

亚氯酸盐 - 硫脲反应体系的非线性动力学*

高庆宇 李保民 孙 康

(中国矿业大学化工学院, 江苏徐州 221008)

蔡遵生 赵学庄

(南开大学化学系, 天津 300071)

关键词: 准振荡, pH 振荡, 动力学, 非线性机理

在亚氯酸盐(ClO_2^-)氧化硫脲(TU)的反应体系中已经发现丰富的非线性动力学行为如双稳态、振荡、混沌和时空图案^[1-3], 尽管在反应机理研究方面^[4-7]经历了十多年的努力, 但还是无法模拟和解释各种动力学行为, 其复杂性在于硫价态和氯价态在反应过程中都有变化, 这给实验和理论研究带来了巨大困难. 基于此反应体系的动力学与体系 pH 变化有密切关系, 本研究通过应用 pH 探针测定体系 pH 的变化来研究此反应封闭体系和开放体系所对应的动力学行为.

1 实验部分

1.1 试剂

硫脲(Fisher), 高氯酸(Fisher), 邻苯二甲酸氢钾(Aldrich)和碘化钾(Fisher)皆为分析纯以上试剂, 亚氯酸钠(MCB 出品, 纯度大于 95%) 在乙醇 - 水(85: 15)混合溶剂中重结晶使纯度大于 99% (质量分数). 亚氯酸钠的纯度用碘量法测定; 所有蒸馏水用三次蒸馏水, 最后一次从碱性高锰酸钾溶液中蒸出.

1.2 实验

封闭体系实验在具有磁搅拌的恒温玻璃反应器中进行, 反应体积为 30.00 mL; 开放体系实验在体积为 41.00 mL 的连续流动搅拌反应器(CSTR)中进行, IsMatec 蠕动泵把亚氯酸钠、硫脲和高氯酸反应液通过三个通道输入 CSTR. 所有实验以

K_2SO_4 -1 型甘汞电极为参比电极, 231 型玻璃电极和 213 铂电极 (均为上海电光器件厂产品) 作为指示电极测定溶液的 pH 和 Pt 电位变化, 玻璃电极用标准缓冲溶液进行校正, 通过 Maclab 把数据采集到计算机中.

2 结果与讨论

2.1 实验结果

反应体系在封闭体系中呈现 pH 准振荡行为, 如图 1. 当 $[\text{ClO}_2^-]/[\text{TU}] < 2$, 氧化还原电位最后降低, 第二个 pH 峰与 Pt 电位峰同相位; 当 $[\text{ClO}_2^-]/[\text{TU}] > 2$, 溶液氧化还原电位经过多次升高, 第二个 pH 峰与 Pt 电位转折点相对应. 第二个 pH 峰出现的诱导期和宽度随着温度的升高而缩短, 以上两参数的对数对 $1/T$ 作图, 得两条拟合直线, 采用 Arrhenius 公式从直线斜率求得此准振荡峰诱导期和峰宽度的活化能分别为 $105 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $156 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

在 CSTR 实验中, 如果不使用缓冲溶液, 溶液的 pH 一直降低, 直到 $\text{pH} < 2.0$, 本研究中没有发现振荡行为; 当使用缓冲溶液控制 pH 在 3 左右时, 出现了 pH 与 Pt 电位同相位的振荡如图 2, Pt 电位振荡与 ClO_2^- 吸光度振荡又同相位^[1], 因此 CSTR 振荡来自封闭体系中第二次 pH 小峰; 在缓冲溶液中可阻止 ClO_2^- 大部分转化惰性亲核反应物 HClO_2 .

2.2 反应机理和模型模拟

2000-09-12 收到初稿, 2000-11-21 收到修改稿. 联系人: 高庆宇 (E-mail: gaoyul@public.xz.js.cn).

* 国家自然科学基金

(29573109) 和中国矿业大学科技基金资助项目

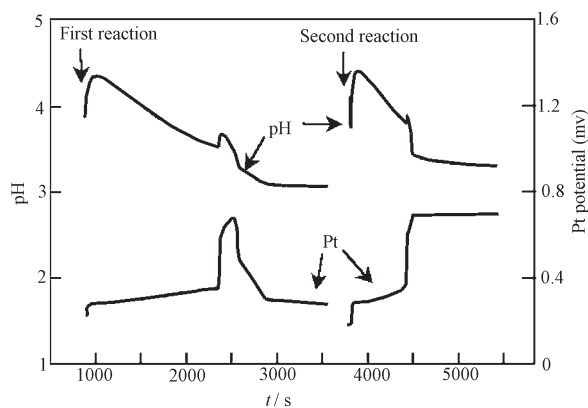


图 1 封闭体系中 ClO_2^- -TU 反应的 pH 和 Pt 电位时间系列

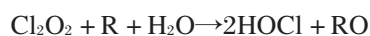
Fig. 1 The pH and Pt potential *via* time series of ClO_2^- -TU reaction in a batch

$[\text{TU}]_0 = 9.3537 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{HClO}_4]_0 = 1.2862 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{NaClO}_2]_0 = 1.3547 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (first reaction) and $2.1675 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (second reaction); 20°C .

