

盐水振荡研究的新发现

周永贤 贺占博*

(天津大学理学院化学系, 天津 300072)

关键词: 盐水振荡 金属电极 离子选择性电极 机理
分类号: O646

在对化学振荡的研究中, 无论是溶液均相氧化还原形成的振荡反应, 还是界面扩散受阻形成的界面振荡, 都普遍采取各种电极法来监测。前文^[1,2]研究了各种不同电极监测液膜振荡的变化, 本文将讨论不同的电极方法在监测盐水振荡现象过程中的新发现。1970年, 地球物理学家 Martin^[3]发现把一个盛满盐水溶液, 改装过的注射器垂直放入一个盛满蒸馏水的大烧杯中, 可以观察到形状美丽的喷射状盐水向下扩散和喷射状蒸馏水向上扩散, 形成周期性振荡, 可持续很长时间, 这一现象被简称为盐水振荡, 盐水振荡发现以来, 已有文献多用电极法监测盐水振荡^[4]。使用的电极主要是两类经典电极, 金属-金属离子电极(铂电极等); 金属-微溶盐的负离子电极(Ag/AgCl电极)。但是, 金属电极对本身阳离子响应, 亦对其他阳离子响应, 无法说明盐水振荡的本质; 且电极易被氧化; 一些“硬”金属(如Fe), 其电极电位的重现性差; 而第二类电极对任何离子都有响应。因此, 为深入地探讨盐水扩散过程中产生振荡信号的电极响应本质, 本文对同一体系分别使用一对相同金属电极、金属电极与参比电极结合、离子选择电极与参比电极组成复合电极的方法进行监测, 并将监测结果与电极的各种性质进行相关分析, 从中找出有关影响因素。为说明盐水振荡的内在本质因素, 本文还测定了盐水密度对振荡过程的影响, 同一电解质中不同离子的迁移数之差对振荡过程的影响。对整个体系的温度与电导率的变化监测也得到有益的发现。通过这些实验所得出的结论可以更好地解释盐水振荡的机理和本质。

收稿日期: 2003-10-10。收修改稿日期: 2003-12-09。

* 通讯联系人。E-mail: hezhanbo@eyou.com, Tel: 022-87891260

第一作者: 周永贤, 女, 26岁, 2001级硕士生; 研究方向: 化学振荡。

1 实验部分

1.1 试 剂

CuCl₂、CuSO₄、NaCl、KCl、CH₃COONa、HCl、NaOH, 均为国产分析纯试剂, 进口试剂 TX-100 同前文^[2], 实验用水均为去离子水。

1.2 试验仪器

主要仪器有超级恒温槽、XWTD264型双笔自动平衡记录仪、PHS-9V型酸度仪、DDS-11A型电导率仪、JDW-2C精密电子温差测量仪, 仪器使用前经过预热处理。

1.3 电极预处理

纯金属电极、两种离子选择性电极使用前需抛光。氯离子选择电极、铜离子选择电极用添加法做工作曲线(见图1)。玻璃电极工作曲线见前文^[1]。其余电极直接使用。

1.4 试验装置

试验装置如图2所示。界面隔板为厚度为1mm的聚乙烯塑料板, 小孔直径为0.1 mm。外套管为连接超级恒温槽(25±0.1 °C)的300 mL双壁池, 可以保证整个反应体系在试验过程中保持恒温。

在双壁池中加入200 mL去离子水(ρ_2), 塞上装有一对电极和内套管的胶塞; 在内套管中加入30mL的盐溶液(ρ_1), 放好电极, 将内套管垂直放入外套管中($\rho_1 > \rho_2$), 电极与自动平衡记录仪直接相联, 连续记录变化过程。分别用不同的成对电极监测此类扩散变化体系, 每个试验重复3次以上, 结果取平均值。试验发现: 不同电极监测相同体系, 所得电压信

