

Реакции твердое + твердое

Особенности:

- 1) Реакция протекает на контактах.
- 2) Реагенты после начала реакции разделены слоем продукта.
- 3) Положительный тепловой эффект

I) Роль контактов.

1. Роль числа контактов
2. Роль площади контакта

II) Разделение реагентов по ходу процесса твердым продуктом.
Транспортные процессы.

Пути поддержания реакционного режима.

1. Диффузия через слой продукта.

Механизм процессов.

Пути управления твердофазным процессом.

Допирование.

Механическое активирование.

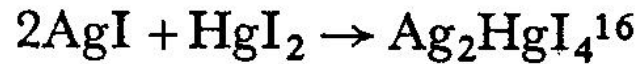
2. Перенос реагента через газовую и жидкую фазы

III) Тепловыделение по ходу реакции.

Процессы самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.

IV) Получение наночастиц при твердофазном синтезе.

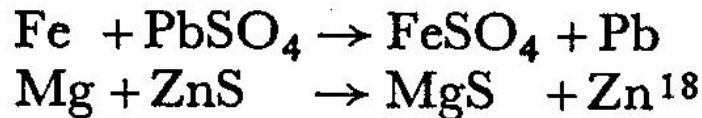
Formation of double or complex salts:



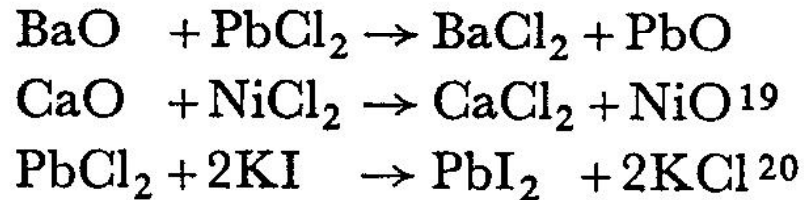
Reactions of free metals with reducible compounds:



Reactions of free metals leading to cation exchange:



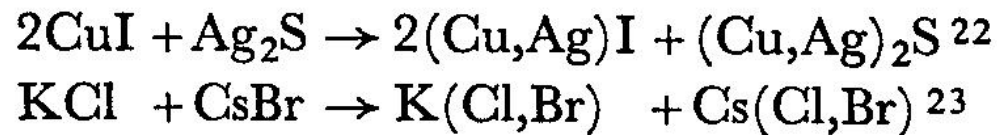
Double decomposition reactions:



Direct formation of solid solutions (correctly regarded as a solid-solid reaction):



Reactions involving solid solutions in more complex processes:



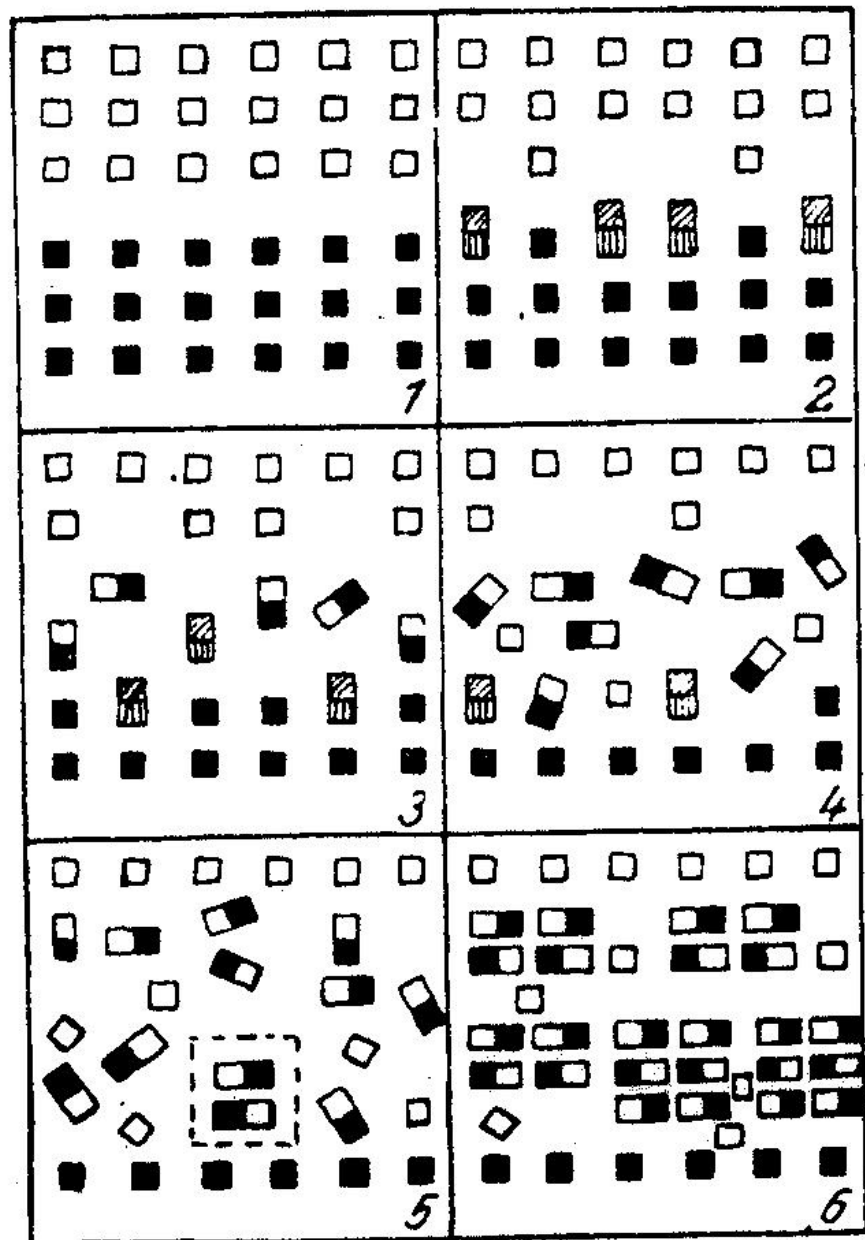


Abb. 33. Schematische Darstellung der aufeinanderfolgenden Zustände nach W. JANDER und WEITENDORF.

Будем считать поверхности соприкасающимися, если расстояние между ними не превышает радиуса действия молекулярных сил. Известно, что величина этого радиуса измеряется

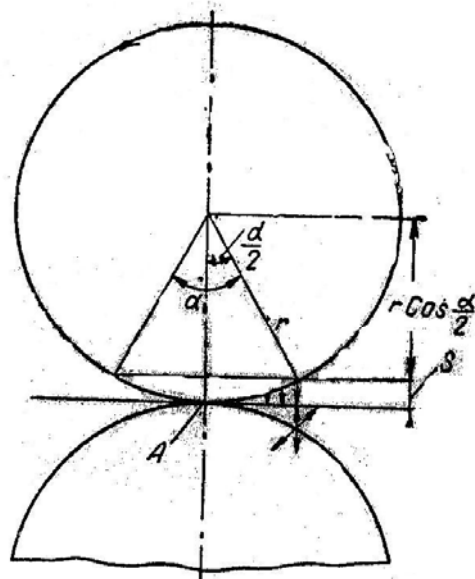


Рис. 10. Схема контакта между двумя шарообразными зернами

ангстремами, т. е. имеет порядок 10^{-8} см. Размеры зерен исходных реагентов в соответствии с условиями осуществления различных, относимых к твердофазовым, процессов в технологии силикатов, глинозема, электротермических и других производств можно считать лежащими в пределах $1-10^{-3}$ см.

Вернемся вновь к гладким сухим шарообразным частицам (зернам) одинакового диаметра. Пусть две такие частицы радиусом r соприкасаются между собой в некоторой точке A (рис. 10). Обозначим через S радиус действия молекулярных сил и α — центральный (телесный) угол, ограничивающий поверхность зерен, попадающую в сферу действия молекулярных сил другого зерна.

Косинус половины этого угла можно определить из равенства

$$S = r \left(1 - \cos \frac{\alpha}{2} \right). \quad (14)$$

При $S = 10^{-8}$ см и $r = 10^{-1} - 10^{-3}$ см из уравнения (14) получаем, что α может иметь величину от нескольких (1—2) секунд до нескольких минут, чему соответствует теоретически возможная поверхность контакта между частицами от 10^{-7} до 10^{-4} полной поверхности этих частиц.

Результаты ряда исследований [47, 58, 59] показывают, что в реальных массах поверхность контакта между их зернами измеряется миллионными и даже десятимиллионными долями полной поверхности зерен.

**Примерная величина поверхности контакта
между частицами мелкозернистой массы¹**

Диаметр зерна в см	Объем зерна в см ³	Поверхность зерна в см ²	Количество зерен в 1 см ³ массы	Поверхность зерен в 1 см ³ массы в см ²	Примерная поверхность контакта между зернами на 1 см ³ массы в см ²
1	$5,23 \cdot 10^{-1}$	3,14	1	3	$3 \cdot 10^{-6}$
$5 \cdot 10^{-1}$	$6,54 \cdot 10^{-2}$	$7,84 \cdot 10^{-1}$	7,64	6	$6 \cdot 10^{-6}$
$1 \cdot 10^{-1}$	$5,23 \cdot 10^{-4}$	$3,14 \cdot 10^{-2}$	$9,57 \cdot 10^{+2}$	$3 \cdot 10$	$3 \cdot 10^{-5}$
$5 \cdot 10^{-2}$	$6,54 \cdot 10^{-5}$	$7,84 \cdot 10^{-3}$	$7,64 \cdot 10^{+3}$	$6 \cdot 10$	$6 \cdot 10^{-5}$
$1 \cdot 10^{-2}$	$5,23 \cdot 10^{-7}$	$3,14 \cdot 10^{-4}$	$9,57 \cdot 10^{+5}$	$3 \cdot 10^2$	$3 \cdot 10^{-4}$
$5 \cdot 10^{-3}$	$6,54 \cdot 10^{-8}$	$7,84 \cdot 10^{-5}$	$7,64 \cdot 10^{+6}$	$6 \cdot 10^2$	$6 \cdot 10^{-4}$

¹ Вычислено при условии, что зерна шарообразны и $V_{св} = 50\%$.

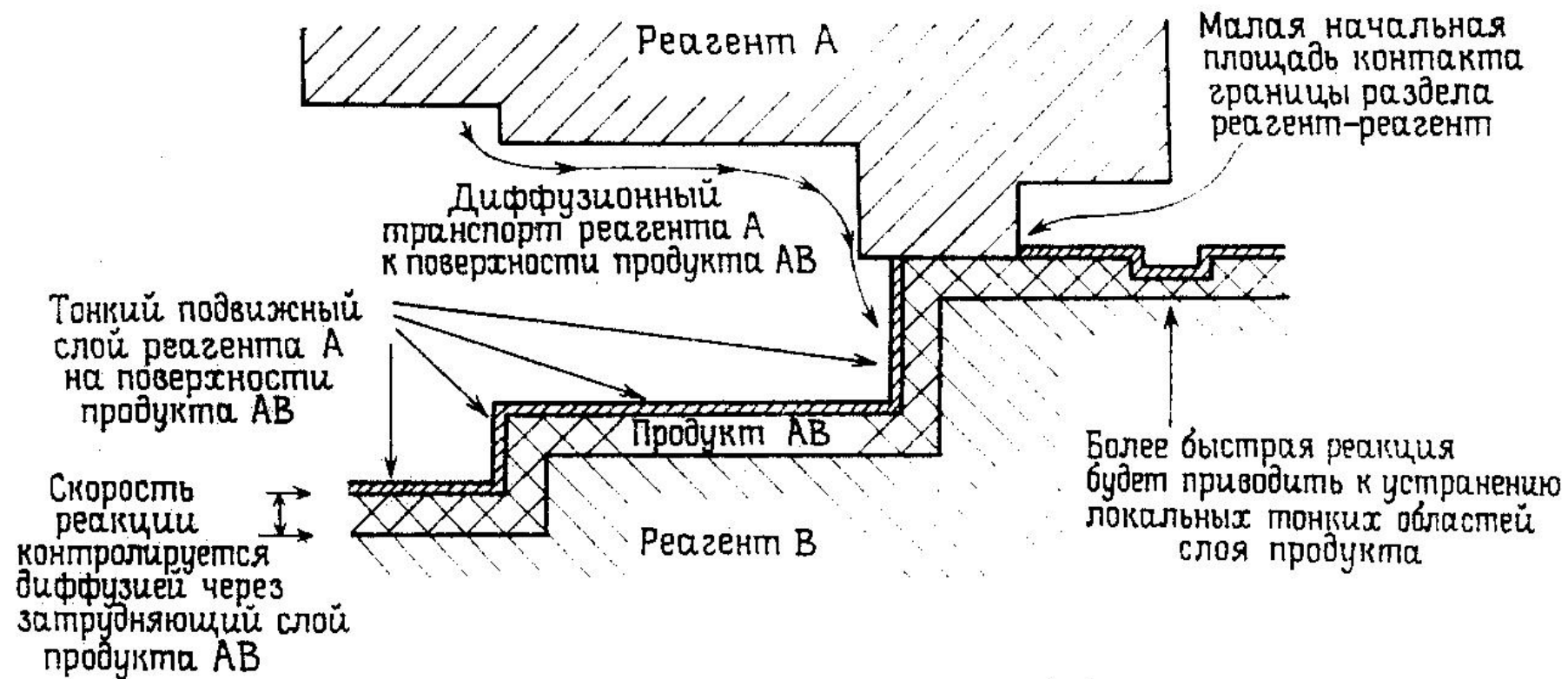


Рис. 5.1. Схема твердофазной реакции $A + B \rightarrow AB$, в которой частицы более подвижного реагента (А) транспортируются к внешней поверхности фазы продукта (АВ) и скорость контролируется диффузией компонентов А и/или В через затрудняющий слой АВ.

