

“十一五”国家重点图书 中国科学技术大学精品教材

非线性化学

第2版

► 辛厚文 侯中怀 编著



中国科学技术大学出版社



中国科学技术大学精品教材

非线性化学

FEIXIANXING HUAXUE

第2版

辛厚文 侯中怀 编著



中国科学技术大学出版社

内 容 提 要

非线性化学研究的对象是化学反应体系在远离平衡条件下,由体系中非线性过程的作用,所形成的各类非线性动力学行为,包括化学多重态、化学振荡、Turing 空间有序结构、化学脉冲波、螺旋波、孤波、化学混沌和化学随机共振等。非线性化学作为一门新的交叉学科正在形成之中,它已成为化学发展中的一个新的生长点,存在着广阔的应用前景。本书系统地阐述了非线性化学的实验现象、理论研究方法及近年来发展起来的重要的前沿研究领域。本书可供理工科大学教师、研究生和高年级学生阅读,也可供自然科学和工程学术领域中的研究人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

非线性化学/辛厚文,侯中怀编著.—2 版.—合肥:中国科学技术大学出版社,2009.8

(中国科学技术大学精品教材)

“十一五”国家重点图书

安徽省高等学校“十一五”省级规划教材

ISBN 978-7-312-02178-7

I. 非… II. ①辛… ②侯… III. 非线性化学—反应动力学—高等学校—教材
IV. O643.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 125689 号

中国科学技术大学出版社出版发行

地址 安徽省合肥市金寨路 96 号,230026

网址 <http://press.ustc.edu.cn>

合肥学苑印务有限公司印刷

全国新华书店经销

开本:710×960 1/16 印张:20.25 插页:2 字数:360 千
1999 年 8 月第 1 版 2009 年 8 月第 2 版 2009 年 8 月第 2 次印刷
印数:3001—6000 册
定价:32.00 元

总 序

2008 年是中国科学技术大学建校五十周年。为了反映五十年来办学理念 and 特色,集中展示教材建设的成果,学校决定组织编写出版代表中国科学技术大学教学水平的精品教材系列。在各方的共同努力下,共组织选题 281 种,经过多轮、严格的评审,最后确定 50 种入选精品教材系列。

1958 年学校成立之时,教员大部分都来自中国科学院的各个研究所。作为各个研究所的科研人员,他们到学校后保持了教学的同时又作研究的传统。同时,根据“全院办校,所系结合”的原则,科学院各个研究所在科研第一线工作的杰出科学家也参与学校的教学,为本科生授课,将最新的科研成果融入到教学中。五十年来,外界环境和内在条件都发生了很大变化,但学校以教学为主、教学与科研相结合的方针没有变。正因为坚持了科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合的方针,并形成了优良的传统,才培养出了一批又一批高质量的人才。

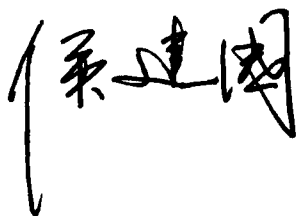
学校非常重视基础课和专业基础课教学的传统,也是她特别成功的原因之一。当今社会,科技发展突飞猛进、科技成果日新月异,没有扎实的基础知识,很难在科学技术研究中作出重大贡献。建校之初,华罗庚、吴有训、严济慈等老一辈科学家、教育家就身体力行,亲自为本科生讲授基础课。他们以渊博的学识、精湛的讲课艺术、高尚的师德,带出一批又一批杰出的年轻教员,培养了一届又一届优秀学生。这次入选校庆精品教材的绝大部分是本科生基础课或专业基础课的教材,其作者大多直接或间接受到过这些老一辈科学家、教育家的教诲和影响,因此在教材中也贯穿着这些先辈的教育教学理念与科学探索精神。

改革开放之初,学校最先选派青年教师赴西方国家交流、学习,他们在带回先进科学技术的同时,也把西方先进的教育理念、教学方法、教学内容等带回到中国科学技术大学,并以极大的热情进行教学实践,使“科学与技术相结合、理论与实践相结合、教学与科研相结合”的方针得到进一步

