

化学能驱动的非平衡态变色

叶亮宏, 倪隽清, 严仲毅, 张展鸣, 朱灿, 孙默*

复旦大学化学系, 上海 200438

摘要: 介绍了一个普通化学实验“化学能驱动的非平衡态变色”, 主要包括基于三溴乙酸引发的pH跳跃导致的甲基红变色反应, 并利用pH计对这一过程的机制进行了探究。通过本实验, 可以帮助学生理解热力学稳态、动力学控制的非平衡态和能量耗散的非平衡态; 掌握缓冲溶液、pH指示剂的基本概念; 以及巩固一些常用仪器的使用方法。

关键词: 非平衡态化学; pH跳跃; 甲基红变色; 普通化学实验

中图分类号: G64; O6

Chemical Fuel-Driven Non-Equilibrium Color Change

Lianghong Ye, Junqing Ni, Zhongyi Yan, Zhanming Zhang, Can Zhu, Mo Sun*

Department of Chemistry, Fudan University, Shanghai 200438, China.

Abstract: We have introduced a general chemistry experiment with the title of "Chemical Fuel-Driven Non-Equilibrium Color Change". This experiment mainly includes the pH jump-induced color change reaction of methyl red based on tribromoacetic acid, and the exploration of its mechanism using a pH meter. Through the practice of this experiment, students can understand the concepts of thermodynamic equilibrium, kinetically controlled non-equilibrium, and dissipative non-equilibrium states, master the basic concepts of buffer solutions and pH indicators, as well as consolidate the usage of common experimental instruments.

Key Words: Non-equilibrium chemistry; pH jump; Color change of methyl red; General chemical experiment

生命是一个远离平衡的体系, 通过不断地耗散能量来维持和推动生命活动, 并通过反馈机制来调节生命活动^[1]。例如, 在细胞中, 微管同时进行着高度动态的聚合和解聚合的过程: 随着“能量”三磷酸鸟苷(guanosine triphosphate, GTP)的输入, 其与微管蛋白结合, 形成微管; 微管的解聚也在同时发生, 束缚在微管蛋白上的GTP被水解成二磷酸鸟苷(guanosine diphosphate, GDP), 导致微管的解组装。一旦消耗完全部GTP, 微管将最终降解为微管蛋白。在这一动态过程中, 微管实现了其生物学的重要作用, 如细胞分裂、物质传输等^[2]。人们意识到非平衡态的过程与传统的基于热力学稳态的过程和动力学控制的非平衡态的区别^[3,4], 抽象出了人工的非平衡态体系: “能量”推动功能分子进入到高能量的和动态的状态, 并在这种高能的状态下具有一定的功能; 伴随“能量”的消耗、转变为“废料”, 体系回到功能分子的状态, 体系失去功能。因此, 构建非平衡态过程的超分子体系, 将为设计和开发新颖的快速响应的材料和自适应性材料等研究提供新的角度和设计理念^[5]。

收稿: 2024-06-27; 录用: 2024-09-19; 网络发表: 2024-10-08

*通讯作者, Email: mosun@fudan.edu.cn

基金资助: 复旦大学本科教学改革项目(FA2024A149); 复旦大学课程思政教育教学改革研究课题(KT23034); 复旦大学本科生学术研究资助计划曦源项目; 复旦大学希德书院“启明星科创计划”

在本实验中，我们将具有pH响应变色的甲基红作为功能分子，并通过三溴乙酸引发的pH跳跃改变体系的pH，进而实现甲基红颜色的动态变化。本实验操作简单、实验现象明显，适合用于教学实践活动，可有效扩宽学生视野丰富实验内容。实验过程中pH计的使用，可以帮助学生了解本实验的机理，同时有助于提升实验操作能力和数据分析处理能力。

1 实验目的

- (1) 了解非平衡化学、pH指示剂、缓冲溶液的基本概念；
- (2) 掌握三溴乙酸引发的pH跳跃的化学过程；
- (3) 掌握pH计的使用，并用于监测化学反应的过程。

