

化学反应中的双稳性的临界现象及 Landau 相变理论

欧 发* 吴福根

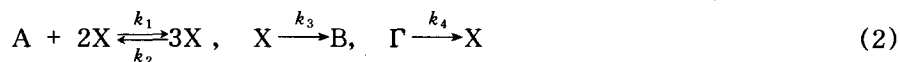
(华南理工大学应用物理系 广州 510641)

摘要 本文通过两个典型事例,即 Langmuir 形式的交换过程和 Schlögle 用以模拟一级相变的自催化反应,阐明化学反应系统的双稳性临界现象同样可以纳入 Landau 相变理论的模式.从而进一步揭示了双稳系统一级相变线临界点的二级(连续)相变特征,同时也揭示了作为远离平衡的化学反应双稳性临界现象的共性,以至于在更大范围内临界现象的共性.将相变的 Landau 理论,由原来的处于热平衡的凝聚物质推广到范围更宽广,表现更为丰富多彩的远离平衡系统的临界现象.

关键词 化学反应,双稳性,临界现象,相变

本世纪 70 年代中叶,在实验上观察到光学双稳性^[1],从此它成为一个发展异常迅速的专门研究领域^[2].差不多在同一时期,人们对化学反应中双稳性的研究也比较活跃^[3~9].化学的或光学的双稳性除了具有技术上和应用上的意义外,它还包含了若干自然科学分支共同关心的课题,包括本文要讨论的远离平衡的临界现象^[8~10].

临界点或分岔总是与某种类型的相变相联系.人们在考察双稳系统的临界现象时,往往只将它与平衡热力学中的一级相变(不连续相变)作类比,而忽略作为有无双稳分界的临界点所对应的相变. Schlögle 用下列两种化学反应模式^[3,7]:



分别去模拟二级和一级相变,看来,也是上述问题的一种反映(其实,具有双稳性的反应模式(2),兼有一、二级相变).类似的问题更明显地出现在光学双稳性的研究中,比较普遍地认为: Laser(的阈行为)是二级相变的典型,而光学双稳性是一级相变的范例^[11,12].甚至断言:“光双稳决不会展现二级相变”^[11,13].然而,我们在文献[14~17]中阐明:光学双稳性的终止点正是一种二级相变.并将该临界现象纳入了 Landau 相变理论框架.现在进一步用化学反应的事例来论证这个命题.这里包含说明两种共性:不同性质(化学的,光学的,电子学的,流体力学的,等等)远离平衡系统中的相变共性;平衡与非平衡相变之间的共性. Landau 相变理论要义就是揭示相变的共性.

Landau 理论,又称平均场理论,原来用来描述(热)平衡态物质的二级相变,要将它应用到非平衡动力学系统,特别是让它能容纳更多类型的非平衡相变,该相变理论所包含的一些基本概念就需要作适当的推广.

1 动力学方程, 临界点, 准热力学势

以下为化学反应动力学方程的一般形式:

$$\dot{x} \equiv \frac{dx}{dt} = F(x, f, C) \quad (3)$$

x 为自由变量的组分浓度, f 与 C 为可由外界控制的参量, 与反应速率系数及参与反应的其它组分浓度有关. 静态方程($\dot{x} = 0$)写成

$$F(x, f, C) = 0, \text{ 或 } f = f(x, C) \quad (4)$$

以 C 为参量的 $x-f$ 曲线族如图 所示. 当然, 这样的曲线也可以是实验结果. 图 1 上的 C_K 代表控制参量 C 的临界值. $C < C_K$ 的一条 S 形(也可能是 Z 形)曲线分为三支: 中间一支虚线是不稳的; 高、低两支实线是稳定的. 开区 $f_{\downarrow} < f < f_{\uparrow}$

↑ 为双稳区: $f < f_e$ 的高支段 $\overline{M_1 K_{\downarrow}}$ 与 $f > f_e$ 的低支段 $\overline{M_2 K_{\uparrow}}$ 均为亚稳区. 当 $f = f_e$ 时, 系统处于高、低支的几率相等. 高、低支的端点 K_{\downarrow} 与 K_{\uparrow} 是临界不稳的, 伴随向另一稳定支的跃迁(不连续相变).

