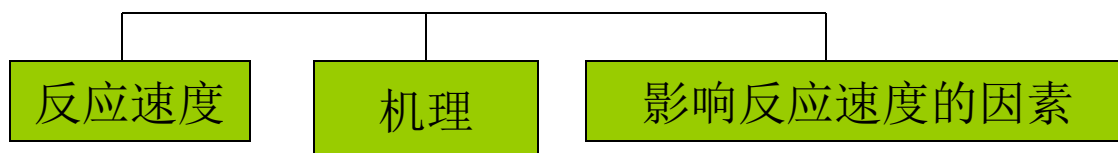


# Chapter Five

## 固相反应动力学

# ◆ 固相反应动力学

- 狭义：固—固反应（包括固态相变）
- 广义：固—固，固—液，固—气等之间的反应。
- 研究领域：
  - 热力学：反应进行的方向和可能性
  - 动力学：讨论反应进行的过程其中，固相反应动力学研究固相之间



**固相反应依性质分类：**氧化反应、还原反应、加成反应、置换反应和分解反应。

**按反应机理划分：**分为扩散控制、化学反应控制、晶核成核速率控制和升华控制过程等等。

## 5.1 固相反应热力学:

### 1. 固相反应最后的产物有最低的 $\Delta G$ 。

如果可能发生的几个反应，生成几个变体 ( $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ ..... $A_n$ )，若相应的自由能变化值大小的顺序为 $\Delta G_1 < \Delta G_2 < \Delta G_3$ ..... $\Delta G_n$ ，则最终产物将是自由能最小的变体，即 $A_1$ 相。

### 2. 对于纯固相反应，总是往放热的方向进行。

纯固相反应，其反应的熵变小到可认为忽略不计，即 $T\Delta S \rightarrow 0$ ，因此 $\Delta G \approx \Delta H$ 。所以，没有液相或气相参与的固相反应，只有 $\Delta H < 0$ ，即放热反应才能进行，这称为范特荷甫规则。如果过程中放出气体或有液体参加，由于 $\Delta S$ 很大，这个原则就不适用。

当反应物和产物都是固体时， $\Delta S \approx 0$ ， $T\Delta S \approx 0$ ，则 $\Delta G^0 = \Delta H^0$ ，与温度无关，故在 $\Delta G$ - $T$ 图中是一条平行于 $T$ 轴的水平线。

## 5.1 固相反应热力学:

从热力学观点看，没有气相或液相参与的固相反应，会随着放热反应而进行到底。

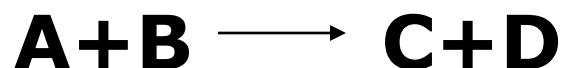
实际上，由于固体之间反应主要是通过扩散进行，两相如果接触不良，反应就不能进行到底，即反应会受到动力学因素的限制。

## 5.2 固相反应动力学

**固相反应**一般是发生在相界面上，故为非匀相反应，其反应速度是时间和空间的函数。



对于均相反应:



反应速率为: 
$$n = k C_A^\alpha C_B^\beta - k' C_c^\varepsilon C_D^\omega$$

**注:** 由于一般情况下严格说 $\alpha \neq a$ ,  $\beta \neq b$ , 故严格说不能直接由反应方程式写出反应速度式;  
只有当反应为基元反应时可认为相等。

## 5.3 固相反应动力学

忽略逆反应,

则: 
$$n = -\frac{dC}{dt} = kC_A^\alpha C_B^\beta$$
 (α+β为表观反应级数)

$$k = A \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

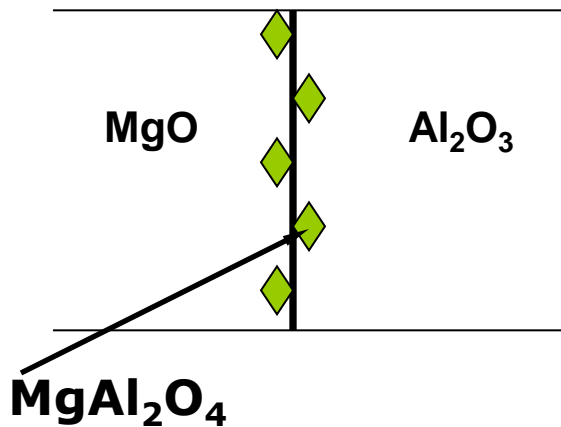
(A: 频率因子,  
ΔG\*: 表观活化能)

