

JIANZHU CAILIAO HUAXUE



高职高专“十二五”规划教材

建筑材料化学

卢经扬 解恒参 主编



化学工业出版社

JIANZHU CAIWUO HUAXUE

● 高职高专“十二五”规划教材

建筑材料化学

卢经扬 解恒参 主编



化学工业出版社

· 北京 ·

ISBN 978-7-122-18111-1

本书根据土木、建筑工程类施工一线技术与管理人员所必须掌握的建筑材料方面的应用知识,从实用性、职业性、可塑性及一专多能性相结合的基点出发,以施工现场必需的知识、能力为基础,从建筑材料的化学基本知识入手,着重介绍常用建筑材料的化学组成、基本结构与材料性能之间的关系。本书是对建筑材料知识的全面、系统补充,尤其侧重于实用中的化学原理,使读者在潜移默化之中加深对建筑材料的理解。通过本书的学习,可以使读者进一步合理选择、使用建筑材料。

本书为住房和城乡建设部科技计划项目成果(2013-K6-12)。可以作为高职高专土木和建筑专业的教材,也可作为土木、建筑行业技术人员的实用技术参考资料。

图书在版编目(CIP)数据

建筑材料化学/卢经扬,解恒参主编. —北京:化学工业出版社,2013.7

高职高专“十二五”规划教材

ISBN 978-7-122-17491-8

I. ①建… II. ①卢… ②解… III. ①建筑材料-应用化学-高等职业教育-教材 IV. ①TU502

中国版本图书馆CIP数据核字(2013)第113480号

责任编辑:旷英姿 陈有华
责任校对:吴 静

文字编辑:糜家铃
装帧设计:史利平

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印 刷:北京市振南印刷有限责任公司

装 订:三河市宇新装订厂

787mm×1092mm 1/16 印张16 $\frac{1}{4}$ 字数403千字 2013年9月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网 址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:35.00元

版权所有 违者必究

前 言

建筑材料方面的书籍很多，然而大多数都是限于肤浅的介绍，只知其然，不知其所以然，往往造成一知半解，达不到准确应用的效果。本书从建筑材料的化学基本知识入手，结合建筑材料的化学组成、结构、性能、特点，介绍相关的化学基本原理及基础知识，阐述化学组成、基本结构与材料性能之间的关系，以便读者能够更加全面、深入、细致地理解建筑材料的技术性质及应用要点，在从事建筑材料生产、检测、选择、应用过程中合理、恰当地发挥建筑材料的功效。

本书是对建筑材料知识的全面、系统补充，尤其侧重于实用中的化学原理，使读者在潜移默化之中加深对建筑材料的理解。本书内容主要涉及常用建筑材料的化学组成、性质、应用以及相关的制作知识等。通过本书的学习，可以大大促进读者对建筑材料整体学科概念的建立和基本理论的掌握，适应当今建筑科学技术的发展要求，进一步合理选择、使用建筑材料。内容翔实、深入浅出、难点分散，便于理解。

本书为住房和城乡建设部科技计划项目成果（2013-K6-12）。可以作为高职高专土木和建筑专业的教材，也可作为土木、建筑行业技术人员的实用技术参考资料。

本书由江苏建筑职业技术学院卢经扬、解恒参主编，林丽娟、王智勇、曹洪吉和程丽参编。

由于编者水平有限，书中难免有疏漏和不当之处，恳请读者批评指正。

编 者
2013 年 2 月

目 录

第一章 建筑材料化学基础	1
第一节 物质的状态	1
一、气态	1
二、液态	1
三、固态	2
第二节 化学反应速率	2
一、反应速率的表示方法	3
二、反应速率与浓度的关系	3
三、反应速率与时间的关系	5
四、反应速率与温度的关系	6
五、催化剂对反应速率的影响	7
六、影响多相反应速率的因素	9
思考题	10
第三节 建筑材料涉及的化学反应形式	10
第二章 气硬性胶凝材料化学	29
第一节 石灰	29
一、原料组成	29
二、煅烧化学反应	29
三、消解化学反应	30
四、硬化化学反应	30
五、石灰制品的化学反应	31
第二节 石膏	36
一、原料组成	36
二、煅烧化学反应	36
三、水化和凝结化学反应	36
四、石膏的特性	37
五、石膏的鉴别	37
第三节 水玻璃	38
一、原料组成	38
二、化学制备反应	38
三、凝结和硬化化学反应	39
四、水玻璃的化学性质及特点	39
五、水玻璃的主要用途	40
第三章 水泥	42
第一节 水泥的种类	42
一、硅酸盐水泥	42
二、其他类型的水泥	43
第二节 硅酸盐水泥化学	44
一、原料组成	44
二、生料配制注意事项	45
三、煅烧化学反应	45
四、水化和凝结硬化化学反应	46
五、水泥石腐蚀化学反应	49
第三节 活性混合材料化学	52
一、混合材料概述	52
二、粒化高炉矿渣	53
三、火山灰质混合材料	53
四、粉煤灰	55
五、活性混合材料在水泥中的应用	56
第四节 其他类型水泥化学	58
一、铝酸盐水泥	58
二、硫铝酸盐水泥	60

三、氟铝酸盐水泥	62
----------------	----

第四章 混凝土	63
----------------------	-----------

第一节 概述	63	三、碱骨料反应	78
一、混凝土的分类	63	第三节 混凝土外加剂	82
二、混凝土的组成	65	一、外加剂的种类和作用	82
三、混凝土的性质	66	二、作用机理	84
第二节 混凝土应用中的化学反应	72	三、外加剂的使用	93
一、水化热	72	四、应用注意事项	94
二、碳化反应	76	五、混凝土外加剂的发展趋势	95

