

**THERMOANALYSIS
KINETICS
AND
THERMOKINETICS**

热分析动力学与热动力学

史启祯

赵凤起

阎海科

胡荣祖

主编

陕西科学技术出版社

热分析动力学与 热动力学

史启禎 赵凤起 主编
阎海科 胡荣祖



陕西科学技术出版社

图书在版编目(CIP)数据

热分析动力学与热动力学/史启祯等主编. —西安:
陕西科学技术出版社, 2001. 7
ISBN 7-5369-3335-5

I. 热... II. 史... III. ① 化学热力学: 热动力学
—文集 ② 热动力学—热分析—文集 IV. 0642-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2001)第 046772 号

出版者 陕西科学技术出版社
西安北大街131号 邮编710003
电话(029)7212206 7260001
发 行 者 陕西科学技术出版社
印 刷 厂 西安永惠彩色印刷厂
规 格 787 mm × 1092 mm 16 开本
印 张 22.25 印张
插 页 4 插页
字 数 500 千字
印 数 1—1000

版 次 2001 年 7 月第 1 版
2001 年 7 月第 1 次印刷
书 号 ISBN 7-5369-3335-5/O · 131
定 价 26.50 元

(如有印装质量问题,请与承印厂联系调换)

《热分析动力学与热动力学》编委

史启祯	教授	西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室
赵凤起	研究员	西安近代化学研究所 燃烧技术国家重点实验室
阎海科	研究员	中国科学院化学研究所
胡荣祖	教授	西安近代化学研究所 西北大学化学系
高胜利	教授	西北大学化学系 陕西省物理无机化学重点实验室
尉志武	教授	清华大学化学系
杨秉勤	副教授	西北大学化学系
袁 潮	高级工程师	西安近代化学研究所

中国化学会

化学热力学和热分析专业委员会 第六届成员名单

主任:阎海科

副主任:戴 明 高世扬 胡荣祖 尉志武

委员:高世扬 戴 明 李芝芬 杨家振 陈启元 曾宪诚 王键吉 卢 雁
周 蕊 周效贤 沈伟国 刘国杰 林瑞森 汪存信 韩布兴 阎海科
刘 雄 胡荣祖 尉志武 刘金香 宋纪蓉 高家武 张松楠 陆昌伟
陆振荣 林少琨 张洪林

出版说明

2001年全国热分析动力学和热动力学研讨会于2001年8月15日至17日在西安召开。这次会议由中国化学会化学热力学和热分析专业委员会主办,西北大学化学系、陕西省物理无机化学重点实验室和西安近代化学研究所燃烧技术国家重点实验室联合承办。我们相信会议一定会达到以文会友、以文交友、充分交流、引发新思、相互学习、共同提高、继续前进的目的,为我国热分析动力学和热动力学研究早日达到世界先进水平作出新的贡献。上届研讨会是1997年10月在南京举行的,会上交流了40篇学术论文,其中的18篇后来发表在《Journal of Thermal Analysis》杂志上。四年来,国内热化学学术界在该领域的研究蓬勃发展,研究手段日趋现代化,论文的数量和质量也逐年提高,我国学者在《Journal of Thermal Analysis》、《Journal of Thermal Analysis and Calorimetry》和《Thermochimica Acta》三种热化学杂志上发表的论文总数中,约有一半涉及热分析动力学和热动力学的内容。本次研讨会收到专题学术报告、论文和研究简报共64篇,内容涉及热分析动力学和热动力学的基础和应用研究。我们将其编辑成《热分析动力学和热动力学》一书由陕西科学技术出版社出版,我们相信它的出版将会有力地推动本学科的发展。

感谢会议承办单位的领导、老师和研究生为会议顺利召开而付出的辛勤劳动。编委们近两个月内为本书如期出版日以继夜地工作,会议承办单位为出版提供了经费资助,这里一并表示感谢。

中国化学会热力学和热分析专业委员会决定,下一届热分析动力学和热动力学研讨会将于2005年在苏州举行,苏州大学陆振荣教授将负责这届会议的筹备,我们期待他们承办成功。

谨祝与会同志取得新的成就,预祝热分析动力学和热动力学学科奋进腾飞!

