

5

固相反应

本章基本要求

1. 了解固相反应的定义和分类方法.
2. (重难点) 熟练掌握 Ellingham 图中各个坐标、斜率和截距的物理含义, 能利用 Ellingham 图解决实际问题.
3. 了解一种固态物质的四类反应, 了解一级相变和二级相变的基本概念.
4. 掌握固-固反应和固-气反应的基本模型, 知道扩散在固相反应中的重要地位.
5. (重难点) 熟练掌握两种氧化物间的固相反应机理, 掌握 Jost 模型和 Wagner 模型, 能准确计算 Kirkendall 比.
6. (重难点) 熟练掌握固相反应的动力学推导过程. 对于反应动力学控制的反应, 熟练掌握球形、立方体、长圆柱和板状颗粒的转化率方程; 对于扩散动力学控制的反应, 熟练掌握平板接触反应的方程和粉末反应的 Jander 方程和 Ginstling 方程, 了解 Carter 方程.
7. 了解固相反应的影响因素和低温固相反应

5.1 引言

1. 固相反应 (solid state reactions)
有固态物质参加的反应, 即至少有一种反应物为固态物质的反应.
2. 固相反应法 (solid state reaction route)
气相除外, 原料全是或几乎全是固态物质一种材料合成或制备的方法.
3. 固相反应的分类
 - (1) 按物质状态: 纯固相反应、有液相参加的反应、有气相参加的反应;
 - (2) 按反应性质: 加成反应、交换反应、热分解反应、氧化反应、还原反应;

(3) 按反应机理：化学反应速率控制过程、扩散控制过程。

4. 影响固-固反应的因素

(1) 热力学因素：给定反应条件（温度、压力）下，生成物是否为稳定相；

(2) 动力学因素：由于固体的扩散速率很慢，绝大多数固相合成反应为扩散控制反应。因此，固态反应物的结构、粒度、孔隙率、反应物之间的接触面积（装紧密度）及取向是影响固-固反应速率的重要因素，缩短扩散距离和提高扩散速度是提高反应速率和缩短反应时间的重要手段。

5.2 固相反应的热力学

1. 驱动力

(1) 化学势或电化学势梯度：固相反应总伴随有晶体物相中物质（原子或离子）的局部输运，扩散前后原子或离子的电子构型有明显变化，它与原子或离子的化学势或电化学势变化有关；

$$\mu_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_j \neq n_i}, \quad (5.2.1)$$

$$\eta_i = \mu_i + z_i \phi F. \quad (5.2.2)$$

(2) 温度：固溶体的分离现象（demix）；

(3) 外电场：离子晶体在外电场下的电解；

(4) 表面张力：固相烧结。

2. van't Hoff 规则

对于反应物和生成物都是固相的纯固相反应，总是往放热（ $\Delta H < 0$ ）的方向进行。当固相反应中有液相或气相参与时，van't Hoff 规则不适用。

3. Ellingham 图

(1) 横坐标： T ，单位：K；

(2) 纵坐标： $\Delta G = RT \ln p_{O_2}$ ，单位：kJ/mol O_2 ；

(3) 斜率和截距

由自由能的定义式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ，因此曲线的斜率为熵变 ΔS ，截距为 0K 时的 ΔH ，即标准摩尔生成焓。由于 Ellingham 图中的氧气系数都规定为 1，因此大部分反应的斜率大致相同。

(4) 相变点：斜率突变点；

(5) 如果 $\Delta G > 0$ ，该物质不稳定，易分解成金属和氧气；

(6) 金属单质的活泼性更强，对应的 Ellingham 图更靠下；

(7) 对于不同氧气分压，从 (0K, 0kJ) 点向对应压力连线，通过交点找到反应温度；

(8) 对于有水、二氧化碳等参与的反应，分别从 H 点和 C 点出发与对应分压连线，由于生成水和二氧化碳的反应都有各自的标准摩尔生成焓，因此起点不是 (0K, 0kJ) 点。

