

南京大学物理学院
近代物理实验

近代物理实验

差热分析 实验报告

| | |
|-------|-----------------|
| 姓名 | 杨峻 |
| 学号 | 111120174 |
| 院系 班级 | 物理学院 2011 级 5 班 |
| 报告日期 | 2014 年 3 月 20 日 |

§1 实验目的

1. 掌握差热分析的基本原理及测量方法
2. 学会差热分析仪的操作，并绘制 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 等样品的差热图
3. 掌握差热曲线的处理方法，对实验结果进行分析

§2 实验原理

差热分析用差热电偶测定试样在受热过程中, 当达到某一温度时发生相变, 伴随发生吸热或放热反应的分析方法。试样和参比物 (在实验温度范围内不发生热效应的已知物质) 在相同的条件下加热或冷却, 两者间的温度差用差热电偶 (由两对相同的热电偶同极对接作为冷端而构成的两热接点之间温度差的电偶) 测量。将温度差与温度作图所形成的曲线称为差热曲线, 简称 DTA 曲线。

实验测量出的图谱中, 峰的个数表示物质发生物理化学变化的次数, 峰的大小和方向代表热效应的大小和正负, 峰的位置表示物质发生变化的转化温度。在相同的测定条件下, 许多物质的热谱图具有特征性。因此, 可通过与已知的热谱图的比较来鉴别样品的种类。

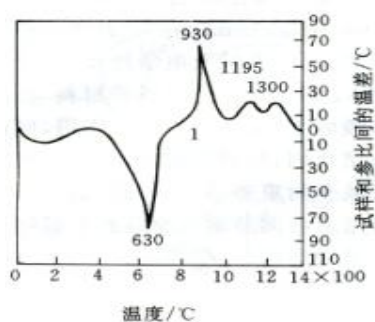


图 1 某高岭石粘土的差热曲线

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。(斯贝尔) 指出峰面积与相应过程的焓变成正比:

$$A = \int_{t_2}^{t_1} \Delta T dt = \frac{m_a \Delta H}{g \lambda_s} = K m_a \Delta H = K Q_p \quad (1)$$

其中, A 是差热曲线的峰面积, 由实验测得的差热峰直接得到, K 是系数, ΔH 是焓变。

§3 试验仪器和试剂

1. 差热分析仪, 小陶瓷坩埚;
2. 参比物三氧化二铝;
3. 五水硫酸铜, 锡;

§4 实验步骤

1. 参比物 (Al_2O_3) 可多次重复利用, 取干净的坩埚, 装入 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 。
2. 抬升炉盖, 将上步装好的样品放入炉中, 盖好炉盖。
3. 开启仪器电源开关, 将各控制箱开关打开, 调定升温速率。
4. 打开计算机软件进行参数设定。
5. 参数设定完毕后点击开始实验, 点击加热后点击继续, 待图中出项三个脱水峰后, 温度曲线趋于平稳, 停止实验。
6. 实验完毕后由于温度较高所以坩埚不必取出, 待坩埚冷却下次实验再取出即可。

