

非理想性对 B-Z 反应体系时间自组织的影响*

罗江山, 宋影泉, 罗久里**

(四川大学化学学院, 成都 610064)

摘要: 从理论和实验上研究了非理想性对 B-Z 反应体系时间自组织行为的影响, 重点考察了加入惰性电解质对 B-Z 反应体系振荡周期的影响, 按照 Oregonator 模型, 通过小寄生参数法动力学理论分析表明, 非理想性对 B-Z 反应体系振荡周期的影响体现在振荡周期与铈离子的活度系数成反比, 而且惰性电解质的加入使得振荡周期进一步加长. 通过一系列实验观测, 原则上得到了与理论分析一致的结论.

关键词: B-Z 反应的非理想性; 时间自组织; 振荡周期

中图分类号: O643.12 文献标识码: A

Influence of Nonideality on Temporary Self-organization of B-Z Reaction System*

Luo Jiangshan, Song Yingquan, Luo Jiuli**

(The College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064)

Abstract The influence of nonideality on the temporary self-organization behavior of the B-Z reaction system is studied both theoretically and experimentally. The oscillatory period of the B-Z reaction system containing the additive inert electrolyte has been analyzed based on the Oregonator model. By means of the method of small parasitic parameters, it turns out that the oscillatory period of the nonideal B-Z reaction system is in inverse proportion to the activity coefficient of Ce^{4+} . Moreover, the additive inert electrolyte can further extend the oscillatory period. When a set of observation experiments has also been performed, the results are in accordance with the theoretical conclusions principally.

Key words Nonideality of B-Z reaction, Temporary self-organization, Oscillatory period

1 引言

B-Z 反应是典型的化学振荡反应, 到目前为止, 虽然经过大量的理论分析和实验研究, 其机理仍然不完全清楚. Field、Noyes 等学者对此反应提出了包括五个步骤的 Oregonator 模型^[1,2], 该模型对研究 B-Z 反应自组织行为做出了卓有成效的贡献, 但其要点仅限于理想反应的范畴. 而实际的 B-Z 反应是在

强电解质溶液中进行, 各离子之间存在着相互作用, 是非理想溶液中的化学反应, 且加入惰性电解质也将影响体系的动力学行为. 近年来, 有关非理想性对化学反应非线性现象的研究逐渐得到重视^[3,4], 但非理想性对 B-Z 反应体系的影响, 特别是加入惰性电解质对 B-Z 反应体系自组织行为的影响的研究不多^[5]. 本工作从非线性系统动力学的角度对非理想溶液中 B-Z 反应体系的自组织行为加以探讨.

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (20073029).

** Corresponding author, E-mail: jliuluo@yahoo.com Received 30 October 2002; in final form 3 March 2003.

2 非理想性对 B-Z 反应体系振荡周期的理论研究

由于 B-Z 反应在强电解质溶液中进行,其溶液的离子强度很大,不能当作理想体系处理.以 Belousov 的实验为例,反应体系中各组分的浓度为 $c(\text{KBrO}_3) = 0.12 \text{ mol/L}$, $c(\text{Ce}^{4+}) = 0.048 \text{ mol/L}$, $c(\text{SO}_4^{2-}) = 1.096 \text{ mol/L}$, $c(\text{H}^+) = 2.0 \text{ mol/L}$. 此时溶液的离子强度为 3.7,在这样的离子强度下,体系的非理想性已不能忽略.

按照化学反应动力学的过渡态理论,对一基元反应:



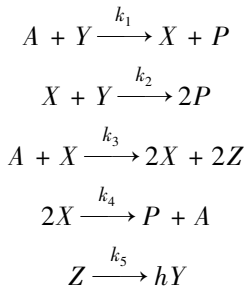
在非理想的条件下,其反应速率可写为:

$$\begin{aligned} r &= \nu K^\ddagger \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} [A][B] \\ &= K \frac{\gamma_A \gamma_B}{\gamma_{AB}} [A][B] \end{aligned}$$

式中, K 为活化络合物平衡常数 K^\ddagger 与活化络合物沿反应轴方向的振动频率 ν 之积; γ_A 、 γ_B 、 γ_{AB} 分别为 A、B 及活化络合物 [AB] 的活度系数. 对理想体系各活度系数为 1,而对非理想体系,活度系数偏离于 1 的程度标志相应组分的非理想程度,即非理想性. 由于活化络合物的浓度较低,一般将其活度系数近似地取作 1,则其速率方程写为:

$$r = K \gamma_A \gamma_B [A][B] \quad (1)$$

对经典 B-Z 反应机理的描述一般采用著名的 Oregonator 模型^[2],表示如下:



式中, $A = \text{BrO}_3^-$, $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{Br}^-$, $P = \text{HOBr}$, $Z = \text{Ce}^{4+}$, X 、 Y 、 Z 为中间变量; A 、 P 为外控变量; 化学计量系数 h 是一个四价铈离子所能再生溴离子的数目,原则上它是由机理决定的确定数目,但由于详细的机理并不完全清楚,将之设为模型参数,以便模型有更大的适应实验结果的能力; k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 分别为各反应的速率常数,且与氢离子的活度系

数有关^[2]. 对 Oregonator 模型,在恒温恒压和充分搅拌的条件下,忽略扩散效应的影响,根据(1)式,体系的动力学演化方程可写为:

$$\begin{aligned} \frac{dX}{dt} &= k_1 \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y A Y - k_2 \gamma_{H^+} \gamma_Y X Y + \\ &\quad k_3 \gamma_{H^+} \gamma_A A X - 2k_4 X^2 \\ \frac{dY}{dt} &= -k_1 \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y A Y - k_2 \gamma_{H^+} \gamma_Y X Y + h k_5 \gamma_Z Z \\ \frac{dZ}{dt} &= 2k_3 \gamma_{H^+} \gamma_A A X - k_5 \gamma_Z Z \end{aligned}$$

式中, γ_{H^+} 、 γ_A 、 γ_Y 、 γ_Z 分别为各相应组分的活度系数.

再引入如下的标度变换^[6]

$$\begin{aligned} \xi &= \frac{k_2}{k_1 A} X, \quad \eta = \frac{k_2}{k_3 A} Y, \quad \rho = \frac{k_2 k_5}{2k_1 k_3 A^2} Z \\ \tau &= K_1 A t, \quad \varepsilon = \frac{k_1}{k_3}, \quad p = \frac{k_1 A}{k_5}, \quad q = \frac{2k_1 k_4}{k_2 k_3} \end{aligned}$$

则体系的演化方程变为:

$$\begin{aligned} \varepsilon \frac{d\xi}{d\tau} &= \gamma_{H^+} \gamma_A \xi + \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_Y \xi \eta - q \xi^2 \\ \frac{d\eta}{d\tau} &= -\gamma_{H^+} \gamma_Y \xi \eta - \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta + 2h \gamma_Z \rho \\ p \frac{d\rho}{d\tau} &= \gamma_{H^+} \gamma_A \xi - \gamma_Z \rho \end{aligned} \quad (2)$$

由于 $\varepsilon \ll 1$, $p \gg 1$ (其中 k_1 、 k_2 、 k_3 、 k_4 、 k_5 及 h 按文献取值^[6]),按照小寄生参数法分析其演化前景. 一般而论,在其流型上可分为两个动力学区:慢变化区,其上的流型为慢流型;快变化区,其上的流型为快流型. 据(2)式可知,在 ξ 、 η 、 ρ 三个变量中 ξ 是快变量,对 ξ 采用稳态近似:

$$\gamma_{H^+} \gamma_A \xi + \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_Y \xi \eta - q \xi^2 = 0$$

解这个关于 ξ 的二次方程可得^[6]:

$$\xi \left\{ \begin{aligned} &= \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta}{\gamma_{H^+} \gamma_A \eta - \gamma_{H^+} \gamma_Y} \\ &\quad (\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A > 0) \\ &= \frac{\gamma_{H^+} \gamma_A - \gamma_{H^+} \gamma_Y \eta}{q} \\ &\quad (\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A < 0) \end{aligned} \right. \quad (3)$$

这就在 (ξ, η, ρ) 三维空间中定义了慢流型 m ,如图 1. 在 m 上体系被压缩成二变量 (η, ρ) . 这样在 η 和 ρ 二变量中, η 又是快变量,进一步对 η 进行稳态近似,得:

$$2h \gamma_Z \rho = \gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta + \gamma_{H^+} \gamma_Y \xi(\eta) \eta$$

$$= \begin{cases} \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta + \gamma_{H^+}^3 \gamma_A \gamma_Y^2 \eta^2}{\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A} & (\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A > 0) \\ \frac{(\gamma_{H^+} \gamma_A \eta - \gamma_{H^+} \gamma_Y \eta^2) \gamma_{H^+} \gamma_Y}{q} & (\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A < 0) \end{cases} \quad (4)$$

这又定义了亚慢流型 n , $n \subset m$, 如图 1. 亚慢流型 n 在 (η, ρ) 二维空间中的投影如图 2. 体系的极限环振荡沿着 $A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \rightarrow A$ 的路径进行, 其中 $B \rightarrow C$ 和 $D \rightarrow A$ 是跃变区.

