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(Al₂O₅)作为参照物,分别测量了五水合硫酸铜(CuSO₄•5H₂O)和锡(Sn)样品的差热曲线并对其进行了分析,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

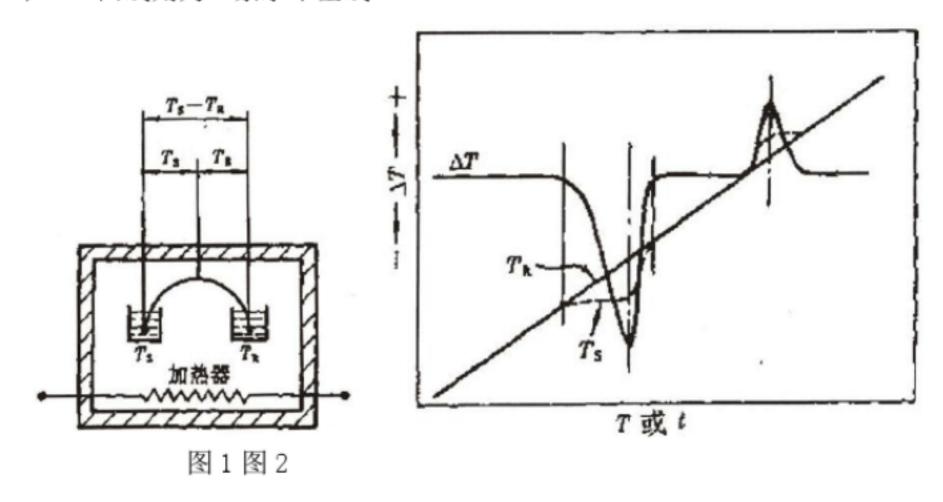
3.1 差热曲线的形成及差热分析的一般特点

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。

若试样发生放热变化,由于热量不可能从试样瞬间导出,于是试样温度偏离线性 升温线,且向高温方向移动。反之,在试样发生吸热变化时,由于试样不可能从 环境瞬间吸取足够的热量,从而使试样温度低于程序温度。只有经历一个传热过 程试样才能回复到与程序温度相同的温度。

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_z - T_R = Δ T 为零时,因中参比物与试样温度一致,两温度线重合,在 Δ T 曲线则为一条水平基线。



试样吸热时 Δ T<0,在 Δ T 曲线上是一个向下的吸热峰。当试样放热时 Δ T>0,在 Δ T 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 Δ T-t 图转换成 Δ T-T 图。 Δ 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。

差热曲线直接提供的信息有峰的位置、峰的面积、峰的形状和个数。由它们不仅可以对物质进行定性和定量分析,而且还可以研究变化过程的动力学。曲线上峰的起始温度只是实验条件下仪器能够检测到的开始偏离基线的温度。根据的规定,该起始温度应是峰前缘斜率最大处的切线与外推基线的交点所对应的温度。若不考虑不同仪器的灵敏度不同等因素,外推起始温度比峰温更接近于热力学平衡温度。

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

程的热效应有着直接联系,而热效应的大小又取决于活性物质的质量。Speil 指 出峰面积与相应过程的焓变成正比:

$$A = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt = \frac{m_a \Delta H}{g \lambda s}, \quad K = \frac{m_a}{g \lambda}$$

式中,A 是差热曲线上的峰面积,由实验测得的差热峰直接得到,K 是系数。在 A 和 K 值已知后,即能求得待测物质的焓变 Δ H。

四、 实验内容与结果

4.1 实验仪器

- 1、计算机一台,差热分析仪一台
- 2、三氧化二铝(Al₂O₃)样品, 五水合硫酸铜(CuSO₄•5H₂O)样品, 锡(Sn)样品

4.2 实验步骤

- 1、开启差热份仪电源,计算机电源,启动差热分析程序。
- 2、将三氧化二铝和五水硫酸铜样品放进炉子,降下炉体,点击开始试验。
- 3、将温差△T 置零,升温速率设为 10℃/min,程序开始自动测量温度和温差的变化,。
- 4、当差热曲线出现3个峰以后,停止实验,最后保存实验数据。
- 5、将升温炉升起,等待仪器恢复到 100℃以下,将硫酸铜取出,放入锡样品,再将炉子放下。
- 6、按照前面的步骤开始试验。
- 7、在锡的一个峰出来之后的适当位置停止试验并取出样品。
- 8、关闭仪器和电脑,整理。

