第一章　热力学基础

热分析是对物质进行宏观描述的一种实验技术。为充分理解宏观实验结果，须建立宏观量与物质的分子结构或微观性质间的联系。并可采用热力学方法描述物质发生的各种变化过程。

第一节　测定物质微观结构的方法

可采用许多结构分析的手段测定物质的微观结构。比如由X射线衍射法可以得到有关晶体结构、结晶尺寸、缺陷，以及构象无序晶、密度涨落、球晶形状和取向等信息。电子显微镜是可直接观察最小晶体或相分离结构的一种工具。红外光谱法和拉曼光谱法不仅能检测具有特征振动频率的化学基团，而且可得到有关晶体的简振频率和力常数、晶体的堆砌与折叠、缺陷浓度和片晶厚度等信息。光学显微镜可以给出很有价值的结构信息，比如结晶的高级结构（树枝状晶体、球晶、单晶）、试样取向等。质谱法、色谱法等跟踪试样升温过程可对其热分解产物作鉴定分析。

这些虽已超出热分析的范围，但对解释热分析数据，深刻理解所研究的问题的本质，是十分有益的，故在本书第十章（联用技术）中，将通过具体实例予以适当说明。

第二节　物质的宏观描述

宏观描述物质所涉及的变量可通过基本的热分析方法（如测温法、热膨胀法、热机械分析、量热法和热重法等）测得，欲通过这些量来说明物质所处的状态及变化过程，首先须对研究的对象做如下定义。

需要全本请访问 www.ertongbook.com

1．体系与子体系

从热力学的角度，就研究的对象（体系）与环境的关系，可按敞开系、封闭系和孤立系来处理。

对于敞开系，在体系和环境之间有物质和能量的交换。热重法是观测敞开系的一个具有代表性的实例，不过热重法不能给出第 2 个变量能量的直接信息。如热重法逸出物是未知的。将热重法与色谱法、质谱法等联用，可进一步分析逸出物。但必须注意，这种多重联用技术必须在等同的条件下进行实验，这样取得的数据才具有相互验证的作用。

TG-DSC 同时联用技术应属此例，这种方法对同一试样在完全相同的条件下同时测定物质质量和热量的变化。如 TA 仪器公司的 SDT-2960 型联用热分析仪即属此例。

封闭系与环境没有物质的交换，只有热量和其他形式能量的交换。量热法是属于封闭系的一种测量方法。测量长度、力随温度变化的热机械分析通常也按封闭系来处理。

孤立系与环境间既无物质的交换，又无能量交换。可以说真正的孤立系是不存在的。可尽量减小能量交换，但不能绝对排除；或将与体系有物质与能量交换的那一部分包括在体系中，组成一个新体系，将该新体系视为孤立系。例如，可把一个弹式量热计的整体看做是一个孤立系，然后来测量物质的燃烧热。

除体系而外，整体的其余部分为环境。由于主要的着眼点是体系，故所有加到体系上去的量定义为正值，而从体系失去的量取作负值。比如，若体系在过程中吸收热量 Q，则 Q 为正值；若 Q 为负值，则表示放热。

如果体系不是均相的，即如果认为体系包含须进行不同描述的区域或相，则需将体系分割成子体系，子体系的选择应本着其自身是均相的原则。

2．平衡热力学

一个体系可用其状态函数，诸如总能量 U、温度 T、体积 V、压力 p、物质的量 N 和质量 m 来描述。状态函数可分成具有量度

性质和强度性质两类。量度状态函数与物质的量成正比，具有加和性，如 U，V，N，m；强度状态函数不随物质量而变，如 T，p。当体系处于平衡时，状态函数间的相互关系是由平衡热力学确定的。

平衡热力学的基础是热力学的三大定律。这里不讨论定律本身的具体内容，那是基础物理化学的任务。而是说明由其引出的与热分析有关的主要结论。

热力学第一定律讲述的是在所有实验中能量是守恒的。换言之，一个平衡体系的总能量 U 是一个状态函数，其值是由一组特定的状态变量确定的。对于 U 的变化可写作：

$$\mathrm{d}U = \delta Q + \delta W \tag{1-1}$$

式中 Q 和 W 表示能量传输的两种方式，即分别用来表示热量和功。虽然 $\mathrm{d}U$ 与途径无关，而 δQ 和 δW 却与途径有关，故以符号 δ 表示。并且，我们总可以将状态函数写成如下的全微分形式：

$$\mathrm{d}U = (\partial U/\partial T)_{V,N}\mathrm{d}T + (\partial U/\partial V)_{T,N}\mathrm{d}V + (\partial U/\partial N)_{T,V}\mathrm{d}N + \cdots \tag{1-2}$$