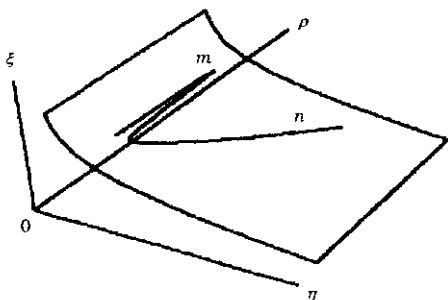


图 1 慢流型 m 和亚慢流型 n

Fig. 1 The slow manifold m and the slow sub-manifold n

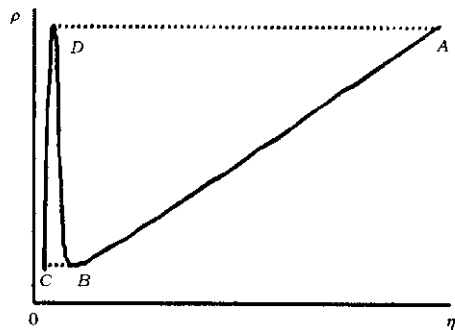


图 2 亚慢流型 n 在 (η, ρ) 二维空间中的投影

Fig. 2 The slow sub-manifold n in the plane (η, ρ)

为了沿振荡路径求积分以得到周期, 必须求出 A 、 B 、 C 、 D 各点的坐标.

求 η_D 、 ρ_D : 在 CD 段 据(4)式有:

$$2h\gamma_Z\rho = \frac{(\gamma_{H^+}\gamma_A\eta - \gamma_{H^+}\gamma_Y\eta^2)\gamma_{H^+}\gamma_Y}{q}$$

D 点是极值点, 有 $\rho_\eta = 0$, 解之得:

$$\eta_D = \gamma_A/2\gamma_Y$$

代入(4)式得:

$$\rho_D = \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_A^2}{8h\gamma_Z q}, \quad \rho_A = \rho_D$$

求 η_B 、 ρ_B : 在 AB 段 据(4)式有:

$$2h\gamma_Z\rho = \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_A \gamma_Y \eta + \gamma_{H^+}^3 \gamma_A \gamma_Y^2 \eta^2}{\gamma_{H^+} \gamma_Y \eta - \gamma_{H^+} \gamma_A}$$

B 点是极值点, 满足 $\rho_\eta = 0$, 求得:

$$\eta_B = \left(1 + \frac{\sqrt{2}}{2}\right) \frac{\gamma_A}{\gamma_Y}$$

代入(4)式, 可求出:

$$\rho_B = (3 + 2\sqrt{2}) \frac{\gamma_{H^+}^2 \gamma_A^2}{2h\gamma_Z}$$

将 $\rho_C = \rho_B$ 代入(4)式, 求得:

$$\eta_C = (3 + 2\sqrt{2}) \frac{\gamma_A q}{\gamma_Y}$$

由(2)式中第三个方程有

$$d\tau = \frac{\rho d\rho}{\gamma_{H^+} \gamma_A \xi - \gamma_Z \rho}$$

积分可得周期

$$T = \oint \frac{\rho d\rho}{\gamma_{H^+} \gamma_A \xi - \gamma_Z \rho} \quad (5)$$

沿 AB 积分得 T_{AB} , 沿 CD 积分得 T_{CD} , 因 DA 和 BC 是跃变区, 则周期 $T = T_{AB} + T_{CD}$.

在 AB 段, 因为 $\eta \gg 1$, 由(3)式可得 $\xi \approx \gamma_{H^+} \gamma_A$, 再由(5)式有

$$T_{AB} = p \int_{\rho_A}^{\rho_B} \frac{1}{\gamma_{H^+} \gamma_A \xi - \gamma_Z \rho} d\rho = -\frac{p}{\gamma_Z} \ln[4q(3 + 2\sqrt{2} - 2h)]$$

