

# 对乙酰氨基酚-KBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系 化学振荡反应的研究

刘 敏

王寿祥

许海涵

无锡轻工业学院化学与化学工程系

上海师范大学化学系

**摘要** 本文主要研究在CSTR(连续搅拌反应器)<sup>[1]</sup>条件下一些因素对化学振荡的影响,得到该非催化振荡的最佳条件和振荡范围,以及反应总活化能。BZ型反应催化剂对非催化振荡有不同的影响<sup>[2]</sup>。本文发现除Mn<sup>2+</sup>,Ce<sup>3+</sup>之外,{Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>也能使停振的非催化振荡复活。当BZ催化剂加入到非催化振荡体系中。整个体系转变成非催化和催化振荡的耦合体系<sup>[3]</sup>。实验事实说明:非催化振荡的有机产物是随后催化振荡反应物。在CSTR中利用铂电极和分光光度计同时检测出{Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>的振荡行为。

**关键词** 化学振荡反应,非催化振荡,催化振荡,BZ催化剂,连续搅拌反应器

## 0 前 言

对乙酰氨基酚(以下简称PAP)-BrO<sub>3</sub><sup>-</sup>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的催化和非催化振荡至今尚未见报道<sup>[4]</sup>,本文利用CSTR首次对非催化振荡在流动状态下的振荡行为加以研究,并利用紫外可见分光光度计在流动状态下检测振荡行为。本文在研究金属离子对非催化振荡影响时,发现了未曾报道过的振荡新现象,通过实验事实解释了这种现象。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂

实验中所使用的各种试剂均为分析纯,溶液都用去离子配制。

### 1.2 仪器及CSTR装置示意图

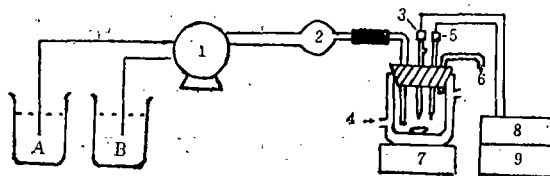


图1 CSTR装置示意图

- |        |         |        |          |
|--------|---------|--------|----------|
| A、B反应物 | 1——蠕动泵  | 2——混合腔 | 3——参比电极  |
| 4——恒温水 | 5——检测电极 | 6——溢出管 | 7——磁力搅拌器 |
| 8——离子计 | 9——记录仪  |        |          |

本文1990年8月28日收到

HP8451A紫外可见分光光度计(美国Hewlett-Packard公司), PXS-215型离子活度计(上海雷磁仪器厂), XWT台式自动平衡记录仪(上海大华仪器厂), 213型光亮铂电极, 溴离子选择性电极, 饱和硫酸亚汞电极(上海电光器件厂)。

### 1.3 实验方法

先将对乙酰氨基酚与硫酸混合成混合液A, 以某一浓度的KBrO<sub>3</sub>为溶液B, 然后由电子蠕动泵将等体积的A、B两种溶液同时输入混合腔中, 后再进入恒温的CSTR中, 以控制泵的转速来控制反应液的流量, 反应液总体积保持在70ml。以铂电极和溴离子选择性电极作为两种检测电极, 饱和硫酸亚汞电极为参比电极, 通过XWT台式自动平衡记录仪记录振荡行为的波形。并通过CSTR的溢出管使反应液以恒定流速压入带有恒温夹套装置的比色皿中, 用紫外可见分光光度计检测特征吸收峰的振荡波形。金属离子对非催化振荡影响在间歇反应器中进行。

## 2 结果与讨论

### 2.1 PAP-KBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>体系的非催化振荡

**2.1.1 铂电极和溴离子选择性电极对振荡的检测** 当反应物以恒定流速加入到反应器中后, 使反应体系始终保持在远离平衡态的某个状态下, 图2显示了Br<sup>-</sup>确实发生振荡, E<sub>Br<sup>-</sup></sub>在高电势稳定态维持时间较长, 而E<sub>Pt</sub>从低电势稳定态逐步变到高电势稳定态, 当到E<sub>Pt</sub>的最高电势时, 突然降低到低电势稳定态, E<sub>Pt</sub>在两稳定态点上维持时间都不长。E<sub>Pt</sub>和E<sub>Br<sup>-</sup></sub>的变化是同步的。图2中的k<sub>0</sub>为反应液在反应器中停留时间的倒数。

