

## Nove fizičkohemiske metode

# Metode ispitivanja dinamike složenih reakcionih sistema

Ljiljana Kolar-Anić i Željko Čupić

## Sadržaj

### I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)

#### 1. Složeni reakcioni sistemi

(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)

#### 2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema

#### 3. Modeliranje složenih reakcionih sistema

### II predavanje (Željko Čupić)

# **Metode ispitivanja dinamike složenih reakcionih sistema**

Ljiljana Kolar-Anić i Željko Čupić

## **Sadržaj**

I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)

### **1. Složeni reakcioni sistemi**

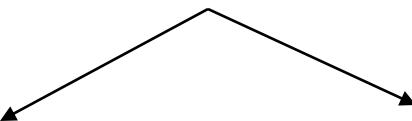
**(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)**

### **2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema**

### **3. Modeliranje složenih reakcionih sistema**

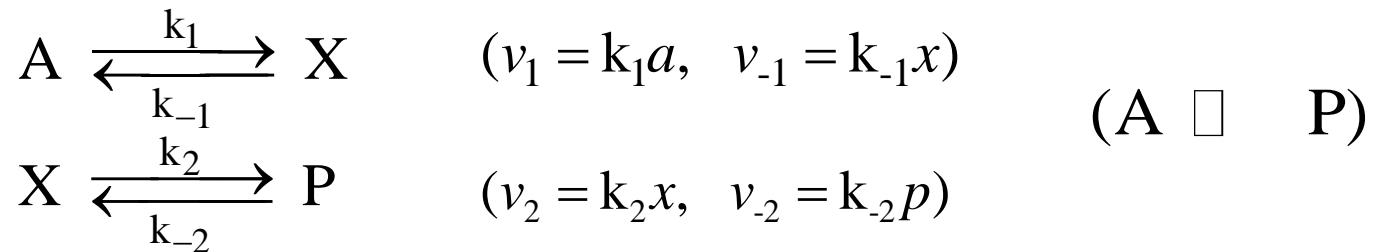
II predavanje (Željko Čupić)

Svi reakcioni sistemi,  
pa i složeni reakcioni sistemi dele se na



Linearne i Nelinearne

# Linearni reakcioni sistemi



a) **Ravnotežno stacionarno stanje,  $t \rightarrow \infty$ ,  $v_1 = v_{-1}$  i  $v_2 = v_{-2}$**

$$x_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} a_{eq} = \frac{k_{-2}}{k_2} p_{eq} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{eq}}{a_{eq}}$$

b) **Neravnotežna stacionarna stanja,  $0 < t < \infty$**

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a + k_{-2} p - (k_{-1} + k_2) x$$

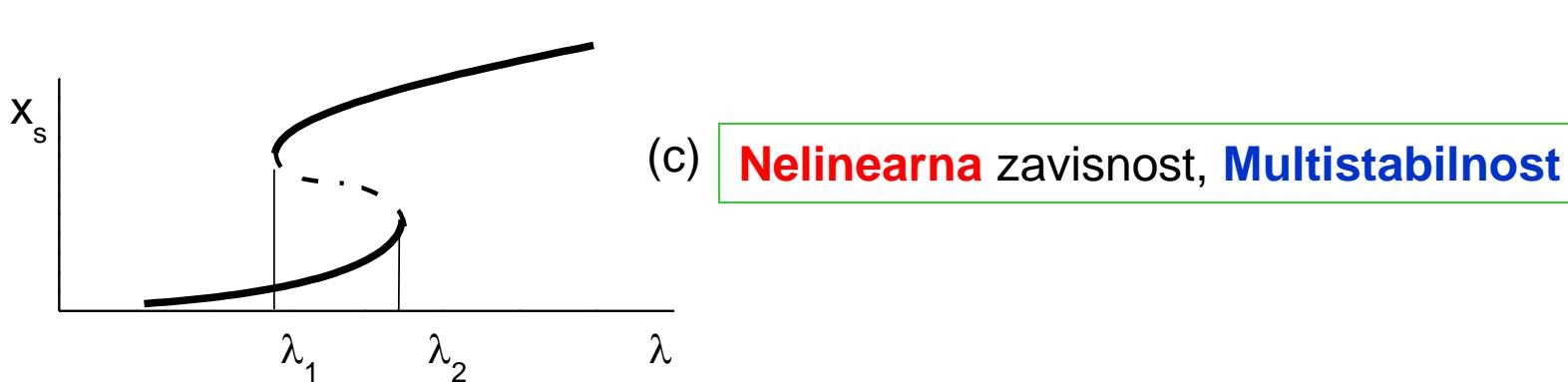
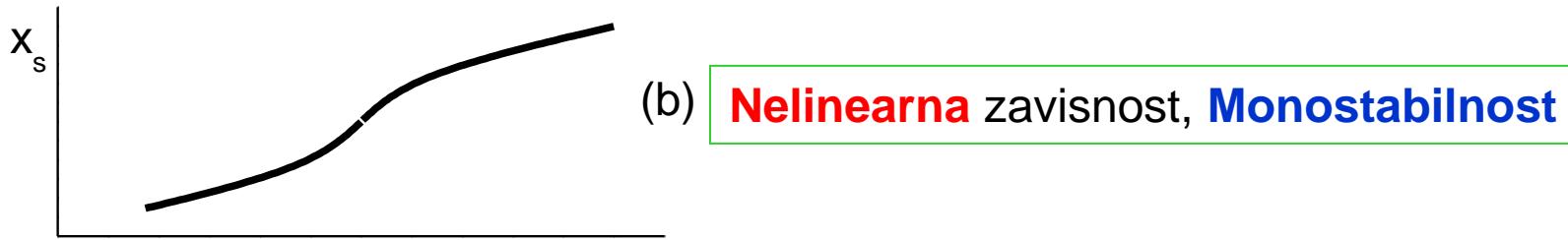
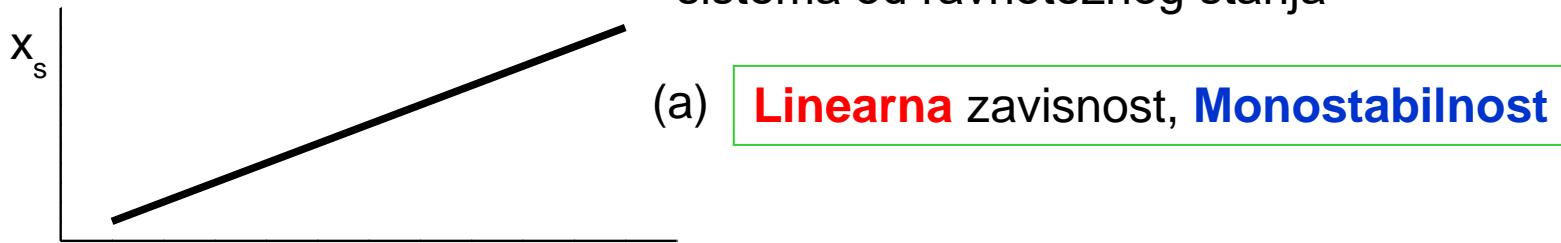
$$\frac{dx}{dt} = \lambda - k x \quad \Rightarrow \quad \lambda - k x_s = 0, \quad x_s = \frac{\lambda}{k}$$

# Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

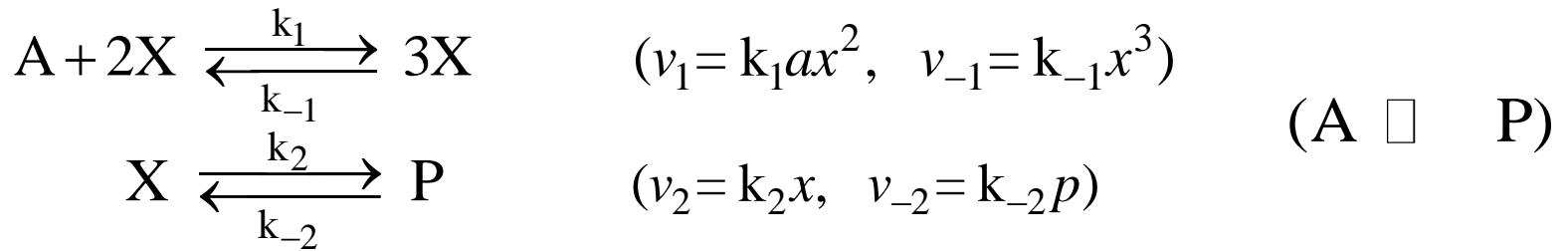
$x_s$  = funkcija stanja (steady state concentration of x)

$$x_s = f(\lambda)$$

$\lambda$  = kontrolni parametar koji označava udaljenost sistema od ravnotežnog stanja



# Nelinearni reakcioni sistemi



a) Ravnotežno stacionarno stanje,  $t \rightarrow \infty$ ,  $v_1 = v_{-1}$  i  $v_2 = v_{-2}$

$$x_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} a_{\text{eq}} = \frac{k_{-2}}{k_2} p_{\text{eq}} \quad \Rightarrow \quad \frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{\text{eq}}}{a_{\text{eq}}}$$

b) Neravnotežna stacionarna stanja,  $0 < t < \infty$

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax^2 - k_{-1} x^3 - k_2 x + k_{-2} p$$

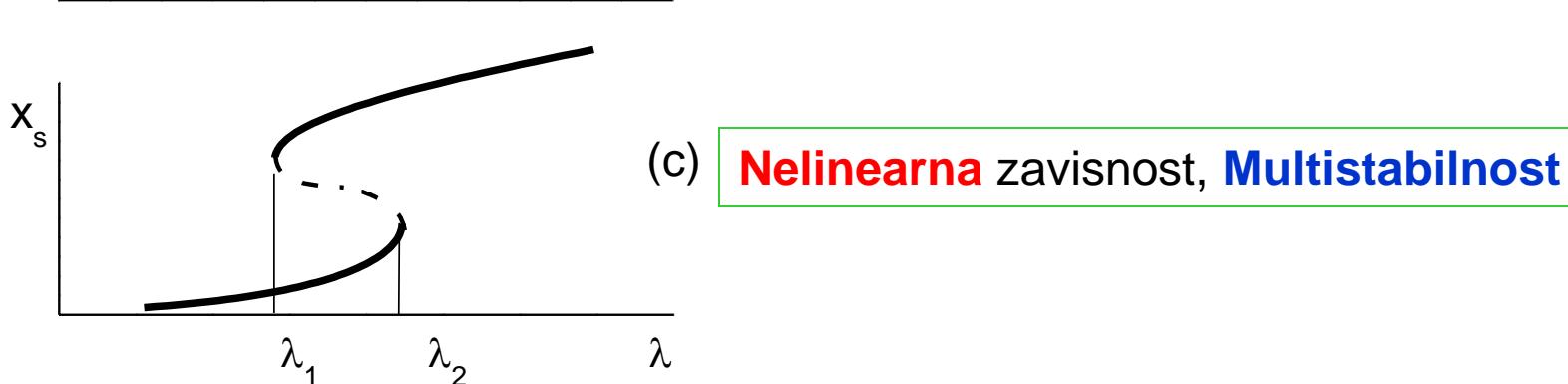
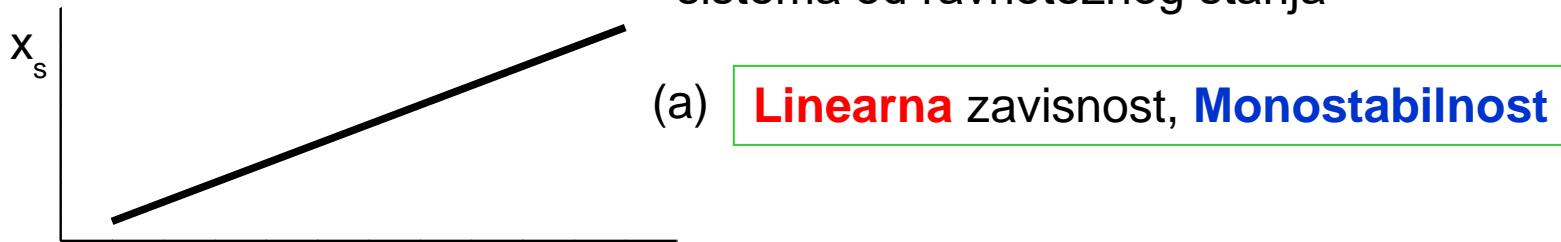
$$\frac{dx}{dt} = -x^3 + \mu x + \lambda \quad \Rightarrow \quad x_s^3 - \mu x_s - \lambda = 0$$

# Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

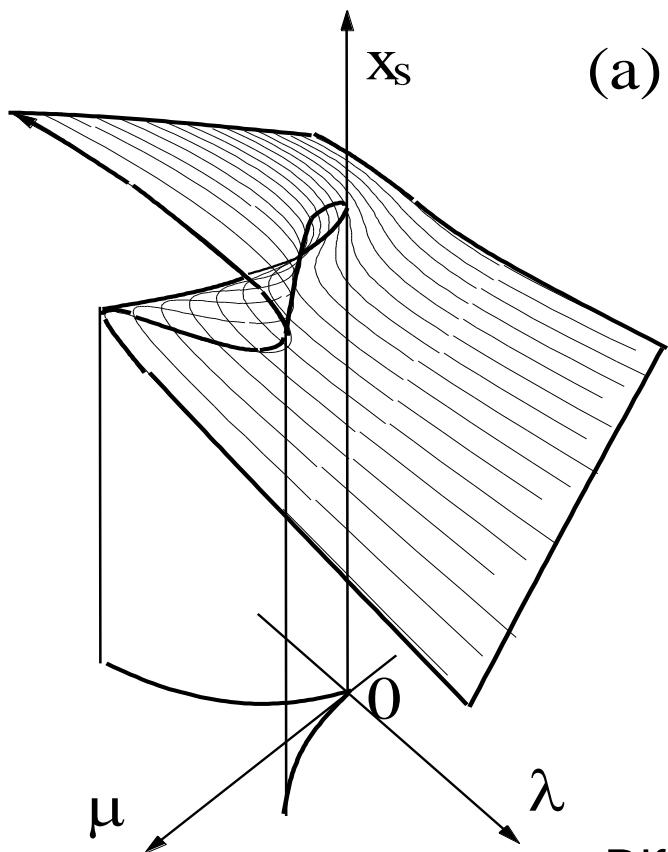
$x_s$  = funkcija stanja (steady state concentration of x)

$$x_s = f(\lambda)$$

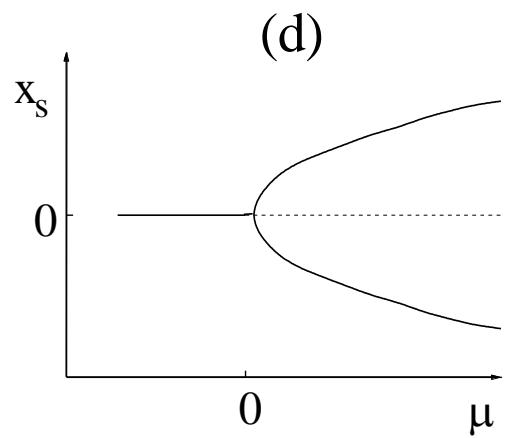
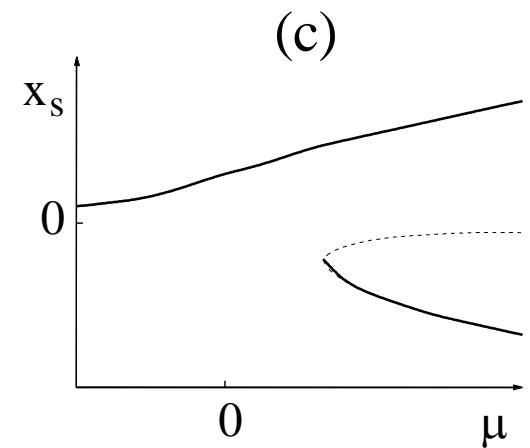
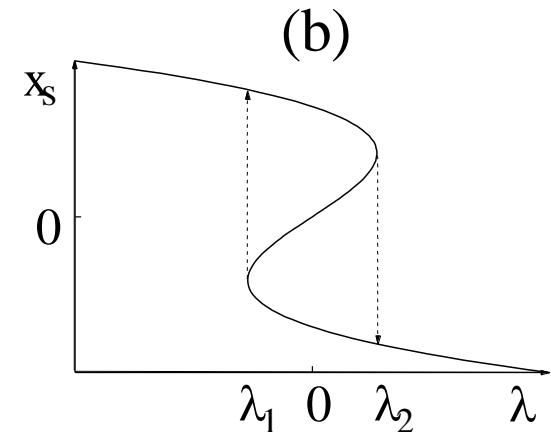
$\lambda$  = kontrolni parametar koji označava udaljenost sistema od ravnotežnog stanja



