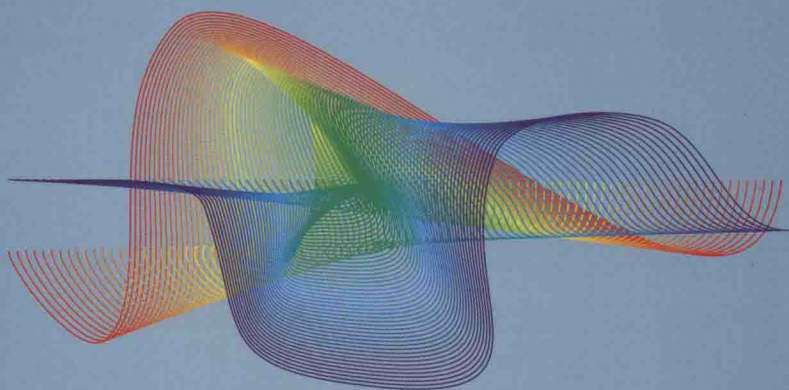


pH振荡反应

杨 珊 著



科学出版社

pH 振荡反应

杨 珊 著



科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

化学振荡是一种规律的周期性现象,其在分析化学、生命科学、生物学、仿生学、临床医学、环境保护和食品检测等众多领域都具有广阔的应用前景。作为化学振荡中重要的一类, pH 振荡由于 pH 变化的普遍性而受到广泛关注。本书系统的阐述了 pH 振荡的研究现状、研究方法、影响因素以及发展前景,以丰富的研究实例,为拓展 pH 振荡研究思路提供了理论和实验支撑,为研究其他化学振荡提供了方法及参考。

本书可作为非线性化学和化学振荡等领域的技术人员和高等院校相关专业师生的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

pH 振荡反应/杨珊著. —北京:科学出版社, 2016. 3
ISBN 978-7-03-047670-8

I. ①pH… II. ①杨… III. ①化学振荡 IV. ①04

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 049563 号

责任编辑:祝 洁 杨 丹/责任校对:张林红
责任印制:徐晓晨/封面设计:红叶图文

科 学 出 版 社 出 版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

北京中石油彩色印刷有限责任公司印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 3 月第 一 版 开本: 720×1000 B5

2016 年 3 月第一次印刷 印张: 8 1/8

字数: 141 000

定价: 85.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

序

化学振荡反应最早是由美国科学家 Bray 在 1921 年发现的,但依据经典热力学第二定律,当时人们无法解释其产生的原因,也并未重视,其研究在很长时间被人们冷落。1952 年,英国数学家图灵通过数学计算的方法,在理论上预见了化学振荡这类现象的可能性。自 1958 年苏联化学家别洛索夫(Belousov)和扎鲍廷斯基(Zhabotinsky)首次报道了金属铈催化溴酸钾氧化柠檬酸的体系呈现化学振荡现象(后称为 B-Z 反应)以来,化学振荡反应才得到关注。尤其是 20 世纪 60 年代,普利高津(Ilya Prigogine)领导的布鲁塞尔学派在非线性和非平衡态热力学研究中取得重大突破,提出了著名的耗散结构理论,该理论的建立为振荡反应提供了理论基础,从此振荡反应赢得了广泛关注,其研究得到迅速发展。20 世纪 80 年代初,我国物理化学家赵学庄在国内率先开展了化学振荡反应的研究。至 90 年代末,我国在有关化学振荡反应新体系及应用、非线性化学及反应动力学研究得到了迅速发展。与过去相比,尽管目前这方面的研究不甚引人注目,但就复杂体系研究而言,化学振荡反应仍不失其重要的理论与应用价值。2007 年诺贝尔化学奖获得者埃特尔教授在表面科学和合成氨反应研究中发现的 Pt(110)表面 CO 氧化反应过程中 CO 分压、CO₂ 生成速率和 Pt(110)表面功函数的振荡行为,无论深度还是广度都极大地加深了人们对固体表面反应动力学的理解,显示了化学振荡研究的理论价值及必要性,揭示了化学振荡反应在理论和应用上仍存在许多值得研究的课题。

