

## CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O 热分解的非等温动力学研究

解凤霞<sup>\*,1,2</sup> 张逢星<sup>1</sup> 李 珺<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 西北大学化学系, 西安 710069)

(<sup>2</sup> 西安工程大学环境与化工学院, 西安 710048)

关键词: 丙二酸铜; 等转化率法; 主曲线法; 热分析动力学

中图分类号: O614.121; O642.3

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)12-2106-05

### Non-isothermal Kinetic Analysis of Thermal Decomposition of CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O

XIE Feng-Xia<sup>\*,1,2</sup> ZHANG Feng-Xing<sup>1</sup> LI Jun<sup>1</sup>

(<sup>1</sup>Department of Chemistry, Northwest University, Xi'an 710069)

(<sup>2</sup>College of Environment and Chemical Engineer, Xi'an Polytechnic University, Xi'an 710048)

**Abstract:** The thermal dehydration and decomposition kinetics of CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O were investigated using the non-isothermal method by thermogravimetry (TG) technique in N<sub>2</sub>. The iterative iso-conversional methods were applied to calculate the activation energy  $E_a$  of dehydration and decomposition, and the most probable mechanism function  $G(\alpha)$  was determined by means of the master plots method. The pre-exponential factor  $A$  was obtained on the basis of  $E_a$  and  $G(\alpha)$ . Kinetic parameters ( $E_a$  and  $\ln A$ ) of dehydration were given as:  $E_a=139.79 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=47.38$ . The mechanism function of the dehydration was  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ , and the decomposition of CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu proceeds to completion by two distinct reactions. These two reactions overlap in the transition process ( $0.45 < \alpha < 0.65$ ). Kinetic parameters ( $E_a$  and  $\ln A$ ) of the first reaction of decomposition were:  $E_a=201.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=52.29$ , and the mechanism function was  $G(\alpha)=[1-\alpha]^{-0.37}$ . And in the second reaction  $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ,  $E_a=156.74 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $\ln(A/\text{s}^{-1})=39.58$ .

**Key words:** copper(II) malonate; iso-conversional method; master plots method; thermal analysis kinetics

羧酸盐特别是草酸盐和乙酸盐的热分解动力学和分解机理研究已有大量报道<sup>[1-5]</sup>, 丙二酸盐热分解过程的报道却并不多。Mohamed 等用非等温法研究了二水合丙二酸镍及二水合丙二酸钴的失水和分解过程, 比较了其在空气、氢气和氮气中的分解行为<sup>[6,7]</sup>。Suzuki 等人研究了水合二羧基锰盐在空气中的热分解过程, 给出了随着 CH<sub>2</sub> 基团的增加失水温

度范围的规律性变化及失水率等热力学的数据<sup>[8]</sup>。Carr 分别用扫描电子显微镜和分析技术对 CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O 分解过程进行了系列动力学测量, 对分解过程的物质系列变化进行了详细探讨<sup>[9]</sup>。本文用热分析技术对 CH<sub>2</sub>(COO)<sub>2</sub>Cu·2H<sub>2</sub>O 在氮气中的热行为和热稳定性进行研究, 得出失水过程和分解过程的动力学三因子: 活化能、指前因子和机理函

收稿日期: 2007-05-28。收修改稿日期: 2007-08-13。

\*通讯联系人。E-mail: xiefengxia@xpu.edu.cn

第一作者: 解凤霞, 女, 34 岁, 博士研究生, 讲师; 研究方向: 物理无机化学。

数。采用多升温速率的等转化率法求得热失重过程的表观活化能;再由主曲线法判断机理函数,进而求得指前因子,以期为  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的热行为及热稳定性提供理论参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂和仪器

$\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为自制:将丙二酸溶液缓慢加入到含有与丙二酸等物质的量的碱式碳酸铜悬浊液中,70 °C 加热搅拌 2 h,趁热过滤,滤液在 60~70 °C 水浴中加热蒸发浓缩至有晶体出现。冷却后抽滤,冷水洗数次,在烘箱中 60 °C 烘干,经元素分析后研磨备用。TGA/SDTA851° 型热重/差热同步热分析仪(瑞士梅特勒-托利多公司)

