

界面不稳定现象*

Monique Dupeyrat

(巴黎第六大学物理化学实验室)

在两个不相混溶的液体界面上,当体系从不平衡状态回到平衡状态时,产生界面流体不稳定现象,发生运动。体系中一般含有带电质点,其中之一具有表面活性。

这种现象可归因于 Marangoni 效应。众所周知,此效应是由于通过界面的质量迁移产生界面张力梯度,因而引起一股界面流。

曾试图将流体动力学不稳定性与表征体系性质的参数,例如浓度,扩散系数等关联起来,但与实验结果不太一致。本文试图将界面效应、流体动力学及物理化学因素综合考虑,以建立一个合理的模型。

所研究的体系为水与硝基苯,水相中加入氯化十六烷基三甲基铵($C_{16}Cl$),油相中加入苦味酸(HP_i),浓度约为 $5 \times 10^{-4} \text{ mol/l}$ (图1)。水与硝基苯预先相互饱和。恒温 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。因为氯化十六烷基三甲基铵更易溶入硝基苯,而苦味酸更易溶入水,所以此体系远离平衡状态,可观察到界面运动。

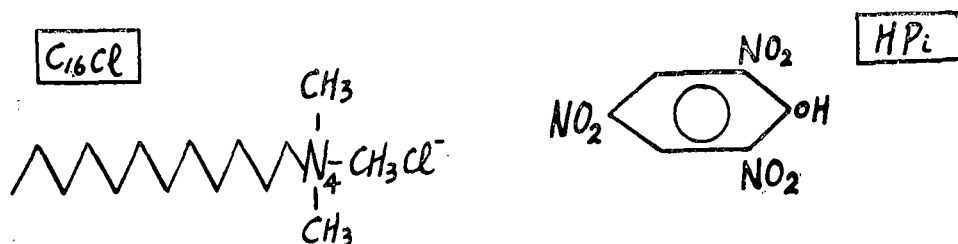


图1 氯化十六烷基三甲基铵及苦味酸的结构式

如果在水相中放入 $C_{16}Cl$,油相中不加 HP_i (图2A),无界面运动;反之,油相中加入 HP_i ,水相中不加 $C_{16}Cl$ (图2B),也无界面运动;将 $C_{16}Cl$ 及 HP_i 一起加入水相,同样无界面运动;只有 $C_{16}Cl$ 加入水相, HP_i 加入油相(图2D)才有界面运动发生。

