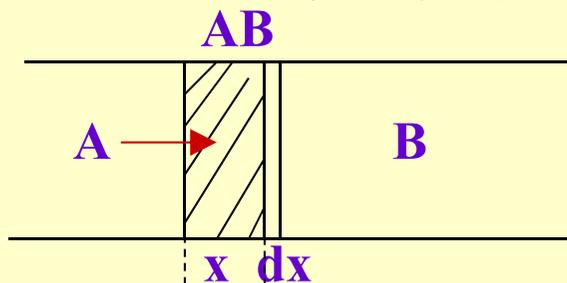


7.6.3 扩散动力学范围

特点: $V_R \gg V_D$

7.6.3.1 扩散控制的平板模式接触反应



设经 dt 通过AB层单位截面的A摩尔数为 dm

由Fick第一定律得 $\frac{dm}{dt} = D \cdot \left(\frac{dC}{dx}\right) \Big|_{\delta=x}$

设反应产物AB密度为 ρ , 分子量为 $M \Rightarrow dm = \frac{\rho dx}{M}$

再假设A在产物层中浓度呈线性分布: $\left(\frac{dC}{dx}\right) \Big|_{\delta=x} = \frac{C_0}{x}$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{DC_0 M}{\rho x}$$

$$\Rightarrow x^2 = \frac{2DC_0 M}{\rho} t = Kt$$

抛物线方程

$$K = \frac{2DC_0 M}{\rho}$$

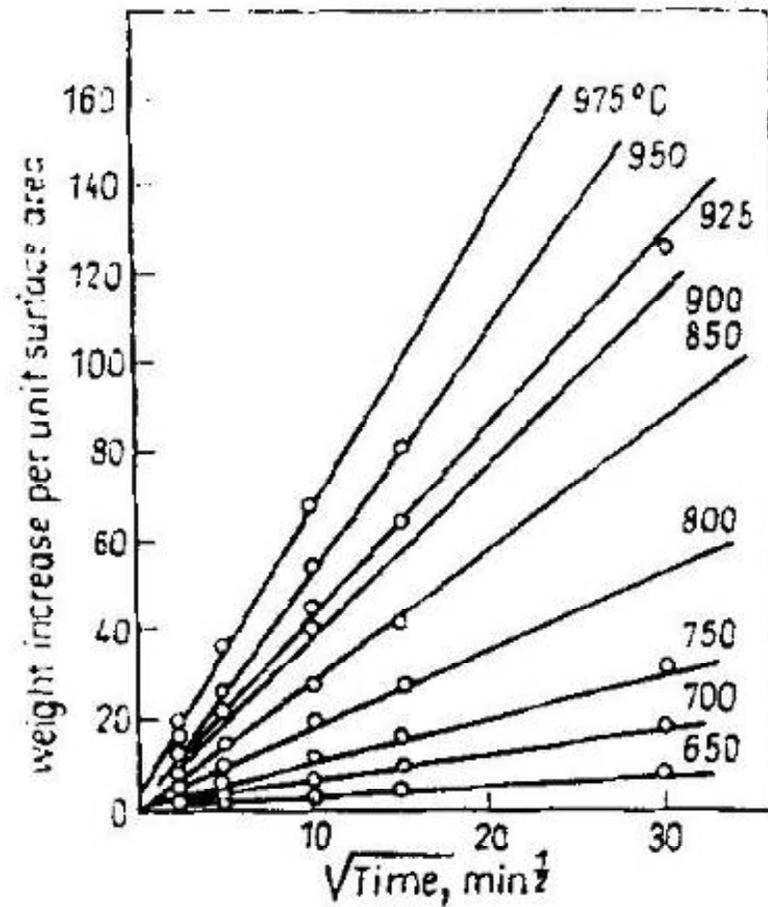
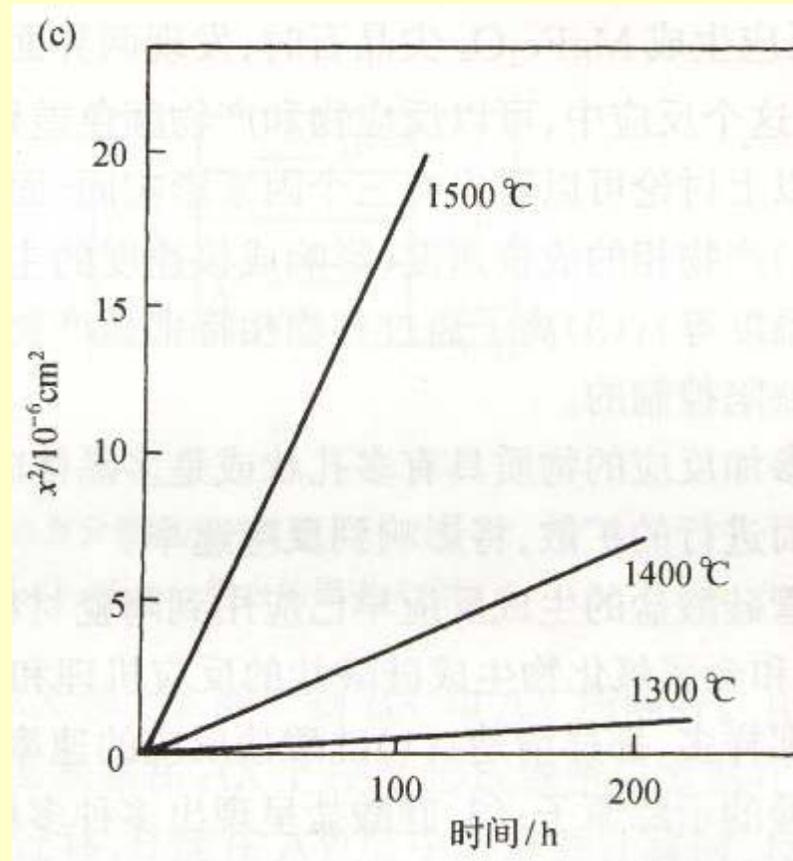
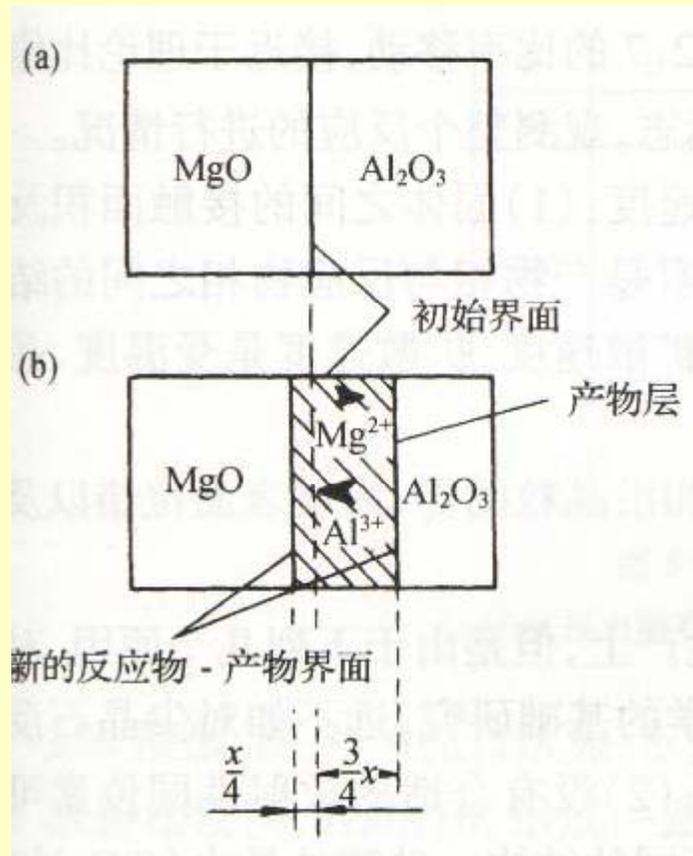
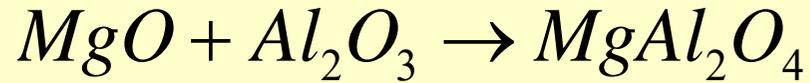


