

● 高等学校试用教材

● 中级 物理化学 实验

复旦大学 项一非 主编
吉林大学 李树家



● ZHOHGJI WULI HUAXUE SHIYAN

● 高等教育出版社

高等学校试用教材

中级物理化学实验

复旦大学 项一非 主编
吉林大学 李树家

高等教育出版社

内 容 简 介

本书是总结复旦大学和吉林大学中级物理化学实验课程教学经验基础上编写而成的,分实验和附录两部分。实验部分共编入 95 个现代物理化学实验,其内容反映了物理化学各分支学科的研究新进展,实验方法和技术涉及红外光谱、紫外光谱、顺磁共振、核磁共振、色谱、质谱、穆斯堡尔谱、荧光光谱、激光拉曼光谱、微电子技术、超高真空技术、程序升温技术,以及量子化学计算等现代的研究手段。每个实验力求较完整地介绍有关的基本原理,列出参考文献和思考题,实验步骤则尽量简练,主要给出一个思路,使学生增强思维和动手能力的实际训练。部分实验附有微机处理数据的程序。附录部分包括国际单位制简介、微机程序设计简介、物理化学文献查阅方法,以及有关实验技术的英文缩写和常用符号等。

本书可作为综合性大学和高等师范院校物理化学专业或专门组中级物理化学实验课的试用教材,也可供其他有关化学研究工作者参考。

高等学校试用教材

中级物理化学实验

复旦大学 项一非 主编
吉林大学 李树家

*

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

上海新华印刷厂印装

*

开本 787×1092 1/16 印张 20.5 字数 465,000

1988 年 4 月第 1 版 1989 年 3 月第 1 次印刷

印数 00,001—1,300

ISBN 7-04-000289-2/O·297

定价 4.25 元

前 言

本书根据1982年10月原教育部在济南召开的《理科化学教材编审委员会物理化学和结构化学编审组联席扩大会议》制定的中级物理化学实验编写大纲,以复旦大学和吉林大学所开设的中级物理化学实验为基础编写而成。

由于现代物理技术、电子技术和计算机技术在化学研究中的大量应用,传统的经典研究方法日益为现代研究方法所取代,原有宏观现象的探索逐渐深入到微观本质的研究。化学研究方法的这种变化已经反映在大学化学实验教学中,许多新的实验方法和技术,如微电子技术、超高真空技术、傅里叶变换红外光谱技术、质谱、磁共振、激光拉曼光谱等均见于实验书,而运用这些实验方法的动力学和结构化学方面的实验内容,有了较大幅度的增加,而且多数实验采用微机处理数据。理科综合性大学有必要在教学上反映这些现代的化学研究方法,因此复旦大学和吉林大学除了基础物理化学实验课程外,多年来开设了高一层次的中级物理化学实验课程。

中级物理化学实验是介于基础物理化学实验和毕业论文之间的一门独立的专业实验课程。学生在学习这门课程之前,已经过三年的基础化学实验训练,因此中级物理化学实验应更加注重学生实际能力的培养,要求学生在原有的基础上发展自己的自学能力、思维能力和研究能力,学会独立进行一个完整的实验方法,养成严谨的科学态度和良好的实验作风,从而能较顺利地进入毕业论文的科研实习。此外,复旦大学和吉林大学还为物理化学专业的研究生开设了一门高等物理化学实验课程,试图从更高层次上培养研究生的实践设计、数据分析和综合能力,使他们的科研能力有所提高。

本书主要作为理科综合性大学化学系物理化学专业实验课的试用教材,也可供化学系教师、研究生以及其他从事化学的有关人员参考使用。本书分实验和附录两部分。实验部分编入三十五个现代物理化学实验,其内容反映了物理化学各分支学科的一些新进展,所用的仪器设备涉及到许多现代研究方法和实验技术,有的实验本身就是科学研究的成果。考虑到中级物理化学实验所涉及的知识面较广,每个实验所依据的基本原理,力求简明完整地介绍,并列有关的参考文献,使学生既能根据实验原理进行实验,又可在阅读参考文献后,加深对实验的理解。实验步骤则尽可能简练,主要给出一个思路和必要的条件,具体步骤则由学生在教师指导下依据仪器说明书自行设计,以增强实验过程的思维和动手能力。本书部分实验附有微机处理实验数据的程序,附录部分还有微机和程序设计的简介,使学生能顺利地地上机处理数据,并自行作简单的计算程序编制。每个实验都列出若干思考题,其目的是为了促进学生积极思维,起举一反三的效果。有的实验还包含多个实验实例,其用意在于开阔学生的眼界,各校可根据各自的教学设备条件,选择其中一个或二个实例安排实验操作。各个实验的数据处理均采用国际单位制单位。本书的附录部分,包括国际单位制介绍、微机程序设计简介、物理化

