

比热测试技术

石未凡

(法国塞塔拉姆仪器公司北京办事处, 北京 100081)

摘要: 物质的热容测试对热分析数据有着重要影响, 也是物质本身固有属性的重要表征特性, 因此热容的测定得到越来越多人的关注。本文通过介绍连续测试热容法、阶梯测试热容法、液体热容测试法和滴落测试热容法等多种热容测试方法, 展示了热容测试技术的发展及改进。

关键词: 热容测试; 液体热容; 固体热容

1 定义

在热分析领域, 物质的热容会对测量结果有很大影响, 尤其涉及到物态变化时, 热量计算不能直接用 $Q=cm\Delta t$, 因为不同物质的热容一般不同, 发生物态变化后, 物质的热容也会发生变化。尤其是在安全领域和新物质研究领域, 有时必须得到物质的热容, 而物质的热容测试是一项很复杂的技术, 容易受到各种实验因素的影响。

样品的热容定义为: $C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p$ 。

如果根据单位摩尔的样品计算其热容, 则称为“摩尔热容”, 其数值单位为 $J mol^{-1} K^{-1}$ 。

如果根据单位质量的样品计算其热容, 例如以每克的样品计算热容, 则称为“质量热容”, 其数值单位为 $J g^{-1} K^{-1}$ 。

如果根据单位体积的样品计算其热容, 例如以毫升的样品计算热容, 则称为“体积热容”, 其数值单位为 $J mL^{-1} K^{-1}$ 。

这三种不同的方式都可以用于表示热容, 以下我们就连续测试法、阶梯测试法和滴落测试法分别来介绍热容的测试方法。前两种方法适用于固体和液体的热容测量, 滴落测试法仅适用于固体热容测量, 液体热容测试法在其后也会有所介绍。

2 连续测试法

2.1 利用卡尔维式焦耳效应的仪器校准法

连续测试法仅可用于使用焦耳效应进行校准的仪器, 如 C80, HT1000, BT2.15, Alexsys, MicroDSC III 以及 MicroDSC VII。

这一测试方法需要样品池和参比池这 2 个测试池运行 2 次实验。第 1 次实验时使用两个空测试池进行空白基线实验, 第 2 次测试时样品池放入质量

为 m_s 的样品。每次试验都使用程序控温模式, 以恒定加热速率 β 从初始温度 T_i 加热至终止温度 T_f , 如图 1 所示, 计算公式如下:

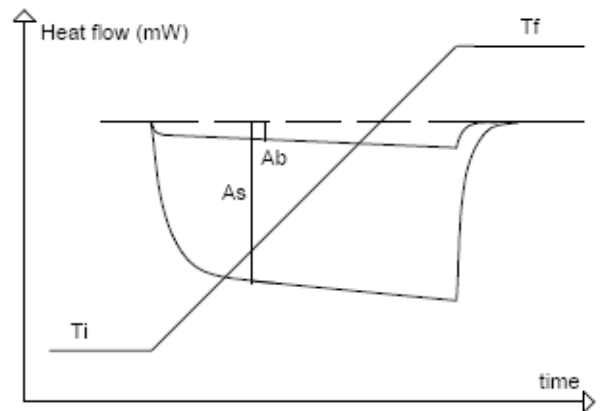


图 1 连续测试法

$$C_p = \frac{A_s - A_b}{m_s \times \beta} \quad (1)$$

式中, C_p 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$, A_s 和 A_b 单位为 W, m_s 单位为 g, β 单位为 $K s^{-1}$ 。

