

过氧化氢-硫代硫酸钠-亚硫酸钠-高氯酸 反应体系的脉冲波

安英莉 白云峰 高庆宇*

(中国矿业大学化工学院, 徐州 221008. * 联系人, E-mail: gaoqy@cumt.edu.cn)

摘要 实验研究发现过氧化氢-硫代硫酸盐-亚硫酸盐-高氯酸($\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_3^{2-}\text{-H}^+$)反应在凝胶扩散介质中呈现出化学脉冲波时空动力学行为, 脉冲波在特定初始浓度组成中存在特定的最大半径和最大寿命, 它们随着硫代硫酸盐初始浓度的增加先增大而后减小. 过氧化氢初始浓度增大, 脉冲波中心的 pH 值会出现二次下降, 甲基红存在条件下体系呈现为带有红心的脉冲波. 另外, 脉冲波在演化过程中, 出现有趣的回缩现象. 并结合相关机理对脉冲波动力学进行了讨论.

关键词 非线性化学 自催化 脉冲波

化学波是非线性化学动力学研究的一个重要领域, 它的研究对聚合物合成、催化动力学、燃烧学和生命科学中自组织等领域的发展有着重要意义^[1-3]. 含硫化合物氧化还原反应体系中硫元素复杂价态变化过程常伴随着 pH 变化, 可以用来设计 pH 振荡器和化学波^[4-8]. Rábai 和 Hanazaki^[9]发现 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_3^{2-}\text{-H}^+$ 体系在连续流动反应器(CSTR)中可以呈现 pH 简单振荡, 倍周期振荡和混沌等丰富的非线性动力学现象. 他们还在研究 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_3^{2-}\text{-H}^+$ 振荡体系的温度补偿作用时发现, 振荡周期在 25.5~33.5 之间几乎保持不变^[9], 这个发现说明化学体系中的自组织现象与生物体系中的生物钟现象之间存在着重要的联系^[10]. 但是, 有关该反应的时空动力学行为的研究却未见报道. 我们认为闭系复杂的 pH 振荡行为可能在相应的反应-扩散(R-D)体系中表现为脉冲波等时空动力学行为. 本文从实验方面研究了 $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_3^{2-}\text{-H}^+$ 体系在凝胶扩散介质中的时空动力学行为及其影响因素, 并对实验中出现的化学脉冲波进行了讨论.

1 实验

实验所用试剂 Agar(Fluka)为生化试剂, 其余均为分析纯. 所用溶液当日配制, 其中 HClO_4 用高温干燥的无水碳酸钠标定, 硫代硫酸钠和亚硫酸钠用碘量法进行标定, 过氧化氢在酸性介质中由高锰酸钾标定. 用 Millipore-Q 处理的去离子水($18.2 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$)配制溶液.

封闭搅拌反应器外接精密恒温槽(20.0 ± 0.1), Polyscience, USA), 体积为 40 mL. 以 $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ 为参比电极, 231 型 pH 电极信号通过 Powerlab/4sp (ADInstruments, Australia)采集并转入 IBM PC 等待

处理. 闭系实验试剂加入顺序为 HClO_4 SO_3^{2-} $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ H_2O_2 . 凝胶介质中的实验在自制的凝胶反应器(直径 12.5 cm)中进行, 体系由精密恒温槽控温. 凝胶采用 Agar 水溶液制备而成, 实验时首先配置 0.4% 的 Agar 水溶液(称取 0.4 g Agar 溶解在 100 g 70 水中), 然后在水浴槽中冷却至 45 , 并保持此温度使之处于液体状态备用. 依次取一定量的高纯水、高氯酸、亚硫酸钠、硫代硫酸盐溶液和 Agar 水溶液混合后(均相反应扩散实验再加入过氧化氢溶液混合), 加入几滴 0.1% 甲基红乙醇溶液, 再混合后倒入凝胶反应器中, 冷却 2 h 充分凝化, 控制胶层厚度为 1.5 mm, 体系中含 0.25% 的 Agar. 实验时用精密移液管(Ultra, England)移取一定浓度过氧化氢垂直滴于反应器中心. 产生的化学波通过视频采集卡(DVC, Singapore)把 CCD 系统(WV EP460, Japan)的影像输入电脑.

2 结果及讨论

实验发现过氧化氢-硫代硫酸钠-亚硫酸钠-高氯酸反应扩散体系可以产生化学单脉冲波. 在含有亚硫酸盐、硫代硫酸盐、高氯酸溶液和少量甲基红溶液的 Agar 凝胶薄层中, 由于质子平衡因素亚硫酸根离子结合质子主要以亚硫酸氢根离子的形式存在, 初始体系呈碱性显黄色. 当向中心加入 5 μL 过氧化氢溶液(1 mol/L), 如图 1(a)中心逐渐变红($\text{pH} < 4.2$), 而后红色区域逐渐向外扩展, 中心却由红色恢复到原来的黄色($\text{pH} > 6.4$)并随着红色区域的扩展而扩展, 红色区域逐渐发展为环状从而形成二维脉冲波, 当圆环达到最大直径时脉冲波停止扩张, 然后圆环收缩直到消失, 整个体系恢复为黄色.