此体系既有质子产生又有质子消耗, 反应机理 R1 - R17 中包括质子平衡反应、质子消耗反应和质子产生反应, 同时涉及硫的氧化和氯价态变化, HClO_2 对于硫中心是惰性亲核试剂, 即使反应也很慢. R2 - R4 为质子消耗反应 ($\text{S}(-\text{II}) \rightarrow \text{S}(0)$). 同时有 $\text{HOSC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 的自催化反应过程. 反应 R6 - R8 为过渡反应, 有质子产生, 生成的 HSO_3^- 是硫非线性反应的重要中间体^[7], HSO_3^- 的生成是二步氧化和水解的产物. 总计量反应如下:

- ① 从 $\text{HOSC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 氧化为 $\text{HO}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$;
- ② 从 $\text{HO}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 氧化为 $\text{HO}_3\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$;
- ③ $\text{HO}_3\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 水解为 H_2SO_3 ;
- ④ $\text{HO}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$ 水解为 H_2SO_2 , 然后被氧化为 H_2SO_3 ^[7].

R9 - R14 为质子催化反应或质子自催化反应; R1, R15 - R17 为质子平衡反应, 另外还有 R2, R6, R11 和 R12 包括硫化合物直接氧化反应和带有 HOCl 自催化^[6]过程通过 Cl_2O_2 间接氧化反应. 间接氧化分两步进行:



R 是指 $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ 、 $\text{HOS}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 HSO_3^- 或 SO_3^{2-} , RO 指 $\text{HOS}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 $\text{HO}_2\text{S}(\text{NH})\text{NH}_2$ 、 HSO_3^-

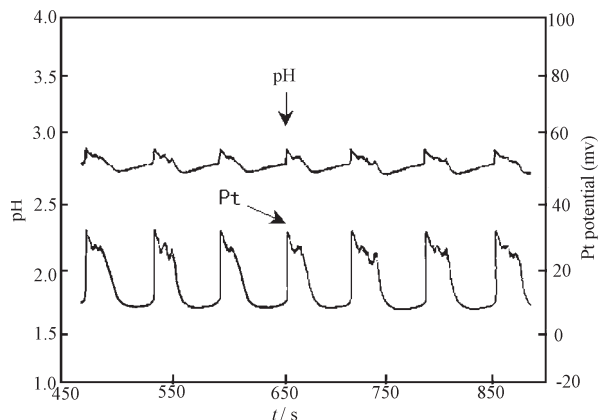


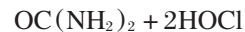
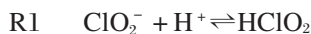
图 2 CSTR 中 ClO_2^- -TU 反应的 pH 和 Pt 电位振荡行为

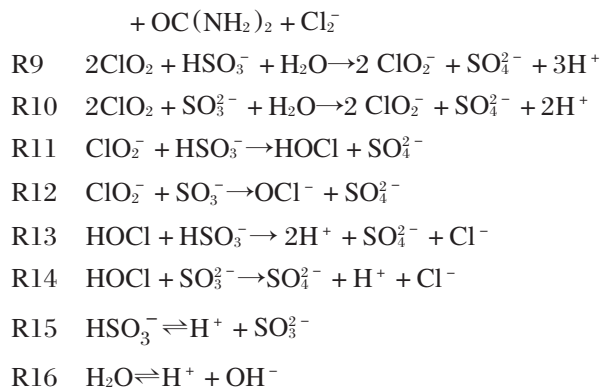
Fig. 2 The pH and Pt potential *via* time series of ClO_2^- -TU reaction in a CSTR

$[\text{ClO}_2^-]_0 = 5.00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{TU}]_0 = 2.7 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{C}_6\text{H}_5\text{KO}_4]_0 = 0.0050 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $\text{pH}_0 = 2.90$; $k_0 = 1.25 \times 10^{-2} \text{ s}^{-1}$; 25°C

或 SO_4^{2-} .