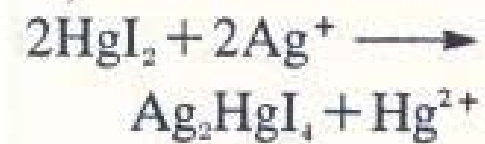
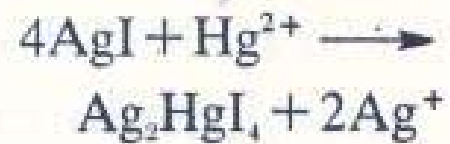
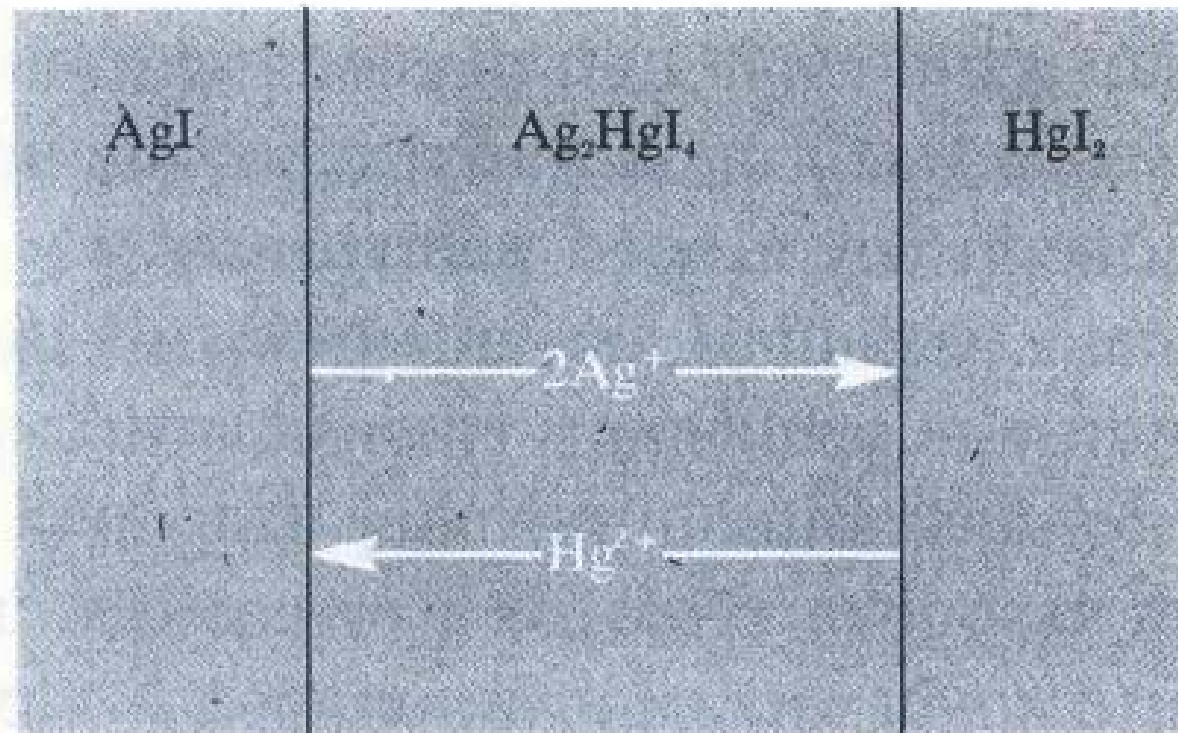


Figure 9.4. Schematic of a solid-state addition reaction, showing ionic motions and reactions at the interfaces with the assumption that both cations are mobile in the product phase.

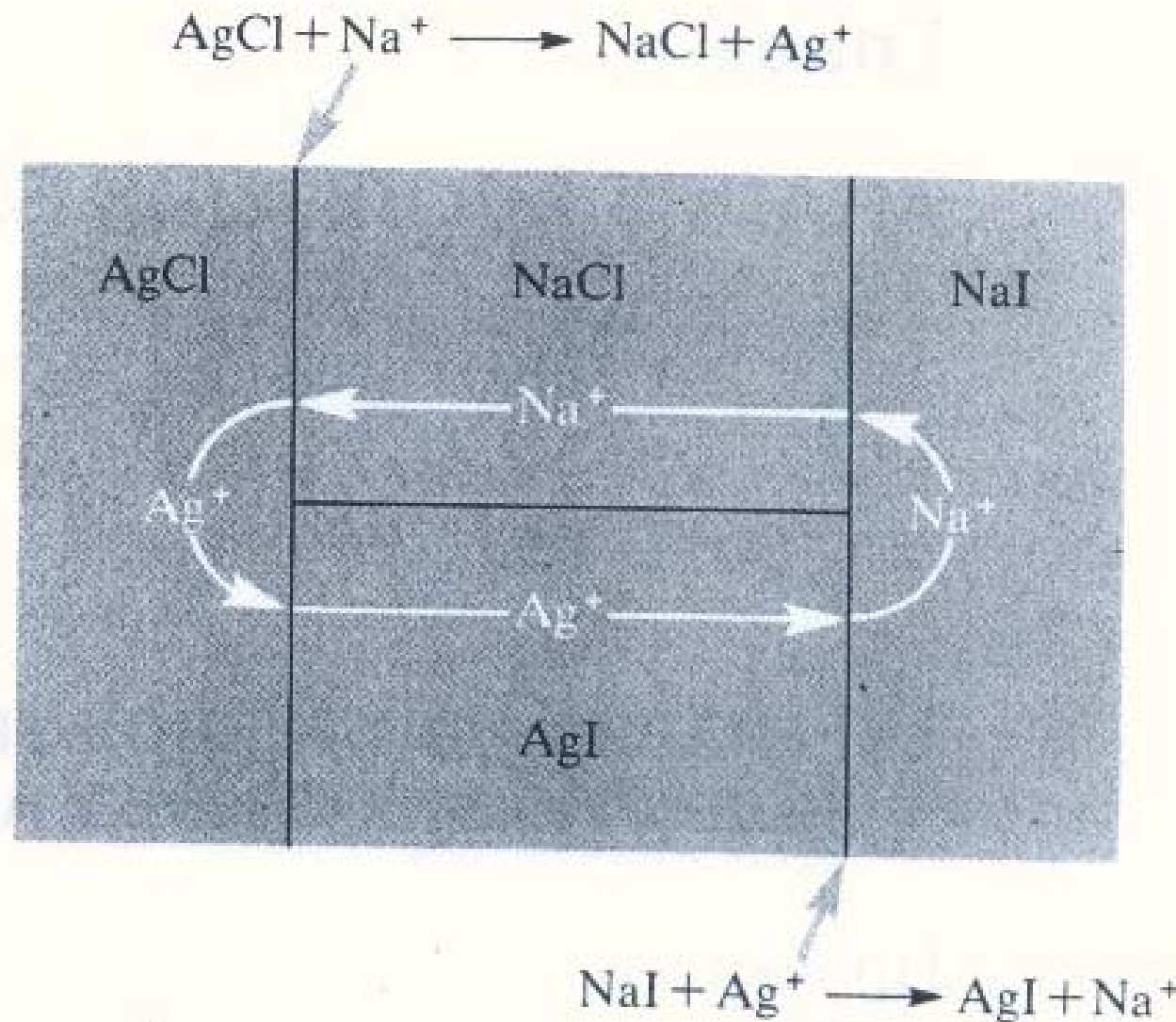


Figure 9.5. Schematic of a solid-state double decomposition reaction, showing ionic motions and reactions at the interfaces.

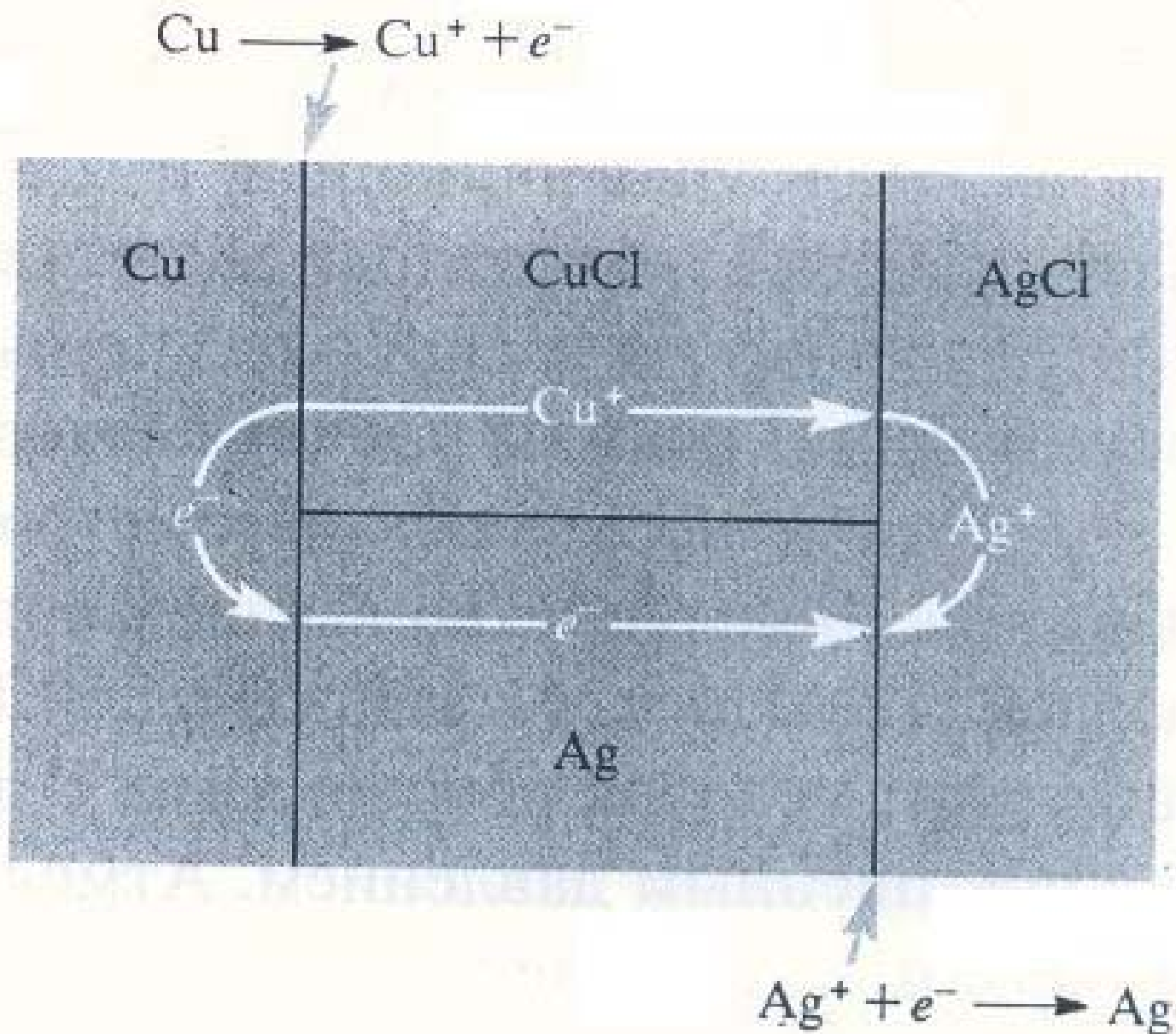


Figure 9.6. Schematic of solid-state reaction requiring flow of electrons through product phases.

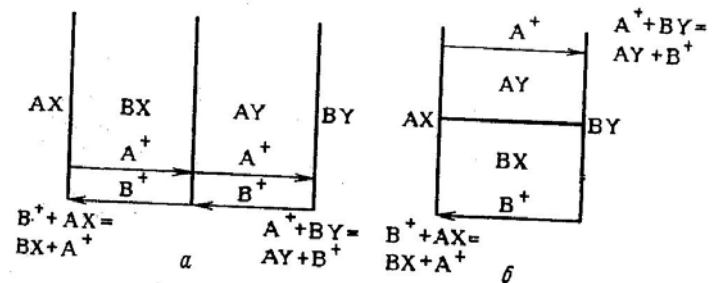


Рис. 2.22. Механизм реакций двойного обмена по Иосту (а) и Вагнеру (б).

