

差热分析

——近代物理实验

一．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。

二．实验原理

1、差热分析基本原理

物质在加热或冷却过程中，当达到特定温度时，会产生物理或化学变化，同时产生吸热和放热的现象，反映了物质系统的焓发生了变化。在升温或降温时发生的相变过程，是一种物理变化，一般来说由固相转变为液相或气相的过程是吸热过程，而其相反的相变过程则为放热过程。在各种化学变化中，失水、还原、分解等反应一般为吸热过程，而水化、氧化和化合等反应则为放热过程。差热分析利用这一特点，通过对温差和相应的特征温度进行分析，可以鉴别物质或研究有关的转化温度、热效应等物理化学性质，由差热图谱的特征还可以用以鉴别样品的种类，计算某些反应的活化能和反应级数等。

在差热分析中，为反映微小的温差变化，用的是温差热电偶。在作差热鉴定时，是将与参比物等量、等粒级的粉末状样品，分放在两个坩埚内，坩埚的底部各与温差热电偶的两个焊接点接触，与两坩埚的等距离等高处，装有测量加热炉温度的测温热电偶，它们的各自两端都分别接入记录仪的回路中在等速升温过程中，温度和时间是线性关系，即升温的速度变化比较稳定，便于准确地确定样品反应变化时的温度。样品在某一升温区没有任何变化，即也不吸热、也不放热，在温差热电

偶的两个焊接点上不产生温差，在差热记录图谱上是一条直线，已叫基线。如果在某一温度区间样品产生热效应，在温差热电偶的两个焊接点上就产生了温差，从而在温差热电偶两端就产生热电势差，经过信号放大进入记录仪中推动记录装置偏离基线而移动，反应完了又回到基线。吸热和放热效应所产生的热电势的方向是相反的，所以反映在差热曲线图谱上分别在基线的两侧，这个热电势的大小，除了正比于样品的数量外，还与物质本身的性质有关。

将在实验温区内呈热稳定的已知物质与试样一起放入一个加热系统中，并以线性程序温度对它们加热。如以 Al_2O_3 为参比物，它在整个试验温度内不发生任何物理化学变化，因而不产生任何热效应。将参比物和试样分别放在坩埚中然后放入电炉中加热升温。在升温过程中试样如没有热效应，则试样与参比物之间的温度差 ΔT 为零；而试样在某温度下有放热（吸热）效应时，试样温度上升速度加快（减慢），就产生温度差 ΔT ，把 ΔT 转变成电信号放大后记录下来，可得差热曲线图。

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，试样的参比物的温度及它们之间的温度差随时间的变化如图 2.1 所示。图中参比物的温度始终和程序温度已知，试样温度则随吸热和放热过程的发生而偏离程序温度。当 ΔT 为零时，图中参比物与试样温度一直，两温度线重合， ΔT 曲线则为一条水平基线。