国内尽管有关化学振荡反应研究论文较多,但尚未见到相关专著出版。该书作者结合自身研究成果,以 pH 振荡反应为例,系统阐述了其基本原理和基本方法,并引入了最新研究成果以及未来发展趋势等相关内容。该书对从事非线性化学研究尤其是 pH 振荡研究的相关人员,具有积极的指导与借鉴意义。

胡道道

2015 年 8 月于陕西师范大学

前 言

周期性现象广泛存在于自然界，其发生在远离平衡态的非线性体系中，化学振荡便是一种规律的非线性化学现象。化学振荡在分析化学、生命科学、生物学、仿生学、临床医学、环境保护、食品检测等众多领域都具有广阔的应用前景。由于 pH 变化具有普遍性且容易检测，pH 振荡已成为化学振荡研究中的一个热点，其在化学、医学、生命科学以及自动化等领域都具有广阔的应用前景。将 pH 振荡与 pH 敏感的物种关联，可用于模拟和解释生命体中的某些复杂过程的机理，也可用于制备自振荡高分子等新颖的化学机械装置，因此 pH 振荡具有极高的研究价值。

一直以来，关于化学振荡的研究报道很多，然而将最新研究成果整理出书的极少，而关于 pH 振荡的书籍则未见出版。本书是在查阅大量国内外文献的基础上整理而成的，介绍了 pH 振荡反应及作者近几年的科研成果。全书分为 6 章，第 1 章综述了非线性化学现象和化学振荡的研究简史、发生条件、分类及应用，并详细介绍了经典的 B-Z 反应的分类、振荡机理、反应装置及振荡影响因素；第 2 章详述了已见报道的 pH 振荡的反应体系、振荡机理、应用以及振荡的发生装置等；第 3 章以 BrO_3^- - SO_3^{2-} - $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ (BSF) 体系为例，介绍影响 pH 振荡反应行为的物理因素；第 4 章以 BSF 体系为例，介绍影响 pH 振荡反应行为的化学因素；第 5 章以 BSF 体系与 EDTA、CaEDTA 的络合为例，介绍 pH 振荡与快速平衡的耦合；第 6 章针对 pH 振荡研究中存在的问题，对 pH 振荡的未来发展前景进行了展望。

本书由渭南师范学院自然科学学术专著出版基金支持出版。书中所列的个人研究成果在完成过程中得到了陕西省自然科学基金(2013JQ2021)和渭南师范学院自然科学项目(13YKS004, 15YKF004)的经费资助，大部分的研究内容系在陕西师范大学做博士后期间的研究工作。本书在完成过程中得到了陕西师范大学胡道道教授的悉心指导和课题组同仁的无私帮助，同时获得了渭南师范学院焦更生教授和王志平副教授的鼎力支持。对于在本书的编写和出版过程中给予过大力支

持和帮助的个人和学校，在此一并致以衷心的感谢！

由于本书涉及内容广泛，限于作者的知识水平、资料收集程度以及时间等方面的原因，书中难免有不足和疏漏之处，敬请读者批评指正。

作 者

2015 年 9 月于渭南师范学院

目 录

序

前言

第 1 章 化学振荡概述	1
1.1 振荡现象	1
1.2 化学振荡研究简史	1
1.2.1 非线性化学现象	1
1.2.2 化学振荡的发展简史	3
1.2.3 化学振荡发生的条件	4
1.3 化学振荡的分类	5
1.3.1 B-Z 振荡反应	6
1.3.2 铜催化振荡体系	10
1.3.3 B-L 振荡体系	11
1.3.4 B-R 振荡体系	11
1.3.5 P-O 振荡体系	12
1.3.6 液膜振荡器	12
1.3.7 pH 振荡体系	13
1.4 化学振荡的应用	13
1.4.1 在分析检测中的应用	13
1.4.2 在研究生命现象中的应用	16
1.4.3 在智能材料中的应用	16
参考文献	21
第 2 章 pH 振荡概述	26
2.1 pH 振荡体系	26
2.2 pH 振荡机理	29
2.2.1 单底物 pH 振荡器	29

