

水合乙酸锌脱水反应的动力学*

唐定兴^{a**}, 赵芸^b

(安徽工程科技学院 a. 生物化学工程系, b. 应用数理系, 芜湖 241000)

摘要: 用等温热重法和非等温热重法研究了 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 的脱水反应. 在 61.1、62.8、66.2、69.9℃ 下的等温热重数据, 由等转化率下的 $\ln t = E/RT + \ln [g(\alpha)/A]$ 进行拟合, 确定了活化能的大小; 升温速率为 10℃/min 的非等温热重曲线显示, $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 的脱水反应发生在 71 ~ 102℃ 间, 其数据通过 Doyle-Zsako 法进行拟合, 以线性相关系数为判据, 并结合等温热分析拟合结果, 得到该脱水反应的积分动力学模式函数 $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ 、活化能 $E = 100.8$ kJ/mol、指前因子 $\ln(A/s^{-1}) = 36.09$ 、动力学补偿效应方程为 $\ln A = 0.3339E + 2.010$.

关键词: $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$; 脱水动力学; 热分析

中图分类号: O643.133 文献标识码: A

Kinetics of the Dehydration of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ *

Tang Dingxing^{a**}, Zhao Yun^b

(a. Department of Biochemical Engineering, b. Department of Applied Mathematics and Physics, Anhui University of Technology and Science, Wuhu 241000)

Abstract The dehydration of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ has been studied isothermally and nonisothermally using TG method. The isothermal TG studies were carried out at the temperature of 61.1, 62.8, 66.2, 69.9℃. The activation energy was obtained by means of the $\ln t = E/RT + \ln [g(\alpha)/A]$ using the data at the same conversion rate α . Nonisothermal experiment was carried out at a rate of 10℃/min in 40 mL/min N_2 , $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ dehydrated at 71 ~ 102℃. The data from nonisothermal experiment were analyzed by Doyle-Zsako method. Combined with the isothermal results the integral kinetic function $g(\alpha) = [-\ln(1-\alpha)]^{2/3}$ of the dehydration of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ activation energy 100.8 kJ/mol, preexponential factor $\ln(A/s^{-1}) = 36.09$ and the kinetic compensation effect equation $\ln A = 0.3339E + 2.010$ were found.

Key words $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$, Dehydration kinetics, Thermal analysis

1 引言

热分析动力学研究的核心是如何合理地确定固相反应的机理及相关的动力学参数. 常见的研究方法有微分法与积分法相结合的方法^[1,2]、多个加热速率法^[3]、动力学模式函数法^[4,5]等, House 等将等温法与非等温法相结合以确定动力学方程^[6], 在对等温热重曲线的拟合中发现每条等温热重曲线都有

2~3 个动力学方程能较好满足实验结果. 结合非等温热重的实验结果得到了可能的动力学方程, 令人惊讶的是, 两种方法得到的动力学参数相差近 3 倍. 理论上, 同一体系用不同的方法得到的动力学结果在一定的误差范围内应基本一致, 在动力学拟合中常见的问题是同一组数据可有几种模式函数能与之匹配, 在某些情况下即使良好的线性也未必能保证所选模式的合理性^[7]. 因此, 将良好的线性与其它

* 安徽省教育厅自然科学基金资助项目(99j10033). ** 通讯联系人, E-mail: tangdin7382_cn@sina.com

收稿日期: 2002-06-13; 修回日期: 2002-10-24.

手段结合以确定动力学方程和动力学参数很有必要. 作为一种尝试, 我们利用等温法在等转化率下的时间与温度的关系, 在不知动力学方程下先得到活化能, 再由一种非等温数据处理方法如 Doyle-Zsako 法对非等温热分析数据进行拟合以确定反应的动力学方程和参数. 水合乙酸锌的脱水及分解过程虽有报道^[11], 但未涉及动力学方程与参数, 为此, 我们研究了水合乙酸锌的脱水过程的动力学.

2 原 理

热分解反应或脱水反应可描述为:



等温动力学方程:

$$g(\alpha) = A \exp(-E/RT) t \quad (2)$$

式中, A 为频率因子; t 为反应时间; E 为活化能; R 为普适气体常数; T 为热力学温度; α 为转化率. 等温热分析中一般以 $g(\alpha)$ 对 t 进行拟合找出合适的动力学方程和相应的动力学参数, 拟合过程中往往有若干种动力学方程可较好的满足实验结果^[6].