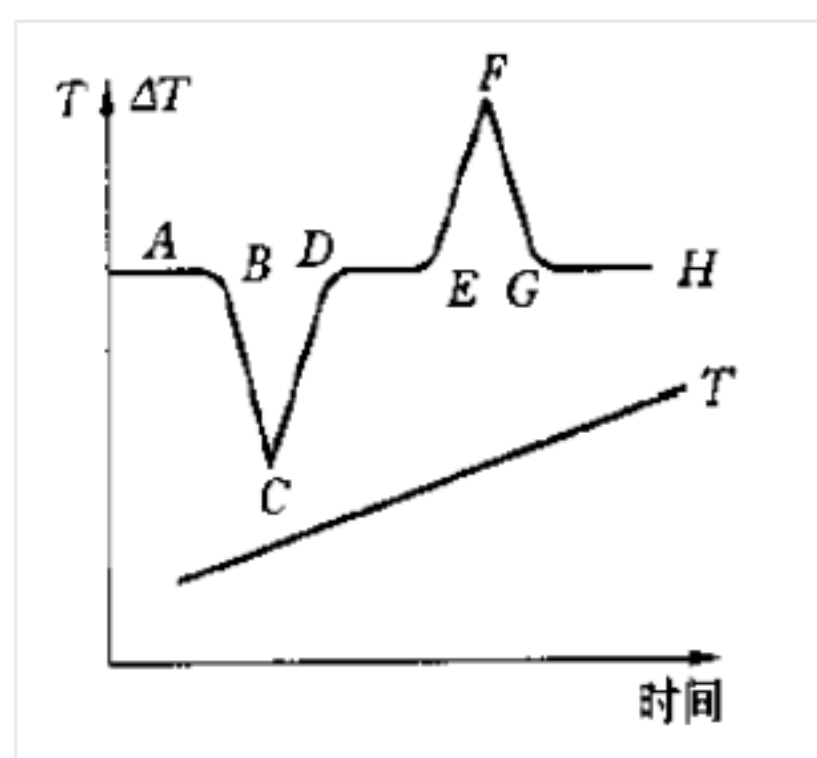


图 2.1 典型的差热图

差热图谱中峰的数目表示在测定温度范围内，待测样品发生变化的次数；峰的位置表示发生转

化的温度范围； 峰的方向指示过程是吸热还是放热； 峰的面积反映热效应大小 （在相同测定条件下）。

峰高、峰宽及对称性除与测定条件有关外，往往还与样品变化过程的动力学因素有关。这样从差热

图谱中峰的方向和面积可测得变化过程的热效应。

差热峰的面积与过程的热效应成正比，即

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

式中 m 为样品质量； b, d 分别为峰的起始、终止时刻； ΔT 为时间 τ 内样品与参比物的温差；

$\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$ 代表峰面积； K 为常数。

三．实验仪器

试剂： $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ，标准物 Sn，参比物 Al_2O_3

仪器：差热分析仪一台；计算机一台

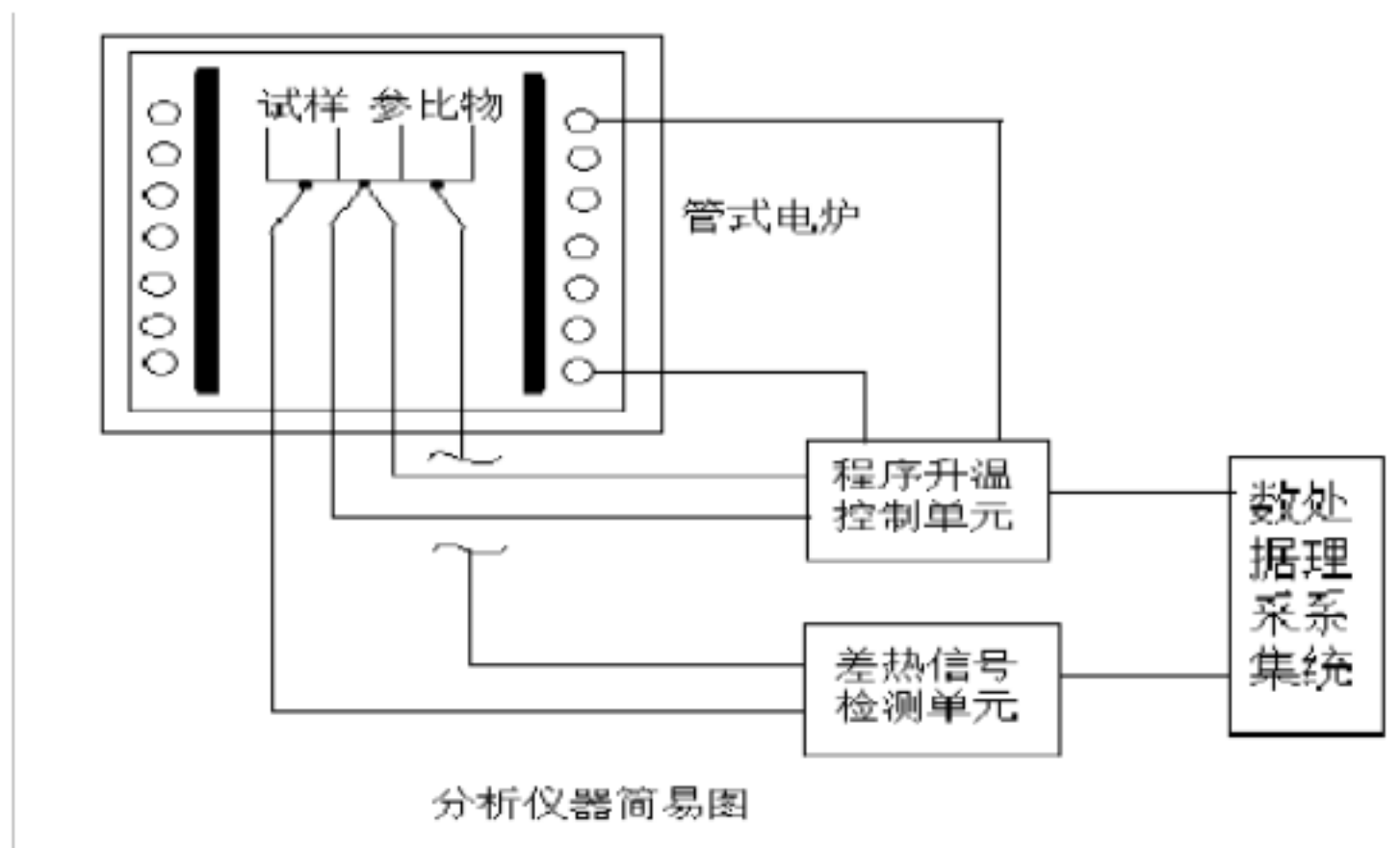


图 3.1 差热分析仪器示意图

四．实验内容

- 1．将待测样品放入一只坩埚中，在另一只坩埚中放入重量基本相等的参比物 Al_2O_3 。然后将其分别放在样品托的两个托盘上，盖好保温盖。
- 2．启动热分析软件，依次设定所需参数。升温速率设置为 $15^\circ\text{C} / \text{min}$ 开始升温。
- 3．记录升温曲线和差热曲线，直至温度升至发生要求的相变且基线变平后，停止记录。
- 4．打开炉盖，取出坩埚，待炉温降至 50°C 以下时，换上另一样品 Sn，按上述步骤操作。
- 5．处理得到的实验数据。