锡的实验步骤和五水硫酸铜的过程类似, 唯一不同的地方在于, 开始实验后只需要待图中出现一个完整的峰之后便可以停止实验。

§5 注意事项

1. 五水硫酸铜不能长时间暴露在空气中, 否则会影响实验的结果。
2. 五水硫酸铜要成粉末状, 块状的五水硫酸铜容易受热不均匀影响实验的结果。

§6 差热曲线和数据处理

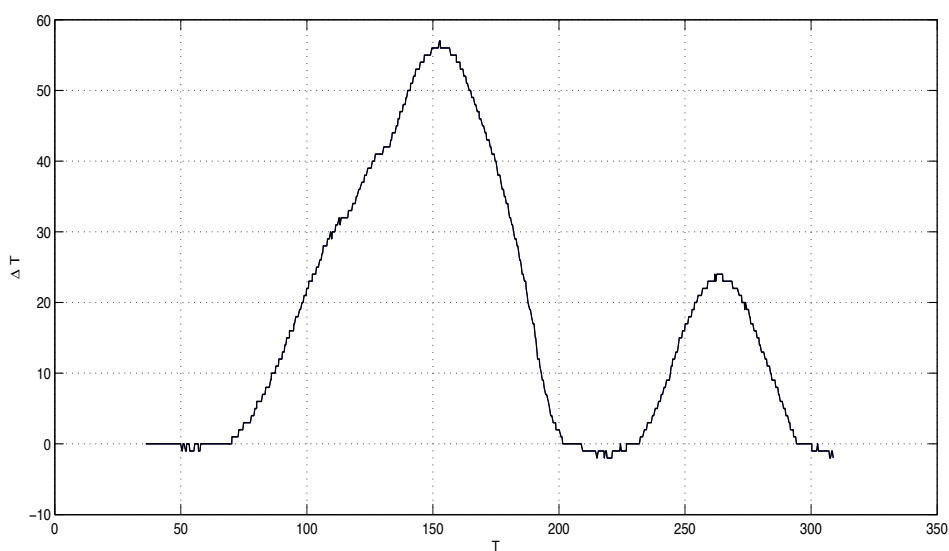


Figure 1: 五水硫酸铜的差热图

6.1 基线校准

上图是五水硫酸铜的差热曲线, 从图中可以看出两个明显的峰, 在第一个峰的左侧有一个不太明显的峰。

从图中可以看出基线落在一条水平的曲线上, 所以本实验基线已经校准。如果基线并未校准, 需要先对基线进行校准然后再进行后续的实验操作。

6.2 五水硫酸铜峰的面积

由图可以看出实验的数据并非落在一条光滑的曲线上，所以拟准备先对曲线进行逐段拟合，然后利用拟合出来的公式分别计算出三个峰的峰面积和发生温度变化的起始温度点。

注意到第一个和第二个峰有部分重叠，所以要计算出半峰的面积然后分别乘二计算出峰的面积。

6.2.1 第一个峰的数据处理

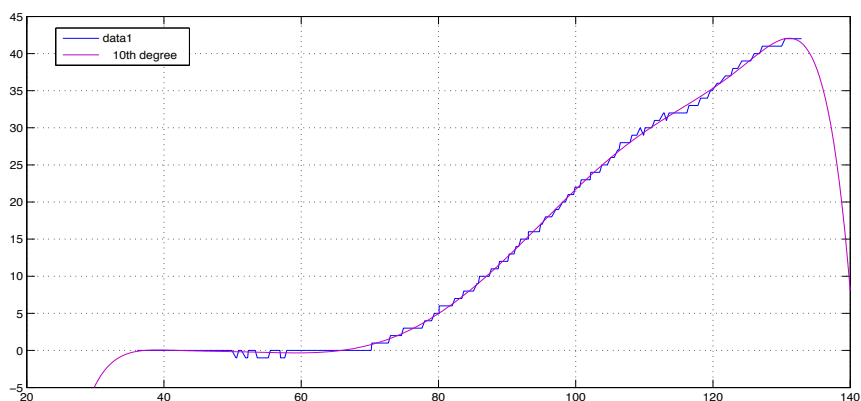


Figure 2: 第一个峰的拟合曲线

这是用高次多项式拟合出的曲线，曲线的方程为:

$$y = -0.2z^{10} - 0.02z^9 + 0.99z^8 + 0.16z^7 - 0.31z^6 + 0.49z^5 - 5.6z^4 - 4.2z^3 + 14z^2 + 18z + 5.6$$

其中

$$z = \frac{x - 81}{28}$$

曲线的峰前曲线斜率最大处的切线为 $y = 0.936(x - 95) + 17.24$, 计算出切线与横轴的交点为 $x = 76.6$, 可以认为峰的起变温度为 76.6 摄氏度。取曲线在 60 到 140 摄氏度之间的部分算出曲线极大值点，在这两点之间围成的面积就是第一个峰的半峰面积。计算出极大值点为 $x = 130.8$ 。计算出中间所包围的面积为 1280.4。即半峰面积，峰面积为 2560.8。

