

## 二水草酸锌脱水的分解动力学研究\*

张伟南 袁誉洪 李丽清 陈栋华

(中南民族大学化学与生命科学学院, 武汉 430074)

**摘要** 提出一种多升温速率-等温法确定机理函数  $g(\alpha)$  的新方法; 并用迭代的等转化率法求出较为可靠的活化能  $E_a$ ; 在  $E_a$  和  $g(\alpha)$  的基础上计算出指前因子  $A$ . 用该法对二水草酸锌 ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 脱水反应的热分解动力学三因子进行了求算, 得出  $E_a$  为  $87.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  $A$  为  $4.2120 \times 10^8 \sim 7.2328 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ ; 以及随机成核和随后生长型机理函数  $A_m$  (Avrami-Erofeer), 其积分形式  $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{m-1}$  和微分形式  $f(\alpha) = m(1-\alpha) \cdot [-\ln(1-\alpha)]^{(1-m)}$ , 调节因子  $m = 1.85 \sim 2.00$ .

**关键词:** 多升温速率-等温法, 等转化率法, 非等温动力学, 二水草酸锌, 调节函数

**中图分类号:** O 636.1

热分析动力学研究的主要目的是确定动力学模型, 以便求出“动力学三因子”(kinetic triplet): 活化能  $E_a$ , 指前因子  $A$ , 机理函数  $g(\alpha)$ . 在热分析研究中动力学模式函数的正确与否对参数  $E_a$  和  $A$  的影响很大. 因此, 人们开始寻求与实际情况更为相符的动力学模式函数, 以便改善所获得结果的可靠性. 所以,  $g(\alpha)$  的判定已逐渐成为热分析动力学研究领域的热点. 目前, 常用的方法有积分的 Coats-Redfern 法<sup>[1]</sup>、微分的 Achar 法<sup>[2]</sup>和变异的等转化率法 (Popescu 法<sup>[3]</sup>) 等, 这些方法虽然可以判断出机理函数  $g(\alpha)$ , 但还比较粗糙, 有时会得出模棱两可的结论. 本文提出一种判断可能机理函数  $g(\alpha)$  的新方法, 即多升温速率-等温法, 由迭代<sup>[4]</sup>的等转化率法求取活化能  $E_a$  的值, 同时求出指前因子  $A$ . 用该法对二水草酸锌 ( $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 的脱水反应的动力学进行了研究, 取得了较为满意的结果.

## 1 基本原理

### 1.1 机理函数 $g(\alpha)$ 的判定

#### 1.1.1 机理函数 $g(\alpha)$ 的判定原理<sup>[5]</sup>

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E_a/RT} dT$$

$$= \frac{AE_a}{\beta R} \int_\infty^u du = \frac{AE_a e^{-u}}{\beta R u} \pi(u) \quad (1)$$

对(1)式两边取自然对数:

$$\ln g(\alpha) = \left[ \ln \frac{AE_a}{R} + \ln \frac{e^{-u}}{u} + \ln \pi(u) \right] - \ln \beta \quad (2)$$

式(1)、(2)中,  $\alpha$  为转化率,  $\beta$  为升温速率,  $T_0$  为初始温度,  $T$  为末态温度,  $f(\alpha)$  为机理函数的微分形式,  $g(\alpha)$  为机理函数的积分形式,  $E_a$  为活化能,  $R$  为摩尔气体常数,  $A$  为指前因子,  $u = E_a/RT$ ,  $\pi(u)$  为有理函数.

以  $\ln g(\alpha) - \ln \beta$  作图, 用最小二乘法线性回归, 若所研究的反应遵循的机理为某一  $g(\alpha)$ , 则所得的曲线斜率  $K$  应为  $-1.000$ , 且其相关系数  $r = -1.000$ .