在 $f-C$ 平面(见图 2)上, $f_{\uparrow}-C$, $f_{\downarrow}-C$ 及 f_e-C 三条曲线(依次为 K_{\uparrow} , K_{\downarrow} 及等几率点的轨迹)存在共同的终止点 K , 它类似于汽液相变的临界点. K 正是双稳性的终止点, 并对应于 $C = C_K$ 这支 $x-f$ 曲线上的拐点. 以后将阐明, K 点代表一种连续(二级)相变的分岔, 正如图 3 所示. 图 3 的纵座标 $p = x - x_K$, 实线与虚线分别为稳定支与不稳支. 然而, $x-f$ 曲线上的阈点 K_{\downarrow} 或 K_{\uparrow} 也是一种分岔形式^[7](不连续相变). K 以及 K_{\downarrow} 与 K_{\uparrow} 都应归入临界点的范畴, 它们均有 $\frac{df}{dx} = 0$, 不过 K 是更为特殊一些, 即:

在 f_{\uparrow} , K_{\downarrow} 及 K 点, $\frac{df}{dx} = 0$; 在 f_{\downarrow} , K_{\uparrow} 及 K 点, $\frac{df}{dx} = 0$; 在 f_e , K 点, $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$.

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

在拐点 K , $\frac{d^2f}{dx^2} = 0$

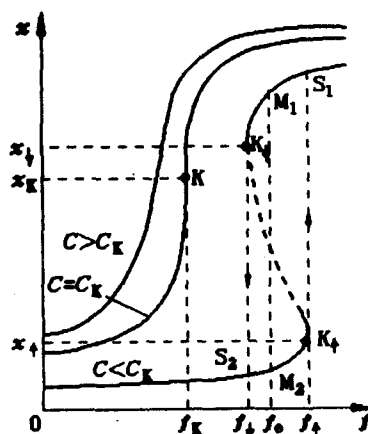


图 1 $x-f$ 静态曲线族

x 一作为自由变量的 X 组分浓度,

f, C 一与反应速率有关并可受外界控制的参量

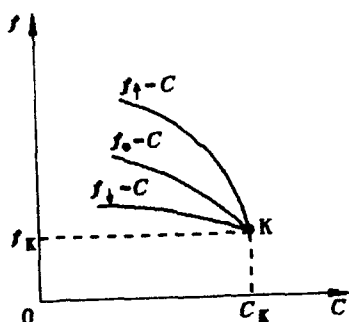


图 2 上, 下跳阈点和等几率点在

$f-C$ 面上的轨迹

K 一代表二级相变的双稳性临界点

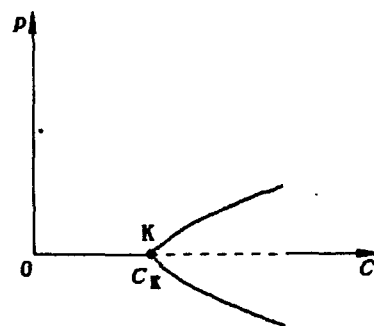


图 3 在 K 临界点附近的分岔 ($p = x - x_K$)

事实上,在平衡相变理论(包括 Landau 相变理论)中,只认定 K 点为临界点^[18].中国大百科全书在〈临界现象〉这个条目下写道^[19]:“...所以临界现象就是指在连续相变点邻近的现象”.看来,这样对临界现象的概括,至少对于远离平衡情况是不全面的.

