

曲线,由 TG 曲线推测了它们的热分解过程及所对应的各步分解过程的测量失重值与计算失重值(表 6)。采用 DSC-2(PE 公司)热分析仪考查了两种固态配合物的热分析行为,测得了配合物一些热分解过程的焓变。结果也列于表 6 中。

表 6 配合物的 DTG-TG 与 DSC 结果
Tab. 6 DTG-TG and DSC Results of Complexes

配合物	DTG 峰温/°C	失重/% 测定值(计算值)	热分解的固体产物	DSC 峰温/°C	$\Delta H/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
II	56	4.12(4.18)	$2\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	75.3	39.0
	—	5.98(6.27)	$2\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	—	—
	127	13.10(12.58)	$2\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot \text{H}_2\text{O}$	143.8	317.2
	—	34.10(34.01)	$14\text{LaOCl} \cdot 5(18\text{C6})$	—	—
	387	48.00(47.13)	$7\text{LaOCl} \cdot 2(18\text{C6})$	388.7	283.8
IV	440	61.80(62.25)	$2\text{La}_2\text{O}_3$	—	—
IV	54	3.10(3.20)	$\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	59.0	92.5
	102	6.20(6.39)	$\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot \text{H}_2\text{O}$	114.7	34.0
	218	19.20(19.33)	$\text{LaOCl} \cdot 18\text{C6}$	—	—
	274	23.60(23.59)	$11(\text{LaOCl}) \cdot 10(18\text{C6})$	399.8	3248.1
	361	65.50(66.23)	LaOCl	—	—

这些结果说明了关于配合物热分解机理的推断是比较符合实际的。

参 考 文 献

- 1 任德厚,张敬乐,孙聚昌等. $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-\text{B15C5}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 三元体系 25°C 相平衡研究及配合物的合成与表征. 无机化学学报, 1992, 8(2): 209~212
- 2 李振祥,倪嘉缙,徐光宪等. 氯化镧-15-冠-5 配合物的电子结构研究. 科学通报, 1985, 30(22): 1717~1719
- 3 蒋海盈,任德厚,薛鸿福等. 半微量相平衡研究. 西北大学学报(自然科学版), 1986, 16(2): 21~23
- 4 李谦定,薛鸿福,任德厚. $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C6}-\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 体系(25°C)的相平衡研究及固态配合物的合成与表征. 高等学校化学学报, 1995, 16(8): 1172~1176
- 5 李谦定,陈红娟. 三元体系 $\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C6}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$ (25°C) 的研究. 西安石油学院学报, 1996, 11(1): 53~56
- 6 罗勤慧,沈孟长. 配位化学. 南京:江苏科学技术出版社, 1987. 95
- 7 李振祥,倪嘉缙,徐光宪等. 稀土冠醚配合物的电子结构. 无机化学学报, 1986, 2(1): 1~10

责任编辑 时亚丽

A Study on Coordination Behaviour of $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ with 18C6 in Acetone System at 25°C and Synthesis and Characterization of Coordination Compounds

Liu Hongke¹⁾ Gao Shengli¹⁾ Xue Hongfu¹⁾ Wen Decai²⁾ Ren Dehou¹⁾

(1)Department of Chemistry, Northwest University, 710069, Xi'an;

2)Department of Chemistry, Longyan Teachers Training School, Fujian Province, 364000, Fujian Longyan)

Abstract The solubility of ternary system, $\text{LaCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}-18\text{C6}-\text{CH}_3\text{COCH}_3$, has been investigated by a semimicro method at 25°C for study of phase equilibrium, and the refractive indexes of saturated solutions have been determined. The results indicate that there are two kinds of complexes formed in the system, namely $2\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 6\text{H}_2\text{O} \cdot \text{CH}_3\text{COCH}_3$ and $\text{LaCl}_3 \cdot 18\text{C6} \cdot 3\text{H}_2\text{O} \cdot 0.5\text{CH}_3\text{CHCH}_3$. Their compositions have been determined and properties have been characterized by IR spectra, DTG, TG and DSC.

