

## Как выбрать формально - кинетическую модель — несколько советов

А. Коссой

### Предисловие

В этом выпуске мы продолжаем обсуждение некоторых аспектов применения кинетики на основе моделей, уделяя особое внимание выбору подходящей схемы кинетики и потенциальных математических моделей. Этот шаг часто представляет собой значительную проблему для исследователей, удерживая их от применения подхода на основе моделей и побуждая их использовать изоконверсионные безмодельные методы. Наша цель — показать, что во многих случаях сами экспериментальные результаты могут подсказать, какую кинетику можно ожидать, при условии, что будет уделено должное время и внимание вдумчивому анализу данных.

Хорошо известно (см., например, [1]), что существует несколько классов кинетических моделей, которые принципиально отличаются друг от друга, например, формальные модели, модели, основанные на концентрации и т. д. Этот информационный бюллетень посвящен формальным моделям, основанным на конверсии.

### Введение

Первый шаг в создании формальной кинетической модели (далее — кинетический анализ) состоит в выдвижении гипотезы о кинетической схеме и типе элементарных моделей, входящих в ее состав. Этот шаг трудно формализуем, хотя попытки сделать это, по крайней мере частично, предпринимаются постоянно. Поэтому, как правило, этот шаг приходится выполнять исследователю. Гипотеза (или несколько конкурирующих гипотез) выдвигается на основе представлений о химизме реакции, имеющихся литературных данных о подобных реакциях и результатов качественного анализа экспериментальных данных. Поэтому это оказывается итеративной (метод проб и ошибок), а не прямолинейной процедурой, и требует активного применения опыта и интуиции исследователя.

Излишне говорить, что это критически важный и один из самых сложных и требующих знаний этапов кинетического анализа. Вот почему изоконверсионные (безмодельные) методы, не требующие гипотез о модели, так популярны и широко используются, несмотря на серьезные ограничения этих методов (плюсы и минусы изоконверсионной кинетики рассматривались во многих статьях, мы также внесли свой скромный вклад в это обсуждение [2]).

Учитывая все эти проблемы, естественно задаться вопросом, есть ли шанс помочь в выборе кинетической схемы и моделей? К счастью, это не безнадежная ситуация. Наша цель здесь — показать на нескольких примерах, как вдумчивый анализ экспериментальных данных может помочь в формулировании гипотезы о кинетике.

Материал можно было бы изложить традиционным способом, т. е. описывая явление и давая прямые объяснения, как это сделано в [3] (но только для русскоязычных читателей), но мы посчитали более продуктивным изложить его в виде ряда вопросов, предоставив читателю самому подумать и найти ответы, а затем проверить, насколько они близки к нашим объяснениям.

## Вопросы

### Выявление самоускоряющейся реакции

Самоускорение реакции может иметь химическую автокаталитическую природу, когда продуктом реакции является катализатор, или физико-химическую природу, если топохимическая реакция происходит в твердом теле. Для описания этих типов самоускорения используются разные модели, но автокатализ и топохимические реакции имеют много общего, включая их основные черты и проявления. Поэтому неудивительно, что автокаталитические модели также часто используются для описания топохимических реакций. Для целей обсуждения ниже мы будем называть оба типа реакций самоускоряющимися, и все результаты в равной степени применимы к обоим.

#### Изотермический режим

Рассмотрим сначала эксперименты по термическому анализу. Наиболее эффективным и простым методом выявления самоускорения является проведение изотермических экспериментов, в которых скорость реакции целиком определяется кинетической функцией. В этом случае форма интегральных кривых позволяет различать несамоускорение и самоускорение (рис. 1).