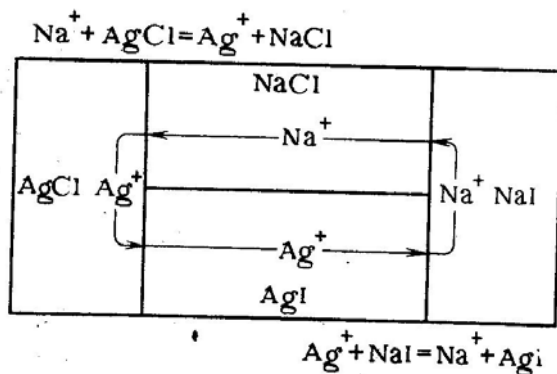


Рис. 2.23. Схема твердофазного взаимодействия $AgCl + NaI = AgI + NaCl$ по Вагнеру.

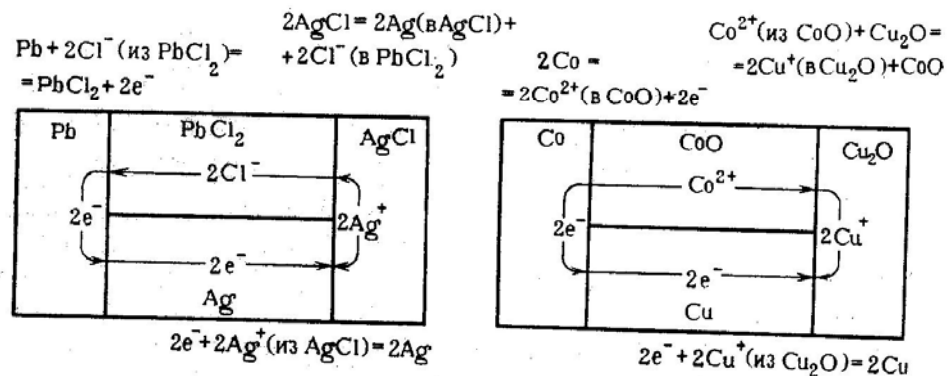


Рис. 2.24. Схема твердофазных реакций $Pb + 2AgCl = 2Ag + PbCl_2$ (а) и $Co + Cu_2O = CoO + 2Cu$ (б) по Вагнеру.

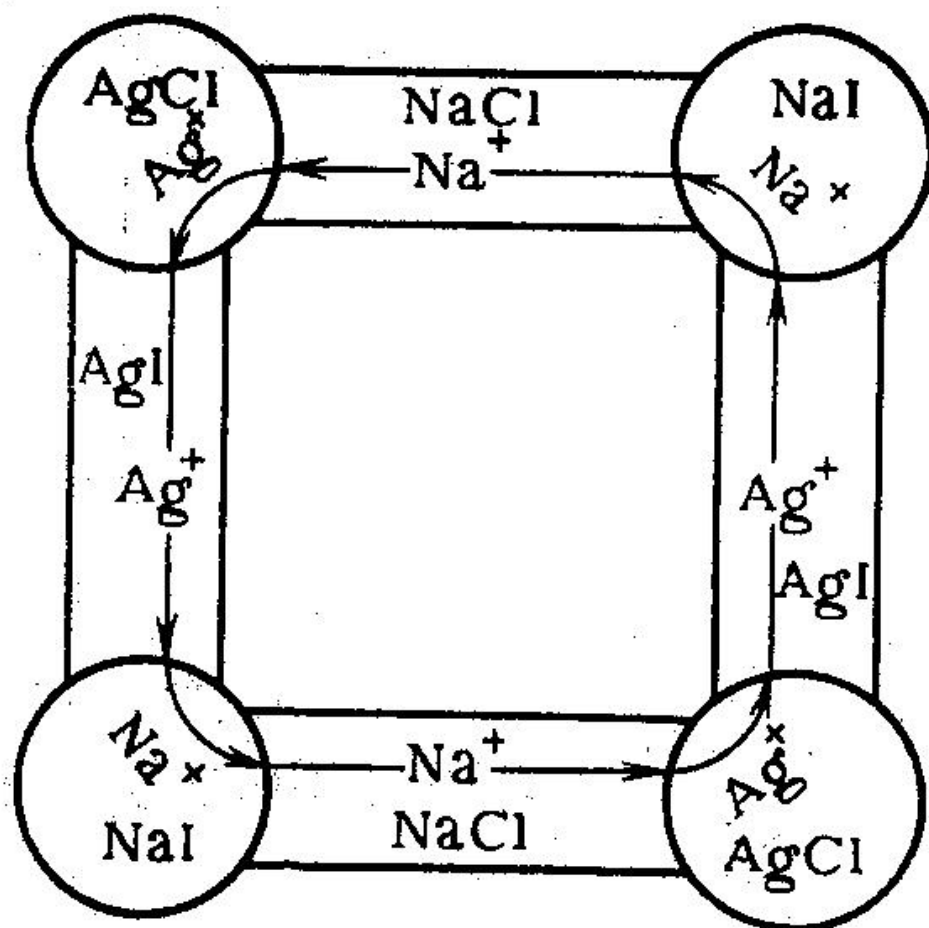


Рис. 2.25. Схема короткозамкнутых локальных элементов в применении к реакции двойного обмена $\text{AgCl} + \text{NaI} = \text{AgI} + \text{NaCl}$ в порошкообразных смесях.

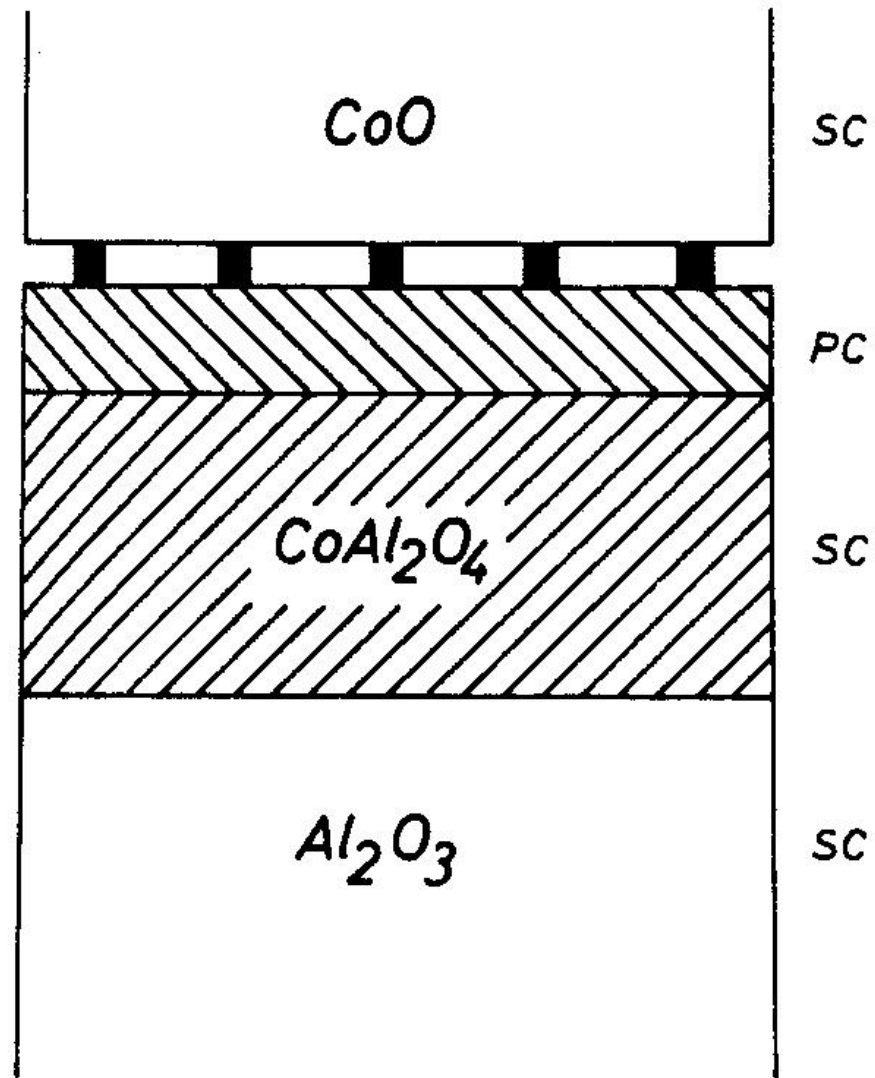


Fig. 5 Marker position and morphology for the reaction $\text{CoO}(\text{SC}) + \text{Al}_2\text{O}_3(\text{SC}) = \text{CoAl}_2\text{O}_4$.

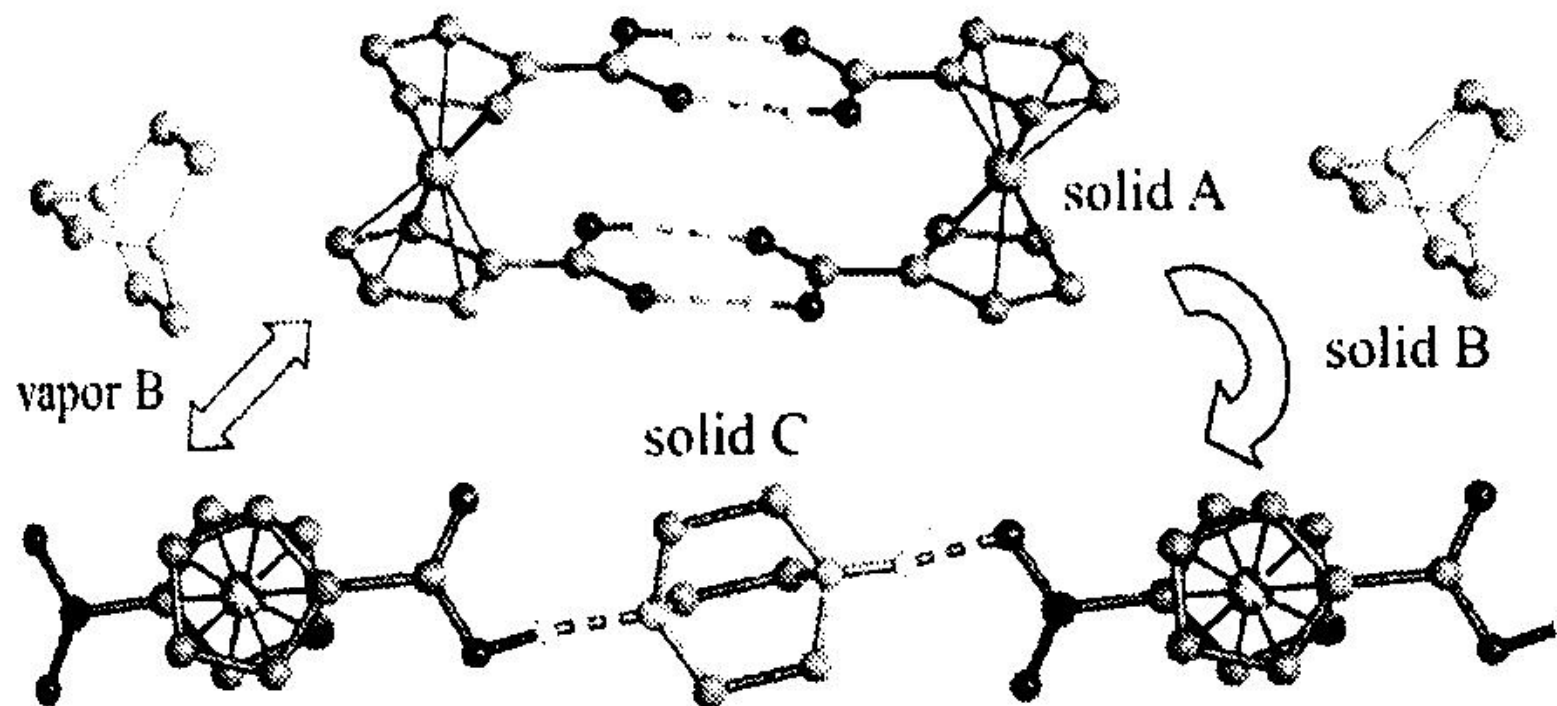
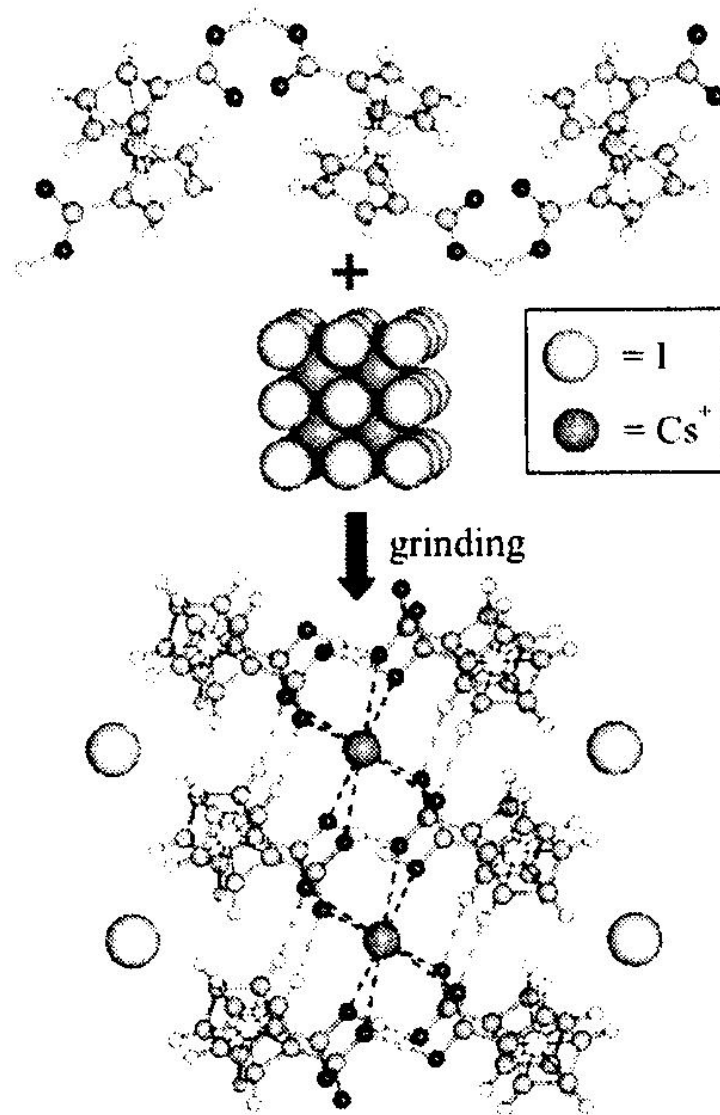


