

差热分析

摘 要：本文阐述了差热分析的基本原理、实验及数据处理方法，分别测量了锡样品和五水硫酸铜样品的差热曲线，并进行了分析讨论。

关键词： 差热分析，差热曲线，五水硫酸铜，锡

引言

差热分析 (DTA)是在程序控制温度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藉此了解物质有关性质的技术。

1. 差热分析的基本原理

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。

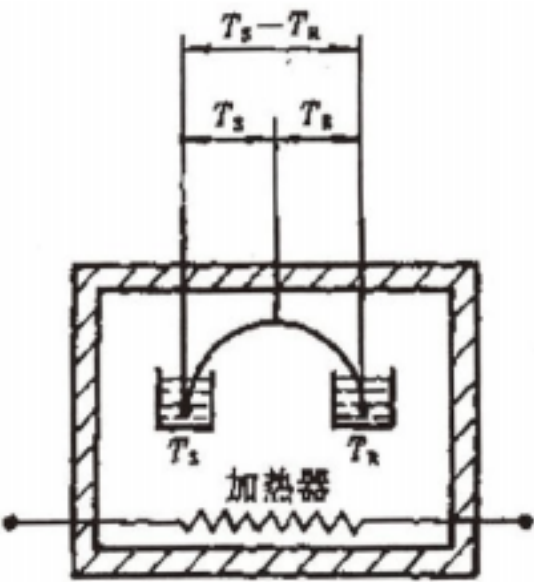


图 1 加热和测定试样与参比物温度的装置示意图

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 曲线则是一条水平基线。

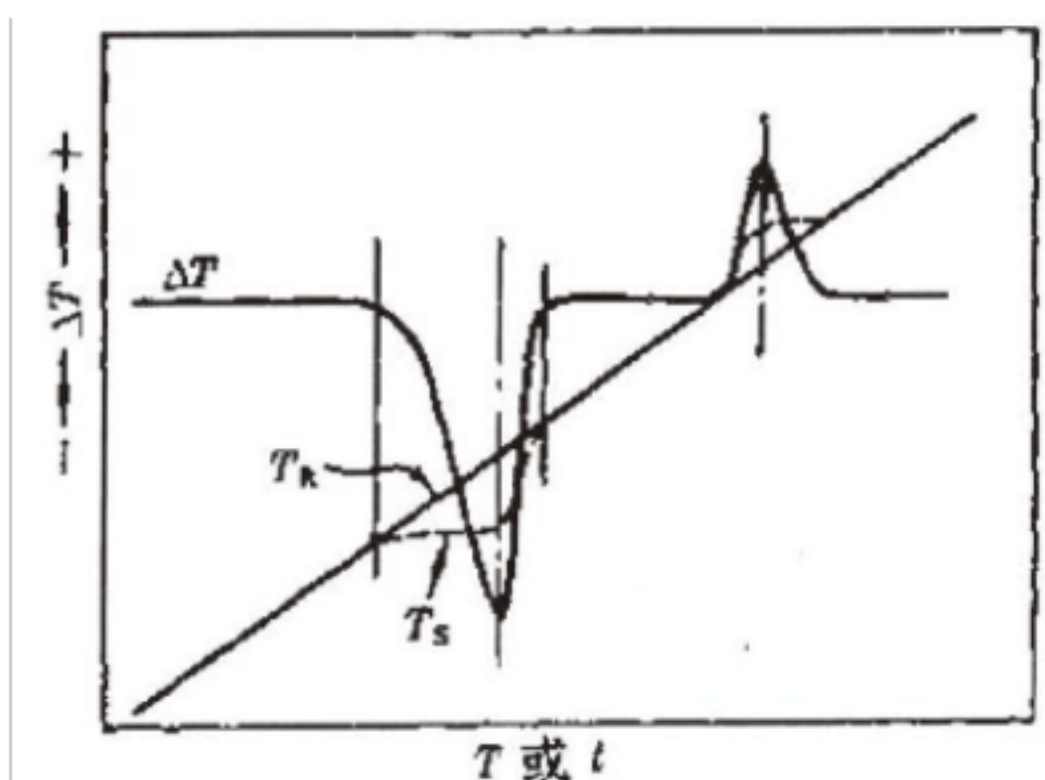


图 2 线性程序升温时试样和参比物的温度及温度差随时间的变化

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 $T-t$ 图转换成 $\Delta T-T$ 图。

$\Delta T-t$ (或 $\Delta T-T$) 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。（斯贝尔）指出峰面积与相应过程的焓变成正比：