### 1.2 实验方法

热分析实验使用开口的 70  $\mu\text{L}$   $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚,样品质量约  $3 \pm 0.5$  mg,分别采用升温速率  $\beta$  为 2、3、4、5 °C·min<sup>-1</sup> 线性升温,以高纯  $\text{N}_2$  气做载气,流速为 50 mL·min<sup>-1</sup>。热分析仪的温度采用标准金属 In 和 Al 进行标定。数据均用 Origin7.0 进行处理。

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热重分析

图 1 为不同升温速率下  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的 TG 曲线。从曲线中看出在不同的升温速率下  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的失重过程一致,整个失重过程分两步完成。第一步失重为失去 2 个结晶水的过程, TG 数据表明:失水温度从 82 °C 开始,125 °C 结束,失重率为 17.52%,与理论计算值 17.82% 相当吻合;第二步失重为  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  的分解过程,分解温度范围 210~260 °C,4 个升温速率下的平均质量损失

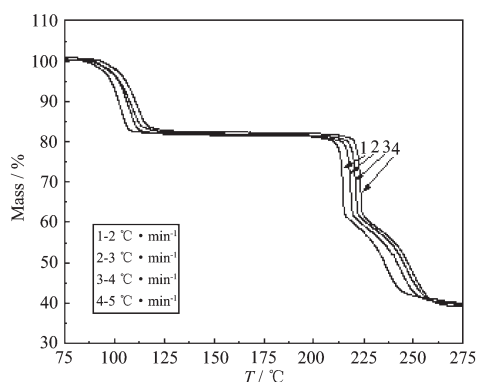


图 1  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率下的 TG 曲线  
Fig.1 TG curves of  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
at 2, 3, 4, 5 °C·min<sup>-1</sup>

率为 42.12%。从 TG 曲线上明显看出分解过程分两个阶段,第一个阶段反应速率较快,第二阶段反应速率较慢,说明  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  的分解经历了 2 个不同的反应历程。文献<sup>[9]</sup>通过扫描电镜测量提出  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  的分解过程是由  $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}$  的过程,第一阶段是熔融态的  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  在自身分解出的  $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$  的促进下发生自催化反应生成  $\text{CH}_2(\text{COOCu})_2$ ,并放出  $\text{CO}_2$ ;第二阶段为  $\text{CH}_2(\text{COOCu})_2$  的分解过程,分解产物为金属 Cu、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  以及残留的少量 C 等。由于实验测得 4 个升温速率下的平均质量损失率为 42.12%,按照 1 mol  $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$  最终分解的固体残留物为 1 mol Cu 和 0.5 mol C 计算,得出的质量损失率为 42.17%,这和文献<sup>[9]</sup>提出的  $(\text{CH}_2\text{COO})_2\text{Cu}$  在氮气中分解的固体残留物为金属 Cu 和少量碳的结果一致。

### 2.2 动力学分析

#### 2.2.1 表观活化能 $E_a$

根据等温动力学理论,固体分解反应动力学方程一般表示为:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} f(\alpha) \quad (1)$$

式中:  $A$  为指前因子;  $E_a$  为活化能;  $R$  为普适气体常数;  $T$  为热力学温度;  $\alpha$  为转化百分率;  $f(\alpha)$  为机理函数。

在大多数实验中升温速率  $\beta = dT/dt$  恒定,方程(1)经积分后变形可以得到 KAS 法所对应的方程(2)<sup>[10]</sup>:

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left( \frac{AR}{E_a} G(\alpha) \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (2)$$

在主反应期  $\alpha$  为 0.20~0.90 之间,间隔 0.05 取值,在相同转化率时利用不同升温速率条件下的  $\ln(\beta/T^2)$  对  $1/T$  进行线性回归,通过直线的斜率可求得不同  $\alpha$  所对应的活化能  $E_a$  值,即等转化率法。由于这种方法在动力学参数  $E_a$  的求算中应用了积分近似,计算结果产生了一定的误差,故采用迭代法方程<sup>[11]</sup>:

$$\ln \left( \frac{\beta}{h(x)T^2} \right) = \ln \left( \frac{AR}{E_a} G(\alpha) \right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

其中  $h(x)$  为方程(2)进行迭代的定义函数:

$$h(x) = (x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x) / (x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120)^{[11]}, x = \frac{E_a}{RT},$$