Fig. 3 The solid–vapour and solid–solid reactions involving 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane with formation of a linear chain of hydrogen-bonded $[\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})]^-$ anions and monoprotonated $[\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2)_3\text{NH}]^+$ cations. From [15] reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry



A pictorial representation of the process leading from $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})]$ and CsI to $[\text{Co}^{\text{III}}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COOH})(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_4\text{COO})]_2 \cdot \text{Cs}^+\text{I}^-$.
 From [15] reproduced by permission of the Royal Society of Chemistry

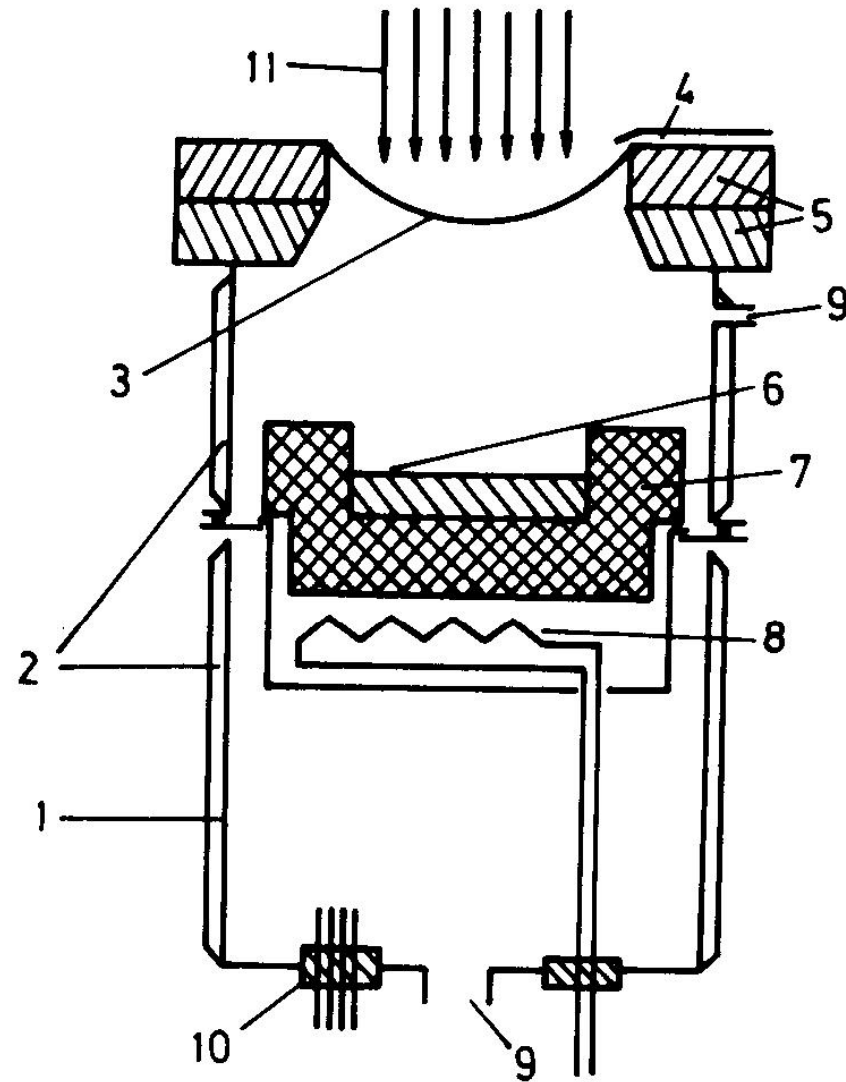


Fig. 1. The scheme of equipment used for the study of radiation-thermal processes (1 - body, 2 - water jacket, 3 - foil, 4 - nozzle of air-blow of a foil, 5 - frames, 6 - a sample with a thermocouple introduced, 8 - heater, 9 - branch pipe for gas supply and exhaust, 10 - thermocouple introduction, 11 - electron beam).

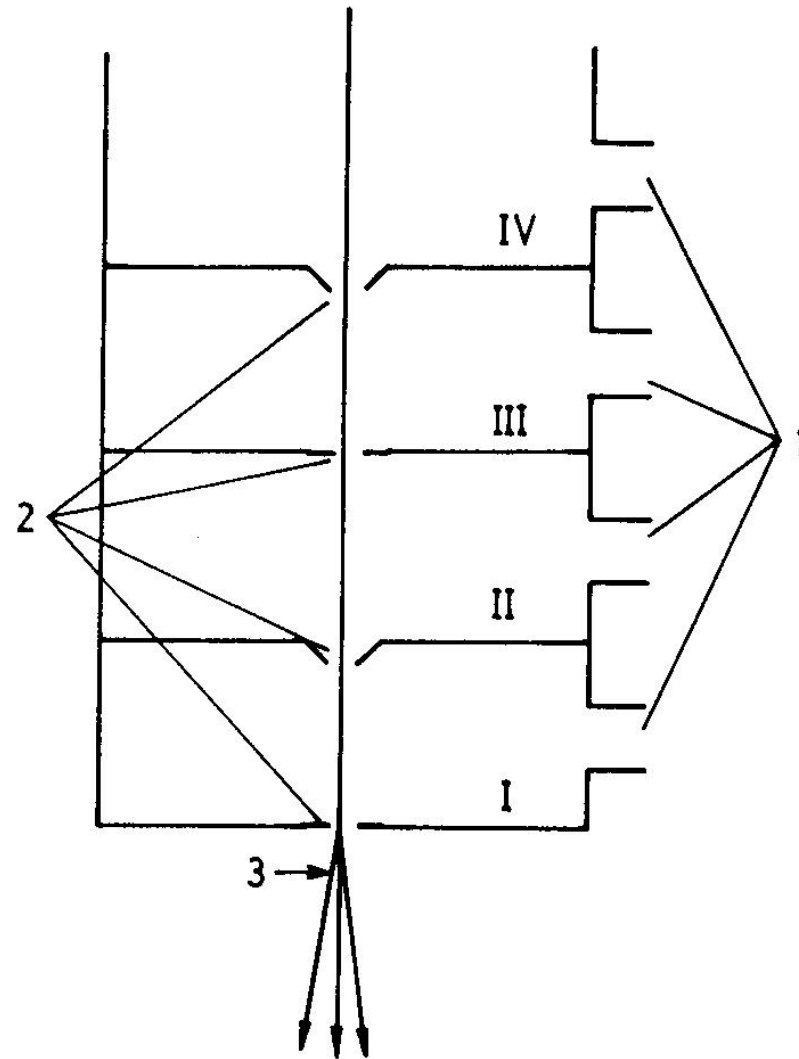


Fig. 2. The scheme of device for concentrated outlet of the beam. 1 - branch pipes for exhaustion, 2 - diaphragms, 3 - electron beam. Residual pressure: in the first stage - 5Pa, second - 10^{-1} Pa, third - 10^{-3} Pa, fourth - 10^{-5} Pa.

Table 2 Solid state reactions proceeding under RT-conditions

1. $2\text{CaO} + \text{SiO}_2$	Ca_2SiO_4
2. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2NaFeO_2
3. $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	2NaAlO_2
4. $\text{CaO} + \text{NaAlSiO}_4$	$\text{Ca}_2\text{SiO}_4, \text{NaAlO}_2$
5. $\text{CaO} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2$	cement
6. $\text{BaCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{BaFe}_{12}\text{O}_{19}$
7. $\text{SrCO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$
8. $2\text{BaCO}_3 + \text{SrCO}_3 + \text{WO}_3$	Ba_2SrWO_6
9. $\text{SrMoO}_4 + \text{SrWO}_4$	$\text{Sr}(\text{Mo}, \text{W})\text{O}_4$
10. $\text{PbO} + \text{MoO}_3$	PbMoO_4
11. $\text{PbO} + \text{WO}_3$	PbWO_4
12. $\text{CaO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaFe}_{12}\text{O}_{19}$
13. $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{LiFeO}_2; \text{LiFe}_5\text{O}_8$
14. $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{TiO}_2$	$\text{Li}(\text{Fe}, \text{Ti})_x\text{O}_y$
15. $\text{BaO} + \text{TiO}_2$	BaTiO_3
16. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$	2KFeO_2
17. $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$	2KAlO_2

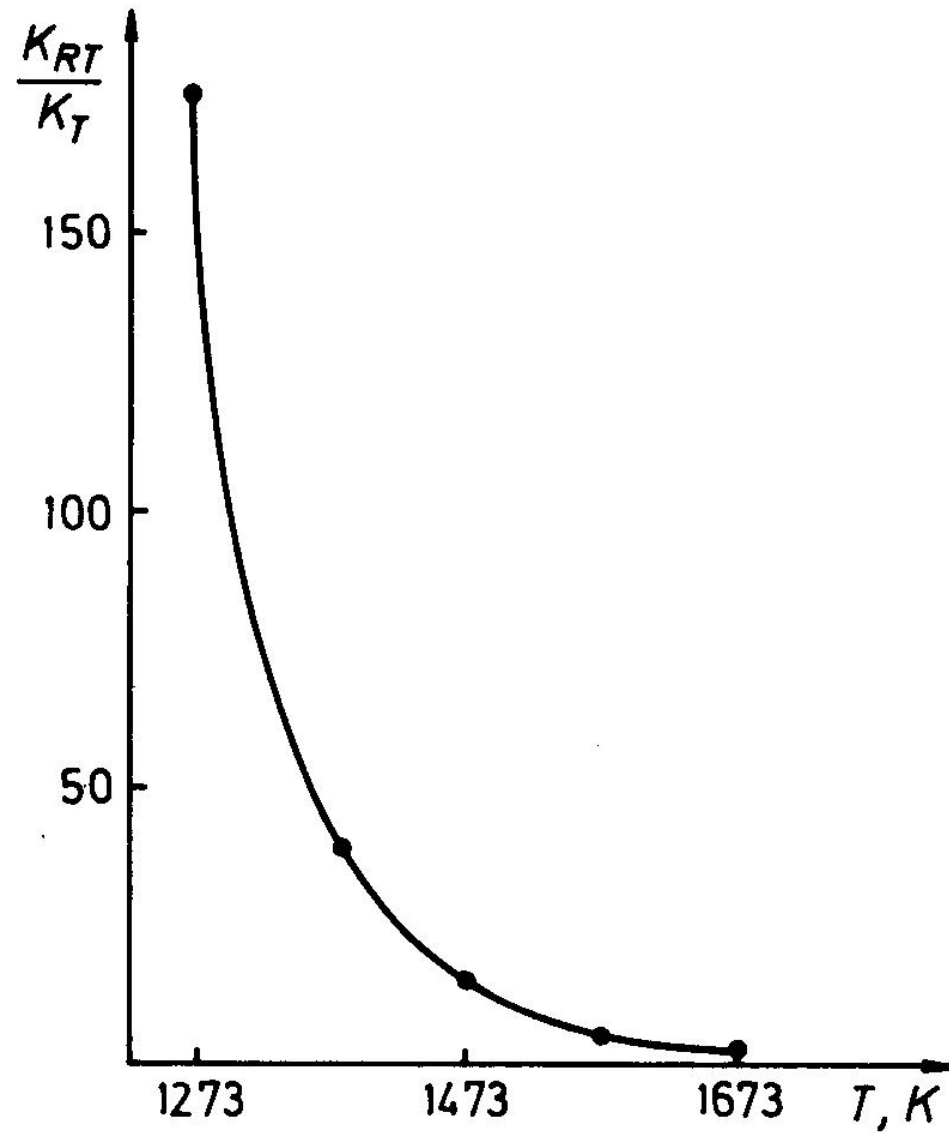


Fig. 3. Dependence of rate constants $\frac{K_{r-t}}{K_t}$ on temperature of radiation-thermal ($r-t$) and thermal (t) synthesis of calcium orthosilicate.

