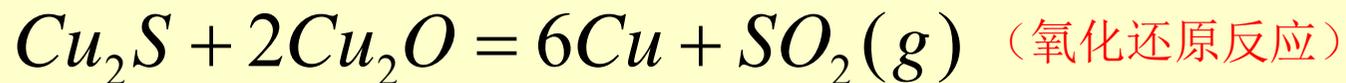
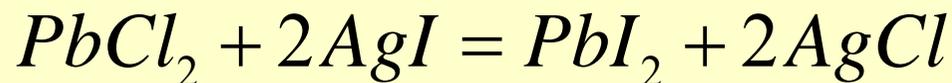


7.5.2 固相复分解反应

固相复分解反应（又称固体置换反应）的形式：



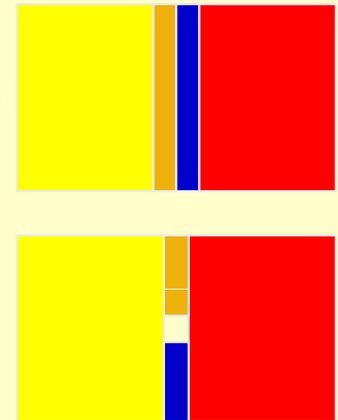
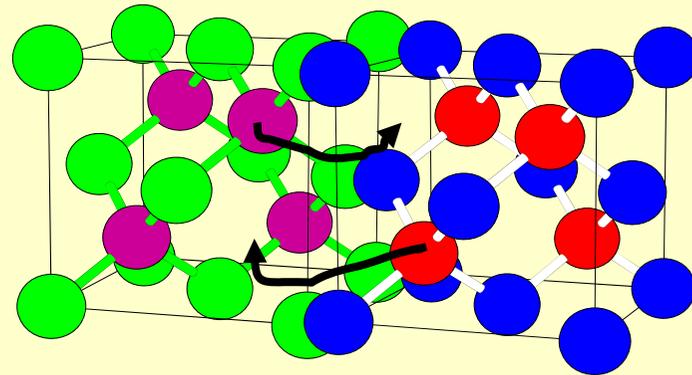
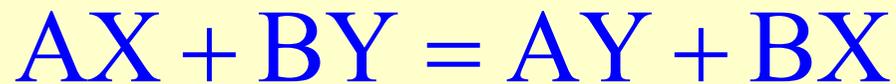
人们根据反应体系的热力学、各种离子在各固相中的扩散迁移速度、以及各反应物间的互溶性，可以认识这类反应的机理。

基本假设：

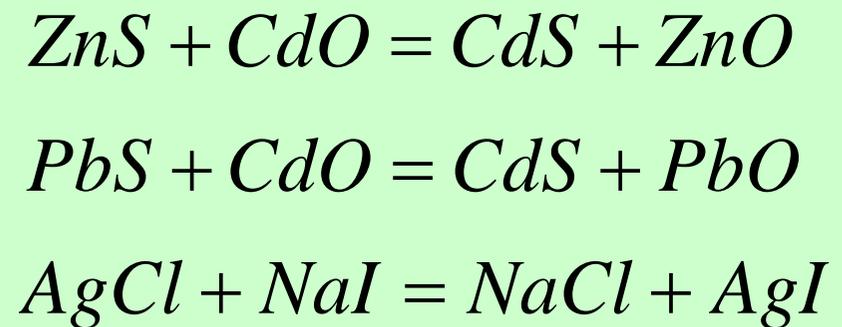
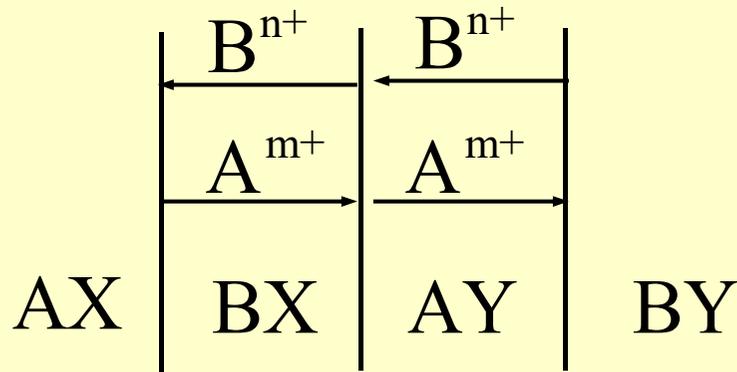
Jost 和Wagner 规定了两个条件：

- (1) 参加反应的各组元间的互溶性很小；
- (2) 阳离子的扩散迁移速度远大于阴离子的迁移速度。

对于下列形式的固-固复分解反应：



7.5.2.1 Jost- 双层模型: (Cations diffuse through adjacent product coherent layers)

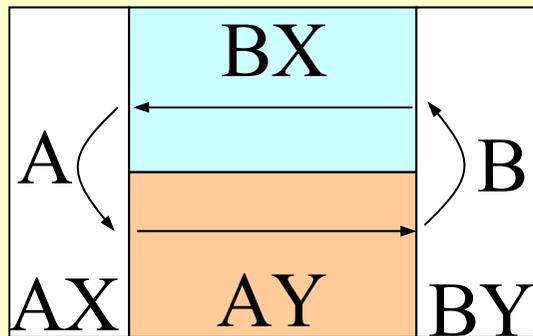


Jost模型认为, 由于阳离子的扩散迁移速度快, 因此, 扩散到达AX表面的B与X反应生成一层致密的BX层紧贴在AX上, 扩散到达BY表面的A与Y反应生成一层致密的AY层紧贴在BY上, 结果使AX和BY隔离。反应继续进行, A^{m+} 离子必须能在BX层溶解并迁移, B^{n+} 离子必须能在AY层溶解并迁移。

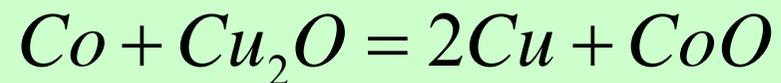
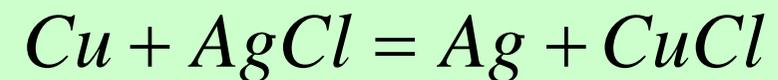
- 两个产物层的厚度增加复合抛物线公式: $\Delta X^2 = kt$