Fig. 7-29. Oxidation of iron—the parabolic law [Davies *et al.* (1951)].

straight line (Fig. 7-29). This equation was first deduced by Tammann, and was found to apply for the oxidation kinetics of a number of metals, e.g., iron in air.

尖晶石生成反应实例：

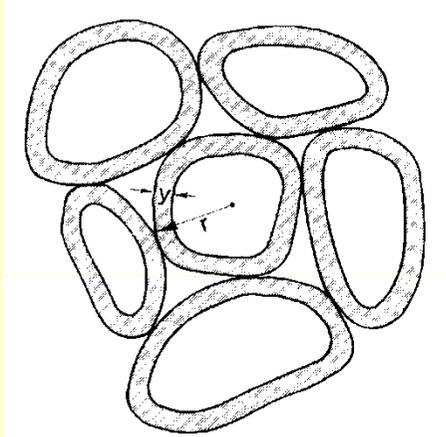
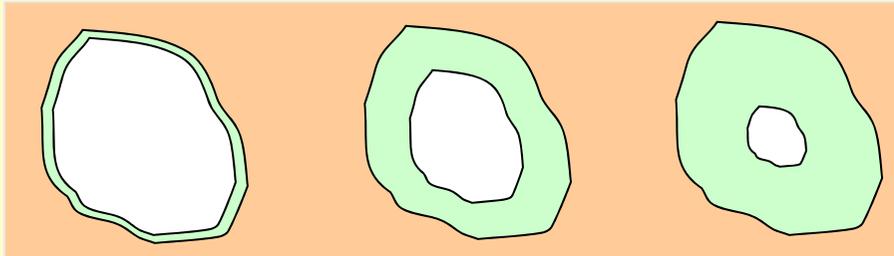


$$D = x_A D_B^* + x_B D_A^*$$

7.6.3.2 粉末反应

扩散动力学范围 特点 $V_R \gg V_D$

单晶固-固反应只是用于理论研究，便于初始和边界条件的简化和确定，易于了解反应的基本机理和反应影响因素（结构和取向），而实际中的样品都是固体粉末。假设A颗粒于B基体中。



