

亚氯酸盐 - 硫代硫酸盐非缓冲体系的动力学*

王舜^{1,2} 高庆宇¹ 王新红¹ 林娟娟² 赖顺安¹ 莫言学¹(¹ 中国矿业大学化工学院, 徐州 221008; ² 温州师范学院化学与材料科学系, 温州 325027)

摘要 研究了亚氯酸盐 - 硫代硫酸盐反应体系在非缓冲条件下的复杂动力学行为。结果发现, 在开放体系中反应的 pH 值和 Pt 电位存在准周期振荡分叉和混合模式振荡分叉通向混沌的过程, 且 pH 峰与 Pt 电位峰反相位。当 $[\text{ClO}_2^-]$ 与 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 起始浓度比相对较小时, 随着流速的逐渐升高, 体系的 pH 值和 Pt 电位从简单的小振幅振荡 (S) 经过准周期振荡分叉到混沌, 最后回到简单大振幅振荡 (L); 而当 $[\text{ClO}_2^-]$ 与 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]$ 起始浓度比相对较高时, 随着流速的降低, 体系的 pH 值和 Pt 电位出现 LS^1 、 LS^2 、 $\text{LS}^3 \cdots \text{LS}^n$ 的混合模式振荡, 并在每对 $(\text{LS}^n, \text{LS}^{n+1})$ 振荡区间发现了 LS^n 、 LS^{n+1} 随机出现的非周期振荡行为。运用硫价态变化的一般动力学模型, 模拟出了反应体系的混合模式振荡及非周期振荡。

关键词: 准周期振荡, 混合模式振荡, 动力学模拟

中图分类号: O643

近年来硫代硫酸盐氧化反应动力学和热力学已引起人们极大的兴趣^[1-3]。硫代硫酸盐的氧化过程涉及多种硫价态物种的产生, 除 S_8 、 S_8^{2-} 、 $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 HSO_3^- 和 SO_4^{2-} 外, HOS_2O_3^- 、 $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ 和 $\text{S}_6\text{O}_6^{2-}$ 等离子的存在也已被实验所证实^[4-6]。但同时硫代硫酸盐的氧化机理异常复杂, 至今尚未清晰。Epstein 等^[7-12]研究了硫代硫酸盐与亚氯酸盐的缓冲体系非线性动力学行为, 如准振荡、双稳态、混合模式振荡、准周期振荡、混沌和时空图案等。Rabai 等^[13]认为氯元素价态的变化是体系复杂动力学行为的主要来源, 但不能解释封闭体系的 pH 准振荡、开放体系的 pH 持续振荡及 pH 前沿波现象。Gao 等^[14]则提出氯元素的自身氧化动力学可以忽略, 体系硫价态的改变是其复杂动力学产生的主要原因, 体系 pH 的上升和下降来源于硫元素从 -2 价到 0 价再到 +6 价的复杂价态变化过程^[14-15]。因此, 在非缓冲条件下研究亚氯酸盐 - 硫代硫酸盐开放体系的复杂 pH 动力学行为无疑是深入了解反应机理的重要途径。

pH 探针在硫代硫酸盐与亚氯酸盐非线性反应体系已得到成功运用, 发现了封闭体系的 pH 值与 Pt 电位反相位准振荡和开放体系的 pH 值持续振荡现象^[12, 16]。本文主要探讨在非缓冲条件下的

$\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 开放体系的复杂动力学, 结果发现, 在开放体系中, 体系的 pH 值和 Pt 电位存在准周期振荡分叉和混合模式振荡分叉通向混沌的过程。我们在硫的氧化非线性反应动力学和机理研究工作的基础上^[16-17], 运用硫价态变化为核心的 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ [简称为硫 (-II)] 氧化动力学的一般模型, 模拟出了反应体系中的复杂动力学。

1 实验

所有试剂均为分析纯以上纯度。亚氯酸钠 (MCB 产品, 纯度大于 95%) 在体积比为 3 : 1 的丙酮 - 水混合溶剂中三次重结晶, 用碘量法测定纯度达 99% 以上。溶液用亚沸高纯水配制。实验以 K_2SO_4 -1 型硫酸亚汞电极 (上海雷磁仪器厂) 为参比电极, 213 型 Pt 电极 (上海雷磁仪器厂), 231 型玻璃电极 (上海电光器件厂) 分别测定反应体系的 Pt 电位和 pH 值。实验现象通过 Powerlab 动力学接口系统采集并通过 IBM 计算机进行结果处理。开放体系实验在体积为 28 mL 的有机玻璃恒温连续搅拌流动反应器 (CSTR) 中进行, 搅拌速率约为 $1200 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 。反应溶液 H_2SO_4 、 NaClO_2 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 分三个通道连续通入 CSTR, 由高精度蠕动泵 (瑞士 IS-

MATEC 公司, 精度为 $0.001 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 控制进液速率.