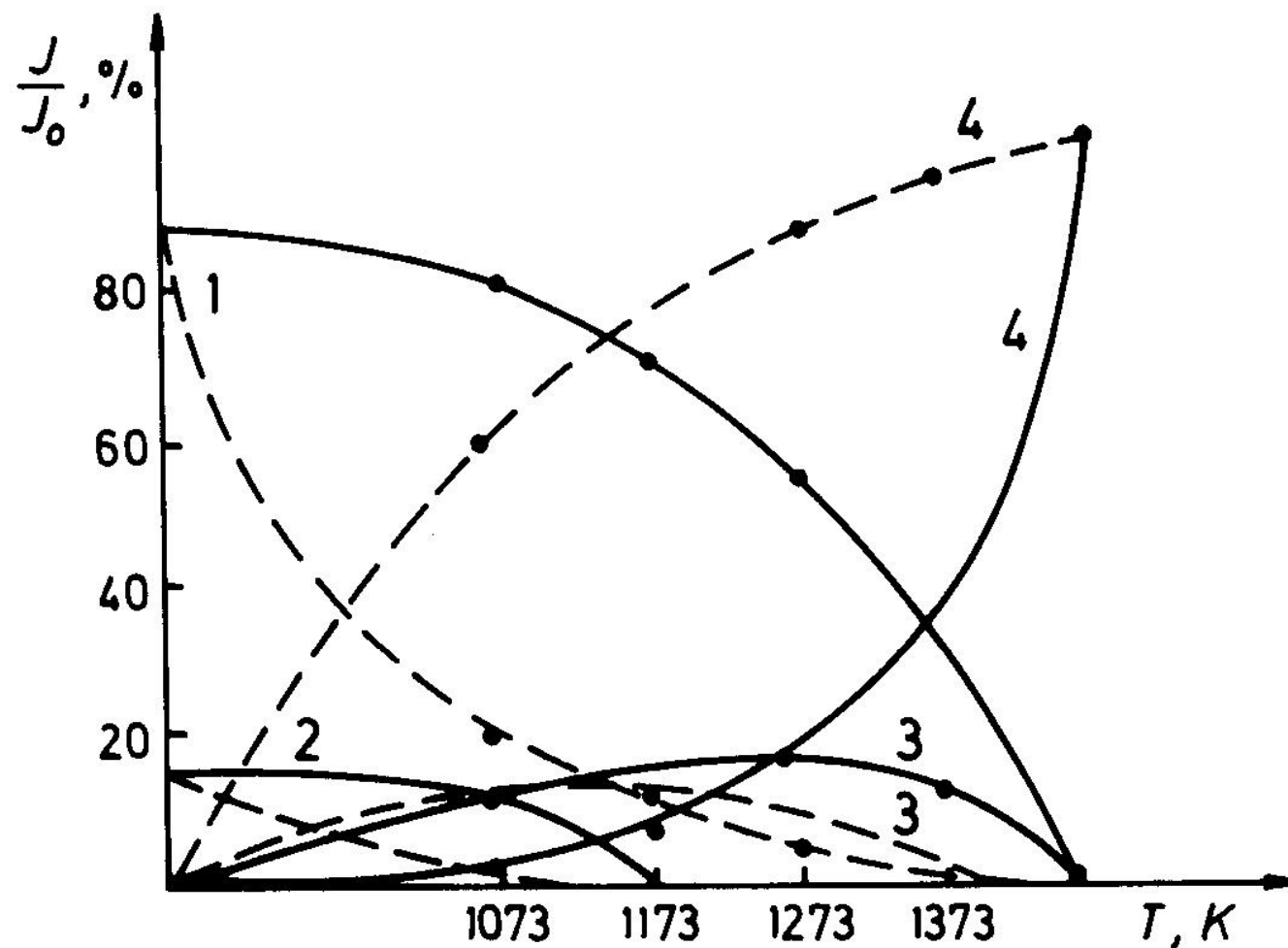


Fig. 4. Synthesis of strontium hexaferrite by accelerated electron beam (continuous lines) and during conventional thermal heating (dash lines). 1 - initial Fe_2O_3 , 4 - and strontium hexaferrite, 2,3 - intermediate long-living phases. Qualitative X-ray phase analysis. Conditions of thermal treatment: RT-synthesis-independent samples; 15 min; thermal synthesis: 973K - 5 hr, grinding + 5 hr at 1073K, grinding + 5 hr at 1173K, grinding + 5 hr at 1273K + 5 hr at 1373K = 5 hr at 1473K.

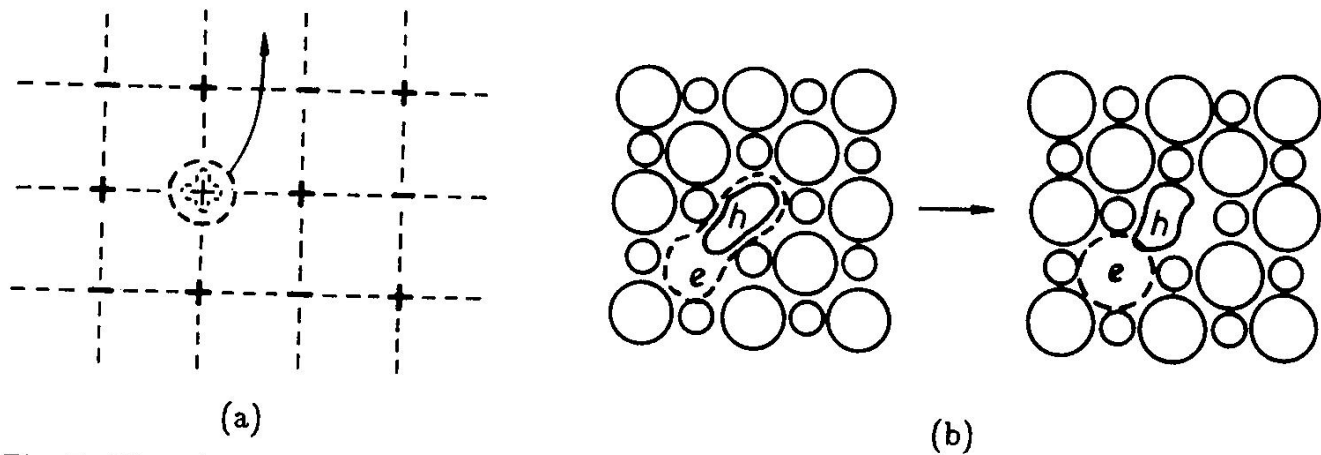


Fig. 5. The scheme of formation of point defects under irradiation of a solid. (a) the mechanism of Varli, (b) relaxation of self-captured exciton in the lattice.

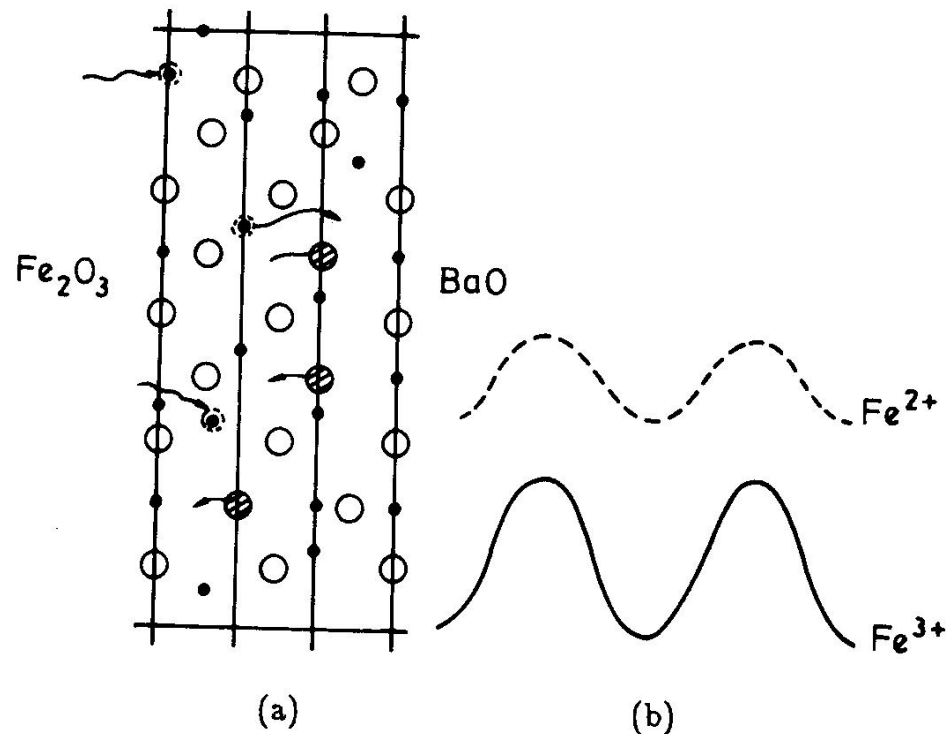


Fig. 6. Diffusion of reduced metastable cations. (a) diffusion via product layer \odot - Fe^{2+} , \bullet - Fe^{3+} , \odot - Ba^+ , \circ - Ba^{2+} , (b) periodical potential during Fe^{2+} and Fe^{3+} movement in the lattice.

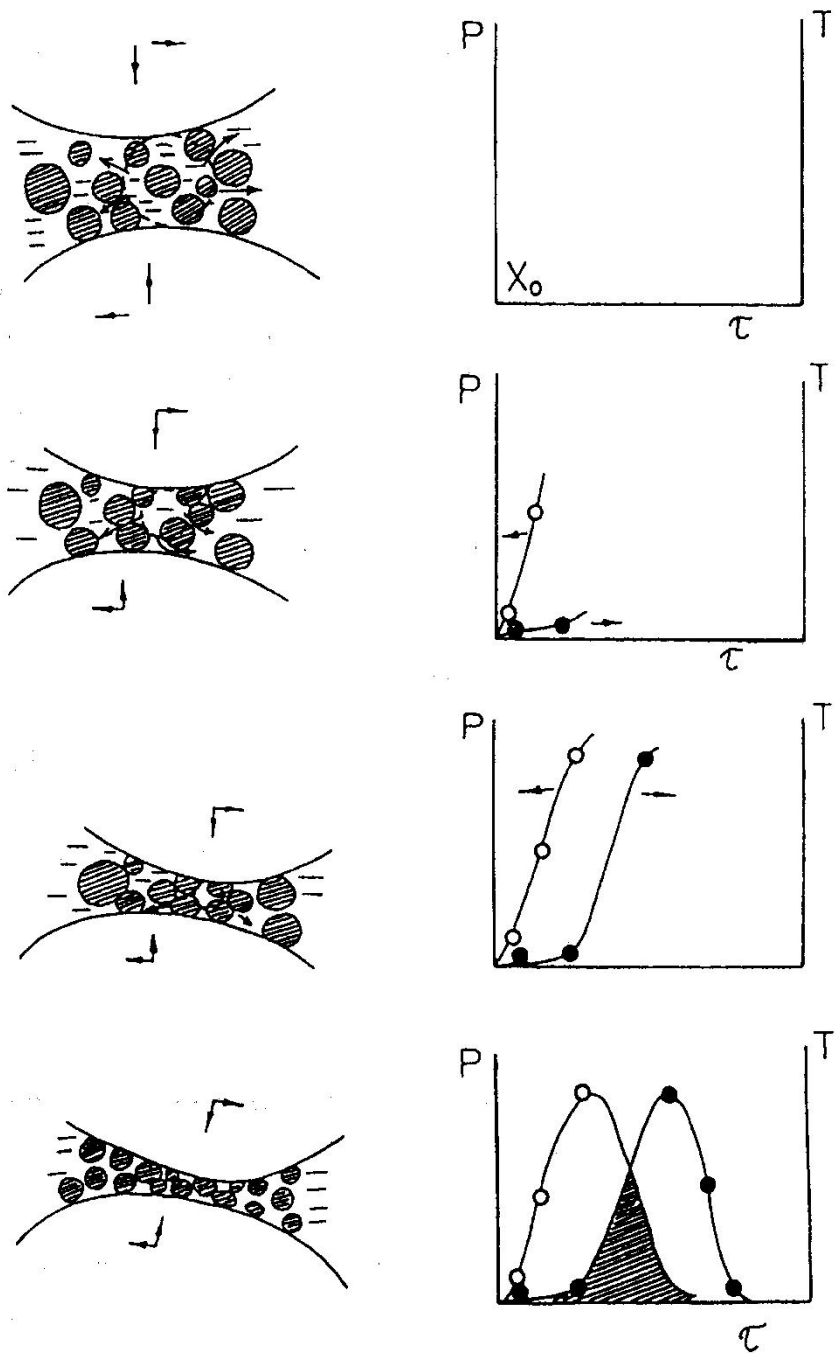


Fig. 3. Hydrothermal conditions as a result of pressure-temperature superimposing during mechanical treatment of the pulp (type 2).

