

## ИЗОТЕРМНА И НЕИЗОТЕРМНА КИНЕТИКА НА ТВЪРДОФАЗНИ РЕАКЦИИ – МАТЕМАТИЧЕН АПАРАТ И РЕЗУЛТАТИ

Л. ВЛАЕВ

Катедра „Физикохимия“, Университет „Проф. д-р Ас. Златаров“, 8010 Бургас  
Факс: (+359 56) 686141, ел. поща: vlaev@btu.bg

### ВЪВЕДЕНИЕ

През последните години методите на термичния анализ (ТА) широко се използват при решаването на различни научноизследователски и приложни задачи [1–3]. С тяхна помощ се получава достоверна информация за физикохимичните параметри, характеризиращи процесите на превръщане на твърдото тяло или с участието на твърди фази в условията на изотермен, или неизотермен режим на нагряване. Получените на тази база резултати намират пряко приложение в материалознанието при получаването на различни метали, сплави, цименти, керамика, стъкла, емайли, глазури, полимери и композитни материали. Изследването на реакциите с участието на твърди фази е предизвикателна, но трудна задача, сложността на която произтича от голямото разнообразие и разнопосочно действие на редица фактори, като например реконструкция на кристалната решетка на твърдото тяло, формиране и нарастване на нови кристализационни центрове, дифузия на газообразните реагенти или продукти на реакцията, топлопроводността на материалите, статичния или динамичния характер на обкръжаващата среда, физичното състояние на реагентите – дисперсност, плътност на слоя, специфична повърхност и пористост, вида, количеството и разпределението на активните центрове по повърхността на твърдото тяло и пр.

Реакциите, протичащи с участието на твърди фази, могат да се класифицират в следните четири категории: (а) разлагане на твърди вещества, (б) реакции между твърдо вещество и газ, (в) реакции между твърдо вещество и течност, и (г) реакции между две или повече твърди вещества. Това разнообразие налага използването на специфична апаратура за изследване, различни изчислителни процедури и теоретични модели при интерпретацията на получените резултати. В тази връзка особено полезни са методите термогравиметрия (ТГ), диференциален термичен анализ (ДТА) и диференциална сканираща калориметрия (ДСК). Дешифрирането на данните,

получени в хода на експеримента, налага използването на различни математични модели и изчислителни процедури, които са немислими без наличието на съвременна електронноизчислителна техника.

Една от основните задачи, която се поставя при изследването на твърдофазните реакции, е свързана с изучаването на тяхната кинетика. Целта е да се намерят математични модели за описание на процесите и изчисляват стойностите на характеризиращите ги параметри. Известни са редица монографии [1–12] и обзори относно изучаването на кинетиката на твърдофазните реакции при неизотермно [13–30] и изотермно [31–43] нагряване. Използваният математичен апарат и изчислителни процедури са достатъчно разнообразни, но всички са свързани с математичния анализ на термогравиметричните криви. Анализът на тези криви дава възможност да се установи механизъмът на скоростопределящия стадий на превръщането и стойностите на параметрите, които го характеризират. Това налага предварително да се направи теоретична оценка по какъв начин различните фактори влияят върху хода на термогравиметричните криви.

Във връзка с казаното, целта на настоящата работа е, базирайки се на собствен опит [44–59], придобит при изследване на кинетиката на редица твърдофазни реакции в условията на изотермен или неизотермен режим на нагряване на дериватограф, да се илюстрира възможността за намиране на стойностите на основните кинетични параметри, характеризиращи тези процеси.

### ИЗОТЕРМНА КИНЕТИКА

Като най-съществено предимство на изотермната кинетика пред неизотермната може да се изтъкне по-голямата точност на определяемите параметри, а като недостатък – голямата трудоемкост и продължителност на експеримента. Това ограничава нейното приложение за сметка на по-експедитивната неизотермна процедура.

По аналогия с кинетиката на хомогенните реакции, скоростта на твърдофазните реакции най-общо може да се опише със следното дефиниционно диференциално уравнение:

$$\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha), \quad (1)$$

където  $k$  е скоростната константа на процеса, а функцията  $f(\alpha)$  изразява зависимостта на изменението на степента на протичане на реакцията  $\alpha$  от времето  $t$ . Последната се изчислява въз основа на данните, снети от термогравиметричните криви, използвайки съотношението:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{W_0 - W_f}, \quad (2)$$

където  $W_0$ ,  $W_t$  и  $W_f$  са съответно началната, моментната и крайната маса на образеца при дадената температура. Тъй като скоростта на процеса може да се окаже лимитирана от химичното превръщане, преместването на междуфазовата граница, формирането и нарастването на ядрата от новообразуващата се твърда фаза или дифузията на газообразните реагенти или продукти на реакцията, явният вид на функцията  $f(\alpha)$  може да бъде твърде различен. Най-общо тя се записва по следния начин [20,60–62]:

$$f(\alpha) = \alpha^m(1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p, \quad (3)$$

където  $m$ ,  $n$  и  $p$  са цели или дробни числа, отчитащи различния механизъм на протичащите реакции, поне едно от които е равно на нула. В таблица 1 са представени възможните комбинации от тези параметри и предполагаемият механизъм на скоростоопределящия стадий [60].

Ако приемем, че  $m$  и  $p$  са равни на нула, а  $n$  е различно от нула, получаваме диференциалното дефиниционно кинетично уравнение за хомогенни реакции от  $n$ -ти порядък:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(1-\alpha)^n, \quad (4)$$

след разделяне на променливите и интегриране

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{(1-\alpha)^n} = \int_0^t k dt \quad (5)$$

при  $n \neq 1$  получаваме:

$$\frac{1 - (1-\alpha)^{1-n}}{1-n} = kt, \quad (6)$$

**Таблица 1.** Описание на механизма на скоростоопределящия стадий посредством комбинация от степенните показатели  $m$ ,  $n$  и  $p$

$m$	$n$	$p$	Механизъм на скоростоопределящия стадий
0	0	0	едно-дименсионно придвижване на междуфазовата граница или изпарение от плоска повърхност
0	x	0	дву- и три-дименсионно придвижване на междуфазовата граница (цилиндрична или сферична симетрия) или $n$ -ти кинетичен порядък
x	0	0	образуване на ядра по степенен или експоненциален закон, линейно нарастване на ядрата и едно-дименсионна дифузия (параболичен закон)
0	0	x	дву-дименсионна дифузия (цилиндрична симетрия) и три-дименсионна дифузия (уравнение на Гинслинг–Броун–Шейн)
x	x	0	образуване на ядра по експоненциален закон, автокаталитично разлагане (уравнение на Проут–Томпкинс) или нарастване на сферични ядра по дифузионен механизъм
0	x	x	дву- и три-дименсионно нарастване на ядрата (уравнение на Аврами–Ерофеев), нарастваща или намаляваща скорост на нарастване на ядрата с времето
x	0	x	неизвестен за момента механизъм
x	x	x	други комплицирани случаи с неустановен за момента механизъм

а при  $n = 1$  съответно:

$$-\ln(1-\alpha) = kt. \quad (7)$$

Уравнения (6) и (7) изразяват линейни зависимости, от наклона на които може да се изчисли стойността на скоростната константа при съответната температура, ако стойността на  $n$  е правилно избрана. За тази цел се варират стойностите на  $n$  дотогава, докато се получи максимална стойност на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия. При твърдофазните реакции параметърът  $n$  няма определен физичен смисъл както при хомогенните реакции и се нарича „привиден порядък“, който е от значение само за математичното описание на  $\alpha - t$  кривата. Поради това, тези уравнения са известни като „неизискващи конкретен механизъм“ уравнения [63], тъй като не отразяват спецификата на лимитиращия скоростта на реакцията стадий. В случаите, когато реакцията протича с дифузионен контрол, случайно образуване и нарастване на зародишите от новата твърда фаза или придвижването на фазовата граница между двете твърди фази, този тип уравнения се оказват неподходящи. В тези случаи се използват специфични уравнения, които чрез подходяща комбинация на стойностите на степенните показатели  $m$ ,  $n$  и  $p$  отчитат особеностите на процеса [27,28,63–69]. Алгебричният вид на най-често срещаните в литературата функции в диференциална и интегрална форма е представен в таблица 2.