Key words complex; solubility; phase equilibrium; crown ether; trihydrated lanthanum

⑧ 309 - 314.319

强迫的 Oregonator 振子中阵发混沌†

李步雷 陈治融

0414.22

(西北大学化学系, 710069, 西安; 第一作者 31 岁, 助理研究员)

摘要 用数值计算证明, 在周期外力作用下的 Oregonator 模型中存在着走向混沌状态的阵发道路, 在参数空间中发现周期 3 区域, 对应于一维的映像相像切分岔, 每个切分岔开始前均可以看到阵发混沌, 倍周期分岔道路和阵发道路可以通向一个混沌域, 此即所谓孪生现象, 当 ω 为 3.490 659, \bar{W} 为 119.4 时, 层流比 28.7% 即为阵发混沌, 它与 \bar{W} 为 120.1 的完全混沌状态比较, 其维数 $0T, 1T, 2T$ 点集均相近, 混沌域中央维数与贴近周期 3 的阵发混沌维数也均相近。

关键词 阵发; 混沌; 俄勒岗模型**分类号** O414.22

Oregonator 振子

目前所知通向混沌的道路有 3 条, 它们是倍周期分岔阵发和通过准周期, 凡是观察到倍周期分岔的系统, 原则上均可能发现阵发式混沌, 强迫的布鲁塞尔振子是一个典型的倍周期分岔系统, 存在着阵发混沌^[1]。本文所论的振子具有化学上的可观察性, 又为立方映像型, 比较特殊, 又因为强迫的 Oregonator 也是一个典型的倍周期分岔系统^[2], 找到周期 3 的区域, 故也寻找到阵发混沌, 故本文工作有现实性。

1 阵发混沌

为了阐明一维立方映像的阵发混沌, 仍先以一维单峰离散现象为例来说明^[3], 如:

$$X_{n+1} = f(\mu, x_n), \quad (1)$$

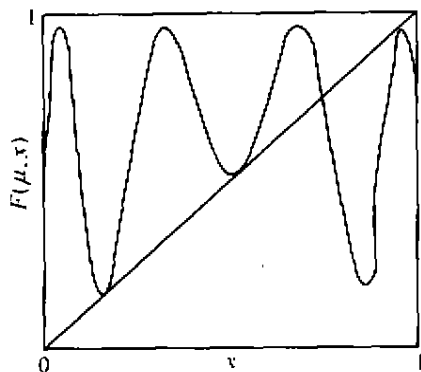
f 是 x_n 的非线性函数, 它依赖于参数 μ , 适当选取 μ 的范围, 可把 x_n 和 x_{n+1} 都限制在线段 I 内, 设 f 是使线段 I 映射到自身的单峰函数, 定义复合函数:

$$F(\mu, x) = f(\mu, f(\mu, f(\mu, x))). \quad (2)$$

考察 $F(\mu, y)$ 导致的映像

$$y_{n+1} = F(\mu, y_n). \quad (3)$$

很自然, y_n 是(1)式的子序列, 由初始时刻的选择, 可有 3 个这样的子序列, 由于某个特定的 $\mu = \mu_c$, 函数 $F(\mu, x)$ 具有图 1 所示的图像, 曲线和 45° 对角线有一处相交, 3 处相切, 这 4 个点均是迭代式(3)的不动点, 与对角线相交处, 曲线斜率大于 1, 对应于不稳定的不动点, 而 3 个切点处, 斜率等于 1, 恰好在稳定边界上。当 $\mu > \mu_c$ 时, 3 个切点变成 3 对交点, 每对交点中一个是稳定不动点, 另一个是不稳定不动点, 只要初值落在 X^* 附近, 迭代结果就一定趋向稳定不动点 X^* , 图 2 绘出其

图 1 $F(\mu, x)$ 图像 ($\mu = \mu_c$)Fig. 1 Graph of $F(\mu, x)$ ($\mu = \mu_c$)

对交点的附近的迭代情形,这样映像式(3)有 3 个稳定不动点,自然构成式(1)的 3 点周期。

当 $\mu < \mu_c$, 这时 $\mu = \mu_c$ 后将与 45° 对角线相切的 3 点都尚未碰到对角线,在曲线和对角线之间留下 3 处狭窄的“走廊”,如果迭代过程一点落到了某个走廊附近,就会发生图 3 所示过程,一开始好像是往不动点收敛,但由于并不存在不动点,迭代过程在“走廊”中迭代多次之后,终于从另一端离去。

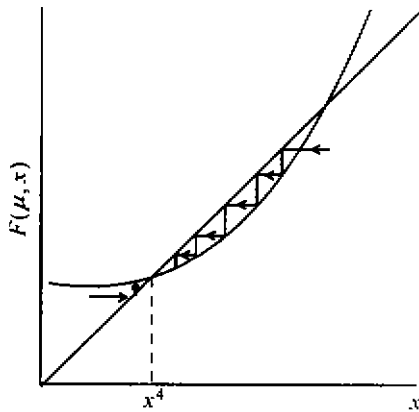


图 2 $F(\mu, x)$ 图像 $\mu > \mu_c$
Fig. 2 Graph of $F(\mu, x)$ ($\mu > \mu_c$)

