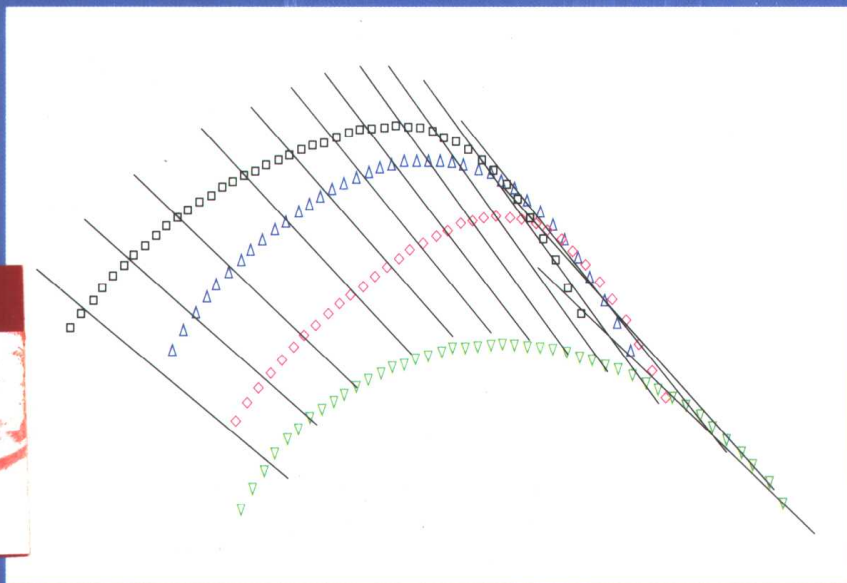


热分析动力学

胡荣祖 史启祯 主编

GH



科学出版社

热分析动力学

胡荣祖 史启祯 主编

科学出版社

内 容 简 介

本书以热分析动力学方程为主线,汇集了20世纪后50年国内外热分析动力学研究的最新学术成果。本书内容共分三部分:第一部分包括热分析动力学理论、方法和技术的回顾;两类动力学方程和三类温度积分式的数学推导;最概然机理函数的推断。第二部分系统地总结了近50年发展起来的用微、积分法处理热分析曲线的成果。第三部分涉及动力学补偿效应的研究;热爆炸临界温度的估算;动力学参数的数值模拟;诱导温度与诱导时间的关系;定温热分析曲线分析法。

本书可作为高校物理化学、分析化学、物理无机化学专业的硕士和博士研究生教材,也可供科研、生产部门的科技工作者以及热分析专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

热分析动力学/胡荣祖,史启祯主编.-北京:科学出版社,2001

ISBN 7-03-009460-3

I. 热… II. ①胡…②史… III. 热分析-动力学 IV. O657.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2001)第044128号

科学出版社 出版

北京东黄城根北街16号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

新蕾印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2001年8月第一版 开本:135(720×1000) 1/16

2001年8月第一次印刷 印张:14 1/2

印数:1—1 500 字数:267 000

定价:27.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换〈北燕〉)

《热分析动力学》

编写委员会

主 编	胡荣祖	史启祯			
副主编	张同来	杨正权	高胜利	宁斌科	陆振荣
	松全才	郭鹏江	宋纪蓉	赵凤起	张洪林
编 委	刘金香	童训华	华幼卿	潘云祥	姚 朴
	陈栋华	孙同山	张建军	李焕勇	陈三平
	赵宏安	李 珺	江劲勇	路桂娥	谢 怡
	刘 蓉	梁燕军	杨得锁	李利群	叶 素
	张松楠	李 楠	刘金河	孟子晖	张教强
主 审	松全才	陆振荣			

序

热分析动力学的研究目的在于定量表征反应(或相变)过程,确定其遵循的最概然机理函数 $f(\alpha)$, 求出动力学参数 E 和 A , 算出速率常数 k , 提出模拟 TA 曲线的反应速率 $d\alpha/dt$ 表达式, 为新型材料稳定性和配伍性的评定、有效使用寿命和最佳生产工艺条件的确定、反应过程速率的定量描述和机理的推断、石油和含能材料等易燃易爆物质危险性的评定以及自发火温度、热爆炸临界温度的计算和燃烧初始阶段的定量描述等提供科学依据。