# 固相反应

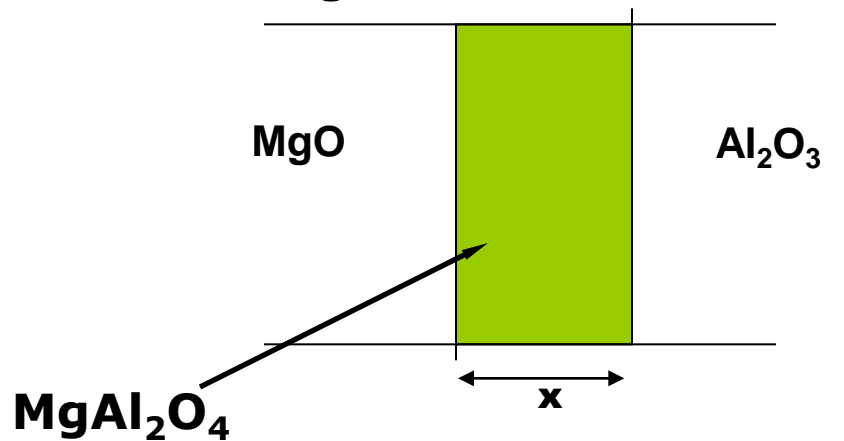
反应一般发生在相界面，或者晶粒界面上，例如：



**Phase 1:**  
formation of seeds



**Phase 2:**  
growth of seeds



$$\frac{dx}{dt} \sim 1/x$$

## 5.4 固相反应动力学方程

### 5.4.1 一般固相反应动力学关系

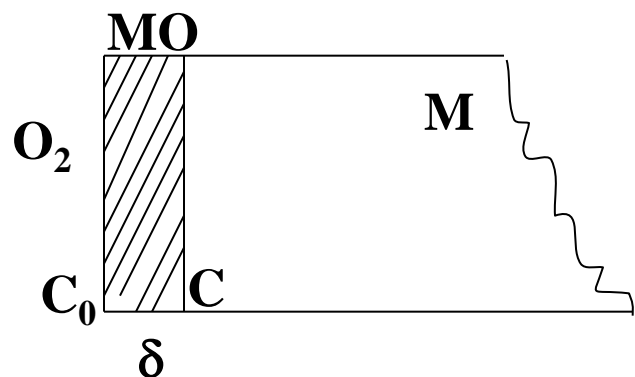
**固相反应特点：**反应通常由几个简单的物理化学过程组成。

**如：**扩散、吸附、化学反应、脱附、结晶、熔融、升华等。

对于一个存在多个步骤的固相反应过程，其中**速度最慢**的步骤对整体反应速度起控制作用。



**例：**以金属氧化为例，建立**整体反应速度与各阶段反应速度间的定量关系**



- 过程：**
- 1、M—O界面反应生成MO；
  - 2、 $O_2$ 通过产物层(MO)扩散到新界面；
  - 3、继续反应，MO层增厚

假定界面化学反应速度为： $n_R = kC$   $C$ 为氧化物与金属界面的氧浓度  
氧化物中氧的扩散速度为：

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

反应达到稳态的时候，总反应速度： $n = n_R = n_D \Rightarrow C = \frac{C_0}{1 + \frac{k\delta}{D}}$

$$\because n = kC = \frac{kC_0}{1 + k\delta/D} \Rightarrow \frac{1}{n} = \frac{1}{kC_0} + \frac{1}{DC_0/\delta}$$

