

[德] H. STREHLOW
W. KNOCHE

著

朱志昂 译
姚允斌 校

332044

化学弛豫基础

H·STREHLOW
〔德〕 W·KNOCHE

著

朱志昂 译
姚允斌 校

化学

豫

江苏工业学院图书馆

藏

基础

湖南教育出版社

化学弛豫基础

H. Strehlow
〔德〕 W. Knoche 著

朱志昂 译 姚允斌 校

责任编辑：周代

湖南教育出版社出版（长沙市展览馆路14号）
湖南省新华书店发行 湖南省新华印刷二厂印刷

1985年12月第1版 1985年12月第1次印刷
字数：130,000 印张：5.75 印数：1—1,000
统一书号：7284·615 定价：1.40元

1.15

译 者 的 话

近年来,我国从事快速反应动力学研究的工作者日益增多,而有关这方面的中文专著尚不多。译者将西德H. 斯缀劳和W. 克劳赫著的《化学弛豫基础》译成中文,作为对我国快速反应动力学研究的微小贡献。化学弛豫技术是研究快速反应动力学的重要实验方法之一。《化学弛豫基础》一书简单明瞭地叙述了化学弛豫的基本原理,介绍了化学弛豫技术的仪器和方法,以实例说明了化学弛豫在化学和生物化学方面的应用,并将化学弛豫技术与其它快速动力学的实验方法作了全面的比较。这是一本较好的“化学弛豫”入门专著,可以作为化学系、生物系大学高年级学生、研究生、教师的教学参考书,更适用于从事这方面研究的科技人员。

在翻译过程中,得到学部委员陈荣悌先生的鼓励和指导,姚允斌先生在百忙中对译文进行了校对;赵学庄先生、钱庭宝先生给予热情的指导和帮助。在此一并表示衷心的感谢。由于水平有限,错误在所难免。希望读者不吝指正。

朱志昂

1984年5月于南开大学

序 言

本书为有志于了解现代快速反应技术并应用它来解决其化学问题的化学家和生物化学家提供一个有关化学弛豫的入门。Eigen和De Maeyer[1]提出的化学弛豫理论以及某些学者[2—7]建立的相应实验技术等权威性的报道,对于从事这方面的工作者将是必不可少的资料。但是,这些报导对初学者来说并不能提供一个捷径。在本书中我们尽可能深入浅出地讲述这些内容。因此我们希望详尽地讨论主要的内容,而把某些附带的问题则列入附录中。

带有“+”号的章节对初学者并不是必读的内容。补充文献[8—9]是供对化学弛豫统计热力学基础感兴趣的人们阅读的。

本书对各种常用的快速反应技术,例如弛豫方法、核磁共振(NMR)、断流、电化学方法等,作了中肯的比较,并指出这些方法的优缺点。著者深信在大多数实验室中,只用上述一种技术,工作就能见成效。但是,为了更好地解决某一问题,如采用了最合适的方法就能得到更好的结果。

我们打算把时间化在讨论许多已发表的应用化学弛豫的研究成果方面,而是力图选用能说明不同实验技术并适合于研究的反应类型的某些例子来解释所得到的结论。书中穿插一些习题使读者能检查其领会程度并帮助他解决实验室中遇到的类似问题。

我们非常感谢本学院中的许多同事和学生们在写这本书时不断给予的鼓励。特别感谢 M. Eigen 教授，在五十年代后期，他就激发了我们对化学弛豫技术以及应用它阐述反应机理的兴趣。此外，我们感谢 N. H. Rees 博士，B. G. Cox 博士和 D. Deria 博士非常宝贵的帮助，他们不仅校对而且还改正我们的英语（书中残留的某些德语习惯应由我们自己负责）。最后，对 A. Eckolod 女士为我们的手稿打字谨致谢意。

H. STREHLOW

W. KNOCHE

1977年5月哥廷根

目 录

符号表	(1)
第一章 引言	(4)
第二章 化学弛豫	(9)
§ 2.1 化学弛豫原理	(9)
§ 2.2 跃变方法	(18)
2.2.1 温度跃变方法	(20)
2.2.2 压力跃变方法	(23)
2.2.3 场跃变方法	(26)
§ 2.3 稳态方法	(27)
2.3.1 超声波测量	(29)
2.3.2 介电方法	(40)
§ 2.4 各种弛豫技术的比较	(43)
§ 2.5 化学弛豫同其它快速反应技术的比较	(50)
2.5.1 流动方法	(50)
2.5.2 核磁共振	(52)
2.5.3 电化学方法	(56)
§ 2.6 弛豫光谱测定法的数据处理	(58)
2.6.1 非数字计算技术	(59)
2.6.2 数字计算技术	(60)
第三章 自化学弛豫测量得到的信息	(62)
§ 3.1 一步反应的弛豫时间和振幅	(64)

