

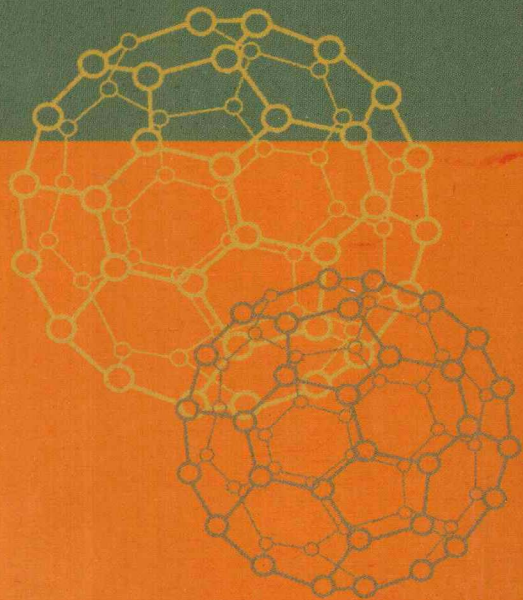



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 固体化学

GUTI HUAXUE

● 潘功配 编著



 南京大学出版社

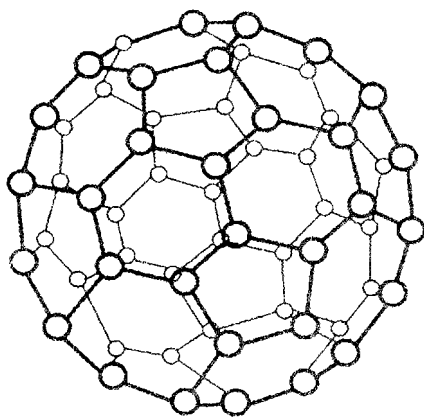



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

# 固体化学

（第二版）

潘功配 编著



 南京大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

固体化学/潘功配编著. --南京:南京大学出版社,  
2009.1

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

ISBN 978-7-305-05773-1

I. 固… II. 潘… III. 固体化学—高等学校—教材  
IV. 06

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 021871 号

出版者 南京大学出版社  
社 址 南京市汉口路 22 号 邮 编 210093  
网 址 <http://press.nju.edu.cn>  
出版人 左 健  
  
书 名 固体化学  
编 著 潘功配  
责任编辑 蔡文彬 编辑热线 025-83686531  
  
照 排 南京南琳图文制作有限公司  
印 刷 扬州鑫华印刷有限公司  
开 本 787×960 1/16 印张 17.75 字数 336 千  
版 次 2009 年 1 月第 1 版 2009 年 1 月第 1 次印刷  
ISBN 978-7-305-05773-1  
定 价 34.00 元  
  
发行热线 025-83594756  
电子邮件 [sales@press.nju.edu.cn](mailto:sales@press.nju.edu.cn)(销售部)  
[nupress1@public1.ptt.js.cn](mailto:nupress1@public1.ptt.js.cn)

---

\* 版权所有,侵权必究

\* 凡购买南大版图书,如有印装质量问题,请与所购  
图书销售部门联系调换

# 前 言

应该说,当今的固体化学已融合、渗透、交错和综合于“高技术”行列之中,因为能源、信息、材料是当今社会高技术的三大支柱,材料是高技术发展的物质基础,而固体化学的最终目的是依据固相反应原理来制备高技术发展急切需求的新材料,如储氢、储热、信息存储材料;光 $\longleftrightarrow$ 电、热 $\longleftrightarrow$ 电、声 $\longleftrightarrow$ 光、压(力) $\longleftrightarrow$ 电、磁 $\longleftrightarrow$ 光等换能材料;各类芯片材料;高温超导材料;纳米材料;富勒烯和纳米碳管等新型功能材料。固体化学在当今社会高技术发展中的重要性及其作用和地位,是显而易见的。

但是,固体化学在人类科学技术进步史上还是落后的。早在18世纪末和19世纪初,固体化学仍被当作“邪说”而尘封,直到19世纪40年代,计算机发展不得不依靠固体化学原理来制取半导体,固体化学才真正获得新生,继而有了今日的迅猛发展,从而也带来当前固体化学文献资料匮乏的现象。为更好地推进我国固体化学发展,编写出版更多的固体化学文献资料,势在必行。

