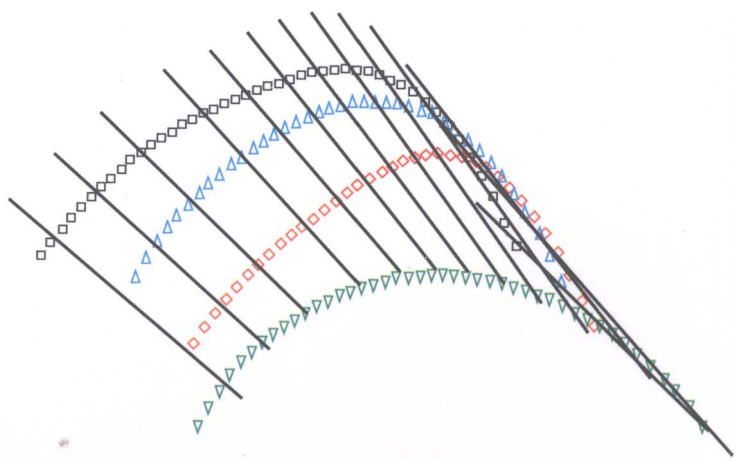


现代化学基础丛书 14

# 热分析动力学

(第二版)

胡荣祖 高胜利 赵凤起 主编  
史启祯 张同来 张建军



 科学出版社  
www.sciencep.com

## 内 容 简 介

本书以热分析动力学方程为主线,汇集了近60年来国内外热分析动力学研究的学术成果.全书内容共13章.首先,回顾了热分析动力学理论、方法和技术;两类动力学方程和三类温度积分式的数学推导.其次,系统地总结了近60年发展起来的用微、积分法处理热分析曲线的成果.第三,涉及最概然机理函数的推断;动力学补偿效应;非线性等转化率的微、积分法.第四,阐述了一级及经验级数自催化分解反应动力学参数的数值模拟;诱导温度与诱导时间的关系;等温热分析曲线分析法;等温和非等温结晶过程DSC曲线分析法.第五,扼要地论述了非等温条件下热爆炸临界温度和临界升温速率的估算方法.书中还编入143道源自最新文献的习题,书末附有简明答案.

本书可作为高等学校物理化学、分析化学、物理无机化学、物理有机化学、高分子物理化学、材料学专业的硕士、博士研究生的教材,也可供科研院所、生产部门的科技工作者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/胡荣祖等主编. —2版. —北京:科学出版社,2008  
(现代化学基础丛书;14/朱清时主编)

ISBN 978-7-03-020207-9

I.热… II.①胡… III.热分析-反应动力学 IV.O643.1

中国版本图书馆CIP数据核字(2008)第004619号

责任编辑:杨震周强/责任校对:钟洋  
责任印制:钱玉芬/封面设计:王浩

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: B5(720×1000)

2008年1月第 二 版 印张: 29 1/4

2008年1月第二次印刷 字数: 558 000

印数: 1 501—4 500

定价: 68.00元

(如有印装质量问题,我社负责调换(新欣))

本教材为西北大学研究生创新教育资助项目

## 《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芑原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

# 《热分析动力学》(第二版)

## 编委会

主 编 胡荣祖 高胜利 赵凤起 史启祯  
张同来 张建军

副主编 杨正权 郭鹏江 高红旭 宋纪蓉  
陈三平 宁斌科

编 委 马海霞 赵宏安 张 海 陈栋华 江劲勇  
路桂娥 仪建华 徐司雨 夏志明 张教强  
孟子晖 李 楠 刘金河 谢 怡 杨得锁  
刘 蓉

# 《热分析动力学》(第一版)

## 编委会

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	
编 委	刘金香	童训华	华幼卿	潘云祥	姚 朴
	陈栋华	张洪林	孙同山	张建军	李焕勇
	陈三平	赵宏安	江劲勇	路桂娥	谢 怡
	刘 蓉	赵凤起	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	张 海	高红旭		
主 审	松全才	陆振荣			

## 《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的誕生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长；知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到；化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在新世纪的发展起积极的推动作用。

生活

## 第二版序

本书自 2001 年第一版发行以来, 受到适用本书的兄弟院校和科研院所的硕士、博士研究生的广泛支持和欢迎, 有不少院校将其作为教材使用. 由于当时是为召开全国热分析动力学和热动力学研讨会而准备的, 印数有限, 以至于出现脱销现象. 鉴于本书在教学和科研中的积极影响, 科学出版社杨震先生积极推荐本书作为高等院校研究生教材出版第二版, 并列入“十一五”国家重点图书出版规划项目“现代化学基础丛书”中, 仍由科学出版社出版.