2 实验结果与讨论

2.1 实验结果

2.1.1 准周期振荡

Orban 等^[8]认为, 在 $\text{pH} \leq 3$ 时, $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应体系难以观察到复杂振荡, 但在非缓冲条件下, 使用适当浓度的氧化剂和还原剂, 体系可呈现复杂的动力学现象. 如图 1 所示, 当体系的起始 pH 值控制在 $2.4 \sim 3.0$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{NaClO}_2]_0 = 9.92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0 = 8.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 随着流速的逐渐升高, 体系的 pH 值与 Pt 电位从低流速时的小振幅的简单振荡 (图 1a) 到准周期振荡 (图 1b), 再到混沌 (图 1c), 再到大振幅简单振荡 (图 1d).

2.1.2 混合模式振荡

固定 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $[\text{NaClO}_2]_0$

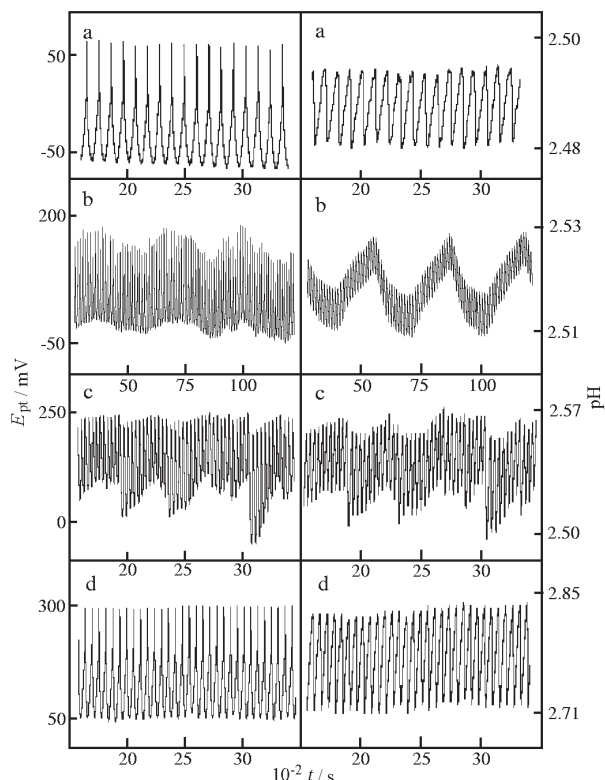


图 1 亚氯酸盐-硫代硫酸盐非缓冲反应体系准周期振荡和混沌

Fig. 1 Quasiperiodic oscillations and chaos of unbuffered chlorite-thiosulfate system in a CSTR

$[\text{NaClO}_2] = 9.92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 8.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 28 \text{ }^\circ\text{C}$; $10^4 k_0/\text{s}^{-1}$: a) 4.39; b) 12.5; c) 20.9; d) 107

$= 9.92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0$ 从 $8.45 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 降低到 $6.76 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 使 $[\text{NaClO}_2]/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ 从 1.18 变为 1.47, 体系的 pH 值与 Pt 电位从准周期振荡转化为混合模式振荡 (如图 2). 从图 2 可知, 当流速逐渐降低时, 体系的 pH 值与 Pt 电位在经过一段流速范围的稳态和简单大振幅振荡 (L) 后, 接着出现 LS^1 (图 2a), LS^2 (图 2b), LS^3 (图 2d), \dots , 小峰数目逐渐增加的混合模式振荡行为, 最后体系以小振幅的简单振荡 (S) 结束; 同时在每对 $(\text{LS}^n, \text{LS}^{n+1})$ 振荡区间发现了 LS^n 、 LS^{n+1} 随机出现的非周期振荡现象 (图 2c), 预示着体系可能存在混合模式振荡分叉所导致的混沌.

同时图 1 和图 2 的实验结果还表明, 在非缓冲条件下, 体系复杂振荡的 pH 峰与 Pt 电位峰反相位, 这与封闭体系中 pH 峰与 Pt 电位峰反相位相对应^[16], 也与硫代硫酸盐与其它氧化剂 (如 H_2O_2 、 IO_3^-) 的动力学行为相似^[15, 18-19]. 另从图 1 和图 2 可知: 从表面上看, 该反应体系 pH 振荡的振幅相对较小, 但实际上该反应体系 $[\text{H}^+]$ 的改变量在 $3.83 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 与 $3.83 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 之间, 接近甚至超过基于硫代硫酸盐的典型 pH 驱动振荡器 $[\text{H}^+]$ 的改变量 (表 1).