其实,我是没有资格编写《固体化学》一书的,因为我是一名专业烟火技术的老师。之所以与固体化学结缘,那是因为世界上烟火科技工作者一致认为固体化学是烟火学发展的“敲门砖”。大家知道,黑火药是最初的烟火药,黑火药是由粉末状的硝酸钾、硫磺、木炭混合而成。千百年来,正是这样一类的粉末状混合药物的变幻无穷的奇妙现象和高深莫测的魔术般的魅力,吸引着无数人的眼球,也引起了很多人的兴趣。这玩意儿看起来简单,真的深入进去后却又是怪怪的,经常遇到一些不可思议的问题,见到一些意想不到的实验现象。例如,烟花爆竹工厂动不动就发生爆炸,多数原因是 $\text{KClO}_3$ 和S这类药物莫名其妙的发生了化学反应。若按经典的化学理论, $\text{KClO}_3$ 和S的化学反应是氧化剂 $\text{KClO}_3$ 在其熔点附近(化学纯 $\text{KClO}_3$ 的熔点为 $370^\circ\text{C}$ ,工业品 $\text{KClO}_3$ 的熔点为 $365\sim 370^\circ\text{C}$ )达凝聚态分解放出氧供给可燃剂S进行燃烧,反应才会发生。事实上,借助

于现代测试技术已查明,  $\text{KClO}_3$  和 S 的反应并不是“从凝聚相开始, 在气相中结束”, 而是固相反应机理, 在固-固相时 S 碎片就侵入  $\text{KClO}_3$  晶格中发生了反应。又比如, 硝酸钡与镁铝合金接近 1:1 时, 粉状药在点火后经一短时间“沉默”后突然间爆发性全烧掉了, 针对这一燃烧特征研究出了“炸花”药剂, 一颗 3 mm 粒径的药粒, 可炸开成直径达 1 m 的球形花朵。再比如, 延期药应该是随着压药压力增大而密度加大, 随之燃速减缓, 但压力增大而密度加大至一定程度, 反而燃速加快。烟火学中类似的问题与现象枚不胜数, 从而逼迫着烟火科技工作者在发展烟火的道路上找出路。也是因为高技术战争对烟火光电对抗发展需要, 1980 年国际烟火学会主席(美) J. H. McLain 先生出版了《从固态化学观点论述烟火学》一书, 固体化学步入烟火研究领域。近年来, 国内外与固体化学有关的书籍日趋增多, 也可以说固体化学研究的科学春天来到了。

由于烟火专业对固体化学知识的渴望, 1994 年起我给烟火专业研究生开设了《固体化学》课程, 先是借用苏勉曾先生的《固体化学导论》和崔秀山先生《固体化学基础》编写了《固体化学》课程讲义, 本书又在讲义的基础上着重参考了洪广言先生的《无机固体化学》和张克立先生的《固体无机化学》以及本人几十年的部分科研成果内容编写而成的。

本书在编写的过程中得到关华老师、朱晨光老师、陈昕老师、宋东明老师的大力支持与帮助, 周遵宁博士、王玄玉博士、赵军博士、陈宁博士、侯伟博士、欧阳的华博士、吕惠平博士、杜雪峰博士、刘国生博士、李德林博士、范磊博士、李晓波硕士、林瑞中硕士、闫金亮硕士、邱绍树硕士、乔立硕士、郑磊硕士等鼎力相助; 特别是欧阳的华博士为本书稿文献资料付出了大量的辛勤劳动, 在此一并表示诚挚的感谢!

特别感谢南京大学出版社蔡文彬老师为本书的出版付出了艰辛的努力和辛勤劳动!

限于水平、专业、经验和篇幅, 本书有很多的不足, 其缺点乃至谬误以及不尽如意之处在所难免, 敬请学术界前辈、同行和广大读者赐教指正。

潘功配

2008 年 12 月于南京

# 目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 固体化学概念	1
1.2 固体化学研究的内容	3
1.3 固体化学与烟火学	7
第 2 章 晶体与晶体结构概述	12
2.1 晶体及其特性	12
2.2 晶体结构及其特性	14
2.3 晶体的点阵结构	15
2.4 晶体的对称性	19
2.5 晶胞、晶棱、晶面概述	30
2.6 $d$ 间距公式	34
第 3 章 基本类型晶体结构特性	36
3.1 晶体结构的描述	36
3.2 离子键与离子晶体结构特性	46
3.3 金属键与金属晶体结构特性	61
3.4 共价键与共价键晶体结构特性	65
3.5 分子键与分子晶体结构特性	68
3.6 氢键与氢键晶体结构特性	70
3.7 混合键与混合键晶体结构特性	72
3.8 固溶体及其特性	74
第 4 章 晶体的缺陷	82
4.1 晶体缺陷存在的普遍性	82
4.2 晶体缺陷的主要类型	84
4.3 点缺陷(零维缺陷)	85