第五章 金属材料	96
-----------------------	-----------

第一节 金属通用化学	98	四、应用过程的化学	122
一、物理化学性能	98	第三节 合金钢	125
二、金属的腐蚀与防护	102	一、组成与性质	126
三、金属的结构	106	二、应用过程的化学	128
第二节 钢铁	117	第四节 铝及铝合金	130
一、分类	117	一、组成与性质	130
二、组成及性质	118	二、铝及铝合金的制作过程	131
三、冶炼过程的化学	119	三、铝合金的分类、牌号与应用	134

第六章 高分子材料	139
------------------------	------------

第一节 概述	139	第三节 建筑涂料	150
一、基本结构	139	一、组成和分类	151
二、性能特点	140	二、性能特点	151
三、命名和分类	140	三、制作方法	152
四、材料常用制作方法	141	四、应用技术要点	155
五、应用	142	第四节 建筑胶黏剂	157
第二节 建筑塑料	143	一、组成和分类	158
一、组成和分类	143	二、性能特点	159
二、性能特点	145	三、制作方法	160
三、制作方法	145	四、应用技术要点	160
四、应用技术要点	146		

第七章 建筑防水材料	164
-------------------------	------------

第一节 沥青基防水材料	166	二、改性沥青防水材料的性能	171
一、组成和分类	166	三、制作方法	174
二、沥青防水材料的性能特点	167	四、应用技术要点	174
三、沥青基防水材料的制作	169	第三节 合成高分子防水材料	175
四、乳化沥青涂料应用技术要点	170	一、组成和分类	175
第二节 改性沥青基防水材料	170	二、性能特点	175
一、组成和分类	171	三、高分子防水材料应用技术要点	184

第八章 建筑节能材料	186
第一节 无机建筑节能材料	189
一、组成和分类	189
二、性能特点	190
三、制作方法	191
四、应用技术要点	191
第二节 有机建筑节能材料	193
一、组成和分类	193
二、性能特点	194
三、制作方法	196
四、应用技术要点	198
第三节 复合建筑节能材料	200
一、组成和分类	200
二、性能特点	201
三、制作方法	205
四、应用技术要点	207
第九章 建筑装饰材料	216
第一节 陶瓷材料	216
一、组成和分类	217
二、物理化学性质	218
三、制作方法	218
四、建筑装饰陶瓷典型品种	219
第二节 玻璃材料	225
一、组成和分类	225
二、性能特点	225
三、制作方法	228
四、应用技术要点	228
第三节 木质材料	231
一、组成和分类	231
二、性能特点	232
三、制作方法	235
四、应用技术要点	236
第十章 聚合物混凝土	239
第一节 聚合物砂浆	239
一、组成和分类	239
二、性能特点	240
三、制作方法	240
四、应用技术要点	241
第二节 聚合物改性混凝土	241
一、组成	242
二、性能特点	242
三、配制方法	243
四、聚合物水泥混凝土的应用	243
五、施工方法	244
第三节 聚合物浸渍混凝土	244
一、聚合物浸渍混凝土的原材料	245
二、性能特点	246
三、制作方法	246
第四节 聚合物胶结混凝土	247
一、树脂混凝土的制备	247
二、树脂混凝土的主要技术性能	249
三、树脂混凝土的施工	249
四、树脂混凝土的应用	250
参考文献	252

第一章 建筑材料化学基础

建筑材料的性质和它的化学成分、内部结构有密切的关系。虽然目前所能了解的理论和知识,对于更好地选择、使用、制作和改性建筑材料已经起到重要的作用,但是,许多建筑材料的成分、结构以及制造过程中的化学反应是很复杂的,这就使得建筑材料科学技术的研究有很大的难度,许多理论还不够完善,发展应用的潜力还很大。因此,有必要学习、充实建筑材料的化学知识。

第一节 物质的状态

一般认为,标准状态下物质以其微粒的直径大小、微粒之间的距离不同而分为固态、液态、气态。同一物质在不同的温度和压强下,聚集状态可能不同,不同的物质在同一温度及压强下,聚集状态也可能不同。聚集状态体现物质的物理性质的不同。等离子态是近年来科学家发现的物质的第四态。在一定的条件下,物质的存在状态可以发生转化。

所谓等离子体就是被激发电离气体,达到一定的电离度($>10^{-4}$),气体处于导电状态,这种状态的电离气体就表现出集体行为,即电离气体中每一带电粒子的运动都会影响到其周围带电粒子,同时也受到其他带电粒子的约束。由于电离气体整体行为表现出电中性,也就是电离气体内正负电荷数相等,称这种气体状态为等离子体态。由于它的独特行为与固态、液态、气态都截然不同,故称之为物质第四态。等离子体的研究主要分成高温等离子体和低温等离子体两大方面。

高温等离子体中的粒子温度高达上千万至上亿摄氏度,是为了使粒子有足够的能量相碰撞,达到核聚变反应。低温等离子体中的粒子温度也达上千乃至数万摄氏度,可使分子、原子离解、电离、化合等。可见低温等离子体温度并不低,所谓低温,仅是相对高温等离子体的高温而言。高温等离子体主要应用于能源领域的可控核聚变,低温等离子体则是应用于科学技术和工业的许多领域。

