第 15 卷 第 2 期
2007 年 4 月

含 能 材 料
CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

Vol. 15, No. 2
April, 2007

文章编号：1006-9941(2007)02-0097-04

非线性等转化率的微、积分法及其在含能材料物理化学研究中的应用——Ⅰ. 理论和数值方法

胡荣祖[1], 赵凤起[1], 高红旭[1], 张 海[2], 松全才[3]

(1. 西安近代化学研究所,陕西 西安 710065;
2. 西北大学数学系, 陕西 西安 710069; 3. 北京理工大学材料科学与工程学院,北京 100081)

摘要: 推导了从定温和不定温数据计算表观活化能(E_α)的 8 个典型非线性等转化率微、积分方程。提出了通过这 8 个方程计算含能材料分解反应 E_α 值的数值方法。

关键词: 物理化学; 含能材料; 非线性等转化率微分法; 非线性等转化率积分法; 分解反应; 表观活化能

中图分类号: TJ55; O381; O643.11; TQ564.2 **文献标识码:** A

1 引 言

热分解反应的表观活化能(E_a)是评价含能材料安定性和相容性,估算热爆炸临界温度和临界温升速率,预估推进剂燃速的重要参数。在热分析领域,相同实验条件,不同作者求得同一含能材料的 E_a 值出入颇大的原因之一就是选择的模型函数 $f(\alpha)$ 或 $G(\alpha)$ 形式与实际存在的动力学过程有差异,因此,采用非模型函数(非线性等转化率)法求 E_α,用 E_α 核实其它方法所得 E_a 的可靠性就显得十分重要。在求 E_α 方面,Budrugeac[1]、Vyazovkin[2] 提出了非线性等转化率微、积分法求 E_α 的数学表达式,但对等温试验结果的处理和第Ⅱ类动力学方程非线性等转化率微、积分法求 E_α 的估算式,则未作研究。作为文献[1,2]的一点注释、补充和拓展,本工作较系统地报道了非线性等转化率微、积分法求 E_α 的数学表达式的导出途径和数值方法。

2 理论和方法

2.1 非线性等转化率的微分法

由不定温动力学方程的微分式

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T} = \frac{A}{\beta} f(\alpha)\exp(-E/RT) \qquad (1)$$

及等 α,得

$$\frac{\beta_1}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1}) = \frac{\beta_2}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2}) = \cdots = \frac{\beta_n}{A}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n}) \qquad (2)$$

于是有

$$\frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})} + \frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})} + \cdots + \frac{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})} +$$

$$\frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})} + \frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_3\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_3 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,3})} + \cdots + \frac{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}{\beta_n\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})} + \cdots +$$

$$\frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_1\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})} + \frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_2\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})} + \cdots + \frac{\beta_m\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_m \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m-1}\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)_{m-1} \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m-1})} +$$

收稿日期: 2006-09-18; **修回日期:** 2006-11-14
基金项目: 火炸药燃烧重点实验室基金项目(No. 51455030205ZS3505)
作者简介: 胡荣祖(1938 -),男,教授,从事热化学热分析研究。
e-mail: hurongzu@public.xa.sn.cn

$$\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_{m+1}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{m+1} \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m+1})}+\cdots+\frac{\beta_m\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_m \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,m})}{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_1\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_1 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,1})}+$$

$$\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_2\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_2 \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_n\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_n \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n})}{\beta_{n-1}\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_{n-1} \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,n-1})}=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}=n(n-1) \quad (3)$$

式中，α，T，A，$f(\alpha)$，E，R 和 β 有通常的含义[3]。

对方程(3)取评价函数的最小值，得

$$\Omega_{1D}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j \exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \quad (4)$$

代一系列不定温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i，$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$，$T_{\alpha,i}$，$i=1,2,\cdots,n$，入方程(4)，可得满足该方程最小值的 E_α 值。

该 E_α 值视作最可几的活化能值，用于核实其它方法所得的动力学参数。

我们称这种求 E_α 的方法为非线性等转化率微分法[differential isoconversional non-linear method(NL-DIF method)]。

如果对不定温动力学方程的微分式

$$f(\alpha)=\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)\cdot\exp(E/RT)}{AH_0\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]}=\frac{\beta\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)\cdot\exp(E/RT)}{A\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]} \quad (5)$$

作类似处理，则有

$$\Omega_{2D1}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{dH}{dt}\right)_i e^{(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}\Big/\left\{\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\left(1-\frac{T_{0,i}}{T_{\alpha,i}}\right)\right]H_{0,i}\right\}}{\left(\frac{dH}{dt}\right)_j e^{(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}\Big/\left\{\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\left(1-\frac{T_{0,j}}{T_{\alpha,j}}\right)\right]H_{0,j}\right\}}-n(n-1)\right| \quad (6)$$

