

# 卡特动力学方程的讨论

方程可重写为:

$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho r_0^2} t = \frac{z - [1 + (z - 1)y]^{2/3}}{z - 1} - (1 - y)^{2/3}$$

固体颗粒完全反应时,  $y=1$ , 令所需时间为 $T_f$ , 则:

$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho r_0^2} T_f = \frac{z - z^{2/3}}{z - 1}$$

a) 对平板状颗粒,

$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho L_0^2} t = z[1 - (1 - y)^{1/3}]^2$$

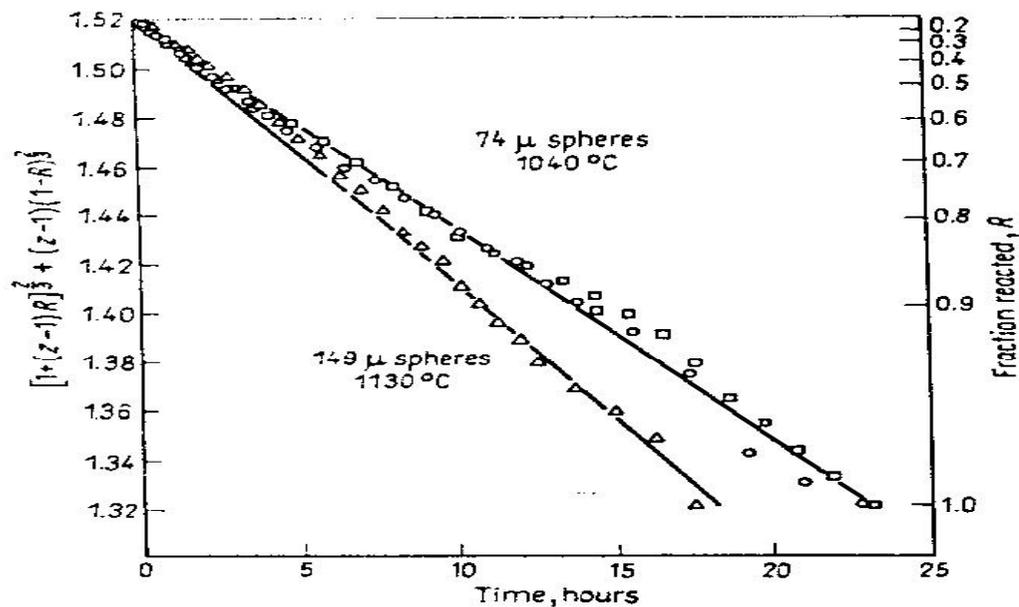
$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho L_0^2} T_f = z$$

b) 对圆柱形颗粒,

$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho r_0^2} t = \frac{z - (1 - z)(1 - y) \ln[z + (1 - z)(1 - y)]}{2(z - 1)}$$

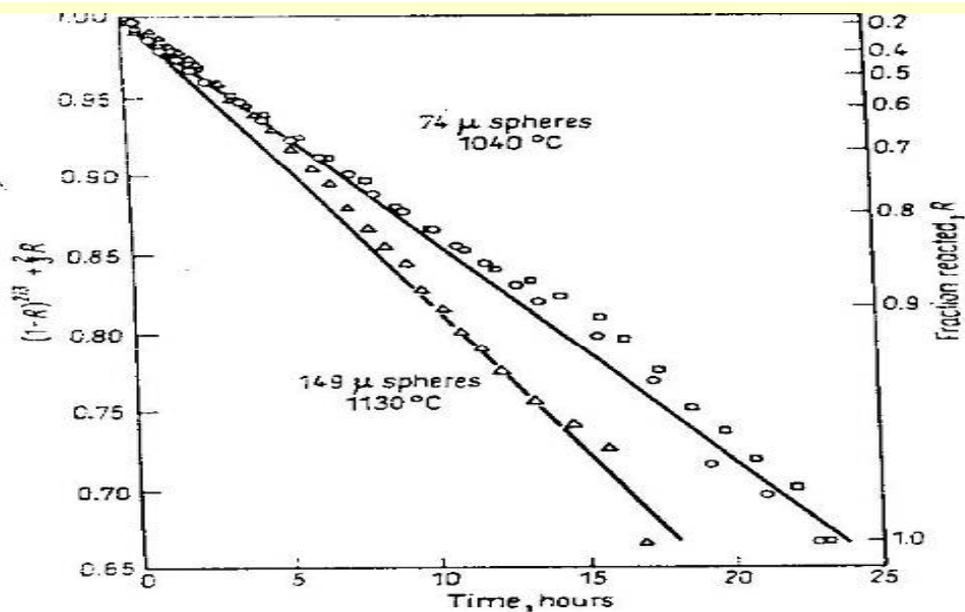
$$\frac{2M_R DC_0}{\alpha \rho r_0^2} T_f = \frac{z \ln(z)}{2(z - 1)}$$

???



Carter

Fig. 7-34. Plotting the kinetics of the reaction  $\text{Ni}_{(s)} + \text{O}_{2(g)} \rightarrow \text{NiO}_{(s)}$  according to Valensi's equation [Carter (1963)].



Ginstling

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)].

**Summary.** A summary of the equations applicable to reactions controlled by diffusion through a nonporous solid product layer is given in Table 7-7. To facilitate evaluation of kinetic data for any value of the fraction reacted,  $R$ , the plots of the functions,

$$y = 1 - (1 - R)^{1/3}$$

$$y' = [1 - (1 - R)^{1/3}]^2$$

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

are given in Fig. 7-35.

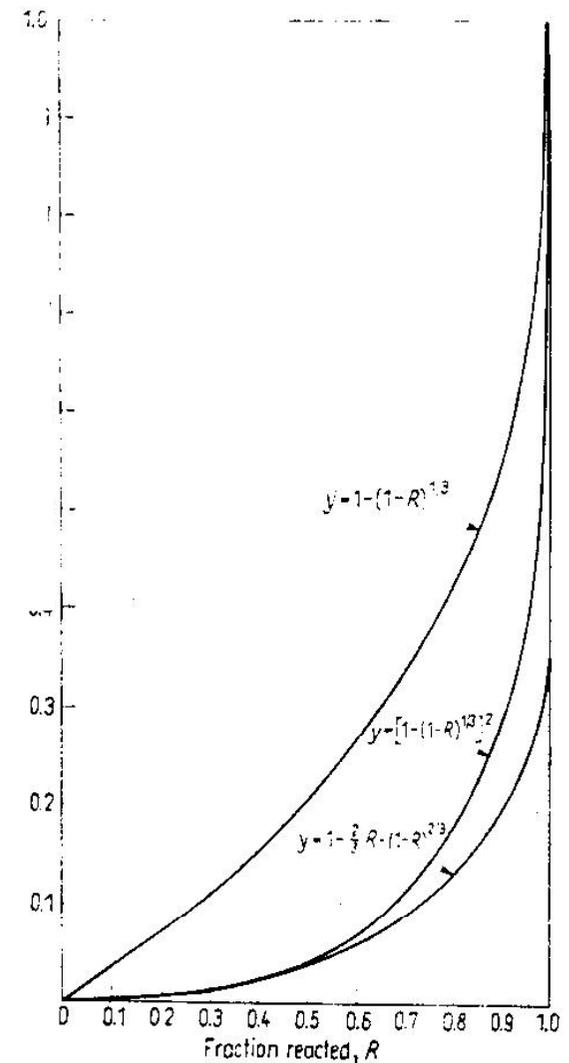


Fig. 7-35. Plots of different kinetics equations.

➔ **Table 7-7. Kinetic equations applicable to reactions controlled by diffusion through non-porous solid product. Reacting solid has the geometry of a sphere.**

1) Jander's equation	$[1 - (1 - R)^{1/3}]^2 = kt$	Approximate
2) Crank-Ginstling and Brounshtein's equation	$1 - \frac{2}{3}R - (1 - R)^{2/3} = kt$	Applicable to most cases although not very exact
3) Valensi's equation	$[1 + (z - 1)R]^{2/3} + (z - 1)(1 - R)^{2/3} = kt$	Exact equation.

## LITERATURE

### Historical

W. J. Mellor, *Chemical Statics and Dynamics*, London, Longmans, 1904.

C. F. Wenzel, *Lehre von Verwandtschaft*, Dresden, 1777. (First studies on rates of chemical reactions; rate of dissolution of metals in acids and the effect of acid concentration.)

### Introduction

S. Glasstone, *Textbook of Physical Chemistry*, Princeton, Van Nostrand, 1946.

S. Glasstone and D. Lewis, *Elements of Physical Chemistry* (2nd ed.), Princeton, Van Nostrand, 1960.

J. C. Jungers, *et al.*, *Cinetique Chimique Appliquée*, Paris, Technip, 1958.

K. J. Laidler, *Chemical Kinetics* (2nd ed.), New York, McGraw-Hill, 1965.

E. A. Moelwyn-Hughes, *The Kinetics of Reactions in Solution*, Oxford, Clarendon, 1947.

G. Pannetier and P. Souchay, *Chemical Kinetics* (trans. from French), New York, Elsevier, 1967.

# Kinetics of solid state reactions

Phenomenological description of growth rate:  $W = kt^n$

$W$	$n$	Rate-determining process
$W = k_1 \cdot t$	1	chemical (interface) reaction
$W = k_2 \cdot t^{1/2}$	1/2	diffusion through relative thin reactant/product layer
$W = k_3 \cdot t^{1/3}$	1/3	nucleation

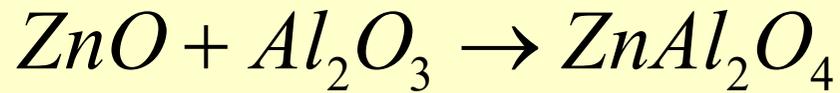
**$n = 1$ : A porous or non-closed product layer is formed when e.g.:**

- Gases are evolved during the reaction
- Volume differences exist between reactants and products