有必要引入非平衡系统的势^[10].这里所研究的如(3)式所示只有一个自由变量的自治系统,势 G 总是存在的,并由以下关系确定:

$$(\dot{x})F(x, f, C) = -\frac{\partial G}{\partial x} \quad (6)$$

G 可作为静态($\partial G/\partial x = 0$)的稳定性判据, G 的这个功能相似于传统热力学中的 Gibbs 自由能,故可称之为“准 Gibbs 热力学势”^[15].通过线性稳定性分析可知^[7], $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$ 等于系统对静态偏离 Δx 的弛豫速率 λ , 即

$$\Delta x \sim \exp(-\lambda t), \quad \text{其中 } \lambda = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \quad (7)$$

因此 $\lambda = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} > 0$ (< 0) 的静态是稳定(不稳)的.以后会证明 $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$ 的静态就是用 $\frac{\partial f}{\partial x} = 0$ 定义的临界点.仅失去线性稳定性($\lambda = \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$)的临界点是否稳定的问题,须寻找 G 的更高阶导数来判断^[15,16],那就是当

$$\text{i) } \frac{\partial^3 G}{\partial x^3} = 0, \quad \text{而且 ii) } \frac{\partial^4 G}{\partial x^4} > 0 \quad (8)$$

该临界点是稳定的,否则是不稳定的.

下面通过具体事例,阐明如何借助于准热力学势,将化学反应双稳性的临界现象纳入 Landau 二级相变的理论框架.

2 Langmuir 类型的交换过程



以上反应表示组分 X_e 与自由座 F 结合而为点阵表面无所吸收.产物组元 X 的数目是变量, X_e 与点阵(表面元)座的总数 N 均为常量:(X, F 与 X_e 同时代表相应组分的摩尔数)

$$X_e = \text{常量}, \quad F + X = N = \text{常量} \quad (10)$$

则反应的速率方程应为

$$\frac{dX}{dt} = k_1(N - X)X_e - k_2X \quad (11)$$

引入一个吸附-解吸(adsorption-desorption)过程的平衡系数 k :

$$k = k_2/k_1X_e \quad (k_1X_e = \alpha = \text{常数}) \quad (12)$$

方程(11)的非线性以及双稳性是由于该系数 k 依赖于已吸附的 X 的数目,文献[5]给出的关系的为

$$k = k(x) = f \exp(-Cx), \quad x = \frac{X}{N} \quad (13)$$

其中 f 代表 k 的‘幅度’, C 则表征上述非线性过程,这里的 f 与 C 也就是前面提到可由外界控制的参量的具体体现.考虑到(12)与(13)式,方程(11)简化为

$$\dot{x} = \frac{dx}{d\tau} = 1 - [1 + k(x)]x, \quad (\tau = \alpha t) \quad (14)$$

I. Prigogine 与 R. Lefever 对方程(14)的静态情况进行过数值研究, 得到在 $C > 4$ 时 $x - \ln f$ 的三重态曲线^[5,8]. 我们将通过解折的方法确定该 $x - \ln f$ 曲线的特征量(即 K_{\downarrow} 与 K_{\uparrow} 及 K 诸临界点的坐标), 并通过准热力学势 G 判别三重态的稳定性, 然后, 将 G 在临界点附近展开.

根据一般表达式(6), 由方程(14)及(13)所描述的动力学系统的势 G 应为

$$G(x, f, C) = - \int F(x, f, C) dx = \frac{x^2}{2} - x - \left(\frac{f}{C}\right) \exp(-Cx) \left[x + \frac{1}{C}\right] \quad (15)$$

在势函数 G 中 x, f 与 C 这三个变量是独立的, 但静态方程

$$\frac{\partial G}{\partial x} = [1 + k(x)]x - 1 = 0, \text{ 即 } f = \left(\frac{1}{x} - 1\right) \exp(Cx) = f(x, C) \quad (16)$$

给 x, f 与 C 三者加了约束, f 成为 (x, C) 的函数 $f(x, C)$. 因而有

$$\frac{d(\ln f)}{dx} = C - \frac{1}{x} - \frac{1}{(1-x)} = \frac{1}{xk}(Cxk - k - 1) \quad (17)$$

$$\frac{d^2(\ln f)}{dx^2} = (1 - 2x)/[x^2(1 + x^2)] \quad (18)$$

以及
$$\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 1 + k - Cxk = -xk(x) \frac{d(\ln f)}{dx} \quad (19)$$