粉末反应的前期，符合（平板模型）的抛物线增长定律，但反应的中、后期，与抛物线增长定律有较大的偏差，且偏差随反应生成物层厚度的增加而增大。

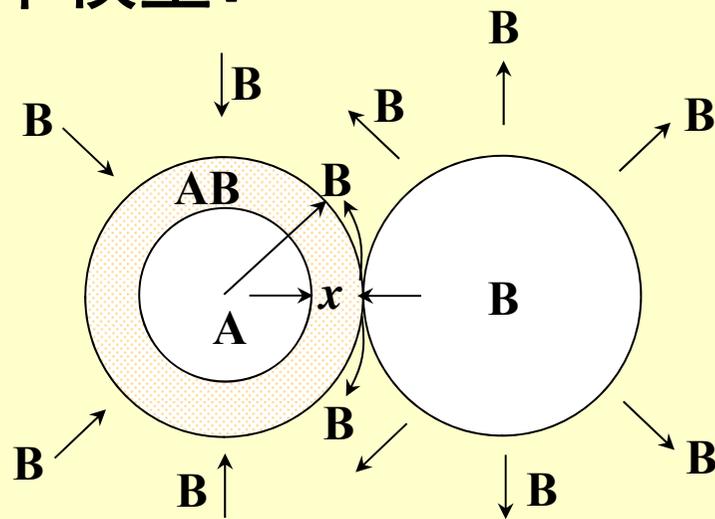
粉末反应

扩散动力学范围

特点 $V_R \gg V_D$

粉末反应的实际动力学过程相当复杂，因为当两个固体接触时，物质传递的机理随着反应条件的不同可能会有很大的差别。

对于固体粉末A和B反应，生成固体产物AB的最简单模型：

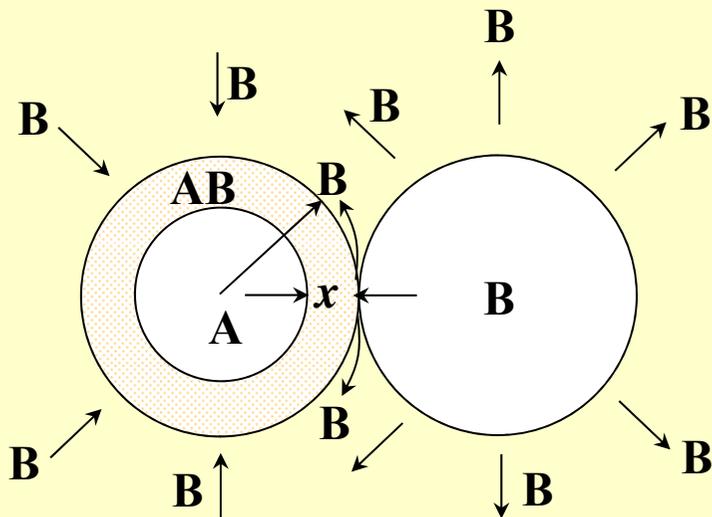


固相粉末反应的简单模型

如果A、B两种反应物的挥发性都很小，在反应温度下，其蒸气压可以忽略的话，那么，物质的传递将沿着接触点进行相互扩散。假设B的扩散速度远远大于A，那么反应首先在A颗粒表面形成产物层，进一步的反应要求B扩散通过AB产物层。因此，物质的迁移包括有三个步骤：

粉末反应

- (1) 物质B通过接触点以表面扩散的途径布满另一反应物A的表面，或者B以蒸发的方式通过气相传递到A的表面进行反应。
- (2) 在A表面形成一层致密的产物层AB，进一步的反应通过B扩散穿过产物层AB发生。
- (3) 在A-AB界面上进行反应。



通常第一步是能够很快完成的，而对于大多数固相反应而言，第二步往往是最慢的。

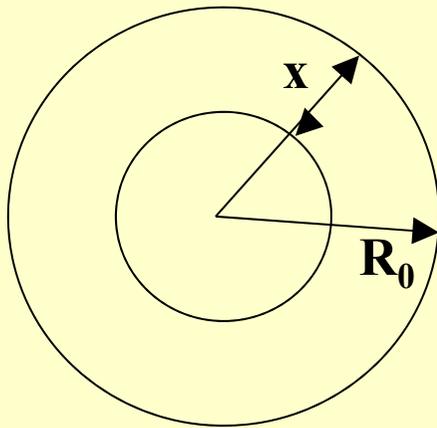
注：如果形成的产物层是疏松的，或者一旦形成就很快地从A表面脱离，那么B可以很快地到达A-AB界面，则在A-AB界面上的化学反应速率将决定整个固相反应的速率。（即前述 $V_R \ll V_D$ 情形）

● 粉末反应是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 R_0 （**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

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

则当前述反应控制时，固相反应动力学一般方程为：

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

F: 反应面积

A) 粉末反应的杨德尔 (Jander) 模型

Jander 模型把粉体颗粒视为规则的球形，设初始半径为 r ， t 时的产物层厚度为 x 。

$$V_0 = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad V' = \frac{4}{3}\pi (r-x)^3$$

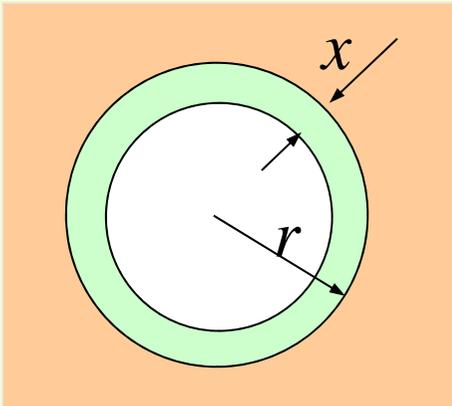
$$V = V_0 - V' = \frac{4}{3}\pi [r^3 - (r-x)^3]$$

令转化率：

$$y = \frac{V}{V_0} = \frac{r^3 - (r-x)^3}{r^3} = 1 - \left(1 - \frac{x}{r}\right)^3$$