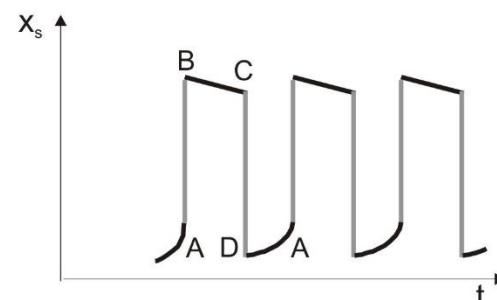
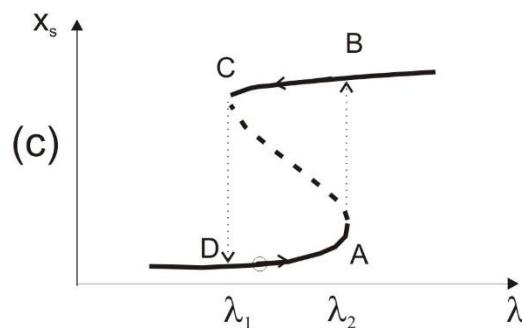
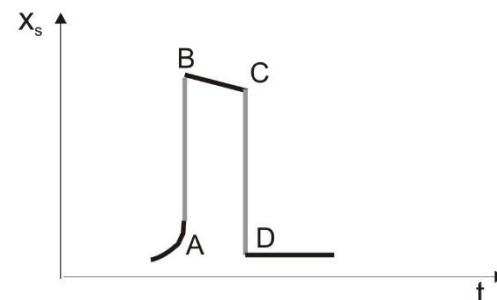
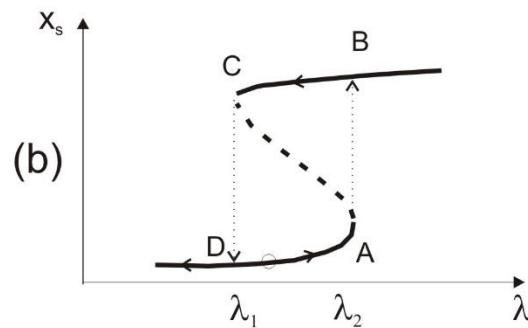
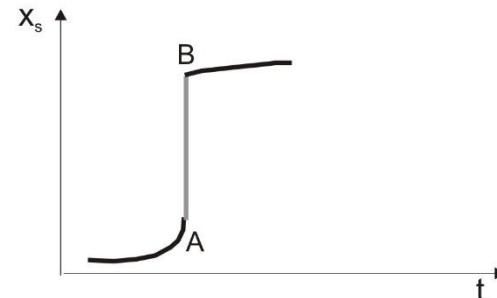
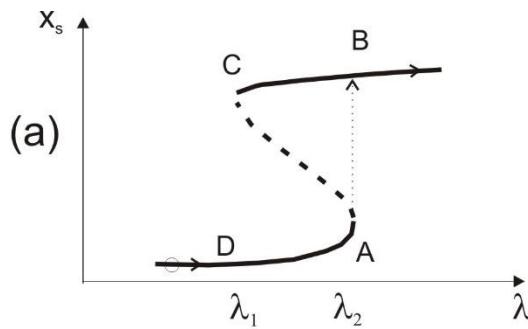
- (a) Uticaj parametara sistema  $\mu$  i  $\lambda$  na neravnotežna stacionarna stanja intermedijera  $x_s$ ;  
 (b) Presek u  $x_s - \lambda$  ravni kada je  $\mu = \text{const.} > 0$ .  
 (c) Presek u  $x_s - \mu$  ravni kada je  $\lambda = \text{const.} < 0$ .  
 (d) Presek u  $x_s - \mu$  ravni kada je  $\lambda = 0$ .



Bifurkacioni dijagrami

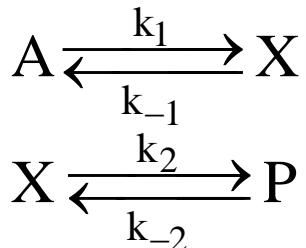


# Fazni prostor i vremenska evolucija oscilatornog sistema

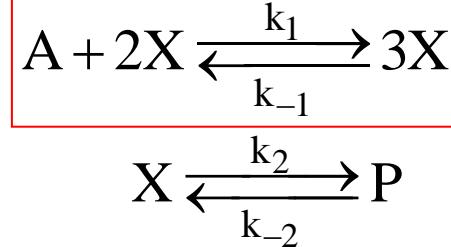


# Linearni i nelinearni reakcioni sistemi i povratna sprega (feedback)

Linearni



Nelinearni



Sumarna reakcija u oba slučaja:  $A \rightleftharpoons P$

Ravnotežno stacionarno stanje:

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{eq}}{a_{eq}}$$

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{eq}}{a_{eq}}$$

Neravnotežna stacionarna stanja:

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_1 a + k_{-2} p - (k_{-1} + k_2) x \\ &= \lambda - kx \end{aligned}$$

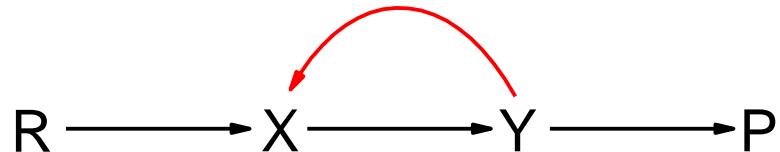
$$x_s = \frac{\lambda}{k}$$

$$\begin{aligned} dx/dt &= k_1 a x^2 - k_{-1} x^3 - k_2 x + k_{-2} p \\ &= -x^3 + \mu x + \lambda \end{aligned}$$

$$x_s^3 - \mu x_s - \lambda = 0$$

## Povratna sprega

je opšti naziv za fenomen u kome produkt nekog procesa utiče na brzinu svoga nastajanja u pozitivnom ili negativnom smislu



Primeri direktnе povratne sprege u hemijskim reakcijama:



**Povratna sprega** je prisutna skoro svuda; tako i u  
nekim hemijskim sistemima,  
uglavnom svim biohemijskim sistemima, i u  
svim društvenim sistemima.

# Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema

Sistemi izvedeni iz ravnoteže se mogu samoorganizovati na načine nesvojstvene polaznom stanju. “Tako se pokazuje da neravnoteža može postati izvor reda i da nepovratni procesi mogu voditi novom tipu dinamičkih stanja materije koji se nazivaju *disipativne strukture*”\*

---

\*Citat iz predavanja: Ilya Prigogine, *Time, Structure and Fluctuations*, Nobel Lecture in chemistry, 1977.

Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema možemo podeliti na:

1. Vremenske
2. Vremensko-prostorne

# **Metode ispitivanja dinamike složenih reakcionih sistema**

Ljiljana Kolar-Anić i Željko Čupić

## **Sadržaj**

### **I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)**

#### **1. Složeni reakcioni sistemi**

(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)

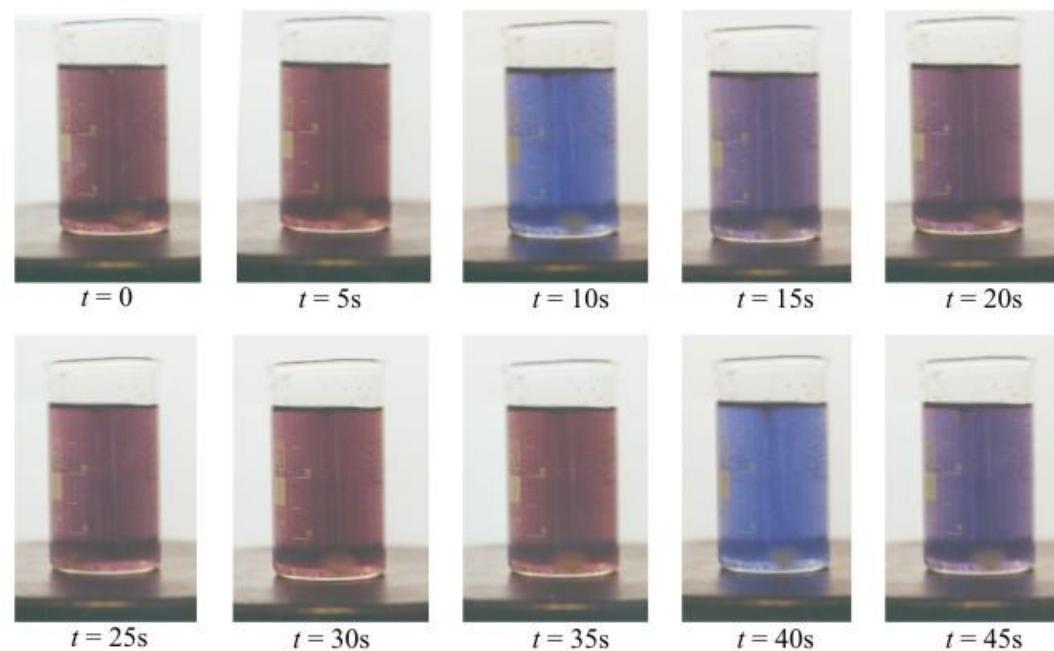
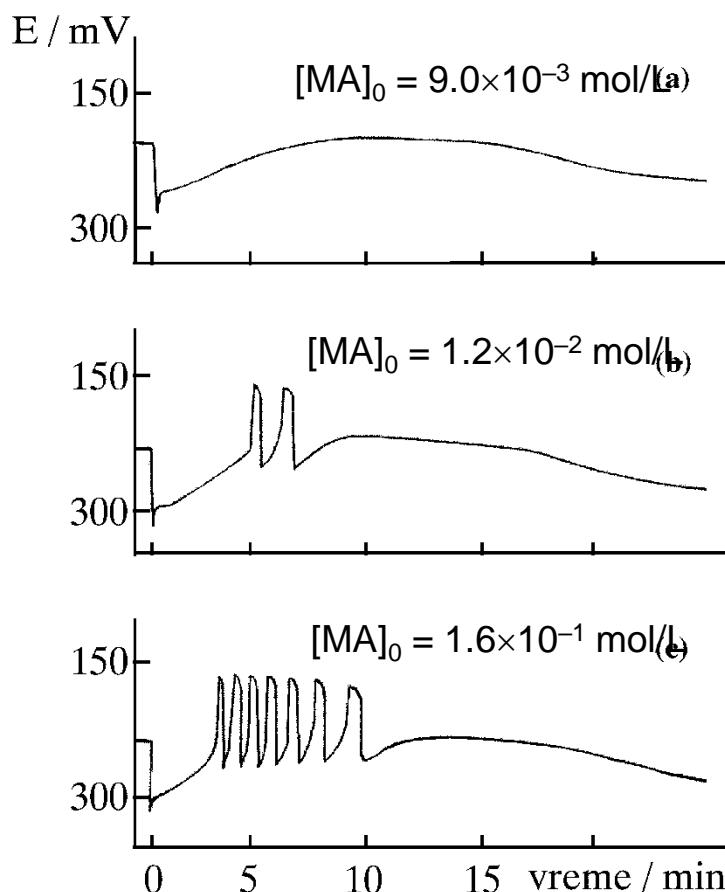
#### **2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema**

#### **3. Modeliranje složenih reakcionih sistema**

### **II predavanje (Željko Čupić)**

# U hemiji i fizičkoj hemiji

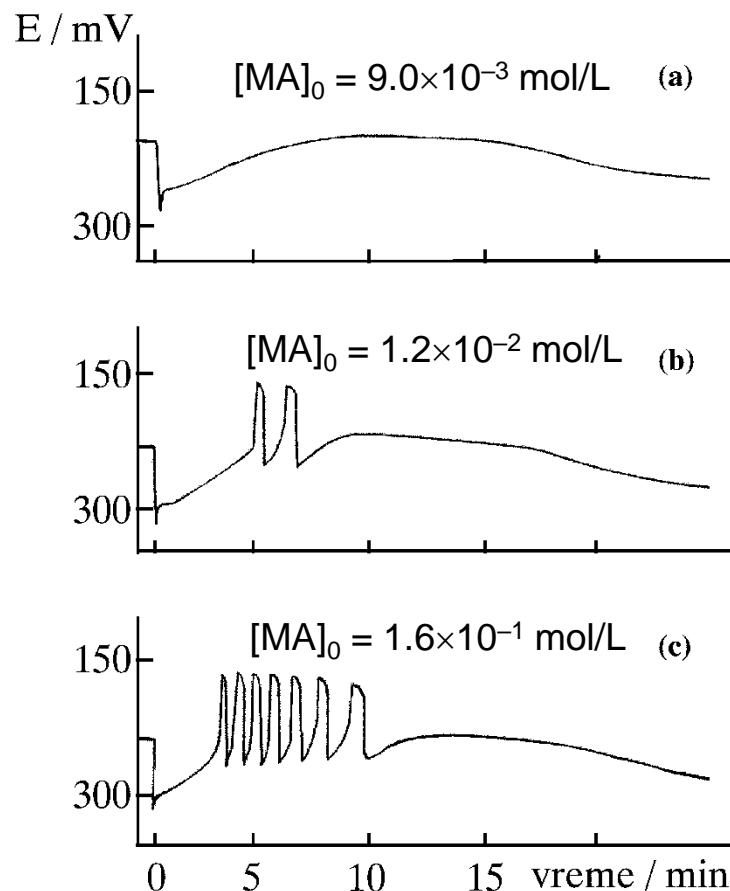
## 1. Razlaganje malonske kiseline katalizovano bromatnim i metalnim jonica (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)



Fotografije reakcionog rastvora BŽ oscilatora sa feroinom u različitim trenucima evolucije. (Slika preuzeta iz <http://de.wikipedia.org/wiki/Belousov-Zhabotinsky-Reaction>.)

