两类。前者用于可

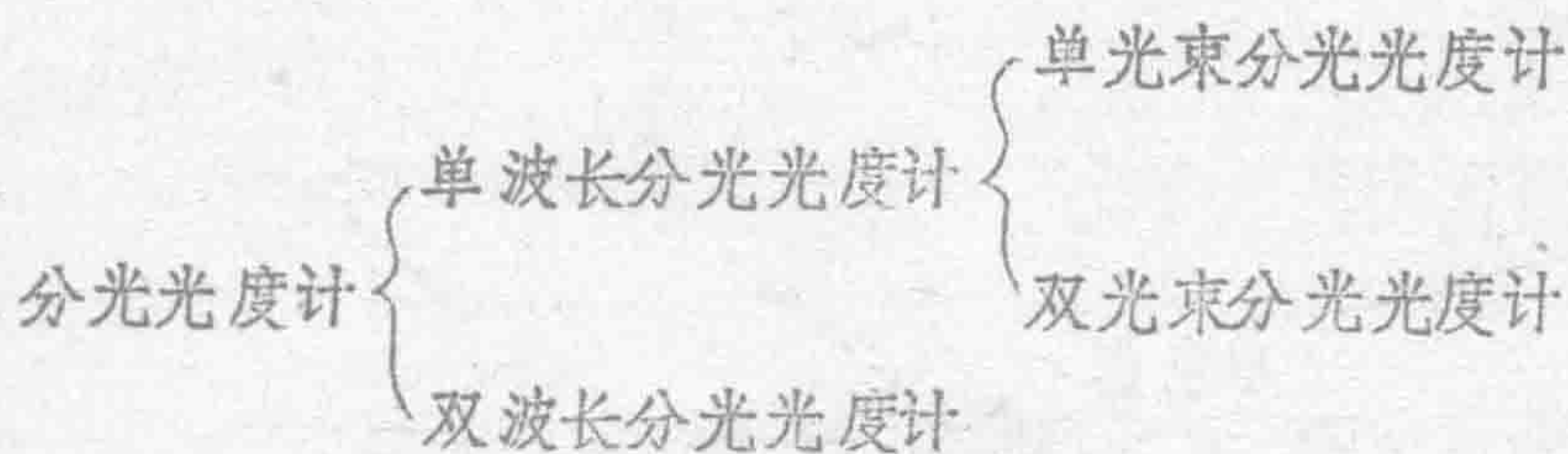
见光区。常用的是钨灯、卤钨灯等。后者都用于紫外区。常用的是氢弧灯、氙灯、汞灯、氙灯等〔5〕。这些光源的研制和生产，都是在发光效率和灯体寿命上加以改进。

单色器是将来自光源的混合光分解为单色光，并能提供所需波长的装置。它是分光光度计的“心脏”。单色器由入口、出口狭缝、色散元件和准直镜等组成。其中色散元件是关键性元件。色散元件有棱镜和光栅两类。由于全息光栅的产生，使得光栅单色器大有取代棱镜单色器的趋势。这是因为光栅波长范围宽，色散近于线性，而全息光栅更是受人欢迎，因为它几乎没有“鬼线”即杂散光很少。

紫外可见分光光度计的检测系统则有光电池、光电管、光电倍增管三种。光电池便宜、方便，在简易型分光光度计上被广泛采用。然而它响应慢、难于放大、易于老化。因此在中高级光度计中逐渐被光电管和光电倍增管取代。光电倍增管能将光电管中产生的很弱的初级光电流放得很大。依靠它可以检测出由入射光产生的低达  $1\text{ pA}$  的初级光电流信号。随着电视录像技术的发展，光导摄像管、自扫描光敏二极管阵列、析象管已被引用到光学分析仪上，看来颇有发展前途。

