

Nove fizičko-hemijske 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

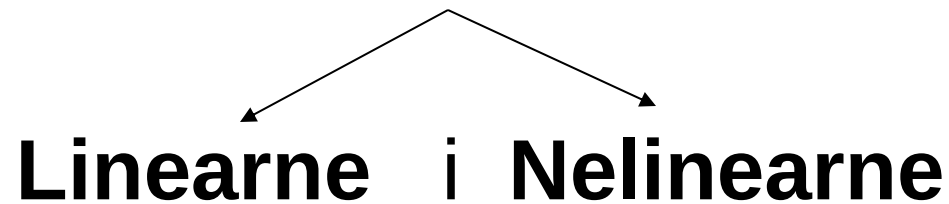
Sadržaj

I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)

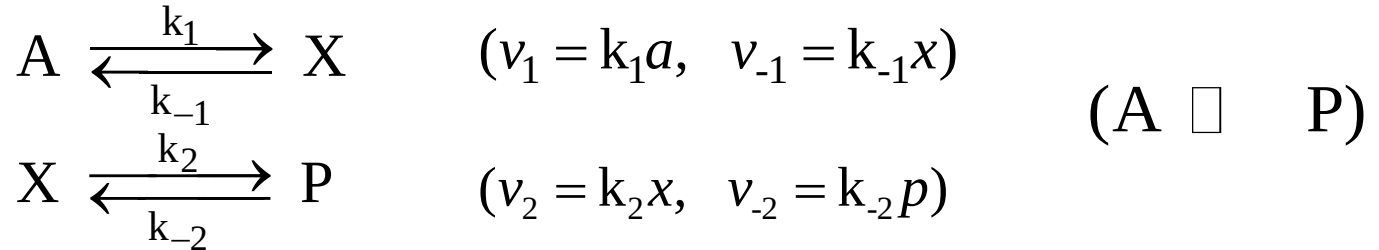
- 1. Složeni reakcioni sistemi**
(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)
- 2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema**
- 3. Modeliranje složenih reakcionih sistema**

II predavanje (Željko Čupić)

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



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**, $0 < t < \infty$

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

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

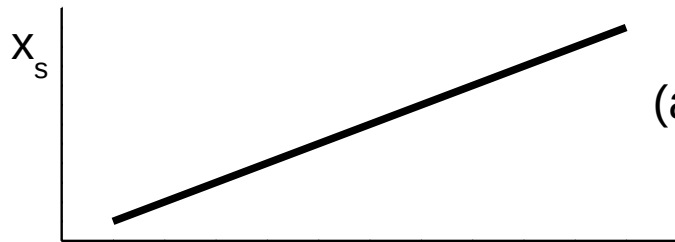
Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

x_s = funkcija stanja (steady state concentration of x)

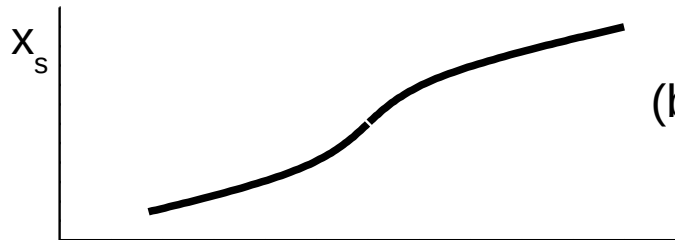
$$x_s = f(\lambda)$$

λ = kontrolni parametar koji označava udaljenost

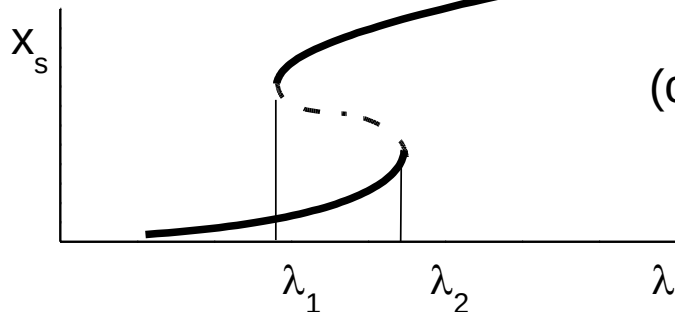
sistema od ravnotežnog stanja



(a) **Linearna** zavisnost, **Monostabilnost**

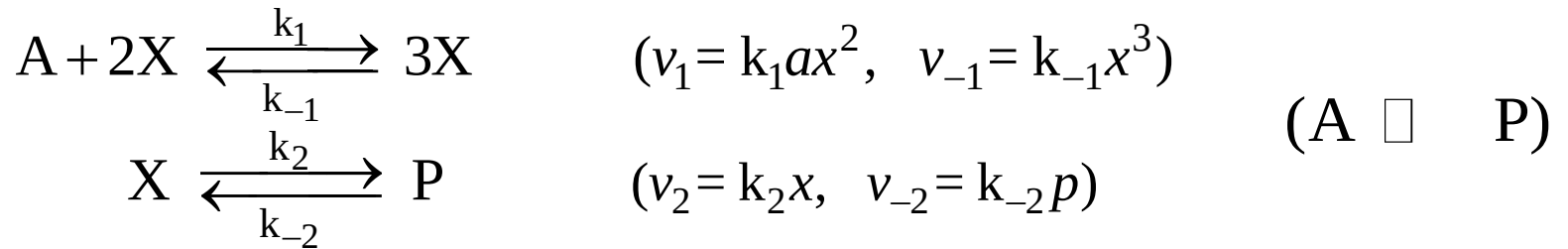


(b) **Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(c) **Nelinearna** zavisnost, **Multistabilnost**

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**, $0 < t < \infty$

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

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

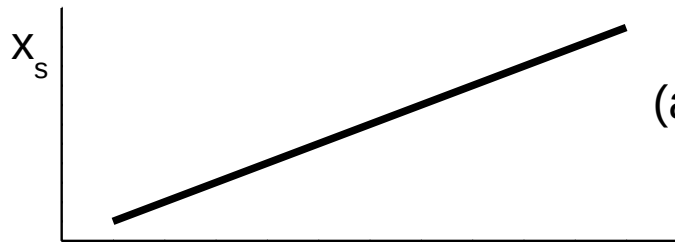
Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

x_s = funkcija stanja (steady state concentration of x)

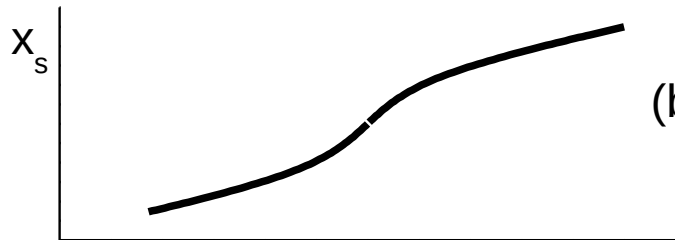
$$x_s = f(\lambda)$$

λ = kontrolni parametar koji označava udaljenost

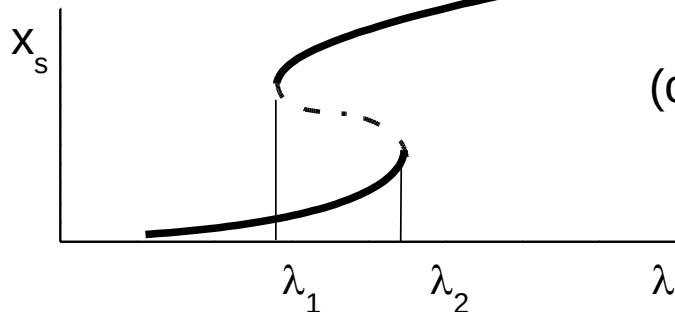
sistema od ravnotežnog stanja



(a) **Linearna** zavisnost, **Monostabilnost**

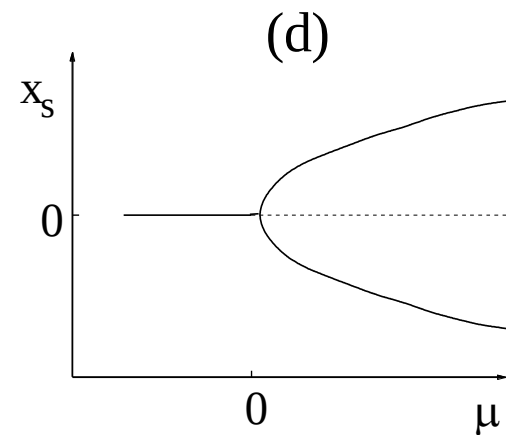
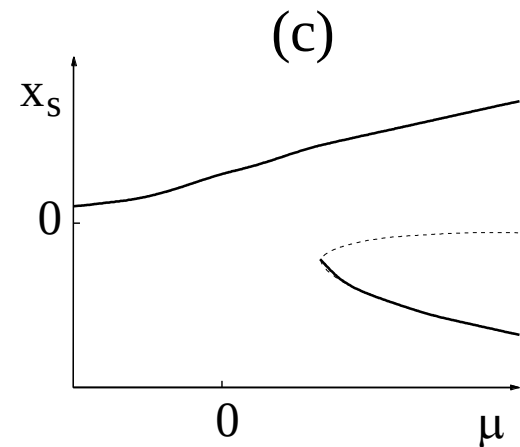
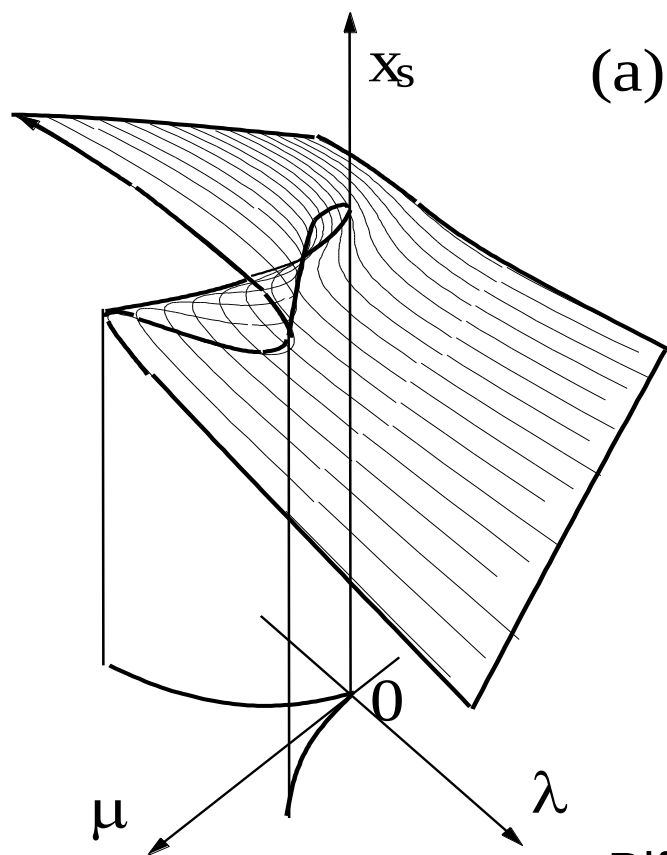
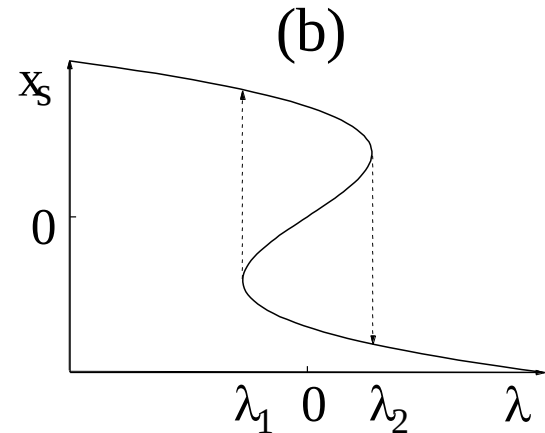