总的变化 $\mathrm{d}U$ 是所有部分变化的总和，角标表示保持不变的变量。如需辅加变量，则须将（1-2）式扩展。公式右侧的第 1 项偏微商系数 $(\partial U/\partial T)_{V,N}$ 命名为定容热容。它可用量热法测定，只需要保持体积和物质的量不变（$\mathrm{d}V$ 和 $\mathrm{d}N$ 为零）。若体积和物质的量随温度而变，则需进行热膨胀法和热重法的测定，补加进去确定 $\mathrm{d}U$。这个例子说明，并不希望同时改变几个变量。通常，实验条件是选择除 1 个变量而外，其余均不变。

在状态变化过程，可将能量转而变成功与热的关系，热力学第二定律就是限定这种关系的，其实质是说明热力学体系的过程是有一定方向性的。对于可逆变化要求 δQ 和 δW 也是状态函数，因此可将微分变化写成全微分 $\mathrm{d}Q$ 和 $\mathrm{d}W$ 的形式，而不必再说“可逆 Q”和“可逆 W”，并引入两个新的状态函数。它们分别是：在恒温下定义的熵 S

$$\mathrm{d}Q/T \equiv \mathrm{d}S \tag{1-3}$$

和通过方程(1-1)和方程(1-3)定义的功函 F(Helmholtz 自由能)

$$F \equiv U - TS \tag{1-4}$$

可由这两个新函数构成状态函数，于是同样可将其全微分写成偏微分之和：

$$\begin{aligned} \mathrm{d}S = &(\partial S/\partial T)_{V,N}\mathrm{d}T + (\partial S/\partial V)_{T,N}\mathrm{d}V + \\ &(\partial S/\partial N)_{T,V}\mathrm{d}N + \cdots \end{aligned} \tag{1-5}$$

$$\begin{aligned} \mathrm{d}F = &(\partial F/\partial T)_{V,N}\mathrm{d}T + (\partial F/\partial V)_{T,N}\mathrm{d}V + \\ &(\partial F/\partial N)_{T,V}\mathrm{d}N + \end{aligned} \tag{1-6}$$

对于一个孤立系，第二定律要求：①对于平衡过程 $\mathrm{d}S$ 必须为 0；②对于非平衡过程 $\mathrm{d}S$ 必须是正；③宏观过程不可能有负熵变化。S 不能从实验上直接测定，但对一个封闭系可由量热法测定 Q，在合适的环境下可将其与熵变联系［见方程（1-3)］。

方程（1-3）表明，温度越高则熵变的数值越小。而从较低温度 T_1 到较高温度 T_2 熵变不可能为负值

$$\Delta S = \frac{|Q|}{T_2} - \frac{|Q|}{T_1} \not< 0 \tag{1-7}$$

仅就孤立系而言，熵变应遵从

$$\mathrm{d}S \geqslant 0 \tag{1-8}$$

而对敞开系和封闭系，在 $\mathrm{d}S$ 中必须包括环境的变化，不便计算。更方便的表述是

$$\mathrm{d}F \leqslant 0 \tag{1-9}$$

对于孤立系和封闭系均遵从此式。对于（1-8）和（1-9）这两个方程，等号用于状态的平衡变化；不等号用于允许的不可逆变化（自发变化❶)。对于一个孤立系，从方程(1-1)和方程(1-4)(因 $\mathrm{d}U = 0$)明显可见，方程（1-8）和方程（1-9）是等效的。

通过 Boltzmann 方程

$$S = k\ln\Omega \tag{1-10}$$

将熵的宏观定义［方程（1-3)］与统计学解释联系起来，便很容易

❶ 即指非外界因素，而由体系固有性质所发生的热力学过程。

理解热力学第三定律。式中 Ω 是某一确定体系可排列的方式数（热力学几率），k 是 Boltzmann 常数。热力学第三定律预测，在热力学温度为 0 时，物质的熵可能为 0，故每个物质均赋最终的正熵。完善晶体确系如此，热力学温度 0 时，完善晶体的原子排列仅存 1 种方式，由（1-10）式明显可见 S 确应为 0。对所有从有序向无序的变化过程，熵变均为正值。