注意: 曲线必须要有足够长的恒温阶段, 使得程序升温前和升温后得到稳定的信号。



图 2 焦耳校准池

2.2 利用标准物质的仪器校准法

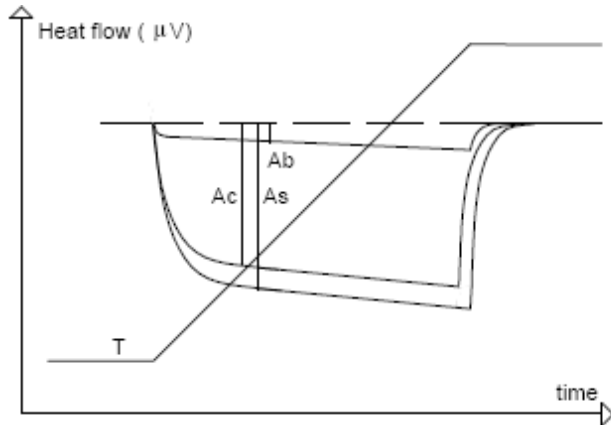


图3 利用标准物质的连续测试法

另一类仪器，如 DSC131, multi-HTC 和平板 DSC 等通常采用标准物质的熔融进行校准。这种校准方式适用于熔融或相变等热反应，但是对于 Cp 测量来说这种校准方法的准确率太低。在这种情况下进行 Cp 测量，则必须用已知比热的标准物质进行校准。

这种校准方法需要样品坩埚和参比坩埚 2 个坩埚来进行 3 次实验。第 1 次实验用两个空坩埚做，即空白实验，第 2 次实验时样品坩埚放入质量为 m_s 的样品，第 3 次实验时放入已知 Cp 的校准物质，质量为 m_c 。每次实验都采用程序升温模式，以恒定加热速率 β 从初始温度 T_i 加热至终止温度 T_f ，如图 3 所示。

A_b , A_s 和 A_c 分别代表空白实验数据、样品实验数据和已知 Cp 的校准物质的实验数据，则热容计算公式如下所示：

$$C_p = C_{p_c} \times \frac{m_c \times (A_s - A_b)}{m_s \times (A_c - A_b)} \quad (2)$$

式中， C_p 和 C_{p_c} 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$ ， A_b , A_s 和 A_c 单位为 μV ， m_s 和 m_c 单位为 g。

注意：1) 加热速率对热容测量的结果没有影响，因为三次实验中使用了相同的加热速率。2) 每一次实验都要进行校准，以便得到需要代入公式的相关数据，标定方法将于 2.3 介绍。3) 必须要有足够长的恒温阶段，使得程序升温前和升温后得到稳定的信号。



图4 参比坩埚和样品坩埚

2.3 曲线校正

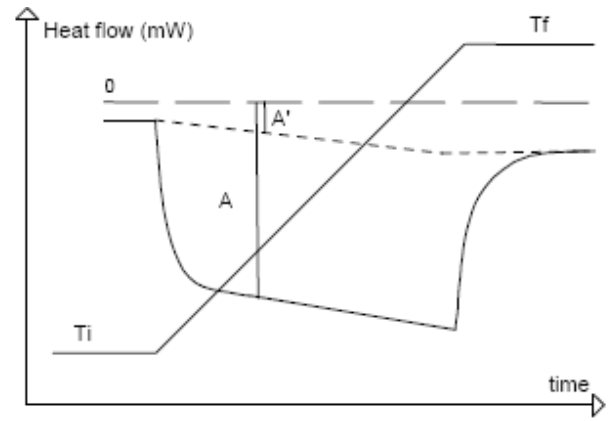


图5 曲线校正

实际实验中，曲线的恒温段通常不会像图 1 和图 3 中那样理想，即 T_i 和 T_f 都是零。因为这个原因，操作软件中的 Cp 测量模块包含对实验曲线的初步校正，根据相应的差值 $A-A'$ 代替原始数据 A，可以用于处理样品空白基线，如图 5 所示，之后再将得到的相关数据代入公式 2。