6.2.2 第二个峰的数据处理

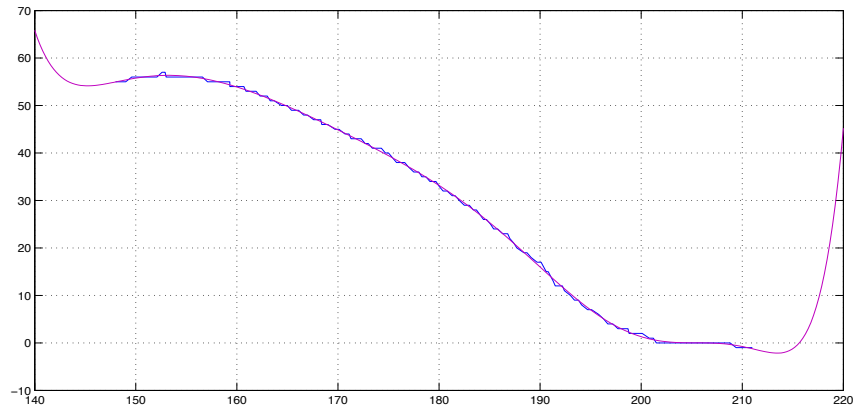


Figure 3: 第二个峰的拟合曲线

曲线的方程为

$$y = 0.15z^{10} + 0.24z^9 - z^8 - 2.5z^7 + 1.5z^6 + 8.7z^5 + 3.3z^4 - 7z^3 - 9.9z^2 - 24z + 35$$

其中

$$z = \frac{x - 180}{18}$$

计算出的零点为 $x = 203.3$ ，计算出极大值点为 $x = 153.7$ 。计算出中间所包围的面积为 1755.3。即半峰面积，峰面积为 3510.6。

对于峰前曲线要另外进行拟合。

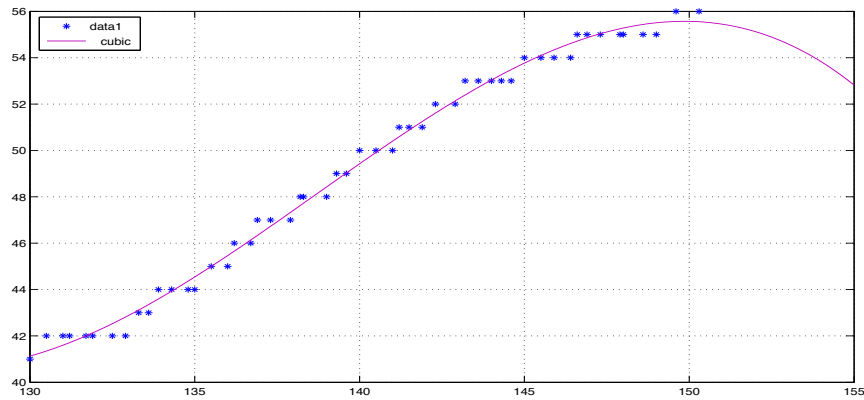


Figure 4: 第二个峰峰前曲线的拟合

曲线的方程为 $y = -0.0027x^3 + 1.1x^2 - 150x + 7000$ ，斜率最大出的切线方程为 $y = 1.017(x - 146.5) + 48.48$ ，计算出零点为 $x = 98.8$ 。可以认为峰的起变温度为 98.8 摄氏度。