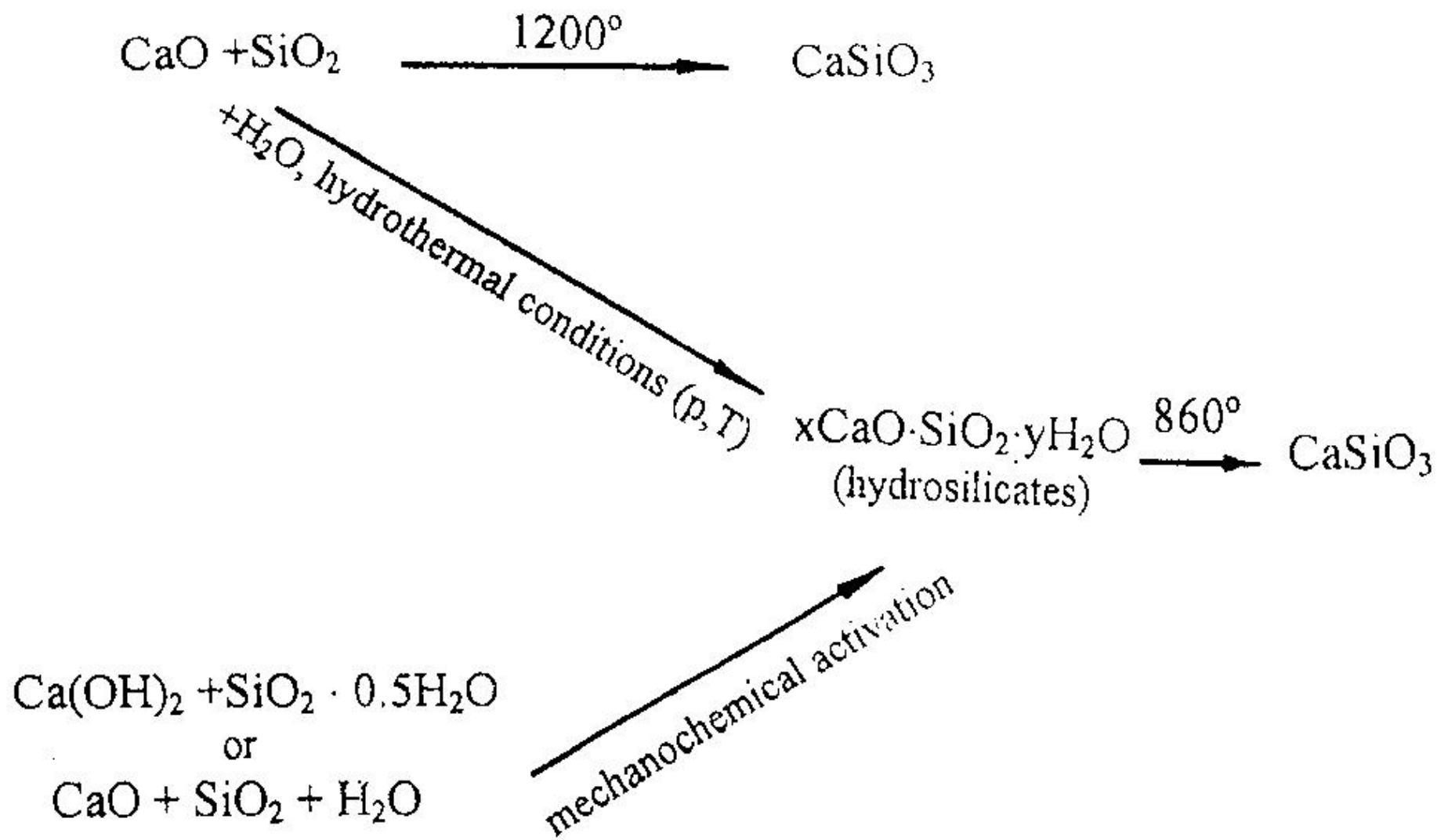


Fig. 5. Scheme of processes in the system $\text{Ca(OH)}_2 - \text{SiO}_2 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ and $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$.

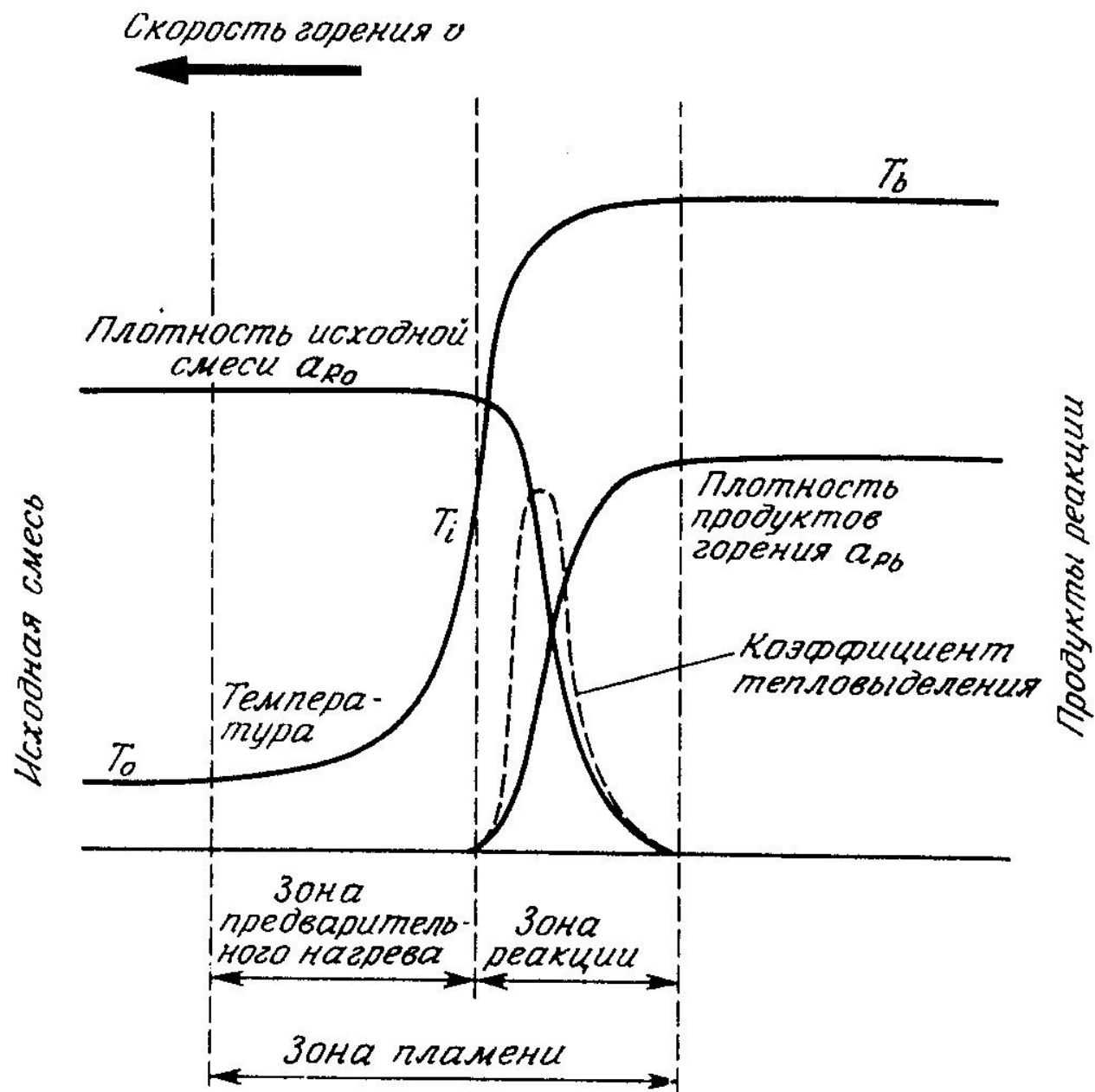


Рис. 1.1. Структура и основные характеристики волны горения.

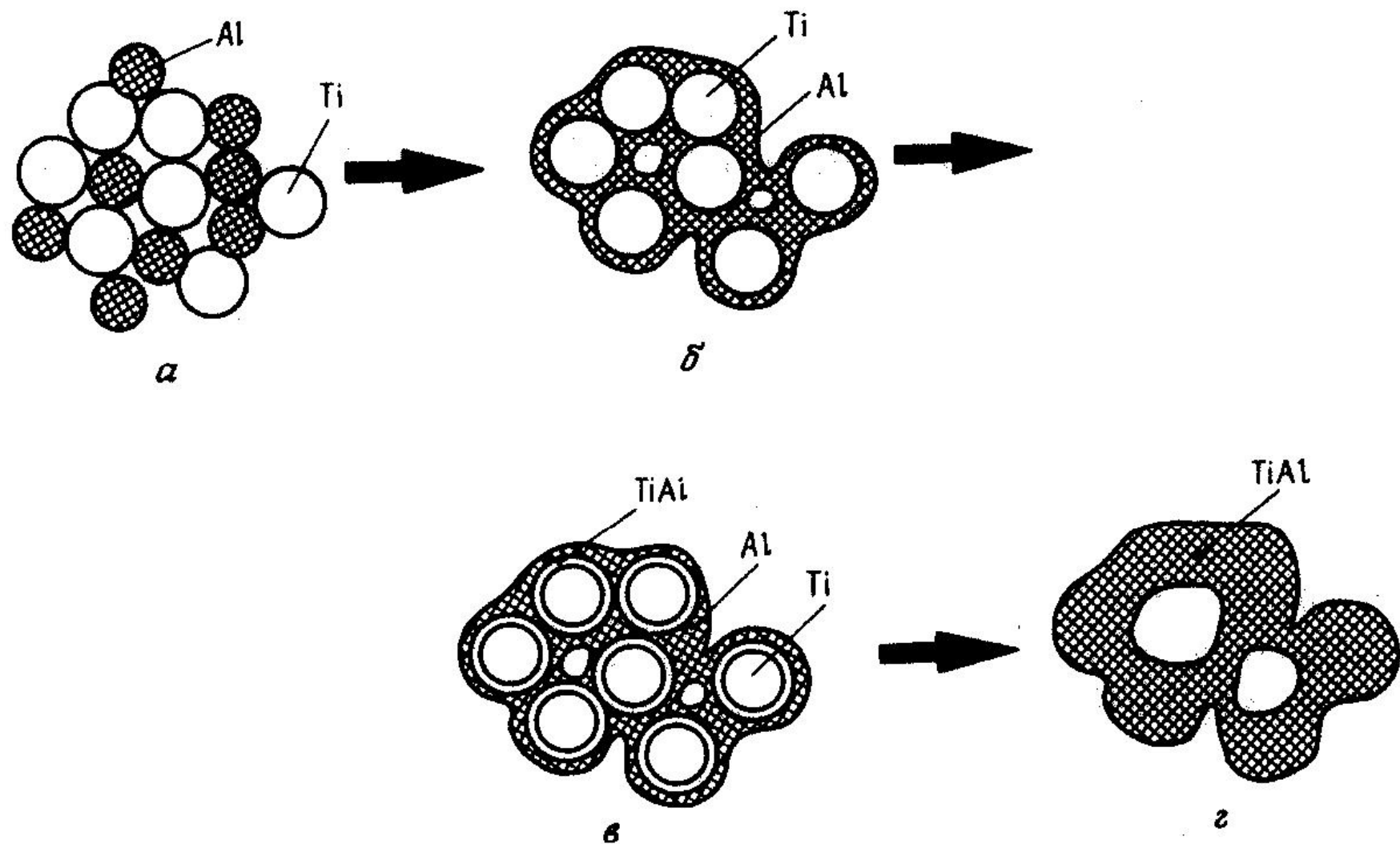


Рис. 2.6. Схема процесса синтеза сжиганием TiAl. *a* — заготовка ($T < 932$ K); *б* — начало плавления частиц алюминия ($T = 932$ K); *в* — процесс синтеза ($932 < T < 1750$ K); *г* — готовый продукт ($T = 1750$ K).