$$x = r \left[1 - (1-y)^{1/3} \right]$$

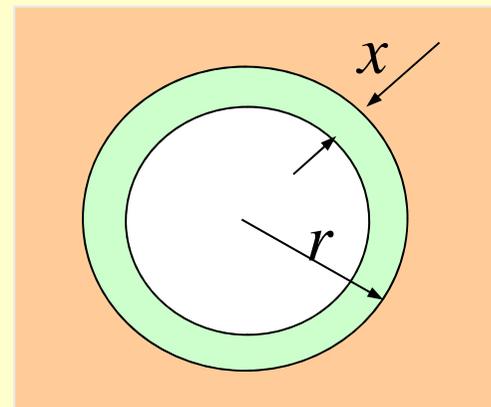
对比： $R_0 - x = R_0(1-G)^{\frac{1}{3}}$



粉末反应的Jander (杨德尔) 模型

由于杨德尔模型的基本思路与平板模型相同（即反应物B在产物层中的浓度呈线性变化），因此，这里的 x 与抛物线增长定律中的 x 相一致。故有

$$x^2 = 2kt \Rightarrow \left(1 - \sqrt[3]{1-y}\right)^2 = 2kt / r^2$$

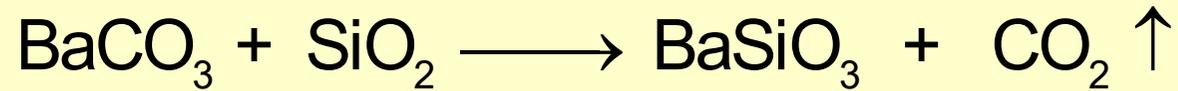


$$x = r \left[1 - (1-y)^{1/3}\right]$$

实验证明，杨德尔模型适用于 BaCO_3 、 CaCO_3 等碳酸盐与 SiO_2 、 TiO_2 、 MoO_3 等氧化物的反应，尤其是反应的初期。

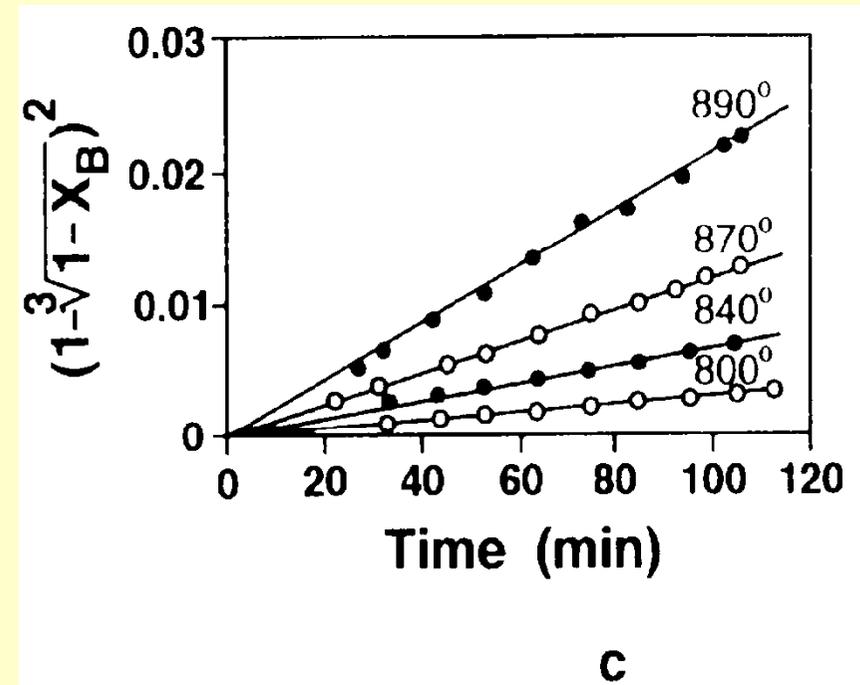
$$k = \frac{2DC_0M}{\rho}$$

Jander equation



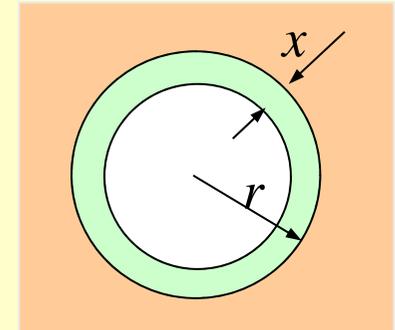
Linear relationship is visible

$$r^2 [1 - (1 - X_B)^{1/3}]^2 = 2\tilde{k}t$$



Jander模型的不足

尽管不少实验结果证实了杨德尔模型的正确性，但至少有以下两点考虑得不够全面：



1. 杨德尔模型延用了一维扩散控制反应模型（抛物线增长定律），没有考虑反应过程中扩散截面积的变化；
2. 没有考虑反应前后的体积变化。

Jander模型的不足

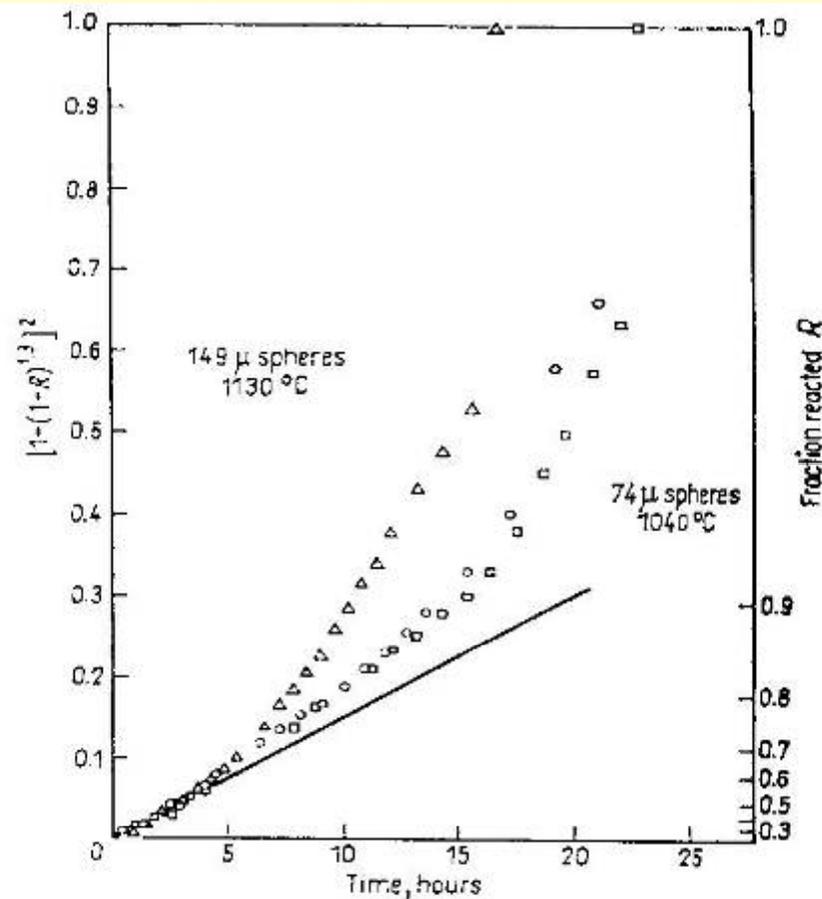


Fig. 7-30. Plotting the kinetics of the reaction $\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NiO}_{(s)}$ according to Jander's equation [Carter (1963)].