§ 3.2 偶合反应的弛豫时间和振幅	(68)
3.2.1 一个慢速反应偶合到快速反应上	(68)
3.2.2 速度相差不大的偶合反应	(74)
§ 3.3 活化参数	(85)
第四章 化学弛豫的应用	(87)
§ 4.1 质子传递反应	(87)
4.1.1 中和反应	(90)
4.1.2 质子解反应和水解反应	(91)
4.1.3 两个共轭酸-碱对的反应	(96)
§ 4.2 金属离子配合物的生成	(100)
§ 4.3 配位体键合在变构酶上的机理	(108)
§ 4.4 胶束生成动力学	(114)
§ 4.5 化学弛豫的其它应用	(124)
附录 A 扩散控制反应的速率	(127)
附录 B 用pH 指示剂检测弛豫	(134)
附录 C 声波中的能量密度	(141)
附录 D 1. 跃变弛豫测量中数据处理的一种特殊方法	(144)
2. 程序	(145)
3. 方程(D—3)的推导	(148)
附录 E 反应动力学中的矩阵代数	(150)
文献	(157)
主题索引	(168)
作者索引	(173)

符号表

在列出的方程中所定义的比较生疏的物理量。

C	电容器电容
c	浓度(mole/L)
$\bar{c}$	平衡浓度
c_t	离解的电解质总浓度
c_p	恒压比热
D	扩散系数
E	能量；电场强度
E_a	阿仑尼乌斯活化能
e_0	电子电荷
F	法拉第常数
f_i	i 物种的活度系数
f_λ	电导系数
ΔH	反应焓
I	离子强度；光强度；电流
K	平衡常数
k	玻尔兹曼常数*
k	速率常数
k_b	逆向反应的速率常数
k_f	正向反应的速率常数

* 原书中均用 k 表示，译者加以区别。

k_{ij} 反应 $i \rightarrow j$ 的速率常数
 ΔM 反应的电矩 (2—34)
 N 阿弗加德罗常数
 n 每立方厘米中的粒子数
 OD 光密度
 P 压力
 p 质子分数(NMR)(2—95)
 $pK = -\log K$
 Q 声化学横截面
 R 气体常数; 电阻
 R_{ij} 交换速率(4—6)
 S/N 信噪比
 s 化学弛豫中的观测量(3—1)
 T 绝对温度
 t 时间
 U 电压
 V 体积
 ΔV 反应体积
 v 声速
 W 功
 x 浓度偏移(2—16)
 $\bar{x}$ 平衡条件下的浓度偏移(2—45)
 y 简正浓度偏移(3—54)
 z_i i 离子的电荷数
 α 离解度; 声衰减系数(2—46, 2—70)
 α_T 热膨胀系数

- β 布朗斯特德(Brönsted)系数(4—27)
 Γ 传递函数(2—11)
 δ 微小变化的算符
 ϵ 介电常数
 ϵ_i i 物种的吸光系数
 κ 电导率; 压缩系数
 λ 波长
 λ_i i 物种的当量电导
 μ 偶极矩; 单位波长的声吸收(2—73)
 ν 频率
 ν_i i 物种的化学计量数
 $\nu_A - \nu_B$ 化学位移(NMR)
 $\Delta\nu$ 谱带宽度; 共振曲线的半宽
 $\Delta\nu_{1/2}$ 交换增宽(NMR)(2—93, 94)
 Π 活度系数乘积(3—11)
 ρ 密度
 σ 化学弛豫的检测灵敏度(3—3, 3—75)
 τ 弛豫时间; 平均寿命(NMR)(2—92)
 Φ 通量
 φ 相角
 ψ 电位
 ω 角频率

第一章 引言

Introduction

化学反应的速率可以在许多数量级范围内变化。某些反应在一定温度下以慢到实际上不能发生的速率进行，尽管这些反应的自由能明显是为负值。另一方面，许多化学反应进行得非常之快，以致在某些教科书上把它们称为无法测量的快速反应。然而，实际上并非如此，特别是近廿年来，研究反应时间比1秒短得多的实验技术得到发展。虽然这些技术仍在不断的发展和改进，但是只有一种或几种方法能够用来测量各类实际化学反应速率。

图1中的对数标度示出：在25°C时，某些典型反应的平均时间。无机化学反应(离子反应)、有机化学反应中的某些基元步骤、特别是酶催化生化反应等常常是反应时间短于1秒的快速反应。