五．数据处理

1．CuSO₄·5H₂O 样品差热分析

(1) 根据 CuSO₄·5H₂O 样品的实验数据得到如下图像：

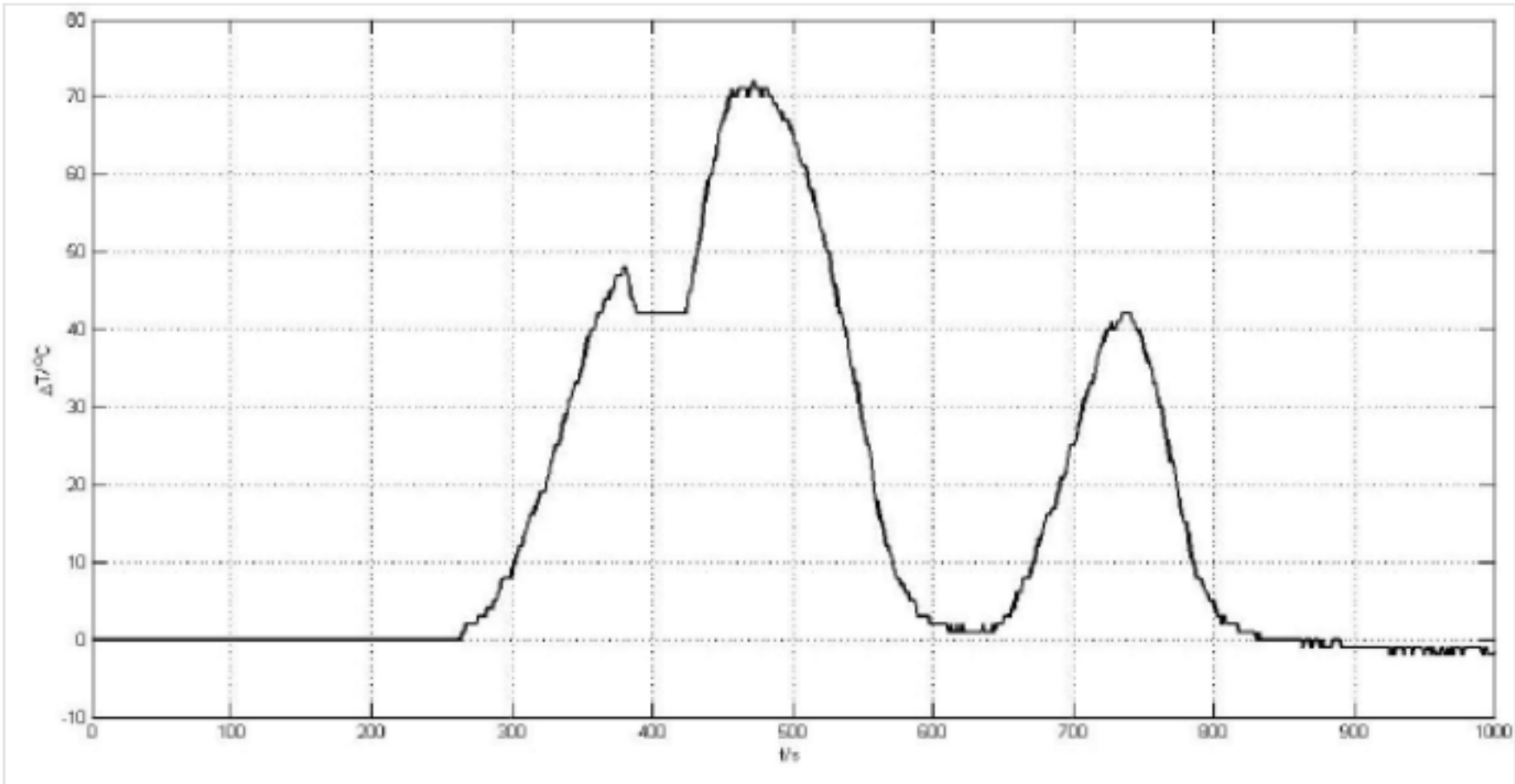


图 5.1.1 CuSO₄·5H₂O 样品的差热曲线

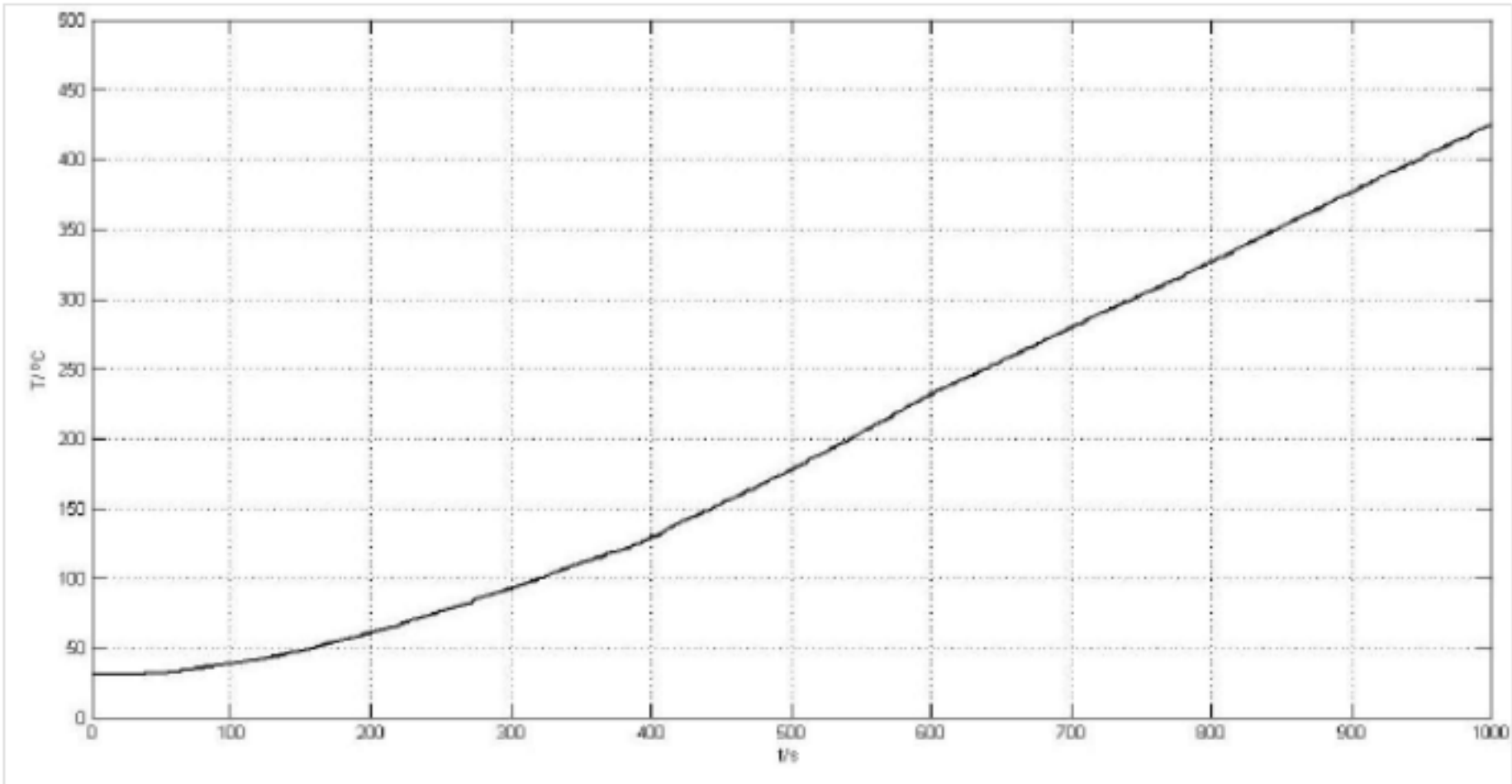


图 5.1.2 CuSO₄·5H₂O 样品温度随时间变化图像

图中 t / s 表示加热时间， T / °C 表示样品温度， ΔT / °C 表示样品与参照物的温度差

(2) 切线的零点与热力学平衡温度

热力学平衡温度可以近似看做是各个峰前缘斜率最大处的切线与基线的交点所对应的温度，在该实验结果下基线可以看做是直线 $\Delta T = 0$ 。三个峰前斜率最大处切线的拟合结果为：