7.5.2.2 Wagner-镶嵌块模型 (Cations diffuse through product mosaic layers)

当 A^{m+} 在BX层、 B^{n+} 在AY层中迁移速率均很小时，双层模型则不符合。

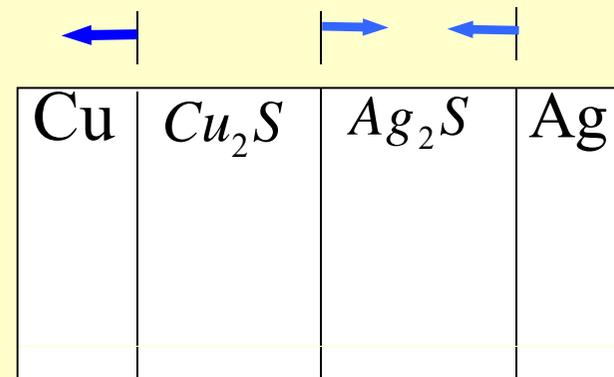
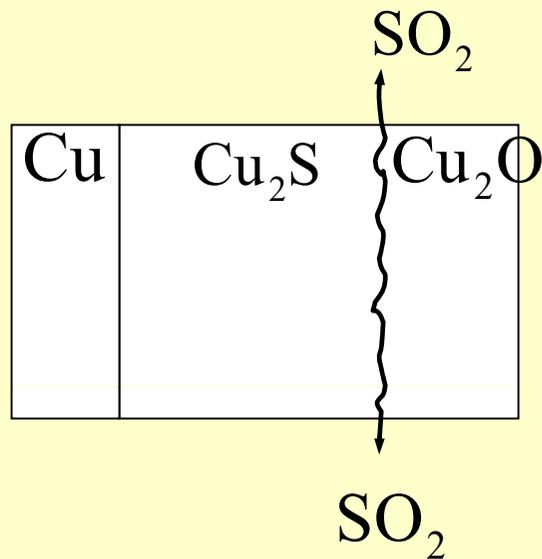
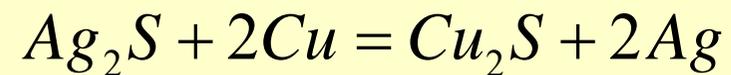
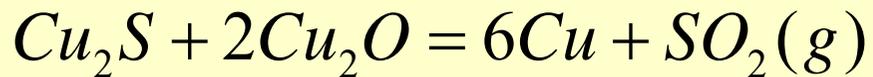


Wagner提出了镶嵌块模型：阳离子只在它自己所组成的晶体里扩散，扩散迁移速率很快，因此，反应速率很高。Wagner认为下述置换反应符合这种模型。

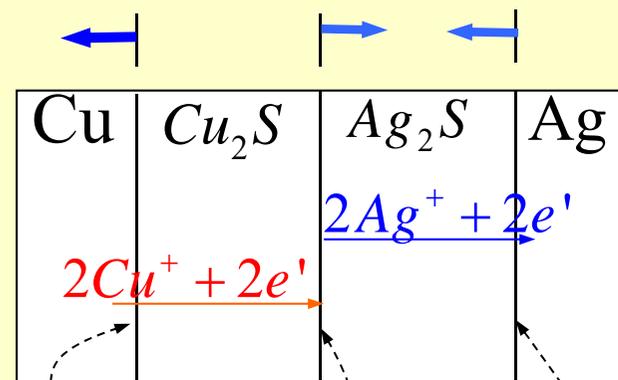
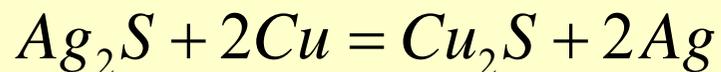
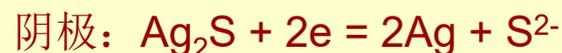
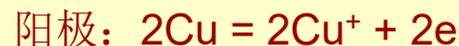
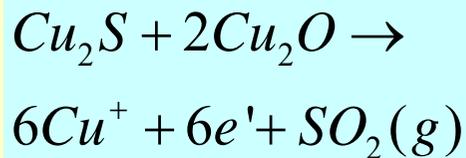
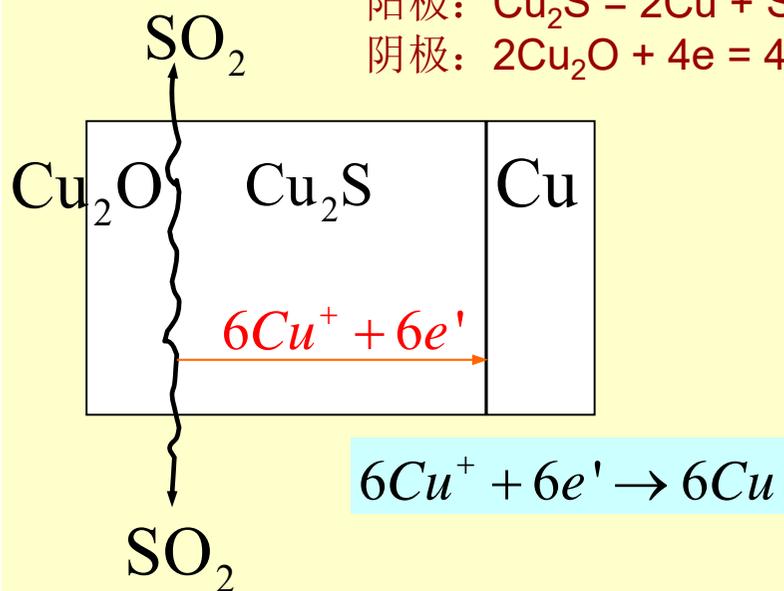
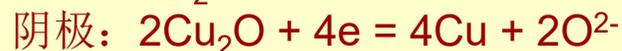
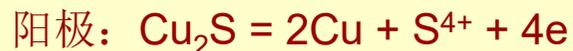
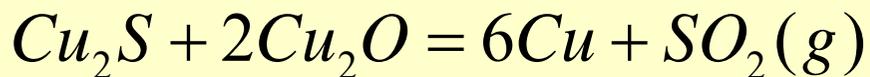


