

7. Браницкий Г. А. // Тез. науч. конференц. проф.-препод. состава, посвященной 60-летию БГУ имени В. И. Ленина. Минск, 1982. С. 129.
8. Борисова Н. М., Браницкий Г. А., Макалун В. Н., Матвейчук С. В., Потапович А. К. Там же. С. 124.
9. Браницкий Г. А., Мычко Д. И., Мальченко С. Н. // Докл. АН БССР. 1984. Т. 28, № 10. С. 914.
10. Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Мальченко С. Н. // Тез. докл. I Всесоюз. совещ. по проблемам дезактивации катализаторов. Уфа, 1985.
11. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1985. № 1. С. 13.
12. Мальченко С. Н., Баран С. В., Браницкий Г. А., Мычко Д. И., А часова Т. А. Там же. 1986. № 1. С. 3.
13. Мычко Д. И., Мальченко С. Н., Стрельцов Е. А., Браницкий Г. А., Кулак А. И., Свиридов В. В. // Весці АН БССР. Сер. хім. навук. 1986. № 4. С. 42.
14. Браницкий Г. А., Мальченко С. Н., Мычко Д. И. Там же. № 2. С. 50.
15. Свиридов В. В., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А., Ермоленко В. И., Лычковский Ю. Н. Там же. № 6. С. 23.
16. Иванькович Е. Ф., Буганова Л. Ф., Полякова В. П., Мычко Д. И., Петкевич Т. С., Мицкевич Н. И. Там же. № 3. С. 36.
17. Ермоленко В. И., Мальченко С. Н., Браницкий Г. А., Полягошко Т. Ю. // Вестн. Белорусского ун-та. Сер. 2: Хим. Биол. Геогр. 1987. № 2. С. 9.
18. Свиридов В. В. // Несеребряные фотографические процессы. Л., 1984. С. 242.
19. Свиридов В. В., Соколов В. Г., Браницкий Г. А. // J. Signalauiz. Mater. 1984. V. 12. № 4. P. 211.
20. Свиридов В. В., Браницкий Г. А., Рахманов С. К., Хвалюк В. Н. Там же. 1985. Т. 13. № 1. С. 11.
21. Браницкий Г. А., Свиридов В. В., Рогач Л. П. // Ж. науч. и приклад. fotogr. и кинематогр. 1986. № 1. С. 43.
22. Бочкарев Б. А., Бочкарева В. А. Керметные пленки. Л., 1975.
23. Технология тонких пленок: Справочник / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнта. М., 1977. Т. 1.
24. Там же. Т. 2.
25. Берри Р., Холл П., Гаррис М. Тонкопленочная технология. М., 1972.
26. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. И. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск, 1980.
27. Суйковская Н. В. Химические методы получения тонких прозрачных пленок. Л., 1971.
28. Шрёдер Х. Физика тонких пленок. М., 1972. Т. 5. С. 84.
29. Пат. США 3004863, 1960.
30. Пат. США 3387994, 1965.
31. Рогинский С. З. Гетерогенный катализ. М., 1979.

УДК 541.127

С. В. ВЯЗОВКИН, А. И. ЛЕСНИКОВИЧ

ОБ ИСПОЛЬЗОВАНИИ ФОРМАЛЬНОГО ПОДХОДА В КИНЕТИКЕ ТВЕРДОФАЗНЫХ ПРОЦЕССОВ

Применение аппарата формальной кинетики для установления механизма твердофазных процессов неоднократно и заслуженно критиковалось [1—3]. Данная работа не имеет своей целью ни дальнейшего развития критики, ни, тем более, ее опровержения. Основная задача статьи состоит в том, чтобы с учетом имеющихся критических замечаний выработать конструктивную позицию, которая позволила бы очертить область корректного применения формального подхода при изучении твердофазных процессов. В свете поставленной задачи представляется необходимым ответить на три вопроса: во-первых, почему формальный подход не позволяет установить истинного механизма процесса; во-вторых, какую информацию в принципе может дать формальный подход; в-третьих, как лучше получить эту информацию.

Первый вопрос необходимо рассматривать в единстве трех аспектов: формального, экспериментального и приборного.

