

文章编号: 1006-9941(2006)02-0132-04

Arrhenius 方法的局限性讨论

高大元, 何 碧, 何松伟, 董海山, 李敬明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 阐述了 Arrhenius 公式的应用和适用范围。对 Arrhenius 方法在非均相不定温体系、炸药热分析和库存研究中的适用性进行了讨论。结果表明, Arrhenius 公式中活化能 E 和指前因子 A 与温度无关的假设是近似的。在实验温度范围, A 和 E 变化不大时, Arrhenius 方法具有很好的适用性, 但是, 进行较大温度范围的外推预测时, 应对 Arrhenius 公式进行修正。修正的 Arrhenius 方程在不同温度范围的活化能和指前因子不同。依据布氏压力法试验数据外推得到 GI-920 炸药在 90 °C、80 °C、70 °C 和 60 °C 分解 1% 的时间分别为 126.95 天、353.62 天、623.46 天和 1143.77 天。

关键词: 物理化学; Arrhenius 公式; 局限性; 活化能; 指前因子

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

1 引 言

动力学方程中的速率常数 k 与温度有非常密切的关系, 有各种速率常数表达式。Arrhenius 通过模拟平衡常数-温度关系式提出的表达式最为常用, 在均相反应中几乎适用于所有的基元反应和大多数复杂反应^[1], 其形式为:

$$\begin{aligned} \text{指数式(积分式)} \quad k &= A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \\ \text{对数式} \quad \ln k &= \ln A - \frac{E}{RT} \quad (1) \\ \text{微分式} \quad \frac{d \ln k}{dT} &= -\frac{E}{RT^2} \end{aligned}$$

式中, k 为速率常数, s^{-1} ; A 为指前因子, s^{-1} ; E 为活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; R 为普适气体常数, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为热力学绝对温度, K 。指前因子和活化能两个重要参数为宏观表征量, 在适用温度范围一般视为恒定值, 其物理意义分别由碰撞理论 (collision theory, Lewis-Lindmann, 1998 年) 和建立在统计力学、量子力学和物质结构之上的活化络合物理论 (activated-complex theory, Eyring-Polanyi-Pelzer, 1930 ~ 1935 年) 解释。

在非均相体系的反应动力学方程, 炸药和高聚物热分析动力学、热老化库存研究中, Arrhenius 方法被广泛应用^[2]。但是, 对炸药和高聚物组分, 在模拟库存和加速老化后所引起的炸药热分解、高聚物热降解研究中, 外推温度超过实验温度范围时, 存在许多与该方法相关的局限性, 导致非 Arrhenius 行为, 引起

Arrhenius 活化能 E 随温度变化^[3]。小于最低实验温度使用 Arrhenius 分析进行外推时, 活化能随温度的变化可能严重影响预测寿命, 需要对 Arrhenius 方程进行修正。为此, 本文对 Arrhenius 方法的应用和适用范围, 在非均相不定温体系、炸药热分析和库存研究中的适用性进行了讨论。对 GI-920 炸药在 60 ~ 100 °C 分解 1% 的贮存寿命外推预测中, 对 Arrhenius 公式进行了修正使用, 使得 GI-920 炸药库存研究中求解的炸药热性能数据和长贮性能数据具有更好的可靠性和实用价值, 为从事库存炸药的计算机模拟研究奠定基础。

2 非均相不定温体系中 Arrhenius 方法的适用性

从 1891 年 Wilhelmy 发现蔗糖在酸性条件下的转化速率与剩余蔗糖量成正比而建立起动力学方程到 1899 年 Guldberg 和 Waage 提出质量作用定律 (Law of mass action), 从 1884 年 Van 'Hoff 提出反应级数概念到 1889 年 Arrhenius 等各种速率常数关系式的出现, 描述定温条件下的均相反应动力学方程在 19 世纪末基本完成^[4]。

$$\frac{dc}{dt} = k(T) \cdot f(c) \quad (2)$$

式中, c 为产物浓度; t 为时间, s ; $k(T)$ 为速率常数的温度关系式 (temperature dependence of rate constants); $f(c)$ 为反应机理函数, 在均相反应中一般都用 $f(c) = (1 - c)^n$ 的反应级数形式来表示反应机理。