中国化学会化学热力学和热分析专业委员会

2001年8月

目 录

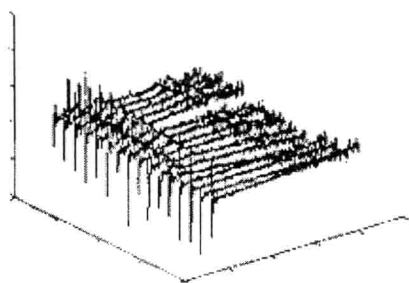
第一篇 综述与专题	(1)
试论热分析动力学的误差	(3)
快速裂解/红外在线分析技术及其在配合物研究中的应用	(11)
细菌生长及中、西药物作用下的细菌代谢过程的热动力学进展	(16)
相变动力学与生物膜磷脂的相变	(25)
生命科学研究中的微量热技术	(33)
较快化学反应的热动力学研究进展	(43)
用常规热分析手段研究三十二烷氧化过程的热动力学	(53)
Thermokinetics of the cleavage of DNA catalyzed by bleomycin	
A5: a microcalorimetric study	(59)
Effect of Nano Metal Powders on Thermal Decomposition	
Characteristics of RDX	(67)
等温等压下不可逆化学反应的热动力学研究	(74)
热分析动力学参数计算系统	(82)
第二篇 热分析动力学	(91)
热爆合成 $TiAl_3$ 临界温度的 DSC 研究	(93)
压力和 PDADN 含量对 PDADN-RDX-CMDB 推进剂	
热分解动力学的影响	(98)
纳米金属氧化物对 HMX 热分解动力学的影响	(103)
PDADN 的热分解动力学和机理	(111)
单基发射药热自燃条件研究中动力学参数的选取	(118)

用微热量热法测定发射药的化学动力学参数·····	(123)
静态和动态压力下含能材料的热分解动力学·····	(128)
接枝改性纳米 SiO ₂ /聚丙烯复合材料热解动力学研究 ·····	(137)
氯化钇与 L-酪氨酸和甘氨酸配合物的合成及非等温热分解 动力学研究·····	(144)
配合物 K ₃ [M(C ₂ O ₄) ₃] · 3H ₂ O (M=Cr、Al) 的热分解反应及其 动力学研究·····	(148)
Cis(trans)-[Cu(gly) ₂] · H ₂ O 的热分解及其动力学研究 ·····	(154)
重稀土与水杨醛水杨酰脲配合物的热分解机理及非等温热 动力学研究·····	(161)
轻稀土与水杨醛水杨酰脲配合物的合成、表征、热分解机理及 非等温热动力学研究·····	(168)
Kinetics study of thermal decomposition of europium p-methyl- benzoate complex with 1,10-phenanthroline in non-isothermal conditions ·····	(176)
Relationship between the exothermic decomposition temperature and critical temperature of thermal explosion of nitrosubstituted azetidines and trinitromethyl compounds ·····	(181)
Kinetics and mechanism of the exothermic first-stage decomposition reaction for 1,4-dinitro-3,6-bis(trinitroethyl)glycoluril ·····	(186)
Estimation of the critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal analysis method ·····	(194)
几种氨基酸锌配合物的热分解动力学研究·····	(202)
固态配合物 Zn(Thr)SO ₄ · H ₂ O 的热分解动力学研究 ·····	(207)
固态配合物 Zn(Leu)SO ₄ · 0.5H ₂ O 的热分解及非等温反应 动力学研究·····	(214)
Thermal analysis of molecular weight fractionation of poly (ethylenete-raphthalate) correlated to spinning processes ·····	(222)