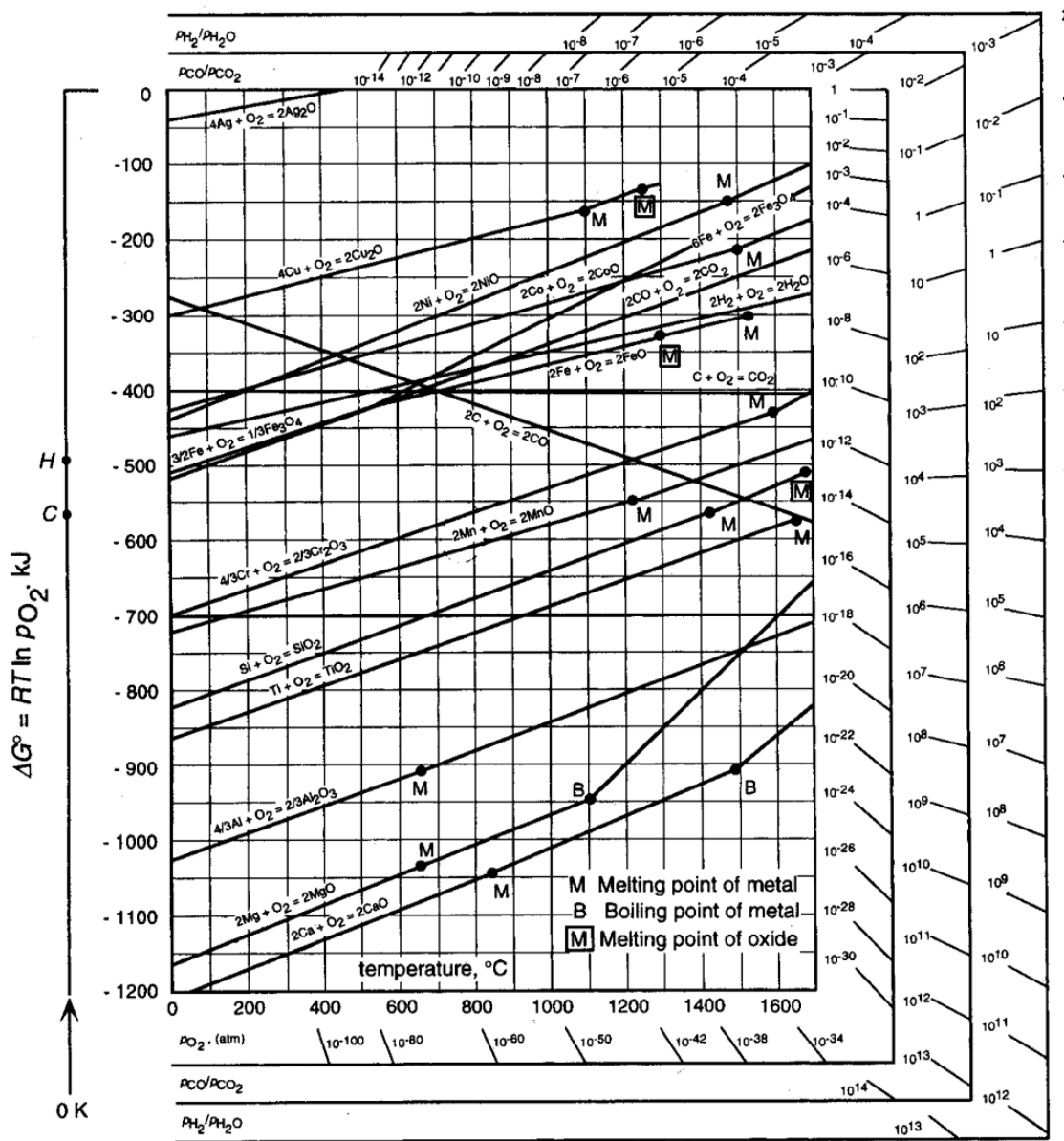


图 5.1 Ellingham 图

5.3 一种固态物质的反应

1. 单一物相中的反应

(1) 均相反应：固体中的（局域）缺陷反应，如 Frenkel 缺陷、两个相似或不相似缺陷之间的缔合、不同亚晶格上离子的换位（错位）和不同间隙位上的离子发生变价等；

(2) 非均相反应：缺陷与表面、界面、以及位错面上原子（或离子）的反应，如 Schottky 缺陷和过渡金属低价化合物的反应等。

2. 相变反应

同一种物质发生结构转变的过程，也属于晶体结构组元的局域迁移和重排问题。

(1) 一级相变： $\Delta G = 0, \Delta V \neq 0, \Delta S \neq 0, \Delta H \neq 0$

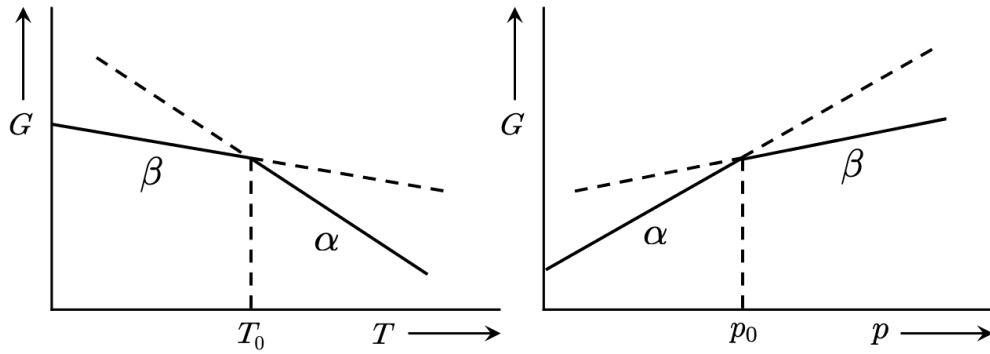


图 5.2 一级相变

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2, \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial p}\right)_T \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial p}\right)_T \quad (V_1 \neq V_2), \\ \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial T}\right)_p \neq \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_p \quad (S_1 \neq S_2). \end{cases} \quad (5.3.1)$$

一般类型：晶体的熔化和升华、液体的凝固和汽化、气体的凝聚以及晶体中的多数晶型转变等。

特点：有相变潜热，并伴随有体积改变。

(2) 二级相变： $\Delta G = 0, \Delta V = 0, \Delta S = 0, \Delta H = 0$

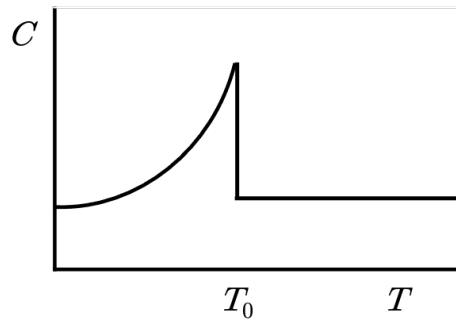


图 5.3 二级相变

$$\begin{cases} \mu_1 = \mu_2, \\ \alpha_1 \neq \alpha_2, \\ \beta_1 \neq \beta_2, \\ C_{p,1} \neq C_{p,2}. \end{cases} \quad (5.3.2)$$

