

# 差热分析在物化实验中的应用

陈良坦, 董振荣, 黄泰山

(厦门大学 化学系, 福建 厦门 361005)

**摘要:** 介绍两个以差热分析为实验手段的物化实验, 并讨论它的优点。

**关键词:** 物理化学; 差热分析法; 金属相图; 活化能

**中图分类号:** O 64      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-7167(2001)02-0096-03

## Application of Differential Thermal Analysis in Physical Chemistry Experiments

CHEN Liang-tan, DONG Zhen-rong, HUANG Tai-shan

(Dept. of Chemistry, Xiamen Univ., Xiamen 361005, China)

**Abstract:** This article introduced two physical chemistry experiments completed by DTA and discussed the advantages over the normal experimental method.

**Key words:** physical chemistry; differential thermal analysis; metal phase diagrams; activation energy

作为一种便捷的实验手段, 热分析技术已在材料科学、生命科学、物理和化学科学等研究领域得到了广泛的应用。其中, 差热分析技术更是以适用温度范围广, 仪器耐用, 价格适中等特点被许多基础物理化学实验室用于热力学和动力学方面的实验。本文介绍两个以差热分析为实验手段的物化实验。

### 1 二组分金属相图

与常用于绘制金属相图的冷却曲线法相比, 差热分析法具有如下特点: (1) 所用样品量少, 在节约样品和能源的同时, 减少了环境污染; (2) 适用于相变潜热较小或相变过程缓慢的系统; (3) 受环境影响小, 相转变温度明显, 重现性好; (4) 采用加热曲线而不是冷却曲线确定相转变温度, 节省了实验时间; (5) 可用于确定最低共熔物的组成; (6) 可从差热基线的斜率变化确定固相转变的温度。本实验采用 PCR-1 差热分析仪绘制 Pb-Sn 固态部分互溶系统相图。

#### 1.1 原理

二组分固-液系统的溶解度与温度的关系可用它们的相图来描述。在适当的条件下, 采用差热分析法可以提供构成这种相图的数据。对于合金系统, 为避免发

生过冷现象, 所测定的差热曲线一般为加热曲线。图 1 (a) 是一条典型的差热曲线, 它形象地表示了图 1 (b) 中组成为 x 的合金从 a 点到 e 点的状态变化。在适当的升温速率下, 当系统由 a 点到达 b 点时系统发生了固相转变, 因此在差热曲线上只出现了由于热容变化而引起的斜率变化。随着温度的继续升高, 系统状态由 b 点变化到 c 点, 这时固相开始熔化, 差热曲线出现吸热峰, c 点温度表示第一滴液滴出现时系统的温度。当系统温度继续升高, 固相量由于不断熔化而减少, 液相量则不断增加, 因此差热曲线沿 cd 连线连续变化, 当系统到达 d 点时, 基本以液相为主, 固相量已微乎其微。此时, 当温度再升高一微小量, 固相即刻消失, 系统进入单相区, 而相应的差热曲线则出现突变, 即沿 d 点快速回到基线附近, 因此, d 点温度可认为是最后一粒固相消失的温度。

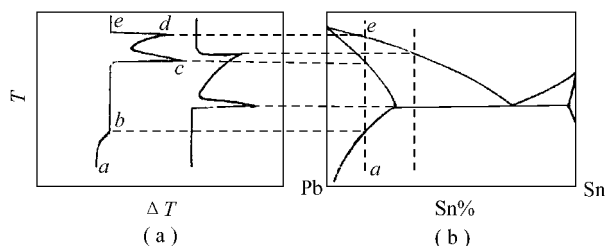


图 1 差热分析与相图

(a) 差热曲线 (b) 相图

综上所述, 在合金相图溶解度曲线上的任意一点

所对应的温度均可由对应组成的差热曲线上得到。若配制一组已知组成的合金, 分别在同样的升温速率下测定各自的差热曲线, 从这些差热曲线上可得到有关的相转变温度, 最后绘制出完整相图。此外, 在相同重量、不同组成的各合金系统的差热图上, 其最低共熔物所对应的吸热峰高度是不同的, 因此, 若以各自的峰高对组成作图, 则可确定最低共熔物的重量百分组成, 见图 2。

## 1.2 仪器与实验条件

- (1) PCR-1 差热分析仪(北京光学仪器厂);
- (2) 内装有不同组成, 重量均为 150mg 的样品的密封铝坩埚 10 个, 装有  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  的密封铝坩埚 1 个;
- (3) 差热量程  $\pm 50\mu\text{V}$ , 记录仪走纸速度 6cm/h,