其迭代过程使所求得的  $E_a$  值逐步逼近真实的  $E_a$  值(见表 2)。

表 2 不同方法所求得  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失重过程的  $E_a$   
 Table 2 Apparent activation energy  $E_a$  calculated by different methods

| $\alpha$ | Dehydration $E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |              | Decomposition $E_a / (\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ |              |
|----------|-----------------------------------------------------|--------------|-------------------------------------------------------|--------------|
|          | KAS method                                          | Equation (3) | KAS method                                            | Equation (3) |
| 0.20     | 146.70                                              | 146.78       | 202.57                                                | 202.72       |
| 0.25     | 145.13                                              | 145.23       | 201.93                                                | 202.08       |
| 0.30     | 143.71                                              | 143.82       | 201.05                                                | 201.20       |
| 0.35     | 142.77                                              | 142.88       | 201.00                                                | 201.15       |
| 0.40     | 141.99                                              | 142.10       | 200.57                                                | 200.72       |
| 0.45     | 140.67                                              | 140.79       | 199.85                                                | 200.00       |
| 0.50     | 139.69                                              | 139.81       | 196.05                                                | 196.20       |
| 0.55     | 139.40                                              | 139.52       | 188.24                                                | 188.40       |
| 0.60     | 139.05                                              | 139.18       | 169.46                                                | 169.65       |
| 0.65     | 138.44                                              | 138.58       | 156.59                                                | 156.79       |
| 0.70     | 138.24                                              | 138.38       | 158.59                                                | 158.79       |
| 0.75     | 136.89                                              | 137.04       | 157.10                                                | 157.30       |
| 0.80     | 135.95                                              | 136.10       | 156.14                                                | 156.34       |
| 0.85     | 133.93                                              | 133.77       | 156.61                                                | 156.82       |
| 0.90     | 132.99                                              | 133.15       | 157.20                                                | 157.41       |

表 2 中  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  失水过程的活化能用 KAS 法所得的结果与迭代法方程(3)很接近,迭代后活化能  $E_a$  的平均值为  $139.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 相对标准偏差为 2.8%, 在误差允许的范围内认为失水过程的活化能基本不变, 表明失水过程一步完成而且可以用单一的机理函数来描述。而分解过程的活化能在主反应期表现出很明显的变化, 转化率  $\alpha$  在 0.2~0.45 之间时活化能  $E_a$  基本恒定, 平均值为  $201.15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; 转化率  $\alpha$  从 0.45 到 0.65 活化能迅速减小; 转化率  $\alpha$  在 0.65~0.90 活化能又趋于稳定,  $E_a$  的平均值为  $156.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , 说明分解过程分 2 个阶段进行, 而且 2 个分解过程在  $\alpha$  为 0.45~0.65 之间出现重叠。这一分析结果和根据扫描电镜动力学测量给出的结果一致<sup>[9]</sup>, 即:  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  整个分解过程两步完成, 转化率  $\alpha < 0.5$  为第一步分解过程:  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  自催化反应; 转化率  $\alpha > 0.5$  为  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  的分解反应, 在  $\alpha$  为 0.45~0.65 之间 2 个不同的反应同时进行。

## 2.2.2 主曲线法判断最可几机理函数

根据热分析动力学方程的积分式:

$$G(\alpha) = A \frac{E_a}{\beta R} P(x) \quad (4)$$

其中,  $P(x)$  为温度积分式,  $x = \frac{E_a}{RT}$ ;

$$P(x) = [\exp(-x) / x^2] (x^4 + 18x^3 + 88x^2 + 96x) / (x^4 + 20x^3 + 120x^2 + 240x + 120)^{[11]} \quad (5)$$

由于  $A \frac{E_a}{\beta R}$  为一常数, 对于合适的机理函数则有:

$$\frac{G(\alpha)}{G(0.5)} = \frac{P(x)}{P(x_{0.5})} \quad (6)$$

$G(0.5)$  表示  $\alpha=0.5$  时的  $G(\alpha)$ ,  $P(x_{0.5})$  表示  $\alpha=0.5$  时的  $P(x)$ 。对常见的机理函数(表 3)<sup>[13]</sup>, 分别以  $G(\alpha)/G(0.5)$  对  $\alpha$  作图得一系列标准曲线; 根据活化能 and 不同  $\alpha$  处的温度  $T$ , 即可求得  $x$ , 以  $P(x)/P(x_{0.5})$  对  $\alpha$  作图, 得实验曲线。如果在整个反应主期内实验曲线均