**说明：** 整体反应速率由各个反应的速率决定。

反应总阻力=各分阻力之和。

**讨论：** (1) 扩散速率  $\gg$  化学反应速率 ( $DC_0/\delta \gg kC_0$ ), 反应阻力主要来源于  
化学反应——属化学反应动力学范围

(2) 化学反应速率  $\gg$  扩散速率 ( $kC_0 \gg DC_0/\delta$ ), 反应阻力主要来源于  
扩散——属扩散动力学范围

(3)  $n_R \approx n_D$ , 属过渡范围, 反应阻力同时考虑两方面

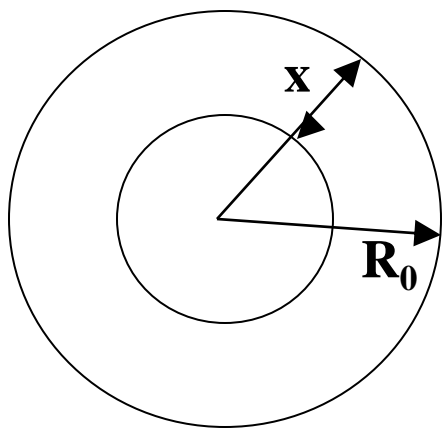
推广  $\frac{1}{n} = \frac{1}{n_D} + \frac{1}{n_R} + \frac{1}{n_{\text{结晶}}} + \dots$

## 5.4.2 固相反应率

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A有关。

**固相反应率( $\alpha$ )**：反应物在反应过程中已经反应了的体积与原体积之比 **体积分数**。

(1) 设反应物颗粒呈**球状**，半径 $R_0$



则时间t后，颗粒外层有厚度x的反应产物

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

则固相反应动力学一般方程为

$$\frac{d\alpha}{dt} = k \cdot A(1 - \alpha)^n$$

A 为反应总界面面积,  $A=A'\cdot N$  N 为体系中固相颗粒数

$$A'=4\pi(R_0-x)^2=4\pi R_0^2(1-\alpha)^{2/3}$$

取单位重量的颗粒, 其密度为 $\rho$ , 则单位重量系统内总颗粒数

$$N=\frac{1}{\frac{4\pi}{3}R_0^3\cdot\rho}=\frac{3R_0^{-3}}{4\pi\rho}\therefore A=N\cdot A'=\frac{3}{\rho}R_0^{-1}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

当 $n=0$ 时,

$$\frac{d\alpha}{dt}=k_0' A(1-\alpha)^0=k_0' A=\frac{3k_0'}{\rho R_0}(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$\text{积分得 } f(\alpha)=1-(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}=\frac{3k_0'}{\rho R_0}t$$

当  $n=1$  时,

$$\frac{d\alpha}{dt}=k_1' A(1-\alpha)=\frac{k_1' 3}{R_0 \rho}(1-\alpha)^{\frac{5}{3}}$$

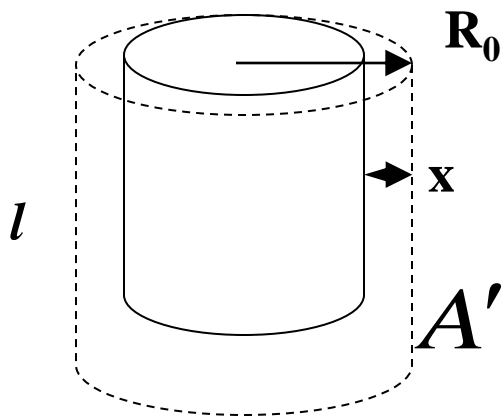
(2) 假设颗粒为**平板状**，则固相反应与A无关

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n (1-\alpha)^n$$

$$0\text{级} : \frac{d\alpha}{dt} = k'_0 \Rightarrow F(\alpha) = \alpha = k'_0 t$$

$$1\text{级} : \frac{d\alpha}{dt} = k_1 (1-\alpha) \Rightarrow F_1(\alpha) = \ln(1-\alpha) = k_1 t$$