和

$$\Omega_{2D2}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_i\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i e^{(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}\Big/\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,i}}\left(1-\frac{T_{0,i}}{T_{\alpha,i}}\right)\right]}{\beta_j\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_j e^{(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}\Big/\left[1+\frac{E_\alpha}{RT_{\alpha,j}}\left(1-\frac{T_{0,j}}{T_{\alpha,j}}\right)\right]}-n(n-1)\right| \quad (7)$$

式中，t 为时间；T_0 为 DTG 或 DSC 曲线偏离基线的始点温度；H 为物质在某时刻的反应热，相当于 DSC 曲线下的部分面积；H_0 为反应完成后物质的总放热量，相当于 DSC 曲线下的总面积。

代一系列 DSC 曲线的原始数据：$H_{0,i}$，$T_{0,i}$，$T_{\alpha,i}$，$\left(\frac{dH}{dt}\right)_i$，$i=1,2,\cdots,n$，入方程(6)，代一系列 DTG 或 DSC 曲线的原始数据：β_i，$\left(\frac{d\alpha}{dT}\right)_i$，$T_{0,i}$，$T_{\alpha,i}$，$i=1,2,\cdots,n$，入方程(7)，可得相应 E_α 值。

对定温动力学方程的微分式

$$\frac{d\alpha}{dt}=kf(\alpha) \quad (8)$$

由

$$f(\alpha)=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{k}=\frac{d\alpha}{dt}\frac{1}{A}e^{E/RT} \quad (9)$$

及等 α，知

$$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_1\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,1}}}{A}=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_2\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,2}}}{A}=\cdots=\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_n\frac{e^{E_\alpha/RT_{\alpha,n}}}{A} \quad (10)$$

得

$$\Omega_{isoD}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_j\cdot\exp(E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right| \quad (11)$$

代一系列定温 TG-DTG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据，$\left(\frac{d\alpha}{dt}\right)_i$，$T_{\alpha,j}$，$i=1,2,\cdots,n$，入方程(11)，可得满足该方程最小值的 E_α 值。

2.2　非线性等转化率的积分法

由不定温动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\int_0^{\alpha}\frac{\mathrm{d}\alpha}{f(\alpha)}=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\exp(-E/RT)\,\mathrm{d}T$$

$$\approx\frac{A}{\beta}\int_0^{T}\exp(-E/RT)\,\mathrm{d}T=\frac{A}{\beta}I(E,T)\qquad(12)$$

及等 α，得

$$\frac{A}{\beta_1}I(E_\alpha,T_{\alpha,1})=\frac{A}{\beta_2}I(E_\alpha,T_{\alpha,2})=\cdots=\frac{A}{\beta_n}I(E_\alpha,T_{\alpha,n})\qquad(13)$$

于是有

$$\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}+\frac{\beta_3\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,3})}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}+$$
$$\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}+\frac{\beta_3\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,3})}+\cdots+$$
$$\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}+\cdots+\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}+$$
$$\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_{m-1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m-1})}+$$
$$\frac{\beta_{m+1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m+1})}+\cdots+\frac{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,m})}{\beta_m\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}+\cdots+$$
$$\frac{\beta_1\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,1})}+\frac{\beta_2\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,2})}+\cdots+\frac{\beta_{n-1}\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n})}{\beta_n\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,n-1})}$$
$$=\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,i})}{\beta_i\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,j})}=n(n-1)\qquad(14)$$

和

$$\Omega_{11}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_j\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,i})}{\beta_i\cdot I(E_\alpha,T_{\alpha,j})}-n(n-1)\right|\qquad(15)$$

此处 $I(E_\alpha,T_\alpha)$ 积分取 Senum-Yang 近似计算：

二级近似时：$I_{SY-2}(E,T)=\left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u+4}{u^2+6u+6}\right)\right]$

三级近似时：$I_{SY-3}(E,T)=\left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u^2+10u+18}{u^3+12u^2+36u+24}\right)\right]$

四级近似时：

$$I_{SY-4}(E,T)=\left[T\mathrm{e}^{-u}\left(\frac{u^3+18u^2+88u+96}{u^4+20u^3+120u^2+240u+120}\right)\right]$$

式中，$u=E/RT$ 。

代一系列不定温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：$\beta_i,T_{\alpha,i},i=1,2,\cdots,n$，入方程（15），可得满足该方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为非线性等转化率积分法［integral isoconversional non-linear method（NL-INT method）］。