深化,取得了非常好的效果,培养的学生得到全社会的认可。这些教学改革影响深远,直到今天仍然受到学生的欢迎,并辐射到其他高校。在入选的精品教材中,这种理念与尝试也都有充分的体现。

中国科学技术大学自建校以来就形成的又一传统是根据学生的特点,用创新的精神编写教材。五十年来,进入我校学习的都是基础扎实、学业优秀、求知欲强、勇于探索和追求的学生,针对他们的具体情况编写教材,才能更加有利于培养他们的创新精神。教师们坚持教学与科研的结合,根据自己的科研体会,借鉴目前国外相关专业有关课程的经验,注意理论与实际应用的结合,基础知识与最新发展的结合,课堂教学与课外实践的结合,精心组织材料、认真编写教材,使学生在掌握扎实的理论基础的同时,了解最新的研究方法,掌握实际应用的技术。

这次入选的 50 种精品教材,既是教学一线教师长期教学积累的成果,也是学校五十年教学传统的体现,反映了中国科学技术大学的教学理念、教学特色和教学改革成果。该系列精品教材的出版,既是向学校 50 周年校庆的献礼,也是对那些在学校发展历史中留下宝贵财富的老一代科学家、教育家的最好纪念。



2008 年 8 月

第 2 版前言

近年来,随着化学研究对象向生命和纳米等复杂体系的深入,在实验上发现了丰富的非线性化学现象,如合成基因网络中的蛋白质浓度振荡,细胞内和细胞间钙离子浓度的振荡及螺旋波,纳米粒子催化剂表面的反应速率振荡、螺旋波和混沌等。研究表明,这些非线性化学现象对生命体系的功能和催化过程的活性与选择性等,都起着非常重要的作用。为了揭示这些复杂体系中非线性化学现象的本质及其与功能之间的关系,对于化学过程中的非平衡、非线性和复杂性的综合研究,已成为非常重要的前沿问题。

我们在国家自然科学基金项目的资助下,对生命和表面等复杂体系中非线性化学现象的机理和作用,进行了较为系统的研究,取得了一些初步成果。在本书再版中,我们把这些新成果增补到了有关章节之中,特别是在第 9 章和第 10 章中,分别介绍了我们在介观体系和复杂网络体系中非线性动力学方面的研究成果。

在本书的再版过程中,侯中怀教授做了大量工作,特别是他撰写了第 9 章和第 10 章的全部内容。

在本书再版之际,我们对国家自然科学基金委,对中国科学技术大学出版社,及所有关心和支持本书再版工作的同志,表示感谢。由于我们水平有限,书中定会有不足之处,恳切希望得到指正。

辛厚文

中国科学技术大学化学物理系
2009 年 6 月

第 1 版前言

非线性化学研究的对象并不是泛指化学中的所有非线性问题,而是化学反应系统在远离平衡条件下,由系统中非线性过程的作用,所形成的各类时空有序结构或非线性动力学行为,包括化学多重定态、化学振荡、化学脉冲波、螺旋波、孤波、Turing 空间有序结构和化学混沌等。随着非线性科学理论和实验技术的进步,对化学反应系统中非线性动力学行为的理论和实验研究都取得了迅速的进展。非线性化学作为一门新的交叉学科正在形成之中,它已成为化学发展中一个新的生长点,存在着广阔的应用前景。

长期以来,对各类非线性动力学行为的研究工作,绝大多数都集中在均相化学反应系统中,不但建立起有效的实验技术,而且利用非平衡非线性热力学理论,宏观动力学理论和随机过程理论,对实验上所观测到的各类非线性化学现象进行了成功的分析,取得了非常显著的成果,奠定了非线性化学的理论基础。但是,在自然界和工程技术中,绝大多数重要的反应都是在非均相系统中进行的,包括多相催化反应、电极反应、固态反应、生物酶和膜反应等。非均相反应是在不同相的界面上进行的,例如气-固界面上的催化反应,液-固界面上的电极反应。近年来,随着表面科学实验技术的进步,才对少数非均相化学反应系统中的各类非线性动力学行为进行了观测,并开展了初步的理论研究。理论和实验研究表明,这些反应界面的几何结构非常复杂,具有分形结构的特征,并且利用分形几何模型代替欧氏几何模型描述界面的几何结构,成功地解释了在非均相反应系统中所发现的某些新规律。同时也发现,反应界面的复杂结构和状态,对反应物分子的吸附、脱附、扩散和反应等动力学过程有着重要影响,从而对非线性化学动力学行为的形成和演化起着关键作用。