学文献资料的查阅、有关实验技术英文名称缩写,以及与本书实验内容有关的常用符号等。

本书初稿经理科综合大学《中级物理化学实验》审稿会审稿,参加审稿的单位有北京大学、南京大学、厦门大学、武汉大学、山东大学、中山大学、兰州大学和西北大学等校和高等教育出版社蒋栋成同志。会后编者根据审稿会的意见对书稿再次作了认真的修改。

本书是复旦大学和吉林大学两校中级物理化学实验教学经验的集体总结,理科化学教材编审委员会物理化学编审组委托项一非、李树家主编,并由蔡显鄂、吕慧娟、刘旦初负责初稿汇总,参加初稿编写的还有胡家芬、黄楚宝、梁在辉、吴志芸、朱自刚、黄东伟、严德官、温陵生、徐人杰、崔湘浩、朱京、姜月顺、孔德俊、梁映秋、张冠生、张丽芳、冯安春、吴通好、马瑞申、孙中琦、郭时清、王凤山、马礼敦、王宇天、李承瑞、嵇玉书、谢关根、杨洪茂、徐品弟、毕颖丽、朱崇业、李志儒、谢璎、张武阳、严曼明、崔玉明、骆薇薇、张启盼等。书中插图由朱自刚、罗儒仪、金幼铭绘制。

由于编写时间和编者水平有限,本书错误和不妥之处在所难免,敬请读者提出宝贵意见。

编 者

一九八六年一月十九日

目 录

实验一 差热分析法研究沸石分子筛	1
实验二 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的热力学参数测定	5
实验三 热导式量热计测定化学反应热	14
实验四 气相色谱法测定吸附过程的热力学函数变化	20
实验五 晶体碘的标准熵和升华热的测定	27
实验六 蒸气压渗透法测定物质的相对分子质量	34
实验七 重量法测定固体样品的吸附等温线	40
实验八 程序升温还原技术研究氧化物的氧化还原性能	46
实验九 流动体系程序升温热脱附技术	55
实验十 氧在银表面上的超高真空热脱附曲线	60
实验十一 固体酸催化剂表面酸强度的测定	71
实验十二 双气路色谱法测定固体样品的比表面和孔分布	76
实验十三 脉冲微型反应装置	85
实验十四 化学吸附法测定载体银催化剂上银的比表面积	89
实验十五 溶液快速反应速率常数的测定	93
实验十六 氢氧低压爆炸半岛图的测绘	101
实验十七 用循环伏安法研究 Fe^{2+} 在 H_2SO_4 溶液中的电化学特性	108
实验十八 单阶跃电位法测定电极的双电层微分电容	114
实验十九 交流电桥法测定银电极在氢氧化钾溶液中的微分电容	119
实验二十 旋转圆盘电极法测定电极过程动力学参数	124
实验二十一 椭圆偏振光法测定表面膜的厚度和折光率	130
实验二十二 溶液荧光光谱的测定	137
实验二十三 气相分子偶极矩的测定	142
实验二十四 亚甲基($-\text{CH}_2-$)磁化率的测定	146
实验二十五 多晶X射线衍射	155
实验二十六 穆斯堡尔谱	164
实验二十七 紫外-可见吸收光谱	174
实验二十八 钙原子光谱	181
实验二十九 双原子分子光谱	194
实验三十 红外光谱	203
实验三十一 激光拉曼光谱	215

实验三十二 顺磁共振.....	226
实验三十三 核磁共振.....	235
实验三十四 氢氧交换反应的位能曲面.....	244
实验三十五 量子化学的 HMO 处理.....	250
附录 I 国际单位制(SI).....	264
附录 II 物理化学实验常用程序简介.....	275
附录 III 物理化学文献资料的查阅.....	289
附录 IV 有关实验技术英文名称缩写.....	313
附录 V 常用符号.....	318

实验一 差热分析法研究沸石分子筛

I. 目的要求

1. 掌握差热分析的原理, 了解热分析在物理化学领域的一般应用。
2. 用差热分析法对铵型丝光沸石进行热分析, 定性解释所得的差热曲线。

II. 基本原理

图 1-1 是差热分析装置示意图。将试样 S 和参比物 R 一同放在加热电炉中进行程序升温。试样在受热过程中所发生的物理化学变化往往会伴随着焓的改变, 从而使它与热惰性的参比物之间形成一定的温度差。温度差与温度的关系图就称为差热分析曲线。从曲线的位置、形状、大小可以得到有关热力学和热动力学方面的信息。又由于差热分析所用的设备比较