普遍类型：一般合金有序-无序转变、铁磁性-顺磁性转变和超导态转变等。

特点：相变时两相化学势相等，其一级偏微分也相等，而二级偏微分不等。

结论：无相变潜热和体积的不连续，只有 C_p 、 α 、 β 的不连续，有 Curie 点或 λ 点。

(3) 离溶（脱溶）反应和透明消失反应

离溶（脱溶）反应 (exsolution)：单相固溶体在温度降低时由于固溶度降低而出现的一种现象，即析出含有对方组分的第二相。

透明消失反应（玻璃晶化反应，devitrification）：由骤冷得到的玻璃相往往在温度升高（低于玻璃化温度）时析出晶相（如 CaF_2 ），使玻璃呈乳白色的反应。玻璃乳白化过程中原子的迁移距离一般要比相变大得多。

(4) 固体的热分解反应：受控于成核及成核数量以及反应界面的大小是固体热分解反应基本特征。

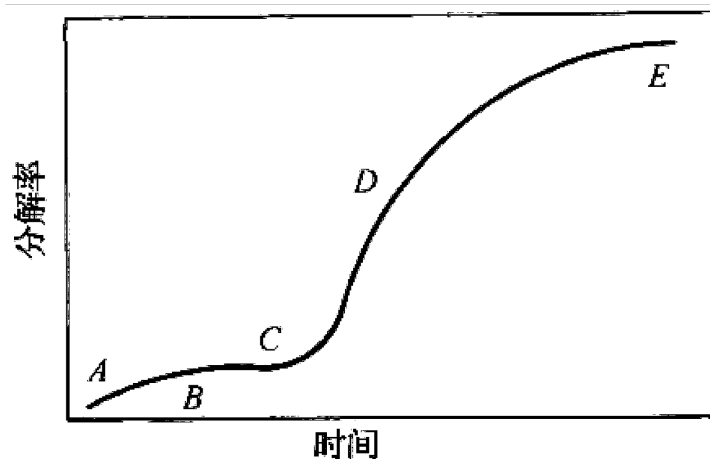


图 5.4 固体的热分解反应过程

AB：气体吸附物的脱附；

BC：孕育成核期，成核总发生在结构对称性低的位置（位错、点缺陷、杂质缺陷、晶面、晶界、晶棱等活性中心，即受局部化学因素（topochemical factors）的影响；

CD：晶核迅速长大；

DE：晶粒长大而交联在一起，反应限于界面进行。

5.4 固-固反应和固-气反应

1. 固-固反应的基本特点

- (1) 两个固体颗粒只有在紧密接触时才能发生反应；
- (2) 两种反应固体的混合和分散程度对于决定固相反应的机理极为重要；
- (3) 杂相产物的出现常常是由于混合不完全造成的。

2. 固-固反应的双向扩散模型：反应初期形成相界面，反应中期 A 和 B 分别穿过相界面相对扩散至界面并发生反应使相界面向两个方向推进。

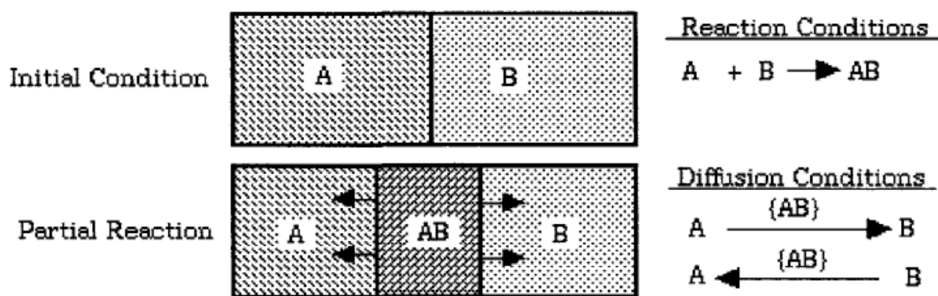


图 5.5 固-固反应的双向扩散模型

3. 完成物质传输的置换-跳跃机制

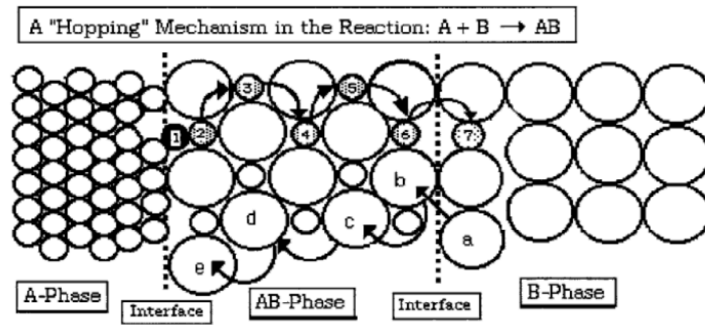


图 5.6 置换-跳跃机制模型

4. BaSiO₃ 形成反应：使用分解反应提供反应物种是提高固相反应速率的有效途径.

5. 固-气反应模型：反应初期 A 在 B 的表面与 B 反应，形成 AB - B 界面，通常只有 1 个固-固界面；反应中期 A 穿过 AB 界面达到相界 AB - B 或 B 穿过 AB 界面达到相界 AB - A 发生反应，发生反应使界壁在 2 维方向移动.