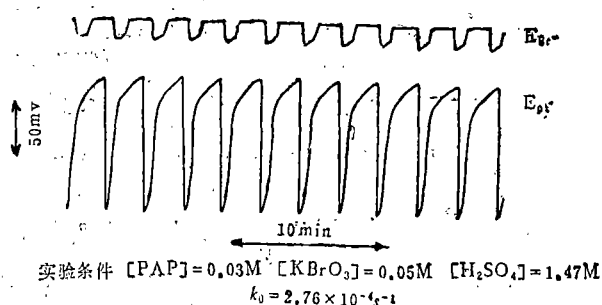


图2 PAP-KBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>在CSTR中的振荡波形

实验条件:  $[PAP] = 0.03M$ ,  $[KBrO_3] = 0.05M$ ,  $[H_2SO_4] = 1.47M$ ,  $k_0 = 2.76 \times 10^{-4} s^{-1}$

**2.1.2 流速对振荡的影响** 将反应物浓度、温度保持恒定, 改变进样流速从小到大。图3表明, 当流速增大时, 振荡振幅与周期均变大, 从图中可以看出, 由于体系在高电势稳态维持了较长的时间从而增长了周期。由于流速的改变并不引起振荡波形发生变形, 因此流速的改变并不影响反应振荡的机理。

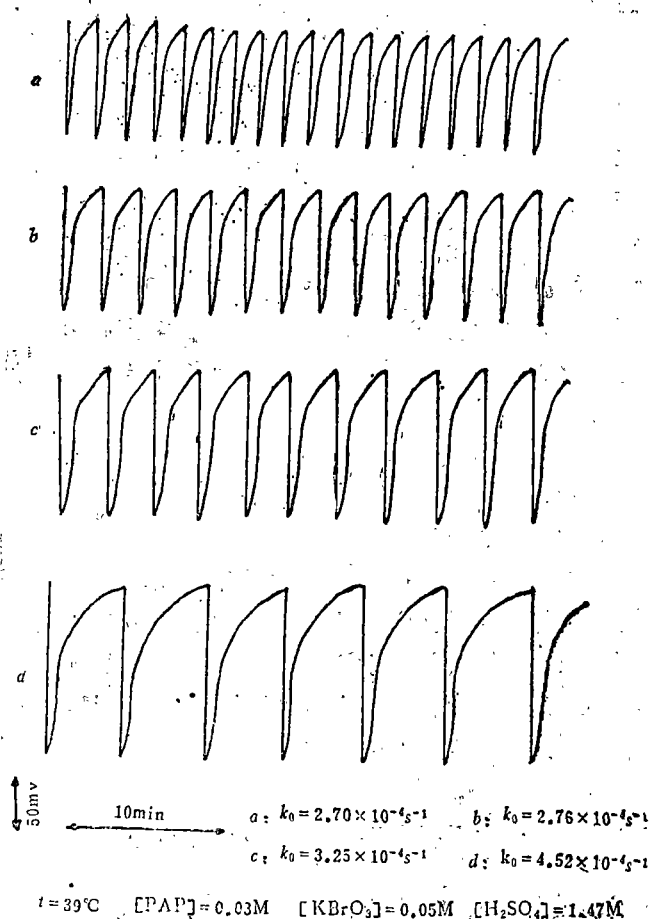


图3 PAP体系在不同流速下的波形变化

**2.1.3 温度对振荡的影响** 升高温度能加快振荡频率,减小振幅,并使波形发生变化。本非催化振荡体系能发生振荡的温度范围为33—45℃。表1列出不同温度下的振荡周期 $\tau_p$ 。由于反应速率与振荡周期 $\tau_p$ 成反比,根据Arrhenius公式可得 $\ln \tau_p$ 与温度的倒数 $1/T$ 成线性关系。用最小二乘法对表1数据加以处理,得到该振荡体系的表现反应活化能为 $E_p = 65.99 \text{ kJ/mol}$  相关系数 $\gamma$ 为0.993。