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

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热效应 Q_p 和焓变 ΔH 。

2. 差热分析的实验方法

(1) 启动计算机，将控制器、加热炉和计算机用相应的接线连接起来。

- (2) 使用小药匙往小坩埚中装填参比样品和待测样品。
- (3) 在坩埚架上放置药品，降下炉体。
- (4) 设定升温速率，启动数据记录软件，开始加热。
- (5) 达到目标温度后停止加热，保存数据。

3. 对样品差热曲线的分析

本次实验的试样为锡样品和五水硫酸铜样品，参比物为三氧化二铝。

- (1) 首先给出锡样品的差热曲线，如图 3 所示。

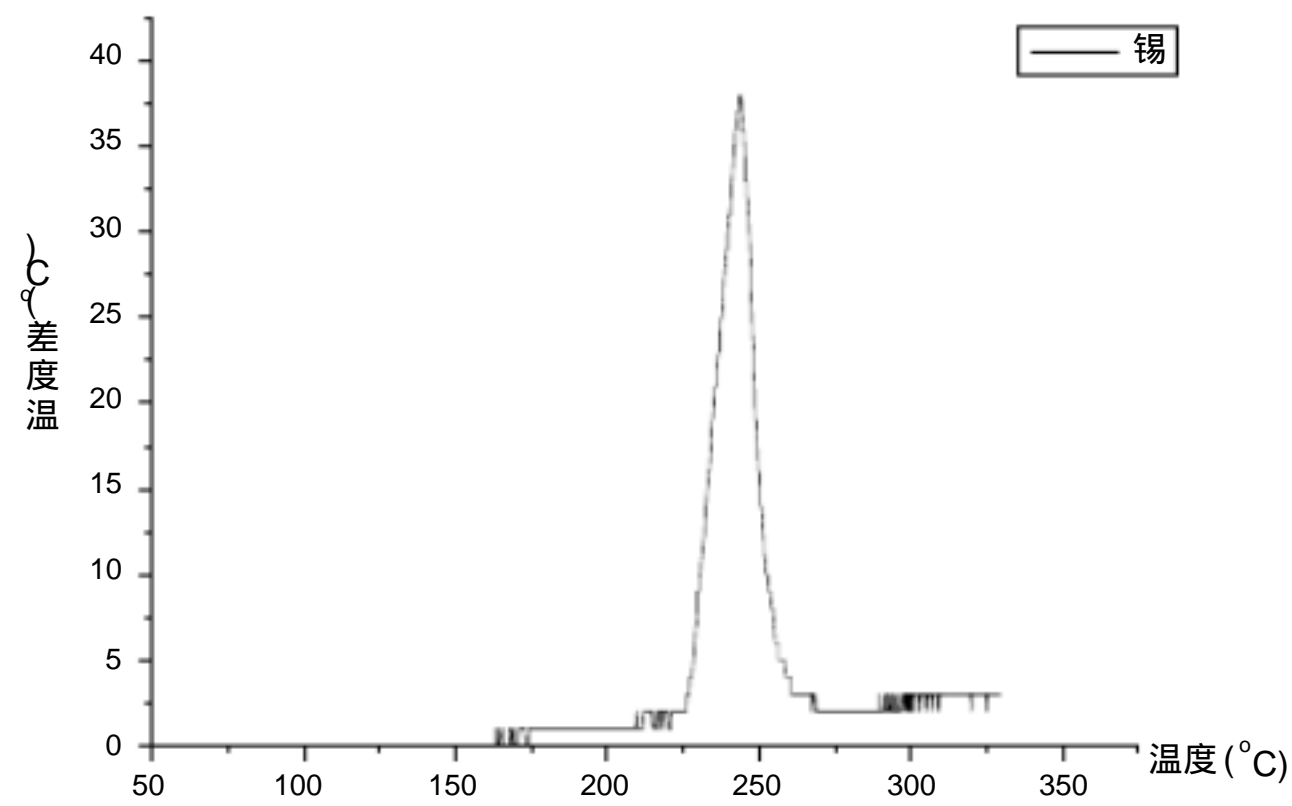


图 3

按第 2 节差热分析的基本原理所述， 求出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近似作为热力学平衡温度。为此，分别对基线和峰前缘进行线性拟合，如图 4 所示，求出两条直线交点的横坐标为 225.4 。查表可知锡的熔点为 231.9 ，因此可以断定锡在实验中发生了固液相变。