到目前为止,无论是对均相还是非均相化学反应系统中非线性动力学行为的研究,主要是对各类非线性动力学行为产生的宏观条件和特征进行研究,只有较少数的研究工作是涉及形成非线性动力学行为的微观机制以及各类非线性动力学行为之间的转变规律。如果我们把各类非线性动力学行为简称为非线性态,那么它

们之间的转变过程及其规律,就可称为非线性态-态动力学。普里高津(prigogine)曾指出,在系统发生非平衡相变的分岔点,涨落(噪声)起着非常重要的作用:系统经过分岔点演化到特定的非平稳定态的过程是一种涨落放大的过程。近年来的研究进一步表明,噪声的存在使得系统非平衡定态的相对稳定性发生改变,因此可以使系统从一个非平衡定态跃迁到另一个非平衡定态。噪声还可以改变系统的分岔特性,从而使系统演化到确定性动力学方程所没有给出的非平衡定态上,这是属于噪声诱导的非线性动力学行为。当噪声和信号同时作用于非线性系统时,固定输入信号强度,随着输入噪声强度的增加,输出的信噪比可呈现出极大值,即呈现出随机共振现象,这种现象是属于噪声、信号和非线性系统三者之间的一种协作效应。因此,噪声在非线性动力学行为的形成及其相互转变的过程中起着非常积极的作用。

本书系统地阐述了非线性化学的理论基础及近年来发展起来的重要的前沿研究领域,同时也介绍了中国科学技术大学非线性化学实验室在这些前沿领域中所取得的主要研究成果。全书共八章,大致可分为三个部分:在第1章中,综述了在实验上所发现的各类非线性化学现象;从第2章到第4章,着重阐述非线性化学的理论研究方法,并利用这些理论方法对均相反应系统中一些典型的非线性化学现象进行了分析;从第5章到第8章,较为详细地介绍了作者所感兴趣的几个前沿研究领域的现状及我们所做的工作。这些前沿研究领域所涉及的主要科学问题就是如上所述的两类问题:非均相反应系统中非线性动力学行为产生条件和特性,尤其是反应界面的复杂结构和状态与非线性动力学行为之间的关系;非线性化学动力学行为形成的微观机制及其相互转变规律,尤其是内外噪声在非线性动力学行为的形成及其转变过程中的作用。

非线性化学作为一门交叉学科,正在迅速发展之中,所涉及的前沿研究领域很多。限于作者的研究兴趣和水平,在本书中难以全面反映其他前沿研究领域的工作。本书的出版只是一种尝试,期等着不久的将来,会有更全面而深刻的非线性化学方面的著作出版。

作者在从事非线性化学研究工作中,得到了国家自然科学基金的多项资助,得到理论化学计算国家重点实验室的指导和帮助。在本书写作过程中,中国科学技术大学非线性科学中心和化学物理系非线性化学实验室的同仁们都给了不少帮助。在此一并表示谢意。

限于作者水平,书中定有许多不当之处,望读者批评指正。

辛厚文

1999年元月于中国科学技术大学

目 次

总序	(i)
第 2 版前言	(iii)
第 1 版前言	(v)
第 1 章 非线性化学现象	(1)
1.1 化学振荡	(1)
1.2 多重定态与化学滞后现象	(6)
1.3 化学混沌	(10)
1.4 Turing 结构和化学波	(18)
第 2 章 非线性化学的热力学基础	(28)
2.1 引言	(28)
2.2 非平衡开放系统的热力学描述	(31)
2.3 最小熵产生原理与线性区非平衡态的稳定性	(31)
2.4 非线性区非平衡态的发展判据	(38)
2.5 非线性区非平衡态的稳定性	(42)
第 3 章 非线性化学的宏观动力学理论	(46)
3.1 引言	(46)
3.2 Lyapounov 稳定性理论	(48)
3.3 线性稳定性分析方法	(52)
3.4 极限环和轨道稳定性	(57)
3.5 分岔理论	(59)
3.6 三分子模型的线性稳定性分析	(68)
3.7 三分子模型的空间有序结构	(72)