2.2.2 双底物 pH 振荡器	31
2.2.3 特殊 pH 振荡器	33
2.3 pH 振荡的应用	33
2.3.1 pH 振荡诱导产生元素振荡	33
2.3.2 pH 振荡作为驱动体系	35
2.4 pH 振荡装置	38
2.4.1 CSTR 装置	38
2.4.2 实验方法	42
参考文献	43
第 3 章 物理因素对 pH 振荡的影响	48
3.1 表观活化能的测试	48
3.2 各物理因素对 pH 振荡行为的影响	50
3.2.1 温度对 pH 振荡行为的影响	51
3.2.2 流速对 pH 振荡行为的影响	52
3.2.3 搅拌速率对 pH 振荡行为的影响	54
3.2.4 进样方式对 pH 振荡行为的影响	56
3.2.5 其他因素对 pH 振荡行为的影响	56
参考文献	57
第 4 章 化学因素对 pH 振荡的影响	59
4.1 研究方法	59
4.2 酸类物质对 pH 振荡的影响	60
4.2.1 硫酸	60
4.2.2 盐酸	62
4.2.3 磷酸	63
4.2.4 维生素 C	66
4.2.5 柠檬酸	68
4.2.6 丙烯酸	71
4.2.7 乙酸	73
4.2.8 草酸	75
4.3 有机弱酸盐对 pH 振荡的影响	78

4.3.1 苯甲酸钠	78
4.3.2 山梨酸钾	80
4.3.3 乙酸钠	82
4.4 碱类物质对 pH 振荡的影响	84
4.4.1 三聚氰胺	84
4.4.2 氨水	86
4.4.3 氢氧化钠	88
4.5 无机盐对 pH 振荡的影响	89
4.5.1 氯化钠	89
4.5.2 氯化钾	91
4.5.3 氯化镁	92
4.5.4 氯化钙	93
4.5.5 氯化铵	95
4.5.6 氯化铝	96
参考文献	100
第 5 章 pH 振荡与快速平衡反应的耦联	102
5.1 研究方法	103
5.2 EDTA 对 pH 振荡的影响	103
5.3 CaEDTA 对 pH 振荡的影响	106
5.4 BSF-CaEDTA 体系的 pH 振荡和 Ca^{2+} 振荡	108
5.5 KCl 对 BSF-CaEDTA 体系 pH 振荡和 Ca^{2+} 振荡的影响	112
参考文献	114
第 6 章 pH 振荡的发展前景	116
参考文献	117
附录：研究者传记	119

第 1 章 化学振荡概述

1.1 振荡现象

振荡现象属于周期现象范畴，而周期现象在自然界非常普遍。通常，周期现象是指一种模式在时间和/或空间上重复性地出现的现象^[1]。例如，昼夜更替、月圆月亏、潮汐、四季更替、生物节律和钟摆等。这些现象的发生是源于周期性的物理变化或周期性的化学变化。周期行为发生在远离平衡态的非线性体系(non-linear systems)中。

生物体处于远离平衡的状态，因此出现生物节律、空间有序结构，从单细胞到多细胞生物组织的各个层面均能看到生物节律现象^[2]。生物节律现象的实质就是生物体内反馈过程产生的化学振荡^[3]。表 1-1 列出了生物体内可见的重要的生物节律，这些周期性的性质都起到维持及延续生命的重要作用。

表 1-1 一些重要的生物节律 (或生物振荡)^[2,3]

振荡类型	周期
神经节律	0.01~10s
心脏跳动	1s
钙振荡	1s 至数分钟
糖分解振荡	几分钟
生物化学振荡	1~20min
细胞分裂周期	10min~24h (甚至更长)
激素的节律	10min 至数小时
24h 的节律	24h
人类排卵周期	28d
植物的年节律	1a
免疫学与生态学的振荡	数年

1.2 化学振荡研究简史

1.2.1 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,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(图 1-1)。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^[4]。