由等温动力学方程得:

$$\ln t = E/RT + \ln[g(\alpha)/A] \quad (3)$$

我们在不同的温度下进行等温动力学实验, 选择转化率相同的点, 即 $g(\alpha)/A$ 为常数, 以 $\ln t$ 对 $1/T$ 作图得到直线, 由直线的斜率可求得活化能而不需要知道具体的动力学函数.

非等温热分析数据采用 Doyle-Zsako 法进行拟合^[12], 方程为:

$$\ln[g(\alpha)] = -1.052 \frac{E}{RT} + \ln \frac{AE}{\phi R} - 5.331 \quad (4)$$

式中, ϕ 为升温速率. 以 $\ln[g(\alpha)]$ 对 $1/T$ 作图应为一条直线, 从直线的斜率和截距可求得 E 和 A , 但在很多情况下往往有若干个拟合结果可与同一组实验数据相匹配, 除非通过其它方法先获得 E 或 $g(\alpha)$ 后结果才能唯一确定^[7].

3 实 验

$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 为上海试剂二厂生产的分析纯试剂(由元素分析和红外光谱鉴定). 样品经研磨过筛(粒径 $\leq 97 \mu m$), 在日本岛津 DT-40 热分析仪上进行等温和非等温热分析实验, 取样量为 5.4 ~ 5.8 mg, 气氛为 40 mL/min 的流动氮气.

4 结果与讨论

4.1 等温等转化率求活化能

等温热重实验先以 $10^\circ C/min$ 升温至 $40 \sim 50^\circ C$, 以 $2^\circ C/min$ 分别升温至 61.1、62.8、66.2、69.9 $^\circ C$, 时间从开始失重时计. 转化率 α 与 t 的关系如图 1. 从图 1 中选取 α 相同的点, $\ln t \sim 1/T$ 直线拟合结果见表 1. 由表 1 可见, 活化能的平均值为 102.6 kJ/mol , 其值在脱水反应的合理范围内.

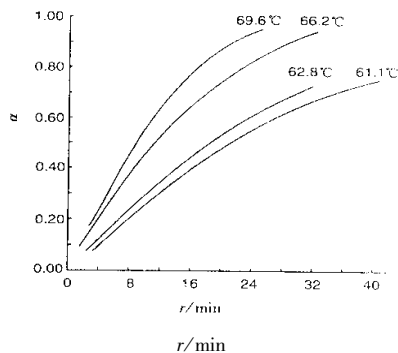


图 1 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 脱水过程的 α 与 t 的关系
fig. 1 $\alpha \sim t$ relation for the dehydration of $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$

表 1 $\ln t \sim 1/T$ 直线拟合结果

Table 1 $\ln t \sim 1/T$ fitting results

$\alpha \times 100$	r	$E/(kJ/mol)$
70	0.9934	108.1
60	0.9937	104.8
50	0.9911	102.8
40	0.9903	100.6
30	0.9887	99.89
20	0.9881	99.43

4.2 Doyle-Zsako 法确定反应的动力学方程

非等温实验的升温速率为 $10^\circ C/min$. 图 2 为 $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ 的热重(TG)、差热(DTA)曲线. 在 $71 \sim 102^\circ C$ 有一失重台阶, 失重 16.30%, 与理论失水 16.41% 相对应, 失重的同时吸热. 转化率 α 与 T 数据列于表 2. 通过 Doyle-Zsako 法对以上数据进行拟合, 结果见表 3. 线性相关较好的动力学有 A1、A1.5、A2、A3、A4, 与等温等转化率下得到的活化能比较, 我们认为脱水反应最可能的机理是 A1.5 机理名称是成核与生长, 其 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$, $E = 100.8 \text{ kJ/mol}$, $\ln(A/s^{-1}) = 36.09$.

