

NaCl 溶液中黄铜矿溶解反应的化学振荡和混沌吸引子*

谭凯旋** 张哲儒 王中刚

(中国科学院地球化学研究所, 贵阳 550002)

关键词 化学振荡 混沌吸引子 黄铜矿溶解反应

化学反应的振荡现象及非线性动力学的研究引起了人们的广泛重视,并开展了实验和理论研究^[1~3];地球化学反应体系中的振荡现象也陆续有所发现^[4].本文在进行黄铜矿的溶解动力学实验中,发现了黄铜矿在弱酸性至中性的 NaCl 溶液中的溶解反应是一个非线性反应,反应一定时间后溶液中 Cu 的浓度随时间发生明显的非周期振荡变化.

1 实验方法

实验样品采自云南大姚砂岩铜矿.样品破碎后采用重液法和显微镜下手选相结合分选黄铜矿单矿物,纯度达 98%~99%.经化学分析(S 用硫酸钡重量法,Fe 用重铬酸钾容量法,Cu 用铜试剂分光光度法)其组成为 Cu:34.21%, Fe:29.01%, S:35.89%, 化学式为 $\text{Cu}_{0.96}\text{Fe}_{0.93}\text{S}_2$.实验中采用的样品粒度为 140~160 目,比表面积为 $137.36\text{ cm}^2/\text{g}$.

动力学实验采用搅拌水浴法,即将黄铜矿试样和反应溶液盛于三角瓶中,然后将其置于恒温水池中,利用搅拌器进行搅拌.恒温水池的温度误差为 $\pm 1^\circ\text{C}$.反应介质为 2~3 mol/L 的 NaCl 水溶液, pH 值为 2.45~7.0,反应温度为 70°C .每个实验用的样品重量为 1 g,反应溶液体积为 290 mL.实验过程中,每隔 8 h 量取 1 mL 溶液,用原子吸取法测定 Cu 的浓度,其精确度为 10^{-7} ,平行实验的分析表明,其相对误差 $< 5\%$.

2 实验结果

在不同的 pH 值和 NaCl 浓度下共作了 5 个实验,每个实验时间为 257 h,取样分析 33 次,实验结果列于图1.结果表明,在弱酸性至中性的条件下($\text{pH}=3.66\sim 7.0$), CP70-8, CP70-9, CP70-10 和 CP70-11 4 个实验中反应 8 h 左右(CP70-8 实验为 32 h)后,溶液中 Cu 的浓度随时间发生了明显的非周期振荡变化;而在较酸性条件的 CP70-7 实验($\text{pH}=2.45$)中,溶液中 Cu 浓度随时间持续增高,直到 200 h 以后才开始出现振荡变化.实验中还发现,反应达到饱和浓度并出现振荡现象的同时,溶液中有呈蓝绿色的次生铜矿物的沉淀生成,经红

1995-06-19 收稿, 1995-10-24 收修改稿

* 国家自然科学基金和中国科学院矿床地球化学开放实验室联合资助项目

** 现址:中国科学院长沙大地构造研究所,长沙 410013

外光谱、X 粉晶和 X 衍射分析为氯铜矿 $[\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}]$. 反应过程中, 溶液 pH 值无显著变化, 均在 0.5 范围内波动变化.

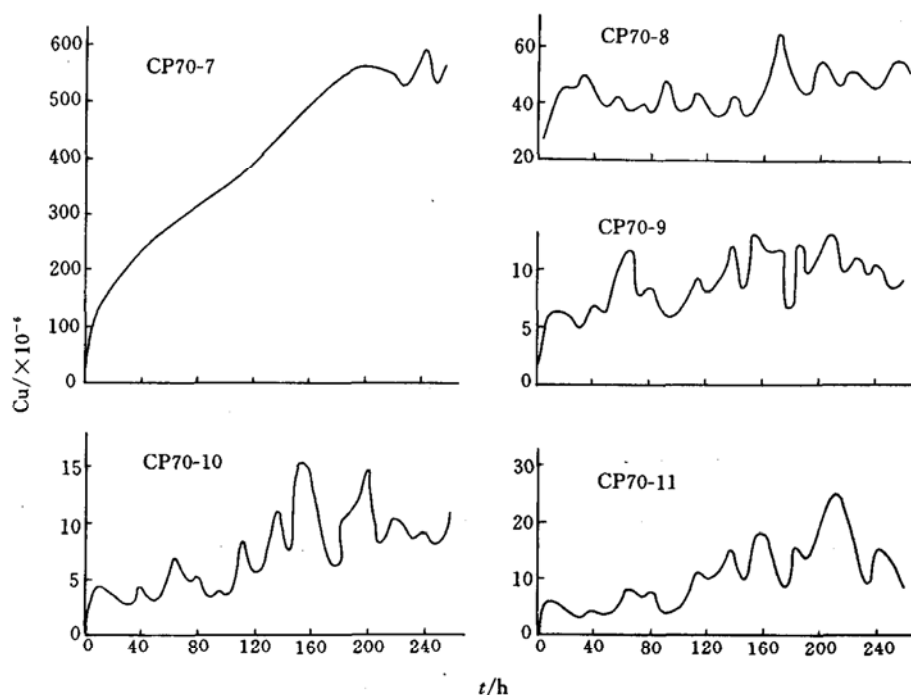


图1 黄铜矿溶解动力学曲线

3 混沌吸引子

一个复杂动力系统经一段时间演化后, 其状态就会进入某种持久不变的状态集中, 这在相空间中表现为相轨道族收敛于相空间的某个不随时间变化的子集中, 该不变子集称为该动力系统的状态吸引子^[9]. 如果吸引子的维数为分数, 动力系统将随时间作持续的非周期振荡即混沌振荡, 这种具分数维的吸引子称为混沌吸引子或奇怪吸引子.

