

嵌入定理和 BZ 反应机理研究

胡照林 唐宇虹

(中国科技大学研究生院化学部, 北京 100039)

关键词: 嵌入定理, BZ 反应, 动力学, 相轨道

多变量的复杂动力学系统, 由于存在变量间的直接或间接相互作用, 每一个变量的含时信息中将隐含其它变量的信息. 如何从一个变量的含时信息中抽提出其它变量的信息和动力学系统的全部信息显然是一个值得探讨的问题.

根据 Poincare 动力学理论, 一个动力学系统的全部信息可由其相轨道图给出. 对化学反应系统, 反应过程中出现的各种化学物的浓度即为动力学变量, 以它们为独立坐标轴构造一个笛卡尔坐标空间, 该空间内的一个点(相点)将代表系统的一个确定状态. 如果能构造出系统的相点流动(随时间变化)图, 则可把握住反应的全部信息. 不过, 由于化学反应过程十分复杂, 直接通过对所有化学物浓度的跟踪检测来构造完个相轨道图是难于实现的. 所以, 必须寻找构造系统完全相轨道图的正确替代方法. Takens^[1]的嵌入定理提供了寻找替代相轨道的基础. 该定理指出, 对动力学系统的几乎每一个变量 x 都有一个含时信息序列:

$$\{x(t_K), x(t_K + \tau), x(t_K + 2\tau), \dots, x(t_K + (m-1)\tau)\}$$
$$(K = 0, 1, 2, \dots, \infty; m > 2N + 1)$$

以它们为独立坐标所构造出的 m 维轨道图是真实的 N 个动力学变量 Poincare 相轨道图的镶嵌 (τ 为时间步长). 实际操作表明, 对判定系统的动力学行为特征来说, $m \geq 2N + 1$ 并非必要条件, 只需从 $m=2, 3, 4, \dots$ 逐一实施, 当 m 再增加 1 维时, 所得轨道图不再增加新的结构特征时即可终止. 这个饱和的 m 值即为系统的主控变量数^[2]. 对化学反应系统, 即为参与化学反应过程的主要化学物组分数.

本工作以邻氨基苯甲酸 - KBrO_3 - H_2SO_4 反应系统为对象, 利用微机采集到的 Br^- 浓度含时序列数据和嵌入定理, 构造了该反应系统的替代相轨道图, 得到饱和嵌入维度为 8. 以此为指导, 提出了一个反应机理的模型, 并通过数值解, 获得了该反应系统中 Br^- 、 Mn^{3+} 、 HBrO_2 、 HOBr 和 BrO_2 浓度的含时信息, 探索了从化学反应系统的一个可测量信息获取主控动力学变量数、反应机理及其它变量信息的全过程.

1 实验和数据采集

1995-09-15 收到初稿, 1995-10-27 收到修改稿. 联系人: 胡照林.

60mL 的连续搅拌流动反应器 (CSTR) 置于超级恒温槽中。Br⁻ 浓度由 216 型 Ag 电极和 217 型甘汞参比电极检测, 检测到的电压信号分两路, 一路进入 3036XY 记录仪直接显示, 另一路经过检波、放大和 A/D 转换 (由 HY-6070 通用数据采集板完成) 输入微机。

反应物均为分析纯, 在蒸馏水中配制出所用浓度, 具体实验条件为:

温度: 20.0-34.0 ℃

邻氨基苯甲酸浓度: 0.006-0.03mol·L⁻¹ KBrO₃ 浓度: 0.01-0.25mol·L⁻¹

流速: 0.2-0.985mL·min⁻¹; 流速: 0.264-1.53mL·min⁻¹;

H₂SO₄ 浓度: 1.2-8.0mol·L⁻¹ Mn²⁺ 浓度: 0.0005-0.002mol·L⁻¹

流速: 0.263-1.39mL·min⁻¹; 流速: 0.650-0.842mL·min⁻¹;

在上述实验条件下, 检测到的 Br⁻ 浓度信号强度有 0.9-1.4V, 信号的变化幅度仅为 2-15mV。为此, 我们选用了 8731 集成运放块组装的多增益 (2-4000 倍) 测量放大器滤除直流后放大, 再经过趋势平滑等必要预处理后, 依 Shannon^[3] 取样定理采集 Br⁻ 浓度的时间序列信号 $x(t+n\tau)$, 在软件实现时取 $\tau=20/18$ 秒。最后, 将采集信号显示和打印输出, 对照 XY 记录仪上的直接信号以判断采集过程的正确性。