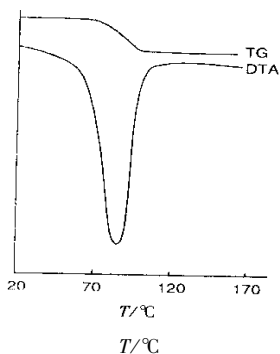


图 2 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 的 TG-DTA 曲线

Fig. 2 TG-DTA curves for Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O

表 2 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 脱水过程的转化率

Table 2 α values for the dehydration of Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O

T/K	$\alpha \times 100$	T/K	$\alpha \times 100$	T/K	$\alpha \times 100$
351.4	12.80	364.1	64.76	370.3	90.73
358.3	38.78	366.1	69.09	372.2	95.06
362.1	56.10	367.2	77.74	375.3	99.39

表 3 Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 脱水过程的动力学拟合结果

Table 3 Results for the dehydration of Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O calculated using equation (4)

	$g(\alpha)$	r	$E/(kJ/mol)$	$\ln(A/s^{-1})$
D1	α^2	0.9483	173.4	59.51
D2	$\alpha + (1 - \alpha)\ln(1 - \alpha)$	0.9679	201.5	68.77
1D3	$(1 - 2\alpha/3) - (1 - \alpha)^{2/3}$	0.9767	215.7	72.27
2D3	$[1 - (1 - \alpha)^{1/3}]^2$	0.9894	246.8	83.23
3D3	$[(1 + \alpha)^{1/3} - 1]^2$	0.9402	154.6	50.57
4D3	$[(1 - \alpha)^{-1/3} - 1]^2$	0.9898	373.6	127.9
A1	$-\ln(1 - \alpha)$	0.9967	151.3	53.20
A1.5	$[-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$	0.9967	100.8	36.09
A2	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/2}$	0.9967	75.63	27.61
A3	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/3}$	0.9967	50.42	19.26
A4	$[-\ln(1 - \alpha)]^{1/4}$	0.9967	37.81	15.16
R2	$1 - (1 - \alpha)^{1/2}$	0.9813	112.1	38.85
R3	$1 - (1 - \alpha)^{1/3}$	0.9894	123.4	42.37
P1	α	0.9483	86.69	30.70
P2	$\alpha^{1/2}$	0.9483	43.35	16.64
P3	$\alpha^{1/3}$	0.9483	28.90	12.13
P4	$\alpha^{1/4}$	0.9483	21.67	9.958
C2	$(1 - \alpha)^{-1} - 1$	0.9546	276.9	97.19
C1.5	$(1 - \alpha)^{-1/2}$	0.8651	95.10	34.94

对表 3 中的数据进行拟合,求得补偿参数:

$$\begin{cases} a = 0.3339 \\ b = 2.010 \\ r = 0.9992 \end{cases}$$

动力学补偿效应方程为:

$$\ln A = 0.3339E + 2.010$$

由于动力学补偿参数与实验因素无关,因此补偿效应方程表征着反应本身的特征^[13].

5 结 论

1. 在热分析动力学研究中,在动力学方程未知时,可从等温法中 $\ln t \sim 1/T$ 关系直接求活化能,再由非等温法确定动力学方程和动力学参数,这样得到的动力学方程和动力学参数可同时较好地满足等温与非等温实验的结果.

2. Zn(CH₃COO)₂ · 2H₂O 脱水反应动力学的积分动力学模式函数 $g(\alpha) = [-\ln(1 - \alpha)]^{2/3}$, $E = 100.8 \text{ kJ/mol}$ 、 $\ln(A/s^{-1}) = 36.09$.

参 考 文 献

- [1] Zhang Jianjun (张建军), Wang Ruifen (王瑞芬), Zhai Xueliang (翟学良), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2000, **16**: 103
- [2] Li Feng (李峰), He Jing (何静), Du Yibo (杜以波), et al. *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1999, **15**: 55
- [3] Ortega A. *Thermochim. Acta*, 1996, **284**: 379
- [4] Popescu C. *Thermochim. Acta*, 1996, **285**: 309
- [5] Zhang Jianjun (张建军), Wei Haiyu (魏海玉), Ren Zhiqiang (任志强), *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 2001, **17**: 279
- [6] House J E JR, Manquardt L A. *J. Solid State Chem.*, 1990, **89**: 155
- [7] Lu Zhenrong (陆振荣), *Chin. J. Inorg. Chem.* (无机化学学报), 1998, **14**: 119
- [8] Mansour S A A. *J. Thermal Anal.*, 1996, **46**: 263
- [9] (a) Doyle C D. *J. Appl. Polymer Sci.*, 1961, **5**: 285; (b) Zasko J. *J. Phys. Chem.*, 1968, **72**: 2406
- [10] Li Yuzeng (李余增). *Thermal Analysis (热分析)*. Beijing (北京): Qinghua University Press (清华大学出版社), 1987. 107

根据动力学补偿效应方程

$$\ln A = aE + b$$