7.5.2.3 固体电化学反应模型：

固体电化学反应模型用于解释下列两个固体置换反应，反应推动力是原电池电势。



固体电化学反应模型：



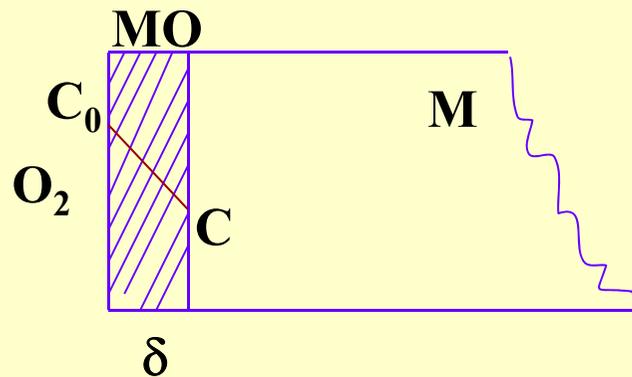
7.6 固相反应动力学方程

7.6.1 一般动力学关系

固相反应特点：反应通常由几个简单的物理化学过程组成。

如： 化学反应、扩散、结晶、熔融、升华等，只有每个步骤都完成反应才结束，因而速度最慢的对整体反应速度有决定性作用。

例1：以金属氧化为例，建立整体反应速度与 各阶段反应速度间的定量关系



前提： 稳定扩散

过程：

- 1、 M—O界面反应生成MO；
- 2、 O_2 通过产物层(MO)扩散到新界面；
- 3、 继续反应，MO层增厚

根据化学动力学一般原理和扩散第一定律，

$$\Rightarrow \begin{cases} V_R = kC \\ V_D = D \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=\delta} = \frac{D(C_0 - C)}{\delta} \end{cases}$$

当平衡时: $V = V_R = V_D$, $kC = \frac{D(C_0 - C)}{\delta}$

$$\Rightarrow C = \frac{C_0}{1 + \frac{k\delta}{D}}$$

$$\ominus V = kC = \frac{kC_0}{(1 + k\delta/D)} \Rightarrow \frac{1}{V} = \frac{1}{kC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta}$$

说明: 整体反应速率由各个反应的速率决定。

反应总阻力 = 各分阻力之和。

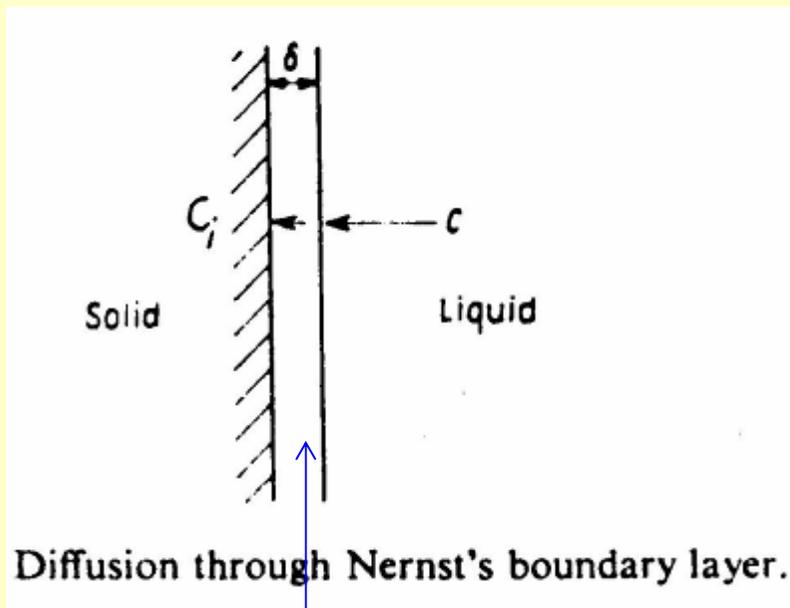
讨论: (1) 扩散速率 \gg 化学反应速率 ($DC_0/\delta \gg kC_0$), 反应阻力主要来源于
 化学反应——属**化学反应动力学范围**: $V = kC_0$

(2) 化学反应速率 \gg 扩散速率 ($kC_0 \gg DC_0/\delta$), 反应阻力主要来源于
 扩散——属**扩散动力学范围**: $V = DC_0/\delta$

(3) $V_R \approx V_D$, 属过渡范围, 反应阻力同时考虑两方面

推广 $\frac{1}{V} = \frac{1}{V_D} + \frac{1}{V_R} + \frac{1}{V_{\text{结晶}}} + \dots$

例2：以固-液溶解反应（e.g. Fe-H₂SO₄）为例，建立整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系。



液膜：Nernst 边界层

固体：平板（面积为A）

液相：反应物浓度C

固液界面处：反应物浓度C_i

界面层厚度：δ

$$Rate = \frac{dm}{dt}$$

m: amount of solid (in g or mole)

三种情形：

(i) 在界面处的化学反应远快于反应物在界面层的扩散，则 C_i=0，反应是**扩散控制**：

$$Rate = \frac{D}{\delta} A (C - C_i) \\ = k_1 AC$$

$$k_1 = D/\delta$$

$$\therefore \Delta m = -[k_1 AC] \Delta t \quad (\text{Linear relationship})$$

(ii) 在界面处的化学反应远慢于反应物在界面层的扩散，则反应是**界面反应控制**：

$$\text{Rate} = k_2 A C_i^n = k_2 A C^n \quad (\text{n是反应级数})$$

(iii) 在界面处的化学反应与反应物在界面层的扩散速率相当时，则反应是**联合控制**，此时 $C_i \neq 0$ ：

$$\text{Rate} = k_1 A (C - C_i) = k_2 A C_i^n$$

Assuming $n = 1$, therefore

$$k_1 A (C - C_i) = k_2 A C_i$$

$$C_i = \frac{k_1}{k_1 + k_2} C$$

因此：

$$\text{Rate} = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} A C$$

$$= k A C$$

$$k = \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2}$$

a) If $k_1 \gg k_2$, $k = k_2$, 反应控制；

b) If $k_1 \ll k_2$, $k = k_1$, 扩散控制。

固-液（气）反应的几点讨论：

(i) 如果固体不是平板状而是球形（e.g. 粉体），则固体总面积：

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} W^{2/3}$$

(What kind of relationship between $W \sim t$ or $r \sim t$?)

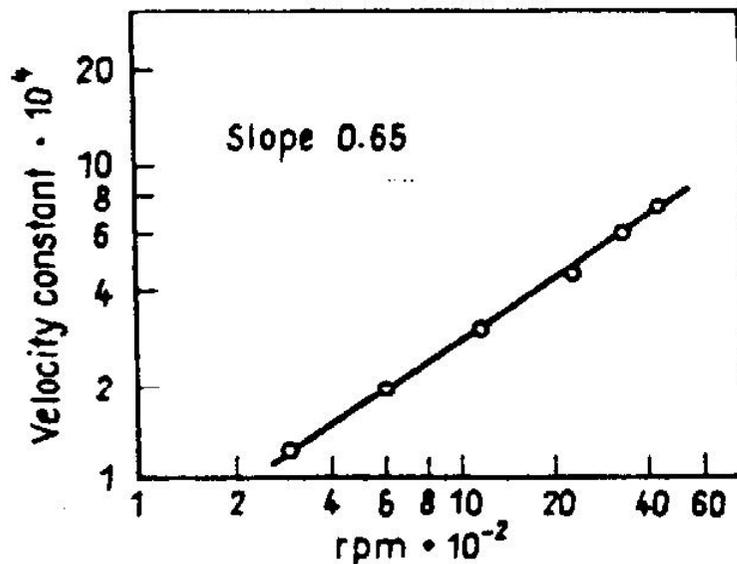
(ii) 流体速率的影响：

a) 扩散控制时，搅拌速率增加，溶解加快

$$\text{Rate} = \frac{D}{\delta} AC$$

Rate of dissolution $\propto (\text{rpm})^a$

where $a \leq 1$.