表 3 计算中用到的动力学模型函数的积分式

Table 3 Kinetic function  $G(\alpha)$  used for the date analysis

| No.   | $G(\alpha)$                                                                                          |
|-------|------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 1     | $\alpha^2$                                                                                           |
| 2     | $\alpha + (1-\alpha)\ln(1-\alpha)$                                                                   |
| 3~6   | $[1-(1-\alpha)^n]^m$ , $n=1/2, 1/3; m=1/2, 2$                                                        |
| 7     | $1-2/3\alpha-(1-\alpha)^{2/3}$                                                                       |
| 8     | $[(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$                                                                             |
| 9     | $[(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$                                                                            |
| 10~20 | $[-\ln(1-\alpha)]^n$ , $n=1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 3/4, 1, 3/2, 2, 3, 4$                             |
| 21~25 | $\alpha^n$ , $n=1/4, 1/3, 1/2, 1, 3/2$ ,                                                             |
| 26    | $(1-\alpha)^{-1}-1$                                                                                  |
| 27    | $(1-\alpha)^{-1/2}$                                                                                  |
| 28    | $(1-\alpha)^{-2}$                                                                                    |
| 29,30 | $\ln(\alpha^n)$ , $n=1, 2$                                                                           |
| 31~39 | $m[1-(1-\alpha)^n]$ ,<br>( $m, n$ )=(1,1/4),(1,1/3),(3,1/3),(1,1/2),(2,1/2),(1,2),(1,3),(1,4),(1,-1) |

与某一机理函数的标准曲线重叠,或实验数据点全部落在某一标准曲线上,则判定该标准曲线所对应的动力学模型函数  $G(\alpha)$  为该反应的最可几动力学模型函数;若实验曲线虽然不与所列出的任何一个标准曲线重叠,或实验数据点没有全部落在某一标准曲线上,但实验曲线的趋势和某一类的动力学模型函数的标准曲线的趋势相同,则判定该类动力学模型函数的动力学指数经适当修正后可以描述该热分解反应动力学机理<sup>[12]</sup>。

图 2 给出了  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率下失水过程的  $P(x)/P(x_{0.5}) \sim \alpha$  实验数据点,  $\alpha$  在 0.2~0.9 范围内间隔 0.05 取值。结果表明:不同升温速率下的实验点基本重合,而且全部落在标准曲线 F14  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ ,即可判定  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失水过程的最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ ,为随机成核和随后生长机理。

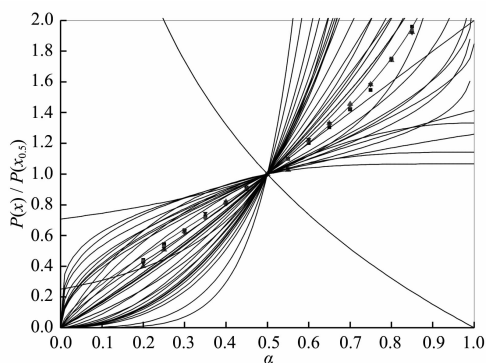


图 2  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失水过程的  $P(x)/P(x_{0.5}) \sim \alpha$   
Fig.2  $P(x)/P(x_{0.5}) \sim \alpha$  of  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dehydration

由于  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  的分解过程是分两步完成,显然不能用单一得机理函数来描述两个不同的反应,根据 2.2.1 的计算结果分别以  $\alpha$  为 0.2~0.45 和 0.65~0.9 范围进行判定,并且标准曲线分别为  $G(\alpha)/G(0.3) \sim \alpha$  和  $G(\alpha)/G(0.9) \sim \alpha$ ,相应的实验数据点以  $P(x)/P(x_{0.3})$  对  $\alpha$  作图和以  $P(x)/P(x_{0.9})$  对  $\alpha$  作图,分别见图 3、图 4。从图 3 中看出 4 个升温速率下的实验点基本重合,这些实验点落在标准曲线 F27( $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-1/2}$ )附近,实验数据点的趋势与标准曲线 F27 的趋势相同,则认为  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  第一步分解过程的最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-m}$ ,指数  $-m$  的值由 2.2.3 进一步计算得到。图 4 中所有的实验数据点均落在标准曲线 F2( $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ )上,得出  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  第二步分解的最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ,为二维扩散圆柱形对称机理。