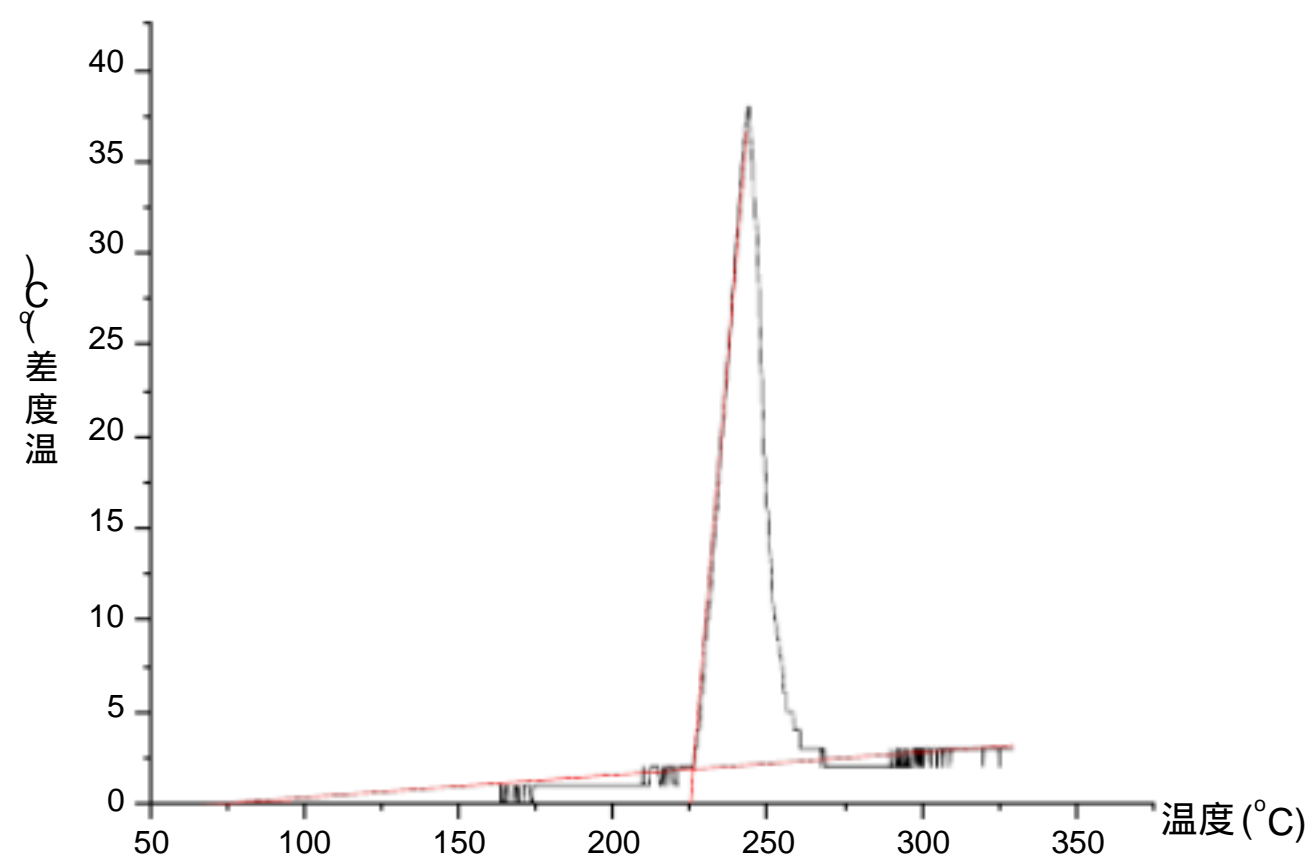


图 4

进而计算峰面积值：

$$A=531.5$$

式中面积的单位为 $(\text{ })^2$ 。如果知道系统的 K 值以及样品的质量，就可根据斯贝尔公式计算热效应和焓变。

(2) 五水硫酸铜的差热曲线如图 5 所示。

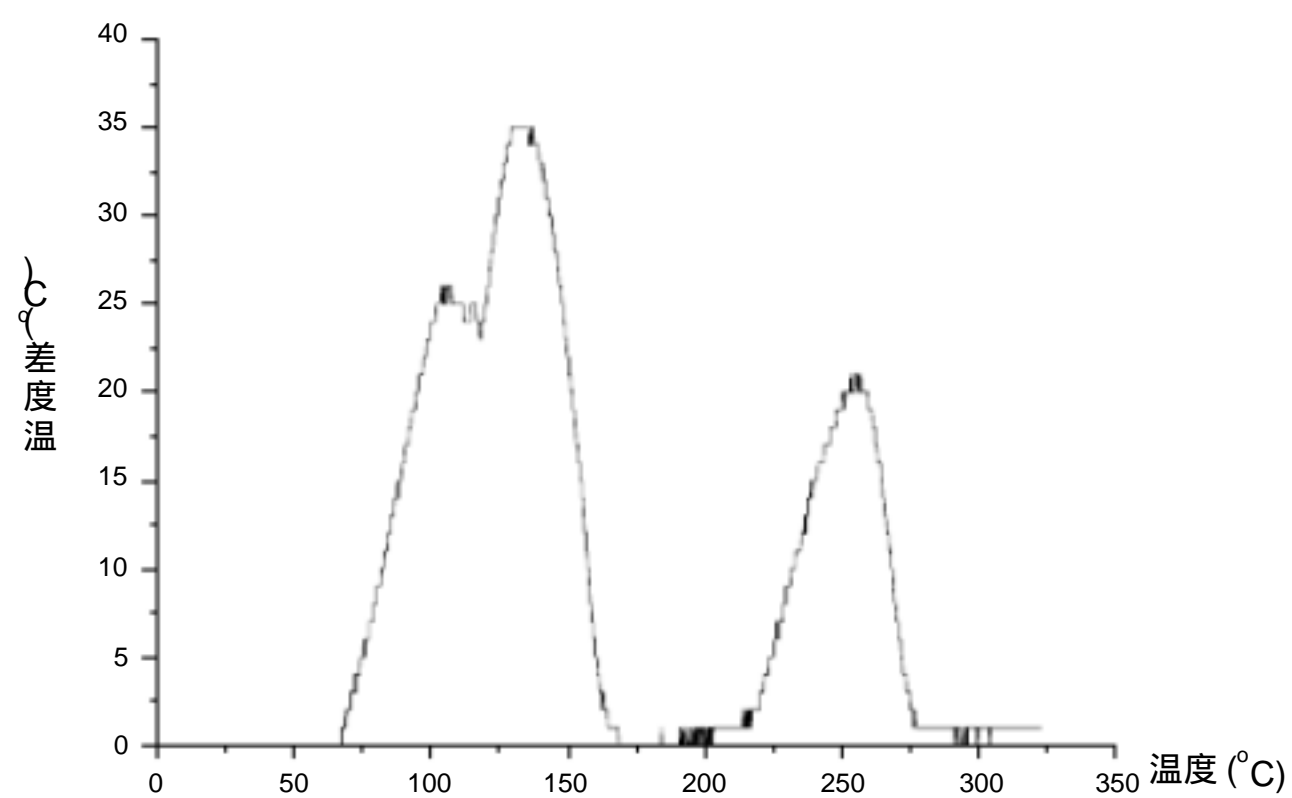


图 5

按第 2 节差热分析的基本原理所述， 求出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近似作为热力学平衡温度。为此，分别对基线和峰前缘进行线性拟合，如图 6 所示，求出直线交点的横坐标分别为 72.3 、 99.2 、 216.6 。根据有关文献 [3]，五水硫酸铜加热至 102 先失去 2 个水分子，到 113 又失去 2 个水分子，加热到 258 再失去一个水分子。考虑到部分样品在实验前已经脱水以及其他导致峰值改变的因素（在实验讨论部分详述），可以近似认为五水硫酸铜在交点处发生脱水。