显示装置的发展更是反映了现代科学的特点。即由早期的检流计、微安表，发展到当今的记录仪、示波器和数字电压表，并将逐渐为微处理机所取代。

与分光光度计组件的改进同时，分光光度计的结构在近二十年来也发生了很大的变化。紫外可见分光光度计大体分类如下：



初期的分光光度都采用手控单光束构型（如国产的 72 型、721 型和 751 型分光光度计），即令一束单色光通过样品池，其光路如图 3。

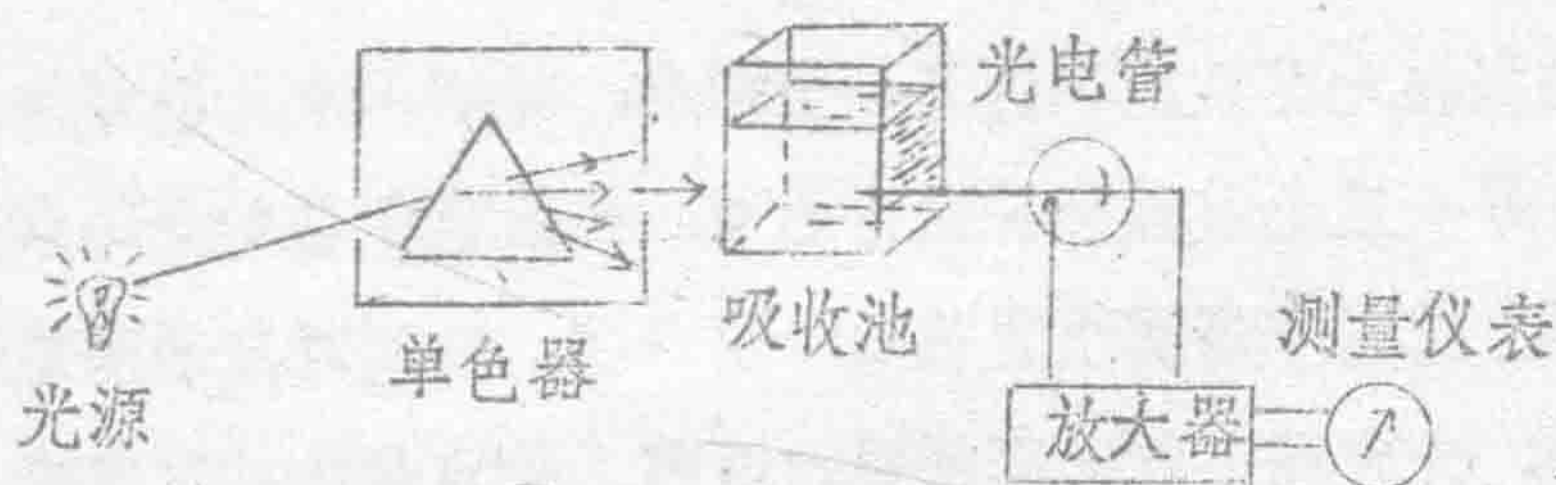


图 3 单波长单光束分光光度计原理图

国产 72 型、721 型为简易分光光度计。此类仪器价格便宜，用于可见光区测定。适用一般定量分析，但不适合绘制吸收曲线。中级国产 751 型，其适用范围包括紫外区和可见区，但在信号指示系统等部分尚未采用最先进的技术。

