

钟 反 应 初 探 (I)

碱在甲醛—亚硫酸盐—亚硫酸氢盐反应中的作用

颜志森 姜 敏

(福建师范大学)

摘 要

研究表明初始 pH_0 值和反应时间 τ 成线性关系。根据实验结果, 可以按初始所加入的不同碱浓度, 来预计反应体系变色所需的时间。反之, 测定 τ 便可知 pH_0 值。 pH 有一微小变化 τ 可相应发生较大变化。

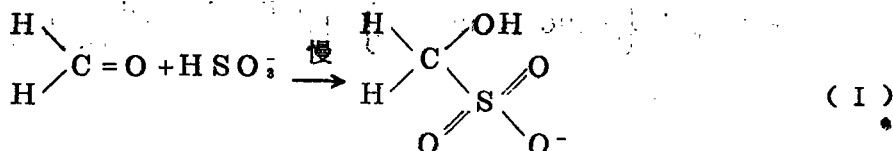
一、引 言

在反应物初始混合后的某一时刻, 产物突然被观察到的反应称为钟反应 (Clock reaction) [1]。兰多尔特 (Landolt) 在研究亚硫酸氢盐—碘酸盐的反应中首先发现了这种现象, 故这类反应也称为兰多尔特反应。随着对化学反应机理研究的深入, 钟反应逐步引起人们的关注 [2-4], 它们在化学动力学、催化研究和化学分析等方面既有理论意义又有实用价值。

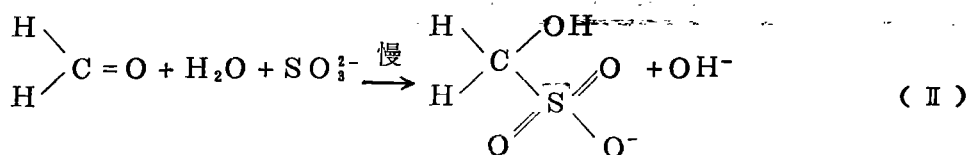
通常的钟反应是包括不同氧化态卤素的氧化—还原型反应, 但根据其基本原理也可设计出其它不同类型的钟反应。本文研究不含卤素的甲醛—亚硫酸盐—亚硫酸氢盐钟反应。

二、理 论 推 导

甲醛—亚硫酸盐—亚硫酸氢盐反应可视为由下述三个总反应组成 [1]:



本文1986年11月17日收到。



其中式(I)、(II)表示亚硫酸盐加成化合物的形成, 它们的速度相对较慢。式(III)表示 OH^- 的除去过程, 速度较快。

$$\text{初始时,} \quad [\text{H}^+]_0 = K_a \frac{[\text{HSO}_3^-]_0}{[\text{SO}_3^{2-}]_0} \quad (1)$$

当指示剂变色时下式成立:

$$K_{in} = \frac{[\text{H}^+]_\tau \cdot [\text{I}_n^-]_\tau}{[\text{HI}_n]_\tau}$$

$$\text{即} \quad [\text{H}^+]_\tau = K_{in} \left(\frac{[\text{I}_n^-]_\tau}{[\text{HI}_n]_\tau} \right) = K'_{in} \quad (2)$$

其中 $[\text{H}^+]_\tau$ 是当反应时间为 τ 时的氢离子浓度, K_{in} 是指示剂离解常数。

为了简便处理起见, 可假设 $[\text{H}^+]_0$ 由初始的缓冲溶液比例所决定, 并假设 $[\text{SO}_3^{2-}]$ 在时间 τ 内保持不变^[2], 即

$$[\text{H}^+]_\tau = K_a [\text{HSO}_3^-]_\tau / [\text{SO}_3^{2-}]_0 \quad (3)$$

根据反应式(I), 从 $t=0$ 到 $t=\tau$ 的反应速率方程的积分结果为^[2],

$$\frac{1}{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0} \ln \frac{[\text{HSO}_3^-]_0 [\text{HCHO}]_\tau}{[\text{HCHO}]_0 [\text{HSO}_3^-]_\tau} = k\tau \quad (4)$$

将式(2)、(3)代入式(4), 作适当变换可得:

$$\frac{1}{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0} \ln \frac{[\text{HSO}_3^-]_0 \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in} / K_a \right\}}{[\text{HCHO}]_0 [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in} / K_a} = k\tau$$

$$\begin{aligned} \text{即} \quad \frac{1}{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0} \left\{ \ln \frac{[\text{H}^+]_0}{K_a} + \ln \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in} / K_a)}{[\text{HCHO}]_0} \right. \\ \left. + \ln \frac{K_a}{K'_{in}} \right\} = k\tau \quad (5) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \ln [\text{H}^+]_0 = k\tau \left\{ \frac{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0}{[\text{HCHO}]_0} - \ln \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in} / K_a)}{[\text{HCHO}]_0} \right. \\ \left. + \ln K'_{in} \right\} \end{aligned}$$

可写成:

$$\begin{aligned} \text{pH}_0 = & -0.434 k\tau \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \right\} \\ & + \lg \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{\text{in}} / K_{\text{a}})}{[\text{HCHO}]_0 \cdot K'_{\text{in}}} \end{aligned} \quad (6)$$