这 3 个热力学定律也是热分析的基础。

3. 不可逆热力学

许多大分子体系并非处于平衡态，也因热分析技术的动态性质常使其偏离平衡态。因此，了解不可逆过程热力学，就显得十分重要。

上述仅对平衡态的一些状态函数，如熵、自由能、温度和压力之类的状态函数，做了明确的定义，为了利用平衡状态函数来描述非平衡体系，令体系可划分成足够数目的子体系，每个子体系在一定时间处于局部平衡。那么状态的量度函数恰好是子体系的状态函数之和。

对于下述大分子热分析典型的 3 种情形，须采用不可逆热力学。

待分析体系（如半晶聚合物）常被冻结在远离平衡的介稳态。对此种情形的分析包括：将体系划分为结晶子体系和非晶子体系，确定与平衡态无关的函数，推测到平衡的可逆途径，求出熵和自由能值。将非晶子体系与平衡熔体相联系，然后外推到非平衡过冷熔体；再进一步考虑冷却的时间标尺，将非晶子体系与玻璃态相联系。类似地，结晶子体系是与零熵产生熔融相联系。因此，不可以用通常的办法，取对平衡不敏感的熔化热测定值除以对平衡敏感的熔化温度测定值来求熔化熵。

如果介稳体系在分析过程中是不稳定的，从而变成更稳定的状态，这就是通常遇到的第 2 种情形。在研究大分子相转变时常观察到此种情形。当加热时，体系自发地接近平衡。这种情况必须研究状态变化的动力学。最简便的办法是采用足够快的速率升温来避免

需要全本请访问 www.ertongbook.com

不可逆变化，这时所表现出的是（零熵产生）相转变温度不变。

第3种情形是大多数热分析方法（如 DSC）所具有的特性。热分析通常是采用扫描（升、降温）这种动态的方法，这会造成在系统内产生温度（以及压力和应力或应变）梯度，从实验上应减小因存在梯度而引起的测量值的不确定性。尽管测量技术导致存在这样的梯度，通过热分析仪器在设计上的改进，仍可在试样内近乎零温梯度的稳态下进行测量。

宜用对平衡敏感的熵或自由能来描述偏离平衡的体系。对于边界温度、压力或其他内部变量随处在变的整个体系，可将其细分为足够数目的子体系，以便对每个子体系可用一套不变的状态变量来描述。当体系接近平衡时，是通过观察随时间的变化来跟踪每个子体系的状况。量度状态函数（诸如熵）的变化分为通量项（flux term）$\mathrm{d_e}S/\mathrm{d}t$ 和产生项（production term）$\mathrm{d_i}S/\mathrm{d}t$。角标 e 和 i 分别指外部和内部。通量是因流通而发生的所有变化，而产生项是子体系内部变化的量。因此，总熵变是

$$\frac{\mathrm{d}S}{\mathrm{d}t}=\frac{\mathrm{d_e}S}{\mathrm{d}t}+\frac{\mathrm{d_i}S}{\mathrm{d}t} \tag{1-11}$$

由于子体系假定是处在恒定的温度和压力下，熵通量可写成下式

$$\frac{\mathrm{d_e}S}{\mathrm{d}t}=\frac{1}{T}\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}t}+\sum S_i^*\frac{\mathrm{d_e}N_i}{\mathrm{d}t} \tag{1-12}$$

式中 S_i^* 是因第 i 个组分从环境的通量（敞开系）而产生的摩尔熵变。$\mathrm{d}Q/\mathrm{d}t$ 和各个 $\mathrm{d_e}N_i/\mathrm{d}t$ 这两个量可用热分析测定（分别用量热法和热重法）。相反地，熵产生项 $\mathrm{d_i}S/\mathrm{d}t$ 不能直接测定。