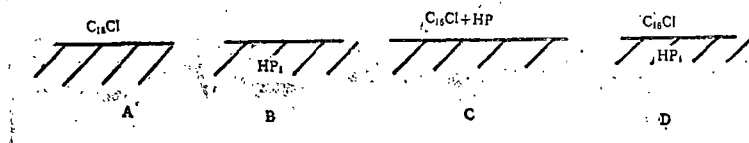


图2 水相和油相的各种组成方式

本文1984年10月8日收到

* 根据 Dnpeyrat 教授访华讲学录音整理

这种运动在界面上及器壁上均可观察到,但器壁上的运动与接触角有关,为简单起见,我们只研究界面上的运动。

在界面上有许多透亮的小区域,周期性地变化其面积,称之为“扩展”。记录区域中界面张力随时间的变化曲线,作为基本的实验数据,示于图3~4。图3所示体系为:水相中的

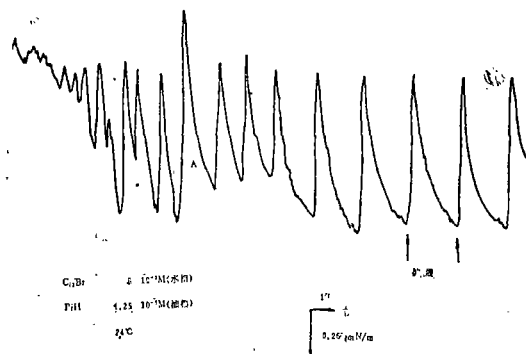


图3 界面区域中界面张力——时间关系图

表面活性剂是溴化十二烷基三基铵 ($C_{12}Br$), 浓度 $5 \times 10^{-3}M$; 油相中加入 $1.2 \times 10^{-3}M$ 的 $P.H$; 恒温 $24^\circ C$ 可观察到界面张力随时间周期性变化, 常称为“振荡”。图4示出固定油相中 HP_i 浓度为 $3.5 \times 10^{-4}mol/l$, 变化 $C_{16}Cl$ 在水相的浓度, 观察到随着 $C_{16}Cl$ 浓度降低, 振荡的振幅降低。图4(A), (B), (C) 中 $C_{16}Cl$ 浓度分别为 4×10^{-4} , 2×10^{-4} , $1.3 \times 10^{-4}mol/l$ 。值得注意的是图4(A)中, 表面张力—浓度曲线开始变化平缓, 一定时间后才发生振荡。

我们将分别从流体动力学及物理化学两方面来分析界面运动形成机理, 然后再综合分析。

1 流体动力学分析

流体动力学效应与吸附单分子层密度有关。图5(A)表示由于自然对流使界面附近表面活性剂浓度发生涨落, 产生界面张力梯度, 因而引起界面上质量迁移, 这是一个快速过程。但当表面活性剂在界面上达到饱和吸附后, 界面张力梯度趋近于零, 这种类型的迁移过程停止。图5(B)两相之间的物质交流只能靠缓慢扩散过程。如果表面活性不很强, 亦即易于从界面上解吸, 很难达到图5(B)的状态, 界面迁移过程仍然能进行图5(C)。

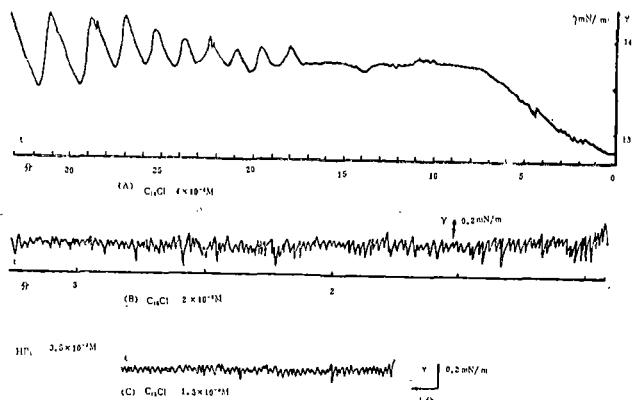


图4 界面区域中界面张力——时间关系图

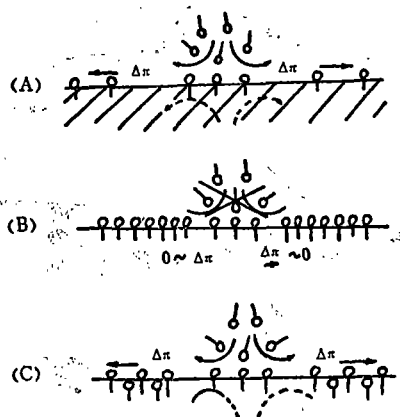


图5 发生界面迁移过程的机理

让我们回顾一个众所周知的实验现象, 称为“斥珠 (Ckicking drop)”。图6(A)表示悬挂在甲苯中的水滴。在甲苯中加入约 $1mol/l$ 的丙酮, 可观察到液滴发生剧烈振动图6(B)。这是因为丙酮的表面活性不甚强, 易于产生界面张力梯度, 引起界面迁移。在此溶液中再加入 $4 \times 10^{-3}mol/l$ 的氯化十二烷基甲基铵 ($C_{12}Cl$), 界面运动即停止图6(c)。图为 $C_{12}Cl$

的表面活性较强,形成密度高的界面膜,不易产生界面迁移运动。

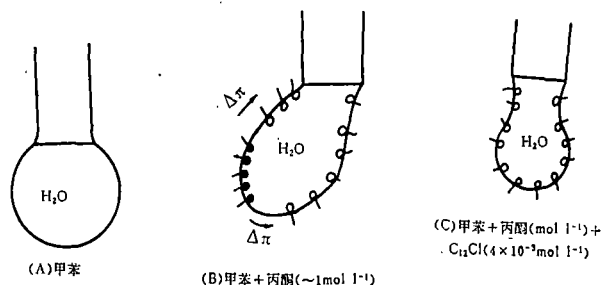


图6 斥珠现象

在我们研究的体系中,只有当水中放入 $C_{16}Cl$, 硝基苯中放入 HP_i , 才发生界面运动, 且 HP_i 并不是表面活性剂。为了说明其原因需要从物理化学方面来进行分析。

