

南京大学物理系实验报告

题目实验 10.7 差热分析

姓名吕寿亭 2016 年 3 月 24 日 学号 131120180

摘要

本实验报告阐述了差热分析实验的基本原理、实验及数据处理方法：以三氧化二铝 (Al_2O_3) 作为参照物, 分别测量了五水合硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和锡 (Sn) 样品的差热曲线并对其进行了解析, 最后对实验结果进行了讨论。

关键词: 差热曲线 三氧化二铝 锡 五水合硫酸铜

一、引言

差热分析是在程序控制下测量物质和参比物之间的温度差与温度(或时间)关系的一种技术。描述这种关系的曲线称为差热曲线或 DTA 曲线。由于试样和参比物之间的温度差主要取决于试样的温度变化, 因此就其本质来说, 差热分析是一种主要与焓变测定有关并借此了解物质有关性质的技术。

二、实验目的

- 1、了解差热分析的基本原理和实验基本步骤。
- 2、测量五水硫酸铜和锡的差热曲线, 并简单计算曲线峰的面积。

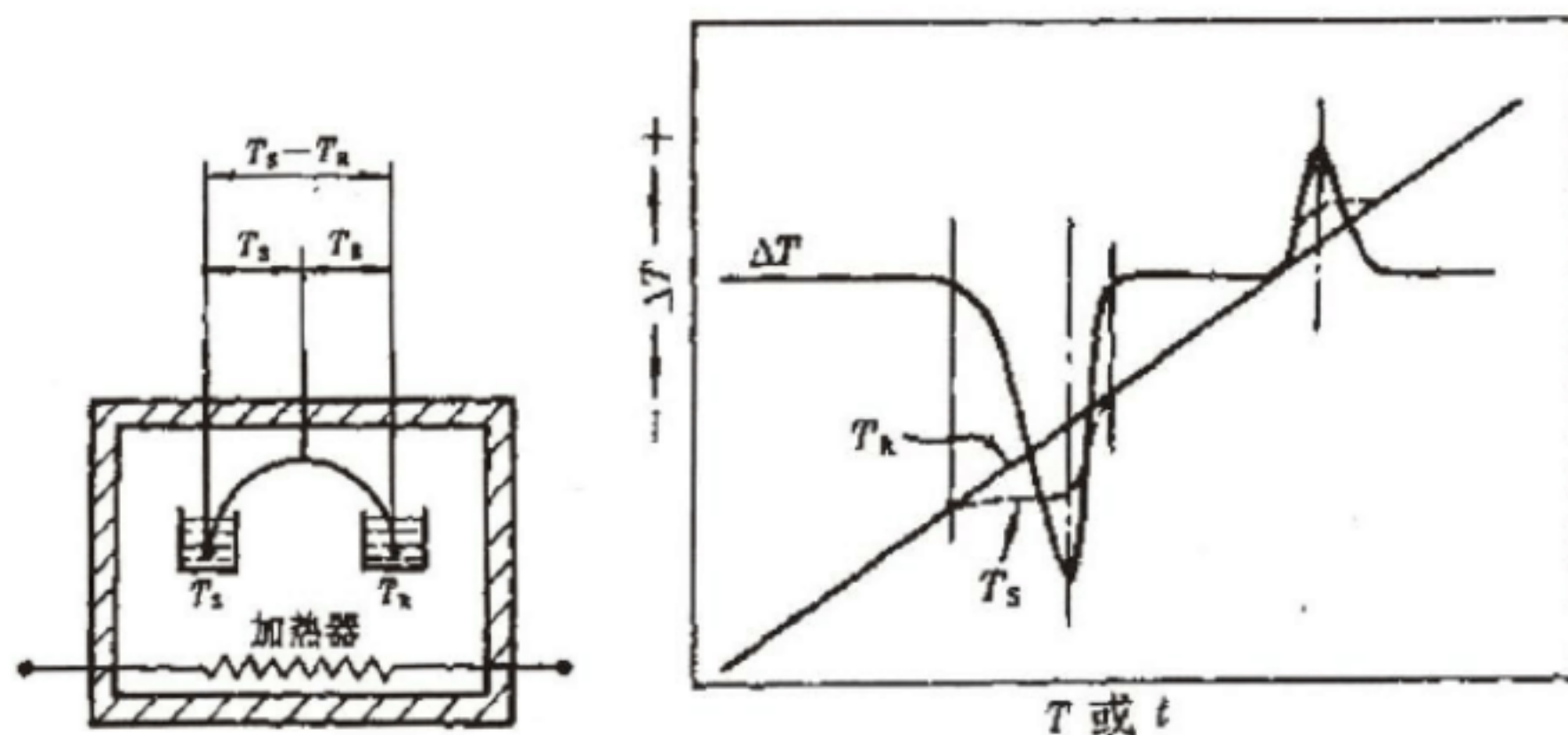
三、实验原理

3.1 差热曲线的形成及差热分析的一般特点

物质在加热或冷却过程中会发生物理变化或化学变化, 与此同时, 往往还伴随吸热或放热现象。伴随热效应的变化, 有晶型转变、沸腾、升华、蒸发、熔融等物理变化, 以及氧化还原、分解、脱水和离解等化学变化。另有一些物理变化, 虽无热效应发生但比热容等某些物理性质也会发生改变, 这类变化如玻璃化转变等。物质发生焓变时质量不一定改变, 但温度是必定会变化的。差热分析正是在物质这类性质基础上建立的一种技术。