3 阶梯测试法

该方法需要更长的实验时间，但可以得到更加准确的实验数据。

3.1 利用卡尔维式焦耳效应的仪器校准法

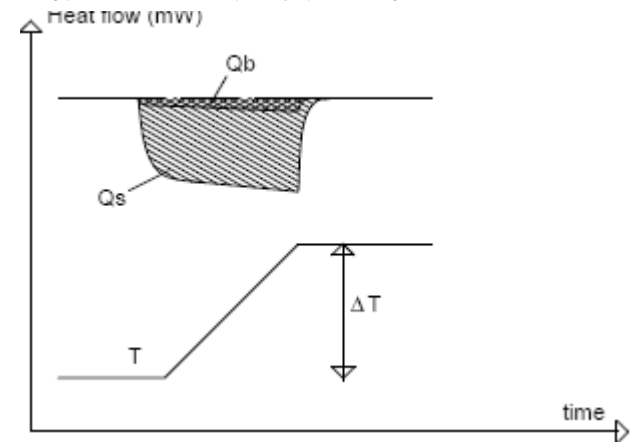


图6 阶梯测试法

该测试法可用于使用焦耳效应进行校准的仪器，如 C80, HT1000, BT2.15, Alexsys, MicroDSC III 以及 MicroDSC VII。

这一测试方法需要样品池和参比池这 2 个测试池运行 2 次实验。第 1 次实验时使用两个空测试池进行空白基线实验，第 2 次测试时样品池放入质量为 m_s 的样品。

每次实验以恒定加热速率 β 连续升高固定的温

度 (ΔT), 在每次升高 ΔT 之后, 等待一段时间, 使得得到的信号稳定, 如图 6。每段曲线都表现出连续升温, 并且可以利用软件自动积分, 将于 3.3 详述。

Q_b 和 Q_s 分别为空白试验和样品实验测量到的热量 (mJ), 热容的平均值 \bar{C}_p 为:

$$\bar{C}_p = \frac{Q_s - Q_b}{m_s \times \Delta T} \quad (3)$$

式中, C_p 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$, Q_b 和 Q_s 单位为 J, m_s 单位为 g, ΔT 单位为 K。

3.2 利用标准物质的仪器校准法

另一类仪器, 如 DSC131, multi-HTC 和平板 DSC 等通常采用标准物质的熔融进行校准。这种校准方式适用于熔融或相变等热反应, 但是对于 C_p 测量来说这种校准方法的准确率太低。在这种情况下进行 C_p 测量, 则必须用已知比热的标准物质进行校准。

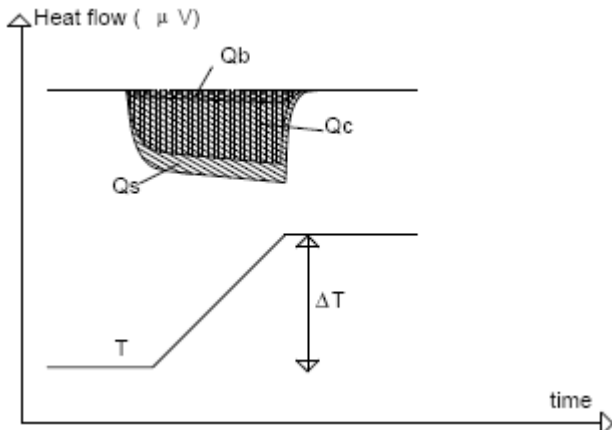


图 7 利用标准物质的阶梯测试法

这种情况下, 测试方法需要用样品坩埚和参比坩埚 2 个坩埚进行 3 次实验。第 1 次实验用两个空坩埚做, 即空白实验, 第 2 次实验时样品坩埚放入质量为 m_s 的样品, 第 3 次实验时放入已知 C_{pc} 的校准物质, 质量为 m_c 。每次实验都采用阶段升温模式, 以恒定加热速率 β 升高 ΔT 的温度。每次升温结束后, 等待足够长的时间使得信号稳定, 如图 7。每段曲线都表现出阶段升温, 并且可以利用软件自动积分, 将于 3.3 详述。