#### 1.1.2 机理函数的判定

由相同温度所对应的不同升温速率  $\beta$  的转化率  $\alpha$  代入方程式(2)的左边, 结合 31 种机理函数<sup>[6]</sup>, 以  $\ln g(\alpha) - \ln \beta$  线性回归, 选出截距接近  $-1.000$ , 相关系数较好的函数作为可能的机理函数, 这时可能有多种  $g(\alpha)$  均能符合上述要求. 然后, 选若干个相同温度的不同升温速率下的转化率  $\alpha$ , 用同样的方法求出较好的几种机理函数, 以  $\ln g(\alpha) - \ln \beta$  线性回归的关系, 得到曲线的斜率  $K$ 、截距  $B$  和相关系数  $r$ . 其中, 斜率接近  $-1.000$ , 且相关系数较好的即为最概然机理函数  $g(\alpha)$ .

### 1.2 求取活化能 $E_a$

根据等温动力学理论, 固体分解反应的动力学

2003-06-11 收到初稿, 2003-08-29 收到修改稿. 联系人: 陈栋华 (E-mail: chendh46@sina.com; Tel: 027-87496844). \* 湖北省自然科学基金 (2001ABA009) 重点资助项目

方程一般表示为

$$\frac{d\alpha}{dt} = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (3)$$

若非等温, 且升温速率  $\beta$  恒定,  $\beta = dT/dt$ , 则

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1}{\beta} A e^{-\frac{E_a}{RT}} \cdot f(\alpha) \quad (4)$$

$$\text{分离变量得: } \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{1}{\beta} A e^{-\frac{E_a}{RT}} dT \quad (5)$$

经积分后变形可以得到 Ozawa 法<sup>[7]</sup>和 KAS 法<sup>[8]</sup>所对应的方程. Ozawa 法方程为

$$\ln \beta = \ln \left[ \frac{0.0048 A E_a}{g(\alpha) R} \right] - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (6)$$

KAS 法方程为

$$\ln \frac{\beta}{T^2} = \ln \left[ \frac{A E_a}{g(\alpha) R} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (7)$$

由于在上述的计算中引入了温度积分近似, 计算结果产生了一定的误差.

迭代法<sup>[4]</sup>即让所求近似的  $E_a$  值逐步逼近真实的  $E_a$  值, 其方程为

$$\ln \frac{\beta}{H(x)} = \ln \left[ \frac{0.0048 A E_a}{g(\alpha) R} \right] - 1.0516 \frac{E_a}{RT} \quad (8)$$

$$\ln \frac{\beta}{h(x) T^2} = \ln \left[ \frac{A E_a}{g(\alpha) R} \right] - \frac{E_a}{RT} \quad (9)$$

$H(x)$  和  $h(x)$  随着  $x$  的变化而变化, 它们分别为方程(8)、(9)进行迭代的定义函数. 其迭代过程可大致分为三步: (1) 假设  $H(x) = 1$  或  $h(x) = 1$  来估算初始的活化能  $E_{a1}$ , 即为常规的等转化率法所求得的  $E_{a1}$  值; (2) 由  $E_{a1}$  以及不同升温速率条件下所对应的  $T$ , 代入  $x$  以及  $H(x)$  或  $h(x)$  的定义式中, 求取  $x$  的值和相应的  $H(x)$  或  $h(x)$  的值, 再将  $H(x)$  或  $h(x)$  的值代入方程(8)或(9)中, 并以  $\ln[\beta/H(x)]$  对  $1/T$  或  $\ln[\beta/h(x)T^2]$  对  $1/T$  进行线性回归, 通过斜率可求得新的  $E_{a2}$  值. (3) 以  $E_{a2}$  代替  $E_{a1}$ , 重复