В формальном аспекте для установления механизма процесса необходимо однозначно определить кинетическое уравнение, в соответствии с которым происходит реальный процесс. Основным препятствием в данном случае является неоднозначность решения обратной кинетической задачи, состоящая в том, что реальная кинетическая кривая одинаково хорошо описывается целым набором уравнений, призванных отражать

совершенно различные особенности топохимических реакций. Среди причин неоднозначности, скрывающихся в формальном описании, наиболее часто отмечаются следующие [2—4]: функциональные зависимости, выражающие определенные кинетические законы, неразличимы в пределах экспериментальных ошибок; формальные модели процессов плохо описывают начальные и конечные участки кинетических кривых, так как им соответствуют различные по механизму процессы; модели не учитывают процессов саморазогрева (самоохлаждения) вещества в ходе реакции, а также не отражают и специфической реакционной способности конкретного образца исследуемого вещества (количество дефектов, их распределение и т. д.).

Очевидно, что все эти причины неоднозначности являются результатом несовершенства (неполноты) формальных моделей по отношению к реальному процессу. Данная неполнота в конечном счете и порождает неоднозначность на уровне формального описания процесса. При этом следует иметь в виду, что если и удастся описать кинетику твердофазного процесса однозначно, т. е. единственным уравнением, то интерпретация результатов и в этом случае будет неоднозначна [4]. Это является следствием того, что одно и то же кинетическое уравнение может быть получено из разных предположений о механизме, положенном в основу его вывода. Например, в [5] из трех различных предположений выведено уравнение сжимающейся сферы.

В экспериментальном аспекте для установления механизма реального процесса необходимо, чтобы процесс был простым, т. е. состоял из одной или нескольких последовательных стадий. Однако прямые методы исследования механизма твердофазных процессов указывают на их сложный характер. Так, например, для процесса дегидратации щавелевой кислоты было найдено [6], что его кинетика определяется одновременным протеканием реакции на границе раздела фаз и ядрообразованием в объеме кристалла.

* Попытки выделить простой процесс в чистом виде за счет подбора экспериментальных условий имеют существенные ограничения, накладываемые практическими требованиями на условия протекания процесса. С другой стороны, даже очень тонкие исследования дегидратации монокристаллов в вакууме доказывают, что твердофазный процесс является макрокинетическим на микроуровне [7].

Таким образом, можно утверждать, что формальный подход не раскрывает процесса не только из-за неполноты формальных моделей, но и потому, что в подавляющем большинстве случаев твердофазные реакции представляют собой сложную совокупность процессов, каждый из которых дает значимый вклад в скорость реакции.

Приборный аспект вопроса состоит в том, что наиболее распространенные приборы, используемые для изучения кинетики твердофазных процессов, дериватографы, калориметры, газовые волюмометры и т. д. измеряют изменение физических величин, которое не связано с отдельными простыми процессами, а является результатом совокупности одновременно протекающих процессов. Следовательно, традиционно используемая техника исследования твердофазной кинетики представляет данные, имеющие валовую природу и поэтому не отражающие непосредственно механизма.

Поскольку формально-кинетический подход не раскрывает механизма твердофазного процесса, становится уместным вопрос о принципиальных возможностях этого подхода. Кроме механизма процесса, значительную практическую ценность имеет знание параметров температурной зависимости скорости процесса, которая традиционно представляется уравнением Аррениуса. Однако для расчета аррениусовых кинетических параметров необходимо задаться конкретным видом формальной модели процесса, выбор которой, как было отмечено выше, неоднозначен, поэтому в [8] отмечается, что основная проблема в решении обратной кинетической задачи состоит в том, что не существует метода автоматиче-

ского синтеза моделей процесса, соответствующих конкретной кинетической кривой. Здесь уместно сделать одно уточнение — не существует метода автоматического синтеза моделей в явном виде. Это значит, что при наличии некоторого обобщенного описания, способного в неявном виде представить любой процесс (т. е. формально описать соответствующую ему кинетическую кривую), можно получить кинетические параметры, не задаваясь явным видом модели.

Использование обобщенного описания позволяет уйти от неоднозначности обратной кинетической задачи, что выражается в однозначном определении кинетических параметров. Относительно природы последних следует отметить, что они в результате указанных экспериментальных причин, а также в силу обобщенного характера формального описания, будут валовыми (эффективными).

Таким образом, формальный подход к исследованию твердофазных процессов позволяет получить эффективные значения кинетических параметров, знание которых необходимо для решения различного рода инженерных задач. В качестве примера можно привести задачу расчета скоростей горения при условии, что они лимитируются реакцией в твердой фазе. Причем именно в этом случае крайне важны надежные значения кинетических параметров, так как даже малые ошибки в их определении при температуре разложения оборачиваются очень большими ошибками в оценке скорости процесса при температуре горения.

Для ответа на вопрос о том, как получить надежные значения эффективных кинетических параметров, следует подробнее остановиться на методологических аспектах формального описания процессов.