(b) **Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**



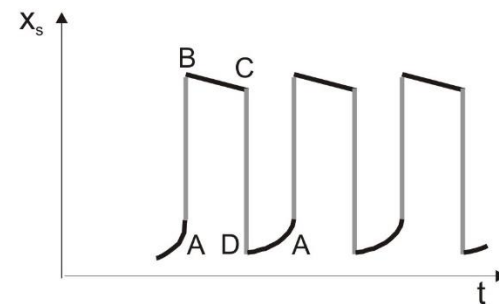
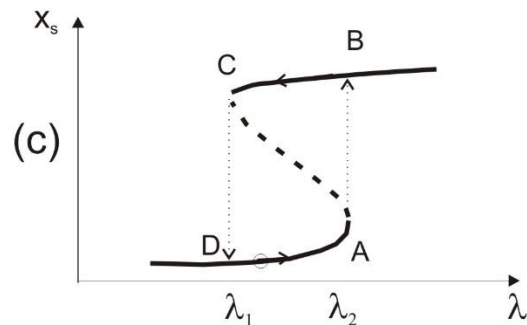
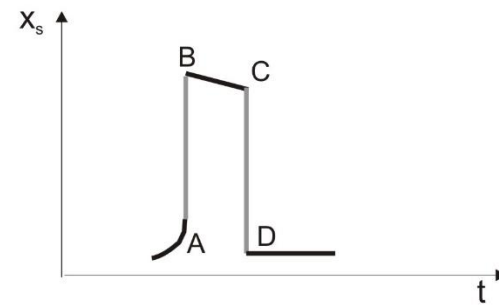
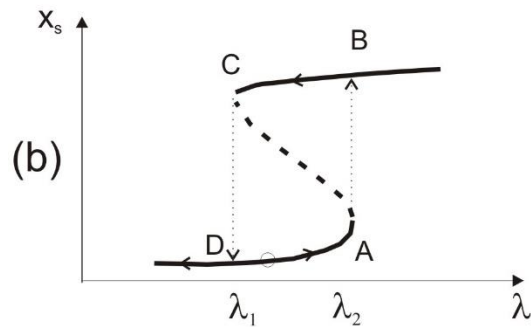
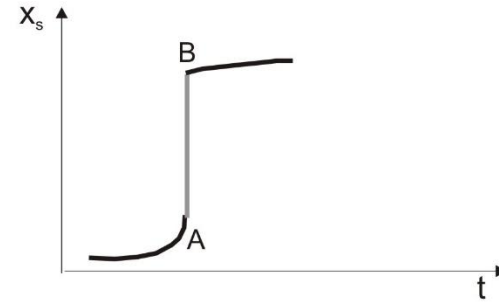
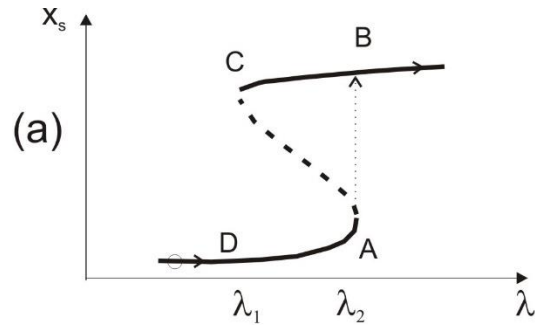
(c) **Nelinearna** zavisnost, **Multistabilnost**

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



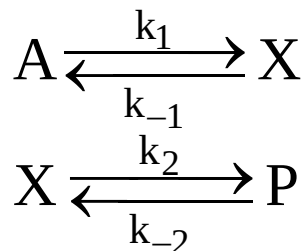
Bifurkacioni dijagrami

Fazni prostor i vremenska evolucija oscilatornog sistema

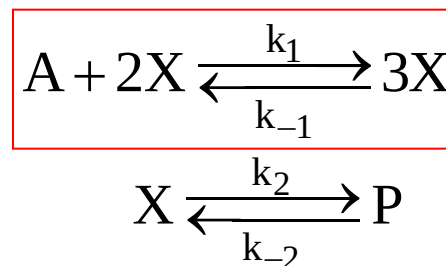


Linearni i nelinearni reakcioni sistemi i povratna sprega (feedback)

Linearni



Nelinearni



Sumarna reakcija u oba slučaja: $A = P$

Ravnotežno stacionarno stanje:

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

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

Neravnotežna stacionarna stanja:

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

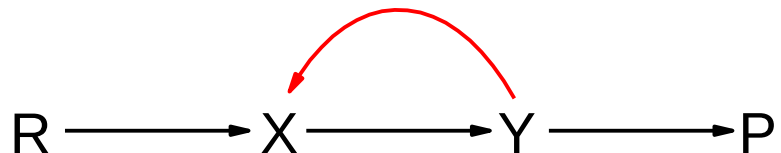
$$x_s = \frac{\lambda}{k}$$

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

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

Povratna sprega

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



Primeri direktne povratne sprege u hemijskim reakcijama:



autokataliza



autoinhibicija

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)

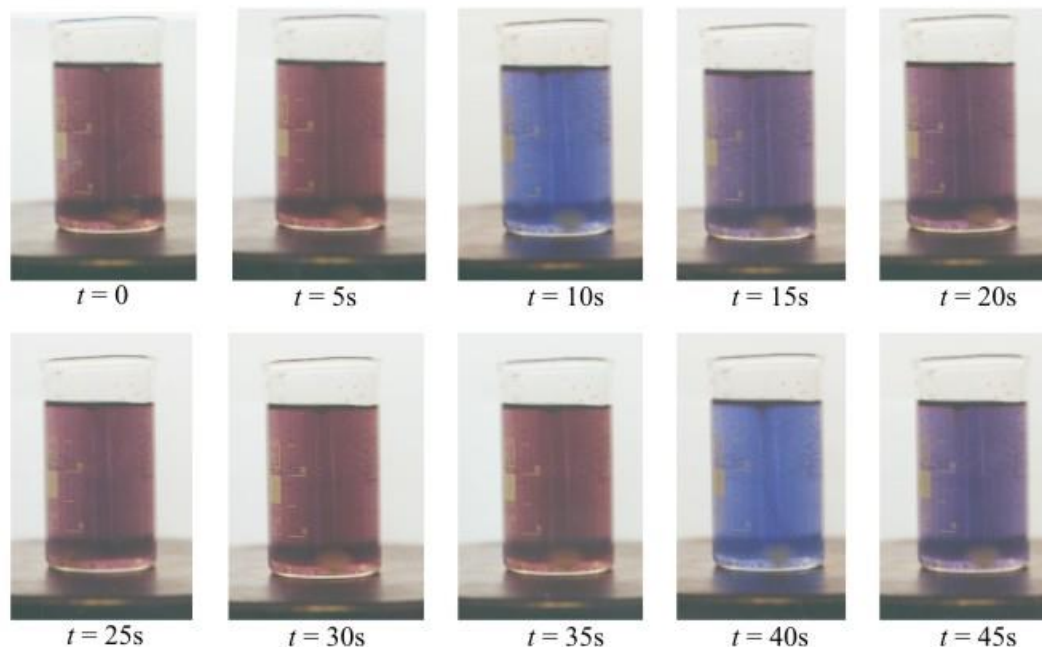
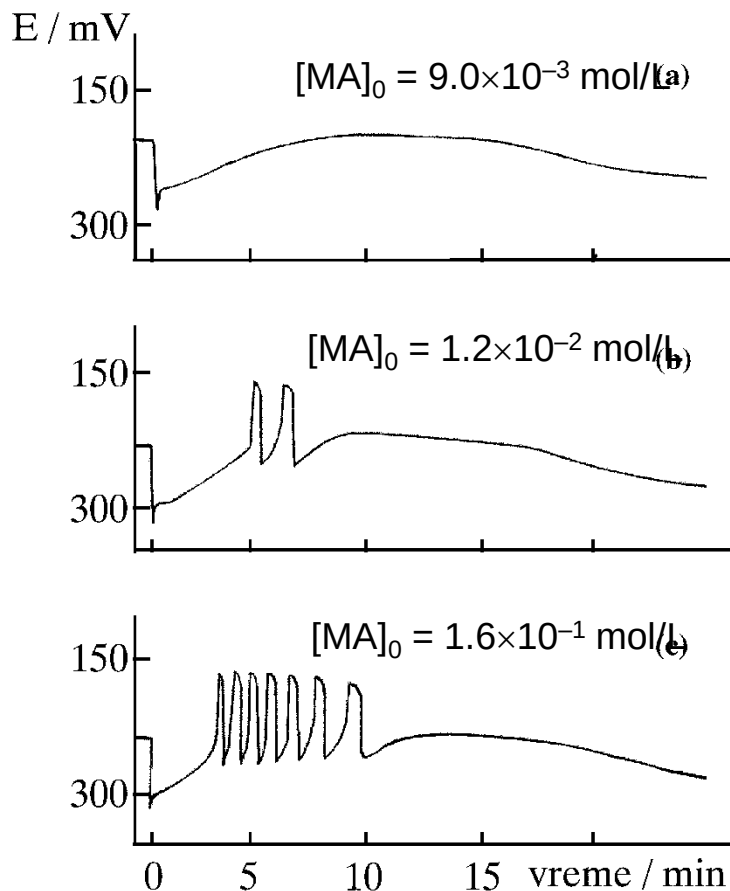
2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema

3. Modeliranje složenih reakcionih sistema

II predavanje (Željko Čupić)

U hemiji i fizičkoj hemiji

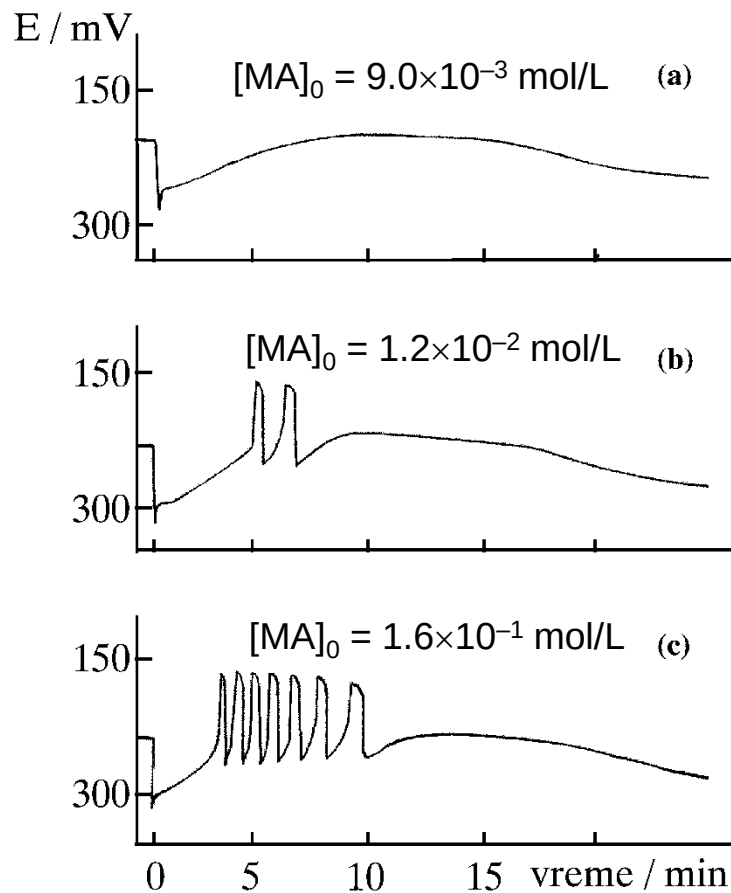
1. Razlaganje malonske kiseline katalizovano bromatnim i metalnim jonima (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)



