

苏州大学实验报告

院系：材料与化学化工学部 年级专业：2022 级化学 姓名：何昱锐 学号：2209401051

课程名称：物理化学实验（上） 成绩：

指导教师：陆澄容 同组实验人：王思璐 实验日期：2024 年 12 月 10 日

实验名称：热分析法测定水合无机盐的热稳定性

一、实验目的：

- 掌握热分析的基本原理和方法；
- 测定 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的 DSC 图，分析试样的热稳定性和热反应机理。

二、实验原理：

热分析是在控制温度下测定一种物质及其加热反应产物的物理性质随着温度变化的一组技术。根据所测定物理性质的种类不同，化学化工中常用的热分析方法有：差热分析法(DTA)、差示扫描量热法(DSC)、热重分析法(TG) 等等。

1、差热分析法 (DTA)

在程序控温条件下，将样品与参比物在相同的条件下加热，测量不同时间(或温度)下样品与参比物之间的温度差，这种测量技术称为差热分析法(Differential Thermal Analysis，简称 DTA)。描述温度差随着时间(或者温度)变化的曲线，称为 DTA 曲线。选用在实验温度范围内不发生任何物理或者化学变化、对热稳定性好的物质作为参比物(R)，将参比物和样品(S)分别放入坩埚内，置于加热炉中程序升温，对参比物和样品同步加热，测定参比物和样品的温度并计算样品与参比物的温差 $\Delta T = T_S - T_R$ ，将它们对时间作图，就得到 DTA 曲线。

DTA 实验中样品与参比物的温度差值，正值表示样品放热，负值表示样品吸热，在 DTA 曲线上呈现为放热峰和吸热峰。温差越大，峰也越大，试样发生变化的次数越多，峰的数目也越多，所以各种放热峰和吸热峰的个数、形状与位置对应的温度可以用来定性地鉴定所研究的物质，而峰面积与热量的变化有关。

2、差示扫描量热法 (DSC)

在差热分析中，试样产生的热效应(熔化、分解、转变等)时，由于试样内部的热传导等因素的影响，试样的实际温度已经不是程序所控制的温度，同时由于试样的放热和吸热，促使温度升高或降低，因而定量测量试样放出或者吸收的具体热量是很困难的，也就无法获得试样准确的热效应。要获得较为准确的热效应，可采用差示扫描量热法(Differential Scanning Calorimetry，简称 DSC)。DSC 是在程序控温下，测量提供给试样和参比物的功率差与温度关系的一种技术。DSC 仪器实际记录的是试样和参比物下面两只电热补偿加热元件的热功率差随着时间 t 的变化 $dH/dt-t$ 关系。如果升温速率是恒定的，记录的也就是热功率之差随着温度 T 的变化关系。

如果事先已知相变热的试样标定仪器常数，再根据待测试样的峰面积，就可以得到 ΔH 的绝对值。因此用 DSC 可以直接测量热量，这是与 DTA 的一个重要区别。此外 DSC 与 DTA 相比，另一个突出的优点是 DTA 试样发生热效应时，试样的实际温度已经不是程序升温所控制的温度，而 DSC 由于试样的热量变化随时可得到补偿，试样与参比物的温度始终相等，避免了两者之间的热传递，故仪器的灵敏度和分辨率更高，重现性更好，一般来说 DSC 一起的最高测定温度只能达到 750℃ 左右，而 DTA 一般可以测到 1600℃，甚至可以达到 2400℃

的高温。

3、典型 DTA 图谱和 DSC 图谱及其分析

典型 DTA 图谱中由于试样与支架有热容，DTA 曲线不可能是笔直的曲线，往往有一定的滞后。典型 DTA 图谱横轴是时间（或者温度）纵轴是样品与参比物之间的温度差值，峰型向下说明样品温度比参比物低，样品吸热，峰型向上说明样品温度比参比物高，样品在放热。实测时由于试剂的热效应在某一个温度区间内并不是单一的，DTA 曲线上峰的重叠和交错经常出现。