理论上如果一个化学反应扩散体系不仅含有自催

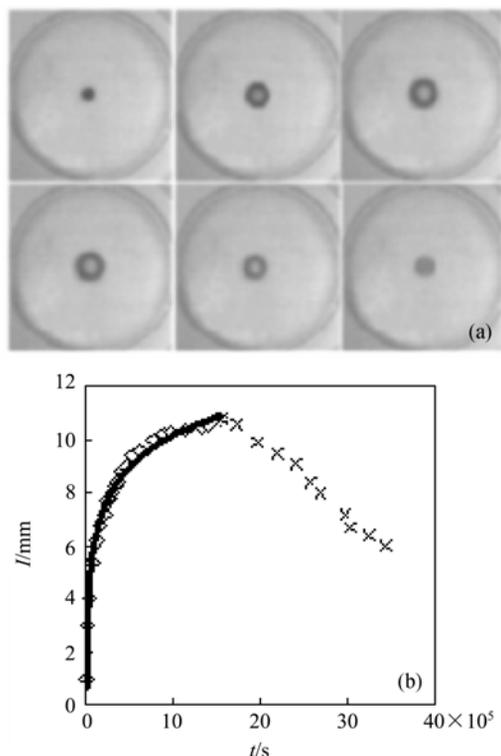
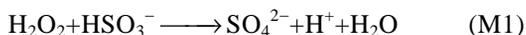


图 1

(a) 脉冲波的演化, 图片拍摄时间依次为 200, 2000, 10000, 12000, 16000 和 20000 s. (b) 脉冲波半径随时间的变化. $[H^+]_0=0.001 \text{ mol/L}$, $[S_2O_3^{2-}]_0=0.0025 \text{ mol/L}$, $[SO_3^{2-}]_0=0.0015 \text{ mol/L}$, $\text{gel}\% = 0.25\%$, $5 \mu\text{L } 1 \text{ mol/L } H_2O_2$

化反应步骤能够产生前沿波, 而且含有抑制剂参与的消耗自催化剂过程, 合适的自催化剂消耗过程在一定程度上使前沿波经过的区域又恢复到原来的状态, 即波的前面和后面处于同一状态, 而波峰处于另一种状态, 便产生脉冲波. 在过氧化氢-硫代硫酸钠-亚硫酸钠-高氯酸反应体系中, 过氧化氢与亚硫酸氢根离子之间的反应, 具有质子自催化性质^[11], 反应方程如下:



同时体系中还存在过氧化氢与硫代硫酸盐之间的质子负反馈反应 M2,



由图 1(b)可以看出, 脉冲波在演化过程中, 其传播速度随时间的增加而减慢, 当脉冲波的半径扩展到一定程度时, 停止向外传播. 而后发生有趣的回缩现象. 分析其原因如下: 在闭系反应扩散过程中, 过氧化氢随脉冲波半径的增大逐渐扩散且被消耗引起浓度递减, 因此过氧化氢向外扩散速度逐渐减慢, 化学波传播速度减慢, 既而如同生命体系断了养分供应就会停止生长脉冲波达到最大半径时停止向外传播. 另一方面, 脉

冲波将体系分为两个反应物浓度明显不同的两个区域, 在脉冲波的后方因发生自催化反应, 亚硫酸氢根离子被消耗, 脉冲波的前方, 由于未发生反应, 亚硫酸氢根离子处于高浓度状态. 明显的浓度差使环外亚硫酸氢根离子向环内扩散, 与缓慢扩散过来的过氧化氢自催化反应, 同时硫代硫酸根离子也由于浓度差的原因向环内扩散, 并与剩余过氧化氢发生反应提供质子负反馈, 从而使脉冲波反向传播, 出现脉冲波向环内收缩现象. 随着各反应物的消耗, 红色圆心变浅, 最终消失而使整个体系恢复为黄色.

脉冲波在演化过程中存在最大传播半径, 并且因其会出现回缩和消失而具有一定寿命. 图 2 显示实验研究发现固定其他反应条件, $[S_2O_3^{2-}]_0$ 对脉冲波的最大传播半径、寿命有重要影响. 脉冲波最大传播半径变化曲线 1 和脉冲波的寿命变化曲线 2 随着硫代硫酸盐的初始浓度的增大均先上升而后下降. 另外, 实验中还发现随硫代硫酸盐初始浓度的升高脉冲波的平均环宽明显变窄.