3.8	三分子模型的时间有序结构	(79)
第4章	非线性化学的随机理论	(83)
4.1	引言	(83)
4.2	主方程和母函数方法	(88)
4.3	多变量主方程	(97)
4.4	非线性主方程	(106)
4.5	Fokker-planck 方程及其定态解	(112)
4.6	非线性系统中状态之间转变规律	(119)
第5章	化学混沌的机理和控制方法	(127)
5.1	引言	(127)
5.2	化学混沌的理论模型	(132)
5.3	化学混沌主方程累积母函数展开方法	(139)
5.4	化学混沌主方程的随机模拟方法	(143)
5.5	化学混沌的控制方法	(151)
第6章	分形结构反应扩散动力学	(157)
6.1	引言	(157)
6.2	分形子维数	(161)
6.3	分形结构的扩散方程	(165)
6.4	分形结构的扩散控制反应速率	(170)
6.5	分形结构简单反应的反应扩散方程	(172)
6.6	多孔催化剂的分形结构及其反应扩散方程	(178)
6.7	分形结构复杂反应的反应扩散动力学	(185)
第7章	表面反应系统中非平衡相变和时空有序结构	(189)
7.1	引言	(189)
7.2	非平衡动力学相变的 ZGB 模型	(191)
7.3	非平衡动力学相变的平均场理论	(193)
7.4	扩展 ZGB 模型的对近似平均场理论	(197)
7.5	DD 反应模型的非平衡动力学相变	(204)
7.6	分形表面反应的非平衡动力学相变	(212)
7.7	表面反应系统中时空有序结构	(217)
7.8	分形表面反应的时空有序结构	(221)

第 8 章 化学系统中噪声诱导的非线性动力学行为和随机共振	(227)
8.1 引言	(227)
8.2 DM 表面反应模型中的噪声诱导相变	(230)
8.3 噪声诱导的时空有序结构转变	(233)
8.4 随机共振的原理及其进展	(239)
8.5 表面催化反应中的随机共振	(244)
8.6 化学体系中的内信号随机共振	(249)
第 9 章 介观化学体系中的动力学尺度效应	(256)
9.1 引言	(256)
9.2 介观化学动力学的随机方法	(258)
9.3 最佳尺度效应	(261)
9.4 尺度选择效应	(265)
9.5 双重尺度效应	(274)
9.6 最佳尺度效应的理论解释	(278)
第 10 章 复杂网络上的非线性动力学	(287)
10.1 引言	(287)
10.2 复杂网络中无序和有序状态间的转变	(292)
10.3 复杂耦合振荡网络的非线性动力学	(294)
10.4 复杂簇放电神经元网络的非线性动力学	(298)

第 1 章 非线性化学现象

大量实验研究表明,当化学反应系统处于远离平衡的条件下,由于反应系统中的各种非线性过程的作用,呈现出极其丰富的动力学行为,例如,化学振荡、多重定态和化学滞后现象、Turing 空间有序现象、化学波、化学混沌和随机共振等。通常把化学反应体系的各种时空有序结构称为非平衡非线性化学现象,简称为非线性化学现象。

1.1 化学振荡

化学振荡是化学反应系统的状态随时间周期变化的现象。早在 1921 年,Bray 就报导了在 $\text{I}_2\text{-HIO}_3$ 做催化剂的条件下, H_2O_2 的催化分解在某些条件下,呈现出明显的振荡现象^[1]。但是,在其后的很长时间内,这个报导并没有引起人们的重视,因为大多数化学家一直认为这样的振荡现象是与热力学原理以及经典化学动力学的预言相违背的。按照化学热力学的传统观点,化学反应系统单向地不可逆地趋于平衡态。从经典化学反应动力学的观点来看,化学反应是由反应物分子之间的碰撞引起的,而且这种碰撞完全是随机的。在不同时刻的反应事件应该是彼此独立的和等概率的。但是,在化学振荡的过程中,反应分子在不同时刻上的行为是相互关联的。显然,从反应概率来看,这种在时间上一致行动的事件是一种高度不可见的事件。直到 20 世纪 60 年代,由于大量新的化学振荡实验事实的出现,以及理论研究工作的迅速进展,人们的认识才发生了很大的变化。目前,不但在许多化学系统而且在生物化学系统中,都发现广泛存在着化学振荡现象。化学振荡现象不但受到了化学工作者的高度重视,而且也受到了物理和生物等学科工作者的