利用时间系列数据法^[6, 7]对黄铜矿溶解动力系统的混沌吸引子及其分维值进行了分析和计算. 选择时间滞后量 $\tau=8$ h, 将不同时刻测定的 Cu 浓度这一时间系列数据加以拓展, 构造出二至八维辅助相空间, 然后计算每一维辅助相空间的吸引子关联函数.

CP70-8, CP70-9, CP70-10 和 CP70-11 等 4 个实验的计算结果列于表 1. 4 个实验均在五维辅助相空间处斜率达到饱和值, 表明黄铜矿的溶解过程存在混沌吸引子, 混沌吸引子的分维值 $D=3.25 \sim 3.49$.

表1 黄铜矿溶解动力系统的混沌吸引子分维值

实验 编号	NaCl/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	pH	辅助相空间中斜率							混沌 吸引子
			2	3	4	5	6	7	8	
CP70-8	2.0	3.66	2.25	2.81	3.28	3.50	3.47	3.47	3.53	3.49
CP70-9	2.0	4.80	2.14	2.70	2.97	3.26	3.25	3.22	3.26	3.25
CP70-10	2.0	7.00	2.22	2.66	3.08	3.34	3.39	3.34	3.40	3.37
CP70-11	3.0	7.00	2.21	2.54	2.72	3.19	3.22	3.28	3.27	3.24

4 讨论

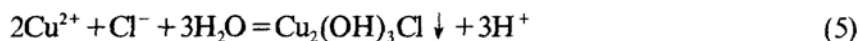
上述结果表明,黄铜矿在 NaCl 溶液中的溶解作用是一个混沌动力学过程,混沌吸引子分维值为 3.25~3.49,模拟该动力学过程至少需要 5 个变量.黄铜矿的溶解反应为



溶解的 Cu^{2+} 易与溶液中 Cl^- 结合形成络合物:



这 3 种铜氯络合物在 70 °C 时的稳定常数分别为 $\lg K_{\text{CuCl}^+} = 0.638$, $\lg K_{\text{CuCl}_2^0} = 0.450$, $\lg K_{\text{CuCl}_3^-} = -0.708$. 反应达到 Cu 的饱和浓度后,生成氯铜矿次生沉淀,反应式为



从以上 (1)~(5) 反应式可见, Cl^- 既增大了溶液中 Cu^{2+} 的溶解度(形成铜氯络合物),同时又导致了氯铜矿的沉淀而降低 Cu^{2+} 浓度; pH 值也同时影响了 Cu 的溶解和氯铜矿的沉淀,并且反应 (1) 式消耗 H^+ , 反应 (5) 式又生成 H^+ , 从而整个反应系统形成一个由 H^+ 驱动的反饋循环. 因此,由 Cl^- , H^+ 引起的黄铜矿溶解与氯铜矿沉淀两个过程间的非线性耦合作用,导致了反应系统的振荡和混沌演化.

理论上已证明^[8],如果反应系统包含两个以上可变中间产物,则不但可以存在极限环振荡,而且会出现混沌吸引子——混沌振荡.反应 (1)~(5) 式还表明,整个反应系统中包含了 Cu^{2+} , Cl^- 和 H^+ 等 3 个主要可变中间产物. 因此,理论上也表明黄铜矿在 NaCl 溶液中的溶解反应是完全可以出现混沌振荡的.

反应 (5) 式控制了反应系统中 Cu 的饱和浓度,由质量作用定律可知, Cu 的饱和浓度正比于 H^+ 浓度的 1.5 次幂. 因此, CP70-7 实验中 Cu 的饱和浓度比 CP70-8 实验高一个数量级以上,由于饱和浓度的显著增高而导致了其出现振荡现象的时间也显著增长.

参 考 文 献

- 1 Tyson J J. The Belousov-Zhabotinskii Reaction. New York: Springer-Verlag, 1976
- 2 Rossler E, Wegmann K. Chaos in the zhabotinskii reaction. Nature, 1978, 271: 89~90
- 3 Nicolis G, Prigogine I. Self-Organization in Nonequilibrium System. New York: John Wiley and Sons, 1977
- 4 张荣华, Borcsik M, Crerar D. 固-液相反应体系 $\text{CaF}_2\text{-HCl-H}_2\text{O}$ 内化学振荡的发现. 科学通报, 1991, 36(20): 1836~1837
- 5 郝柏林. 分岔、混沌、奇怪吸引子、湍流及其它. 物理学进展, 1983, 3(3): 329~416
- 6 Grassberger P, Procaccia I. Characteristics of strange attractors. Phys Rev Lett, 1983, 50: 346~349
- 7 Abarbanel H D, Brown R, Sidorowich J J et al. The analysis of observed chaotic data in physical systems. Rev Mod Phys, 1993, 65: 1331~1392
- 8 陈兰荪, 陈 键. 非线性生物动力系统. 北京: 科学出版社, 1991