

АКАДЕМИЯ НАУК СССР = 9

ОРДЕНА ЛЕНИНА
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н.С. КУРНАКОВА 2

На правах рукописи

М. Д. Л Ю Т А Я

Для служебного
пользования, экз. № 52

И С С Л Е Д О В А Н И Е В О Б Л А С Т И
Х И М И И Н И Т Р И Д О В

(О 2 . 0 7 0 . Неорганическая химия)

Диссертация написана на русском языке

А в т о р е ф е р а т

диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

МОСКВА - 1972 г.

Несколько иначе обстоит дело с развитием представлений в области кинетики гетерогенных и твердофазных реакций. Это нашло отражение в многообразии форм уравнений кинетики этих процессов. Ограниченность применения многих уравнений не может не сказаться на точности значений констант, получаемых из них. Значения констант скорости, полученных из применения различных уравнений к обработке одних и тех же экспериментальных данных, нередко отличаются между собой, а бывает, что к одним и тем же экспериментальным данным одинаково применимы два и более уравнения, выведенные из разных предпосылок.

В этой главе рассмотрены и проанализированы основные модельные кинетические и диффузионные уравнения и показано, что в большей части применение уравнений этих типов ограничено при обработке экспериментальных данных или их сложностью, или недостаточно полным описанием действительного механизма, который лежит в основе рассматриваемых реакций.

Особое внимание заслуживают обобщенные уравнения, в которых учитывается скорость химических реакций и диффузионные процессы. Подход с этих позиций к химической кинетике и диффузии в гетерогенных процессах позволяет полагать, что топокинетические уравнения, отражая существенные стороны сложного процесса кинетики, в равной мере являются конечными звеньями в построении обобщенных уравнений кинетики. С учетом этих обстоятельств Куталиным было выведено обобщенное псевдотопокинетическое уравнение

$$k t = - \frac{1}{\alpha^{1-m}} \ln \frac{1-\alpha}{1+\alpha} \quad (1)$$

где α - степень превращения исходных компонентов в продукт реакции, k - константа скорости, t - время (мин.), m - фактор гетерогенности, равный 1 для топокинетических процессов и близкий к нулю для диффузионных.

При обработке кинетических экспериментальных данных, полученных нами при исследовании процесса образования нитридов оказалось, что использование топокинетических или диффузионных уравнений не представилось возможным из-за их сложности или из-за больших расхождений между теорией и экспериментом, составляющих 20-25% абс. ошибки.

При применении обобщенного псевдотопокинетического уравнения (1) в реакциях образования нитридов расхождение между теорией и экспериментом не превышало 5 абс. %.

Кинетическая характеристика азотирования алюминия различной дисперсности в потоке аммиака при добавлении в исходную шихту гексафтороалюмината аммония и без него

Исходный продукт	Температура, °C	Время, мин	Фактор m	$\alpha_{\text{эк}}$	$\alpha_{\text{теор}}$	$K, \text{мин}^{-1}$	
Алюминиевая пудра ПАК-4	900	30	0,60	0,08	0,08	0,01465	Кажущаяся энергия активации $E_a =$
	900	60	0,60	0,25	0,25	0,01482	$= 67,0 \text{ ккал/моль}$
	900	120	0,60	0,60	0,62	0,01471	$\lg A = 12,45 \text{ сек}^{-1}$
	900	180	0,60	0,83	0,87	0,01476	
	1000	10	0,60	0,49	0,49	0,1417	Размерность активации $n = 3$
	1000	15	0,60	0,73	0,74	0,1385	$\frac{E_a}{n \lg A} = 1,79$
	1000	30	0,60	0,94	0,97	0,1411	
	1100	5	0,60	0,94	0,99	1,0043	
Алюминиевый порошок	1000	30	0,60	0,04	0,04	0,00899	Кажущаяся энергия активации $E_a =$
	1000	60	0,60	0,11	0,11	0,00853	$= 68,1 \text{ ккал/моль}$
	1000	90	0,60	0,18	0,20	0,00857	$\lg A = 11,40 \text{ сек}^{-1}$
	1000	120	0,60	0,29	0,31	0,00853	
	1100	10	0,60	0,15	0,15	0,06216	Размерность активации $n = 3$
	1100	15	0,60	0,28	0,27	0,06071	$\frac{E_a}{n \lg A} = 2,00$
	1100	30	0,60	0,65	0,65	0,06140	
	1100	60	0,60	0,95	0,95	0,06226	
	1200	10	0,60	0,90	0,93	0,3173	
	1200	15	0,60	0,97	0,98	0,3183	
Алюминиевая пудра ПАК-4 + $(\text{NH}_4)_2\text{AeF}_6$	900	15	1	0,49	0,49	0,07326	Кажущаяся энергия активации $E_a =$
	900	30	1	0,80	0,79	0,07143	$= 40,5 \text{ ккал/моль}$
	900	60	1	0,97	0,98	0,07243	$\lg A = 8,11 \text{ сек}^{-1}$
	1000	10	1	0,90	0,94	0,3520	
	1000	15	1	0,97	0,99	0,3528	Размерность активации $n = 3$ $E_a/n \lg A = 1,69$
Алюминиевый порошок + $(\text{NH}_4)_2\text{AeF}_6$	1000	15	1	0,48	0,48	0,06940	Кажущаяся энергия активации $E_a =$
	1000	30	1	0,78	0,78	0,06973	$= 39,1 \text{ ккал/моль}$
	1000	60	1	0,97	0,97	0,06975	$\lg A = 7,43 \text{ сек}^{-1}$
	1100	10	1	0,76	0,80	0,2197	
	1100	15	1	0,93	0,93	0,2211	Размерность активации $n = 3$
	1200	5	1	0,87	0,90	0,5888	$E_a/n \lg A = 1,75$