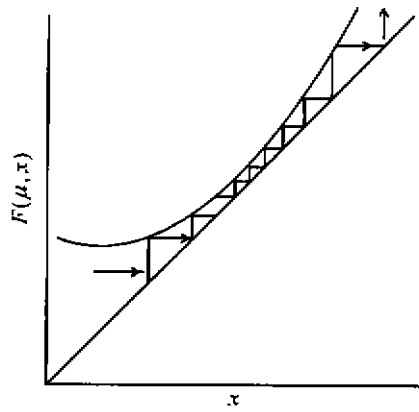


图 3 $F(\mu, x)$ 图像 $\mu < \mu_c$
Fig. 3 Graph of $F(\mu, x)$ ($\mu < \mu_c$)

经过一些大幅度跳跃之后,又可能来到这个或另一个“走廊”附近,再次重复以上过程,然而每一次都均非完全重复过去的过程。这样在“走廊”中的迭代很像在不动点附近踏步,对应近乎周期的运动,或叫层流,而在不同“走廊”之间的跳跃,对应混沌的湍流。这就说明,为什么整个迭代过程看起来就像周期运动中随机地夹杂了一些混沌运动。层流时而被阵发的湍流打断, μ 接近 μ_c , 走廊越狭窄,层流时间就越长,层流时间随 μ 偏离 μ_c 而愈来愈短,终于完全进入混沌状态,这就是由周期进入混沌的阵发道路。

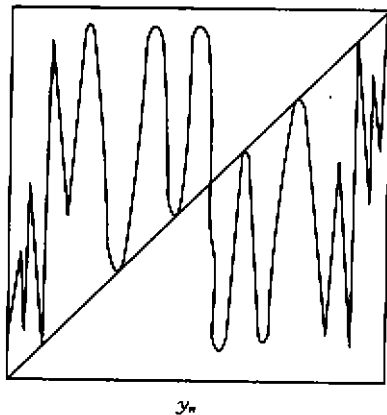


图 4 三次迭代函数 $F(A, y)$ 图像
Fig. 4 Graph of Tri iterated Function $F(A, y)$

至于一维立方映像的阵发混沌和上述单峰离散映像极为相似,我们采用了反对称立方映像模型:

$$X_{n+1} = AX_n^3 - X_n \quad (4)$$

式(4)中的 $F(A, y_n)$ 三次迭代函数构成的映像:

$$y_{n+1} = F(A, y_n) \quad (5)$$

当 $A = A_c = 3.7001$, 将有一个不稳定的不动点,图 4 绘出式(5)具体的形状,当 $A > A_c, A \in (3.7001, 3.7004)$ 即式

(4)呈 3 点周期,当 $A < A_c$ 时, $A \in (3.69952, 3.69961)$, 出现阵发混沌。

2 强迫的 Oregonator 振子

我们仍以周期力作用下的 Oregonator 模型为例:

$$\begin{cases} \dot{x} = S(y - xy - x - qx^2) \\ \dot{y} = S^{-1}(-y - xy + fx + pz \cos \omega t) \\ \dot{z} = \bar{W}(x - z) \end{cases} \quad (6)$$

这个非自治方程组写为自治方程:

$$\begin{cases} \dot{x} = S(y - xy - x - qx^2) \\ \dot{y} = S^{-1}(-y - xy + fz + \rho zu) \\ \dot{z} = \bar{W}(x - z) \\ \dot{u} = -\omega v \\ \dot{v} = \omega u. \end{cases} \quad (7)$$

只要初值 $u(0)=1, v(0)=0$ 方程组 (6) 与 (7) 就等价, 分析式 (6), 由于 s, q, f 的数值不宜改变^[4], 故此模型仅有可变参数 \bar{W}, ρ, ω , 为了找到阵发混沌, 我们把主要集中力放在固定 ρ 值寻找 $\omega-\bar{W}$ 平面上的周期 3 区域及其附近情况, 图 5 绘出了 $\rho=0.05, \omega-\bar{W}$ 相图中, 2 点周期, 4 点周期, 3 点周期, 6 点周期。其参数 $s=77.27, q=8.375 \times 10^{-6}, f=0.9935, \rho=0.05$ 。由该图可以看到从 $2p$ 开始的倍周期分岔序列进入混沌区, 再经过阵发混沌过渡到 $3p$, 它表示周期为 3 的轨道。