重视。

1958 年,前苏联化学家 Belousov 报导了在铈离子催化作用下柠檬酸被溴酸氧化反应中所呈现出来的化学振荡现象^[2]。反应介质中所含有的铈离子具有两种状态:一种是淡黄色的 Ce^{4+} 离子,另一种是无色的 Ce^{3+} 离子。他在实验中发现,均匀的溶液时而呈淡黄色,时而变为无色状态,具有精确的变化周期。同时,这两种离子的浓度的比值 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 离子浓度随着时间的变化,都呈现出精确的周期行为,如图 1.1 所示。其后,前苏联生物化学家 Zhabotinsky 继续并改进了 Belousov 的实验工作,发现另外一些有机酸(例如丙二酸)的溴酸氧化反应也能呈现出化学振荡现象^[3]。同时证明,用铁离子代替铈离子以后, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 可以像 $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ 一样地工作,并且在加入有机染料指示剂的条件下,反应介质时而红色,时而蓝色,使反应变得更容易观察。在他们的工作以后,人们又发现了一大批溴酸盐的类似反应体系都能呈现出化学振荡现象^[4~6]。实验表明,除了柠檬酸和丙二酸以外,还有许多有机酸(如苹果酸、丁酮二酸等)的溴酸氧化反应能够呈现出振荡现象。所用的催化剂也不限于铈、铁和锰等金属离子,甚至在没有金属离子做催化剂的情况下,在某些有机化合物(例如各种酚和苯胺的衍生物)的溴酸氧化反应中也呈现出振荡现象。目前还发现,在没有有机化合物存在的情况下,某些包括有溴酸盐的无机反应体系也能呈现出振荡现象。通常,在文献中把所有上述能呈现化学振荡的反应系统称为 Belousov-Zhabotinsky 反应,简称为 B-Z 反应^[4]。

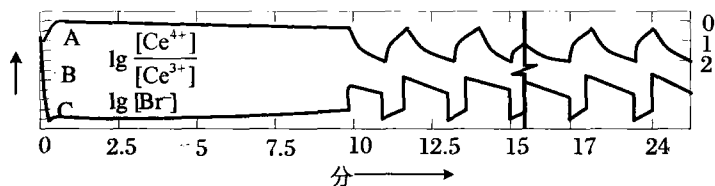


图 1.1 Belousov 的化学振荡实验结果

对于 B-Z 反应体系的振荡反应机理,目前比较普遍为人们接受的是由 Field, Körös 和 Noyes 提出的关于在硫酸介质中的金属铈离子做催化剂条件下丙二酸被溴酸氧化的机理,简称为 FKN 机理^[7]。从图 1.1 的实验结果可以看到,在反应体系中同时存在着 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 的振荡行为,而且它们的振荡行为之间是相互匹配的。当反应体系达到相对稳定的振荡阶段以后,每一振荡循环大体可分为四个阶段,如图 1.2 所示。首先,当 Br^- 的浓度 $[\text{Br}^-]$ 较大时, $[\text{Br}^-]$ 缓慢降低,同时 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 的值也降低。其次,当 $[\text{Br}^-]$ 降到图 1.2 中的 B 点时, $[\text{Br}^-]$ 突然开始急速地进一步降低,而 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 的值却继续平滑地下降。当 $[\text{Br}^-]$

降到图 1.2 中的 C 点时, $[\text{Br}^-]$ 开始慢慢回升, 同时 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 的值开始较快地上升。当 $[\text{Br}^-]$ 达到图 1.2 中的 D 点时, $[\text{Br}^-]$ 又突然开始急速地进一步上升, 而 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 的值却继续平滑地上升。当 $[\text{Br}^-]$ 再达到图 1.2 中的 A 点时, 开始重复上述循环过程。由此可以得到这样的结论: 在转折点 A、B、C 和 D 处, 反应过程中的主要反应步骤发生了某种切换。

