

## К методике определения кинетических параметров мономолекулярных реакций в неизотермических условиях

В.Г.Кригер, Л.Т.Бугаенко, Л.Б.Сериков

(Представлена научным семинаром кафедры радиационной химии)

В работе обсуждается решение уравнения мономолекулярной реакции в неизотермических условиях и возможность определения всех неизвестных параметров из сдвига максимума дифференциальной кривой.

Уравнение реакции I-го порядка для расходования какого-либо продукта с константой скорости в аррениусовской форме имеет вид:

$$\frac{dc}{dt} = -k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \cdot c, \quad (I)$$

где  $c$  - концентрация расходуемого продукта в момент времени  $t$ .

$E$  - энергия активации данной реакции,

$k_0$  - предэкспоненциальный множитель,

$T$  - абсолютная температура.

Целью решения является построение зависимостей  $c(t)$ ,  $\frac{dc}{dt}$  и определение неизвестных параметров  $E$  и  $k_0$ .

В том случае, когда температура в (I) не зависит от времени, это не вызывает никаких затруднений. Но, если температура является явной функцией времени, решение (I), как правило, не выражается через элементарные функции и определение  $E$  и  $k_0$  вызывает определенные затруднения. Этому вопросу посвящено довольно много работ (см, например,

[1-3], [5]). Наибольшее число разработанных методов посвящено определению энергии активации. Её чаще всего определяют путем построения зависимости  $E = E(T)$  в соответствующих спрямляющих координатах. Недостатком этих методов является малая точность, т.к. при определении  $E$  приходится пользоваться либо методами графического интегрирования или дифференцирования, либо делать дополнительные предположения о виде зависимости  $E(T)$ , чтобы иметь возможность спрямить кривую. Метод определения  $E$  для мономолекулярной реакции без введения дополнительных предположений дан в работе [2].

Для определения  $k_0$ , как правило, приходится делать ещё больше различных предположений, которые являются справедливыми далеко не всегда.

В настоящей работе для интегрирования (I) и определения  $E$  и  $k_0$  не делается никаких дополнительных предположений, кроме их постоянства для данной реакции в определенном интервале температур.

Рассмотрим решение уравнения (I) в случае, когда температура возрастает со временем. Наиболее простой зависимостью такого рода является линейный нагрев:

$$T = \nu t \quad (2)$$

где  $\nu$  — скорость нагрева.

Этот случай часто используется экспериментально.

Кроме того, интегрирование (I) в случае более сложной зависимости  $T(t)$ , (например, типа полиномов) сводится в конце концов к нему же. В случае линейного нагрева необходимым условием выполнения (I) является малое отличие температуры образца от заданного закона в процессе реакции.

Пусть температура в (I) меняется по закону: Тогда (I) запишется в виде:

$$\frac{dc}{dT} = -\frac{k_0}{\nu} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \quad (I')$$

Проинтегрировав (1'), считая  $E$  и  $k_0$  постоянными для данной реакции, получим:

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\tau\right) \quad (3)$$

где  $C_0$  - начальная концентрация.

Рассмотрим интеграл  $A = \int_0^T \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) d\tau$ . Путем замены  $x = -\frac{E}{RT}$ ;  $-\infty < x < 0$  он сводится к выражению:

$$A = \frac{E}{R} \left(-\frac{\exp(x)}{x} + Ei(x)\right), \quad (4)$$

где  $Ei(x) = \int_{-\infty}^x \frac{\exp(x)}{x} dx$ ,

тогда решение (3) примет вид:

$$C = C_0 \exp\left[\frac{k_0}{\beta} \frac{E}{R} \left(\frac{\exp(x)}{x} - Ei(x)\right)\right] \quad (5)$$

при больших  $x$ , используя выражение для  $Ei(x)$  через ряд [6]

$$Ei(-|x|) = \exp(-|x|) \sum_{k=1}^n (-1)^k \frac{(k-1)!}{x^k} + R_n$$

можно получить для  $A$  приближенное выражение:

$$A = \frac{E}{R} \frac{\exp(x)}{x^2}, \quad (6)$$

где по-прежнему  $x = -\frac{E}{RT}$ , причем относительная ошибка не будет превышать:  $\frac{2}{|x|}$ .

Тогда приближенное решение (3) запишется

$$C = C_0 \exp\left(-\frac{k_0}{\beta} \frac{E}{R} \frac{\exp x}{x^2}\right) \quad (7)$$

Ввиду того, что решения (5) и (7) являются весьма громоздкими, для построения зависимостей  $C(T)$  и  $\frac{dC}{dT}$  зачастую проще численно решать на ЭВМ исходное уравнение (I'), но для этого необходимо знание параметров  $E$  и  $K_0$ .

Для нахождения этих параметров воспользуемся тем, что кривая  $\frac{dC}{dT}$  при определенной температуре  $T_m$  имеет экстремум. Действительно, продифференцировав (I') по  $T$  и приняв  $\frac{d^2C}{dT^2} = 0$ , получим:

$$\frac{b}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT_m}\right) - \frac{K_0 R}{E} = 0 \quad (8)$$

Из (8) видно, что при  $T < T_m$ ;  $\frac{d^2C}{dT^2} > 0$ , а при  $T > T_m$   $\frac{d^2C}{dT^2} < 0$ , т.е. в этой точке кривая  $\frac{dC}{dT}$  достигает максимума.

Заметим, что второй член в (8) не зависит от скорости нагрева и для данной реакции можно записать:

$$\frac{b}{T_m^2} \exp\left(\frac{E}{RT}\right) = \frac{K_0 R}{E} = \text{const.} \quad (9)$$

Из (9) видно, что при изменении скорости нагрева положение максимума будет меняться, а именно, при увеличении скорости нагрева максимум  $\frac{dC}{dT}$  будет сдвигаться в сторону более высоких температур. Поэтому, получив экспериментальную кривую  $\frac{dC}{dT}$  при различных скоростях нагрева, можем записать:

$$\frac{b_1}{T_1^2} \exp\left(\frac{E}{RT_1}\right) = \frac{b_2}{T_2^2} \exp\left(\frac{E}{RT_2}\right) \quad (10)$$

откуда легко получить выражение для энергии активации:

$$E = \frac{RT_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \left( \ln \frac{b_2}{b_1} - 2 \ln \frac{T_2}{T_1} \right) \quad (11)$$

Причем точность определения  $E$  зависит в первую очередь от точности определения  $\Delta T = T_2 - T_1$ . Найдя из (11) значения  $E$  и подставив их в (9), можно подсчитать  $K_0$ . Тогда

все параметры в (1') становятся известными и воспользовавшись решениями (5), (7), либо численно интегрируя (1'), можно найти  $C(T)$  и  $\frac{dC}{dT}$ . Таким образом, для нахождения  $C(T)$  и  $\frac{dC}{dT}$  и определения  $E$  и  $K_0$  достаточно, вообще говоря, провести эксперимент при 2-х различных скоростях нагрева.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б.М. Моисеев, ЖФХ, 37, 3, 1965.
2. Л.К. Левский, ЖФХ, 39, 1846, 1965.
3. В.С. Лифшиц, Кинетика и Катализ, 9, 712, 1968.
4. *V. Vand. Proc. Phys. Soc.* 55, 222, 1943.
5. М.Л. Кац, Люминесценция и электронно-дырочные процессы в фотохимически окрашенных щелочно-галогидных соединениях., Изд. Саратовского университета, 1960.
6. И.С. Градштейн, И.М. Рыжик, Таблицы интегралов, сумм, рядов и произведений, М., 1962.