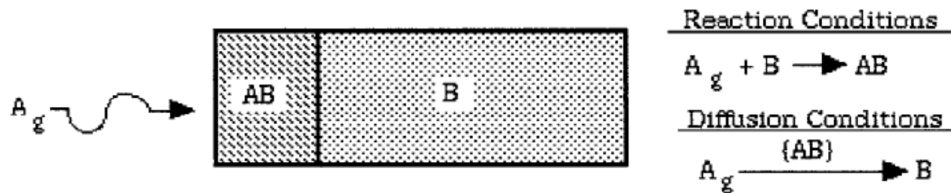
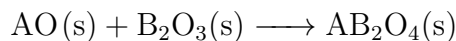


图 5.7 固-气反应模型

5.5 两种氧化物间的固相反应

5.5.1 两种氧化物反应生成一种复合氧化物

1. 尖晶石类合成反应



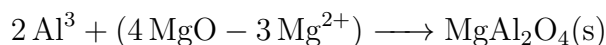
(1) 三种气相运输机理：假设氧通过气相运输，一种金属阳离子和对应电荷数的电子通过产物扩散，同时假设反应产物是导电的. 但是一旦产物形成连续的致密膜（层），氧通过气相运输的假定将不再成立.

(2) 离子扩散机理：Wagner 通过对尖晶石 MgAl₂O₄ 生成反应的研究后认为，反应过程仅涉及阳离子的对扩散，不涉及氧离子的扩散.

(3) 反应速率满足抛物线增长定律，即 $\Delta x = 2kt$.

(4) Kirkendall 比为 1:3

在 MgO/MgAl₂O₄ 界面上：



在 MgAl₂O₄/Al₂O₃ 界面上：



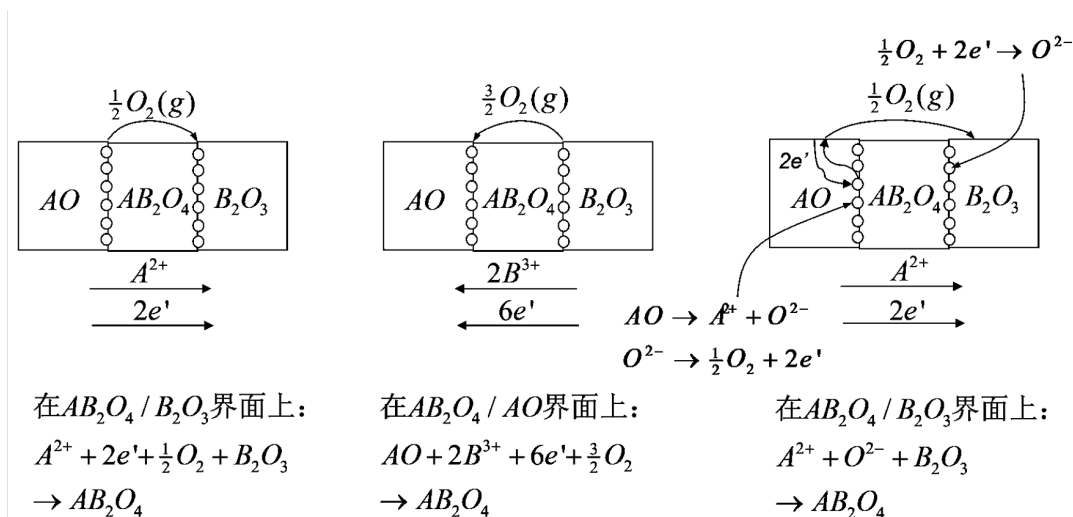


图 5.8 三种气相运输机理

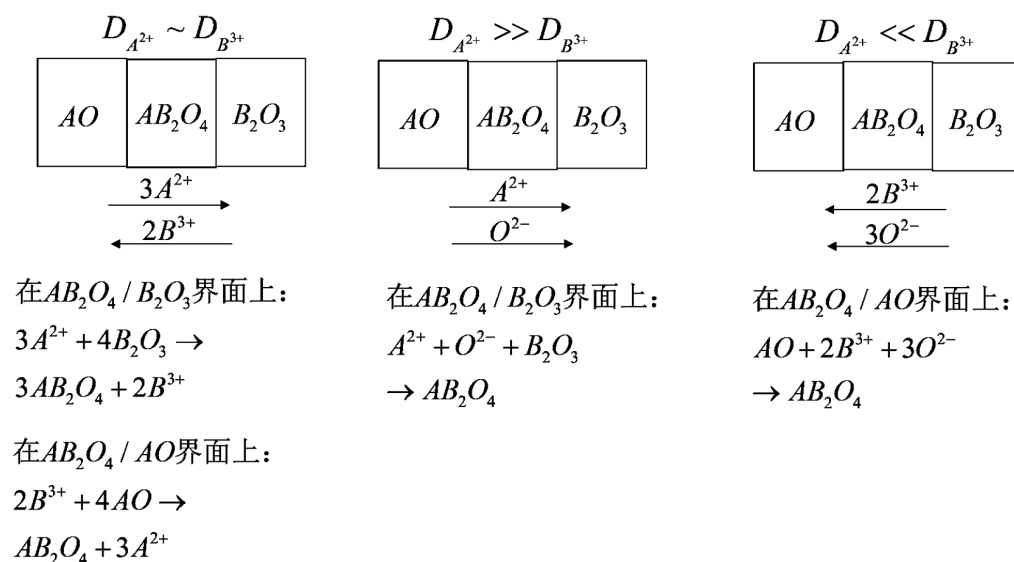
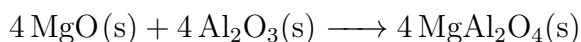
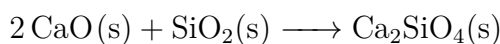


图 5.9 离子扩散机理

总反应:



2. 硅酸盐合成反应



相界面层在生成后可能还会发生变化, 因此还会生成其他产物.