本书的写作始于 1999 年, 当时我应聘于西北大学做兼职教授, 史启祯教授、高胜利教授与我商量在西北大学化学系开设热分析动力学课程。本书的前一部分就是为了教学的需要而编写的, 其素材源自西北大学和中国工程物理研究院联合开发项目“热分析动力学参数计算机程序的开发和应用”的研究报告和编著者从事热分析动力学研究的演算笔记。由于编著者一直从事热分析理论及其应用研究, 曾在该领域获省部级科技进步一、二等奖和多项省级自然科学优秀论文奖, 所以这方面的科研成果就构成了书的后一部分和前一部分的若干章节。

本书分十一章, 以热分析动力学方程为主线贯穿全书, 分别就: (1) 热分析动力学的理论、方法和技术; (2) 动力学方程的数学推导; (3) 最概然机理函数的推断; (4) 动力学补偿效应; (5) 动力学参数和 TA 曲线的数值模拟; (6) 单一非定温 TA 曲线同时求解 4 个或 4 个以上动力学参数的数值方法; (7) 定温热分析曲线的分析法等七个方面作一些论述, 并未试图对热分析动力学作全面介绍。

第一章原文发表在《无机化学学报》[14(2), 1998, 119~126]。在编写本书时, 原作者陆振荣教授又作了大量的修改和补充。限于篇幅, 本章中许多基本上只有历史意义的文献或为读者熟知的文献在文中均只随作者注其年份。读者如需索取详细信息, 可与作者联系: zrlu@suda.edu.cn。

为了便于读者尽快求知、释疑、引据, 并了解我国学者在本领域的工作, 书中对理论模型作了详细的数学推导, 特别强调了我国学者的贡献, 如叶素、冉全印、袁军、冯仰婕、邹文樵关于温度积分近似式的改进工作; 潘云祥关于双外推法确定 E 和 $f(\alpha)$ 的工作; 李靖华、张柱恩、成庆堂和席国喜关于三步判断法推断反应过程机理函数的工作等。

我与西安近代化学研究所的杨正权教授曾进行过成功而愉快的合作, 书中包含了这部分合作成果。在这一研究领域先后获得博士学位的张同来、宋纪蓉、宁斌科和张教强等同志, 以及先后获得硕士学位的杨得锁、谢怡、李楠、刘蓉、孟子晖和

刘金河等同志,都在热分析动力学研究工作中取得了一定成绩,对本书的问世做出了重要贡献,在此向他们表示感谢。

本书编委成员中绝大多数是从事热分析科研工作的大学教师、研究人员和青年科技工作者,我们期望他们在该领域做出优异的成绩。本书内容的充实、完善、再版任务就落在他们肩上,我们期望这一天的到来。

本书能够顺利问世应感谢西北大学“211工程”教学改革研究项目提供的经费支持和科学出版社的编辑同志所付出的辛勤劳动。

最后,编著者们殷切期望这本书问世后能得到来自同行们的批评与帮助。

胡荣祖

2001年3月于西北大学

符号和缩写说明

- A ——指前因子
 A_{app} ——表观指前因子
 $a(\alpha)$ ——调节函数
 α ——反应分数
 α_p ——反应速率极大值时(即 DTG、DTA 或 DSC 曲线的峰值处)的反应分数
 α_p^∞ —— $Z(\alpha)$ 函数极大值和 $u \rightarrow \infty$ 时的反应分数
 α_M —— $y(\alpha)$ 和 $f(\alpha)$ 函数极大值时的反应分数
 β ——线性加热速率
CRTA——控制转化速率热分析
DSC——差示扫描量热法
DTA——差热分析法
DTG——微分热重法
MDSC——调制 DSC
TG——热重法
 E ——活化能
 E_{app} ——表观活化能
 $f(\alpha)$ ——微分机理函数
 $f'(\alpha)$ —— $df(\alpha)/d\alpha$
 $f''(\alpha)$ —— $df'(\alpha)/d\alpha$
FC 法——Freeman-Carroll 法
FWO 法——Flynn-Wall-Ozawa 法
 $G(\alpha)$ ——积分机理函数, $\int d\alpha/f(\alpha)$
 h ——峰高
 $h(\alpha)$ ——真实动力学机理函数, $h(\alpha) = f(\alpha)a(\alpha)$
 H_0 ——DSC 曲线下的焓值
 H_t —— t 时内 DSC 曲线下的焓值
HiT——高温端半峰宽
 $k_{\text{H-E}}$ ——Harcourt-Esson 速率常数, $k_{\text{H-E}} = CT^m$
 k ——Arrhenius 速率常数, $k = A \exp(-E/RT)$
 k_{iso} ——等动力学速率常数
KAS 法——Kissinger-Akahira-Sunose 法
KCE——动力学补偿效应