Сложившаяся методология решения обратной кинетической задачи основывается на принципе однозначного описания, который выражается в необходимости выбора единственной «лучшей» формальной модели процесса для расчета кинетических параметров. Однако, как показано выше, такой выбор всегда неоднозначен, что, в частности, привело к выдвинутому в [9] предложению об отказе от выбора единственной модели. По существу этот отказ эквивалентен отказу от принципа однозначного описания, составляющего основу общепринятой методологии решения обратной кинетической задачи. В результате возникает новая проблема, сформулированная в [10] следующим образом: «...научиться осмысливать явления мира, если каждое из них будет даваться не одной лучшей моделью, а веером моделей». Выдвинутая в [10] концепция «веера моделей» явилась отправной точкой поиска альтернативы для методологии однозначного описания.

Основу альтернативной методологии составляет хорошо известный принцип дополнительности, на необходимость применения которого в случае неоднозначных описаний указывается, например, в [11]. Этот принцип позволяет рассматривать конкурирующие в рамках методологии однозначного описания формальные модели как взаимодополняющие друг друга, а также строить синтетические или обобщенные описания процесса.

Следует отметить, что отрицание способности формального подхода раскрыть механизм реального процесса с помощью отдельных элементарных моделей не ведет к отрицанию его способности давать определенную информацию о процессе вообще. Откуда, в частности, вытекает, что информативность синтетического или обобщенного формального описания будет выше по сравнению с описанием отдельными формальными моделями. Этот факт может быть строго доказан на основе методов теории информации.

Большая информативность методологии, основанной на принципе дополнительности, по сравнению с таковой, основанной на принципе однозначного описания, приводит к более определенному описанию процесса. Последнее обстоятельство выражается в возможности более точного определения эффективных значений кинетических параметров твердофазного процесса. При этом увеличение точности является естественным

следствием обратно пропорциональной зависимости между ошибкой в определении параметра и количеством информации, затраченной на его определение [12].

Приведем несколько примеров использования обобщенных описаний процесса для получения эффективных значений кинетических параметров. Так, например, в качестве обобщенного описания может использоваться хорошо известное кинетическое уравнение Аврами — Ерофеева [1]. Его отличительной чертой является способность описывать, кроме образования и роста зародышей, процессы самой различной природы [1]. По этой причине данное уравнение может заменять при формально-кинетическом анализе практически любую из формальных моделей, что, в частности, убедительно продемонстрировано в [13]. Кроме того, обобщенное описание твердофазного процесса предложено в [14], где формальная модель представляется в виде $f(\alpha) = \alpha^m (1 - \alpha)^n [-\ln(1 - \alpha)]^p$. Очевидно, что в зависимости от значений m , n и p $f(\alpha)$ может принимать вид практически любой формальной модели процесса.

Относительно этих методов следует отметить, что они занимают как бы промежуточное положение между методологией однозначного описания и методологией дополнительности, так как в них для описания процесса используется одно уравнение, которое, однако, обладает широкой описательной способностью, т. е. чертами обобщенного описания. В полной мере принцип дополнительности используется в тех случаях, когда описание процесса строится с помощью совокупности кинетических уравнений. Конкретными примерами являются разработанные авторами [15, 16] методы, суть которых кратко представлена ниже.

Метод инвариантных кинетических параметров [15] использует при обобщенном описании процесса кажущиеся компенсационные зависимости. Инвариантные кинетические параметры находятся как точка пересечения соответствующих этим зависимостям прямых, число которых равно числу скоростей нагрева при неизотермическом режиме исследования. Метод, предложенный в [16], для обобщенного описания твердофазных процессов использует понятие класса формальных моделей. Формальные модели из одного класса характеризуются близостью математических свойств, при этом каждый из классов соответствует определенному типу твердофазного процесса (диффузия, зародышеобразование, развитие поверхности раздела). После анализа реального процесса на соответствие определенному классу могут быть найдены эффективные значения кинетических параметров. Подробному изложению двух последних методов с примерами практических расчетов эффективных значений кинетических параметров посвящены работы [15—19].

Суммируя изложенное, отметим, что суть конструктивной позиции по отношению к применению формального подхода для исследования твердофазных процессов может быть сформулирована следующим образом: формальный подход не может раскрыть механизма твердофазного процесса, однако позволяет рассчитать эффективные значения кинетических параметров, которые могут использоваться в практических расчетах. Для надежного нахождения таких значений авторы предлагают использовать обобщенные описания, основанные на принципе дополнительности.