3 计算结果

我们沿着一条切分岔道路 $\omega=3.490659$ 计算了 $\bar{W}=119.2, 119.3 \dots 120.1$ 的 $y-t$ 图, 如图 6 所示, $\bar{W}=119.2$ 呈 3 周期, 每一波形时间为 $3\tau, \tau \approx 2\pi/\omega, \bar{W}$ 从 119.2 到 120.1 y 及 t 标度相同, t 以 300 周期数作为标度。

定义连续出现 3 个周期以上者幅度接近 $3p$ 为层流, 否则为混乱状态, 显然随着 \bar{W} 的增大, 层流比例逐渐减少, 当 $\bar{W}=120.1$ 振动变成完全的无规动, 即进入混沌状态。表 1 统计了 700 个周期各个不同 \bar{W} 所对应不同的层流时间比例。

表 1 层流比

Tab. 1 Ratio of Layer Flow

参数 \bar{W}	119.3	119.4	119.5	119.6	119.7	119.8	119.9	120.0	120.1
层流比/%	85.7	28.7	20.6	16.7	15.4	11.1	8.9	5.1	0.0

我们又研究了图 5 中 A, B, C, D 4 点的情况, 依文献[2]的方法, 用四阶龙格—库塔法分别计算了 7 000 个周期数据, 以 y 为纵轴, x 及 z 为横轴, $x=z$ 用一点表示, $x \neq z$ 用横线标出, 在实际绘图中, 点集图是 7 000 点缩绘结果, 当点出现 1 次, 标于图上, 不过多重重复标记, 图 7~图 10 绘出了 A, B, C, D 4 点的点集图, 进一步采用了 $\log N(\epsilon)$ 与 $\log \frac{1}{\epsilon}$ 作图, 由斜率值并加上 1 求出奇异吸引子空间维数 D_s , 此处图像从略, 直接把 $N(\epsilon)$ 及 D_s 值记载在表 2 中。

表 2 $N(\epsilon)$ 格子数及维数 D_s

Tab. 2 Number of Box $N(\epsilon)$ and D_s Dimensions

参 数	$N(\epsilon)$ 格子数					维数
	1/10	1/20	1/25	1/50	1/100	
A $\omega=3.006309 \quad \bar{W}=120$	27	48	63	125	207	1.922
B $\omega=3.490659 \quad \bar{W}=125$	23	48	62	135	229	2.031
C $\omega=3.490659 \quad \bar{W}=120.1$	25	52	65	139	233	1.941
D $\omega=3.490659 \quad \bar{W}=119.4$	25	56	75	158	283	2.081