$$\left[1 - (1 - y)^{\frac{1}{3}}\right]^2 = \frac{kt}{r^2}$$

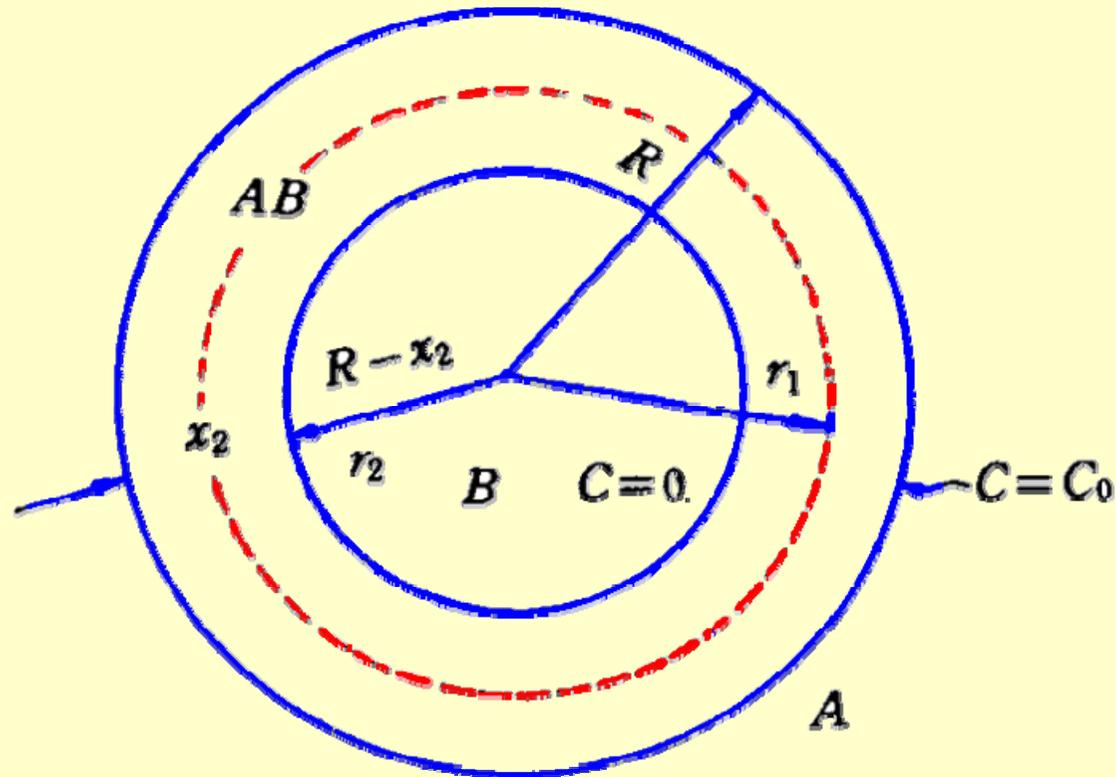
$$k = \frac{2DC_0 M}{\rho}$$

▼ The failure of this equation is due to

i) Equation (1) is for a plane surface. It applies only for a sphere when the radius is very large as compared to the thickness of product layer.

B) 金斯特林格 (Ginstling/Гинстаинг)

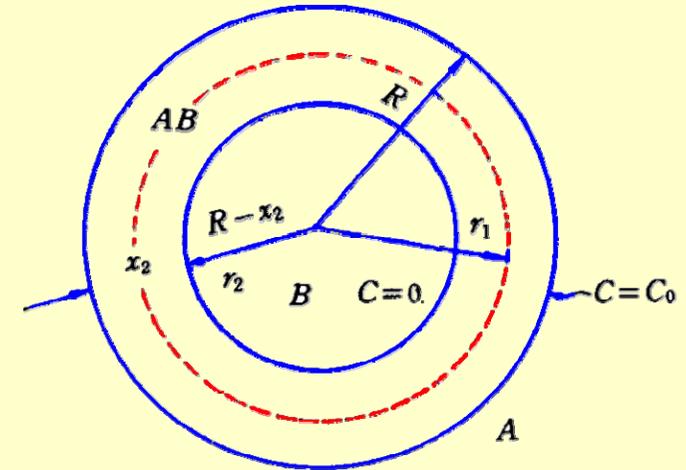
动力学方程——球体模型



金斯特林格球体模型采用了杨德尔的模型，但修正了恒定扩散截面积的假设。

金斯特林格球体模型

金斯特林格球体模型考虑到扩散截面变化，因此扩散体系为非稳态扩散（菲克第二定律），即在沿 r 方向，A 的浓度随 r 和 t 变化。这时，用球坐标表示的菲克第二定律为：



$$\frac{dC}{dt} = D \nabla^2 C$$

$$x = r \sin \theta \cos \varphi$$

$$y = r \sin \theta \sin \varphi$$

$$z = r \cos \theta$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \frac{\partial C}{\partial r} \right)$$

金斯特林格动力学方程

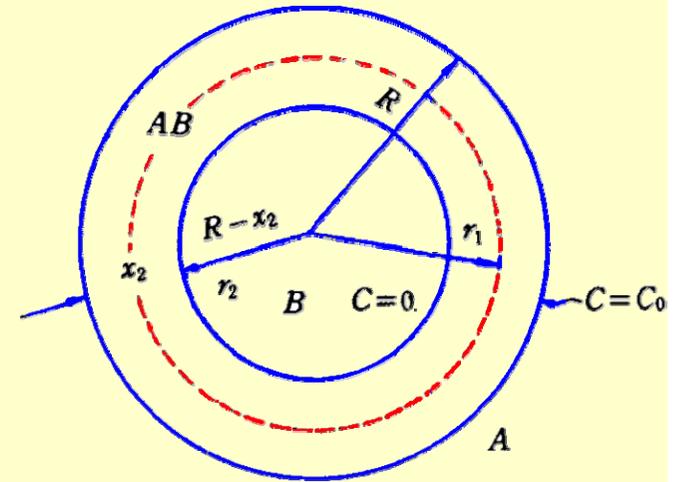
金斯特林格在推导扩散控制的粉末反应的化学动力学方程时，并没有直接解菲克第二定律，而是把系统简化为一个稳定的扩散问题处理，即单位时间内，A通过产物层任意指定 r 球面的扩散量都相等。

系统的初始条件：

$$t = 0 \text{ 时} : x = 0, r = R, C_r = C_0$$

系统的边界条件：

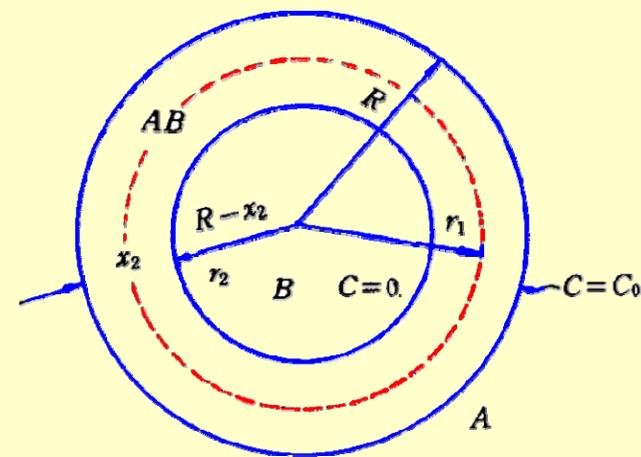
$$t > 0 \text{ 时} : r = R - x, C_r = 0$$