单波长双光束分光光度计是紫外可见分光光度计中最常见的一种。它的设计原理如图 4。

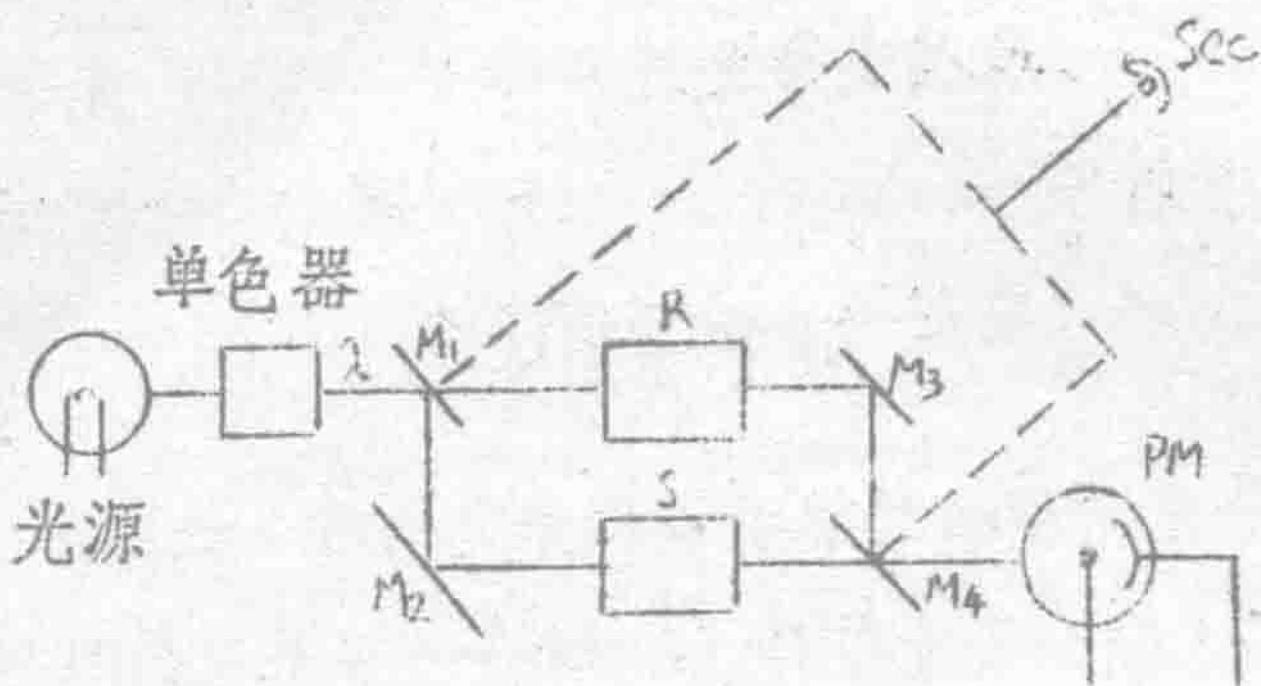


图 4 单波长双光束分光光度计原理图

这种类型的光度计把单色光分为两束。其中一束光通过样品吸收池 S。另一束光通过参比吸收池 R。然后经各自的光路装置给出电信号。此信号是两个吸收池的信号差。通过对自动消除电源电压影响。大大减小放大器增益的漂移。缺点是结构较复杂。一般这类仪器都配有数字显示和 x-y 记录仪。近年来，这一类仪器纷纷采用微处理机控制和处理数据。

在上述单波长分光光度法测量中。若试液中含有两种吸收光谱互相重叠的成分时。将遇到很大的困难。通常需要复杂的前处理过程。诸如分离、掩蔽等。双波长分光光度计就是在这种背景下应运而生的。