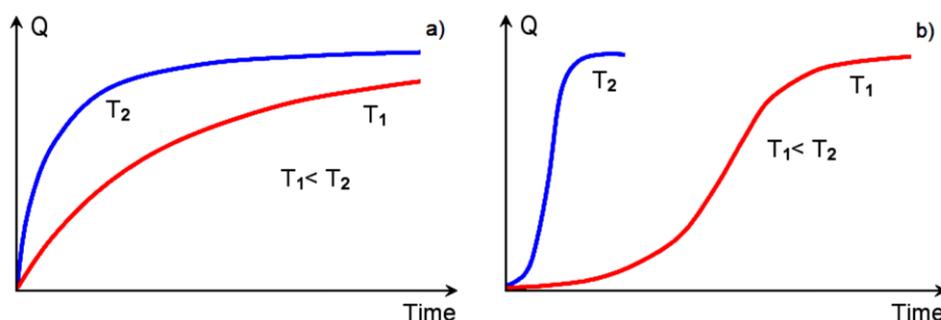


Рис. 1. Результаты изотермических экспериментов для реакций разных типов.

Попробуйте распознать, какой график соответствует самоускорению, и объясните почему, затем проверьте себя, нажав на эту [ссылку](#).

#### Линейный режим нагрева

Изотермические эксперименты не всегда возможны, особенно из-за их длительности, поэтому эксперименты ДСК часто проводятся в режиме линейного нагрева. В этом случае, если имеются данные для нескольких различных скоростей нагрева, самоускорение можно определить по относительному положению кривых (пиков) скорости тепловыделения или потери массы на оси температур - см. рис. 2.

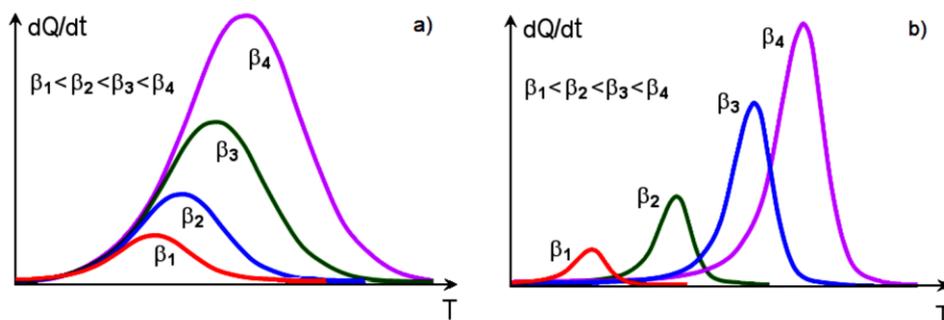


Рис. 2. Результаты изотермических экспериментов для реакций разных типов;  $T = T_0 + \beta t$ .

Какой график, по вашему мнению, соответствует самоускорению и почему? Попробуйте найти ответы самостоятельно, а потом [посмотрите](#), что мы думаем об этом случае.

### Адиабатический режим

Что происходит при проведении адиабатических экспериментов? На рис. 3 показаны результаты двух адиабатических экспериментов, соответствующих образцам с самоускорением и без него.

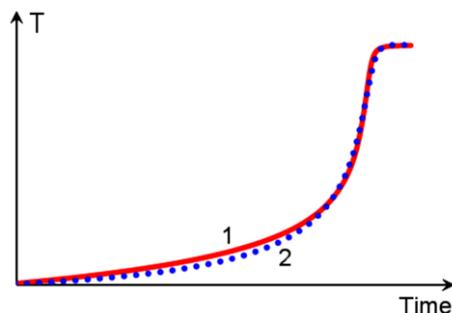


Рис. 3. Результаты адиабатических экспериментов для реакций разных типов, кривые саморазогрева.

Очевидно, что обе кривые саморазогрева очень похожи, и распознать самоускорение по интегральной температурной кривой довольно сложно или, как в данном конкретном случае, просто невозможно. Есть ли способ улучшить ситуацию и упростить определение природы реакции? Подумайте о возможных вариантах и, если вы придумаете способ, объясните, на основании каких признаков вы идентифицируете одну из реакций как самоускоряющуюся. Вы можете найти ответ [здесь](#).

### Определение типа сложной реакции

Часто предварительный анализ экспериментальных данных выявляет сложность реакции. Возникает вопрос, можно ли на основе результатов такого анализа сформулировать гипотезу о ее конкретном типе. Во многих случаях это действительно возможно, если анализ данных сочетать с дополнительной информацией об изучаемой реагирующей системе.