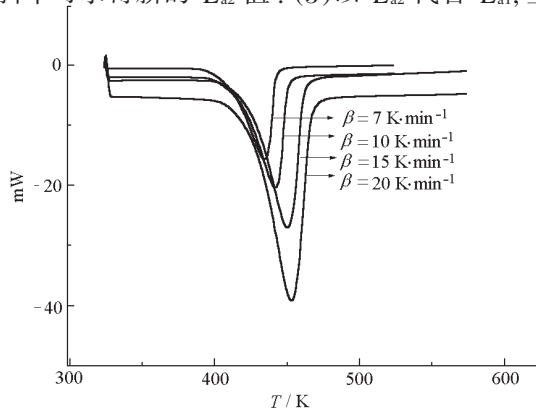


图1 不同  $\beta$  下的  $ZnC_2O_4 \cdot 2H_2O$  脱水反应的 DSC 曲线  
Fig. 1 DSC curves of dehydration of the zinc oxalate dihydrate at different heating rates ( $\beta$ )

步骤(2), 直至  $E_{ai} - E_{a(i-1)} < 0.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  时, 即可认为所求得的  $E_a$  值为真实值.

### 1.3 指前因子 $A$ 的计算

式(2)中的  $\ln \frac{A E_a}{R} + \ln \frac{e^{-u}}{u} + \ln \pi(u)$  为直线截距, 其中  $u = E_a/RT$ ,  $\pi(u) \approx 1$ , 在已知  $E_a$  的基础上, 可求出指前因子  $A$ .

## 2 实验部分

### 2.1 样品、仪器及实验条件

4.50 ~ 5.50 mg 二水草酸锌(自制)<sup>[9]</sup>. 瑞士梅特勒公司 822<sup>e</sup> 型差示扫描量热计(DSC), 样品盘为上海天平仪器厂带定位针的铝样品盘. 以高纯  $N_2$  为气氛, 流速为  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率为 7、10、15、20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ , 温度范围为 50 ~ 250  $^{\circ}\text{C}$ .

本文使用自编的 QBasic 程序进行计算<sup>[10]</sup>.

### 2.2 实验数据

4 个不同升温速率( $\beta$ )下的 DSC 曲线见图 1.

不同  $\beta$  时  $\alpha$  与温度的对应关系见图 2.

## 3 结果与讨论

### 3.1 用多升温速率 - 等温法判定反应机理函数

#### 3.1.1 用多升温速率 - 等温法初步判定反应机理函数

相同温度对应不同升温速率  $\beta$  的转化率  $\alpha$  见表 1. 随机选取一合适的温度, 使该温度对应的  $\alpha = 0.10 \sim 0.90$ , 以  $T = 428 \text{ K}$  时的 4 种  $\beta$  对应的转化率为例, 代入 31 种机理函数, 以  $\ln g(\alpha)$  对  $\ln \beta$  线性回归, 得到曲线的斜率  $K$ 、相关系数  $r$  和截距  $B$ , 见表 2. 由表 2 可知, 8、9、24、25、30、31 号机理函数的

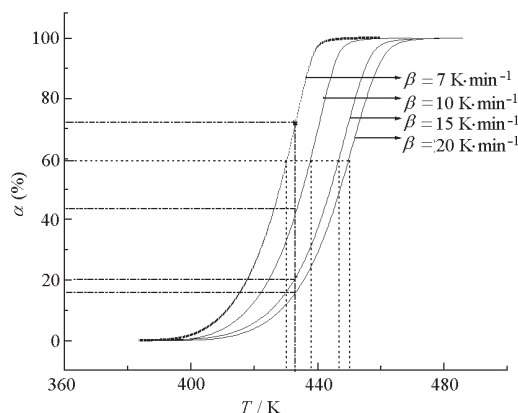


图2 不同升温速率时  $\alpha$  与温度的对应关系曲线  
Fig. 2 The curves of conversion rates vs temperatures for the dehydration of zinc oxalate dihydrate at various heating rates

表 1 相同温度下对应的不同升温速率( $\beta$ )的转化率( $\alpha$ )Table 1 The conversion ( $\alpha$ ) of the zinc oxalate dihydration at different heating rates ( $\beta$ ) and the same temperature

T/K	$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$			
	7	10	15	20
	$\alpha$			
428	0.50	0.27	0.13	0.10
430	0.58	0.32	0.16	0.12
432	0.67	0.38	0.19	0.14
434	0.76	0.45	0.22	0.17
436	0.85	0.52	0.27	0.20

斜率与  $-1.000$  接近,且相关系数较好,但哪种  $g(\alpha)$  为最可能的机理函数还不能确认,有待进一步判定.