一、气态

气态是指无形状、无体积的可变形、可流动的流体物态。可变形,可以被压缩。在没有限制(容器或力场)的情况下,物质的气态可以扩散,其体积不受限制。物质气态下原子或分子相互之间可以自由运动。物质气态时的原子或分子的动能比较高,其体积会受温度和压力的影响较大。温度升高时,气体分子间的平均距离增加,温度降低时,平均距离减小;压力增加时,气体分子间的平均距离减小,压力减小时,平均距离增大。各种气体在一定的温度和压力下,气体体积的大小只随分子数的多少而变化,相同的气体含有相同的分子数。

二、液态

液态是物质的又一常见形态。它是指没有确定的形状,往往受容器影响,体积在压力及温度不变的环境下,是固定不变的一种状态。此外,液态对容器施加的压力可以传送任意方向,而且随着深度增加压力也增加。

三、固态

固态也是物质存在的常见状态。与液态和气态相比，固态时物质有比较固定的体积和形状，质地比较坚硬。固态时物质微粒间距离很小，作用力很大。粒子在各自的平衡位置附近作无规律的振动，固态下物质能保持一定的体积和形状，流动性差，一般不存在自由移动离子，它们的导电性通常由自由移动的电子引起。在受到不太大的外力作用时，固态物质的体积和形状改变很小。

玻璃态不是物质的一个状态，它是固态物质的结构。固态物质分为晶体和非晶体，构成晶体的原子（或离子或分子）具有一定的空间结构（即晶格），晶体具有一定的晶体形状和固定熔点，并不具有各向同性。玻璃态就是一种非晶体，非晶体是固体除晶体外的固体。它没有固定的形状和固定的熔点，具有各向同性。它们随着温度的升高逐渐变软，最后才熔化。变软后可加工成各种形状。对于同一物质的玻璃态和晶态来说（比如硅），其玻璃转变温度大约是熔化温度的 0.5~0.6 倍。因此，和晶态相比，玻璃态更容易转化成液态。

第二节 化学反应速率

物质能否发生化学反应以及它们反应能力的大小，是一个古老的化学理论课题。早期的化学家们一直以含糊不清的“化学亲和力”、“化学力”、“作用力”等概念来表述和解释这些问题。直到 19 世纪初，人们仍不能将物质发生化学反应的可能性和实际发生时的化学反应速率正确区分开。化学热力学所解决的是化学反应的自发性或方向以及化学反应进行的程度问题，即讨论化学反应能否发生和可能达到的限度，也就是说是讨论过程的趋向性和限度问题。但是可能性不等于现实性，如果两个水池里的水存在水位差，则热力学告诉我们高位水池里的水有流向低位水池的趋势（方向性），若使它们相通，那么它们最终将取得一致的水位（平衡状态，限度）。然而热力学却不能说明什么时候能达到这种平衡状态，如果管道很细，则这个过程可能要经历较长时间，这就涉及速率的问题。

化学反应也一样，有些化学反应进行得很快，如酸碱中和反应，另一些反应则进行得较为缓慢。如从热力学方面看，氢和氧化合生成水的反应具有显著的自发倾向（ $K^\ominus$ 很大），但实际上氢和氧的混合气体在室温下可以长期存在而不发生显著的变化，许多有机化合物之间的反应也进行得较为缓慢。对一些化学反应，特别是对工农业生产有利的化学反应，需采取措施来增大反应速率以提高劳动生产率，如钢铁冶炼，氨、树脂、橡胶的合成等；但对另一些反应，则要设法抑制其进行，如金属的腐蚀、橡胶制品的老化等。要研究化学反应的速率问题，则要依赖化学动力学。

1850 年法国的威尔汉密（L. Wilhemy, 1812—1864 年）用旋光计研究了蔗糖在不同浓度、温度和酸催化下的转化，得出转化速率的数学表示式，并指出其他同类型反应的方程形式也相同，开始了化学动力学早期的定量研究。从 1877 年之后，范特霍夫开始注意研究化学动力学和化学亲和力问题。1884 年，他出版了《化学动力学研究》一书。书中他不仅阐明了反应速率等化学动力学问题，而且还专门论述了化学平衡理论和以自由能为基础的亲和力理论。这本书首先着重讨论了化学反应速率及其变化规律。他创造性地把反应速率分为单分子、双分子和多分子反应三种不同类型来研究。此后，众多的科学家在化学动力学领域辛勤耕耘，并取得累累硕果。近代化学动力学是研究化学反应过程的速率和反应机理的物理化学分支学科。它的研究对象是物质性质随时间变化的非平衡的动态体系。时间是化学动力学

的一个重要变量。化学动力学的研究方法主要有两种：一种是唯象动力学研究方法，也称经典化学动力学研究方法，它是从化学动力学的原始实验数据——浓度与时间的关系出发，经过分析获得某些反应动力学参数——反应速率常数、活化能、指前因子等，这些参数可以用来表征反应体系的速率，是探讨反应机理的有效数据；另一种是分子反应动力学研究方法，原则上，如果能从量子化学理论计算出反应体系的正确的势能面，并应用力学定律计算具有代表性的点在其上的运动轨迹，就能计算反应速率和化学动力学的参数。但是，除了少数很简单的化学反应以外，量子化学的计算至今还不能得到反应体系的可靠的、完整的势能面。因此，现行的反应速率理论仍不得不借用经典统计力学的处理方法。