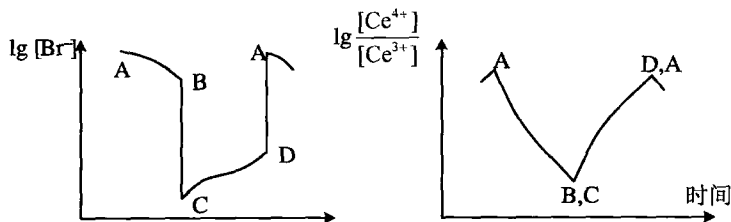
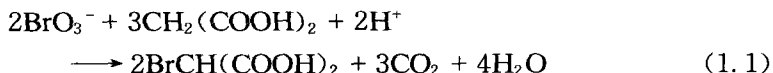


图 1.2 B-Z 反应中的单个振荡循环

在上述 B-Z 反应体系中, 硫酸、丙二酸、硝酸铵铈和溴酸钠是必需的 4 种成分。在水中硫酸解离产生 H^+ 离子, 硝酸铵铈解离产生 Ce^{4+} 离子, 溴酸钠提供 BrO_3^- 离子。总的反应式可写为



铈离子起催化剂作用, 在反应过程中并无消耗, 也不出现在总的反应式中。由于 BrO_3^- 并不和有机酸直接反应, 因此在 B-Z 反应过程中, 包含着若干中间反应步骤。FKN 机理包括的主要中间反应步骤列在表 1.1 中, 其中 k_i 是第 i 个反应步骤的速率系数, v_i 是第 i 个反应步骤的速率, M 代表摩尔浓度, s 代表秒, MA 和 BrMA 分别为 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 和 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ 的缩写。按照 FKN 机理解释, 引起反应体系呈现振荡行为的关键组分是中间化合物 HBrO_2 、 Br^- 和 Ce^{4+} 。其中, Br^- 起到控制过程的作用, HBrO_2 起到切换开关的作用, 而 Ce^{4+} 起到再生 Br^- 的作用。据此, 对上述 B-Z 反应中单个振荡循环过程, 可作如下的定性解释:

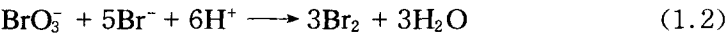
表 1.1 FKN 机理

序号	机 理 步 骤	速率或速率系数
(1)	$\text{HOBr} + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_1 = 8 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $k_{-1} = 100 \text{ s}^{-1}$
(2)	$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \xrightarrow{k_2} 2\text{HOBr}$	$k_2 = 2 \times 10^9 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(3)	$\text{BrO}_3^- + \text{Br}^- + 2\text{H}^+ \xrightarrow{k_3} \text{HBrO}_2 + \text{HOBr}$	$k_3 = 2.1 \text{ M}^{-3} \text{ s}^{-1}$

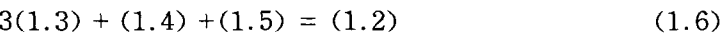
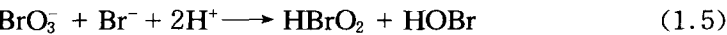
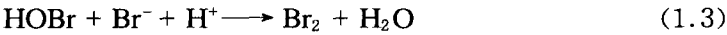
续表