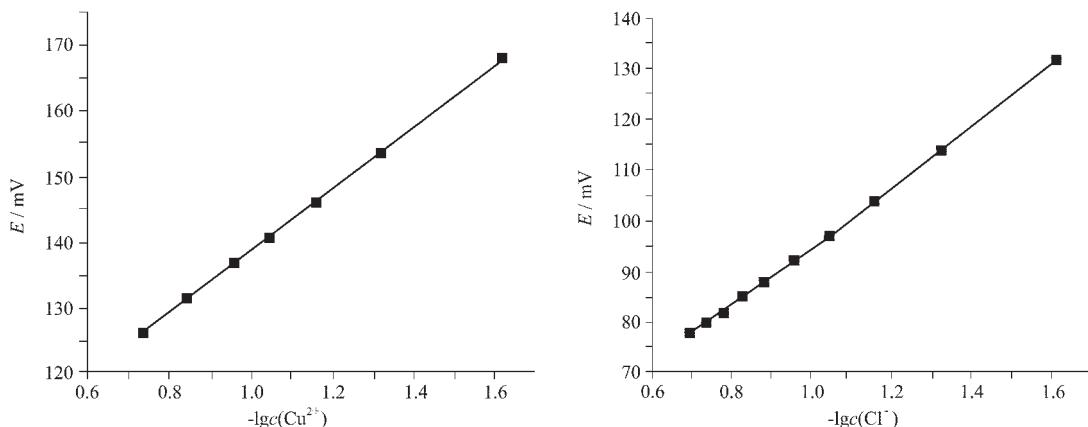


图 1 工作曲线

Fig.1 Work curves

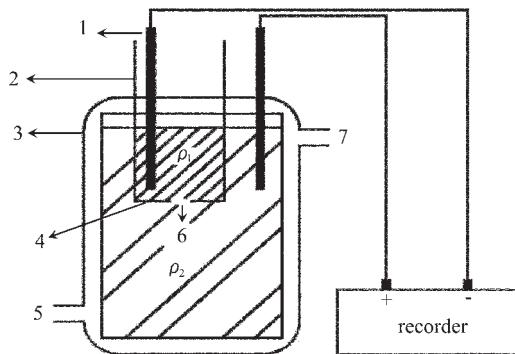


图 2 盐水振荡实验装置图

Fig.2 Experiment set

- 1: electrode; 2: inner container; 3: outer container;
4: interface board; 5: water into; 6: small hole;
7: water out

号的振幅发生了明显变化,而时间参数保持不变。如 $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氯化钠溶液振荡持续时间为 20 h; 平均周期 t_p 为 10 s; 诱导期 t_i 为 0。所有振荡曲线均为规则的三角函数曲线(见图 3)。

2 结果与讨论

盐水振荡体系是由扩散引起的一种现象,由于灵敏初条件被破坏,产生极限环振荡,整个盐水振荡体系的盐水浓度随时间发生周期性变化,逐渐达到浓度均一状态,振荡结束。根据浓度扩散原理,内套管中的浓盐水会自发的通过内套管底部小孔向外套管中蒸馏水或浓度小的盐水中扩散,直到达到两相平衡为止;在重力场中,大密度溶液位于密度小的溶液之上,使两种溶液的液界面处流体压力失稳,这种不稳定性使高密度溶液向下流,而密度小的溶液向

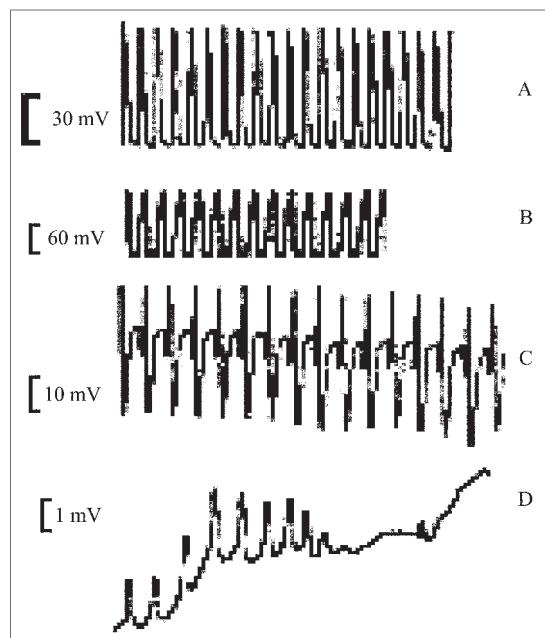


图 3 典型振荡曲线

Fig.3 Typical oscillation curves

- A: oscillation curve of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CH_3COONa (inner: a couple of Ag/AgCl)
B: oscillation curve of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ NaCl (inner: Al electrode, outer: reference electrode)
C: oscillation curve of $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ CuCl_2 (inner: Cl^- ionic selective electrode, outer: reference electrode)
D: oscillation curve of 20 % TX-100 (a couple of Ag/AgCl)