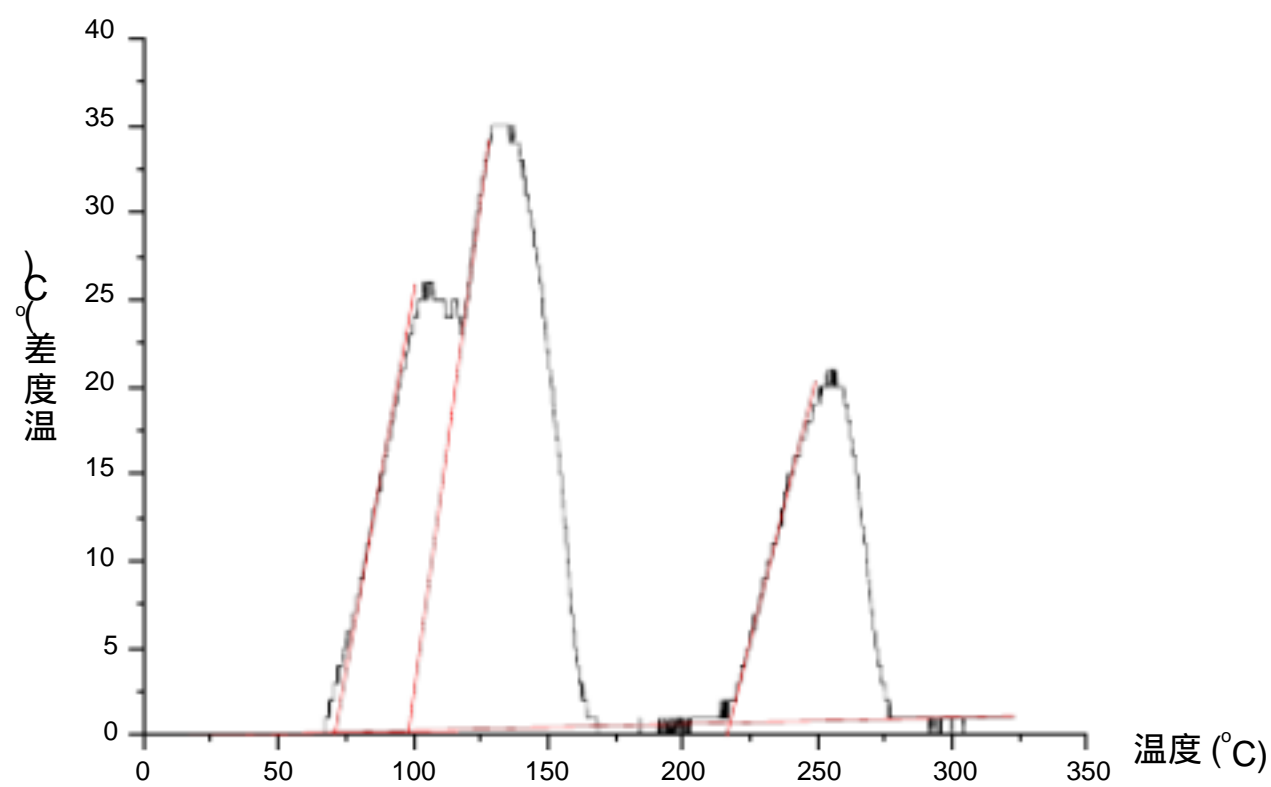


图 6

进而计算三个峰的面积。由于第一、第二个峰部分重叠，首先拟合出重叠部分的曲线，如图 7。

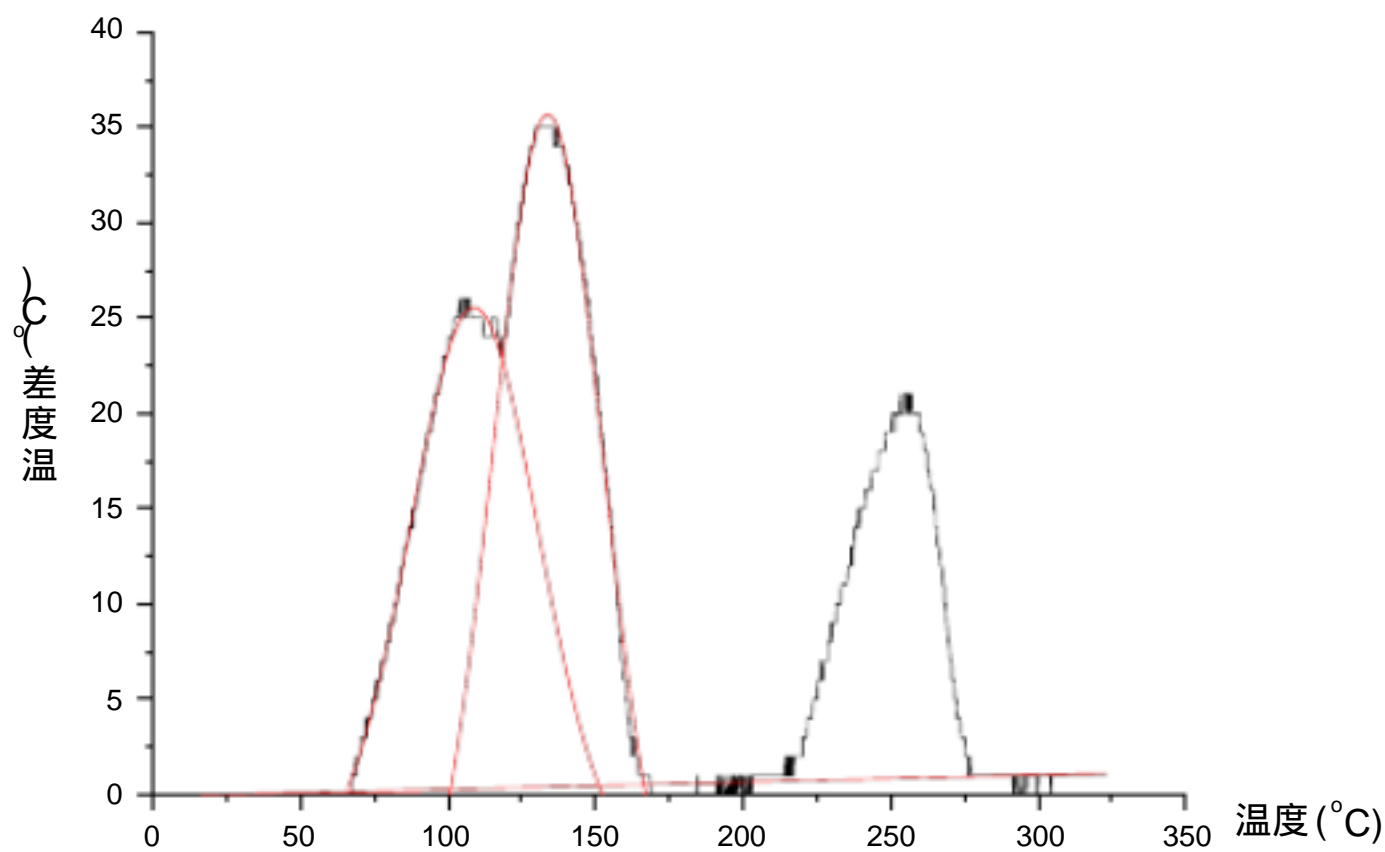


图 7

用上面分析锡的方法计算峰面积值：

$$A_1=1188.3$$

$$A_2=1323.5$$

$$A_3=702.6$$

式中面积的单位为 $(\text{ })^2$ 。如果知道系统的 K 值以及样品的质量，就可根据斯贝尔公式计算热效应和焓变。

4. 实验讨论

(1) 差热峰的方向与样品吸放热的关系：

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（即 $T_S - T_R = T$ 还是 $T_R - T_S = T$ ）；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 $T < 0$ ，峰向上，吸热时 $T > 0$ ，峰向下；而以试样为基准则是吸热时 $T < 0$ ，峰向上，放热时 $T > 0$ ，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。

(2) 克服基线漂移，可以采取哪些措施：