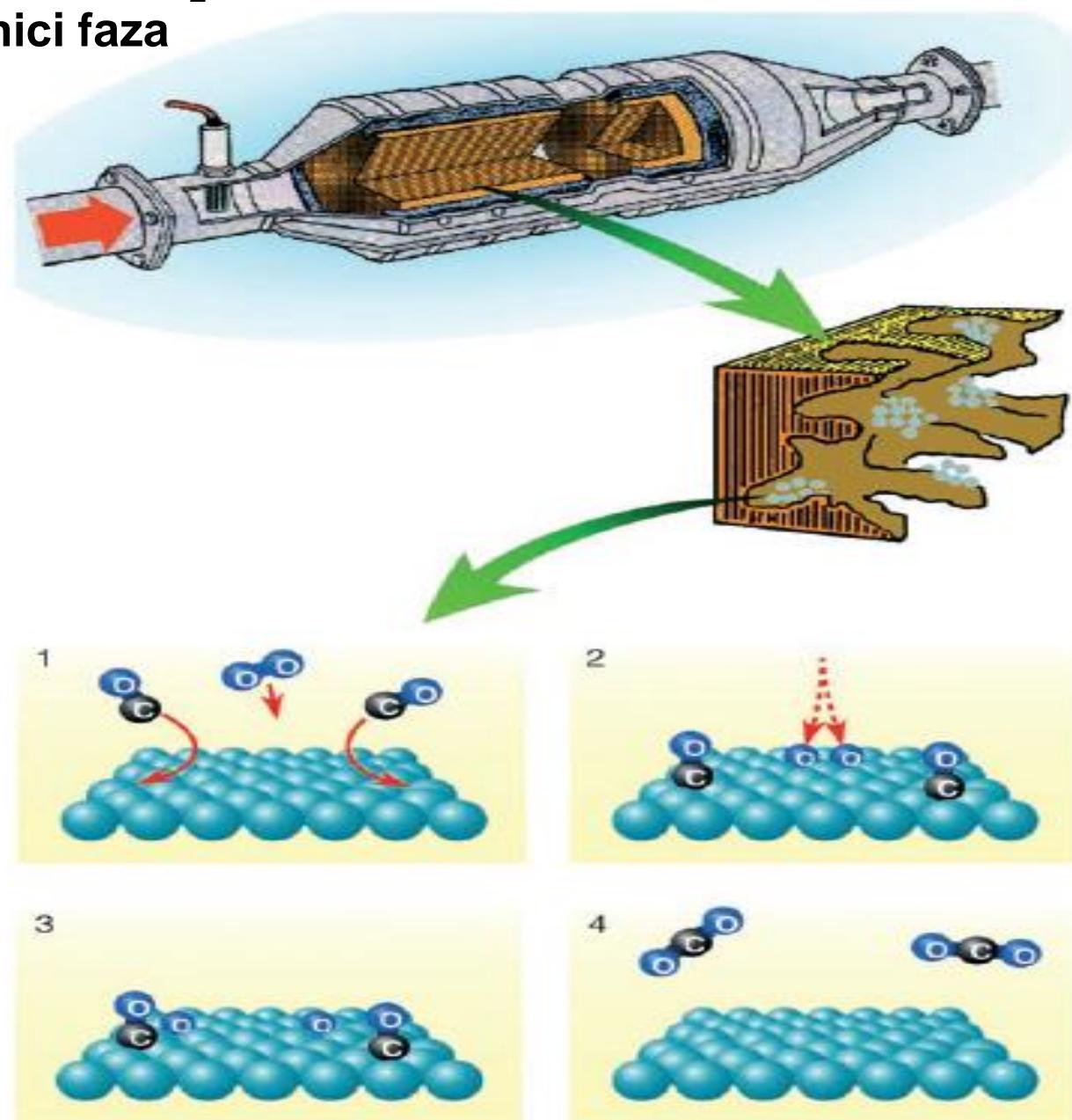
# U hemiji I fizičkoj hemiji

## 1. Razlaganje malonske kiseline katalizovano bromatnim i metalnim jonica (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)



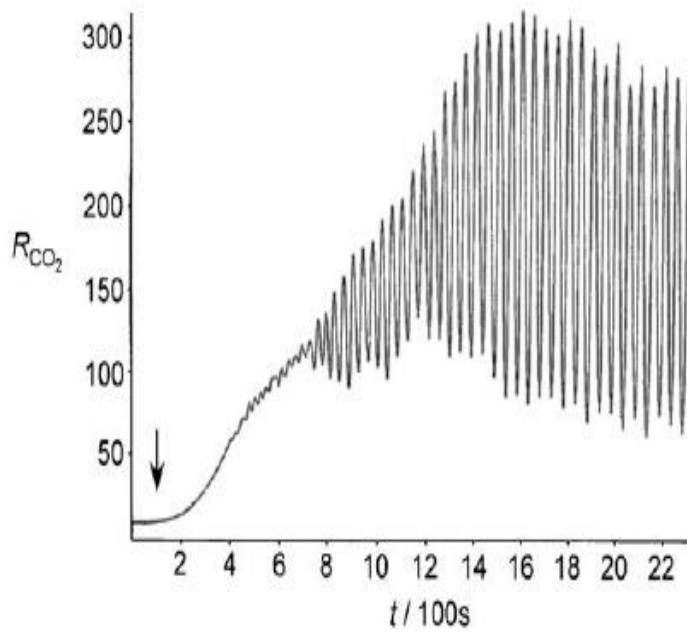
## 2. Katalitička oksidacija CO do CO<sub>2</sub> na površini platine i formiranje složenih struktura na granici faza

Prof. dr Gerhard Ertl,  
dobjitnik Nobelove nagrade  
za hemiju 2007. godine,  
posvetio je  
svoj naučni rad ispitivanju  
tipičnih fizičkohemijskih  
reakcionih sistema,  
konkretno,  
**kompleksnih procesa i  
samoorganizacionih pojava  
na površini čvrstih tela.**

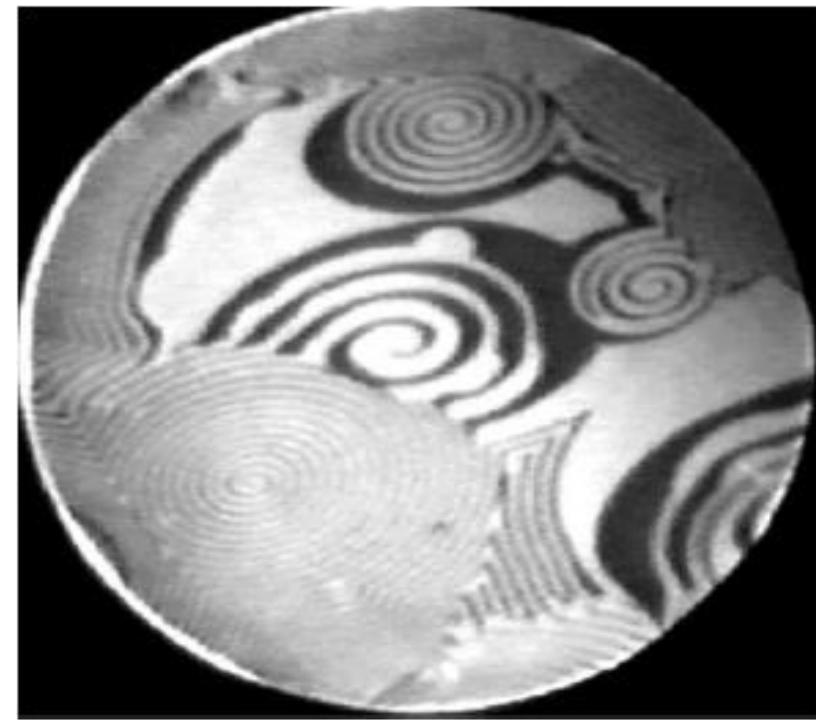


Grafički prikaz procesa koji se dešava na katalizatoru u automobilu i prikaz načina na koji se odvija oksidacija CO.

Katalitička oksidacija CO do CO<sub>2</sub> na površini platine i formiranje složenih struktura na granici faza. (Eksperimentalna ispitivanja)



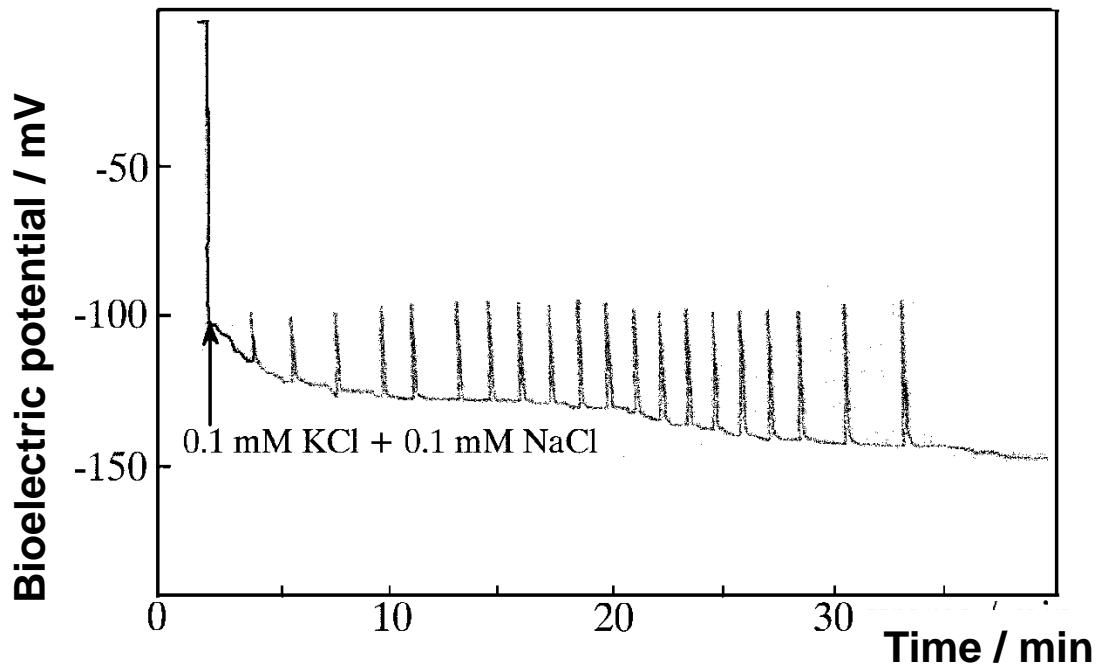
Oscilatorna promena brzine formiranja CO<sub>2</sub> na Pt (110) u toku vremena.  
T = 470 K; p<sub>CO</sub> = 3 · 10<sup>-5</sup> mbar.  
Strelica označava trenutak brze promene parcijalnog pritiska kiseonika.



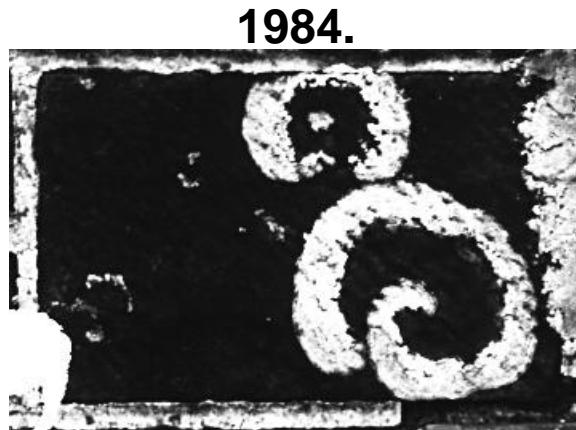
Putujući spiralni talasi snimljeni tehnikom fotoemisione elektronske spektroskopije (PEEM);  
T = 448 K; p<sub>CO</sub> = 4,3 · 10<sup>-5</sup> mbar;  
p<sub>kiseonika</sub> = 4 · 10<sup>-4</sup> mbar.  
Dijametar slike je 500 μm.

# U biologiji

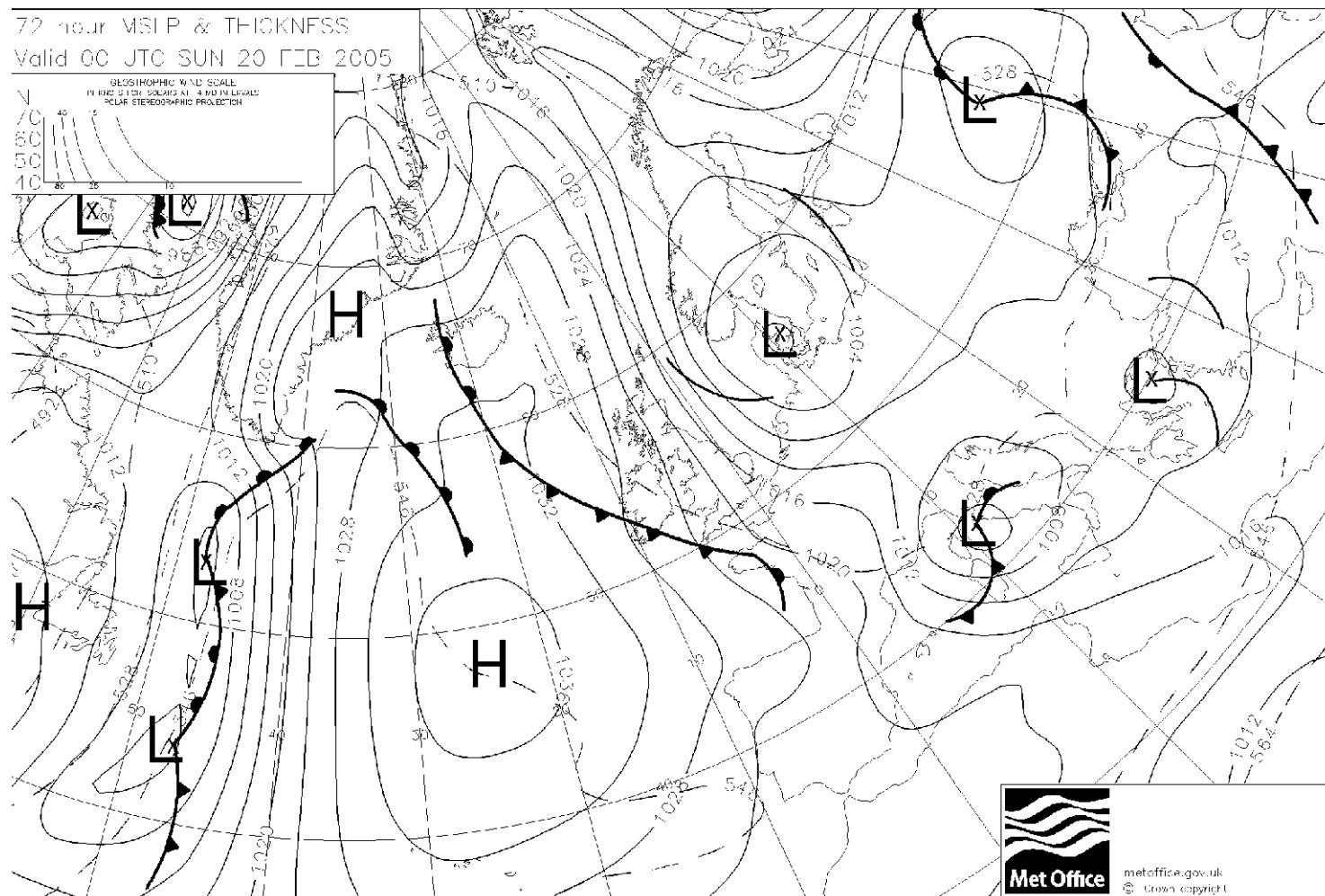
Oscilatorna evolucija  
bioelektričnog potencijala  
citoplazme ćelije slatkovodne  
alge *Nittella mucronata*



Rasprostiranje (širenje)  
kolonije lišajeva



# U Klimatologiji (Meteorologiji)



Najinteresantnije

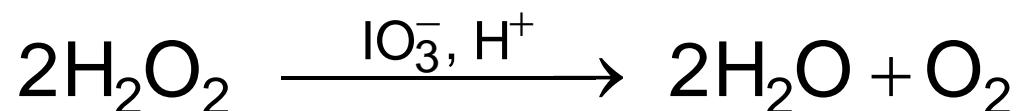
## dinamičke strukture u vremenu

kao što su

**multistabilnost, prosto oscilatorno dinamičko stanje, oscilacije mešanih modova i haos,**

posmatraćemo malo detaljnije na

**reakciji razlaganja vodonikperoksida  
u prisustvu jodatnog i vodoničnog jona,**



poznatoj pod nazivom

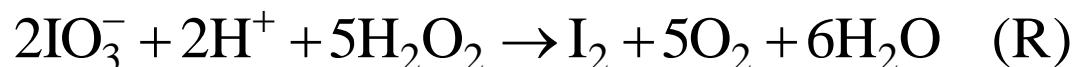
**Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija.**

## Zašto analiziramo Bray-Liebhafsky reakciju?

To je **nelinearna reakcija sa povratnom spregom**,  
naizgled **veoma jednostavna, ali složena**,  
mada ne tako složena kao što je to bilo koja biohemijska reakcija.