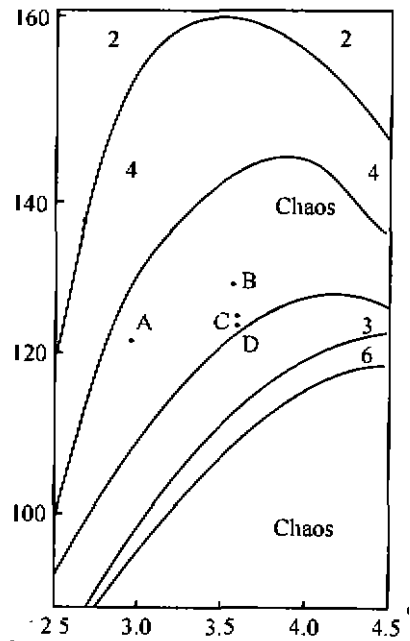


图 5 混沌区域 $\omega-\bar{W}$

Fig. 5 $\omega-\bar{W}$ Graph of Chaotic Reigh

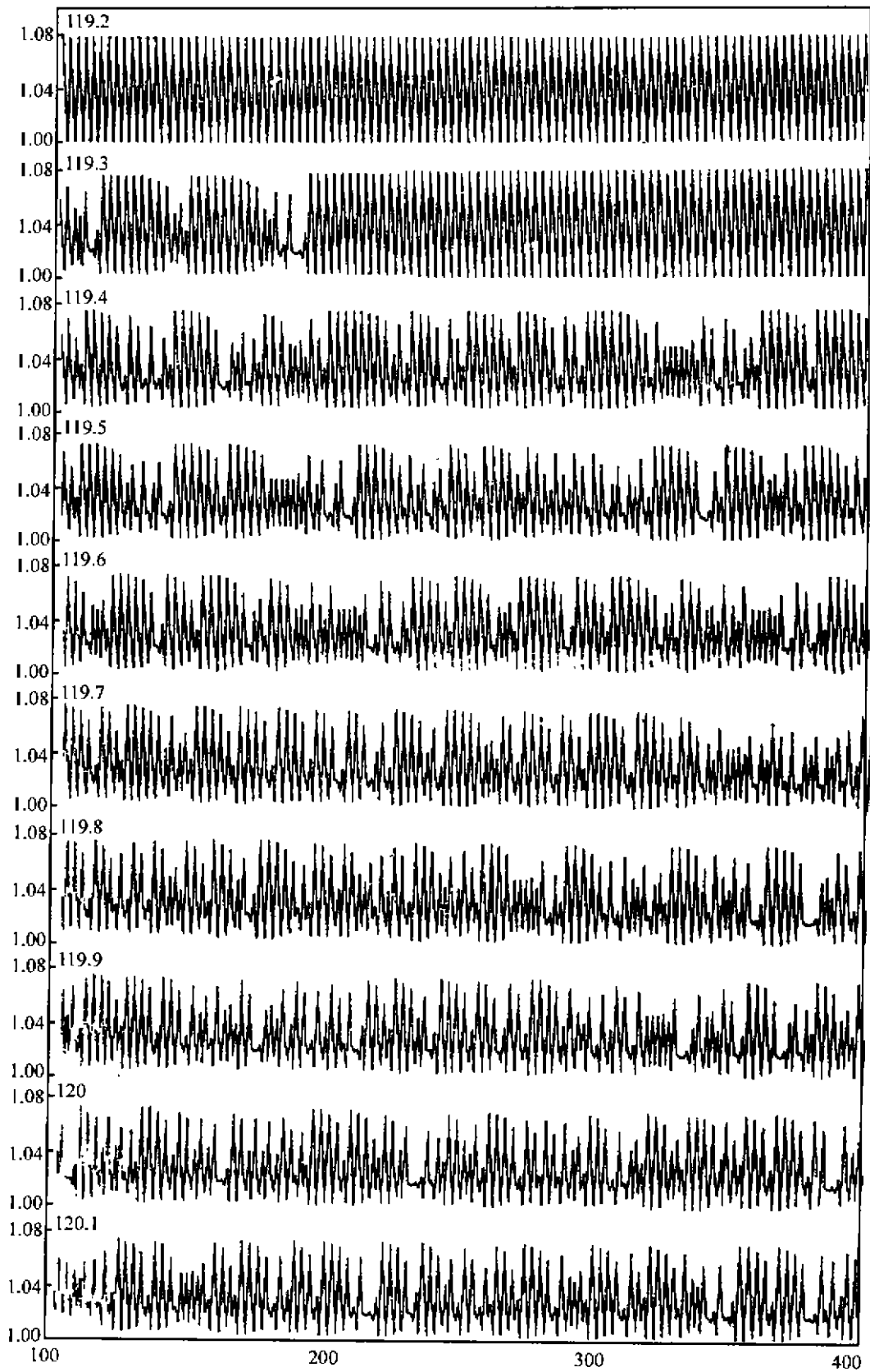


图 6 $y-t$ 振动图

Fig. 6 Graph of Oscillating $y-t$ $\omega=3.490659$

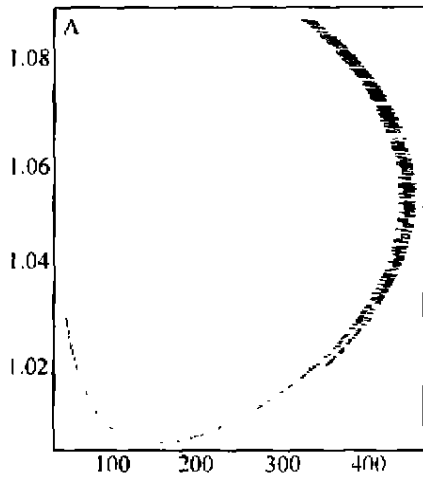


图 7 点集图 ($\omega=3.006\ 309\ \bar{W}=120$)

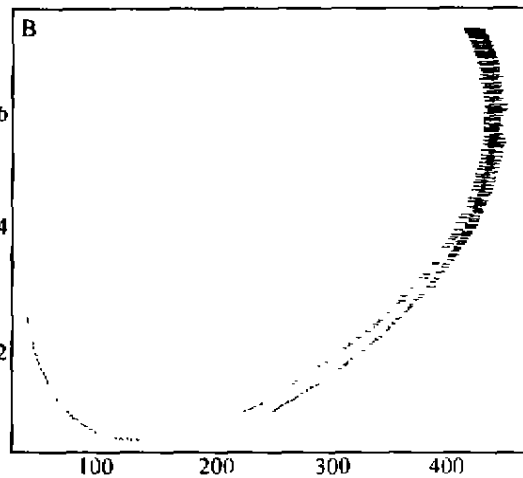


图 8 点集图 ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=125$)