双波长分光光度计的光路图见图 5。

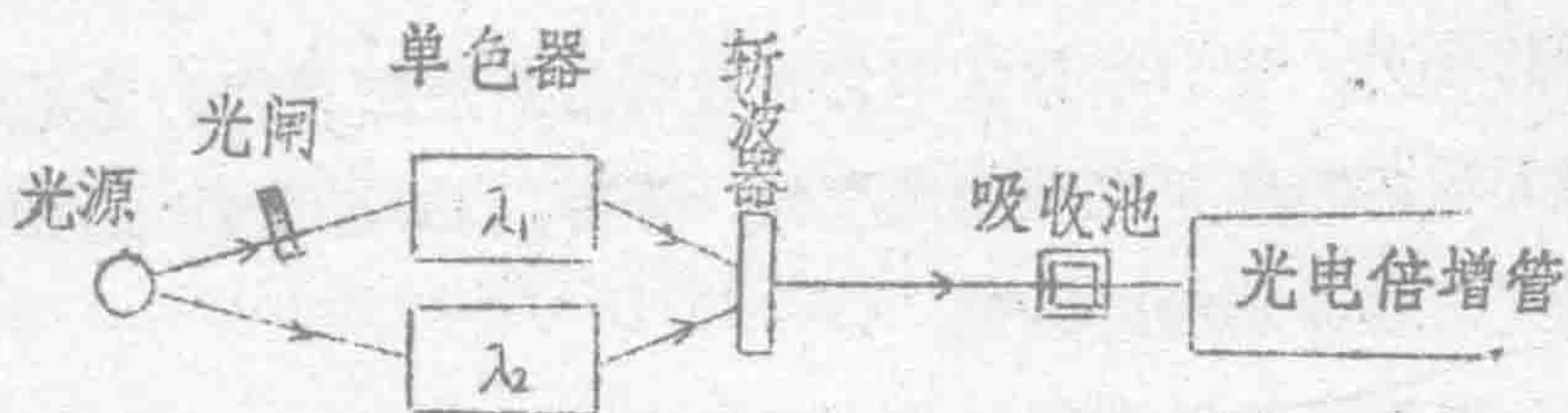


图5 双波长分光光度计原理图

让两束不同波长的光  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  分别交替通过同一样品吸收池。直接读出这两个波长的吸光度差  $\Delta A$ ，从而由  $\Delta A$  值求出样品中被测组分的含量。

$$c \propto \Delta A$$

只要  $\lambda_1$ 、 $\lambda_2$  选择得合适，便能将两者共存的吸收背景消除。因而不必进行分离或掩蔽。就可直接做混合物的定量测定。另外，它不需要参比吸收池。故没有吸收池误差。光度分析的精度可提高数倍 [6]。

在双波长分光光度法基础上，现在又发展起了多波长分光光度法。它适用于多组分混合物的同时测定。混浊体系中微量吸收物质的测定。以及多种吸收物质浓度的变化来进行动力学研究。由于数据处理的复杂，多波长分光光度计广泛配有计算机系统。通过矩阵计算，直接打印或显示结果。

现代的光度仪器主要的测试对象是溶液。有的分光光度计采用积分球反射附件，能部分地解决固体样品的分析。但是它的灵敏度差，再现性不好。光声光谱仪能满意地解决固体样品的分析。有关光声光谱仪的原理及应用请见文献 [1]。

现代的分光光度计一般都综合了上述各种紫外可见分光光度

计的长处。进行各部份组件的改进后发展起来的。它是一种带有微处理机的单光束分光光度计。下面以 Beckman DU-7 型分光光度计为例加以说明。

DU-7 的光源部分，可见区采用卤钨灯，紫外区采用氘灯。卤钨灯具有比普通钨灯发光效率高和灯体寿命长的优点，而氘灯的光谱分布类似于氢灯，但它的光强度却比同样设计和相同功率的氢灯大 3~5 倍。单色器采用的是目前认为性能最好的全息光栅。检测系统采用的是光电倍增管；信号指示系统采用的是微处理机、显象管，并配有热敏绘图机。它的波长范围从 190 nm 到 800 nm。

此仪器的特点是具有一个直观方便的图形视频器和供操作者进行输入选择的键盘。用各种外加附件，可以使仪器适应各种特殊需要。例如可换用不同长度样品池，可同时测量 6 个样品的六位槽，自动进样器等。它的功能很多，可以进行单波长、双波长、多波长、扫描、重复扫描及动力学测定。对于单波长测定，仪器的实际结构是单光束的。但是，由于它具有储存系统，可以储存空白等测量结果。当光束通过待测样品时，便可进行校正，从而起到了双光束测定的效果。由于它不必用两束光分别进入，所以比一般双光束测定有快速的特点。DU-7 仪可对扫描速率进行选择，扫描结果还可以换成导数光谱，提供更多的信息和精细结构〔3〕。双波长和多波长的应用简化了多组分混合物的测量步骤，能快速定量计算各组分的含量。此仪器也可以测定混浊体系或有较大背景吸收的体系。DU-7 仪的信号指示系统配备的微处理机、显象管及结果打印，也为我们观察结果及数据处理提供了方便。