在封闭体系中, R2 - R4 使 pH 升高, R6 - R8 使 pH 降低, R2, R4 和 R6 自催化产生高浓度 HOCl , 加快 R5 使 ClO_2 浓度和 pH 迅速升高; R9 - R14 造成质子自催化产生使 pH 降低和消耗 ClO_2 , 同时产生的 Cl^- 使 R5 逆向进行, 消耗 ClO_2 . 在 CSTR 中, 主要是 R5 使 pH 和 ClO_2 浓度升高, R6 - R14 的作用是从过渡反应造成的 pH 降低到质子自催化产生的 pH 进一步降低; R2 - R4 引起 pH 升高, 同时产生 HOCl 加速 R5, 完成振荡一个周期.





溶液的 pH 振荡与硫价态变化有密切关系, 从以上分析看出, 硫化物从 -2 价到被氧化为零价是质子吸收反应过程, 从 +4 价氧化为 +6 价是质子自催化产生过程, 从零价氧化为 +4 价为过渡反应和部分质子产生过程; 忽略亚氯酸的质子平衡, 用一个硫氧化的一般模型(表 1)可模拟出封闭体系准振荡(图 3)和开放体系的稳态振荡现象(图 4). OX 代表两电子氧化剂, 在 R4 和 R6 中羟基催化氧化 S(-I) 和 S(0)^[8-9].

表 1 硫氧化动力学模型中的反应、速率方程和速率常数

Table 1 Reactions, rate equations and rate constants of the general model for the S(-II) system

No.	Reactions	Rate equations	Rate constants at 25°C
(1)	$\text{OX} + \text{S}(-\text{II}) \rightarrow \text{S}(0) + \text{OH}^-$	$r_1 = k_1[\text{OX}][\text{S}(-\text{II})]$	$k_1 = 0.021 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(2)	$\text{S}(0) + \text{S}(-\text{II}) \rightarrow \text{S}(-\text{I}) + \text{OH}^-$	$r_2 = k_2[\text{S}(0)][\text{S}(-\text{II})]$	$k_2 = 50 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(3)	$\text{S}(-\text{I}) + \text{OX} \rightarrow 2\text{S}(0)$	$r_3 = k_3[\text{S}(-\text{I})][\text{OX}]$	$k_3 = 0.01 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(4)	$\text{S}(-\text{I}) + \text{OX} + \text{OH}^- \rightarrow 2\text{S}(0) + \text{OH}^-$	$r_4 = k_4[\text{S}(-\text{I})][\text{OX}][\text{OH}^-]$	$k_4 = 8.0 \times 10^5 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
(5)	$\text{S}(0) + \text{OX} \rightarrow \text{S}(\text{II})$	$r_5 = k_5[\text{S}(0)][\text{OX}]$	$k_5 = 1.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(6)	$\text{S}(0) + \text{OX} + \text{OH}^- \rightarrow \text{S}(\text{II}) + \text{OH}^-$	$r_6 = k_6[\text{S}(0)][\text{OX}][\text{OH}^-]$	$k_6 = 1.2 \times 10^6 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
(7)	$\text{S}(\text{II}) + \text{OX} \rightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$r_7 = k_7[\text{S}(\text{II})][\text{OX}]$	$k_7 = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(8)	$\text{HSO}_3^- + \text{OX} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+$	$r_8 = k_8[\text{HSO}_3^-][\text{OX}]$	$k_8 = 7.0 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(9)	$\text{HSO}_3^- + \text{OX} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$	$r_9 = k_9[\text{HSO}_3^-][\text{OX}][\text{H}^+]$	$k_9 = 1.48 \times 10^7 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$
(10)	$\text{SO}_3^{2-} + \text{OX} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$	$r_{10} = k_{10}[\text{SO}_3^{2-}][\text{OX}]$	$k_{10} = 0.2 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(11)	$\text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+$	$r_{11} = k_{11}[\text{HSO}_3^-]$	$k_{11} = 3.0 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$
(12)	$\text{SO}_3^{2-} + \text{H}^+ \rightarrow \text{HSO}_3^-$	$r_{12} = k_{12}[\text{SO}_3^{2-}][\text{H}^+]$	$k_{12} = 5.0 \times 10^{10} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(13)	$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$	$r_{13} = k_{13}[\text{H}_2\text{O}]$	$k_{13} = 1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
(14)	$\text{H}^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$	$r_{14} = k_{14}[\text{H}^+][\text{OH}^-]$	$k_{14} = 1.0 \times 10^{11} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