**Таблица 2.** Алгебрично представяне на функциите  $f(\alpha)$  и  $g(\alpha)$  в зависимост от кинетичния модел на скоростопределящия стадий на твърдофазната реакция

Символ	$f(\alpha) = \alpha^n(1-\alpha)^n[-\ln(1-\alpha)]^p$	$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = kt$	Механизъм на скоростопределящия стадий
<b>1. Химичен контрол или „неизискващи конкретен механизъм“ уравнения</b>			
$F_{1/3}$	$(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2)[1-(1-\alpha)^{2/3}]$	една-трета кинетичен порядък
$F_{3/2}$	$(1-\alpha)^{3/2}$	$2[(1-\alpha)^{-1/2}-1]$	три-втори кинетичен порядък
$F_2$	$(1-\alpha)^2$	$\alpha/(1-\alpha)$	втори кинетичен порядък
$F_n$	$(1-\alpha)^n$	$[1-(1-\alpha)^{1-n}] / (1-n)$	$n$ -ти кинетичен порядък ( $n \neq 1$ )
<b>2. Уравнения за нарастваща скорост на нарастване на ядрата</b>			
$P_{3/2}$	$\alpha^{-1/2}$	$(2/3) \alpha^{3/2}$	степенен закон ( $\alpha = kt^{2/3}$ )
$P_2$	$\alpha^{1/2}$	$2 \alpha^{1/2}$	степенен закон ( $\alpha = kt^2$ )
$P_3$	$\alpha^{2/3}$	$3 \alpha^{1/3}$	степенен закон ( $\alpha = kt^3$ )
$P_4$	$\alpha^{3/4}$	$4 \alpha^{1/4}$	степенен закон ( $\alpha = kt^4$ )
$P_5$	$\alpha$	$\ln \alpha$	експоненциален закон ( $\alpha = 1 - \exp(-kt)$ )
<b>3. Сигмоидни скоростни уравнения или случайно образуване на ядра с последващо нарастване</b>			
$A_1, F_1$	$1-\alpha$	$-\ln(1-\alpha)$	случайно образуване на ядра или първи кинетичен порядък
$A_{3/2}$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	$(3/2)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	уравнение на Ерофеев ( $n = 1.5$ )
$A_2$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	$2[- \ln(1-\alpha)]^{1/2}$	уравнение на Ерофеев ( $n = 2$ )
$A_3$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{2/3}$	$3[- \ln(1-\alpha)]^{1/3}$	уравнение на Ерофеев ( $n = 3$ )
$A_4$	$(1-\alpha)[- \ln(1-\alpha)]^{3/4}$	$4[- \ln(1-\alpha)]^{1/4}$	уравнение на Ерофеев ( $n = 4$ )
$A_n$	$\alpha(1-\alpha)$	$\ln[\alpha/(1-\alpha)]$	автокаталитични превръщания
<b>4. Уравнения за намаляваща скорост на нарастване на ядрата</b>			
<b>4.1. Реакции, лимитирани от придвижването на междуфазовата граница</b>			
$R_1, P_1,$			едно-димензионно придвижване на междуфазовата граница,
$F_0$	$(1-\alpha)^0$	$\alpha$	степенен закон ( $\alpha = kt$ ) или нулев кинетичен порядък
$R_2, F_{1/2}$	$(1-\alpha)^{1/2}$	$2[1-(1-\alpha)^{1/2}]$	свиваща се повърхност (цилиндрична симетрия) или една-втора кинетичен порядък
$R_3, F_{2/3}$	$(1-\alpha)^{2/3}$	$3[1-(1-\alpha)^{1/3}]$	свиващ се обем (сферична симетрия) или две-трети кинетичен порядък
<b>4.2. Базиран на дифузионен механизъм</b>			
$D_1$	$1/\alpha$	$\alpha^2/2$	едно-димензионна дифузия или параболичен закон ( $\alpha = kt^{1/2}$ )
$D_2$	$1/-\ln(1-\alpha)$	$\alpha + (1-\alpha) \ln(1-\alpha)$	дву-димензионна дифузия (уравнение на Валенси)
$D_3$	$(1-\alpha)^{2/3}/1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2) [1-(1-\alpha)^{1/3}]^2$	три-димензионна дифузия (уравнение на Яндер)
$D_4$	$(1-\alpha)^{1/3}/1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2) [1-(2/3) \alpha - (1-\alpha)^{2/3}]$	три-димензионна дифузия (уравнение на Гинстлинг-Броунщейн)
$D_5$	$(1-\alpha)^{5/3}/1-(1-\alpha)^{1/3}$	$(3/2) [(1-\alpha)^{-1/3}-1]^2$	уравнение на Журавлев-Лесохин-Темпелман
$D_6$	$(1+\alpha)^{2/3}/ [(1+\alpha)^{1/3}-1]$	$(3/2) [(1+\alpha)^{1/3}-1]^2$	уравнение на Коматсу-Уемура или уравнение анти-Яндер

Данните, получени в хода на термогравиметричните изследвания, се обработват в съответствие с представените в таблица 2 кинетични уравнения, като се търси онзи вид на функцията  $g(\alpha)$ , при който се получава максимална стойност на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия. Въз основа на вида на намерената по този начин функция се съди за механизма на стадия, лимитиращ скоростта на твърдофазната реакция, и се изчислява стойността на скоростната ѝ константа. Провеждането на експеримента при няколко температури дава възможност да се намерят стойностите на съответните скоростни константи, като въз основа на линейната форма на уравнението на Арениус [70]:

$$\ln k = \ln A - E_A/RT \quad (8)$$

могат да се изчислят стойностите на активизиращата енергия на процеса  $E_A$  и предекспоненциалния множител  $A$  в уравнението на Арениус. Порядъкът на последния зависи от състоянието на активирания комплекс и изменението на степените му на свобода спрямо тези на реагента (табл. 3).

Използвайки уравнението на Ейринг [70] от теорията за активирания комплекс (преходното състояние):

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right), \quad (9)$$

където  $\exp = 2.7183$ ;  $\chi$  – трансмисионен коефициент, приемащ стойност единица за мономолекулни реакции;  $k_B$  – константа на Болцман,  $h$  – константа на Планк, и връзката между термодинамичните функции:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T\Delta S^* \quad (10)$$

**Таблица 3.** Стойности на предекспоненциалния множител  $A$  за твърдофазни реакции от първи порядък при 400 К [2]

Тип на реакцията	Предекспоненциален множител, $A$			
	мономолекулна реакция		бимолекулна реакция	
	A	B	A	B
Активирания комплекс се намира в по-свободни условия и се върти паралелно на повърхността	$10^{12}$	$10^{16}$	$10^{14}$	$10^{18}$
Без изменение на въртеливото състояние на активирания комплекс и реагента	$10^{11}$	$10^{15}$	–	–
Реагентът може свободно да се върти, докато активирания комплекс не може	$10^8$	$10^{12}$	$10^6$	$10^{10}$
Реагентът се намира в равновесие със слоя, адсорбиран на повърхността от който активирания комплекс се превръща в продукт	–	$10^6$	–	–

A – за реакции на повърхността на частици с размер 10  $\mu\text{m}$ ; B – за реакции, протичащи в обема на твърдата фаза.

можем да запишем:

$$k = \frac{\chi k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^*}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^*}{RT}\right) \quad (11)$$

След логаритмуване и преобразуване получаваме:

$$\ln \frac{kh}{\chi k_B T} = \frac{\Delta S^*}{R} - \frac{\Delta H^*}{RT} \quad (12)$$

Горното линейно уравнение дава възможност от наклона на правата да се изчисли стойността на изменението на енталпията  $\Delta H^*$ , а от отреза от ординатната ос – изменението на ентропията  $\Delta S^*$  при образуването на активирания комплекс от реагента, след което въз основа на уравнение (10) и изменението на свободната енергия на Гибс  $\Delta G^*$ .