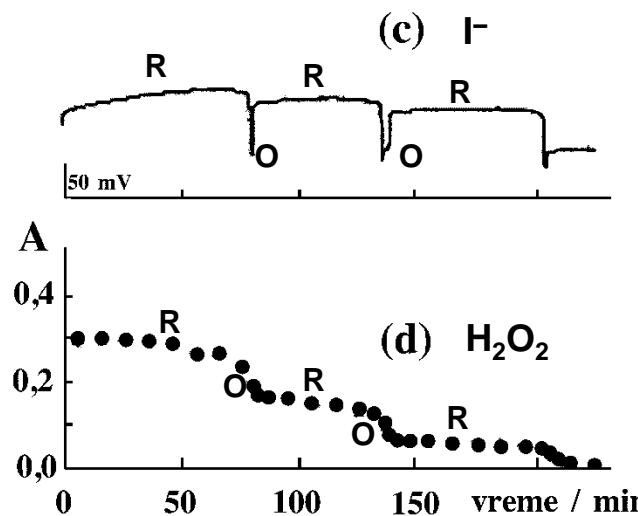
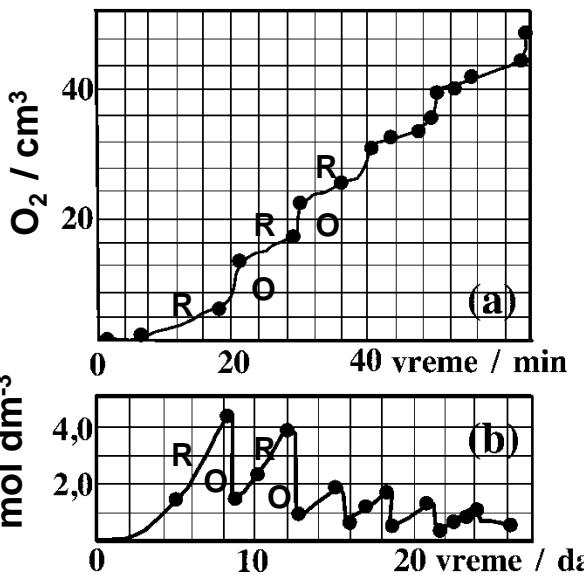
U ovoj **složenoj homogenoj katalitičkoj reakciji** (ili, bolje, procesu) učestvuju brojni intermedijeri kao što su  $I_2$ ,  $I^-$ ,  $HIO$ ,  $HIO_2$  i drugi.

Globalna reakcija (D) je rezultat redukcije (R) jodata do joda i oksidacije (O) joda do jodata po složenoj reakcionoj šemi:



Ako je  $v_R = v_O$ ,  $\Rightarrow$  **monotonno** razlaganje.

Ako je periodično  $v_R > v_O$  i  $v_R < v_O$ ,  $\Rightarrow$  **oscilatorno** razlaganje.

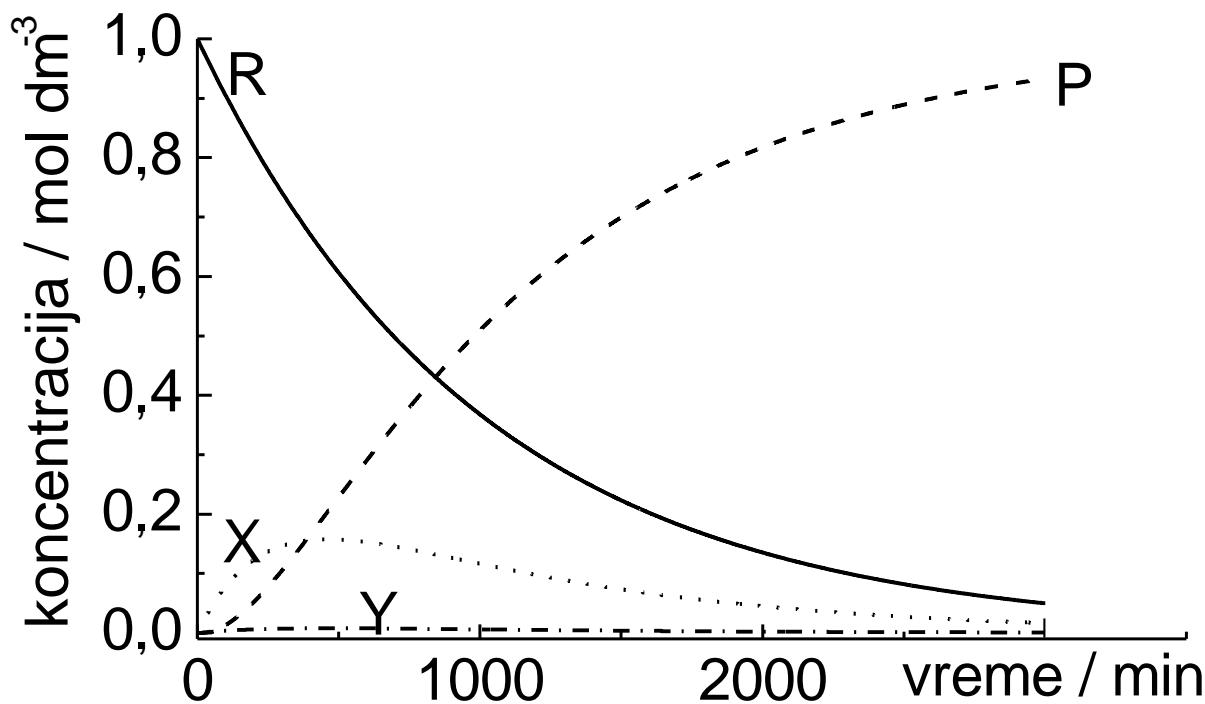
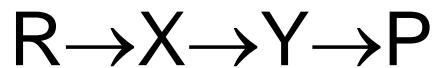


#### References:

(a) and (b): Bray, W. C.  
*J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1262.

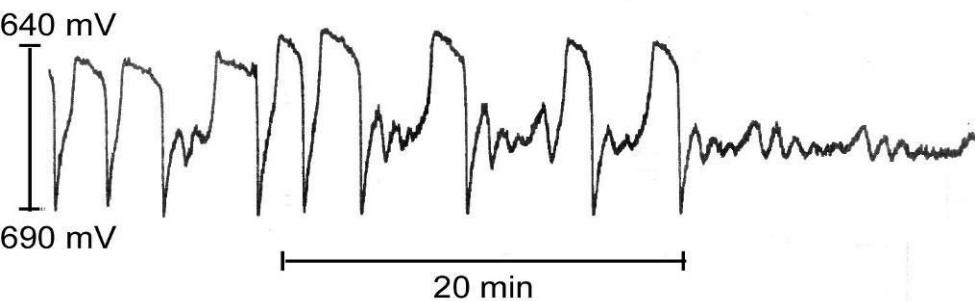
(c) and (d): Ćirić, J.; Anić, S.; Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj.  
*Science of Sintering* **2000**, *32*, 187.

Monotona evolucija koncentracije reaktanta R, produkta P i intermedijera X i Y u slučaju reakcije

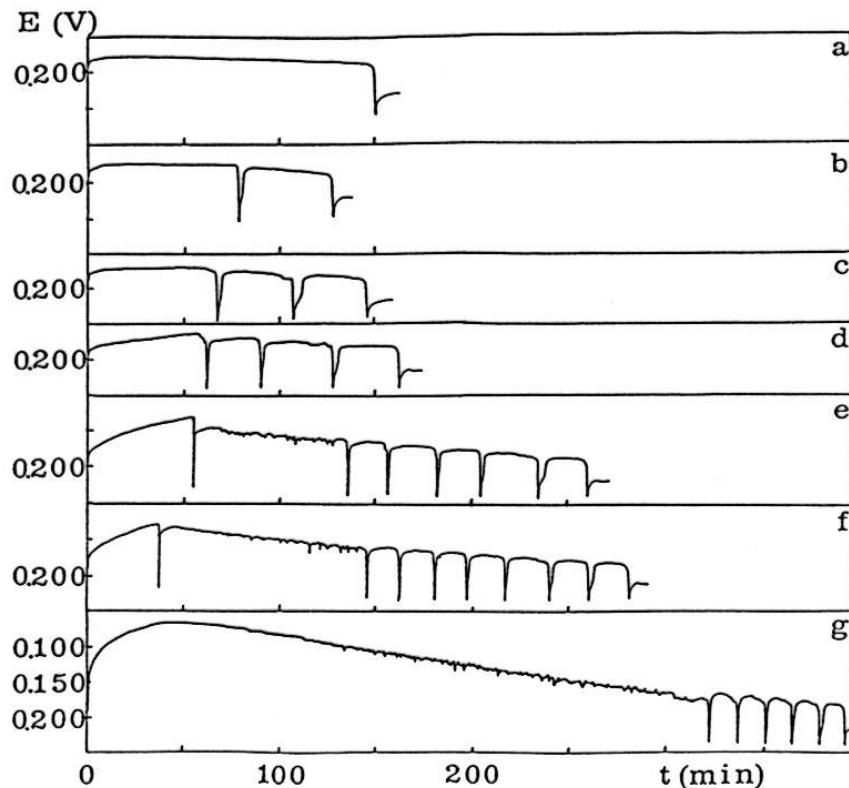


# Eksperimentalna ispitivanja

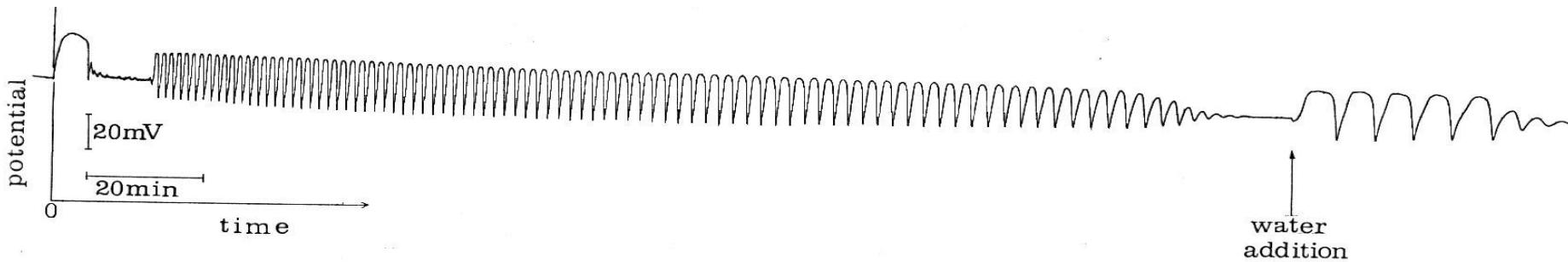
Vremenska evolucija  
BL reakcionog sistema  
generisana u  
dobro mešajućem zatvorenom reaktoru.



Anić, S. Nepublikovani eksperimentalni rezultati



Anić, S.; Kolar-Anić, Lj.  
*Ber Bunsenges Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1084.



Anić, S.; Mitić, D. *J. Serb. Chem. Soc.* **1988**, *53*, 371.

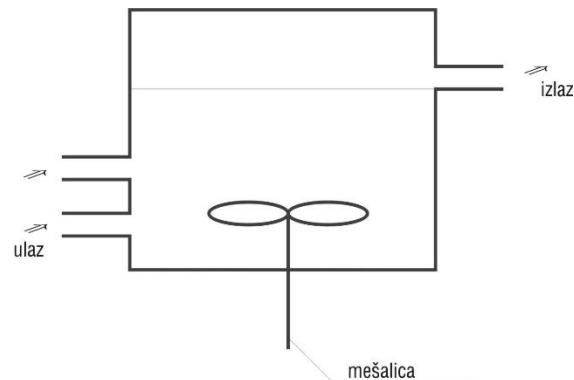
S.Anić, Lj.Kolar-Anić, D.Stanisavljev, N.Begović, D.Mitić, *React.Kinet.Catal.Lett.*, **43**, 155-162 (1991).

## Eksperimentalna istraživanja

se izvode u

zatvorenom i otvorenom  
reaktoru

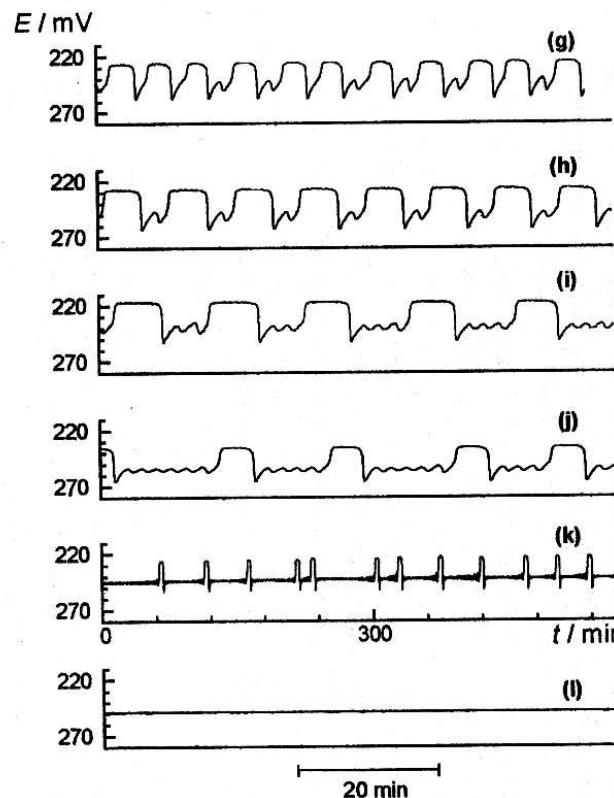
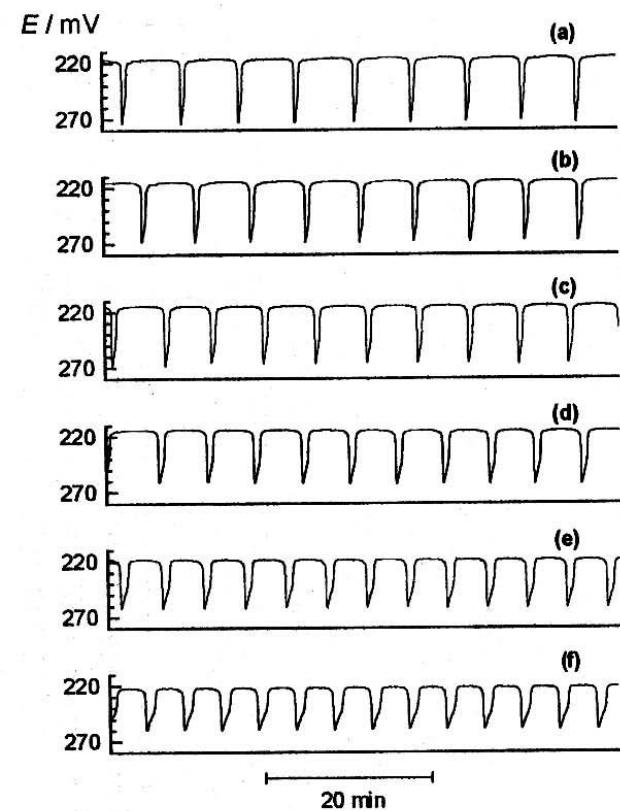
Eksperimentalna istraživanja  
u zatvorenom reaktoru  
smo upravo videli.