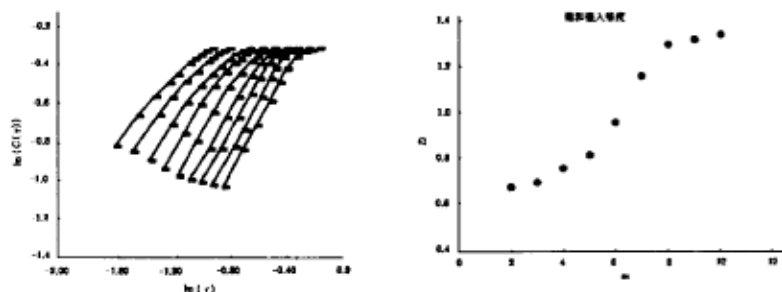


图 1 主控动力学变量的确定

Fig.1 Affirm amount of the basic dynamic variations

2 饱和嵌入维度的确定

利用微机正确采集到的 Br⁻ 浓度含时点列数据

$$\{x(t_0), x(t_0 + \tau), x(t_0 + 2\tau), \dots, x(t_0 + n\tau), \dots\}$$

依次构造 $m=2,3,4, \dots$ 维空间轨道图, 计算图中所有点对间距离小于任意数 r 的点对数目与总点对数目的比值 $C(r)$:

$$C(r) = \frac{1}{N^2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \theta(r - |Y_i - Y_j|)$$

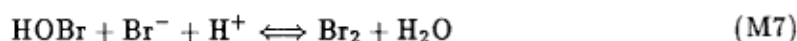
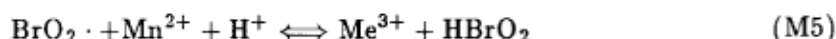
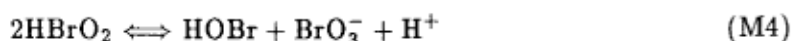
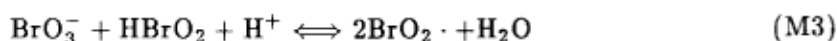
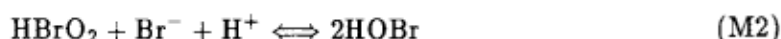
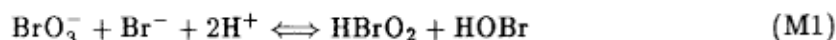
式中, Heaviside 函数 θ 定义为

$$\theta(X) = \begin{cases} 1 & X > 0 \\ 0 & \leq 0 \end{cases}$$

$N \gg 1$ 为 m 维空间内的轨道点总数. r 的选取原则是大于点对间最小距离和小于点对间最大距离. 作 $\ln C(r) - \ln r$ 图, 并计算直线段的斜率 D . 当随着 m 的增加, D 值不再长时, 说明已没有新的轨道特征产生, 这个饱和 D 值所对应的维度 m 值即是该反应系统的主控动力学变量数 (图 1). 对我们的 BZ 反应系统, 所得结果是 $m \geq 8$.

3 反应机理和动力学行为计算

由得到的邻氨基苯甲酸 BZ 反应系统的主控变量数, 参考 FKN 机理及其简化的 NFT 机理^[4] 和 Bordeaux^[5,6] 模型, 我们提出该反应的可能机理为



其中, (M6) 为隐蔽了其它反应物的综合反应, g 为综合系数, 模拟计算中取 $g=0.462$. 该模型考虑了 10 种化学物, 根据绝热近似原理, 可将 $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{Br}_2]$, $[\text{H}^+]$, $[\text{BrO}_3^-]$, $[\text{Mn}^{2+}]$ 视为常数, 由此可建立以上反应机理的五变量速率方程:

$$\begin{cases} \frac{dX_1}{dt} = -A_1X_1 + A_{-1}X_2X_3 - A_2X_1X_2 + A_{-2}X_3^2 + gA_6X_5 \\ \quad -gA_5X_1^g - A_7X_1X_3 + A_{-7} + k_bX_1^0 - k_0X_1 \\ \frac{dX_2}{dt} = A_1X_1 + A_{-1}X_2X_3 - A_2X_1X_2 + A_{-2}X_3^2 - A_{-3}X_2 + A_{-3}X_4^2 \\ \quad - 2A_4X_2^2 + 2A_{-4}X_3 + A_5X_4 - A_{-5}X_2X_5 - k_0X_2 \\ \frac{dX_3}{dt} = A_1X_1 + A_{-1}X_2X_3 - 2A_2X_1X_2 + A_{-2}X_3^2 + A_4X_2^2 \\ \quad - A_{-4}X_3 - A_7X_1X_2 + A_{-7} - k_0X_3 \\ \frac{dX_4}{dt} = 2A_3X_2 - 2A_{-3}X_4^2 - A_5X_4 + A_{-5}X_2X_5 - k_0X_4 \\ \frac{dX_5}{dt} = A_4X_5 - A_{-5}X_2X_5 - A_6X_5 + A_{-6}X_1^g - k_0X_5 \end{cases}$$

方程中, $X_1=[\text{Br}^-]$, $X_2=[\text{HBrO}_2]$, $X_3=[\text{HOBr}]$, $X_4=[\text{BrO}_2 \cdot]$, $X_5=[\text{Mn}^{3+}]$, $k_bX_1^0$ 为 BrO_3^- 的输入速率. k_0X_i 是流出 $[X_i]$ 的速率. 其它系数分别为

$$\begin{array}{ll} A_1 = k_1[\text{H}^+]^2[\text{BrO}_3^-] & A_{-1} = k_{-1} \\ A_2 = k_2[\text{H}^+] & A_{-2} = k_{-2} \\ A_3 = k_3[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] & A_{-3} = k_{-3} \\ A_4 = k_4 & A_{-4} = k_{-4}[\text{H}^+][\text{BrO}_3^-] \\ A_5 = k_5[\text{H}^+][\text{Mn}^{2+}] & A_{-5} = k_{-5} \\ A_6 = k_6 & A_{-6} = k_{-6}[\text{Mn}^{2+}] \\ A_7 = k_7[\text{H}^+] & A_{-7} = k_{-7} \end{array}$$

k_i 和 k_{-i} 分别是反应 (Mi) 的正、逆向反应速率系数. 根据有关反应资料^[5-9], 在计算中取

$$\begin{aligned}
 k_1 &= 2.1 \text{ mol}^{-3} \cdot \text{L}^3 \cdot \text{s}^{-1} & k_{-1} &= 1 \times 10^4 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_2 &= 2 \times 10^9 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} & k_{-2} &= 5 \times 10^5 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_3 &= 1 \times 10^4 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \cdot \text{s}^{-1} & k_{-3} &= 2 \times 10^7 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_4 &= 4 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} & k_{-4} &= 1.15 \times 10^9 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_5 &= 1.5 \times 10^6 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} & k_{-5} &= 1 \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_6 &= 0.65 \text{ s}^{-1} & k_{-6} &= 0 \\
 k_7 &= 80 \text{ mol}^{-2} \cdot \text{L}^2 \cdot \text{s}^{-1} & k_{-7} &= 1 \times 10^7 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1} \\
 k_0 &= 0.0428 \text{ s}^{-1} & k_b &= 0.003 \text{ s}^{-1}
 \end{aligned}$$

$$[\text{Mn}^{2+}] = 2.19 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{H}^+] = 3.24 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}, [\text{BrO}_3^-] = 0.219 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

求解采用 Gear^[10] 算法. 对 $[\text{Br}^-]$ 的一个代表性检测结果, 按机理模型计算出的几种主要信息示于图 2 (T_s 为反应物在反应器中平均留住时间, φ 为电压).