第三篇 热力学	(233)
Thermokinetics of the process of microbial metabolism	(235)
钯电阻测量中附加电阻的热力学计算	(245)
The thermokinetics of the liquid-liquid reaction for chromium sulphate with histidine	(250)
氯化锌与亮氨酸固液反应的热动力学研究	(256)
微量量热法研究银杏、芦荟对大肠杆菌的代谢作用	(264)
纳米管 TiO_2 的热化学性质的研究	(267)
麦冬及麦冬甙体皂甙对大肠杆菌代谢作用的微量量热法研究	(269)
微量热法研究硒与腐殖酸的拮抗作用	(271)
应用微量量热法研究大肠杆菌在地肤子三萜皂甙液中的代谢作用	(274)
热力学、热电化学测试软件的开发	(276)
硝酸锌与组氨酸固液反应的热动力学研究	(277)
第四篇 研究简报	(281)
重铬酸铵和环四亚甲基四硝胺的热分解	(283)
纳米铝粉和镍粉催化 RDX 热分解动力学研究	(286)
高氯酸铵不同阶段的热分解动力学	(290)
力学松弛动力学和 PE 推进剂的寿命预估	(293)
新型含能材料 ADN 的热分解动力学	(297)
$\text{Ti} + 3\text{Al} \rightarrow \text{TiAl}_3$ 热爆合成临界温度的几何尺寸依赖性研究	(300)
Relationship between the standard enthalpy of formation and the ratio of standard enthalpy of formation and exothermic denitration decomposition peak temperature of $\text{M}(\text{NTO})_n$	(302)
β -沸石的热分析动力学研究	(306)
改性木材的热特性研究	(309)
阻燃麻纤维的热特性研究	(312)

β -烷氧羰基乙基三氯化锡配合物的热分解动力学参数的研究	(315)
PEN 等温结晶动力学研究	(317)
LTM 树脂固化特性的研究	(319)
$[\text{Tb}_2(\text{m-MBA})_6(\text{phen})_2](\text{H}_2\text{O})_2$ 配合物的热分解动力学研究	(322)
药物头孢氨苄的热氧降解过程及动力学研究	(325)
氨基酸热分解反应的最可几机理函数和动力学参数	(328)
Mathematic expression of Kinetic compensation effect and relationship between the exothermic decomposition temperature and critical temperature of thermal explosion of eighty-six energetic materials	(331)
过氧化银动力学研究	(334)
微量热法测定 Cyanex 272 萃取 Ni^{2+} 的反应热和动力学性质的研究	(336)
P_{204}Li 盐在不同有机溶剂中反向胶束形成过程的热力学研究	(340)
光敏聚酰亚胺的热分解反应动力学	(342)
配合物 $\text{Zn}(\text{His})\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的低温热容和热力学性质	(345)

第 I 篇 综述与专题



试论热分析动力学的误差

如所周知,热分析是在程序控温下,测定物质的物理性质与温度的关系的一类技术.从这个意义上讲,如果在所测定的温度范围内,被测物质发生了某个化学反应或物理变化(为了方便以下均称为反应),那末,只要被测定的物理量变化(如质量或热量改变)能定量地表征反应的历程(如失重能表征热分解反应;吸热或放热能表征相变);而温度的变化又能定量地反映时间的推进(如线性升温),热分析技术就能将反应的程度与时间联系在一起.因此,热分析曲线和数据就理所当然地蕴含着反应的动力学信息,并从中能求索到动力学的结果.

在研究固态非均相反应时,尽管与X-射线衍射(XRD)或电子显微(EM)技术相比,热分析技术在信息的定量化方面明显地具有优势,但在方法上它毕竟是属于表象(phenomenology)技术范畴.它所测定的样品性质的变化在微观上定位在某一部位的反应上.此外,热分析动力学在研究不等温(non-isothermal)、非均相(heterogeneous)体系时所沿用的等温(iso-thermal)均相(homogeneous)体系理论的适用性也一直是个问题;加上作为一门实验技术,不可避免地会有测定条件差异和测定数据精确性方面的问题,这些因素都会影响动力学分析结果的可靠性.本文试从热分析动力学的基本理论和方法,并结合实例,探讨其常见误差的来源和避免方法.囿于水平,一得之见,旨在抛砖引玉.

