

Note

Die Bestimmung kinetische Parameter*

W. HÖLAND UND K. HEIDE

Otto-Schott-Institut, Sektion Chemie, Universität Jena, Jena (D.D.R.)

(Eingegangen am 21. März 1977)

Die Bestimmung kinetischer Parameter nach der in Lit. 1 angegebenen Methode wurde für verschiedene Modellgleichungen durch theoretische α - T -Werte getestet¹. Für die kinetische Gleichung $dx/dt = k'(1 - \alpha)^n$ und $dx/dt = k'(-\ln(1 - \alpha))^{-1}$ (2-dim. Diffusion) wurden mit dem Differentialverfahren exakt die vorgegebenen kinetischen Parameter E , n , und Z ermittelt.

Eine Berechnung der kinetischen Parameter beispielweise nach $dx/dt = k'(-\ln(1 - \alpha))^{2/3} (1 - \alpha)$ (Avrami-Gleichung) bereitet trotz mathematisch exakter Behandlung numerisch bedingte Schwierigkeiten. Es zeigt sich, dass die Differenz der doppelten Logarithmen im Nenner des linearisierten Ausdruckes extrem empfindlich auf nicht vermeidbare Rundungsfehler ansprechen. Durch eine Umformung von

$$\frac{\Delta \ln(dx/dT) - \Delta \ln(1 - \alpha)}{\Delta \ln(-\ln(1 - \alpha))} = \frac{-E/R \Delta(1/T)}{\Delta \ln(-\ln(1 - \alpha))} + 2/3$$

$$Y = -E/R \cdot X + n$$

in

$$\frac{\Delta \ln(dx/dT) - 2/3 \Delta \ln(-\ln(1 - \alpha))}{\Delta \ln(1 - \alpha)} = \frac{-E/R \Delta(1/T)}{\Delta \ln(1 - \alpha)} + 1$$

$$Y' = -E/R \cdot X' + n'$$

durch Multiplikation mit $\Delta \ln(-\ln(1 - \alpha))$ und Division durch $\Delta \ln(1 - \alpha)$, erhält man einen mit der linearisierten Form der kinetischen Gleichung $dx/dt = k'(1 - \alpha)^n$ vergleichbaren Ausdruck, mit dem die theoretischen Werte exakt berechnet werden können. In ähnlicher Weise lassen sich auch die anderen in Lit. 1 angegebenen Gleichungen auf einen einheitlichen Nenner bringen. Die Reaktionsordnung n kann aus

* Anmerkung zu: Die Bestimmung kinetischer Parameter endothermer Zersetzungsreaktionen unter nicht-isothermen Bedingungen, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 365.

n' abgeleitet werden. Für die Avrami-Gleichung ist $n' = 1$ für die Diffusionsmodelle entsprechend $n' = 0$. Die X' der verschiedenen Modellgleichungen lassen sich direkt miteinander vergleichen. Dies erlaubt zur Differenzierung der einzelnen Modelle die Berechnung der Reststreuung der Regressionsgeraden.

Die Testrechnungen² machen deutlich, dass die Ermittlung kinetischer Parameter bei Prüfung verschiedener Modelle erst nach Kontrolle des Rechenprogramms möglich ist. Numerische Probleme können hier zu Einschränkungen führen.

LITERATUR

- 1 K. Heide, W. Höland, H. Gölker, K. Seyfarth, B. Müller und R. Sauer, *Thermochim. Acta*, 13 (1975) 365.
- 2 K. Böhme, S. Boy, K. Heide und W. Höland, *Thermochim. Acta*, 23 (1978) 17.