



关于 Arrhenius 方程可否用于熔体结晶动力学的一点看法

贵刊 2008 年 16 卷第 4 期发表了一文^[1],认为 Kissinger 法不适用于计算不同恒速降温条件下的放热结晶动力学参数,该法所得的负值表观活化能是不合理的,为此,在用一个结晶速率常数 k 与温度 T 的关系服从所谓“经验方程”: $k = Ae^{E/RT}$ 的情况下,导出了一个与 Kissinger 方程类似的所谓“新方程”,并认为由该方程获得的表观活化能为正值,因此有明确的物理意义(文中并未指明是什么意思)。我们对此有不同的看法。

首先,该文作者从所谓“经验方程”, $k = Ae^{E/RT}$, 出发, 导出一个在 Kissinger 方程中 E 项前为正号的所谓“新方程”, 其实就是从具有 $-E$ 值的 Arrhenius 方程 ($k = Ae^{-E/RT}$) 出发, 故此必然就获得 E 项前变为正号的 Kissinger 方程, 这与直接从 Kissinger 方程获得 $-E$ 值没有什么不同。因此, 不应大费周章重新导出一个新方程。如果认为 Kissinger 方程不适用于放热结晶动力学的数据处理, 那么是否需要把其他用于与此类似反应(即反应速率常数随温度上升而下降)的非等温动力学方程都重新推导一遍, 只因它们所得 E 为负值, 没有“明确的物理意义”, 不符合 Arrhenius 方程? 例如, 被认为也可用于这种结晶过程动力学数据处理的等转化率(或等反应分数)法的 Ozawa 方程, 因为所获得的 E 也为负值, 也要从上述所谓“经验方程”出发重新推导获得又一个“新”方程? 若如此则其结果是可以预料的, 把 Ozawa 方程中 E 项(该方程式右边的第 3 项)负号变为正号即可。这与从原方程获得的 E 为负值有什么不同? 实际上, 有许多把 Kissinger 方程用于处理高分子非等温结晶获得结晶活化能的例子^[2-6], 有的还特地注明获得 E 值为负值, 其中也不乏在国内外高分子研究领域享有声誉的单位(如, 中科院长春应化所, 高分子物理与化学国家重点实验室)的非等温结晶研究者, 在国内高分子研究的权威刊物“高分子学报”发表的文章, 其中包括最近几年因提出一种新的被普遍引用的高分子非等温结晶动力学方程(被称为“莫志深方法”)^[7]的莫志深等人也认为“采用 Kissinger 方法可求出非等温过程的结晶活化能”^[3]。

其次, 此问题并非是 Kissinger 法或其他非等温动力学处理方法是否适用于计算放热结晶动力学参数, 而是 Arrhenius 方程是否可用于熔体结晶动力学, 方程中的表观活化能是否可为负值。所有的“物理化学”教科书都认为 Arrhenius 方程, $k = Ae^{-E/RT}$ 是一个经验公式^[8-9], 可认为“速率常数 k 与温度 T 成指数关系”^[8], 实际上, 其中的 E 值就是速率常数的指数温度系数而已, 要说“物理意义”, 这就是它的物理意义。因此文章[1]中的“经验方程”其实也是 Arrhenius 方程, 只是其中 E 值取负号而已。由于后来阿累尼乌斯在反应速度理论中提出了活化能和活化状态概念, 才把 E 视为“活化能”, 但“对活化能的解释只有对基元反应才有明确的物理意义, 而绝大多数反应都是非基元反应。因此直接由实验数据按 Arrhenius 方程得到的活化能只是表观活化能。它实际上是组成该非基元反应的各基元反应活化能的代数和”^[8]。既然表观活化能 E 是代数和, 就可能有正值也可能为负值。南京大学傅献彩等人、山东大学印永嘉和北师大李大珍等人在他们编写的“物理化学”教科书中都把反应速率 k 与温度 T 的关系分为 5 类, 其中一类为反常者, 即 k 随 T 的上升而下降者^[8-9], “但亦可适用于 Arrhenius 公式, 只不过活化能 E_a 为负值, NO 的氧化反应即属于此”^[9]。 $2NO + O_2 \longrightarrow 2NO_2$ 之所以是负活化能, 是由于有下列反应机理:



总反应速率 $k = (A_1A_3/A_2)e^{-(E_1+E_3-E_2)/RT}$, 表观活化能就是这三个基元反应活化能的代数和 $E_a = E_1 + E_3 - E_2$ 。当温度升高时, 虽然能够使 N_2O_2 生成 NO_2 的速率常数 k_3 增大, 但却使 NO 生成 N_2O_2 的平衡向左移动, 使 N_2O_2 的浓度降低更为显著, 即 E_a 中的 E_2 大于 $E_1 + E_3$, 因此 E_a 为负值。既然化学反应过程 Arrhenius 方程的 E 值都可为负值, 那么与 E 为正值的熔融过程对应的可逆过程——结晶过程的 E 为负值, 是不应该有疑问的。气体吸附过程(与之对应是解吸过程)的 E 值也一样取为负值。只是人们为了避免与所谓有物理意义的“活化能”抵触, 而一般不称谓为“负”活化能。因此, 在用 Kissinger 方程获得非等温结晶的 E 值时, 不理睬 E 值的符号, 只称“表观活化能”^[3-6]。

再者, 考察一个方程是否适用, 首先应该视其是否能够用数学形式准确表示所要描述的过程, 而不是先要规定它获得的参数(或常数)必须具有“某种物理意义”才能使用。Arrhenius 方程何曾不是这样。我们看不出从文章[1]的“新方程”获得的动力学参数计算结晶速率常数 k 与从 Kissinger 方程获得的结果计算的 k 有何不同。难道用 Kissinger 方程获得的结晶速率常数 k 中的 E 值没有“活化能”的明确物理意义, 而用“新方程”获得的 E 值就有“活化能”的物理意义? 其实从这两个方程获得的 E 值不论在 Arrhenius 方程或是文章^[1]的“经验方程”中同样都是速率常数的指数温度系数, 这应该就是它(们)的所谓“物理意义”了。

参考文献:

- [1] 胡荣祖, 赵风起, 高红旭, 等. 关于从不同恒速降温条件下的 DSC 曲线峰温计算结晶/凝固反应动力学参数的一点注释[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 361-363.
- [2] 蔡佳利, 李杲, 董为民, 等. 反式 1,4 聚丁二烯的非等温结晶动力学研究[J]. 功能高分子学报, 2004(3): 123-130.
- [3] 于英宁, 张宏放, 莫志深. 茂金属间规立构聚丙烯结晶动力学研究[J]. 高分子学报, 1999(4): 303-308.
- [4] 张发军, 刘结平, 傅强, 等. 窄分子量分布茂金属短链支化聚乙烯结晶动力学[J]. 高分子学报, 2000(6): 723-726.
- [5] 俞强, 龚方红, 刘建忠, 等. 间规立构聚丙烯非等温结晶行为研究[J]. 江苏石油化工学院学报, 2001, 13(1): 10-13.
- [6] 杨华明, 曹建红, 唐爱东, 等. 聚丙烯/滑石粉复合材料的等温结晶动力学[J]. 中国塑料, 2004, 18(1): 15-19.
- [7] 任敏巧, 莫志深, 陈庆拥, 等. 间规 1,2-聚丁二烯的非等温结晶动力学[J]. 高分子学报, 2005(3): 374-378.
- [8] 傅献彩, 陈瑞华. 物理化学(下册)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1984.
- [9] 印永嘉, 奚正楷, 李大珍. 物理化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1992.

刘子如

2008/11/28