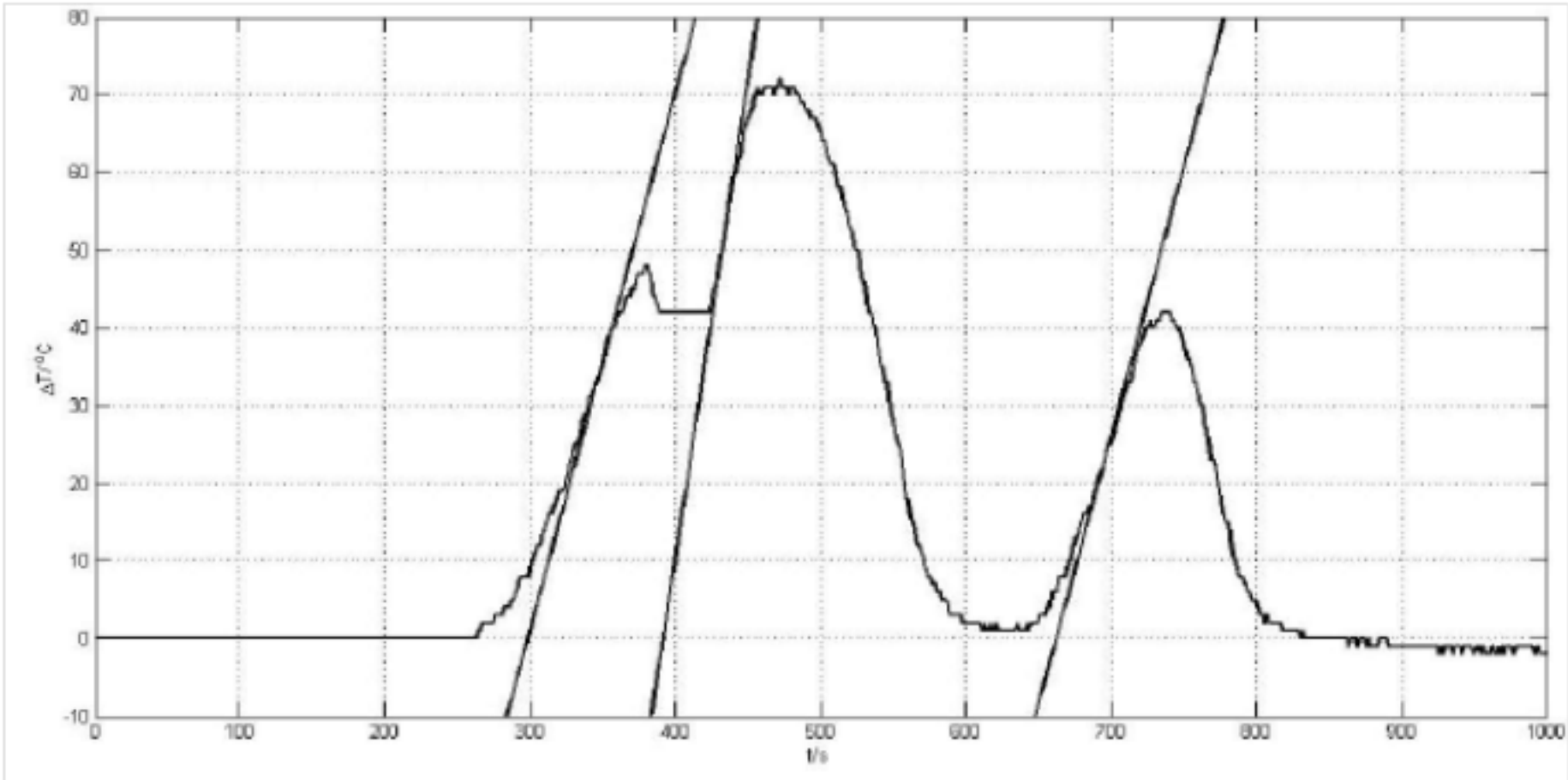


图 5.1.3 CuSO₄ · 5H₂O 差热曲线斜率最大处切线拟合结果

三条切线的方程分别为

$$\begin{aligned}\Delta T_1 &= 0.6909 \, t_1 - 206.18 \\ \Delta T_2 &= 1.2286 \, t_2 - 481.33 \\ \Delta T_3 &= 0.6905 \, t_3 - 457.48\end{aligned}$$

其中 ΔT 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ ， t 的单位为 s ，三条切线与基线 $\Delta T = 0$ 的交点，即切线的零点分别为

$$t_{01} = 298\text{s} \, , \, t_{02} = 392\text{s} \, , \, t_{03} = 662\text{s}$$

从图 5.1.2 中可以得到对应的样品温度为

$$T_{01} = 92^{\circ}\text{C} \, , \, T_{02} = 124^{\circ}\text{C} \, , \, T_{03} = 261^{\circ}\text{C}$$

根据实验事实，五水硫酸铜加热至 102°C 先失去 2 个水分子，到 113°C 又失去 2 个水分子，加热到 258°C 再失去一个水分子，上述计算温度与该实验温度的相对偏差分别为

$$\varepsilon_1 = 9.80\% \, , \, \varepsilon_2 = 9.73\% \, , \, \varepsilon_3 = 1.16\%$$

故可以近似认为五水硫酸铜在这些温度（即热力学平衡温度）发生脱水。

(3) 差热曲线峰的面积与样品的热学性质

计算三个峰与横轴包围的面积 S (单位为 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$) 需要求积分 $\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$, 其中 t_1, t_2 为差热峰区域的起止点横坐标, 由于测量的数据点足够多, 可以把积分近似到求和, 即

$$S = \sum_{i=n_1}^{n_2} (t_{i+1} - t_i) \cdot \Delta T_i = \sum_{i=n_1}^{n_2} \Delta T_i$$