Чтобы избежать ненужных усложнений, но не жертвуя общностью, ограничимся тремя простейшими альтернативными схемами:

- реакция с параллельными стадиями  $A \rightarrow B$   
 $A \rightarrow C$
- реакция с последовательными стадиями  $A \rightarrow B \rightarrow C$
- несколько независимых реакций  $A \rightarrow B$   
 $C \rightarrow D$

Реакции, протекающие по первой и второй схемам, происходят в индивидуальном веществе, тогда как третья схема предполагает наличие смеси двух веществ, каждое из которых претерпевает превращения независимо от другого.

Рассмотрим три примера.

#### Данные ДСК с полным тепловыделением, зависящим от скорости нагрева

После проведения экспериментов ДСК с образцом, представляющим индивидуальное вещество, было обнаружено, что наблюдаемое общее выделение тепла последовательно увеличивается с увеличением скорости нагрева (рис. 4).

Это довольно необычный случай, и первый вопрос, который возникает, возможно ли это и почему. Предположим, что это явление имеет какое-то физическое объяснение.

Если да, то это, безусловно, указывает на сложность реакции. Итак, нужно ответить на следующие вопросы: как объяснить этот случай и какая из представленных выше схем может его вызвать. Попробуйте ответить на эти вопросы, а затем посмотрите наши [ответы](#).

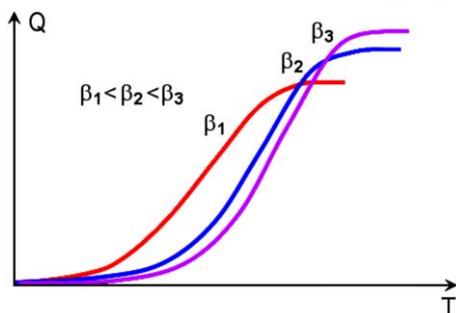


Рис. 4 Необычный случай данных ДСК: зависимость общего тепловыделения от скорости нагрева;  $T=T_0 + \beta t$

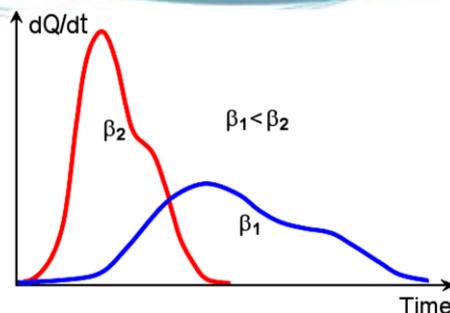


Рис. 5. Данные ДСК с перекрывающимися пиками;  $T=T_0 + \beta t$

### Данные ДСК с частично перекрывающимися пиками

Эксперименты с линейным нагревом выявили наличие частично перекрывающихся пиков (рис. 5). Рассматриваются те же три гипотезы. Какую из них вы бы выбрали? Смотрите наш выбор [здесь](#).

### Сложная реакция в адиабатических условиях

Рассмотрим, как определить сложность реакции на основе данных адиабатического эксперимента. Как и в случае автокаталитических реакций, кривая изменения температуры часто оказывается малоинформативной. Так, по виду кривой, представленной на рис. 6, а, трудно понять, является ли реакция сложной или нет.

На этот раз нет необходимости просить вас разработать метод для лучшего распознавания особенностей реакции. Как и в случае автокаталитической реакции, график Аррениуса кривой скорости саморазогрева очень полезен; он надежно выявляет сложность реакции (рис. 6, б). Наличие хотя бы частично разделенных стадий позволяет нам отказаться от гипотезы о параллельных стадиях и сосредоточиться на модели реакции с последовательными стадиями.