- L_0T ——低温端半峰宽
 m_s ——试样质量
 m, n, k ——经验机理函数幂指数 $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [1 - \ln(1 - \alpha)]^k$
 n_{app} ——表观反应级数
 $P(u)$ ——温度积分, $P(u) = \int_{\infty}^u \frac{-e^{-u}}{u^2} du, u = \frac{E}{RT}$
 P_A ——Agrawal $P(u)$ 表达式
 $P_G(u)$ ——Gorbachev $P(u)$ 表达式
 $P_{CR}(u)$ ——Coats-Redfern $P(u)$ 表达式
 $P_{LB}(u)$ ——Lee-Beck $P(u)$ 表达式
 P_L ——Li Chung-Hsiung $P(u)$ 表达式
 P_{GLB} ——Gorbachev-Lee-Beck $P(u)$ 表达式
 $P_Z(u)$ ——Zsako $P(u)$ 表达式
 R ——普适气体常量
 S_t —— t 时内 TA 曲线下的面积
 S_{∞} ——DSC、DTG、DTA、MDSC 曲线下的总面积
TA——热分析
 T ——温度
 T_s ——试样温度
 T_r ——参比物温度
 T_0 ——TA 曲线开始偏离基线时的温度
 T_e ——外推始点温度
 T_p ——峰顶温度
 $T_{0.5}$ —— $\alpha = 0.5$ 时的温度
 t ——时间
 $t_{0.5}$ —— $\alpha = 0.5$ 时的时间
 T_f ——终止温度
 $T_o - T_f$ ——反应区间
 T_{iso} ——等动力学温度
V-FWO 法——变异的 Flynn-Wall-Ozawa 法
 $y(\alpha)$ ——由 $y(\alpha) = (d\alpha/dt) e^{\frac{E}{RT}}$ 定义的函数
 $Z(\alpha)$ ——由 $Z(\alpha) = \pi(u) (d\alpha/dt) T/\beta$ 定义的函数
 $\pi(u)$ ——由 $\pi(u) = ue^u p(u)$ 定义的函数

目 录

序	
符号和缩写说明	viii
第一章 热分析动力学概论	1
1.1 前言	1
1.2 热分析动力学理论	2
1.2.1 动力学方程	2
1.2.2 速率常数	3
1.2.3 动力学模式(机理)函数	4
1.2.4 动力学方程的是是非非	6
1.3 热分析动力学方法	8
1.3.1 定温法和单个扫描速率的不定温法	8
1.3.2 动力学补偿效应	10
1.3.3 多重扫描速率的不定温法	10
1.3.4 动力学方法的新进展	11
1.3.5 动力学分析的误差	14
1.4 热分析动力学新技术	16
1.4.1 控制转化速率热分析技术	16
1.4.2 温度调制热分析技术	17
1.5 热分析动力学展望	18
第二章 热分析动力学方程	19
2.1 第Ⅰ类动力学方程	19
2.2 第Ⅱ类动力学方程	20
2.2.1 导出途径之一	20
2.2.2 导出途径之二	21
2.2.3 导出途径之三	24
2.3 两类动力学方程的比较	24
第三章 温度积分的近似解	25
3.1 温度积分	25
3.2 数值解	26
3.3 近似解析解	26