**$n = 1/2$ : Dense, closed layer is formed: diffusion is rate limiting step**

- Parabolic rate law

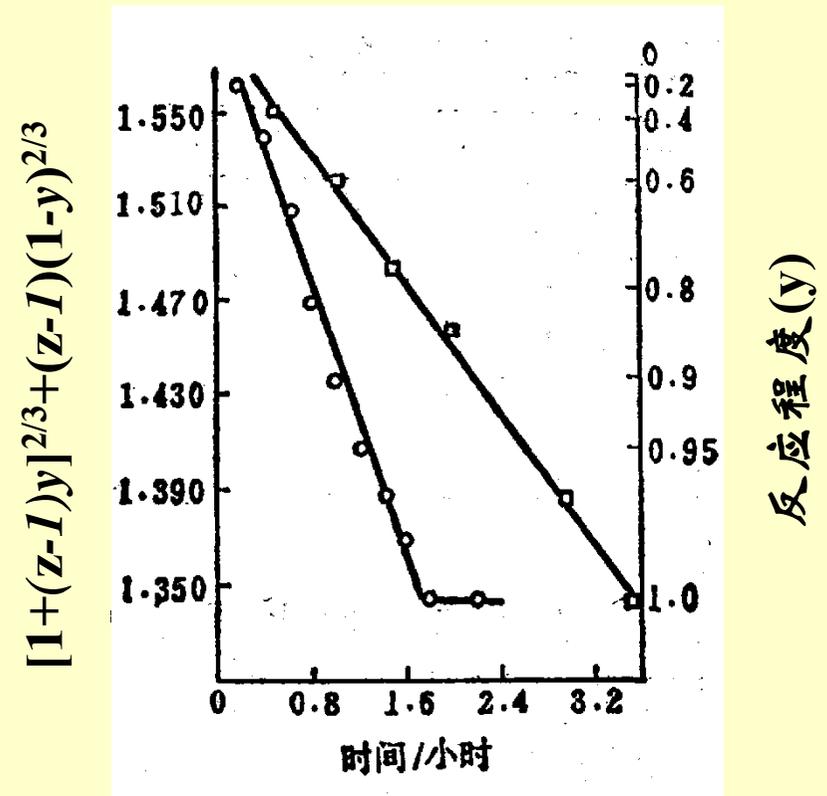
# 卡特动力学方程的应用-1: $ZnAl_2O_4$



实验结果，与卡特方程非常符合，甚至当反应进行到完全时，( $y=100\%$ )。

Carter方程证明，在 $1400^\circ\text{C}$ 和空气气氛下 $Al_2O_3$ 球形微粒与 $ZnO$ 的反应。

- $r_A = 19\mu\text{m}$
- $r_A = 25\mu\text{m}$



# 卡特动力学方程的应用-1: $\text{ZnAl}_2\text{O}_4$

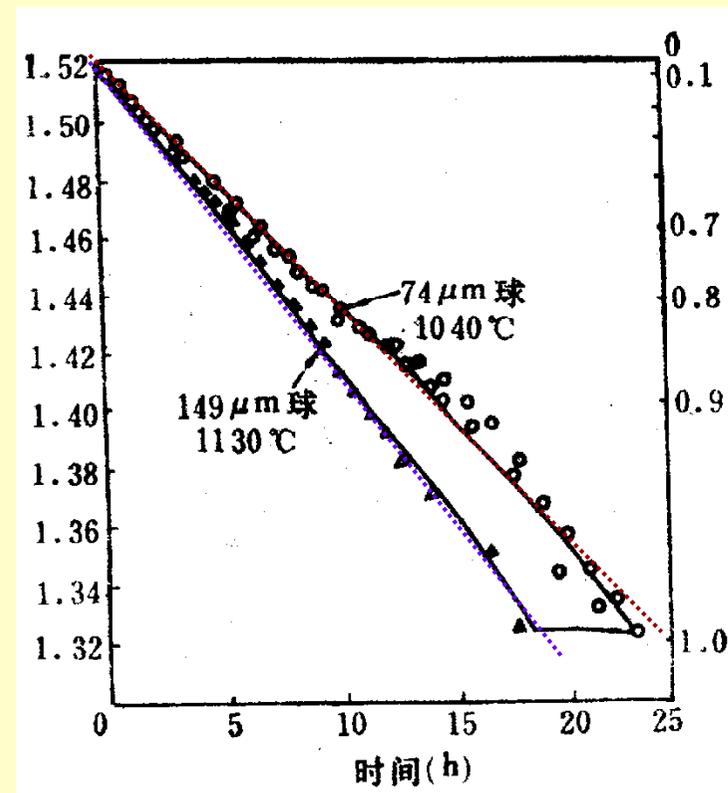
必须指出，该反应是在 $1400^\circ\text{C}$ 下，充满 $\text{ZnO}$ 的坩埚中悬浮一些大小相同的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 微粒进行的，实际上 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 微粒被活度为1的 $\text{ZnO}$ 蒸气包围着，反应实际上是一个气-固相反应。

下面实验可以证实该假设：将 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 单晶悬浮在由 $\text{ZnO}$ 制成的坩埚中，使得反应仅仅是在 $\text{ZnO}$ 的蒸气中进行，结果发现，其反应速率常数与固-固反应的速率常数完全一致。

# 卡特动力学方程的应用-2: NiO

在空气中Ni球氧化过程采用Carter方程, 反应进行到100%时仍能很好地与计算值符合, 如果采用Jander方程,  $y > 0.5$ 就会有较大误差。

$$[1+(z-1)y]^{2/3}+(z-1)(1-y)^{2/3}$$



## 上述动力学方程的应用条件

不论是Jander还Carter方程，均假定在高温下，反应物的颗粒表面上的扩散速度是非常快的，或者反应物之一在反应温度下有足够高的蒸气压，可以快速地通过气相进行运输，使得反应物之一的活度能够保持恒定。如果该条件不能被满足，则反应的动力学不仅要受 $r_A/r_B$ 比值的影响，而且还要受到 $r_A$ 和 $r_B$ 的绝对值的影响。

当 $r_A$ 超过一定值时，A颗粒本身就要相互接触，不再可能被B包围着，反应将不再按照上述动力学方程进行。

在较低的温度下进行粉末反应时，反应物的粒度大小、粒度分布、装紧程度以及接触面积等也将会对反应的动力学过程产生重要影响，在推导动力学方程时必须加以考虑。

# 固相反应动力学方程小结 扩散过程控制

平板、抛物线  
规律:

$$x^2 = \frac{2DC_0M}{\rho}t = kt$$

球形粉末、  
**Jander**方程:

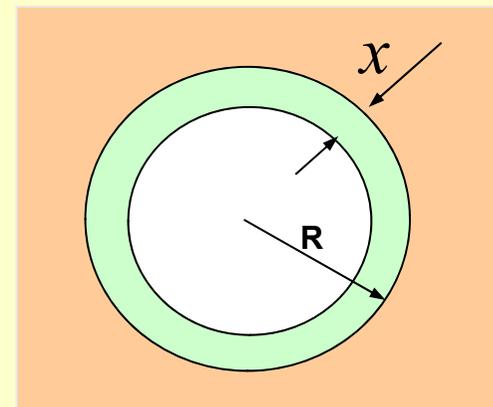
$$(1 - \sqrt[3]{1-y})^2 = 2kt/R^2$$

球形粉末、  
**Ginstling**方程:

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

球形粉末、  
**Valensi or  
Carter**方程:

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



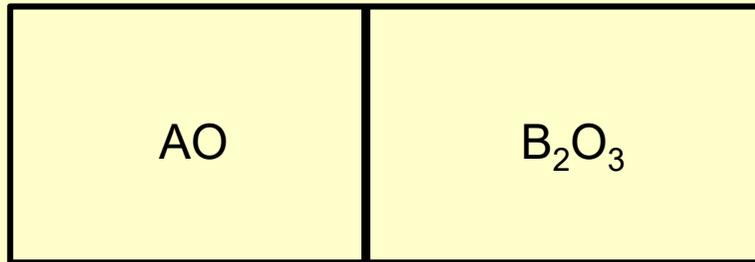
$$x = r \left[ 1 - (1-y)^{1/3} \right]$$

$$\varepsilon = \frac{\alpha \rho_p}{M_p}$$

$$z = \frac{V_p}{\alpha V_R}$$

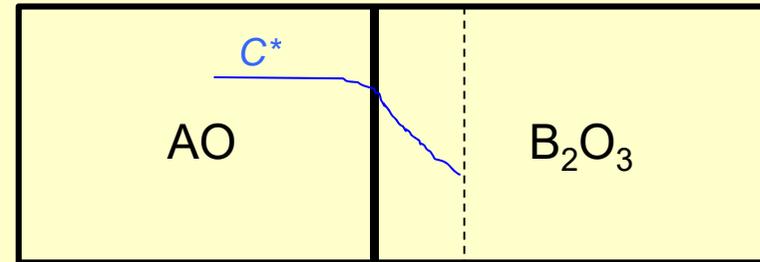
## 7.6.4 化学反应动力学与扩散共同控制范围: $V_R \approx V_D$

### 7.6.4.1 Doraiswamy和Tamhankar对两种固相反应物形成连续固溶体体系的处理



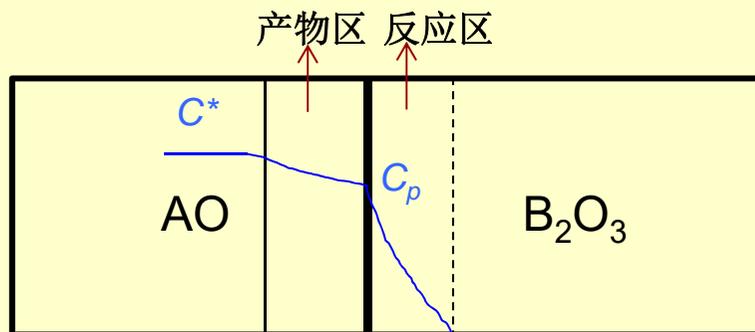
$l=0$   
 $l \rightarrow$   
 $t=0$

(a) 无反应发生



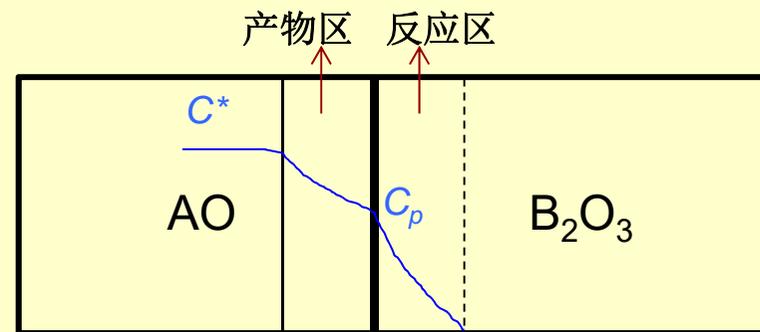
$l=0$   
 $l \rightarrow$   
 $t>0$

(b) 反应区形成, 但无产物层



$l=0$     $l_p$     $l_r$   
 $l \rightarrow$   
 $t>0$

(c) 产物区域、反应区域同时存在,  
产物区没有扩散阻力



$l=0$     $l_p$     $l_r$   
 $l \rightarrow$   
 $t>0$

(d) 产物区域、反应区域同时存在,  
产物区有扩散阻力

## 7.6.4 化学反应动力学与扩散共同控制范围: $V_R \approx V_D$

### A) 产物层

假设扩散系数与组成无关, 则Fick第二定律可写作

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_p \frac{\partial^2 C}{\partial y^2}$$

$D_p$ 为产物层中所讨论组份的扩散系数。

上式的初始条件和边界条件为:

$t=0$ 时, 在 $y<0$ 处 $C=C^0$ , 在 $y>0$ 处 $C=0$ ;  $t>0$ 时, 在 $y<0$ 处 $C=C^*$ , 在 $y=y_0$ 处 $C=C_p$

(其中 $C_p$ 为产物层末端处组份浓度;  $y_0$ 为产物层厚度。)

如果反应物颗粒尺寸比产物层厚度大得多, 则应满足的初始/边界条件为:  $t \geq 0$ 时, 在 $y=\infty$ 处 $C=0$ 。

则方程的解为:

$$C = C^* \operatorname{erfc} \frac{y}{2(D_p t)^{1/2}}$$

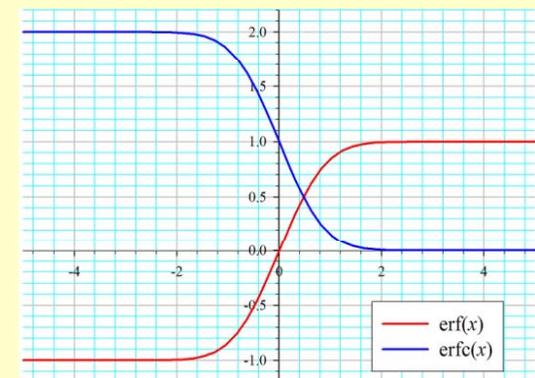
$$\operatorname{erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-\eta^2} d\eta$$

令:  $\omega = \frac{C}{C^*}$ ,  $z = \frac{y}{L}$ ,  $\theta = \frac{D_p t}{L^2}$ ,  $L$ 为反应物颗粒的长度。则:

$$\omega = \operatorname{erfc} \frac{z}{2\theta^{1/2}}$$

上式中的变量均为无量纲变量。产物层末端的无量纲浓度为:

$$\omega = \operatorname{erfc} \frac{z_p}{2\theta^{1/2}} = 1 - \operatorname{erf} \frac{z_p}{2\theta^{1/2}}$$



## 7.6.4 化学反应动力学与扩散共同控制范围: $V_R \approx V_D$

### B) 反应层

假设反应层厚度为一常数, 则反应层的质量平衡方程为:

$$D_r \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} - kC = 0$$

$D_r$ 为反应层中所讨论组份的有效扩散系数。

上式的边界条件为:

$t > 0$ 时, 在 $y=y_0$ 处  $C=C_p$ ;  $t > 0$ 时, 在 $y=y_r$ 处  $C=0$ 。再令:  $\omega = C/C_p$   
将上述质量平衡方程中的变量转变为无量纲量, 并用希尔 (Thiele) 准数:

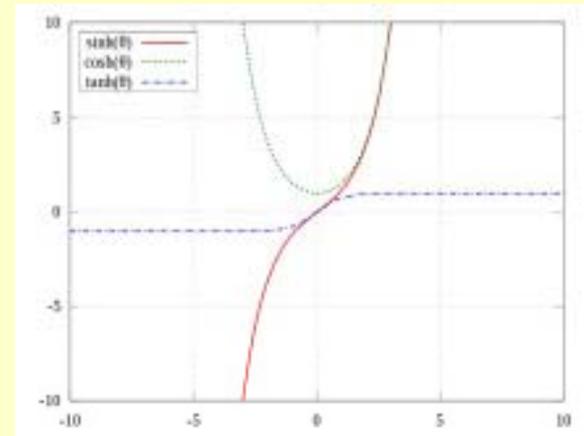
$$\varphi_r = L \left( \frac{k}{D_r} \right)^{\frac{1}{2}}$$

则质量平衡方程变为:  $\frac{d^2 \omega}{dz^2} - \varphi_r^2 \omega = 0$

边界条件为:

$t > 0$ 时, 在 $y=y_0$ 处  $z=z_p$ ;  $t > 0$ 时, 在 $z=z_r$ 处  $\omega=0$

$$\omega = \omega_p \frac{\sinh[\varphi_r(z_r - z)]}{\sinh(\varphi_r \Delta z)}$$



$$\sinh x = \frac{e^x - e^{-x}}{2}$$

式中,  $\Delta z = z_r - z_p$  为反应层的厚度。

## 7.6.4.2 经验公式

有一些经验公式可以处理由化学反应和扩散共同控制的固-固反应。

### A) 塔曼 (Taman) 公式:

$$y = k_r \ln t$$

式中,  $k_r$  为常数, 与温度、扩散系数、反应物颗粒接触状况有关。

### B) 泰普林 (Tapline) 公式:

对于粉料的固-固反应,

$$\frac{dy}{d(t^\alpha)} = k_t(1 - \beta y)^m$$

式中,  $\alpha$  是与过程的控制步骤有关的参数,  $m$  为反应级数,  $\beta$  为常数,  $k_t$  为常数。

## 7.7 影响固相反应的因素

### 一、反应物化学组成与结构的影响

反应物结构状态质点间的化学键性质、各种缺陷的多少都会影响反应速率。

利用多晶转变、热分解、脱水反应等过程引起晶格效应来提高生产效率。

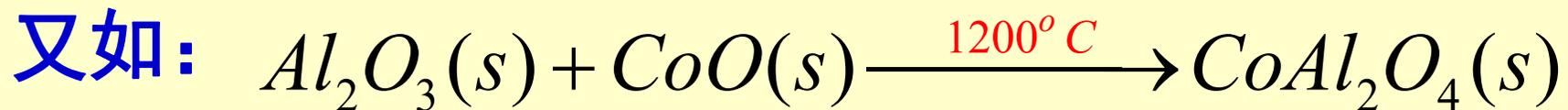


常用轻烧 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 而不用较高温度死烧 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 作原料，原因为轻烧 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 中有 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ （900-1000°C）转变，提高了 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的反应活性。其反应速度相差近十倍，表明轻烧 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 具有高得多的反应活性。这被称为Hedvall（赫特华尔）效应。

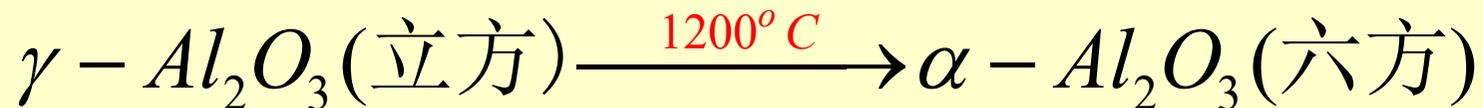
👉 反应物的历史和活性：刚机械粉碎的粉体，分解生成的新鲜固体粉体、或正处于相变温度的固体反应物，反应活性特别高，可以显著降低固-固反应的温度和提高反应速率。



但若以共沉淀的Fe和Ni草酸盐为反应物，即使**300°C**草酸盐分解时，就有**40%**的产物生成。



**1200 °C**，反应进行得特别快，原因是



## 二、反应物颗粒尺寸及分布的影响

1、由 
$$K = \frac{2DC_0M}{R^2\rho\alpha} \Rightarrow K \propto \frac{1}{R^2}$$

说明颗粒愈小，反应愈剧烈

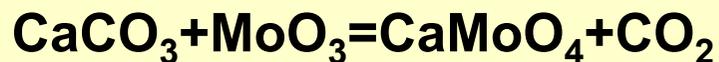
2、颗粒尺寸可改变反应界面、扩散截面以及颗粒表面结构。

**R愈小**，比表面积↑，反应截面↑，键强分布曲率变平，弱键比例↑， $\Rightarrow$ 反应和扩散能力↑

# 反应物颗粒尺寸及分布的影响

**注意：**颗粒尺寸不同反应机理也可能变化。

如CaCO<sub>3</sub>和MoO<sub>3</sub>（**易升华**）的反应：



当在600℃等摩尔反应，

♥ CaCO<sub>3</sub>颗粒尺寸 > MoO<sub>3</sub> 颗粒尺寸 反应由扩散控制；（CaCO<sub>3</sub>的粒径大于0.03mm）

$$I(\alpha) = 1 - 2\alpha/3 - (1-\alpha)^{2/3} = kt/R^2$$

♥♥ 若MoO<sub>3</sub> 颗粒尺寸 > CaCO<sub>3</sub>颗粒尺寸,且CaCO<sub>3</sub>过量, 则反应由MoO<sub>3</sub>的升华控制。（CaCO<sub>3</sub>的粒径小于0.03mm, 且[CaCO<sub>3</sub>]: [MoO<sub>3</sub>]=15）

$$F(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{1/3} = k't/R$$

（形式上与0级反应控制的动力学一致）

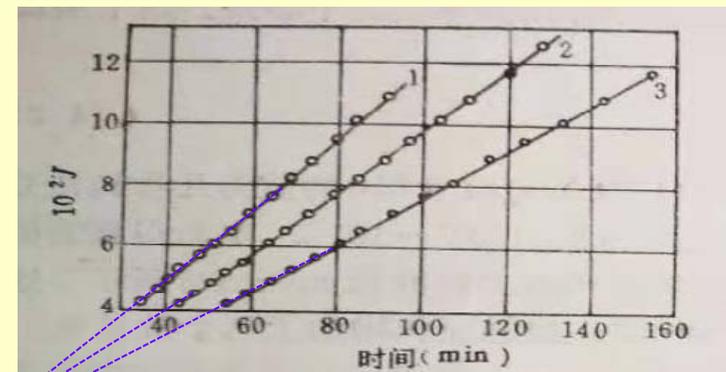


图 14-40 碳酸钙与氧化钼反应的动力学  
 $\text{MoO}_3 : \text{CaCO}_3 = 1:1$ ;  $r_{\text{MoO}_3} = 0.036\text{mm}$ ;  
 1— $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13\text{mm}$ ,  $T = 600^\circ\text{C}$ ;  
 2— $r_{\text{CaCO}_3} = 0.135\text{mm}$ ,  $T = 600^\circ\text{C}$ ;  
 3— $r_{\text{CaCO}_3} = 0.13\text{mm}$ ,  $T = 580^\circ\text{C}$

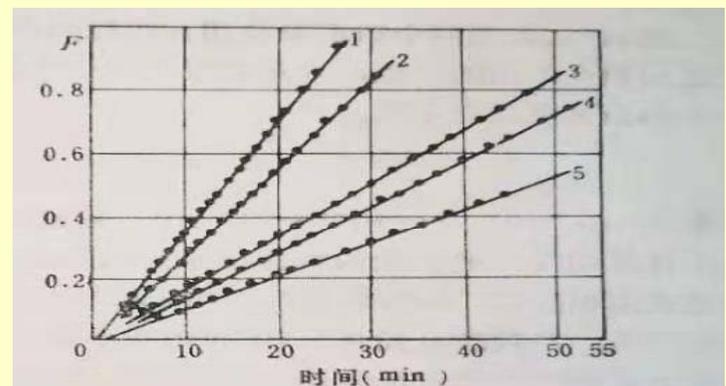


图 14-41 碳酸钙和氧化钼的反应动力学  
 $r_{\text{CaCO}_3} < 0.030\text{mm}$ ,  $[\text{CaCO}_3] : [\text{MoO}_3] = 15$   
 $(T = 620^\circ\text{C})$  MoO<sub>3</sub>颗粒尺寸 (mm):  
 1—0.052; 2—0.064; 3—0.119; 4—0.13;  
 5—0.153

# 反应物颗粒尺寸及分布的影响

无论是对于扩散 ( $\propto 1/R^2$ ) 还是升华 (或界面反应,  $\propto 1/R$ ) 控制, 初始颗粒半径对于反应速率均有较大影响。其原因在于颗粒的大小将直接影响表面积、颗粒间的接触面积以及产物层的厚度。对于相同重量的反应物, 减小颗粒度导致总的表面积增大, 颗粒间接触面积相应增大, 这意味着增加了反应的面积 (粒径减小一个数量级, 相应的颗粒之间的接触面积增加约一个数量级), 同时产物层厚度减小, 反应速率增大。

陶瓷制备过程中通常要将原料粉碎到  $0.5-2\mu\text{m}$  的粒度范围。

# 三、反应温度、压力与气氛的影响

## 1、T 的影响

$$K = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$$
$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \Rightarrow T \uparrow, \text{则 } K \uparrow, D \uparrow$$

但因为通常  $Q < \Delta G_R$ ，则温度变化对**化学反应**影响比对扩散过程的影响更大。

## 2、成型压力P的影响

对**纯固相**：P可显著**改变**粉料颗粒间的**接触状态**，如缩短颗粒间距离，增大接触面积，原则上可以提高固相反应速率；

对**有液、气相参与的固相反应**：反应不是通过固相粒子直接接触进行的，P增大影响不明显，有时相反。

# 反应温度、压力与气氛的影响

固相反应一般都在常压下进行，这里所指压力为成型压力。

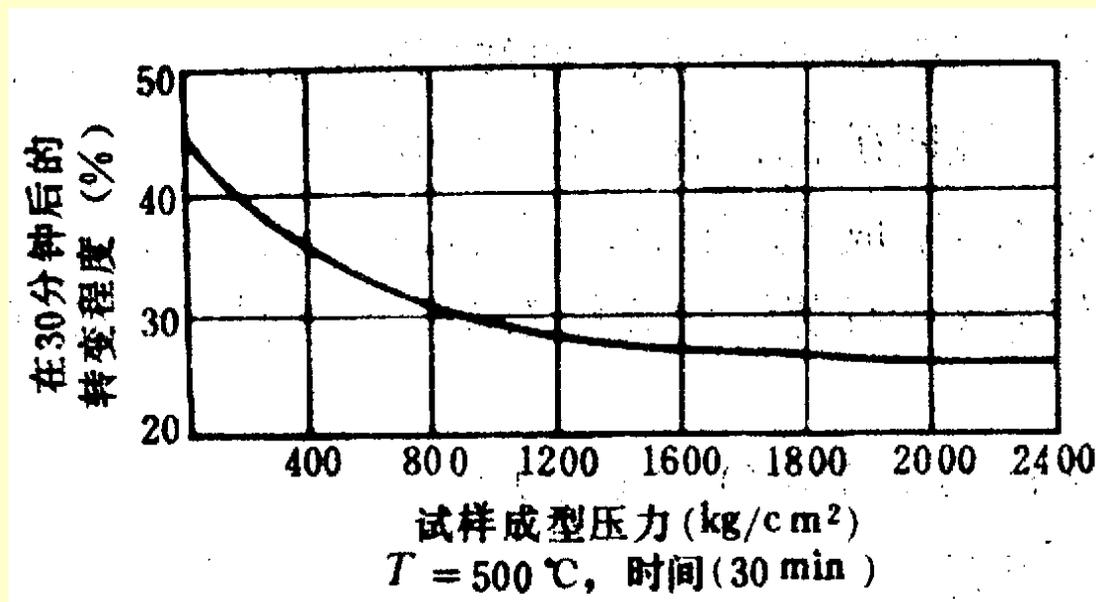
改变成型压力，主要是改变了相邻颗粒之间的平均距离、颗粒的形状以及接触面积。

对于依靠扩散进行的反应，加大成型压力可以使反应速率略有增加，但不是很显著。

**例：**在 $\text{MgO} + \text{Al}_2\text{O}_3 = \text{MgAl}_2\text{O}_4$ 的反应中，将成型压力从 $600\text{kg}/\text{cm}^2$ 提高到 $6000\text{kg}/\text{cm}^2$ ，反应相同的时间后，尖晶石产量提高不到3%。