首先，只有当参比物和试样的热性质、质量、密度等完全相同时才能在试样无任何类型能量变化的相应温区内保持 $DT = 0$ ，使基线不发生漂移。参比物的导热系数受比热容、密度、温度和装填方式等多种因素的影响，这些因素的变化均能引起差热曲线基线的偏移。即使同一试样用不同参比物实验，引起的基线偏移也不一样。为减小试样和参比物在热性质上的明显差异造成的基线漂移，可用试样和参比物均匀混合（即稀释试样）后使用的方法来减小。用厚约 0.5mm 的参比物覆盖试样，也可以减小试样和参比物与环境热交换上的差别，从而提高测量结果的可靠性。

其次，较慢的升温速率，使体系接近平衡条件，基线漂移小。

另外，试样量小，差热曲线出峰明显、分辨率高，基线漂移也小。

(3) 影响峰高度和峰面积的因素：

试样的导热系数增加，峰高下降。由于试样装填后的导热能力是由颗粒试样和装填空隙中的气体共同决定的，因此，随着试样容重的改变，装填密度的变化，试样的导热系数也将发生改变。如果粒度改变引起装填空隙减小，而装填空隙中充满的是导热能力较差的空气时，试样的导热能力将随 λ 变大而增大。从而 DT_{\max} 峰高下降，峰面积也下降。这种情况常常在

粒度增大时发生，而粒度变小产生的是相反的效应。试样装填密度的大小还会影响试样内部的温度梯度。通常，装填密度增加后，会因试样导热能力的增大而使试样内部的温度梯度变小。这时，试样发生变化的温度范围将变窄，并使峰温 T_p 向低温移动，而 DT_{max} ， DT_{min} 有可能增加。

对于有气体参加或有气体产物的反应，因粒度改变而使气体的扩散阻力增大时，这不仅阻碍反应进行，而且还会加大气体产物在试样周围的局部分压，导致分解压加大而使分解困难。这时，易使峰高下降、峰宽加大。

惰性稀释剂是为了实现某些目的而掺入试样，覆盖或填于试样底部的物质。当稀释剂的比热容大于试样时，稀释剂的加入还利于试样的比热容保持相对恒定，但使峰高降低。一旦稀释剂使试样的导热系数增加，峰高一般也要下降。

在线性升温时，较快的升温速率通常导致 T_p 向高温移动和峰面积增加， DT_{max} （ DT_{min} ）一般也是增加的。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地加，从而使始变速率 dH/dt 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。

结论

上文简述了差热分析的基本原理和方法，并以锡样品和五水硫酸铜样品为例介绍了差热曲线的分析方法。但由于实验测量分析仪器比较简单，无法得出精确的定量结果，本实验的结果只有定性的参考意义。

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 .2008.4
- [2] 鲁彬等 . 五水硫酸铜脱水机理的热力学求算 . 河北师范大学学报 .2001.25(2)