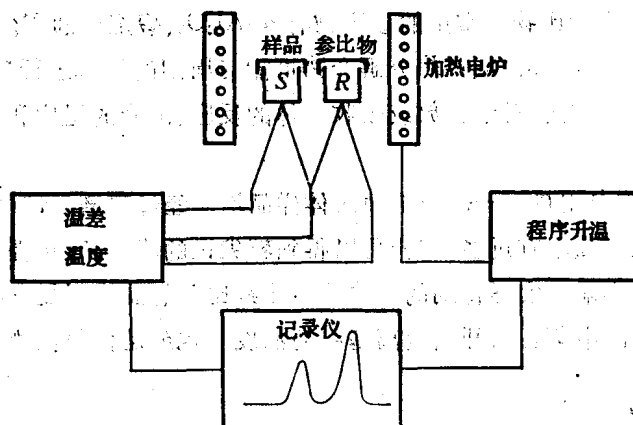


图 1-1 差热分析装置示意图

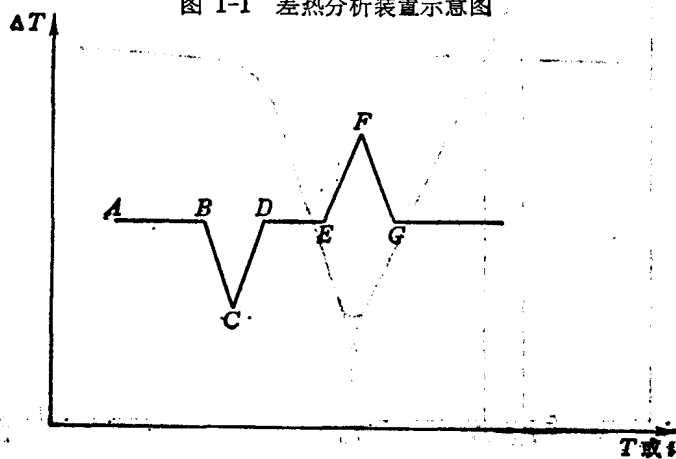


图 1-2 理想的差热分析曲线

简单、操作简便、试样用量很少,而且还可以与其他检测设备联用,所以它已广泛地应用于物理化学、无机化学、高分子以及地质、冶金、化工、医药等领域。

在理想条件下,差热分析曲线应如图 1-2 所示。图中的纵坐标表示试样和参比物之间的温度差 ΔT ; 横坐标表示温度 T 或升温过程的时间 t 。如果参比物的热容和被测试样的热容大致相同,而试样又无热效应时,两者的温度差非常微小,此时得到的是一条平滑的基线 AB 。随着温度的上升,试样发生了变化,产生了热效应,在差热分析曲线上就出现一个峰,如图 1-2 中的 BCD 和 EFG 。热效应越大,峰的面积也就越大。在差热分析中通常规定:峰顶向上的峰为放热峰,它表示试样的温度高于参比物的温度。相反,峰顶向下的峰为吸热峰,则表示试样的温度低于参比物的温度。

差热分析的实验条件、操作因素对实验结果有很大的影响。为便于比较,在谱图上都要标明实验操作条件。实验条件的确定通常可从以下几方面加以考虑:

1. 升温速率 升温速率对实验结果的影响比较明显。一般控制在 $2\sim 20^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 范围,常用 $5\sim 10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。升温过快,基线漂移明显,峰的分辨率较差,同时峰顶温度会向高温方向偏移。

2. 参比物 要得到平稳的基线,应尽可能选择与试样的热容、导热系数、粒度等性质比较相近的热惰性物质作为参比物。常用的参比物有 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 、煅烧过的 MgO 和 SiO_2 等。

3. 气氛和压力 某些样品或其热分解产物可能与周围的气体进行反应,因此应根据需要选择适当的气氛。另一方面,对于释放或吸收气体的反应、出峰的温度和形状还会受到气体压力的影响。

4. 样品的预处理及用量 一般非金属固体样品均应经过研磨。试样和参比物的装填情况应基本一致。样品用量不宜过多,这样可以得到较尖锐的峰,同时将提高其分辨率。

由于各种条件的影响,实际得到的差热分析曲线比理想曲线要复杂些。图 1-3 是一个典型的差热分析曲线。图中 T_{ini} 为开始偏离基线的温度,也就是仪器检测到反应开始进行的温