3. 得到纯相的产物的方法

- (1) 采用气相反应;
- (2) 添加助熔剂;
- (3) 使用强反应活性组份;
- (4) 用沉淀产物作为反应基础.

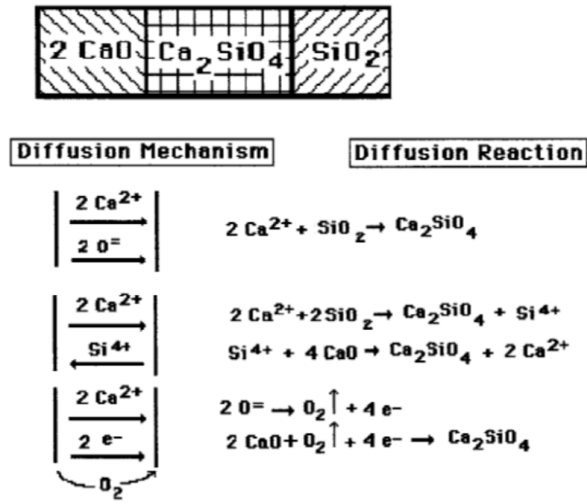


图 5.10 硅酸盐合成反应的机理

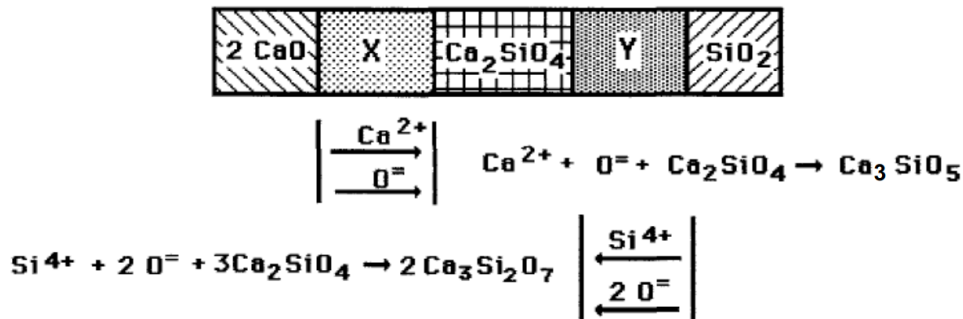


图 5.11 相界面层在生成后可能还会发生变化

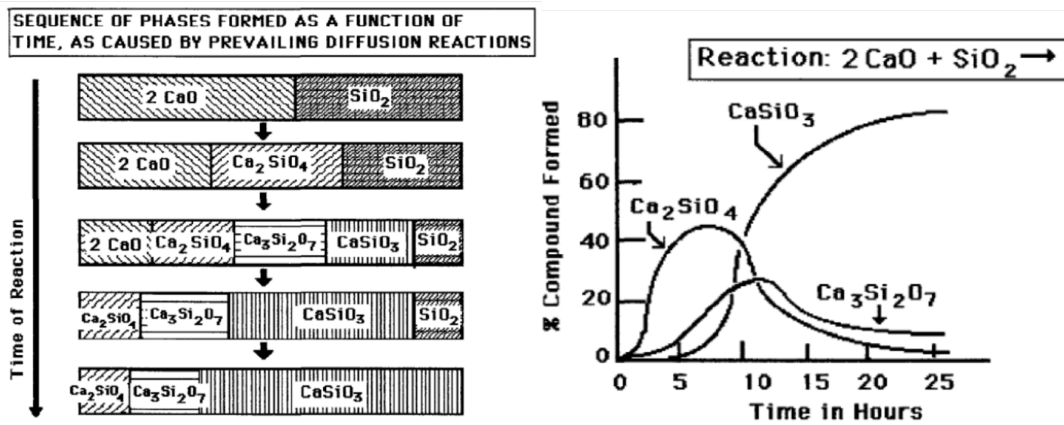


图 5.12 硅酸盐合成反应的历程

5.5.2 固相复分解反应

1. 固相复分解反应的形式：反应物 1+ 反应物 2= 产物 1+ 产物 2.
2. Jost 和 Wagner 模型

对于固-固复分解反应 $AX + BY \longrightarrow AY + BX$, Jost 和 Wagner 规定了两个条件：各反应物间的互溶性很小，阳离子的扩散迁移速度远大于阴离子的迁移速度。

(1) Jost 双层模型

Jost 模型认为由于阳离子的扩散迁移速度快，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 必须能在 BX 层溶解并能在 BX 层中迁移，B 必须能在 AY 层溶解并能在 AY 层中迁移。但若满足 Jost 和 Wagner 的规定条件，继续反应的速率会很低。

(2) Wagner 镶嵌块模型

Wagner 镶嵌模型中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。



图 5.13 Jost 双层模型 (左) 和 Wagner 镶嵌块模型 (右)

(3) 固体电化学反应模型：反应推动力是原电池电势。

5.6 固相反应的动力学

5.6.1 固相反应的一般动力学关系

1. 金属氧化反应

(1) 前提：稳定扩散

(2) 过程：M-O 界面反应生成 MO；O₂ 通过产物层 (MO) 扩散到新界面；继续反应，MO 层增厚。

(3) 推导：根据化学动力学的一般原理和扩散第一定律，

$$V_R = kC, \quad (5.6.1)$$

$$V_D = D \left(\frac{dC}{dx} \right) \Big|_{x=\delta} = \frac{D(C_0 - C)}{\delta}. \quad (5.6.2)$$