由于总通量是根据实验计算出来的，余下的产生项可以认为属于孤立系，因此关于孤立系的热力学结论完全可应用于产生项。由于有（1-8）式，于是可以写出

$$\mathrm{d_i}S\geqslant 0 \tag{1-13}$$

因此，熵产生只能是正或0。类似地，对于能量产生，热力学第一定律（能量守恒）要求单一组分体系 $\mathrm{d_i}U=0$。最后，对于任何的子体系质量守恒要求 $\sum \mathrm{d_i}m=0$。

$$dQ=(\partial U/\partial T)_{V,N}dT+[(\partial U/\partial V)_{T,N}+p]dV \quad (1\text{-}20)$$

测量在恒定体积（$dV=0$）下的热容，可引出测得的量 dQ/dT 与内能间的一个简单关系式，并可作为定容热容的定义：

$$dQ/dT=(\partial U/\partial T)_{V,N}\equiv C_V \quad (1\text{-}21)$$

不过，对凝聚态物质来说，由于热压力系数

$$\gamma=(1/p)(\partial p/\partial T)_V \quad (1\text{-}22)$$

相当大，这类测量是完全不可能的。例如，液体水银具有 γ 值 $46.4K^{-1}$，这也就是说，从大气压（0.1MPa）开始，温升 1K，压力就得提高 4.7MPa，以期保持体积不变，这足以使大多数容器压破。

用常压（大气压）下的热力学函数进行热分析描述是最简便的。内能 U 是表示成独立变量 p 和 T 的函数，而不是表示成 V 和 T 的函数（仍假定是固定组成的封闭体系），于是得到与方程(1-2)相似的方程：

$$dU=(\partial U/\partial T)_{p,N}dT+(\partial U/\partial p)_{T,N}dp \quad (1\text{-}23)$$

由于体积和压力是状态的函数，对于单一组分封闭体系（$dN=0$）可写出

$$dV=(\partial V/\partial T)_p dT+(\partial V/\partial p)_T dp \quad (1\text{-}24a)$$

$$dp=(\partial p/\partial T)_V dT+(\partial p/\partial V)_T dV \quad (1\text{-}24b)$$

欲求得 dQ 的表达式，可将（1-23）式和（1-21）式联立，但必须考虑如（1-24）式所表达的 dV 随压力的变化。联立所有这些方程便可得到：

$$dQ=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,N}+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right]dT+\left[\left(\frac{\partial U}{\partial p}\right)_{T,N}+p\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}\right]dp \quad (1\text{-}25)$$

在恒压下

$$\frac{dQ}{dT}=\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_{p,N}+p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \quad (1\text{-}26)$$

方程（1-26）说明，欲求知恒压下热容 dQ/dT，只测量 U 还不

够，尚须知 V 的变化。

现引入一个新的状态函数热焓 H

$$H \equiv U + pV \tag{1-27}$$

问题就变得简单多了。对于除有体积功，尚有张力拉伸的情况，将热焓定义为式（1-28）就更为方便：

$$H \equiv U + pV + fl \tag{1-28}$$

式中 f 为力，l 长度。由于 H 是由另外的状态函数构成的，它本身也必定是状态函数。热焓是内能加上在实验压力下体积从零到体系的实际体积的膨胀功。

对于凝聚态，体系的体积相当小，因此 H 与之差不大，H 仍是 U 的一个近似度量。将（1-27）式代入（1-26）式，则有

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} - \left(\frac{\partial pV}{\partial T}\right)_{p,N} + p\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{1-29}$$

在恒压 p 方程（1-29）的后两项相等，于是

$$\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,N} \equiv C_p \tag{1-30}$$

定压热容 C_p 是通过量热可测得的量。将（1-21）式和（1-24）式代入（1-20）式，则 C_p 与 C_V 的关系便一目了然

$$\mathrm{d}Q = \left\{C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N}\right\}\mathrm{d}T + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_{T,N}\mathrm{d}p \tag{1-31}$$

恒压时

$$C_p \equiv \frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}T} = C_V + \left[\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N} + p\right]\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{1-32}$$

因此两个热容之差来自两项贡献：内能的体积依赖性和体积膨胀所做的功。对于气体，第 2 项贡献远远超过第 1 项（$\partial U/\partial V \approx 0$）；对于凝聚体系，第 1 项贡献超过第 2 项。对于在低温下的固体，这两部分均可忽略，$C_p \approx C_V$。