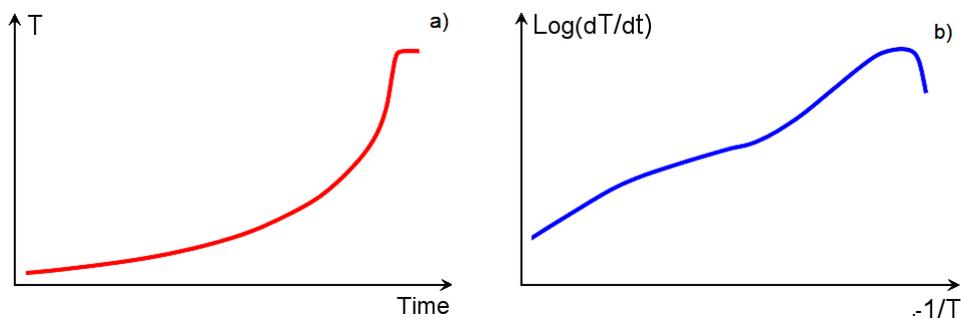


Рис. 6. Определение типа сложной реакции на основе адиабатических данных: а) - изменение температуры; б) - изменение скорости самонагрева, график Аррениуса

### Заключение

1. Как отмечено во Введении, целью этого информационного бюллетеня было показать, что во многих случаях сами экспериментальные результаты могут дать представление об ожидаемой кинетике, если уделить должное время и внимание вдумчивому анализу данных. Напомним, что крайне важно добавить всю остальную информацию об изучаемой системе и подобных системах, имеющуюся в различных источниках. Если следовать этим довольно простым рекомендациям, то, приобретя определенный опыт, кинетический анализ станет не только более легким, но и увлекательным процессом.

2. Хотя большинство иллюстраций, использованных в этом информационном бюллетене, основаны на реальных примерах, некоторые данные были смоделированы, чтобы сделать случаи более репрезентативными.

При подготовке материалов использовалось программное обеспечение CISP® TSS-ARKS [1, 6, 7], в частности, приложения ARKS TA и AC использовались для обработки и анализа данных ДСК и адиабатических данных соответственно, а ARKS FK применялось для оценки кинетического анализа и моделирования.

### Ссылки

1. A. Kossoy, Yu. Akhmetshin, Identification of kinetic models for the assessment of reaction hazards, Process Saf. Prog., 2007, V 26, N3, pp. 209-220 <https://doi.org/10.1002/prs.10189>
2. CISP Newsletter N7 (a. Kossoy), Kinetics-based simulation approach. Model-free versus Model-based kinetics: Pros and Cons. <http://dx.doi.org/10.13140/RG.2.2.21716.48007>
3. А. Бенин, А. Коссой, Термические опасности и термическая безопасность энергонасыщенных веществ, химических процессов и объектов их применения, 2021, Инфра-Инженерия, 728 с.
4. D. A. Young, Decomposition of Solids, Pergamon, Oxford, 1966. 209 p.
5. CISP Newsletter N 12 (A. Kossoy) Do we know everything about DSC data? How to interpret DSC data when the overall heat depends on heating rate <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.16033.25448>
6. CISP Newsletter N 18 Kinetics-based simulation approach. Convenient way to take a closer look at TSS-ARKS software DOI: [10.13140/RG.2.2.11641.85604](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.11641.85604)
7. Сайт [CISP https://www.cisp.spb.ru/tss-arks](https://www.cisp.spb.ru/tss-arks), последний раз посещался 20.09.2024

## Ответы

### Выявление самоускоряющейся реакции

#### Изотермический режим

В случае изотермических опытов форма интегральных кривых сразу обнаруживает самоускорение. При отсутствии самоускорения интегральные кривые выпуклые (рис. 1, а), тогда как для самоускоряющейся реакции они имеют характерную S-образную форму (рис. 1, б).