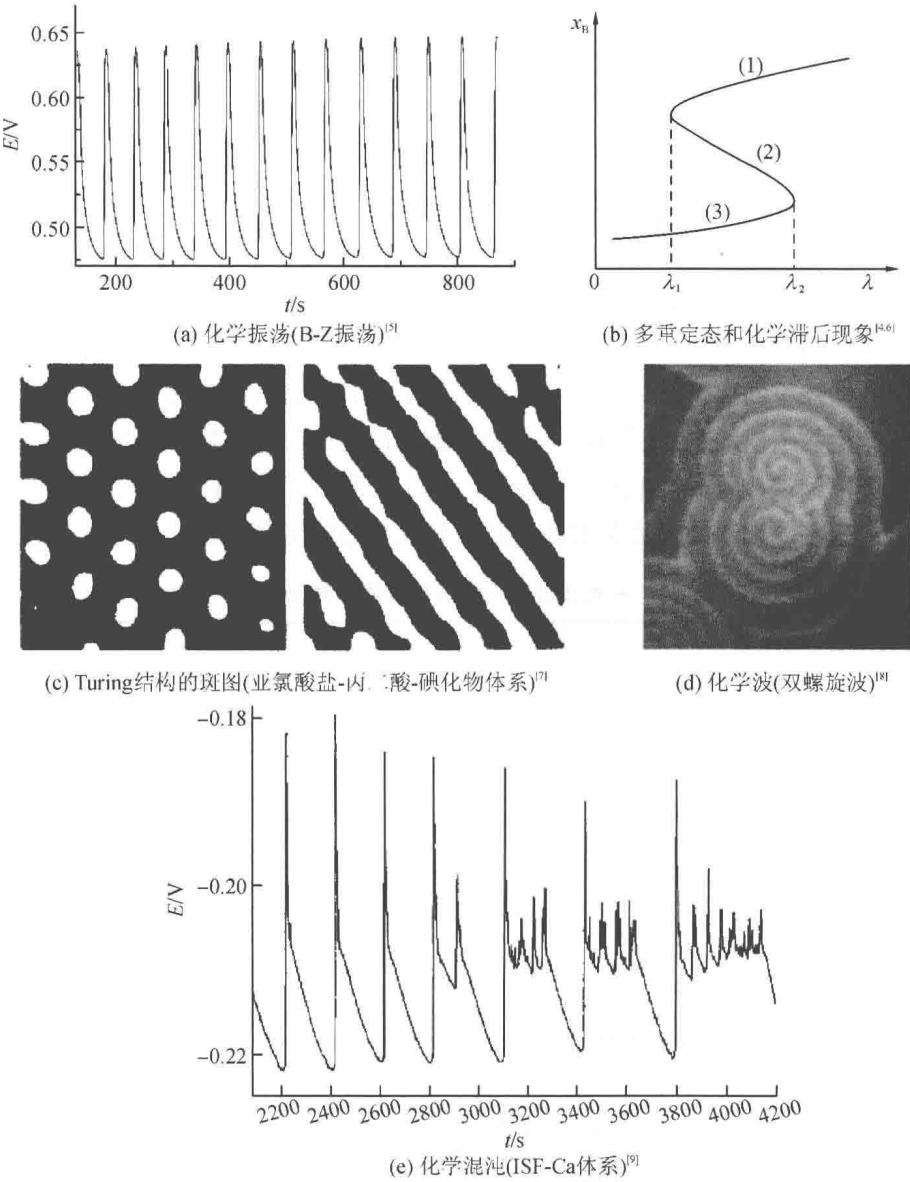


图 1-1 非线性化学现象示意图

化学振荡(chemical oscillation)广泛存在于化学系统和生物化学系统中^[4]。

所谓化学振荡,是指反应体系中某些状态量(如物质的浓度、反应温度、颜色、表面张力、电极电位、压力、热效应等)随时间、空间的变化而发生周期性变化的现象^[5,9-11][图 1-1(a)],属于远离平衡态下体系出现的一种时空有序的自组织现象。例如,经典的 B-Z 振荡体系“溴酸盐-柠檬酸- Ce^{4+} ”的颜色在淡黄色(Ce^{4+})和无色(Ce^{3+})之间周期性变化,同时,体系中 $[\text{Ce}^{4+}]/[\text{Ce}^{3+}]$ 和 $[\text{Br}^-]$ 离子浓度随着时间呈现周期行为,体系的电极电位也周期性变化^[4]。