其中利用了时间间隔 $t_{i+1} - t_i = 1$, n_1, n_2 为差热峰区域起止点的下标。

虽然第一与第二峰相互重叠, 但是每个峰都具有良好的左右对称性, 所以我们算出半峰面积再乘以 2 , 作为第一第二峰的面积。

带入实验数据可得三个峰的面积分别为

$$S_1 = 4594^{\circ}\text{C} \cdot \text{s} , S_2 = 9794^{\circ}\text{C} \cdot \text{s} , S_3 = 3529^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$$

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。

曲线下面积随时间变化情况如下

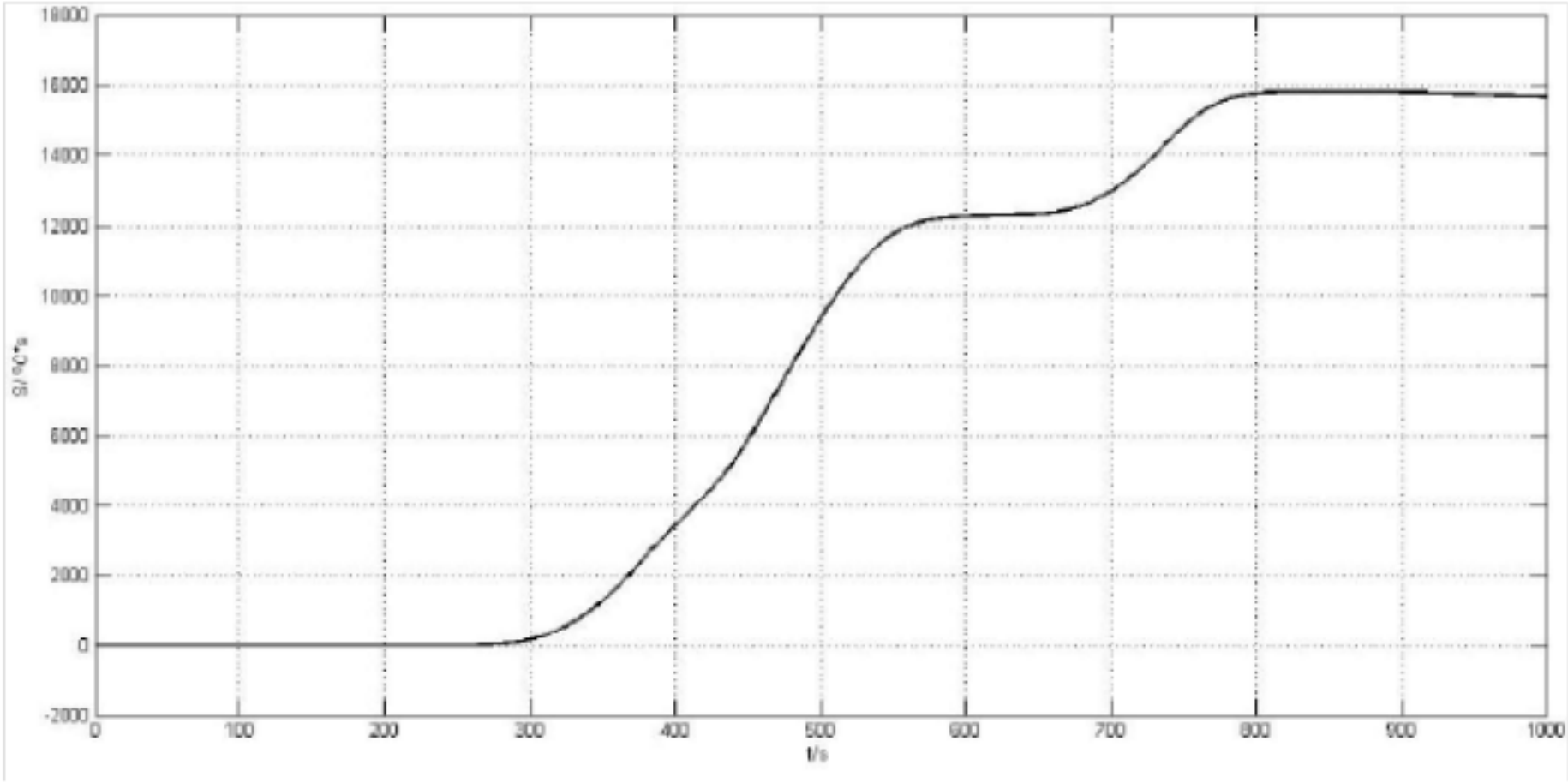


图 5.1.4 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 差热曲线下面积与时间的关系图像

三个峰处的面积即图中斜率最大的三个点处对应纵坐标值。

2 . Sn样品差热分析

(1) 根据 Sn样品的实验数据得到如下图像：

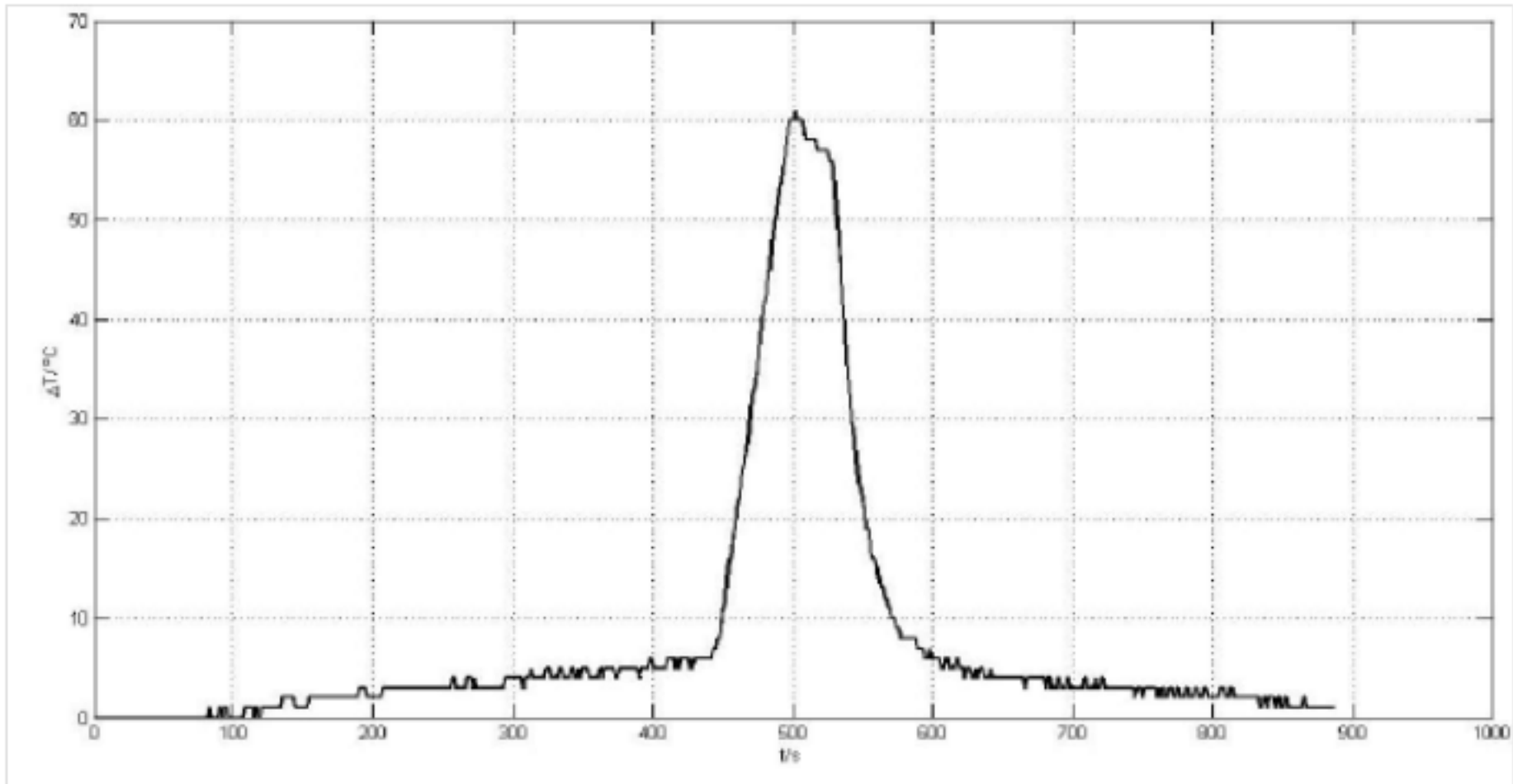


图 5.2.1 Sn样品的差热曲线

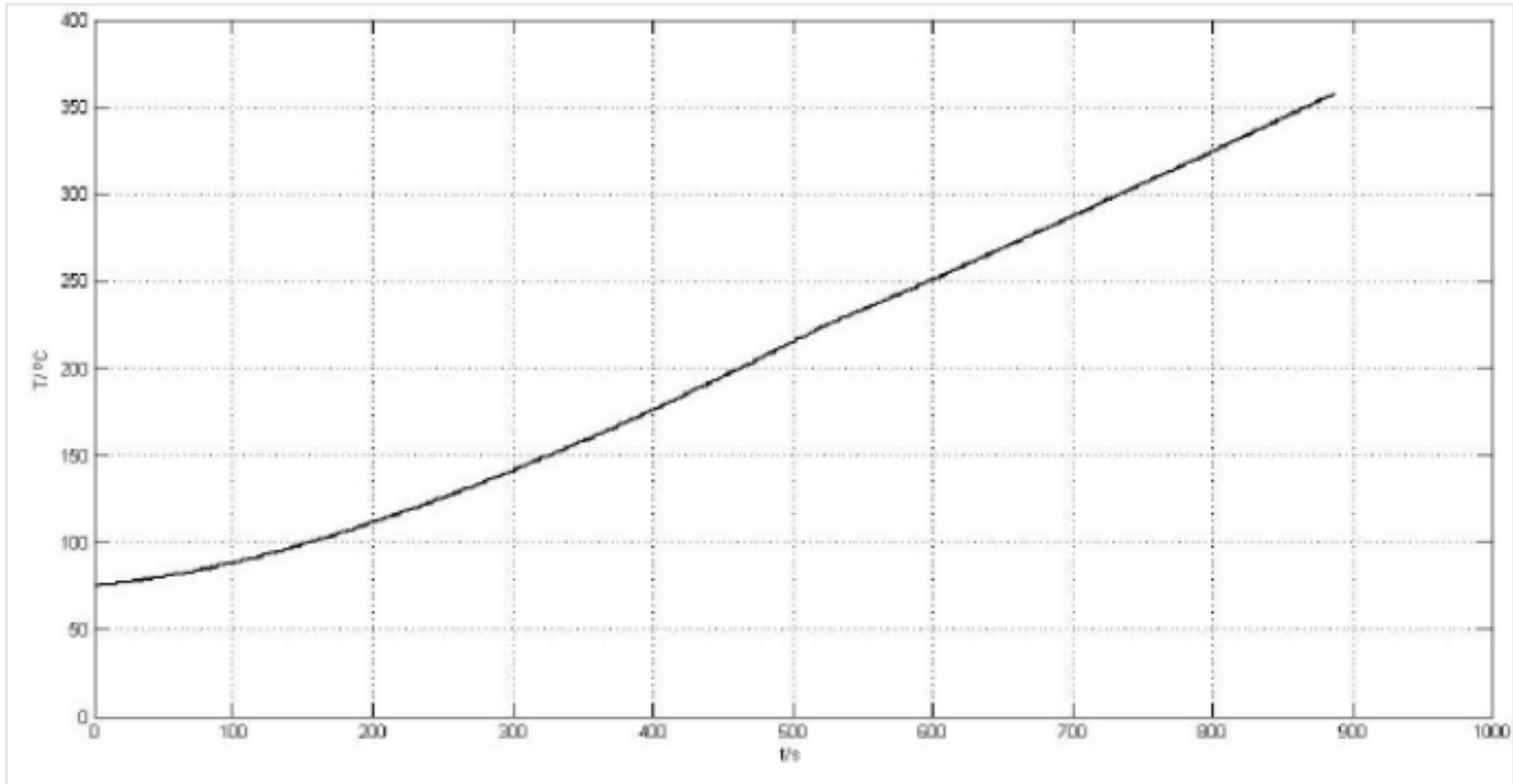


图 5.2.2 Sn 样品温度随时间变化图像

图中 t / s 表示加热时间， $T / ^\circ\text{C}$ 表示样品温度， $\Delta T / ^\circ\text{C}$ 表示样品与参照物的温度差