(3) 假设颗粒为**圆柱状**



$$\alpha = \frac{R_0^2 - (R_0 - x)^2}{R_0^2} \Rightarrow R_0 - x = R_0 (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$$

$$A' = 2\pi(R_0 - x)l = 2\pi R_0 l (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$$

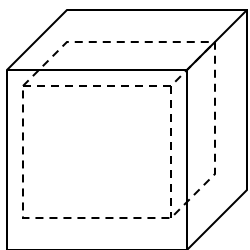
$$N = \frac{1}{\pi R_0^2 l \rho} \Rightarrow A' \times N = \frac{2}{R_0 \rho} (1-\alpha)^{\frac{1}{2}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n A (1-\alpha)^n$$

$$n=0 \text{ 时, } F_0(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{2}} = k_0 t$$

$$n=1 \text{ 时, } F_1(\alpha) = (1-\alpha)^{-\frac{1}{2}} - 1 = k_1 t$$

(4)、设颗粒为立方体时，**a**为立方体的边长



$$\alpha = \frac{a^3 - (a-x)^3}{a^3} \Rightarrow a-x = a(1-\alpha)^{\frac{1}{3}}$$

$$A' = 6(a-x)^2 = 6a^2(1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$N = \frac{1}{a^3 \rho} \Rightarrow A = A' \cdot N = \frac{6}{a\rho} (1-\alpha)^{\frac{2}{3}}$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_n A (1-\alpha)^n$$

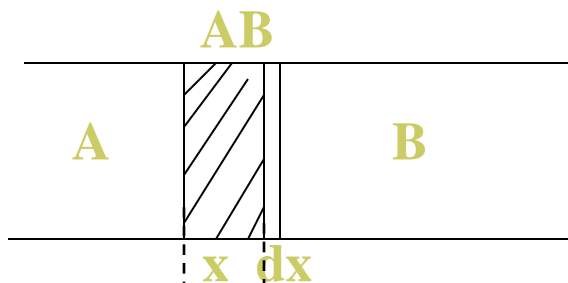
$$n=0 \text{ 时, } F_0(\alpha) = 1 - (1-\alpha)^{\frac{1}{3}} = k_0 t$$