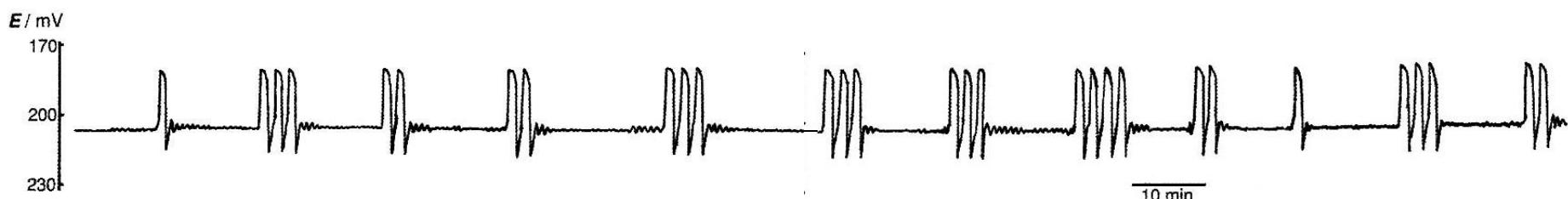
Šema otvorenog ili protočnog  
reaktora sa mešalicom.

# Eksperimentalna ispitivanja

Vremenska evolucija BL reakcije u dobro mešajućem otvorenom reaktoru.

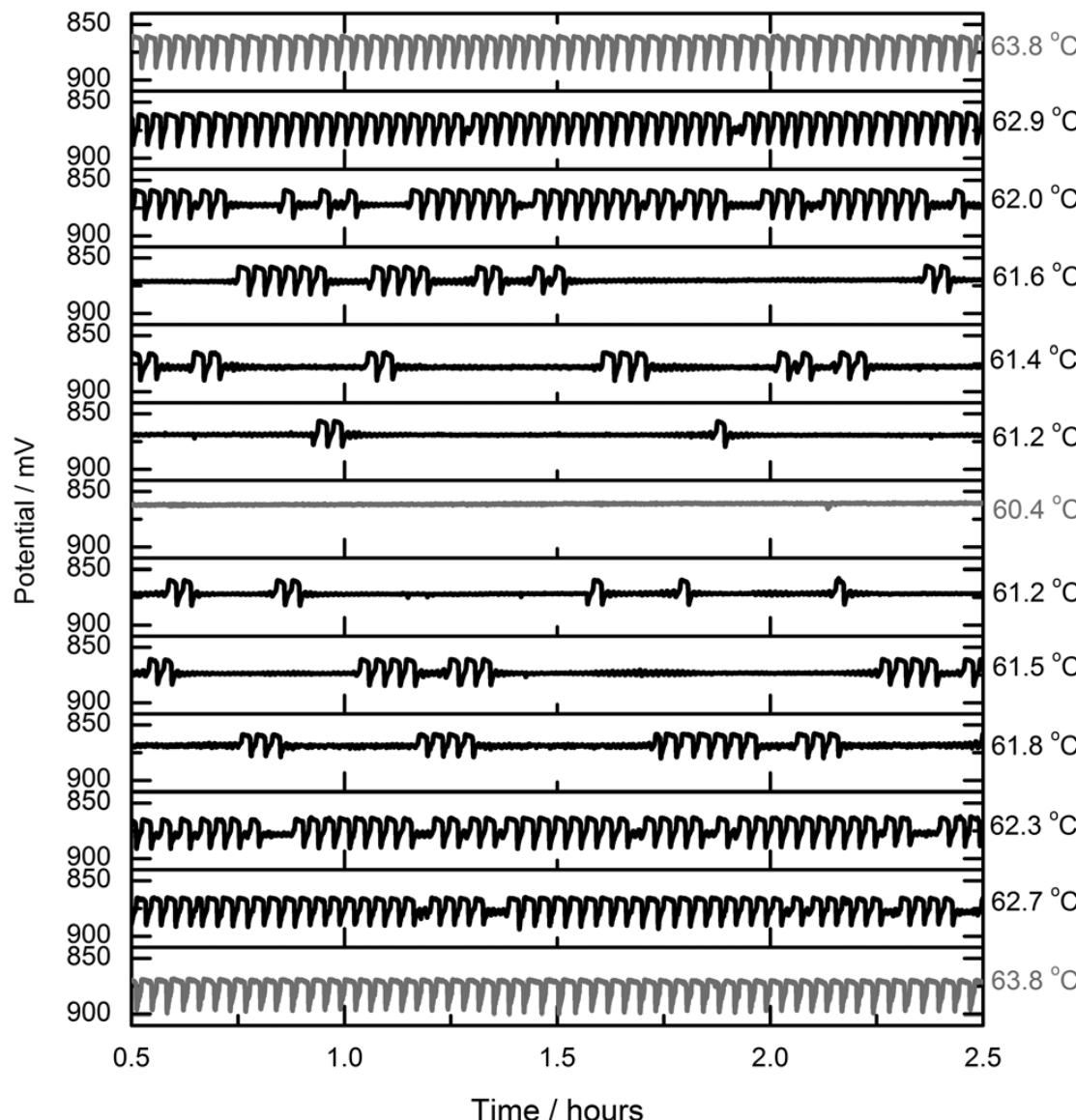


- (a) 60.0 °C
- (b) 58.8 °C
- (c) 57.5 °C
- (d) 55.6 °C
- (e) 54.4 °C
- (f) 52.8 °C
- (g) 50.3 °C
- (h) 49.8 °C
- (i) 49.3 °C
- (j) 48.8 °C
- (k) 47.8 °C
- (l) 47.6 °C



# Eksperimentalna ispitivanja

Intermitentna dinamička stanja BL reakcije u dobro-mešajućem **otvorenom** reaktoru



# **Metode ispitivanja dinamike složenih reakcionih sistema**

Ljiljana Kolar-Anić i Željko Čupić

## **Sadržaj**

### **I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)**

#### **1. Složeni reakcioni sistemi**

(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)

#### **2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema**

#### **3. Modeliranje složenih reakcionih sistema**

### **II predavanje (Željko Čupić)**

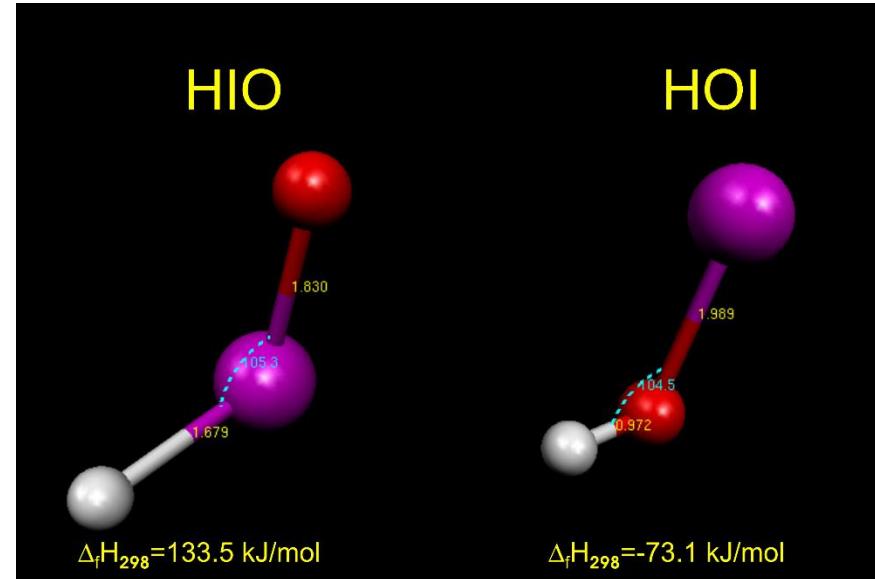
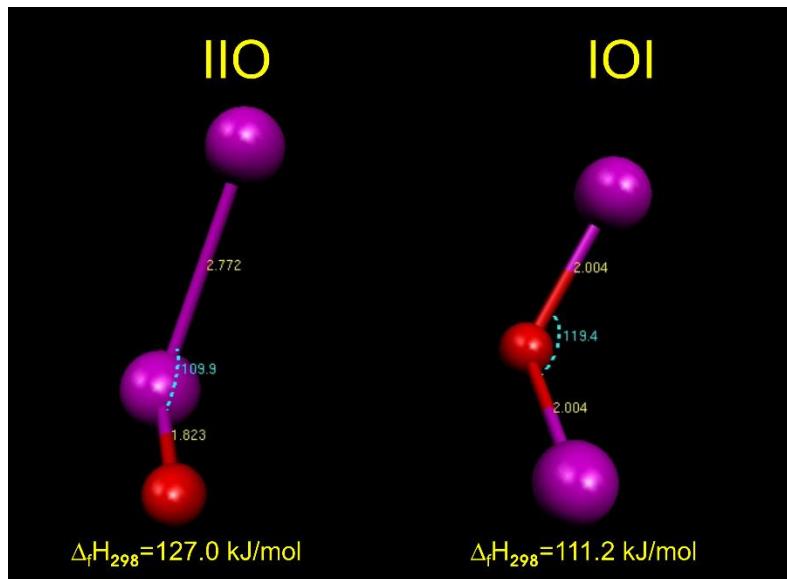
Ako želimo da objasnimo različita dinamička stanja složenih sistema, a i da predvidimo njihovo ponašanje, treba da postuliramo

model mehanizma.

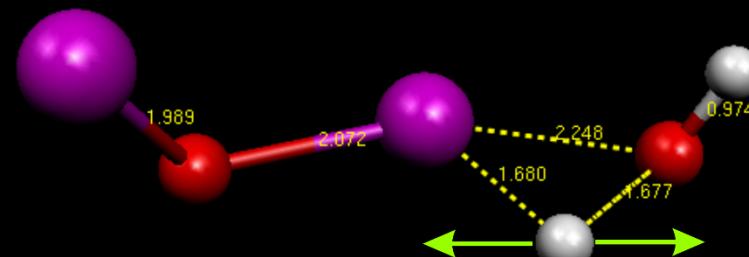
U tu svrhu,  
pored eksperimentalnih ispitivanja,  
mi vršimo i različita teorijska izračunavanja  
zajedno sa numeričkim simulacijama.

# Teorijska proučavanja

(Kvantna hemija, Statistička termodinamika, Hemijska reaktivnost)



First transition state of reaction  
 $\text{IOI} + \text{HOH} \rightarrow \text{IOIHOH} \rightarrow 2 \text{ HOI}$



Begović, N.; Marković, Z.; Anić, S.; Kolar-Anić, Lj.

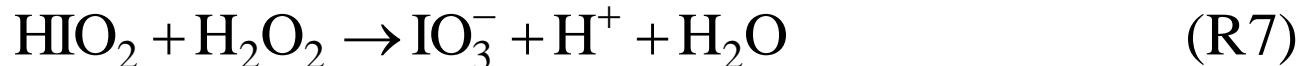
*J. Phys. Chem. A* **2004**, 108, 651.

Begović, N.; Marković, Z.  
*In Selforganization in Nonequilibrium Systems*,  
Eds. Anić, S.; Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj.  
*SPCS, Belgrade 2004*, p. 215.

# Teorijska proučavanja

(Analiza stehiometrijskih mreža, Analiza stabilnosti i osetljivosti)

## Model mehanizma Bray-Liebhafsky reakcije



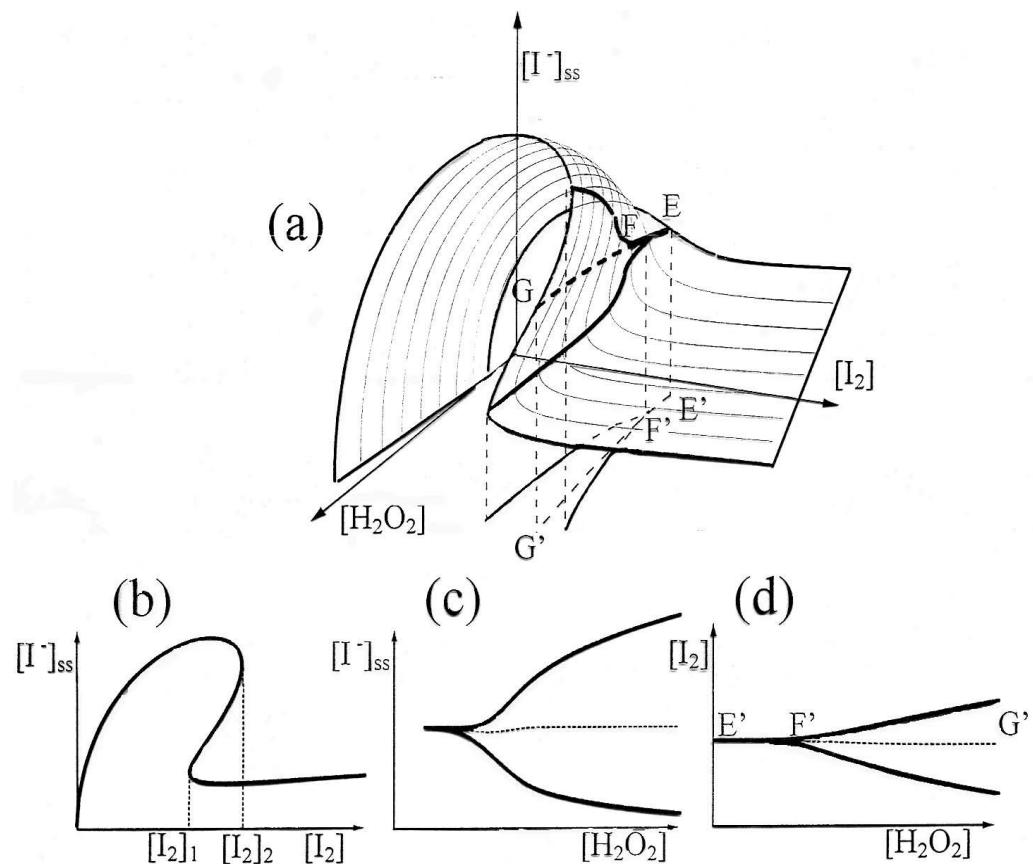
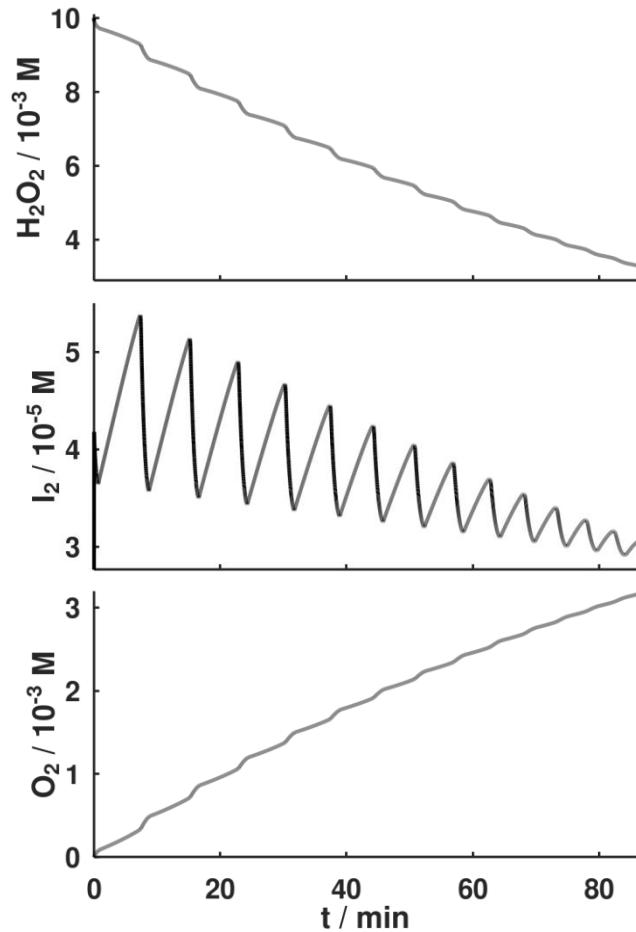
Schmitz, G.; *J. Chim. Phys.* **1987**, 84, 957.