# 反应温度和压力与气氛的影响

如果反应通过升华或者气相以及液相传递时，增加成型压力反而减慢反应速率。因此在固相反应中，增大成型压力通常意义不大。



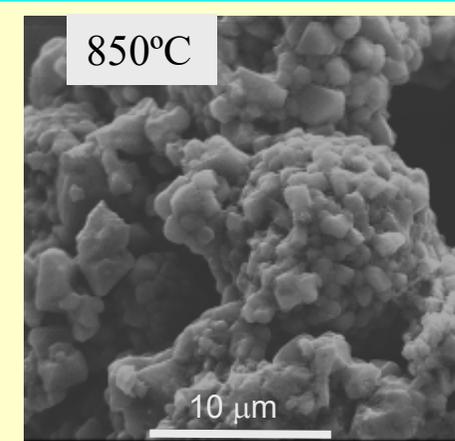
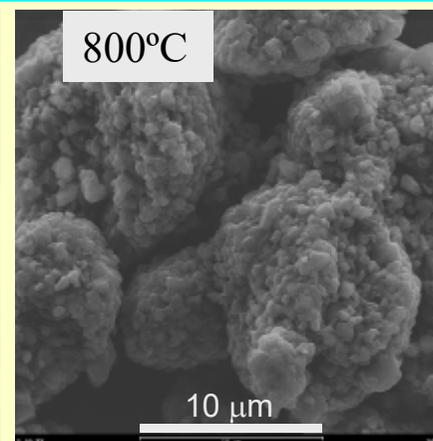
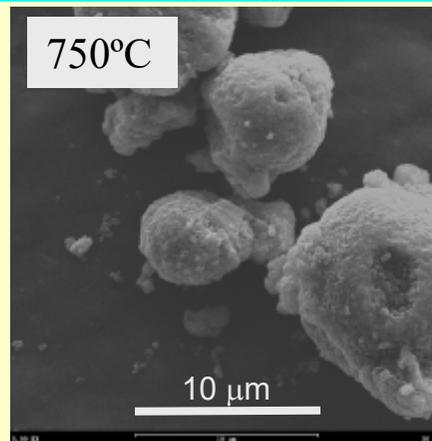
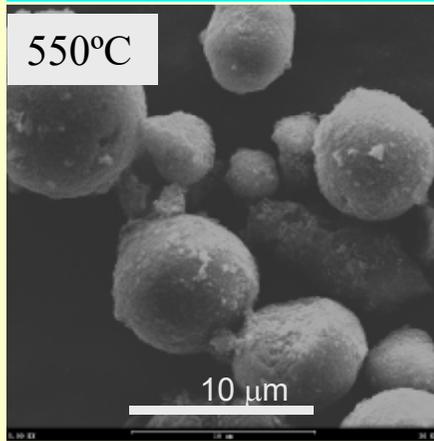
$\text{CuSO}_4$ 与 $\text{PbO}$ 反应中成型压力对反应速率的影响

# 反应温度和压力与气氛的影响

## 3、气氛的影响

对于一系列能形成非化学计量氧化物的物质，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度和扩散机制与速度。比如 $N_2$ 气氛中反应有利于增加氧空位浓度，提高氧离子扩散速度，加速反应。

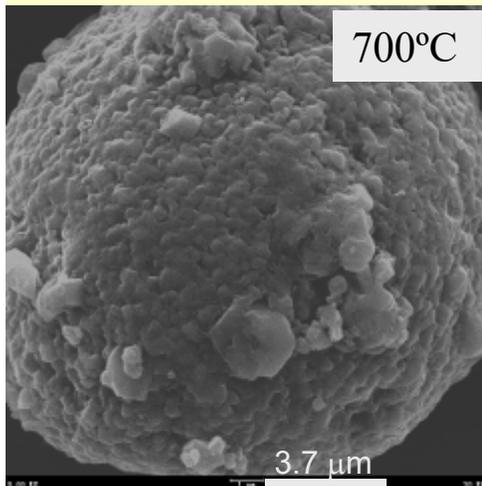
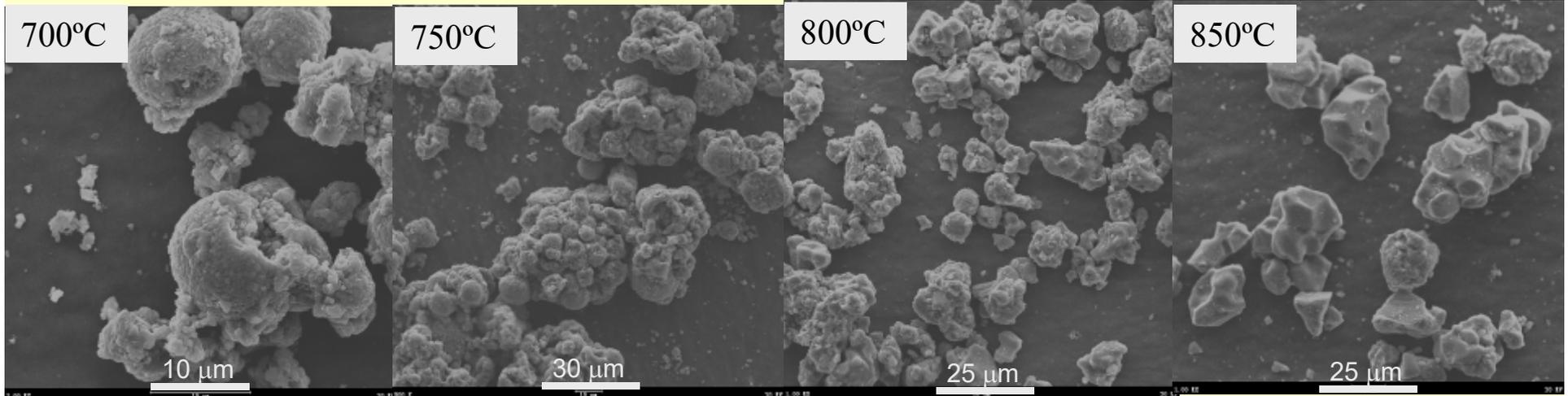
# 反应温度和压力与气氛的影响



In air , 750~850 °C , 20h



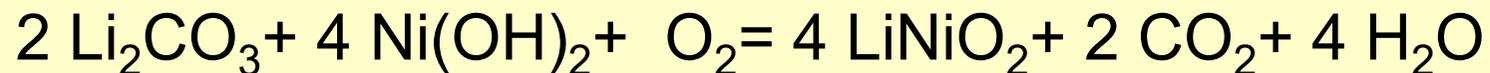
# 反应温度和压力与气氛的影响



In O<sub>2</sub> , 700~850 °C , 20h



✓ 在氧气氛中，粒子生长更加快速。



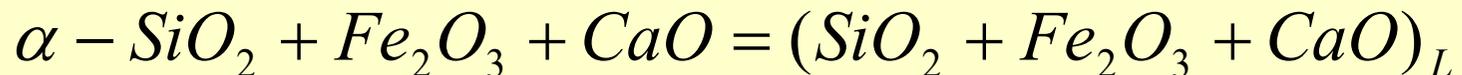
## 四、矿化剂的影响

**矿化剂**：在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应，但可以不同的方式和程度影响反应的某些环节。一般矿化剂的含量在1-3%，而且，通常矿化剂仅仅是在某一个温度范围之内起作用。

- 作用：
- 1、影响晶核的生成速度；
  - 2、影响结晶速度及晶格结构；
  - 3、降低体系共熔点，改善液相性质等。

例：(1)  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$ 中，加入NaCl，反应转化率 $\uparrow$ 约0.5~0.6倍，且颗粒尺寸越大，矿化剂效果越明显；

(2) 硅砖生产中+1~3%的 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和  $\text{Ca(OH)}_2$ ，可得更多 $\alpha$ -鳞石英。



# 矿化剂的影响

硅砖成分：97~98%天然石英，加入1~3%的 $[\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 作为矿化剂。