При изучаване кинетиката на еднотипни реакции, при коректно избран вид на функцията  $g(\alpha)$  се установява, че правите, характеризиращи кинетиката на тези реакции в Арениусови координати, се пресичат в една точка с координати  $\ln k_{\text{iso}}$  и  $1/T_{\text{iso}}$ . На тази точка съответства т.нар. изокинетична температура  $T_{\text{iso}}$ , при която скоростните константи на реакциите имат една и съща стойност –  $k_{\text{iso}}$ . Това означава, че при температури, по-високи от  $T_{\text{iso}}$ , реакциите, протичащи с по-високи стойности на  $E_A$ , започват да протичат с по-голяма скорост (по-големи скоростни константи) от тези, които се характеризират с по-ниски стойности на активиращата енергия. В тези случаи се оказва, че между  $\ln A$  и  $E_A$  съществува линейна зависимост [20,66,71–78]:

$$\ln A = \ln k_{\text{iso}} + \frac{E_A}{RT_{\text{iso}}}, \quad (13)$$

известна като изокинетичен ефект, кинетичен компенсационен ефект или  $\theta$ -правило. Известни са редица хипотези за обясняване на този ефект [71–78]. Една от тях е, че при реакциите, протичащи с трансфер на електрони или протони, е налице т.нар.

„тунелен“ ефект. Неговото влияние се отразява върху стойността на трансмисионния коефициент  $\chi$  в съответствие с формулата [72]:

$$\chi = \exp\left\{-\frac{8\pi r}{3h}[2m(V-W)]^{1/2}\right\}, \quad (14)$$

където  $V$  е височина на три-димензионната потенциална бариера;  $W$  – енергия на тунелиращата частица;  $m$  – маса на тази частица;  $r$  – ширина на енергийната бариера, и  $h$  – константа на Планк. Тъй като  $W \approx E_A$ , следва, че колкото по-голяма е стойността на  $E_A$ , толкова по-голяма ще бъде и стойността на  $\chi$ , респ. на  $A$ . Тази хипотеза обаче, е валидна само в случаите на реакции, протичащи с участието на протони или електрони при ниски температури. Втората, често използвана хипотеза, се базира на допускането, че компенсационният ефект е вследствие на протичането на реакции с участието на активни центрове, характеризиращи се с различна от експоненциалното разпределение активираща енергия, постулирана с уравнението на Арениус. Критикувайки този подход, някои автори [2,79] смятат, че експериментаторите използват това уравнение, защото смятат, че е изведено математично, а математиките пък считат, че то е потвърдено експериментално.

## НЕИЗОТЕРМНА КИНЕТИКА

Основното достоинство на неизотермната кинетика е бързината на изследването и възможността от една единствена термогравиметрична крива да се получат достоверни данни за кинетиката на твърдофазната реакция. Основното уравнение в неизотермната кинетика може да се запише като произведение от две функции: първата – температурна  $k(T)$ , и втората – конверсионна  $f(\alpha)$  [27–30]:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha). \quad (15)$$

Алгебричният вид на конверсионната функция зависи от механизма на процеса (табл. 2), а темпе-

рагурната функция обикновено се описва с уравнението на Арениус [70]:

$$k = A \exp(-E_A/RT). \quad (16)$$

Ако заместим в уравнение (15)  $f(\alpha)$  и  $k(T)$  от уравнения (3) и (16), получаваме:

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp(-E_A/RT) \alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p. \quad (17)$$

При линейна скорост на повишаване на температурата можем да запишем:

$$T = T_0 + qt, \quad (18)$$

където  $T_0$  е началната температура, а  $q = dT/dt$  е скоростта на повишаване на температурата. След заместване в уравнение (17), разделяне на променливите и интегриране получаваме:

$$\int_0^\alpha \frac{d\alpha}{\alpha^m (1-\alpha)^n [-\ln(1-\alpha)]^p} = \int_{T_0}^T \frac{A}{q} \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT. \quad (19)$$

Решението на левия интеграл най-общо се отбелязва с  $g(\alpha)$ , като частните му решения са представени в таблица 2. Температурният интеграл вдясно е несобствен интеграл и няма точно аналитично решение. За решаването му в литературата се предлагат различни апроксимационни и полуемпирични подходи [80–97]. По-долу са изброени накратко някои от онези, които намират по-широко практическо приложение.

*Метод на Coats–Redfern (C–R).* Съгласно горните автори [83,84], при решаването на температурния интеграл в уравнение (19) се приема, че стойността му между 0 и  $T_0$  е пренебрежимо малка, тъй като стойността на активиращата енергия при температури, близки до стайната, е твърде малка. В такъв случай уравнение (19) може да се запише по следния начин:

$$g(\alpha) = \frac{A}{q} \int_0^T \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) dT. \quad (20)$$

Правейки субституцията  $x = E_A/RT$ , след интегриране на уравнение (20) се получава:

$$g(\alpha) = \frac{ART^2}{qE_A} \left[ 1 - \frac{2RT}{E_A} \right] \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right). \quad (21)$$

След разделяне на  $T^2$  и логаритмуване се получава следното уравнение:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{qE_A} \left( 1 - \frac{2RT}{E_A} \right) - \frac{E_A}{RT}. \quad (22)$$

Тъй като  $2RT/E_A \ll 1$ , получаваме следното линейно уравнение:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^2} = \ln \frac{AR}{qE_A} - \frac{E_A}{RT}. \quad (23)$$

При подходящо избран вид на функцията  $g(\alpha)$  се получава права линия с висока стойност на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия, от наклона на която се изчислява стойността на  $E_A$ , а от отреза от ординатната ос – предекспоненциалния множител  $A$ .

*Метод на MacCallum–Tanner (M–T).* Авторите [89] предлагат уравнението на Coats–Redfern да бъде модифицирано по следния начин:

$$\log g(\alpha) = \log \frac{AE}{qR} - 0.483E^{0.433} - \frac{(0.449 + 0.217E)10^3}{T}. \quad (24)$$

При правилно избран вид на функцията  $g(\alpha)$  се получава права линия, от наклона на която се изчислява стойността на  $E_A$ , а от отреза от ординатната ос – предекспоненциалния множител  $A$ .

*Метод на Krevelen–Heerden–Huijens (K–H–H).* Тези автори предлагат друго алтернативно уравнение [80], което се базира на асимптотичното представяне на  $\exp(-E_A/RT)$  в близост до температурата  $T_s$ , явяваща се инфлексна точка в хода на ТГ кривата.

$$\ln g(\alpha) = \ln \left[ \frac{A}{q} \left( \frac{0.368}{T_s} \right)^{\frac{E_A}{RT_s}} \left( \frac{E_A}{RT_s} + 1 \right)^{-1} \right] + \left( \frac{E_A}{RT_s} + 1 \right) \ln T. \quad (25)$$

Горното уравнение, представено графично в координати  $\ln g(\alpha) - \ln T$ , изразява права линия, въз основа на която могат да се изчислят стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител.

*Метод на Madhusudanan–Krishnar–Ninan (M–K–N).* Тези автори [96,97] предлагат следното линейно уравнение:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T^{1.9215}} = \ln \frac{E_A}{qR} + 3.7721 - 1.9215 \ln E_A - \frac{1.12039E_A}{T}. \quad (26)$$

въз основа на което също могат да се изчислят стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител.

*Метод на Blazejowski (B).* Съгласно Blazejowski [94], обработването на данните от термогравиметричната крива в съответствие с уравнението:

$$\ln \frac{g(\alpha)}{T} = \ln \frac{A_A}{q} - \frac{E_A}{RT} \quad (27)$$



дава възможност да се изчислят стойностите на активиращата енергия и предекспоненциалния множител, построявайки графично горната линейна зависимост.