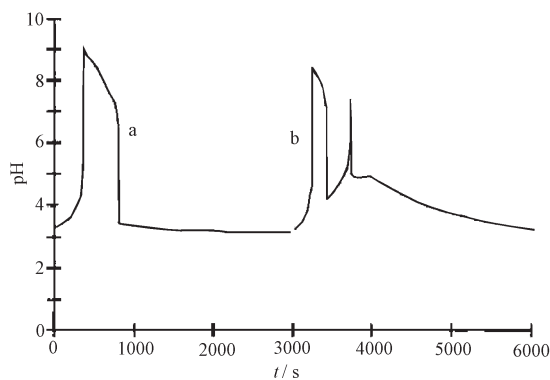


图 3 硫氧化模型的封闭体系模拟

Fig. 3 Batch simulation of the model

$[\text{H}^+] = 0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{S}(-\text{II})] = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{OX}]/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$: (a) 0.01; (b) 0.021

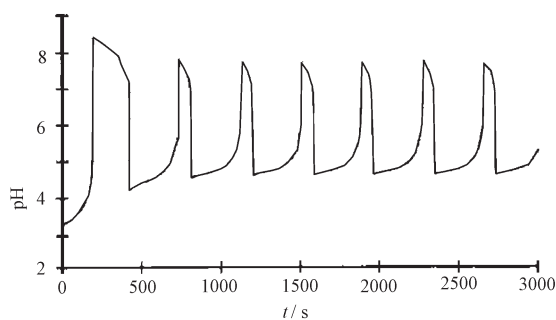


图 4 硫氧化模型的 CSTR 模拟

Fig. 4 CSTR simulated oscillations

$[\text{H}^+] = 0.0005 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{S}(-\text{II})] = 0.004 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$;
 $[\text{OX}] = 0.02 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $k_0 = 0.0004 \text{ s}^{-1}$.

3 结 论

封闭体系中中和 CSTR 体系中的动力学存在对应关系, 在 ClO_2^- -TU 体系中, 封闭体系的第二个 pH 峰对应 CSTR 的 pH 振荡行为. 要完成完整的机理数值模拟, 需要得到关键步骤的速率常数和 pH 与二氧化氯的动力学同时测定等进一步工作.

References

- 1 Alamgir M, Epstein I R. *Int J. Chem. Kinet.*, **1985**, **17**: 429
- 2 Doona C J, BliHersdorf R, Schneider F W. *J. Phy. Chem.*, **1994**, **97**: 7258
- 3 Simoyi R H, Masere J, Muzimbaranda C, *et al. Int. J. Chem. Kinet.*, **1991**, **23**: 419
- 4 Epstein I R, Kustin R, Simoyi R H. *J. Phys. Chem.*, **1992**, **96**: 5852
- 5 Chinake C R, Simoyi R H. *J. Phys. Chem.*, **1993**, **97**: 11569
- 6 Jones J B, Chinake C R, Simoyi R H, *J Phy. Chem.*, **1995**, **99**: 1523
- 7 Makarov S V, Mundoma C, Penn J H, Svarosky S A, Simoyi R H. *J. Phys. Chem. A*, **1998**, **102**: 6786
- 8 Rabai G, Orban M, Epstein I R, *J. Phy. Chem.*, **1992**, **96**: 5414
- 9 Kurin-Csorgei K, Orban M, Rabai G, Epstein I R, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **1996**, **92**: 2851

Nonlinear Dynamics in ClO_2^- -SC(NH₂)₂ Reaction System

Gao Qing-Yu Li Bao-Min Sun Kang

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

Cai Zun-Sheng Zhao Xue-Zhuang

(Nankai University, Department of Chemistry, Tianjin 300071)

Abstract The reaction between chlorite and thiourea could display batch oligooscillation and CSTR oscillation of pH. Batch pH peak has the same character with pH oscillation in a CSTR. The oxidation of thiourea produced intermediates such as $\text{HO}(\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2)$, $\text{HO}_2\text{SC}(\text{NH})\text{NH}_2$, $\text{HO}_3\text{S}(\text{NH})\text{NH}_2$ and bisulfite. The valence change of sulfur has close relation with pH dynamics. Through the mechanistic analysis, a general model of sulfur(−II) oxidation, which consists of negative hydrogen ion feedback ($\text{S}(-\text{II})$ to $\text{S}(0)$), a transition process of $\text{S}(0)$ to $\text{S}(\text{IV})$ and positive proton feedback from $\text{S}(\text{IV})$ to $\text{S}(\text{VI})$, could simulate batch oligooscillation and CSTR oscillation. This result is setting up a new channel to uncover the reaction mechanism and simulate the nonlinear phenomena in the reactions between chlorite and Sulfur(−II).

Keywords: Oligooscillation, pH oscillation, Dynamics, Nonlinear mechanism