$$n=1 \text{ 时, } F_1(\alpha) = (1-\alpha)^{-\frac{2}{3}} - 1 = k_1 t$$

## 5.4.3 动力学模型 扩散控速

反应  $A+B=AB$

### 5.4.3.1 杨德尔方程



特点：化学反应速度  $\gg$  扩散速度

设以平板模式接触反应和扩散

经  $dt$  时间通过 AB 层单位截面的 A 摩尔数为  $dm$  由 Fick 第一定律得

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

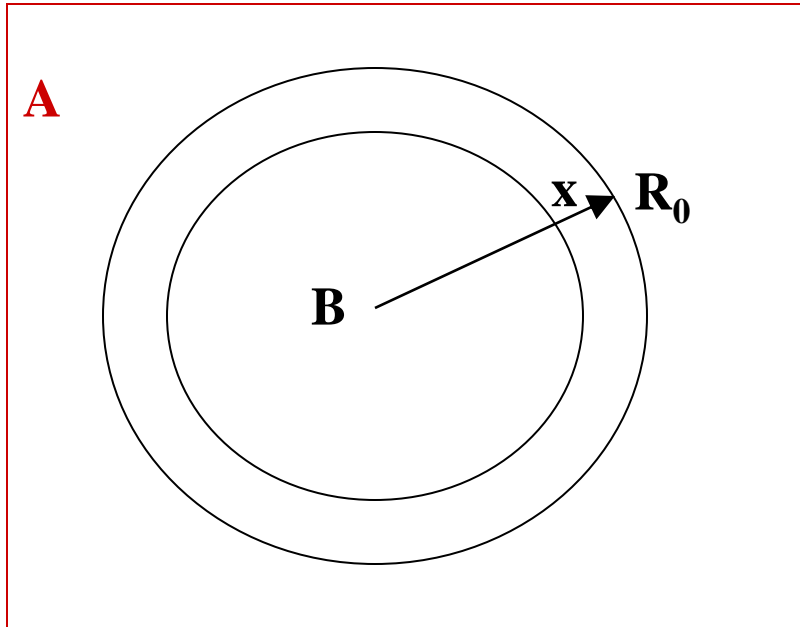
且为稳态扩散

$$dm = -D \frac{dC}{dx} \bigg|_{\delta=x} dt = D \frac{C_A^0 - 0}{x} dt$$

$$\Rightarrow \frac{dx}{dt} = \frac{DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB} x} \Rightarrow x^2 = \frac{2DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB}} t = kt \quad \text{—— 抛物线速度方程}$$

实际通常以球形粉状物料为原料，因而又作下列假设：

- (1) 反应物是半径为 $R_0$ 的等径球粒；
- (2) 反应物A是扩散相，A成分包围B颗粒表面，且A、B和产物完全接触，反应自表面向中心进行；
- (3) A在产物层浓度梯度呈线性，而且扩散界面一定。



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

代入方程 $x^2 = k \cdot t$ 得

$$x^2 = R_0^2 [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k \cdot t$$

$$\Rightarrow F_J(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J t$$

微分式

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_J \frac{(1 - \alpha)^{\frac{2}{3}}}{1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}}$$



杨德尔方程  $F_J(\alpha) = [1 - (1 - \alpha)^{\frac{1}{3}}]^2 = k_J t$

讨论:

(1)  $F_J(\alpha) \sim t$  呈直线关系, 通过斜率可求  $k_J$ ,

又由  $k_J = A \exp\left(-\frac{\Delta G_R}{RT}\right)$  可求反应活化能和频率因子。

(2)  $k_J$  与  $D$ 、 $R_0^2$  有关 
$$k_J = \frac{2DC_A^0 M_{AB}}{\rho_{AB} R_0^2}$$

(3) 杨德尔方程的局限性

假定的扩散界面不变  $\Rightarrow x/R_0$  很小, 因而仅适用于反应初期, 如果继续反应会出现大偏差。  $\alpha < 0.3$

## 5.4.3.2 金斯特林格方程—氮化硅制备

□ 采用球坐标推导扩散控速的反应速度方程

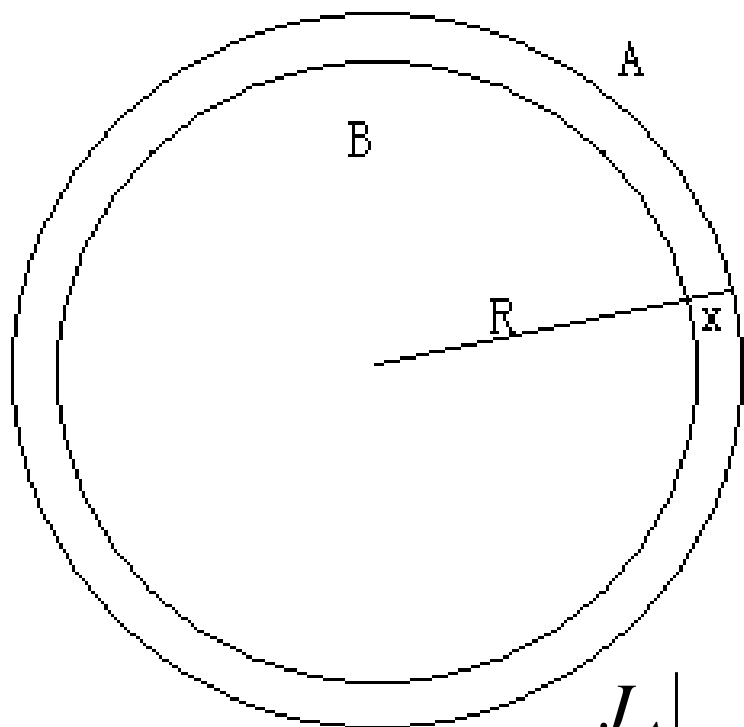
对于反应  $A+B \longrightarrow C$

(A在C中的扩散为反应的控速环节)