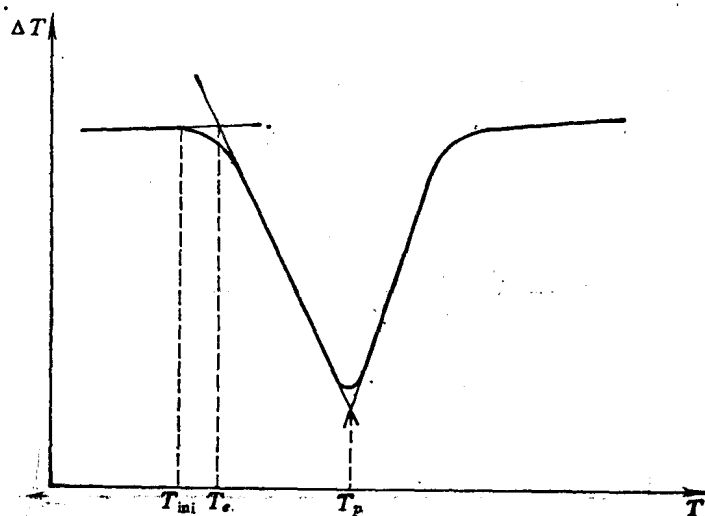
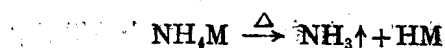


图 1-3 实际测得的差热分析曲线

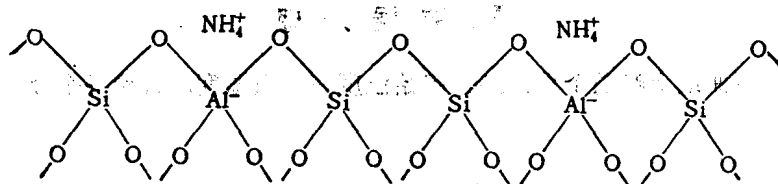
度,它与仪器的灵敏度密切相关。仪器的灵敏度高,测得的 T_{in} 就低些。许多物质的差热曲线开始偏离基线的速度是很缓慢的,因而要精确确定 T_{in} 有着一定困难。 T_p 称峰顶温度,它表示试样和参比物之间的温差最大,但这并不意味着反应的终结。 T_p 受实验条件的影响较大,因此不能作为鉴定物质的特征温度。国际热分析会议决定,用外延起始温度 T_o 作为反应的起始温度,并可用以表征某一特定物质。这是因为 T_o 受实验条件的影响较小,同时它与其他方法求得的反应起始温度也较一致。

沸石分子筛是具有四面体骨架结构的硅铝酸盐,其骨架上的每一个氧原子都为相邻的两个四面体所共用。这种结构形成了能被阳离子和水分子所占据的大晶穴,这些阳离子和水分子具有较大的移动性,可以进行离子交换或可逆脱水。沸石分子筛还具有均匀的微孔,其孔径与一般的分子大小相当,因此有巨大的内表面。分子筛的这些性质已使它成为有效的催化剂和催化剂载体。

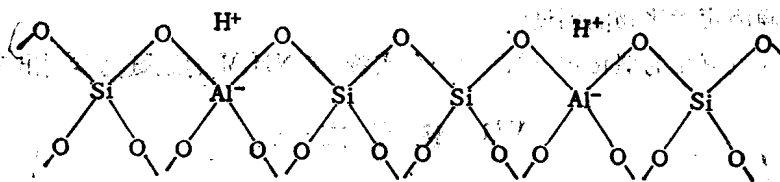
丝光沸石是分子筛的一种。钠型丝光沸石经氯化铵交换后成为铵型丝光沸石,再加热焙烧就变成氢型丝光沸石:



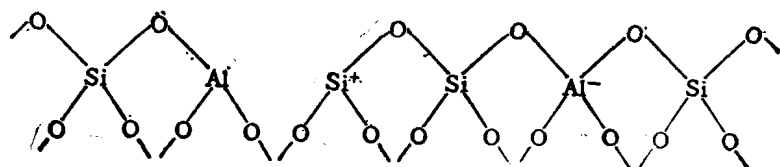
NH_3 的逸出使铝氧四面体留下一个质子酸。所以,它是强酸性的固体催化剂。研究固体酸催化剂的酸度、酸强度分布及酸的类型,在理论和实际应用方面都有一定意义。在这里,由于 H^+