2 实验原理

三溴乙酸(tribromoacetic acid, TBA)可以引发缓冲溶液的pH跳跃(图1)^[6]。TBA加入到具有一定pH的缓冲溶液后，其首先释放出H⁺，导致溶液pH减小；进而，三溴乙酸根离子发生分解，释放出CO₂和Br₃C⁻；Br₃C⁻可以和溶液中的H⁺结合，生成CBr₃H，导致溶液pH增加，恢复到初始状态。甲基红是常用的酸碱指示剂之一，其pH值在4.4–6.2区间时，呈橙色；其pH ≤ 4.4时，呈红色；其pH ≥ 6.2时，呈黄色。因此，可以将甲基红和三溴乙酸引发的pH跳跃相结合，构筑肉眼可见的非平衡态变色体系(图2)。在本实验中，初始pH为9.6的体系中甲基红呈黄色；加入化学燃料(TBA)后，体系pH迅速下降至4.0左右，此时，甲基红溶液呈红色；与此同时，TBA继续分解生成CBr₃H，使得溶液pH逐渐上升，甲基红溶液逐渐转变为橙色；当TBA全部耗尽后，溶液pH恢复到7.2，甲基红溶液恢复到黄色。

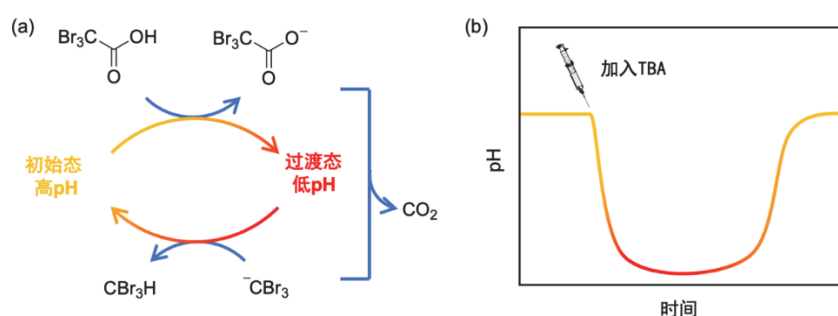


图1 TBA导致的pH跳跃的化学过程(a)和这一过程的pH变化(b)示意图

电子版为彩图，下同

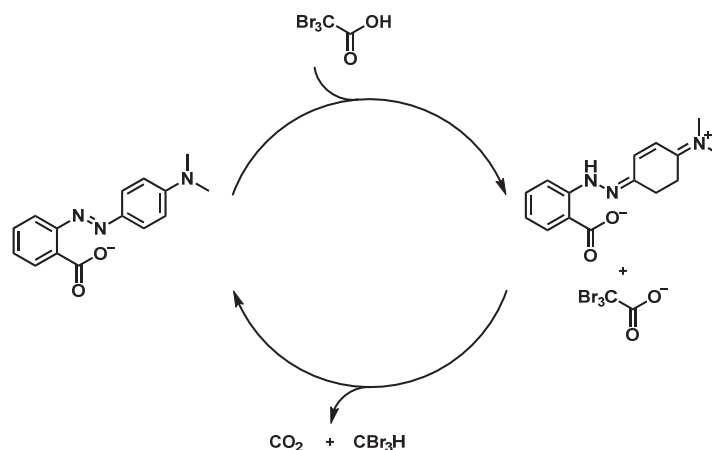


图2 化学能驱动的非平衡态变色过程的化学原理

3 实验仪器与试剂

本实验所用主要实验仪器和主要化学试剂详见表1、表2。

表1 主要实验仪器

仪器名称	型号	厂家
pH计	SX811-MS	上海三信仪表厂

表2 主要实验药品

试剂名称	纯度	厂家
甲基红	95%	上海麦克林生化科技股份有限公司
氢氧化钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
二甲亚砜	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
三溴乙酸	99%	上海麦克林生化科技股份有限公司
磷酸盐缓冲液(phosphate buffered saline, PBS)	20×	上海碧云天生物技术有限公司

4 实验步骤

4.1 化学能驱动的非平衡态变色体系的构筑

(1) 配制50.0 mmol·L⁻¹的甲基红母液：将等摩尔的甲基红(13.5 mg)和NaOH (2.0 mg)混合，用1.0 mL水溶解，配制成50.0 mmol·L⁻¹的甲基红母液备用。

