一个简单的能呈现二分岔现象的双分子反应模型

李如生*

刘庆华

(清华大学化学系, 北京 100084) (北京化工学院应用数理系)

关键词: 双分子反应 二分岔 定态 非平衡相变

二分岔现象 (pitchfork bifurcation) 是非平衡非线性动力系统中典型和最简单的分岔现象。1972年 Schlögl 提出了如下一个化学反应模型^[1]:

假定组份 A 和 B 的浓度可由外界控制为恒定, 在某些条件下该模型可呈现出二分岔现象。自那以后, Schlögl 模型已成为人们研究非平衡相变时最广泛采用的理论模型, 该模型对推动非平衡非线性现象的研究起了十分重要的作用。但从物理-化学的角度来看, 该模型存在着如下一些问题: 首先该模型涉及一个三分子自催化反应步骤, 这种反应步骤在现实反应系统中是极为稀有的; 其次模型假定了组份 A 和 B 的浓度可始终由外界控制为恒定。且不说这在实验上是极难实现的, 当发生分岔现象时, 尽管对应于分岔参数的相同取值, 系统可具有三个不同的定态 (用组份 X 的不随时间变化的浓度值表征), 对应于这些不同的定态, 系统中总的物质质量 (A + B + X) 不等。不等的物质质量对应于不同的压力 (如果体积恒定) 或不同的体积 (如果压力恒定)。也就是说, 处于相同分岔参数条件下的不同状态并不是处于相同的外部条件。因而难于对这些状态的热力学性质和分岔过程 (非平衡相变过程) 进行直接的有意义的比较。另外, 模型中的分岔参数依赖于两个原始参数 (组份 A 和 B 的浓度), 只有通过同步地改变这两个原始参数的值, 模型才能呈现出二分岔现象^[2]。要在实验上完全同步地调节两个参数的值也是十分困难的。

本文提出一个简单的化学反应模型, 该模型可以呈现二分岔现象, 但没有 Schlögl 模型存在的上述问题。模型由如下三个不可逆反应步骤组成:

其中 A、B、C 和 D 代表四种组份, k_1, k_2 和 k_3 为三个反应步骤的速率常数。设想反应是在一全釜式流动型反应器 (CSTR) 中进行。假定反应器的输入流中只有组份 A 和 B。按照质量守恒定律, 反应器中各组份的浓度间满足如下关系:

1991-11-07收到初稿, 1992-01-09收到修改稿。

$$\begin{aligned} [A] + [D] &= [A]_0 \\ [B] + [C] &= [B]_0 \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $[A]$ 、 $[B]$ 、 $[C]$ 和 $[D]$ 为组份A、B、C和D在反应器中的浓度， $[A]_0$ 和 $[B]_0$ 为组份A和B在输入流中的浓度。由于关系式(3)的限制，模型中只有两种组份的浓度可独立变化。若选组份A和B的浓度为独立变量，模型的动力学过程可用如下方程组描述：

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{d\tau} &= -k_1[A][B] + k_3([A]_0 - [A]) + k_f([A]_0 - [A]) \\ \frac{d[B]}{d\tau} &= -k_1[A][B] + k_2[B]([B]_0 - [B]) + k_f([B]_0 - [B]) \end{aligned} \quad (4)$$

其中 τ 为时间， k_f 为流量，每个方程右边的前两项代表化学反应的贡献（假定满足质量作用定律，其中已利用了关系(3)），最后一项代表物料流入和流出反应器的过程的贡献。为讨论方便，假定 $k_1 = k_2$ ，并引入如下一组标度化的变量和参数：

$$\begin{aligned} x &= [A]/[A]_0, & y &= [B]/[A]_0, & t &= k_1[A]_0\tau \\ f &= \frac{k_f}{k_1[A]_0}, & k &= \frac{k_3}{k_1[A]_0}, & y_0 &= \frac{[B]_0}{[A]_0} \end{aligned} \quad (5)$$

方程组(4)可写作如下的简单形式：

$$\begin{aligned} \frac{dx}{dt} &= -xy + (k+f)(1-x) \\ \frac{dy}{dt} &= -xy + (y+f)(y_0-y) \end{aligned} \quad (6)$$

对于定态（满足 $dx/dt = dy/dt = 0$ ），有

$$G(x, k, f, y_0) = 0 \quad (7)$$

其中

$$G(x, k, f, y_0) = x^3 - \left[\frac{ky_0}{k+f} + k + 1 \right] x^2 + (y_0 + f + 2k)x - k - f \quad (8)$$