2.2 机理讨论与数值模拟

Thompson 和 Gao 等^[14, 16]提出的以硫价态变化

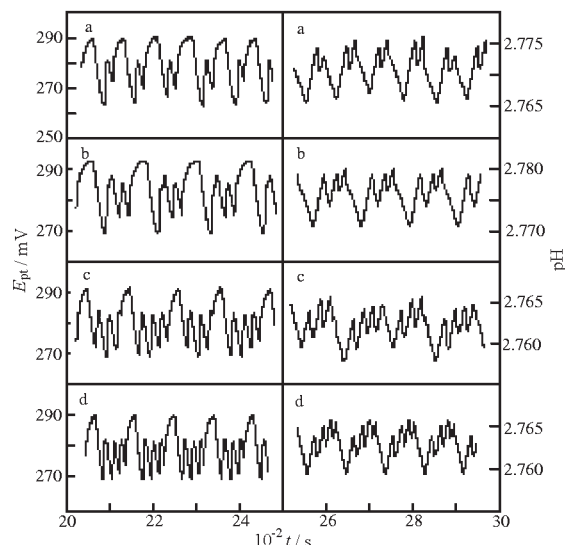


图 2 亚氯酸盐-硫代硫酸盐非缓冲反应体系的混合模式振荡

Fig. 2 Mixed-mode oscillations of unbuffered chlorite-thiosulfate system in a CSTR

$[\text{NaClO}_2] = 9.92 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 6.76 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 3.6 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ $10^3 k_0/\text{s}^{-1}$: a) 3.12; b) 2.86; c) 2.41; d) 2.05

表 1 部分硫代硫酸盐振荡器 pH 值的变化区间与 $[H^+]$ 改变量的关系Table 1 The relationship between ΔpH and $\Delta[H^+]$ in some thiosulfate-based oscillators

Oscillation system	Range of pH oscillation	ΔpH	$\Delta[H^+]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	Ref.
$H_2O_2 - S_2O_3^{2-} - SO_3^{2-} - H^+$	5.00 ~ 7.00	2.00	9.90×10^{-5}	[15]
$H_2O_2 - S_2O_3^{2-} - Cu^{2+} - H^+$	5.00 ~ 8.50	3.50	1.00×10^{-5}	[18]
$IO_3^- - S_2O_3^{2-} - SO_3^{2-} - H^+$	4.90 ~ 7.00	2.10	1.25×10^{-5}	[19]
$IO_4^- - S_2O_3^{2-}$	4.10 ~ 6.20	2.10	7.88×10^{-5}	[20]
$ClO_2^- - S_2O_3^{2-} - H^+$	2.73 ~ 2.83	0.10	3.83×10^{-4}	Fig. 1d

表 2 硫(-II)氧化动力学的一般模型以及速率方程和速率常数

Table 2 Reactions, rate equations and rate constants of the general model for the S(-II) system

No.	Reaction	Rate equation	Rate constants at 25 °C
R1	$OX + S(-II) \rightarrow S(0) + OH^-$	$k_1[OX][S(-II)]$	$k_1 = 0.021 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R2	$S(0) + S(-II) \rightarrow S(-I) + OH^-$	$k_2[S(0)][S(-II)]$	$k_2 = 50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R3	$S(-I) + OX \rightarrow 2S(0)$	$k_3[S(-I)][OX]$	$k_3 = 0.01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R4	$S(-I) + OX + OH^- \rightarrow 2S(0) + OH^-$	$k_4[S(-I)][OX][OH^-]$	$k_4 = 8.0 \times 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R5	$S(0) + OX \rightarrow S(II)$	$k_5[S(0)][OX]$	$k_5 = 1.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R6	$S(0) + OX + OH^- \rightarrow S(II) + OH^-$	$k_6[S(0)][OX][OH^-]$	$k_6 = 1.2 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R7	$S(II) + OX \rightarrow HSO_3^- + 2H^+$	$k_7[S(II)][OX]$	$k_7 = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R8	$HSO_3^- + OX \rightarrow SO_3^{2-} + H^+$	$k_8[HSO_3^-][OX]$	$k_8 = 7.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R9	$HSO_3^- + OX + H^+ \rightarrow SO_3^{2-} + 2H^+$	$k_9[HSO_3^-][OX][H^+]$	$k_9 = 2.0 \times 10^8 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
R10	$SO_3^{2-} + OX \rightarrow SO_4^{2-}$	$k_{10}[SO_3^{2-}][OX]$	$k_{10} = 0.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R11	$HSO_3^- \rightarrow SO_3^{2-} + H^+$	$k_{11}[HSO_3^-]$	$k_{11} = 3.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
R12	$SO_3^{2-} + H^+ \rightarrow HSO_3^-$	$k_{12}[SO_3^{2-}][H^+]$	$k_{12} = 5.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R13	$H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$	$k_{13}[H_2O]$	$k_{13}[H_2O] = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
R14	$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$	$k_{14}[H^+][OH^-]$	$k_{14} = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