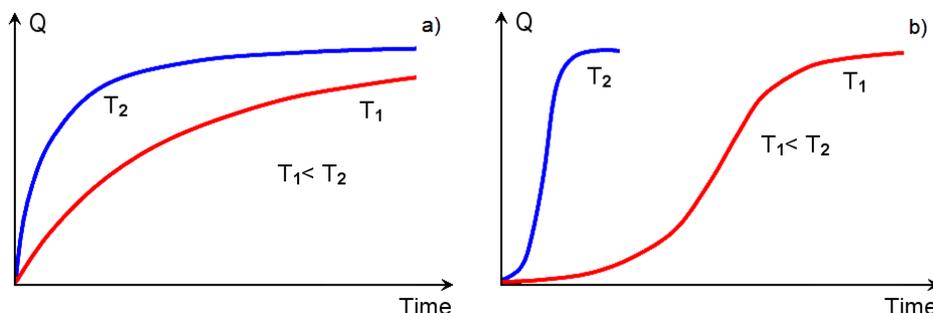


Рис. 1. Проявление самоускорения в изотермическом эксперименте:  
а) — реакция N-го порядка; б) — самоускоряющаяся реакция

Для простой реакции без ускорения скорость реакции при постоянной температуре максимальна в начале и уменьшается из-за расходования реагента.

В случае автокатализа реакция вначале медленная и химически ускоряется за счет появления продукта катализатора, но затем, через некоторое время, преобладает замедление из-за расходования реагента. Баланс между ускорением и замедлением соответствует точке перегиба на интегральной кривой (тепловыделение, потеря массы и т. д.).

Для топохимической реакции начальное ускорение обусловлено ростом зародышей, а замедление наблюдается, когда зародыши начинают перекрывать.

Более подробную информацию о топохимических реакциях см., например, в книге Д. Янга [4].

[Вернуться к вопросам](#)

#### Линейный режим нагрева

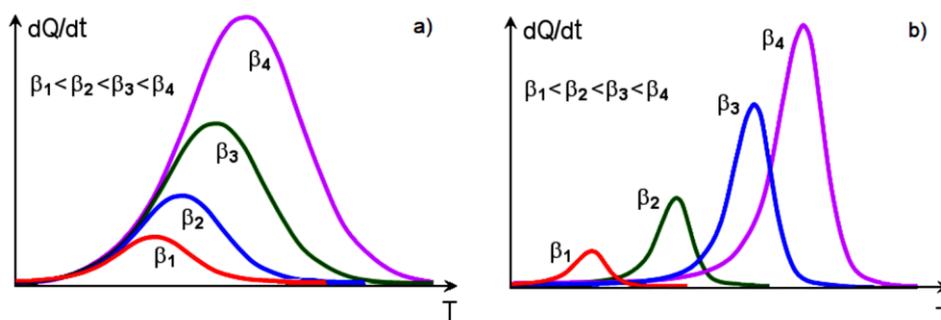


Рис. 2. Проявление самоускорения в динамическом эксперименте,  $T = T_0 + \beta t$ :  
а) — реакция N-го порядка; б) — самоускоряющаяся реакция

На рис. 2, а показано положение пиков ДСК для реакции N - го порядка. С ростом скорости нагрева амплитуда пика увеличивается а его максимум смещается в область более высоких температур, но начальные фрагменты фронтов пиков совпадают.

В случае самоускоряющейся реакции при увеличении скорости нагрева весь пик смещается в область более высоких температур (рис. 2, б). Причиной такого смещения является наличие индукционного периода, необходимого для медленного накопления продукта-катализатора и последующего самоускорения реакции. Зависимость времени индукции от температуры слабая, поэтому при увеличении скорости нагрева, при условии, что времена

индукции существенно не различаются, каждый пик целиком смещается вправо по оси температур. Разделение пиков определяется двумя факторами.

Во-первых, разделение тем заметнее, чем больше разница в скоростях нагрева.

Во-вторых, чем сильнее самоускорение, тем длиннее период индукции и значительнее разделение пиков.

