

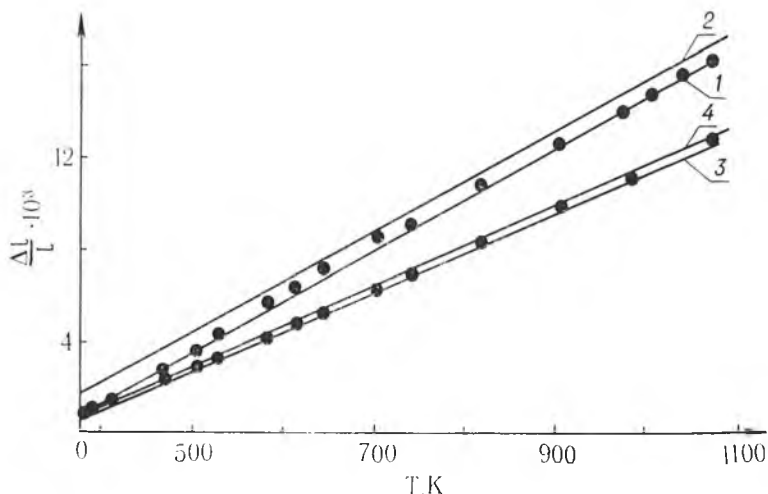


Рис. 2. Зависимость относительного удлинения образцов $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Bi}_y\text{CoO}_3$ от температуры:

1 — $x = 0$; $y = 0.1$; 2 — $x = 0$; $y = 0$; 3 — $x = 0.2$; $y = 0.05$; 4 — $x = 0.2$; $y = 0$

вует снижению температуры плавления без значительного уменьшения проводимости и изменения коэффициентов термического расширения.

Список литературы

1. Trasatti S. *Electrodes of Conductive Metallic Oxides*. Amsterdam; Oxford; New York, 1980. Part A. P. 283.
2. Baukal W., Kuhn W., Kleinschmager H., Rohr F.-J. // *Journ. Power Sources*. 1976/77. V. 1. N 1. P. 203.
3. Tedmond C. S., Spacil H. S., Mitoff S. P. // *Journ. Electrochem. Soc.* 1969. V. 116. N 9. P. 1170.
4. Jakobs S., Hartung R., Mobius H.-H., Wilke M. // *Rev. Chim. Miner.* V. 17. N 4. P. 283.
5. Ohno Y., Nagata S., Sato H. // *Solid State Ionics*. 1983. V. 9/10. P. 1001.
6. Kononyuk I. F., Tolochko S. P., Lutsko V. A., Anishchik V. M. // *Journ. Solid State Chem.* 1983. V. 48. N 2. P. 209.
7. Taguchi H., Shimada M., Koizumi M. // *Journ. Solid State Chem.* 1980. V. 32. N 2. P. 169.
8. Patil S. B., Keer H. V., Charkabarty D. K. // *Phys. Status Solidi*. 1979. V. A52. N 2. P. 671.
9. Ohbayashi H., Kudo T., Gejo T. // *Journ. Appl. Phys.* 1974. V. 13. N 1. P. 1.
10. Verkerk M. J., Burggraaf A. J. // *Journ. Appl. Electrochem.* 1980. V. 10. N 5. P. 677.
11. Petrov A. N., Cherepanov V. A., Zuyev A. Ju., Zhukovsky V. M. // *Journ. Solid State Chem.* 1988. V. 77. N 1. P. 1.

УДК 541.127

С. В. ВЯЗОВКИН, В. И. ГОРЯЧКО

ВОЗМОЖНОСТИ ПРОГРАММНОГО ОБЕСПЕЧЕНИЯ ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ ТЕРМОАНАЛИТИЧЕСКИХ ДАННЫХ ИЗОКОНВЕРСИОННЫМ МЕТОДОМ

В работах [1—4] было показано, что корректное решение обратной задачи неизотермической кинетики в общем случае возможно только при использовании бездискриминационных методов, не требующих для расчета аррениусовских параметров (АП) выбора формальной модели процесса. Из числа бездискриминационных методов наибольшей информативностью отличаются изоконверсионные методы, позволяющие получить по данным нескольких неизотермических экспериментов зависимость эффективной энергии активации от степени превращения. Разви-

аемый нами подход дает возможность интерпретировать форму зависимости энергии активации от степени превращения в терминах брутто-механизма как для простых, так и для сложных (включающих в себя несколько реакций) процессов и оценивать соответствующие им величины АП. На базе этого подхода создано программное обеспечение (ПО) кинетической обработки термоаналитических данных. Настоящая работа посвящена сравнительной демонстрации возможностей созданного нами ПО и ПО термоанализатора «Mettler TA 3000», в соответствии с которым [5] АП рассчитываются широко используемым методом дискриминации моделей порядка реакции.