4.3 五水硫酸铜差热曲线

用 origin 软件绘制实验五水硫酸铜差热曲线,首先进行基线校准,校准后曲 线如图 3。

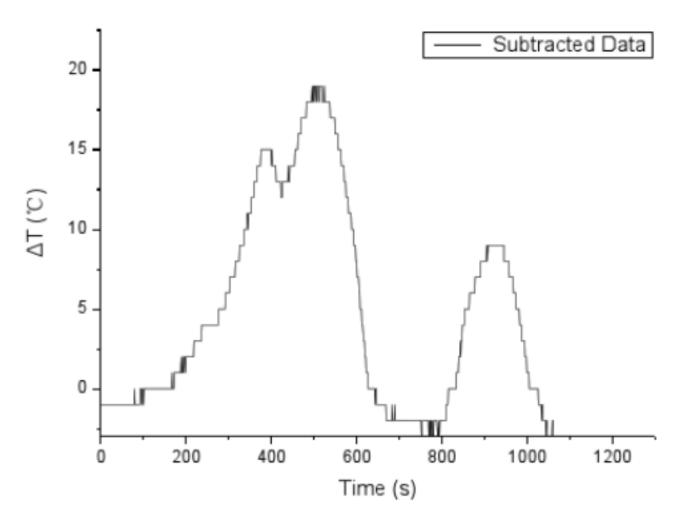


图 3 五水硫酸铜差热曲线

图中可以明显看出有三个峰,其中第一个与第二个峰交叠,第三个峰与前两个峰之间相隔一段距离。

对曲线进行多峰拟合,采用 Guass 拟合,拟合三个独立的峰,如图 5-1-2,拟合函数参数附录 1,参数 A 即为峰的面积。

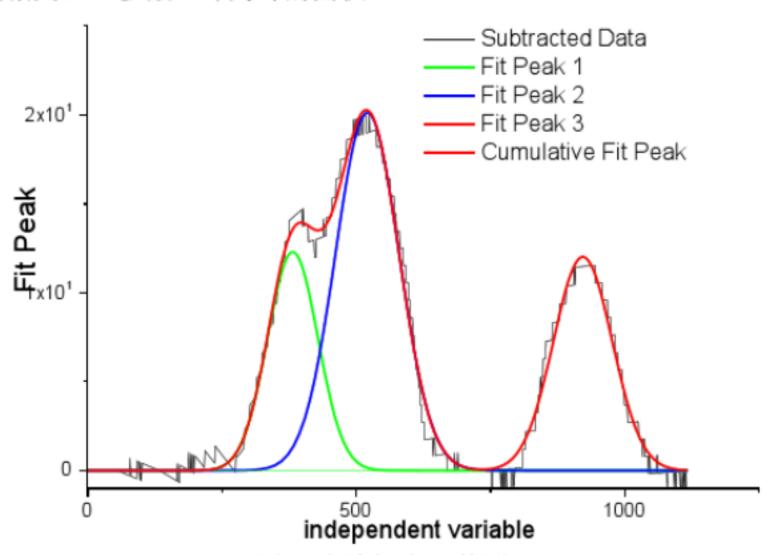


图 4 多峰拟合函数图

峰面积: $\begin{cases} A_1 = 1444.68 \\ A_2 = 2986.69 \\ A_3 = 1647.72 \end{cases}$

由文献资料可知, 五水合硫酸铜的反应分为以下三个步骤完成: 这种盐的脱

水是分步进行的,连续地生成 $CuSO_4 \cdot 3H_2O$ (失去两个非氢键结合的水分子), $CuSO_4 \cdot 1H_2O$ (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)。

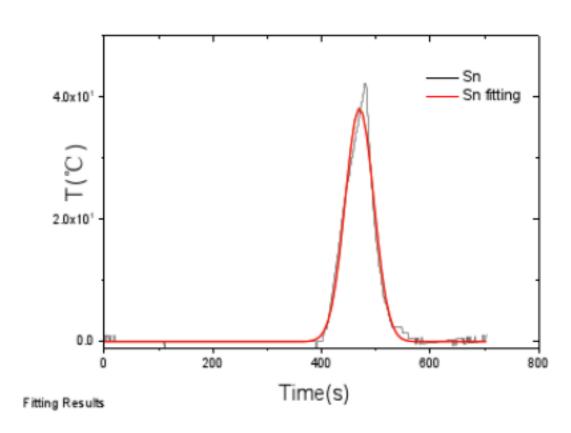
(1)a. CuSO₄ · 5H₂O(s)
$$\xrightarrow{48^{\circ}C}$$
 CuSO₄ · 3H₂O(s) + 2H₂O(l)
b. $H_2O(l) \xrightarrow{102^{\circ}C} H_2O(g)$
(2)CuSO₄ · 3H₂O(s) $\xrightarrow{115^{\circ}C}$ CuSO₄ · H₂O(s) + 2H₂O(g)
(3)CuSO₄ · H₂O(s) $\xrightarrow{245^{\circ}C}$ CuSO₄(s) + H₂O(g)