烧结温度：1273K

使用温度：1143K~1743K

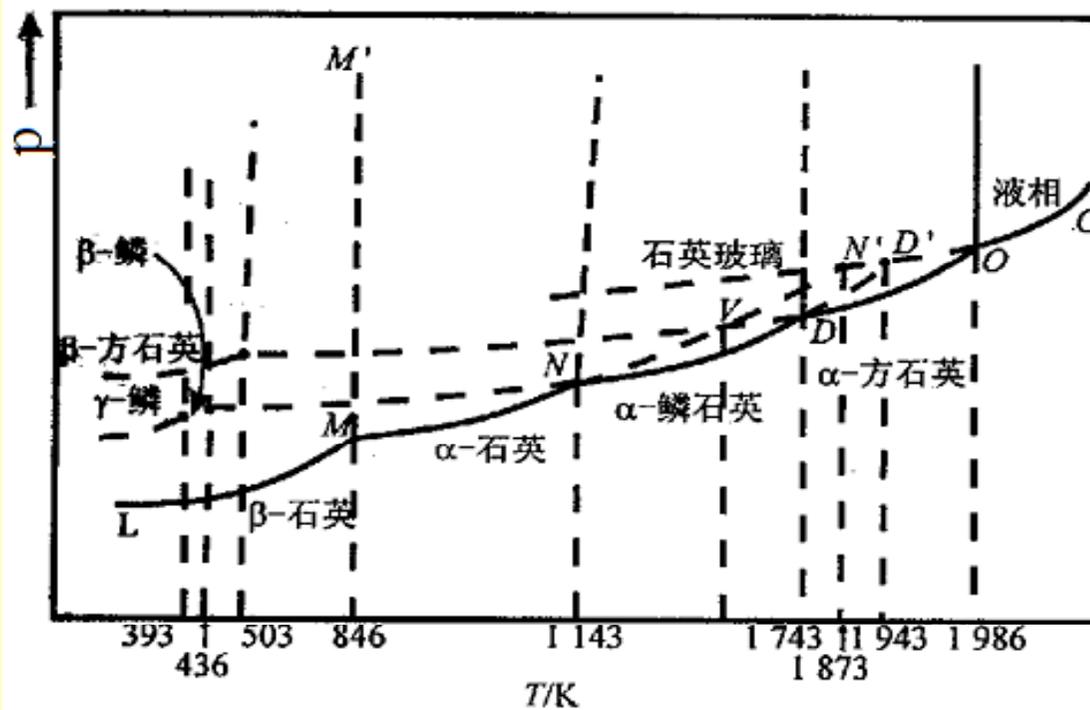


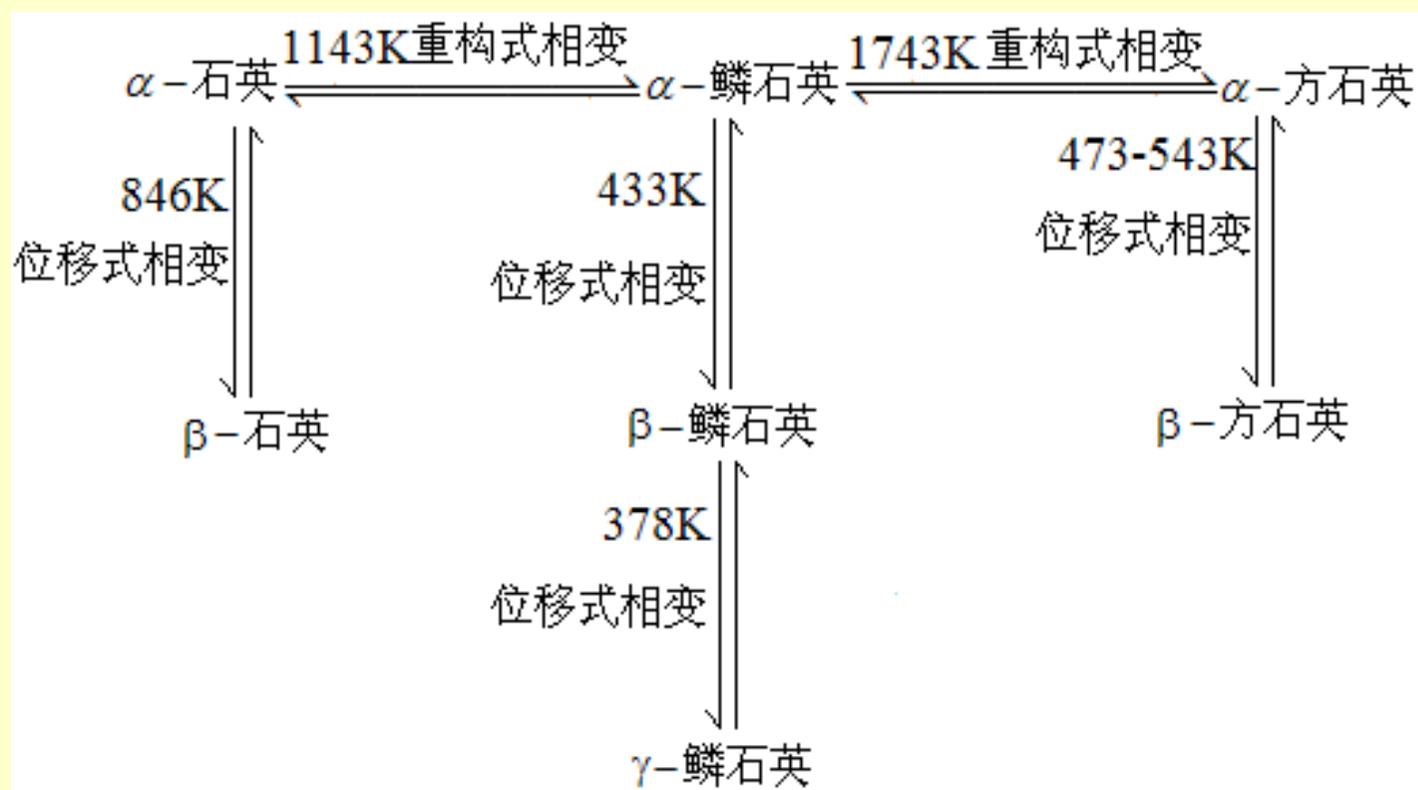
图 2-7 SiO<sub>2</sub> 系统相图

SiO<sub>2</sub> 系统相图

# 矿化剂的影响

## SiO<sub>2</sub>的晶型转变

高温： $\alpha$ 相；低温： $\beta$ 相， $\gamma$ 相

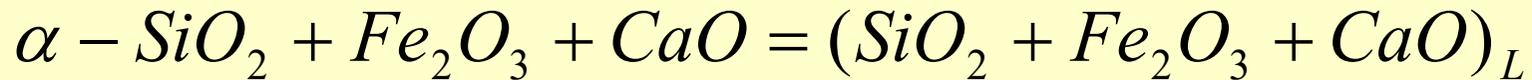


# 矿化剂的影响

其中，磷石英由于在相变过程中的体积效应最小，因此由磷石英所形成的硅砖具有最好的抗热冲击性。理论上虽然 $\alpha$ -石英在1143K左右会发生相变转变为 $\alpha$ -磷石英，但实际上 $\alpha$ -石英很容易过热，直到1873K熔融。如果没有矿化剂存在，即使在870-1470°C长时间保温，由于受动力学因素的限制，很难使 $\alpha$ -石英转变为 $\alpha$ -磷石英，最后形成的硅砖中的主要成分为石英、方石英。

# 矿化剂的影响

加入矿化剂后，发生如下反应：



由于 $\alpha$ -石英在上面的液相中溶解度较大，而 $\alpha$ -鳞石英的溶解度很小，使得 $\alpha$ -石英不断溶解进入液相，同时不断析出 $\alpha$ -鳞石英，大大促进了 $\alpha$ -石英向 $\alpha$ -鳞石英的转化，使得硅砖中主要成分转变为鳞石英，抗热冲击性能大大提高。

## 五、泰曼温度

泰曼在研究固体物质之间的反应和它们的熔点之间的关系时发现，当接近物质的熔点时，反应的速率就会变得明显起来。对于每种物质几乎都有一个近乎一致的**反应**温度。

如果以 $T_M$ 代表物质的熔点，当温度约为 **$0.3 T_M$** 时，表面扩散开始，也就是在表面开始进行反应。在固相烧结中，也就是表面扩散起作用的开始温度。

当温度达到 **$0.5 T_M$** 时，固相反应就能强烈进行，这个温度相当于体扩散开始明显进行的温度，也就是烧结的开始温度，这个温度称为泰曼温度。

泰曼温度：1. 强烈反应温度；2. 烧结开始温度

# 泰曼温度

如果要使固体物质之间发生显著的固相反应，必须要在泰曼温度以上。

同时，泰曼还发现，同种物质参加同一类型的反应，具有相似的起始反应温度，该温度称为特征温度，例如：



$$T_m(\text{CaO}) = 2572^\circ\text{C}$$

## 泰曼总结的固相反应的特点

- (1) 固体间可以直接反应，g或L没有或不起重要作用；
- (2) 固相反应**开始温度**常远低于反应物的熔点或系统低共熔点温度；此温度与反应物内部的质点（原子、离子）开始呈现**明显扩散作用的温度**一致，称为**泰曼温度** 或**烧结开始温度**。

不同物质**泰曼温度**与其**熔点**的关系：

泰曼温度	}	金属	$0.3 \sim 0.4T_m$
		盐类	$0.57T_m$ (氧化物 $2/3T_m$ )
		硅酸盐类	$0.8 \sim 0.9T_m$



固相反应温度：**950°C**

纳米材料的熔点降低，可以导致固相反应温度降低。

## Gibbs-Thomson equation:

$$\Delta T_m(r) = T_{mB} - T_m(r) = T_{mB} \frac{4\gamma_{sl}}{H_f \rho_s r}$$

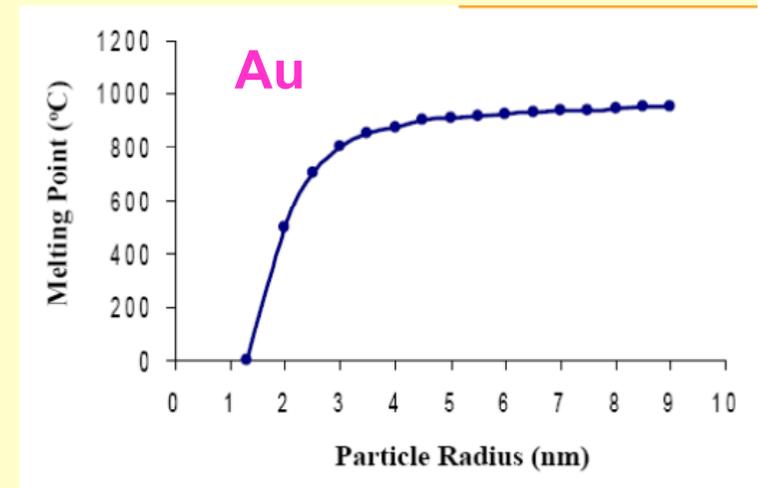
$r$  = particle radius

$T_{mB}$  = Bulk melting temperature

$\gamma_{sl}$  = solid–liquid interface energy (per unit area)

$H_f$  = bulk enthalpy of fusion (per gram of material)

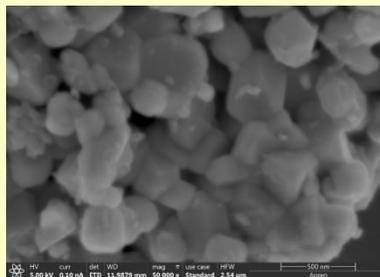
$\rho_s$  = density of solid



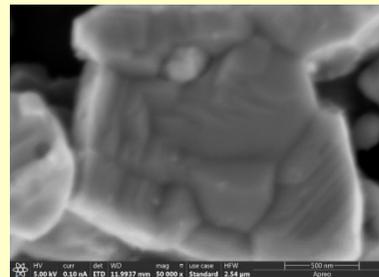
## 六、添加剂的影响

向固体反应物中加入添加剂，会对固-固反应产生影响。可能对反应起催化作用，也可能对反应起阻碍作用。这取决于添加剂是增加还是减少反应物的晶格缺陷（主要是空位）的浓度。例如，ZnO和CuSO<sub>4</sub>的反应，在ZnO中添加Li<sup>+</sup>会加速反应，添加Ga<sup>3+</sup>会减慢反应（**写出缺陷方程**）。

添加剂也可能会促进表面烧结，使迁移过程容易进行而加速反应。

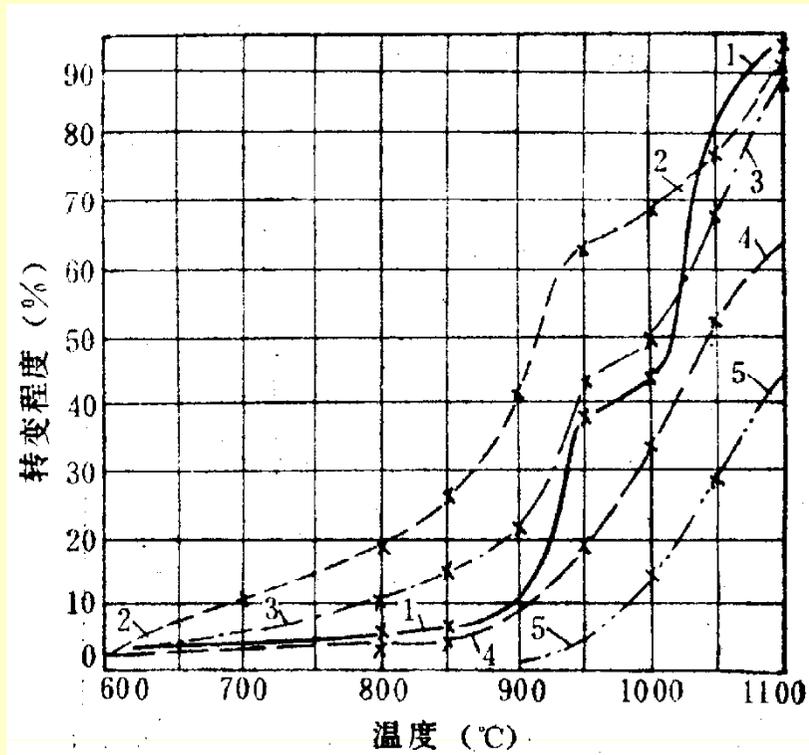


$\text{Na}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{TiO}_3$



$\text{Na}_{0.35}\text{La}_{0.55}\text{Ti}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$

# 例子1：相变、热历史和分解的影响



1  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800°C, 4h),  
 $\text{N}_2$  中反应 15min

2  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800°C,  
4h),  $\text{N}_2$  中反应 15min

3  $\text{Co}_3\text{O}_4 + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800°C,  
4h),  $\text{O}_2$  中反应 15min

4  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (800°C, 4h),  
 $\text{O}_2$  中反应 15min

5  $\text{CoO} + \text{Al}_2\text{O}_3$  (1100°C, 4h),  
 $\text{N}_2$  中反应 15min

相变、热历史和分解对  
 $\text{CoAl}_2\text{O}_4$  生成的影响

## 例子：相变、热历史和分解的影响

如果 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 在 $1100^\circ\text{C}$ 煅烧过，由于已经发生过 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \rightarrow \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的相变，反应活性大大降低。当 $\text{CoO}$ 是由 $\text{Co}_3\text{O}_4$ 分解得到 ( $\text{Co}_3\text{O}_4 = 3\text{CoO} + 1/2\text{O}_2$ ) 时，比直接使用 $\text{CoO}$ 具有更大的活性。在 $\text{N}_2$ 气氛中反应，由于可以增加氧离子空位浓度，导致反应加速进行，说明反应受氧离子扩散控制。