2. 物理化学分析

将 $C_{25}Cl$ 水溶液与 HP_i 放在一起, 达到平衡后, 通过分配系数、平衡常数及电中性条件计算两相中各种离子的浓度。发现两个引人注意的现象: 一是 HP_i 完全离解, 二是两相中的反离子 H^+ 与 C_{16}^+ 几乎完全交换。

图7(A)表示原来设想的质量迁移机理: $C_{16}^+Cl^-$ 往油相, HP_i 往水相迁移, 但实际情况并非如此。由于 C_{16}^+ 与硝基苯亲和力较强, 向油相迁移; P_i^- 结构与硝基苯相似, 倾向于留在油相, 而 H^+ 与水的亲和力强, 向水相迁移。达到平衡时水相中为 H^+Cl^- , 油相中为 $P_i^-Cl^+$ 图7(B)。所以, 存在两种类型的质量迁移机理:

- (1) 整个化合物分子通过界面发生迁移;
- (2) 只有反离子通过界面迁移。

本研究的体系属于后者。界面迁移方程式为

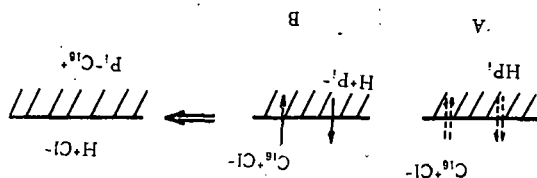


图7 两种类型的质量迁移机理

界面迁移的结果形成 $C_{16}P_i$ 使体系中 $C_{16}Cl$ 浓度降低。根据表面张力测量的数据可知, $C_{16}Cl$ 的表面活性比 $C_{16}P_i$ 大许多。这是因为此两个化合物中, 实际上只有 C_{16}^+ 具有表面活性, 反离子类型影响 C_{16}^+ 在界面上的密度。由于两个化合物在水相及油相的分配系数不同, 两者总浓度相同时, $C_{16}Cl$ 在水相的浓度比 $C_{16}P_i$ 大得多。而界面密度取决于水相中的浓度, 因此 $C_{16}Cl$ 在界面上的密度也比 $C_{16}P_i$ 大得多。相应地, $C_{16}Cl$ 的界面张力也比 $C_{16}P_i$ 低。如果 $C_{16}Cl$ 被 $C_{16}P_i$ 所取代, 则 C_{16}^+ 离子离开界面, 界面张力升高。

3. 结合流体动力学及物理化学因素综合分析

从以上讨论知水和硝基苯相的界面张力决定于 $C_{16}Cl$ 及 $C_{16}P_i$ 在体系中的浓度, 而两者的浓度又随迁移过程而变化。

从流体动力学角度来看,有如下几种迁移机理:

- (1)体相中的对流及扩散
- (2)界面区域中的吸附及解吸
- (3)界面对流及扩散。

其中,界面对流受界面张力梯度所控制,是一个快过程;而体相中的对流受两相之间的扩散层所限制,是一个慢过程。吸附—解吸过程比对流扩散过程快得多,所以吸附单分子层总是与邻接的下层相平衡。例如, $[C_{16}X]_{\text{下层}} = [C_{16}X]_{\text{界面层}}$ (X 表示反离子)。正因为如此,扩散及对流是控制过程。