一、反应速率的表示方法

为了比较反应的快慢，需要明确化学反应速率的概念，规定它的单位。化学反应速率是指在一定条件下，由反应物转变成生成物的快慢程度。化学反应以单位时间内，反应物浓度（或分压）的减少，或生成物浓度（或分压）的增加来表示。其中，浓度的单位以 $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 表示，时间的单位以 s（秒）、min（分）或 h（时）等表示。化学反应速率的定义式为

$$v = v_{\text{B}}^{-1} \frac{dc_{\text{B}}}{dt} \quad (1-1)$$

式中， v_{B}^{-1} 为反应式中物质 B 的化学计量系数（反应物用负值，生成物用正值）； $\frac{dc_{\text{B}}}{dt}$ 表示由化学反应引起的物质 B 的浓度（ c_{B} ）随时间（ t ）的变化速率，此值可正可负，但反应速率 v 总为正值。式中的 v 为化学反应的瞬间速率，若要计算某反应在一个时间段内的平均速率，可用下式计算

$$\bar{v} = v_{\text{B}}^{-1} \frac{\Delta c_{\text{B}}}{\Delta t} \quad (1-2)$$

$\Delta t \rightarrow 0$ 时的平均速率即为在某一时刻的（瞬间）反应速率。

二、反应速率与浓度的关系

众所周知，燃料或钢铁在纯氧中的氧化反应比在空气中反应更剧烈，即反应物氧气的浓度增大，反应速率也增大。大量的实验表明，化学反应速率随反应物浓度的增加而增大。那么反应速率与反应物浓度之间到底有没有定量关系呢？又有怎样的定量关系呢？

1. 反应机理（reaction mechanism）的概念

很多化学反应不是一步就完成的，因此在研究化学反应速率时，常常需要了解反应机理，又称反应历程（reaction path），即需要了解在化学反应过程中从反应物变为生成物所经历的具体途径。

例如人们熟知的化学反应： $\text{Br}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \longrightarrow 2\text{HBr}(\text{g})$ ，此反应式表示的是一个宏观的总反应。实际上，该反应并不是一步完成的，而是经历了如下五个步骤

- (1) $\text{Br}_2 \longrightarrow 2\text{Br}$
- (2) $\text{Br} + \text{H}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{H}$
- (3) $\text{H} + \text{Br}_2 \longrightarrow \text{HBr} + \text{Br}$
- (4) $\text{H} + \text{HBr} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{Br}$
- (5) $\text{Br} + \text{Br} \longrightarrow \text{Br}_2$

上述五个步骤的每一步的生成物都是由反应物一步就直接转化而成的。这种由反应物分子（或离子、原子、自由基等）直接作用而生成产物的反应称为元反应（elementary reac-

tion)。由 1 个元反应组成的总反应称为简单反应，如 $2\text{NO}_2 \longrightarrow 2\text{NO} + \text{O}_2$ 是简单反应；由 2 个或 2 个以上元反应所组成的总反应称为复杂反应，如上述溴和氢气的反应是由 5 个元反应所组成的复杂反应。

2. 质量作用定律和速率方程 (mass action law & rate equation)

经验告诉我们，当反应物浓度小时，反应进行得慢，而当反应物浓度增大时，反应速率一般都要加快。研究浓度对反应速率的影响的方法之一是：在保持其他反应物浓度不变的情况下，测定某个反应物浓度与初速率 ($t=0$ 时的反应速率) 的函数关系。比如对于下列反应： $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow g\text{G} + d\text{D}$ 。

首先，假定其速率方程式 (表示反应速率与反应物浓度之间关系的式子) 为

$$v = k c_A^x c_B^y \quad (1-3)$$

式中， k 称为速率常数 (rate constant)。 x 和 y 分别叫做反应物 A 和 B 的反应级数 (reaction order)， $x+y$ 是该化学反应的级数。 $x+y$ 等于几，则该反应就是几级反应。第二步，在保持反应物 A 的浓度不变的情况下改变反应物 B 的浓度进而求出 y ，比如，当 B 的浓度增加到原来的 n 倍时，如果反应速率 v 也增加到原来的 n 倍，则 $y=1$ ；若增加到原来的 n^2 倍，则 $y=2$ ；同理，在保持 B 的浓度不变的情况下改变 A 的浓度可求出 x 。如此便可求出反应的速率方程。人类在很早的时候就开始研究浓度与反应速率的关系，1864 年挪威的 C. M. 古尔德贝格 (C. M. Guldberg, 1836—1902 年) 和 P. 瓦格 (P. Waage, 1833—1900 年) 便总结出：在给定温度下，反应速率与反应物浓度 (以计量系数为指数) 的乘积成正比，这个定量关系叫做质量作用定律。1888 年奥斯特瓦尔德 (F. W. Ostwald, 1853—1932 年) 提出稀释定律，最先将质量作用定律应用于电离上，在历史上起了重要作用。后来的大量实验证明，质量作用定律只适用于元反应。也就是说，对于元反应或只包含 1 个元反应的简单反应，可根据反应的方程式直接写出它的速率方程。例如下列反应 $a\text{A} + b\text{B} \longrightarrow g\text{G} + d\text{D}$ ，如果该反应是元反应，则它的速率方程就可以写成

$$v = k c_A^a c_B^b \quad (1-4)$$

值得注意的是：如果通过上述实验方法求出的 x 和 y 恰好分别等于反应物 A 和 B 的计量系数，也不能就此说明该反应一定是元反应。

对于复杂反应，除了根据上述实验方法求取速率方程外，如果已知反应机理，也可通过理论推导得到速率方程。如：已知反应 $\text{I}_2 + \text{H}_2 \longrightarrow 2\text{HI}$ 是经由下列两个元反应完成的：



第一步是快反应，很快达到平衡，此时， $\frac{\left(\frac{c_1}{c^\ominus}\right)^2}{\left[\frac{c_{\text{I}_2}}{c^\ominus}\right]} = k_1$ 省去 $c^\ominus$ 得 $c_1^2 = k_1 c_{\text{I}_2}$ (k_1 在一定条件下是个常数)；