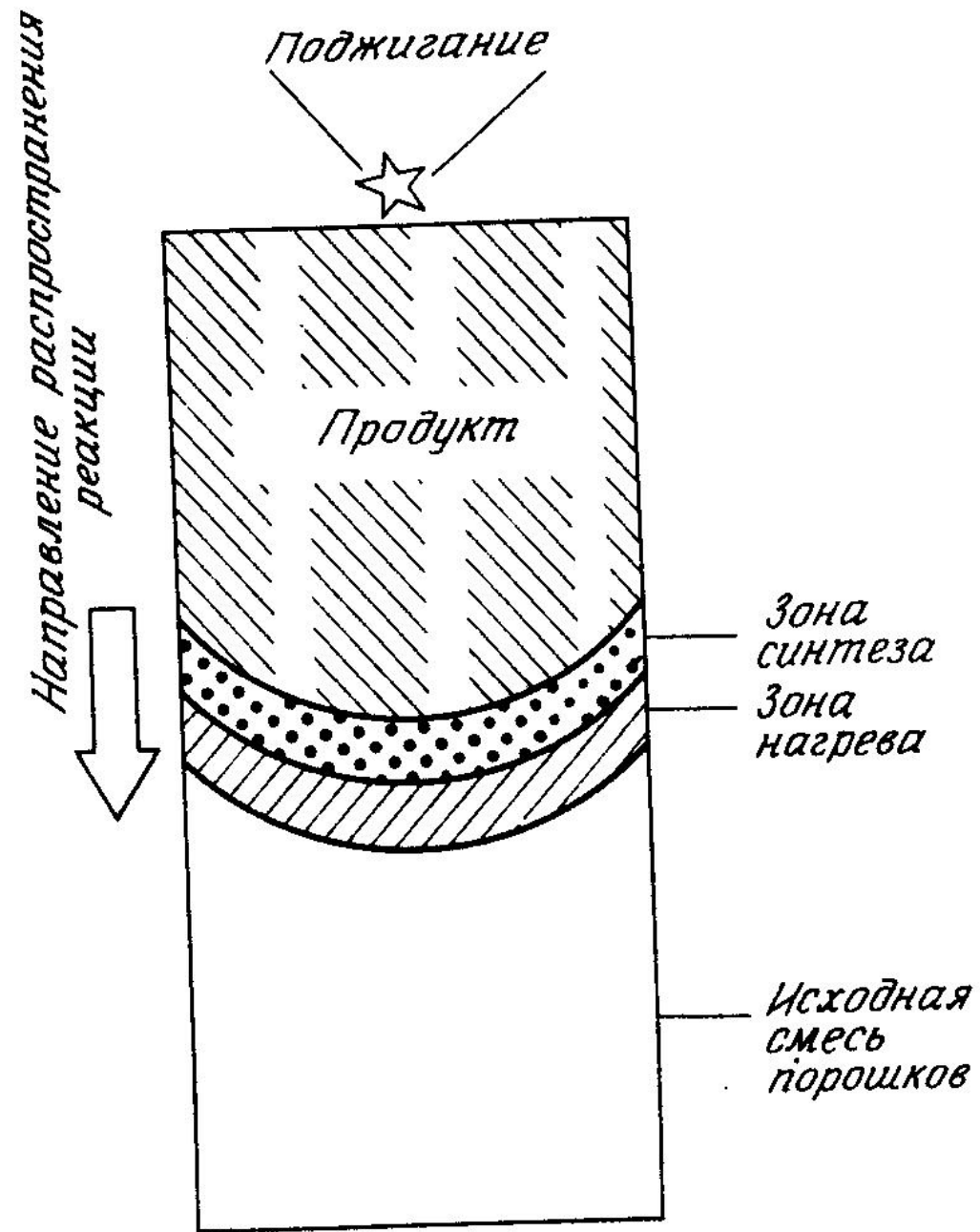


Рис. 3.4. Схема реакции синтеза сжиганием в самораспространяющемся режиме.

Таблица 3.2. Химические реакции при синтезе керамики сжиганием

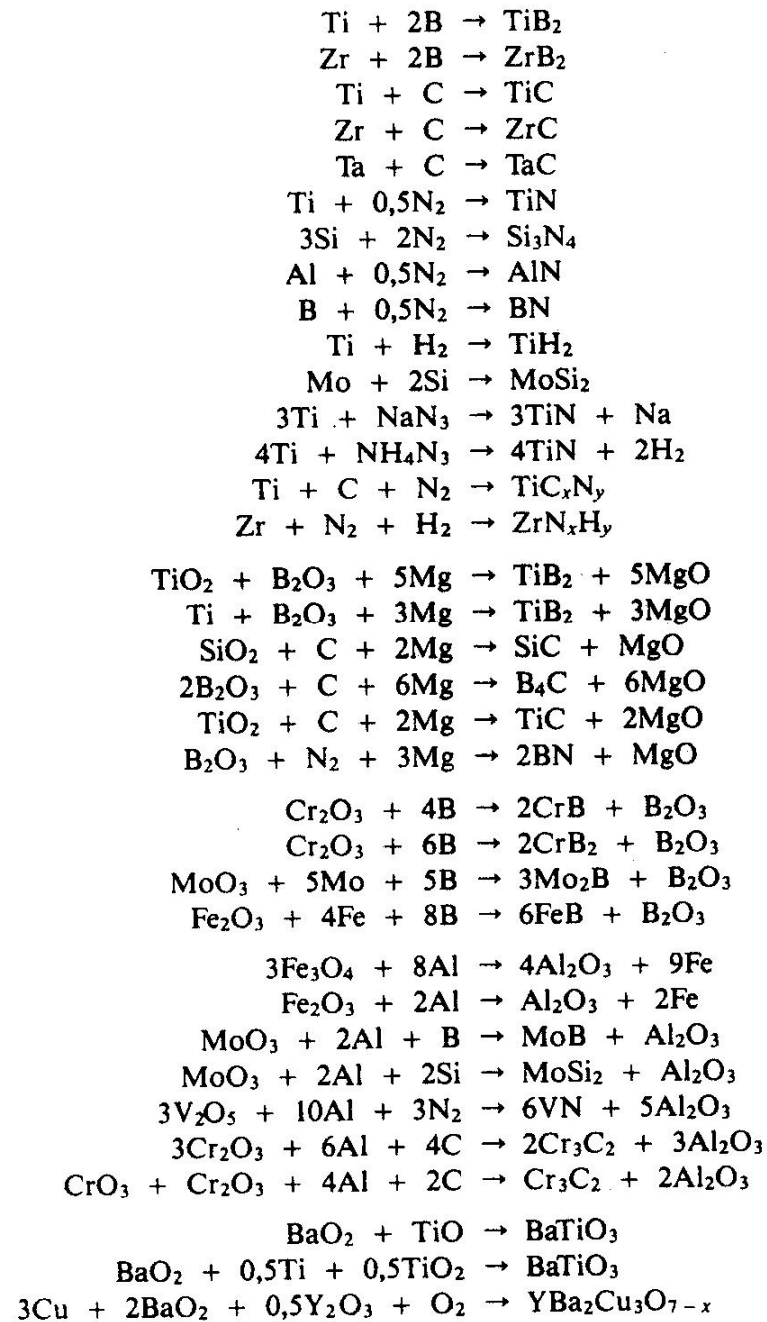
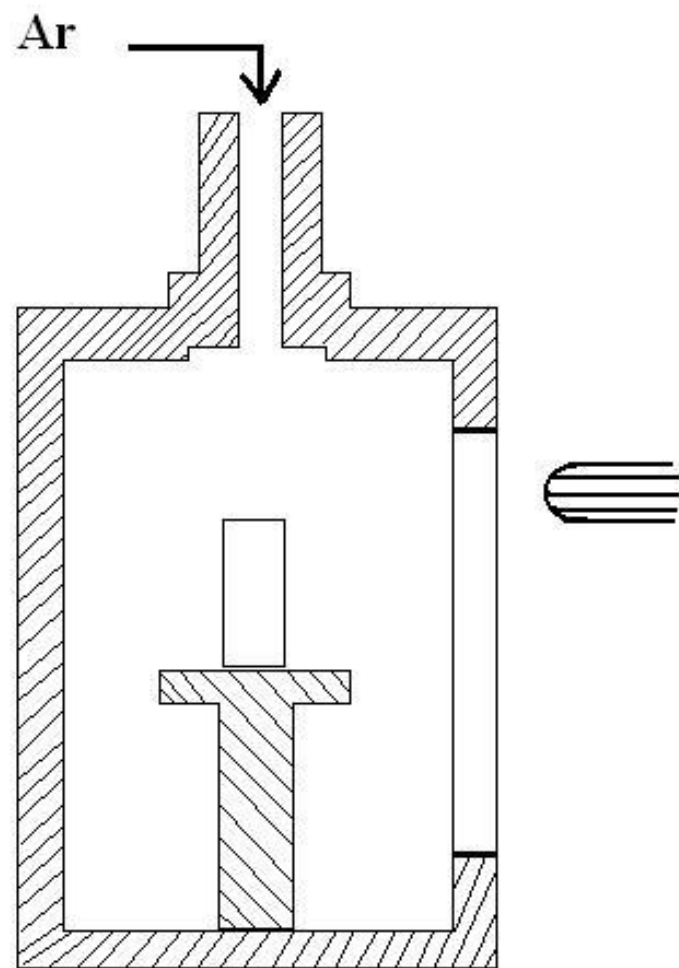


Таблица 1

№ пп.	Реакция	$T_{ад}, K$	$Q,$ кДж/моль	Режим механо- синтеза
1	$PbO + SiO_2 = PbSiO_3$	600	50	плавный
2	$PbO + TiO_2 = PbTiO_3$	950	65	то же
3	$PbO + MoO_3 = PbMoO_4$	1400	160	"
4	$CaO + MoO_3 = CaMoO_4$	1420	167	"
5	$SrO + MoO_3 = SrMoO_4$	1600	205	"
6	$PbO_2 + MoO_2 = PbMoO_4$	1650	180	"
7	$PbO_2 + WO_2 = PbWO_4$	2200	310	"
8	$PbO_2 + SiO = PbSiO_3$	3300	460	СВС
9*	$PbO_2 + 0,5(Ti + TiO_2) = PbTiO_3$	3300	430	то же
10	$BaO_2 + SiO = BaSiO_3$	3400	550	"

* Согласно [2, 9], реакция 9 по возможности реализации "классического" [4, 5] СВС эквивалентна реакции $PbO_2 + TiO = PbTiO_3$.



Бомба Крауфорда

No.	Composition of mixtures	P/kPa	$T_f/^\circ\text{C}$	$U/\text{mm s}^{-1}$	Combustion products
1.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 1.1\text{NH}_4\text{NCS}$	3039	1350	3.6	$\alpha\text{-CdS}$
2.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 1.3\text{NH}_4\text{NCS}$		self-ignited		
3.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 1.5\text{NH}_4\text{NCS}$		self-ignited		
4.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 1.8\text{NH}_4\text{NCS}$	3039	1400	4.7	$\alpha\text{-CdS}$
5.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 2.5\text{NH}_4\text{NCS}$	3039	980	2.5	$\alpha\text{-CdS}$
6.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 3.0\text{NH}_4\text{NCS}$	3039	600	1.3	$\alpha\text{-CdS}$; $\beta\text{-CdS}$
7.	$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 + 4.0\text{NH}_4\text{NCS}$	3039	420	0.39	$\beta\text{-CdS}$; $\alpha\text{-CdS}$

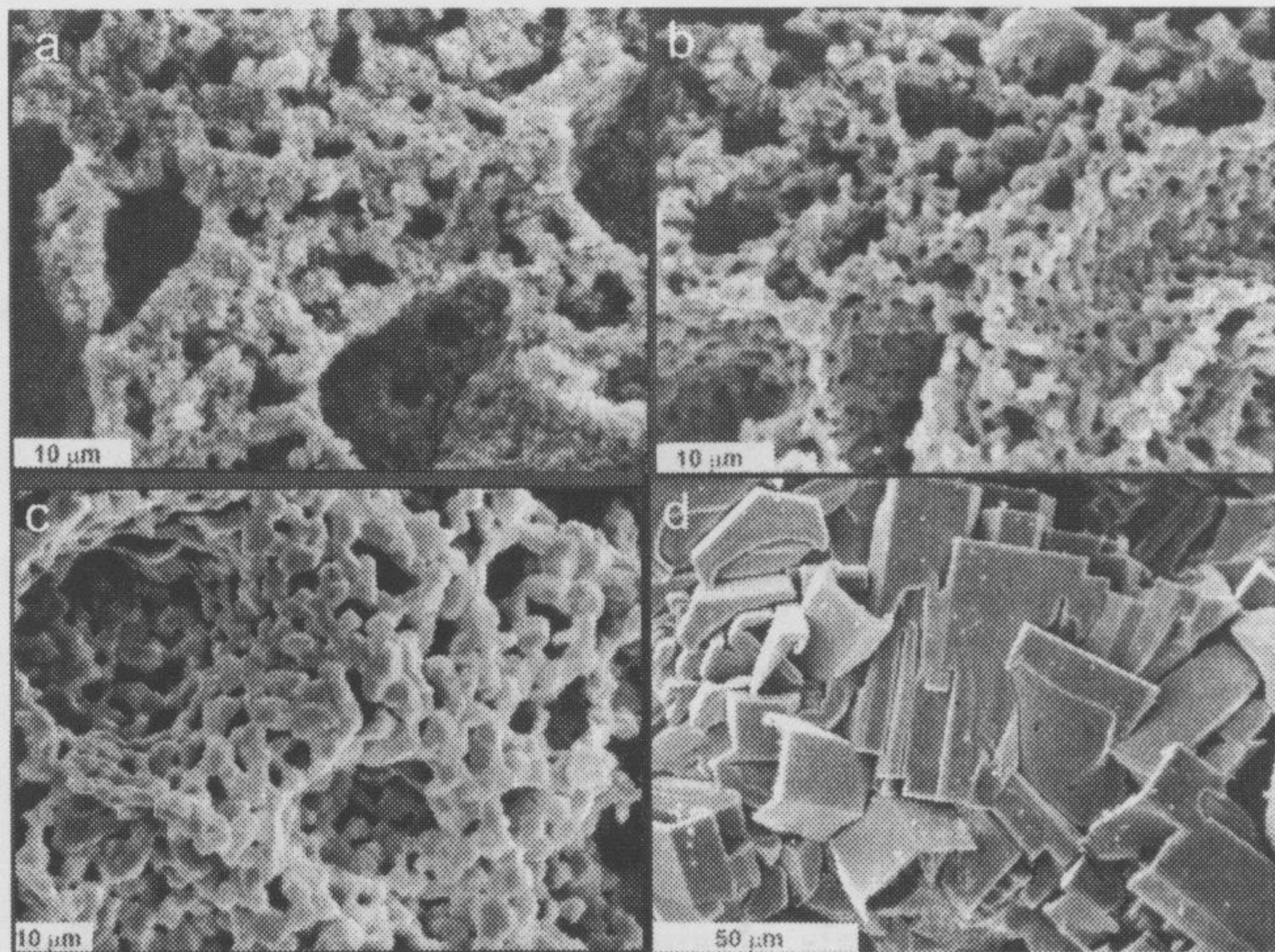


Fig. 1 Micrographs of CdS crystals, obtained at different pressure values:
a – $P=101.3$ kPa; b – $P=506.5$ kPa; c – $P=1013$ kPa; d – $P=3039$ kPa