Kolar-Anić, Lj.; Schmitz, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, 88, 2343.

Kolar-Anić, Lj.; Mišljenović, Đ.; Anić, S.; Nicolis, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, 54, 35.

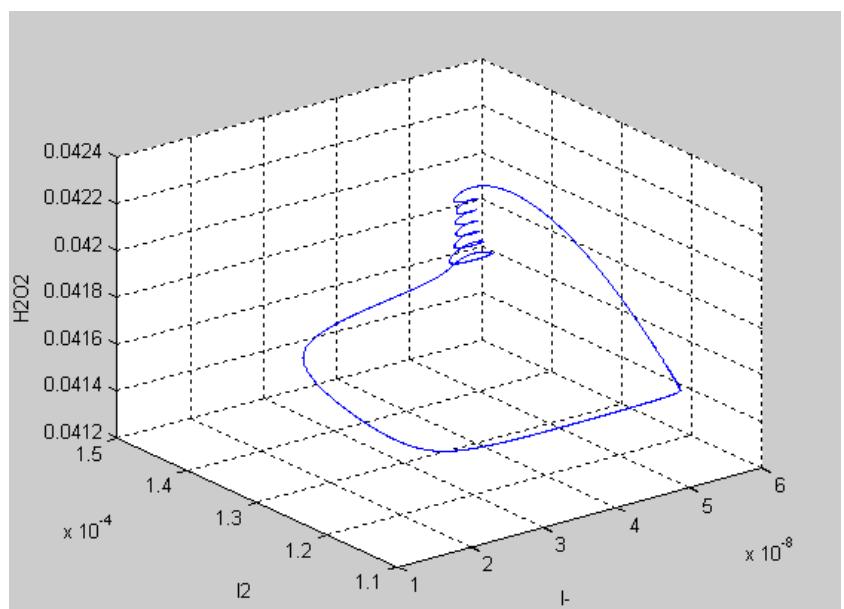
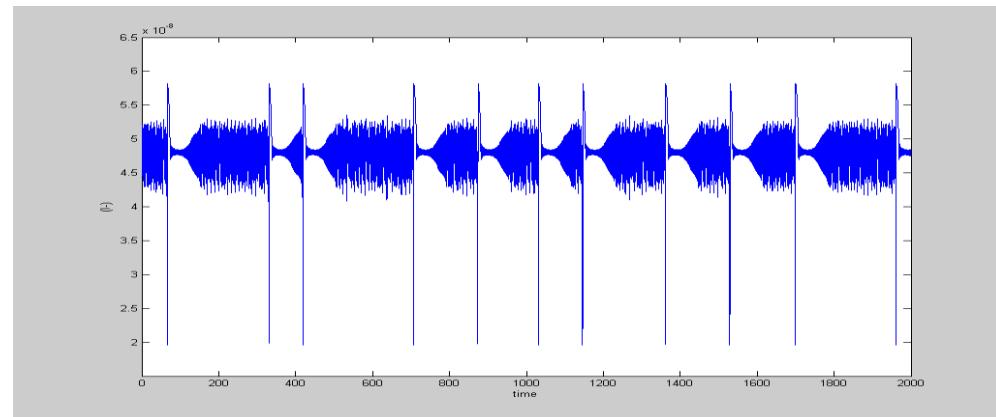
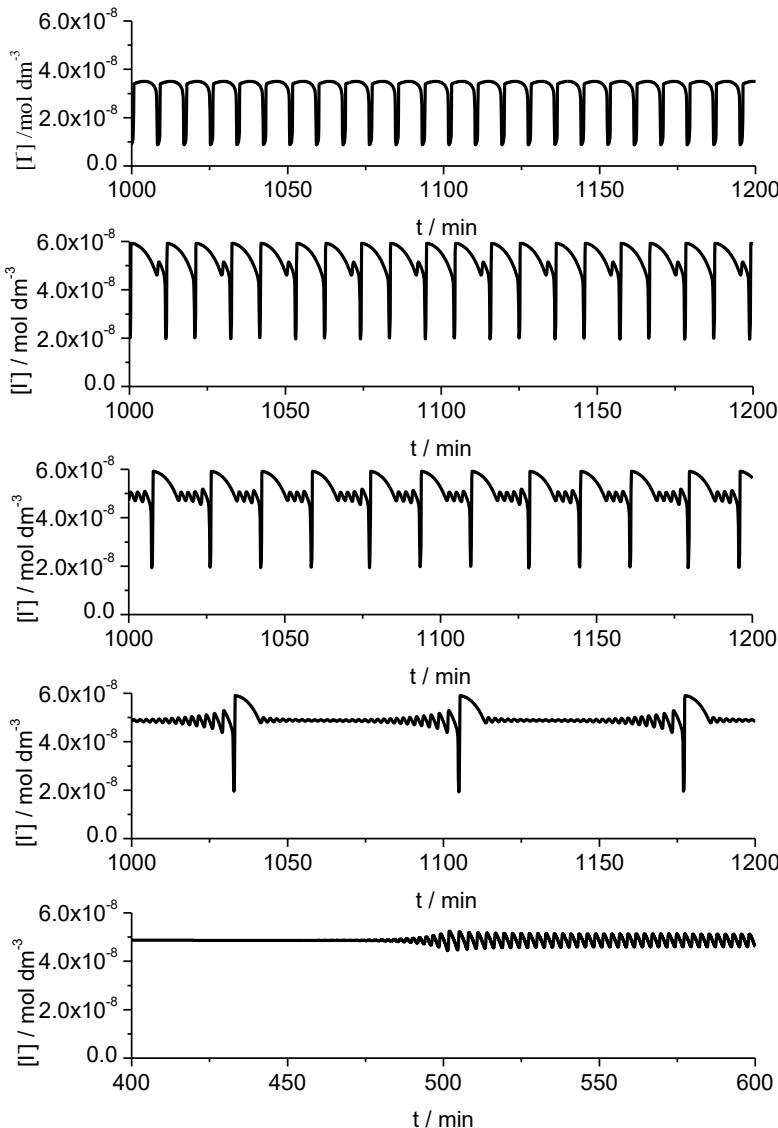
# Numeričke simulacije

## BL reakcije u zatvorenom reakcionom sistemu

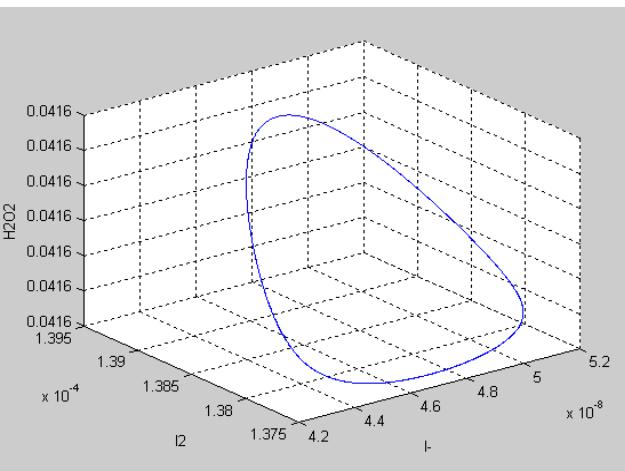


# Numeričke simulacije

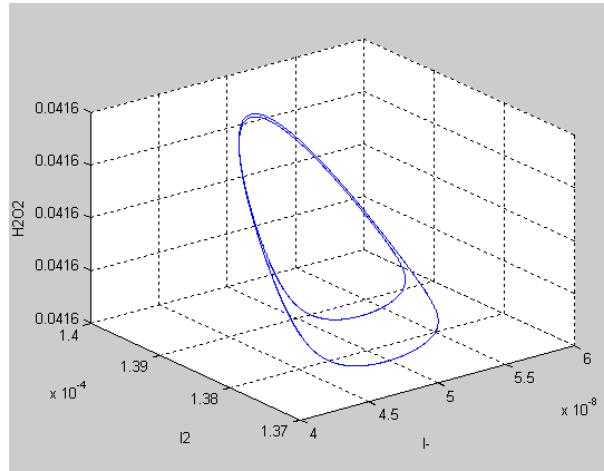
## BL reakcije u otvorenom reakcionom sistemu



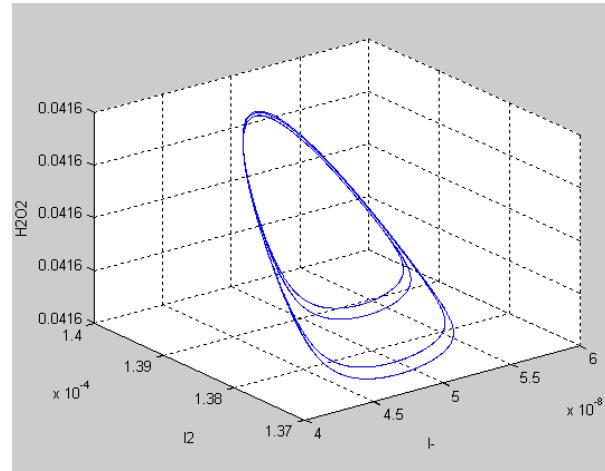
# Put u haos preko udvajanja perioda



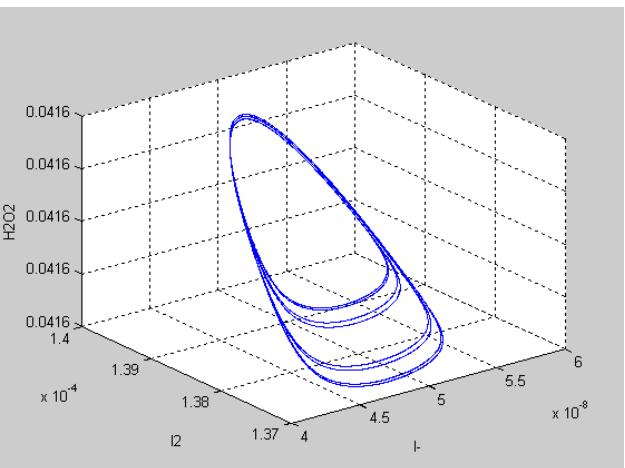
$$j_0 = 5.085 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



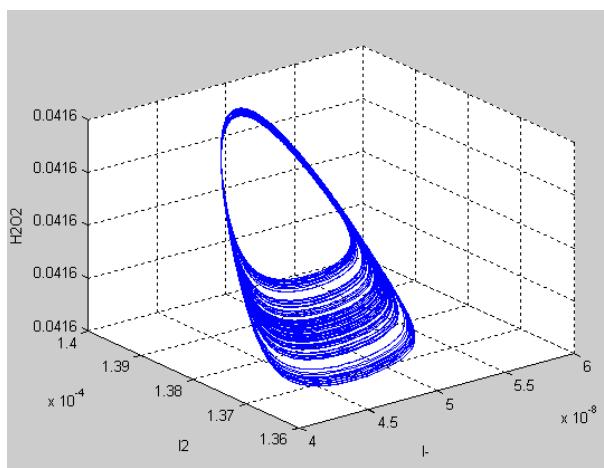
$$j_0 = 5.082 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



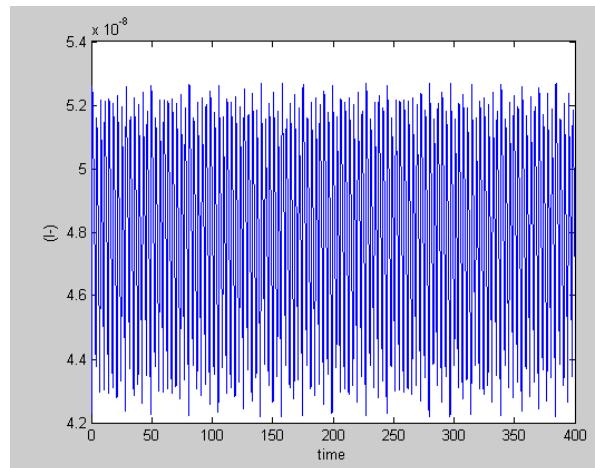
$$j_0 = 5.0818 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