第二步是各步反应中最慢的一步，称为速率控制步骤 (rate determining step) 或称为速率控制反应 (rate determining reaction)，它决定了整个反应的速率，所以

$$v = k_2 c_{\text{H}_2} c_1^2 \quad (1-5)$$

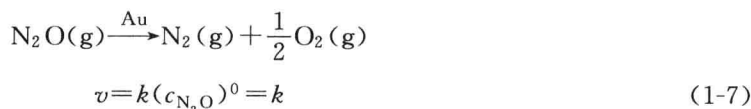
将 $c_1^2 = k_1 c_{\text{I}_2}$ 代入，并将 2 个常数合并，则

$$v = k c_{\text{H}_2} c_{\text{I}_2} \quad (1-6)$$

不管通过哪种形式得到的速率方程，均可用以了解在给定条件下该反应在任意反应物浓度下的反应速率。这里强调在给定条件下，就是因为当条件改变时，速率方程可能发生变化，原因是：速率常数可能发生变化，甚至可能因反应机理改变而导致反应物浓度的指数发生变化。

三、反应速率与时间的关系

由反应级数概念可以知道，绝大多数的化学反应都不是一步就完成的，而是复杂反应，相应的反应级数可以是整数，也可以是分数或小数。对于零级反应 (zero order reaction)，其反应速率与反应物浓度的零次方成正比，也就是说，速率是一个常数。许多发生在固体表面的反应是零级的，如氧化亚氮在细颗粒金表面的热分解就是一个实例



和任何的零级反应一样， N_2O 的分解以匀速进行，即任一反应物在单位时间内浓度的减少值是个常数。一般地，假如某反应物起始 ($t=0$) 时的浓度为 c_0 ，反应时间 t 时的浓度为 c ，则

$$c = c_0 - kt, \quad t = \frac{c_0 - c}{k}$$

其中 k 为该反应物单位时间内浓度的减少值。

从上式可以得知，对于零级反应来说，随着反应时间的延长，反应物的浓度逐渐减少，即反应速率与反应时间无关系。

绝大多数的反应并不是零级的，它们的反应速率随反应物浓度的变化而变化，其中一级反应 (first order reaction) 极为常见，典型的例子是五氧化二氮的分解：



速率方程为 $v = k_1 c_{\text{N}_2\text{O}_5}$ ， 67°C 时，此反应的速率常数 $k_1 = 0.35\text{min}^{-1}$ 。

一级反应的速率方程可用一般式表示为： $v = k_1 c$ 。

如果反应开始 ($t=0$) 时的浓度为 c_0 ，反应进行到任一时刻 t 时的浓度为 c ，则 $v = v_{\text{B}}^{-1} \frac{dc}{dt} = k_1 c$ ，积分

$$-\int_{c_0}^c \frac{dc}{c} = \int_0^t k_1 dt, \quad -[\ln c]_{c_0}^c = [k_1 t]_0^t = k_1 t = \ln c_0 - \ln c = \ln \frac{c_0}{c}, \quad t = \frac{1}{k_1} \ln \frac{c_0}{c}$$

反应物浓度由 c_0 消耗到 $c = \frac{1}{2}c_0$ ，所需要的反应时间称为半衰期 (half life)，以 $t_{\frac{1}{2}}$ 表示。

由上式可得

$$t_{\frac{1}{2}} = \frac{\ln 2}{k_1} = \frac{0.6932}{k_1}$$

可以看出，一级反应的半衰期与反应物的起始浓度 c_0 无关。

反应速率与两个反应物浓度的乘积成正比，也就是与反应物浓度的二次方成正比的化学反应称为二级反应。二级反应的反应速率方程式为： $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)^2$ 或 $\frac{dx}{dt} = k_2(a-x)(b-x)$ ，

a 与 b 分别为反应物开始时的浓度， c 为生成物的浓度。上式积分，解之得到 $\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t$ 或

$\frac{1}{b-a} \ln \frac{b(a-x)}{a(b-x)} = k_2 t$, 半衰期为 $\frac{1}{k_2 a}$ 。二级反应最为常见, 如乙烯、丙烯、异丁烯的二聚反应, 乙酸乙酯的水解, 甲醛的热分解等, 都是二级反应。反应速率与物质浓度的二次方成正比 (即级数 $n=2$) 的反应。对反应 $aA + bB \longrightarrow P$, 速率方程分两种情况: ① $r = k_2 c_A^2$, 称为纯二级反应。如碘化氢气相热分解 $2HI \longrightarrow I_2 + H_2$ 即属此类; ② $r = k_2 c_A \cdot c_B$, 称为混二级反应, 若反应物以计量比存在, 情况同纯二级反应。若反应物不以计量比存在。如乙酸乙酯的皂化反应 $CH_3COOC_2H_5 + OH^- \longrightarrow CH_3COO^- + C_2H_5OH$ 即属此类。

对于三级反应, $A + B + C \longrightarrow P$, $\frac{dx}{dt} = k_3 (a-x)^3$, $\frac{1}{2} \left[\frac{1}{(a-x)^2} - \frac{1}{a^2} \right] = k_3 t$, 半衰期为 $\frac{3}{2k_3 a^2}$ 。

对于 n 级反应来说, $\frac{dx}{dt} = k_n (a-x)^n$, $\frac{1}{n-1} \left[\frac{1}{(a-x)^{n-1}} - \frac{1}{a^{n-1}} \right] = k_n t$, 半衰期为 $A \frac{1}{a^{n-1}}$ 。