上式中 x 与 $k(x)$ 恒大于零, 依照 (7) 式所示判据, (19) 式证明了文献[5]上 Z 型 $x - \ln f$ 静态曲线上两负斜率 $\left[\frac{d(\ln f)}{dx} < 0\right]$ 支是稳定的, 中间正斜率 $\left[\frac{d(\ln f)}{dx} > 0\right]$ 支则不稳. 不稳支具有正斜率这一点, 很类似于增强吸收型光学双稳性^[17]. 据临界点方程

$$\left[\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0, \text{ 即 } \frac{d(\ln f)}{dx} = 0\right], Cx^2 + Cx + 1 = 0 \quad (20)$$

与静态方程 (16), 得上、下跳阈值 $(x_{\uparrow}, f_{\uparrow})$, $(x_{\downarrow}, f_{\downarrow})$ 的解:

$$x_{\pm} = \frac{1}{2} (1 \pm \sqrt{-t'}), \quad x_{+} = x_{\downarrow}, \quad x_{-} = x_{\uparrow}, \quad t' = \frac{4}{C} - 1 \quad (21)$$

$$\ln f_{\pm} = \ln[2(1 \pm \sqrt{-t'})^{-1} - 1] + \frac{C}{2} (1 \pm \sqrt{-t'}), \quad f_{+} = f_{\downarrow}, \quad f_{-} = f_{\uparrow} \quad (22)$$

在双稳性终止点 K 应有 $x_{\uparrow} = x_{\downarrow} = x_K = \frac{1}{2}$, 同时也确定了 C 的临界值 $C_K = 4$, 以及 $f_K = 2\exp$

$(C_K/2)$, 由(18)式可以看到 $\left[\frac{d^2(\ln f)}{dx^2}\right]_{x=x_K=\frac{1}{2}} = 0$, 这就证明 K 临界点确实是 $x - \ln f$ 曲线上的

拐点. 根据势 G 的三次和四次导数的具体表达式

$$\frac{\partial^3 G}{\partial x^3} = Ck(x)(Cx - 2) \text{ 和 } \frac{\partial^4 G}{\partial x^4} = C^2k(x)(3 - Cx) \quad (23)$$

再考虑到临界点的稳定性判据 (8) 式, 不难看出, 阙点 K_{\uparrow} 与 K_{\downarrow} 是不稳的, 但 K_{\uparrow} 与 K_{\downarrow} 的轨迹的终止点 K 倒是稳定的.

现将势 $G(x, C, f)$ 在临界点 $K(x_K = \frac{1}{2}, C_K = 4)$ 的邻域 $(|X - X_K| < 1)$, $|(C - C_K)/C_K| < 1$ 展成 Tayler 级数^[15,18,20]:

$$G = \sum_{n=0} a_n (x - x_K)^n, \quad a_n = \frac{1}{n!} \left(\frac{\partial^n G}{\partial x^n} \right)_{x=x_K}, \quad n = 0, 1, 2, \dots \quad (24)$$

按描述双稳性及其临界现象的需要, 该级数在 4 次方项截止已足够^[15]. 系数 a_n 一般是参量 C

与 f 的函数,但在高次项系数 a_3 与 a_4 中都可以分别近似取作 C_K 与 f_K . 在文献[14]中我们将 $(x - x_K)$ 定义为序参量 p , 但放弃最初 Landau 二级相变理论要求 p 的奇次项为零的限制^[18,20]. 在我们的讨论中, a_1 一般不可忽略, 但 a_3 据上述近似原则可当为零. 参照(13)~(23)式, 计算出各次系数后, 将 G 表达成

$$G = a_0 + Hp + \frac{at}{2}p^2 + \frac{b}{4}p^4, \quad p \equiv x - x_K, \quad (a=2, b=\frac{8}{3}) \quad (25)$$

$$t \equiv 1 - \frac{C}{C_K}; \quad H \equiv \frac{1}{2}(f - f_{op})/f_{op}, \quad f_{op} \equiv \left(\frac{1}{x_K} - 1\right) \exp(Cx_K) = f(x_K, C) \quad (26)$$