为了确定系统可能发生的分岔现象，下面对定态满足的方程(7)进行奇异性分析。按照分岔问题的奇异性理论^[3]，如果分岔问题 $G(x, f) = 0$ 在特定的点 (x^*, f^*) 满足

$$G = \partial G / \partial x = \partial^2 G / \partial x^2 = \partial G / \partial f = 0 \quad (9)$$

$$(\partial^3 G / \partial x^3) \cdot (\partial^2 G / \partial x \partial f) \neq 0 \quad (10)$$

则该分岔问题等价于二分岔的标准形式（normal form）。容易验证，对于由(8)式定义的 G ，条件(10)是满足的。将(8)式代入(9)式，可得到发生标准型二分岔的参数条件，它们满足

$$x^{*3} - 2x^{*2} + 3x^* - 1 = 0 \quad (11)$$

$$k^* = x^{*2} + 2x^* - 1 \quad (12)$$

$$f^* = x^{*3} - k^* \quad (13)$$

$$y_0^* = x^* \quad (14)$$

利用数值方法解方程(11)—(14)，可得到

$$y_0^* = x^* = 0.43016$$

$$f^* = 0.034239, \quad k^* = 0.045357 \quad (15)$$

按照分岔问题的奇异性理论, (15)式定义点应该是发生二分岔的分岔点。利用数值方法直接解定态方程(7)证实了上述结论, (15)式定义点确实是一个二分岔的分岔点, 图1是以参数 f 为分岔参数的分岔图 (其中纵坐标为 x 的定态值)。

利用方程组(6)和线性稳定性分析方法可以确定图1中各分支的稳定性。数值计算表明, 当 $f > f^*$ 时, 唯一的定态分支是稳定的。当 $f < f^*$ 时, 图1中上下两支分支也是稳定的, 但中间分支是不稳定的。

分支图1和 Schlögl 模型呈现出来的分支图是很类似的。但本文提出的模型和 Schlögl 模型有很大的不同。首先本模型只涉及双分子反应步骤和单分子反应步骤, 不涉及实际系统中十分稀有的三分子反应步骤。本模型只假定反应在全混釜式流动型反应器中进行, 并不需要额外假定反应器中某些组份的浓度由外界控制为恒定, 而全混釜式流动型反应器是最常见的一种反应器。只要反应器的输入流的组成恒定, 不管体系处于何种状态, 体系中总的物质质量保持恒定不变, 这为研究不同状态之间的跃迁以及不同状态行为 (例如热力学行为) 的比较奠定了比较坚实的基础。另外分岔图1中的分岔参数 f 只涉及流量 k_f 这一唯一的原始参数, 这一参数的值在实验上是比较容易控制的。因此本文提出的模型比 Schlögl 模型更具现实性和合理性, 更适合于作为研究非平衡相变的理论模型。

图1 定态二分岔现象
Fig.1 Pitchfork bifurcation of stationary states parameter condition: $y_0 = 0.43016$
 $k = 0.045357$

参 考 文 献

- 1 Schlögl F. *Z. Physik.*, 1972, 253:147
- 2 李如生. 非平衡态热力学和耗散结构. 北京: 清华大学出版社, 1986
- 3 Golubitsky M, Schaeffer D G. *Singularities and Groups in Bifurcation Theory*. New York: Springer, 1985

A SIMPLE BIMOLECULAR REACTION MODEL GIVING RISE TO PITCHFORK BIFURCATION

Li Rusheng

(Department of Chemistry, Tsinghua University, Beijing 100084)

Liu Qinghua

(Department of Applied Mathematics and Physics,
Beijing Institute of Chemical Technology, Beijing 100029)

ABSTRACT

A simple reaction model; $A + B \rightarrow C + D, B + C \rightarrow 2B, D \rightarrow A$, is shown to be able to

exhibit a pitchfork bifurcation of stationary states in a continuous stirred tank reactor (CSTR). To be different from the well-known Schlögl model, the present model involves only mono- and bimolecular reaction steps and without an assumption of pool chemicals which may cause an inequality of total mass for different states in system and, in turn, some problems for comparison of thermodynamic properties for different states.

Keywords: Bimolecular reaction, Pitchfork bifurcation, Stationary state, Nonequilibrium phase transition