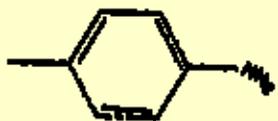
## 例子2: SOFC材料的烧结活性

1.  $\text{BaZrO}_3$ 需要在很高温度（如 $1700^\circ\text{C}$ ）才能烧结致密，但是加入 $\text{ZnO}$ （即掺杂体系 $\text{BaZr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ）在 $1325^\circ\text{C}$ 即可（Tao, Adv. Mater. 18(2006)1581）；掺杂 $\text{In}_2\text{O}_3$ （ $\text{BaZr}_{1-x}\text{In}_x\text{O}_{3-\delta}$ ）在 $1350^\circ\text{C}$ 即可（L. Bi, 2009）。
2.  $\text{LaCrO}_3$ 在超过 $1500^\circ\text{C}$ 仍难烧结致密，高温下有Cr组分挥发。但是，少量Cr缺位（ $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$ ,  $x=0.01-0.09$ ）在 $1200^\circ\text{C}$ 即可烧结致密（Wang, J. Alloy&Compd. 479(2009)764）。
3.  $\text{Y}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{1-x}\text{Zn}_x\text{O}_{3-\delta}$ ，也改善了烧结性能（Wang, J. Power Sources 188(2009)483）。

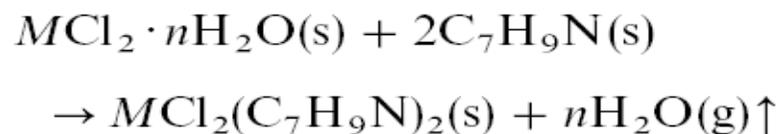
## 第七节：低温（热）固相反应

固相化学反应分为三类,即反应温度低于100°C的**低温固相反应**、反应温度介于100~600°C之间的**中温固相反应**以及反应温度高于600°C的**高温固相反应**。低温固相反应的反应物常常是分子固体（如含结晶水的盐）或低维结构化合物。

**实例一**：固体4-甲基苯胺与固体 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 按2:1摩尔比在室温(20°C)下混合,一旦接触,界面即刻变蓝,稍加研磨反应完全,该反应甚至在0°C同样瞬间变色。但在 $\text{CoCl}_2$ 的水溶液中加入4-甲基苯胺(同上摩尔比),无论是加热煮沸或研磨、搅拌都不能使白色的4-甲基苯胺表面变蓝,即使在饱和的 $\text{CoCl}_2$ 水溶液中也是如此。

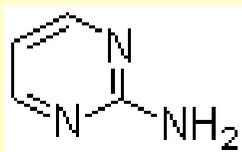
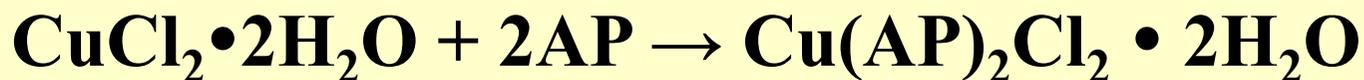


$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}_2$ , m.p.=44.5°C,  
b.p.=200.4°C



**实例二:** Pb(II)化合物与 NaOH 在溶液中反应，得到 Pb(OH)<sub>2</sub> 白色沉淀，当 NaOH 过量时，Pb(OH)<sub>2</sub> 溶解成为澄清的 Na<sub>2</sub>PbO<sub>2</sub> 溶液。若用固相反应，当将 Pb(II)盐与 NaOH 以不同的物质的量之比在研钵中研磨后，迅速生成 PbO。

**实例三:** CuCl<sub>2</sub>•2H<sub>2</sub>O 与 AP 的反应（AP表示 α-氨基嘧啶）：



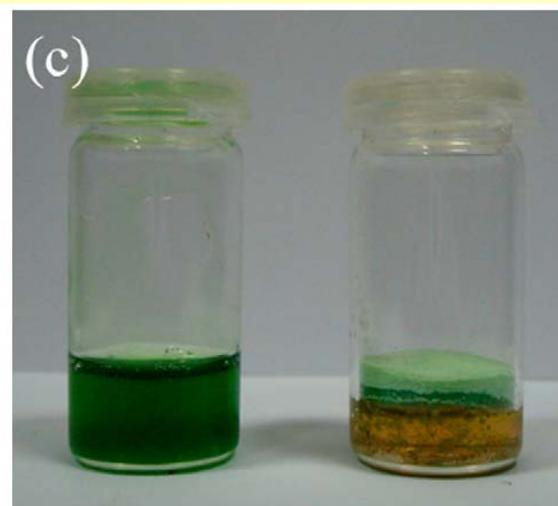
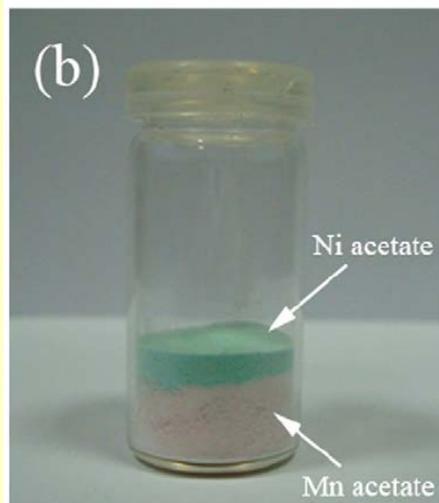
$\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_3$ , m.p.=124-127°C, b.p.=158°C (186mmHg)

**实例四:** 水合醋酸盐 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的机械混合, 变成单相液体。

固相反应? 低共熔?

$\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$   
m.p.=80°C

$\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$   
m.p.=70°C



80°C



Electrochimica  
Acta 55 (2010)  
832–837

# 低温固相反应种类

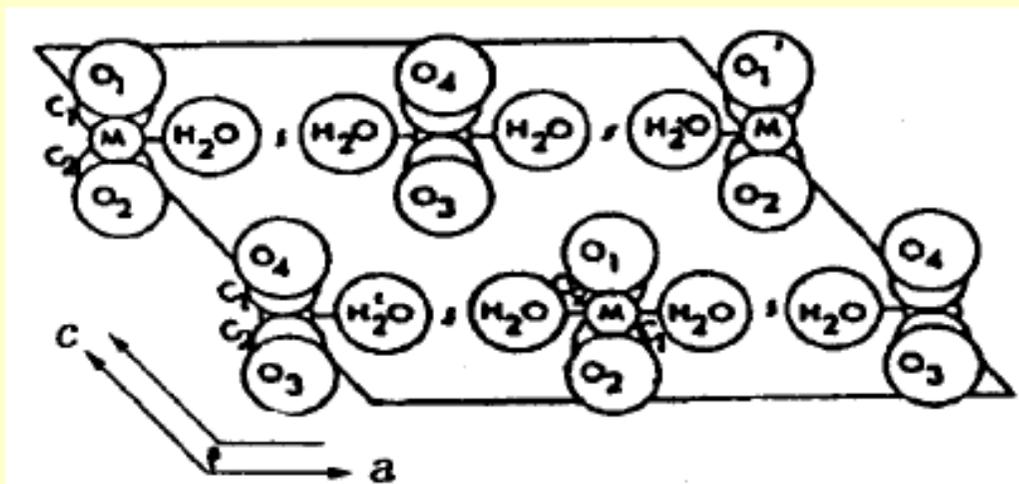
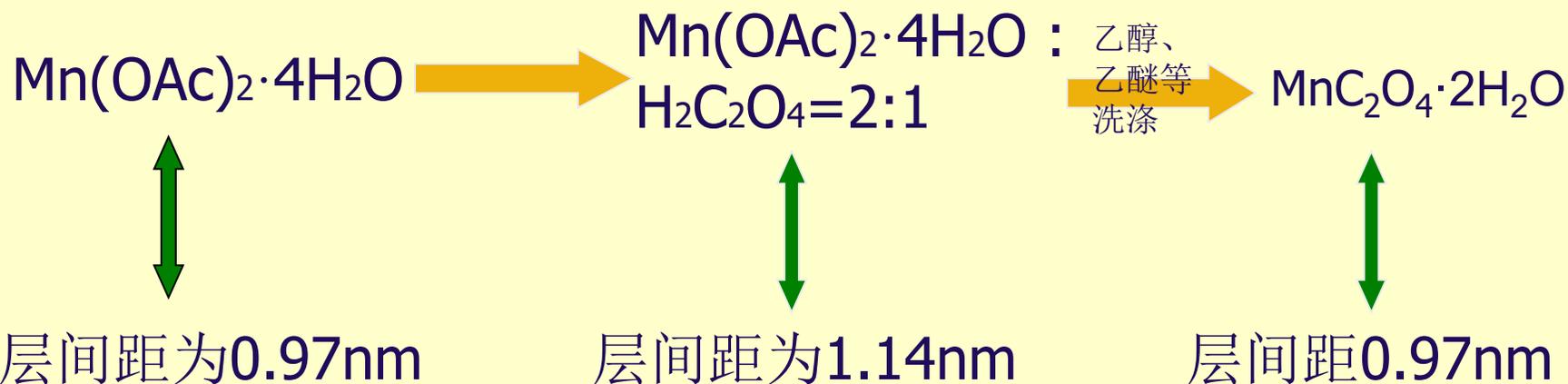
## 十五类:

- (1) 中和反应。
- (2) 氧化还原反应。
- (3) 配位反应。
- (4) 分解反应。
- (5) 离子交换反应。
- (6) 成簇反应。
- (7) 嵌入反应。
- (8) 催化反应。
- (9) 取代反应。
- (10) 加成反应。
- (11) 异构化反应。
- (12) 有机重排反应。
- (13) 偶联反应。
- (14) 缩合或聚合反应。
- (15) 主客体包合反应。

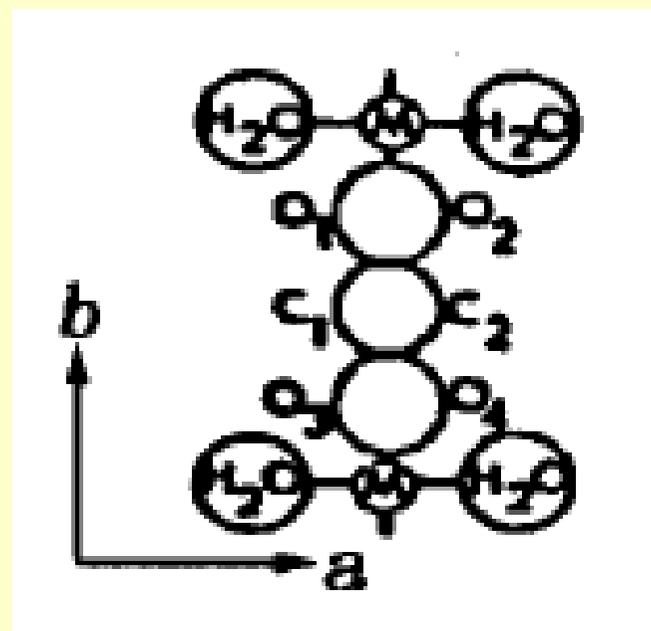
# 低温固相反应规律

- (1) 潜伏期。** 固体反应物间的扩散及产物成核过程便构成了固相反应特有的潜伏期。这两种过程均受温度的显著影响, 温度越高, 扩散越快, 产物成核越快, 反应的潜伏期就越短; 反之, 则潜伏期就越长。当低于成核温度 $T_n$ 时, 固相反应就不能发生。
- (2) 无化学平衡。** 当反应中有气态物质参与时, 如果这些气体组分作为产物的话, 随着气体的逸出, 这些气体组分的分压较小, 因而反应一旦开始, 便可一直维持到所有反应物全部消耗, 亦即反应进行到底。
- (3) 拓扑化学控制原理。** 只有合适取向的晶面上的分子足够地靠近, 才能提供合适的反应中心, 使固相反应得以进行。
- (4) 分步反应。** 可以通过精确控制反应物的配比等条件, 实现分步反应, 得到所需的目标化合物。
$$M + L = ML \xleftarrow{L} ML_2 \xleftarrow{L} \dots \xleftarrow{L} ML_n$$
- (5) 嵌入反应。** 具有层状或夹层状结构的固体, 如石墨、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$  等都可以发生嵌入反应, 生成嵌入化合物。