若将在实验温区内呈热稳定的已知物质(参比物)和试样一起放入加热系统中(图 1), 并以线性程序温度对它们加热。在试样没有发生吸热或放热变化且与程序温度间不存在温度滞后时, 试样和参比物的温度与线性程序温度是一致的。

在试样和参比物的比热容、导热系数和质量等相同的理想情况,用图 1 装置测得的试样和参比物的温度及它们之间的温度差随时间的变化如图 2 所示。图中参比物的温度始终与程序温度一致,试样温度则随吸热和放热过程的发生而偏离程序温度线。当 $T_s - T_R = \Delta T$ 为零时,因中参比物与试样温度一致,两温度线重合,在 ΔT 曲线则为一条水平基线。



试样吸热时 $\Delta T < 0$, 在 ΔT 曲线上是一个向下的吸热峰。当试样放热时 $\Delta T > 0$, 在 ΔT 曲线上是一个向上的放热峰。由于是线性升温, 通过了 $T-t$ 关系可将 $\Delta T-t$ 图转换成 $\Delta T-T$ 图。 $\Delta T-t$ (或 T) 图即是差热曲线, 表示试样和参比物之间的温度差随时间或温度变化的关系。

由差热曲线获得的重要信息之一是它的峰面积。根据经验,峰面积和变化过

水是分步进行的，连续地生成 $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ （失去两个非氢键结合的水分子）， $\text{CuSO}_4 \cdot 1\text{H}_2\text{O}$ （失去剩下的两上与 Cu 配位的水分子），最后生成 CuSO_4 （失去与硫酸根离子结合的水分子）。