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

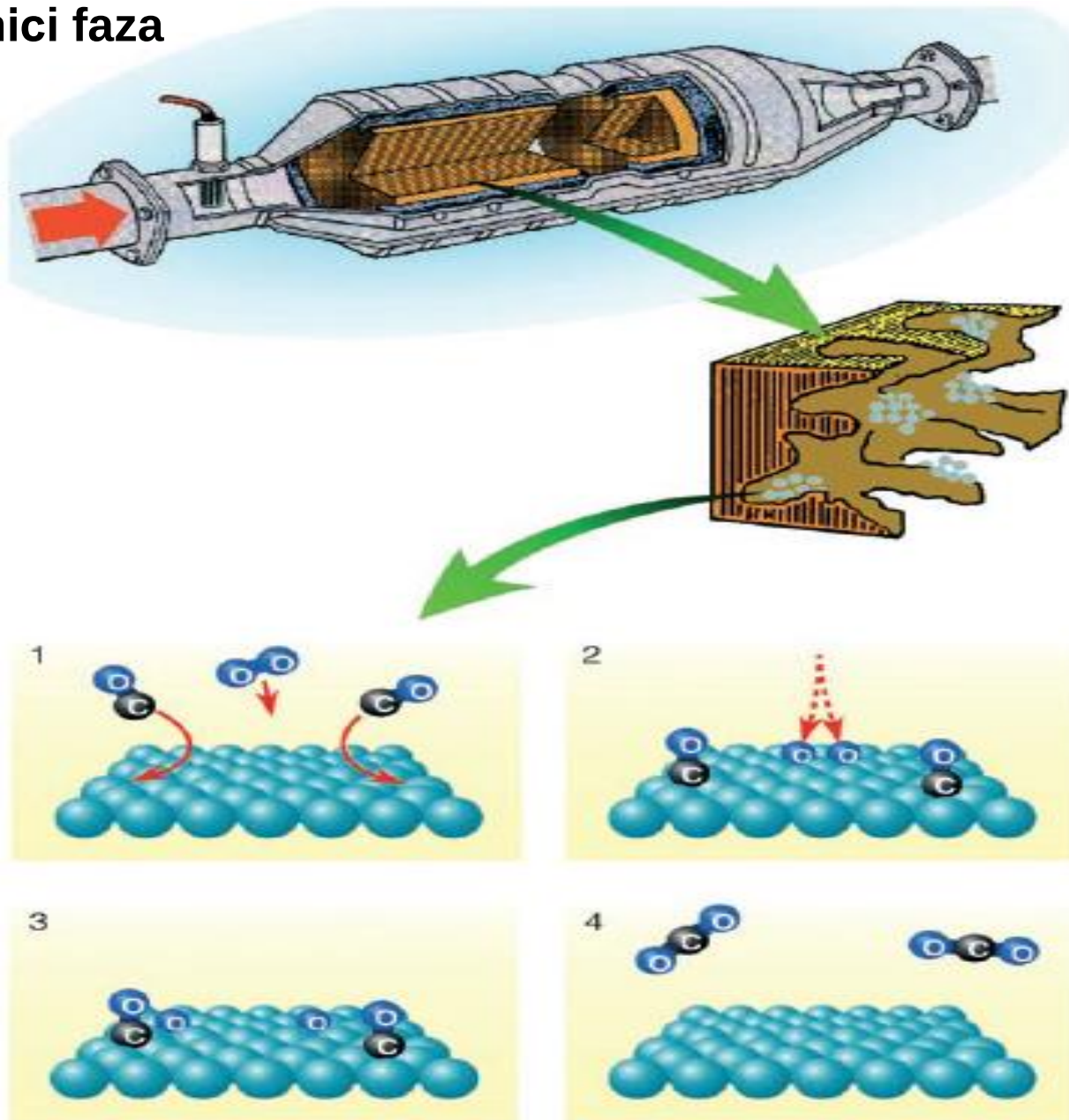
U hemiji I fizičkoj hemiji

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



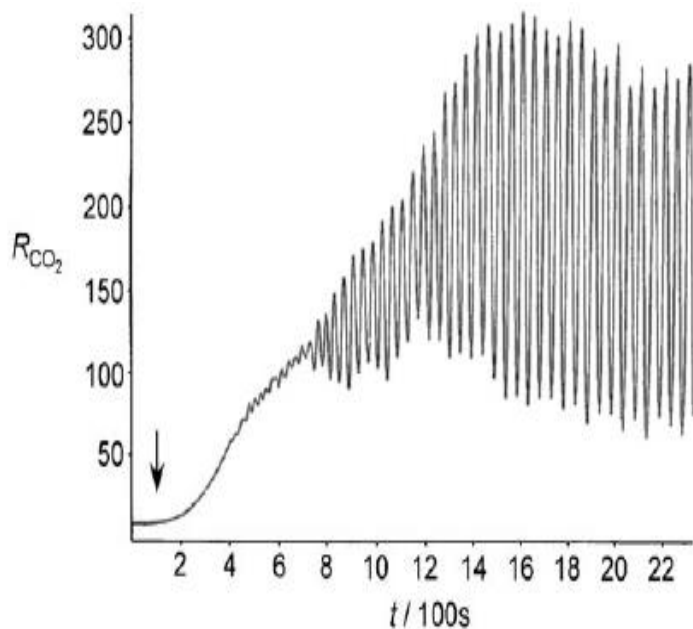
2. Katalitička oksidacija CO do CO₂ na površini platine i formiranje složenih struktura na granici faza

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

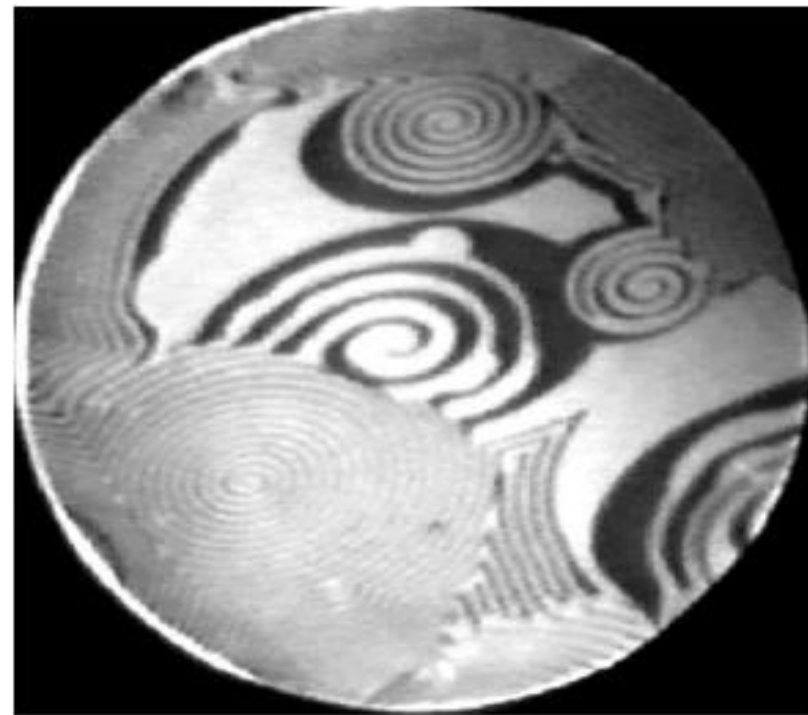


Grafički prikaz procesa koji se
dešava na katalizatoru u
automobilu i prikaz načina na
koji se odvija oksidacija CO.

Katalitička oksidacija CO do CO₂ na površini platine i formiranje složenih struktura na granici faza. (Eksperimentalna ispitivanja)



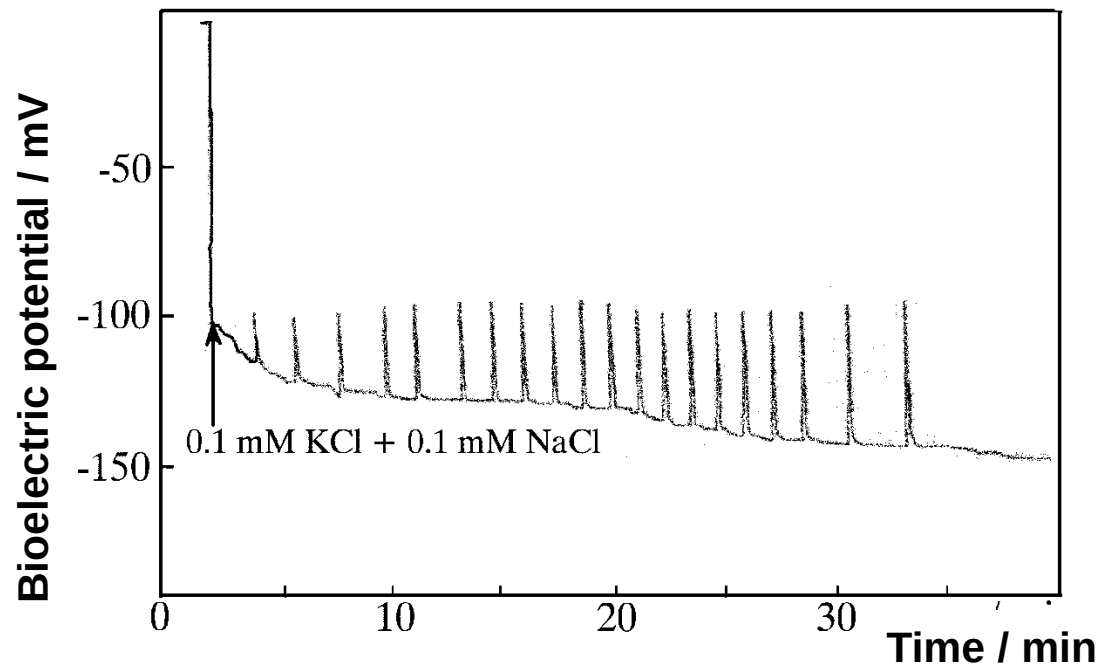
Oscilatorna promena brzine formiranja CO₂ na Pt (110) u toku vremena.
 $T = 470\text{ K}$, $p_{CO} = 3 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$.
Strelica označava trenutak brze promene parcijalnog pritiska kiseonika.



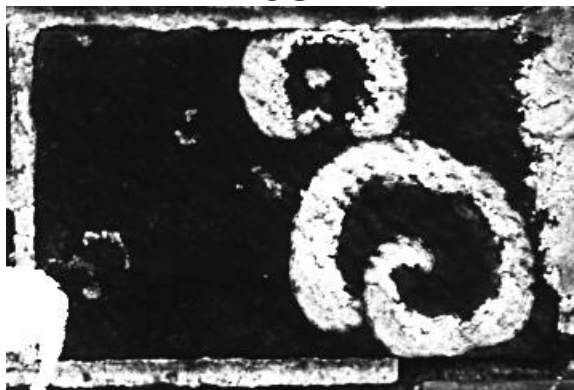
Putujući spiralni talasi snimljeni tehnikom fotoemisione elektronske spektroskopije (PEEM);
 $T = 448\text{ K}$; $p_{CO} = 4,3 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$;
 $p_{kiseonika} = 4 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$.
Dijametar slike je $500\text{ }\mu\text{m}$.

U biologiji

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



1984.

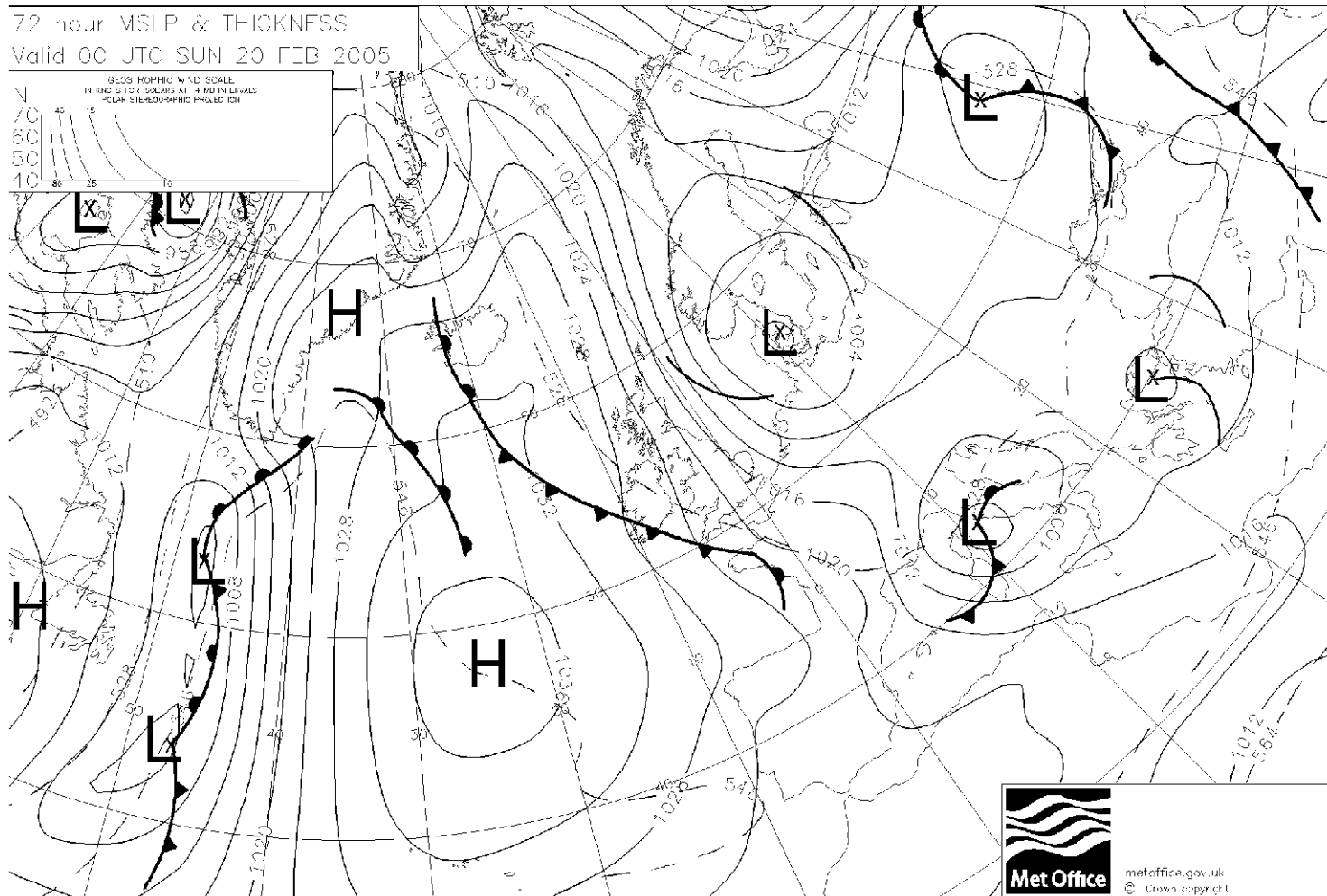


1996.