上流。内、外套管中溶液液面高度应保持一致或接近,假设小孔处于临界状态时,两液面高度差 $Z=0$ 。内套管中盐溶液液面高于外套管中去离子水液面,则 $Z>0$,盐水溶液连续向下流动,反之,内套管中盐

溶液液面低于外套管中去离子水液面,则 $Z<0$,去离子水连续向上流动,直到两相液面高度一致为止。盐水振荡为非线性体系,扩散时会产生自阻力形成皱起振荡,从而在盐水溶液与蒸馏水溶液界面处产生周期振荡。盐水振荡来自于扩散过程,搅拌影响振荡中间态的平衡,因此盐水振荡过程中无需搅拌。

2.1 金属电极性质与振荡参数的关系

已有盐水振荡器的电极监测方法^[5]很少,对其监测信号的物理意义认识也不足。为此,我们设计了专门的实验以说明此问题:采用系列成对纯金属电极、纯金属电极与 Hg_2SO_4 参比电极组成复合电极、离子选择性电极与 Hg_2SO_4 参比电极组成复合电极监测 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液的扩散过程。监测结果均为规则的振荡曲线(见表1)。分别用Fe、Al、Cu、Mg、Pb成对纯金属电极监测,监测所得振幅大小顺序为:Fe>Al>Cu>Mg>Pb,将试验结果与纯金属的性质比较,发现纯金属的平均电离能(U)越大,振幅越大(见图4)。且所得信号强弱与电极同小孔的相对位置无关。同时用系列纯金属电极与参比电极组成的复合电极分别监测盐水振荡,比较实验结果发现,所得振幅与金属标准电位(E_0)成反比关系,见表1。

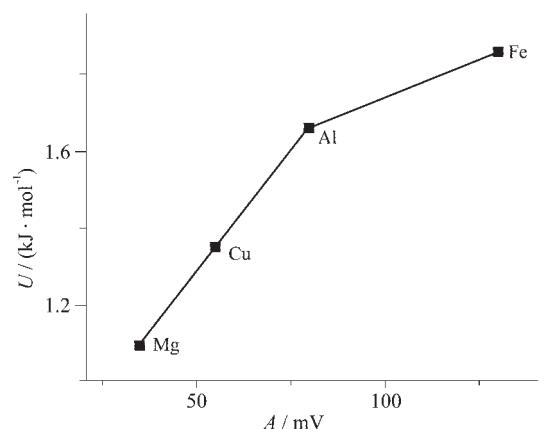


图4 金属平均电离能与振幅关系图

Fig.4 Relation of the A and U

2.2 离子迁移数与振荡参数的关系

为考查同一电解质中两种不同离子迁移速度的影响,我们同时监测这两种不同离子的变化,并将振荡参数与离子迁移数进行相关分析。实验采用两种不同离子选择性电极监测同一电解质中不同离子的扩散变化,它只对本身离子响应,可以更好地说明扩散的本质。具体作法为,分别用铜离子选择电极(加参比电极)、氯离子选择电极(加参比电极)分别监测

表1 不同电极监测 $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl溶液的振荡过程

Table 1 Oscillation of $1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaCl Detected by Different Electrode

diffuse matter	electrode		A / mV	$U^{[6]}$ / ($10^3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)	$E^{[7]}$ / V	t / h	t_p / s
	outer	inner					
NaCl	Fe	Fe	130	1.858 4		20	10
NaCl	Al	Al	80	1.661 2		20	10
NaCl	Cu	Cu	55	1.351 7		20	10
NaCl	Mg	Mg	35	1.094 2		20	10
NaCl	Pb	Pb	18	1.083 0		20	10
NaCl	Fe	R.E.	200		-0.036	20	10
NaCl	Al	R.E.	180		-1.67	20	10
NaCl	Mg	R.E.	130		-2.34	20	10
NaCl	Cu	R.E.	90		0.552	20	10
NaCl	Pt	R.E.	25		1.2	20	10
NaCl	R.E.	Fe	160		-0.036	20	10
NaCl	R.E.	Al	130		-1.67	20	10
NaCl	R.E.	Mg	110		-2.34	20	10
NaCl	R.E.	Cu	80		0.552	20	10
NaCl	R.E.	Pt	20		1.2	20	10
NaCl	R.E.	Cl^- I.E.E.	28	—	—	20	10
NaCl	Ag/AgCl	Ag/AgCl	160	—	—	20	10

I.S.E.: ionic selective electrode, R.E.: reference electrode, A: amplitude, t: time of sustained oscillation.