x :产物层厚度

金斯特林格动力学方程

👉 根据单位时间内扩散通过 r 球面的A (dn_A) 等于相同时间内新增加的产物球壳内的A量(dn_A')。



$$dn_A = -D \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_r 4\pi r^2 dt$$

$$dn_A' = 4\pi r^2 dx \cdot \rho_{AB} \cdot \frac{z M_A}{M_{AB}} \div M_A$$

M_A , A的相对摩尔质量

M_{AB} , 产物AB的相对摩尔质量

z , 每生成一个分子AB需A分子数

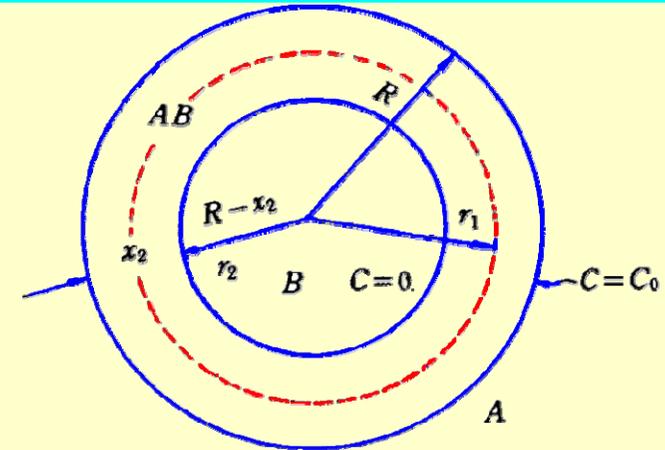
ρ_{AB} , 产物AB的密度。

$$dn_A = dn_A', \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{dC_A}{dr}$$

$$\left(\varepsilon = \frac{z \rho_{AB}}{M_{AB}} \right)$$

金斯特林格动力学方程

根据单位时间内，A通过产物层任意指定 r 球面的扩散量都相等。即：



$$D \frac{dC_A}{dr} \cdot 4\pi r^2 = M(r) = \text{const.}$$

$$\Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = \frac{M(r)}{4\pi r^2 D} \quad \Rightarrow \int_0^{C_0} dC_A = \int_{R-x}^R \frac{M(r)}{4\pi r^2 D} dr$$

$$\Rightarrow C_0 = \frac{M(r)}{4\pi D} \cdot \frac{x}{R(R-x)} \quad \Rightarrow M(r) = \frac{C_0 R(R-x) 4\pi D}{x}$$

$$\Rightarrow \frac{dC_A}{dr} = \frac{C_0 R(R-x)}{xr^2}$$

金斯林格动力学方程

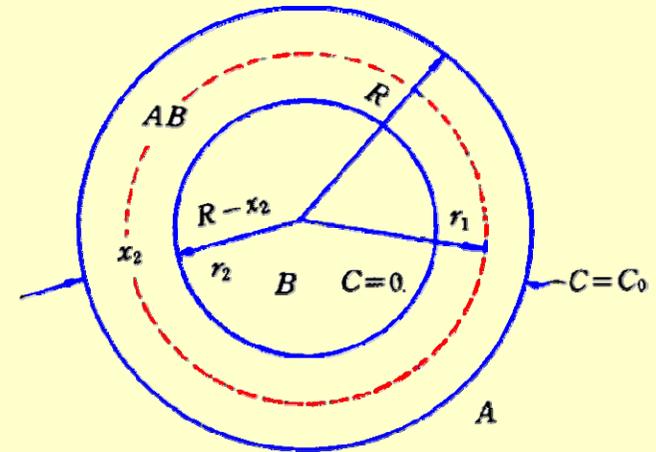
将 $\frac{dC_A}{dr} = \frac{C_0 R(R-x)}{xr^2}$ 代入 $\frac{dx}{dt} = \frac{D}{\varepsilon} \frac{dC_A}{dr}$

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DC_0}{\varepsilon} \cdot \frac{R}{x(R-x)}$$

积分, $\int_0^x \frac{x(R-x)}{R} dx = \int_0^t \frac{DC_0}{\varepsilon} dt$

$$\Rightarrow x^2 \left(1 - \frac{2x}{3R} \right) = \frac{2DC_0}{\varepsilon} t$$

上式当x很小时简化为: $x^2 = \frac{2DC_0}{\varepsilon} t$ (抛物线方程)



金斯特林格动力学方程

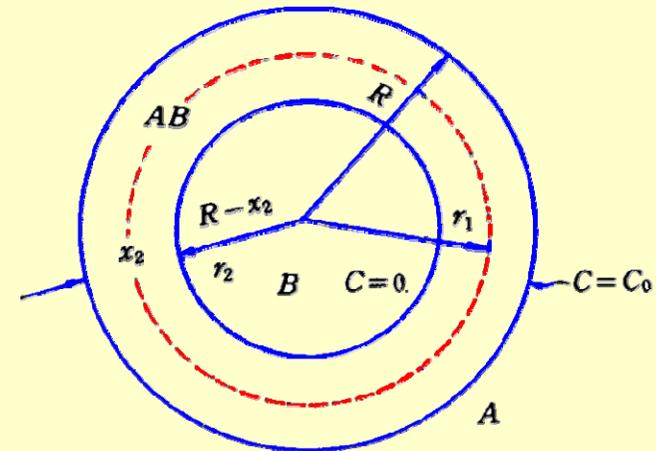
将 $x = R(1 - \sqrt[3]{1-y})$ (杨德尔方程)