Q_b , Q_s 和 Q_c 分别代表空白实验数据、样品实验数据和已知 C_p 的校准物质的实验数据, 则阶段升温的平均热容计算公式如下所示:

$$C_p = C_{pc} \times \frac{m_c \times (Q_s - Q_b)}{m_s \times (Q_c - Q_b)}$$

式中, C_p 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$, Q_b , Q_s 和 Q_c 单位为 $\mu V s$, m_s 和 m_c 单位为 g。

注意: ΔT 对热容测量的结果没有影响, 因为三次实验中使用了相同的升温值。



图 8 LabSys 专利 C_p 测量杆

3.3 曲线积分

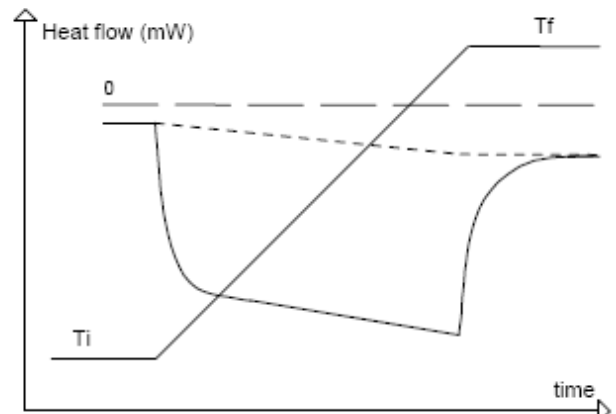


图 9 曲线积分

阶梯测试法测定热容需要对热流曲线进行积分。通常来说, 每一个不同阶梯温度如 T_i 和 T_f , 它们的稳定升温热流信号是不同的, 考虑到这些不同, 两个连续的恒定温度间选用直线基线进行积分, 如图 9 所示。如果温度 T_f 是个恒定值, 那么这个基线可以选用水平基线。

4 液体热容

4.1 液体比热

液体比热容可以通过之前描述的所有方法进行

测试，但实验必须使用密封性极好地密闭反应池。只有这样，对实验数据的分析才能够不受液体蒸汽的影响。出于这种考虑，液体的汽化通常被忽略不计，也可以在已知蒸发热和蒸发压力的情况下，采取修正蒸发因子的方式减少影响。

4.2 液体体积热容

为了避免样品池内液体蒸汽压的影响，塞塔拉姆为 C80、BT2.15 和 MicroDSC III 特别设计了“液体比热测量池”，可以通过管子和注射器使样品池充满液体，从而测定液体体积热容。

为了得到更好的准确度，我们推荐采用阶梯测试法进行热容测试，当样品池容积的准确度不高时，阶梯测试法可作为标准测试法使用。

液体的阶梯测试法需要用样品池和参比池 2 个池子进行 3 次实验。第 1 次是使用两个空池子做空白实验，第 2 次在样品池中装好试样，第 3 次则在样品池中装好已知体积热容为 C_{pvc} 的标准样品。

每次实验都采用恒定的加热速率 β 升高 ΔT 的温度，每次升温后，保持足够长的时间以得到稳定的信号，如图 6 所示。每段曲线都表现出阶段升温，并且可以利用软件自动积分，参看 3.3。

Q_b 、 Q_s 和 Q_c 分别代表空白实验数据、样品实验数据和已知 C_{pv} 的校准物质的实验数据，则阶段升温的平均体积热容计算公式如下所示：

$$C_{pv} = C_{pvc} \times \frac{Q_s - Q_b}{Q_c - Q_b}$$

式中， C_{pvc} 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$ ， Q_b 、 Q_s 和 Q_c 单位为 $\mu V s$