1 被研究体系的复杂性

热分析动力学研究的对象通常是非均相反应体系,而且常常是在不等温条件下进行.为了使建立在等温均相反应体系上的动力学方程也能在不等温非均相体系中得到应用,将原方程作了几处调整:用转化率分数(fractional conversion) α 代替浓度 C ;通过扫描速率 β 将反应程度对时间的关系 dC/dt 更换为对温度的关系 $d\alpha/dT$;此外,为了能反映非均相反应的复杂性,将动力学机理函数(kinetic model function)从均相体系中的反应级数表达式 $f(C) = (1 - C)^n$ 经过考察固相反应的物理、几何等因素后进行了扩展,但保留了原方程的总体形式和其中的 Arrhenius 速率常数表达式.

由于动力学方程的一些概念是针对基元反应而言的,而非均相反应往往不是简单的基元反应,因此,如果对被研究体系的复杂性认识不足,就会出现动力学分析的误差.例如:(1)非基元反应的动力学机理可能会随着温度的变化而变化,用一个固定的 $f(\alpha)$ 描述整个反应的机理就不尽合理^[1].

(2)由于表征反应进度的 α 是个表观平均的概念,如果一个反应实际上包含了多个基元反应,就无法将这种物理性质的变化合理地分解成为某个基元反应的贡献(species-specific),只能得到表观的动力学结果^[2].

(3) 速率常数中的活化能 E 只有在基元反应中方可期望保持常数,而在均相反应中已被发现了“不规范行为”(“misbehavior”),而在复杂反应中测得的活化能是由各个基元反应步骤及其它们对整上反应的相对贡献的大小所规定的,因此,它就可能是温度 T 、或温度 T 和反应程度 α 的函数(见图 1)^[2]。

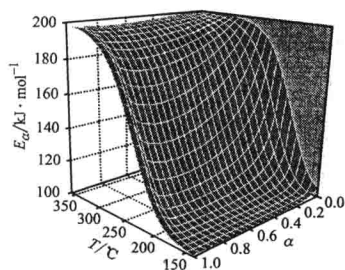


图 1 由两个平行反应组成的体系中 E 与 α 和 T 的关系

必须看到,由于这种误差是由于被研究体系本身的复杂性所造成的,比较难于克服.重要的是要充分认识到这种复杂性,从而采取一些措施.例如,用等温法的结果与不等温法相比较,往往可以发现机理函数和活化能是否会随着温度而变化;用等转化率法(iso-conversional method)对在不同扫描速率下得到的一组 TA 曲线进行分析,可以判断 E 是否会随 α 而变化,从而确定被分析反应体系的复杂性.

Wilburm^[3]最近研究了由两个或以上的反应分别以竞争(competing)、部分重叠(partly overlapping)或连续(immediately following)这三种不同形式所组成的复杂反应的 TA 曲线处理结果.他“制造”了由两个分别为 F1 和 D3 机理的反应(但 A 、 E 和峰温都不同)在上述各种复杂情况下组成的理论 DTG 曲线,然后通过作 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)] \sim 1/T$ 图,由线性关系反过来求 E 和 A 值.