---

4.4	线缺陷(一维缺陷).....	94
4.5	面缺陷(二维缺陷).....	98
4.6	体缺陷(三维缺陷).....	104
4.7	类质同像.....	105
<b>第5章</b>	<b>晶体缺陷的平衡.....</b>	<b>108</b>
5.1	晶体点缺陷的平衡理论.....	108
5.2	晶体缺陷的化学反应方程式.....	109
5.3	晶体缺陷的热力学平衡.....	113
5.4	非整比化合物的化学平衡.....	115
5.5	晶体中缺陷生成的化学平衡.....	120
5.6	晶体缺陷平衡常数的测定.....	130
5.7	晶体缺陷的种类和浓度的实验测定.....	133
<b>第6章</b>	<b>固体的扩散与迁移.....</b>	<b>141</b>
6.1	固体的扩散与迁移现象.....	141
6.2	固体的扩散机理.....	142
6.3	固体的扩散定律.....	146
6.4	固体的扩散系数表征.....	147
6.5	固体的互扩散与相关系数.....	149
6.6	固体中的离子扩散.....	151
6.7	固体中的短程扩散.....	155
6.8	固体扩散系数的实验测定.....	156
<b>第7章</b>	<b>固相反应.....</b>	<b>160</b>
7.1	固相反应概述.....	160
7.2	单一固态物质的反应.....	163
7.3	固-固相反应.....	169
7.4	固-气相反应.....	182
7.5	固-液相反应.....	187
7.6	层间化学或嵌入化学反应.....	187
7.7	固相反应的影响因素讨论.....	194

---

第 8 章 固体表面化学 .....	199
8.1 表面化学的研究现状 .....	199
8.2 固体表面的热力学性质 .....	201
8.3 固体表面的扩散 .....	204
8.4 表面的蒸发和凝聚 .....	207
8.5 表面的吸附 .....	208
8.6 表面化学反应 .....	215
8.7 表面的电子结构 .....	217
8.8 纳米粒子的表面 .....	218
第 9 章 固体化学中的性能表征与实验测量技术 .....	220
9.1 概述 .....	220
9.2 固体的结构性能表征与实验测量技术 .....	221
9.3 组成和纯度表征与实验测量技术 .....	245
9.4 超微粉末的表征 .....	251
结 语 .....	260
附 录 .....	271
附录 1 基本物理和化学常数 .....	271
附录 2 分子能量单位 .....	272
附录 3 SI 基本单位的名称和符号 .....	272
附录 4 某些 SI 导出单位的名称、符号和定义 .....	273
附录 5 非 SI 单位换算为 SI 单位的换算系数 .....	274
附录 6 温度的换算 .....	274
参考文献 .....	275



# 第1章 绪论

我们已经有了无机化学、有机化学、物理化学、分析化学,现在又提出了固体化学,难道说自然界中因为有了固态物质、液态物质、气态物质,就非得提出固体化学、液体化学、气体化学吗?

## 1.1 固体化学概念

### 1.1.1 固体化学反应的存在性

众所周知,自然界中有固态物质、液态物质、气态物质,而以固态物质最为常见,它看得清、摸得着。如果说我们提出固体化学、液体化学、气体化学概念,那固体化学理所当然的是立马当先。

但事实并非如此,我们已建立起的化学反应理论体系,基本上是化学家基于液态下和气态下的化学反应机理而获得,并非是先由固体化学原理而建立。形成这一格局的原因是多方面的,但无不受公元前三百多年时世界上最伟大的哲学家、科学家和教育家亚里士多德(Aristotle)的影响有关,是他说过“物体间是不起作用的,除非在流体状态”。