在非均相体系的反应动力学方程中原封不动地引入 Arrhenius 方法, 用反应物向产物转化的百分率 (fractional conversion) α 代替浓度概念, 用动力学机理函数 $f(\alpha)$ 代替反映均相反应机理的反应级数表达式, 可分别得到非均相体系在定温和非定温条件下的两个常用动力学方程。

收稿日期: 2005-08-12; 修回日期: 2005-10-29

作者简介: 高大元 (1962 -), 男, 副研, 博士, 从事炸药的热分析、爆轰和安全性能研究。e-mail: gdy6210@163.com

$$\frac{d\alpha}{dt} = A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (3)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{A}{\beta} \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) f(\alpha) \quad (4)$$

式中, α 为 t 时刻已反应物质的百分数, 或称为转化率; β 为线性升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; $f(\alpha)$ 为反应机理函数的微分形式。

动力学研究的目的就在于求解反应动力学方程中的“动力学三因子”(kinetic triplet) E 、 A 和 $f(\alpha)$ ^[5]。但是, 由均相定温反应体系中提出的 Arrhenius 方法在非均相不定温体系中是否能适用, 一直是个令人关注的焦点。最早将该关系式使用在非均相体系中的是 Bruzs (1926 年), 他研究了 CoCO_3 和 ZnCO_3 的热分解反应活化能, 此后, Polanyi-Wigner (1928 年), Bradley (1931 年), Topley (1932 年), Shannon (1964 年), Cordes (1968 年), 一直到 Galwey-Brown (1995 年) 他们在从事的非均相反应动力学中比较成功地应用了 Arrhenius 方法。事实上, 一些固体的热分解反应能很好地用过渡络合物理论来进行解释, 这本身就是 Arrhenius 关系式的支持理论之一。此外, 对于像成核和核生长或扩散机理的反应过程, Arrhenius 公式中的活化能概念对它们的解释也很成功。另一方面, 关于 Arrhenius 关系式中两个重要参数 E 和 A 在非均相体系中的物理意义及其解释的实际问题也确实存在。例如, 同种样品在不同实验方法中获得的两个参数往往相差很大。这除了由于实验条件和数据处理方法等原因外, 另一原因则是由非均相体系本身的复杂性所造成的, 一个很明显的例子是活化能的问题。

动力学方程式中关于活化能的最早解释是: 使反应物中不能反应的非活化 (inactive) 分子激发为能反应的活化 (active) 分子这一过程中所需要吸收的能量。从这个概念上讲, 这是一个只与过程始、终态有关的热力学量。因此, Arrhenius (1899 年) 期望 E 在某一指定的反应过程中始终保持为常数。但是, 几乎在这个概念提出的同时, 它在非均相反应中的“不规范行为” (misbehavior) 就被发现了。最早的例子是 Van't Hoff 在氯乙酸钠和氢氧化钠的反应中发现, 活化能随反应转化率 α 而变化。事实上, 由于 Arrhenius 关系式中活化能概念完全是针对基元反应而言的, 而对于复杂的非均相反应来说, 实验测得的实际活化能是由各个基元反应步骤以及它们对整个反应的相对贡献的大小所确定 (Hinshelwood, 1926 年), 因此在不少非均相反应中, 它应该是温度、或温度和反应程度的函数^[6]。

从定量角度来看, Arrhenius 公式并不是完全精确的, 因为公式中关于指前因子和活化能与温度无关的假设是不严格的, 以致于以 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图所得直线常显示不同程度的弯曲。首先, 指前因子 A 是与温度有关的。从理论上讲, 无论是碰撞理论还是过渡态理论, 都推导出 A 与 T 有关。同时, 从活化能的定义来看, 当把活化能定义为反应物分子间要发生反应所应达到的临界能量时, 这种活化能可以认为是与温度无关的; 而当活化能定义为某个反应发生所需的临界能量与反应物分子平均能量之差时, 这种活化能必定与温度有关。这是因为临界能量可能与温度无关, 而分子的平均能量却与温度有关^[7]。