(2) 切线的零点与热力学平衡温度

热力学平衡温度可以近似看做是峰前缘斜率最大处的切线与基线的交点对应的温度，在该实验结果下基线可以近似看做直线 $\Delta T = 4$ 。峰前斜率最大处切线的拟合结果为：

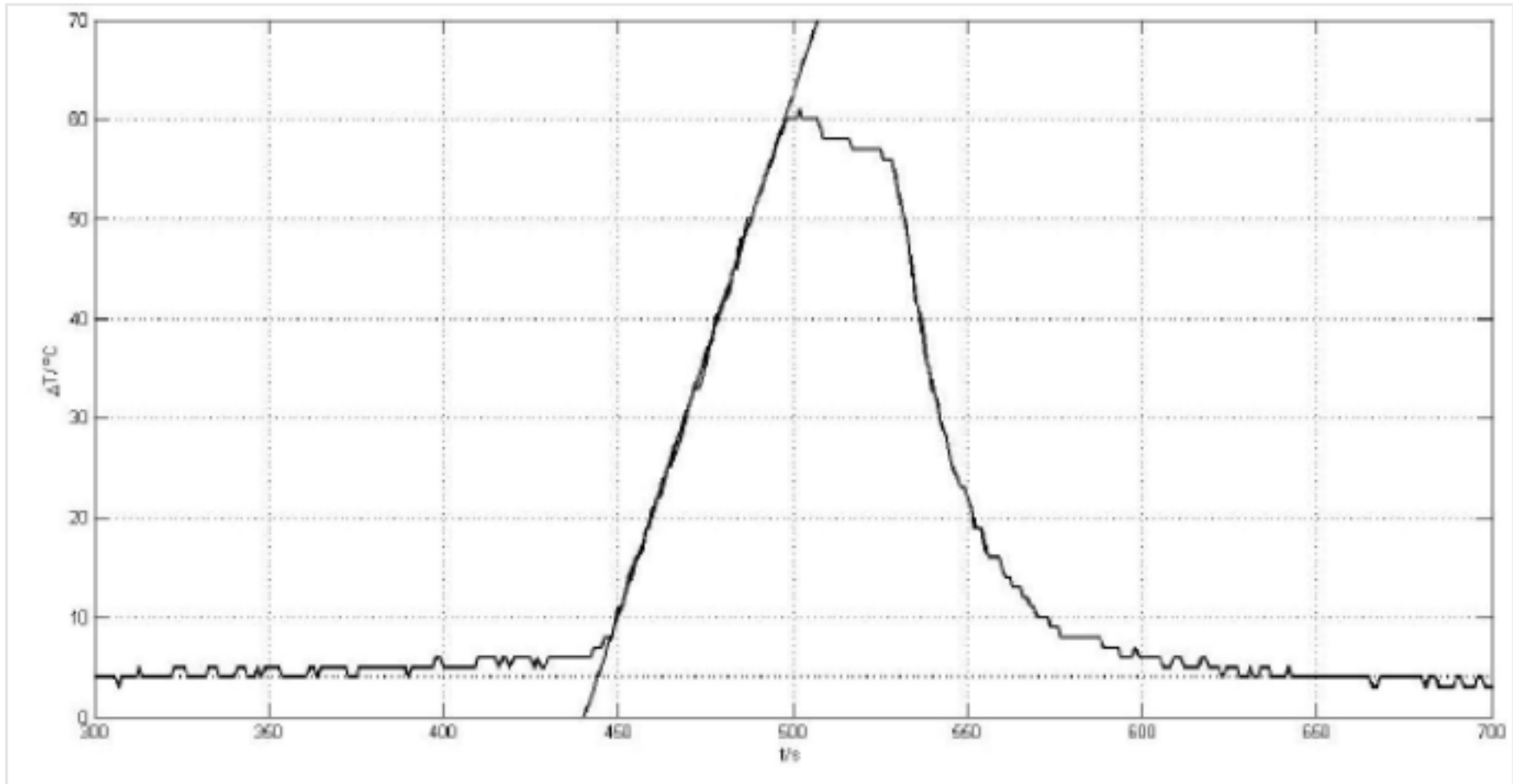


图 5.2.3 Sn 差热曲线斜率最大处切线拟合结果

切线的方程为

$$\Delta T = 1.0476 \cdot t - 416.27$$

其中 ΔT 的单位为 $^{\circ}\text{C}$ ， t 的单位为 s ，切线与基线 $\Delta T = 4$ （图中的虚线）的交点，即切线的零点为 $t_0 = 445\text{s}$ ，从图 5.2.2 中可以得到对应的样品温度为 $T_0 = 193^{\circ}\text{C}$

根据实验事实可知锡的熔点为 231.9°C ，因此可以断定锡在实验中发生了固液相变。

(3) 差热曲线峰的面积与样品的热学性质

计算峰与横轴包围的面积 S (单位为 $^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$) 需要求积分 $\int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt$, 其中 t_1, t_2 为差热峰区域的起止点横坐标 , 由于测量的数据点足够多 , 可以把积分近似到求和 , 即

$$S = \sum_{i=n_1}^{n_2} (t_{i+1} - t_i) \cdot \Delta T_i = \sum_{i=n_1}^{n_2} \Delta T_i$$