类似地，对第Ⅱ类动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta}\int_{T_0}^{T}\left[1+\frac{E}{RT}\left(1-\frac{T_0}{T}\right)\right]\mathrm{e}^{-E/RT})\,\mathrm{d}T$$

$$=\frac{A}{\beta}(T-T_0)\mathrm{e}^{-E/RT}=\frac{A}{\beta}I(E,T,T_0)\qquad(16)$$

我们有

$$\frac{A}{\beta_1}I(E_\alpha,T_{\alpha,1},T_{0,1})=\frac{A}{\beta_2}I(E_\alpha,T_{\alpha,2},T_{0,2})=\cdots$$
$$=\frac{A}{\beta_n}I(E_\alpha,T_{\alpha,n},T_{0,n})\qquad(17)$$

和

$$\Omega_{21}(E_\alpha)=\min\left|\frac{\beta_j(T_i-T_{0,i})\cdot\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,i})}{\beta_i(T_j-T_{0,j})\cdot\exp(-E_\alpha/RT_{\alpha,j})}-n(n-1)\right|\qquad(18)$$

代一系列 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：$\beta_i,T_{0,i},T_{\alpha,i},i=1,2,\cdots,n$，入方程（18），可得满足该方程最小值的 E_α 值。

对定温热分析动力学方程的积分式

$$G(\alpha)=kt=tA\mathrm{e}^{-E/RT}\qquad(19)$$

我们有

$$t_1A\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,1}}=t_2A\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,2}}=\cdots=t_nA\mathrm{e}^{-E/RT_{\alpha,n}}\qquad(20)$$

和

$$\Omega_{\mathrm{isoI}}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i,}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{t_i\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,i}}}{t_j\mathrm{e}^{-E_\alpha/R_{\alpha,j}}}-n(n-1)\right|\qquad(21)$$

代一系列定温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的数据：$t_i,T_{\alpha,i},i=1,2,\cdots,n$，入方程（21），可得满足该方程最小值的 E_α 值。

2.3　改进的非线性等转化率积分法

设 α 以步长 $\Delta\alpha=(m+1)^{-1}$ 和间距数 m 在 $2\Delta\alpha$ 到 $1-\Delta\alpha$ 区间内变化，如图 1 所示。

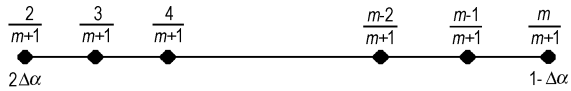

图 1　α 在 $2\Delta\alpha$ 到 $1-\Delta\alpha$ 区间的变化

Fig. 1　α varies from $2\Delta\alpha$ to $1-\Delta\alpha$

则有

$$2\Delta\alpha-\Delta\alpha=\Delta\alpha=\frac{1}{m+1}$$

$$1-\Delta\alpha=1-\frac{1}{m+1}=\frac{m}{m+1}$$

$$\lim_{\Delta\alpha\to0,\Delta T\to0}\frac{\Delta\alpha}{\Delta T}=\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\approx1$$

知

$$T_{\alpha-\Delta\alpha}=T_\alpha-\Delta T=T_\alpha-\frac{\Delta\alpha}{\left(\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}T}\right)}$$

$$\approx T_\alpha-\Delta\alpha=T_\alpha-\frac{1}{m+1}\qquad(22)$$

由

$$\frac{\mathrm{d}\alpha}{\mathrm{d}t}=kf(\alpha)=A\mathrm{e}^{-E/RT}f(\alpha)\qquad(23)$$

知

$$G(\alpha)\equiv\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}\frac{d\alpha}{f(\alpha)}=\int_{\alpha-\Delta\alpha}^{\alpha}Ae^{-E_\alpha/RT_i(t)}dt$$

$$=\frac{A}{\beta_i}\int_{T_{\alpha-\Delta\alpha}}^{T_\alpha}\exp(-E_\alpha/RT_i)dT$$

$$=\frac{A}{\beta_i}\{\int_0^{T_\alpha}\exp(-E_\alpha/RT_i)dT-\int_0^{T_{\alpha-\Delta\alpha}}\exp(-E_\alpha/RT_i)dT\}$$

$$=\frac{A}{\beta_i}\{\int_0^{T_\alpha}\exp(-E_\alpha/RT_i)dT-\int_0^{T_{\alpha-\frac{1}{m+1}}}\exp(-E_\alpha/RT_i)dT\}$$

$$=\frac{A}{\beta_i}\frac{E}{R}[P(u_{\alpha,i})-P(u_{\alpha-\Delta\alpha,i})]=\frac{A}{\beta_i}J[E_\alpha,T_i(t_\alpha)] \quad (24)$$

