

化学松弛基本原理

H. 施特雷洛 著
〔西德〕 W. 克 诺 赫

李 学 同 译

国防工业出版社

化学松弛基本原理

〔西德〕 H·施特雷洛 W·克诺赫 著
李学同 译

国防工业出版社

内 容 简 介

本书系统地介绍了化学松弛的基本原理、实验技术和数据处理,其中以松弛测量到研究反应机理的步骤、过程为重点,从实践上、理论上结合实例作了较详细的讨论。既反映了近三十年来快速反应动力学学科的新发展,又力图使读者学到化学松弛这种研究方法,以便在各自的工作领域中联系实际选用这种新技术。全书共分四章:第一章绪论;第二章化学松弛;第三章化学松弛测量所能得到的信息;第四章化学松弛的应用。

本书的起点深度力图与综合大学化学系或生物化学系的物理化学课程相衔接。读者对象是高等学校化学、化工、生化等类专业的高年级学生、研究生和教师,以及在化学和生物化学方面从事工作的科学研究人员、工程技术人员等。

FUNDAMENTALS OF CHEMICAL RELAXATION

H. Steinhilber W. Knoche

Verlag Chemie, Weinheim 1977

化学松弛基本原理

〔西德〕 H. 施特雷洛 W. 克诺赫 著

李学同 译

国防工业出版社出版、发行

(北京市车公庄西路老虎庙7号)

新华书店经售

国防工业出版社印刷厂印刷

*

787×1092 1/32 印张5⁵/₈ 121千字

1989年12月第一版 1989年12月第一次印刷 印数: 0001—2000册

ISBN 7-118-00369-7/TQ16 定价: 2.90 元

作者原序

本书的预期目的,是向那些想要了解现代快速反应技术,并在各自面临的化学问题中应用松弛原理的化学家和生物化学家们,介绍化学松弛。由 M. 艾根(Eigen)和 L. 德梅耶(De Maeyer)^[1]所发展的松弛理论,以及许多学者开发的松弛实验技术^[2~7]等权威性论著,对于活跃在这个领域的任何一位工作者都是必需阅读的。但是对于初学者来说,那些文献并不是都很容易理解的。我们在本书中尽量包括这些材料,在精深程度的处理上也设法满足读者需要,而起点又尽可能地放低。我们希望本书在主要材料方面这样的处理是适宜的。在后面附录中给出了几个较为复杂的课题。

对初学者来说,带“*”号的各节不是主要内容。对化学松弛的统计热力学基础有兴趣的读者,请阅读补充文献[8、9]。

对各种快速反应的实用研究技术,如松弛法、核磁共振法、停止流动法和电化学法做了评论对比,以便指出这些方法的长处和缺点。作者们相信在许多实验室中,只用上述的某一种方法也可做出有益的工作,但倘若采用最佳的方法,一定会取得更好的效果。

本书中并不企图将应用化学松弛法的大量研究全都包揽无遗,而是有选择地采用一些实例,试图来说明各种技术和它们所能得到的信息种类,以及它们所适于研究的化学反应类型。有些例子分散在几处进行讨论,这样作为了便于读者校对自己的理解,并有助于解决实验室中发生的类似问题。

我们对本研究所许多同事和研究生在本书编写期间不断给

予的鼓励和帮助表示感谢,尤其要感谢艾根教授在五十年代后期用化学松弛技术和它在阐明反应机理上的应用激发了我们的兴趣。还要感谢 N. H. 雷斯(Rees)博士、B. G. 考克斯(Cox)博士和 D. 德瑞(Deria)博士的极其宝贵的帮助,他们不仅是校阅,而且帮我们改正了英文(遗留的德文是我们后来写进去的,应由我们负责)。最后还要向 A. 埃克尔(Eckold)夫人表示感谢,她为我们打印了原稿。

H. 施特雷洛

W. 克诺赫

于格丁根

1977 年 5 月

译者的话

化学松弛技术是五十年代后期发展起来的一门新技术,它是快速化学反应的重要研究方法,为此获得 1967 年诺贝尔化学奖的荣誉课题。至今化学松弛不仅有系统的理论、有许多根据化学松弛理论而发展起来的新的实验技术,而且有与实验技术相适应的数据处理方法,已经积累了相当大量关于反应机理的研究成果,从而形成了一门生命力很强的新学科。它的应用已遍及无机化学、有机化学、生物化学、分子生物学等各个领域,而且还正在迅速发展之中。