Рассмотрим кинетическую обработку модельных ДСК-кривых для сложного процесса, включающего в себя две параллельно протекающие реакции первого порядка со значениями энергии активации (E) и предэкспонента (A), равными соответственно: $E_1 = 125,4$ кДж/моль, $E_2 = 167,2$ кДж/моль; $A_1 = 10^{14}$ 1/мин, $A_2 = 10^{18}$ 1/мин. Модельные ДСК-кривые (скорости нагрева — 8, 12, 16 град/мин) имеют обычную колоколообразную форму и поэтому не дают оснований предполагать, что соответствующий им процесс является сложным. Результаты расчета значений АП и порядка реакции с помощью дискриминационного метода, используемого в ПО термоанализатора «Mettler TA 3000», представлены в таблице. Приведенные величины кинетических параметров, как и форма ДСК-кривых, ничего не говорят о сложном характере рассматриваемого процесса. Поэтому полученная кинетическая информация о сложном процессе, как о простом по своей сути, не имеет физического смысла.

Значения АП и порядка реакции,
рассчитанные с помощью дискриминационного метода,
используемого в ПО термоанализатора «Mettler TA 3000»

Скорость нагрева, град/мин	Энергия активации кДж/моль	Предэкспонент $\lg(1/\text{мин})$	Порядок реакции
8	114,7	12,4	0,944
12	116,6	12,6	0,947
16	118,3	12,8	0,948

Зависимость эффективной энергии активации от степени превращения, рассчитанная для модельных ДСК-кривых с помощью созданного нами ПО, представлена на рис. 1. Интерпретируя данную зависимость, можно получить конкретную информацию об изучаемом процессе. Прежде всего, сам факт существования подобной зависимости указывает [6]

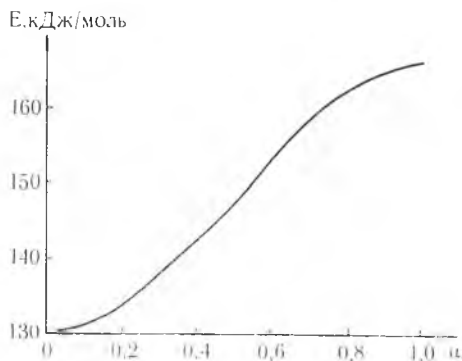


Рис. 1. Зависимость эффективной энергии активации, рассчитанной изоконверсионным методом, от степени превращения для модельного процесса

на сложный характер процесса (для простого процесса энергия активации постоянна при любых степенях превращения). Возрастающий характер зависимости говорит о параллельном протекании реакций, составляющих сложный процесс. Величины энергии активации при степенях превращения, близких к 0 и 1, являются оценками энергий активации индивидуальных реакций и составляют 128,3 и 165,9 кДж/моль соответственно. Таким образом, разработанный нами подход и созданное на его основе ПО дают достоверную информацию о механизме сложного процесса и энергии активации индивидуальных реакций.

Многие исследователи разделяют мнение [7] о неприменимости неизотермических методов для получения надежных кинетических характеристик. Нам представляется, что оно сформировалось прежде всего как следствие общепринятой практики расчета АП дискриминационными методами, которые действительно не применимы [1—4] в неизотермической кинетике. Приведенные выше результаты являются лишним подтверждением того, что зачастую не режим проведения эксперимента, а метод обработки экспериментальных данных определяет достоверность получаемой кинетической информации.

Особенно остро вопрос о достоверности рассчитанных значений АП встает при решении практических задач, связанных с предсказанием поведения исследуемого процесса за пределами экспериментальной области температур. Решение таких задач возможно только при наличии АП, правильно отражающих температурную зависимость скорости процесса. Чтобы убедиться в этом, попытаемся предсказать на основе информации, полученной в дискриминационном (см. таблицу) и бездискриминационном (рис. 1) подходах, кинетику протекания рассматриваемого модельного процесса при температуре $T=510$ К, лежащей за пределами экспериментального интервала.

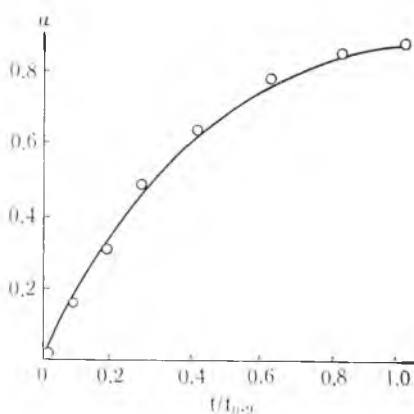
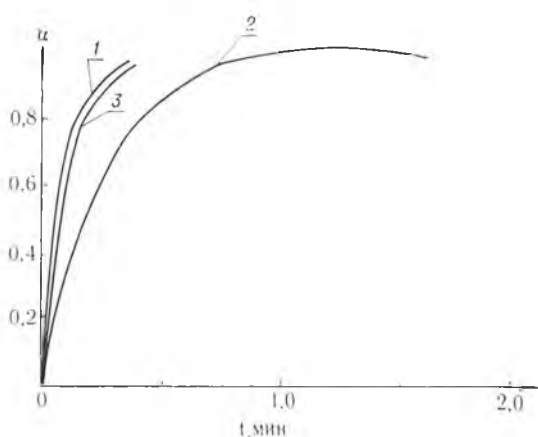