在以上势 G 表达式中用 p , t , H 分别代替了原来的自由变量 x 和控制参量 C , f . 若与铁磁体相变作类比: p , t 和 H 分别相当于磁化强度, 约化温度 $\left(\frac{T}{T_K} - 1\right)$ 和外磁场. 当(25)式中的 $H=0$, 它成为 Landau 最初概括二级相变的经典表达^[18,20], 但它不能全面地描述双稳系统的临界现象. 由 G 对 p 的各阶导数表达式,

$$\frac{\partial G}{\partial p} = bp^3 + atp + H, \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = 3bp^2 + at, \quad \frac{\partial^3 G}{\partial p^3} = 6bp, \quad \frac{\partial^4 G}{\partial p^4} = 6b \quad (27)$$

可获得静态方程 $\left(\frac{\partial G}{\partial p} = 0\right)$, 临界点方程 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = 0\right)$ 和一般静态以及临界点的稳定性判据, 由方程 $\frac{\partial G}{\partial p} = 0$ 及 $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = 0$ 解得如下一系列的特征值:

(i) 上、下跳阈值:

$$p_{\pm} = \pm \sqrt{-\frac{at}{3b}} = \pm \frac{1}{2} \sqrt{-t}, \quad H_{\pm} = 2b \left(-\frac{at}{3b}\right)^{3/2}, \quad (+ = \downarrow, - = \uparrow) \quad (28)$$

(ii) 上跳 $[(p_{\uparrow}, H_{\uparrow}) \rightarrow (p_h, H_{\uparrow})]$ 与下跳 $[(p_{\downarrow}, H_{\downarrow}) \rightarrow (p_l, H_{\downarrow})]$ 所达到的稳态 p :

$$p_h = 2 \sqrt{-\frac{at}{3b}}, \quad p_l = -2 \sqrt{-\frac{at}{3b}} \quad (29)$$

(iii) $H=0$ [指 $f=f_{op}$ 形成的 $H=0$, 参见(26)式之二] 时序参量 p 的解, 包括一支 $p=0$ 和两支 $p \neq 0$ 的解:

$$p=0; \quad p=p_{oh} = \sqrt{-\frac{at}{b}} = \frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{-t}, \quad p=p_{ol} = -\frac{\sqrt{3}}{2} \sqrt{-t} \quad (30)$$

由于 $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{p=0} = at$, $\left(\frac{\partial^2 G}{\partial p^2}\right)_{p \neq 0} = -2at$, ($a=2$), 故当 $t > 0$ ($C < C_K$), $p=0$ 的解是稳定的, $p \neq 0$ 的解是虚数, 而且也不稳; 当 $t < 0$ ($C > C_K$), $p=0$ 为不稳支, $p \neq 0$ 的两支解稳定. $t=0$ ($C=C_K$) 是分岔点 K , 代表二级相变. 根据以上诸特征值, 概略地绘出该临界点 K 近 $C < C_K$ (单稳), $C=C_K$ (临界点) 和 $C > C_K$ (双稳) 三条 p 对 H 曲线, 请见图 4. (对 $C > C_K$ 这一条曲线, p 坐标的单位是 $\frac{1}{2} \sqrt{-t}$)

3 Schlögle 模型自催化反应

此事例就是(2)式所示, Schlögle 用以模拟一级相变的自催化反应. 令 x 代表组分 X 的 mol 浓度. 组分 A 和 I 的浓度依次为 α' 和 γ , 可由外界控制. 产物 B 则不断从系统取走. 反应速率 k_i ($i=1, 2, 3, 4$) 均为常数. 按质量作用定律, 立刻写下自由变量 x 的变率方程及势函数 G