### § 3 紫外可见分光光度法在物化中的应用

#### § 3-1 在热力学研究中的应用〔7〕

在热力学研究中使用分光光度计最早也最普遍。现从以下几方面进行说明：

(1) 络合物的组成和不稳定常数的测定 络合物是现今化学界感兴趣的研究对象之一。应用分光光度法。不仅可以测定络合物的不稳定常数。还可以测定络合物的组成。它既能用来研究有色络合物。又能研究无色络合物；既能研究双组分络合物。又能研究三组分络合物；既能研究生成单一络合物的反应。还能研究同时生成不同配位数的络合物的反应。

利用分光光度法测定络合物的方法主要是：摩尔比率法、等摩尔系列法、斜率比法、平衡移动法、直线法等。详见〔1-5〕

(2) 酸碱解离常数的测定 分光光度法可精确测定酸或碱的解离常数。其原理及方法见实验

(3) 等吸收点 (isobestic point) 的应用〔7,8〕

(见 实验 . )

在电离平衡中。由于分子和离子具有不同的吸收光谱。因而有不同的摩尔吸光系数。当改变溶液分子和离子的浓度比时。可以测得一系列的吸收光谱。在吸光度对波长图中。发现这些光谱彼此只相交于一点。即等吸收点。利用等吸收点可以进行多方面的研究。它可以使实验及数据处理步骤简化。例如测指示剂的PK值和有机化合物的顺反异构体的平衡等。

真解离度的测定是等吸收点的应用之一〔8〕。化学方法和电

学方法(电导、电动势)能够测出盐的高解度,但不能分辨未离解部分是离子对或真分子。分光光度法可以做出这一区别,因此叫做真解离度测定法。在稀释溶液范围,强电解质“溶液的当量电导或摩尔凝固点降低随浓度的增加而减小,但光学性质如颜色、摩尔吸光系数却保持恒值。但在弱酸溶液里,颜色或吸光系数一直随着浓度的增加而变动。这是因为,在稀释范围,强电解质只以离子形态存在,浓度增加,离子互吸作用增强,因而减小电导和凝固点下降值。但光学性质不受库仑作用影响,因而不随浓度改变。在弱酸溶液里,浓度增加,分子出现。由于分子和离子各有不同的吸收光谱和摩尔吸光系数,因而分子浓度比增加时,吸光系数随之改变。假如现在配制总浓度相同的三个溶液,令 $A_1$ 为溶质全是分子的溶液吸光度, $A_2$ 为溶质完全解离的溶液吸光度, $A$ 为某一PH值的待测溶液的吸光度,则待测溶液的真解离度 $\alpha$ 为

$$\alpha = \frac{A - A_1}{A_2 - A_1}$$

关于离子缔合常数的测定参见〔6〕。

(4) 溶解度的测量 为了研究离子、溶剂分子(偶极子)、和非极性分子在溶液中的相互作用(盐效应),有必要测定不同盐水溶液中一些非极性分子(如苯、萘、四氯化碳等)的溶解度的变化。由于溶解度本身就很小,常规的测试方法比较困难。但是利用某些非极性分子的紫外区特征吸收,可以方便地进行这方面盐效应的研究。

## §3-2 在动力学方面的应用<sup>〔1〕</sup>

一般的分光光度法是在体系的化学反应达到平衡后测量溶液的吸光度，而动力学分光光度法则是通过测量反应物或产物中某指示物质的吸光度时间的变化来测定反应速率。但对于所测反应的要求是，反应物和产物必须在反应过程中有不同的吸收光谱，并且，吸光物质的吸收强度要足够大。