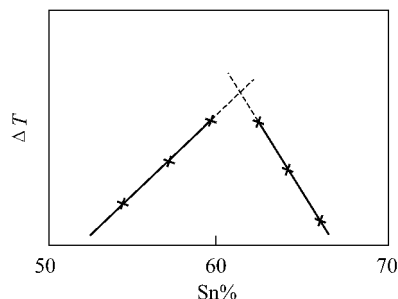


图 2 最低共熔组成的确定

升温速率: 100 ℃ 之前用 10 ℃/min, 100 ℃ 之后采用 5 ℃/min。

## 1.3 结果与讨论

(1) 实验结果见表 1。

表 1 实验结果

Sn%	0	10	20	40	50	60	75	85	90	100
$T/\text{K}$	600.5	575.2	554.2	509.2	483.2		473.2	485.2	491.2	505.1
		555.5	457.2	457.2	456.8	457.0	457.0	457.2	457.2	
		423.2								

### (2) 讨论

采用差热分析方法绘制相图, 在使学生会绘制相图的基本方法的同时, 也使学生掌握了差热分析及差热仪的使用方法, 这对于扩展学生的知识面是很有好处的;

由于采用加热差热曲线确定相变点温度, 因此实验时间缩短了, 这就是说, 在同样的时间内, 所做的实验点数增加了;

由于相变点温度与升温速率有关, 因此所有实验应控制在同样的升温速率下进行;

本实验也可采用计算机处理, 但考虑到这是基础实验, 最好还是让学生亲自独立完成从查找相变温度到绘制相图的过程, 以培养学生处理数据的能力。

## 2 固相分解级数和活化能的测定

固相反应级数和活化能的测定是复相反应动力学研究的一个重要内容, 它对于材料的热稳定性, 煤的燃烧机理, 石油高温裂解等方面的研究是必不可少的。但由于复相反应机理的复杂性, 目前能用于这方面研究的方法和实验手段并不多, 下面仅介绍一种常用的方法——差热分析法(DTA), 并结合多年来的教学实践, 提出了一个无须作图就能适用于 A(固) + B(固) + C(气) 反应类型活化能计算的简单公式。

### 2.1 原理

DTA 法研究固相分解反应动力学的依据是: 当样品在恒定的升温速率下受热分解时, 反应进行的程度与反应的热效应成正比, 而反应热效应可用差热曲线的峰面积  $S$  表示。即

$$\text{反应变化率 } \alpha = K S \quad (1)$$

式中:  $\alpha$  为反应的变化率;  $K$  为比例常数, 其值与反应完成后 ( $\alpha=1$ ) 的峰面积  $S_0$  有关:

$$K = 1/S_0 \quad (2)$$

结合式(1)、(2)得:

$$\alpha = S/S_0 \quad (3)$$

令未反应部分差热曲线的峰面积为  $S$ , 则样品的未反应部分与  $S$  的关系为:

$$1 - \alpha = (S_0 - S)/S_0 = S/S_0 \quad (4)$$

对于上面所提及的固相热分解反应, 其反应速率表达式为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (5)$$

式(5)中  $E_a$  为分解反应的表现活化能,  $n$  为反应级数。

设升温速率为  $\beta = dT/dt$ , 将  $\beta$  代入式(5)可得:

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (6)$$

根据式(3)

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{S_0} \frac{dS}{dT} = \frac{1}{S_0} \left( d \frac{S}{dT} \right) = \Delta T/S_0 \quad (7)$$

式(7)中  $\Delta T$  为反应到  $T$  时刻差热峰的高度。将(7)式代入(6)式可得:

$$\Delta T = \frac{A S_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \quad (8)$$

从式(8)可见:

(1) 当  $n=0$ ,  $\Delta T = \frac{A S_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}}$ , 由于  $A, S_0, \beta$  均为常数,  $E_a$  亦可视为与  $T$  无关, 因此,  $\Delta T$  随  $T$  单调上升, 至反应完成后,  $\Delta T$  达最大值。

当  $n > 0$ ,  $\Delta T = \frac{AS_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n$ , 反应前,  $S_0 = 0$ ,  $\Delta T = 0$ , 反应完成后,  $\alpha = 1$ ,  $\Delta T = 0$ . 当  $0 < \alpha < 1$  时,  $\Delta T$  先随  $T$  升高而增加, 达某一极大值后,  $\Delta T$  随  $\alpha$  增大而减少. 因此, 当  $n > 0$ , 差热峰出现极大值.