Rasprostiranje (širenje)
kolonije lišajeva

U Klimatologiji (Meteorologiji)



Najinteresantnije

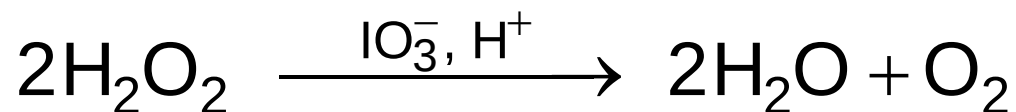
dinamičke strukture u vremenu

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

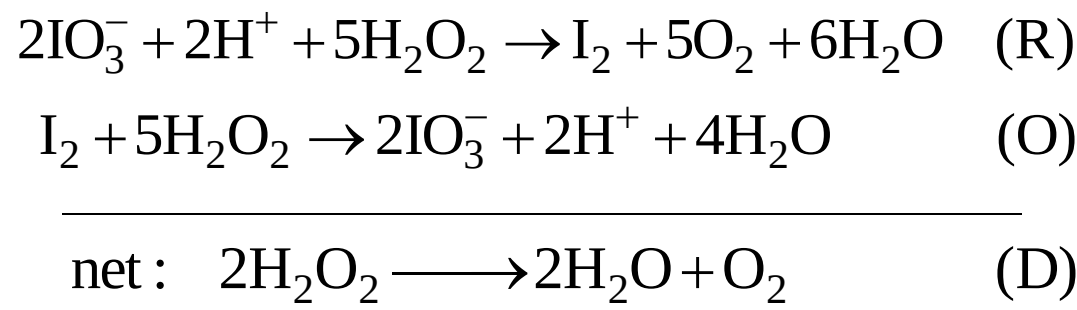
Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija.

Zašto analiziramo Bray-Liebhaafsky reakciju?

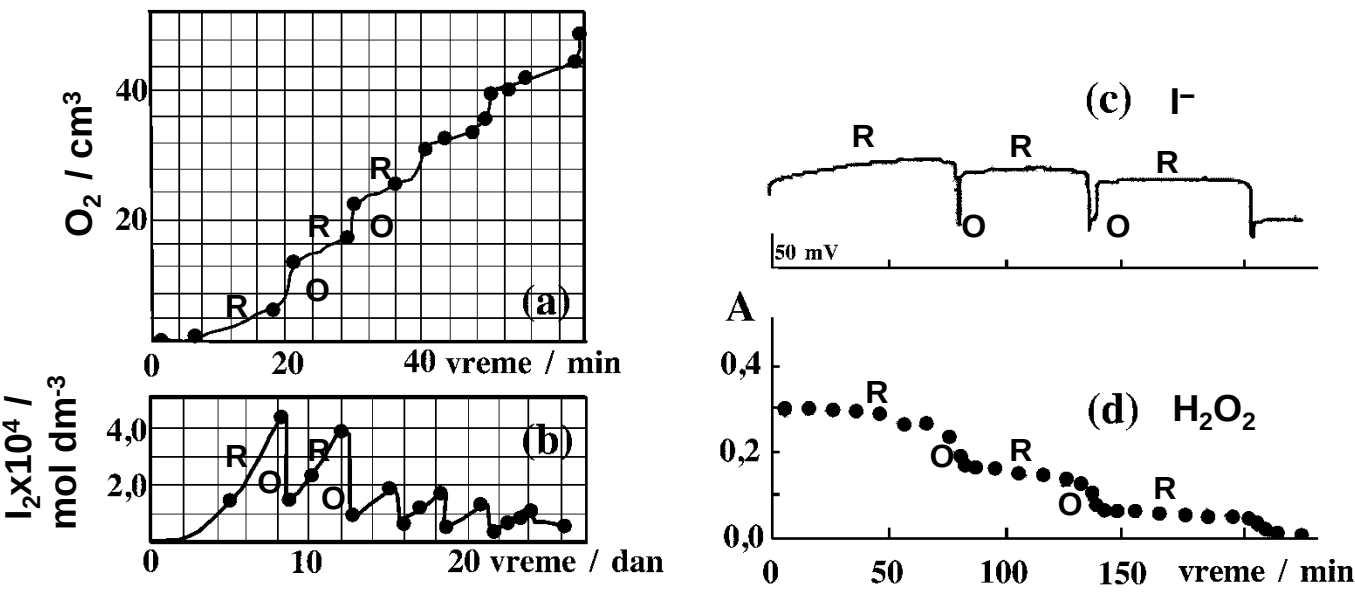
To je **nelinearna reakcija** sa **povratnom spregom**,
naizgled **veoma jednostavna**, ali **složena**,
mada ne tako složena kao što je to bilo koja biohemijska reakcija.

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

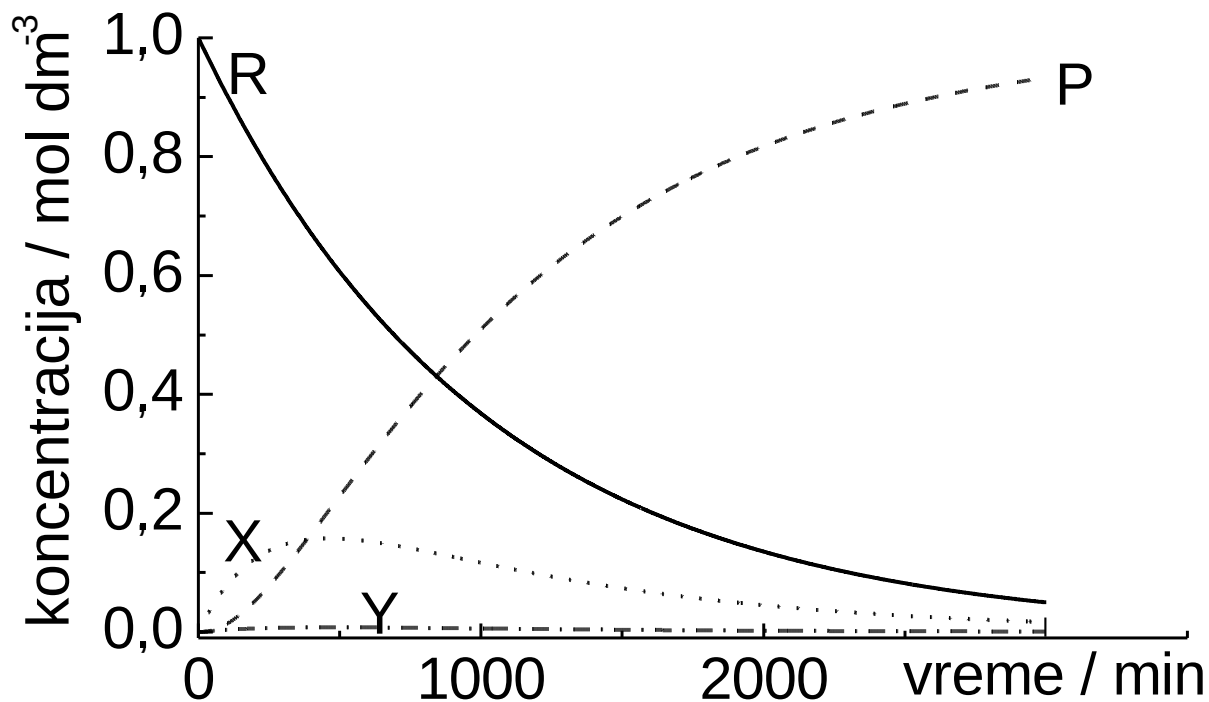
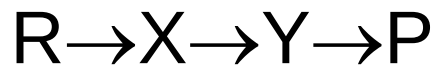


References:

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

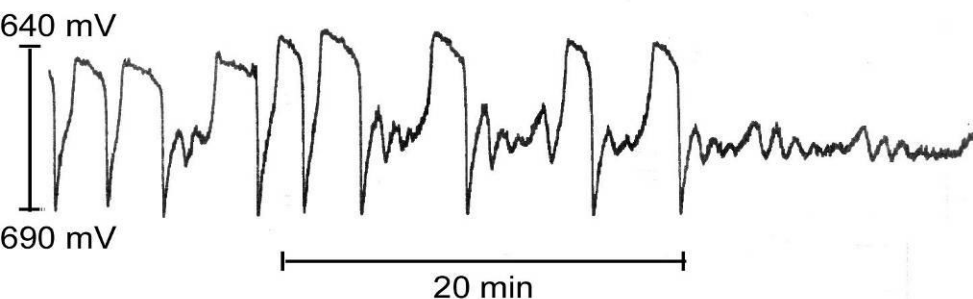
(c) and (d): Ćirić, J.; Anić, S.;
Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj.
Science of Sintering **2000**, 32, 187.

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

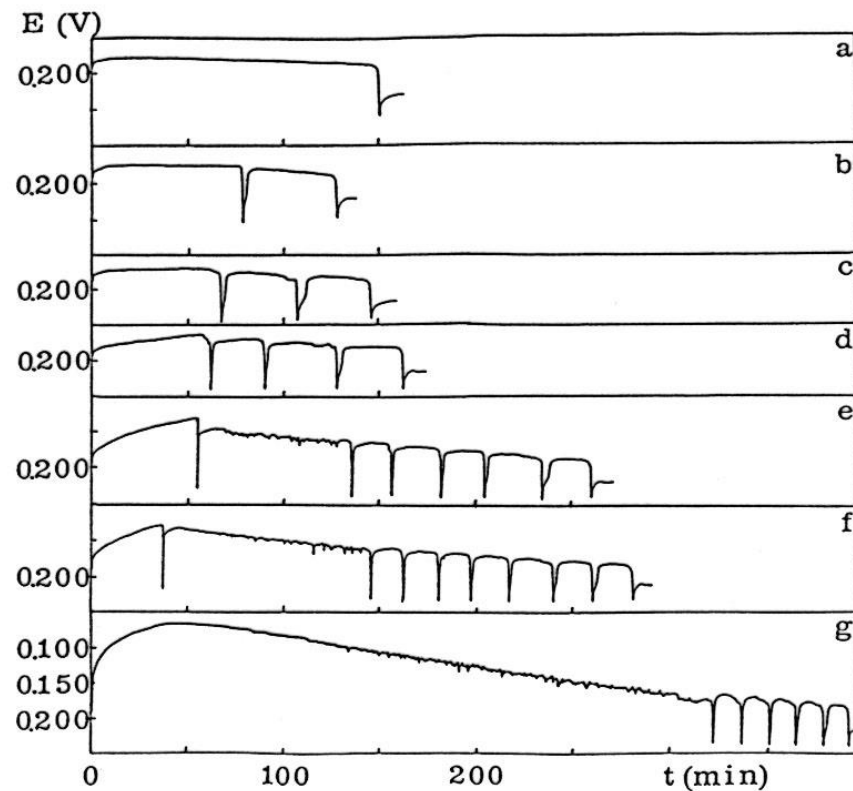


Eksperimentalna ispitivanja

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.

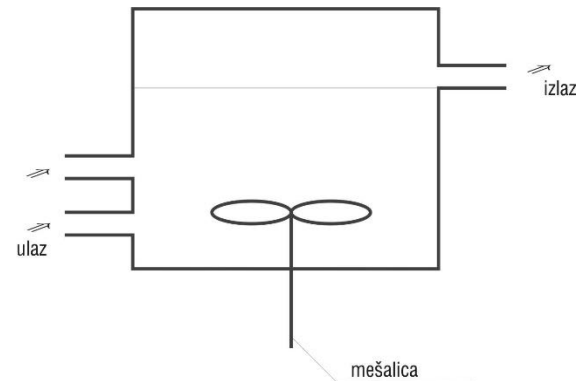
S. Anić, Lj. Kolar-Anić, D. Stanisavljev, N. Begović, D. Mitić, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 155-162 (1991).