A 与 T 的关系可表示为^[8]:

$$A = A_0 T^m \quad (5)$$

式中, A_0 为与温度无关的常数; m 为不大于 4 的整数或半整数。在温度变化不大的实验温度区内, 即使不进行温度修正, 也可将 T^m 看成常数, 从而基本保证了 $\ln k$ 对 $1/T$ 的直线关系。

对于与温度有关的活化能定义来说, 与温度的关系一般为:

$$E = E_0 + mRT \quad (6)$$

式中, E_0 为与温度无关的常数。事实上, 根据微分活化能定义 $E = RT^2 \frac{d \ln k}{dt}$ 及式 (5) 可推出同样结论。

$$\therefore \ln k = \ln A_0 + \ln T^m - \frac{E_0}{RT} \quad (7)$$

$$\therefore d \ln k = \frac{m}{T} \cdot dT + \frac{E_0}{RT^2} \cdot dT \quad (8)$$

$$\text{即 } E = RT^2 \cdot \frac{d \ln k}{dt} = E_0 + mRT \quad (9)$$

对大多数化学反应而言, $E \gg mRT$, 而且在实验温度区内, 温度变化 ΔT 很小, 所引起的活化能改变量 $mR\Delta T$ 相对于 E 更小, 常在实验误差之内, 所以用 $\ln k$ 对 $1/T$ 作图, 一般仍可得一直线。

从上面的讨论可知, 虽然温度可能对 A 和 E 产生影响, 但是对于大多数反应而言, 在实验温度区内, 不至于产生太大误差, Arrhenius 公式仍具有很好的适用性。

综上所述, 将均相定温反应的动力学方程移植到非均相不定温反应体系的研究就是一个从比较简单的体系向复杂体系转化的过程, 因此, 动力学方程在应用过程中出现的种种疑问正好反映了人们对复杂事物本质的了解在不断深化, 预示了新体系的动力学理论将日臻完善。上述讨论表明, 用热分析动力学研究非均相不定

温反应过程中,要充分认识到其客观存在的复杂性。事实上一些新的观点和建议也在不断地出现,如考虑将动力学方程式(3)的右端绝对地分为分别只与 T 和 α 有关的两部分是否妥当,用其它形式的速率常数,如温度级数形式来代替 Arrhenius 关系式是否可能^[9]。另外,由于动力学补偿效应的存在,用上述的 E 、 A 和 $f(\alpha)$ 三因子能否唯一地决定一个动力学方程有待深入研究。

3 炸药热分解和库存研究中 Arrhenius 方法的适用性

布氏压力法是经典的炸药热分解量气测量方法,由热分解反应动力学方程和 Arrhenius 公式可推得炸药不同反应深度的经验动力学方程^[10]

$$\lg t = \frac{E}{2.303RT} - \lg A \quad (10)$$

表1为PETN和GI-920炸药在100℃、110℃、120℃基于分解深度0.1%、0.5%和1%的时间。将 $\lg t$ 对 $1/T$ 线性拟合得动力学方程,由直线斜率求活化能 E ,截距求指前因子 A ,拟合结果见表2。

表1 PETN和GI-920炸药在100℃、110℃和120℃基于分解深度0.1%、0.5%和1%的时间

Table 1 Time for PETN and GI-920 explosives based on the decomposition extent of 0.1%, 0.5% and 1% at 100℃, 110℃ and 120℃

temperature /℃	0.1%		0.5%		1%	
	PETN	GI-920	PETN	GI-920	PETN	GI-920
100	0.5	4.1	21	36.9	49.5	72.2
110	0.06667 (1.6 h)	0.8	5.0	7.1	10.7	12.8
120	0.01 (0.24 h)	0.1583 (3.8 h)	1.2	1.5	2.5	2.5