边界条件:

$$\begin{cases} r=R & C_A = C_A^0 \\ r = R-x & C_A = 0 \end{cases}$$

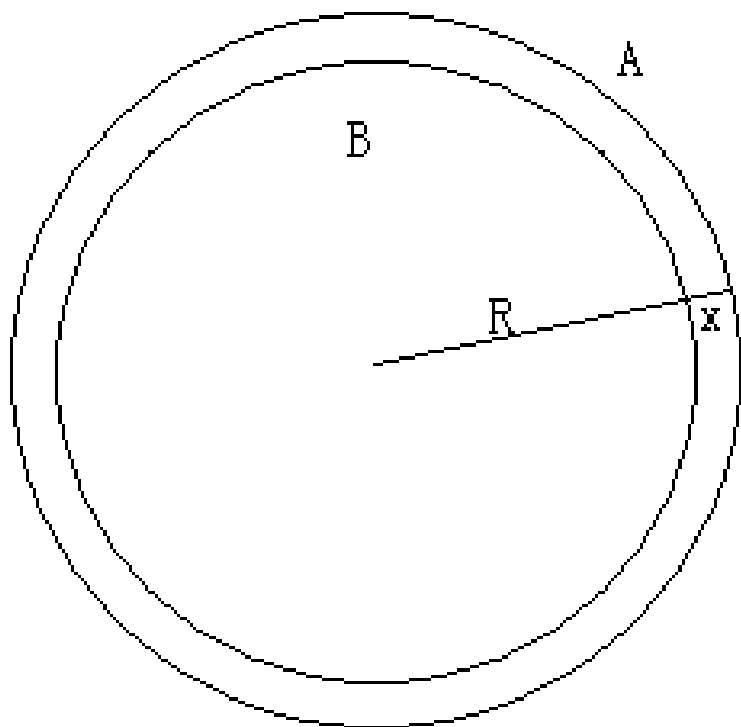
在产物层  $R-x < r < R$  中取微体积元



$$J_A|_{r+\Delta r} 4\pi(r+\Delta r)^2 - J_A|_r 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \Delta r \frac{dC_A}{dt}$$

## 5.4.3.2 金斯特林格方程—氮化硅制备

$$J_A|_{r+\Delta r} 4\pi(r+\Delta r)^2 - J_A|_r 4\pi r^2 = 4\pi r^2 \Delta r \frac{dC_A}{dt}$$



$$-\frac{1}{r^2} \frac{d(r^2 J_A)}{dr} = \frac{dC_A}{dt}$$

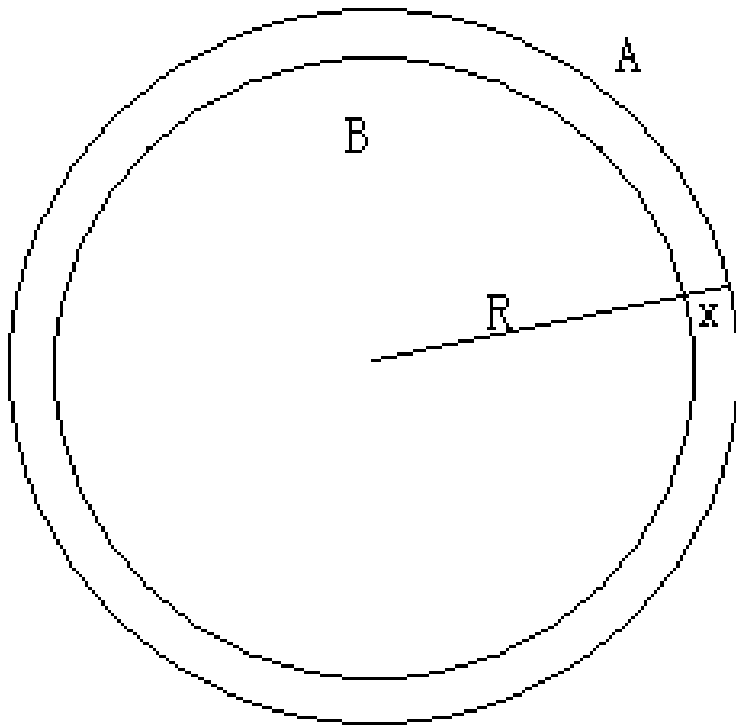
$$\therefore \frac{D_A}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = \frac{dC_A}{dt}$$