在这几年的教学、科研实践中, 我们一方面认真收集读者的反馈信息, 一方面紧跟国际热分析动力学发展动向, 不断总结经验, 作为本次修订的重要依据.

本书仍保持第一版学术著作的特色, 将内容扩充为 13 章. 非线性等转化率的微、积分法, 在核实其他热分析法所得表观活化能中应用日益广泛, 新编为第 8 章; 原书第 8 章改为第 12 章; 含能材料放热分解反应体系热爆炸临界温升速率的估算方法, 在热危险性定量评估方面扮演重要角色, 希望研究生有所了解, 新编为第 13 章; 经验级数自催化分解反应动力学参数的数值模拟与等温和非等温结晶过程 DSC 曲线分析法分别并入原书第 9 章和第 11 章; 怎样从《含能材料热谱集》中的 DSC 谱采集数据和计算动力学参数列为附录 II.

为了巩固、加深所学理论知识, 引发新思想, 拓展视野, 触类旁通, 培养科学思维方法和分析问题、解决问题的能力, 各章均附有源自最新文献而编的习题, 书末附有简明参考答案, 供师生参考.

6 年来, 不少从事热分析动力学研究的师生和读者对本书提出不少建设性的意见, 对本书给予很大支持和爱护, 编者表示衷心的感谢.

在本书再版之际, 我们深切怀念原书第 1 章的撰写者、苏州大学分析测试中心教授、中国化学会化学热力学热分析专业委员会委员、*Journal Thermal Analysis and Calorimetry* 刊物顾问编委——陆振荣先生.

本书第二版作为研究生推荐教材, 是作为西北大学研究生创新教育资助项目完成的, 该资助项目是西北大学“211 工程”建设公共服务体系项目的子项目之一. 同时, 本书也得到化学基地出版基金的资助, 在此一并表示深深的感谢.

限于编者的水平, 书中取材不当、叙述不清、甚至错误在所难免. 希望读者指出, 以便再版时得以更正.

胡荣祖 高胜利 赵凤起 史启祯 张同来 张建军

2007 年 4 月于西北大学化学楼



## 第一版序

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, 当时高胜利教授和我拟定 2000 年后在西北大学化学系开设热分析动力学课, 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。由于编著者们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] 单一非等温 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] 等温热分析曲线的分析法等作一些论及, 并未企图对热分析动力学作全面的介绍。

第一章引自《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。

为了便于读者尽快求知, 释疑, 引据, 并了解我国学者的工作, 书中对理论模型作了尽可能详细的数学推导, 专门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, 在本研究方向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、孟子暉和刘金河等同志, 都在热分析动力学研究工作中取得一定成绩, 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、研究人员和具有硕士、博士学位的青年科技工作者, 我们期望他们在该领域取得优异成绩. 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教材出版基金的资助和科学出版社的编辑同志们, 他们为此付出了辛勤的劳动.

最后, 编著者们十分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月于西北大学化学楼

## 符号和缩写说明

- $A$ ——指前因子  
 $A_{\text{app}}$ ——表观指前因子  
 $a(\alpha)$ ——调节函数  
 $\alpha$ ——反应分数  
 $\alpha_p$ ——反应速率极大值时 (即 DTG、DTA 或 DSC 曲线的峰值处) 的反应分数  
 $\alpha_p^\infty$ —— $Z(\alpha)$  函数极大值和  $u \rightarrow \infty$  时的反应分数  
 $\alpha_M$ —— $y(\alpha)$  和  $f(\alpha)$  函数极大值时的反应分数  
 $\beta$ ——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  
 $E_{\text{app}}$ ——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,  $\left[ \int d\alpha/f(\alpha) \right]$   
 $h$ ——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,  $k = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$   
 $k_{\text{iso}}$ ——等动力学速率常数