*Метод на Horowitz–Metzger (H–M).* Тези автори [81,82] въвеждат референтната температура  $\theta$  чрез уравнението:

$$\theta = T - T_s, \quad (28)$$

където  $T_s$  е онази температура, която съответства на екстремната точка в хода на ДТГ кривата. Предложеното от тях уравнение има следния вид:

$$\ln g(\alpha) = \frac{E_A}{RT_s^2} \theta, \quad (29)$$

и представлява уравнение на права, от наклона на която може да се изчисли стойността на активиращата енергия  $E_A$ . Предекспоненциалният множител  $A$  от уравнението на Арениус се изчислява в съответствие с формулата:

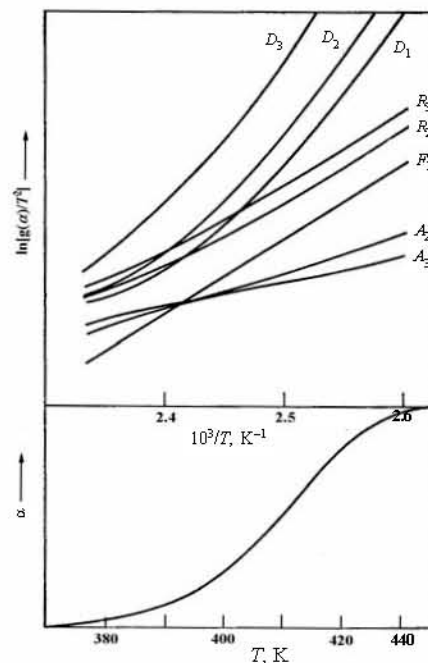
$$A = \frac{qE_A}{RT_s^2 \exp(-E_A/RT_s)}. \quad (30)$$

*Метод на Dharwadkar–Karkhanavala (D–K).* Тези автори [87] предлагат уравнение, алтернативно на това на Horowitz–Metzger:

$$\ln g(\alpha) = \frac{E_A}{RT_s^2} \frac{100}{T_f - T_i} \theta + C, \quad (31)$$

като въвеждат температурите  $T_i$  и  $T_f$ , представляващи съответно началната и крайната температура на процеса, отчетени от началото и края на пика в хода на ДТГ кривата. Тъй като с отчитането на тези температури се внася допълнителна грешка, трябва да се очаква, че и изчислената на базата на това уравнение стойност на активиращата енергия ще бъде с относително по-висока грешка. Независимо от това обаче, всеки един от гореописаните методи има своите предимства и недостатъци. Пресмятанията показват, че стойностите на  $E_A$ , получени въз основа на различните изчислителни методи, се различават с не повече от 10%. Следователно при провеждането на кинетични пресмятания на базата на термогравиметричните криви, получени от дериватографския анализ, най-важното е да се избере най-подходящата за случая  $g(\alpha)$ -функция, а изчислителната процедура да има подчинено значение. За да се илюстрира казаното, на фиг.1 са представени графично резултатите от обработката на една теоретична ТГ крива ( $E_A = 126 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,

$A = 10^{12} \text{ min}^{-1}$ ,  $q = 1 \text{ K min}^{-1}$  и  $n = 1$ ) по метода на Coats–Redfern, използвайки различни алгебрични изрази за функцията  $g(\alpha)$ .

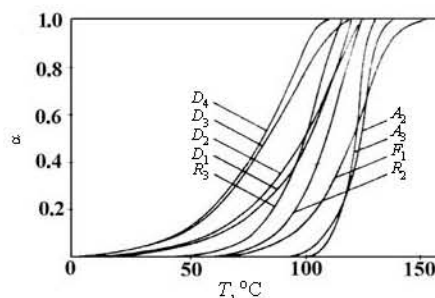


Фиг. 1. Определяне механизма на скоростопределящия стадий на термичното разлагане на базата на теоретична ТГ крива

Както се вижда от фиг. 1, най-добра линейна зависимост се получава при използването на функцията  $F_1$ , съответстваща на кинетично уравнение от първи порядък. При всички останали функции експерименталните данни в по-голяма или по-малка степен не удовлетворяват линейна зависимост, респ. изчислените стойности на  $E_A$  и  $A$  не биха били достоверни.

За да се разбере по какъв начин механизмът на скоростопределящия стадий на твърдофазните реакции се отразява върху вида на ТГ кривите, на фиг. 2 са представени няколко криви, описващи се с някои от  $g(\alpha)$ -функциите, изложени в таблица 2.

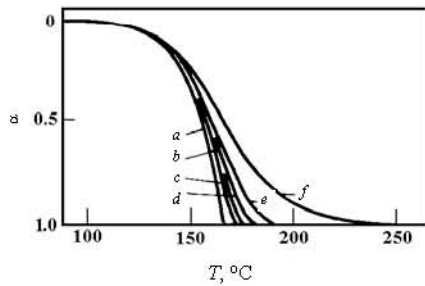
От фиг. 2 ясно се вижда, че ТГ кривите, характерни за реакции, протичащи с дифузионен кон-



Фиг. 2. Теоретични ТГ криви, изчислени за реакции, характеризирани се с:  $A = 10^9 \text{ min}^{-1}$ ,  $E_A = 85 \text{ kJ mol}^{-1}$  при  $q = 1 \text{ K min}^{-1}$  и различни механизми (вж. означенията в табл. 2)

трел на скоростта ( $D_1-D_4$ ), са по-полегати и са изтеглени към по-ниските температури. За влиянието на стойността на параметъра  $n$  при кинетичните уравнения, които не се базират на конкретен механизъм ( $F_1-F_n$ ), може да се съди от представените на фиг. 2 теоретични криви.

Както се вижда от фиг. 3, началните участъци на ТГ кривите практически съвпадат, независимо от стойността на параметъра  $n$ , докато след това стават много чувствителни спрямо този параметър. Колкото по-малка е стойността на  $n$ , толкова по-стръмна е кривата, докато при  $n = 2$  ходът на кривата е сигмоиден и доста полегат.



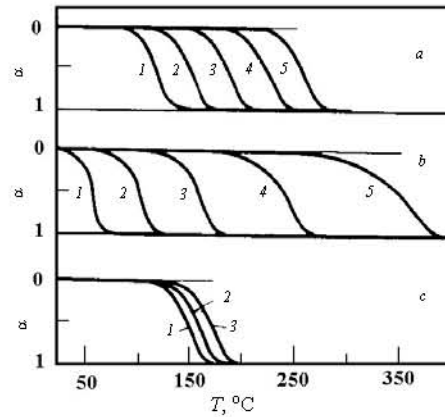
Фиг. 3 Влияние на стойността на параметъра върху хода на ТГ криви, изчислени при:  $E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 10^{10} \text{ min}^{-1}$ ,  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  и стойности на  $n$  съответно:  $a - 0$ ,  $b - 1/3$ ,  $c - 1/2$ ,  $d - 2/3$ ,  $e - 1$  и  $f - 2$

Върху вида и местоположението на ТГ кривите оказва определено влияние и стойността на активиращата енергия  $E_A$ , предекспоненциалния множител  $A$  и скоростта на линейното повишаване на температурата  $q$  (фиг. 4).

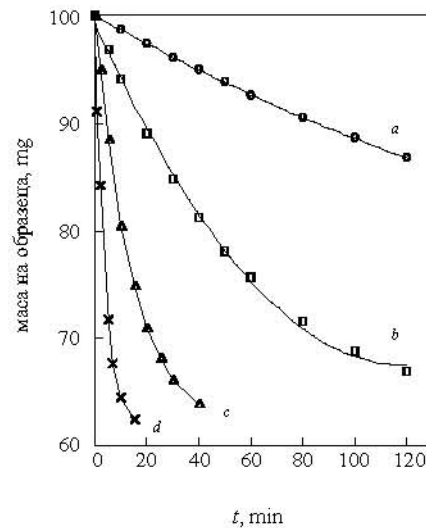
В серия публикации [44–46, 48–50, 52, 54–59] ние сме описали кинетиката на разлагане на редица селенити при изотермно нагряване. За илюстрация, на фиг. 5 са представени кривите на изменение на масата на образеца от  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  при изотермното му нагряване в зависимост от времето [52].

Като се има предвид, че  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  се разлага с образуването на  $\text{Ag}$  и отделянето на  $\text{O}_2$  и  $\text{SeO}_2$ , който при температурата на експеримента сублимира, следва, че от изменението на масата на образеца в съответствие с уравнение (2) може да се изчисли частта от разложилия се селенит  $\alpha$  при дадена стойност на  $t$ . Въз основа на така получените стойности на  $\alpha$  и уравнения (6) или (7) се построява графично зависимостта на  $g(\alpha)$  от  $t$  за всяка температура (фиг. 6).