结合流体动力学及物理化学因素来分析所研究体系的界面张力—时间曲线的形状。表8(A)中 $\gamma-t$ 曲线部分为两相刚接触的起始状态。此时 $C_{16}Cl$ 吸附于界面上形成比较紧密的膜,界面张力值与只加入 $C_{16}Cl$ 的油水体系十分接近。随后 H^+ 及 C_{16}^+ 通过界面扩散,逐步形成 $C_{16}^+P_i^-$,同时 C_{16}^+ 离子从界面上解吸,界面张力随时间缓慢上升。与此同时,在紧靠界面层处, HP_i 发生离解反应,离解出 H^+ 及 P_i^- 离子。氢离子源源不断地流向水相, C_{16}^+ 离子流向油相,界面上 C_{16}^+ 离子逐渐减少,界面膜密度降低,此时有可能产生界面张力梯度,引起界面扩散及对流。因为它是快速过程,反映在 $\gamma-t$ 曲线上为一直线图8(B)。图9示出 $\gamma-t$ 曲线中一个振荡峰的放大图。曲线起始部分为直线图9(A)。当界面层附近的 HP_i 消耗尽后,欲进一步发生质量迁移需由体相中的 HP_i 通过扩散过程来补充。因为这是一个慢过程,反映在 $\gamma-t$ 曲线上变化较前为缓慢图8(c)。

同时由图9(A)亦可见实验点低于直线,将这部分表面张力数据对 $\sqrt{t}$ 作图可得一直线图9(B),因为体相扩散速度与 $\sqrt{t}$ 成正比。

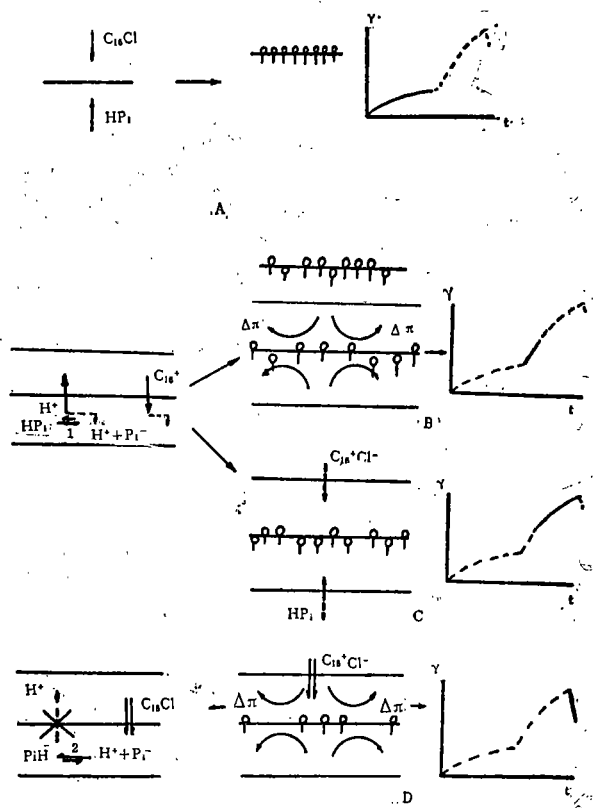


图8 对 $\gamma-t$ 曲线形状的分析

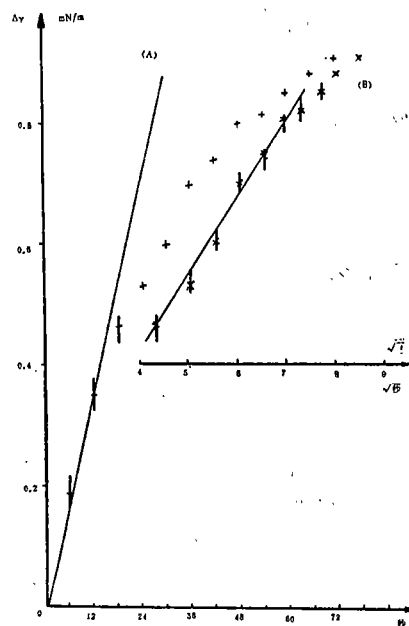


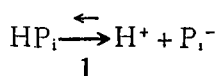
图9 曲线 $\gamma-t$ 中一个振荡峰的放大图

由于 H^+ 不断流向水相, P_i^- 在界面层附近累积,达到一定程度后, P_i^- 与 H^+ 重新缔合

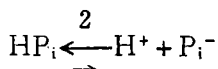
成 P_iH 的反应占优势, H^+ 停止流向水相。由于需保持电中性, C_{16}^+ 与 Cl^- 一起向油相迁移, 产生界面张力梯度, 发生界面对流及扩散。这是快速过程, 所以界面张力迅速下降。当 $C_{16}Cl$ 在界面上达到饱和吸附时开始第二次振荡。