用现代分光光度仪器研究动力学，具有以下几方面的优点：

(1) 扩大了可利用的化学反应的范围，从快速反应直到慢速反应。

(2) 方法的灵敏度高。

(3) 方法的选择性好。

(4) 可用于混合物中性质十分相近但吸收光谱不同的化合物的同时测出。

(5) 可用于高浓度物质或极低浓度物质的测定。

由于动力学分光光度法有上述优点，它在分光光度法中正以令人注目的速度发展，成为一个十分重要的分支，经常用于某些溶液化学反应（如诱导反应）机理的研究。

## §3-3 有机化合物分子结构及分子量的测定

(1) 分光光度法测定有机化合物的分子结构在§1.1中已简单介绍了紫外可见光谱的来源是分子中电子的跃迁。对于许多有机分子，其骨架往往是饱和烃，所生的电子跃迁属于 $\sigma \rightarrow \sigma^*$ ， $\Delta E$ 很大，吸收带落在 $\lambda < 200 \text{ nm}$ 的远紫外区（或称真空紫外区），在一般分光光度计波长区域之外。如果该有机分子中存在 $C=C$ ， $C=O$ ， $N=N$ ，……等含有 $\pi$ 电子的基团，则它们的

吸收谱带可在紫外可见波长范围内检测，形成特征的谱图。引起这种特征吸收的基团称为发色团 (Chromophore, 或译生色团)。

有机分子的本身骨架对这种特征吸收影响不大，通常就是根据这一点来进行有机物结构的测定。一般常利用标准紫外可见吸收谱图〔10〕，可以判断待测样品的吸收光谱中各特征吸收峰所对应的结构。由于溶剂效应对分子中电子跃迁能级有较大的影响，因而，在不同的溶剂中，分子的吸收光谱会引起不同程度的“红移”或“紫移”，所以采用标准紫外可见吸收谱图时是对应于确定的溶剂环境而言的，紫外可见吸收光谱单独使用时不能为特定化合物和发色团提供确定的证据，而要与红外、核磁以及其它可用的物理、化学及分析数据相结合。对于结构的证明，紫外可见吸收光谱的通常应用是，在通过其它手段已经知道的骨架和主要官能团之后，确定可能的结构，或者确定分子中官能团的相对位置，它提供发色团及其附近的结构讯息，但它缺乏精细结构，对结构鉴定有不利的一面。然而它的灵敏度很高，非发色团的结构部分干扰很小，因此，对于含各种共轭体系的分子的定量检测，反应过程或层析过程的跟踪、异构体的测定、药物的纯度控制等，都起很大作用。下面以判别顺反异构体为例进行说明。

当一种有机化合物的主要骨架确定以后，同样取代基的取代方式可以不同。这种化学表达式相同而空间几何构型不同的取代物互为顺反异构体，由于这两种异构体的空间排列方式不同，它们的吸收光谱的形状也就有所不同。反式分子形状一般比顺式的长，分子越长，电子的非定域越大，电子受到的束缚力越小，激

发时所需能量越小，因而相应吸收波长较长，而且一般反式的吸收强度也比顺式的大。例如蕃茄红素，全反式的 $\lambda$ 最大在470nm， $\epsilon$ 最大为185000，但多顺式 $\lambda$ 最大在440nm， $\epsilon$ 最大为90000。其他像互变异构体的判别〔1〕和旋光异构体的判别〔11〕不再一一叙述。

分光光度法测定有机化合物分子量〔1〕 在吸收光谱中，对于具有相同发色团的不同物质，若取相同重量（或配成相同浓度的溶液），由于摩尔吸光系数基本相同，则分子量越大，发色团所占比例越小，吸收强度越小；反之，分子量越小，发色团所占比例越大，吸收强度越大。因此，我们可以根据这个原理来测定有机化合物的分子量。

## § 4 参考实验

### § 4.1 指示剂常数的测定〔7〕

Brode发现，除了偶氮染料以外，含有指示剂溶液的吸收带波长并不随着pH的变化移动，只有其吸收强度随着溶液中的氢离子浓度而变化。

利用紫外可见分光光度法可以精确地测定指示剂酸碱离解常数，并研究它的分子结构。如果一个有机化合物的酸性官能团或碱性官能团是发色团的一部分，则该物质的紫外可见吸收光谱通常随溶液中的氢离子浓度而异。根据这一原理，我们便可以测定酸或碱的离解常数。

实验要点 本实验的目的是测定溴酚兰指示剂的离解常数。为此可配制pH = 2.5 ~ 6.0的缓冲溶液8 ~ 10份。先测