# 低温固相反应规律



草酸锰晶体结构



# 低温固相反应合成纳米粉体

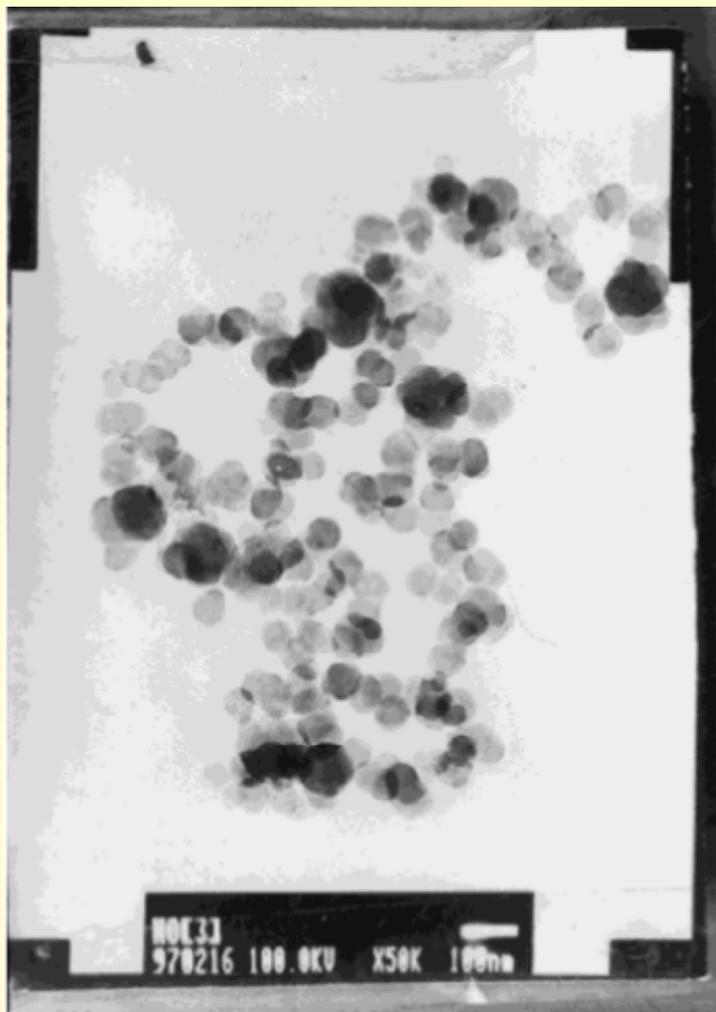
表 1 室温一步固相反应合成的各种纳米粉体

Table 1 Nanocrystals Prepared at Ambient Temperatures by One Step Solid State Reactions

reactions	products	yields/%	average sizes /nm
oxide series			
$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	92.4	20(2)
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	91.5	50(5)
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$	CuO	92.0	80(7)
sulfide series			
$\text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CuS	95.1	50(5)
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	ZnS	92.8	50(5)
$\text{Cd}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	CdS	93.2	40(4)
$\text{Pb}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	PbS	95.0	40(5)
oxalate series			
$\text{Nb}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Nb}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	91.8	60(5)
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	92.3	30(4)
$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92.5	10(2)
$\text{Ni}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	93.4	50(5)
$\text{Mn}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	90.4	50(5)
$\text{Co}(\text{OAc})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoC}_2\text{O}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	91.6	30(4)
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	92.8	40(4)
carbonates			
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{BaCO}_3$	93.8	50(5)
$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{Na}_2\text{CO}_3$	$\text{CaCO}_3$	90.0	30(4)
salts of 8-hydroquinoline (HOxin)			
$\text{La}(\text{acac})_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + \text{HOxin}$	$\text{La}(\text{Oxin})_3$	93.6	30(2)
$\text{Zn}(\text{OAc})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{HOxin}$	$\text{Zn}(\text{Oxin})_2$	90.4	50(5)

acac= acetylacetonate; OAc= acetate

# 低温固相反应合成纳米粉体



**CdS nanocrystals prepared by a one-step solid state reaction in air at ambient temperature.**

**Adv. Mater. ,1999,11(11):941**

# 分子固体的反应性

分子固体之间的化学反应可以在室温附近进行的原因是分子固体的Tammann 温度接近于室温。

- (1) 结晶水(晶格成分)的作用：**由于这类反应物往往可溶于这些晶格成分, 在反应过程中, 这些晶格成分被释放出来, 在反应物表面形成液膜并使部分反应物溶解。溶解了的反应物在液膜中具有较快的传质速度, 加快了反应速度。
- (2) 研磨的作用：**外力通过摩擦生热和以下两个效应使体系的总自由能增加而使体系活化: (1) 表面自由能增加, 这是因为固体在外力作用下破碎, 颗粒减小; (2) 储存的弹性张力能, 这是因为粒子在应力的静力和剪切力的共同作用下发生形变。
- (3) 晶格中分子有序排列的作用：**在固相有机反应的研究中得到了充分的体现。例如, 用硼氢化钠还原酮与手性物质的包合物在固相中反应可以选择性地还原酮得到100% 纯的产物, 而且具有高的收率。

# 低温固相反应的冷融熔机理和冷溶熔机理

(中南大学)

## 两个问题:

- 在室温或近室温的条件下固态反应物分子如何克服固相物质扩散系数小 ( $10^{-8} - 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) 的障碍而碰到一起进行固-固反应?
- 并不是所有满足反应自由能小于零这一热力学条件的反应体系都能在低热固相条件下发生反应, 这里面到底遵循一个什么样的规律?

**忻新泉等:** 低热固相反应的机理为扩散、反应、成核和产物晶粒生长四个过程。其中每一过程都可能成为决定反应速率的关键步骤。

# 低温固相反应的冷融熔机理

通常情况下，固体物质的熔化是通过升高温度使质点的热运动能量能克服周围质点对它的约束能垒 $E_r$ 来实现的,这种熔化我们称为**热融熔**。如果给固体物质外加一种作用力，降低周围质点对它的约束能至 $E_r'$ ，使质点在常温 $T_0$ 下的热运动能量也能够克服这一约束能垒 $E_r'$ ，那么即使在 $T_0$ 下也能使固体物质熔化，我们称这种熔化为**完全冷融熔**。

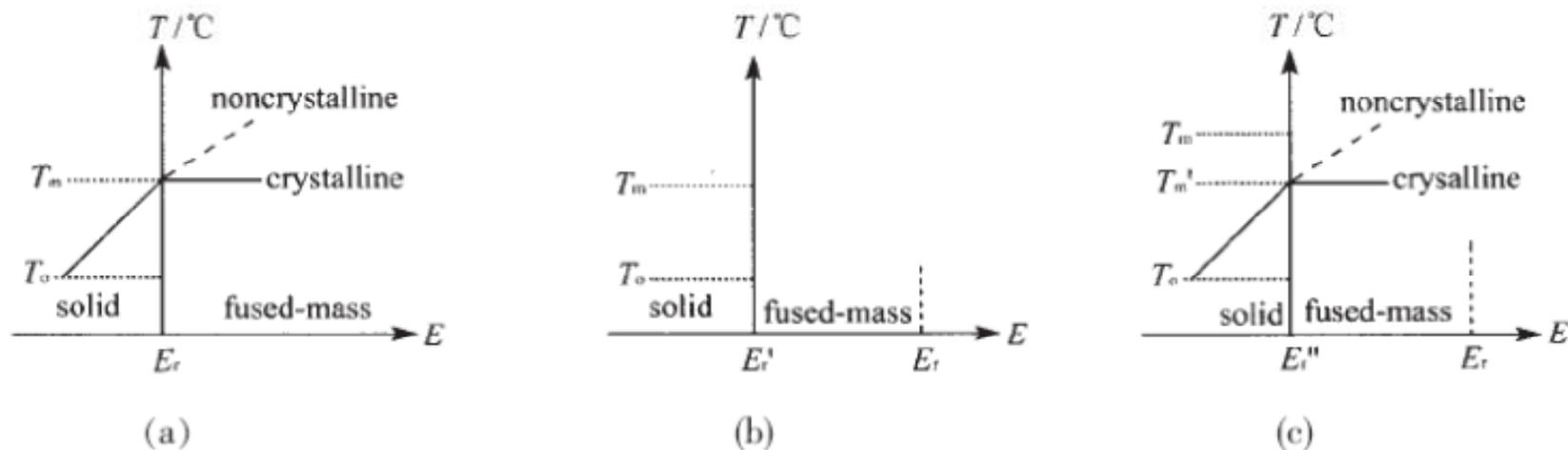


图1 固体物质的熔化过程:(a)正常熔化;(b)完全冷融熔;(c)非完全冷融熔

# 冷熔点的理论推导

设晶体（正常熔点为 $T_m$ ）单位面积上的质点受到一外加牵引力 $F$ ，使靠近表面部分的质点群沿 $F$ 方向偏离原来平衡位置 $\Delta x$ ，则 $F$ 对靠近表面质点群所做的总功（密度 $\rho$ ，摩尔数 $n$ ）：

$$-W = FA\Delta x$$

$$\Delta G = -W = FA\Delta x = F\Delta V$$

$$\therefore F = \frac{\Delta G}{\Delta V} = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{\Delta G}{n}$$

根据右图的热力学循环：

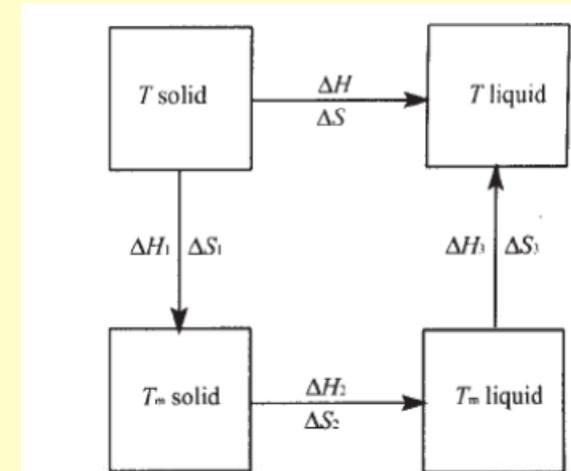


图2 计算 $\Delta G$ 的热力学循环

$$\Delta G = H_m \frac{T_m - T}{T_m} + \Delta c_p (T_m - T - T \ln \frac{T_m}{T}) \approx H_m \frac{T_m - T}{T_m}$$

# 冷熔点的理论推导

所以：

$$F = \frac{\rho}{M} \cdot \frac{H_m (T_m - T)}{T_m}$$

$$\therefore T = \left(1 - \frac{M}{\rho} \cdot \frac{F}{H_m}\right) T_m = (1 - kF) T_m$$

则冷熔因子：

$$k = \frac{M}{\rho H_m}$$

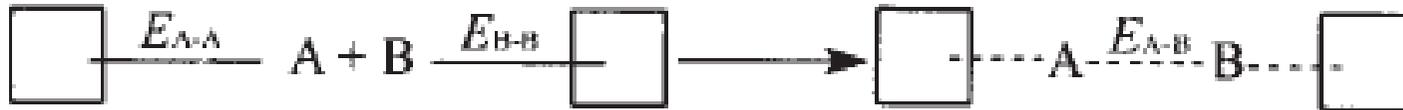
在F作用下，质点熔化所需的温度T比其正常的熔点 $T_m$ 要低，我们称这个温度T为**冷熔点**。k称为**冷熔因子**，与晶体的物种及结构有关。熔化热和密度越大-分子量越小，则k值越小，从而使外来作用力对晶体熔点的影响小，如陶瓷-硅酸盐和大部分金属氧化物。而对于熔化热小、密度小、分子量大的分子晶体，如有机化合物、金属有机盐等，则外来作用力对晶体熔点的影响较大，容易产生较低的冷熔点。因此，**冷熔点的大小取决于晶体本身的性质和外来作用力的大小**。

# 一些物质的冷熔点

Table 1 Cool-melting Factor and Melting Point of Some Solid Materials

materials	$k / (\text{cm}^3 \cdot \text{kJ}^{-1})$	melting point / °C	materials	$k / (\text{cm}^3 \cdot \text{kJ}^{-1})$	melting point / °C
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.250	2 045	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.660	2 279
BaO	0.464	1 923	CaO	0.322	2 707
CuO	1.070	1 446	FeO	0.391	1 380
Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	0.320	1 596	MgO	0.145	2 642
SiO <sub>2</sub>	2.948	2 100	TiO <sub>2</sub>	0.370	1 825
TiO	0.223	991	ZnO	0.776	1 975
ZrO <sub>2</sub>	0.253	2 715	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.837	658
Ag	0.909	961	Al	0.934	659
Ba	4.996	725	Ca	2.771	851
Cr	0.472	1 890	Cu	0.548	1 083
Cs	33.853	28	Fe	0.476 9	1 530
K	18.726	63	Li	2.819	179
Mg	1.546	650	Mn	0.522	1 220
Na	8.978	98	In	4.823	156
Pb	3.568	327	Sn	2.266	232
Sr	3.678	757	Zn	1.372	419
HgCl <sub>2</sub>	2.877	276	MnCl <sub>2</sub>	1.127	652
PbCl <sub>2</sub>	1.961	500	MgCl <sub>2</sub>	0.951	714
ZnCl <sub>2</sub>	2.022	270	PbSO <sub>4</sub>	1.219	1 170
CaCO <sub>3</sub>	0.643	1 282	CoCl <sub>2</sub>	1.250	727
NaOH	2.244	322	LiOH	0.908	462
LiNO <sub>3</sub>	1.142	250	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1.430	854