- KAS 法 —— Kissinger-Akahira-Sunose 法
- KCE —— 动力学补偿效应
- LoT —— 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,  $P(u) = \int_{\infty}^u \frac{-e^{-u}}{u^2} du, \quad u = \frac{E}{RT}$
- $P_A$  —— 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
- $P_Z(u)$  —— Zsakó  $P(u)$  表达式
- $R$  —— 摩尔气体常量
- $S_t$  ——  $t$  时内 TA 曲线下的面积
- $S_{\infty}$  —— 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
- $T_0 - T_f$  —— 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  $y(\alpha) = (d\alpha/dt) \exp\left(\frac{E}{RT}\right)$  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

《现代化学基础丛书》序

第二版序

第一版序

符号和缩写说明

第 1 章 热分析动力学概论	1
1.1 引言	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 等温法和单个扫描速率的非等温法	8
1.3.2 动力学补偿效应	10
1.3.3 多重扫描速率的非等温法	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 (CRTA)	16
1.4.2 温度调制热分析 (TMTA)	17
1.5 热分析动力学展望	18
习题	19
第 2 章 热分析动力学方程	20
2.1 第 I 类动力学方程	20
2.2 第 II 类动力学方程	21
2.2.1 导出途径之一	21
2.2.2 导出途径之二	23
2.2.3 导出途径之三	25
2.3 两类动力学方程的比较	26
习题	26

<b>第 3 章 温度积分的近似解</b> .....	28
3.1 温度积分 .....	28
3.2 数值解 .....	29
3.3 近似解析解 .....	29
3.3.1 Frank-Kamenetskii 近似式 .....	31
3.3.2 Coats-Redfern 近似式 .....	31
3.3.3 Doyle 近似式 .....	31
3.3.4 Gorbachev 近似式 .....	32
3.3.5 Lee-Beck 近似式 .....	33
3.3.6 Gorbachev 近似式优于 Coats-Redfern 近似式的理论依据 .....	34
3.3.7 Li Chung-Hsiung 近似式 .....	35
3.3.8 Agrawal 近似式 .....	36
3.3.9 冉全印-叶素近似式 .....	39
3.3.10 冯仰婕-袁军-洪专-邹文樵-戴浩良近似式 .....	41
3.3.11 Zsakó 近似式 .....	43
3.3.12 MacCallum-Tanner 近似式 .....	44
3.3.13 Krevelen-Heerden-Huntjens 近似式 .....	44
3.3.14 Broido 近似式 .....	45
3.3.15 Luke 近似式 .....	46
3.3.16 Senum-Yang 近似式 .....	47
3.3.17 Šesták-Šatava-Wendlandt 近似式 .....	48
3.3.18 Tang-Liu-Zhang-Wang-Wang 近似式 .....	48
3.4 $P(u)$ 表达式和温度积分近似式一览表 .....	49
3.5 $\int_0^T T'^m \exp\left(-\frac{E}{RT'}\right) dT'$ 的计算 .....	51
习题 .....	52
<b>第 4 章 热分析曲线的动力学分析 —— 积分法</b> .....	54
4.1 Phadnis 法 .....	54
4.2 冯仰婕-陈炜-邹文樵法 .....	54
4.3 Coats-Redfern 法 .....	54
4.4 改良 Coats-Redfern 法 .....	56
4.5 Flynn-Wall-Ozawa 法 .....	57
4.6 Gorbachev 法 .....	58
4.7 Lee-Beck 法 .....	59
4.8 Li Chung-Hsiung 法 .....	59

4.9	Agrawal 法	60
4.10	冉全印-叶素法	60
4.11	冯仰婕-袁军-洪专-邹文樵-戴浩良法	61
4.12	Zsakó法	62
4.13	MacCallum-Tanner 法	62
4.14	Šatava-Šesták 法	62
4.15	一般积分法	64
4.16	普适积分法	64
4.17	Krevelen-Heerden-Huntjens 法	66
4.18	Broido 法	66
4.19	Zavkovic 法	67
4.20	Segal 法	67
4.21	Madhusudanan-Krishnan-Ninan 法	69
4.22	Horowitz-Metzger 法	71
4.23	McCarty-Green 法	72
4.24	胡荣祖-高红旭-张海法	73
4.25	唐万军法	74
	习题	75
<b>第 5 章</b>	<b>热分析曲线的动力学分析 —— 微分法</b>	<b>79</b>
5.1	Kissinger 法	79
5.2	微分方程法	80
5.3	放热速率方程法	82
5.4	特征点分析法	91
5.4.1	方法 1	91
5.4.2	方法 2	95
5.5	微分修正法	96
5.6	Newkirk 法	116
5.7	Achar-Brindley-Sharp-Wendworth 法	116
5.8	Friedman-Reich-Levi 法	117
5.9	Piloyan-Ryabchihov-Novikova-Maycock 法	117
5.10	Freeman-Carroll 法	117
5.11	Anderson-Freeman 法	118
5.12	Vachuska-Voboril 法	118
5.13	Starink 法	119
5.14	Rogers 法	120