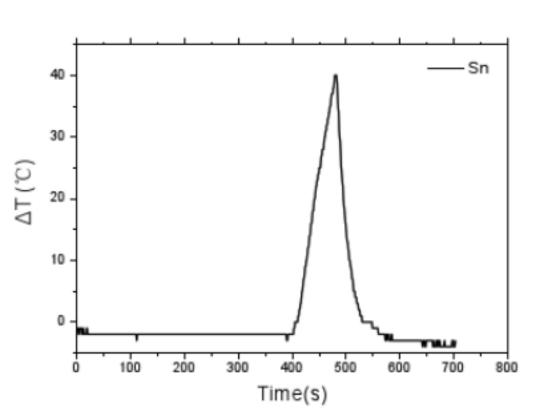
图 5 五水硫酸铜反应

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 Δ H_{sn}=7. 2kJ/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

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{CuSO}_{4}} = \Delta \mathbf{H}_{\text{Sn}} \times \frac{\mathbf{A}_{\text{CuSO}_{4}}}{\mathbf{A}_{\text{Sn}}}$$

计算得:

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

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 Δ T<0,峰向上,吸热时 Δ T>0,峰向下;而以试样为基准则是吸热时 Δ T>0,峰向上,放热时 Δ 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 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 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

或因挠曲引起的寄生电势等,也都会改变温度与电势关系,因而难以直按将 测得的电势准确地转换成温度。差热电偶的对称性,对差热曲线基线的稳定 性也有影响。热电偶的导线会传递一部分热量.对测量结果产生影响,该影 响的大小与热电偶和导线材料的导热系数、热容及长度有关。

3、影响峰高度和峰面积的因素有哪些?

答:

- i. 无论无质量变化的相变还是有质量变化的化学反应,它们的差热曲线受均温块的影响常是显著的。通常,导热系数低的材料如陶瓷均温块,对吸热过程有较好分辨率,测得的峰面积较大,差热曲线比较理想,但对放热峰的分辨率较低。用导热系数高的金属均温块,差热曲线的基线漂移小,得到的差热峰通常较窄,而且放热峰的形状常比吸热峰的理想。
- ii. 加热炉中反应物所处的气氛气体的压强浓度对峰温,峰宽均有不小的影响, 比如在五水硫酸铜失去水分子的第一阶段,先失去的水分子从颗粒中逐渐扩 散到容器中。水分子变成水蒸气,其中水蒸气对差热曲线的吸热峰有显著的 影响,容器的材料,容器中空气的导热率也有明显的影响。
- iii. 在线性升温时,较快的升温速率通常导致向高温移动和峰面积增加。这是因为若仅考虑升温速率,试样在单位时间内发生转变或反应的量随升温速率增大而增加,从而使转变速率增加。由于差热曲线从峰返回基线的温度是由时间和试样与参比物间的温度差决定的,所以升温速率增加,曲线返回基线时或热效应结束时的温度均向高温方向移动。

五、 参考文献

- 1、黄润生等,近代物理实验(第二版),南京大学出版社。
- 2、王晓菊, 五水硫酸铜的热分析, 长春师院学报, 1997.
- 3、潘云翔, 差热分析法研究五水硫酸铜的失水过程, 无机化学报, 1988.

六、 附录

表 1

		Value	Shared	Standard Error
Peak1(Gaussian)	y0	0	0	0
	XC	470.03364	0	0.16184
	Α	2520.94511	0	13.41351
	w	62.02889	0	0.3811

表 2

		Value	Shared	Standard Error
Peak1(Gaussian)	y0	0	0	0
	ХC	381.64449	0	0.84207
	Α	1444.68242	0	27.11008
	W	110.43479	0	1.54025
Peak2(Gaussian)	y0	0	0	0
	ХC	520.35319	0	0.62183
	Α	2986.69594	0	28.12211
	W	139.44666	0	1.24257
Peak3(Gaussian)	y0	0	0	0
	ХC	921.66409	0	0.40838
	Α	1647.72754	0	10.66379
	W	128.70603	0	0.96214