1 mol·L⁻¹ 氯化铜水溶液中铜离子、氯离子的扩散变化过程,又用离子选择性电极(加参比电极)和玻璃电极(加参比电极)监测 HCl 和 NaOH 溶液。将实验结果与离子迁移数进行比较,发现溶液中阴、阳离子迁移数差值 Δt 越大、振幅越小(见表 2)。

表 2 离子选择电极监测

Table 2 Oscillation by Ionic Electr Electrode

diffuse matter	electrode		A / mV	$\Delta t^{[7]}$ (mol·L ⁻¹)	t / h
	outer	inner			
CH ₃ COONa	Ag/AgCl	Ag/AgCl	50	0.1084	22
CuCl ₂	Ag/AgCl	Ag/AgCl	40	0.1482	18
CuCl ₂	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	15	0.1482	18
CuCl ₂	R.E.	Cu ²⁺ I.S.E.	20	0.1482	18
CuCl ₂	Cl ⁻ I.S.E.	R.E.	60	0.1482	18
CuCl ₂	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	60	0.1482	18
NaOH	R.E.	G.E.	6	0.5955	14
HCl	Cl ⁻ I.S.E.	R.E.	15	0.6418	8
HCl	R.E.	G.E.	1	0.6418	8
TX-100	Ag/AgCl	Ag/AgCl	—	—	2

I.S.E.: ionic selective electrode, R.E.: reference electrode,

G.E.: glass electrode, A : amplitude, t : time of sustained oscillation, $\Delta t = |t^+ - t^-|$.

同时监测密度相同的醋酸钠和 20% 的 TX-100(非离子型有机化合物)扩散过程的变化。结果发现,离子型化合物醋酸钠振荡稳定且振幅较大,而非离子型化合物 TX-100 振荡不均匀,电势很弱,振荡时间很短(见图 3D 曲线),重复性较差。酸碱扩散的振荡也明显小于一般阴阳离子迁移数之差较小的无机盐与有机盐。这表明,阴、阳离子的协同作用在振荡过程中起着重要的作用。

离子选择性电极的导电性较小,监测结果为液体接界电势,与一对金属电极的监测结果比较,电信号要小的多。一对金属电极监测到的电信号是浓差电势,小于金属电极与 Hg₂SO₄ 参比电极组成的复合电极监测到的信号。由表 1 可以看出,以上三类电极所得电信号强弱顺序为:离子选择性电极(加参比电极)<一对纯金属电极<纯金属(加参比电极)。由表 1 同时发现,电信号与电极的相位置有关:纯金属电极与参比电极组成的复合电极监测时,纯金属电极位于内套管监测所得电信号小于纯金属电极位于外套管时检测所得电信号,离子选择性电极在内套管中监测到的信号也小于在外套管中监测到的信号。这是由于外套管中离子浓度小,铜离子和氯离子少量

扩散,立即被指示电极俘获,产生较大电信号,而内套管中离子浓度大,变化不显著,因此产生电信号较小。

2.3 由不同密度盐溶液的扩散考察重力影响

Upadhyay^[8]用 U 形管状内套管代替底部有小孔的内套管进行试验,试验结果观察不到溶液的上下振荡,也监测不到任何电信号。我们认为,经过改装后的 U 形管,由于孔径弯曲,使阻力大幅度增加,能否准确达到临界状态还需要进一步试验。

本文分别将 KCl(密度为 D_1) 和 CuSO₄(密度为 D_2) 两种无机盐的水溶液置于盐水振荡器上下两边,观察不同密度影响下的振荡现象。结果列于表 3。表 3 给出了当密度关系分别为 $D_1 > D_2$ 、 $D_1 \gg D_2$ 、 $D_1 = D_2$ 、 $D_1 < D_2$ 、 $D_1 \ll D_2$ 时各自的扩散现象。试验结果表明,只有当内套管中溶液密度大于外套管中溶液的密度时,即薄膜小孔上部溶液密度大于薄膜小孔下部溶液的密度,才有振荡发生;密度相差越大、振荡产生电信号越大,说明重力对盐水振荡起重要作用。