混沌(chaos)是确定性系统所产生的随机行为。化学混沌是指化学反应系统中某些组分的宏观浓度不规则地随时间变化的现象,这种不规则性并非由实验条件的不确定性或测量仪器的不准确性造成的,而完全是由系统内部反应动力学机理所决定的^[4]。在 B-Z 反应、电化学反应、表面催化反应和生化反应等许多系统的实验中都发现了化学混沌。

定态是指不随时间变化的极限状态。在某些特定条件下,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,该现象即为化学反应体系的多重定态现象^[4]。该现象只能发生在特定的反应体系和特定的控制条件下。

Turing 结构是化学反应系统中组分浓度不随时间变化,但在空间分布上周期变化的现象,或称其为空间有序现象。

化学波是化学反应系统中组分浓度在空间分布的花样随时间而变化的波动现象,即化学波是兼具空间有序和时间有序的时空有序结构^[4]。在均相和非均相化学反应系统的实验上都发现了各种类型的化学波,如孤波、脉冲波、靶环波和螺旋波等^[4,8]。

1.2.2 化学振荡的发展简史

20 世纪初,各种有趣的现象被陆续发现,其中之一就是化学振荡现象。早在 1921 年,美国科学家 Bray 在用 H_2O_2 、 IO_3^- 和 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ (以 H_2SO_4 为介质,以 MnSO_4 为催化剂)进行反应时,就发现系统中 I_2 的浓度及 $\text{Mn}(\text{II})$ 的浓度随时间呈周期性变化,这是人们首次在均相系统中发现化学振荡反应^[10]。20 世纪五六十年代,苏联化学家 Belousov 和 Zhabotinsky 偶然发现溴酸盐在酸性介质中氧化丙烯酸、柠檬酸时产生的颜色随时间变化的振荡现象,后人为纪念该反应将其称为 Belousov-Zhabotinsky 反应,简称 B-Z 反应或 B-Z 振荡^[3]。在一定时间

内, 在远离平衡态的体系中虽然可以观察到振荡现象以及其他的周期性行为, 但由于振荡现象违背了热力学第二定律(处于非平衡态的孤立体系的熵随着时间的延长而增大, 在达到平衡时达到最大值), 所以在当时未得到科学界的认可^[3]。直到 1972 年, Field 等以化学动力学和热力学的原理为基础对 B-Z 反应进行了定量的解释, 提出了化学体系中存在振荡的有力证据^[3], 此后, 各种化学振荡反应才得到广泛的关注和研究。20 世纪 80 年代初, 系统设计新型化学振荡器的理论算法的发展刺激了化学振荡的迅速发展, 目前化学振荡已成为化学、物理和生物领域共同关注的一个方向^[4,9,12]。

国内对化学振荡的研究始于 20 世纪 80 年代初, 率先开展研究的是物理化学家赵学庄, 主要从事化学振荡新体系、化学混沌特性及其控制方面的研究。到 90 年代, 有关化学振荡反应新体系及应用、非线性化学及反应动力学研究在国内才逐渐得到迅速发展。

1.2.3 化学振荡发生的条件

化学振荡反应是一个涉及多种化学物质且充满相互竞争的复杂反应体系, 振荡现象是体系在特殊条件下所发生的现象^[13]。参与化学振荡的物质可被分为反应物(reactants)、产物(products)、中间产物(intermediates)。通常, 在化学反应中, 反应物浓度不断降低, 产物浓度不断增加, 中间产物浓度相对较低且接近伪稳态(pseudo-steady-state)的恒定值, 中间产物的生成速率本质上等于其破坏速率。在化学振荡反应中, 反应物的浓度仍然降低, 产物的浓度仍然增大, 但是中间产物或催化剂的浓度则振荡(有时可达几个数量级, 如经典 B-Z 振荡的中间产物 $[\text{Br}^-]$ 在 $10^{-11} \sim 10^{-6} \text{ mol/L}$ 振荡), 该关系见图 1-2^[13]。中间产物和催化剂物种浓度的振荡由整个反应自由能的单调降低驱动。除了简单振荡之外, 化学振荡反应还可能出现许多相关的非线性化学现象, 包括多稳态、滞后、行波、混沌等^[13]。