代入: $x^2 \left(1 - \frac{2x}{3R}\right) = \frac{2DC_0}{\varepsilon} t$ 得

$$1 - \frac{2}{3}y - (1-y)^{2/3} = \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2} t = f_K(y)$$

$$\frac{dy}{dt} = K'_K \frac{(1-y)^{1/3}}{1-(1-y)^{2/3}} \quad (\text{微分形式})$$

该金斯特林格动力学方程被前苏联学者托罗波夫在研究硅酸二钙 (1623K) 生成动力学时证实, 且在产物层较厚时仍保持直线。



金斯特林格动力学方程

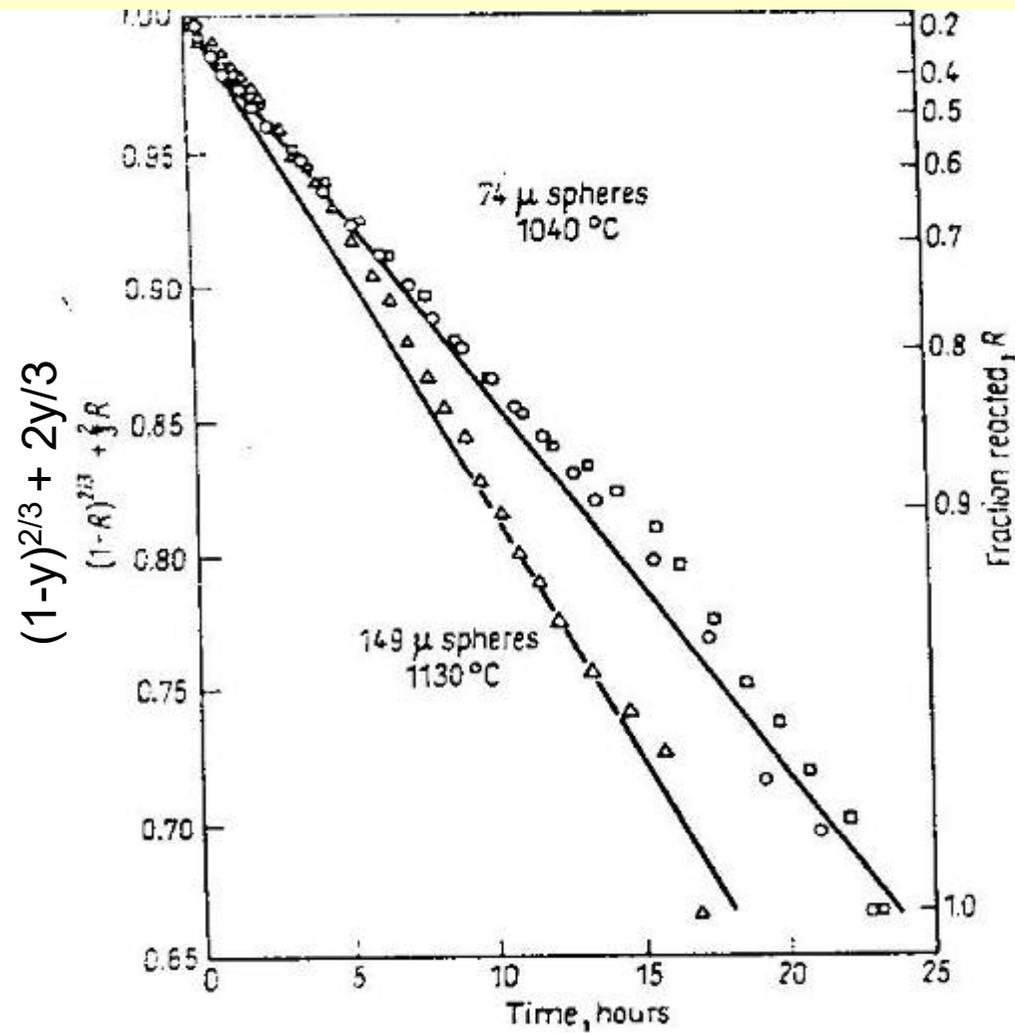


Fig. 7-32. Plotting the kinetics of the reaction $\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NiO}_{(s)}$ according to Crank-Ginstling and Brounshtein [Carter (1963)].

讨论: (1) 适用更大的反应程度;

$$(1+x)^n = 1 + \frac{nx}{1!} + \frac{n(n-1)x^2}{2!} + \dots$$

$$F_K(y) = 1 - 2y/3 - (1-y)^{2/3} \quad F_J(y) = [1 - (1-y)^{1/3}]^2$$

由金斯特林格方程拟合实验结果, y 由0.246→0.616,

$F_K(y) \sim t$, 有很好的线性关系, $K_K=1.83$;

由杨德尔方程知 $F_J(G) \sim t$ 线性关系很差, K_J 由1.81增加到2.25

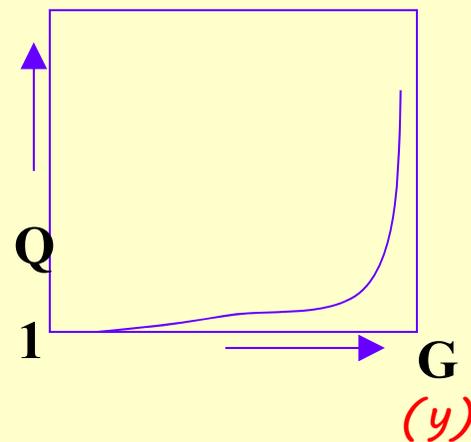
(2) 从方程本身看: $\frac{dx}{dt} = K_0 \frac{R}{x(R-x)}$ 令 $i = \frac{x}{R} \Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{K'_0}{i(1-i)}$

当 i 很小, $dx/dt = K/i$, 当 $i \uparrow$, dx/dt 很快下降并经历一最小值($i=0.5$);

当 $i=0$ 或 $i=1 \Rightarrow dx/dt \rightarrow \infty$, 说明进入化学动力学范围。

(3)
$$Q = \frac{(dy/dt)_K}{(dy/dt)_J} = K(1-y)^{-1/3}$$

由
$$K_K = \frac{2DC_0M}{R_0^2 \rho z} \Rightarrow K_K \propto \frac{1}{R_0^2}$$



讨论:

(4) 从方程本身看:

$$1 - \frac{2}{3}y - (1 - y)^{2/3} = \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2}t$$