即

$$\text{pH}_0 = A\tau + B$$

其中

$$A = -0.434 k \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \right\},$$

$$B = \lg \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{\text{in}} / K_{\text{a}})}{[\text{HCHO}]_0 \cdot K'_{\text{in}}}$$

在本实验中 $K'_{\text{in}}/K_{\text{a}} \approx 10^{-4}$, 故当甲醛浓度较大时, $[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \gg [\text{SO}_3^{2-}]_0 K'_{\text{in}}/K_{\text{a}}$, 则式(6)可简化为:

$$\text{pH}_0 = -0.434 k\tau \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \right\} + \lg \frac{[\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0}{[\text{HCHO}]_0 \cdot K'_{\text{in}}}$$

三、实 验 部 分

1. 仪器、试剂

仪器: 雷磁 25 型酸度计, 78-1 型电磁搅拌器, 秒表, 电动搅拌器, 恒温槽。

试剂: 亚硫酸氢钠, 亚硫酸钠, 甲醛, 氢氧化钠等, 均为分析纯试剂。

2. 实验方法

(1) 分别配制含 $0.200M$ NaHSO_3 、 $1.60 \times 10^{-2}M$ Na_2SO_3 的混合溶液及 $0.0200M$ 的 NaOH 溶液备用。

(2) 往 250 毫升三角烧瓶中加入 NaHSO_3 和 Na_2SO_3 混合溶液 10.00 毫升及蒸馏水 100.0 毫升, 置于电磁搅拌器上搅拌 (将搅拌速度调节适当, 并予固定)。滴加三滴酚酞指示剂, 然后迅速加入 5.00 毫升 37.0% 甲醛, 用秒表记录变色时间。

(3) 其它步骤同(2), 但在加入甲醛的同时快速加入 0.50 毫升 $0.020M$ 的 NaOH 溶液 (蒸馏水加入量减为 99.5 毫升, 保持溶液总体积固定不变), 用秒表记录变色时间。依次加入 1.00, 2.00, 4.00, 8.00, 10.00, 15.00, 20.00, 30.00 毫升 $0.020M$ 的 NaOH 溶液 (蒸馏水加入量分别减为 99.0, 98.0, 96.0, 92.0, 90.0, 85.0, 80.0, 70.0 毫升), 同法记录变色时间。

(4) 加入 1.00 毫升 $0.020M$ NaOH 溶液, 其它步骤按(2)的方法进行, 分别在 20, 25, 30, 35, 40°C 的不同温度下测定变色时间。

(5) 在雷磁 25 型酸度计上测定 pH 值随时间变化的情况。

四、结 果 和 讨 论

1. 初始碱浓度与反应时间的关系

我们在 25℃ 下依次测定了加入不同量 NaOH 情况下反应的变色时间 τ , 实验结果列于表 1, $\text{pH}_0 - \tau$ 曲线如图 1 (a) 所示。

表1 初始碱浓度与变色时间的关系

实验编号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
碱加入量 (ml)	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00	15.00	20.00	30.00
PH_0	6.13	6.16	6.21	6.30	6.44	6.50	6.63	6.75	6.93
变色时间 (秒)	76.5	75.0	70.4	66.7	54.0	48.6	40.8	29.6	18.0

根据实验结果得出, 本实验中 $A = -0.0135$, $B = 7.18$, 即在本实验条件下, 氢氧化钠和甲醛-亚硫酸盐-亚硫酸氢盐的反应存在如下关系:

$$\text{pH}_0 = -0.0135\tau + 7.18 \quad (7)$$

$$\frac{\partial \tau}{\partial \text{pH}_0} = -74.1$$

$$\text{则, } \Delta \tau = \frac{\partial \tau}{\partial \text{pH}_0} \cdot \Delta \text{pH}_0 = -74.1 \Delta \text{pH}_0$$

从上式可看出, 只要 pH_0 发生微小的变化, τ 值就将相应地发生较大变化, 这相当于“放大”作用。因此, 只要设计出一个钟反应体系, 就能在一定范围内较方便地确定 pH 值。这一点除了研究钟反应本身的意义外, 对于测定 pH 值的微小变化亦有一定实用意义。

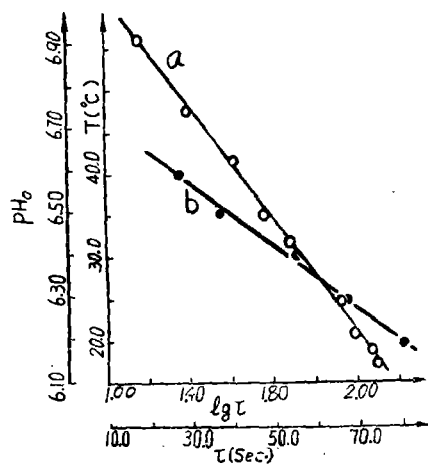


图 1 (a) $\text{pH}_0 - \tau$ 曲线; (b) $T - \lg \tau$ 曲线

2. 碱在甲醛-亚硫酸盐-亚硫酸氢盐反应中的促进作用

如前所述, 甲醛-亚硫酸钠-亚硫酸氢钠反应由式 (I), (II), (III) 三个总反应组成, 其中 (III) 进行得较快。当加入碱时, OH^- 迅速和 HSO_3^- 反应, 加速了 HSO_3^- 的消耗, 从而使速度较慢的反应 (II) 能加快进行。在 HSO_3^- 耗尽时, 反应 (II) 中产生的 OH^- 不能继续参加反应, 此时 OH^- 浓度急剧增加, 溶液突然变为红色。我们从实验中也发现改变 NaHSO_3 或 Na_2SO_3 的浓度, 变色时间无太大的变化, 只有加入碱后才能使反应速度明显加快, 证实了碱在该反应中的促进作用。