(2) 配制100.0 mmol·L⁻¹的三溴乙酸水溶液：称量29.6 mg TBA，用1.0 mL水溶解，得到100.0 mmol·L⁻¹的三溴乙酸水溶液。

(3) 配制0.05 mmol·L⁻¹的甲基红DMSO-PBS溶液：依据实验方案，将甲基红母液、DMSO和PBS混合，加入适量的水等到相应的甲基红DMSO-PBS溶液。

(4) 非平衡变色体系的构建：移取一定量的甲基红DMSO-PBS溶液至小样品管中，观察溶液的颜色。然后，向其中加入实验方案所需的摩尔量的TBA，观察溶液的颜色变化，并定时拍摄照片。

4.2 化学能驱动的非平衡态变色体系的机理

配制与步骤(4)相同的但不含有甲基红的DMSO-PBS溶液，测量pH值。然后，向其中加入实验方案所需的摩尔量的TBA，定时测量pH值。

5 结果与讨论

5.1 化学能驱动的非平衡态变色

如图3所示，在DMSO-PBS为1:1 (体积比)的溶液中，此时溶液pH为9.6，此时甲基红呈黄色；加

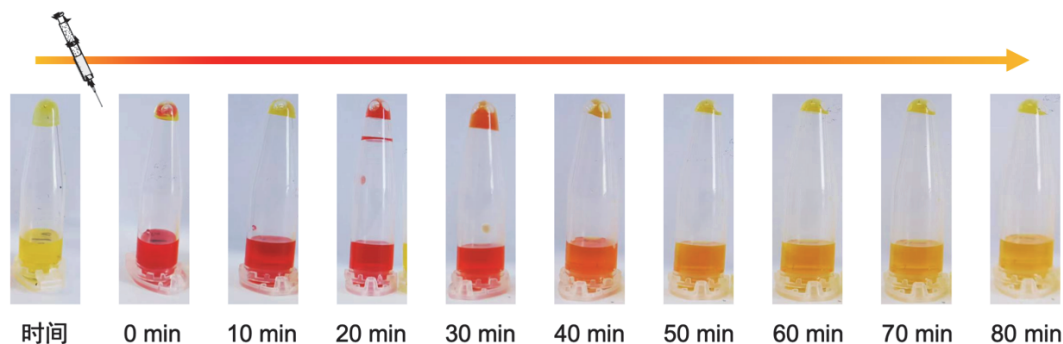


图3 加入TBA后，甲基红溶液发生非平衡态变色过程

入化学燃料TBA (摩尔量为甲基红的12倍)后, 因为TBA迅速释放 H^+ , 体系的pH迅速下降, 导致溶液颜色变为红色; 与此同时, TBA在溶液继续发生水解反应, 水解产物 Br_3C^- 结合溶液中的 H^+ , 生成 CBr_3H , 导致溶液pH增加, 因此溶液的颜色逐渐转变为橙色, 最后恢复到初始的黄色。

5.2 化学能驱动的非平衡态变色的机理

向非平衡变色体系中加入化学燃料后, 体系的pH会随时间的变化而发生变化, 结果如图4所示。体系的初始pH为9.6, 化学燃料TBA的加入使得体系的pH迅速降到4.0左右; 在持续了90 min后, 逐渐增加, 恢复到pH 7.2。这一过程, 呈现出一个先降后升的趋势。

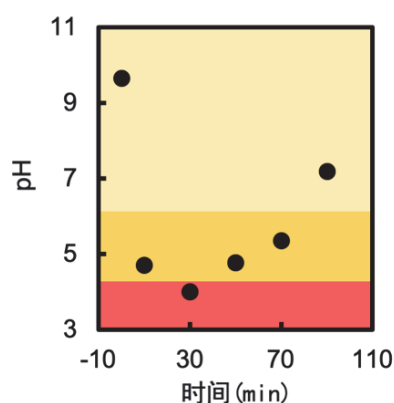


图4 加入TBA后, 溶液的pH值随时间变化图

5.3 化学能驱动的非平衡态变色的影响因素

5.3.1 化学燃料TBA的量

TBA的量将决定溶液变色的持续时间。如图5和图6所示, 当加入化学燃料TBA的摩尔量为甲基红的6倍时, 受到PBS缓冲液的影响, TBA释放 H^+ 不足以导致体系的pH下降, 因此溶液颜色没有发生改变, 仍呈现为黄色。当加入化学燃料TBA的摩尔量为甲基红的18倍时, 溶液可以转变为红色, 但是TBA持续释放 H^+ , 导致体系的pH始终维持在较低的水平, 80 min后溶液颜色仍呈现为红色。