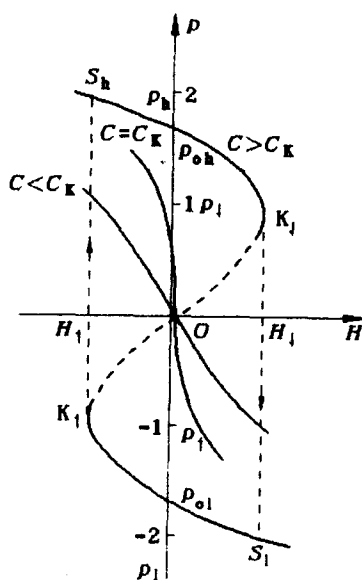


图4 在K临界点附近 p (序参量) - H (等效外场)曲线族
(K点即为 p - H 坐标原点 O)

$$\frac{dx}{dt} = -k_2 x^3 + k_1 \alpha' x^2 - k_3 x + k_4 \gamma = -\frac{\partial G}{\partial x} \quad (31)$$

$$G(x) = G(0) - fx + \frac{k_3}{2} x^2 - \frac{C}{3} x^3 + \frac{k_2}{4} x^4, \quad C = k_1 \alpha', f = k_4 \gamma \quad (32)$$

据临界点方程 $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} = 0$ 解得上、下跳阈值 x_{\pm} 与双稳性终止点 $K(x_K, C_K)$:

$$x_{\pm} = (C \pm \sqrt{C^2 - C_K^2}) / 3k_2, \quad C_K = \sqrt{3k_2 k_3}, \quad x_K = \sqrt{k_3 / 3k_2} \quad (33)$$

在K临界点附近, 同样可以将(32)式所示的势 G 纳入(25)式那样的标准形式:

$$G(p) = G(0) - Hp + \frac{1}{2} k_3 t p^2 + \frac{k_2}{4} p^4, \quad p = x - x_K = x - \sqrt{k_3 / 3k_2} \quad (34)$$

其中 $t = 1 - \frac{C}{C_K}$, $H = f - f_{op}$, $f_{op} = k_2 x_K^3 - C x_K^2 + k_3 x_K$ (35)

(34)式中等效外场 H 前面的符号与(25)式的刚相反, 这反映本事例 p - H (以及 x - f) 曲线稳定支与不稳定支的斜率与上一事例相反. 引人注目的还是两者的共性.

4 双稳性临界现象的共性分析

虽然在两种事例中, 产生双稳性的化学反应机制相去甚远, 最初各自的动力学方程(14)与(31), 以及相应的势函数 G (15)式与(32)式完全不相同, 但到了与连续相变相关的临界点附近, 两者的动力学行为却趋于一致. 这正反映了临界现象的共性. 具体分析一下共性问题, 写下由临界点K附近的 G 表达式(25)或(34)导出的序参量 $p(=x-x_K)$ 的变率方程与 $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$

表式:

$$\frac{dp}{dt} (= -\frac{\partial G}{\partial p}) = \pm H - atp - bp^3; \quad \frac{\partial^2 G}{\partial p^2} = at + 3bp^2, \quad (a > 0, b > 0) \quad (36)$$

正是变率方程中等效外场 H 将系统驱动到远离热平衡. H 之后的两项依次是线性与非线性反馈项: 当约化控制参量 $t < 0$, 线性反馈项成为正反馈. 原来, 出现双稳性的条件 $t < 0$, 意味的是正反馈. 非线性反馈则恒为负, 这个负反馈足够强, 才能保证 $t < 0$ 时 $\frac{\partial^2 G}{\partial p^2} > 0$, 即保证有稳定的静态解, 否则就无双稳可言. 这种正、负反馈相辅相成的作用正体现了人们常常称道的远离平衡系统的自组织^[8~10]. 也正是双稳性临界现象的一个最明显的共同特征. 其实, 激光(器)的阈行为也具有这样的正、负反馈问题^[10,12]. 激光作用与这里讨论的化学反应双稳性, 看来是凤马牛不相及的, 但它们的临界现象却有共性.