Eksperimentalna istraživanja

se izvode u

zatvorenom i otvorenom
reaktoru

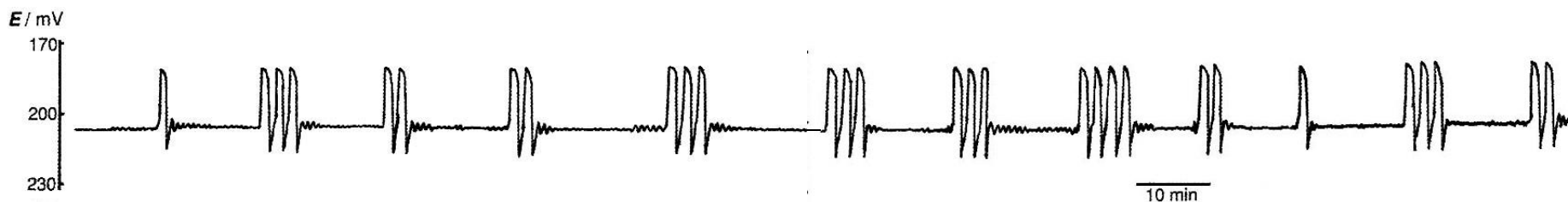
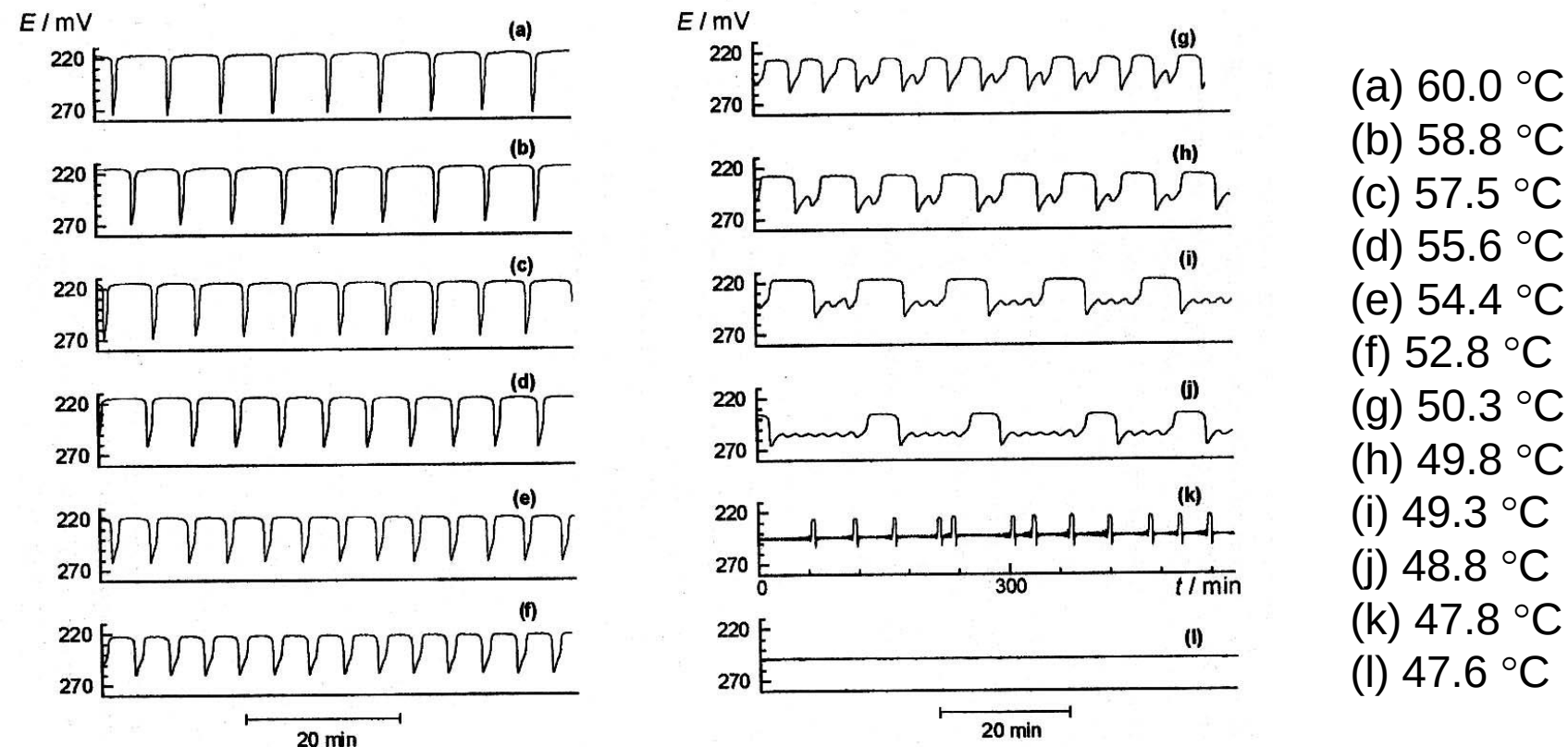
Eksperimentalna istraživanja
u zatvorenom reaktoru
smo upravo videli.



Šema otvorenog ili protočnog
reaktora sa mešalicom.

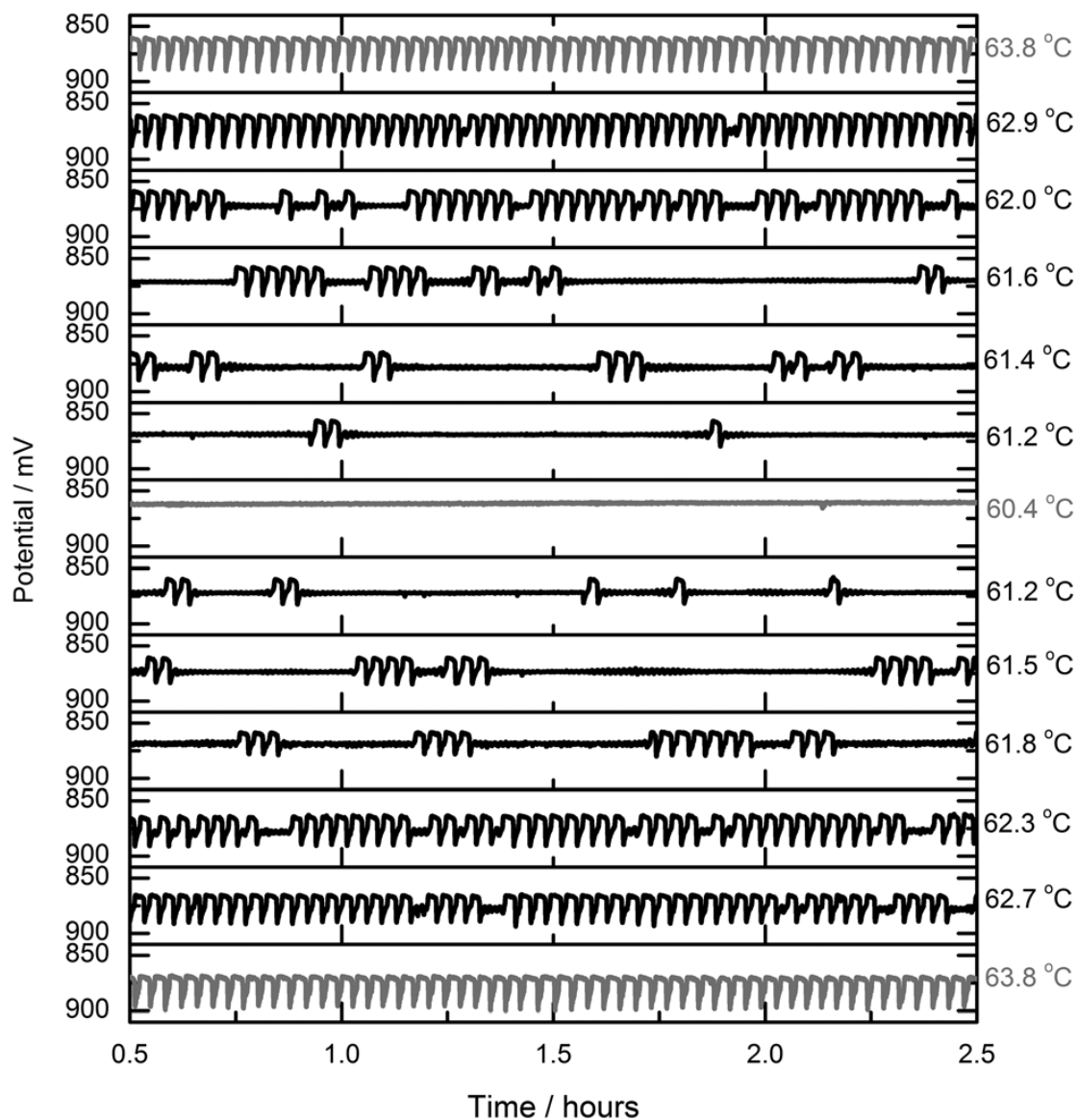
Eksperimentalna ispitivanja

Vremenska evolucija BL reakcije u dobro mešajućem otvorenom reaktoru.



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)

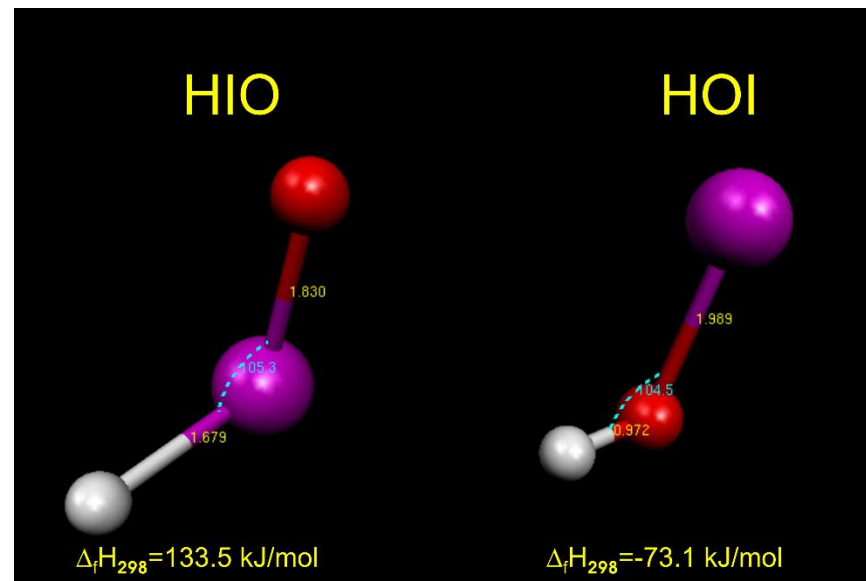
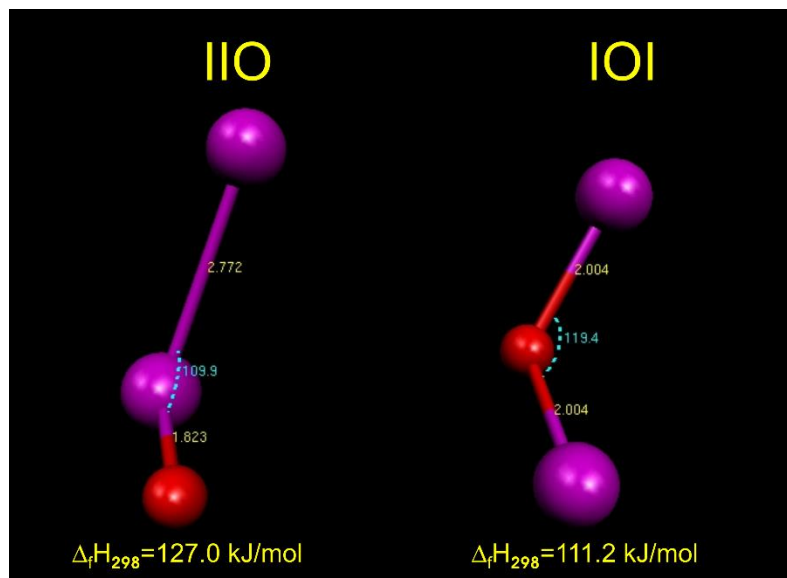
Ako želimo da objasnimo različita dinamička stanja složenih sistema, a i da predvidimo njihovo ponašanje, treba da postuliramo

model mehanizma.

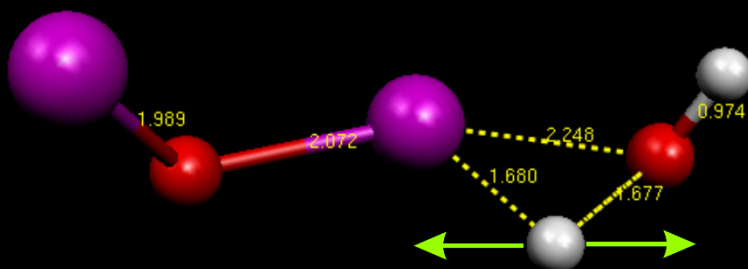
U tu svrhu,
pored eksperimentalnih ispitivanja,
mi vršimo i različita teorijska izračunavanja
zajedno sa numeričkim simulacijama.