加热 $-NH_3$



高温



离子容易与沸石的晶格氧生成羟基,并在高温时以水的形式脱除,这样就形成了三配位的铝氧L酸中心。

本实验就是用差热分析的方法来研究铵型丝光沸石的脱水、脱氨和脱羟过程,从差热曲线定性地了解酸中心的形式、类型及强弱,并可确定它的活化温度和最高使用温度。

III. 仪器和试剂

1. 仪器: 日本理学电机公司 Thermoflex 高温型差热分析仪或其他类似仪器。
2. 试样: 铵型丝光沸石。
3. 参比物: 经 1450°C 焙烧的 α - Al_2O_3 。
4. 氮气钢瓶。

IV. 实验步骤

1. 按仪器说明书正确启动仪器,调节所需气体的流量。
2. 称取约 250 mg 样品及适量参比物,分别紧密装填于两个铂坩埚中。
3. 操作条件: 氮气流量为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 升温速率为 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 测定温度范围由室温至 1200°C 。

V. 数据处理

根据差热分析曲线上峰的个数、方向、起始温度和峰顶温度,讨论各个峰所对应的可能过程。

VI. 思考题

1. 哪些因素可能引起差热分析曲线的基线发生漂移? 影响差热分析结果的主要因素有哪些?
2. 如何正确测定参比物的温度?
3. 铂可作为氢氧化物的催化剂,试设计一个实验,将 NH_4M 的脱氨峰鉴别出来。

VII. 参考文献

- [1] 陈镜泓、李传儒,热分析及其应用,科学出版社,1985。
- [2] 刘金香,石油化工,9,12,730,(1980); 10,1,55(1981)。
- [3] G. Liptay,翁祖琪译,差热分析曲线图集,江阴长泾仪器厂,江苏江阴,1978。

实验二 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解的热力学参数测定

I. 目的要求

1. 掌握综合热分析仪和差示扫描量热仪的基本原理, 学会操作技术, 了解数据处理的基本方法。
2. 用综合热分析仪和差示扫描量热仪对草酸钙单水合物进行差热分析、热重分析以及差示扫描量热分析, 并定性解释热分析曲线。
3. 对热分析曲线进行动力学分析, 求得热分解反应的级数、活化能、频率因子和速率常数。

II. 基本原理

一、热分析方法简介

热分析是在程序控制温度的条件下, 测量物质的性质随温度变化关系的技术, 它包括质量、温度、熔、声、光、电、磁以及膨胀和机械性质等。其中以差热分析(DTA)和热重分析(TG)的历史最长, 使用也最广泛; 微分热重分析(DTG)和差示扫描量热法(DSC)近年来也得到较迅速地发展^{[1], [7]}。本实验着重于利用热重和差示扫描量热方法来测定物质受热过程的热力学参数。

二、热重分析法

综合热分析仪能够同时进行热重分析、差热分析、微分热重分析并测定温度和时间的关系。关于差热分析的原理及实验方法可参见实验一。

热重分析是研究试样在恒温或等速升温时, 其质量随时间或温度变化的关系。专门用于热重分析测定的仪器叫热天平, 而具有多种功能联用型的热分析仪, 则便于从不同角度对试样进行综合分析。

许多物质在加热过程中常发生质量的变化, 如含水化合物的脱水、化合物的分解、固体的升华、液体的蒸发等均会引起试样失重; 另一方面, 待测试样与周围气氛的化合又将导致质量的增加。热重分析就是以试样的质量对温度 T 或时间 t 作图得到的热分析结果; 而测试质量变化速度 dW/dt 对温度 T 的曲线则称为微分热重曲线。图 2-1 为热重分析和微分热重分析曲线示意图。

理想热重曲线(a)表示热重过程是在某一特定温度下发生并完成的。曲线上每一个阶梯都与一个热重变化机理相对应。每一条水平线意味着某一稳定化合物的存在; 而垂直线的长短则与试样变化时质量的改变值成正比。