事实上,亚里士多德所说是错误的,化学反应不仅仅只在气态和液态状态下发生,在固态下一样也能起反应。1912年,赫德瓦尔(Hedvall)在制造一种称之为 Rinman 绿的陶瓷颜料时,证实了固体之间能起化学反应。他将黑色的固体粉末  $\text{Co}_3\text{O}_4$  ( $950^\circ\text{C}$  时  $\text{Co}_3\text{O}_4$  方可转变成  $\text{CoO}$ ) 和白色的固体粉末  $\text{ZnO}$  (熔点为  $1800^\circ\text{C}$ ) 混合后加热,至  $500\sim 900^\circ\text{C}$  时生成了绿色晶体:



在  $500\sim 900^\circ\text{C}$  下,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  和  $\text{ZnO}$  不可能是液相,也不可能是气相,只能是固相。这说明了固体与固体间发生了反应。

人类应用固体化学技术由来已久:远古时代的陶瓷制造及其彩陶的烧制;青铜器时代的青铜器的熔合、热处理和淬火;黑火药的混合、密实和造粒;石灰石的

开采、破碎与锻烧等。但固体化学原理被人们认识却滞后于固体化学技术的应用。

### 1.1.2 何谓固体化学

固体化学名词术语的出现,归功于19世纪20年代塔姆曼(G. Tamman)及其学生的研究成果。固体化学真正的发展,是20世纪40年代随固态电子学和半导体技术发展而发展起来的。

何谓固体化学?如果给固体化学下个定义,即固体化学是研究固体物质(包括材料)的合成、反应、组成和性能及其相关现象、规律和原因的一门科学。

### 1.1.3 固体化学与固体物理

我们已拥有了固体物理,但固体化学与固体物理并不等同。

固体化学是基于分子的层面上从化学的角度研究固体物质的化学反应、合成方法、晶体生长、化学组成和晶体结构、晶体结构缺陷及其对物质的物理及化学性质的影响,并试验探索固体物质作为材料实际应用的可能性。固体物理则在原子的层面上侧重研究构成固体物质的原子、离子及电子的运动和相互作用,并提出各种模型和理论,以阐明固体的结构和物理性质。固体化学研究离不开固体物理理论基础,与固体物理研究内容交叉重叠,但两者研究关注的侧重点不同。固体化学对固体物质组成变化的特性十分关注,固体物理则关注各类固体物质的共同规律性;固体化学注重于由化学反应而产生的突变,而固体物理则关注固体物质性质的连续变化;固体化学侧重于对固体性质的定性认识,而固体物理侧重于研究固体性质与结构之间的定量关系。固体化学在研究固体结构时,主要涉及到固体的微观结构,即原子结构、晶体结构(离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体)、缺陷及表面结构等。此外,也涉及到固体材料的晶相、玻璃相、多晶体的结团和孔隙等形貌学方面的研究内容。固体化学在研究固体材料的物理性质和化学性质时,主要是从化学组成和化学反应平衡的角度来研究固体中的缺陷及其固体材料的光、电、声、磁、力、热等方面性质和关系。固体化学在研究固体物质的化学反应时,主要研究包括:固-固、固-气、固-液、表面催化等多相反应及其热力学、动力学和反应机理;固体材料的合成、单晶的制取;固态元件中的外延层、p-n结的生成反应;高温、高压、强辐射、强磁场等情况下的固体的化学反应等。

## 1.2 固体化学研究的内容

国内自1986年苏勉曾先生的《固体化学导论》出版以来,人们对固体化学有了更多的了解;加之材料科学基于固体化学原理获得的新型材料日趋增多,如今固体化学研究倍受关注。但固体化学研究兴起时间毕竟不长,目前尚处于发展过程之中,且其研究内容又与固体物理、冶金金相学、有机固体化学、材料科学等众多学科互相交叉、渗透。因此,目前要给出固体化学明确、全面的研究范围是困难的。

概括来说,固体化学是研究固体物质(单晶、多晶、玻璃、陶瓷、薄膜、超微粒子等)的合成、固体的组成与结构、固体中的缺陷、固体的表面化学、固相化学反应、固体的性质和新材料等。