四、反应速率与温度的关系

大多数化学反应的反应速率随着温度的升高而加快。这是因为温度升高时, 反应体系中活化分子的百分数增加, 导致有效碰撞的次数增加的缘故。将食物储存在冰箱里, 就是为了降低反应速率, 防止食物腐败。氢气和氧气在室温下作用极慢, 以致几年都观察不出反应的发生, 但如果温度升高到 873K, 则立即发生剧烈反应, 甚至发生爆炸。1884 年, 范特霍夫根据温度对反应速率影响的实验, 归纳得到一近似规则: 温度每升高 10K, 一般反应的速率大约增加 2~4 倍, 这个规则称为范特霍夫规则。范特霍夫规则只能粗略估计温度对反应速率的影响, 而不能说明为什么升高同样的温度, 不同的反应, 其反应速率增大的程度却不同。在 1887 年阿仑尼乌斯总结出另一个经验公式

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (1-8)$$

式中 E_a ——反应的活化能;

R ——摩尔气体常数;

T ——热力学温度;

A ——指前因子 (pre-exponential factor) 或称为频率因子 (frequency factor), 是反应的特征常数, 其数值与反应物分子间的碰撞有关而与浓度无关, 与反应温度关系不大。

从上式可以看出, 速率常数与反应的活化能及反应温度有关。将上式改写成对数形式

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (1-9)$$

显然, $\ln k$ 与温度的倒数 $1/T$ 之间为线性关系。若以 $\ln k$ 为纵坐标, 以 $1/T$ 为横坐标作图, 可得一直线, 该直线的斜率为 $-E_a/R$, 直线在纵轴上的截距即为 $\ln A$ 。由此就可以求出反应的活化能 E_a 和指前因子 A 。

实际上, 当实验数据比较少时, 也可以不必作图, 而采取直接算法进行求算。只要测定温度 T_1 、 T_2 的速率常数值 k_1 、 k_2 , 可以计算出反应的活化能。

$$\text{温度为 } T_1 \text{ 时, } \ln k_1 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_1}$$

温度为 T_2 时, $\ln k_2 = \ln A - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T_2}$

两式相减得: $\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{T_2 - T_1}{T_1 T_2} \right)$

对于吸热反应和放热反应, 因为 E_a 正负不一。 E_a 为正时, 随着温度的增加反应速率也加快; E_a 为负时, 随着温度的增加反应速率减少。

通过以上讨论, 可以得出结论:

① 对于特定的化学反应而言, 在浓度一定的情况下, 反应速率取决于反应的速率常数 k , 后者又与温度和反应的活化能有关。

② 一般说来, 活化能 E_a 为正值, 所以, 同一个化学反应, 升高温度, 反应的速率常数 k 增大 (这与升高温度, 对吸热反应化学反应的平衡常数增大, 放热反应平衡常数减小不同), 反应速率加快。

③ 由于不同的化学反应的活化能 E_a 不同, 所以升高相同的温度, 对不同的化学反应, 反应速率增大的程度不同, 活化能大的, 反应速率增加的倍数比活化能小的化学反应的速率增加的倍数要大, 即升高温度将使活化能大的化学反应的速率升高得更明显。

④ 在相同的温度下, 根据式 (1-8) 或式 (1-9), 对指前因子 A 相近的化学反应来说, 活化能 E_a 值越大, 其速率常数 k 值越小, 反应速率越小; 反之, E_a 值越小者, 反应速率越大。如某反应活化能降低 $10\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 则其速率可增加 50 倍。

一般化学反应的活化能 E_a 大约在 $42 \sim 420\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间, 而大多数化学反应是在 $62 \sim 250\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。当活化能小于 $42\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 反应的速率很快, 甚至不能用一般方法测定, 如中和反应等; 当活化能大于 $420\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 时, 反应的速率将非常慢。

⑤ 对于可逆反应而言, 温度对正逆反应影响是一致的, 只不过变化幅度不同。

【例 1-1】 338K 时 N_2O_5 气相分解反应的速率常数为 0.292min^{-1} , 活化能为 $103.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 求 353K 时的速率常数 k 及半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ 。

解 (1) 求 353K 时的速率常数 ($T_1 = 338\text{K}$ 、 $T_2 = 353\text{K}$ 、 $k_1 = 0.292\text{min}^{-1}$ 、 $E_a = 103.3\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。

根据公式代入实验值, $\ln \frac{k_2}{0.292} = \frac{103.3 \times 10^3}{8.314} \times \left(\frac{353 - 338}{338 \times 353} \right)$, 解得 $k_2 = 1.392\text{min}^{-1}$ 。

(2) 求反应在 353K 时的半衰期 $t_{\frac{1}{2}}$ 。

根据公式 $t_{\frac{1}{2}} = 0.6932/k$, 代入 $k_2 = 1.392\text{min}^{-1}$, 解得 $t_{\frac{1}{2}} = 0.498\text{min}$ 。

五、催化剂对反应速率的影响

人们很早就知道在反应体系中引入某种物质便能加快反应速率而自身并不在反应中消耗。让我们简单回顾一下催化剂的研究历史: 1833 年英国的法拉第提出固体表面吸附是加速化学反应的原因, 这是催化作用研究的萌芽。1835 年瑞典的柏齐力阿斯 (J. J. Berzelius, 1779—1848 年) 提出化学反应中的催化和催化剂概念, 证实催化现象在化学反应中是非常普遍的。1850 年法国的威尔汉密在研究蔗糖的转化时采用了酸催化。1875 年德国的文克勒 (C. Winkler, 1838—1904 年) 用铂石棉催化制造硫酸, 为硫酸接触法的工业化奠定了技术基础。被认为是现代物理化学之父的德国化学家奥斯特瓦尔德通过对各种强酸对酯类水解的反应和酯的转化反应速率的加快现象发现了氢离子的催化作用。他还从多方面研究了催化过程。1894 年他撰文指出: 吉布斯的理论使得有必要假设催化剂加速了物质的反应而不改变