3.3.1	Frank-Kameneskii 近似式	28
3.3.2	Coats-Redfern 近似式	28
3.3.3	Doyle 近似式	28
3.3.4	Gorbachev 近似式	29
3.3.5	Lee-Beck 近似式	30
3.3.6	Gorbachev 近似式优于 Coats-Redfern 近似式的理论依据	30
3.3.7	Li Chung-Hsiung 近似式	31
3.3.8	Agrawal 近似式	31
3.3.9	冉全印-叶素近似式	34
3.3.10	冯仰婕-袁军-洪专-邹文樵-戴浩良近似式	36
3.3.11	Zsako 近似式	38
3.3.12	Mac Callum-Tanner 近似式	39
3.3.13	Krevelen-Heerden-Huntjens 近似式	39
3.3.14	Broido 近似式	40
3.3.15	Luke 近似式	41
3.3.16	Senum-Yang 近似式	41
3.3.17	Sestak-Satava-Wendlandt 近似式	42
3.4	$P(u)$ 表达式和温度积分近似式一览表	42
3.5	$\int_0^T T'^m \exp(-E/RT')dT'$ 的计算	44
第四章	热分析曲线的动力学分析——积分法	47
4.1	Phadnis 法	47
4.2	冯仰婕-陈炜-邹文樵法	47
4.3	Coats-Redfern 法	47
4.4	改良 Coats-Redfern 法	48
4.5	Flynn-Wall-Ozawa 法	50
4.6	Gorbachev 法	51
4.7	Lee-Beck 法	51
4.8	Li Chung-Hsiung 法	52
4.9	Agrawal 法	52
4.10	冉全印-叶素法	53
4.11	冯仰婕-袁军-洪专-邹文樵-戴浩良法	53
4.12	Zsako 法	54
4.13	Mac Callum-Tanner 法	54
4.14	Šatava-Šesták 法	55

4.15	一般积分法	56
4.16	普适积分法	57
4.17	Krevelen-Heerden-Huntjens 法	58
4.18	Broido 法	58
4.19	Zavkovic 法	59
4.20	Segal 法	59
4.21	Madhusudanan-Krishnan-Ninan 法	61
4.22	Horowitz-Metzger 法	63
4.23	McCarty-Green 法	63
第五章	热分析曲线的动力学分析——微分法	65
5.1	Kissinger 法	65
5.2	微分方程法	65
5.3	放热速率方程法	68
5.4	特征点分析法	76
5.4.1	方法 1	76
5.4.2	方法 2	80
5.5	微分修正法	81
5.6	Newkirk 法	99
5.7	Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法	99
5.8	Friedman-Reich-Levi 法	100
5.9	Piloyan-Ryabchihov-Novikova-Maycock 法	100
5.10	Freeman-Carroll 法	100
5.11	Anderson-Freeman 法	101
5.12	Vachuska-Vobril 法	101
5.13	Starink 法	101
5.14	Rogers 法	103
5.15	Rogers-Smith 法	103
5.15.1	求 A	103
5.15.2	求 E 、 n	104
5.16	Rogers-Morris 法	104
5.17	Borham-Olson 法	105
5.18	Borchardt-Daniels 法	106
5.19	通用 Kissinger 法	108
5.19.1	Kissinger 方程通式	108
5.19.2	$n(1-\alpha)_p^{n-1} \approx 1$ 的证明	109

5.19.3 n 与 S 的关系	110
5.20 Viswanath-Gupta 法	111
第六章 最概然机理函数的推断	113
6.1 Satava 法	113
6.2 Bagchi 法	113
6.3 双外推法	114
6.4 张同来-胡荣祖-杨正权-李福平法	115
6.5 三步判别法	124
6.5.1 定温 TGA 积分方程的相关系数判别法	124
6.5.2 定温和非定温 TGA 的动力学参数判别法	125
6.5.3 定温和非定温反应速率常数的对比判别法	125
6.6 Malek 法	125
6.6.1 $y(\alpha)$	126
6.6.2 用 $y(\alpha)$ - α 标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$	126
6.6.3 $Z(\alpha)$	137
6.6.4 用 $Z(\alpha)$ - α 标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$	137
6.6.5 求 α_p^∞	139
6.6.6 求 α_M	140
6.6.7 用 $y(\alpha)$ 形状和特征值 (α_M 和 α_p^∞) 推断最概然 $f(\alpha)$	141
6.6.8 求 A	141
6.7 Dollimore 法	141
6.7.1 H-E 型微分式	142
6.7.2 H-E 型积分式	142
6.7.3 用 TG/DTG 曲线形状和特征值推断最概然 $f(\alpha)$	143
6.8 Popescu 法	144
6.8.1 用 $G(\alpha)_{mn} - \frac{1}{\beta}$ 关系推断最概然 $G(\alpha)$	144
6.8.2 求 E 、 A	146
6.9 Leyko-Maciejewski-Szuniewicz 法	146
6.10 Blazejowski 法	147
6.11 CRTA 法	148
第七章 动力学补偿效应	152
7.1 对同一反应采用不同机理函数处理的系统	152
7.2 对性质相近的同类型物质在相同实验条件下进行的同类型反应	161
7.3 对同一物质在不同实验条件下发生不同反应的系统	173