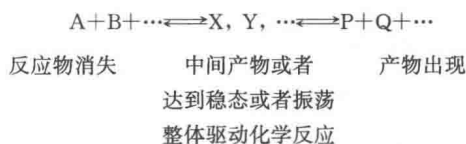


图 1-2 化学振荡反应过程图示^[13]

经过众多科学家的共同努力, 根据 Prigogine 等的学说, 产生化学振荡需要

满足4个条件^[14,15]：

(1) 开放体系。孤立体系与环境既没有能量也没有物质交换，是熵增加的不可逆过程；封闭体系(closed system or batch system)与环境只有能量交换没有物质交换，在其中产生的振荡会随时间衰减直至消失，体系最终达到热力学平衡态。开放体系(open system)的能量与物质均可与环境交换，因而要产生持续稳定的振荡，必须在不断补充反应物的开放体系中进行。

(2) 远离热力学平衡态。当体系处于平衡态或近平衡态时，自发过程总是导致系统熵增加，所以系统不可能产生有序的结构，即不可能出现化学振荡。由于化学振荡是一种时空有序的自组织现象，只有远离平衡态时，体系才具有足够的反应推动力，才可能实现从无序自发地转化为有序，从而产生化学振荡。

(3) 存在反馈。即构成体系的反应通过两个过程——正反馈(positive feedback)和负反馈(negative feedback)将体系输出的信号再输入到体系中。为了产生振荡现象，在整个反应序列中，至少有一步的产物对它本身或前面某步反应物的生成速度产生加速或抑制的影响，即在反应序列中应该有一封闭的反馈环存在。

(4) 存在双稳态。化学振荡是和失稳现象相联系的，一个振荡反应体系往往具有双稳态或多重定态。化学振荡通常在两个稳定态(steady states)之间跃迁。这里所谓的稳定态是指所有外部参数都达到恒定值，并且在参数发生微小变化后仍能恢复原状态而不转变成一个新的状态。也就是说，在称之为约束的一组相同的外部条件下，该体系能够在两种不同的稳态中存在或具有多重定态。

1.3 化学振荡的分类

目前已见报道的化学振荡器有200多种^[16]。按照反应所处的相态，可分为^[17]：液相、固相和气相中的化学振荡；按照反应物所处相态的均一性，可分为：均相化学振荡和非均相化学振荡；按照化学组成的相似性，可将体系分为^[16]：溴酸盐振荡器、亚氯酸盐振荡器、亚溴酸盐振荡器、氧振荡器、硫振荡器、Cu(II)催化振荡器、Mn振荡器和pH振荡器等；按照组成和反应机理的不同，可将体系分为^[16,18]：B-Z振荡器、B-L振荡器、B-R振荡器、铜催化振荡器、液膜振荡器、P-O振荡器以及pH振荡器等。

1.3.1 B-Z 振荡反应

B-Z 反应是最受人们重视并且被广泛、深入研究的化学振荡。B-Z 反应是指溴酸盐在酸性介质中氧化有机酸、酮或酯等一类含有活泼亚甲基化合物的化学振荡反应^[15]。B-Z 反应在酸性介质中进行,除常用 H_2SO_4 外, HNO_3 和 H_3PO_4 等均可使用,由于 Cl^- 对振荡反应有强烈的抑制作用,因此 B-Z 振荡不能采用 HCl 作酸性介质。B-Z 反应关键组分是催化剂和有机物,酚和胺也可以作为有机底物;B-Z 反应中会产生 HBrO_2 ,它是反应中的自催化组分。实践证明,凡是 $\text{M}^{(n+1)+} + \text{e} \longrightarrow \text{M}^{n+}$ 电极电位在 $1.51 \sim 1.00\text{eV}$ 的金属离子均可作为 B-Z 振荡体系的催化剂,即使某些金属离子不能达到此条件,但其某种络合物若能达到此条件也可以作为振荡体系的催化剂^[19]。几乎所有的过渡金属(或络合物)都可用作 B-Z 振荡体系的催化剂,必要条件是金属离子必须要有 2 个稳定的氧化态,且只能转移一个电子。目前常用的催化剂电对有 $\text{Ce}^{\text{III}}/\text{Ce}^{\text{IV}}$ (1.44eV), $\text{Mn}^{\text{II}}/\text{Mn}^{\text{III}}$ (1.49eV), $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bpy})_3^{3+}$ 以及 $\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2^{2+}/\text{Fe}(\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2)_2^{3+}$ (1.06eV)等^[19]。还原剂的电极电位应在 1.0eV 以下,一些具有活泼亚甲基的含氧有机化合物恰好符合此条件,如丙二酸、溴化丙二酸、马来酸、苹果酸、酒石酸、柠檬酸、乙酰丙酮、乙酰乙酯等,脂肪族多元羧酸和多元酮及酯都可以作为 B-Z 反应的有机底物,但草酸、丙醇二酸、琥珀酸却不能参与振荡^[19]。