Effect of speed of stirring on the dissolution of copper in ammonia

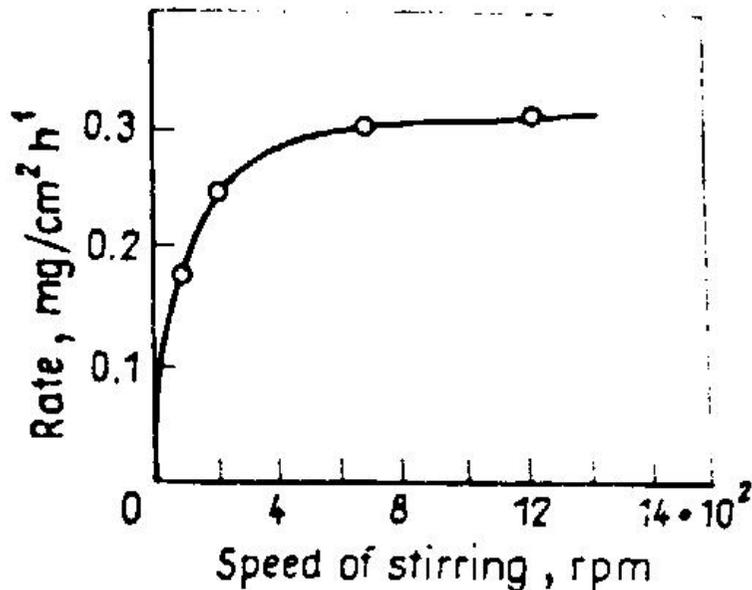
固-液（气）反应的几点讨论：

(ii) 流体速率的影响：

b) 但是，如果是化学反应控制时，搅拌速率几乎没有影响：



Table 7-4. Dissolution of copper in aqueous ammonia [Halpern, 1953].



Effect of speed of stirring on the dissolution of zinc in acid (Sekerka et al., 1960)

Speed of stirring, rpm	Specific rate of dissolution, mg/cm ² h	
	$p_{\text{O}_2} = 1.4 \text{ atm}$	$p_{\text{O}_2} = 7.8 \text{ atm}$
470	15.0	30.0
545	17.6	29.0
660	19.3	30.0
820	21.6	31.9

Diffusion-controlled

Reaction-controlled

固-液（气）反应的几点讨论：

(iii) 温度的影响：

a) 扩散控制时，温度有轻微影响；而反应控制时，温度有强烈影响：

扩散：
$$D = \frac{RT}{N} \frac{l}{2\pi r \eta} \quad (\text{Stokes-Einstein equation}) \quad \longrightarrow \quad E_a = 1-3 \text{ kcal/mol}$$

反应：
$$k = A e^{-E/RT} \quad \longrightarrow \quad E_a > 10 \text{ kcal/mol}$$

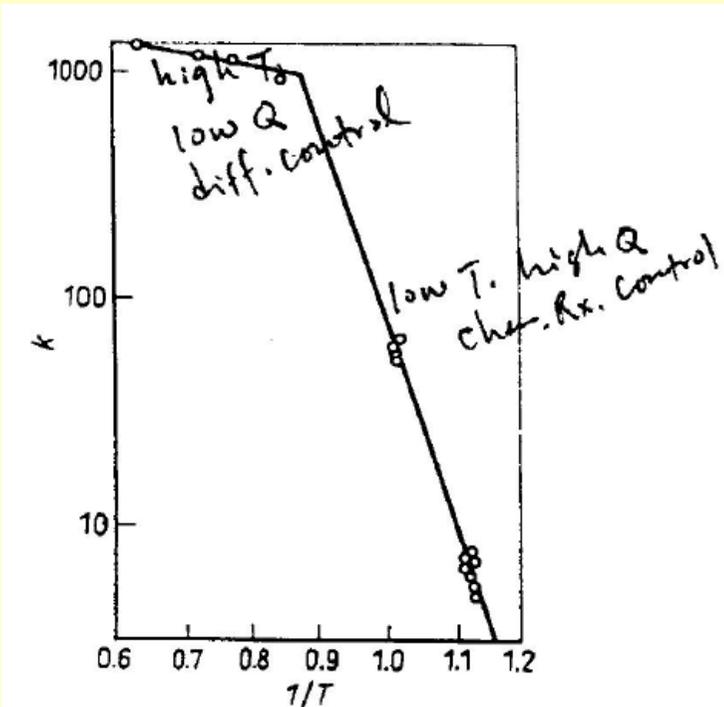


Fig. 7-20. Effect of temperature on the reaction $C + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO$. In the temperature range 600–800°, $E = 41.5 \text{ kcal/mole}$ (chemically controlled), and in the range 1100–1300°C $E = 1.5 \text{ kcal/mole}$ (diffusion controlled) [Blyholder and Eyring (1957)].

比较：如果是固-固反应，且扩散控制时，

$$E_a = 200-400 \text{ kcal/mol}$$

固-液（气）反应的几点讨论：

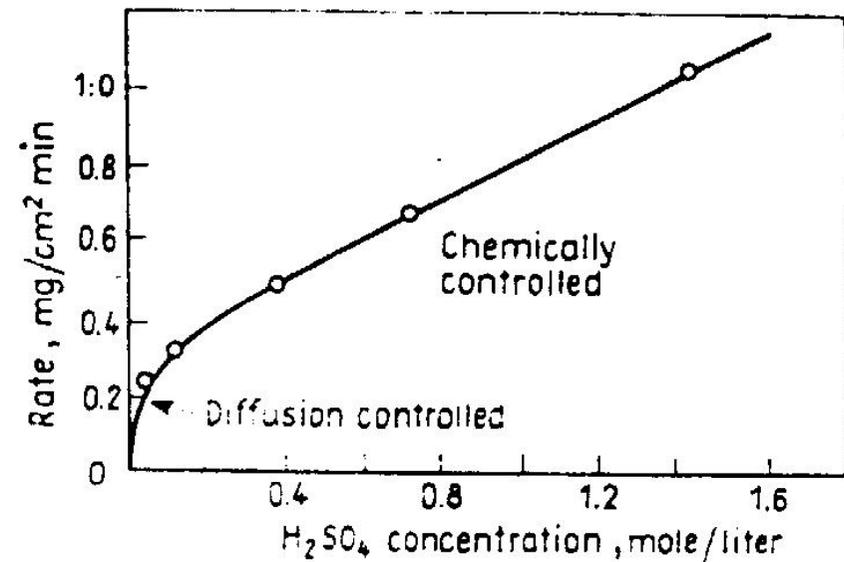
(iv) 反应物浓度的影响：

低浓度时，扩散控制；

高浓度时，反应控制。

Table 7-5. Values of activation energy in kcal/mole in the temperature range 20–80°C for the dissolution of metals in HCl of different concentrations [Sekerka and Akimov (1960)]; to illustrate the effect of reagent concentration.