在双分子反应中，总反应是由两步完成的。两个反应物种彼此接近的途径可用扩散过程的有限速率确定之(对荷电的粒子则以库仑作用修正；〔见附录A〕)。如果粒子碰撞后很快发生反应，则扩散过程将控制总速率。速率常数在 10^9 到 $10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (25°C)数量级范围内可以预期是“扩散控制的反应”。此外，反应物的解离过程可能是由分离反应产物的扩散过程控制的。所以反应时间短于 10^{-11} 秒左右的化学反应是不可能发生的。对于分子振动、极快激发后的能量弛豫(例如，皮秒激光脉冲)、分子内旋转以及其它极快的分子内重排等这些更快的反应过程，本书均不予讨论。

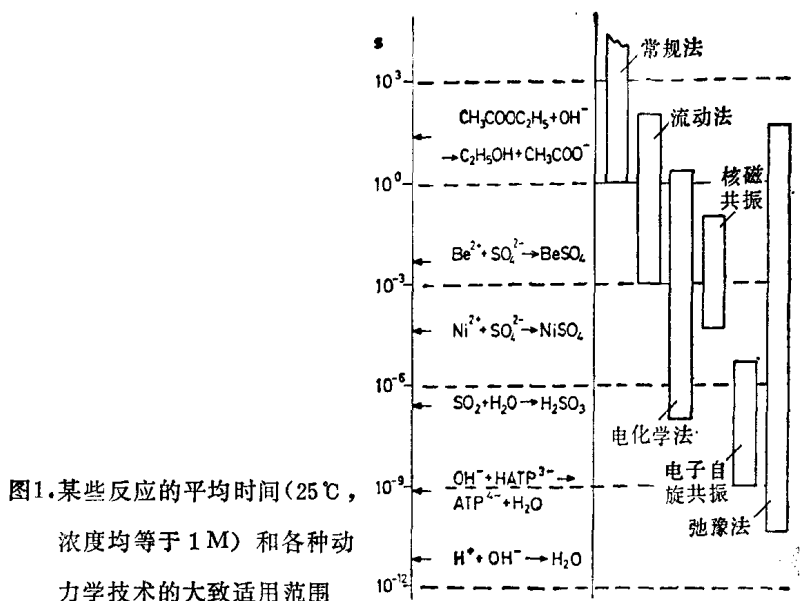


图1.某些反应的平均时间(25℃, 浓度均等于1 M)和各种动力学技术的大致适用范围

图1也示出迄今已建立的并能应用的实验技术的时间范围。本书只涉及化学弛豫技术。其它方法例如电化学技术[10]、闪光光解[11]、荧光衰变[12]、流动技术[13]以及磁共振技术[14]等方法的评述可参阅引用的文献。

化学弛豫技术的最早提出应归功于Nernst[15], 早在1910年, 他就设想有可能用它来研究气相反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的动力学, 由于当时没有快速的足够灵敏的仪器设备, 实验失败了。后来到1920年, Einstein 从理论上论证了化学弛豫方法的可能性[16]。但第一个成功的实验是 Bazulin [17] 在1936年利用超声波技术进行的。直到本世纪五十年代, 弛豫过程的详细研究才成为可能。应用频率约为 10^5 Hz 的声波进行的超声波吸收实验, 证实了海水的吸收能力大大地强于纯水。Eigen, Kurtze和Tamm[18]指出, 引起这一现象的弛豫效应是由于下列反应 $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4$ 。

上述成就对新的弛豫技术的迅速发展和大量的化学体系的研究是一个起点。为了研究快速反应和阐明复杂反应机理中的基元步骤,使得化学弛豫的测量变为十分重要。应用比较古老的流动法和电化学方法以及几乎与化学弛豫同时发展的核磁共振(NMR)谱线—增宽技术也能进行类似的研究。在近廿年的时间内,精度和操作简便程度,以及所有提及的各种技术的数据处理速度均有显著的改进。