式中，$P(u)$ 取 Senum-Yang 近似计算：

二级近似时：$P_2(u_{\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}+4}{u_{\alpha,i}^2+6u_{\alpha,i}+6}$

$$P_2(u_{\alpha-\Delta\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+4}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+6u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+6}$$

三级近似时：$P_3(u_{\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}^2+10u_{\alpha,i}+18}{u_{\alpha,i}^3+12u_{\alpha,i}^2+36u_{\alpha,i}+24}$

$$P_3(u_{\alpha-\Delta\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+10u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+18}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^3+12u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+36u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+24}$$

四级近似时：

$$P_4(u_{\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha,i}}}{u_{\alpha,i}}\frac{u_{\alpha,i}^3+18u_{\alpha,i}^2+88u_{\alpha,i}+96}{u_{\alpha,i}^4+20u_{\alpha,i}^3+120u_{\alpha,i}^2+240u_{\alpha,i}+120}$$

$$P_4(u_{\alpha-\Delta\alpha,i})=\frac{e^{-u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}}\frac{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^3+18u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+88u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+96}{u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^4+20u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^3+120u_{\alpha-\Delta\alpha,i}^2+240u_{\alpha-\Delta\alpha,i}+120}$$

由等 α，得

$$G(\alpha)=\frac{A}{\beta_1}J[E_\alpha,T_1(t_\alpha)]=\frac{A}{\beta_2}J[E_\alpha,T_2(t_\alpha)]=\cdots=\frac{A}{\beta_n}J[E_\alpha,T_n(t_\alpha)] \quad (25)$$

于是有

$$\Omega_{M1}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{\beta_jJ[E_\alpha,T_i(t_\alpha)]}{\beta_iJ[E_\alpha,T_j(t_\alpha)]}-n(n-1)\right| \quad (26)$$

假设 $G(\alpha)$ 与 β 无关，则有

$$\Omega_{M2}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{J[E_\alpha,T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha,T_j(t_\alpha)]}-n(n-1)\right| \quad (27)$$

$$\Omega_{M3}(E_\alpha)=\min\left|\sum_{i=1}^{n}\sum_{j\neq i}^{n}\frac{J[E_\alpha,T_i(t_\alpha)]}{J[E_\alpha,T_j(t_\alpha)]}\right| \quad (28)$$

于是，代一系列不定温 TG 或 DSC 曲线上测得的同一 α 处的原始数据：β_i，$T_i(t_\alpha)$ 或 $T_i(t_\alpha)$，$i=1,2,\cdots,n$，入方程(26)或(27)和(28)，可得满足相应方程最小值的 E_α 值。

我们称这种求 E_α 的方法为改进的非线性等转化率积分法[modified integral isoconversional non-linear method (MNL-INT method)]。

3 结束语

从定温和非定温第Ⅰ类和第Ⅱ类动力学方程的微、积分方程，可方便地导出非线性等转化率微、积分法求 E_α 的数学表达式。

有关应用实例，将在以后各报中陆续报道。

参考文献：

[1] Budrugeac P. Differential non-linear isoconversional procedure for evaluating the activation energy of non-isothermal reactions [J]. *J Therm Anal Cal*, 2002, 68: 131-139.

[2] Vyazovkin S. Modification of the integral isoconversional method to account for variation in the activation energy [J]. *J Computational Chemistry*, 2001, 22(2): 178-183.

[3] 胡荣祖，史启祯. 热分析动力学[M]. 北京：科学出版社，2001.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal Analysis Kinetics[M]. Beijing: Science Press, 2001.

Differential and Integral Isoconversional Non-linear Methods and their Application in Physical Chemistry Study of Energetic Materials (Ⅰ): Theory and Method

HU Rong-zu[1], ZHAO Feng-qi[1], GAO Hong-xu[1], ZHANG Hai[2], SONG Quan-cai[3]

(1. *Xi'an Modern Chemistry Research Institute*, *Xi'an*, 710065, *China*;
2. *Department of Mathematics*, *Northwest University*, *Xi'an* 710069, *China*;
3. *College of Materials Science and Engineering*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract: Eight typical differential and integral isoconversional non-linear equations for computing the apparent activation energy (E_α) from isothermal and non-isothermal data were derived. The numerical methods of computing the value of E_α of decomposition reaction of energetic materials via the equations were presented.

Key words: physical chemistry; energetic materials; differential isoconversional non-linear method; integral isoconversional non-linear method; decomposition reaction; apparent activation energy