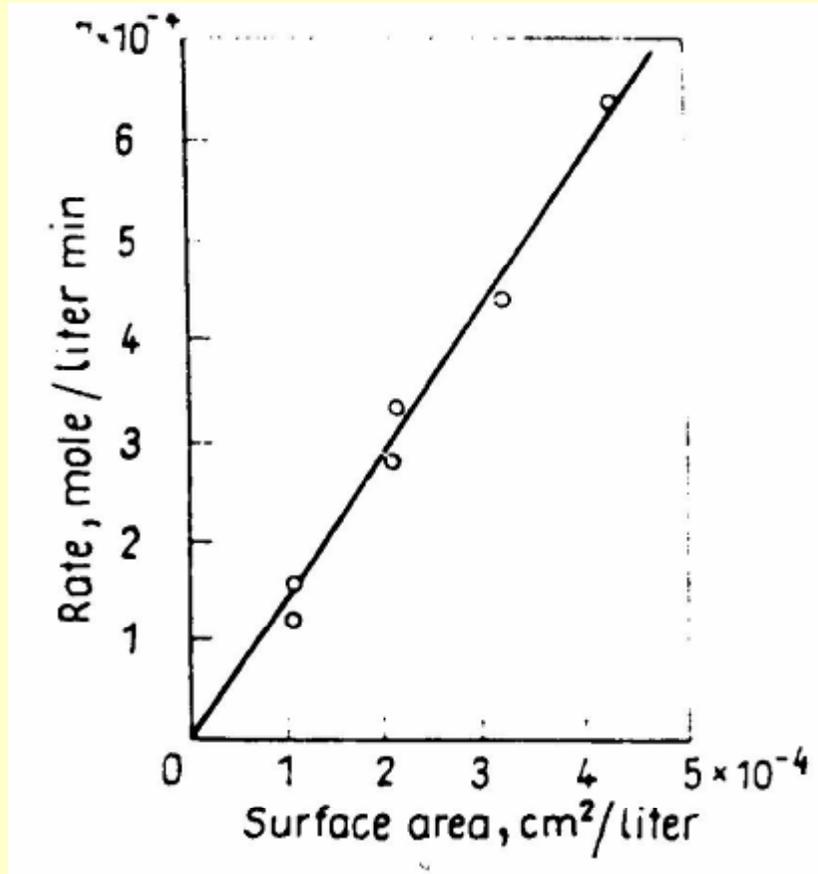
Metal	HCl concentration, <i>N</i>			
	0.05	0.10	0.50	1.0
Zn	1.2	4.9	25.7	28.5
Al	1.4	7.6	6.9	10.2



Effect of acid concentration on the dissolution of CuO

固-液（气）反应的几点讨论：

(v) 固体面积的影响： $R \propto A$



Effect of the surface area of FeS₂ on its rate of aqueous oxidation.
(MacKay and Halpern, 1958)

注：固-液反应（浸出和溶解）的更复杂情形：

- 1) 界面生成物非固相，且固相反应物不形成致密剩余层（即前述讨论情形：扩散控制、反应控制、联合控制）。
- 2) 浸出过程形成固体产物层或致密的剩余层，颗粒尺寸不变：此时会涉及液膜（Nernst边界层）、固体产物层中的扩散、浸出剂与固体反应物的反应、固体反应物B在液膜中的扩散等单独或联合控速。
- 3) 对于固体溶质在溶剂中的溶解，也区分两种情形：a) 没有剩余层或剩余层疏松；b) 形成致密剩余层。控速步骤涉及溶剂与固体溶质的相互作用、溶质在液膜中的扩散、溶质在剩余层中的扩散等分步骤单独或联合控速。

参见：瞿玉春《材料化学》第17章“液固反应动力学”。

7.6.2 化学反应动力学范围

特点： $V_D \gg V_R$

7.6.2.1 均相二元系统反应（如缺陷反应）

反应式： $mA + nB = pG$

$$V_R = k C_A^m \cdot C_B^n \text{ 其中 } k = k_0 \exp(-\Delta G_R / RT)$$

设只有一个浓度C改变，

$$V_R = -d(C-x)/dt = k_n C^n$$

经任意时间，有 x 消耗于反应，即剩下反应物为 (C-x)

$$\begin{aligned} \therefore V_R &= - \frac{d(C - x)}{dt} = K_n (C - x)^n \\ \Rightarrow \int_0^x \frac{d(C - x)}{(C - x)^n} &= \int_0^t K_n dt \\ \Rightarrow \frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C-x)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right] &= K_n t \end{aligned}$$

讨论:

当 $n=0$, $x=K_0 t$;

$$n=1 , \int_0^x \frac{d(C-x)}{(C-x)} = \int_0^t K_1 dt \quad \Rightarrow \ln \frac{C-x}{C} = -K_1 t$$

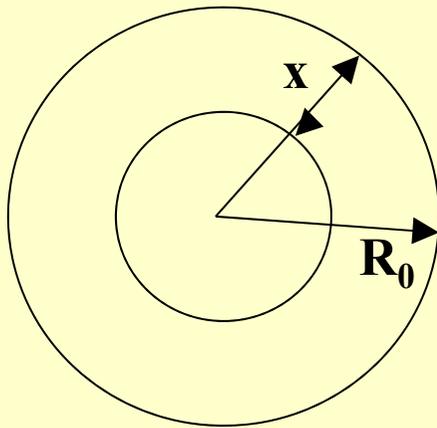
$$n=2 , \quad \frac{x}{C(C-x)} = K_2 t$$

7.6.2.2 非均相固相反应系统

反应基本条件：反应物间的机械接触，即在界面上进行反应
与接触面积**F**有关。

转化率(G)：参与反应的反应物，在反应过程中被反应了的
体积分数（或质量分数）。

(1) 设反应物颗粒呈**球状**，半径**R₀**（**A颗粒分散于B基体中**）



则时间**t**后，颗粒外层有**x**厚度已被反应

$$G = \frac{R_0^3 - (R_0 - x)^3}{R_0^3} \Rightarrow R_0 - x = R_0(1 - G)^{\frac{1}{3}}$$