从上分析可见, DTA 曲线的形状与反应级数  $n$  有关, 即 DTA 曲线的对称性随  $n$  增加而增加. Kissinger 根据反应级数与 DTA 曲线形状之间的关系, 定义了峰形的形状因子  $I$ :

$$I = a/b \tag{9}$$

其中,  $a, b$  值可由 DTA 曲线上求得,  $a$  在高温侧, 表示差热峰中反应终点温度与最大峰(即峰尖)温度之差, 而  $b$  在低温侧, 表示最大峰温度与反应始点温度之差. 反应级数  $n$  与  $a, b$  之间关系可用下式表示:

$$n = 1.26(a/b)^{1/2} \tag{10}$$

当  $n > 0$  时, 式(8)两边对  $T$  求导:

$$\frac{d(\Delta T)}{dT} = \frac{AS_0}{\beta} e^{-\frac{E_a}{RT}} (1 - \alpha)^n \left[ \frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right] = \Delta T \left[ \frac{E_a}{RT^2} - \frac{n}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dT} \right] \tag{11}$$

当  $T$  为最大峰温度  $T_m$  时,  $d(\Delta T)_m/dT = 0$ . 这时  $\Delta T_m = 0$ , 因此:

$$\frac{E_a}{RT_m^2} - \frac{n}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dT_m} = 0$$

$$E_a = \frac{nRT_m^2}{1 - \alpha} \frac{d\alpha}{dT_m} \tag{12}$$

根据式(7):  $\frac{d\alpha}{dT_m} = \frac{\Delta T_m}{S_0}$ , 将  $1 - \alpha = \frac{S}{S_0}$ ,  $n = 1.26(\frac{a}{b})^{1/2}$  及

$\frac{d\alpha}{dT_m}$  代入(12)式得:

$$E_a = \frac{RT_m^2 \times 1.26(a/b)^{1/2}}{S/S_0} \Delta T_m/S_0 = \frac{RT_m^2 \times 1.26(a/b)^{1/2} \Delta T_m}{S} \tag{13}$$

上式中:  $S = \frac{1}{2} a \cdot \Delta T_m$ , 代入得:

$$E_a = 2.52RT_m^2/(ab)^{1/2} \tag{14}$$

本实验研究了  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  热分解的动力学. 该反应由下面三步反应组成:

- (1)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaC}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- (2)  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{CO}$
- (3)  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$

在具体应用(14)式于上述反应结果时, 发现所得结果均比文献值高, 我们认为偏高的原因与(10)式的校正系数有关. 考虑到一级分解反应峰的对称性, 我们将校正系数 1.26 修正为 1.10, 从而得到修正后的(15)、(16)公式:

$$n = 1.1(a/b)^{1/2} \tag{15}$$

$$E_a = 2.2RT_m^2/(ab)^{1/2} \tag{16}$$

## 2.2 结果与讨论

### (1) 结果

$\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  热分解的动力学参数见表 2.

表 2 动力学参数

步骤	$a/k$	$b/k$	$T_m/k$	$n$ ( $n$ )	$E_a$ ( $E_a$ )/kJ ·mol <sup>-1</sup>	$n$ (文献)	$E_a$ (文献) kJ ·mol <sup>-1</sup>
(1)	40	49	480	1.0 (1.1)	95.2 (109.0)	1.0	92.0
(2)	23	53	773	0.72 (0.83)	313.0 (358.6)	0.7	309.0
(3)	18	109	1061	0.44 (0.51)	464.9 (532.5)	0.4	163

### (2) 讨论

用修正后的公式得到的结果与文献值更接近, 说明引入修正是合理的;

碳酸钙分解的  $E_a$  明显偏大, 这是由于该反应  $n = 0.4$ , 因此,  $a$  值较小, 作图误差很大, 这也说明了当  $n = 0$  时, 该公式是不适用的;

从公式(6)可看出, 当  $d\alpha/dT$  为常数时,  $E_a$  与  $\beta$  有关, 当  $\beta$  增大(即升温速率增大),  $E_a$  增加, 这一结论除从差热峰面积随  $\beta$  增加而增加得到证实外, 从公式(16)也可得到证明, 即  $\beta$  增大,  $T_m$  增加, 故  $E_a$  增大.

### 参考文献:

- [1] E. S. Freeman et al. The application of thermoanalytical techniques to reaction kinetics[J], J. Phys. Chem., 1958, (62): 394
- [2] H. E. Kissinger. Reaction kinetics in Differential Thermal Analysis[J], Anal. Chem., 1957(29): 1702
- [3] A. B. Phadnis et al. thermochimica Acta[M], 1980 42
- [4] 季余增. 热分析[M]. 北京: 清华大学出版社, 1987. 207-213

第一作者简介: 陈良坦(1955- ), 男, 副教授.

2001 年度本刊尚有少量余额, 尚未订阅者请从速补订.