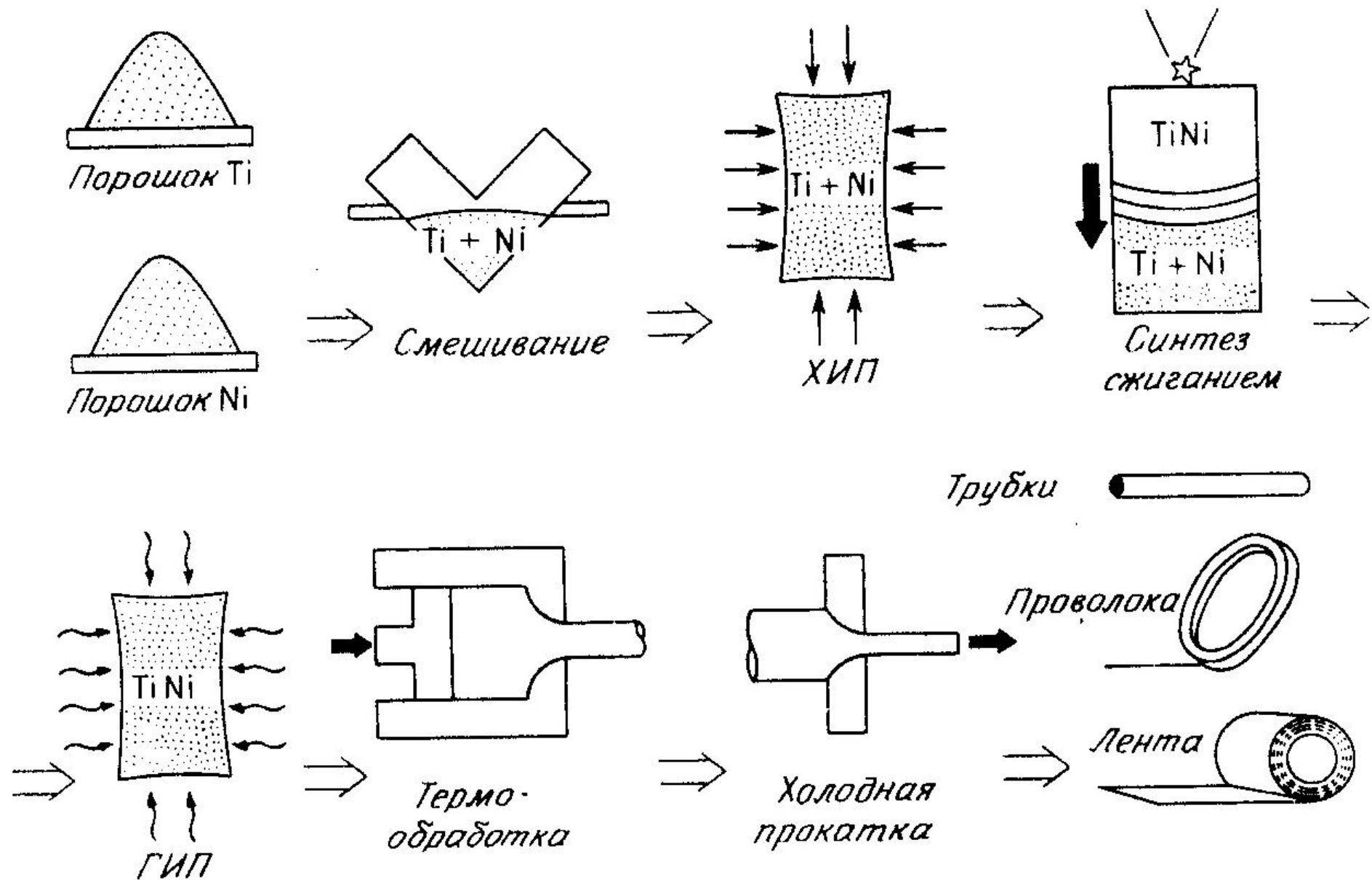
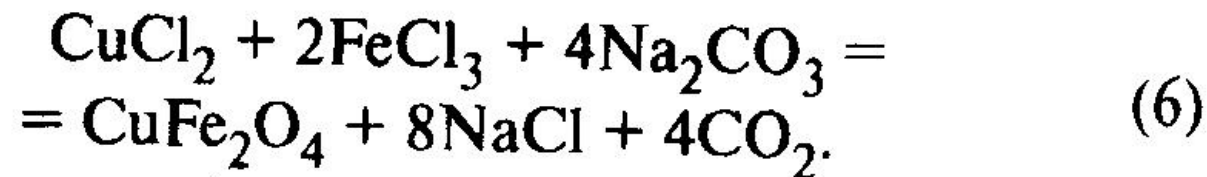
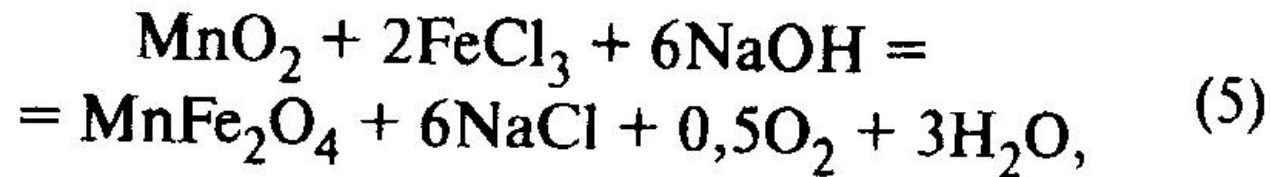
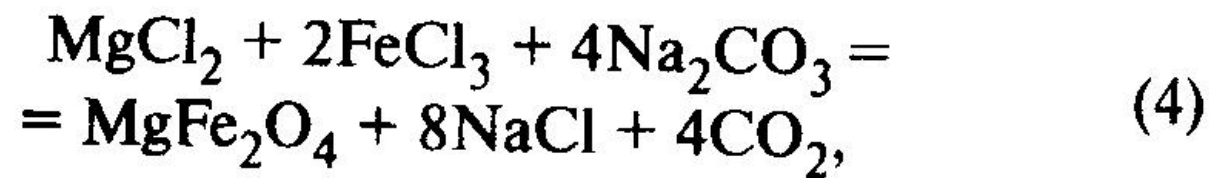
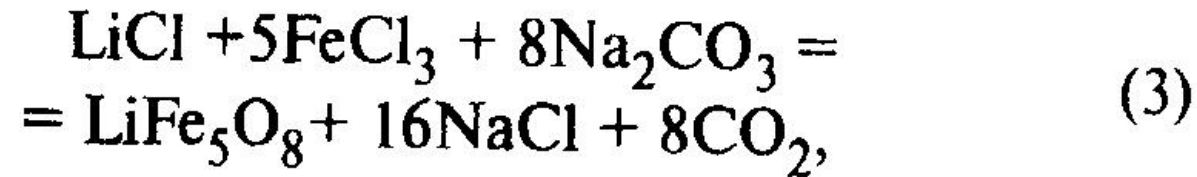
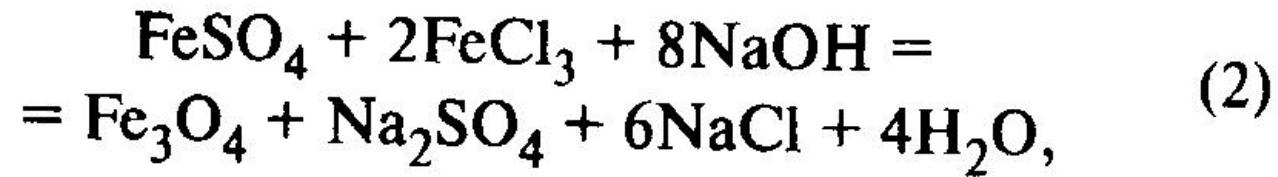
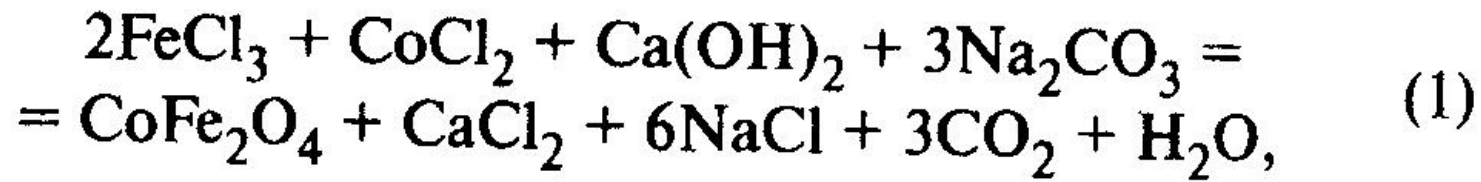


Рис. 3.5. Технологическая схема синтеза сжиганием интерметаллида TiNi.



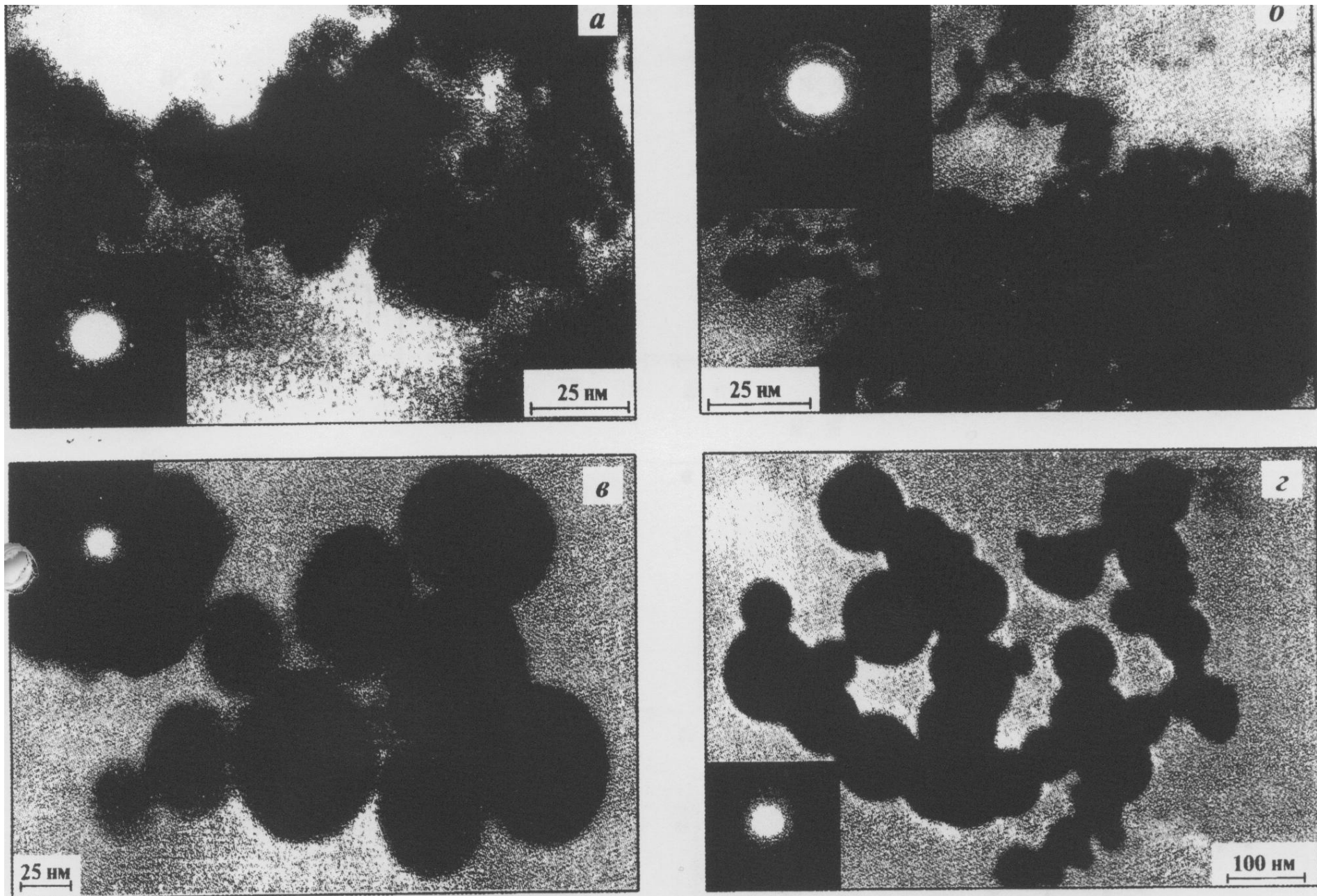


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение порошков наноразмерных оксидных ферримагнетиков

a – Fe_3O_4 , *б* – CoFe_2O_4 , *в* – MgFe_2O_4 , *г* – LiFe_5O_8