根据（1-27）式热焓定义，以前所有热力学关系式均可重写。我们引进自由焓（Gibbs 自由能或称 Gibbs 函数）G，代替

Helmholtz 自由能「方程(1-4)]

$$G \equiv H - TS \tag{1-33}$$

像方程（1-6）F 那样，写出 G 的全微分

$$\mathrm{d}G = (\partial G/\partial T)_{p,N}\mathrm{d}T + (\partial G/\partial p)_{T,N}\mathrm{d}p + (\partial G/\partial N)_{T,p}\mathrm{d}N + \cdots \tag{1-34}$$

对于封闭体系，类似于方程（1-9），第二定律要求

$$\mathrm{d}G \leqslant 0 \tag{1-35}$$

用方程（1-14）～方程（1-17）描述的不可逆过程可类似地写出 G 的各项表达式，代替 F 的表达式。

利用方程（1-30）由定压实验热容与温度的关系，可以计算任意温度的热焓：

$$H(T) = H(T_0) + \int_{T_0}^{T} C_p \mathrm{d}T \tag{1-36}$$

从方程（1-33）得 $\mathrm{d}G = \mathrm{d}H - T\mathrm{d}S - S\mathrm{d}T$，从方程（1-27）得 $\mathrm{d}H = \mathrm{d}U + p\mathrm{d}V + V\mathrm{d}p$。对于 U，利用方程（1-3）和方程（1-19）导出 $\mathrm{d}U = T\mathrm{d}S - p\mathrm{d}V$，联立这些方程得到 $\mathrm{d}G = -S\mathrm{d}T + V\mathrm{d}p$，由 G 对 T 和 p 的偏微商，从该式与方程（1-34）进行系数比较，便可得知 $(\partial G/\partial T)_{p,N}$ 等于 $-S$，于是方程（1-33）可写作

$$H = G - T(\partial G/\partial T)_{p,N} \tag{1-37}$$

而热容是

$$C_p = (\partial H/\partial T)_{p,N} = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_{p,N} \tag{1-38}$$

或

$$C_p = T(\partial S/\partial T)_{p,N} \tag{1-39}$$

因此可由方程（1-38）和方程（1-39）从测量热容与温度的关系来计算熵和自由焓。通常利用下式计算熵

$$S(T) = S(T_0) + \int_{T_0}^{T} \frac{C_p}{T}\mathrm{d}T \tag{1-40}$$

并利用（1-33）式进行自由焓的计算。 H，TS 和 G 随温度变化的典型示例如图 1-1。应注意到图中不仅表示了状态函数的变化趋势，而且也表示出随温度的相对变化量和在熔化转变时的改变。可

注意到在熔化温度 T_m 时 H 和 TS 的不连续变化和 G 的斜率的改变。

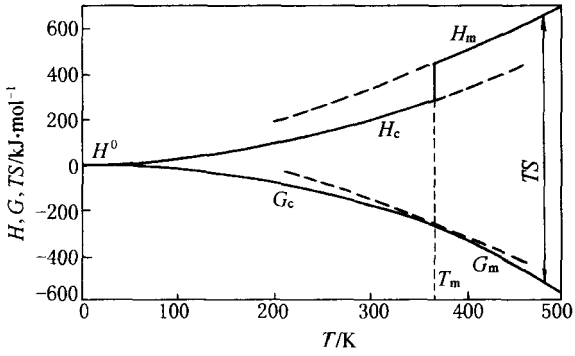


图 1-1　五十碳烷 H，G 和 TS（$=H-G$）随温度的变化[1]

下角标 c 和 m 表示晶体和熔体

由测得的定压热容描述 U（T）和 F（T）须利用方程(1-32)来计算 C_V。由另外的热力学关系式可将（1-32）式变成更易测得的实验量。类似于自由焓的偏微商，利用（1-37）式的微商，可导出 $(\partial F/\partial T)_{V,N}=-S$ 和 $(\partial F/\partial V)_{T,N}=-p$。那么，从 1-4)式很容易推导出

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}=\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_{T,N}-T\left(\frac{\partial(\partial F/\partial T)_{V,N}}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{1-41}$$

和由于

$$\partial^2 F/(\partial V\partial T)=\partial^2 F/(\partial T\partial V)$$

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{T,N}=-p+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} \tag{1-42}$$