Fig. 7 Point Sets ($\omega=3.006\ 309\ \bar{W}=120$) Fig. 8 Point Sets ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=125$)

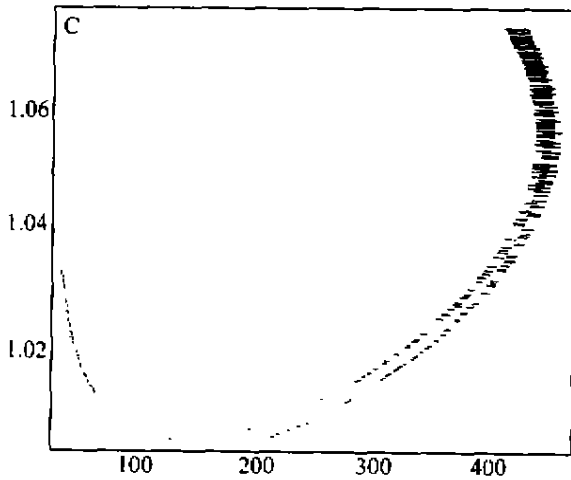


图 9 点集图 ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=120.1$)

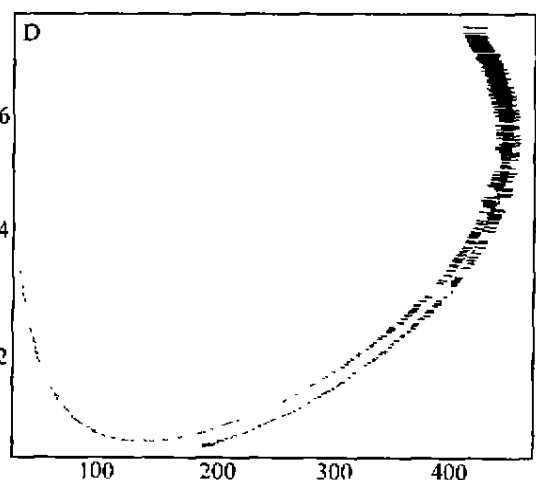


图 10 点集图 ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

Fig. 9 Point Sets ($\omega=490\ 659\ \bar{W}=120.1$) Fig. 10 Point Sets ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

为了比较阵发混沌与混沌态, 我们比较 C、D 两点, C 点恰为阵发混沌的边缘, 采样起点移动 0.1, 2 个周期, 每 $3T$ 采样一次, 各取 500 点分别做出其分点集图, 数出 $\epsilon=1/50$ 的 $N(\epsilon)$ 数, C 点的 $N(\epsilon)$ 数目 $0T, 1T, 2T$ 依次为 124, 126, 122。D 点为 122, 118, 118。点集图分别为图 11~图 13, 图 14~图 16。