表1 不同温度下的振荡周期

| $T/\text{K}$        | 306  | 308  | 311  | 315  | 320  | 325  |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| $\tau_p/\text{min}$ | 4.50 | 3.48 | 2.98 | 2.00 | 1.25 | 1.03 |

**2.1.4 反应物浓度对振荡的影响** 三种反应物的浓度的变化对振荡的不同影响见表2。

表2 反应物浓度对振荡的影响

| 反应物                            | 振荡范围(M)     | 浓度变化 | 振幅A | 周期 $\tau_p$ | 波形   |
|--------------------------------|-------------|------|-----|-------------|------|
| PAP                            | 0.022—0.035 | 增大   | 变大  | 增大→减小→增大    | 变化   |
| KBrO <sub>3</sub>              | 0.037—0.066 | 增大   | 减小  | 减小          | 基本不变 |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> | 0.92—1.75   | 增大   | 变大  | 减小          | 变化   |

2.1.5 振荡区域 本实验以不同的流速与 PAP 的浓度变化, 确定了该体系能发生振荡的区域见图4。

## 2.2 PAP-KBrO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-{Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>体系的催化振荡

{Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 是 Belousov-Zhabotinskii 型反应(简称 BZ 反应)的催化剂之一。当 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 加入到非催化体系后, 在适当条件下, 体系能呈催化振荡现象。具上述催化剂的反应液以恒定流速( $k_0 = 4.14 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ ) 注入恒温比色皿中, 测得反应体系在特征吸峰510nm处的吸光率变化如图5。从UV光谱中发现, 该体系的 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 浓度发生周期性变化, 并与电势法测得的  $E_p$  变化同步(见图5)。  $E_p$  测得的电势变化实际上是  $E(\text{Fe(phen)}_3^{3+}/\text{Fe(phen)}_3^{2+})$  的电势变化, 因此上述体系的振荡确实是催化振荡。

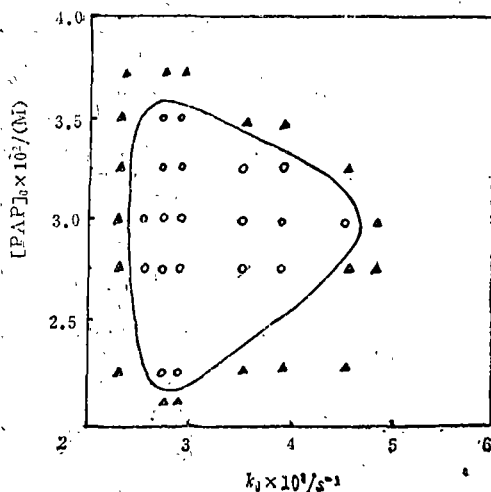
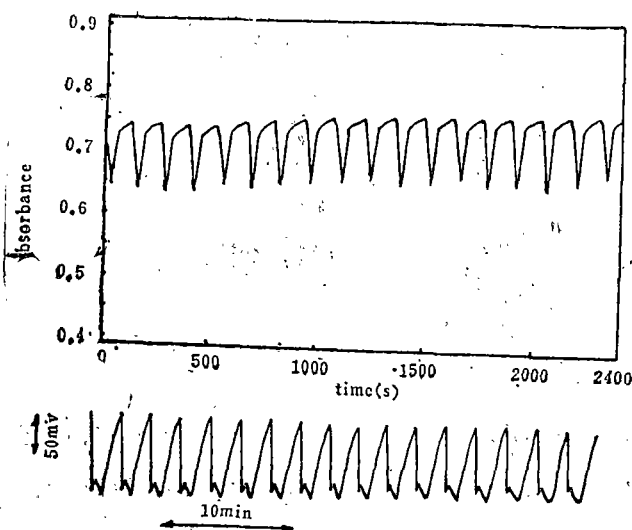