物质内部的能量关系，1901 年奥斯特瓦尔德提出催化剂是改变化学反应速率的物质，而不出现在最终产物中，提出关于催化剂的现代观点，并指明催化剂在理论和实践中的重要性。他深入研究了催化机理，由于在催化研究、化学平衡和化学反应速率方面的卓越贡献，他获得了 1909 年诺贝尔化学奖。

1900 年美籍俄国科学家冈伯格 (M. Gomberg, 1866—1947 年)，从分子量测定首次发现自由基三苯甲烷 (自由基是电子处于激发状态的分子或分子碎片，化学性质活泼)。1904 年英国科学家哈顿 (A. Harden, 1865—1940 年) 分解得到非蛋白质小分子“辅酶”，这是酶催化不可缺少的物质。1922 年丹麦的布朗斯特提出所有催化过程形成临界络合物，由络合物的形成和分解决定反应的速率，并推得反应方程式。1954 年，前苏联化学动力学大师谢苗诺夫 (H. H. Семёнов, 1896—1986 年) 提出多相催化的链反应理论。催化剂 (catalyst) 的现代表述为：能够改变化学反应速率，而本身的组成、质量和化学性质在反应前后保持不变的物质。按照催化剂与反应物的聚集状态和相容性，可将催化剂的催化过程分为均相催化 (homogeneous catalysis) 和多相催化 (heterogeneous catalysis)。均相催化是指催化剂和反应物在同一个相中，有气相和液相催化。如前述酯和蔗糖在酸的催化下进行的反应。均相催化的反应速率不仅与反应物的浓度有关，还与催化剂的浓度有关。

多相催化反应主要是液体反应物或气体反应物在固体催化剂表面进行的反应，其中以气体在固体催化剂表面的反应较常见。多相催化剂的活性与其组成、结构和状态密切相关。一般说来，催化剂的粒子越细或表面积越大，表面缺陷越多，其催化活性越好。多相催化剂可连续进行催化，产物易于分离，使用温度范围宽，故许多工业反应都采用多相催化，或将均相催化剂负载于多孔的载体上，如将酶负载于若干不溶性载体上，获得固定化酶，应用很广。

在影响反应速率的主要外界因素中，催化剂的作用要比浓度 (包括气体反应物的分压)、温度显著得多。为什么催化剂能提高反应速率呢？研究表明，催化剂能降低反应的活化能。如图 1-1 所示，在没有催化剂时，反应物分子必须越过一个能垒，到达“山顶”——过渡态。活化能由使用催化剂前的 E_a ，改变为使用催化剂后的 E_{a1} 所要越过的能垒降低了。显然，使用催化剂后，跨越的能垒越小，即活化能越低，分子活化越容易，反应速率也就越快。催化剂的使用可同等程度地降低了正逆反应的活化能。也就是说，使用催化剂后，正逆反应的速率都得到了提高，不过提高的倍数不相等。在理解催化剂与反应速率的关系时，应注意以下几点：

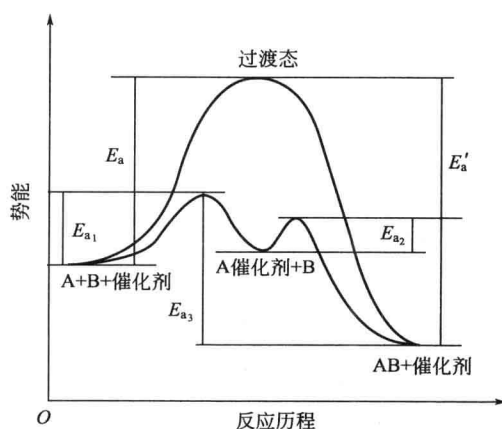


图 1-1 催化剂对反应速率的影响

① 催化剂提高反应速率是通过降低反应的活化能来实现的。催化剂可以参加化学反应，并改变原来的反应途径。催化剂在参与化学反应时，先生成中间化合物，而这种中间化合物通过两种途径重新产生出催化剂并形成产物：





其中, C 为催化剂; A、B 为反应物; D、F、AB 为生成物。例如, 合成氨在 800.15K 的反应, 无催化剂时活化能 $E_a = 335 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 当用铁作催化剂时, 其反应机理及活化能如下:



因此上例中, 催化反应的活化能一般比非催化反应的活化能降低 $80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右。

② 在反应速率方程式中, 催化剂对反应速率的影响体现在反应速率常数 (k) 上。对于确定的反应而言, 反应温度一定时, 采用不同的催化剂一般有不同的 k 值。

③ 如前所述, 对同一可逆反应来说, 催化剂等值地降低了正、逆反应的活化能, 即对正、逆反应的速率都有加快的作用。

④ 催化剂具有选择性。不同类型的化学反应需要不同的催化剂; 对于同样的反应物, 即使在其他条件相同或相近的情况下, 选用不同的催化剂, 反应速率可能是不同的, 甚至得到不同的产物。