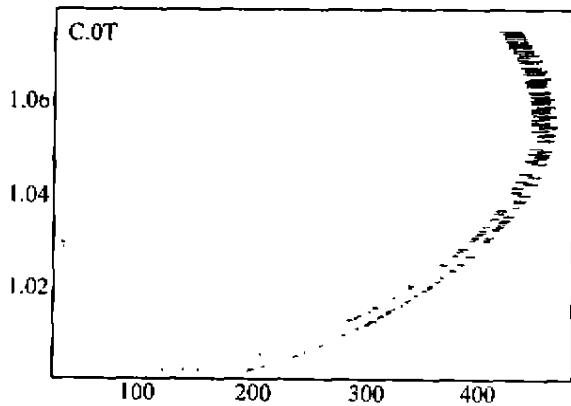


图 11 分点集图 ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

Fig. 11 Partial Point Sets ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

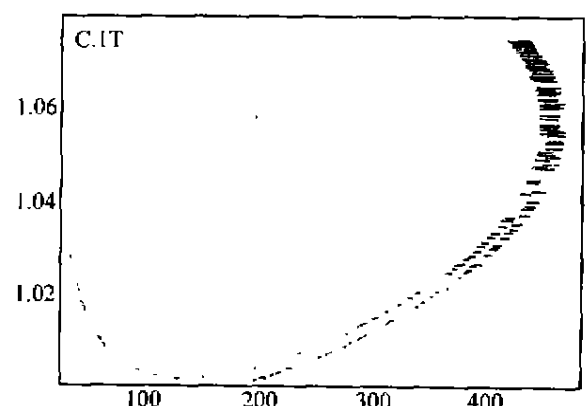
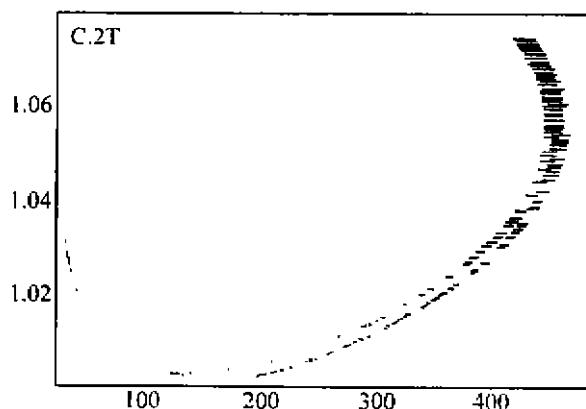
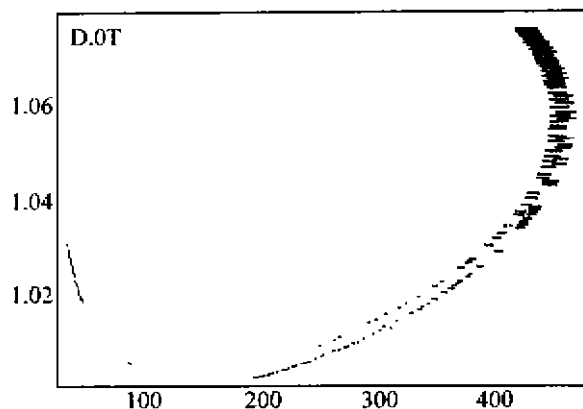
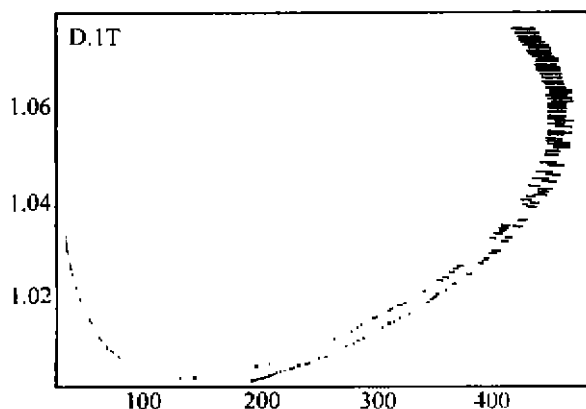
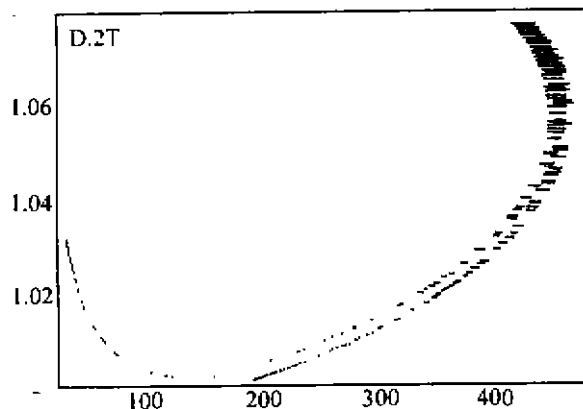


图 12 分点集图 ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

Fig. 12 Partial Point Sets ($\omega=3.490\ 659\ \bar{W}=119.4$)

图 13 分点集图($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=119.4$)Fig. 13 Partial Point Sets($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=119.4$)图 14 分点集图($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=120.1$)Fig. 14 Partial Point Sets($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=119.4$)图 15 分点集图($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=120.1$)Fig. 15 Partial Point Sets($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=120.1$)图 16 分点集图($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=120.1$)Fig. 16 Partial Point Sets($\omega=3.490\ 659, \bar{W}=120.1$)