图4 PAP体系的非催化振荡区域

.....振荡 ▲.....稳态

实验条件:  $t = 39^\circ\text{C}$   $[\text{KBrO}_3] = 0.05 \text{ mol}$   
 $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.47 \text{ mol}$

图5 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>对PAP体系的催化振荡的吸光度变化与电势变化波

实验条件:  $t = 37^\circ\text{C}$   $[\text{Fe(phen)}_3^{2+}] = 1.26 \times 10^{-5} \text{ mol}$

$[\text{PAP}] = 0.03 \text{ mol}$   $[\text{KBrO}_3] = 0.05 \text{ mol}$   $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.47 \text{ mol}$

### 2.3 金属离子对非催化振荡的影响

1980年 Koros<sup>[5]</sup>等人发现, 当 1,2,3-三羟基苯- $\text{KBrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  体系的非催化振荡结束后, 分别再加入BZ反应催化剂 $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ce}^{3+}$ ,  $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ , 发现具有高还原电势的 $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Ce}^{3+}$ 可使已停振的非催化振荡复活, 而低还原电势的 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ 却抑制振荡。但本文的PAP- $\text{KBrO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 体系的非催化振荡, 加入上述BZ反应催化剂时, 却与Koros所发现的现象不同, 表3列出了分别在振荡前、振荡过程中以及在振荡终止后加入3种催化剂所观察到的不同的振荡情况。

表3 BZ催化剂对振荡的影响

| BZ<br>催化剂                           | 还原<br>电势(V) | 振荡前                    | 加入催<br>振荡过程中              | 振荡停止后               | 起振浓度<br>范围(mol)                                    |
|-------------------------------------|-------------|------------------------|---------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
| $\text{Mn}^{2+}$                    | 1.50        | 波形周期变大, 停振后自动起振, 呈催化波形 | 波形周期变大, 逐渐变为催化波形          | 经一段时间后振荡复活, 呈催化波形   | $4 \times 10^{-5}$<br>~<br>$1.1 \times 10^{-4}$    |
| $\text{Ce}^{3+}$                    | 1.44        | 波形变化较大, 最终变成催化波形       | 周期变大, 振幅变小, 变为催化波形, 寿命较长。 | 起振, 周期逐渐变大, 催化振荡寿命长 | $3.4 \times 10^{-5}$<br>~<br>$1.6 \times 10^{-4}$  |
| $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ | 1.06        | 振幅变小, 起初呈非催化, 后变为催化波形  | 振荡频率加快, 振幅变小, 振荡寿命延长      | 振荡复活, 振荡频率变快, 为催化振荡 | $2.5 \times 10^{-5}$<br>~<br>$2.43 \times 10^{-5}$ |

实验结果表明: 除 $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Ce}^{3+}$ 之外,  $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ 也能使体系在非催化振荡停振后重新起振, 见图6。具有高还原电势的 $\text{Mn}^{2+}$ 与 $\text{Ce}^{3+}$ 均能使振荡频率变慢, 但具低还原电势的 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ 却能加快振荡。现以 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ 为例, 分析表3中的3个情况下的振荡现象的波形变化。