当A颗粒被完全反应时, $y=1$, 完全反应的时间为:

$$T_f = \frac{\varepsilon R^2}{6DC_0}$$

则Ginstling方程可写为:

$$1 - \frac{2}{3}y - (1 - y)^{2/3} = \frac{t}{3T_f}$$

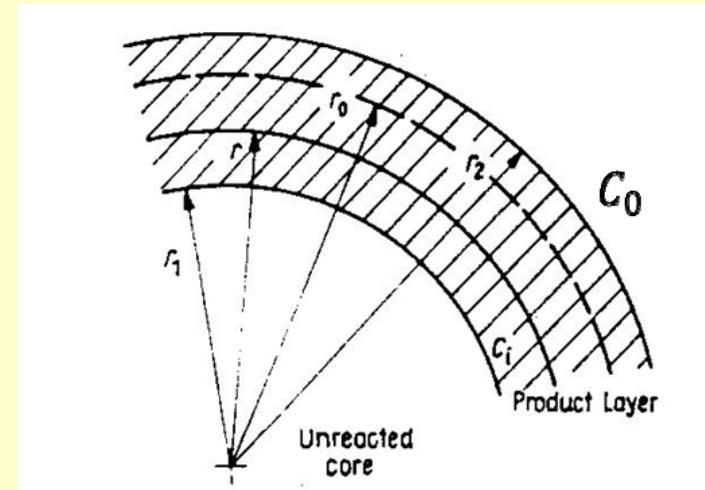
(5) 假如反应物是圆柱状颗粒, 则:

$$y + (1 - y)\ln(1 - y) = \frac{t}{T_f}$$

$$T_f = \frac{\varepsilon R^2}{4DC_0}$$

C) 卡特(Carter)动力学方程(亦称Valensi-Carter方程)

无论是杨德尔方程还是金斯特林格方程，在推导时都没有考虑反应物和生成物之间的摩尔体积差别，但实际上该差别可能存在。卡特对此进行了修正，得到的粉末反应的动力学方程如下：



$$\left[1 + (z^* - 1)y\right]^{2/3} + (z^* - 1)(1 - y)^{2/3} = z^* + (1 - z^*) \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2} t$$

式中 z^* 是单位体积反应物B生成的产物的体积（一般 $z^* > 1$ ）。

必须指出，上述讨论的扩散控制的粉末反应，实质上大多数是气-固或固-液反应体系，否则反应物A（或B）（以及固体产物AB）的表面与反应物B（或A）完全接触是不可能的。

卡特动力学方程推导 (1)

$$J = -4\pi r^2 D \frac{dC}{dr}$$

$$\int_{C_i}^{C_0} dC = -\frac{J}{4\pi D} \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{r^2}$$

$$C_0 - C_i = -\frac{J}{4\pi D} \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2}$$

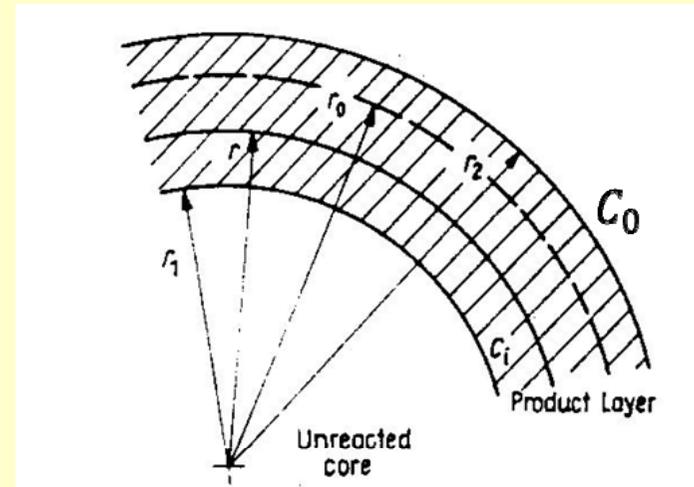
$$J = -4\pi D C_0 \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1}$$

另外,

$$J = \alpha \frac{4\pi r_1^2}{M_R} \frac{\rho dr_1}{dt}$$

所以,

$$-\frac{M_R D C_0}{\alpha \rho} dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{r_2} \right) dr_1$$



又,

$$r_2^3 - r_1^3 = z(r_0^3 - r_1^3)$$

所以,

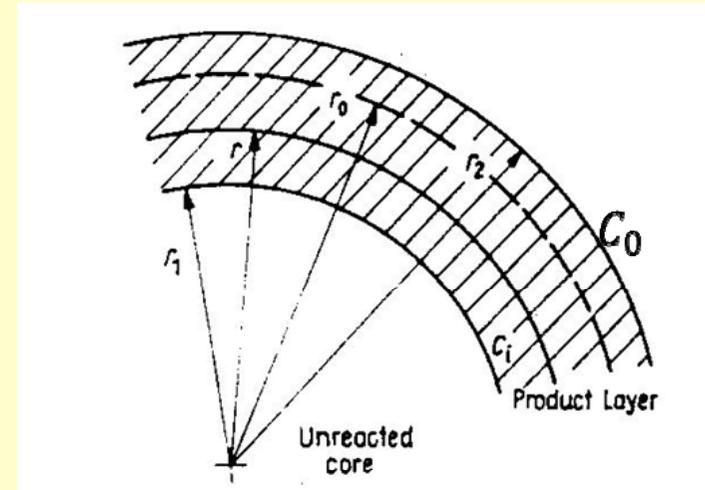
$$r_2 = [z r_0^3 + r_1^3 (1 - z)]^{1/3}$$

$$-\frac{M_R D C_0}{\alpha \rho} dt = \left(r_1 - \frac{r_1^2}{[z r_0^3 + r_1^3 (1 - z)]^{1/3}} \right) dr_1$$

$$-\frac{M_R D C_0}{\alpha \rho} t = \frac{1}{2} r_1^2 + \frac{z r_0^2 - [z r_0^3 + r_1^3 (1 - z)]^{2/3}}{z(1 - z)}$$

卡特动力学方程推导 (2)

又,
$$r_1 = r_0(1 - y)^{1/3}$$



所以,
$$z + 2(1 - z) \frac{M_R D C_0}{\alpha p r_0^2} t = [1 + (z - 1)y]^{2/3} + (z - 1)(1 - y)^{2/3}$$

即,
$$[1 + (z - 1)y]^{2/3} + (z - 1)(1 - y)^{2/3} = z + (1 - z) \frac{2M_R D C_0}{\alpha p r_0^2} t$$

此即: Carter或Valensi方程。