然而由实际热重曲线(b)可见, 热重过程实际上是在一个温度区间内完成的, 曲线上往往

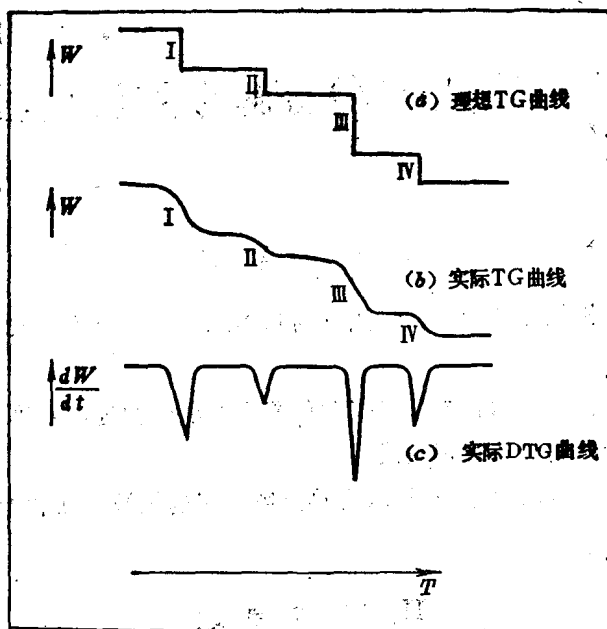


图 2-1 热重分析曲线

并没有明晰的平台。两个相继发生的变化有时不易划分,因此,也就难以分别计算出质量的变化值。微分热重曲线(c)已将热重曲线对时间微分,结果提高了热重分析曲线的分辨力,可以较准确地判断各个热重过程的发生和变化情况。

图 2-2 所示的热重曲线,试样质量的 W_0 , 在初始阶段有一定的质量损失($W_0 - W_1$), 这往往是吸附在试样中的物质受热解吸所致。水是最常见的吸附质。

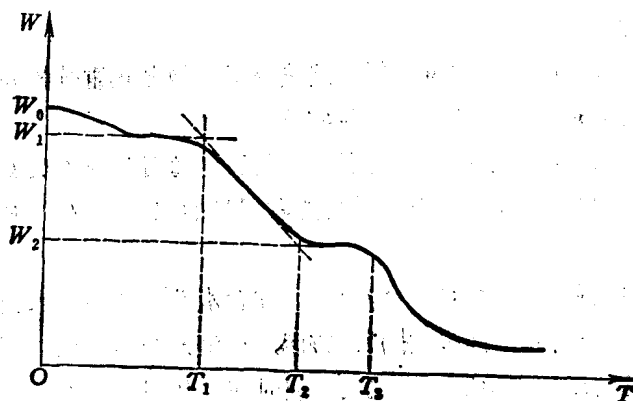


图 2-2 热失重曲线

一个热重过程的温度由曲线的直线部分外延相交加以确定。图中的 T_1 为一种稳定相的分解温度。在 T_2 至 T_3 温度区间内,存在着另一种稳定相,两者的质量差为($W_1 - W_2$), 其质量因子关系当然也可由此进行计算。

测定过程中升温速度过快, 会使温度测得值偏高。所以要有合适的操作条件才能得到再现性良好的可靠结果。通常, 升温速率可控制在 $5 \sim 10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 范围。试样颗粒如果太小, 测

得温度会偏低；太大则影响热量的传递。试样还宜铺成薄层，以免逸出的气体将试样粉末带走。

三、差示扫描量热法

把固体试样 S 与热惰性的参比物 R 置于同一加热炉中，但两个坩埚下面还各自安装一套加热器和测温元件。测定过程中，加热电炉按照一定的速率升温或降温，当试样有热效应发生时，欲维持 S 与 R 之间的温度差为零，则要用电功予以补偿。所以，将两个加热器的补偿功率之差随温度变化的关系记录下来，就可以测量试样受热变化过程中焓变的大小。还有一种热流式的差示扫描量热仪，这里不作介绍。