实验证明

(1) 从以上分析知, $\gamma-t$ 曲线上升部分与氢离子从油相向水相的迁移有关, 而 H^+ 是由 HP_i 离解产生的;



曲线下降部分与 P_i^- 的累积以及 P_i 与 H^+ 的重新缔合有关:



如果用 KP_i 代替 HP_i , 由于 KP_i 在硝基苯中完全离解, $\gamma-t$ 曲线上应没有振荡。实验结果与上述推理相符。

(2) 因界面张力降低与 $C_{16}Cl$ 增加有关, 它们之间必有对应关系。测量界张力的同时, 用氯离子选择电极测定同一区域中的氯离子浓度。图10左半部是 $\gamma-t$ 曲线, 右半部为氯离子浓度与时间关系曲线 ($[Cl^-]-t$)。对应于界面张力低谷处氯离子浓度为高峰。

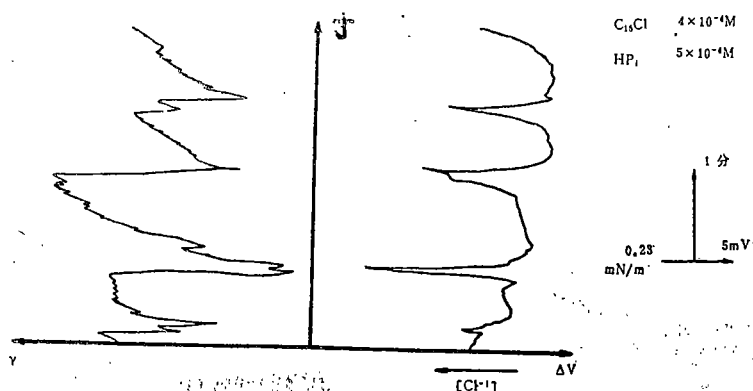


图 10 $\gamma-t$ 及 $[Cl^-]-t$ 图

(3) 界面张力从上升到下降的转折点相应于氢离子流停止, $C_{16}Cl$ 流开始之时。同时测量 pH 及 $[Cl^-]$, 应该看到对应关系。图 11 左半部为 $[Cl^-]-t$ 曲线, 右半部为 $[H^+]-t$ 关系, 每相应于氯离子浓度之高峰, $[H^+]-t$ 曲线上有一停顿。

(4) 既然界面张力的下降开始于氢离子停止从油相向水相流动, 如在水相中加入氢离子应能影响振荡的频率及振幅。图 12 表示在水相靠近界面处注入 $10\mu l 0.1NHCl$ 后 $\gamma-t$ 曲线振荡的频率及振幅均降低。

4. 结 论

(1) 一相及两相体系不稳定性的比较 一相体系中动力学不稳定现象是由“振荡”的化学反应引起的。此类化学反应的动力学很复杂。从五十年代初发现后, 至今只找到几个反应可产生振荡。两相体系中的不稳定是由于质量迁移与化学反应相结合而产生的。属于这类的化学反应较简单, 有许多例子。

(2) 界面迁移动力学 如果体系中没有表面活性剂, 通过界面的迁移靠缓慢的扩散过程。即使进行搅动, 也不能使迁移速度迅速增加, 因为这种物质迁移受界面扩散层所限止,