为了缩短我国和世界先进水平的差距,翻译了这本《化学松弛基本原理》,系统地将化学松弛技术介绍给国内化学界,希望这种新的研究技术得到应有的重视。从实验条件来说,在许多物理化学实验室的基础上稍加改进就可以进行一定的试验研究工作;从培养学生(大学本科或研究生)的高级科学思维和创造性的工作能力方面来说,这是一个比较完整的实例示范。鉴于有关化学松弛的经典文献往往较深难懂,初学者常不易领会和理解,这本书作为一个基础读物,是一本简明而易懂的入门向导,对探讨这方面的知识是十分有用的。在一些章节中备有一定数量的习题,因而可以作为教学或自学进修的参考书。

在译校过程中,经过数学验算、文献资料查证和上下文的连贯分析,发现原书中有许多遗漏、错误,对此译者均做了更正并加注说明。但由于我们水平所限,错误之处在所难免,恳请读者提出批评和指正。

本书在实验技术的译文校阅方面和一些验算工作,姚若亚同志参加了工作,并提出了许多有益的意见。在此表示衷心感谢。

目 录

本书使用符号表	(1)
第一章 绪论	(4)
第二章 化学松弛	(9)
§ 2.1 化学松弛的原理	(9)
§ 2.2 突跃法	(19)
2.2.1 温度突跃法	(21)
2.2.2 压力突跃法	(25)
2.2.3 场突跃法	(28)
§ 2.3 定常法	(29)
2.3.1 超声测量	(32)
2.3.1.1 原理	(32)
2.3.1.2 理论*	(33)
2.3.1.3 实验技术	(41)
2.3.2 介电法*	(43)
§ 2.4 不同松弛技术的对比	(46)
§ 2.5 化学松弛和快速反应的其他研究方法 的比较	(53)
2.5.1 流动法	(53)
2.5.2 核磁共振法(NMR)	(55)
2.5.3 电化学法	(60)
§ 2.6 松弛谱的数据处理*	(63)
2.6.1 非数字的处理方法	(63)
2.6.2 数字处理技术	(64)

第三章 化学松弛测量所能得到的信息	(6 6)
§ 3.1 单步骤反应的松弛时间和幅度	(6 7)
§ 3.2 耦合反应的松弛时间和幅度	(7 1)
3.2.1 快反应耦合一个慢反应	(7 1)
3.2.2 速率相近的耦合反应*	(7 7)
§ 3.3 活化参数	(8 9)
第四章 化学松弛的应用	(9 1)
§ 4.1 质子传递反应	(9 1)
4.1.1 中和反应	(9 4)
4.1.2 质子迁移反应和水解反应	(9 6)
4.1.3 两个共轭酸碱对的反应	(101)
§ 4.2 金属离子络合物的形成	(105)
§ 4.3 立体异构酶上配位基的协同键联机理*	(115)
§ 4.4 胶束形成的动力学*	(122)
§ 4.5 化学松弛的多方面应用	(132)
附录	(135)
附录 A 由扩散控制的反应速率	(135)
附录 B 用 pH 指示剂检测松弛过程	(142)
附录 C 声波中的能量密度	(150)
附录 D	(152)
D.1 处理突跃松弛测量数据的一种特殊方法	(152)
D.2 软件	(153)
D.3 (D—3)式的推导	(157)
附录 E 反应动力学中的矩阵代数	(158)
参考文献	(166)

本书使用符号表

C	电容量
c	浓度 ($\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$)
$\bar{c}$	平衡浓度
c_t	解离电解质的总浓度
c_p	恒压比热容
D	扩散系数
E	能量; 电场强度
E_a	阿累尼乌斯活化能
e_0	电子电荷
F	法拉第常数
f_i	质点 i 的活度系数
f_λ	导电度系数
ΔH	反应焓
I	离子强度; 光强; 电流
K	平衡常数
k	玻耳兹曼常数; 速率常数
k_b	逆反应的速率常数
k_f	正反应的速率常数
K_{ij}	反应 $i \rightarrow j$ 的速率常数
ΔM	反应电矩增量, (2—34) 式
N	阿伏加德罗常数
n	每立方厘米中的质点数
OD	光密度
P	压力

p	质子分数(核磁共振), (2—95)式
pK	$= -\lg K$
Q	声学的化学截面, (2—74)式
R	气体常数; 电阻
R_{ij}	交换速率, (4—6)式
S/N	信噪比
s	化学松弛中可观测的量, (3—1)式
T	热力学温度
t	时间
U	电压
V	体积
ΔV	反应体积增量
v	声速
W	功
x	浓度偏离, (2—16)式
$\bar{x}$	平衡条件下的浓度偏离, (2—45)式
y	简正浓度偏离, (3—54)式
z_i	i 离子的价
α	解离度; 声衰减系数, (2—46, 2—70)式
α_T	热膨胀系数
β	布朗斯泰特系数, (4—27)式
Γ	传递函数, (2—11)式
δ	小有限变化算符
ϵ	介电常数
ϵ_i	物质 i 的消光系数
κ	比导电度; 压缩系数
λ	波长