Teorijska proučavanja

(Kvantna hemija, Statistička termodinamika, Hemijska reaktivnost)



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



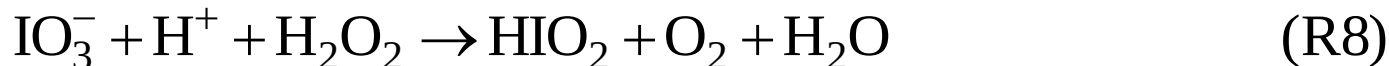
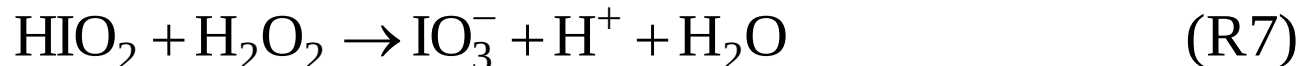
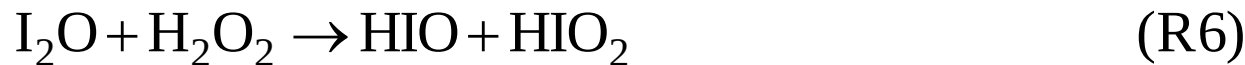
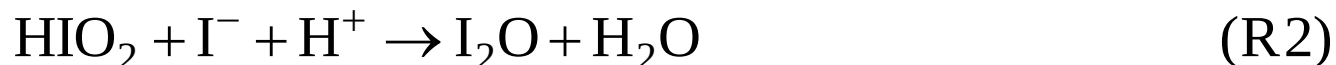
Begović, N.; Marković, Z.; Anić, S.;
Kolar-Anić, Lj.
J. Phys. Chem. A **2004**, *108*, 651.

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



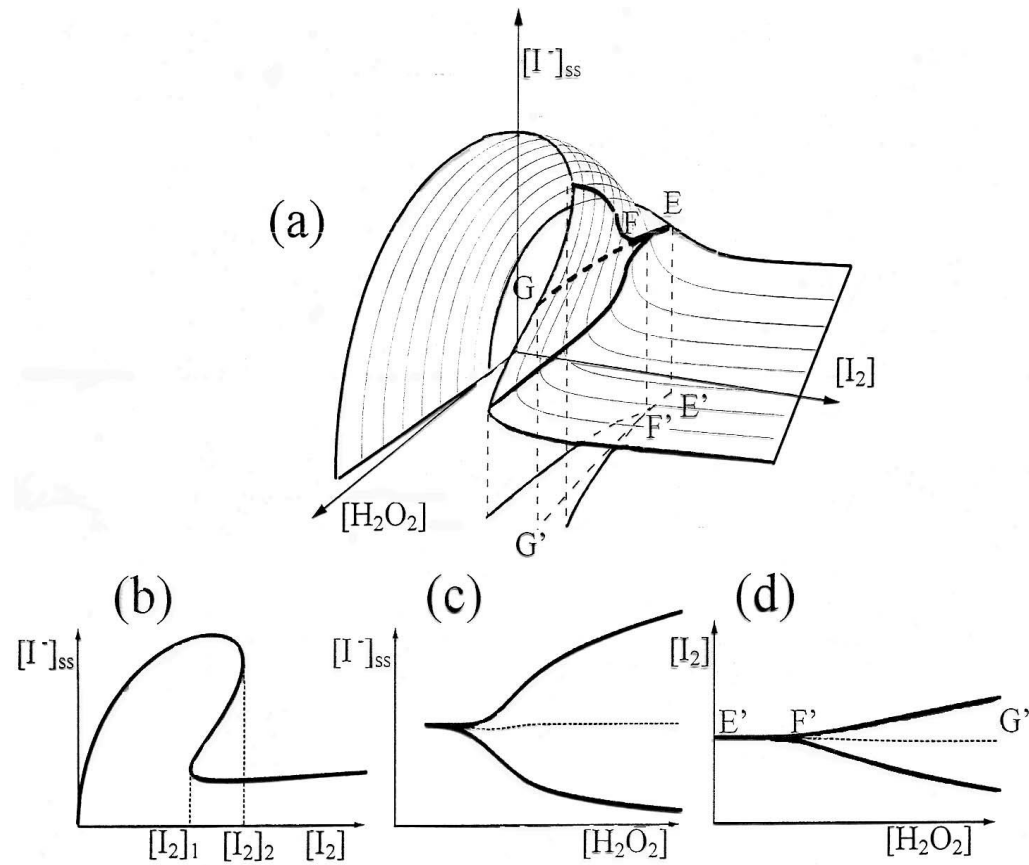
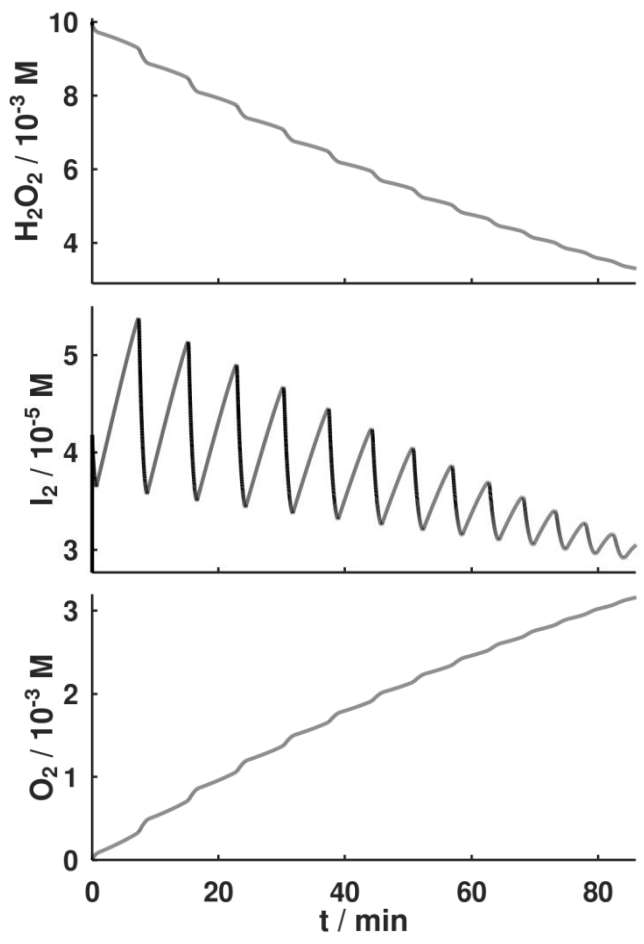
Schmitz, G.; *J. Chim. Phys.* **1987**, 84, 957.

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.

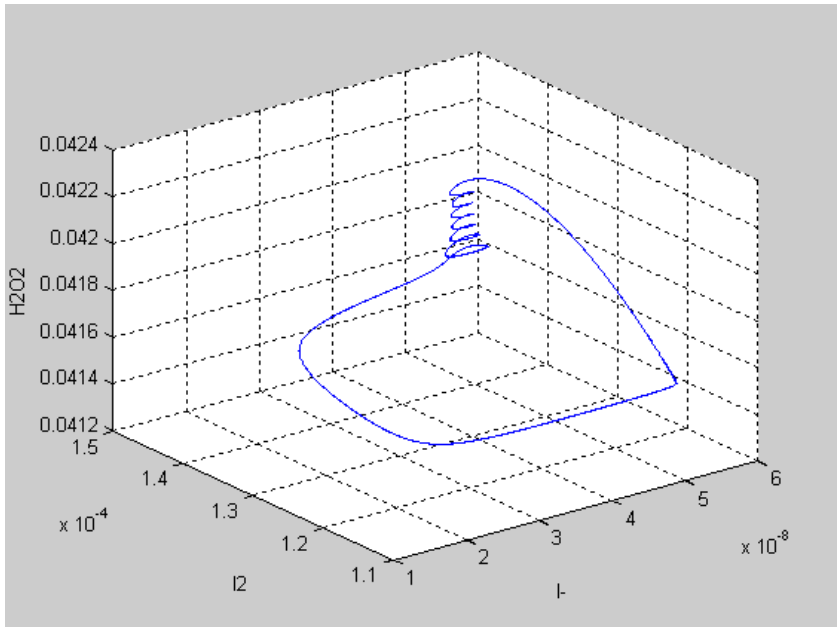
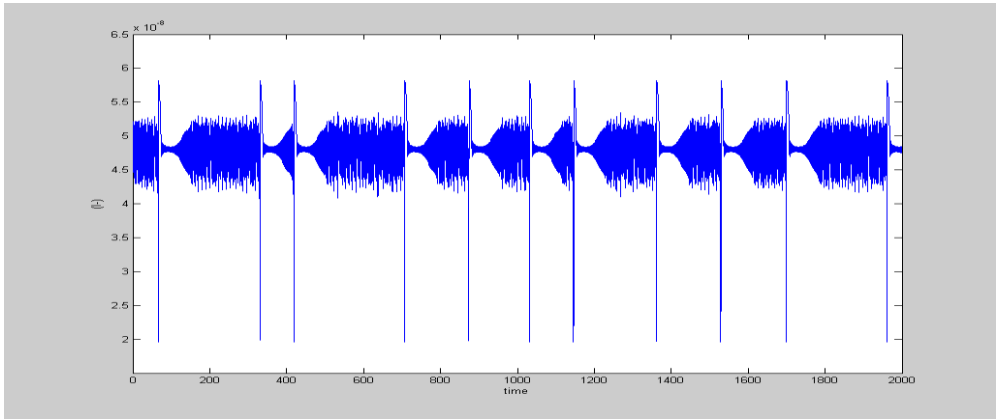
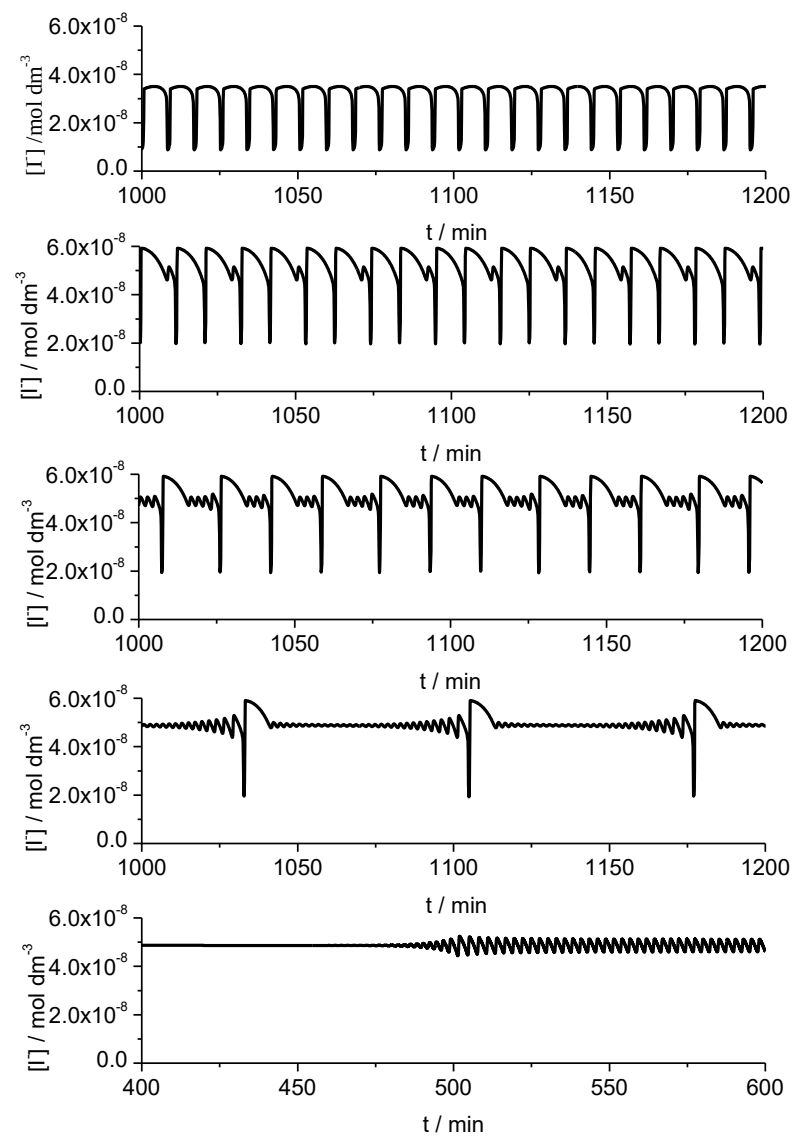
Numeričke simulacije

BL reakcije u zatvorenom reakcionom sistemu

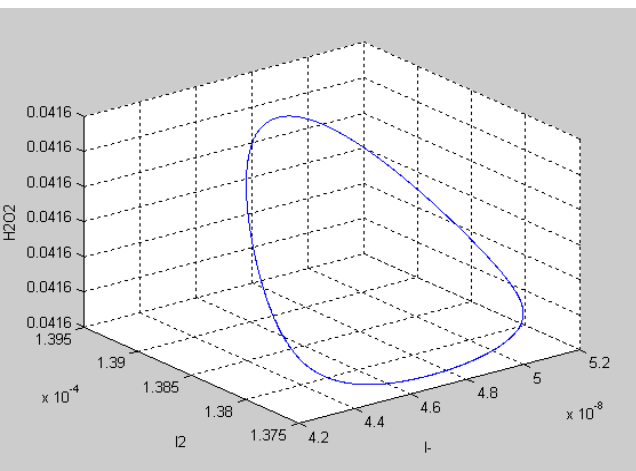


Numeričke simulacije

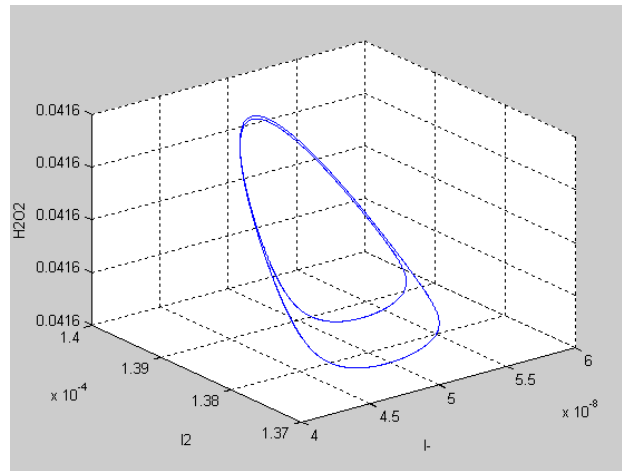
BL reakcije u **otvorenom** reakcionom sistemu