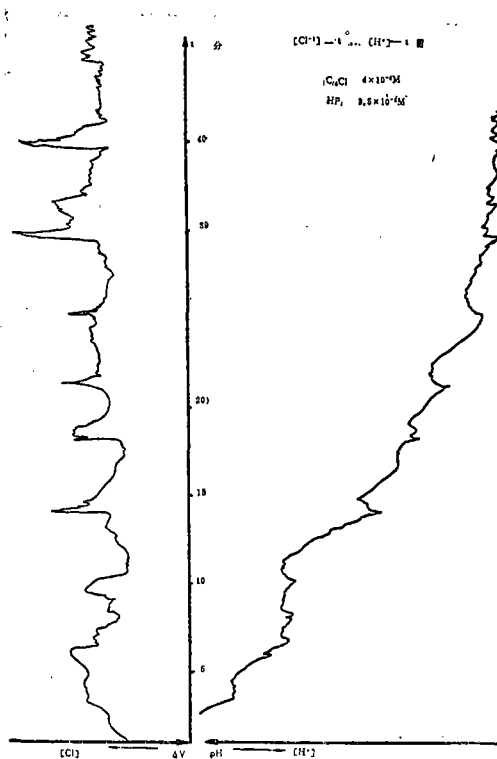


图 11 $[Cl^-]-t$ 及 $[H^+]-t$ 图

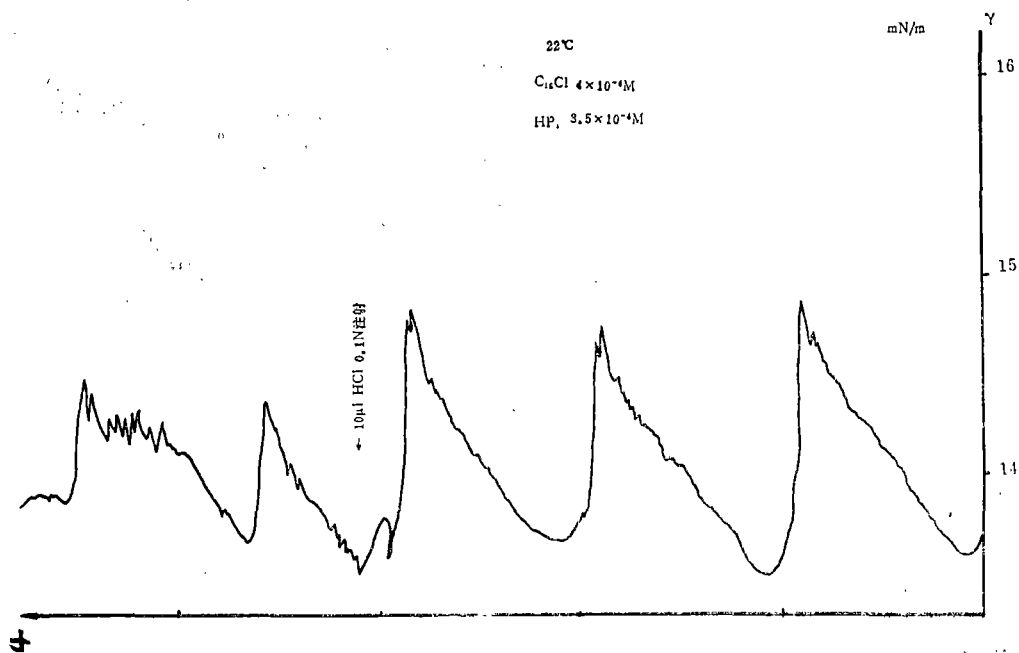


图 12 注入 HCl 后 $\gamma-t$ 图

如图 13(A) 所示, 图中虚线表示界面扩散层。体系中若存在中等表面活性的化合物, 则物质迁移靠界面对流进行, 它是快速过程如图 13(B)。

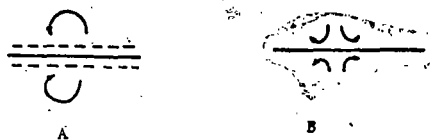
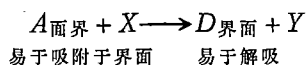


图 13 界面迁移的两种机理

(3) 界面对流的条件 短链分子易于从界面上解吸, 如发生界面对流是同一分子从界面上吸附及解吸。长链分子不易从界面上解吸, 例如我们所研究体系中的 $C_{16}^+Cl^-$ 。这种类型的分子可借助于界面反应转化成另一种化合物后从界面解吸。用一般式表示如下:



这种类型界面对流的起因不是同一分子从界面上吸附及解吸。

(4) 产生“振荡”的条件 若有两条可能途径可增加体系的熵, 则能发生“振荡”。发生化学“振荡”的条件是存在两种可使体系总熵增加的两种反应途径。只有当化学反应的动力学非常慢时才能观察到。两相界面上发生“振荡”的条件是存在两种不同的迁移途径, 其机理是受某些简单的化学反应所控制的, 例如离解, 络合反应及溶剂化作用等。

(化工系华西苑整理)