### 3.1.2 用多升温速率-等温法精确判定反应机理

在表 1 中选择其余 4 个相同温度对应的不同升温速率( $\beta$ )下的转化率( $\alpha$ ),其中  $0.10 < \alpha < 0.90$ , 计算 8、9、24、25、30、31 号机理函数的  $\ln g(\alpha)$  与  $\ln \beta$  线性回归得到的曲线的斜率  $K$ 、相关系数  $r$  和截距  $B$ , 结果见表 3. 由表 3 可见 9 号机理函数的斜率趋近于  $-1.000$ , 且相关系数  $r$  较好, 由此我们可判定, 当  $0.10 < \alpha < 0.90$  时,  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水反应可能遵循的机理函数  $A_m$  (Avrami-Erogeer equation) 为 9 号机理函数, 其积分形式

$$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{m^{-1}}$$

和微分形式  $f(\alpha) = m(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{(1-m^{-1})}$ , 属于随机成核和随后生长(random nucleation and growth)机理, 其中  $m = 2.00$ .

### 3.1.3 调节函数 $A_m$ 及 $m$ 最佳值的求算

在判定  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水反应可能遵循的机理函数中, 我们发现第 7、8、9、10、11 号机理函数都属于随机成核和随后生长机理, 积分形式

$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{m^{-1}}$ ,  $m$  分别为 1.00、1.50、2.00、3.00、4.00. 由表 4 可知, 它们对应的斜率  $K$  的绝对值随  $m$  值的递增而减小, 所以我们认为斜率  $K$  趋近于  $-1.000$  时所对应的  $m$  在 1.50~2.00 这一范围内. 为了进一步确定  $m$  的最佳值, 我们在 1.50~2.00 范围内使  $m$  每增加 0.05 就对  $\ln g(\alpha)$  与  $\ln \beta$  线性回归一次, 以  $\beta$  为 7、10、15、20  $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$  为例,  $\ln g(\alpha)$  对  $\ln \beta$  线性回归曲线随  $m$  值的增加斜率  $K$ 、相关系数  $r$  和截距  $B$  的结果见表 4.

由表 4 可知, 当  $T = 430 \text{ K}$ ,  $m = 1.90$  时,  $\ln g(\alpha)$  与  $\ln \beta$  线性回归曲线的斜率  $K$  最趋近于  $-1.000$ . 同理, 在  $0.10 < \alpha < 0.90$  时若干个相同温度调节函数  $A_m$  对应的  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  的线性关系见表 5. 由

表 2 428 K 时 31 种机理函数的  $\ln g(\alpha)$  对  $\ln \beta$  的线性关系Table 2  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  curves for 31 types of mechanism functions at 428 K

No.	$B$	$-K$	$-r$
1	4.78116	3.20336	0.99599
2	4.57264	3.35791	0.99536
3	3.61688	3.53954	0.99454
4	3.25833	3.42249	0.99510
5	1.91322	2.99313	0.99654
6	4.73798	3.90668	0.99256
7	3.18181	1.85962	0.99361
<b>8</b>	<b>2.12132</b>	<b>1.23979</b>	<b>0.99361</b>
<b>9</b>	<b>1.59087</b>	<b>0.92979</b>	<b>0.99361</b>
10	1.06049	0.61983	0.99360
11	0.79549	0.61983	0.99362
12	1.58769	1.79166	0.99430
13	1.80851	1.76980	0.99454
14	2.08069	1.72631	0.99495
15	2.39037	1.60160	0.99599
16	3.58588	2.40252	0.99599
17	1.19527	0.80084	0.99599
18	0.79669	0.53382	0.99599
19	0.59755	0.40038	0.99598
20	3.18181	1.85962	0.99361
21	2.92154	2.00166	0.99199
22	3.20954	1.84212	0.98755
23	3.36308	1.10132	0.94624
<b>24</b>	<b>2.38896</b>	<b>1.37759</b>	<b>0.99702</b>
<b>25</b>	<b>2.19058</b>	<b>1.18535</b>	<b>0.99656</b>
26	1.96702	1.02559	0.99498
27	6.36371	3.71928	0.99361
28	9.55104	5.58199	0.99346
29	12.72743	7.43852	0.99361
<b>30</b>	<b>1.03978</b>	<b>0.86289</b>	<b>0.99492</b>
<b>31</b>	<b>0.90422</b>	<b>0.88489</b>	<b>0.99454</b>