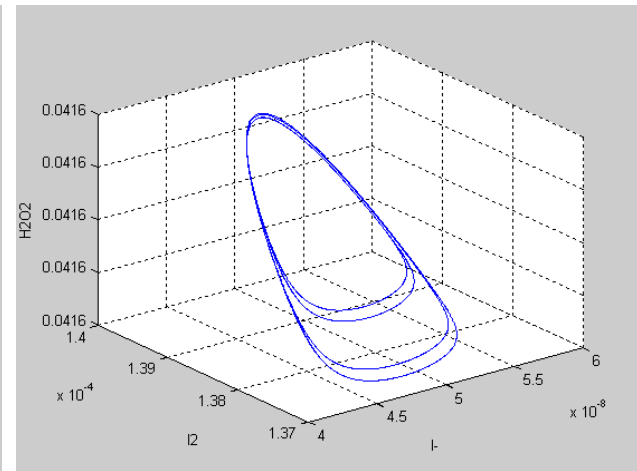
Put u haos preko udvajanja perioda



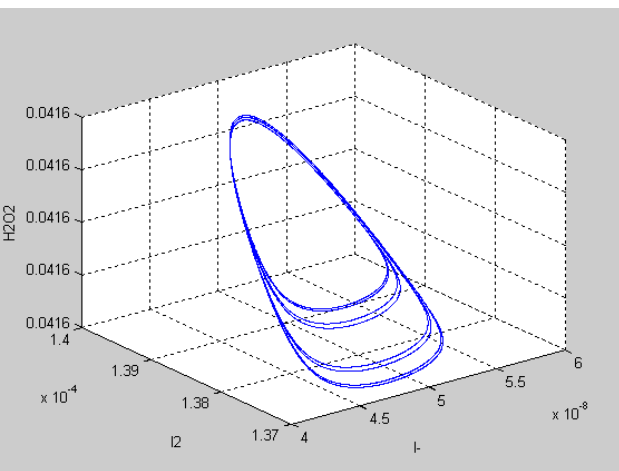
$$j_0 = 5.085 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



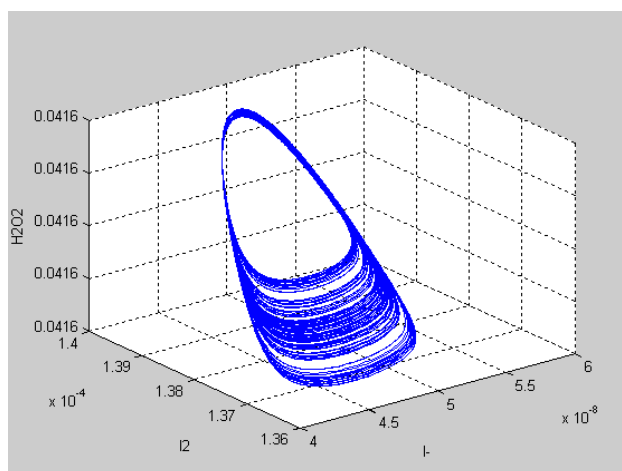
$$j_0 = 5.082 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



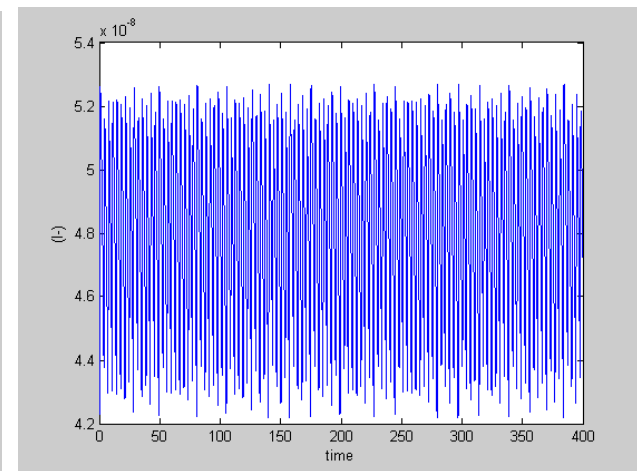
$$j_0 = 5.0818 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

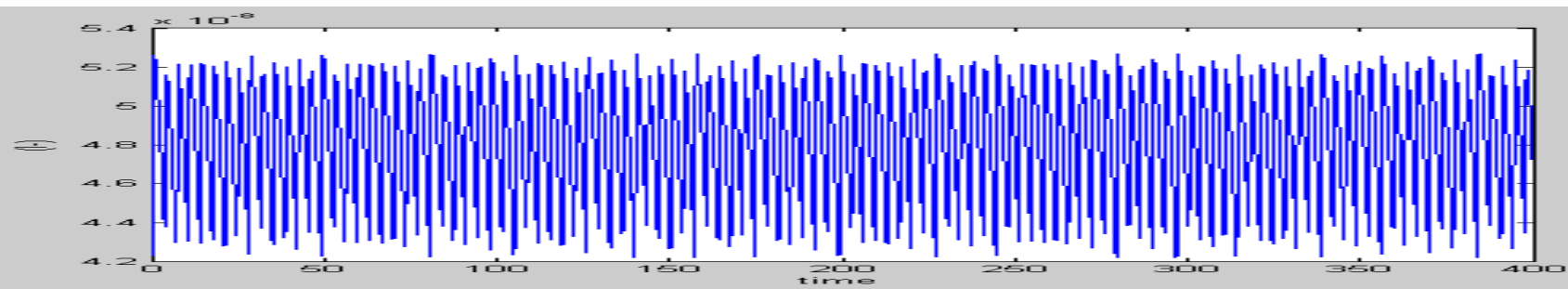


$$j_0 = 5.08175 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

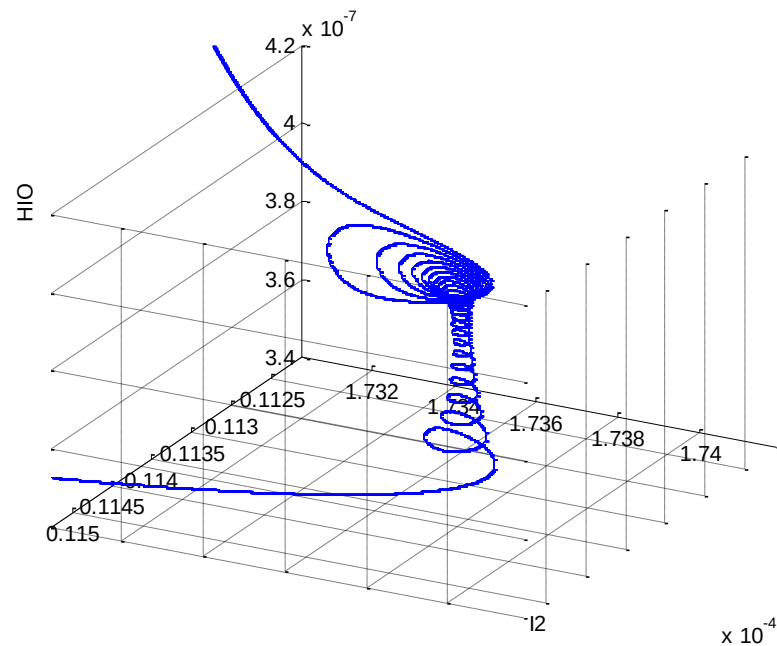
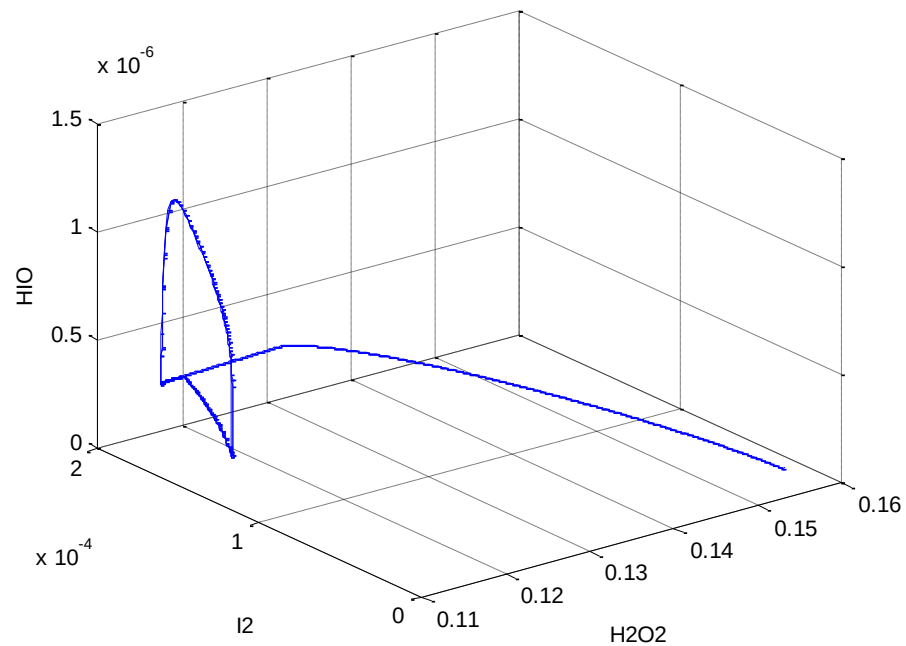
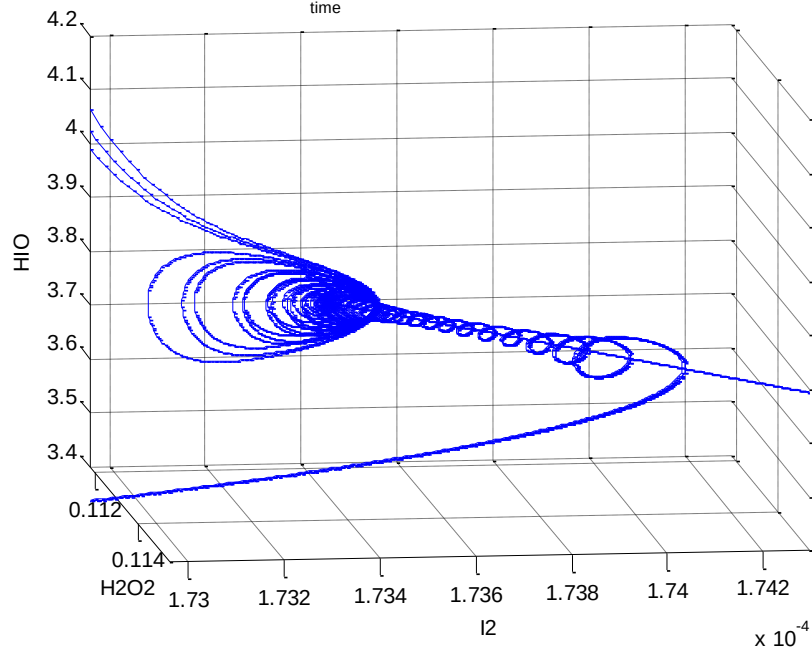
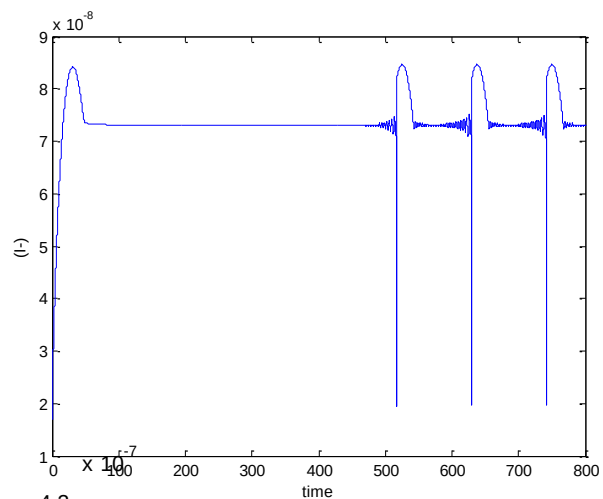


$$j_0 = 5.0816 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (haos)}$$





Slučaj 1²³



Effect of Diffusion on Steady State Stability of an Oscillatory Reaction Model

Table 1. A set of reactions representing the studied model.