表 3 重力对盐水振荡的影响

Table 3 Infection of Gravity

density relation	electrode		A / mV	t / h
	inner	outer		
$D_1 > D_2$	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	2	20
$D_1 > D_2$	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	1	20
$D_1 \gg D_2$	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	10	20
$D_1 \gg D_2$	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	8	20
$D_1 = D_2$	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	—	—
$D_1 = D_2$	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	—	—
$D_1 < D_2$	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	—	—
$D_1 < D_2$	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	—	—
$D_1 \ll D_2$	R.E.	Cl ⁻ I.S.E.	—	—
$D_1 \ll D_2$	Cu ²⁺ I.S.E.	R.E.	—	—

I.S.E.: ionic selective electrode, R.E.: reference electrode,

A : amplitude, t : time of sustained oscillation.

从图 3 中 C 曲线可以看出,盐水溶液向下扩散结束后,去离子水向上扩散,扩散过程中受到向下扩散的盐水溶液的阻力,由延迟,说明自阻力^[9]处在于整个过程中。

2.4 其他振荡现象

盐水振荡过程是否有热量变化是亟待解开的谜。我们用精密电子温差测量仪,监测 1 mol·L⁻¹ 氯化钠溶液扩散过程中温度的变化(反应开始前将盐

水溶液与纯水预热至相同温度)。试验发现:从振荡开始到结束,整个体系温度上升 $0.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 左右,上升过程中伴随小幅($0.001\text{ }^{\circ}\text{C}$)周期变化。这一结论表明盐水振荡过程有热量的释放,即盐水振荡过程为放热过程,体系焓变 $\Delta H<0$ 。从统计角度很容易得出,此扩散过程为熵增过程,即 $\Delta S>0$ 。故 $\Delta G=-nFE=\Delta H-T\Delta S<0$ 。由此得出:(1)此过程为自发过程;(2)放热变化有利于电极检测。

盐水振荡是否伴随电导率的周期变化,一直没有报道。电导率取决于电解质的本性、浓度以及介质的介电常数。在相同电解质和介电常数下,电导率与电解质的浓度密切相关。我们用电导率仪监测表1体系盐水振荡,振荡进行时,体系的电导率也发生变化,在振荡电信号周期变化的同时,电导率在 $0.5\times10^2\sim0.6\times10^2\text{ }\mu\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ 之间周期变化。这为我们下一步研究盐水振荡与乳液变化的关联奠定了基础。这种关联有可能实现可逆型化学振荡器。

3 数学模型

目前,已有文献一般根据盐水溶液和蒸馏水不可压缩、粘性流体的特征及二者通过小孔的振荡的运动方式用纳维-斯托克斯方程(Navier-Stokes 方程)作为盐水振荡的数学模型^[10]。Aoki(2000)^[11]提出两个假设:(1)盐水振荡器起始态是平稳的;(2)盐水振荡器中密度是时间的函数,假设 $t=0$ 时体系处于一个定态位置,若小孔高度为 h ,其中盐水溶液和蒸馏水分别为 $h/2$ 。通过这两个假设,得到一个数学模型^[11]。求解此方程可以得到3个定态解: $(X_s, 0), (0, 0)$ 和 $(X_p, 0)$ 。 $(0, 0)$ 点是一个鞍点,即不稳定态, $(X_s, 0)$ 和 $(X_p, 0)$ 是两个平衡位置。Aoki的方程不仅复杂,求解困难,而且没有抓住盐水振荡的要点。我们认为,盐水振荡来自于扩散过程,搅拌影响振荡中间态的平衡,其中盐水溶液靠重力向下扩散和纯水向上扩散补充交替进行。小孔的作用相当于膜的分批性能,造成离子运动速度与水化速度成比例关系,故符合文献^[11]的普遍化公式。作为数学模型模拟盐水振荡,文献^[11]的普遍化公式比文献^[11]更加符合实验结果,也更加简洁而物理意义明确。