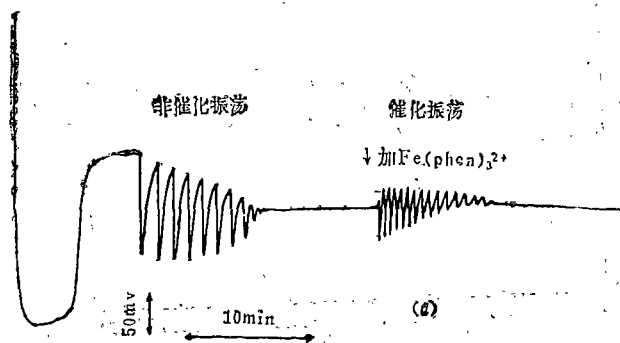


图6 PAP振荡体系停振后的振荡复活以及非催化振荡与催化振荡两种波形的比较

实验条件:  $t = 39^\circ\text{C}$   $[\text{PAP}] = 0.04\text{mol}$   $[\text{KBrO}_3] = 0.08\text{mol}$   $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 1.47\text{mol}$

a. 在非催化振荡停振后加入 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$  当体系发生非催化振荡时, 溶液处于黄色混浊状态, 但当非催化振荡终止十几分钟之后, 加入 $[\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}] = 7.35 \times 10^{-6}\text{mol}$ , 体系复活振荡, 溶液颜色在红橙色 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{2+}$ 与兰色 $\{\text{Fe}(\text{phen})_3\}^{3+}$ 之间发生周期性变化。

同时有轻微的刺激气体逸出。然而如果非催化振荡终止 1.5h, 再加入以上相同浓度的 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>, 却再也不能使体系恢复振荡。

b. 在振荡过程中加入 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 当非催化体系发生 3 次振荡后, 加入与上述等量的 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>, 原来的黄色混浊振荡变成红橙色与兰色间的振荡, 振荡频率加快, 振幅减小, 振荡寿命延长。

c. 在振荡前加入 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 在图7中的波形显示了这种情况, 该体系起初发生的 2—3 次振荡, 溶液颜色为黄橙色, 但随后却发生了红橙色与兰色之间的交替变化, 但兰色越来越深, 直至停振时, 溶液呈兰色。图7中的起初 2—3 个波形与图6中非催化振荡类似, 而最终 2—3 个波形却与图6中(a)的催化振荡波形相似。

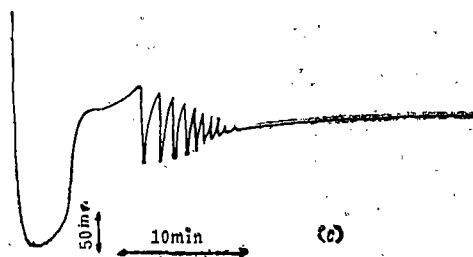


图7 非催化振荡与催化振荡的耦合与转变

实验条件:  $t = 39^{\circ}\text{C}$  [PAP] = 0.04mol [KBrO<sub>3</sub>] = 0.08mol [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1.47mol

从以上BZ反应催化剂对体系的非催化振荡的 3 种情况可知, 当BZ催化剂存在于非催化振荡体系中, 整个体系是一个非催化与催化振荡的耦合体系<sup>[3]</sup>。体系在反应过程中究竟以何种形式的振荡为主, 是由体系内的各种因素, 如有机物、催化剂的性质、浓度等所决定。若体系存在 BZ 反应催化剂时, 振荡波形可以看成非催化与催化振荡波形耦合与转变。Mn<sup>2+</sup>、Ce<sup>3+</sup>两种催化剂的效果能促使体系的振荡频率变慢, 但 {Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup> 却能使振荡频率加快, 这点有异于 Koros 等人的发现<sup>[5]</sup>。

根据 Koros 等人提出的理论, 认为酸化的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 与芳香化合物的振荡反应体系, 当振荡终止后, 产物中存在部分氧化和溴代芳香化合物。如将 BZ 催化剂加入到停振的体系中, 催

化剂的还原态(M<sup>n+</sup>)被体系中剩余的 BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> 氧化而产生 Br<sub>2</sub>, 
$$\text{M}^{n+} + \text{BrO}_3^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{M}^{n+1} + \text{Br}_2$$