$B$ ,  $K$  and  $r$  are the intercept, slope and correlation coefficient of the plot of  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$ , respectively.

表 5 可知最佳的  $m$  范围为 1.85~2.00. 由表 4、5 的结果可以进一步确定  $m$  值的最佳范围是  $m = 1.85 \sim 2.00$ .

### 3.2 用迭代的等转化率法求取活化能

根据 DSC 实验数据, 用 1.2 节中的方法对  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的脱水反应的活化能进行了求算, 求得的不同转化率  $\alpha$  所对应的活化能  $E_a$  值, 见表 6.

由表 6 可知, Ozawa 法所求得的  $E_a$  值相对迭代法所求得的  $E_a$  值普遍偏高, 而 KAS 法所得的结果与迭代法很接近. 同时我们发现, 分别以  $\ln[\beta/H(x)]$  对  $1/T$  或  $\ln[\beta/h(x)T^2]$  对  $1/T$  进行迭代

表 3 0.10 <  $\alpha$  < 0.90 时相同温度对应的 8、9、24、25、30、31 号机理函数的  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  的线性关系

Table 3  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  curves of mechanism functions at the same temperature when 0.10 <  $\alpha$  < 0.90 for No. 8, 9, 24, 25, 30, 31

No.	$B$	$-K$	$-r$
$T = 430$ K			
8	2.29558	1.25291	0.99258
<b>9</b>	<b>2.06603</b>	<b>0.93975</b>	<b>0.99258</b>
24	2.32695	1.29250	0.99660
25	2.03947	1.07335	0.99522
30	1.12032	0.85628	0.99439
31	1.00045	0.88336	0.99384
$T = 432$ K			
8	2.19082	1.16654	0.99467
<b>9</b>	<b>1.64293</b>	<b>0.87484</b>	<b>0.99468</b>
24	2.78862	1.39925	0.99373
25	1.85653	0.95421	0.99249
30	1.20428	0.85181	0.99392
31	1.10516	0.88572	0.99320
$T = 434$ K			
8	2.72819	1.31148	0.99008
<b>9</b>	<b>2.04634</b>	<b>0.98368</b>	<b>0.99007</b>
24	2.09449	1.09358	0.99470
25	1.64300	0.82820	0.98903
30	1.28984	0.84855	0.99348
31	1.21782	0.89150	0.99249
$T = 436$ K			
8	3.00628	1.36341	0.98831
<b>9</b>	<b>2.25463</b>	<b>1.02253</b>	<b>0.98831</b>
24	1.91422	0.97620	0.99219
25	1.40909	0.6996	0.98292
30	1.37558	0.8407	0.99318
31	1.34013	0.9127	0.99184

表 4 430 K 时调节函数对应的  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  的线性关系

Table 4  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  curves of accommodation function at 430 K

$m$	$B$	$-K$	$-r$
1.50	2.29558	1.25291	0.99258
1.55	2.22081	1.21213	0.99258
1.60	2.15203	1.17457	0.99258
1.65	2.08673	1.13891	0.99258
1.70	2.02483	1.10512	0.99259
1.75	1.96624	1.07315	0.99258
1.80	1.91446	1.04491	0.99259
1.85	1.86282	1.01673	0.99258
<b>1.90</b>	<b>1.81128</b>	<b>0.98858</b>	<b>0.99258</b>
1.95	1.76645	0.96411	0.99258
2.00	1.72186	0.93970	0.99258

$m$  is the accommodation factor.