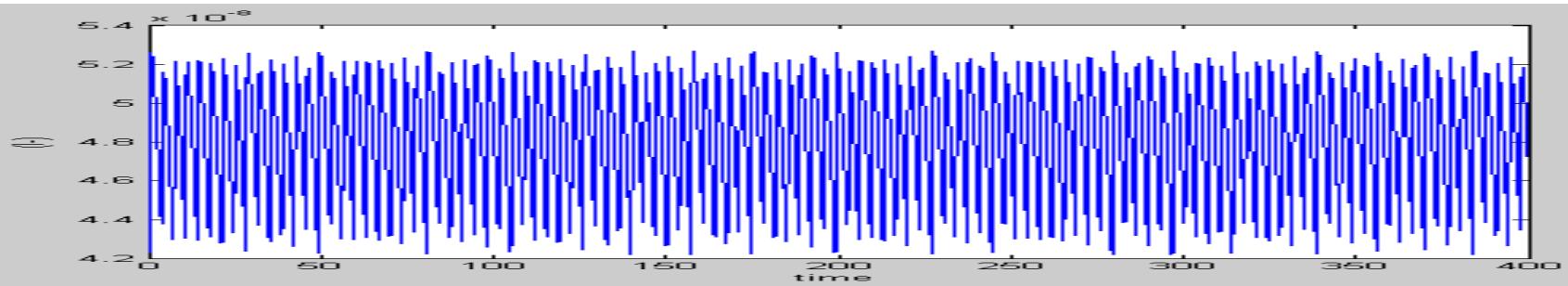


$$j_0 = 5.08175 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

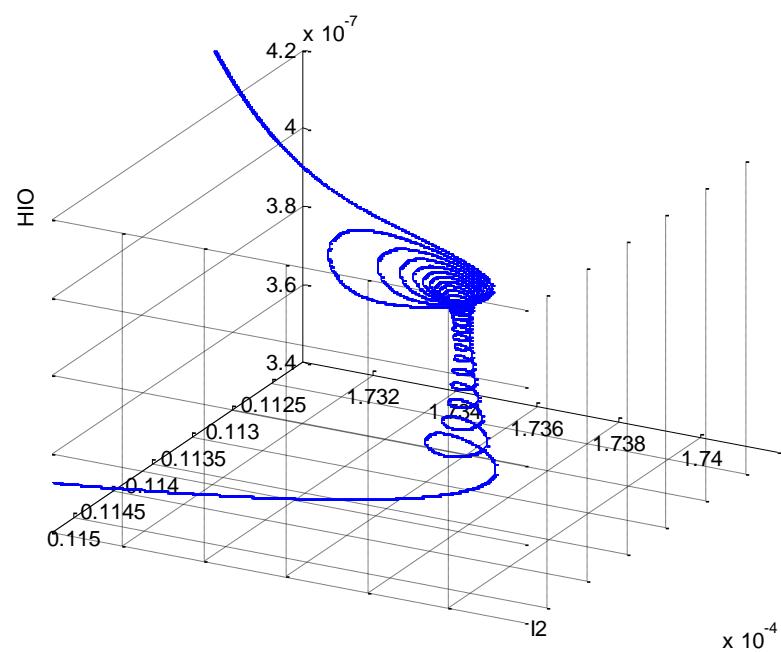
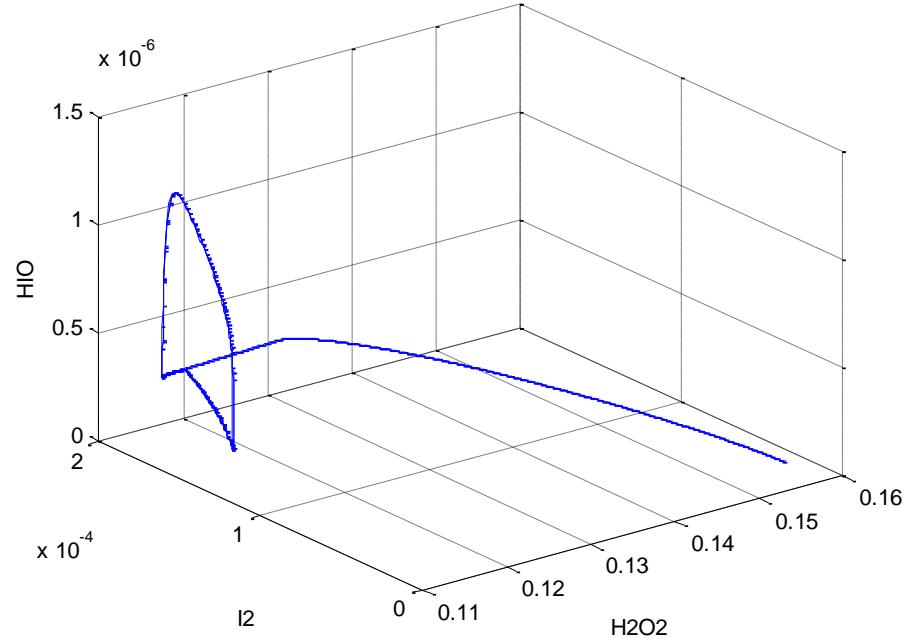
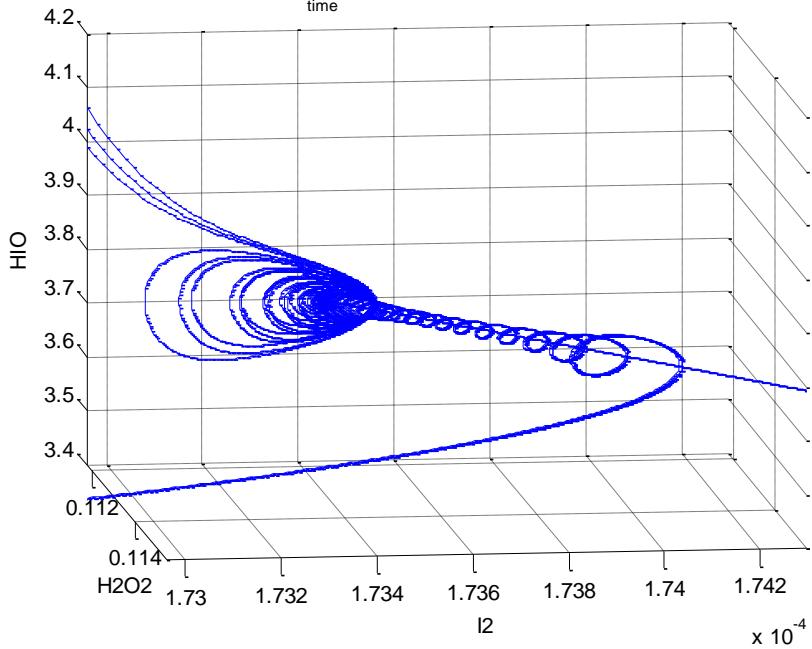
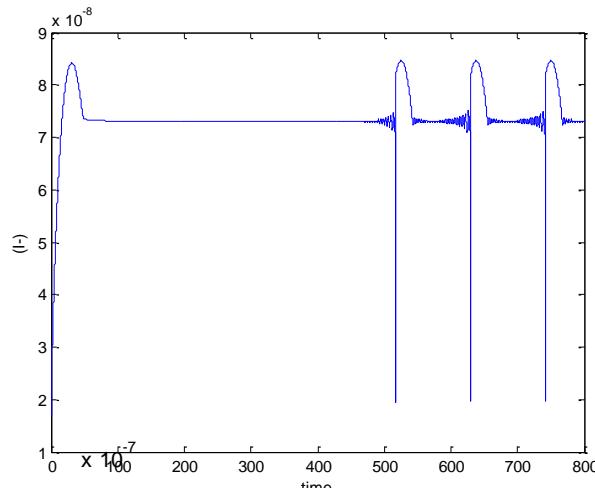


$$j_0 = 5.0816 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (haos)}$$





# Slučaj 1<sup>23</sup>



**Ako znamo da modeliramo Bray-Liebhafsky reakciju  
ili bilo koju drugu oscilatornu reakciju,  
mi možemo modelirati i druge kompleksne reakcione sisteme  
i predvideti samoorganizacione pojave u njima.**

**Zašto modeliramo složene reakcione sisteme?**

**I**

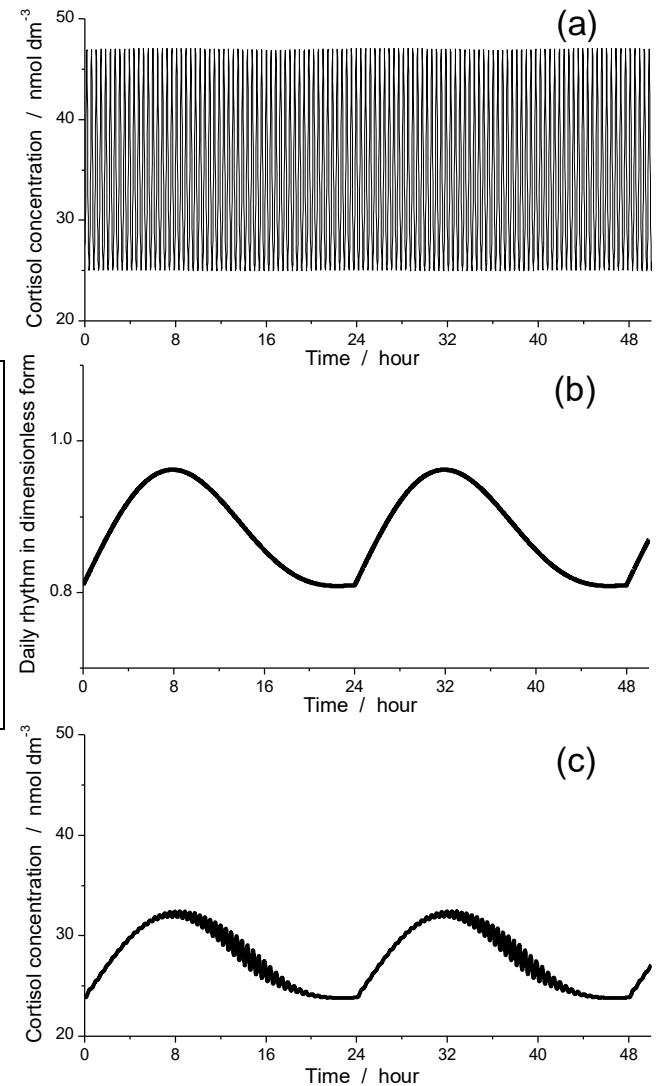
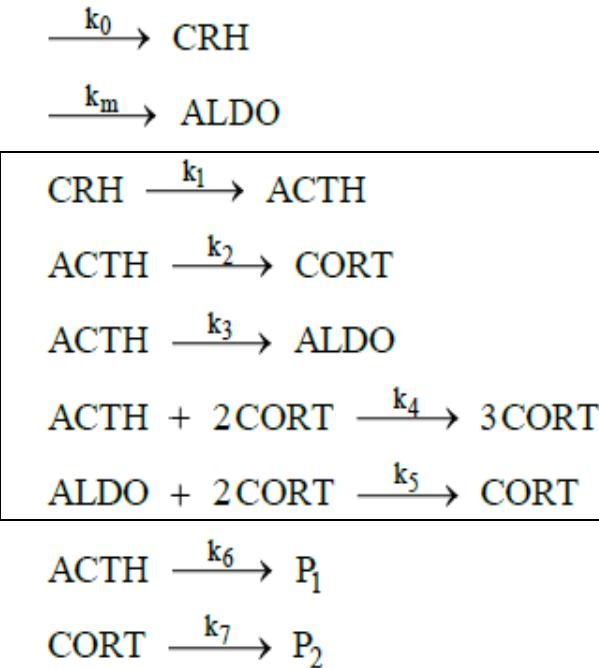
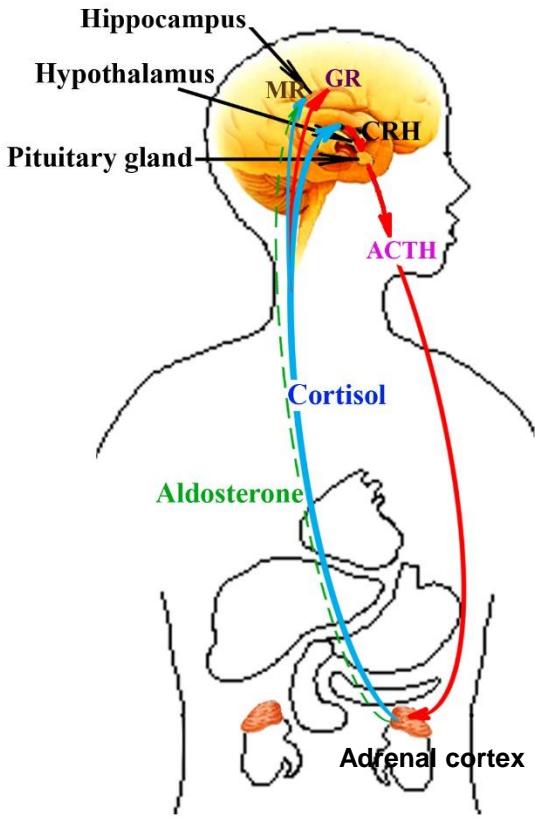
**Modeliranjem je moguće predvideti ponašanje sistema i  
nastajanje različitih dinamičkih struktura.**

**II**

**Modeliranje**

**je jedan od načina ispitivanja mehanizma složenog procesa.**

# Primer: Modeliranje jednog biohemijskog procesa: Oscilatorna evolucija kortizola u neuroendokrinom sistemu



**CRH** = kortikotropni oslobođajući hormon

**ACTH** = adrenokortikotropin

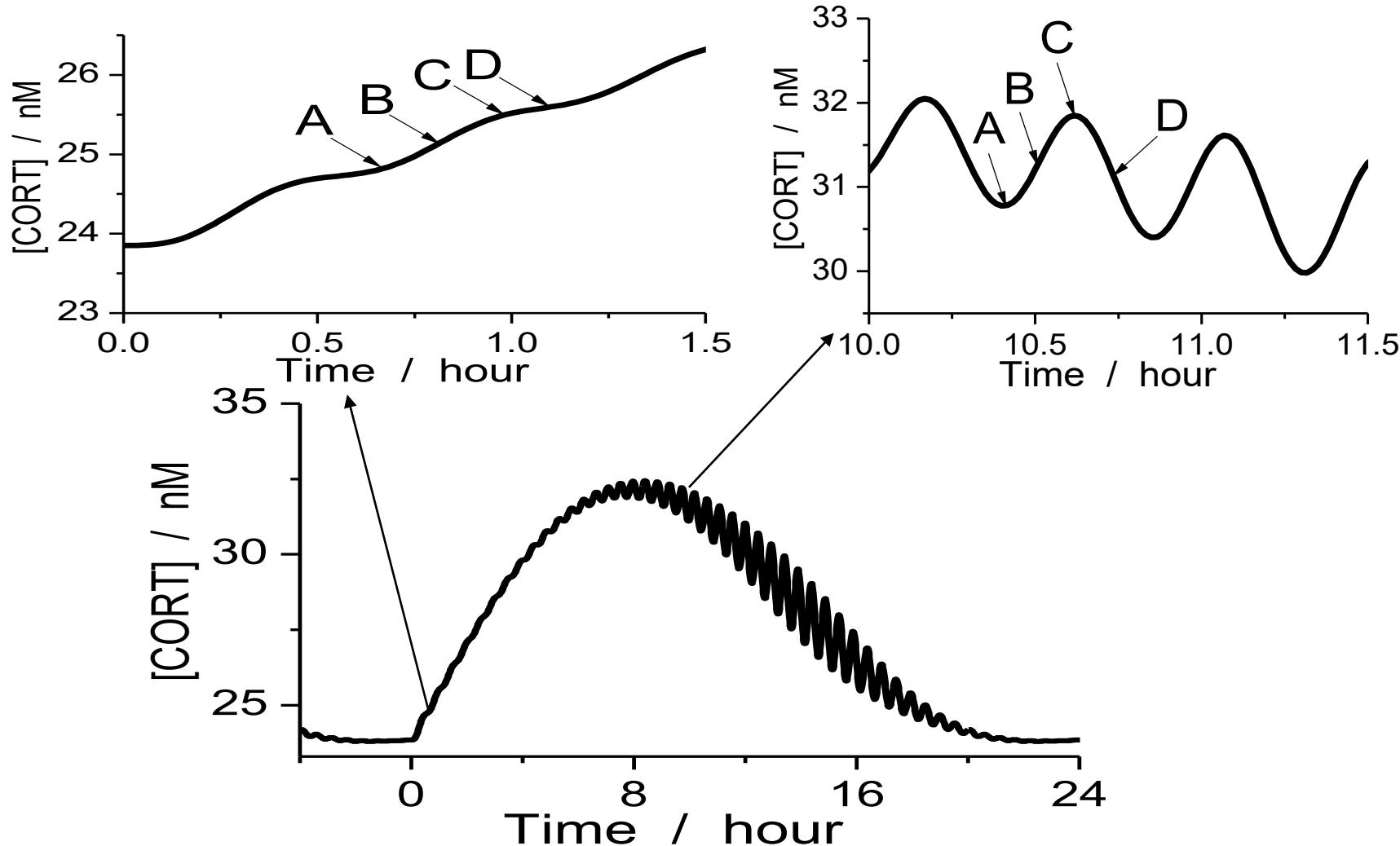
**CORT** = kortizol (Glukokortikoidni hormon)