当平衡时：

$$V = V_R = v_D, \quad (5.6.3)$$

$$kC = \frac{D(C_0 - C)}{\delta}, \quad (5.6.4)$$

$$C = \frac{C_0}{1 + \frac{k\delta}{D}}, \quad (5.6.5)$$

$$V = kC = k \frac{C_0}{1 + \frac{k\delta}{D}}, \quad (5.6.6)$$

$$\boxed{\frac{1}{V} = \frac{1}{kC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta}}. \quad (5.6.7)$$

2. 固-液溶解反应

假设固体平板的面积为 A ，反应物浓度为 C ，扩散界面层的厚度为 δ ，已知反应速率的定义式为

$$r = \frac{dm}{dt}. \quad (5.6.8)$$

(1) 在界面处的反应远快于反应物在界面层的扩散，则 $C_i = 0$ ，反应为扩散控制

$$r = \frac{D}{\delta} A(C - C_i) = k_1 AC \quad \left(k_1 = \frac{D}{\delta} \right), \quad (5.6.9)$$

因此

$$\frac{dm}{dt} = k_1 AC, \quad (5.6.10)$$

$$\Delta m = -k_1 AC \Delta t. \quad (5.6.11)$$

(2) 在界面处的反应远慢于反应物在界面层的扩散，则 $C_i = C$ ，反应为界面反应控制

$$r = k_2 AC_i^n = k_2 AC^n. \quad (5.6.12)$$

(3) 在界面处的反应与反应物在界面层的扩散速率相当时，反应为联合控制， $C_i \neq 0$

$$r = k_1 A(C - C_i) = k_2 AC_i^n \quad (5.6.13)$$

讨论：(i) 如果固体不是平板状而是球形，则固体总面积为

$$A = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi\rho} \right)^{2/3} m^{2/3}. \quad (5.6.14)$$

(ii) 流体速率的影响：扩散控制时，搅拌速率增加，溶解加快；化学反应控制时，搅拌速率对溶解几乎没有影响。

(iii) 温度的影响：扩散控制时，温度有轻微影响；反应控制时，温度有强烈影响。

(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。

(v) 固体面积的影响： $r \propto A$ 。

5.6.2 化学反应动力学控制的反应

1. 均相二元系统反应

$$\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(C-x)^{n-1}} - \frac{1}{C^{n-1}} \right] = k_n t \quad (5.6.15)$$

2. 非均相固相反应

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) 球形或立方体形颗粒：

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/3} = k_0 t, \quad (5.6.16)$$

$$f_1(G) = (1 - G)^{-2/3} - 1 = k_1 t. \quad (5.6.17)$$

(2) 长圆柱形颗粒:

$$f_0(G) = 1 - (1 - G)^{1/2} = k_0 t, \quad (5.6.18)$$

$$f_1(G) = (1 - G)^{-1/2} - 1 = k_1 t. \quad (5.6.19)$$

(3) 板状颗粒:

$$f_0(G) = G = k_0 t, \quad (5.6.20)$$

$$f_1(G) = \ln(1 - G) = k_1 t. \quad (5.6.21)$$

5.6.3 扩散动力学控制的反应

1. 平板接触反应

$$x^2 = \frac{2DC_0M}{\rho} t = kt \quad \left(k = \frac{2DC_0M}{\rho} \right). \quad (5.6.22)$$

2. 粉末反应

(1) Jander 方程: 把粉体颗粒视为规则的球形, 适用于反应的初期. 但是 Jander 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和反应前后的体积变化.

$$\left(1 - \sqrt[3]{1 - G} \right)^2 = \frac{2kt}{R^2}. \quad (5.6.23)$$

(2) Gingsting 方程: 适用于更大的反应程度, 但是也没有考虑反应物和生成物之间的摩尔体积差别.

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2} t = kt. \quad (5.6.24)$$

(3) Carter 方程: 对反应物和生成物之间的摩尔体积差进行了修正.

$$[1 + (z - 1)G]^{2/3} + (z - 1)(1 - G)^{2/3} = z + (1 - z) \frac{2DC_0}{\varepsilon R^2} t. \quad (5.6.25)$$

5.7 影响固相反应的因素

1. 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可以提高生产效率.

2. 反应物颗粒尺寸及分布的影响: 颗粒越小, 比表面积越大, 反应截面越大, 键强分布曲率越平, 弱键比例越大, 反应和扩散能力越大, 反应越剧烈.

3. 反应温度的影响: 温度变化对化学反应影响较大.

4. 成型压力的影响: 对纯固相, 压力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, 压力增大影响不明显, 有时甚至相反.

5. 反应气氛的影响: 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.