典型 DSC 图谱横轴是温度值（或者时间），纵轴是试样单位质量的热功率。曲线向下说明试样有热量流出，即放热，反之曲线向上为吸热。

DTA 峰的起始温度可以选取下列温度点：将峰开始前的基线延长，离开基线的点为 a，对应温度为 T_a ，峰前沿曲线陡峭部分与基线延长线的交点是 e（外推始点），对应温度为 T_e ，p 点为峰的最高点（或最低点），对应的温度为 T_p 。其中 T_a 与仪器的灵敏度有关，灵敏度越高，a 点出现的越早。 T_a 的重复性较差， T_e 和 T_p 的重现性较好。其中 T_e 最接近热力学的平衡温度。

峰面积确定的时候分别做峰开始前和峰终止后的基线延长线，它们离开基线的点分别为 T_a 和 T_f ，连接这两个点，它们之间的连线和所在曲线的封闭区域的面积就是我们所要的峰面积。

4、热分析技术的主要影响因素

影响热分析技术的因素主要有五点，分别是：温度的标定、热焓的测定、升温速率、炉内气氛和试样的处理。

三、实验仪器和试剂：

仪器：DSC 热分析仪器，分析天平（精确至 $\pm 0.00001g$ ），玛瑙研钵，封口机

试剂： $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (AR)

四、实验步骤：

1、开机：先打开 N_2 钢瓶的气源 ($p=0.04Mpa$)，再打开电脑等外部设备，最后打开热分析仪器主机。一般要开机预热 15min 左右。

2、样品的制备和上样：取大约 20mg 的 $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ 于研钵当中，研磨至恰当粒度，取一套洁净的铝制坩埚，装样前分别称量锅底和锅盖的质量，记录，然后在锅盖上用大头钉戳一个小孔，取大约 3~5mg 研磨好的样品平铺于锅底，装样完成后将锅底放于封口机中与锅盖封于一体。将封号的样品坩埚放于仪器中的右侧样品位，同时在左侧放上一个不装样品的空坩埚做参比。

3、设定温度程序和各项参数：打开 DSC 测定程序，根据体系选择设定载气流。参数设定分别为：吹扫气：70；保护气：20；开始温度：30°C；结束温度：280°C；最后增长温度：290°C

4、运行温度控制程序、记录热分析曲线：系统稳定后运行温度程序，记录热分析曲线，程序完成后，仪器控制程序会自动按照前述设定保存数据。

5、结束测试和关闭仪器：测试结束待温度降至 45°C 以下时取出样品。不建议冷却至室温以下，以避免开启炉体时内部结构结露。按照与开机顺序相反的步骤关机即可。

6、数据处理：用热分析数据处理软件处理得到的测定数据，得到热分析图谱。指出热分析图谱中各峰的起始温度和峰值、计算相应变化过程中的热效应。

五、实验数据处理：

1、实验数据记录：

总空坩埚：34.12mg

样品：5.48mg 失水后坩埚总重：37.64mg

反应过程中失去总重量 $m = (34.12 + 5.48) - 37.64 = 1.96\text{mg}$

2、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ DSC 热分析图谱处理：

见附页

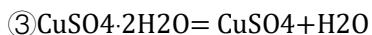
3、 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ DAC 谱图分析结论：

对图谱分析可得：

(1) 在图谱中主要出现了 3 个峰，说明 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 在整个测定过程中是以三步来失去其结晶水；

(2) 三个峰面积分别为 347.5、554、301.1 (从左到右)，

(3) 整个过程 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 失水分析：



六、实验注意事项：

1、保持样品和坩埚的洁净，用专用的镊子夹取，避免用手触摸样品；

2、测试样品应与参比物有相近的粒度和填充程度；

3、有些热分析仪器需要在通电加热炉体前打开冷却水；

4、小心不要触动损坏和污染样品位和支架。

七、思考题：

1、DSC 与 DTA 相比有什么优缺点？

答：DSC 可以直接测量热量，但是 DTA 无法直接测量热量；DSC 测定温度较低，只能达到 750℃左右，但是 DTA 的测定温度可以达到 1600℃，甚至是达到 2400℃的高温。

2、有哪些因素会影响 DSC 和 DTA 测定结果？如峰型、峰的起始温度和终止温度等。

答：主要有五个因素会影响测定结果，分别是：温度的标定、热焓的测定、升温速率、炉内气氛和试样的处理。