7.4 同一物质同一反应不同经验函数指数间呈现的补偿效应	173
第八章 非定温条件下热爆炸临界温度的估算方法	175
8.1 方法 1	175
8.2 方法 2	177
第九章 一级自催化分解反应动力学参数数值模拟	180
9.1 数学模型	180
9.1.1 一级自催化热分解反应动力学	180
9.1.2 简单 n 阶反应动力学方程	183
9.2 计算方法	184
9.2.1 Powell 最优化法	184
9.2.2 函数值计算法	186
9.2.3 一维寻优法	188
9.3 计算实例	188
9.3.1 数据来源	188
9.3.2 原始数据	189
9.3.3 计算结果	191
9.4 结论	191
第十章 热分解反应的诱导温度与诱导时间的关系	192
10.1 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式的导出	192
10.2 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式成立的实验事实	194
10.3 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式预估材料安全储存期的实例	195
第十一章 定温热分析曲线分析法	196
11.1 $G(\alpha)$ 的推断	196
11.1.1 约化时间图法	196
11.1.2 $\ln \ln$ 分析法	200
11.2 求 k	201
11.3 求 E, A	204
11.4 $T-t$ 关系式	204
11.4.1 Berthelot 方程	204
11.4.2 Semenov 方程	205
11.4.3 求 T, α 和 t 关系式中的常数	205
11.5 求 $\Delta S^\ddagger, \Delta H^\ddagger$ 和 ΔG^\ddagger	206
参考文献	208
附录	215
$-\lg P(u)$ 值	215

第一章 热分析动力学概论

1.1 前言

尽管用热分析方法研究物质反应动力学的最早工作可以追溯到 20 世纪 20 年代(Kujirai, 1925; Akahira, 1928),但是,作为一种系统的方法,它的真正建立和发展主要还是在 50 年代^[1,2]。一方面,为了满足当时应用方面的需要,如随着科学技术的迅速发展,尤其是航天技术的兴起,需要一种有效的方法评估高分子材料的热稳定性和使用寿命等;另一方面,热分析技术的日臻成熟和热分析仪的商品化为实验的开展创造了条件,再加上计算机技术的发展,使繁复的数据处理成为可能。热分析技术的出现使人们可以在变温(或定温)、通常是线性升温条件下对固体物质的反应(包括物理变化等)动力学进行研究,形成了“非定温动力学”(non-isothermal kinetics)^[1,3]的分支。由于较之传统的定温法(isothermal)它有许多优点^[4]:如一条非定温的热分析曲线即可包含并代替多条定温曲线的信息和作用,使分析快速简便;再加上严格的定温实验实际上也很难实现(尤其是反应开始时),因此它已逐渐成为热分析动力学(TAK)的核心,40 多年来在各个方面均有很大发展^[1],被广泛地应用于各个领域。例如研究无机物质的脱水、分解、降解(如氧化降解)和配合物的解离;金属的相变和金属玻璃的晶化;石油的高温裂解和煤的热裂解;高聚物的聚合、固化、结晶、降解等诸多过程的机理和变化速率,从而能确定如高聚物等材料的使用寿命和热稳定性、药物的稳定性;评定石油和含能材料等易爆易燃物质的危险性等;热分析动力学获得的结果还可以作为工业生产中反应器的设计和最佳工艺条件评定的重要参数^[4~7]。