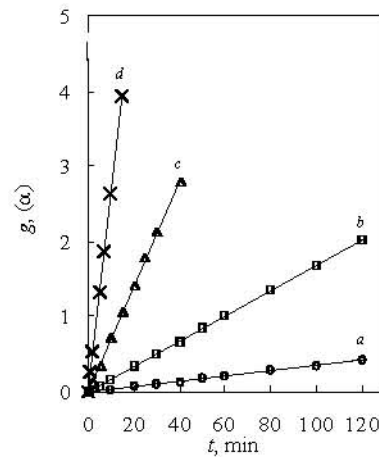
Пресмятанятията показват, че най-високи стойности на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия се получават при използването на функ-



Фиг. 4 Влияние на  $E_A$ ,  $A$  и  $q$  върху хода на ТГ кривите:  $a) A = 10^{10} \text{ min}^{-1}$ ,  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ ,  $n = 2/3$ ,  $E_A$ : 1 – 85; 2 – 92; 3 – 100; 4 – 109; 5 – 117  $\text{kJ mol}^{-1}$ ;  $b) E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ ,  $n = 2/3$ ,  $A$ : 1 –  $10^{14}$ , 2 –  $10^{12}$ , 3 –  $10^{10}$ , 4 –  $10^8$ , 5 –  $10^6 \text{ min}^{-1}$ ;  $c) E_A = 100 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $A = 10^{10} \text{ min}^{-1}$ ,  $n = 2/3$ ,  $q$ : 1 – 5, 2 – 10, 3 – 20  $\text{K min}^{-1}$

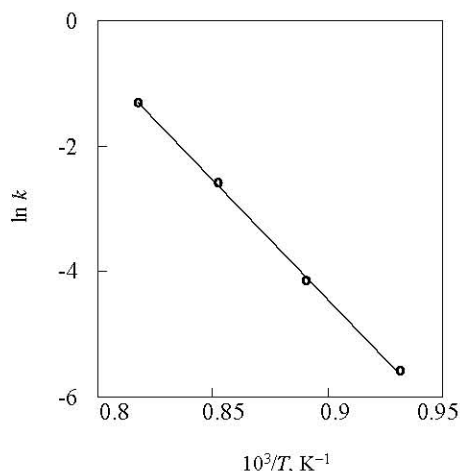


Фиг. 5 Термогравиметрични криви на разлагане на  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  при:  $a - 1073$ ,  $b - 1123$ ,  $c - 1173$  и  $d - 1223 \text{ K}$



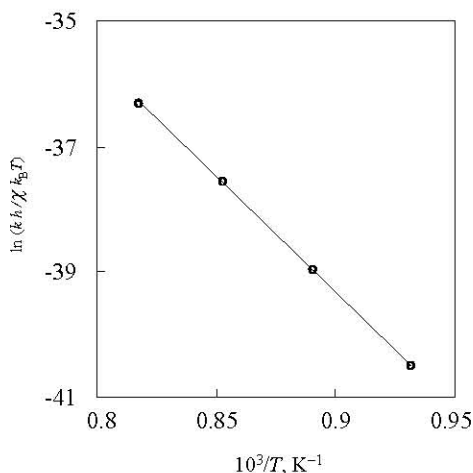
Фиг. 6 Зависимост на  $g(\alpha)$  от  $t$  при:  $a - 1073$ ;  $b - 1123$ ;  $c - 1173$  и  $d - 1223 \text{ K}$

цията  $F_1$ , т.е. на кинетично уравнение от първи порядък. На базата на изчислените от наклона на правите стойности на скоростните константи при съответните температури и линейната форма на уравнението на Арениус (8) на фиг. 7 е представена графично зависимостта  $\ln k - 1/T$ .



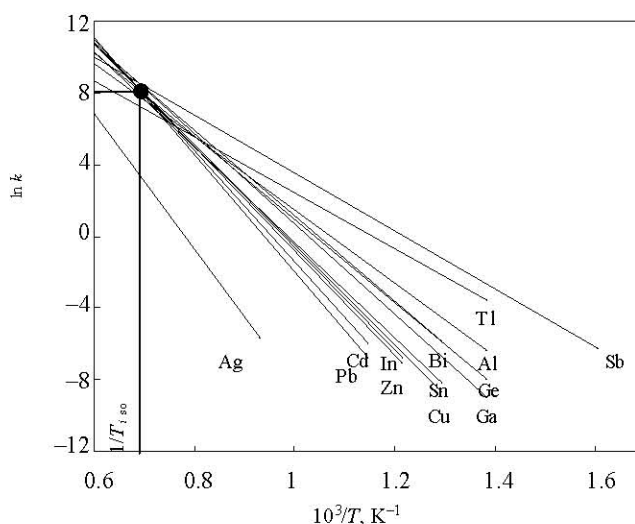
Фиг. 7. Зависимост на  $\ln k$  от  $1/T$  при термичното разлагане на  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$

От наклона на правата се изчислява стойността на активиращата енергия ( $E_A = 314 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), а от отреза от ординатната ос – предекспоненциалният множител ( $A = 6.9 \times 10^{12} \text{ min}^{-1}$ ). Въз основа на уравнение (12) се построява съответната графична зависимост (фиг. 8) и се изчисляват стойностите на изменението на енталпията ( $\Delta H^* = 307 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) и ентропията ( $\Delta S^* = -51 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ ), а в съответствие с уравнение (10), и тази на свободната енергия на Гибс ( $\Delta G^* 351 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) при образуването на активирания комплекс от реагента. По аналогичен на-



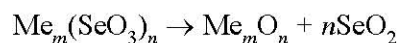
Фиг. 8. Зависимост на  $\ln(kh/\chi k_B T)$  от  $1/T$  при термичното разлагане на  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$

чин са изчислени стойностите на изброените по-горе изменения на термодинамичните функции при изотермното разлагане на  $\text{CuSeO}_3$  [44];  $\text{ZnSeO}_3$ ,  $\text{CdSeO}_3$  [56];  $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3$ ,  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3$ ,  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3$  [46];  $\text{Ge}(\text{SeO}_3)_2$ ,  $\text{Sn}(\text{SeO}_3)_2$  [54];  $\text{Sb}_2(\text{SeO}_3)_3$ ,  $\text{Bi}_2(\text{SeO}_3)_3$  [45,48] и  $\text{Tl}_4\text{Se}_3\text{O}_{12}$ ,  $\text{PbSeO}_3$  [55]. На фиг. 9 е представена зависимостта на  $\ln k$  от  $1/T$  за термичното разлагане на изброените селенити.

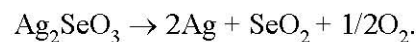


Фиг. 9. Зависимост на  $\ln k$  от  $1/T$  при термичното разлагане на различни селенити

От фиг. 9 се вижда, че с изключение на  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Tl}_4\text{Se}_3\text{O}_{12}$  всички прави се пресичат в една точка, т.е., че е налице изокинетичен (компенсационен) ефект. От координатите на тази точка е изчислена изокинетичната температура ( $T_{\text{iso}} = 1465 \text{ K}$ ), при която скоростните константи на разлагането на съответните селенити са едни и същи ( $k_{\text{iso}} = 4.15 \times 10^3 \text{ min}^{-1}$ ). При температури, по-високи от  $T_{\text{iso}}$ , разлагането на селенитите, характеризиращо се с по-високи стойности на  $E_A$ , започва да протича с по-голяма скорост от това на селенитите, характеризиращи се с по-ниски стойности на активиращата енергия. Причините за наблюдавания кинетичен компенсационен ефект са, че тези селенити се разлагат по аналогичен механизъм в съответствие със схемата:

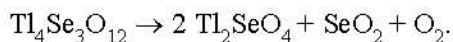


В същото време при разлагането на  $\text{Ag}_2\text{SeO}_3$  и  $\text{Tl}_4\text{Se}_3\text{O}_{12}$  кинетичен компенсационен ефект не се установява, тъй като при нагряване те се разлагат по други схеми [98,99]:

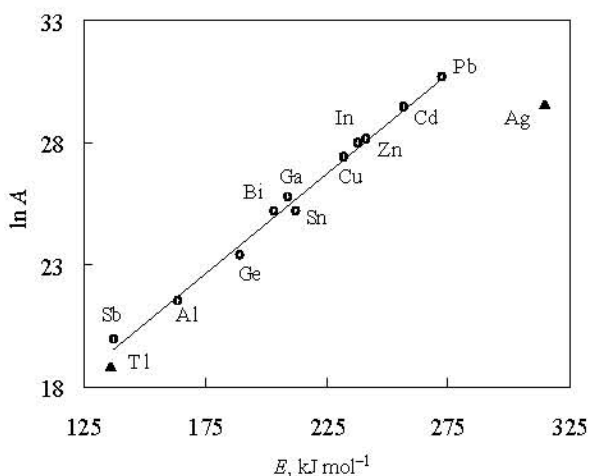




В съответствие с [99], разлагането на талиевия селенит при нагряване е съпроводено с вътрешно-молекулна редукция на  $\text{P}^{3+}$  до  $\text{P}^{+}$  и окисление на  $\text{Se}^{4+}$  до  $\text{Se}^{6+}$  по схемата:



При 893 К  $\text{Tl}_2\text{SeO}_4$  се топи, а при по-високи температури постепенно губи маса, преминавайки в твърд  $\text{Tl}_2\text{SeO}_3$ , който сублимира без разлагане. По този начин недвусмислено може да се твърди, че при протичането на еднотипни реакции е налице кинетичен компенсационен ефект, заключаващ се в установяването на линейна зависимост между  $\ln A$  и  $E$  (фиг.10).



Фиг. 10. Кинетичен компенсационен ефект, наблюдаван при термичното разлагане на някои селенити

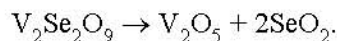
Представената на фиг. 10 линейна зависимост се описва със следното емпирично уравнение:

$$\ln A = 8.3303 + 0.0821E_A, \quad (32)$$

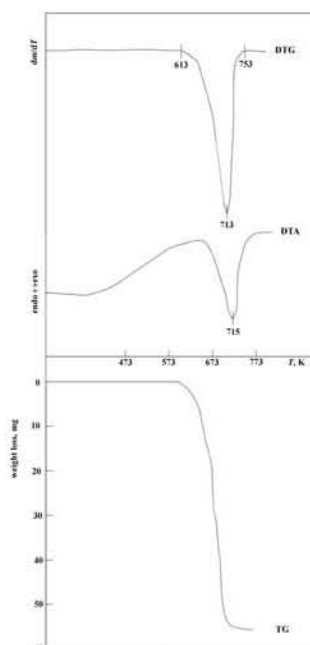
въз основа на което могат да се изчислят стойностите на изокинетичните параметри  $T_{150}$  и  $k_{150}$ . Освен това, в [59] е установено, че съществува корелация между термичната стабилност на селенитите, активиращата енергия на разлагане и ефективния радиус на катионите им. Показано е, че колкото по-голям е радиусът на катиона, толкова по-голяма е термичната стабилност на селенитите и по-висока е стойността на активиращата енергия на термичното разлагане. Причината за наличието на тази зависимост е различната степен на ефекта контраполяризация в селенитния анион под действие на различната поляризираща способност на катионите, обусловено от различния им ефективен радиус. В резултат на това

произтича изменение на електронната плътност, респ. здравината на връзките  $\text{Me}-\text{O}-\text{Se}$ , и термичната устойчивост на съединението.

Изследвайки термичната стабилност на  $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$  в условията на неизотермно нагряване на дериватограф [57], ние установихме, че той се разлага по схемата:



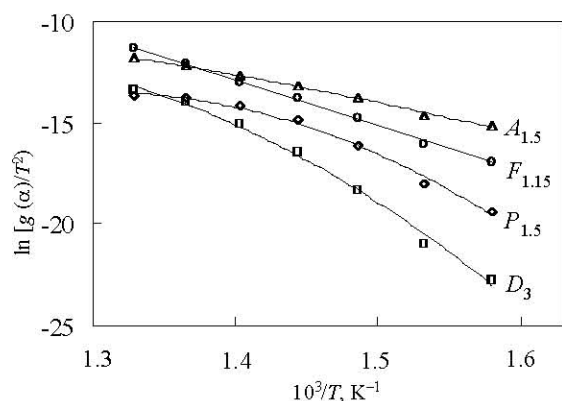
На фиг. 11 са представени ТГ, ДТА и ДТГ кривите на разлагане на  $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$  в статична въздушна среда при скорост на нагряване  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ .



Фиг. 11. ТГ, ДТА и ДТГ криви на разлагане на  $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$

От представените криви се вижда, че разлагането на  $\text{V}_2\text{Se}_2\text{O}_9$  протича в една степен, като максималната скорост на процеса се наблюдава при 713 К. Въз основа на данните от ТГ кривата, представените в табл. 2 алгебрични изрази за функцията  $g(\alpha)$  и описаните седем изчислителни процедури бяха проведени пресмятания и намерени стойностите на кинетичните параметри, характеризирани процеса. На фиг. 12 са представени онези зависимости на  $\ln g(\alpha)$  от  $1/T$ , при които са получени максимални стойности на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия при допускането на различни скоростоопределящи механизми на процеса и използването на метода на Coats-Redfern.

От фиг. 12 се вижда, че експерименталните данни описват най-добра линейна зависимост при използването на функцията  $F_{1.15}$ , т. е. при използването на кинетично уравнение с  $n = 1.15$ . При използване



Фиг. 12. Зависимост на  $\ln[g(\alpha)/T^2]$  от  $1/T$  при различни скоростоопределящи механизми на разлагането

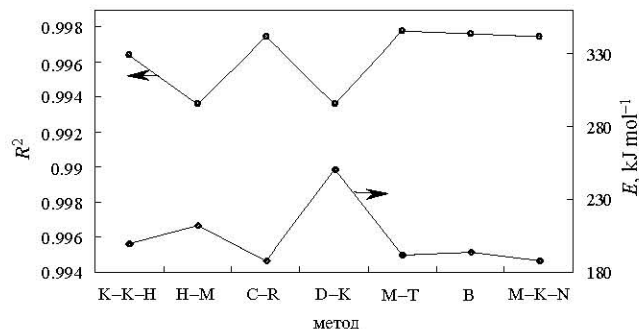
нето на другите функции зависимостта повече или по-малко се отклонява от линейната. По този начин бе намерено, че стойностите на активиращата енергия и на предекспоненциалния множител в уравнението на Арениус са съответно  $187.5 \text{ kJ mol}^{-1}$  и  $2.94 \times 10^{13} \text{ min}^{-1}$ .

Тъй като пресмятанията бяха проведени с използването на описаните седем изчислителни процедури, за да прецени при коя от тях се получават най-надеждни резултати и какво е максималното отклонение на определяемите кинетични параметри, на фиг. 13 са представени стойностите на коефициентите на корелация  $R^2$  на линейната регресия и активиращата енергия  $E_A$ .

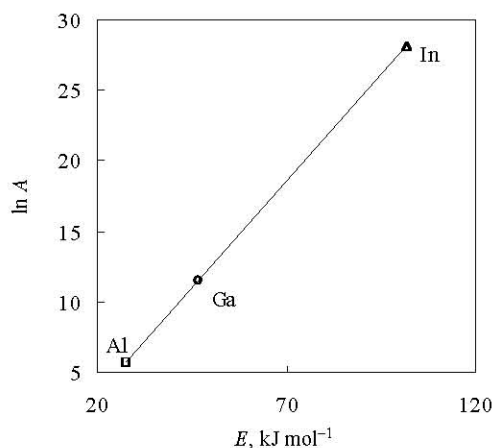
Съпоставката показва, че с най-малка стойност на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия се характеризира методът на Dharwadkar–Karkhanavala, при който стойността на активиращата енергия се различава с около 17% от останалите. Най-висока стойност на  $R^2$  се получава при използването на метода на Coats–Redfern, поради което и изчислените кинетични параметри ще бъдат най-достоверни.