将（1-42）式代入（1-32）式得到

$$C_p=C_V+T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} \tag{1-43}$$

还可从如下的推导中，进一步看出 C_p 与 C_V 的关系。由体积对温度和压力的微商量可按式（1-44）与式（1-45）定义热膨胀系数 α 和等温压缩系数 β。

$$\alpha\equiv(1/V)(\partial V/\partial T) \quad . \tag{1-44}$$

需要全本请访问 www.ertongbook.com

$$\beta \equiv -(1/V)(\partial V/\partial p) \tag{1-45}$$

(1-45) 式的倒数是等温弹性系数或称本体模量。如前所述，对于单一组分封闭体系（$dN=0$），体积和压力是状态函数，可写 (1-24) 式的两个微分式。重写（1-24）式：

$$dp = dV/(\partial V/\partial p)_T - [(\partial V/\partial T)_p/(\partial V/\partial p)_T]dT \tag{1-46}$$

与（1-24b）式进行系数比较，很明显（1-24a）式和（1-24b）式之间存在一定的联系，可表示为

$$(\partial p/\partial T)_V = -(\partial V/\partial T)_p/(\partial V/\partial p)_T = \alpha/\beta \tag{1-47}$$

如指的是单位压力，则（1-47）式称为热压力系数［(1-22) 式］：

$$\gamma = (1/p)(\partial p/\partial T)_V$$

利用（1-44），(1-45) 和（1-47）式，(1-43) 式也可写作

$$C_p = C_V + TV\alpha^2/\beta \tag{1-48}$$

因此，如果已知热膨胀系数和等温压缩系数，精确计算 C_V 是可能的。对固体物质在温度不是很高时，定压热容近似地与热膨胀系数以及体积与等温压缩系数之比成正比，于是

$$C_p = C_V + AC_p^2T \tag{1-49}$$

式中 A 对所分析的物质是一个特定的常数。对于聚合物的特定情况，此式可表示成[2]

$$C_p - C_V = 3RA_0C_pT/T_m^0 \tag{1-50}$$

这里的 A_0 对不同材料确实变化不大，如果得不到实验数据，作为一级近似 A_0 可以取通用值 $3.9\times10^{-3}\text{kmol}\cdot\text{J}^{-1}$ 。如果得到仅在 1 个温度的 α 和 β 值，并且 A_0 可适于该温度，则在整个温度范围 $C_p - C_V$ 均可近似地以（1-50）式表示。

第三节　热力学转变与热力学函数

高聚物的各种转变与热力学函数随温度的变化具有一定的关系，这也是讨论聚合物转变的基础。

对于 1 级转变，自由焓 G 是变量 T 和 p 的连续函数，在转变温度 T_1 处有转折（见图 1-2）。

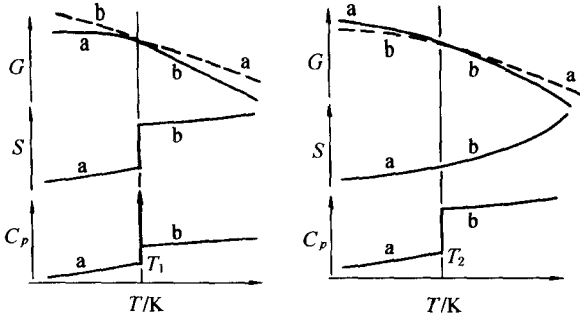


图 1-2　相变过程 1级转变（左图）和 2级转变（右图）热力学函数变化示意图[3]

因此，G 的 1 级微商的函数，如

$$\left.\begin{aligned} H &= G - T(\partial G/\partial T)_p \\ (\partial G/\partial T)_p &= -S \\ (\partial G/\partial p)_T &= V \end{aligned}\right\} \tag{1-51}$$

在通过转变时发生不连续。 G 的 2 级微商，如 $C_p = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_p$ 相应地出现无穷大（但实际上出现的是一转变峰）。对于大分子体系 1 级转变的主要例子是熔融转变。

对于 2级转变 G 及其 1级微商均是 T和 p 的连续函数，但在转变温度 T_2 时 1 级微商有转折。因而 G 的2 级微商，即 C_p、α 和 β [分别见方程 (1-32)，(1-44) 和 (1-45)] 呈现不连续：

$$\left.\begin{aligned} (\partial^2 G/\partial T^2) &= -C_p/T \\ [\partial^2 G/(\partial p \partial T)] &= V\alpha \\ [\partial^2 G/(\partial p^2)] &= -V\beta \end{aligned}\right\} \tag{1-52}$$