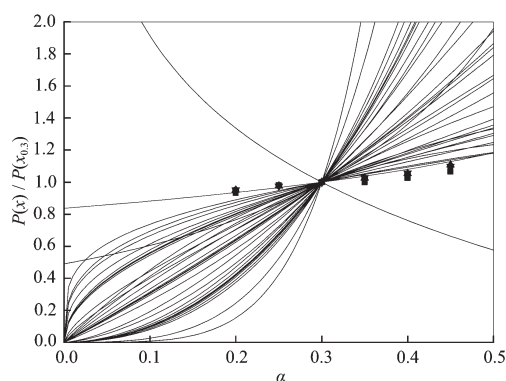


图 3  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  第一步分解的  $P(x)/P(x_{0.3}) \sim \alpha$   
Fig.3  $P(x)/P(x_{0.3}) \sim \alpha$  of the first reaction

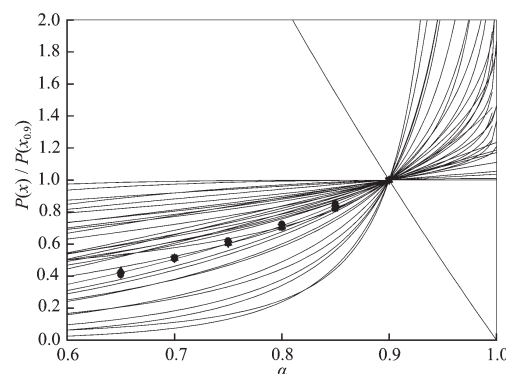


图 4  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  第二步分解的  $P(x)/P(x_{0.9}) \sim \alpha$   
Fig.4  $P(x)/P(x_{0.9}) \sim \alpha$  of the second reaction

## 2.2.3 指前因子 A

(1) 失水过程:失水过程的最可几机理函数的积分式  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$  代入(4)式,两边取对数并整理得(7)式:

$$\ln P(x) = \frac{2}{3} \ln[-\ln(1-\alpha)] - \ln(A \frac{E_a}{\beta R}) \quad (7)$$

以  $\ln P(x) \sim \ln[-\ln(1-\alpha)]$  作图得到一条直线,由直线的截距可以求出指前因子 A;同时根据直线的斜率进一步验证所求得的机理函数是否可靠,若机理函数  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$  是可靠的,则根据(6)式,直线的斜率应该是 2/3。不同升温速率下的处理结果见表 4,得出指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=47.38$ ,斜率为 0.6652 与 2.2.1 的结果 2/3(0.6667)基本吻合。

(2) 分解过程:将第一步分解过程的  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-m}$  代入(4)式,两边取对数并整理的(8)式:

$$\ln P(x) = (-m) \ln(1-\alpha) - \ln(A \frac{E_a}{\beta R}) \quad (8)$$

以  $\ln P(x) \sim \ln(1-\alpha)$  作图得到一条直线,根据直线的截距和斜率分别得到指前因子 A 和指数  $-m$ 。由表 5 可知指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=52.29$ ,  $m=0.37$ ,故  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  第一步分解过程的最可几机理函数的积



表 4 不同升温速率下  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  失水过程的数据线性拟和结果Table 4 Results of linear curve fitting for  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  dehydration at different heating rates

| $\beta / (^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | Dehydration |           |        |                        |
|------------------------------------------------|-------------|-----------|--------|------------------------|
|                                                | Slope       | Intercept | $r$    | $\ln(A/\text{s}^{-1})$ |
| 2                                              | 0.6623      | -52.36    | 0.9990 | 47.42                  |
| 3                                              | 0.6691      | -51.83    | 0.9995 | 47.29                  |
| 4                                              | 0.6642      | -51.69    | 0.9973 | 47.44                  |
| 5                                              | 0.6651      | -51.38    | 0.9986 | 47.36                  |
| Average                                        | 0.6652      | —         | —      | 47.38                  |