[Вернуться к вопросам](#)

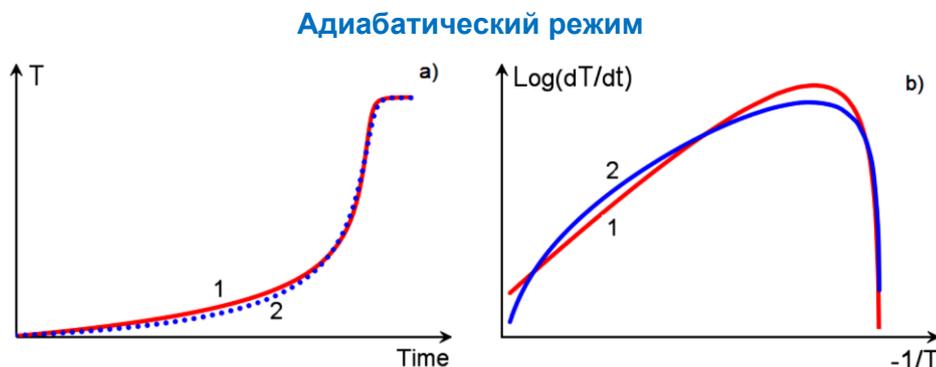


Рис. 3. Результаты адиабатических экспериментов для реакций разных типов; а) кривые саморазогрева; б) кривые скорости саморазогрева. 1 – реакция без самоускорения; 2 – самоускоряющаяся реакция.

Как мы уже отмечали ранее, распознать самоускорение по интегральной температурной кривой достаточно сложно, если не невозможно. Однако если представить скорости изменения температуры (скорость самонагрева) в координатах Аррениуса (рис. 3, б), то идентификация самоускорения может быть легко осуществлена. Для несамоускоряющейся реакции (1) низкотемпературный участок кривой практически линеен (его наклон пропорционален энергии активации), тогда как для самоускоряющейся реакции наблюдается существенное искривление начального участка.

Как и в предыдущем случае, причиной искривления является индукционный период, в течение которого реакция ускоряется в основном за счет образования продукта катализатора (преобладает химическое ускорение), при этом выделение тепла еще невелико, температура вещества растет медленно, а температурное ускорение слабое.

[Вернуться к вопросам](#)

## Определение типа сложной реакции

### Данные ДСК с полным тепловыделением, зависящим от скорости нагрева

На самом деле объяснение этого случая неотделимо от выбора подходящей схемы реакции. Поэтому проанализируем, какая схема реакции может быть ответственна за зависящее от скорости нагрева суммарное тепловыделение.

Согласно термодинамике общее тепловыделение реакции определяется только составом реагентов и конечных продуктов и не зависит от пути реакции. Поэтому гипотеза о последовательных стадиях отпадает, так как независимо от температурного режима реакции состав конечных продуктов, а соответственно и общее тепловыделение всегда одинаковы.

Гипотеза о независимых реакциях также исключается, поскольку такая схема неприменима к индивидуальному веществу. Однако даже для смеси нескольких веществ, претерпевающих независимые превращения, общее тепловыделение будет равно сумме теплот, выделяющихся каждой реакцией, и, следовательно, не будет зависеть от скорости нагревания.

Для параллельных стадий изменение общего тепловыделения объясняется просто. Во-первых, стадии генерируют разные продукты и, следовательно, имеют разные тепловые эффекты. Во-вторых, вклад стадий и, соответственно, соотношение конечных продуктов могут зависеть от температурного режима, в том числе от скоростей нагрева, если стадии

имеют разные энергии активации. Сочетание этих двух факторов позволяет общему тепловыделению изменяться с температурой или скоростью нагрева.

На основании этого обсуждения можно сделать вывод, что зависимость общего тепловыделения от скорости нагрева в эксперименте ДСК является сильным доказательством реакции с несколькими параллельными стадиями. Этот случай был более подробно рассмотрен в [5].

[Вернуться к вопросам](#)

#### **Данные ДСК с частично перекрывающимися пиками**

Реакция с параллельными стадиями не может производить частично разделенные пики и немедленно отвергается. Действительно, появление разделенных (хотя и частично) пиков означает, что стадии имеют существенно разные скорости, но когда две стадии протекают параллельно, более быстрая стадия будет потреблять большую часть реагента, тогда как вклад более медленной стадии будет очень мал.

Независимые реакции могут приводить к частично или даже полностью разделенным пикам, но известно, что изучается индивидуальное вещество. Поэтому эту гипотезу также следует отвергнуть. Таким образом, единственной рабочей гипотезой остается модель с последовательными стадиями.

[Вернуться к вопросам](#)