⑤ 催化剂不能改变体系的热力学性质。催化剂可以缩短到达平衡所需要的时间, 但不能改变反应的方向以及反应进行的程度——平衡的位置, 也就是说不能改变反应的平衡常数; 催化剂也不能改变反应的热效应, 因为在等温、等容及不做非体积功的情况下, 反应的热效应等于体系的内能变, 即 Q_V , 正 $= \Delta U$, 而内能是状态函数, 内能变只与体系的始终态有关, 与过程经历的路径无关, 使用催化剂前后, 热效应相等。

⑥ 催化剂有正、负之分。能加快反应速率的称为正催化剂; 能减慢反应速率的称为负催化剂。例如合成氨生产中使用的铁催化剂, 硫酸生产中使用的 V_2O_5 , 以及促进生物体化学反应的各种酶 (淀粉酶、蛋白酶、脂肪酶等) 均为正催化剂; 减缓金属腐蚀的缓蚀剂, 防止橡胶、塑料老化的防老化剂等均为负催化剂。通常所说的催化剂一般是指正催化剂。

六、影响多相反应速率的因素

多相反应 (heterogeneous reaction) 包括气-固反应、液-固反应、固-固反应以及液-液反应等。在工程上实际所遇到的许多化学反应是多相反应, 如固体和液体燃料的燃烧、金属的氧化或腐蚀、金属在酸中的溶解、水泥和玻璃的制造等。多相反应多数是在相的界面上进行的, 只有少数多相反应主要发生在不同的相中。所以多相反应多由扩散、吸附和化学反应等步骤组成。如固体表面上进行的气体反应, 一般说可以分为下列几步: ① 气体分子扩散到固体表面; ② 气体分子被吸附在固体表面; ③ 被吸附物质在固体表面进行化学反应; ④ 生成物从固体表面脱附 (解吸); ⑤ 生成物通过扩散离开固体表面。

由此可见, 多相反应的反应速率除与浓度 (压力)、温度和催化剂有关外, 还与相界面 (接触面积) 大小、界面的物理和化学性质以及有无新的相产生等因素有关。反应物的量一定时, 若固体反应物粉碎度、液体反应物分散度越高, 反应粒子越小, 反应物表面积越大, 有效碰撞机会越多, 则反应速率越大。例如刨花比木柴易于燃烧, 锌粉与盐酸的反应比锌粒与盐酸的反应要快得多。因此, 在生产中常把固体反应物粉碎成小颗粒或磨成细粉、拌匀, 再进行反应; 将液体反应物喷淋、雾化, 使其与气态反应物充分混合、接触, 或将不互溶的液态反应物乳化成乳液来增大相与相之间的接触面, 以提高反应速率。在多相反应中, 接触面增大, 会使反应速率显著增加。因此对于一些破坏性的反应, 例如面粉厂中易发生的“尘炸”反应 (大量飘逸在厂房内的面粉小颗粒与空气高度混合, 遇火燃烧、爆炸), 则务必要

在车间安装防尘、防火、防爆装置。纺织厂的细纤维、煤矿中的“粉尘”等与空气混合，超过安全系数时也会迅速氧化而燃烧，甚至引起爆炸事故，应当特别注意通风和防火。此外，多相反应速率还受扩散作用的影响。扩散可以使还没有起作用反应物不断地进入相界面，同时使生成物不断地离开界面扩散出去，从而增大反应速率。以气-固反应为例，煤在燃烧时，鼓风可使氧气不断靠近煤的表面，同时使生成的二氧化碳不断从煤的表面离去，而使炉火烧得更旺。液-固反应也常用搅拌来促进扩散，提高反应速率（搅拌在工业生产中还同时起促进传热的作用）。溶液中进行反应有时还用振荡的方法促进扩散。

综上所述，除了化学反应的本性外，反应物的浓度及表面积的大小、扩散速率、反应压力及温度，尤其是催化剂，都有可能影响反应速率。此外，超声波、激光以及高能射线的作用，也可能影响某些化学反应的反应速率。

思考题

1. 化学反应速率是如何定义的？
2. 碰撞理论和过渡态理论的基本要点是什么？两者有什么区别？
3. 影响反应速率的因素有哪些？
4. 如何加快均相和多相反应的反应速率？
5. 速率常数受哪些因素的影响？浓度和压力会影响速率常数吗？
6. 什么是反应级数？零级反应和一级反应各有什么特征？
7. 为什么说使用催化剂不会改变体系的热力学性能？
8. 为什么不同的反应升高相同的温度，反应速率提高的程度不同？
9. 是不是对于所有的化学反应，增加任意一个反应物的浓度都会提高反应速率？为什么？
10. 何为反应机理？你认为要想了解反应机理，最关键是要怎么做？
11. 试解释浓度、压力、温度和催化剂加快反应的原因。
12. 质量作用定律适用于什么样的反应？

第三节 建筑材料涉及的化学反应形式

建筑材料涉及的化学反应形式主要有：固相反应、水化反应、溶解和结晶、离子互换反应等。

一、固相反应

固相反应在固体材料的高温过程中是一个普遍的物理化学现象。广义地讲，凡是有固相参与的化学反应都可称为固相反应。例如固体的热分解、氧化以及固体与固体、固体与液体之间的化学反应等都属于固相反应范畴之内。但从狭义上，固相反应常指固体与固体间发生化学反应生成新的固体产物的过程。Tammann 等很早就研究了 CaO 、 MgO 、 PbO 、 CuO 和 WO_3 的反应，他们分别让两种氧化物的晶面彼此接触并加热，发现在接触面上生成着色的钨酸盐化合物，其厚度 x 与反应时间 t 的关系为 $x = K \ln t + C$ ，确认了固态物质间可以直接进行反应。因此 Tammann 等提出：

① 固态物质间的反应是直接进行的，气相或液相没有或不起重要作用。