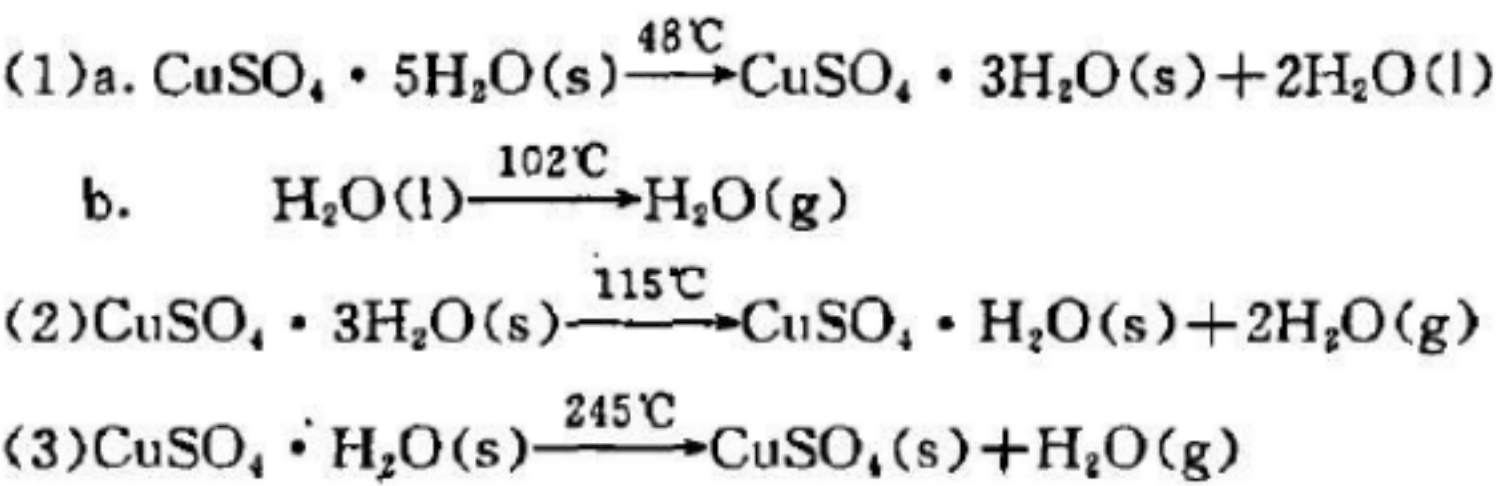
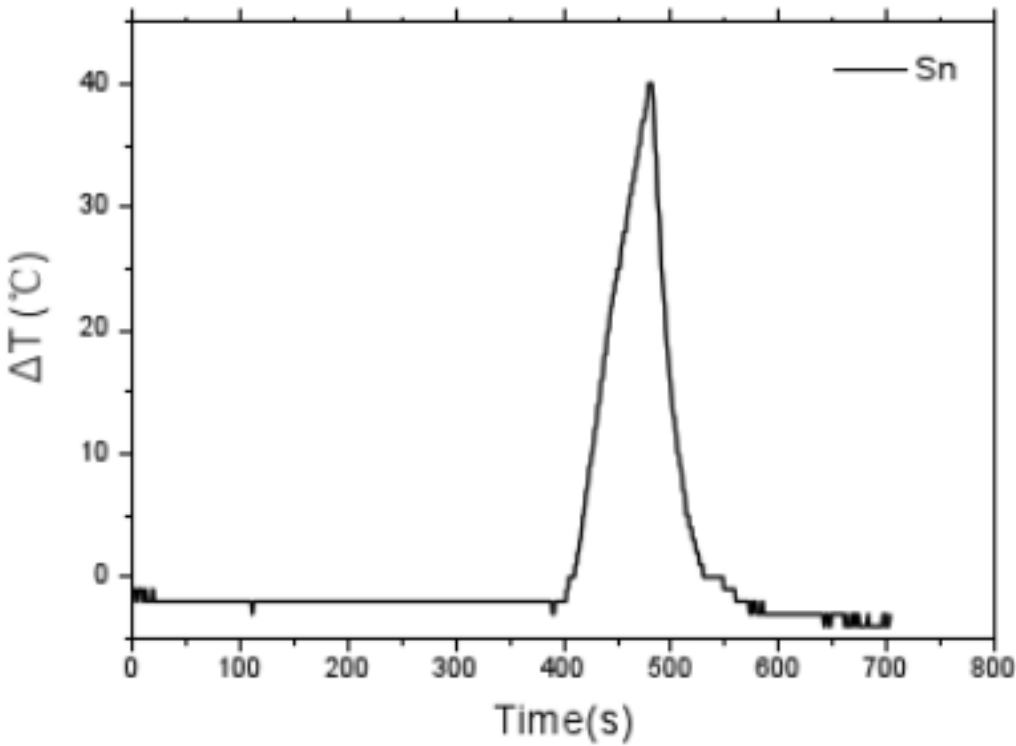