序号	机 理 步 骤	速率或速率系数
(4)	$2\text{HBrO}_2 \xrightarrow{k_4} \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	$k_4 = 4 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(5)	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \xrightleftharpoons[k_{-5}]{k_5} 2\text{BrO}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$k_5 = 1.0 \times 10^4 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$ $k_{-5} = 2 \times 10^7 \text{ M}^{-2} \text{ s}^{-1}$
(6)	$\text{BrO}_2 + \text{Ce}^{3+} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HBrO}_2 + \text{Ce}^{4+}$	快 速
(7)	$\text{Br}_2 + \text{MA} \longrightarrow \text{BrMA} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$v_7 = 1.3 \times 10^{-2} [\text{H}^+][\text{MA}] \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$
(8)	$6\text{Ce}^{4+} + \text{MA} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $6\text{Ce}^{3+} + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 6\text{H}^+$	$v_8 = \frac{8.8 \times 10^{-2} [\text{Ce}^{4+}][\text{MA}]}{0.53\text{M} + [\text{MA}]} \text{ s}^{-1}$
(9)	$4\text{Ce}^{4+} + \text{BrMA} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $4\text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{HCOOH} + 2\text{CO}_2 + 5\text{H}^+$	$v_9 = \frac{1.7 \times 10^{-2} [\text{Ce}^{4+}][\text{BrMA}]}{0.20\text{M} + [\text{BrMA}]} \text{ s}^{-1}$
(10)	$\text{Br}_2 + \text{HCOOH} \longrightarrow 2\text{Br}^- + \text{CO}_2 + 2\text{H}^+$	$v_{10} = \frac{7.5 \times 10^{-3} [\text{Br}_2][\text{HCOOH}]}{[\text{H}^+]} \text{ s}^{-1}$

(1) 当 $[\text{Br}^-]$ 较大时, BrO_3^- 可被 Br^- 逐步还原成 Br_2 , 总的反应式为



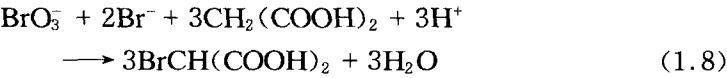
这一反应式是由表 1.1 中(1)、(2)和(3)三个中间反应步骤合成的结果, 即



所生成的 Br_2 和 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, 按照表 1.1 中的中间反应步骤(7)进行反应, 生成 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$, 即

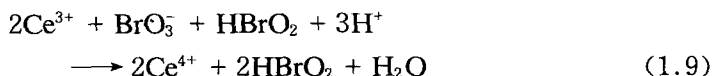


由(1.2)和(1.7)合起来组成一个反应链, 可称作过程 A, 此过程的总的反应式可写为

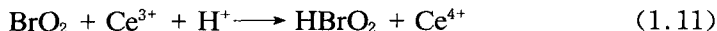


过程 A 是不需要铈离子的非催化反应过程。过程 A 的重要的中间化合物是 HBrO_2 。从表 1.1 所列数据也可看到, 中间反应步骤(1.5)是过程 A 的速率控制步骤。

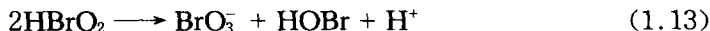
(2) 当 $[\text{Br}^-]$ 较小时, BrO_3^- 可被 Ce^{3+} 还原, 其反应式为



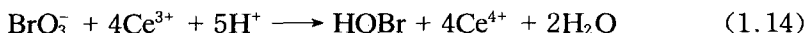
这一反应式是表 1.1 中(5)和(6)两个中间反应步骤合成的结果, 即



由(1.9)式可以看到, 亚溴酸 HBrO_2 的生成具有自催化的特点, 使 HBrO_2 的浓度以指数规律增长。但这种增长会受到表 1.1 中的中间反应步骤(4)的限制, 即



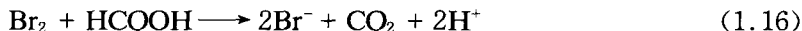
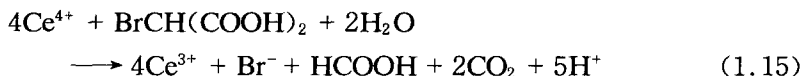
由(1.9)和(1.13)所组成的反应链, 可称作过程 B, 此过程的总的反应式是