其中利用了时间间隔 $t_{i+1} - t_i = 1$, n_1, n_2 为差热峰区域起止点的下标。

带入实验数据可得差热峰面积为

$$S = 5322^{\circ}\text{C} \cdot \text{s}$$

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。

曲线下面积与时间的关系如下

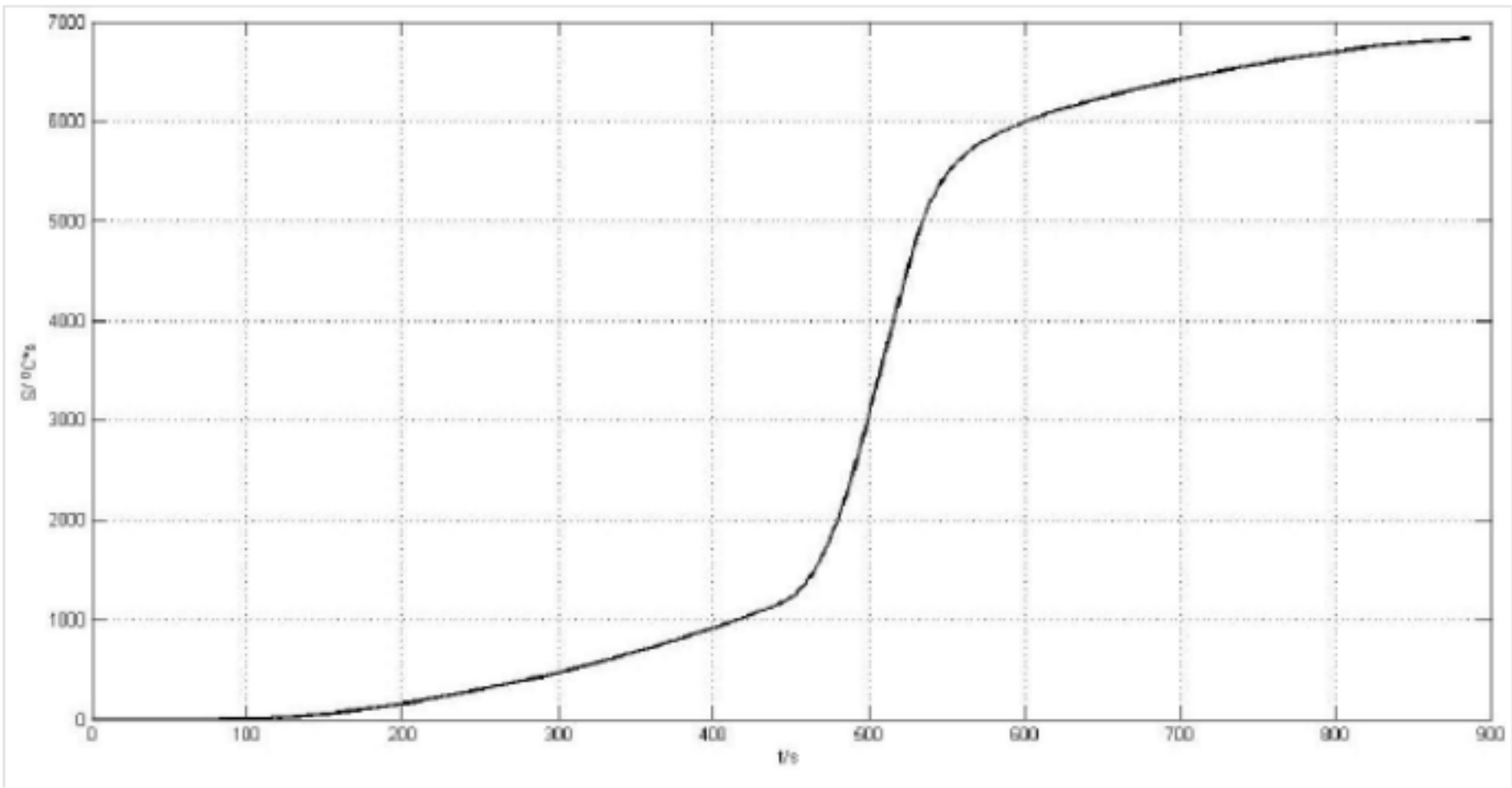


图 5.2.4 Sn 差热曲线下面积与时间的关系图像

六．误差分析

该实验通过测量样品和参照物的温差随时间的变化，来研究样品的热学性质。实验的误差主要来源于以下几个方面。

（1）参比物和样品的热性质、质量、密度等并不完全相同导致基线发生漂移。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。因此，即使装填时对样品进行小心振动使样品尽量装填紧密，还是不能避免误差的产生。

（2）试样的用量偏大会导致相邻的两个峰发生重叠，在进行近似处理时不可避免的会带来系统误差，因此实验时可减少试样用量，是差热曲线更准确更便于分析处理。

（3）升温速率的影响。升温过快会导致峰变尖锐，图像各点的离散程度变大，不利于数据的处理，且升温过快会使实验受环境温度的影响变大，容易导致加热器内温度的不均匀。

（4）在拟合过程中，如果把峰值附近的数据点分别拟合，并且对得到的函数进行积分，很容易能得到峰下包围的面积，但是由于第一与第二个峰相互重叠，但是这样算下来的误差比较大，所以采用计算半峰面积再乘以 2 的方法。这种办法要求差热峰有良好的左右对称性，但从实验数据上来看，差热峰的对称性并不是很好，所以这样处理还是有一定的误差。

（5）热力学平衡温度来源于峰前斜率最大处切线与基线的交点，故基线的选择对结果有一定的影响。

七．思考题

1．差热分析为什么要用参考物？对它有什么要求？

答：实验中需要参照物作为一个基准。参考物在试验温度范围内不发生任何物理化学变化， $\Delta T = 0$ ，以此作为样品吸放热的基准。

2．本实验中为什么参考物都置于样品支持器中？

答：是为了保证参考物和样品的外部环境和条件相同，以使测得的曲线更准确。

3．如何辩明反应是吸热还是放热？为什么加热过程中，即使样品没有发生变化，差热曲线仍然会出现较大的漂移？

答：当 $\Delta T = 0$ 时，是一条水平线；当样品放热，出现峰曲线；当吸热时，则出现方向相反的峰曲线。

因为差热分析是一种动态技术，同时又是涉及到热量传递的测量，故影响因素较多。而样品粒度大小、导热系数、热容、样品量与装填的紧密度都是影响差热曲线的主要因素，所以即使样品没有发生变化，这些因素也有可能导致曲线变化。

4．反应前后差热曲线的基线往往不在一条水平线上，为什么？

答：因为在实际测量中，样品与参比物的比热容、导热系数、粒度、装填情况等不可能完全相同，因此差热曲线的基线往往不与时间轴平行。

5．为使本实验重复性好，应注意哪些问题？

答：用外推法确定特征温度：峰的起始温度通常是指外推起始温度，即以基线延长线与峰的前沿最大斜率点切线的交点对应的温度。