在 CD 段, 由(3)式有:

$$\xi = \frac{\gamma_{H^+} \gamma_A - \gamma_{H^+} \gamma_Y \eta}{q}$$

该式中含有变量 η , 据(4)式可将 ρ 、 $d\rho$ 换成 η 和 $d\eta$ 的表示式, 并改变相应的积分限, 可得

$$T_{CD} = p \int_{\rho_C}^{\rho_D} \frac{1}{\gamma_{H^+} \gamma_A \xi - \gamma_Z \rho} d\rho = \frac{p}{\gamma_Z} \int_{\eta_C}^{\eta_D} \frac{\gamma_A/\gamma_Y - 2\eta}{\gamma_{H^+} (\eta - \gamma_A/\gamma_Y) \chi \eta - 2h\gamma_A/\gamma_Y} d\eta = \frac{4h-1}{2h-1} \frac{p}{\gamma_Z} \ln \left[\frac{4h}{4h-1} \left(\frac{1}{2} \right)^{1/(4h-1)} \right]$$

从而得到:

$$T = T_{AB} + T_{CD} = \frac{p}{\gamma_Z} \left\{ \frac{4h-1}{2h-1} \ln \left[\frac{4h}{4h-1} \times \left(\frac{1}{2} \right)^{1/(4h-1)} \right] - \ln[4q(3 + 2\sqrt{2} - 2h)] \right\} \quad (6)$$

由此可见, 非理想性对 B-Z 反应体系振荡周期的影响体现在振荡周期与铈离子的活度系数成反比.

根据强电解质离子互吸理论,用 Debye-Huckel 公式可以定量计算出加入惰性电解质后溶液的离子强度和铈离子的活度系数,进而由(6)式计算出对

应的振荡周期相对值,如表 1. 从表 1 中数据可知,非理想程度的增加使振荡周期不断加长.

表 1 不同惰性电解质浓度下振荡周期的计算相对值和实验值的比较

Table 1 Theoretical and experimental period under inert electrolyte with different concentrations (comparing with experiment 1)

Series	Concentration of Na_2SO_4 /(mol/L)	Ionic strength/(mol/kg)	Activity coefficient of $\text{Ce}^{4+} \times 10^{-5}$	Relative theoretical period	Relative experimental period
1	0.0	1.04	7.8	1.00	1.00
2	0.1	1.34	4.3	1.81	1.86
3	0.2	1.64	2.7	2.89	2.97
4	0.3	1.94	1.8	4.33	3.94

3 非理想性对 B-Z 反应体系振荡周期的

实验研究

实验在自制的夹套恒温磁力搅拌反应器中进行. 选择 Na_2SO_4 作为惰性电解质, SO_4^{2-} 的引入会改变 H_2SO_4 的二级电离平衡, 从而引起氢离子活度的变化, 但考虑到 H_2SO_4 的浓度较低, 因此, 可以忽略其影响.

封闭条件下进行的 B-Z 反应, 由于反应物不断消耗, 生成物不断积累, 体系逐渐趋向平衡态, 振荡周期逐渐变长, 因此不存在严格意义上的周期振荡. 但在反应的起始阶段, 体系是远离平衡的, 各个振荡周期之间的差别很小, 可取其平均值作为该条件下的振荡周期. 反应开始后经过短暂的诱导期, 体系进入振荡状态. 取前 10 个振荡周期的平均值作为该条件下的振荡周期. 实验结果见表 1.

4 结果与讨论

实验表明, 随着惰性电解质的不断加入, 溶液的非理想程度不断增加, 体系的振荡周期也不断加长. 与理论分析取得了一致的结论.

从表 1 可以看到, 当惰性电解质浓度较低时, 理论计算值与实验值符合得很好, 当其浓度较大时, 可能是由于 Debye-Huckel 公式逐渐失效, 造成一定的偏离.

我们讨论了非理想性对 B-Z 反应体系振荡周期的影响, 而对其它动力学性质的影响还有待进一步研究.

参 考 文 献

- [1] Field R J, Koros E, Noyes R M. *J. Am. Chem. Soc.*, 1972, **94**:8649
- [2] Field R J, Noyes R M. *J. Chem. Phys.*, 1974, **60**:1877
- [3] Li Rusheng (李如生). Nonequilibrium Thermodynamics and Dissipative Structure (非平衡态热力学和耗散结构), Beijing (北京): Tsinghua University Press (清华大学出版社), 1986.
- [4] Chitra Dutta, Jyotirmoy Das. *J. Chem. Phys.*, 1988, **89**:3175
- [5] Hua Dayin (华达银), Luo Jiuli (罗久里). *Chem. J. Chin. Univ.* (高等学校化学学报), 1998, **19**:1121
- [6] John J. Tyson. The Belousov-Zhabotinskii Reaction, Berlin: Springer-Verlag, 1976.