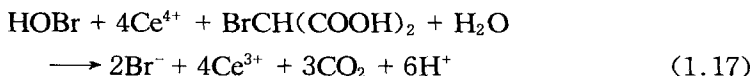
在过程 B 中的控制速率步骤是(1.10)中间反应步骤。

(3) 过程 A 中反应步骤(1.4)与过程 B 中反应步骤(1.10)是相互竞争的, 都在利用一个共同的中间化合物 HBrO_2 。当 $[\text{Br}^-]$ 足够高时, 反应体系中几乎所有的 HBrO_2 按过程 A 中的反应步骤(1.4)进行反应, 在这个反应过程中, Br^- 逐渐消耗掉。随着 Br^- 的消耗, 过程 B 中的反应步骤(1.1)对 HBrO_2 的竞争就会越来越重要。当 $[\text{Br}^-]$ 达到某个临界值 $[\text{Br}^-]_c$ 时, 由过程 B 中自催化反应(1.9)所引起的 HBrO_2 的产生速率正好等于过程 A 中由反应步骤(1.4)引起的 HBrO_2 的消耗速率。当 $[\text{Br}^-] < [\text{Br}^-]_c$ 时, 由于自催化效应, HBrO_2 很快增加。由于反应步骤(1.4), 使 $[\text{Br}^-]$ 急速下降, 从而反应体系中的主要过程会从过程 A 切换到过程 B。

(4) 在过程 B 中所产生的 Ce^{4+} 可通过表 1.1 中的中间反应步骤(9)和(10), 使 Br^- 获得再生, 同时 Ce^{4+} 转化为 Ce^{3+} , 即



表明 Br^- 的再生是由溴化有机物被四价铈离子氧化得以实现的。由(1.15)、(1.16)和(1.3)所组成的反应链可称作过程 C, 此过程的总的反应式为



通过过程 C 使 $[\text{Br}^-]$ 增加到 $[\text{Br}^-]_c$ 临界值时, HBrO_2 的浓度又回到过程 A 中的水平。

1.2 多重定态与化学滞后现象

长期以来在化学界有一个相当普遍的观点：在恒定并且空间均匀的外界条件下，一个化学反应体系在经历了足够长的时间以后，总是要到达唯一的极限状态。然而已有许多实验事实表明，在某些特定的条件下，化学反应体系的极限状态可以是非唯一的，即在恒定的外界条件下，决定于初始条件的不同，反应体系可以发展到几种不同的不随时间变化的状态，通常就把这种现象称做化学反应体系的多重定态现象。

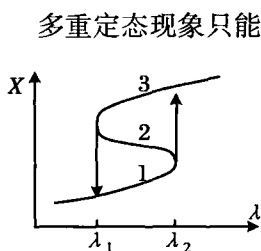


图 1.3 多重定态和化学滞后现象示意图

多重定态现象只能发生在特定的反应体系和特定的控制条件下。同一反应体系在有些条件下其极限状态是唯一的定态，而在其他条件下则是非唯一的，其状态与控制条件的一种典型的依赖关系如图 1.3 所示。在此图中，纵坐标 x 代表状态变量(如某种组分浓度)的定态值，横坐标 λ 代表控制参量(如温度或流量)的值，当 $\lambda < \lambda_1$ 或 $\lambda > \lambda_2$ 时，定态是唯一的。当 $\lambda_1 < \lambda < \lambda_2$ 时，反应体系可有三个定态，其中分支(1)和(3)上的定态是稳定的，而分支(2)上的定态是不稳定的。所谓一个定态是稳定的，是指如果由于某种原因体系偏离了该状态，体系最终还会回复到这个状态。反之，若与该定态的偏离随时间发展越来越大时，则称为不稳定的。如果反应体系的初始状态处于分支(1)上，当控制参量 λ 的值从 λ_1 逐渐提高时，体系的状态将沿着分支(1)向上移动。当 λ 的值达到 λ_2 时，体系的状态将从分支(1)突然跃迁到分支(3)。然后，当控制参量 λ 的值又逐渐减小时，则体系的状态又会沿着分支(3)向下移动。当 λ 值到达 λ_1 时，体系的状态将会从分支(3)跃迁回到分支(1)，从而形成一个滞后回路，通常把这种现象就称作化学滞后现象。

化学工程师注意到多重定态的存在性问题差不多已有半个世纪。一个代表性的例子是一氧化碳在铂催化剂上的氧化反应，在相同的实验条件下反应可以呈现出不同的转化率。1973 年，Nitgan 和 Ross^[8] 最早从理论上预言了二氧化氮和四氧化二氮间的光化学转换反应