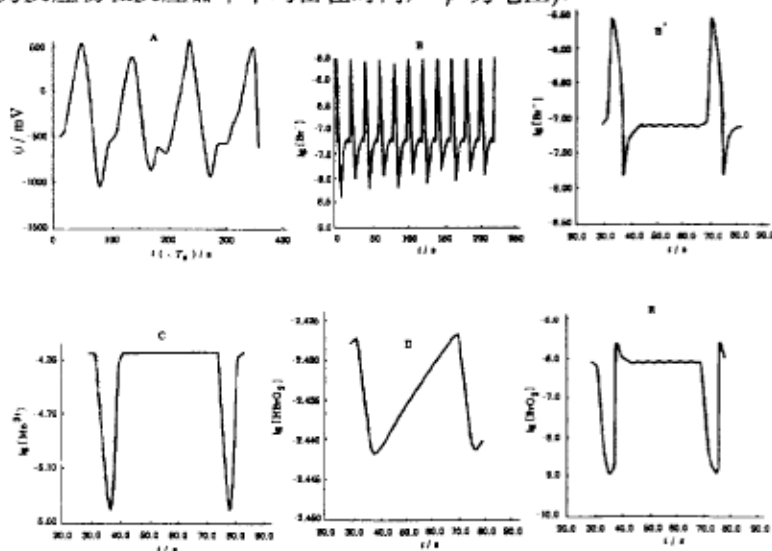


图 2 实验与模型计算曲线

Fig.2 Experiment and theory curves

A: Experiment curve of $[\text{Br}^-]$

B-E: Simulated curves of $[\text{Br}^-]$, $[\text{Mn}^{3+}]$, $[\text{HBrO}_2]$, $[\text{BrO}_2 \cdot]$

The Curve of $[\text{HBr}]$ is the same as $[\text{HBrO}_2]$

Fig.A,B: $k_0 = 2.28 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ $k_{-b} = 8.3 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$

Fig.B'-E: $k_0 = 0.082 \text{ s}^{-1}$ $k_{-b} = 1.06 \times \text{s}^{-1}$

4 讨论

(1) 利用检测到 Br^- 的含时浓度实验值和嵌入定理, 我们得到了 BZ 反应的主控变量数. 这个结果与已报导的 BZ 反应 FKN 机理等相吻合. 可以认为, 由嵌入定理确定化学反应系统的主控变量数是可行研究途径之一.

(2) 要判定所提出的反应机理是否正确, 依赖于必须有模型中各反应的较精确速率常数. 我们的经验表明, 这些速率常数对模拟计算结果影响很大. 在实际计算中, 为使模拟计算值更接近实验结果 ($[\text{Br}^-]$), 我们对 k_7 , k_{-7} , k_6 , k_{-6} 作了调整 (不同于文献上给出的值). 反应 (M6) 中的综合系数 $g=0.462$, 也不同于 Bordeaux 模型中的 $g=0.5$.

(3) 除速率常数不完全精确对模拟计算的影响之外, 我们的模型还忽略了溶液的非理想性和扩散效应. 不考虑这些因素的理論模型, 即使在一定条件下可表现出与实测相符的结果, 仍不能肯定模型代表了真实的反应机理.

致谢: 本工作得到中国科技大学基金支持. 刘永兴硕士先行准备了必要的实验条件, 魏永斌硕士为数据采集的实现提供了帮助.

参 考 文 献

- 1 Serrn R, et al. Introduction to the Physics of Complex Systems, 1986
- 2 Rasband S Neil. Chaotic Dynamics of Nonlinear Systems, P.200, John Wiley & Sons, 1990
- 3 沈兰荪. 数据采集与处理. 北京: 能源出版社, 1987
- 4 Noyes R M, Field R J, Thompson R C. *J. Am. Chem. Soc.*, 1971, 93:7315
- 5 Richetti P, Roux J C, Argoul F, Arneodo A. *J. Chem. Phys.*, 1987, 86(6): 3339
- 6 Argoul F, Arneodo A, et al., *J. Chem. Phys.*, 1987, 86(6): 3325
- 7 Gyorgyi L, Field R J. *J. Phys. Chem.*, 1988, 92:7079
- 8 Gyorgyi L, Turanyi T, Field R J. *J. Phys. Chem.*, 1990, 94:7162
- 9 Keki S, Magyar I, et al., *J. Phys. Chem.*, 1992, 96:1725
- 10 Gear C W. UCID-30001, 1974, Rev.3, Dec

Embedding Theorem and BZ Reaction Mechanics

Hu Zhaolin Tang Yuhong

(Graduate School of University of Science and Technology of China, Beijing 100039)

Abstract The central object of this work is to explore a method, which can be used to get information of other dynamic variables from the dependent time behaviors of any one dynamic variable in complex systems. The embedding phase patterns of $o\text{-NH}_2\text{C}_4\text{COOH}$ BZ reaction systems were made based on embedding theorem and the experimental data of concentration of bromine ion received by computer. A saturated embedding dimension $m \geq 8$ has been shown, and a related BZ reaction mechanics with 10 chemical species as dynamic variables was presented and resolved by Gear algorithm. The concentrations with time of Br^- , Mn^{3+} , HBrO_2 , HOBr and $\text{BrO}_2\cdot$ were simulated.

Keywords: Embedding theorem, BZ reaction, Dynamics, Phase pattern