但是,由于在变温法研究非均相体系的 TAK 中,基本上沿用了定温、均相体系的动力学理论和方程,其适用性和所得结果的可靠性一直是个有争议的问题^[1~3, 8~10]。长时期以来,大量的用这种方法的研究成果和一些有关的评论文章几乎同时出现在该领域的学术刊物中。国际热分析协会(ICTA,现为国际热分析和量热学协会 ICTAC)在 1985 年专门成立了“动力学分会”(kinetic committee),致力于研究 TAK 的有关问题,为促进该领域情况的交流和理论、方法的完善起了很大作用^[1,11,12]。本章拟就 TAK 在理论、方法和技术方面的历史和发展作一简要的回顾,并着重介绍一些存在的问题和最近几年中出现的新的分析方法和技术。

1.2 热分析动力学理论

1.2.1 动力学方程

研究化学反应动力学的工作始于 19 世纪后期,从 Wilhelmy(1891)发现蔗糖在酸性条件下的转化速率与剩余蔗糖量成正比这一事实而建立的起始动力学方程到 Guldberg 和 Waage(1899)正式提出的质量作用定律(law of mass action),从 Van't Hoff(1884)提出的反应级数概念到 Arrhenius(1889)等各种速率常数关系式的出现,描述定温条件下的均相反应的动力学方程在 19 世纪末基本完成^[13]

$$\frac{dc}{dt} = k(T)f(c) \quad (1-1)$$

式中, c 是产物的浓度, t 为时间, $k(T)$ 为速率常数的温度关系式(temperature dependence of rate constants, 以下简称速率常数), $f(c)$ 为反应机理函数, 在均相反应中一般都用 $f(c) = (1-c)^n$ 的反应级数形式来表示反应机理。

在热分析法研究不定温条件下的非均相反应时,基本上沿用了上述定温均相反应的动力学方程,只是做了一些调整以适应新体系的需要。

1. 从均相到非均相

用动力学的基本概念研究非均相反应(heterogeneous reaction)或固态反应(solid state reaction)始于 20 世纪初(Lewis, 1905; Bruner - Tolloczko, 1908)。由于在均相体系中的浓度(c)概念在非均相体系中已不再适用,因而用转化百分率(fractional conversion) α 代替(Lewis, 1905), α 是反应物向产物转化的百分数,表示在非均相体系中反应进展的程度。此外,鉴于非均相反应的复杂性,从 20 世纪 30 年代起建立了许多不同的动力学模式函数 $f(\alpha)$,来代替反映均相反应机理的反应级数表达式。

2. 从定温到非定温

早期的动力学研究工作都是在定温情况下进行的,到 20 世纪初开始采用不定温法跟踪非均相反应速率的尝试(Honda, 1915)^[13]。但是,用这种方法获得的结果来进行动力学的评价则直到 30 年代才开始,热分析技术的广泛应用无疑在促进非定温动力学的发展中起了很大的作用。由于它常采用等速升温的方法,即升温速率 $\beta = dT/dt$ 是个常数,因此 Vallet(1915)提出在动力学方程中进行 $dt = dT/\beta$ 的置换^[2]。

于是,经过转换后的不定温、非均相反应的动力学方程就成为以下的形式

$$dc/dt = k(T)f(c) \xrightarrow[\beta = dT/dt]{c \rightarrow \alpha} d\alpha/dT = (1/\beta)k(T)f(\alpha) \quad (1-2)$$

式中, β 为升温速率(一般为常数), α 为转化百分率。

1.2.2 速率常数

动力学方程中的速率常数 k 与温度有非常密切的关系。有趣的是, 这些关系式几乎是同时在 19 世纪末由 Arrhenius 和 Van't Hoff 等提出的。有关它们的形式、提出者及年代可参见表 1-1^[14]。

表 1-1 各种反应速率常数表达式

$d(\ln k)/dT =$	$k =$	提出者(年份)
C	$A_0 \exp(CT)$	Berthelot(1862) Hood(1885)
B/T	$A_0 T^B$	Harcourt-Esson(1895)
A/T^2	$A_0 \exp(-A/T)$	Arrhenius(1889)
$(A+BT)/T^2$	$A_0 T^B \exp(-A/T)$	Kooij(1893)
$(A+CT^2)/T^2$	$A_0 \exp(CT) \exp(-A/T)$	Van't Hoff(1899)
$(BT+CT^2)/T^2$	$A_0 T^B \exp(CT)$	
$(A+BT+CT^2)/T^2$	$A_0 T^B \exp(CT) \exp(-A/T)$	Van't Hoff(1899)
$a/(T+b)^2$	$A_0 \exp[-a/(T+b)]$	Vogel(1921)-Fulcher(1925)-Tammann(1926); Williams-Landel-Ferry(1955)