此后部分氧化的溴代芳香族产物又将 M<sup>n+1</sup> 还原成 M<sup>n+</sup>, 
$$\text{M}^{n+1} \xrightarrow{\text{有机产物}} \text{M}^{n+}$$
 从而产生了 M<sup>n+</sup> 的循环过程, 结果就使体系发生催化振荡。但是当体系的非催化振荡终止后, 体系内依旧进行着氧化溴代过程, 使非催化振荡的溴代芳香族产物进一步深度溴代过程, 产生不能再度氧化的有机化合物, 因此在非催化振荡现象终止后, 经过相当长时间后再加入催化剂, 体系便不会呈现振荡复活, 我们用以下二个实验证实了上述判断的合理性。

a. 在非催化振荡停振后, 再加入  $2 \times 10^{-3} \text{mol}$  [PAP], 结果能使振荡复活, 波形与非催化振荡波形完全相同。如果在非催化振荡结束后加入 KBrO<sub>3</sub>, 便无复活现象。这就说明非催化振荡的终止是由于体系中 PAP 的量不足, 而 KBrO<sub>3</sub> 是过量的。

b. 在非催化体系中, 当 [PAP] < 0.028mol 时, 体系不发生催化振荡现象。在间歇反应器中, 当 [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] = 1.65mol, [{Fe(phen)<sub>3</sub>}<sup>2+</sup>] =  $7.35 \times 10^{-6} \text{mol}$  保持恒定, 改变 PAP 的浓度, 使 [PAP] < 0.028mol, 便不出现相似于图 6 中催化振荡波形。因此非催化停振后

的起振是由于非催化振荡的产物参与催化振荡,而不是低浓度的PAP与催化剂形成催化振荡体系。在非催化振荡前加入 $Mn^{2+}$ ,发现停振后的体系又会自动起振,也说明了振荡的复活是由于非催化振荡的有机产物所引起的。

另外,从本实验的事实可以看出,停振的非催化振荡的复活现象不仅与BZ催化剂的氧化态电势有关,还与非催化振荡的有机产物的还原电势有关。Koros等人发现的1,2,3-三羟基苯非催化振荡反应,由于其产物还原电势与本文PAP非催化振荡的有机产物的还原电势不同,前者不能实现 $M^{n+1} \longrightarrow M^{n+}$ ,故不能使 $\{Fe(phen)_3\}^{3+}$ 还原成 $\{Fe(phen)_3\}^{2+}$ ,而PAP的非催化振荡产物能实现这一反应,因此本文的实验结果有别于Koros的实验。

### 参 考 文 献

- 1 Kepper P D et al. C R Acad Sci Ser, 1976;C282, 199
- 2 Orban M, Koros E. J Phys Chem, 1978;82, 1672
- 3 Tlaczala T Barlecki A. Z Phys Chem, 1983;264(3), 507
- 4 Field R J, Burger M. Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems Wiley, New York 1985
- 5 Koros, E, Orban M, Habon I. J Phys Chem, 1980; 84 559—560

## A Study of the Chemical Oscillation in the p-Acetamidophenol—Bromate—Sulfuric Acid System

Liu Min

Wang Shouxiang Xu Haihan

(Dept. of Chem. and Chem. Eng.) (Shanghai Teachers University)

**Abstract** The factors affecting the oscillatory behavior in a CSTR (continuous stirred tank reactor) have mainly been investigated in this paper and optimum and boundary conditions and active energy for this uncatalyzed chemical oscillation are obtained. BZ catalysts have different effects on uncatalyzed oscillations. It has been found that  $\{Fe(phen)_3\}^{2+}$  (such as  $Mn^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$ ) also reinitiates the exhausted uncatalyzed system, the whole system changes into an uncatalyzed and catalyzed coupling oscillatory system. It has been identified that the product of uncatalyzed reaction is a reactant of following catalyzed oscillation. In the CSTR, Pt electrode and spectrophotometer are used to show instantaneously the oscillatory behaviors of  $\{Fe(phen)_3\}^{2+}$

**Keywords** chemical oscillation; uncatalyzedcatalyzed oscillating; BZ catalysts; CSTR