表 5 0.10 <  $\alpha$  < 0.90 时相同温度调节函数对应的  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  的线性关系

Table 5  $\ln g(\alpha)$  vs  $\ln \beta$  curves of accommodation functions at the same temperatures when 0.10 <  $\alpha$  < 0.90

$T/K$	$m$	$B$	$-K$	$-r$
428	1.85	1.72125	1.00601	0.99361
432	1.90	1.96924	1.00695	0.99147
434	1.95	2.09958	1.00927	0.99008
436	2.00	2.25463	1.02253	0.98831

后所得的  $E_a$  值很接近, 所以由迭代法或 KAS 法求出的活化能  $E_a$  更为可靠. 我们取 KAS 法迭代的活化能的平均值  $E_a = 87.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  作为活化能的代表值是合理的.

### 3.3 机理函数的三结合法<sup>[11]</sup>求算

用微分法、积分法以及迭代的等转化率法计算的  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水反应的活化能最接近, 相关系数比较好的可能的机理函数仍为 9 号, 与多升温速率 - 等温法确定的机理函数完全吻合.

### 3.4 指前因子的计算

由表 3 的截距  $B$  计算得到指前因子  $A$  的范围

表 6 不同  $\beta$  不同方法求得  $\alpha$  在 0.10 ~ 0.90 时的  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  脱水反应的  $E_a$  值

Table 6  $E_a$  corresponding dehydration of the zinc oxalate dihydrate at different heating rates by different methods when  $\alpha = 0.10 \sim 0.90$

$\alpha$	$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$			
	Ozawa method	KAS method	$\ln[\beta/H(x)] \ln[\beta/h(x)T^2]$	
			vs $1/T$	vs $1/T$
0.10	94.68	92.66	92.88	92.88
0.15	92.47	90.27	90.50	90.51
0.20	91.32	89.01	89.25	89.25
0.25	90.62	88.25	88.49	88.50
0.30	90.23	87.80	88.04	88.04
0.35	89.98	87.50	87.75	87.76
0.40	89.78	87.28	87.52	87.53
0.45	89.68	87.14	87.39	87.38
0.50	89.58	87.00	87.26	87.26
0.55	89.41	86.82	87.06	87.07
0.60	89.25	86.61	86.87	86.87
0.65	88.97	86.31	86.57	86.57
0.70	88.63	85.94	86.19	86.19
0.75	88.18	85.44	85.70	85.69
0.80	87.49	84.69	84.96	84.96
0.85	86.51	83.64	83.91	83.92
0.90	85.07	82.11	82.38	82.39
Ave.	89.52	86.97	87.20	87.22

为  $4.2120 \times 10^8 \sim 7.2328 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ . 该范围与使用三结合法<sup>[11]</sup>计算得到的指前因子  $A$  的范围相一致.

### 3.5 结 论

(1) 用多升温速率 - 等温法与 31 种机理函数结合, 可以得出可能的机理函数  $g(\alpha)$ , 该方法简便, 重现性较好, 具有一定的可比性.

(2) 由于这种方法没有使用微分、积分法采取的近似求值, 所求的结果比较可靠.

(3) 当转化率  $\alpha < 0.10$  或  $\alpha > 0.90$  时, 反应分别处于诱导期和反应的末期, 不能完全全面地反映反应的真实状态, 可能给机理函数的判定带来不确定性, 所以转化率  $\alpha$  的范围应为  $0.10 \sim 0.90$  之间. 此外, 使用该方法进行机理函数的判定时不同的升温速率之间相差不应过大, 以  $2 \sim 3 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$  为好.