λ_i	物质 i 的当量导电度
μ	偶极矩; 单位波长的声吸收(2—73)式
ν	频率
ν_i	物质 i 的化学计量数
$\nu_A - \nu_B$	化学位移(核磁共振)
$\Delta\nu$	带宽; 共振曲线的半峰宽
$\Delta\nu_{1/2}$	交换展宽(核磁共振)(2—93, 2—94)式
Π	活度系数乘积, (3—11)式
ρ	密度
σ	化学松弛中检测的灵敏度
τ	松弛时间; 平均寿期(核磁共振)(2—92)式
Φ	通量
φ	相位角
ψ	电势
ω	角频率

第一章 绪 论

化学反应速率的数量级,互相间相差很大。有些反应在一定的温度下,尽管它的自由能下降很显著,反应速率却很慢,实际上简直像不发生反应一样。另一方面,许多反应进行得很快,以致有些教科书里称它是快得不可测量的。不过,如今这样的说法已经是不正确的了,特别是近二十年来有一种新技术的发展,它所能研究的反应时间比秒要短得多。虽然这种技术目前还处在发展进程之中,但实际上对一切反应的类型都已经有一种或更多种方法进行测量了。

在图 1—1 中,用对数坐标表示出某些典型反应在 25℃ 下的平均寿期。反应时间短于 1s 的快速反应,在无机化学(离子反应)和有机化学反应的某些基元步骤中,尤其是在酶催化的生物化学反应中,经常会出现。

双分子反应中,总反应由两步组成。先是两种反应物相互趋近,这是由具有一定速率的扩散过程决定的(对于带电的物质需按库仑作用加以修正〔参见附录 A〕)。在这两种物质相互接触之后,如果很快就发生反应,那么扩散过程就控制了总的反应速率。这类“扩散控制的反应”在 25℃ 时,速率常数的数量级是 $10^9 \sim 10^{11} \text{M}^{-1} \text{s}^{-1}$ 解离反应也可以由反应产物分离的扩散过程起控制作用。因此,对于化学反应来说,反应时间不会比 10^{-12}s 再短了。至于那些更快的反应,例如经过极短暂的激发(皮秒激光脉冲激发)后的分子振动或能量松弛、分子内旋转和其他极快的分子内重排等,在本书中不予讨论。图 1—1 还说明了现代开发的实验技术所适用的时间范围。本书的内容只着重化学松弛技术,关于其他方法的综述,例如电化学技术^[10]、闪光光解法^[11]、荧光衰减法^[12]、流动技术^[13]

和磁共振技术⁽¹⁴⁾等,请读者查阅书末列出的文献。

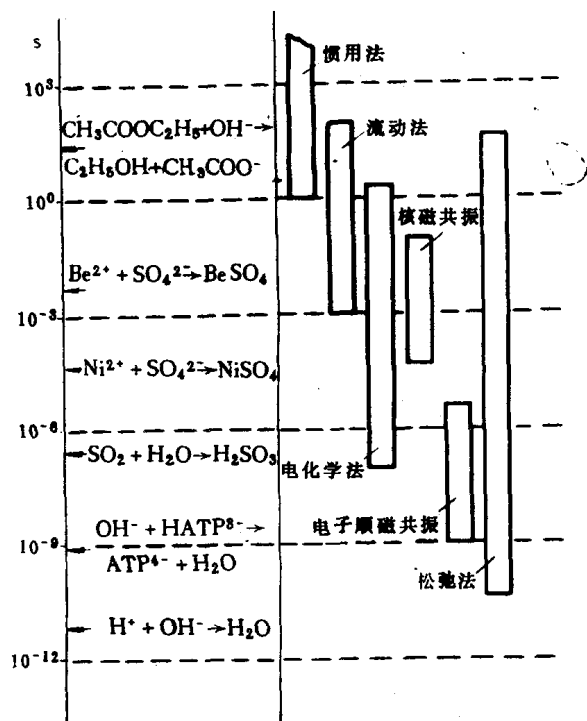


图 1—1 某些典型反应的平均寿期 (25°C, 所有反应物的浓度均为 1M^①) 和不同的动力学技术能适用的近似范围

最早提出化学松弛技术的是能斯特 (Nernst)⁽¹⁵⁾。他在 1910 年提出这个方法可以用来研究气相反应 $\text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2\text{NO}_2$ 的

① M—以 $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ 表示的浓度单位。——译者

动力学,但是在实验上他失败了,因为在当时快速而又足够灵敏的仪器还没有出现。后来爱因斯坦(Einstein)在1920年从理论上探讨了化学松弛方法的可能性^[16],不过在实验上第一次获得成功的巴卒林(Bazulin)^[17],是在1936年用超声技术进行的。一直到五十年代初期才有可能对这些松弛过程进行彻底的研究。用频率为 10^5Hz 的声波进行超声吸收的实验,证明海水比纯水对超声波吸收强烈得多。艾根(Eigen)、库尔特茨(Kurtze)和塔姆(Tamm)^[18]确定这个松弛效应是由于有 $\text{Mg}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{MgSO}_4$ 反应所造成的。

