

## Note

### Modifizierung des Differentialverfahrens von Freeman und Carroll

S. BOY UND K. BÖHME

VEB Mansfeld Kombinat "W. Pieck", Forschungsinstitut für NE-Metalle, Freiberg (D.D.R.)

(Eingegangen am 27 Januar 1978)

Ausgangspunkt zur Bestimmung kinetischer Parameter bildet die allgemeine Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dT} = \frac{k_0}{q} e^{-E/RT} x^n (1-x)^p [-\ln(1-x)]^p \quad (1)$$

Betrachtet man die Herleitung der Geradengleichung anhand der Phasengrenzreaktionen ( $m = 0$ ,  $p = 0$ ), wie sie in lit. 1 und lit. 2 angegeben ist, so ergibt sich

$$\ln \frac{dx_i}{dT} - n \ln(1-x) + \frac{E}{RT_i} = \ln \frac{k_0}{q} \quad (2)$$

Hierbei wird vorausgesetzt, dass für alle  $i$  die linke Seite von (2) konstant sein muss, d.h. es muss gelten

$$\ln \frac{dx_{i+1}}{dT} - \ln \frac{dx_i}{dT} - n [\ln(1-x_{i+1}) + \ln(1-x_i)] + \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_{i+1}} - \frac{1}{T_i} \right) = 0$$

für alle  $i$  oder anders ausgedrückt

$$\Delta \left( \ln \frac{dx}{dT} \right) - n \Delta [\ln(1-x)] + \frac{E}{R} \Delta \left( \frac{1}{T} \right) = 0 \quad (3)$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn mit Wertepaaren  $T$ ,  $x(T)$  gerechnet wird, die fehlerfrei sind. Diese Voraussetzung ist bei Experimentalwerten verletzt, so dass in Abhängigkeit der Streuung der  $x$ -Werte falsche kinetische Parameter berechnet werden. Besonders deutlich zeigt sich das bei kleinem Umsatzbereich, bei dem die  $x$ -Werte mit relativ grossem Fehler behaftet sind (vgl. lit. 1).

Das lässt sich weitgehend vermeiden, wenn man die Differenzenbildung von (2) nach (3) nicht ausführt, sondern  $\ln k_0$  als weiteren Koeffizienten analog  $E/R$  und  $n$  mit in die Regression einbezieht.

Allgemein lässt sich dann die Gleichung (2) wie folgt darstellen

$$y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 \quad (4)$$

mit

$$b_0 = \ln \frac{k_0}{q}$$

$$b_1 = -\frac{E}{R} : x_1 = \frac{1}{T}$$

$$b_2 = n : x_2 = \ln(1 - z)$$

$$y = \ln \frac{dz}{dT}$$

Das Absolutglied ist in der Form

$$b_0 = \bar{y} - b_1 \bar{x}_1 - b_2 \bar{x}_2 \quad (5)$$

darstellbar, wobei  $\bar{y}$ ,  $\bar{x}_1$ ,  $\bar{x}_2$  die Mittelwerte der jeweiligen Variablen sind.

Damit erhält man eine lineare Gleichung, die von zwei Variablen abhängt und kein Absolutglied besitzt. Es gilt

$$y - \bar{y} = b_1(x_1 - \bar{x}_1) + b_2(x_2 - \bar{x}_2) \quad (6)$$

wobei  $b_1$  und  $b_2$  zu bestimmen sind und  $b_0$  sich aus (5) ergibt.

Nach der Methode der kleinsten Quadrate<sup>3</sup> lassen sich für diese Gleichung leicht Formeln zur Bestimmung von  $b_1$  und  $b_2$  aufstellen.

In analoger Vorgehensweise, wie am Beispiel der Phasengrenzreaktionen gezeigt, lassen sich für die verschiedenen kinetischen Gesetze Geradengleichungen der Form (4) herleiten. Damit ergeben sich folgende Darstellungen.

(1) Phasengrenzreaktionen.

$$\ln \frac{dz}{dT} = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - z)$$

mit  $0 < n \leq 2$ .

(2) Zwei-dimensionale Diffusion.

$$\ln \frac{dz}{dT} = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT} - n [-\ln(1 - z)]$$

mit  $n = -1$ .

(3) Drei-dimensionale Diffusion.

$$\ln \frac{dz}{dT} + \ln [1 - (1 - z)^{1/3}] = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT} + n \ln(1 - z)$$

mit  $n = 2/3$  (Jander-Gleichung),  $n = 1/3$  (Ginstling-Brounstein-Gleichung).

## (4) Keimbildung

$$\ln \frac{dz}{dT} - \ln (1 - \alpha) = \ln \frac{k_0}{q} - \frac{E}{RT} + p \ln [- \ln (1 - \alpha)]$$

mit  $p = 1/2$  bzw.  $p = 2/3$ .

Dabei stellen die  $n$ -Werte fiktive Grössen dar. Bei Gültigkeit des Gesetzes müssen diese Grössen sowie die Reaktionsordnungen  $n$  und  $p$  den jeweils dafür angegebenen Wert annehmen.

Die aus diesen Geradengleichungen erhaltenen kinetischen Parameter stellen im Vergleich zur bisher üblichen Lösungsvariante des Differentialverfahrens eine statistisch gesicherte Lösung dar.

## LITERATUR

- 1 K. Heide, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 365.
- 2 E. S. Freeman und B. Carroll, *Phys. Chem.*, 62 (1958) 394.
- 3 N. W. Smirnow und J. W. Dunin-Barkowski, *Mathematische Statistik in der Technik*, VEB Dt. Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1969.