

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. Ещё 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 ν — 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:

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

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:

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

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

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

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:

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

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.