OX, S(-II), S(-I), S(0), S(II) denote oxidant, $S_2O_3^{2-}$, $S_4O_6^{2-}$, $HOS_2O_3^-$ and $HO_2S_2O_5^-$, respectively.

为核心的硫(-II)氧化动力学的一般模型已成功地模拟出该反应体系在封闭条件下的 pH 准振荡和开放条件下的 pH 持续振荡行为。基于硫化学的复杂性,我们运用了包含 14 步反应机理的一般模型(表 2)。表 2 中 OX 代表 2 电子的氧化剂(主要是 ClO_2^- 和 ClO^-), S(-II)、S(-I)、S(0) 与 S(II) 分别为 $S_2O_3^{2-}$ 、 $S_4O_6^{2-}$ 、 $HOS_2O_3^-$ 和 $HO_2S_2O_5^-$ 。R1 和 R2 对应 H^+ 的负反馈过程, R7 ~ R9 构成 H^+ 的正反馈过程, R3 ~ R6 以及 R10 为中间过渡反应, R11 ~ R14 为质子平衡反应。分别运用半隐式 Runge-Kutta 法^[21]和 Gear 算法^[22]进行模拟。R1 ~ R14 可以模拟出亚氯酸盐-硫代硫酸盐反应体系复杂的 pH 动力学行为。模拟出反应体系的混合模式振荡:随着流速逐渐降低,体系从大振幅的简单振荡(L)到混合模式振荡,最后简单小振荡结束。图 3 模拟出 LS^2 (图 3a) $\rightarrow LS^2$ 和 LS^3 混杂的非周期振荡(图 3b) $\rightarrow LS^3$ (图 3c)。由于未考虑溶液存在多种缓冲对(如 $ClO_2^- - HClO_2$, $SO_4^{2-} - HSO_4^-$ 和 $HSO_3^- - SO_3^{2-}$)和亚氯酸的氧化性与酸度的关系,模拟的 pH 振荡范围远大于实验值。关于此一般模型进一步的数值模型

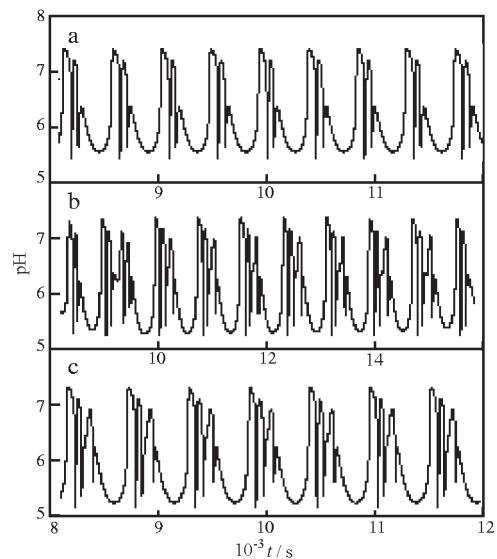


图 3 用一般模型(R1 ~ R14)计算的 pH 在开放体系中的混合模式振荡行为

Fig. 3 Calculated pH mixed-mode oscillations in a CSTR using the general model (R1 ~ R14)

$[OX] = 0.014 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[S(-II)] = 0.0026 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;

$[H^+] = 4.80 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$;

$10^4 k_0/\text{s}^{-1}$: a) 6.80; b) 6.76; c) 6.70

和数学分析,我们将在其它论文中介绍.

3 结 论

通过研究 $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 反应体系在非缓冲条件下的复杂动力学行为,发现 pH 从准周期振荡和混合模式振荡通向混沌的过程,这进一步丰富了该反应体系的复杂动力学现象. pH 动力学与封闭体系的动力学性质相同,即 pH 与 Pt 电位反相位. 硫价态主导的动力学模型可解释封闭体系的 pH 准振荡、CSTR 稳态振荡及混合模式复杂振荡行为.