在转变的两侧，相 b是具有较低自由焓的相，即更加稳定的相。

由 β-黄铜的热分析，在 742K 观测到的 2 级转变（有序-无序转变）是一个有代表性的例子。对于线形大分子的热分析，在玻璃化转变观察到如图 1-2 的热容跃迁（虽至少有 5K 的转变宽度），有时从形式上也将玻璃化转变视为 2级转变。

这种分类模式可延续到 n 级转变，对于 n 级转变 G 对 T 和 p 的（$n-1$）次微商有转折，n 次微商不连续。不过对更高级的转变尚难予以解释。

熔化和结晶的平衡通常假定是 1 级转变，定义为图 1-2 中自由焓 G_a 和 G_b 的交点。相应于具有较高自由焓部分的体系，在熔化温度 T_m 时失去其稳定性，在 T_m（也只有在 T_m）时两相平衡共存，熔化时自由焓的变化 ΔG 为 0，利用（1-33）式对于平衡熔化温度可写成：

$$T_m = \Delta H_f / \Delta S_f \tag{1-53}$$

式中 ΔH_f 是熔化热，ΔS_f 是熔化熵。

参　考　文献

1　Jin Y, Wunderl. ch B. J Phys Chem, 1991, 95: 9000

2　Pan R, Varma-Nair, Wunderl. ch B. J Therm Anal, 1989, 30: 229

3　Ehrenfest P. Proc Acad Sci, 1933, 36: 153

第二章　差示扫描量热法与调制式差示扫描量热法

第一节　差示扫描量热法的基本类型与原理

差示扫描量热法（differential scanning calorimetry，DSC）是指“在程序温度下，测量输入到物质和参比物的功率差与温度的关系的技术。”这是由热分析的总定义演绎而来的[1]。后来对 DSC 的定义也曾有过另外的建议：“在一定的气氛和程序温度下，随时间或温度跟踪对试样的热流速率（功率）的技术。”［见： ICTA for Better——Thermal Analysis and Calorimetry（Edition Ⅲ，1991）］. 国际标准 ISO 11357-1 也曾具体指明，DSC 是测量输入到试样和参比物的热流量差或功率差与温度或时间的关系。

依据上述定义并参照文献［2］，对 DSC 的含义可做如下更加完整的具体描述：差示扫描量热法是在一定的气氛和程序温度下，测量输入给试样和参比物的功率差，以保持两者间的最小温差（约 0.01K）.

差示扫描量热法（DSC）是在 20 世纪 60 年代初期，为弥补差热分析（DTA）定量性不良的缺陷而发展起来的方法。DTA 是测量试样与参比物的温差 ΔT，是试样热量变化 Q_S 的反映，ΔT 应与 Q_S 成正比：

$$\Delta T = R \cdot Q_S \tag{2-1}$$

比例系数 R 是体系的热阻，与热导率和热辐射有关，辐射热与热力学温度的 4 次方成正比，因此即使相等的热量会随着所处温度的提高而使 DTA 曲线的温差 ΔT 和峰面积变小。也就是说，ΔT 是一个与热量有关，但又不与热量严格成比例的量。于是热流型差示扫描量热仪（heat flux DSC）和功率补偿型差示扫描量热仪（power compensation DSC）这两类基本形式的量热仪应运而生。

1.热流型 DSC

热流型 DSC 是属于热交换型的量热计，与环境的热量交换是通过热阻进行测量。测量的信号是温差，其值表示交换的强度，并与热流速率 Φ 成正比(为简明起见,这里的热流速率 dQ/dt 以 Φ 表示)。

商品 DSC可以不同的方式（途径）实现热传导，主要的基本类型是：圆盘型的测量系统，这种仪器的特点是可快速升温，时间常数和试样体积小，且每单位体积的灵敏度很高。圆柱型测量体系，两试样槽是对等的，试样槽和试样容器均较大，只可慢速升温，时间常数和试样体积大，每单位体积的灵敏度低。