(4)  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的脱水反应的三因子分别是:  $E_a$  为  $87.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ;  $A$  为  $4.2120 \times 10^8 \sim 7.2328 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ , 属于随机成核和随后生长型机理函数  $A_m$ , 其积分形式  $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{m^{-1}}$  和微分形式  $f(\alpha) = m(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1-m^{-1})}$ , 调节因子  $m = 1.85 \sim 2.00$ .

### References

- 1 Coats, A. W.; Redfern, J. P. *Nature*, **1964**, **201**(4914): 68
- 2 Achar, B. N.; Brindley, G. W.; Sharp, J. H.; Marini, A. G. *Roc. Int. Clay Conf. Terusalem*, **1966**, (1): 67
- 3 Popescu, C. *Thermochim. Acta*, **1996**, **285**(2): 309
- 4 Gao, Z.; Nakada, M.; Amasaki, I. *Thermochim. Acta*, **2001**, **369**: 137
- 5 Hu, R. Z.; Shi, Q. Z. *Thermal analysis kinetics*. Beijing: Science Press, 2001: 137 [胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学. 北京: 科学出版社, 2001: 137]
- 6 Gao, X.; Pollimore, D. *Thermochim. Acta*, **1993**, **215**: 47
- 7 Liu, Z. H. *Thermal analysis introduction*. Beijing: Chemistry Industry Press, 1991: 90 ~ 95 [刘振海. 热分析导论. 北京: 化学工业出版社, 1991: 90 ~ 95]
- 8 Kissinger, H. E. *Anal. Chem.*, **1957**, **29**: 1702
- 9 Maecka, B.; Drod-Cioeola, E.; Maecki, A. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, **2002**, **68**: 819
- 10 Chen, D. H.; Yuan, Y. H.; Zhao, Q. Z. *Journal of South-Central University for Nationalities (Nat. Sci. Ed.)*, **1997**, **16**(3): 1 [陈栋华, 袁誉洪, 赵奇志. 中南民族学院学报(自然科学版) (*Zhongnan Minzu Xueyuan Xuebao (Ziran Kexue Ban)*), **1997**, **16**(3): 1]
- 11 Tang, W. J.; Chen, D. H.; Shen, Y. F. *Journal of Wuhan University (Nature Sciences)*, **2003**, **8**(2): 443

## A Description of Thermal Decomposition Kinetics of Dehydration of Zinc Oxalate Dihydrate \*

Zhang Wei-Nan Yuan Yu-Hong Li Li-Qing Chen Dong-Hua

(College of Chemistry and Life Science, South-Central University for Nationalities, Wuhan 430074)

**Abstract** A new method of the multiple rates-isotemperature is proposed to define the most possible mechanism  $g(\alpha)$  of thermal decomposition; the iterative isoconversional procedure has been employed to estimate apparent activation energy  $E_a$ ; the pre-exponential factor  $A$  is obtained on the basis of  $E_a$  and  $g(\alpha)$ . By this new method, the thermal analysis kinetic triplet of dehydration of zinc oxalate dihydrate is determined, where apparent activation energy  $E_a$  is  $87.22 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ; pre-exponential factor  $A$  is  $4.2120 \times 10^8 \sim 7.2328 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$  and the most probable mechanism belongs to random nucleation and growth  $A_m$  (Avrami-Erofeer equation), with integral form

$g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{m^{-1}}$  and differential form  $f(\alpha) = m(1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{(1-m^{-1})}$ , accomodation factor  $m = 1.85 \sim 2.00$ .

**Keywords:** Multiple rates-isotemperature method, Isoconversional method, Non-isothermal kinetics, Zinc oxalate dihydrate, Accomodation function

Received: June 11, 2003; Revised: August 29, 2003. Correspondent: Chen Dong-Hua (E-mail: chendh46@sina.com; Tel: 027-87496844).

\* The Project Supported by the key NSF of Hubei Province (2001ABA009)