化学平衡和反应物种的平衡浓度依赖于外界参数,例如温度、压力或电场强度。在化学弛豫技术中,用迅速改变其中任一参数的方法使平衡受到扰动。平衡的重新建立需要某些时间,因此扰动后反应物种的实际浓度 c 立刻偏离它的平衡浓度值 $\bar{c}$ 。从浓度的变化可以观测平衡的重新建立。当扰动很小时,浓度变化的速率正比于对平衡的瞬间偏移(在任一弛豫过程中),即可表示为

$$-\frac{dc}{dt} = \frac{c - \bar{c}}{\tau} \quad (1-1)$$

式中 τ 是弛豫时间。

在外界参数分段改变的特殊情况下(见图 2),弛豫过程中的 $\bar{c}$ 可看作是常数,则微分方程(1—1)的解为

$$(c - \bar{c}) = (c - \bar{c})_{t=0} \exp(-t/\tau) \quad (1-2)$$

时间量程从发生跃变的瞬间时刻 $t = 0$ 开始计算, $\bar{c}$ 是跃变后的新平衡浓度。方程(1—2)是常用“跃变弛豫技术”的基础。虽然在历史上,跃变技术是在超声波吸收方法之后发展起来的,但是本书还是首先讨论跃变技术,这是基于两个原因:(1) 跃变技术在实验上十分简单,(2) 在温度(压力,场强)跃变后,体系的弛豫行为的研究很容易使人们对弛豫的基本原理有一个扼要的了解。

在 § 2.1 节中, 举例详细说明跃变方法; 在 § 2.2 节中, 简述各种跃变技术的实验要领。

对于非常快速的反应 ($\tau \leq 10^{-9} \text{ s}$), 跃变技术的应用是十分困难的, 这将在本书的稍后部分阐述。此时可应用平衡被周期性扰动的超声波方法和介电弛豫方法。在超声波技术中, 压力变化可表示为

$$P = P_{\text{ref}} + P_0 \sin \omega t \quad (1-3)$$

(P_{ref} 通常是一大气压) 由于平衡浓度决定于压力, 所以可得

$$\bar{c} = \bar{c}_{\text{ref}} + \bar{x}_0 \sin \omega t \quad (1-4)$$

将方程 (1-4) 代入方程 (1-1) 以计算扰动时的实际浓度。如果 $\omega \tau$ 的数量级是 1, 由于化学反应, 体系的弛豫将导致过量的声吸收。在介电方法中, 电场强度被周期性的扰动, 化学弛豫引起过量的介电损耗。更间接的求算 τ 的方法将在 § 2.3 节中讨论。

在更复杂的体系中, 可以发生有不同弛豫时间 τ_i 的两个或多个弛豫效应的迭加。弛豫技术的突出优点在于方程 (1-1) 的线性特征, 这是由于偏离平衡较小之故 ($|c - \bar{c}| \ll \bar{c}$)。这就使得复杂的反应体系的数学处理大大简化了。

弛豫时间常数 τ 依赖于反应的机理、反应的速率常数 k_i , 通常还依赖于有关的平衡常数 K_j 和反应物种的平衡浓度 $\bar{c}_h$:

$$\tau = f(k_i, K_j, \bar{c}_h, \text{机理}) \quad (1-5)$$

除弛豫时间外, 弛豫效应的振幅 $(c - \bar{c})_{t=0}$ 还可提供平衡常数和反应的热力学数据, 例如反应焓变 ΔH 或反应体积 ΔV 等。

$$(c - \bar{c})_{t=0} = g(K_j, \bar{c}_h, \Delta H_j, \Delta V_j, \text{机理}) \quad (1-6)$$

由此可知, 化学弛豫实验结果的全面分析不仅可提供动力学数据, 而且还能提供用其它方法难以获得的热力学数据。

第二章将讨论测量化学弛豫时间和振幅的各种方法的技术方

面的内容。第三章将着重讨论从弛豫时间和振幅的测量得到有关速率常数、热力学参数和反应机理等方面的问题。第四章将讨论化学弛豫的某些应用。

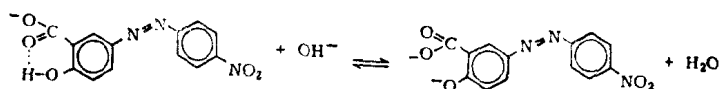
第二章 化学弛豫

Chemical Relaxation

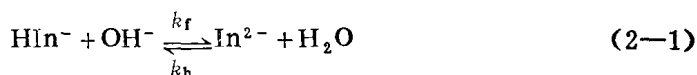
§ 2.1 化学弛豫原理

The Principle of Chemical Relaxation

在详细叙述化学弛豫技术和评价弛豫测量之前，我们将以温度突跃对pH为10~11的茜素黄R指示剂水溶液的影响为例，来说明弛豫方法的基本原理[19]。在这 pH 范围内，指示剂部分地以显红色的酸形式存在，部分地以显黄色的碱形式存在，两者之间以下列反应式处于平衡：



简写为



在讨论该反应的动力学之前，我们先讨论它的平衡性质。 In^{2-} 和 HIn^- 的平衡浓度 $\bar{c}_i$ 可根据下列三点确定：(1) 指示剂的总浓度 c_i 可表示为（下标中离子的电荷号被省略）：