用炉子控制环境温度，测量通过康铜片流向试样和参比物的热流之差。

（1）测量体积为圆盘式的热流型 DSC

圆盘的材料可以使用金属、石英玻璃或陶瓷。这类仪器的样品池与工作原理如图 2-1（a）与图 2-1（b）所示。

为减小加热源到试样间热阻随温度的变化，加热源到试样之间的传热主要借助于高热导率的康铜片（且热导率随温度的变化小），尽量减少热辐射和热对流传热。同样，为减少加热源辐射给试样和参比物的热量，应采用浅皿的试样盘与参比盘。

另外，由 DTA 的理论分析可知，DTA 曲线的峰面积 A 与反应热 Q 之间存在一定的比例关系：

$$Q = KA \tag{2-2}$$

式（2-2）中的比例系数

$$K = \frac{1}{\lambda g} \tag{2-3}$$

式中 g 为试样形状因子，λ 为热导率。

当温度升高时，试样与参比物之间的热辐射增强，而 λ 减小，因而 K 增大，故 A 减小。为使 K 值恒定，须在等速升温的同时，自动改变差热放大器的放大倍数，使之随升温自动增大，对于因 K 值变化而减小的峰面积进行补偿。

当炉子加热时（通常是按时间呈线性升温，或以调制的方式升

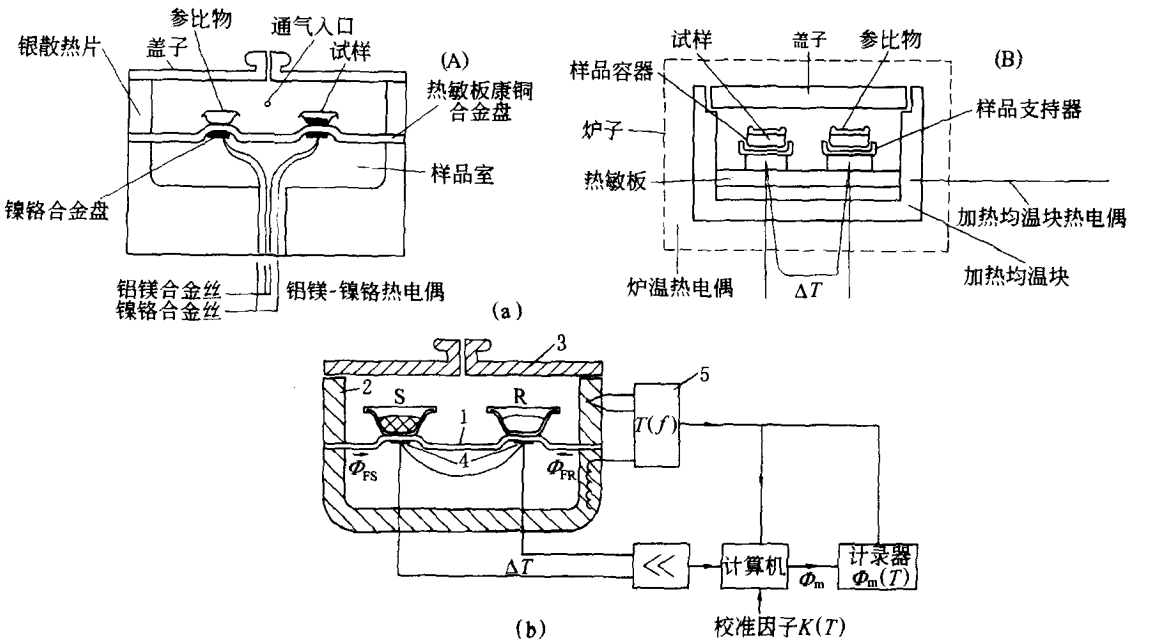


图 2-1　圆盘式测量体系热流型 DSC 的样品池(a)与工作原理图(b)[3]

图（a)：(A）—TA 仪器公司的设计；(B）—精工电子公司的设计

图（b)：1—圆盘；2—炉子；3—盖子；4—差示热电偶；5—程序控制器；S—试样坩埚；R—参比物坩埚；

Φ_{FS}—从炉子到试样坩埚的热流速率；Φ_{FR}—从炉子到参比物坩埚的热流速率；Φ_m—测得的热流速率

需要全本请访问 www.ertongbook.com