这些关系式中, 有些一开始是纯粹的经验公式。其中 Arrhenius 通过模拟平衡常数-温度关系式的形式所提出的速率常数-温度关系式最为常用

$$k = A \exp(-E/RT) \quad (1-3)$$

式中, A 为指前因子, E 为活化能, R 为普适气体常量, T 为热力学温度。该式在均相反应中几乎适用于所有的基元反应和大多数复杂反应, 式中两个重要参数的物理意义分别由碰撞理论 (collision theory, Lewis-Lindmann, 1918) 和建立在统计力学、量子力学和物质结构之上的活化络合物理论 (activated-complex theory, Eyring-Polanyi-Pelzer 等, 1930~1935) 所诠释。在非均相体系的反应动力学方程中它也被原封不动地引入 (但是近年来 Dollimore 等已用 Harcourt-Esson 关系式来研究固体反应动力学的尝试^[15])。

于是, 将 (1-3) 式代入 (1-2) 式, 可分别得到非均相体系在定温与非定温条件下的两个常用动力学方程式

$$d\alpha/dt = A \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (\text{定温}) \quad (1-4)$$

$$d\alpha/dT = (A/\beta) \exp(-E/RT) f(\alpha) \quad (\text{不定温}) \quad (1-5)$$

动力学研究的目的就在于求解出能描述某反应的上述方程中的“动力学三因子” (kinetic triplet) E 、 A 和 $f(\alpha)$ ^[8,16]。

1.2.3 动力学模式(机理)函数

1. 传统的动力学模式函数

动力学模式函数表示了物质反应速率与 α 之间所遵循的某种函数关系,代表了反应的机理,直接决定了 TA 曲线的形状,它相应的积分形式被定义为

$$G(\alpha) = \int_0^{\alpha} d\alpha / f(\alpha) \quad (1-6)$$

如前所述,在非均相反应中所用的传统的动力学模式函数是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而提出的。建立这些模式函数的尝试开始于 20 世纪 20 年代后期^[13]。MacDonald-Hinshelwood(1925)提出了在固体分解过程中产物核形成和生长(formation and growth of nuclei)的概念,这一概念也引起了其他模式函数的建立(Tamman, 1925; Bruz, 1926; Jander, 1927, 1928; Topley-Hume, 1928; Roginsky-Schultz, 1928)。此后,随着实验事实的逐渐累积,导致了 30 年代后期和 40 年代的动力学模式函数的迅速发展(Johanson-Mehl, 1939; Avrami, 1939; Mampel, 1940; Prout, 1940; Erofeev, 1946; Zhuravlev-Lesokhin-Tempelmann, 1948; Ginstling-Braunshstein, 1950 等)。有关动力学模式函数的系统介绍最早可见于 Jacobs-Tompkins(1955)的专著,此后 Brown-Dollimore-Galway^[17]和 Sestak^[18]的著述中也有过总结,而最新的相关综述当为 Galway-Brown 在 1999 年出版的专著^[19]。这些动力学模式函数都是设想固相反应中,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进行表征,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分别推导出来的^[17,18]。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。表 1-2 列出了常用的一些 $f(\alpha)$ 及其相应的 $G(\alpha)$ 形式^[20]。

表 1-2 常用固态反应动力学模式函数

模式	符号	$f(\alpha)$	$G(\alpha)$
成核与生长(JMA)	A_m	$m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1-m}$	$[- \ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{m}}$
相界面反应	R_n	$n(1-\alpha)^{1-\frac{1}{n}}$	$1-(1-\alpha)^{\frac{1}{n}}$
一维扩散	D1	$\frac{1}{2}\alpha^{-1}$	α^2
二维扩散	D2	$-1/\ln(1-\alpha)$	$\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$
三维扩散(Jander)	D3	$3(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}/2[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]$	$[1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}]^2$
三维扩散(Ginstring-Brounshtein)	D4	$3/2[(1-\alpha)^{-\frac{1}{3}}-1]$	$1-2\alpha/3-(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$