References

- Jorgensen, B. B. *Science*, **1990**, **249**: 152
- Molleman, E.; Dreisinger, D. *Hydrometallurgy*, **2002**, **66**: 1
- Dhawale, S. W. *J. Chem. Edu.*, **1993**, **70**: 12
- Foss, O.; Kringlebotn, I. *Acta Chem. Scand.*, **1961**, **15**: 1607
- Kurin-Csorgei, K.; Orban, M.; Rabai, G.; Epstein, I. R. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**: 2851
- Rabai, G.; Orban, M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 5414
- Orban, M.; de Kepper, P.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 431
- Orban M.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **1982**, **86**: 3907
- Maselko, J.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **1984**, **88**: 3175
- Nagypal, I.; Bazsa, G.; Epstein, I. R. *J. Am. Soc.*, **1986**, **108**: 3635
- Szirovicza, L.; Nagypal, I. Boga, E. *J. Am. Soc.*, **1989**, **111**: 2842
- Beck, M. T.; Rabai, G. *J. Phys. Chem.*, **1985**, **89**: 3907
- Rabai, G.; Orban, M. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 5935
- Rushing, C. W.; Thompson, R. C.; Gao, Q. *J. Phys. Chem. A*, **2000**, **104**: 11561
- Rabai, G.; Hanazaki, I. *J. Phys. Chem. A*, **1999**, **103**: 7268
- Gao, Q. Y.; Sun, K.; Zhao, Y. M.; Li, L. P. *Acta Chim. Sin.*, **2001**, **59**: 890 [高庆宇,孙 康,赵跃民,李兰萍. 化学学报(*Huaxua Xuobao*), **2001**, **59**: 890]
- Gao, Q. Y.; Wang, Y. M.; Wang, G. C.; Zhang, S. L.; Zang, Y. R.; Zhao, X. Z. *Sci. China, Ser. B*, **1997**, **40**: 152
- Orban, M.; Epstein, I. R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, **109**: 101
- Rabai, G.; Beck, M. T. *J. Phys. Chem.*, **1988**, **92**: 2804
- Rabai, G.; Beck, M. T.; Kustin, K.; Epstein, I. R. *J. Phys. Chem.*, **1989**, **93**: 2853
- Kaps, P.; Rentrop, P. *Numer. Math.*, **1979**, **33**: 55
- Hindmarsh, A. C. Gear: Ordinary differential equation solver; Technical Report. No. UCM-30001, Rev. 2. Livermore, CA: Lawrence Livermore Laboratory, 1972

Complex Kinetics of the Chlorite-Thiosulfate in an Unbuffered Reaction System*

Wang Shun^{1,2} Gao Qing-Yu¹ Wang Xin-Hong¹ Lin Juan-Juan² Lai Shun-An¹ Mo Yan-Xue¹

(¹College of Chemical Engineering, China University of Mining and Technology, Xuzhou, 221008;

²Department of Chemistry and Material Science, Wenzhou Normal College, Wenzhou 325027)

Abstract The complex kinetics of $\text{ClO}_2^- - \text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ nonlinear reaction system in an unbuffered solution has been investigated in a CSTR. Both quasiperiodic and mixed-mode oscillations of pH and Pt potential were observed. At relatively low $[\text{NaClO}_2]_0/[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]_0$ ratio, the system changed from small-amplitude oscillations and quasiperiodic oscillations to chaos and pure large-amplitude oscillations with increasing the flow rate. At higher initial concentration ratio, however, quasiperiodicity was given way to mixed-mode oscillations in which each period consists of one large and n small peaks (LS^n). LS , LS^2 , LS^3 , ..., LS^n were obtained when the flow rate was decreased. For a narrow range of flow rate between each pair of periodic regions (LS^n , LS^{n+1}), a region of aperiodic behavior, an apparently stochastic mixture of LS^n and LS^{n+1} , was also observed. A general model based upon changes in the oxidation state of sulfur in the presence of a generic oxidant simulated the mixed-mode oscillations and aperiodic behavior.

Keywords: Quasiperiodic oscillations, Mixed-mode oscillations, Dynamic simulation

Received: January 7, 2003; Revised: March 12, 2003. Correspondent: Gao Qing-Yu (E-mail: gaoqy@cumt.edu.cn; Tel: 0516-3885344-8).

*The Project Supported by NSFC(20103010) and EYTP