5 结论

用我们在文献[14~16]中形成的方法、步骤, 不但能将光学双稳性, 而且可以将化学反应双稳性的临界现象纳入相变的 Landau (平均场) 理论框架. 这有力地说明了双稳性(终止点)具有二级相变的典型特征.

平均场理论是平衡热力学中相变的早期理论, 也存在某些局限性, 虽然如此, 它在描述丰富多彩的远离平衡的临界现象及其共性方面, 看来, 仍有活力和潜力, 并值得作深入一步的探讨.

参考文献

- 1 S. L. McCall, H. M. Gibbs, G. G. Churchill, T. N. C. Venkatesan, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **1975**, 20, 636.
- 2 H. M. Gibbs, "Optical Bistability: Controlling light with light", Academic Press, New York, **1985**, p. 1.
- 3 F. Schlögle, *Z. Phys.*, **1973**, 253, 147.
- 4 A. Nitzan, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **1973**, 59, 241.
- 5 I. Prigogine, R. Lefever, J. S. Turner, J. W. Turner, *Phys. Lett.*, **1975**, A51, 317.
- 6 C. L. Creel, J. Ross, *J. Chem. Phys.*, **1976**, 65, 3779.
- 7 P. H. Richter, I. Procaccia, J. Ross, *Adv. Chem. Phys.*, **1980**, 43, 217.
- 8 G. Nicolis, I. Prigogine, "Self-Organization in Nonequilibrium Systems", John Wiley and Sons, New York, **1977**.
- 9 李如生, "非平衡态热力学和耗散结构", 清华大学出版社, 北京, **1986**, 第 196, 294, 315 页.
- 10 H. Haken, "Advanced Synergetics", Springer-Verlag, Berlin, **1983**, p. 46, 315, 194.
- 11 L. A. Lugiato, in "Progress In Optics XXI", ed. by E. Wolf, Elsevier Science Pub., **1984**, p. 71, 188.
- 12 李福利, "高等激光物理学", 中国科技大出版社, 合肥, **1992**, 第 543 页.
- 13 R. Bonifacio, L. A. Lugiato, in "Dissipative Systems In Quantum Optics", ed. by R. Bonifacio, Springer-Verlag, Berlin, **1982**, p. 61, 84.
- 14 Ou Fa, *Phys. Rev.*, **1990**, A41, 3021.
- 15 欧发, *物理学报*, **1992**, 41(8), 1222.
- 16 欧发, 魏宝华, 刘翠红, *物理学报*, **1994**, 43(5), 707.
- 17 Ou Fa, *Z. Phys.*, **1992**, B88, 177.
- 18 L. D. Landau, E. M. Lifshitz, "统计物理学", 人民教育出版社, 北京, **1964**, 第 323, 535 页.
- 19 "中国大百科全书, 物理 II", 中国大百科全书出版社, 北京, **1987**, 765.
- 20 钟云霄, "热力统计物理学", 科学出版社, 北京, **1988**, 第 433 页.

Critical Phenomena of the Bistability in Chemical Reactions and Landau Theory of Phase Transitions

OU Fa* WU Fu - Gen

(Department of Applied Physics, South China University of Technology, Guangzhou, 510641)

Abstract By analysing two examples, i, e, the Langmuir type of exchange process and the autocatalytic reaction system, introduced by Schlögle to simulate phase transition of first order, it is demonstrated that critical phenomena of the bistability in chemical reactions can be also cast into the standard formulation of Landau(mean - field) theory of transitions. This reveals further the feature of second - order - like transition at the critical point of line of discontinuous transitions in bistable systems and shows also the generality of critical phenomena in different bistable systems, including the chemical ones. The Landau theory of transitions, related initially to the condensed matter in equilibrium state, is generalized to more varied and interesting systems, far from equilibrium.