Reactions	Reaction rates	
$W_1 + C_1 \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} C_2 + C_3$	$r_1 = k_1 w_{1,0} c_1$ $r_{-1} = k_{-1} c_2 c_3$	(R ₁) (R ₋₁)
$C_1 + C_3 \xrightarrow{k_2} C_4$	$r_2 = k_2 c_1 c_3$	(R ₂)
$C_4 \xrightleftharpoons[k_{-3}]{k_3} 2C_2$	$r_3 = k_3 c_4$ $r_{-3} = k_{-3} c_2^2$	(R ₃) (R ₋₃)
$W_2 + C_2 \xrightarrow{k_4} C_1$	$r_4 = k_4 w_{2,0} c_2$	(R ₄)
$W_2 + C_4 \xrightarrow{k_5} C_2 + C_3$	$r_5 = k_5 w_{2,0} c_4$	(R ₅)

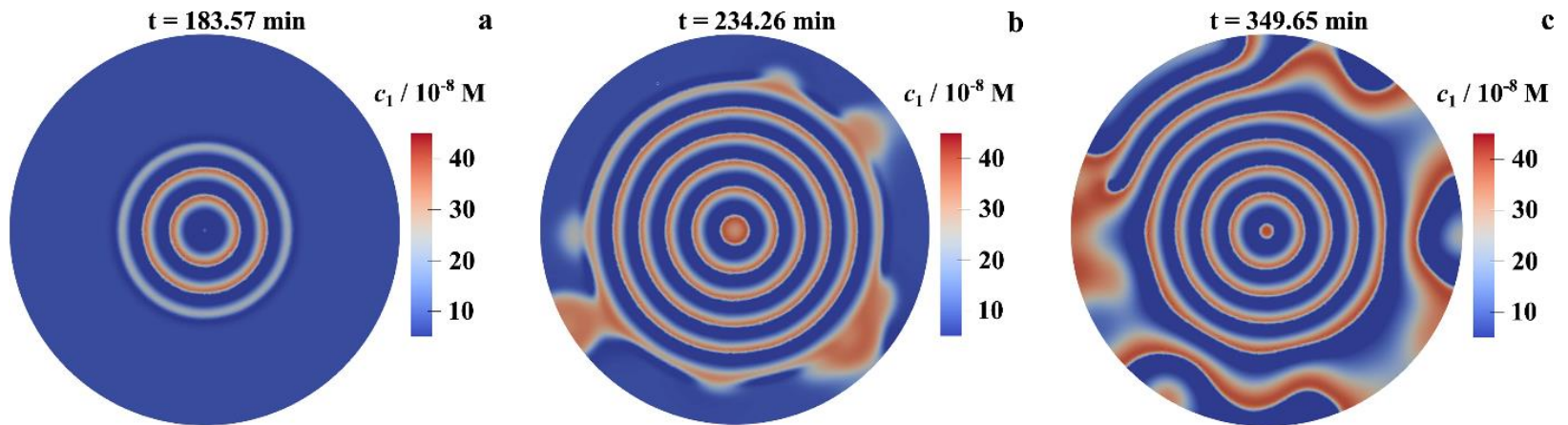


$$\frac{dc_1}{dt} = D_1 \nabla^2 c_1 - r_1 + r_{-1} - r_2 + r_4$$

$$\frac{dc_2}{dt} = D_2 \nabla^2 c_2 + r_1 - r_{-1} + 2r_3 - 2r_{-3} - r_4 + r_5$$

$$\frac{dc_3}{dt} = D_3 \nabla^2 c_3 + r_1 - r_{-1} - r_2 + r_5$$

$$\frac{dc_4}{dt} = D_4 \nabla^2 c_4 + r_2 - r_3 + r_{-3} - r_5$$



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

Zašto modeliramo složene reakcije sisteme?

I

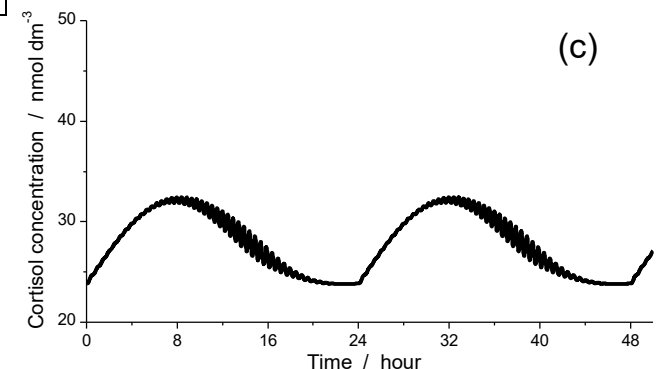
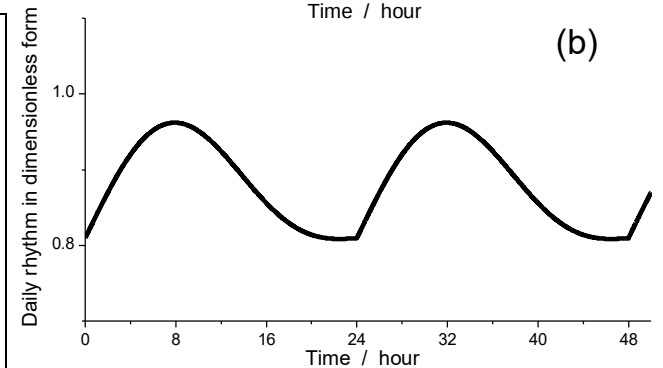
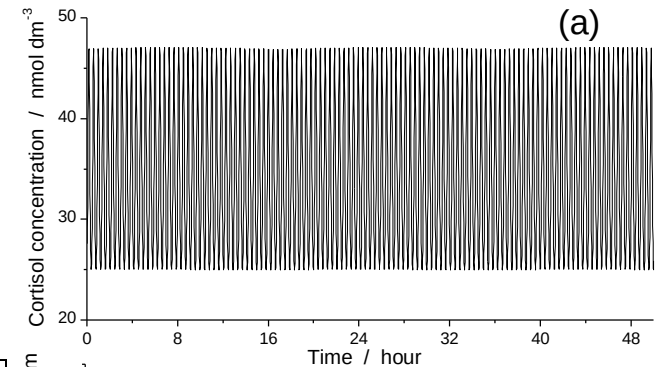
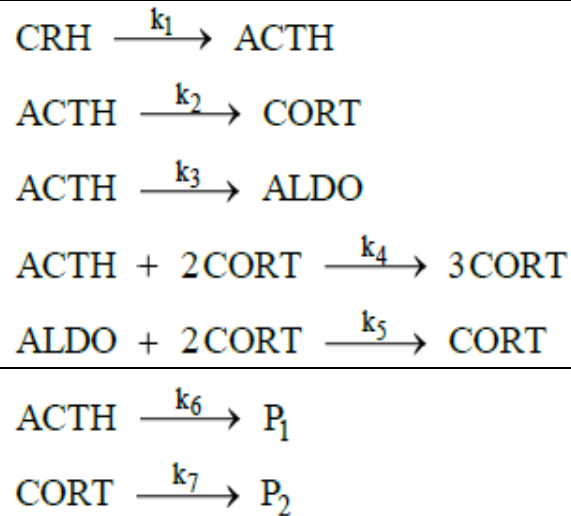
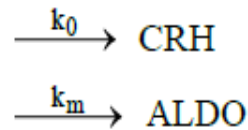
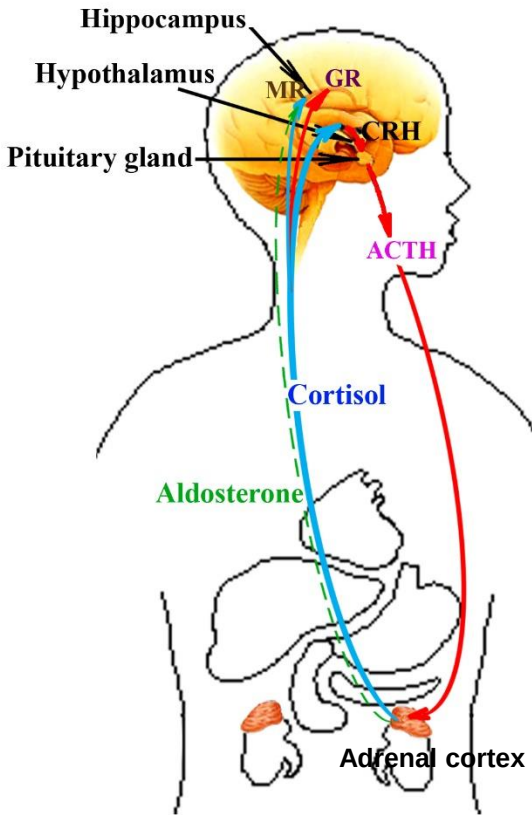
Modeliranjem je moguće **predvideti ponašanje** sistema i
nastajanje različitih dinamičkih struktura.

II

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

Primer: Modeliranje jednog **biohemijskog** procesa:

Oscilatorna evolucija kortizola u neuroendokrinom sistemu



CRH = kortikotropni oslobađajući hormon
ACTH = adrenokortikotropin
CORT = kortizol (Glukokortikoidni hormon)
ALDO = aldosteron (Mineralokortikoidni hormon)
P₁ i **P₂** su produkti

S. Jelić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić,
Mathematical Biosciences, 197 (2005) 173-187

THEORETICAL AND NUMERICAL ANALYSIS OF THE NOISE INDUCED KINETICS

Stochastic Monte Carlo simulation of the CO oxidation on Pt
- TSM model -

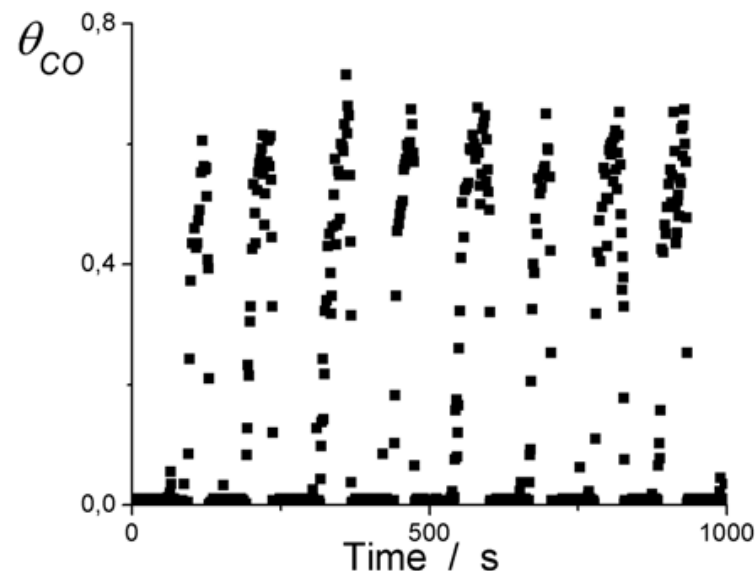
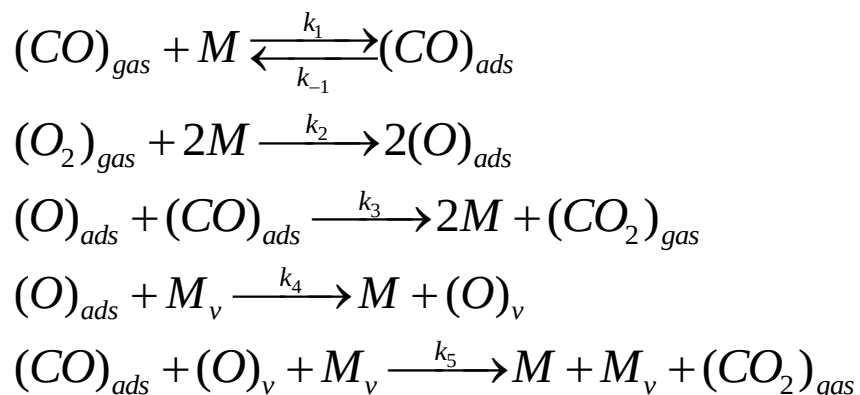


Fig.1. Results of the MC simulation for $k_1 = 107 \text{ s}^{-1} \text{ Torr}^{-1}$, $PCO = 10^{-7} \text{ Torr}$, $k_{-1} = 0.2 \text{ s}^{-1}$, $k_2 PO_2 = 0.5 \text{ s}^{-1}$, $k_3 = 105 \text{ s}^{-1}$, $k_4 = 0.03 \text{ s}^{-1}$, $k_5 = 0.02 \text{ s}^{-1}$.

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)

Apstrakte slati na adresu zcupic@msn.com

Hvala na pažnji.