1. 分类

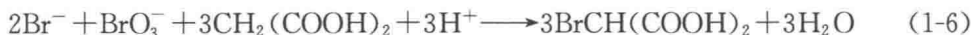
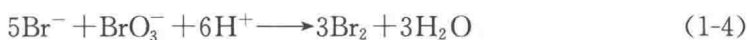
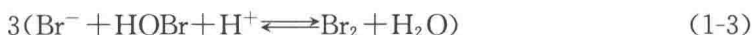
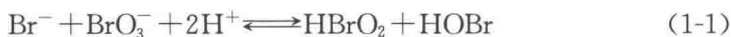
按照反应类型可将 B-Z 振荡反应分为五类^[20]: ①经典 B-Z 振荡反应,指具有金属催化剂的溴酸盐振荡器,表达式为 $\text{BrO}_3^- - \text{Org} - \text{M}^{n+} - \text{H}^+$; ②非催化 B-Z 振荡反应,是指在无金属离子催化剂存在时仍可以发生振荡的反应,表达式为 $\text{BrO}_3^- - \text{Org} - \text{H}^+$; ③耦合催化 B-Z 振荡,表达式为 $\text{BrO}_3^- - \text{Org} - \text{M}_1 - \text{M}_2 - \text{H}^+$,即必须在两种金属离子催化剂[如 $\text{Mn}^{2+} - \text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$]存在下才能够产生振荡反应,此处 Org 通常指氨基酸及其衍生物,包括多肽和蛋白质; ④双底物 B-Z 振荡,也称复合底物 B-Z 振荡,表达式为 $\text{BrO}_3^- - \text{Org}_1 - \text{Org}_2 - \text{M}^{n+} - \text{H}^+$,是当有机底物难以发生溴代反应时,则可以加入溴代剂(如丙酮)去除过量 Br_2 才能观察到振荡,例如:乳酸-丙酮-溴酸钾- Mn^{2+} -硫酸、氟离子-乳酸-丙酮-溴酸钾- Mn^{2+} -硫酸、对氨基苯磺酸- KBrO_3 - H_2SO_4 -丙酮- $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ 等体系^[21]; ⑤异相 B-Z 振荡,是指振荡体

系为非均相体系，一般为固液相体系或液气相体系，此类报道很少。

2. 机理

对 B-Z 振荡反应机理的研究始于 20 世纪 70 年代，目前普遍为众人所接受的是 1972 年由 Field、Körös 和 Noyes 提出的 FKN 模型^[22]。该模型机理不仅解释了 B-Z 振荡，提出了振荡反应研究的化学和理论基础，同时还阐明了水中 BrO_3^- 、 $\text{BrO}_2\cdot$ 、 HBrO_2 、 HOBr 、 Br_2 和 Br^- 的化学反应^[13]。FKN 机理基于 B-Z 反应中存在两组本质上互不反应的反应——过程 A 和过程 B，它们由第 3 组反应——过程 C 耦联并由控制反应体系在过程 A 和过程 B 之间交替进行。 Br^- 是关键的中产物，它的浓度决定是按过程 A(高 $[\text{Br}^-]$)进行还是按过程 B(低 $[\text{Br}^-]$)进行。