这就是新的松弛技术迅速发展的起始点,于是对大量的化学系统进行了研究。化学松弛的测量,在研究快速反应和解释复杂反应机理的基元步骤中变得重要起来。采用旧有的流动法、电化学法,以及与化学松弛几乎同时发展起来的核磁共振谱线增宽技术等,也可以进行类似的研究。最近二十年中,各种方法在操作的简便性和精确性方面,和获取数据的费用方面,都有了相当大的进展。

化学平衡及反应物质的平衡浓度是依赖于外界条件如温度、压力或电场强度等参数的。在化学松弛技术中,用快速改变一个参数的方法,使平衡受到扰动。重新建立平衡是需要一些时间的,这样,在扰动后的瞬间立即使反应物的真实浓度 c 与平衡浓度值 $\bar{c}$ 发生偏离。追踪测量浓度的变化情况,就可以观察到重建平衡的过程。对于微小的扰动,重建平衡的速率正比于对平衡状态的偏离(这一点像任何松弛过程一样),就是说,反应物浓度变化的速率可以写成如下形式:

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

式中 τ ——松弛时间。

在外界参数发生突跃变化的特定情况下 (参见图 2—1) 松弛过程中 $\bar{c}$ 是常数。微分方程式 (1—1) 的解为:

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

时间标度从发生突跃的瞬时 $t=0$ 开始, $\bar{c}$ 是突跃后新的平衡浓度。在常用的“突跃松弛技术”中, 方程式 (1—2) 是最基本的方程。从历史来看, 虽然突跃技术发展得比超声吸收晚一些, 但是本书要先讨论突跃技术, 这是因为有以下两点理由: (1) 突跃技术在实验上比较简单; (2) 通过研究物系在 T (P 、场强) 突跃后的松弛现象, 就可以非常容易地介绍松弛的基本原理。

在第二章 § 2.1 中, 详细讨论一个实际例子来说明这种方法; 在 § 2.2 中, 将对不同的突跃技术在实验上如何实现的问题, 做概要地介绍。

对于很快的反应 ($\tau \leq 10^{-8}$ s), 应用突跃技术是困难的, 这一点在以后将要谈到。在这种情况下, 超声和介电松弛的方法都是可以使用的, 后两种方法中, 对平衡进行周期性的扰动。在超声技术中, 压力的变化情况可用下式表示:

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

通常 $P_{\text{参比}} = 1 \text{ atm}$ 。因为各反应物的平衡浓度是随压力而改变的, 这种变化情况可用下式表示:

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

为了计算在扰动中的真实浓度值, 可以将 (1—4) 式代入 (1—1)

式来求。如果 $\omega\tau$ 的数量级是 1, 那么由于化学反应而产生的松弛就会导致物系对声的过量吸收。在介电方法中, 电场强度发生周期性地扰动, 化学松弛会导致过量的介电损耗。用这些比较间接的方法, 怎样计算 τ 的问题在 § 2.3 中处理。

在更复杂的系统中，可能会有松弛时间 τ ，不同的两个或更多的松弛效应出现。松弛技术的一个重要优点就是：由于对平衡的偏离很小 $|c - \bar{c}| \ll \bar{c}$ ，使得方程(1-1)成为线性方程。这就使得即使是复杂的反应系统的数学处理，也可以明显简化。

松弛的时间常数 τ 取决于反应机理、速率常数 k_i ，一般地说，也与平衡常数 K_j 以及各反应物的平衡浓度 $\bar{c}_k$ 有关，即：

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

松弛时间和松弛效应的幅度 $(c - \bar{c})_{t=0}$ 一起，可以提供对求平衡常数和反应的热力学数据有价值的资料，如反应焓 ΔH 或反应体积增量 ΔV 等，即：

$$(c - \bar{c})_{t=0} = g(K_j, \bar{c}_k, \Delta H_j, \Delta V_j, \text{机理}) \quad (1-6)②$$

还要指出的是，对化学松弛实验结果的完整性分析，不仅能提供动力学数据，还能给出热力学的信息，这正是用任何其他方法常常不易做到的。

在第二章中将处理用不同方法测量化学松弛时间和幅度的技术方面的问题。第三章专门讨论如何从松弛时间和幅度测定来提炼有关速率常数、热力学参数和反应机理的资料。第四章中精选出几种化学松弛的应用实例来加以介绍。

①、②原书公式号编重，现更正。——译者