表2 PETN和GI-920炸药在100~120℃基于分解深度0.1%、0.5%和1%的动力学方程

Table 2 Kinetic equation based on the decomposition extent of 0.1%, 0.5% and 1% for PETN and GI-920 explosives at 100~120℃

explosive	decomposition extent/%	kinetic equation	$E/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	A/s^{-1}
PETN	0.1	$\lg t = 12453/T - 33.6880$	238	4.87×10^{33}
	0.5	$\lg t = 9109/T - 23.0938$	174	1.24×10^{23}
	1	$\lg t = 9504/T - 23.7848$	182	6.09×10^{23}
GI-920	0.1	$\lg t = 10357/T - 27.1484$	198	1.41×10^{27}
	0.5	$\lg t = 10195/T - 25.7663$	195	5.84×10^{25}
	1	$\lg t = 10706/T - 26.8435$	205	6.97×10^{26}

从表2可知,由PETN和GI-920炸药不同分解深度的时间获得动力学参数活化能和指前因子是有差别的,表明动力学参数是温度和反应程度的函数。对于GI-920炸药,若以分解1%为寿命终点,则可从100~120℃高温实验结果的动力学方程外推计算出较低温度下的贮存寿命,但是外推温度范围比较大时,降低 E 可能对外推结果产生重大影响。因此,假设 Arrhenius 方程保持不变的外推缺乏充分理论依据,并且外推寿命的方法太简单,外推结果不准确。若指前因子和活化能与温度关系分别符合方程式(5)和(6),由方程(10)可推得修正后的贮存寿命方程为

$$\lg t = \frac{E_0}{2.303RT} + \left(\frac{m}{2.303} - \lg(A_0 T^m) \right) \quad (11)$$

若将 T^m 近似为常数,方程(11)表明修正后的 Arrhenius 方程对数式仍具有线性关系,只是 Arrhenius 方程的表观活化能和表观指前因子不同。计算时取

$m=0, 1/2, 1, 3/2$, 在60~80℃、80~100℃温度范围获得GI-920炸药基于1%分解深度的 $\lg t \sim 1/T$ 关系曲线见图1,贮存寿命计算结果见表3。

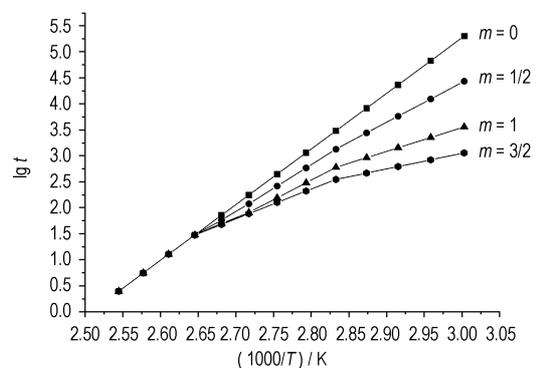


图1 60~120℃下GI-920炸药基于1%分解深度的 $\lg t \sim 1/T$ 关系曲线

Fig. 1 Curves of $\lg t$ vs $1/T$ for GI-920 explosive based on the decomposition extent of 1% at 60~120℃

表 3 GI-920 炸药在 60 ~ 120 °C 基于分解深度 1% 的贮存寿命
Table 3 Storage life for GI-920 explosive based on the decomposition extent of 1% at 60 - 120 °C

temperature /°C	storage time/d				note
	$m = 0$	$m = 1/2$	$m = 1$	$m = 3/2$	
60	202604.93	27193.43	3624.72	1143.77	
65	67772.92	12438.28	2267.28	840.67	
70	23406.04	5820.50	1437.73	623.46	
75	8334.27	2783.80	923.71	466.36	calculation
80	3055.71	1355.80	601.56	353.62	results
85	1152.20	591.02	303.16	210.37	
90	446.29	263.60	155.69	126.95	
95	177.37	120.17	81.42	77.67	
100	72.26	72.26	72.26	72.26	
105	30.15	30.15	30.15	30.15	experimental
110	12.87	12.87	12.87	12.87	results
115	5.61	5.61	5.61	5.61	
120	2.50	2.50	2.50	2.50	