由于反应只是发生在产物层与反应物的界面处，假定整个扩散过程是稳态过程。

$$D_A \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0$$

## 5.4.3.2 金斯特林格方程—氮化硅制备

$$\frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{dC}{dr} \right) = 0$$



积分得：

$$\left( r^2 \frac{dC_A}{dr} \right) = A_1$$

$$C_A = -\frac{A_1}{r} + A_2$$

代入初始条件，则：

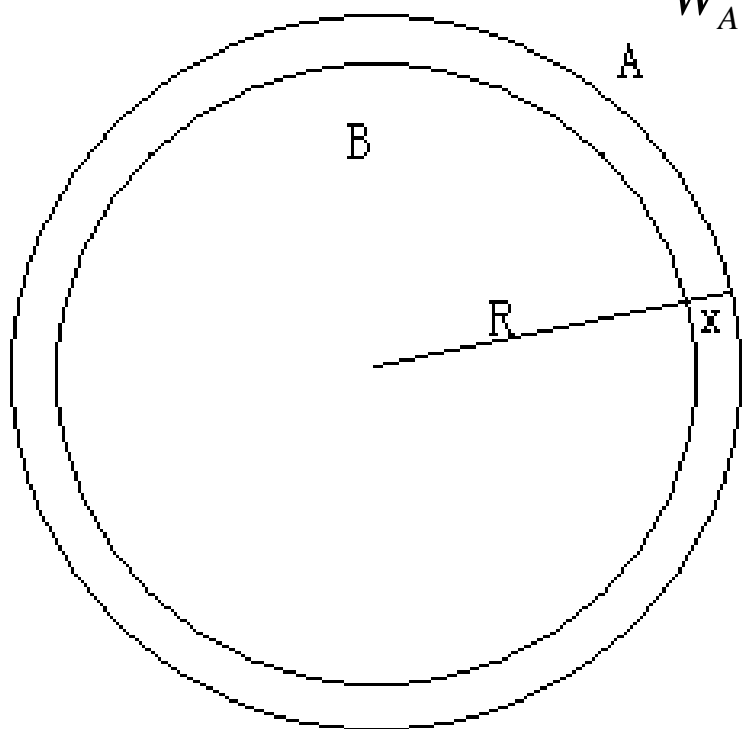
$$A_1 = \frac{R(R-x)}{x} C_A^0, A_2 = \frac{R}{x} C_A^0$$

$$C_A = -\frac{1}{r} \frac{R(R-x)}{x} C_A^0 + \frac{R}{x} C_A^0$$

## 5.4.3.2 金斯特林格方程——氮化硅制备

单位时间从球外扩散进的物质的摩尔数：

$$W_A = -4\pi R^2 D_A \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=R} = 4\pi R^2 D_A \frac{R(R-x)}{r^2 x} C_A^0 \bigg|_{r=R}$$



经反应时间  $dt$ ，

$$4\pi R^2 D_A \frac{R(R-x)}{R^2 x} C_A^0 dt = dx 4\pi (R-x)^2 \frac{\rho_C}{M_C}$$