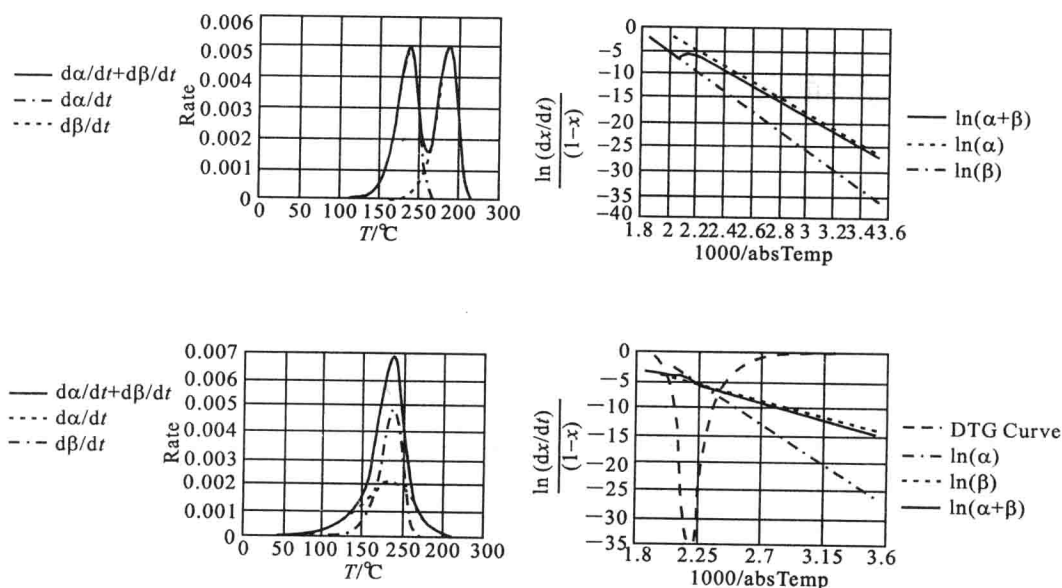


图 2 由 F1 和 D3 两各反应依次发生或同时发生的理论 DTG 曲线及其 $\ln[d\alpha/dT]/f(\alpha) \sim 1/T$ 图

研究结果表明,当两个反应的 DTG 峰仅部分重叠、且峰高相似时(图 2 左上),则

$\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)] \sim 1/T$ 图形一般是由曲线连接起来的两段直线,凭借着两段直线的斜率尚能分别计算出两步反应各自的 E 值(图 2 右上);但当两个反应的 DTG 峰非常靠近或甚至安全重叠(竞争反应的情况)时(图 2 左下),则即使最后的 $\ln[(d\alpha/dT)/f(\alpha)] \sim 1/T$ 图形线性很好(图 2 右下),所得到的活化能也是毫无意义的。

2 分析方法的局限性

通过对单一的 TA 曲线进行分析,即能得到全部动力学结果。长时期来,这被认为是热分析动力学的优点之一。但是,近年来,人们发现用这种方法即使研究同一体系时所得的结果也很不一致。这是因为在等温法中,对于某一简单反应来说, $k(T)$ 是常数,所以它与 $f(\alpha)$ 或 $g(\alpha)$ 是可以分离的,动力学三因子可以分步获得:即先确定模式函数,然后再获得 E 和 A ;而在非等温法的单个实验所提供的数据中, $k(T)$ 和 $f(\alpha)$ 和 $g(\alpha)$ 是不可分离的。我们只能设法同时(而不是分步)获得动力学三因子。由于动力学补偿效应(kinetic compensation effect KCE)的存在, E 和 $\ln A$ 之间的相互依赖和协同变化,在将实验数据与动力学模式相配合时(model fitting method),会出现许多模式的线性都很好(线性因子相差无几),而与之对应的 E 和 A 却相差很大的情形。因此,选择一个在线性上略胜一筹的模式作为机理函数,而以此得到两个与众悬殊的 A 和 E 作为结果,就不免使人有“失之毫厘,差之千里”的担心。

Vyazovkin-Wight^[1]曾经对二硝胺的热分解同时用等温 and 不等温法作了动力学分析。他们发现在等温法中,12 种常用动力学模式函数所对应的 E 和 A 非常接近(见表 1),换言之,即使选错了 $f(\alpha)$, E 和 A 的误差也不会很大。但在不等温法中,则 E 、 A 对于尝试使用的动力学模式函数有很大的依赖性(见表 2)。他们认为,这是由于当使用一条曲线同时确定动力学三因子时, E 和 A 会通过大幅度的协同变化,相互补偿,以使得许多模式函数都能有一个良好线性的结果。表 2 中四个有 * 的 r 值为线性最佳者,它们的线性如此之接近,以至于可被认为是在计算误差允许范围之内,而对应的 A 、 E 却是相差很大。

表 1 AND 的等温动力学参数

模式	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$\ln A/\text{min}^{-1}$	$-r$
P4	126.0	26.3	0.9949
P3	126.1	26.6	0.9950
P2	126.4	26.9	0.9952
P2/3	127.7	27.6	0.9960
D1	128.2	27.7	0.9963
F1	129.5	29.2	0.9965
A4	127.4	27.3	0.9956
A3	127.6	27.6	0.9958
A2	128.1	28.1	0.9960
D3	130.3	27.4	0.9968
R3	128.4	27.4	0.9962
R2	128.1	27.5	0.9961