6. 矿化剂的影响

(1) 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的物质。一般矿化剂的含量在 1~3%，且通常情况下矿化剂仅仅是在某一个温度范围之内起作用。

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

7. Tammann 温度：强烈反应温度；烧结开始温度。

8. Hedvall 定律：当反应物之一有晶型转变时，则转变温度通常是反应开始明显的温度。

例题 5

例 5.1 把压力为 1atm、温度为 1000°C 的 1000m³ 成分为 20%CO、80%N₂ 的气体在温度高达 1000°C 的 FeO 上流动，求产生的 Fe 量。已知 $2\text{Fe} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{FeO}$ 氧化反应在 1000°C 时的 $\Delta G_1^\ominus = -368.82\text{kJ}$ ， $2\text{CO} + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{CO}_2$ ， $\Delta_2^\ominus = -307\text{kJ}$ 。

解 $\text{CO} + \text{FeO} \longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Fe}$ ， $\Delta^\ominus = 30.91\text{kJ}$ 。

$$\Delta^\ominus = RT \ln \frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}},$$

$$\frac{p_{\text{CO}}}{p_{\text{CO}_2}} = 18.54 = \frac{n(\text{CO})}{n(\text{CO}_2)},$$

$$n = 0.2 \times \frac{pV}{RT} = 1908.26\text{mol},$$

$$n(\text{CO}_2) = n(\text{Fe}) = \frac{1}{1 + 18.54} n = 97.65\text{mol}.$$

例 5.2 镍 (Ni) 在 0.1atm 的氧气中氧化，测得其重量增量 ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) 如下表：

表 5.1 Ni 的氧化增重表

温度/°C	时间/h				温度/°C	时间/h			
	1	2	3	4		1	2	3	4
550	9	13	15	20	650	29	41	50	65
600	17	23	29	36	700	56	75	88	108

(1) 导出其合适的反应速率方程。

(2) 计算其活化能。

解 (1) 观察得， $x^2 \approx kt$ ，其中 x 为增重量，符合抛物线规律，为扩散控制。因为

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

所以

$$\ln \frac{k_1}{k_2} = -E_a(T_1^{-1} - T_2^{-1}).$$

(2) 代入任意两组数据即可。

复习题 5

1. 根据 Bond Valence 理论计算 Na_2O 晶体的其晶胞参数.

2. 借助剑桥大学关于 Ellingham 图的网站, 回答下列问题:

(1) The Ellingham diagram shows values of which thermodynamic quantity as a function of temperature?

- Standard electrode voltage;
- Standard free energy change of reaction;
- Partial pressure of gas;
- Enthalpy change of reaction.

(2) For a closed system at equilibrium at a temperature T , which of the following statements are true?

- $\Delta G = 0$;
- $\Delta G^\ominus = 0$;
- $\Delta H = T\Delta S$;
- $\Delta S = 0$.

(3) Why are the slopes of many of the lines on the Ellingham diagram almost identical?

a. Most reactions involve the elimination of one mole of gas, so there is a similar standard enthalpy change of reaction.

b. Most reactions involve the elimination of one mole of gas, so there is a similar standard entropy change of reaction.

c. The activity of most of the metals is the same.

d. The partial pressure of the reacting gas is the same for all reactions.

(4) What thermodynamic quantity does the intercept at $T=0$ K for any standard free energy vs T line signify?

a. The approximate value of the standard entropy change;

b. The approximate value of the standard enthalpy change;

c. The equilibrium constant for the oxidation reaction;

d. Heat capacity of the oxide.

(5) What is the decomposition temperature (to the nearest 50 K) for Ag_2O ? (This question should be completed with the help of the interactive Ellingham diagram included with this TLP).

a. 460K b. 500K

c. 540K d. 620K

(6) What is the decomposition temperature (to the nearest 50 K) for PdO ? (This question should be completed with the help of the interactive Ellingham diagram included

with this TLP).

- a. 1050K b. 1100K
c. 1150K d. 1200K

(7) Which of the following elements can be used to produce Cr from Cr_2O_3 at 1200K? (This question should be completed with the help of the interactive Ellingham diagram included with this TLP).

- a. Mg b. Fe
c. Co d. Al

3. 如何从 Ellingham 图中查出温度 T 时某金属氧化物与 $\text{H}_2\text{-H}_2\text{O}$ 平衡体系的 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比 (或 $p(\text{H}_2)/P(\text{H}_2\text{O})$) 的方法, 并推导其理论根据.

4. (1) 以固-液溶解反应 $\text{Fe-H}_2\text{SO}_4$ 为例, 建立整体反应速率与各步骤反应速率间的定量关系 (假设固液界面的反应为二级反应), 并根据结果讨论其中一个步骤为决速步骤时该整体反应速率的简化计算公式.

(2) 推导反应物分别是铁板和球形铁粉情形时铁的质量与时间的关系式.

5. 实验发现, 等摩尔的碳酸钡和氧化硅之间的固相反应 $\text{BaCO}_3 + \text{SiO}_2 \longrightarrow \text{BaSiO}_3 + \text{CO}_2$ 满足下图所示的规律 (其中 X_B 是 BaCO_3 的转化率), 求 BaO 在 BaSiO_3 中的扩散活化能.

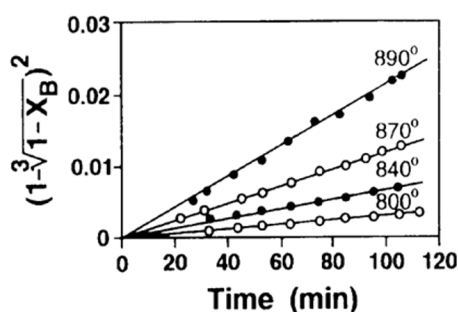


图 5.14 第 5 题图

6. 以图示的方式分析固相反应: $\text{AgCl} + \text{Cu} \longrightarrow \text{CuCl} + \text{Ag}$ 的反应步骤和机理.

7. 某粉末固相反应为扩散控制的反应. 反应在 1400°C 恒温 3600h 后, 有 20% 的粉料发生转化. 试求在 360h 后反应的转化率和反应完全完成所需的时间.