注意：1) ΔT 对热容测量的结果没有影响，因为三次实验中使用了相同的升温值。2) 液体的体积热容需要除以它自身的密度，才能得到相应的比热容。



图 10 液体比热池

5 滴落测试法

滴落测试法仅可用于 Alexsys 和 multi-HTC，因为只有这两款仪器配备有特殊的样品导入装置。

将质量为 m_1 的样品通过温度为 T_0 的样品导入器丢入温度为 T_1 的量热仪中，量热仪会记录下热流峰值数据并根据以下公式进行积分计算：

$$H_1 = \int_{T_0}^{T_1} m_1 C_p dT = m_1 \int_{T_0}^{T_1} C_p dT$$

取质量为 m_2 的同种样品，同样通过温度为 T_0 的样品导入器丢入温度为 T_2 的量热仪中，量热仪将会记录下热流峰值数据并根据以下公式进行积分计算：

$$H_2 = \int_{T_0}^{T_2} m_2 C_p dT = m_2 \int_{T_0}^{T_2} C_p dT$$

根据其差值，我们可以利用下式计算出 T_1 至 T_2 温度区间样品的平均热容：

$$C_p = \left(\frac{H_2}{m_2} - \frac{H_1}{m_1} \right) \times \frac{1}{T_2 - T_1}$$

式中， C_p 单位为 $J g^{-1} K^{-1}$ ， H_1 和 H_2 单位为 J， m_1 和 m_2 单位为 g， T_1 和 T_2 单位为 K。

在滴落测试法中，量热仪通常采用滴落已知热容的标准物质进行标定。

注意：滴落测试法还可用于测定两种物质相互作用的放热情况。

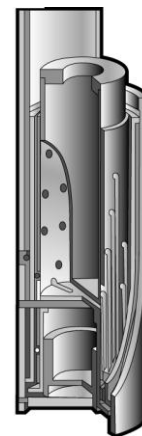


图 11 滴落测试量热仪

参考文献：

[1] M.Gambino, P.Gaune and J.P.Bros, “Thermodynamic properties of strontium and barium feldspars”, *Thermochimica acta* vol 175,

- (1991) p119-127.
- [2] A.Lichanot, "Heat capacities of fluoroaniline, fluorophenol and difluorobenzene in condensed phase", *Thermochimica acta* vol 177, (1991) p265-272.
- [3] J.Y.Coxam, J.R.Quint and J.P.E.Grolier, "Modification of a C80Setaram calorimeter for measuring heat capacities of liquids at temperatures up to 548 K and pressures up to 20 MPa. *J.Chem. Thermodynamics* 1991, 23, 1075-1083.
- [4] J.J.Tria and C.R.Weiss, "Cp measurement using a Setaram C80calorimeter" *Thermochimica acta* vol 175, (1991) p119-127.
- [5] J.C.Cobos, I.Garcia, C.Casanova, "Excess heat capacities of 1-butanol + toluene from 298 to 368 K", *Fluid phase equilibria*, vol 69 (1991) p223-233.
- [6] Y.P.Handa, R.E.Hawkins and J.J.Murray, "Enthalpies of fusion and heat capacities for ice and tetrahydrofuran hydrate in the range 85 to 270 K: *J.Chem. Thermodynamics*, (1984), 16, p623-632.
- [7] R.M.Martens, M.Rosenhauer, H.Buttner and K.Von Gehlen, "Heat capacity and kinetic parameters in the glass transformation interval of diopside, anorthite and albite glass: *Chemical Geology*, 62 (1987)49-70
- [8] R.Prasad, R.Agarwal, K.N.Roy, V.S.Lyer, V.Venugopal and D.DSood, "Determination of thermal properties of Cs₂Cr₂O₇(s.l) by high temperature Calvet calorimetry" *Journal of Nuclear Materials* 167 (1989) 261-264.
- [9] S.Boone and O.J.Kleppa, "Enthalpies of formation for group IVselenides (GeSe₂, GeSe₂(am), SnSe, SnSe₂, PhSe) by direct-combination calorimetry. *Thermochimica acta*, 197 (1992) [109-121.
- [10] H.Kleikamp, "Enthalpies and heat capacities of Li₂SiO₃ and Li₂ZrO₃ between 298 and 1400 K by drop calorimetry", *Thermochimica acta* 237 (1994) 1-12