### 1.2.1 固体物质合成研究

对于固体物质合成,除要研究传统的固相高温烧结陶瓷工艺、热压工艺和提拉、坩埚下降、水热、区熔或在熔盐中培养单晶生长以及蒸发与溅射制膜方法等以外,目前已发展起来的固体物质合成新技术研究成为热门。例如,外延制备薄膜技术;金属有机化学气相沉积、LB膜和急冷高转速制备非晶态薄膜技术;利用离子注入法进行掺杂技术;溶胶-凝胶法和辉光放电法制备超细粉末和纳米粉体技术;固态电解法制备高纯稀土金属技术;利用极端条件(超高压、超低真空、超高温、超低温、失重、高能粒子轰击、爆炸冲击与强辐照等)合成技术等。近年来发展了一系列的非晶态和玻璃态物质,它们比有序晶态物质性能更为优越,具有光的信息存储、永磁、磁光和光生伏打效应等,这些非晶态和玻璃态物质合成,是在一些特殊条件下(如采用急冷、化学气相沉积)进行的,光导纤维的制备就是其例。

此外,近年来发展起来的软化学合成和绿色合成方法,如微波合成、低热固相合成、流变相反应与溶剂热合成等方法,均为固体化学固体物质合成研究的重要内容。

### 1.2.2 固体的组成与结构研究

固体是由晶态物质(晶体)或非晶态物质(非晶体)组成。其中晶体分为理想晶体(空间点阵结构)和非理想晶体(缺陷结构),后者是实际晶体。多数固体是晶体或可以结晶成晶体。晶体是质点(离子、原子或分子)按格子构造有规则的排列而成。

固体的微观结构,包括:原子结构、分子结构、晶体结构、缺陷结构、表面结构。其中原子、分子结构是量子化学的研究内容。固体化学重点研究晶体结构、缺陷结构和表面结构。

晶体结构最基本的特点是原子排列的长程有序性,即晶体的原子在三维空间的排列沿着每个点阵直线的方向,原子有规则地重复出现,如钛酸钡、金红石等。非晶态固体结构中,原子排列没有这种规则的周期性,即原子的排列从总体上是无规则的。但是近邻原子的排列是有一定的规律,即短程有序,如玻璃、高聚物等。

按照化学组成分类,固体物质可分为金属、无机和有机三大类。也可以按照固体中原子之间结合力的本质(即化学键)的类型来给固体物质分类,即把固体物质分为离子晶体、共价晶体、金属晶体、分子晶体等。

### 1.2.3 固体中的缺陷研究

固体实际上是由非理想晶体或非晶体构成,这就注定了固体中的缺陷存在性。我们所说的晶体,无论是天然的还是合成的都是偏离理想的、不完整的、在组成和结构中存在某些缺陷的非理想晶体,理想晶体在自然界中是不存在的。固体中物质的输送、固相间微粒的扩散、固体中的化学反应等之所以能够发生都归因于固体中的缺陷。固体中的缺陷研究是固体化学的核心任务。

固体中缺陷的含量一般约为基质材料的万分之几或者更少一些,采用 X 射线衍射或化学分析手段很难发现。最初人们对固体缺陷的了解主要是来源于对固体的电学和光学性质以及固相反应动力学的研究。随着科学技术的发展,人们逐步了解了如肖特基(Schottky)缺陷、弗仑克尔(Frenkel)缺陷和位错缺陷等。固体中的缺陷实际上包括从原子、电子水平的缺陷到亚微观缺陷以至显微缺陷等各个层次的缺陷。按照缺陷的成因,固体缺陷基本上可以分为两大类,即物理缺陷与化学缺陷。物理缺陷是指由热运动或外界应力等原因引起的缺陷。化学缺陷是指外来杂质以及化合物组成与化学比偏离时所导入的间隙原子(或离子)和空位的缺陷。在晶体形成过程中,缺陷是不可避免的。就杂质原子而论,再纯的物质都有极微量的杂质,即便使用现代化的提纯方法,把 Si 的纯度提纯到 9 个 9 或 10 个 9,则仍含有十亿分之一或百亿分之一的杂质,这些杂质原子进入晶格或间隙位置就会产生点缺陷。

### 1.2.4 固体的表面化学研究

任何凝聚态物质都具有它的表面或界面,物相的变化总是在界面上发生的。例如,气体分子在固体上的凝聚,晶体的生长,物质的升华、熔融和烧结等。由于

在固体表面上的反应活化能最少,所以一些化学反应首先是从固体表面上开始发生的。化学反应在固体表面上进行的速度要比在固体物相内进行的速度快几个数量级。几乎所有的电化学反应都是在固-液界面上进行的。炼油催化反应是在固-气界面上进行的。生物化学反应是在生物膜的界面(细胞壁和液体间)上进行的。另一方面,为使固体表面不易发生化学反应或为了使固体表面具备某种特性,则需对固体材料表面进行防腐处理、防机械损伤处理和特殊的表面处理等。如固体的表面钝化、涂覆、包覆、镀膜或表面渗碳(氮)处理等。除此之外,气体和液体在固体表面上的吸附、解吸,以及染料、颜料、照相乳剂、胶体体系等都涉及到固体表面化学。固体的表面化学研究是固体化学不可分割的重要研究内容。