4 结 论

相关分析是物理有机化学中寻找同系反应规律

常用的方法,已取得相当多的成果,但在化学振荡研究中却很少应用^[12]。上述结果表明,此法同样适用于相同系列化学振荡的规律确定。通过系列盐水振荡的各因素对比分析,得出了以下规律性的结论:(1)不同电极监测所得盐水振荡产生的电信号不同,与同相电极位置无关。交换电极所在相区,则变化很大。将灵敏电极置于浓度变化显著相中,监测信号大;(2)较活泼金属作电极可以得到较大电信号,但活泼金属易腐蚀,可以考虑根据不同盐水溶液选择不同电极;(3)同一化合物离解的离子,其运动速度越接近,则穿过小孔扩散产生的振荡越明显。各离子的协同效应对振荡产生具有重要作用;(4)只有小孔上部溶液密度大于小孔下部溶液密度,才有振荡发生,密度相差越大、振荡产生电信号越大,说明重力对盐水振荡起重要作用;(5)盐水振荡过程还伴随着热现象和电导率的周期性变化,这是一个有趣的新发现。

参 考 文 献

- [1] HE Zhan-Bo(贺占博), LI Dong-Mei(李冬梅), SHI Yu-Quan(时雨荃) *Wuli Huaxue Xuebao (Acta Phys.-Chem. Sin.)*, **2002**,**18**(11),979.
- [2] HE Zhan-Bo(贺占博), YAN Xi-Long(阎喜龙), NIE Yu-Min(聂玉敏) *Huaxue Gongye Yu Gongcheng (Chem. Ind. & Eng.)*, **2001**,**18**(3),130.
- [3] Martin S. *Geophys Fluid Dyn*, **1970**,**1**,143.
- [4] Moron-villarreyes J. A. et al *Computers & Chemical Engineering*, **2000**,**24**,1753.
- [5] Cervella R., Solda R. *A m. J. Phys.*, **2001**,**69**,543.
- [6] Weast R. C. *Handbook of Chemistry and Physics*, 58th Edition, **1977~1978**,E-67.
- [7] Dean J. A. *Lang's Chemical Handbook*, 13th Edition, McGraw-Hill Book Company, **1985**,p6-1.
- [8] Upadhyay S., Das A. K., Agarwala V. et al *Langmuir*, **1992**,**8**,2567.
- [9] Nekhamkina O. A., Nepomnyashchy A. A., Rubinstein B. Y. *Phys Rev E*, **2000**,**3**,2436.
- [10]ZHOU Yong-Xian(周永贤), HE Zhan-Bo(贺占博) *Huaxue Gongye Yu Gongcheng (Chem. Ind. & Eng.)*, **2004**,**21**(1),24.
- [11]Aoki K. *Physica D*, **2000**,**147**,187.
- [12]HE Zhan-Bo(贺占博) *Ziran Zazhi (Chinese J. Nature)*, **2001**,**23**(4),231.

New Discoveries in the Study of Salt-water Oscillators

ZHOU Yong-Xian HE Zhan-Bo*

(Department of Chemistry, School of Science, Tianjin University, Tianjin 300072)

More than twenty electrode methods were used to detect widely and systematically the salt-water oscillator designed by us and some rule conclusions were summarized by correlation analysis of experimental results, as the follows: (1) As different electrodes used to detect the same salt water oscillator, all of the time oscillatory parameters are the same, while the amplitude different which proportion the average ionization energy of the metals when detected by a series of double metal electrodes. As the multiple electrodes used, the amplitudes are direct ratio to the metal electrode potential E° . In addition, phase position of the electrodes has great role on the amplitude, that is, the bigger can be gotten when the indicatory electrode at the outer than it at the inner. (2) A series of detections by ionic selective electrodes on the positive/negative ions of a same electrolyte show that the smaller the difference of the two ionic transference number is, the bigger the amplitude is; and not only the oscillation curve of the non-ionic compound is irregular, but also the amplitude is small. It is obvious that the cooperation of ions play an important role in the salt-water oscillation. And there are such rule of the amplitudes resulted from the different electrodes: the metal electrode (reference electrodes) > a couple of metal electrode > the ionic selective electrode (reference electrodes); (3) only when the solution density of the inner is bigger than that the outer, the oscillations happen. It means the gravity may have a key effect on the oscillation. (4) The periodic changes of temperature and conductivity in salt-water oscillation were also been found from precision determination. (5) At last, some mechanism analysis were put forward.

Keywords: salt-water oscillation metal electrode ionic selective electrode mechanism