表 5 不同升温速率下  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  分解过程的实验数据线性拟和结果Table 5 Results of linear curve fitting for  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}$  decomposition at different heating rates

| $\beta / (^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1})$ | 1st reaction of decomposition |           |        |                        | 2nd reaction of decomposition |           |        |                        |
|------------------------------------------------|-------------------------------|-----------|--------|------------------------|-------------------------------|-----------|--------|------------------------|
|                                                | Slope                         | Intercept | $r$    | $\ln(A/\text{s}^{-1})$ | Slope                         | Intercept | $r$    | $\ln(A/\text{s}^{-1})$ |
| 2                                              | -0.3715                       | -57.59    | 0.9977 | 52.28                  | 1.02                          | 44.35     | 0.9989 | 39.28                  |
| 3                                              | -0.3701                       | -57.20    | 0.9980 | 52.29                  | 1.06                          | 45.85     | 0.9958 | 41.12                  |
| 4                                              | -0.3718                       | -56.92    | 0.9948 | 52.30                  | 1.04                          | 44.205    | 0.9997 | 39.84                  |
| 5                                              | -0.3763                       | -56.67    | 0.9990 | 52.28                  | 0.99                          | 42.175    | 0.9991 | 38.03                  |
| Average                                        | -0.3724                       | —         | —      | 52.29                  | 1.03                          | —         | —      | 39.58                  |

分式  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-0.37}$ 。按同样的方法对第二步分解过程的机理函数积分式进行整理,以  $\ln(\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha))\sim\ln P(x)$  作图得出指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=39.58$ 。

### 3 结 论

利用热分析技术研究了氮气气氛中  $\text{CH}_2(\text{COO})_2\text{Cu}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  在不同升温速率条件下的失水过程和分解过程。用迭代的等转化率法分别求得失水过程和分解过程的活化能,用主曲线法确定反应过程所遵循的最可几机理函数,并求出相应的指前因子  $A$ 。分析结果表明:失水过程的活化能  $E_a=139.79\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;失水过程可以用单一的机理函数来描述,最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=[-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ ,指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=47.38$ ;而分解过程分两步完成,两步反应在整个分解过程的转化率为 0.45~0.65 之间出现重叠,第一步反应的最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=(1-\alpha)^{-0.37}$ ,  $E_a=201.15\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=52.29$ 。第二步分解反应的最可几机理函数的积分式为  $G(\alpha)=\alpha+(1-\alpha)\ln(1-\alpha)$ ,  $E_a=156.74\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,指前因子  $\ln(A/\text{s}^{-1})=39.58$ 。

#### 参考文献:

[1] FANG Zheng-Dong(方正东), WANG Dun-Jia(汪敦佳).

*Wuji Huaxue Xuebao (Chinese J. of Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(11):1682~1686

[2] REN Yan-wei(任颜卫), WANG-Wei(王伟), LI-Jun(李珞), et al. *Xibei Daxue Xuebao (Journal of Northwest University)*. **2004**, **34**(2):177~182

[3] SHAN Hai-Wei(闪海威), CHEN Shu-Hua(陈淑桦), TANG Wan-Jun(唐万军). *Wuli Huaxue Xuabao (Acta Phys. Chim. Sin.)*. **2005**, **21**(9):1001~1005

[4] ZHANG Wei-Nan(张伟南), YUAN Yu-Hong(袁誉洪), LI Li-Qing(李丽清), et al. *Wuli Huaxue Xuabao (Acta Phys. Chim. Sin.)*. **2004**, **20**(1): 33-37

[5] Zhan D, Cong C J, Diakite K, et al. *Thermochimica Acta*, **2005**, **430**:101~105

[6] Mohamed A M, Andrew K G, Samih A H, *Thermochim. Acta*, **1998**, **323**: 27~36

[7] Mohamed A M. *Thermochim. Acta*, **2000**, **346**: 91~103

[8] Suzuki Y. *Thermochim. Acta*, **1995**, **225**:155~170

[9] Carr N J, Galwey A K. *Proc. R. Soc. London. Ser. A*, **1986**, **404**:101~126

[10] Ozawa T. *Thermochim. Acta*, **1992**, **203**:159~165

[11] Gao Z, Nakada M. *Thermochim. Acta*, **2001**, **369**:137~142

[12] Malek J. *Thermochim. Acta*, **1989**, **138**(1-2):337~346

[13] HU Rong-Zu(胡荣祖), SHI Qi-Zhen(史启桢). *Thermal Analysis Kinetics(热分析动力学)*. Beijing: Science Press, **2001**.127~131