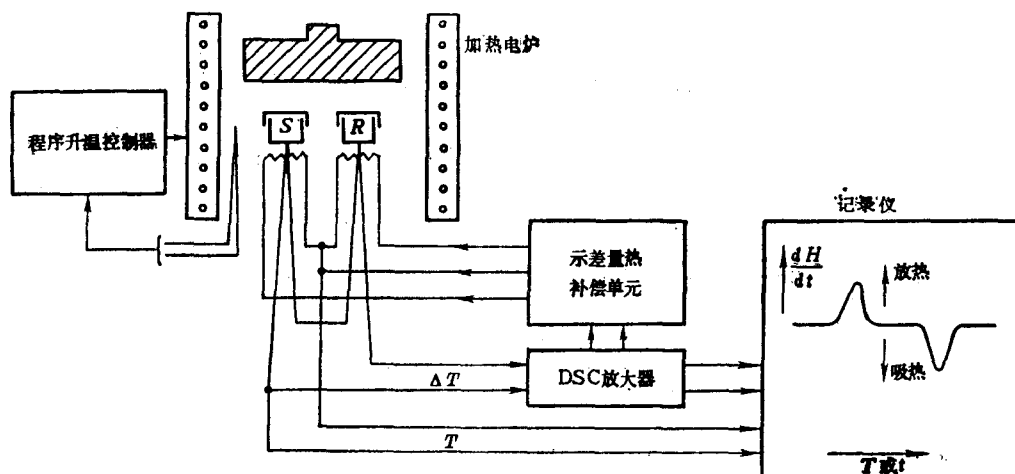


图 2-3 功率补偿式差示扫描量热仪工作原理示意图

图 2-3 为差示扫描量热仪工作原理示意图。记录仪图纸的横坐标为温度或时间，纵坐标则以焓对时间的微分 (dH/dt) 来表示。峰面积与受热过程的焓变值 ΔH 成正比。为了准确求得 ΔH ，需要选用已知的纯物质作为基准进行标定。根据待测物温度变化范围，本实验以熔点为 156.5°C 的纯钨作为基准物，其熔化热为 $28.4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。尽管差示扫描量热分析可以较准确地进行定量计算，但由于仪器制造技术方面的原因，目前最高只能测定到 750°C 左右，高于此温度就只能采用差热分析方法了。

四、热动力学参数的测定

热动力学研究方法有等温和非等温两种，本实验采用的是非等温方法。利用程序升温所得的热分析曲线，可以求得受热过程的反应级数 n 、活化能 E 、频率因子 A 和速率常数 k 等参数。

设某一化合物在加热过程中发生变化，其速率方程可用以下通式表示^{[2], [3], [4]}：

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot f(\alpha) = A \cdot \exp(-E/RT) \cdot f(\alpha) \quad (2-1)$$

式中 α 为化合物的转化率，或称反应的程度； $f(\alpha)$ 取决于变化的性质和机制。Sěstak 等人提出，对于简单反应， $f(\alpha)$ 常可表示为 $(1-\alpha)^n$ ，则式(2-1)变成

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E/RT) \cdot (1-\alpha)^n \quad (2-2)$$

考虑程序升温速率

$$\beta = \frac{dT}{dt}$$

式(2-2)可用转化率对温度的关系来表示:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \cdot \exp(-E/RT) \cdot (1-\alpha)^n \quad (2-3)$$

这就是测定热力学参数的基本公式,如再进一步微分或积分,可导出许多不同形式的动力学方程。

Coats 等人对式(2-3)积分并作了若干近似处理后,假设 $20 \leq \frac{E}{RT} \leq 60$, 则可得到如下结果^[5]:

$$\text{当 } n=1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{-\ln(1-\alpha)}{T^2} \right] = \lg \left[\frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.303 RT} \quad (2-4)$$

$$\text{当 } n \neq 1 \text{ 时, } \lg \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right] = \lg \left[\frac{AR}{E\beta} \left(1 - \frac{2RT}{E} \right) \right] - \frac{E}{2.303 RT} \quad (2-5)$$

这样,由实验数据求得一系列 T 时所对应的 α , 再以尝试法用不同的 n 值代入,作出若干个 $\lg \left[\frac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]$ 对 $1/T$ 线性图,就可求得 n, E, A 和 k 。

III. 仪器和试剂

1. 综合热分析仪或其它热重-微分热重-差热分析(TG-DTG-DTA)联用热分析仪。
2. 上海分析天平仪器厂的 CDR-1 型差动量热仪(DSC)或其它型号仪器。
3. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 分析试剂。
4. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, 分析试剂, 约 200 目。
5. 高纯氮气钢瓶。

IV. 实验步骤

一、热重曲线的测定

在两个刚玉坩埚中分别紧密装填大约 0.7 g 的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 。按照操作规程测绘 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 试样自室温至 1000°C 温度范围内的热重、微分热重和差热分析曲线。然后在氮气气氛下重复进行一次测定。

二、差示扫描量热曲线的测定

1. 用微量天平在铝坩埚中分别称取纯钢 20~30 mg 和 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大约 5~7 mg, 测绘自室温开始至 200°C 的差示扫描量热分析曲线。
2. 同样称取 5~7 mg 的 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 测定温度范围控制由室温至 600°C 左右, 可以完整记录到 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热过程的前两个峰。

3. 改用氮气气氛再次进行上述操作。

三、以上两种热分析仪的操作技术要求都较严格，试样的颗粒度、数量、装填紧密程度都会影响测定结果。所以，实验中要详细记录各种测定操作条件，包括试样名称、规格、粒度、质量、参比物名称、粒度、质量，仪器量程、灵敏度，升温速率，记录仪走纸速度，以及测定气氛及流量，大气压、室温等。

V. 结果处理

1. 讨论 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 受热过程中发生变化的诸步骤；计算各步骤的质量变化百分数并指明其相对应的温度。