**ALDO** = aldosteron (Mineralokortikoidni hormon)

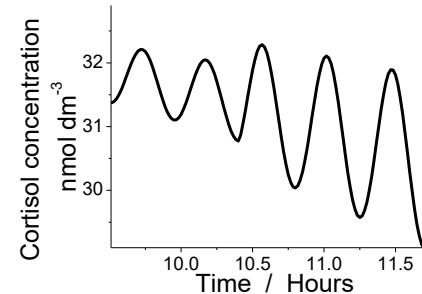
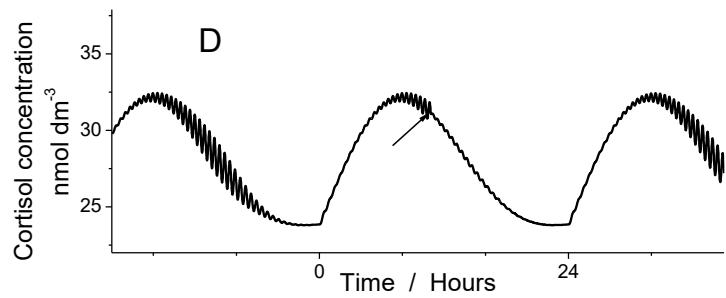
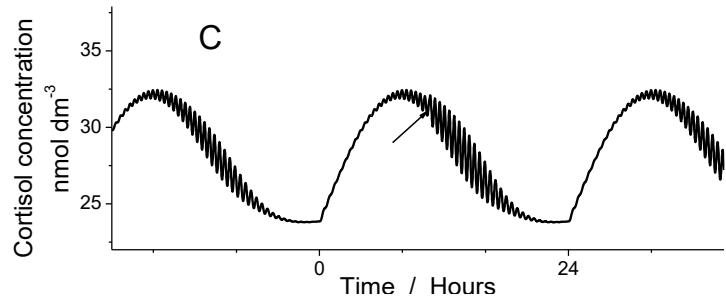
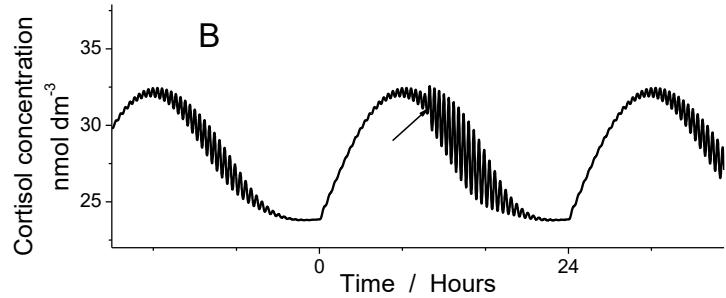
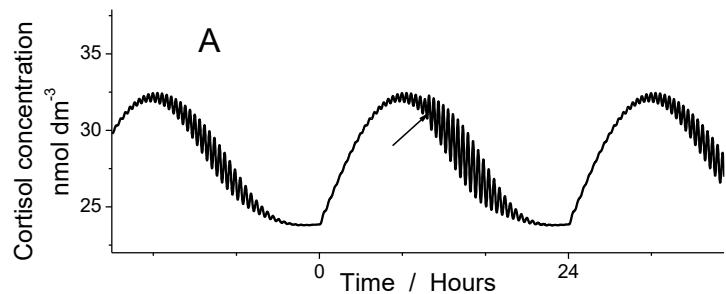
**P<sub>1</sub>** i **P<sub>2</sub>** su produkti

# Osculatorna evolucija koncentracije kortizola pod stresom

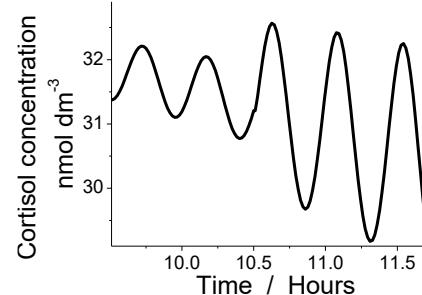
Perturbacije osnovne funkcije su rađene u četiri različite faze jednog nočnog i jednog dnevnog pika



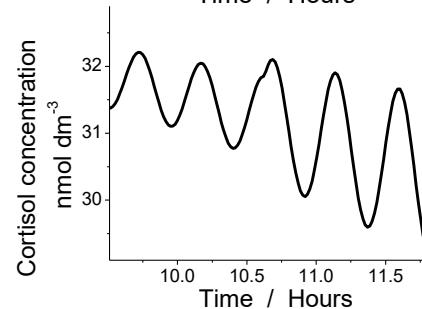
# Perturbacije u različitim fazama dnevnog pulsa (A, B, C i D), ali uvek sa $[CRH] = 1 \times 10^{-9}$ mol/L.



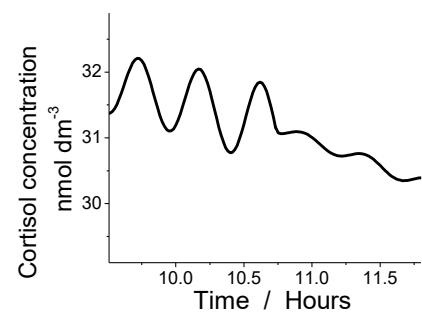
Minimum



Prevojna tačka  
između minimuma  
i maksimuma

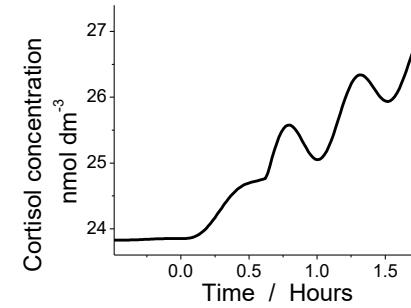
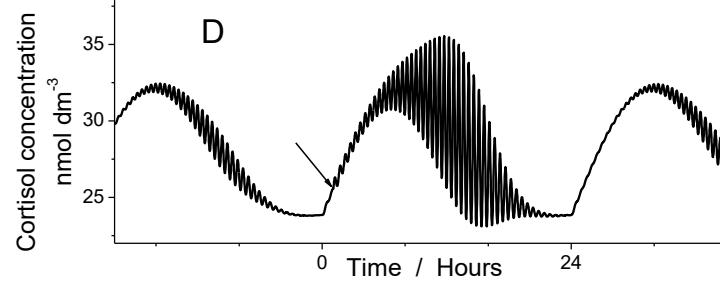
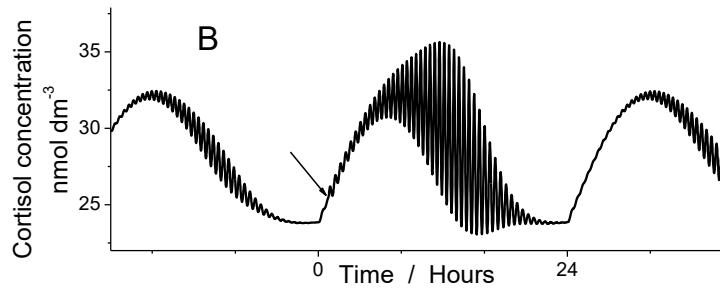
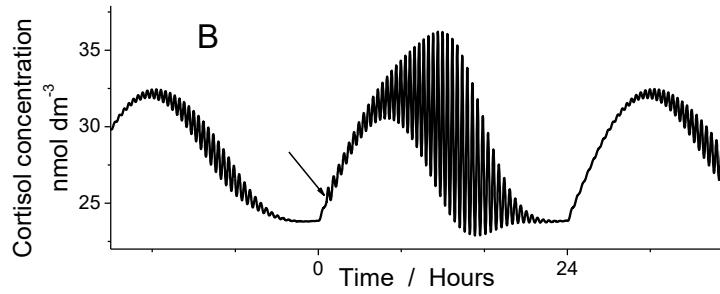
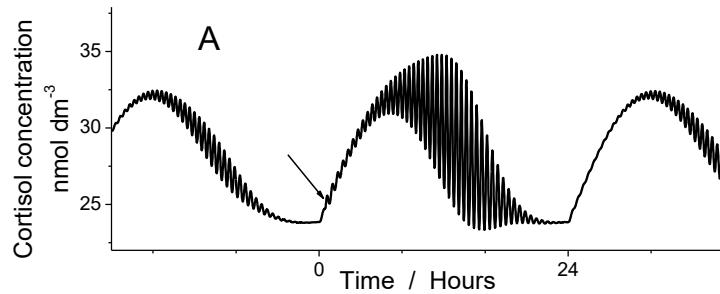


Maksimum

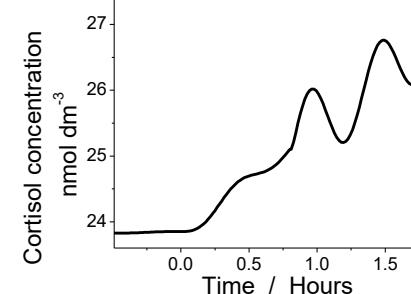


Prevojna tačka  
između maksimuma  
i minimuma

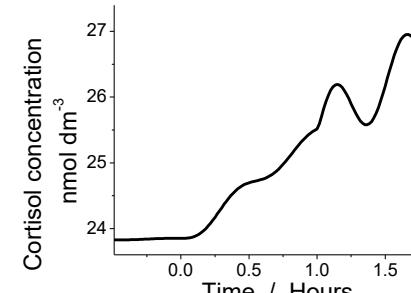
# Perturbacije u različitim fazama noćnog pulsa (A, B, C i D), ali uvek $[CRH] = 1 \times 10^{-9}$ mol/L.



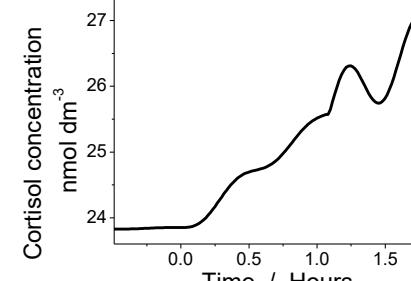
Minimum



Prevojna tačka  
između minimuma  
i maksimuma

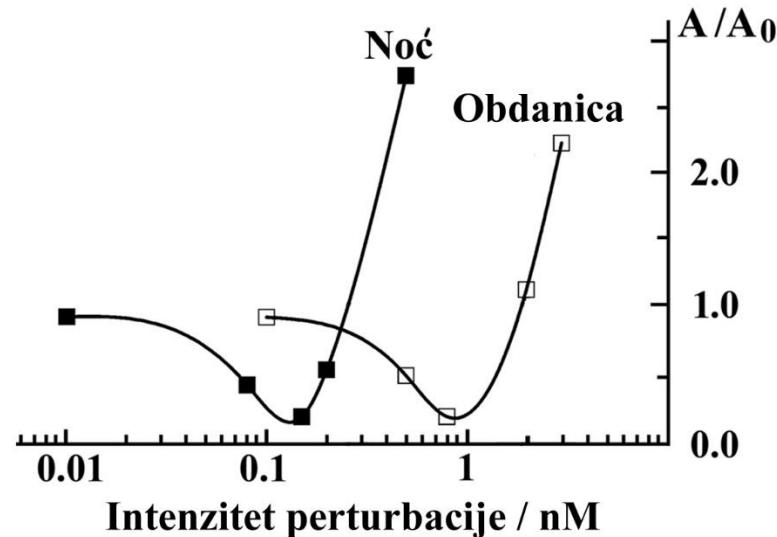


Maksimum

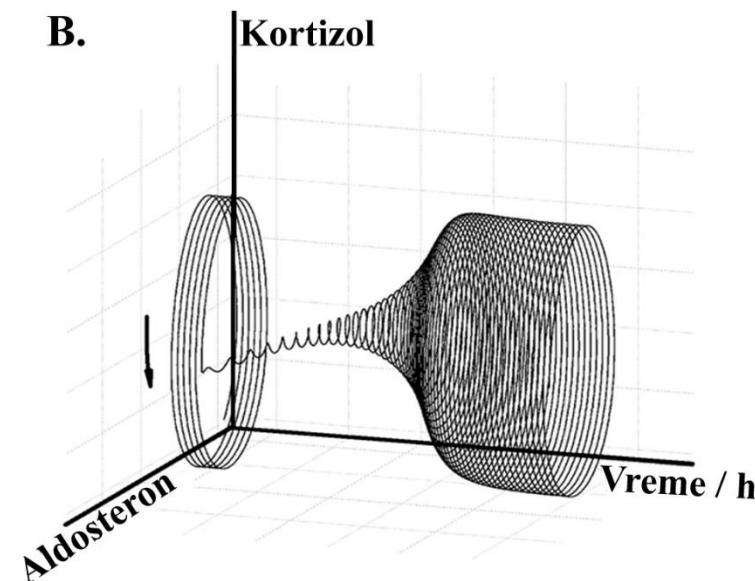
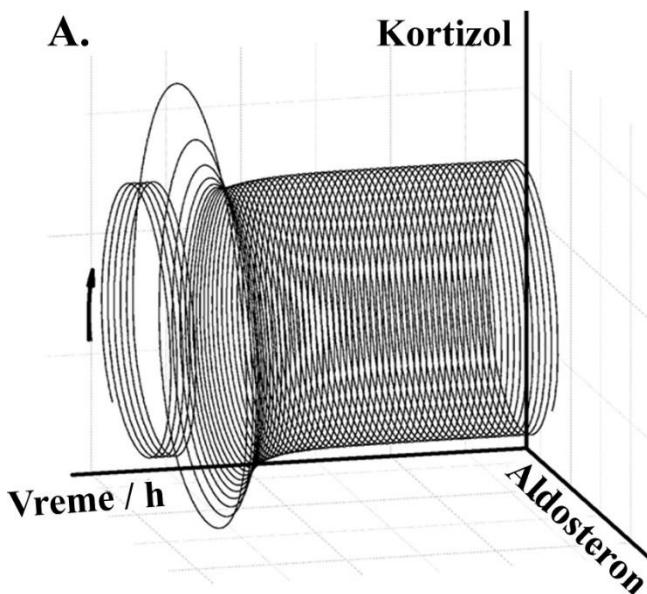


Prevojna tačka  
između maksimuma  
i minimuma

Odgovor sistema na perturbacije različitim količinama perturbatora u toku obdanice ( $\square$ ) i noći ( $\blacksquare$ ).



Vremenska evolucija unutardnevnih oscilacija posle perturbovanja sistema sa CRH



Mnogo više o ispitivanju dinamike složenih reakcionih sistema,  
može se naći u knjizi:

*Ljiljana Kolar-Anić, Željko Čupić, Vladana Vukojević, Slobodan Anić*

## **Dinamika nelinearnih procesa**

(Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd 2011)

**Hvala na pažnji.**