则反应控制的固相反应动力学一般方程为：

$$\frac{dG}{dt} = KF(1 - G)^n$$

F: 反应面积

F 为反应截面面积, $F = F' \cdot N$ (N 为颗粒数)

$$F' = 4\pi(R_0 - x)^2 = 4\pi R_0^2(1 - G)^{2/3}$$

取单位重量系统, 其密度为 γ , 则单位重量系统内总颗粒数

$$N = \frac{1}{\frac{4\pi}{3} R_0^3 \cdot \gamma} = \frac{3R_0^{-3}}{4\pi\gamma} \therefore F = N \cdot F' = \frac{3}{\gamma} R_0^{-1} (1 - G)^{\frac{2}{3}}$$
$$= \frac{A}{R_0} \cdot (1 - G)^{\frac{2}{3}}$$

当 $n=0$ 时, $\frac{dG}{dt} = K_0' F (1 - G)^0 = K_0' F = \frac{K_0' A}{R_0} (1 - G)^{\frac{2}{3}}$

积分得 $1 - (1 - G)^{\frac{1}{3}} = K_0 t$

当 $n=1$ 时,

$$\frac{dG}{dt} = \frac{K_1' A}{R_0} (1 - G)^{\frac{5}{3}}$$

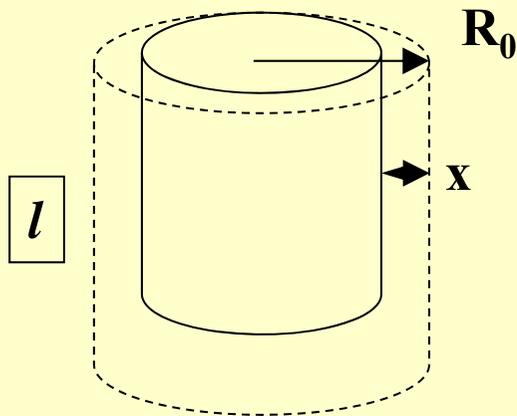
积分得 $(1 - G)^{-\frac{2}{3}} - 1 = K_1 t$

(2) 假设颗粒为**平板状**，则固相反应与F无关：

$$\frac{dG}{dt} = K_n (1-G)^n \quad \text{0级} : \frac{dG}{dt} = K_0 \Rightarrow G = K_0' t$$

$$\text{1级} : \frac{dG}{dt} = K_1 (1-G) \Rightarrow \ln(1-G) = K_1' t$$

(3) 假设颗粒为**圆柱状（或线状）**（忽略端部反应）



$$G = \frac{R_0^2 - (R_0 - x)^2}{R_0^2} \Rightarrow R_0 - x = R_0 (1-G)^{\frac{1}{2}}$$

$$F' = 2\pi(R_0 - x)l = 2\pi R_0 l (1-G)^{\frac{1}{2}}$$

$$N = \frac{1}{\pi R_0^2 l \gamma}$$

$$\Rightarrow F = F' \cdot N = \frac{2}{R_0 \gamma} (1-G)^{\frac{1}{2}}$$

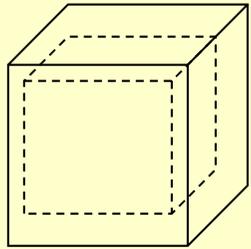
$$\frac{dG}{dt} = K_n F (1-G)^n$$

$$n = 0 \text{ 时, } F_0(G) = 1 - (1-G)^{\frac{1}{2}} = K_0 t$$

$$n = 1 \text{ 时, } F_1(G) = (1-G)^{-\frac{1}{2}} - 1 = K_1 t$$

$$F_1(G) = (1-G)^{-1/2} - 1 = k_1 t$$

(4)、设颗粒为立方体时，



a

$$G = \frac{a^3 - (a-x)^3}{a^3} \Rightarrow a-x = a(1-G)^{\frac{1}{3}}$$

$$F' = 6(a-x)^2 = 6a^2(1-G)^{\frac{2}{3}}$$

$$N = \frac{1}{a^3 \gamma}$$

$$\Rightarrow F = F' \cdot N = \frac{6}{a\gamma} (1-G)^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{dG}{dt} = K_n F (1-G)^n$$

$$n = 0 \text{ 时, } F_0(G) = 1 - (1-G)^{\frac{1}{3}} = K_0 t$$

$$n = 1 \text{ 时, } F_1(G) = (1-G)^{-\frac{2}{3}} - 1 = K_1 t$$

固相反应动力学方程小结

二元非均相化学反应控制

球状或立方体
状颗粒:

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = k_0 t$$

$$f_1(G) = (1 - G)^{-2/3} - 1 = k_1 t$$

圆柱状颗粒:
($l \gg R_0$)

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/2} = k_0 t$$

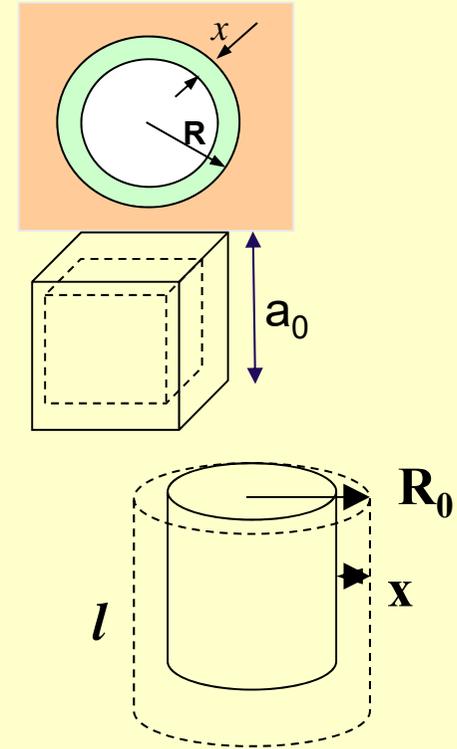
$$f_1(G) = (1 - G)^{-1/2} - 1 = k_1 t$$

$$k_n = k / (\gamma R_0) \quad k_n = k / (\gamma a_0)$$

板状颗粒:

$$f_0(G) = G = k_0 t$$

$$f_1(G) = \ln(1 - G) = k_1 t$$



柱状反应物

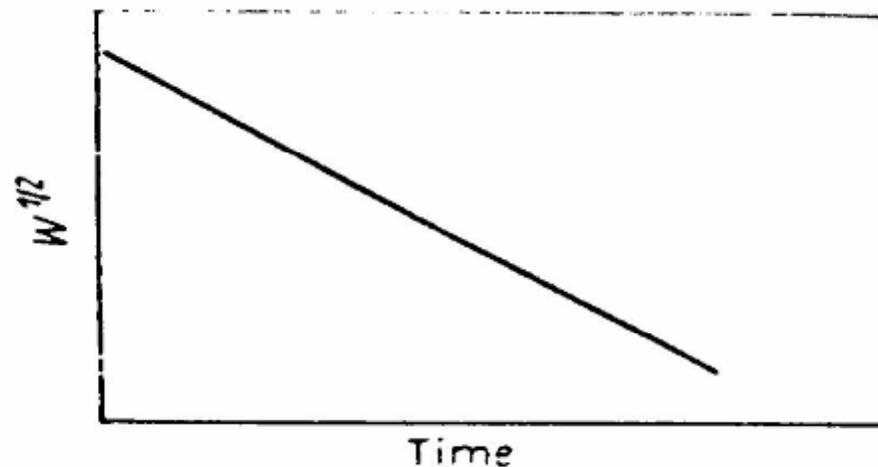


Fig. 7-12. Effect of the geometry of the interface—reaction of pellets $l \gg r$.

几种金属板在 H_2SO_4 中的溶解

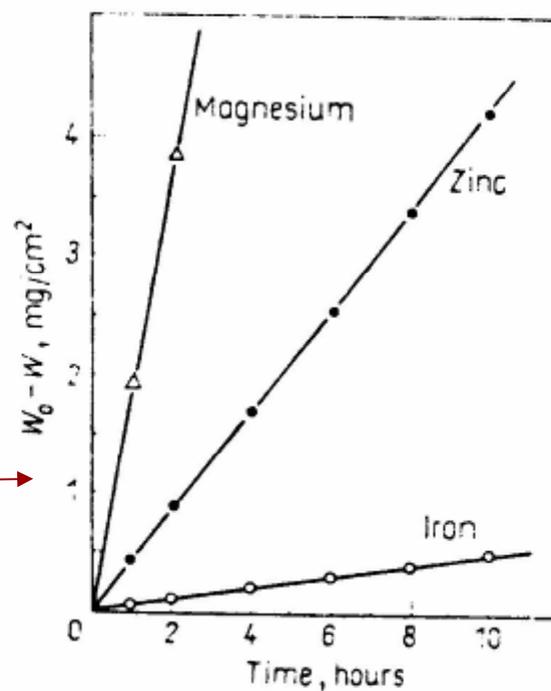


Fig. 7-10. Dissolution of a metallic flat surface in 0.1 N H_2SO_4 [Smrcek *et al.* (1959)].

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = k_0 t$$

$$k_n = k / (\gamma R_0)$$

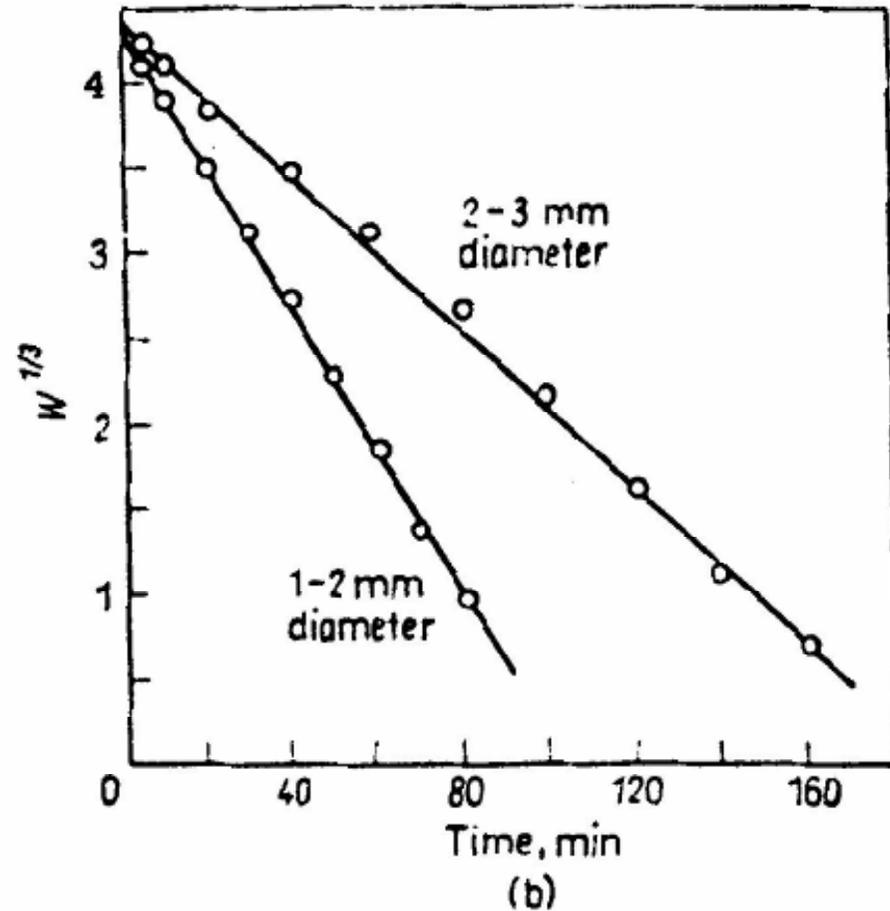
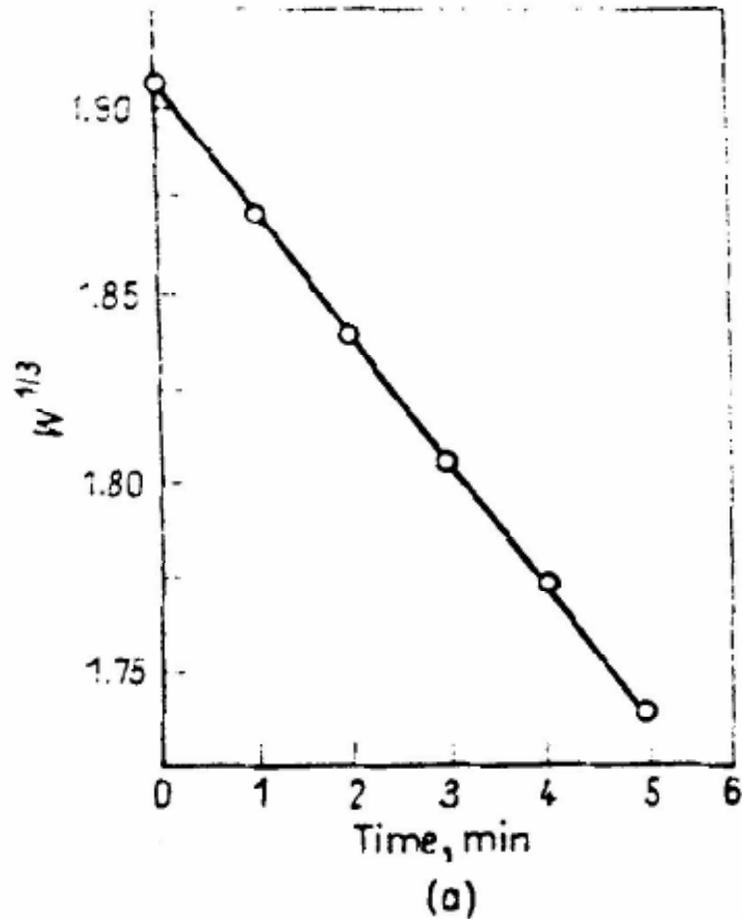
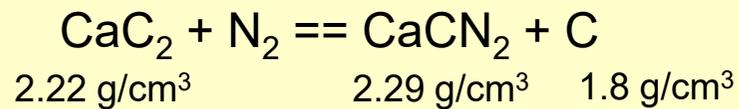
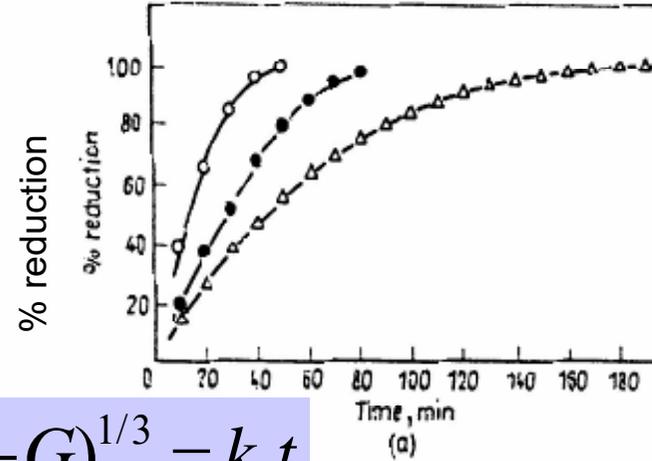
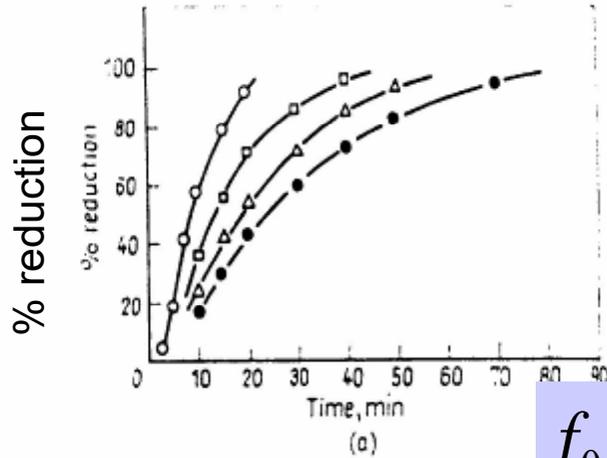