图 5 五水硫酸铜反应

4.4 锡的差热曲线

图 6 校正基线拟合后的差热曲线图 7 原始差热曲线

图 6 为用高斯函数拟合后的函数图像。拟合函数具体参数见附录 2。图 8 为锡的差热曲线的原始数据。

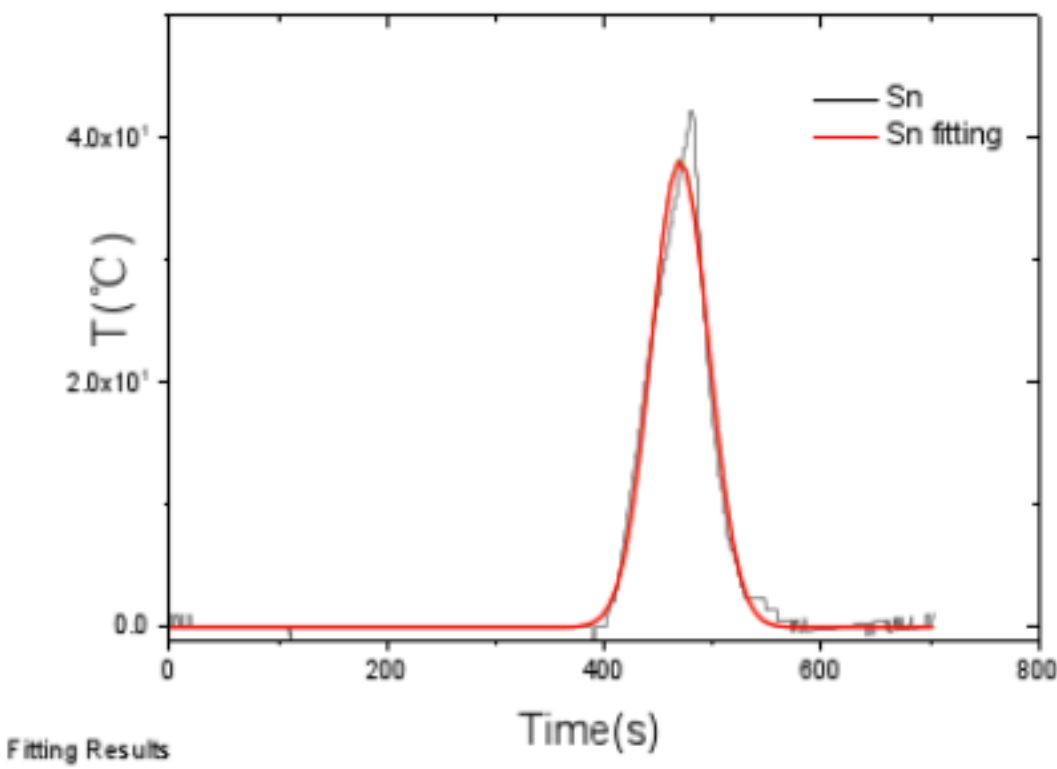


由图中可以看出，锡的差热曲线只有一个峰，峰面积为：

$$A_4 = 2520.94$$

4.5 焓值计算

查表得 $\Delta H_{\text{Sn}} = 7.2 \text{ kJ/mol}$ ，由于实验中用的参照样品三氧化二铝物质的量始终保持不变，所以



Speil 公式中的系数 K 不变，五水合硫酸铜在脱水过程中的焓变

$$\Delta H_{\text{CuSO}_4} = \Delta H_{\text{Sn}} \times \frac{A_{\text{CuSO}_4}}{A_{\text{Sn}}}$$

计算得：

$$\begin{cases} \Delta H_1 = 4.126 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_2 = 8.530 \text{ kJ/mol} \\ \Delta H_3 = 4.706 \text{ kJ/mol} \end{cases}$$

五、思考题

1、为什么差热峰有时向上，有时向下？

答：

差热峰的方向和两个因素有关，首先，差热分析中是以参比物还是试样为基准来算差值；其次，发生的反应本身是吸热还是放热的。若以参比物为基准，则放热时 $\Delta T < 0$ ，峰向上，吸热时 $\Delta T > 0$ ，峰向下；而以试样为基准则是吸热时 $\Delta T > 0$ ，峰向上，放热时 $\Delta T < 0$ ，峰向下。

在本次实验中以试样为基准，由于是吸热反应，因此差热峰向上。所以，若果实验中得到与本文中差热曲线图相反的曲线，很有可能是将参比物与试样 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 放置相反的位置，但并不影响数据的处理和结果。

2、克服基线漂移，可以采取哪些措施？

答：

- i. 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。
- ii. 升温速率的影响和选择升温速率不仅影响峰温的位置，而且影响峰面积的大小，一般来说，在较快的升温速率下峰面积变大，峰变尖锐。但是快的升温速率使试样分解偏离平衡条件的程度也大，因而易使基线漂移。更主要的可能导致相邻两个峰重叠，分辨力下降。所以降低升温速度可以一定程度上的帮助克服极限的漂移。
- iii. 试样的预处理及用量试样用量大，易使相邻两峰重叠，降低了分辨力。一般尽可能减少用量，最多大至毫克。样品的颗粒度在 100 目~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
- iv. 由不同材料制成的热电偶，它们的温度电势特性并不一样。由于老化、污染