6.2.3 第三个峰的数据处理

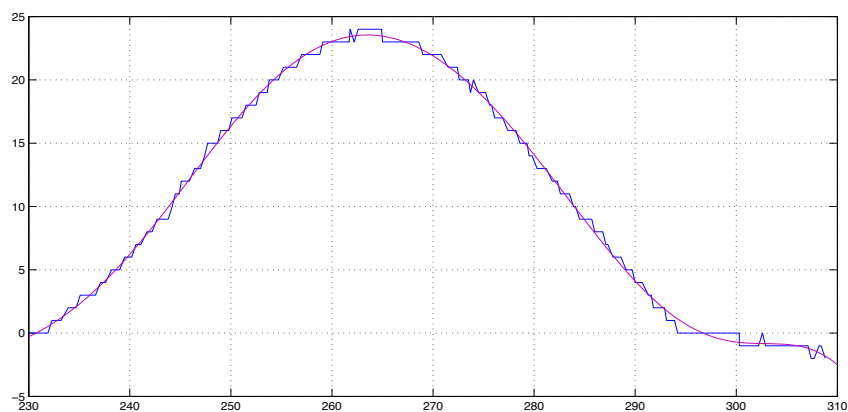


Figure 5: 第三个峰的拟合曲线

计算出峰面积为 915.9。峰前曲线切线方程为 $y = 1.1(x - 242.5) + 8.1$ ，计算出零点为 $x = 235.1$ 。可以认为峰的其变温度为 235.1 摄氏度。

6.3 锡的峰的面积

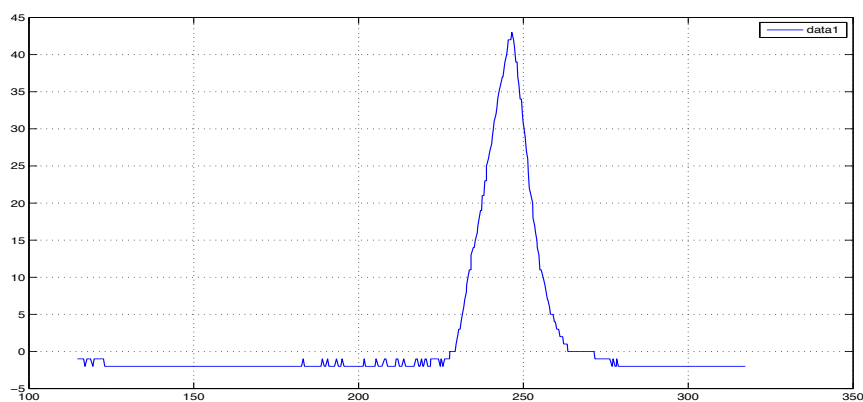


Figure 6: 锡的差热曲线

6.3.1 基线校准

由图中可以看出基线并不是在 $x = 0$ 的直线上，而是在 $x = -2$ 这条曲线上，所以要对基线进行校准，对所有的纵轴数据向上平移两个单位。

6.3.2 锡的差热曲线的拟合

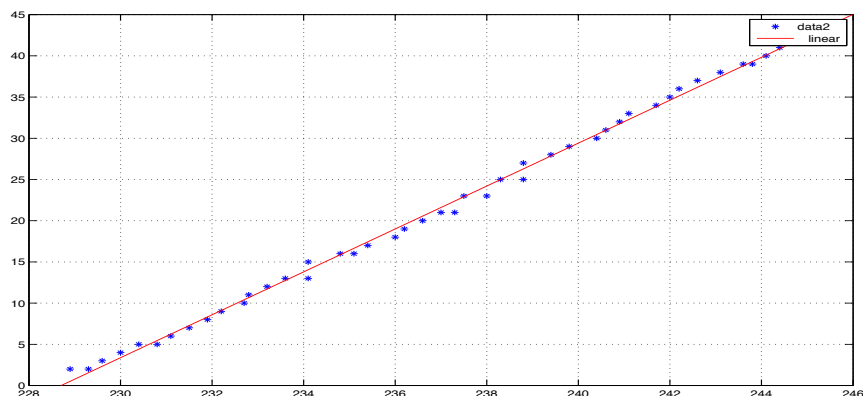


Figure 7: 峰前曲线的拟合

拟合出的直线方程为 $y = 2.6x - 600$ ，与 x 轴的交点为 $x = 230.8$ ，可以认为峰的起变温度为 230.8 摄氏度。计算出半峰面积为 278.27