5.3.2 PBS的强度

PBS作为缓冲溶液, 可以影响体系的pH变化程度。如图7和图8所示, 当体系的PBS为 $0.5\times$ 时, PBS缓冲能力较弱, pH变化迅速, 体系需要大概10 h才能恢复到初始的黄色。当体系的PBS为 $2\times$ 时, PBS缓冲能力较强, 加入燃料TBA后, 无法使得溶液的pH发生巨大的改变, 因此溶液始终为黄色。

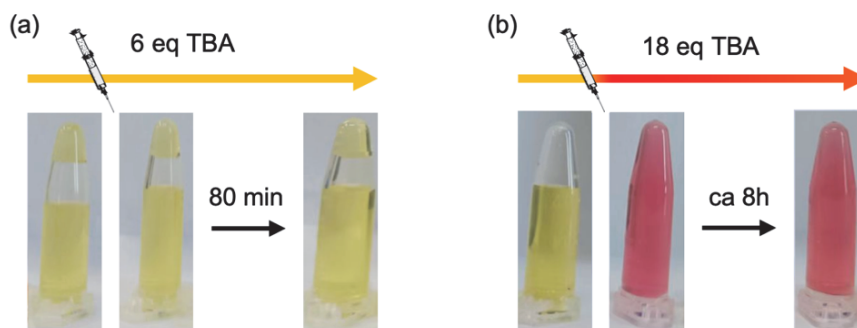


图5 加入不同量的TBA后, 甲基红溶液发生非平衡态变色过程

(a) 6倍TBA; (b) 18倍TBA

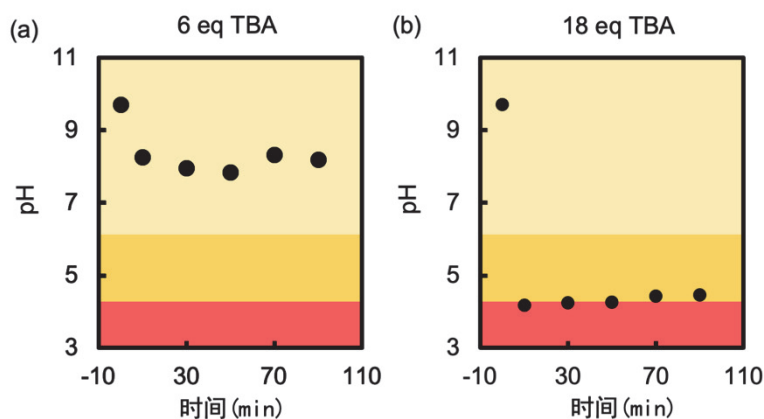


图6 加入不同量的TBA后, 溶液的pH值随时间变化图

(a) 6倍TBA; (b) 18倍TBA

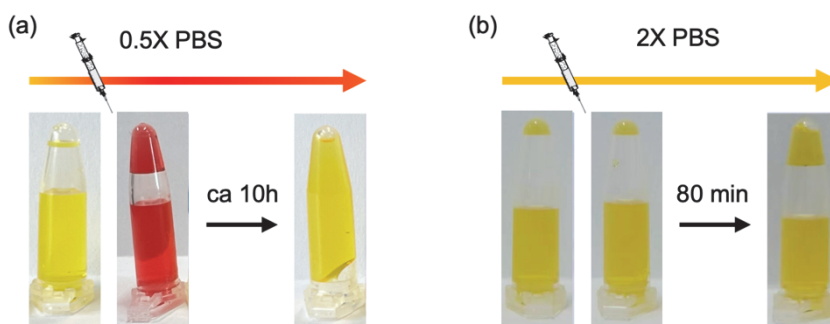


图7 加入不同强度的PBS后, 甲基红溶液发生非平衡态变色过程

(a) $0.5 \times$ PBS; (b) $2 \times$ PBS

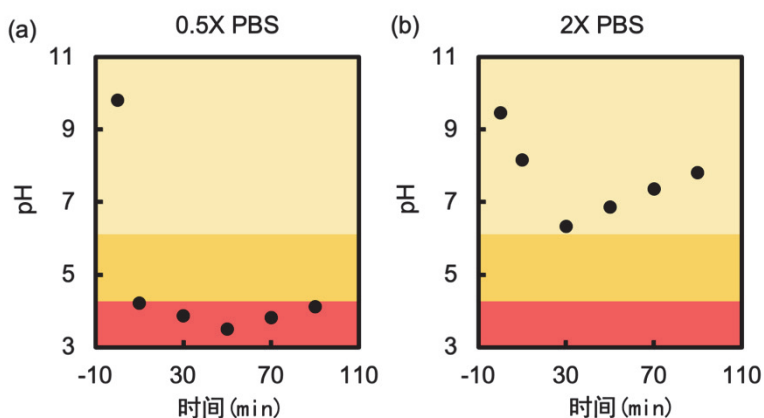


图8 加入不同强度的PBS后, 甲基红溶液发生非平衡态变色过程

(a) $0.5 \times$ PBS; (b) $2 \times$ PBS

6 实验组织运行建议

(1) 建议本普通化学实验分两个模块进行教学: 第一模块是化学能驱动的非平衡态变色体系的构建; 第二模块是化学能驱动的非平衡态变色体系的机理探究。本实验亦可以与有机化学实验中的“甲基红的合成”相结合, 形成从制备到性质探索的全过程。在教学过程中, 可根据教学需求, 酌

情选取相应的模块进行授课。

(2) 在实验预习阶段, 学生要先通过查阅相关文献资料, 了解非平衡化学、pH指示剂、缓冲溶液等基本概念, 有助于实验的顺利开展。学生可以独立开展实验, 也可以以小组方式开展, 探索不同条件下的非平衡态化学过程, 培养团结协作的能力。

(3) 本实验中的TBA溶液应注意要现配现用, 以防止TBA在水溶液中自身发生水解, 导致浓度不准。