3. 碱钟反应的影响因素

作者分别在不同的温度下测定了碱钟体系的变色时间, 结果如图 1 (b) 所示。从图中可知, 随着体系温度升高, 变色时间和温度之间呈如下关系:

$$T = -A' \lg \tau + B' \quad (8)$$

在本实验中 $A' = 18.5$, $B' = 64.6$ 。

固定其它条件, 测定了不同搅拌速度下的变色时间。实验结果表明搅拌速度越快变色时间越短 (图略)。

测定了PH值随时间变化情况,结果如图2所示。pH时间曲线表明,碱钟体系的变色灵敏度随 τ 值增大而降低。

根据我们的实验结果,只要初始加入的碱浓度不是太低(不小于 10^{-5} 摩尔), pH_0 和 τ 值之间能较好地遵循式(7)。在碱的加入量太少的情况下, pH_0 与 τ 值之间呈现曲线关系(图略)。

五、结 论

从理论上推算出甲醛-亚硫酸钠-亚硫酸氢钠反应的初始 pH_0 与变色时间 τ 之间的关系为:

$$\text{pH}_0 = -0.434k\tau \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \right\} + \lg \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in}/K_a)}{[\text{HCHO}]_0 \cdot K'_{in}}$$

实验证明向该体系中加入碱可起催化作用,缩短变色时间。从实验中得出的关系式为,

$$\text{pH}_0 = -0.0135\tau + 7.18$$

与理论推导结果形式上是一致的。因此,对于该反应体系,若已知 pH_0 值,则可预计反应的变色时间,反之,根据测出的变色时间,便能推求 pH_0 值。把实验结果和式(6)对比可知

$$A = -0.0135 = 0.434k \cdot \left\{ [\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 \right\},$$

$$B = 7.18 = \lg \frac{([\text{HCHO}]_0 - [\text{HSO}_3^-]_0 + [\text{SO}_3^{2-}]_0 \cdot K'_{in}/K_a)}{[\text{HCHO}]_0 \cdot K'_{in}},$$

其中, $K'_{in} = [\text{H}^+]$,可测得, K_a 可查表得到,故只要已知反应物初始浓度即可求得表观速率常数 K ,且只要已知 $[\text{HCHO}]_0$ 或 $[\text{HSO}_3^-]_0$ 二者之一,便可求得另一者浓度。也能由实验得到的截距 B 来求得 K'_{in} (代表 τ 时刻的pH值)或 K_a 。实验还说明温度和搅拌速度对反应体系有一定影响。因此应在温度和搅拌速度等固定不变的条件下测定pH值和变色时间 τ 的关系曲线,此外,加入的碱浓度较低时 τ 值较大,碱钟体系的变色灵敏度相对较差,若加入碱的浓度太低,pH与 τ 之间偏离直线关系。

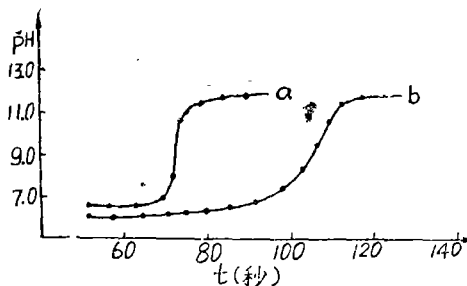


图2 PH-t 曲线图

a 为 τ 小, b 为 τ 大

参 考 文 献

- [1] D.O.Cooke, Inorganic Reaction Mechanisms, Published by The Chemical Society London, (1979).
- [2] Peter Jones, et al., J.Chem. Educ., 40, (1963), 366.
- [3] M.G.Burnett, J. Chem. Educ., 59, (1982), 162.
- [4] T.M.Gorrie, et al., Helv. Chim. Acta., 56, (1973), 175.

A Study on the Clock Reaction (I)

The Role of Alkali in the $\text{HCHO-NaHSO}_3\text{-NaSO}_3$ Reaction

Yan Zhisen Jiang Min

Abstract

In this paper, an attempt was made to study the role of alkali in the formaldehyde-sulfite-bisulfite reaction. The result shows that the reaction was accelerated by the alkali and the reaction time τ was associated with pH_0 . In the experiments, we got the relationship $\text{pH}_0 = -0.0135\tau + 7.18$. It is consistent with the calculated result. The influence factors of the alkali clock reaction are temperature and agitation speed and so on.