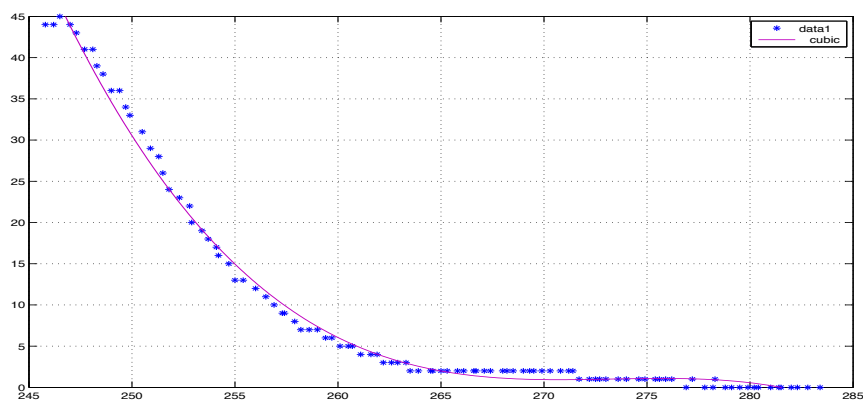


Figure 8: 峰后曲线的拟合

峰后的曲线与直线相差较大，所以用高次曲线进行拟合，拟合的方程为 $y = -3.2z^3 + 7.6z^2 - 5.4z + 2.2$, $z = \frac{x - 260}{11}$ 。计算出半峰面积为 148.1。两个半峰的面积之和为 426.4。

§7 误差分析与实验结论

五水硫酸铜的实验所求得的外推切线和基线的交点分别为 76.6°C , 98.8°C , 235.1°C 。这与五水硫酸铜的失水方式有关，五水硫酸铜每个分子有五个水分子，在加热的过程中分三步失水，在 102°C 失去两个水分子， 113°C 又失去两个水分子， 258°C 失去最后一个水分子，所以从图像上可以看到三个不同的峰值。本实验所做的根据外推切线求出的失水温度和所查到的标准数据进行对比有所误差，而且第一个峰值和第二个峰值之间的区分并不明显，这可能是由于样品在实验之前已经部分失水，导致第一个失水过程和第二个失水过程的没有明显的差别，其次本次实验采取的是对实验数据先进行拟合然后以拟合出的曲线为标准进行相关的数据处理，不同的拟合方式会导致实验的结果略有不同，但整体偏差不会很大。所以本实验所得数据与标准数据的差别的主要原因应该是实验之前样品已经部分失水。

锡的实验所求得的外推切线和基线的交点为 230.8°C ，锡的熔点是 231.9°C ，相差很小。实验出现一个明显的尖峰，产生尖峰的原因是锡到达了熔点发生了固液相变，相变过程中发生吸热现象导致峰的产生。

影响差热曲线的因素有很多，其中比较主要的有：

1. 试剂的用量大小对差热曲线有很大的影响，试剂量过大容易导致两峰重叠而不易区分，本实验中五水硫酸铜的第一和第二个峰有较大的重叠，硫酸铜试剂的量对其有一定的影响。
2. 参比物和试剂的装填紧密与否对差热曲线也有影响，装填紧密程度不一样导致受热不一样，首先影响的是基线的情况，会导致基线的漂移，其次也会影响到峰的形状。
3. 升温速率的选择也是重要的因素，升温速率不能过快，由于仪器灵敏度的限制，升温速率也不能过慢。升温过快使得系统较大的偏离平衡态，使得基线发生漂移，升温过慢两峰之间的区别不够明显。

峰的方向的和参比物与待测物的放置位置有关系，另外与发生的是吸热还是放热的反应过程有关。

以本次实验为例，差热峰向上主要是由于发生的是吸热的反应，如果发生放热的反应那么峰的朝向应该向下。

本次实验所获得的相关数值结论如下：

五水硫酸铜

第一个起变温度： 76.6°C 面积 2560.8
第二个起变温度： 98.8°C 面积 3510.6
第三个起变温度： 235.1°C 面积 915.9

锡

起变温度： 230.8°C 面积 426.4