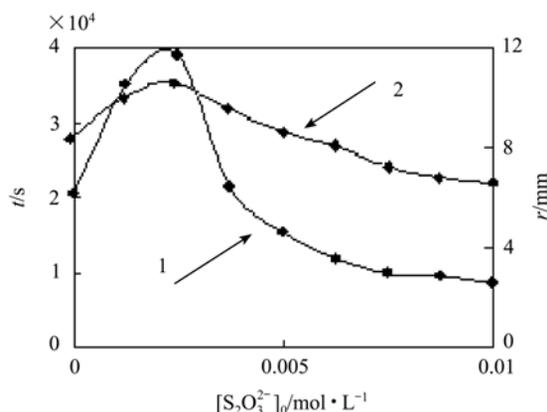
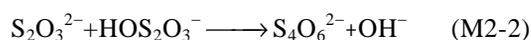


图 2 $[S_2O_3^{2-}]_0$ 对脉冲波的影响

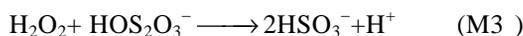
1, 脉冲波最大半径变化曲线; 2, 脉冲波寿命变化曲线. $[H^+]_0=0.001 \text{ mol/L}$; $[SO_3^{2-}]_0=0.0015 \text{ mol/L}$; $\text{gel}\% = 0.25\%$; $5 \mu\text{L } 1 \text{ mol/L } H_2O_2$

硫代硫酸盐初始浓度对脉冲波影响的复杂性源自过氧化氢氧化硫代硫酸盐的两种不同计量方程的氧化反应方式. 一般认为在过氧化氢氧化硫代硫酸盐的过程中存在中间产物 $HOS_2O_3^-$ ^[12], 1996 年 Kurin-Csorgei 等人^[13]提出 $H_2O_2-S_2O_3^{2-}-H^+$ 体系的反应机理模型^[8]中将 M2 反应分解为以下三个步骤:



M2-1, M2-2 和 M2-3 构成一个质子负反馈反应方

式, 硫代硫酸盐完全被过氧化氢氧化最终生成 SO_4^{2-} :



M2-1, M3 和 M1 反应叠加成 M3:



相比较 M2 为质子负反馈反应, M3 则是质子生成的反应计量学方程式. 当 H_2O_2 过量时, 随着硫代硫酸盐起始浓度的增加有更多的质子生成, 造成脉冲波的半径和寿命升高. 继续增加硫代硫酸盐起始浓度, 反应计量学从 M3 逐渐转化为优势的 M2, 减弱脉冲波的前进, 结果改变硫代硫酸盐起始浓度出现脉冲波的半径和寿命的极值.

过氧化氢初始浓度对脉冲波的影响主要表现在, 当 H_2O_2 的浓度增大时脉冲波的环中心会再度变为红色而形成带有红心的单脉冲化学波如图 3(a). 这与封闭搅拌体系的实验得出的单峰振荡后出现的 pH 二次下降(图 3(b))相对应, 第二次下降源自中间物连四硫酸根离子与过氧化氢的进一步反应, 当 H_2O_2 浓度足够高时由于中心区域 H_2O_2 相对过量很多, 即在波环中心的硫代硫酸盐氧化中间物连四硫酸根离子与过氧化氢进行质子自催化反应(M2-3, M3 和 M1), 引起 pH 二次下降, 从而在脉冲波后产生前沿波. 同不带红心的脉冲波一样, 带红心的脉冲波在停止扩张一段时间后, 也会发生收缩现象.

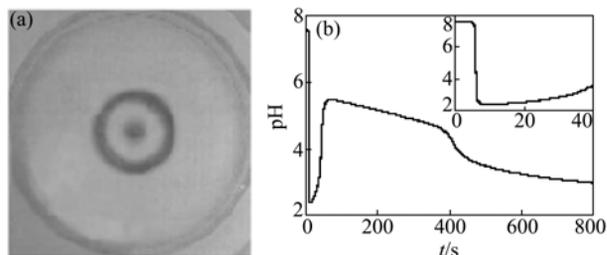


图 3

(a) 带红心脉冲波的形成. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0.0025 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.001 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.0015 \text{ mol/L}$, $10 \mu\text{L } 1.5 \text{ mol/L } \text{H}_2\text{O}_2$. (b) $\text{H}_2\text{O}_2\text{-S}_2\text{O}_3^{2-}\text{-SO}_3^{2-}\text{-H}^+$ 体系 pH 曲线, 其中, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 = 0.006 \text{ mol/L}$, $[\text{H}^+]_0 = 0.001 \text{ mol/L}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0.1 \text{ mol/L}$, $[\text{SO}_3^{2-}]_0 = 0.006 \text{ mol/L}$.