2. 比较空气和氮气气氛对 $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的热分析曲线，说明空气对热分解反应的影响。

3. 热重分析法测定热动力学参数。在热重分析中，化合物在某温度 T_i 时的转化率 α_i 可表示如下：

$$\alpha_i = \frac{W_{\text{ini}} - W_i}{W_{\text{ini}} - W_{\text{fin}}} \quad (2-6)$$

W_{ini} 是试样的初始质量， W_{fin} 是残留的质量， W_i 为温度 T 时的质量。由热重曲线可得到一系列温度 T_i 所对应的 α_i 。根据反应机理推论，尝试设定若干个 n 值代入式 (2-5)，然后以 $\lg \left[\frac{1 - (1 - \alpha_i)^{1-n}}{(1-n)T^2} \right]$ 对 $1/T$ 作图。由最佳线性关系确定反应级数 n ，再由该直线的斜率计算摩尔活化能 E ，最后由式 (2-5) 和式 (2-1) 计算频率因子 A 和速率常数 k 。

4. 差示扫描量热法测定热动力学参数。图 2-4 为一放热过程的差示扫描量热曲线，其起

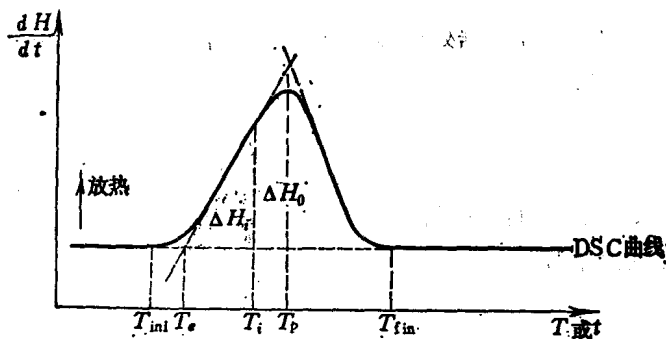


图 2-4 差示扫描量热曲线

始外延温度 T_s 由外延线确定峰顶温度用 T_p 表示。整个放热过程总的焓变与 T_{ini} 至 T_{fin} 之间峰的总面积 ΔH_0 成正比。其数值可根据钢的峰面积标定求得。在某一时刻 t_i 试样已转化的部分可用 T_{ini} 至 T_i 之间的面积 ΔH_i 来表示，所以

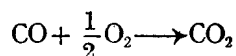
$$\alpha_i = \frac{\Delta H_i}{\Delta H_0} \quad (2-7)$$

其他计算方法同热重分析。

VI. 思考题

1. $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 分解过程的第二个步骤, 在氮气和空气气氛中为什么会得到截然相反的吸热峰和放热峰?

2. 能否用差示扫描量热仪求得反应



的 ΔH 值?

3. 试比较差示扫描量热分析法与差热分析法的优缺点。

4. 微分热重曲线有何用处?

5. 如何正确取峰面积?

VII. 参考文献

[1] 神户博太郎, 热分析, 讲谈社, 1975; 中译本: 刘振海等译, 化学工业出版社, 1982。

[2] J. Sestak and G. Berggren, Thermochim. Acta, 3, 1(1971).

[3] 陈镜泓, 李传儒, 化学通报, (1), 7(1980)。

[4] 朱京, 丁新腾, 孔德俊, 复旦学报(自然科学版), 22, 121(1983)。

[5] A. W. Coats and J. P. Redfern, Nature, 201, 68 (1964).

[6] E. S. Freemer and B. Carrell, J. Phys. Chem., 62, 394 (1958).

[7] 陈镜泓、李传儒, 热分析及其应用, 科学出版社, 1985。

附: NEC PC-8000 微机, 数据处理程序(BASIC 语言)

一、变量名称和含义

N: 测量数据数

A(I): 转化率 α_i

C(I): 对应于转化率 α_i 的温度值($^{\circ}\text{C}$)

M: $n \neq 1$ 的尝试值个数

Z: 尝试值 n

二、程序

```
200 INPUT "Date$(MM/DD/YY)"; D$: INPUT "Please enter your name"; N$
210 LPRINT CHR$(&HE);: LPRINT CHR$(&H1B); "I";: LPRINT CHR$(&H1B);
    CHR$(&H4E);
220 LPRINT "DSC-CaC2O4. H2O" SPC(3) D$;TAB(35) N$
230 LPRINT CHR$(&HF);: LPRINT CHR$(&H1B); CHR$(&H22);
240 LPRINT STRING$(80,"="):WIDTH 80,25:CONSOLE 0,25,0,1
250 READ N
```