При използването на тази изчислителна процедура и различни функции  $g(\alpha)$  бе изследвана кинетиката на дехидратацията на  $\text{Al}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ga}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{In}_2(\text{SeO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  на дериватограф в условията на неизотермно нагряване, в поток от азот при скорост на нагряване  $q = 6 \text{ K min}^{-1}$  [58]. Установено бе, че най-добра линейна корелация се получава при използването на механизъм  $F_1$ , т.е. при  $n = 1$ , като между  $\ln A$  и  $E$  се установява линейна зависимост (фиг. 14).

Наличието на кинетичен компенсационен ефект при дехидратацията на тези хексахидрати показва, че механизмът на процеса е един и същ и че видът на функцията  $g(\alpha)$  е правилно избран.



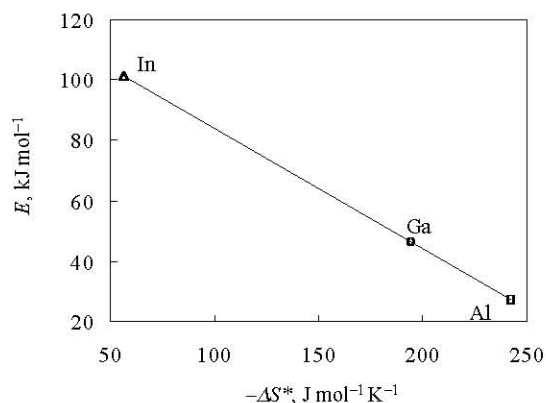
Фиг. 13. Съпоставка на стойностите на коефициента на корелация  $R^2$  на линейната регресия и активиращата енергия, получени при използването на различните изчислителни процедури



Фиг. 14. Кинетичен компенсационен ефект при дехидратацията на някои селенити хексахидрати

Нещо повече, установено бе, че и между  $E_A$  и  $\Delta S^*$  съществува линейна зависимост (фиг. 15).

Тази зависимост показва, че колкото по-голяма е стойността на активиращата енергия на дехидратацията, толкова по-малко по абсолютна стойност е изменението на ентропията  $\Delta S^*$  при образуването на активирания комплекс от реагента. Анало-



Фиг. 15. Зависимост между  $E_A$  и  $\Delta S^*$  при дехидратацията на някои селенити хексахидрати

гична зависимост е наблюдавана и от други автори [100–103], както и от нас [59] при изследване кинетиката на разлагане на някои селенити. Намерените отрицателни стойности на  $\Delta S^*$  показват, че образуването на активирания комплекс е съпроводено с намаляване на ентропията, т.е., че активният комплекс е с „по-организирана“ структура в сравнение с изходния реагент.

С помощта на математичния апарат и метода на изотермната кинетика в [47] бе изследвана кинетиката на газофазното хлориране на полиетилен, а в [51, 53] – кинетиката на термичната деструкция на оризови люспи в условията на неизотермно нагряване във въздушна или инертна среда. Приведените примери убедително илюстрират възможностите на термичния анализ при изследване на различни твърдофазни реакции.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В заключение може да се каже, че с помощта на термогравиметричния анализ, проведен при изотермно или неизотермно нагряване, в статична или динамична въздушна или инертна среда, при използването на подходящи функции и изчислителни процедури се получава достоверна информация за механизма на скоростоопределящия стадий и параметрите, характеризиращи кинетиката на различни твърдофазни реакции. По този начин успешно могат да се решават различни научноизследователски и приложни задачи, касаещи химията на твърдото тяло.

## ЛИТЕРАТУРА

1. У. У. Уэндландт, „Термические методы анализа“, Мир, Москва, 1978.
2. Я. В. Шестаков, „Теория термического анализа“, Мир, Москва, 1987.
3. В. А. Логвиненко, Ф. Паулик, И. Паулик, „Квазиравновесная термогравиметрия в современной неорганической химии“, Наука, Новосибирск, 1989.
4. П. П. Будников, А. М. Гинстлинг, „Реакции в смесях твердых веществ“, Стройиздат, Москва, 1965.
5. Д. Янг, „Термическое разложение твердых веществ“, Мир, Москва, 1969.
6. Б. Дельмон, „Кинетика гетерогенных реакций“, Мир, Москва, 1972.
7. А. Я. Розовский, „Кинетика топокхимических реакций“, Химия, Москва, 1974.
8. П. Барре, „Кинетика гетерогенных процессов“, Мир, Москва, 1976.
9. Е. А. Продан, М. М. Павлюченко, С. А. Продан, „Закономерности топокхимических реакций“, Наука и техника, Минск, 1976.
10. Ю. Д. Третьяков, „Твердофазные реакции“, Химия, Москва, 1978.
11. М. Браун, Д. Доллимор, А. Галвей, „Реакции твердых тел“, Мир, Москва, 1983.
12. Ю. Д. Третьяков, Х. Лепис, „Химия и технология твердофазных материалов“, МГУ, Москва, 1985.
13. J. H. Sharp, G. W. Brindlly, B. N. Narachariachar, J. Am. Ceram. Soc., 49 (1966) 379.
14. J. Šesták, Talanta, 13 (1966) 567.
15. J. Šesták, Silikati (Prague), 11 (1967) 153.
16. J. Zsako, J. Phys. Chem., 72, (1968) 2406.
17. V. Šatava, F. Škvára, J. Am. Ceram. Soc., 52, (1969) 591.
18. D. W. Johnson Jr., P. K. Gallagher, J. Phys. Chem., 76 (1972) 1474.
19. J. Šesták, V. Šatava, W. Wendtland, Thermochim. Acta, 7, (1973) 333.
20. J. Zsako, J. Therm. Anal., 5 (1973) 239.
21. A. Broido, F. Williams, Thermochim. Acta, 6 (1973) 245.
22. J. Blazejowski, J. Szychlinski, E. Kowalewska, Thermochim. Acta, 66 (1983) 179.
23. S. Vatsala, G. Parameswaran, J. Therm. Anal., 31 (1986) 883.
24. V. Indira, G. Parameswaran, J. Therm. Anal., 32 (1987) 1151.
25. S. V. Vyazovkin, I. S. Romanovsky, A. I. Lesnikovich, J. Therm. Anal., 34 (1988) 239.
26. K. N. Ninan, J. Therm. Anal., 35 (1989) 1267.
27. C. L. Albano, R. Sciamanna, T. Aquino, J. Martinez, European Congress on Computational Methods in Applied Sciences and Engineering, Barcelona 2000, Eds. S. Almada, C. Ortega, Barcelona Univ. Press, Barcelona, 2000, p. 172.
28. V. Mamleev, S. Bourbigot, M. Le Bras, S. Duquesne, J. Šesták, Phys. Chem. Chem. Phys., 2 (2000) 4708.
29. S. Vyazovkin, Int. Rev. Phys. Chem., 19 (2000) 45.
30. J. J. M. Orfao, F. G. Martins, Thermochim. Acta, 390 (2002) 195.
31. R. J. Acheson, A. K. Galwey, J. Chem. Soc. (A), 4 (1968) 942.
32. G. D. Buttress, M. A. Hughes, J. Chem. Soc. (A), 6 (1968) 1272.
33. D. Dollimore, D. Tinsley, J. Chem. Soc. (A), 19 (1968) 3043.
34. J. M. Thomas, G. D. Renshaw, J. Chem. Soc. (A), 18 (1969) 2756.
35. D. W. Johnson Jr., P. K. Gallagher, J. Am. Ceram. Soc., 54 (1971) 461.
36. D. W. Johnson Jr., P. K. Gallagher, J. Phys. Chem., 75 (1971) 1179.
37. А. В. Дубровин, А. И. Жиров, И. Н. Пинчук, К. М. Дунаева, Радиохимия, (1978) 227.
38. Г. В. Цицишвили, А. Ю. Рупенникова, М. В. Мамулашвили, М. В. Урушадзе, Журн. физ. хим., 53 (1979) 1719.
39. В. Ф. Горшенева, И. Г. Горичев, Н. Г. Ключников, Журн. физ. хим., 53 (1979) 2277.
40. И. Г. Горичев, Н. А. Киприянов, С. К. Вайнман, Н. П. Шевелев, Журн. прикл. хим., 54 (1981) 49.
41. Г. И. Ушакова, В. К. Ширяев, Журн. физ. хим., 57 (1983) 745.
42. В. Викторов, И. Евдокимов, М. Ковель, А. Фотиев, В. Бадич, Журн. физ. хим., 64 (1990) 1820.
43. Я. А. Угай, В. В. Анохин, А. М. Ховив, В. З. Анохин, Журн. физ. хим., 64 (1990) 1966.
44. L. Vlaev, G. Gospodinov, Bulg. Chem. Commun., 32, No. 1 (2000) 120.
45. L. Vlaev, G. Gospodinov, Bulg. Chem. Commun., 32, No. 3/4 (2000) 418.
46. L. Vlaev, G. Gospodinov, Thermochim. Acta, 370 (2001) 15.
47. S. Stoeva, L. Vlaev, Macromol. Chem. Phys., 203 (2002) 346.
48. L. Vlaev, G. Gospodinov, S. Genieva, Russ. J. Phys. Chem., 76, (2002) 1591.
49. S. Genieva, L. Vlaev, Bulg. Chem. Commun., 34, (2002) 321.
50. L. Vlaev, S. Genieva, G. Gospodinov, Russ. J. Phys. Chem., (2003) 1574.
51. L. Vlaev, I. Markovska, L. Lyubchev, Thermochim. Acta, 406 (2003) 1.
52. L. Vlaev, G. Gospodinov, V. Georgieva, Bulg. Chem. Commun., 35, (2003) 135.
53. L. Vlaev, I. Markovska, L. Lyubchev, Oxidation Commun. 27 (2004) 144.
54. L. Vlaev, G. Gospodinov, S. Genieva, Thermochim. Acta, 417 (2004) 13.
55. L. Vlaev, G. Gospodinov, V. Georgieva, Oxidation Commun., in press.
56. L. Vlaev, V. Georgieva, G. Gospodinov, J. Thermal Anal. Calorimetry, 79 (2004) 163.
57. L. Vlaev, V. Georgieva, Russ. J. Phys. Chem., in press.
58. L. Vlaev, M. Nikolova, G. Gospodinov, J. Therm. Anal. Calorimetry, in press.
59. L. Vlaev, J. Solid State Chem. 177 (2004) 2663.
60. J. Šesták, G. Berggren, Thermochim. Acta, 3 (1971) 1.
61. J. Kwarcia, J. Therm. Anal., 30 (1985) 177.
62. Н. В. Лебухова, Е. А. Жуков, В. Л. Бугуханов, Неорг. матер., 30 (1994) 64.
63. R. K Agrawal, J. Therm. Anal., 32 (1987) 149.