另外, 值得一提的是脉冲波的形成需要一定的初始浓度条件: (1) $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ 至少要大于 $[\text{H}^+]_0$. 当硫代硫酸根离子完全按照方程式 M2 进行反应时, 产生等摩尔的 OH^- , 前沿波经过区域的 H^+ 的浓度大致等于 $[\text{H}^+]_0$, 故当 $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ 至少要大于 $[\text{H}^+]_0$ 才有可能提供足够强度的负反馈使前沿波经过区域的恢复至黄色. 实验中当 $[\text{H}^+]_0$ 为 0.001 mol/L 时, $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 > 0.00125 \text{ mol/L}$, 出现脉冲波; $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0 < 0.00125 \text{ mol/L}$ 时, 只出现红色的前沿波而没有脉冲波, 即红色前沿

波经过的地方没有恢复到黄色状态. $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}]_0$ 的最低值略大于 $[\text{H}^+]_0$, 这是因为 Agar 凝胶呈酸性额外增大了 $[\text{H}^+]_0$. (2) $[\text{SO}_3^{2-}]_0$ 要大于 $[\text{H}^+]_0$ 使体系初始状态成黄色, 否则从颜色的变化上观察不到脉冲波.

3 结论

过氧化氢-亚硫酸氢钠-硫代硫酸钠-高氯酸反应体系包含质子正负反馈反应, 在闭系搅拌反应器中表现为时间序列大幅度的 pH 单峰或准振荡, 在二维凝胶介质中, 对应的 pH 振荡过程在空间展现为脉冲波. 硫代硫酸盐对脉冲波性质的影响表现为非单调形式, 它与过氧化氢的反应存在着两种方式: 质子正反馈方式(M1)和质子负反馈方式(M2). 封闭体系的正负反馈反应与脉冲波波前和波尾的动力学存在着对映关系, 作为一个新的研究体系, 其二维化学波及其收缩现象有助于进一步理解自然界相类似的复杂性动力学.

致谢 本工作为国家自然科学基金(批准号: 20103010)和教育部优秀青年教师资助项目.

参 考 文 献

- Epstein I R, Pojman J. Introduction to nonlinear chemical dynamics: oscillations, waves, patterns and chaos. New York: Oxford University Press, 1998
- Winfree A. The Geometry of Biological Time. Second ed. New York: Springer, 2001
- Bub G, Shrier A, Glass L. Spiral wave generation in heterogeneous excitable media. Phys Rev Lett, 2002, 88(5): 058101-1~058101-4
- Orbán M, Epstein I. Chemical oscillators in group VIA: the $\text{Cu}(\text{I})$ -catalyzed reaction between hydrogen peroxide and thiosulfate Ion. J Am Chem Soc, 1987, 109(1): 101~106[DOI]
- Kovács K, Rábai G. Large amplitude pH oscillations in the hydrogen peroxide-dithionite reaction in a flow reactor. J Phys Chem A, 2001, 105(40): 9183~9187[DOI]
- Gaoffre F, Labrot V, Boissonade J, et al. Reaction-diffusion patterns of the chlorite-tetrathionate system in a conical geometry. J Phys Chem A, 2003, 107(22): 4452~4456[DOI]
- Rábai G, Hanazaki I. Chaotic pH oscillations in the hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system. J Phys Chem A, 1999, 103(36): 7268~7273[DOI]
- Gao Q, wang J. pH oscillations and complex reaction dynamics in the non-buffered chlorite-thiourea reaction. Chem Phys Lett, 2004, 391(4-6): 349~353[DOI]
- Rabai G, Hanazaki I. Temperature compensation in the oscillatory hydrogen peroxide-thiosulfate-sulfite flow system. Chem Commun, 1999, (19): 1965~1966
- Hanazaki I, Ishibashi N, Mori H, et al. Bifurcation structure in the hydrogen peroxide-sulfite system. J Phys Chem A, 2000, 104(32): 7695~7699[DOI]
- Rabai G, Orban M, Epstein I. Design of pH-regulated oscillators. Acc Chem Res, 1990, 23(8): 258~263[DOI]
- Schiller J E. A new reaction of cyanide with peroxide and thiosulfate at pH 7-9. Inorganic Chemistry, 1987, 26(6): 948~950[DOI]
- Kurin-Csorgei K, Orbán M, Rábai G, et al. Model for the oscillatory reaction between hydrogen peroxide and thiosulfate catalysed by copper(II) ions. J Chem Soc Faraday Trans, 1996, 92(16): 2851~2855[DOI]

(2004-09-09 收稿, 2004-12-28 收修改稿)