练习题 5

1. 什么是固相反应? 可划分为几种类型?
2. 纯固相反应在热力学上具有什么特点? 为什么说固相反应中有气体或液体参加时, van't Hoff 规则就不适用了?
3. 决定固相反应能否进行的因素是什么? 为什么固相反应往往不能进行到底?
4. 讨论固 1 + 固 2 = 固 3、固 1 + 气 = 固 2、固 1 = 气 + 固 2 三种反应的 $\Delta G_0 \sim T$ 曲线关系各具有什么形状特点.

5. 铜片要在 500°C 时不氧化, 氧气分压应该控制到怎样程度为合适? 1000°C 时又应怎样控制?

6. 从 Ellingham 图上看, 钙与碳相比较钙易被氧化; 但以日常的常识看, 碳易被氧化 (燃烧), 这个矛盾如何解释?

7. 制备纯钛时, 使用的盛器应该选择硅石制品还是矾土制品? 选择的依据是什么?

8. MgO 和 SiO₂ 固相反应生成 Mg₂SiO₄ 什么离子是扩散离子? 写出界面反应方程.

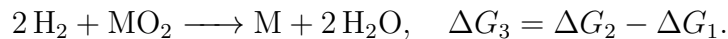
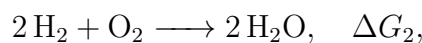
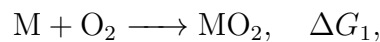
参考答案与解析 5

复习题 5

1. 由 $s_{ij} = (R_0/R)^N = 1/4$, 得 $R = 2.24$, 因此 $d_{ij} = R_{ij} - b \ln s_{ij} = 2.75 \text{ \AA}$. Na 原子在 1/8 晶胞的体心, 因此 $a = 6.36 \text{ \AA}$.

2. (1) b; (2) ac; (3) b; (4) b; (5) a (462K); (6) c (1139K); (7) ad (比较曲线的上下关系).

3. 平衡时, $\Delta G = \Delta G^\ominus + RT + \ln K$.



由平衡时 $\Delta G = 0$ 得

$$\Delta G_3^\ominus = \Delta G_2^\ominus - \Delta G_1^\ominus = RT \ln \frac{p(H_2)}{p(H_2O)}$$

所以作 $\Delta G_3^\ominus \sim T$ 得图, 根据斜率求得 $\frac{p(H_2)}{p(H_2O)}$.

3. (1) 反应的进行按照两个串联的过程完成: H⁺ 从 H₂SO₄ 溶液体相 (H⁺ 浓度为 C) 穿过厚度为 δ 的边界层扩散至 Fe 板表面 (固-液界面, H⁺ 浓度为 C_i) 和在此界面上发生析氢反应.

$$k_1 A(C - C_i) = k_2 A C_i^2,$$

$$C_i = \frac{-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 C}}{2k_2}.$$

(i) 当 $k_1 \gg k_2 C$ 时, 即扩散很快, 反应很慢时, 上式分子的指数部分按 Taylor 展开并只取到一次项, 则为

$$C_i = C = \frac{-k_1 + k_1(1 + 2k_2 C/k_1)}{2k_2},$$

则 Fe 的溶解速率 (即界面反应的速率) 为

$$r = k_2 A C^2.$$

(ii) 当 $k_1 \ll k_2 C$ 时, 即扩散很慢, 反应很快时, 上式可以化简为

$$C_i = C \sqrt{\frac{k_1}{k_2 C}} = 0,$$

因此

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

(iii) 当扩散速率和界面反应速率相当时, 则为联合控制, 此时

$$r = k_2 C_i^2 = \frac{(-k_1 + \sqrt{k_1^2 + 4k_1 k_2 C})^2}{4k_2}.$$

(2) (i) 当反应物是铁板时, 反应截面积与时间无关, $m = kt$.

(ii) 当反应物是球形铁粉时, 由

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

得 $m_0^{1/3} - m^{1/3} = k't$.

5. 图5.14说明该反应动力学符合抛物线规律, 因此是扩散控制的固相反应. 由于 Jander 方程对应的直线的斜率与扩散系数 D 成正比, 根据 $D = D_0 \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, 在图中取任意两个温度对应的直线的斜率, 依据斜率的比值可以计算出扩散活化能 E_a .

【注】Jander 方程的前提就是粒径 r 不变, 因此直接当做常数即可.

6. 见图5.13右图 Wagner 镶嵌块模型.

7. 由 Gingsting 方程

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

代入数据, 得

$$1 - \frac{2}{3} \times 0.2 - (1 - 0.2)^{2/3} = k \times 3600,$$

解得 $k = 1.36 \times 10^{-6} \text{h}^{-1}$. 因此在 360h 时, 有

$$1 - \frac{2}{3}G - (1 - G)^{2/3} = 1.36 \times 10^{-6} \times 3600,$$

使用 Mathematica 求数值解, 得

```
In[1]:= FindRoot[1 - 2/3 * x - (1 - x)^(2/3) == 1.36 * 10^(-6) * 360, {x, 0.5}]
求根
```

```
Out[1]= {x -> 0.0653997}
```

因此反应了 6.54%. 当完全反应时, $G = 1$, 代入数据, 有

$$1 - \frac{2}{3} = 1.36 \times 10^{-6} t,$$

解得 $t = 2.45 \times 10^5 \text{h}$.

【注】第一小问可以用 Jander 方程, 第二小问不可以.

练习题 5

略.