(4) 本实验中的TBA的加入量将极大地影响溶液变色过程。实验过程中教师可以根据课程时间来选择合适的TBA用量。例如, 适当增加TBA用量, 增加溶液变色时间, 在观察和等待溶液变化的同时, 完成pH的测量, 实现非平衡态体系构建和机制探究同时进行。

7 结语

本文重点介绍了一个普通化学实验, 主要包括了化学能驱动的非平衡态变色体系的构建及其机制探究等内容。通过本实验的实践和讨论分析, 一方面有助于学生了解化学领域最前沿的科研动向, 另一方面有助于学生学会运用仪器监测化学反应的技能。本实验将多方面知识有效融合, 学生们可以充分将理论知识学习和实验实践相结合, 可以培养学生综合运用所学知识解决问题的能力, 提高学生实验操作水平。此外, 本实验落实科研反哺教学的理念, 将化学领域的最新科研成果引入普通化学实验教学, 浅显易懂, 可以激发学生的科研热情。

参 考 文 献

- [1] Walther, A. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1905111.
- [2] Cheeseman, I. M.; Desai, A. *Nat. Rev. Mol. Cell Biol.* **2008**, *9*, 33.
- [3] Mattia, E.; Otto, S. *Nat. Nanotechnol.* **2015**, *10*, 111.
- [4] van Rossum, S. A. P.; Tena-Solsona, M.; van Esch, J. H.; Eelkema, R.; Boekhoven, J. *Chem. Soc. Rev.* **2017**, *46*, 5519.
- [5] 赵婷, 李盼盼, 王旭. *大学化学*, **2024**, *39* (1), 126.
- [6] Fusi, G.; Giudice, D. D.; Skarsetz, O.; Stefano, S. D.; Walther, A. *Adv. Mater.* **2023**, *35*, 2209870.