$$\therefore \frac{dx}{dt} = \frac{Rk}{x(R-x)}$$

——金斯特林格方程

存在问题：该模型假设产物与反应物的密度相等，颗粒粒径  $R$  不变，但实际产物与反应物的密度肯定不同，故  $R$  总要变化。

## 5.5 影响固相反应的因素

固相反应过程涉及相界面的化学反应和相内部或外部的物质扩散等若干环节，

因此，除反应物的化学组成、特性和结构状态以及温度、压力等因素外，

其他可能的影响如：晶格活化，相变等都会促进物质内外传输，均会对反应起影响作用。

## 5.6反应物化学组成与结构的影响

反应物化学组成与结构是影响固相反应的内因，是决定反应方向和反应速率的重要因素。

从热力学角度 在一定温度、压力条件下，反应向自由能减少 ( $<0$ ) 的方向进行。

从结构的观点 反应物的结构状态、质点间的化学键性质以及各种缺陷浓度都将对反应速率产生影响。

在同一反应系统中，固相反应速度还与各反应物间的比例有关，如果颗粒尺寸相同的A和B反应形成AB产物，若改变A与B的比例就会影响到反应物表面积和反应界面积的大小，从而改变产物层的厚度和影响反应速率。例如增加反应混合物中“遮盖”物的含量，则反应物接触机会和反应界面就会增加，产物层变薄，相应的反应速度就会增加。

## 6.6 反应物颗粒尺寸及分布的影响

在其它条件不变的情况下反应速率受到颗粒尺寸大小的强烈影响。

反应速率常数数值反比于颗粒半径平方。

另一方面，颗粒尺寸大小对反应速率的影响是通过改变反应界面和扩散界面以及改变颗粒表面结构等效应来完成的，颗粒尺寸越小，反应体系比表面积越大，反应界面和扩散界面也相应增加，因此反应速率增大。

反应物料粒径的分布对反应速率的影响同样是很重要的。理论分析表明由于物料颗粒大小以平方关系影响着反应速率，颗粒尺寸分布越是集中对反应速率越是有利。因此缩小颗粒尺寸分布范围，以避免少量较大尺寸的颗粒存在而显著延缓反应进程，是生产工艺在减少颗粒尺寸的同时应注意到的另一问题。



## 5.7 反应温度、压力与气氛的影响

一般可以认为温度升高均有利于反应进行。这是因为温度升高，固体结构中质点热振动动能增大、反应能力和扩散能力均得到增强的原因所致。

对于化学反应，其速率常数  $K = A \exp \left\{ -\frac{\Delta G_R}{RT} \right\}$

对于扩散，其扩散系数  $D = D_0 \exp \left\{ -\frac{Q}{RT} \right\}$

由于扩散活化能通常比反应活化能小，而使温度的变化对化学反应的影响远大于对扩散的影响。

压力是影响固相反应的另一外部因素。对于纯固相反应，压力的提高可显著地改善粉料颗粒之间的接触状态，如缩短颗粒之间距离，增加接触面积等并提高固相反应速率。

但对于有液相、气相参与的固相反应中，扩散过程主要不是通过固相粒子直接接触进行的。因此提高压力有时并不表现出积极作用，甚至会适得其反。

此外气氛对固相反应也有重要影响。它可以通过改变固体吸附特性而影响表面反应活性。对于一系列能形成非化学计量的化合物 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CuO}$ 等，气氛可直接影响晶体表面缺陷的浓度、扩散机构和扩散速度。

## 四、矿化剂及其它影响因素

矿化剂：在固相反应体系中加入少量非反应物物质或由于某些可能存在于原料中的杂质，常会对反应产生特殊的作用，这些物质在反应过程中不与反应物或反应产物起化学反应，但它们以不同的方式和程度影响着反应的某些环节。

矿化剂的作用：①改变反应机构降低反应活化能；②影响晶核的生成速率；③影响结晶速率及晶格结构；④降低体系共熔点，改善液相性质等。

例如在 $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 和 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 反应体系加入 $\text{NaCl}$ ，可使反应转化率提高约1.5~1.6倍之多。

在硅砖中加入1%~3% $[\text{Fe}_2\text{O}_3+\text{Ca}(\text{OH})_2]$ 作为矿化剂，能使其大部分 $\alpha$ -石英不断熔解析出 $\alpha$ -鳞石英，从而促使 $\alpha$ -石英向鳞石英的转化。