表 2 AND 的不等温动力学参数

模式	$E/\text{kJ mol}^{-1}$	$\ln A/\text{min}^{-1}$	$-r$
P4	24.5	3.9	0.9783
P3	35.1	6.9	0.9813
P2	56.2	12.7	0.9837
P2/3	182.9	46.2	0.9862
D1	246.2	62.8	0.9865
F1	139.4	35.7	0.9928*
A4	29.5	5.3	0.9903
A3	41.7	9.0	0.9913
A2	66.1	15.9	0.9921*
D3	269.1	67.4	0.9928*
R3	131.0	32.0	0.9924*
R2	127.6	31.3	0.9910

鉴于这种情况,用多重扫描速率法(multiple scanning method),通过摆脱模式函数的干扰(model-free method)先行获得 E , 然后求得 A 和确定 $f(\alpha)$ 就成为一种值得推荐的方法.

3 模式函数的误用

如前所述,鉴于均相反应中反应级数形式已无法描述非均相体系的复杂性,因此通过设想在固相反应中,在反应物和产物的界面上存在有一个局部的反应活性区域,而反应进程则由这一界面的推进来表征;再按照控制反应速率的各种关键步骤,如产物晶核的形成和生长、相界面反应或是产物气体的扩散等推导了一批固态反应动力学模式的函数. 在推导过程中假设反应物颗粒具有规整的几何形状和各向同性的反应活性(见图 3). 尽管这些动力学模式函数能对许多固态物质的反应过程作出基本描述,但是由于非均相反应本身的复杂性,加上实际样品颗粒几何形状的非规整性和堆积的非规则性^[4],以及反应物质理化性质的多变性等,常常会出现实际的 TA 曲线与理想机理不相符合的情况. 例如, R3 模式就是假设具有规整立方体或球状的样品颗粒在反应过程中,反应界面沿着三维方

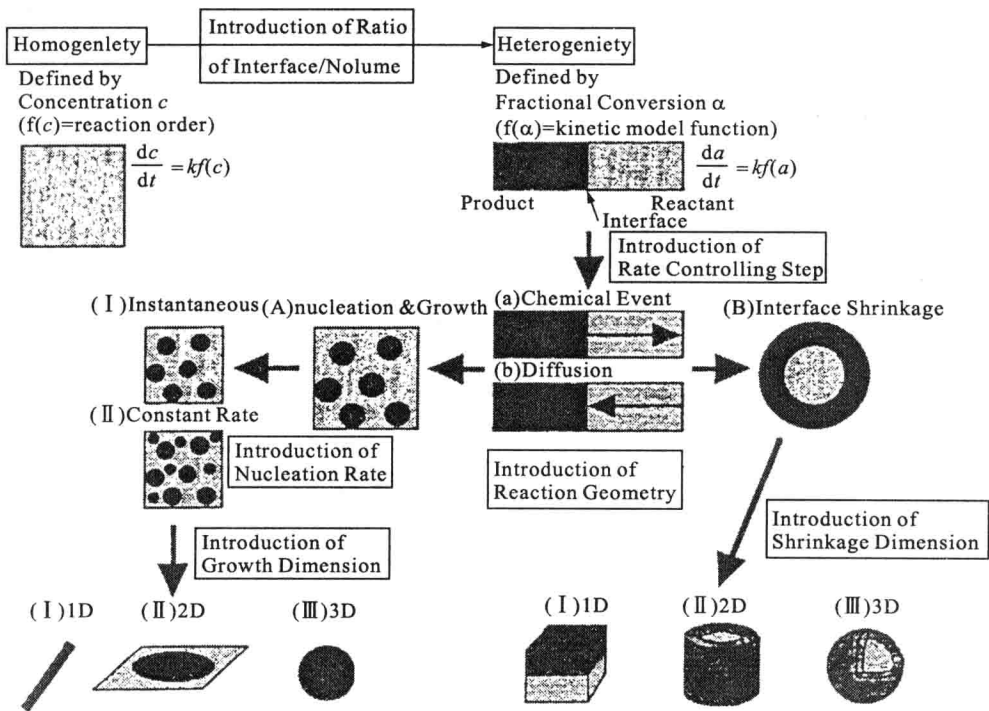


图 3 常见固态反应动力学模式推导示意

向由外向内各向同性地等速推进. 但是,近年来用 SEM 等技术对一些金属盐类的分解和脱水过程进行直接跟踪观察的结果证明,实际情况并不如此^[5],因此又出现了经验(empirical)和调节模式函数(accomodation function)作为近似. 错误判断动力学模式函数