Рис. 2. Модельная изотермическая кинетическая кривая (1) и кривые, построенные по результатам расчетов, выполненных дискриминационным (2) и бездискриминационным (3) методами

Рис. 3. Преобразованная в изотермическую форму модельная термоаналитическая кривая (точки) и кривая, соответствующая уравнению реакции первого порядка, в приведенных координатах

Для построения кинетической кривой по значениям кинетических параметров (см. таблицу) при заданной температуре использовано общепринятое выражение $t=g(\alpha)/[A\exp(-E/RT)]$ (t — время; α — степень превращения; $g(\alpha)$ — интегральный вид формальной модели процесса; R — газовая постоянная). В соответствии с разработанным нами ПО изотермическая кинетическая кривая строится исходя из зависимости энергии активации от степени превращения (рис. 1) по ранее предложенному методу [8]. Сопоставляя построенные кинетические кривые с модельной (рис. 2), убеждаемся, что дискриминационный подход нельзя использовать для предсказания кинетики процесса за пределами экспериментального интервала температур, тогда как ПО, основанное на бездискриминационном изоконверсионном методе, успешно справляется с этой задачей.

Отметим еще одну возможность созданного нами ПО. После расчета зависимости энергии активации от степени превращения и преобразования термоаналитической кривой в изотермическую форму оно позволяет выбрать из предлагаемого списка наиболее вероятную модель процесса в приведенных координатах общепринятым в изотермической кинетике способом [9]. На рис. 3 в приведенных координатах представлена пре-

образованная термоаналитическая кривая на фоне модельной кривой, соответствующей уравнению реакции первого порядка, хорошо описывающего кинетику рассматриваемого процесса. Однако этот способ выбора модели требует осторожного применения, так как он ограничен процессами, уравнение скорости которых представимо в форме с разделяющимися переменными T и α , т. е. корректен для всех простых и лишь единичных сложных процессов.

Таким образом, ПО, использующее бездискриминационный изоконверсионный метод расчета АП в отличие от ПО термоанализатора «Mettler TA 3000», применяющего для расчета АП дискриминацию моделей порядка реакции, позволяет для исследуемого процесса: установить сложный (стадийный) характер протекания; идентифицировать брутто-механизм; оценить энергии активации составляющих реакций; предсказать поведение вне интервала экспериментальных температур; выбрать формальную модель в приведенных координатах.

Список литературы

1. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I. // Journ. Therm. Anal. 1987. V. 32. N 3. P. 909.
2. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Вестн. Белорус. ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 3. С. 16.
3. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1987.
4. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I., Gunin E. A., Guslev V. G. // Thermochim. Acta. 1988. V. 130. № 1. P. 269.
5. Mettler TA 3000. Operating Instructions. P. 320.
6. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I. // Thermochim. Acta. 1988. V. 128. № 1. P. 69.
7. Браун М., Доллмор Д., Галвей А. Реакции твердых тел. М., 1983. С. 314.
8. Вязовкин С. В., Лесникович А. И. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 11. С. 2949.
9. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.

УДК 543.422.23:547.796.1

П. Н. ГАПОНИК, О. А. ИВАШКЕВИЧ,
Т. Н. АНДРЕЕВА, Т. Б. КОВАЛЕВА

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ВИНИЛТЕТРАЗОЛОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ РОДАНИДА НАТРИЯ

Существует ряд работ [1—5] по радикальной полимеризации и сополимеризации С- и N-винилтетразолов, являющихся полупродуктами в синтезе высокоазотсодержащих материалов с ценными свойствами. В отличие от С-винилтетразолов, N-винилтетразолы при радикальной полимеризации дают полимерные продукты с относительно невысокой характеристической вязкостью. Исследовать полимеризацию указанных мономеров в сопоставимых условиях не удастся ввиду ограниченной растворимости полимеров N-винилтетразолов в органических растворителях [3]. Недавно найдено [6], что полимеры винилтетразолов хорошо растворимы в водных растворах ряда солей, а универсальными растворителями для всех поливинилтетразолов являются водные растворы роданидов натрия и аммония. С другой стороны, известно, что полимеризация некоторых виниловых мономеров в подобных растворах является эффективным приемом регулирования реакционной способности мономеров и характеристик полимерных продуктов [7, 8].

В настоящей работе впервые исследована радикальная полимеризация 1-винилтетразола (ВТ), 1-винил-5-метилтетразола (ВМТ) и 2-метил-5-винилтетразола (МВТ) в водных растворах роданида натрия.