过程 A

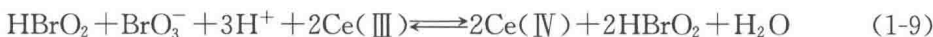


当 $[\text{Br}^-]$ 高且催化剂以 $\text{Ce}(\text{III})$ 为主时，过程 A 占主导。过程 A 的净效果[式(1-6)是式(1-1)~式(1-3)和式(1-5)的总和]是 Br^- 的消耗和 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ 的生成。过程 A 涉及的皆为非自由基物种，且不涉及催化剂铈离子的氧化过程，即：在过程 A 中 $\text{Ce}(\text{III})$ 不被氧化为 $\text{Ce}(\text{IV})$ 。这是由于 $\text{Ce}(\text{III})$ 氧化为 $\text{Ce}(\text{IV})$ 的反应为单电子转移过程，但过程 A 中的物种皆为双电子的氧原子转移的氧化剂。过程 A 中式(1-1)生成的 HBrO_2 由式(1-2)消耗，使之达到伪稳态的低浓度(约 10^{-8} mol/L)^[13]。

当过程 A 消耗 Br^- 至足够低时， HBrO_2 将会参与式(1-7)的反应，并与方程式(1-2)竞争，式(1-7)启动了过程 B。物种 $\text{BrO}_2\cdot$ 是单电子氧化剂。计量方程式(1-9)是式(1-7)和式(1-8)的和，它是 HBrO_2 的自催化过程，即：每一分子的 HBrO_2 反应生成两个 HBrO_2 分子。因此，当 $[\text{Br}^-]$ 降低到一定值时，过程 B 占主导， $[\text{HBrO}_2]$ 以指数式增长到新的伪稳态。 $[\text{HBrO}_2]$ 按式(1-9)生成，按

式(1-10)消耗,同时 $[\text{Br}^-]$ 按式(1-2)降到非常低。过程 B 中 HBrO_2 在伪稳态的浓度约 10^{-6} mol/L , Ce(III) 按照计量方程式(1-11)被氧化为 Ce(IV) 。过程 B 替代过程 A 占主导时的自催化过程是振荡反应被普遍接受的特点。过程 A 和过程 B 共同代表已知振荡反应中常见的一类双稳态。在封闭反应器中, B-Z 反应不存在真正的稳态,而在连续流动搅拌反应器中则存在真正的稳态^[13]。

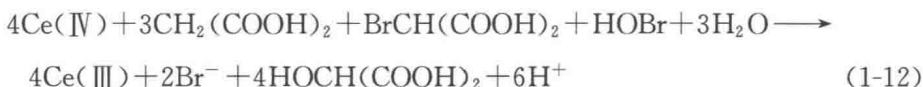
过程 B



$$[(1-11) = 2 \times (1-9) + (1-10)]$$

Br^- 的消耗必然导致过程 A 转向过程 B, 而要产生振荡则必须终止过程 B, 即: 再重返过程 A 控制体系的状态, 同时需要通过 Ce(IV) 被还原为 Ce(III) 来重置体系。该重置体系的任务由过程 C 担任。过程 C 远非过程 A 和过程 B 那样容易理解, 故此仅用净的计量方程式(1-12)代表其过程。当 Ce(IV) 和 HOBr 积累到一定量, 过程 C 才启动, 其生成的 Br^- 则是过程 B 的抑制剂, 如此便完成了滞后的负反馈环节。过程 C 同时也将还原 Ce(IV) 为 Ce(III) , 为下一个振荡重启过程 B 做准备。过程 C 中 Ce(IV) 与 $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$ 和 $\text{BrCH}(\text{COOH})_2$ 反应会产生自由基, 如 $\cdot\text{CH}(\text{COOH})_2$, 该自由基会催化式(1-13)和式(1-14)产生更多的 Br^- 和 CO_2 。过程 C 的主要特点是以过程 B 的主要产物 HOBr 和 Ce(IV) 为原料产生 Br^- ^[13]。

过程 C



简而言之, 过程 A、B、C 合起来构成一个反应的振荡周期, 过程 A 消耗 Br^- , 过程 B 是一个自催化过程, 过程 C 生成 Br^- , 整个过程以丙二酸的消耗为