Fig. 7-11. Effect of the geometry of the interface. (a) Dissolution of $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ granules in water [Hixon and Crowell (1931)]; (b) Reaction of nitrogen with calcium carbide [Aono (1932)].

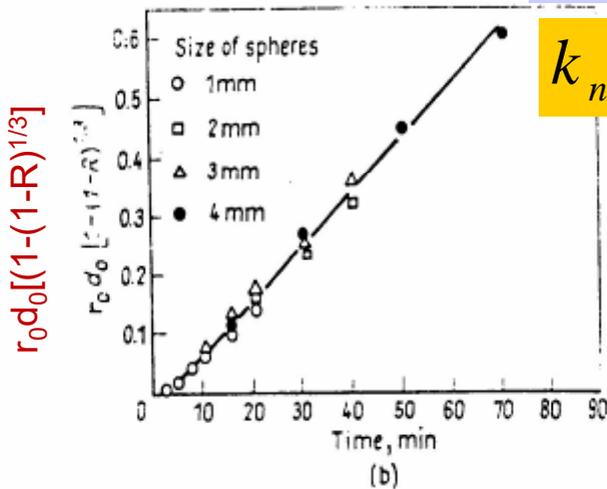


Fe₃O₄ (sphere) + CO at 950°C

Fe₂O₃ (cubes) + H₂ at 800°C



$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = k_0 t$$



$$k_n = k / (\gamma R_0)$$

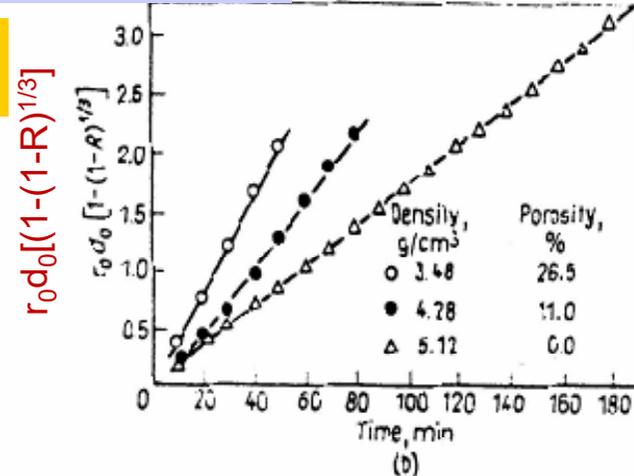


Fig. 7-13. Reduction of magnetite spheres (various sizes) by CO at 950°C. (a) Percent reduction versus time; (b) same data replotted to take into consideration the changing surface area of the spheres. [Data by Stålhane and Malmberg (1930); plots by McKewan (1958-60)].

Fig. 7-14. Reduction of hematite cubes 9/16 in. size (various porosities and densities) by hydrogen at 800°C. (a) Percent reduction versus time; (b) same data replotted to take into consideration the changing surface area of the cubes. [Data by Joseph (1936); plots by McKewan (1958-60)].

【例题】：在温度为740°C，有NaCl存在的条件下，
Na₂CO₃和SiO₂的反应为化学反应控制：



为一级反应。满足关系式：

$$(1-G)^{-2/3} - 1 = kFCt = Qt$$

实验测定 $r_0 = 0.036 \text{ mm}$ ，摩尔比 $n(\text{Na}_2\text{CO}_3):n(\text{SiO}_2)$
 $= 1:1$ 的数据符合上式。