4 讨 论

趋近 $3p$ 的暂态过程如表 1 中 $\bar{W}=119.3, \omega=3.490\ 659$ 层流比 85.7%, 以 (y_i, y_{i+3}) 绘图, 靠近 $3p$ 的 3 个点形成了“走廊”, 如图 3 所示那样。其他各处点甚为稀疏(图像从略)。这也是对暂态过程一种描述。我们直接观察 $y(t)$ 时间为基础, 在周期三切分岔序列开始处, 应经过阵发混沌, 周期愈长, 振动形态愈复杂, 单靠 $y(t)$ 难于作出结论, 确定维数成为更有效的手段, 我们采用阵发混沌 D 点与阵发混沌边缘的 C 点比较, 其维数及 $0T, 1T, 2T$ 图像及 $\varepsilon=1/50$ 格子数差别甚小, 同时 D 点与 A, B 两点比较, 即与处于混沌域中心态比较, 维数差别亦小, 因而确定了 D 点为阵发混沌, C, D 间即 $\omega=3.490\ 659, \bar{W}=119.4 \sim 120.1$ 之间为阵发混沌区。

在本文中, 贴近 3 周期混沌与其他混沌域中心维数均相近, 和文献[2]混沌域中心维数偏低结论不同, 点集图的形状也相异。

参 考 文 献

- 1 王光瑞, 陈式刚, 郝柏林. 强迫布鲁塞尔振子中的阵发混沌. 物理学报, 1983, 32: 1 139~1 148
- 2 陈治融, 陈飞武. 强迫的 Oregonator 振子混沌维数与立方映像. 物理学报, 1992, 42: 1 081~1 086
- 3 Manneville P, Pomeau Y. Intermittency and the Lorenz model. Phys. Lett., (A)1979, 75: 1~2
- 4 Field R J, Noyes R M. Oscillations in chemical systems. IV. Limit cycle behavior in a model of a real chemical reaction. J. Chem. Phys., 1974, 60: 1 877~1 884

责任编辑 叶亚丽

(下转第 319 页)

- 7 黄子卿. 电解质溶液理论导论. 北京:科学出版社,1983. 49~52;67;81~88
- 8 Feakins. D, Voice P J. Washburn number, part I the electromotive force method for alkali-metal chlorides in the methanol+water system. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, 20, 1 998~1 901
- 9 郑用熙. 分析化学中的数理统计方法. 北京:科学出版社,1986
- 10 Cox B G, Parker A J, Waghoroee W E. Solvation number of ions. J. Phys. Chem., 1974, 78, 1 731~1 785
- 11 褚德萤,张颖,刘瑞麟等. 在 278.15 K~318.15 K 范围内(DMF-H₂O)体系的超额摩尔体积及 DMF 表观摩尔体积和偏摩尔体积的测定和研究. 物理化学学报,1990,6(2):203~208
- 12 赖卡特 C 编著. 有机化学中的溶剂效应. 唐培坤译. 北京:化学工业出版社,1987
- 13 Strong J, Tuttle T R. Calculations on ionic solvation, part, 1-free energies of solvation of gaseous univalent ions using a one-layer continuum model. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1977, 1, 1 604~1 614

责任编辑 时亚丽

Using Ion-selective Electrode to Study the Thermodynamics of Solution (XI) — Determinations of Solvation Numbers of RbCl in (H₂O-DMF) Mixed Solvents at 298.15K to 318.15K

Li Linwei Chu Dying Liu Ruilin

(1)Department of Chemistry of Liaocheng Teachers College, 252059, Shandong Liaocheng, 2)College of Chemistry and Molecular Engineering, Beijing University, 100871, Beijing)

Abstract The reversible cells without liquid junction consists of the corning monovalent cation selective electrode (M-ISE) and chloride selectiv (Cl⁻-ISE) electrode, namely. The standard electromotive forces (E_m^\ominus) of the measuring cells have been measured at four temperatures from 298.15K to 318.15K, and the standard Gibbs free energies of transfer (ΔG_f^\ominus) of RbCl from H₂O to H₂O-DMF mixed solvents and solvation numbers of RbCl in mixed sovents have been calculated. The behaviours of change of standard Gibbs free energies of transfer and solvation numbers of RbCl have been discussed on the basis of solvat ion theory of electrolyte solution.

Key words RbCl; solvation number; standard of transfer; Gibbs free energy; mixed solvent

(上接第 314 页)

Intermittent Chaos in the Forced Oregonator

Li Bulei Chen Zhirong

(Department of Chemistry, North west University, 710069, Xi'an)

Abstract It is shown numerically that in the model of Oregonator under external periodic force there exists the intermittent route to chaos. The regin of period 3 that corresponds to tangent bifurcations in one-dimensional mapping is discovered. The period-doubling and the intermittent routes are known "twin" phenomena. Four chaotic behaviours are studied. The dimension of the intermittent route to chaos and the other chaos such as in the middle region are near equally.

Key words intermittency; chaos; Oregonator model