Список литературы

1. Продан Е. А. Неорганическая топочимия. Минск, 1986.
2. Розовский А. Я. Кинетика топочимических реакций. М., 1974.
3. Дельмон Б. Кинетика гетерогенных реакций. М., 1972.
4. Продан Е. А., Павлюченко М. М. Гетерогенные химические реакции. Минск, 1965. С. 20.
5. Пысяк Я. Гетерогенные химические реакции. Минск, 1970. С. 71.
6. Тапака Н. // J. Thermal Anal. 1984. V. 29, N 5. P. 1115.
7. Ляхов Н. З. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. науки. 1985. Вып. 2. №5. С. 3.
8. Димитров В. И. Простая кинетика. Новосибирск, 1982. С. 232.
9. Налимов В. В., Голикова Т. И. Логические основания планирования эксперимента. М., 1981.

10. Налимов В. В. // Ж. Всесоюз. хим. об-ва. 1980. Т. 25. № 1. С. 3.
11. Бриллюэн Л. Научная неопределенность и информация. М., 1966. С. 92.
12. Бард И. Нелинейное оценивание параметров. М., 1979.
13. Blumenthal G. // Z. Chem. 1982. В. 22. N 2. S. 49.
14. Sestak J., Berggren G. // Thermochim. Acta. 1971. V. 3. N 1. P. 1.
15. Lesnikovich A. I., Levchik S. V. // J. Thermal Anal. 1983. V. 27. N 1. P. 87.
16. Vyazovkin S. V., Lesnikovich A. I. // J. Thermal Anal. 1987. V. 32. N 1. P. 209.
17. Lesnikovich A. I., Levchik S. V., Guslev V. G. // Thermochim. Acta. 1984. V. 77. N 2. P. 357.
18. Levchik S. V., Levchik G. F., Lesnikovich A. I. // Proc. ICTA 85. Bratislava. Thermochim. Acta., 1985. V. 92. P. 157.
19. Lesnikovich A. I., Levchik A. I. // J. Propul. Power. 1985. V. 1. N 4. P. 311.

УДК 541.013+536.64

А. П. КРАСУЛИН, А. А. ҚОЗЫРО

ДАВЛЕНИЕ НАСЫЩЕННОГО ПАРА 1,1- и 1,3-ДИМЕТИЛМОЧЕВИНЫ

1, 1-Диалкилмочевина применяются в качестве антиокислительных присадок к топливам и маслам, а 1, 3-диалкилмочевина используются при синтезе подслащивающих агентов и как заменители сахара [1]. Термодинамические свойства этих соединений практически не изучены. Исключение составляют лишь работы [2], где определена энтальпия плавления четырех метилпроизводных мочевины, и [3], в которой рассчитана энтальпия образования 1, 1-диметилмочевины на основании результатов по энтальпии сгорания.

Нами предпринято систематическое исследование давления насыщенного пара алкил- и арилпроизводных мочевины с целью получения системы данных для расчета энтальпии и энтропии парообразования по аддитивным схемам.

В настоящей работе измерено давление насыщенного пара над твердой 1, 1-диметилмочевинной в интервале температур 323—372 К, над твердой и жидкой 1, 3-диметилмочевинной (317—409 К), а также измерена теплосмекость кристаллической 1, 1-диметилмочевины при температурах 140—390 К.

Синтез 1, 1-диметилмочевины проводили взаимодействием нитро мочевины с диметиламином по методике [4]. Полученный образец 1, 1-диметилмочевины и коммерческий препарат 1, 3-диметилмочевины многократно перекристаллизовывали из хлороформа и подвергали двухкратной сублимации в вакууме при температуре 370 К (1, 1-диметилмочевина) и 355 К (1, 3-диметилмочевина).

Содержание углерода в 1, 1- и 1, 3-диметилмочевине, по данным гравиметрического анализа, 99,99 и 99,94 % от теоретического соответственно.

Идентификация образцов подтверждена ЯМР-спектрами (спектрометр TESLA BS467A).

Измерения давления пара проводили интегральным эффузионным методом Кнудсена с применением камеры из нержавеющей стали диаметром 10, высотой 10 и толщиной стенки 1 мм. В качестве диафрагмы использовали никелевую фольгу толщиной 0,05 мм с эффузионным отверстием диаметром 0,258 мм. Ранее нами установлено [5], что при такой геометрии эффузионной камеры отличие измеряемого кнудсеновского давления пара P_K от равновесного не превышает 1 %. Методика измерений аналогична [5]. Особенностью является лишь использование масляного термостата при температурах выше 370 К, а также применение образцового платинового термометра сопротивления ПТС для термометрических измерений. Кроме того, поправку на убыль массы в нестационарном режиме испарения Δm определяли по следующей схеме:

$$\Delta m = \Delta m_1 + \Delta m_2, \quad (1)$$