从图 1 可知, $m = 0$ 时为 Arrhenius 方程的直接外推结果, $\lg t - 1/T$ 关系在 60 ~ 120 °C 范围为直线。 $m = 1/2$ 、1、3/2 时为 Arrhenius 方程经过修正后的结果, $\lg t \sim 1/T$ 关系分别在 60 ~ 80 °C、80 ~ 100 °C 和 100 ~ 120 °C 温度范围仍为直线, 但是在 60 ~ 120 °C 温度范围为折线。 m 值越大, 折线的弯曲程度越大。表 3 计算结果表明, $m = 3/2$ 时, 由布氏压力法试验结果代入式 (11) 外推计算 GI-920 炸药在 90 °C、80 °C、70 °C 和 60 °C 分解 1% 分别需要 126.95 天、353.62 天、623.46 天和 1143.77 天。

4 结 论

(1) Arrhenius 公式中关于 A 和 E 与温度无关的假设是近似的, 在实验研究温度范围, A 和 E 变化不大时, Arrhenius 方法具有很好的适用性。

(2) 对于 GI-920 炸药, 若以分解 1% 为寿命终点, 则可从 100 ~ 120 °C 布氏压力法试验结果的动力学方

程外推计算出较低温度下的贮存寿命, 但是假设 Arrhenius 方程保持不变的外推没有充分理论依据, 外推结果不准确。

(3) 修正后的 Arrhenius 方程对数式仍具有线性关系。只是在不同的温度范围, Arrhenius 方程的表现活化能和指前因子不同。

(4) $m = 3/2$ 时, 外推计算结果表明, GI-920 炸药在 90 °C、80 °C、70 °C 和 60 °C 分解 1% 的贮存寿命分别为 126.95 天、353.62 天、623.46 天和 1143.77 天。

参考文献:

- [1] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [2] 高大元, 董海山, 李波涛. 炸药热分解动力学研究及其应用[J]. 含能材料, 2004(增刊): 307 - 310.
GAO Da-yuan, DONG Hai-shan, LI Bo-tao. Research and application of thermal decomposition kinetics for explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*. 2004(Supplement): 307 - 310.
- [3] Gillen K T, Celina M, Clough R L. Limitations of the arrhenius methodology [R]. SAND99 - 1726C.
- [4] Vyazovkin S. Reviews in physical chemistry[J]. *Thermochim Acta*, 2000, 19(1): 45 - 60.
- [5] Vyazovkin S. Alternative description of process kinetics[J]. *Thermochim Acta*, 1992, 211(1): 181 - 187.
- [6] 朱志良. 正确理解活化能和温度的关系[J]. 化学教育, 1993, (5): 48 - 50.
ZHU Zhi-liang. Accurate understanding of the relationship between temperature and activation energy[J]. *Chemical Education*, 1993, (5): 48 - 50. [7] 韩德刚, 高盘良. 化学动力学基础[M]. 北京: 北京大学出版社, 1976.
- [8] 徐正. 反应速率常数理论论[M]. 南京: 江苏科技出版社, 1984.
- [9] Flynn J H. Thermal analysis kinetics-past, present and future[J]. *Thermochim Acta*, 1992, 203(1): 519 - 526.
- [10] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989.

Discussion on Limitations of the Arrhenius Methodology

GAO Da-yuan, HE Bi, HE Song-wei, DONG Hai-shan, LI Jing-ming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: The application and suitable range of Arrhenius equation are discussed. The applicability of Arrhenius means in heterogeneous non-constant temperature system, thermal analysis and storage research of explosives are shown. The results show that the assumption that activation energy E and pre-exponential factor A change with temperature is approximate. If A and E don't change seriously during the experimental temperature range, Arrhenius equation can be used. But it should be corrected if it's used for extrapolation purpose. Moreover, corrected Arrhenius equation has different activation energy E and pre-exponential factor A at different temperature range. It was extrapolated by Bruceton manometer test results that the storage life of GI-920 explosive was 126.95 d, 353.62 d, 623.46 d and 1143.77 d respectively based on the decomposition extent of 1% at 90 °C, 80 °C, 70 °C and 60 °C.

Key words: physical chemistry; Arrhenius equation; limitation; activation energy; pre-exponential factor