5.15 Rogers-Smith 法	121
5.15.1 求 $A$	121
5.15.2 求 $E, n$	122
5.16 Rogers-Morris 法	122
5.17 Borham-Olson 法	123
5.18 Borchardt-Daniels 法	124
5.19 通用 Kissinger 法	126
5.19.1 Kissinger 方程通式	126
5.19.2 $n(1-\alpha)_p^{n-1} \approx 1$ 的证明	127
5.19.3 $n$ 与 $S$ 的关系	128
5.20 Viswanath-Gupta 法	131
习题	131
<b>第 6 章 最概然机理函数的推断</b>	<b>138</b>
6.1 Šatava 法	138
6.2 Bagchi 法	138
6.3 双外推法	138
6.4 张同来-胡荣祖-杨正权-李福平法	140
6.5 三步判别法	148
6.5.1 等温 TGA 积分方程的相关系数判别法	148
6.5.2 等温和非等温 TGA 的动力学参数判别法	148
6.5.3 等温和非等温反应速率常数的对比判别法	149
6.6 Malek 法	149
6.6.1 $y(\alpha)$	149
6.6.2 用“ $y(\alpha)-\alpha$ ”标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$	150
6.6.3 $Z(\alpha)$	150
6.6.4 用“ $Z(\alpha)-\alpha$ ”标准曲线推断最概然 $f(\alpha)$	161
6.6.5 求 $\alpha_p^\infty$	162
6.6.6 求 $\alpha_M$	163
6.6.7 用 $y(\alpha)$ 形状和特征值 ( $\alpha_M$ 和 $\alpha_p^\infty$ ) 推断最概然 $f(\alpha)$	164
6.6.8 求 $A$	164
6.7 Dollimore 法	165
6.7.1 H-E 型微分式	165
6.7.2 H-E 型积分式	166
6.7.3 用 TG/DTG 曲线形状和特征值推断最概然 $f(\alpha)$	167
6.8 Popescu 法	168



6.8.1 用“ $G(\alpha)_{mn} - \frac{1}{\beta}$ ”直线关系推断最概然 $G(\alpha)$ ·····	168
6.8.2 求 $E$ 、 $A$ ·····	169
6.9 Leyko-Maciejewski-Szuniewicz 法·····	170
6.10 Blazejowski 法·····	171
6.11 CRTA 法·····	172
6.12 双等双步法·····	176
习题·····	176
<b>第 7 章 动力学补偿效应</b> ·····	209
7.1 对同一反应采用不同机理函数处理的系统·····	209
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·····	217
7.3 对同一物质在不同实验条件下发生不同反应的系统·····	225
7.4 对同一物质同一反应不同经验函数指数间呈现的补偿效应·····	226
7.5 不同方法处理同一组 TA 数据所得动力学参数间呈现的补偿效应·····	227
习题·····	229
<b>第 8 章 非线性等转化率的微分法和积分法</b> ·····	234
8.1 非线性等转化率微分法·····	234
8.2 非线性等转化率积分法·····	236
8.3 改进的非线性等转化率积分法·····	239
8.4 Kissinger-迭代法和 Ozawa-迭代法·····	241
习题·····	242
<b>第 9 章 自催化分解反应动力学参数数值模拟</b> ·····	257
9.1 一级自催化热分解反应动力学参数数值模拟·····	257
9.1.1 数学模型·····	257
9.1.2 计算方法·····	261
9.1.3 计算实例·····	265
9.1.4 结论·····	268
9.2 经验级数自催化分解反应动力学参数数值模拟·····	268
9.2.1 数学模型·····	268
9.2.2 计算方法·····	269
习题·····	272
<b>第 10 章 热分解反应的诱导温度与诱导时间的关系</b> ·····	274
10.1 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式的导出·····	274
10.2 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式成立的实验事实·····	276
10.3 $t_{\text{ind}}-T_{\text{ind}}$ 关系式预估材料安全储存期的实例·····	277