### 1.2.5 固相反应研究

固体化学研究重点是固相反应。固相反应是指那些有固态物质参加的反应,它包括:

- (1) 一种固态物质的反应,如固体的热解、聚合;
- (2) 单一固相内部的缺陷平衡;
- (3) 固态和气态物质参加的反应;
- (4) 固态和液态物质之间的反应;
- (5) 固-固相反应;
- (6) 固态物质表面上的反应,如固相催化和电极反应等。

凡是具有固体物质参与的反应均属固相反应,它主要包括固-固、固-液、固-气、固体表面催化反应等。

### 1.2.6 固体的性质和新材料研究

固体与液体、气体相比最鲜明的特点是:固体存在界面与晶界、高维与低维、各向异性与各向同性、化学计量与非化学计量、有序和无序、相变、缺陷等。固体物质的活性决定于它们对体积性质的偏离,而液体和气体的化学活性决定于它们的体积性质。正是这些特点赋予了固体很多不同于气体和液体的性质及其独特的功能与广泛的应用。如固体的光、声、电、磁、力、热的功能与应用等。

材料是指包括金属、无机非金属和有机高分子在内的各类化学物质,主要是固体材料。固体材料有多种多样,固体材料的分类如图 1.1 所示。

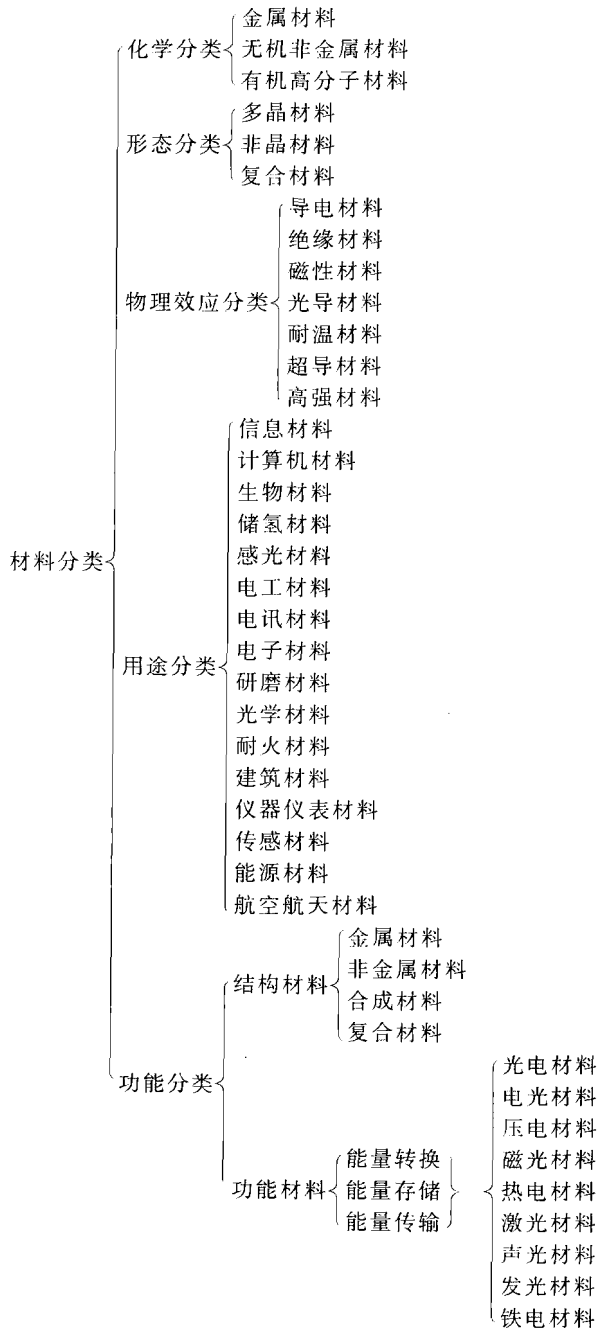


图 1.1 固体材料的分类

材料、信息和能源是当今文明社会的三大支柱,而材料又是能源和信息的物质基础。固体化学研究的最终目的就是要获取一系列的新型材料。

新型功能材料的研究尤为关注:一是光 $\leftrightarrow$ 电、热 $\leftrightarrow$ 电、声 $\leftrightarrow$ 光、压(力) $\leftrightarrow$ 电、磁 $\leftrightarrow$ 光等的能量转换材料,特别是能高效获取太阳能的光电、光化学能量转换材料;二是能量存储材料,如 Ti-Fe、La-Ni 等金属间化合物的储氢材料,太阳能利用的储热材料,经辐射后将潜像存储的信息存储材料等;三是能量传递材料,如利用电子或离子输运的电子导体或离子导体,利用能量吸收后通过敏化和辐射跃迁或无辐射等过程的能量传递以提高发光和激光效率等能量传递材料。为提高功能材料的效率,必须研究能量在其中的损耗,如吸收光能后以晶格振动的形式损耗,或与陷阱相遇后以猝灭的形式损耗等。

纳米材料是指材料组分特征尺寸在纳米量子级(0.1~100 nm)的材料。纳米材料一是具有小尺寸效应,即当超微粒子的尺寸与光波波长、德布罗意波长以及超导态的相干长度或透射深度等物理特性尺寸相当或更小时,周期性的边界条件将被破坏,声、光、电磁、热力学等特征均会呈现新的尺寸效应;二是具有表面与界面效应,即由于高的表面比存在,使处于表面的原子越来越多,大大增加了纳米粒子的活性,其原因是在表面的原子缺少近邻效应,极不稳定,很容易与其他原子结合,这种原子的活性不但引起纳米粒子表面输运和结构的变化,同时也引起表面电子自旋构