64. H. Tanaka, S. Ohshima, H. Negita, *Thermochim. Acta*, 53 (1982) 387.
65. H. Tanaka, *J. Therm. Anal.*, 29 (1984) 1115.
66. V. Somasekharan, G. Kalpagam, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1471
67. S. V. Vyazovkin, I. S. Romanovsky, A. I. Lesnikovich, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 239.
68. M. Maciejewski, *J. Therm. Anal.*, 33 (1988) 243.
69. F. J. Rey, J. Martin-Gil, A. Gonzales, *J. Therm. Anal.*, 35 (1989) 805.
70. Ya. Gerasimov, V. Dreving, E. Eremin, A. Kiselev, V. Lebedev, G. Panchenkov, A. Shlygin, *Physical Chemistry*, Vol. 2, Mir, Moscow, 1974.
71. P. D. Garn, in 'Thermal Analysis', Proc. 4 Int. Conf. Therm. Anal., Vol. 1, ICTA, Ed. I. Buzas, Académiá Kiadó, Budapest, 1974, p. 25.
72. T. Zmijewski, J. Pysiak, in 'Thermal Analysis', Proc. 4 Int. Conf. Therm. Anal., Vol. 1, ICTA, Ed. I. Buzas, Académiá Kiadó, Budapest, 1974, p. 205.
73. R. K. Agrawal, *J. Therm. Anal.*, 31 (1986) 73.
74. H. Tanaka, N. Koga, *J. Therm. Anal.*, 32 (1987) 1521.
75. N. Sh. Petro, B. S. Girgis, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 37.
76. N. Koga, H. Tanaka, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 177.
77. S. V. Vyazovkin, A. I. Lesnikovich, I. S. Romanovsky, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 609.
78. H. Tanaka, N. Koga, *J. Therm. Anal.*, 34 (1988) 685.
79. E. T. Whittaker, G. Robinson, 'Chemical Separations and Measurements', Saunders, Philadelphia, 1974.
80. D. W. Van Krevelen, C. Van Heerden, F. J. Hutjens, *Fuel*, 30 (1951) 253.
81. C. D. Doyle, *J. Appl. Polymer Sci.*, 5 (1961) 285.
82. A. W. Coats, J. P. Redfern, *Nature (London)*, 201 (1964) 68.
83. A. W. Coats, J. P. Redfern, *J. Polymer Sci., Pt. B*, 3 (1965) 917.
84. H. Horowitz, G. Metzger, *Anal. Chem.*, 35 (1963) 1464.
85. H. Horowitz, G. Metzger, *Fuel*, 42 (1963) 418.
86. T. Ozawa, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 38 (1965) 1881.
87. S. R. Dharwadkar, M. D. Karkhanavala, in 'Thermal Analysis', Proc. 2 Int. Conf. Therm. Anal., Vol. 1, Ed. M. A. Worchester, Academic Press, New York, 1968, p. 1049.
88. A. Broido, *J. Polymer Sci., Pt. A*, 7 (1969) 1761.
89. J. P. McCallum, J. Tanner, *Eur. Polymer J.*, 6 (1970) 1033.
90. V. Šatava, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 423.
91. J. Šesták, *Thermochim. Acta*, 3 (1971) 150.
92. J. Zsako, H. E. Arz., *J. Therm. Anal.*, 6 (1974) 651.
93. L. Reich, S. Stivala, *Thermochim. Acta*, 24 (1978) 9.
94. J. Blazejowski, *Thermochim. Acta*, 48 (1981) 109.
95. J. M. Criado, D. Dollimore, G. R. Heal, *Thermochim. Acta*, 54 (1982) 159.
96. P. M. Madhusudanan, K. Krishnan, N. Ninan, *Thermochim. Acta*, 97 (1986) 189.
97. P. M. Madhusudanan, K. Krishnan, N. Ninan, *Thermochim. Acta*, 221 (1993) 13.
98. T. Isichara, *J. Min. Inst. Kyushu*, 28 (1960) 519.
99. Б. И. Данильцев, Т. Т. Митюрева, И. А. Шека, *Укр. хим. журн.*, (1977) 675.
100. R. Roy, M. Chaudhury, S. K. Mandal, K. Nag, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1984) 1681.
101. L. K. Singh, S. Mitra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1987) 2089.
102. L. K. Singh, S. Mitra, *Inorg. Chim. Acta*, 133 (1987) 141.
103. L. K. Singh, S. Mitra, *Thermochim. Acta*, 138 (1989) 285.

*Постъпила на 9.03.2004 г.*

## ISOTHERMAL AND NON-ISOTHERMAL KINETICS OF SOLID STATE REACTIONS. MATHEMATICAL APPARATUS AND RESULTS

L. VLAEV

*Department of Physical Chemistry, A. Zlatarov University, 8010 Burgas, Bulgaria*  
*Fax: (+359 56) 686141, e-mail: vlaev@btu.bg*

### ABSTRACT

The present review describes the mathematical apparatus used for the study of solid phase reactions taking place under isothermal or non-isothermal heating. The algebraic forms of the equations modelling the specific mechanism of the rate-limiting stage of the process. Seven of the most often used calculation procedures are compared to each other. Based on own investigation of the thermal decomposition of different selenites, the values of the activation energy and pre-exponential factor in Arrhenius equation as well as the change of entropy for the formation of the activated complex by the reagent were found. It is shown that, by selecting the correct kinetic equations, there exists a kinetic compensation effect between the pre-exponential factor and the activation energy.

*Keywords:* isothermal and non-isothermal kinetics, solid-state reactions, mathematical apparatus, thermogravimetry.