# 低热固相反应的冷融熔机理



$$T_A = \left(1 - \frac{M_A}{\rho_A} \cdot \frac{E_{A-B}}{H_{m,A}}\right) T_{m,A} = (1 - k_A E_{A-B}) T_{m,A}$$

$$T_B = \left(1 - \frac{M_B}{\rho_B} \cdot \frac{E_{A-B}}{H_{m,B}}\right) T_{m,B} = (1 - k_B E_{A-B}) T_{m,B}$$

对**不含结晶水反应体系**的低热固相反应过程作如下描述：

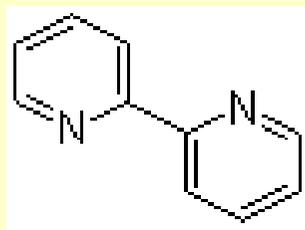
- (1) 反应物颗粒通过机械研磨进行混合，并在表面形成一层冷融熔物；
- (2) 反应物分子在冷融熔层中扩散并发生化学反应，生成目标产物。每一个冷融熔层都相当于一个微反应区；
- (3) 通过机械研磨使颗粒表面不断更新、不断形成新的冷融熔层，同时生成的产物成核、晶粒长大，形成新的产物相。

**五个过程：**冷融熔→扩散→反应→成核→生长

# 低温固相反应的冷融熔机理

对于含结晶水的化合物，在受热时，一般是先脱去结晶水，然后再熔化。也就是说，化合物中的结晶水分子通常更容易克服周围质点对它的约束而被释放出来。释放出来的水分子形成微量溶剂，可以进一步与化合物分子作用，形成一种介于溶液态和融熔态之间的临界状态，我们称之为**溶熔态**。通过外加作用力使含结晶水在低于脱水温度下释放出来形成微量溶剂，并与化合物分子形成溶熔态的现象称为**冷溶熔**。

**例：**无水氯化铜与2,2-联吡啶按1:1 物质的量之比的反应，要在80°C才能进行；而含2个结晶水的氯化铜在26°C 附近即可与2,2-联吡啶反应。



# 冷溶熔点的理论推导和冷溶熔机理

$$T = \left(1 - \frac{M}{\rho} \cdot \frac{F}{H_s}\right) T_s = (1 - \gamma F) T_s$$

则冷溶熔因子:

$$\gamma = \frac{M}{\rho H_s}$$

$$T_A = (1 - \gamma_A E_{A-B}) T_{s,A}$$

$$T_B = (1 - \gamma_B E_{A-B}) T_{s,B}$$

$H_s$  -- 正常将结晶水释放出来需要的热量;

$T_s$  -- 正常将结晶水释放出来需要达到的温度。

由于反应物中的结晶水增大了反应物的分子量，降低了密度，因此结晶水的存在使各反应物的冷溶熔因子 $\gamma$ 增大。结晶水越多! $\gamma$ 增大的值将越大，导致对晶体表面层分子的冷溶熔点影响增大，很容易使反应物种在室温或近室温条件下产生表面溶熔层，在表面形成一层溶熔态膜，结晶水越多， $T_s$ 则越小。

# 低热固相反应的冷融熔机理及低热固相反应的判据

对含结晶水反应体系的低热固相反应过程作如下描述：

- (1) 反应物颗粒通过机械研磨进行混合，并在表面形成一层冷溶熔层；
- (2) 反应物分子在冷溶熔层中扩散并发生化学反应，生成目标产物。每一个冷溶熔层都相当于一个微反应区；
- (3) 通过机械研磨使颗粒表面不断更新、不断形成新的冷溶熔层，同时生成的产物成核、晶粒长大，形成新的产物相。

**五个过程：**冷溶熔→扩散→反应→成核→生长

**低热固相反应的判据：**

**需同时满足**

$$\Delta_r G_m = \sum_{B=1}^N \nu_B \mu_B < 0$$

$$T_A \leq 100^\circ\text{C}; \quad T_B \leq 100^\circ\text{C}$$

# Valensi动力学方程

→ *Valensi's exact solution (1935-36).*

The symbols used are as follows:

$r_0$	= original radius
$r_1$	= radius of unreacted core
$r_2 - r_1$	= thickness of product layer
$J$	= number of moles of reagent diffusing in time $t$
$C$	= concentration of reagent
$C_1$	= concentration of reagent at the interface
$W_0$	= original weight
$W$	= weight of unreacted core
$\rho_R$	= density of reactant
$\rho_P$	= density of product
$M_R$	= molecular weight of reactant
$M_P$	= molecular weight of product
$N$	= number of moles of <u>reactant</u>
$\alpha$	= stoichiometry factor
$V_R$	= molecular volume of reactant
$V_P$	= molecular volume of product

$R =$  fraction reacted

$$= \frac{W_0 - W}{W_0}$$

$$z = \frac{1}{\alpha} \frac{V_P}{V_R}$$

From Fick's diffusion law (Fig. 7-33):

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

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

$$C - C_i = -\frac{J}{4\pi \mathcal{D}} \left( \frac{r_2 - r_1}{r_1 r_2} \right)$$

$$J = -4\pi \mathcal{D} \left( \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) (C - C_i)$$

For a diffusion controlled process,  $C_i = 0$ , therefore,

$$J = -4\pi\mathcal{D} \left( \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) C$$

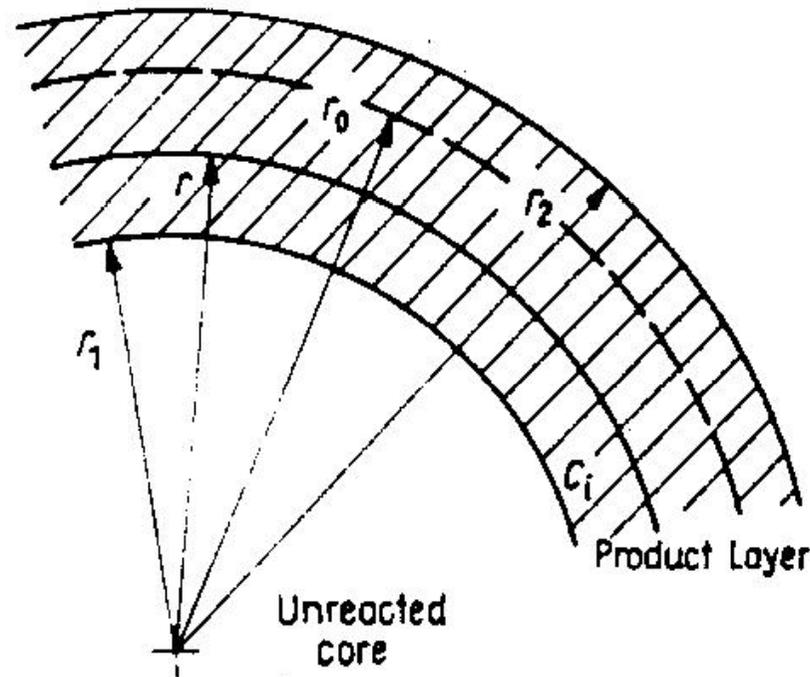


Fig. 7-33. Formation of nonporous reaction products.

If the supply of the reagent is replenished continuously,  $C = \text{constant}$ .

The rate of change of  $W$  is proportional to  $J$ , the flux of reagent diffusing through the spherical shell of thickness  $r_2 - r_1$ :

$$W = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho_R$$

$$N = \frac{W}{M_R} = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \frac{\rho_R}{M_R}$$

$$\frac{dN}{dt} = \frac{4\pi r_1^2 \rho_R}{M_R} \frac{dr_1}{dt}$$

$$J = \alpha \frac{dN}{dt}$$

$$-4\pi \mathcal{D} \left( \frac{r_1 r_2}{r_2 - r_1} \right) C = \alpha \frac{4\pi r_1^2 \rho_R}{M_R} \frac{dr_1}{dt}$$

$$-\frac{M_R \mathcal{D} C}{\alpha \rho_R} dt = \left( r_1 - \frac{r_1^2}{r_2} \right) dr_1 \quad (1)$$

Number of molecules consumed equals number of molecules formed times stoichiometry factor:

$$\frac{(\frac{4}{3} \pi r_0^3 - \frac{4}{3} \pi r_1^3) \rho_R}{M_R} = \frac{(\frac{4}{3} \pi r_2^3 - \frac{4}{3} \pi r_1^3) \rho_P}{M_P} \cdot \alpha$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{\rho_R M_P}{\rho_P M_R} = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}$$

$$\frac{1}{\alpha} \frac{M_P / \rho_P}{M_R / \rho_R} = \frac{1}{\alpha} \frac{V_P}{V_R} = z$$

Therefore

$$z = \frac{r_2^3 - r_1^3}{r_0^3 - r_1^3}$$

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

$$r_2^3 = z r_0^3 + r_1^3 (1 - z)$$

$$r_2 = [z r_0^3 + r_1^3 (1 - z)]^{1/3} \quad (2)$$

It should be noted that if  $z = 1$  then  $r_2 = r_0$ . Substituting the value of  $r_2$  from equation (2) into equation (1)

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

Integrating from the limits  $r_0$  to  $r_1$  for  $t = 0$  and  $t = t$ ,

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

$$-2(1-z) \frac{M_R \mathcal{D}C}{\alpha Q_R} t = (1-z)r_1^2 + zr_0^2 - [zr_0^3 + r_1^3(1-z)]^{2/3}$$

$$zr_0^2 + 2(1-z) \frac{M_R \mathcal{D}C}{\alpha Q_R} t = [zr_0^3 + r_1^3(1-z)]^{2/3} - (1-z)r_1^2 \quad (3)$$

$$R = \frac{\frac{4}{3}\pi r_0^3 Q_R - \frac{4}{3}\pi r_1^3 Q_R}{\frac{4}{3}\pi r_0^3 Q_R} = 1 - \left(\frac{r_1}{r_0}\right)^3$$

$$r_1 = r_0(1-R)^{1/3}$$

Substituting the value of  $r_1$  in terms of  $R$  into equation (3), we get

$$zr_0^2 + 2(1-z) \frac{M_R \mathcal{D}C}{\alpha Q_R} t = [zr_0^3 + (1-z)r_0^3(1-R)]^{2/3}$$

$$= r_0^2 [z + (1-z)(1-R)]^{2/3}$$

$$= r_0^2 [z + (1-z)(1-R)]^{2/3} - (1-z)r_0^2(1-R)^{2/3}$$

$$= r_0^2 [z + (1-z)(1-R)]^{2/3} - (1-z)r_0^2(1-R)^{2/3}$$

Dividing by  $r_0^2$ , we get

$$\begin{aligned}
 z + 2(1-z) \frac{M_R \mathcal{L}C}{\alpha Q_R r_0^2} \cdot t &= [z + (1-z)(1-R)]^{2/3} - (1-z)(1-R)^{2/3} \\
 &= [z + 1 - z - R + zR]^{2/3} \\
 &\quad - (1-z)(1-R)^{2/3} \\
 &= [1 + (z-1)R]^{2/3} + (z-1)(1-R)^{2/3}
 \end{aligned}$$

This means that the plot of the right-hand side of the equation versus  $t$  should give a straight line. This equation was found to hold till 100% of the reaction time (Fig. 7-34). If  $z = 1$ , Valensi's equation simplifies to

$$\frac{2M\mathcal{L}C}{\alpha Q r_0^2} t = 1 - \frac{2}{3} R - (1-R)^{2/3}$$

This simplified equation was derived by Crank (1957) and Ginstling and Brounshtein (1950).

The case of a cylinder was discussed by Carter (1963).