会引起动力学参数 E 和 A 的误差, Koga^[6]等人提出了由于误用不适当的 $f(\alpha)$ 而影响 E 、 A 数值的定量关系式, 并且在实例中获得了验证.

$$E_{app}/E = f(\alpha_p)F'(\alpha_p)/f'(\alpha_p)(F(\alpha_p)) \quad (1)$$

$$\ln(A_{app}/A) = \frac{E}{RT_p} \left[\frac{f(\alpha_p)F'(\alpha_p) - f'(\alpha_p)F(\alpha_p)}{f'(\alpha_p)F(\alpha_p)} \right] + \ln \frac{f(\alpha_p)}{F(\alpha_p)} \quad (2)$$

式中, E_{app} 和 A_{app} 为由于误用不适当的模式函数 $F(\alpha)$ 而得到的表观活化能和表观指前因子, E 、 A 和 $f(\alpha)$ 则为体系真实的参数和模式, α_p 为在最大反应速率 T_p 处的转化率.

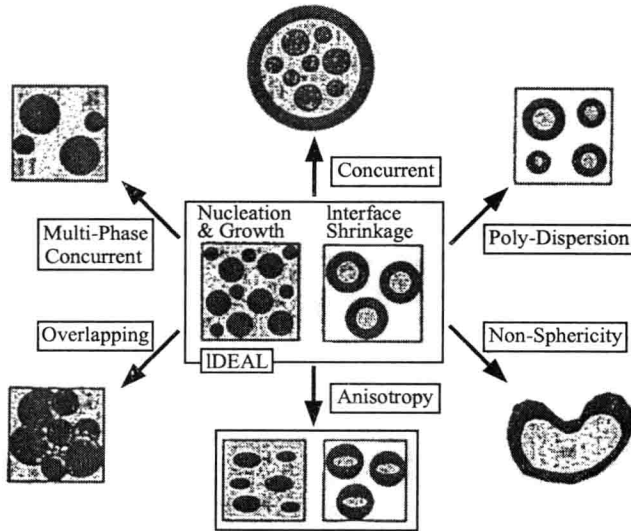


图 4 实际反应中各种偏离理想模式的情况

(图 3、4 均复制于 N. Koga, et al. Netsu Sokutei. 1993;20(4)212-213)

表 3 用 Freeman-Carroll 法对 6 种模式函数的理论曲线进行动力学分析的结果^[6]

理论曲线			Freeman-Carroll 法结果					计算值	
$f(\alpha)$	α_p	$T_p(K)$	$E_{app}, kJ mol^{-1}$	n	$\ln A_{app}$	E_{app}/E	$\ln(A_{app}/A)$	E_{app}/E	$\ln(A_{app}/A)$
D2	0.804	474.05	46.1	0.303	6.31	0.46	-13.7	0.49	-12.8
D3	0.661	446.77	46.8	0.673	7.28	0.47	-12.7	0.47	-12.7
A4	0.742	448.10	46.6	0.434	7.20	0.47	-12.8	0.47	-12.6
A2	0.619	485.63	207.6	1	47.26	2.08	27.3	2.08	27.3
A3	0.623	486.64	315.3	1	74.27	3.15	54.3	3.19	55.3
A4	0.626	286.82	426.0	1	101.17	4.23	81.2	4.21	80.7

表 3 是他们用 $E = 100 kJ/mol$, $\ln A = 20/s$, $\beta = 10K/min$ “制造”了 6 种模式函数的理论曲线后, 再用 Freeman-Carroll 法分别对这些曲线进行动力学分析的结果. 从表中不难看出, 由于 Freeman-carroll 法是假设 $f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$ 为前提的, 因此用它分析不同模式