象和电子能谱的变化;三是具有量子尺寸效应,即材料中电子的能级或能带与组成材料的颗粒尺寸有密切的关系,宏观金属通常用准连续的能级描述,但颗粒尺寸下降到纳米级时,准连续变为离散能级,而半导体随颗粒的减小,价带与导带之间的能隙增大,这使同一种材料的光吸收或光发射的特征波长不同;四是具有宏观量子隧道效应,即具有贯穿势垒能力的效应,近年来人们发现纳米粒子一些宏观性质,例如磁化强度、量子相干器件中的磁通量及电荷等亦具有隧道效应,它们可以穿越宏观系统的势垒而产生变化,故称为宏观量子隧道效应。

### 1.3 固体化学与烟火学

烟火学是研究烟火药及其烟火反应的光、声、烟、热、色彩、电、磁等物理效应与应用的一门科学,烟火学发展紧密依赖于固体化学。

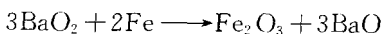
烟火学所研究的烟火药多数都是由数种固体粉状物质构成的固态混合物,如最初的烟火药—黑火药,它是由粉状硝酸钾和木炭、硫磺混制而成。为了提高黑火药的燃速,人们早已发现将这些固体物质破碎得越细,燃速就会变得越快,混合得愈均匀,反应性愈好。这些发现作为技艺流传至今,但其原因直到固体化

学出现才在理论上得以解释。大块的  $\text{KNO}_3$ 、C、S 晶体被破碎成碎片(粒)晶体,产生了新的棱、角、界面和缺陷。这些部位的原子配位数低于其饱和值,原子间结合力不如内部分子强,故拉开它们所需的能量变小,反应速度提高了,燃速因之而变快。均匀性反映了固相反应物互相接触的程度。固相反应物互相接触愈充分,反应性则愈好。这是因为反应总是在粒子界面上进行,产物是通过界面扩散。

1949年,史派司(Spice)和史特维里(Stavelly)对下列烟火药开展了实验研究:

还原剂	氧化剂
Fe	$\text{BaO}_2$
Mn	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Mo	$\text{KMnO}_4$
Si	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$
S	$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$
S	$\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$
S	$\text{KNO}_3$

在对  $\text{Fe}-\text{BaO}_2$  组分药剂研究时,他们采取将 Fe 粉和  $\text{BaO}_2$  粉末在干燥状态下混合,然后压成药柱,将药柱密封于玻璃容器中置加热箱内加热,在不同时间内对磁性元素铁的消失作出定量测定,以确定反应的进程。结果发现, $\text{Fe}-\text{BaO}_2$  在发火温度以下接近发火温度时进行的反应是一种纯粹的固-固相反应过程:



显然,烟火化学反应离不开固相反应。

烟火药中的这种发火前最初反应,称之为预点火反应(Preignition Reaction,缩写 PIR)。它是一种炽热的、自传播的固-固相放热化学反应。如果 PIR 放出的热少而慢,热损失大于热积累,则 PIR 反应会中止。如果 PIR 放出的热大且快,热积累大于热损失,则出现固体自发加热,此时反应速度加大,放热速度增快,炽热的、自传播固-固放热反应则呈指数关系加速,从而导致药剂发火燃烧或爆炸。

有了固-固相反应的 PIR,烟火工作者自然就可以从化学热力学和动力学角度研究如何来控制 PIR 的温度和反应速度,从而控制系统的反应性。鉴于 PIR 是固相反应,则控制其反应性的方法就应是固态化学的方法。因此,在研究烟火反应时,只要能够证明有 PIR 反应存在,即可依据固相反应理论,应用固体化学的原理和方法来解决反应过程中的反应性问题。



在大多数情况下烟火药反应以燃烧形式出现。外加点火刺激即引发烟火药自传播放热化学反应发生,最终以发火燃烧的形式出现。燃烧反应中的烟火药内实际上存在着反应区、反应产物区和未反应材料区。

在反应区内,烟火药产生预点火反应(PIR)。点火刺激实际上是使固体组分的烟火药加热而温度升高,这时药剂中的氧化剂晶格“松弛”,还原剂将扩散至氧化剂晶格内,PIR 因此而发生。当 PIR 放热大于散热时,热积累使反应区温度进一步升高,氧化剂晶格进一步“松弛”,还原剂如果是低熔点物质,有可能熔化为液体(例如 S)而更易于扩散至氧化剂晶格内,PIR 则剧烈。一旦反应温度高至使氧化剂熔化解,则游离氧放出,还原剂即发火燃烧,此时整个燃烧反应将全面展开。这时反应区内出现了高温的火焰、烟盒以及固-液-气的反应物质。

烟火药燃烧反应另一个显著特征是存在着一个不断向前推进的高温反应区。该区将未反应的材料区与反应产物区隔离开。在反应区后面是固相产物(除非所有产物均是气体),而紧接在反应区前面的是即将发生反应的下一层,如图 1.2 所示。该层由趋近的反应区加热后可能出现固相组分的熔化、固-固相转变和低速的 PIR 反应。

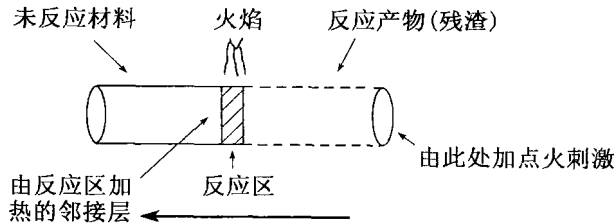


图 1.2 烟火药的燃烧反应

以往的经典理论认为,烟火药燃烧反应是烟火药中的氧化剂达到分解温度后分解出氧才与还原剂进行反应的。但是,固-固相的预点火反应(PIR)表明,外加点火刺激烟火药即开始固-固相预点火反应,燃烧则是将烟火药剂加热到预点火反应温度(激发自传播放热反应的最低温度,并非发火点),在经历固相预点火反应后才导致的。预点火反应温度通常是低于药剂的发火点,低于氧化剂的熔点和分解温度。例如, S -  $\text{KClO}_3$  混合物的预点火反应温度为  $142 \sim 144^\circ\text{C}$ ,  $164^\circ\text{C}$  时发火,而氧化剂  $\text{KClO}_3$  熔点  $370^\circ\text{C}$ ,分解温度在  $400^\circ\text{C}$  以上;  $\text{Fe} - \text{BaO}_2$  混合物的预点火温度为  $335^\circ\text{C}$ ,而  $\text{BaO}_2$  约在  $800^\circ\text{C}$  时分解;  $\text{KClO}_4$  与木炭预点火反应温度在  $320 \sim 385^\circ\text{C}$  之间,而  $\text{KClO}_4$  约在  $610^\circ\text{C}$  时分解。

按照经典的理论, S -  $\text{KClO}_3$  的燃烧反应分为两步进行,第一步是  $\text{KClO}_3$  分解: