

# **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

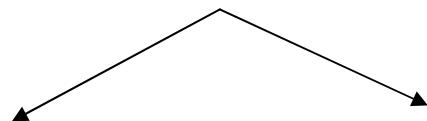
## **Sadržaj**

### **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**

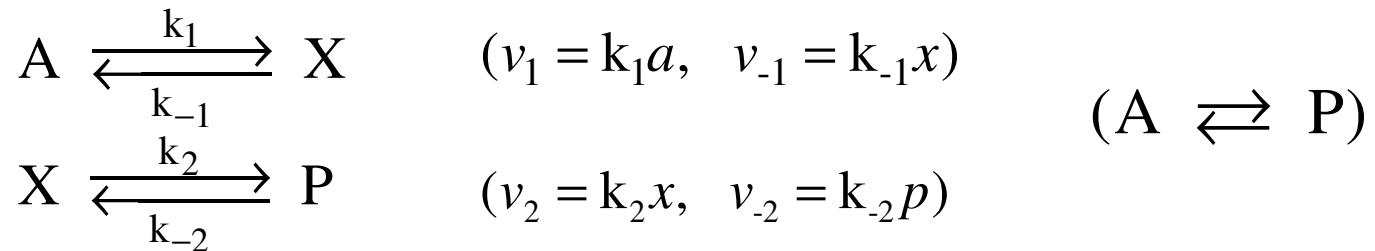
### **II predavanje (Željko Čupić)**

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,  $0 < t < \infty$**

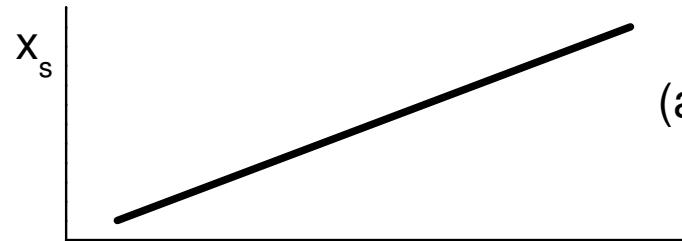
$$\frac{dx}{dt} = k_1 a + k_{-2} p - (k_{-1} + k_2) x$$

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

# Linearni i nenelinearni reakcioni sistemi

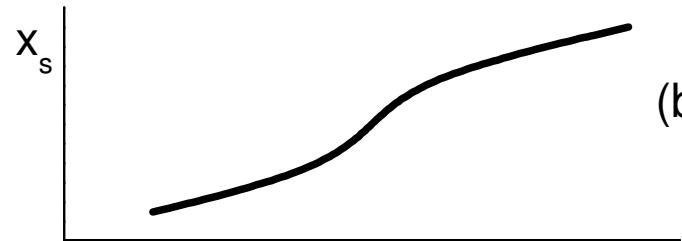
$x_s = f(\lambda)$   $x_s$  = funkcija stanja (steady state concentration of x)  
 $\lambda$  = kontrolni parametar koji označava udaljenost

sistema od ravnotežnog stanja



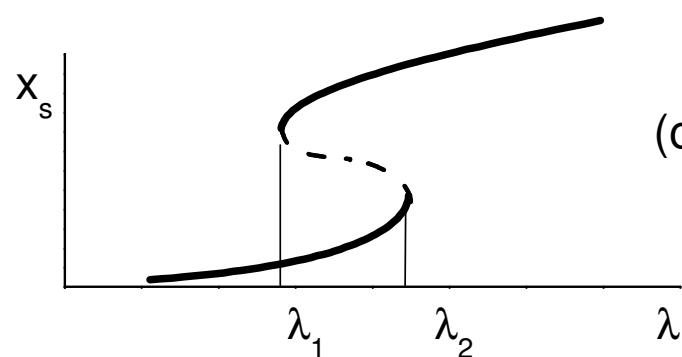
(a)

**Linearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(b)

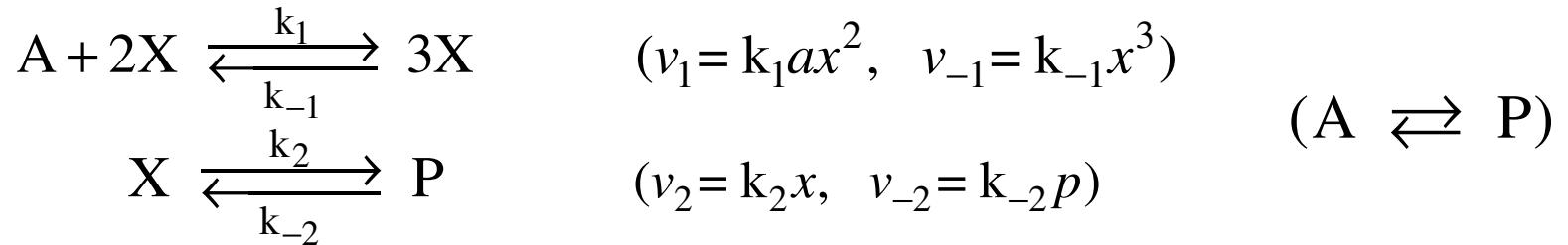
**Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(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,  $0 < t < \infty$

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

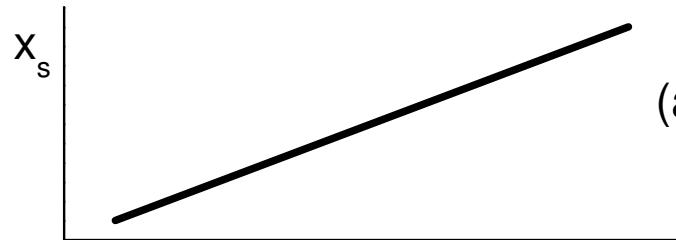
$$\frac{dx}{dt} = -x^3 + \mu x + \lambda \quad \Rightarrow \quad x_s^3 - \mu x_s - \lambda = 0$$

# Linearni i nenelinearni reakcioni sistemi

$$x_s = f(\lambda)$$

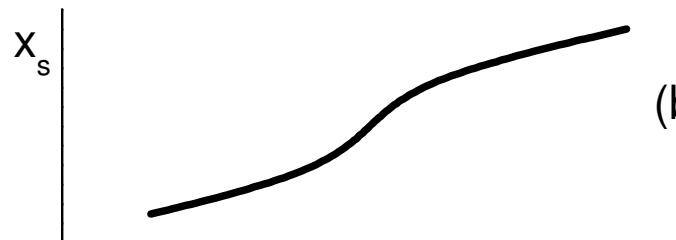
$x_s$  = funkcija stanja (steady state concentration of x)

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



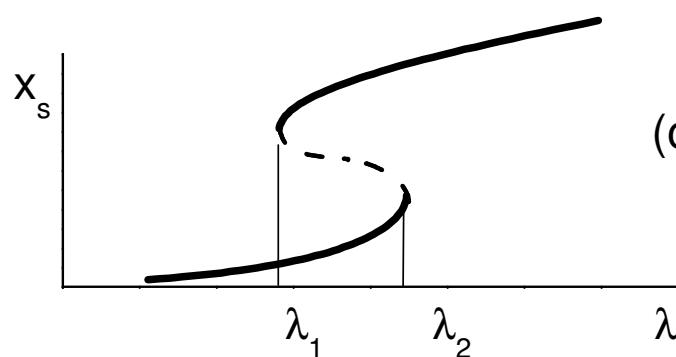
(a)

**Linearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(b)

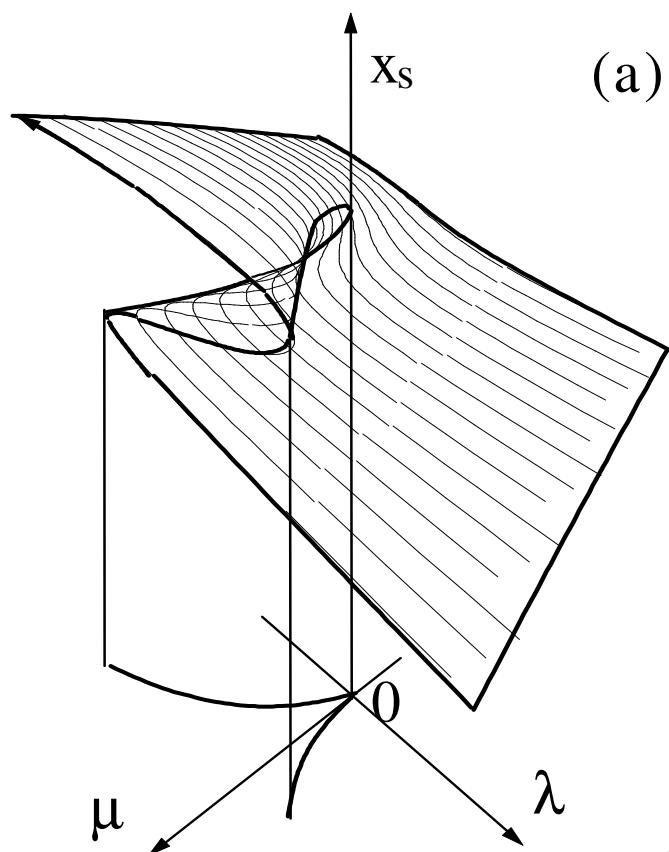
**Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(c)

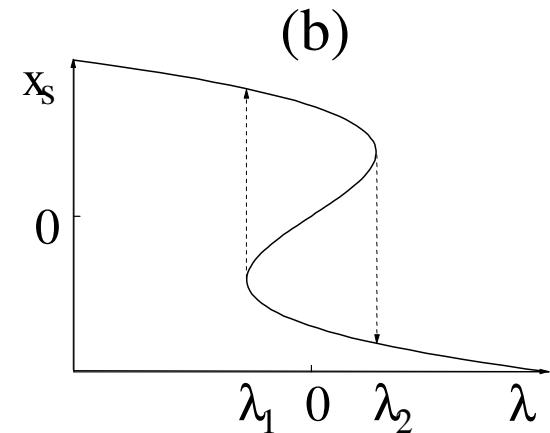
**Nelinearna** zavisnost, **Multistabilnost**

- (a) Uticaj parametara sistema  $\mu$  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  $\lambda = 0$ .

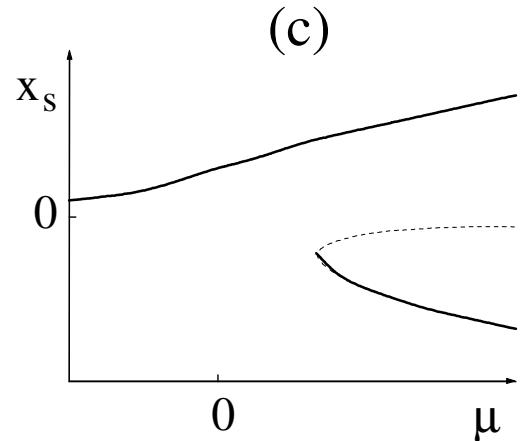


(a)

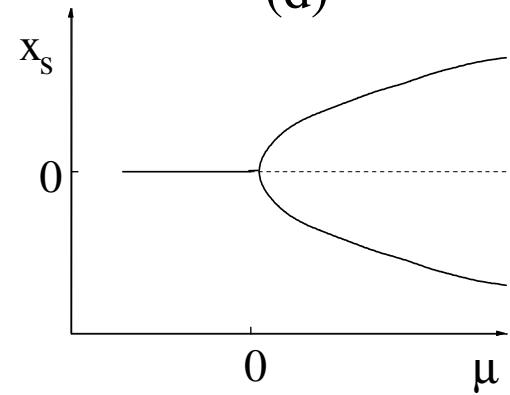
Bifurkacioni dijagrami



(b)

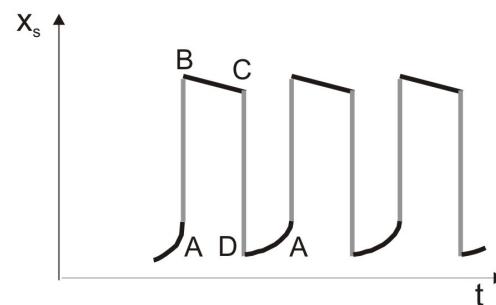
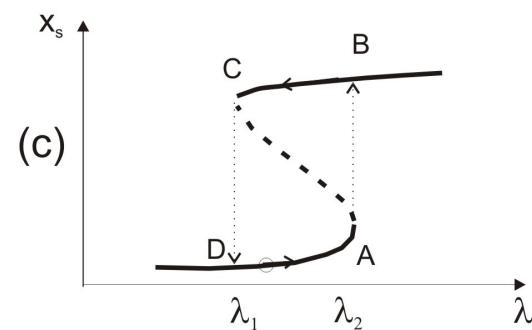
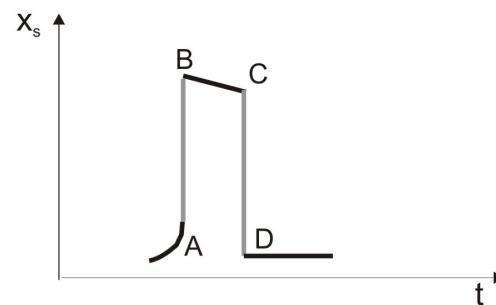
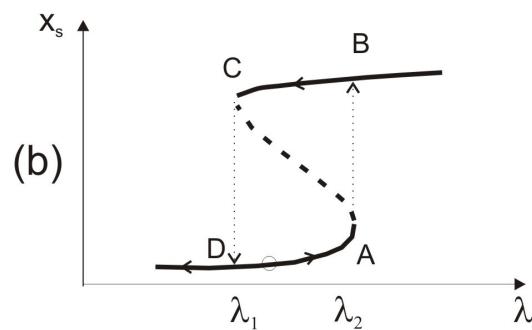
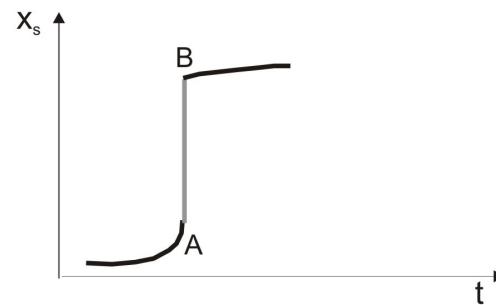
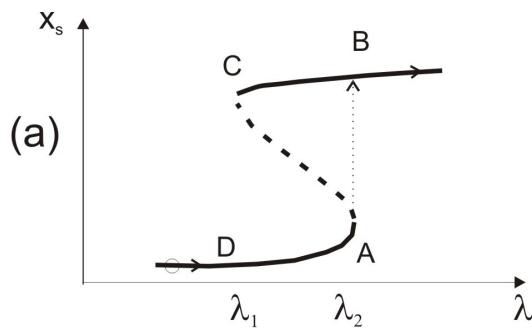


(c)



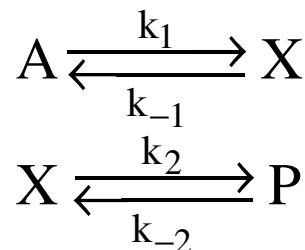
(d)

# Fazni prostor i vremenska evolucija oscilatornog sistema

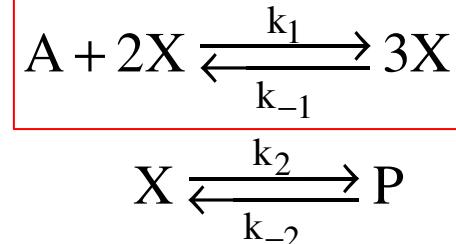


# Linear i nelinearni reakcioni sistemi i povratna sprega (feedback)

## Linear



## 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:

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

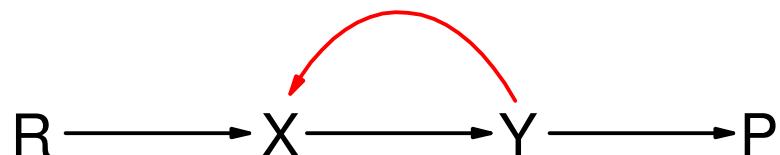
$$x_s = \frac{\lambda}{k}$$

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

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

## 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**

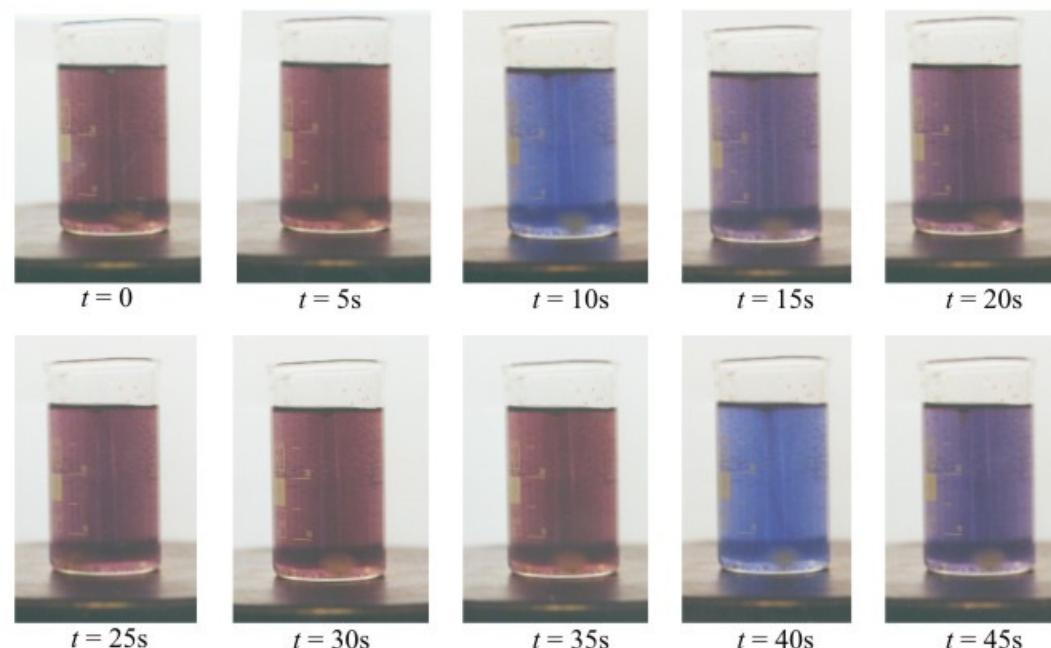
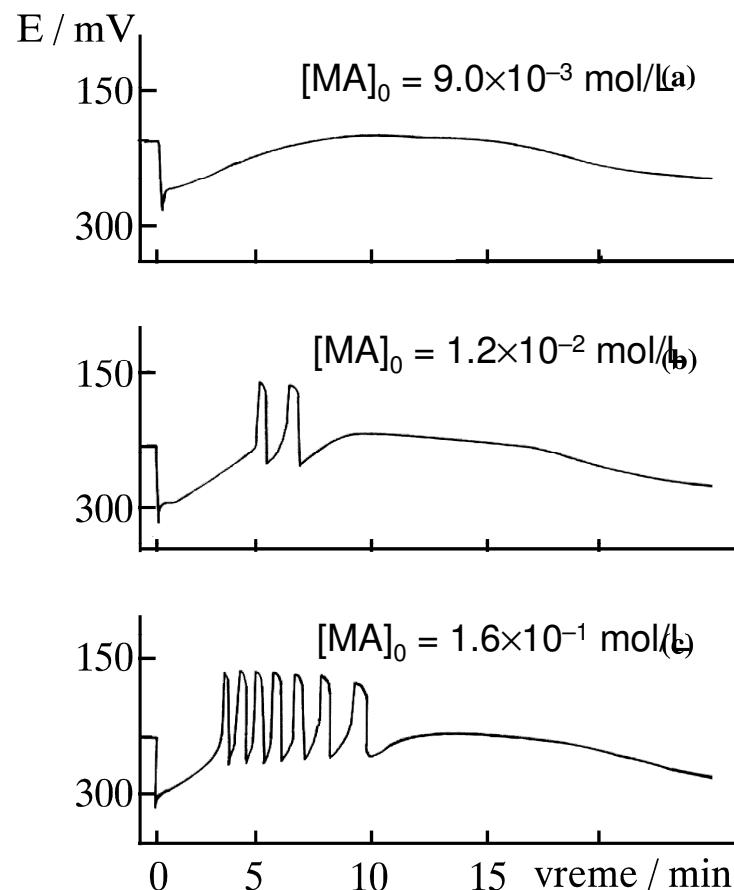
### **I predavanje (Ljiljana Kolar-Anić)**

- 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

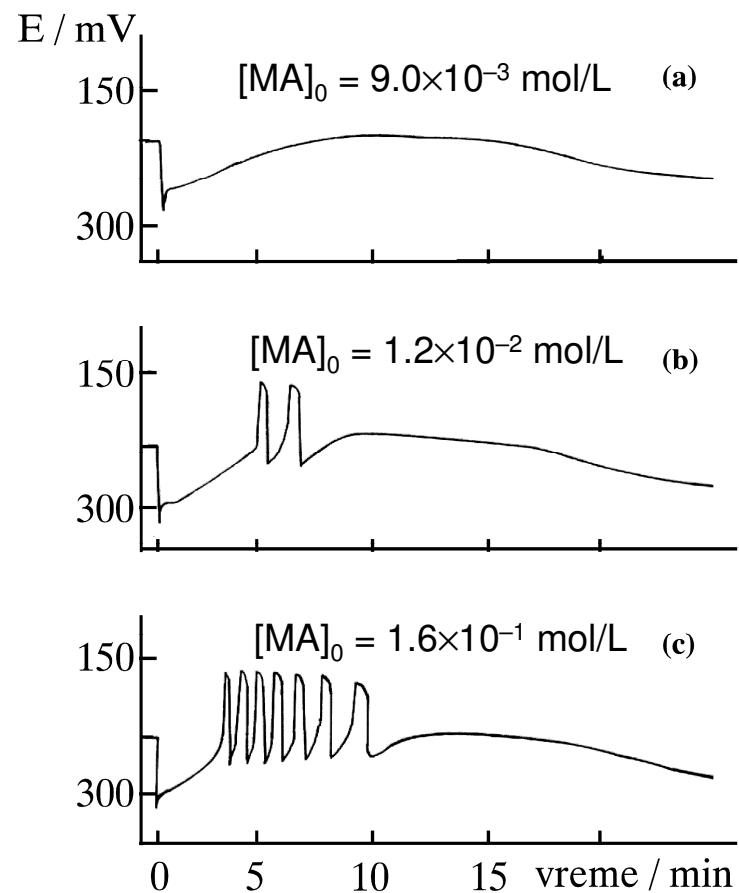
## 1. Razlaganje malonske kiseline katalizovano bromatnim i metalnim ionima (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)



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 ionima (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)

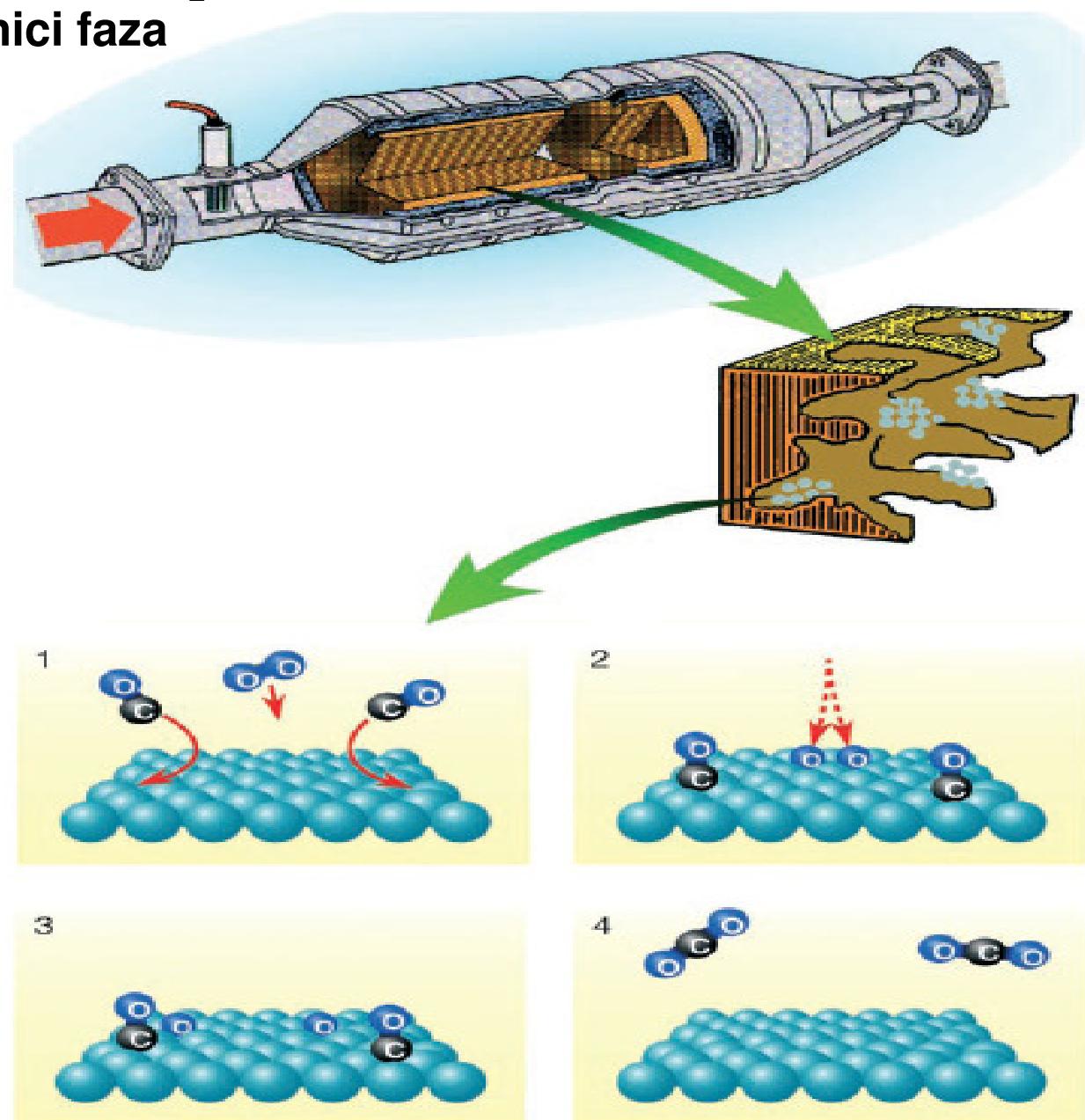


S. M. Blagojević, S. Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić,  
*Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**, 6658-6664 (2008)

Radenković, M., Diplomski rad;  
Univerziteta u Beogradu, Beograd, 1990.

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

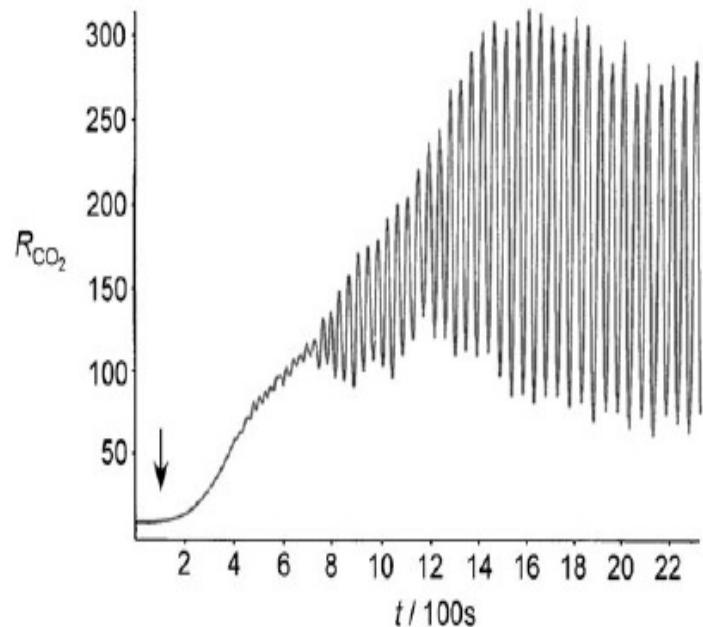
Prof. dr Gerhard Ertl,  
dobjitnik Nobelove nagrade  
za hemiju 2007. godine,  
posvetio je  
svoj naučni rad ispitivanju  
tipičnih fizičkohemijskih  
reakcionih sistema,  
konkretno,  
kompleksnih procesa i  
samoorganizacionih pojava  
na površini čvrstih tela.



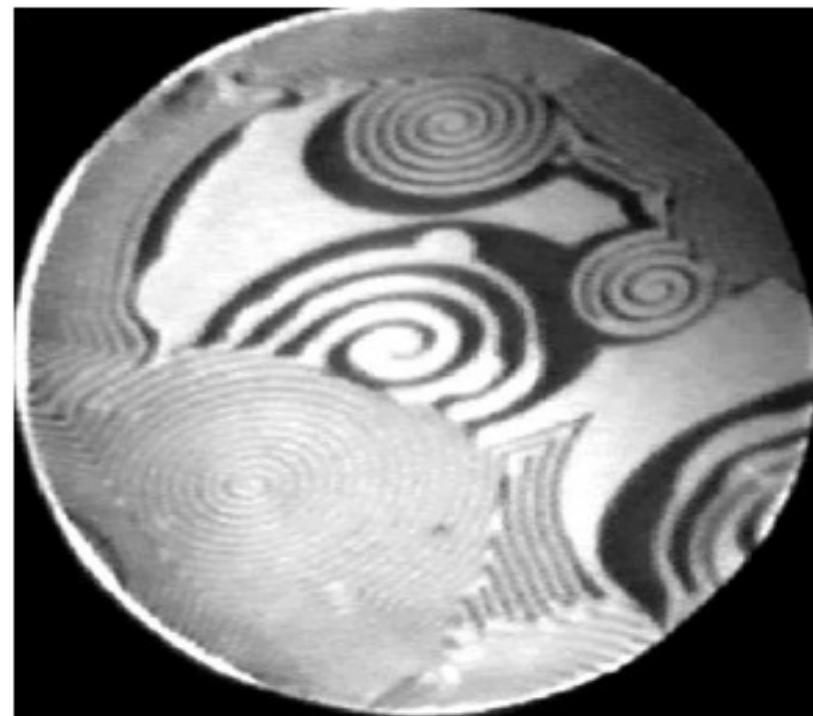
Grafički prikaz procesa koji se dešava na katalizatoru u automobilu i prikaz načina na koji se odvija oksidacija CO.

# Prof. dr Gerhard Ertl

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



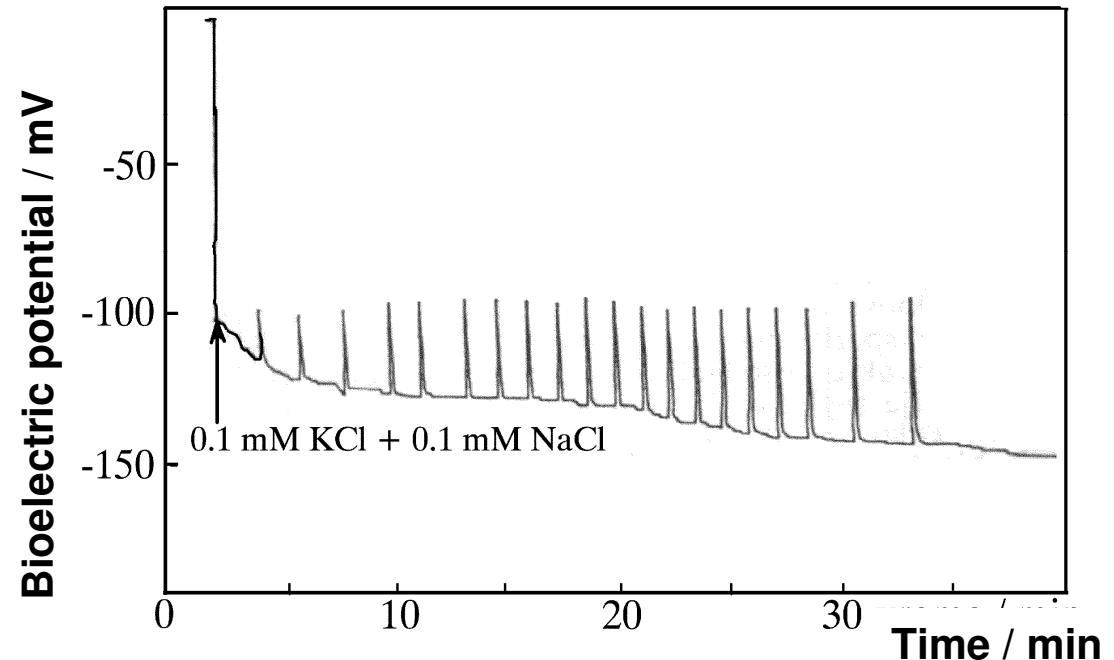
Oscilatorna promena brzine formiranja CO<sub>2</sub> na Pt (110) u toku vremena.  
T = 470 K, p<sub>CO</sub> = 3 · 10<sup>-5</sup> mbar.  
Strelica označava trenutak brze promene parcijalnog pritiska kiseonika.



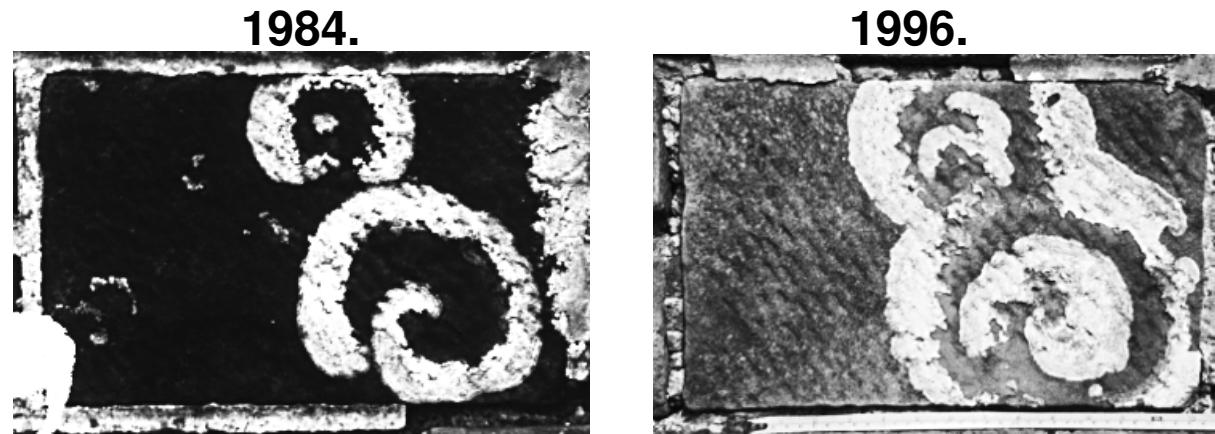
Putujući spiralni talasi snimljeni tehnikom fotoemisione elektronske spektroskopije (PEEM);  
T = 448 K; p<sub>CO</sub> = 4,3 · 10<sup>-5</sup> mbar;  
p<sub>kiseonika</sub> = 4 · 10<sup>-4</sup> mbar.  
Dijametar slike je 500 μm.

# U biologiji

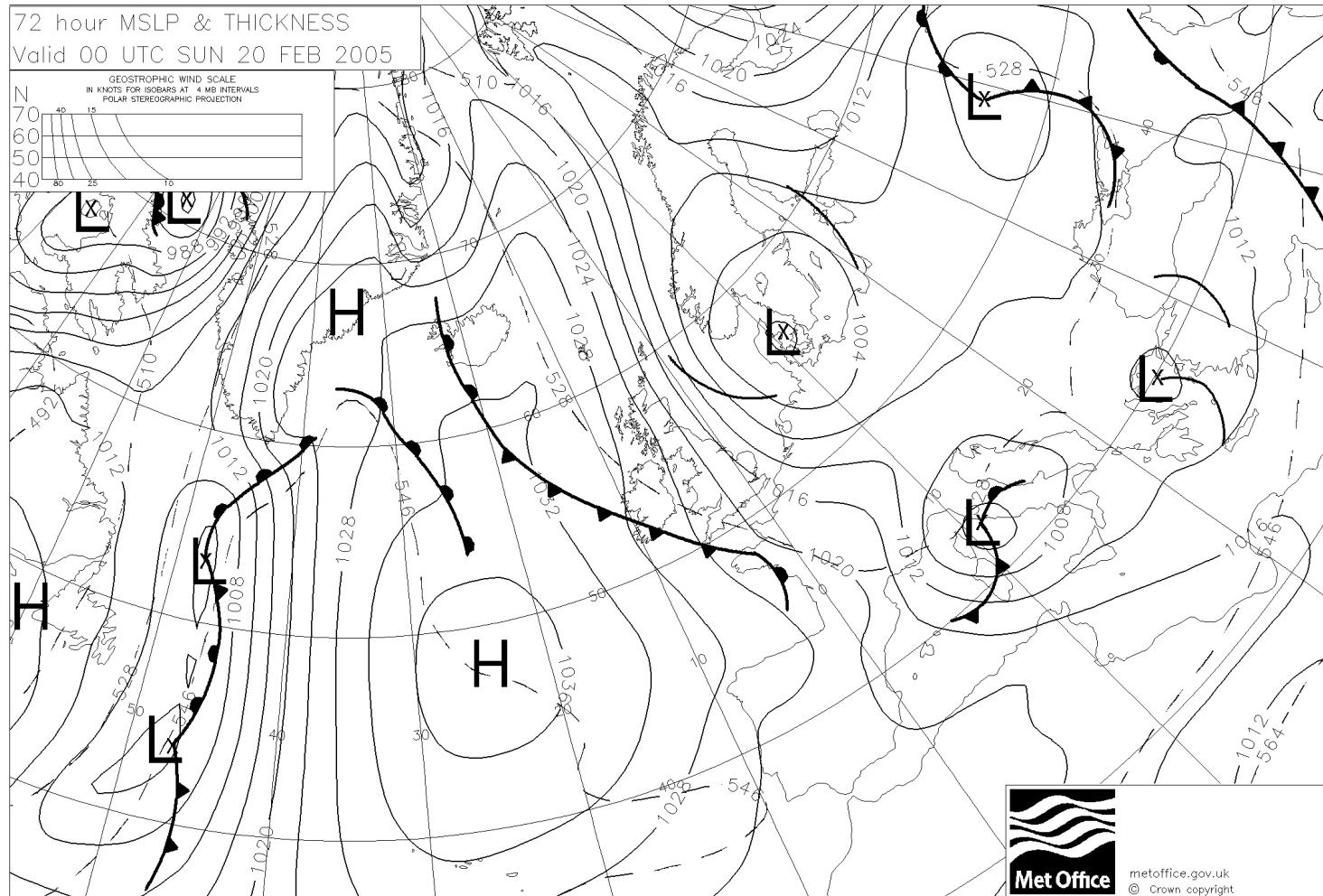
Oscilatorna evolucija  
bioelektričnog potencijala  
citoplazme ćelije slatkovodne  
alge *Nittella mucronata*



Rasprostiranje (širenje)  
kolonije lišajeva



# U Klimatologiji (Meteorologiji)



Najinteresantnije

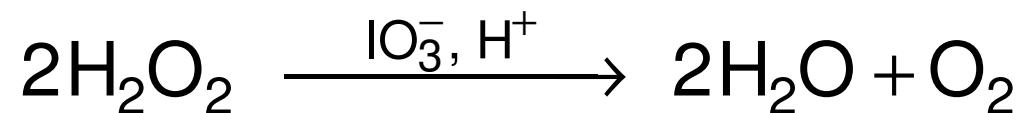
## dinamičke strukture u vremenu

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,**



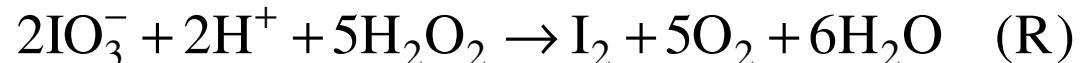
poznatoj pod nazivom  
**Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija.**

## 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.**

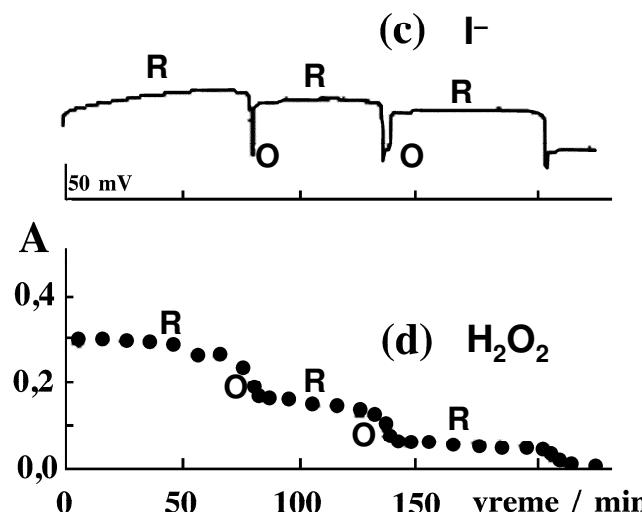
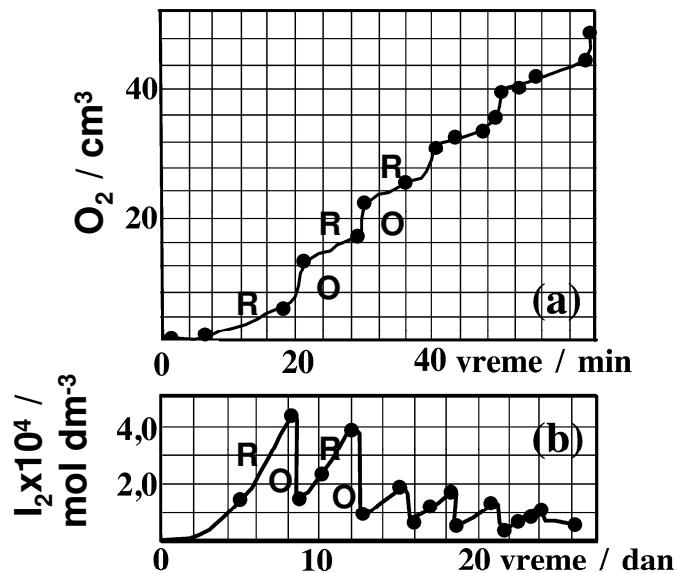
U ovoj **složenoj homogenoj katalitičkoj reakciji** (ili, bolje, procesu) učestvuju brojni intermedijeri kao što su  $I_2$ ,  $I^-$ ,  $HIO$ ,  $HIO_2$  i drugi.

Globalna reakcija (D) je rezultat redukcije (R) jodata do joda i oksidacije (O) joda do jodata po složenoj reakcionaloj 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.

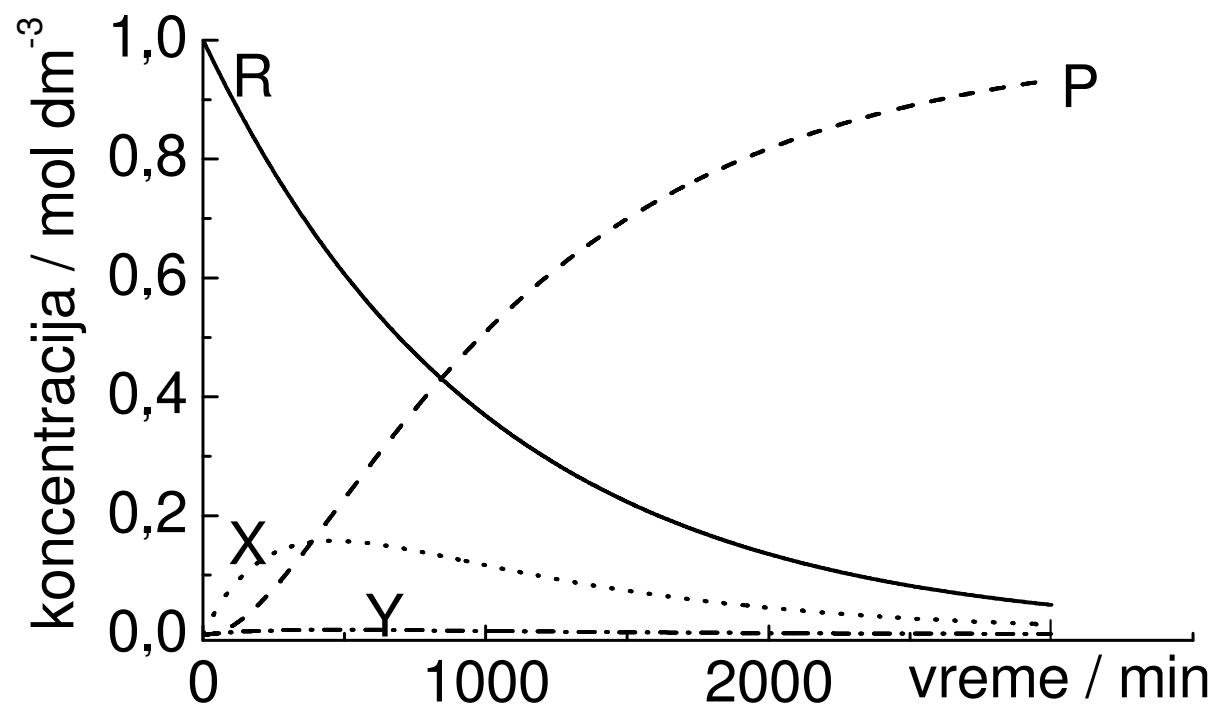


#### References:

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

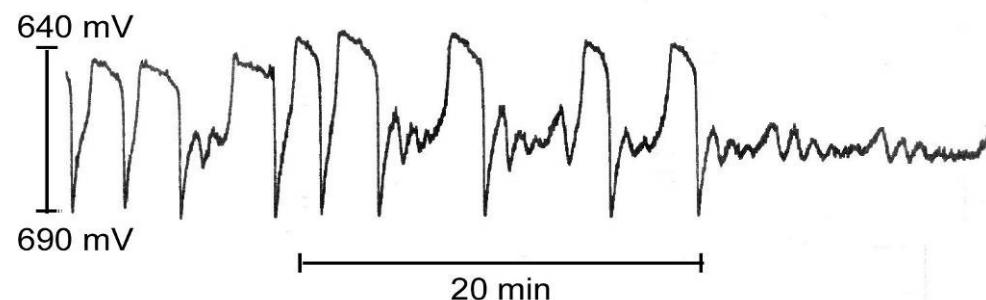
(c) and (d): Ćirić, J.; Anić, S.; Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj.  
*Science of Sintering* **2000**, *32*, 187.

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

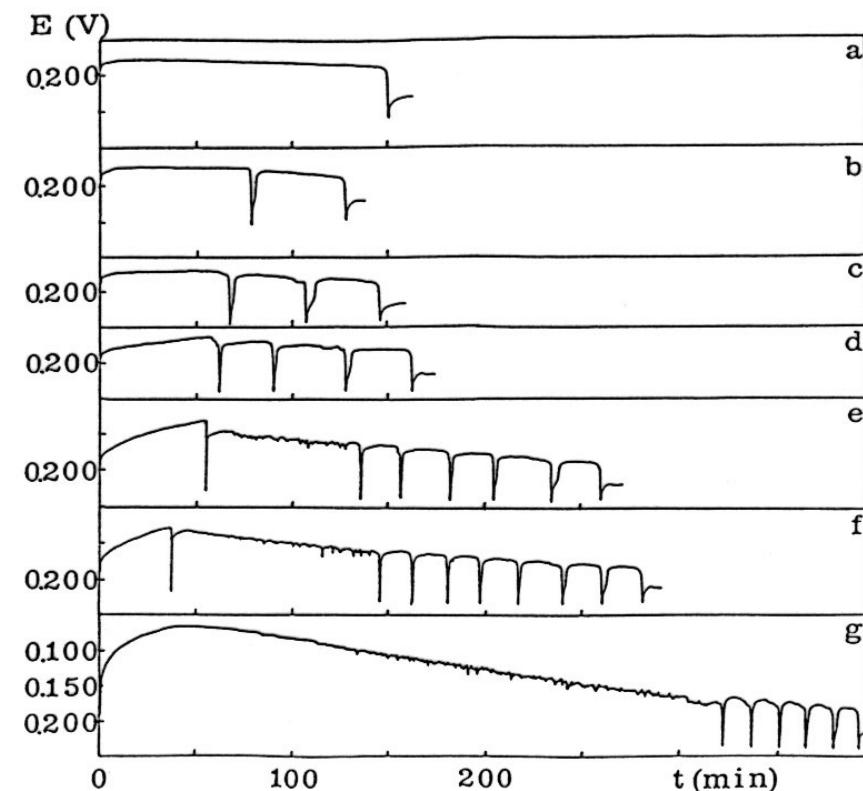


# Eksperimentalna ispitivanja

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.

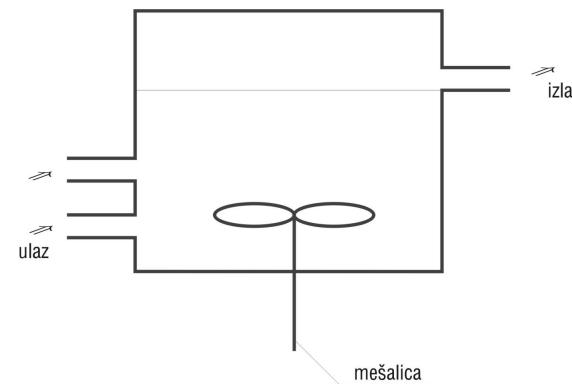
S.Anić, Lj.Kolar-Anić, D.Stanislavljev, N.Begović, D.Mitić, React.Kinet.Catal.Lett., **43**, 155-162 (1991).

## Eksperimentalna istraživanja

se izvode u

zatvorenom i otvorenom  
reaktoru

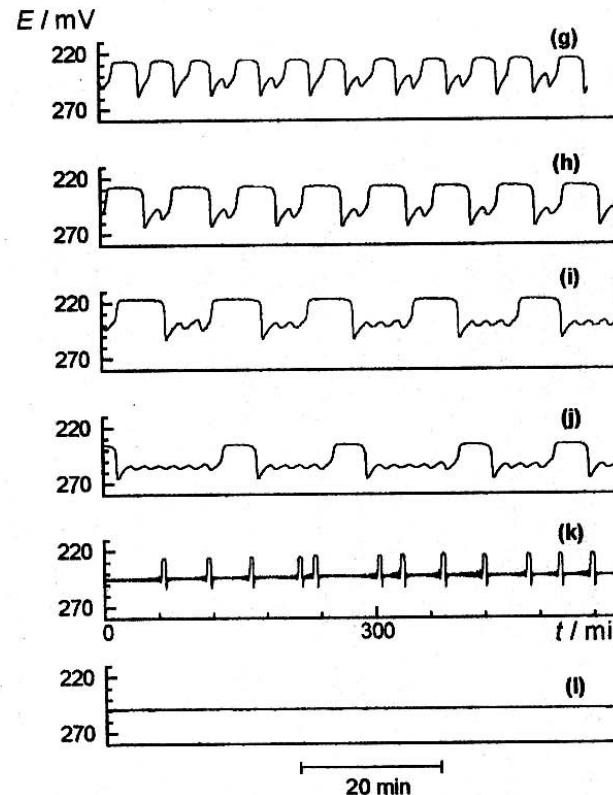
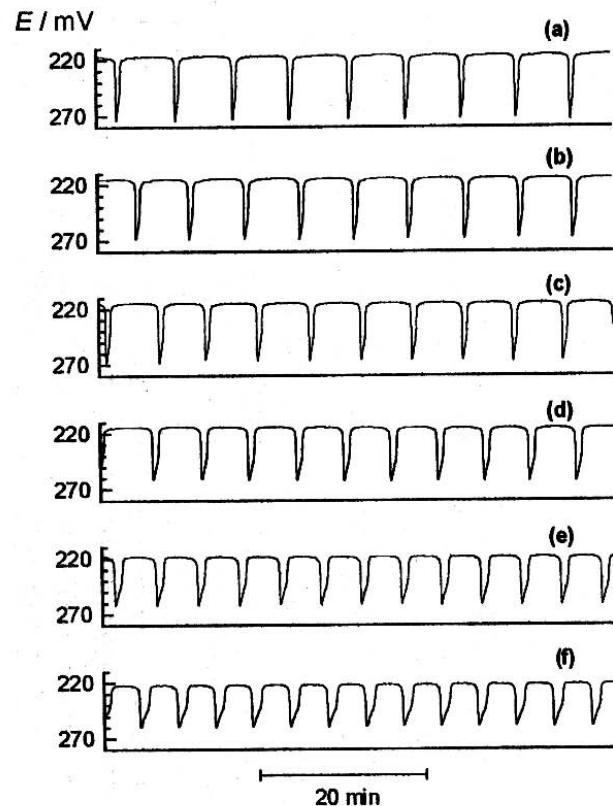
Eksperimentalna istraživanja  
u zatvorenom reaktoru  
smo upravo videli.



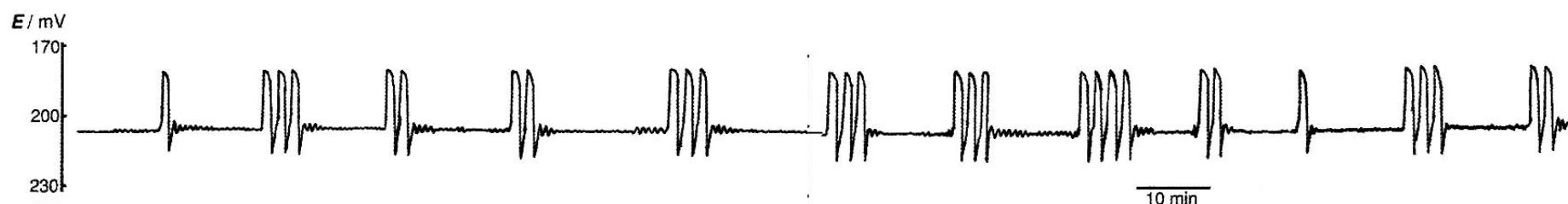
Šema otvorenog ili protočnog  
reaktora sa mešalicom.

# 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



# **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)**

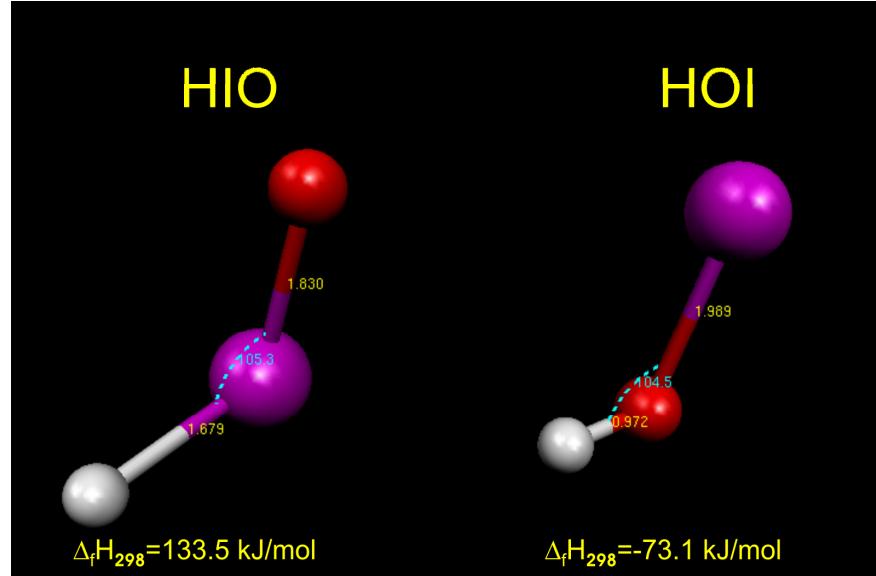
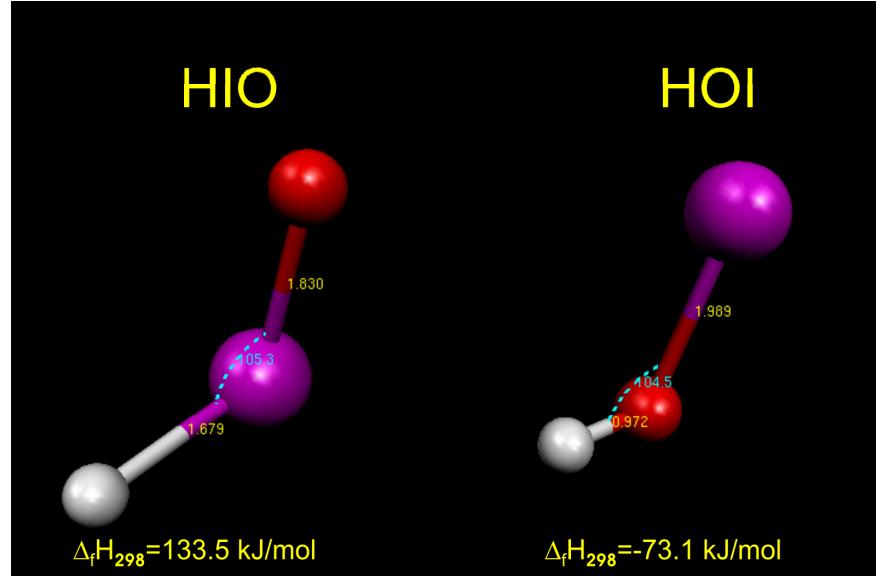
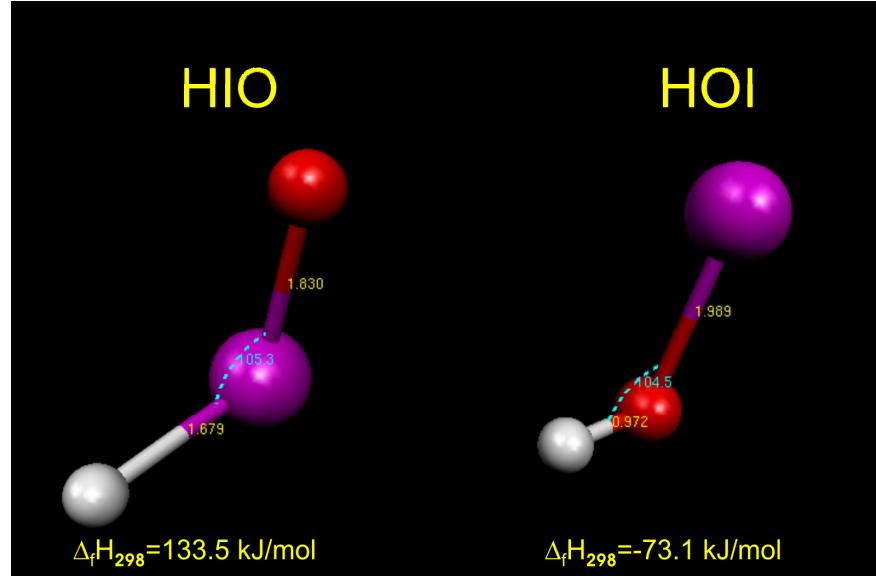
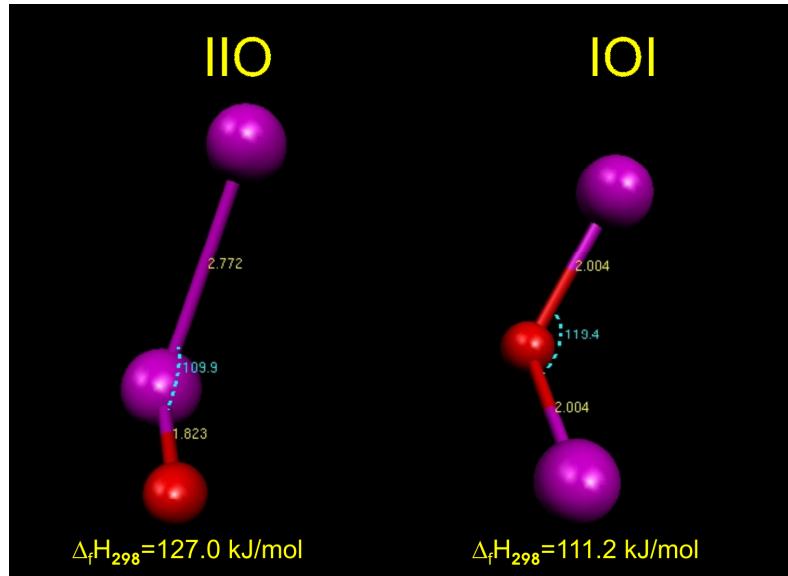
Ako želimo da objasnimo različita dinamička stanja složenih sistema, a i da predvidimo njihovo ponašanje, treba da postuliramo

model mehanizma.

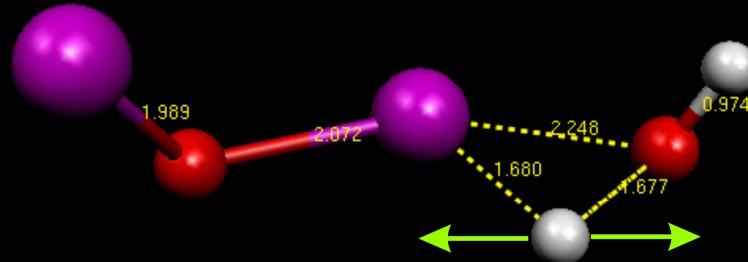
U tu svrhu,  
pored eksperimentalnih ispitivanja,  
mi vršimo i različita teorijska izračunavanja  
zajedno sa numeričkim simulacijama.

# Teorijska proučavanja

(Kvantna hemija, Statistička termodinamika, Hemijska reaktivnost)



First transition state of reaction  
IOI + HOH → IOIHOH → 2 HOI



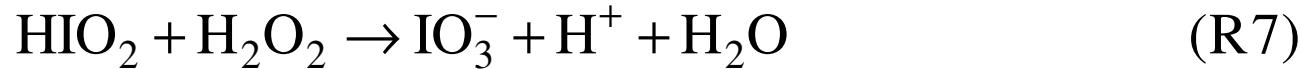
Begović, N.; Marković, Z.; Anić, S.;  
Kolar-Anić, Lj.  
*J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 651.

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.

## Reakcioni putevi koji daju summarne reakcije R, O i D

Reakcioni putevi	Sumarna reakcija
(R2) + (R5) + (R6)	
(R1) + (R5) + (R7)	
(R-1) + (R2) + (R6) + (R8)	(D)
(R7) + (R8)	
2x(R1) + 2x(R2) + 2x(R3) + (R4) + 5x(R5)	
3x(R-1) + 2x(R2) + 2x(R3) + (R4) + 5x(R8)	
2x(R2) + 2x(R3) + (R4) + 3x(R5) + 2x(R8)	(R)
2x(R-1) + 3x(R2) + 2x(R-3) + (R-4) + 5x(R6)	
(R1) + 2x(R-3) + (R-4) + 2x(R6) + 3x(R7)	
(R2) + 2x(R-3) + (R-4) + 3x(R6) + 2x(R7)	(O)

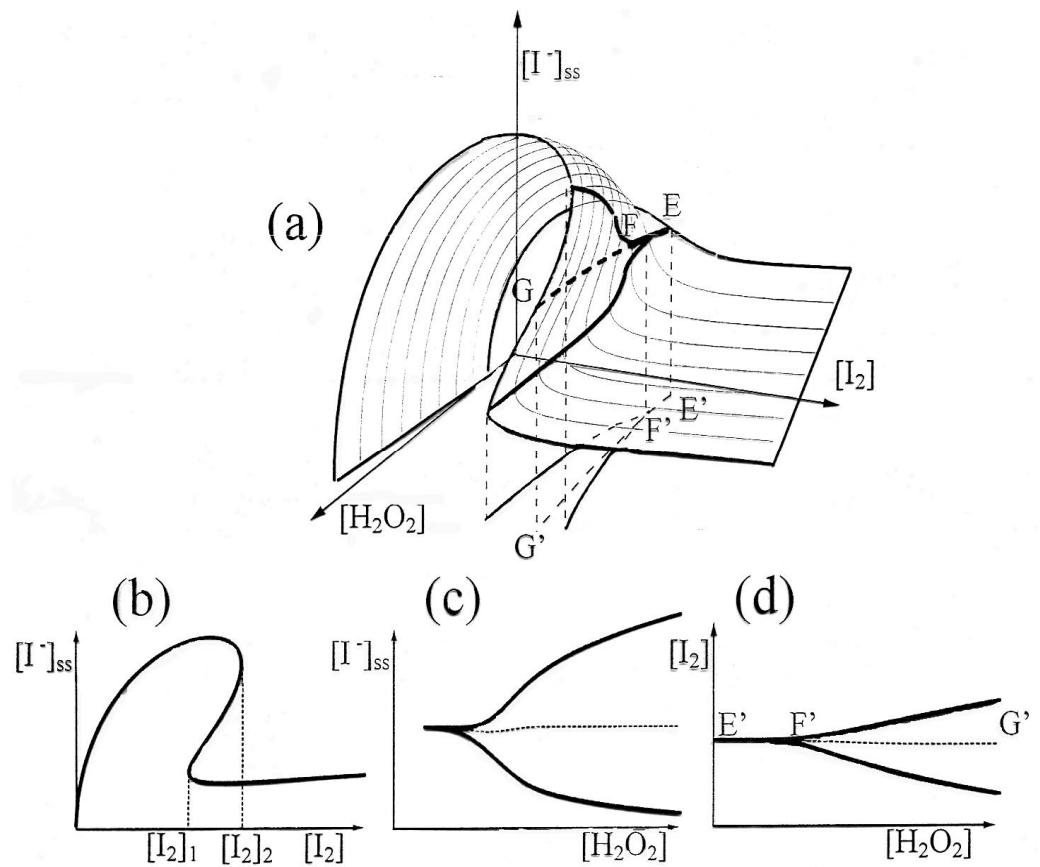
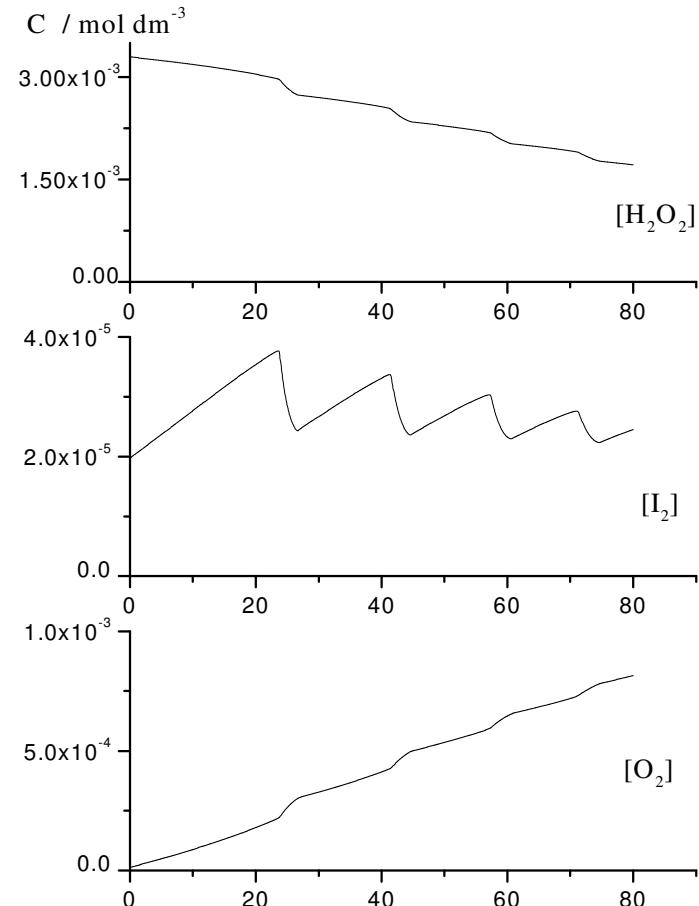
**Uslov nestabilnosti**  
(Aproksimativni izraz)

$$2 \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6 k_8} > 7 + 4 \frac{k_6 [H_2O_2]}{k_3} + 23 \frac{k_{-1} k_3 k_5}{k_{-3} k_6 k_7 [H_2O_2]}$$

Kolar-Anić, Lj.; Čupić, Ž.; Anić S.; Schmitz, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2147.  
Kolar-Anić, Lj.; Mišljenović, Đ.; Anić, S.; Nicolis, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 35.

# Numeričke simulacije

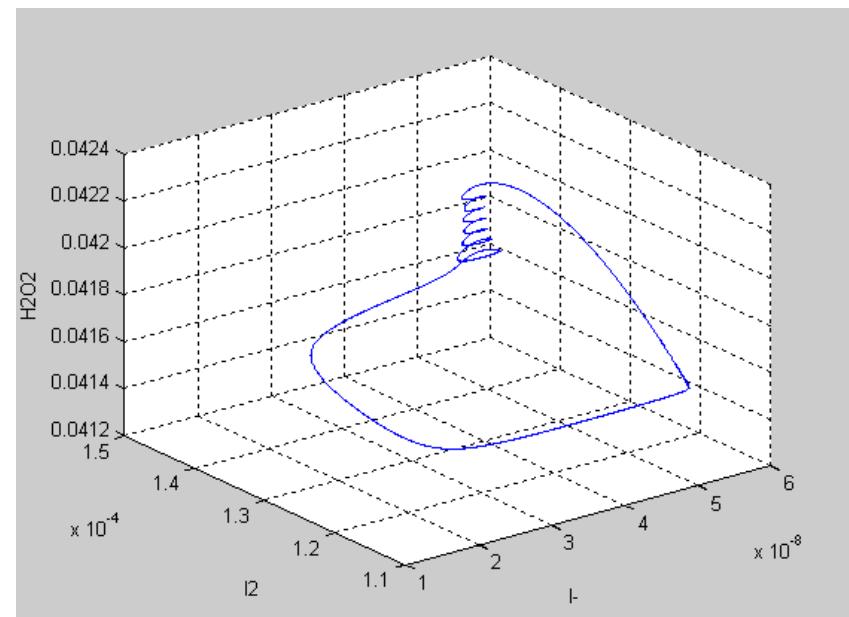
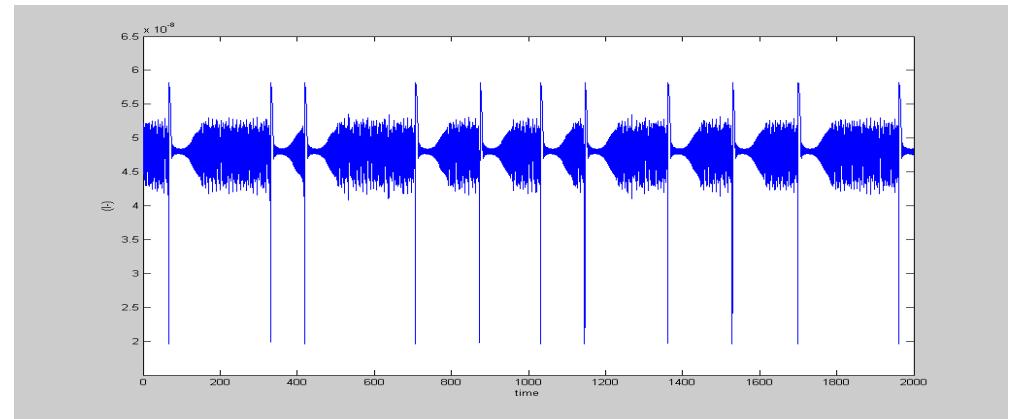
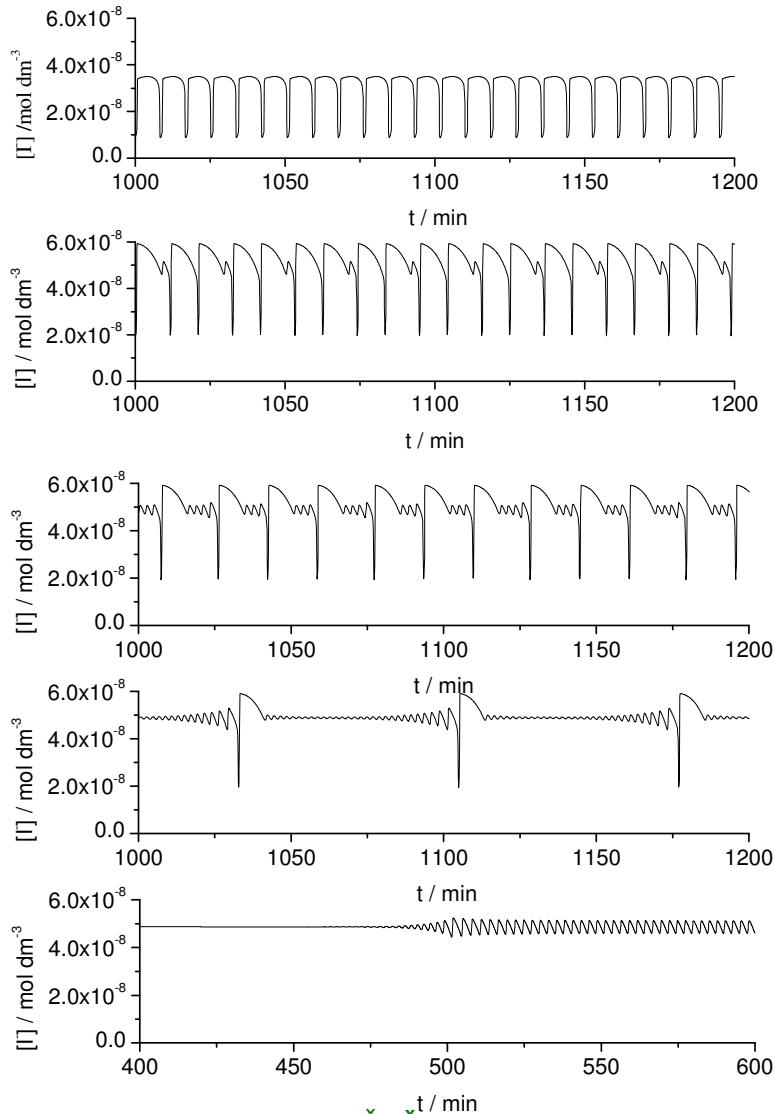
## BL reakcije u zatvorenom reakcionom sistemu



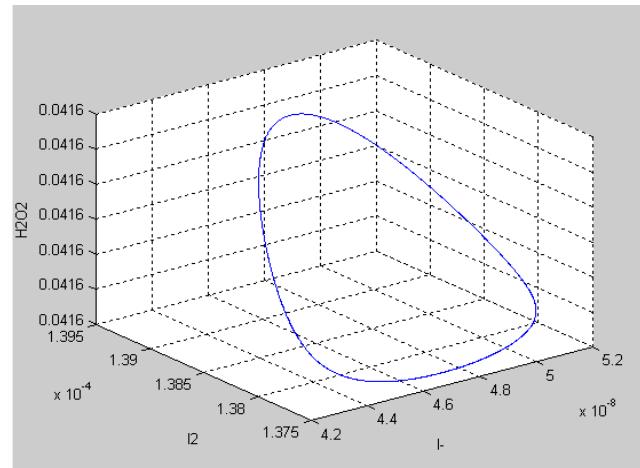
S.Anić, Lj.Kolar-Anić,, Ž. Čupić, N. Pejić, V.Vukojević  
Svet Polimera, 4, 55-66, (2001).C

G.Schmitz, Lj.Kolar-Anić, S.Anić, Ž. Čupić  
J. Chem. Edu., 77, 1502-1505 (2000).

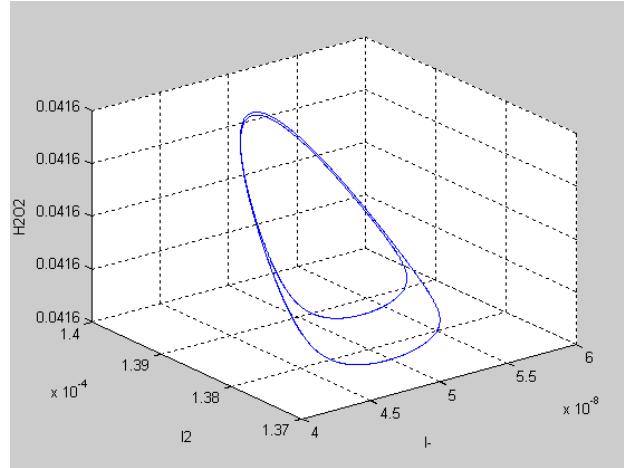
# Numeričke simulacije BL reakcije u otvorenom reakcionom sistemu



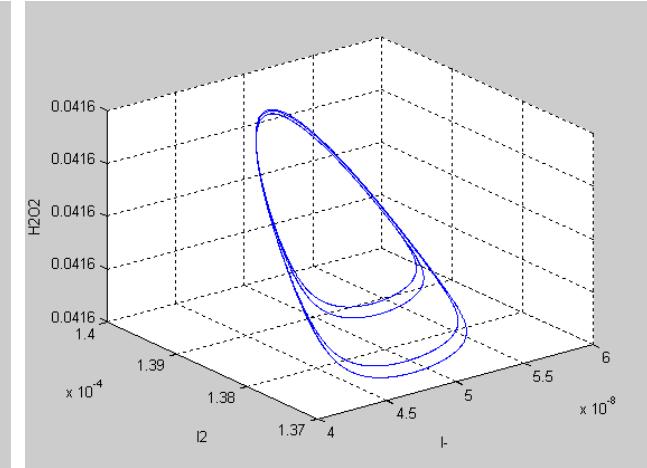
# Put u haos preko udvajanja perioda



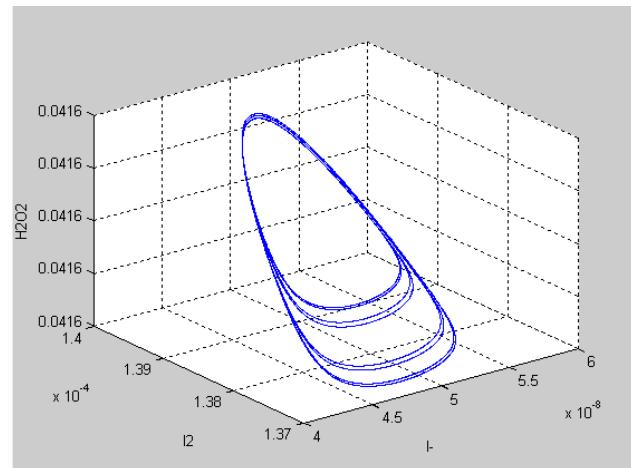
$$j_0 = 5.085 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



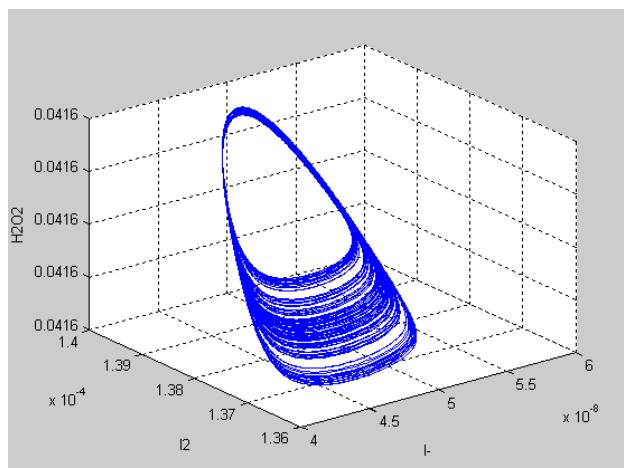
$$j_0 = 5.082 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



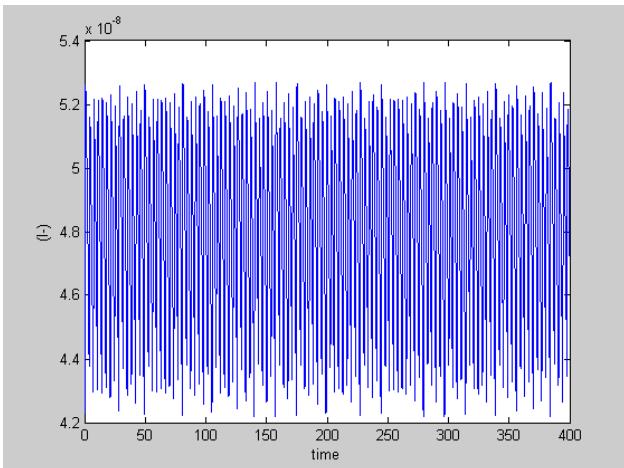
$$j_0 = 5.0818 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

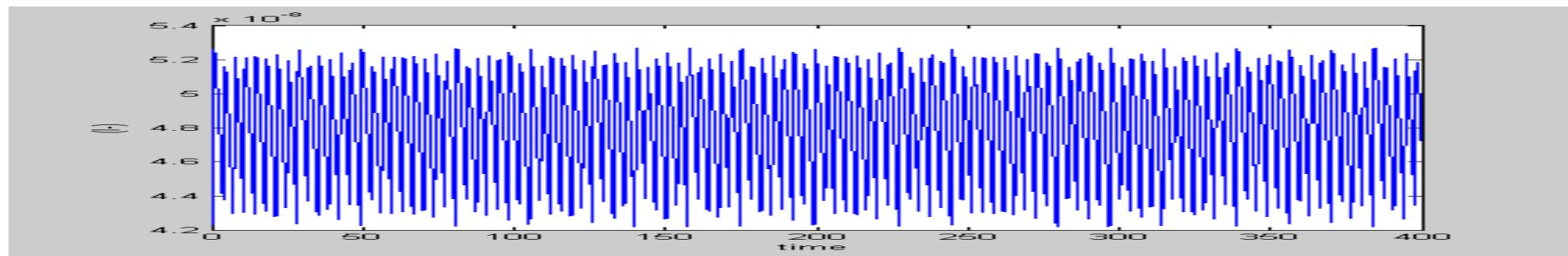


$$j_0 = 5.08175 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

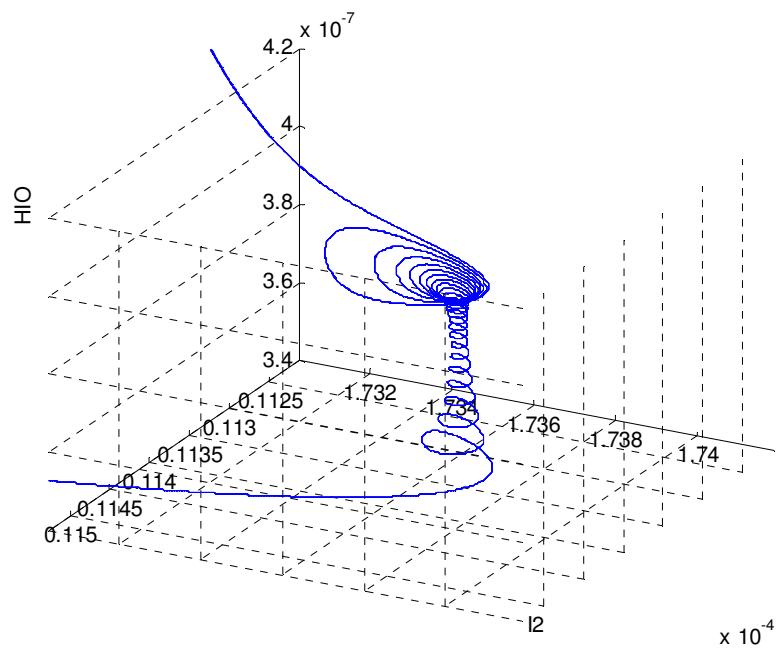
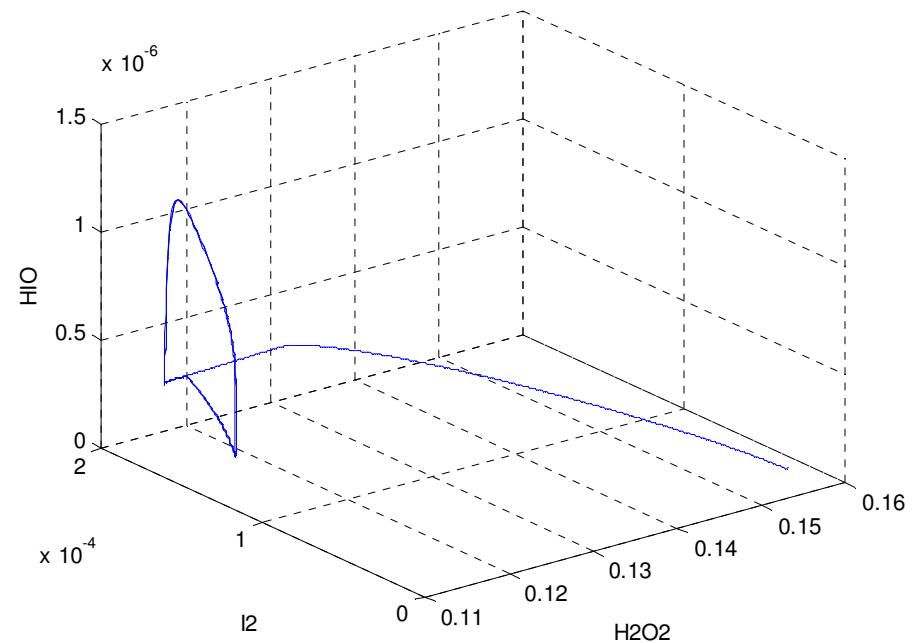
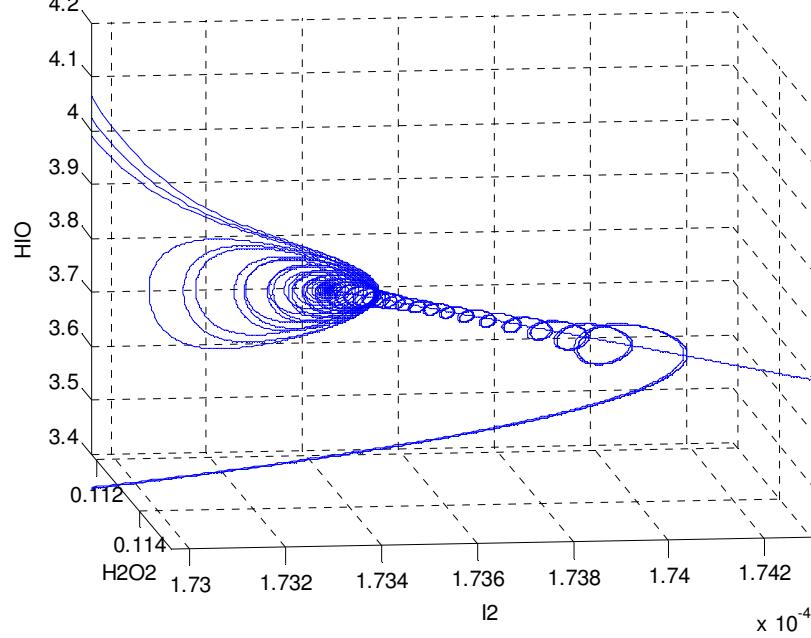
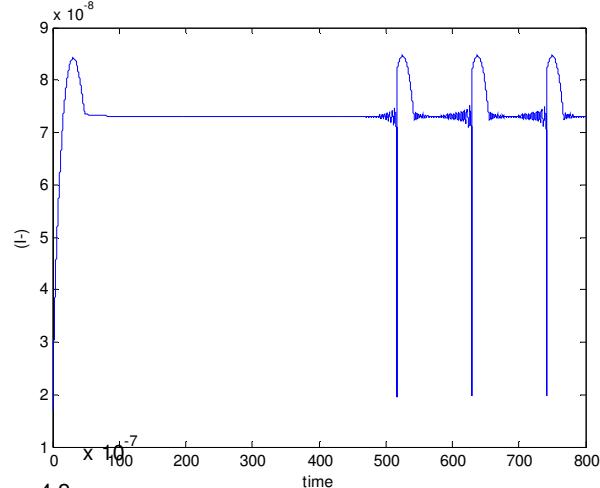


$$j_0 = 5.0816 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (haos)}$$





## 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.**

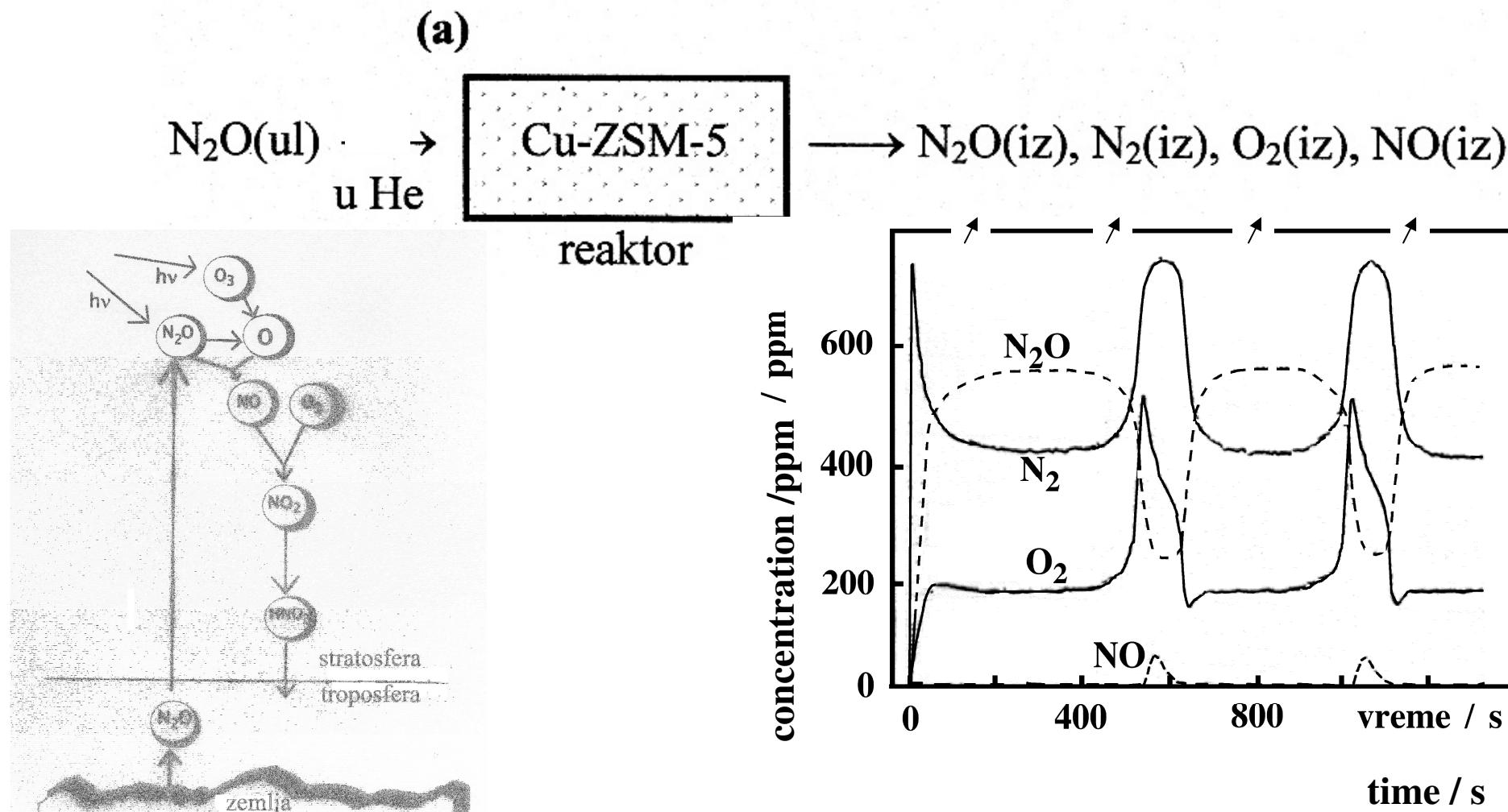
II

**Modeliranje**

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

## Primer 1.

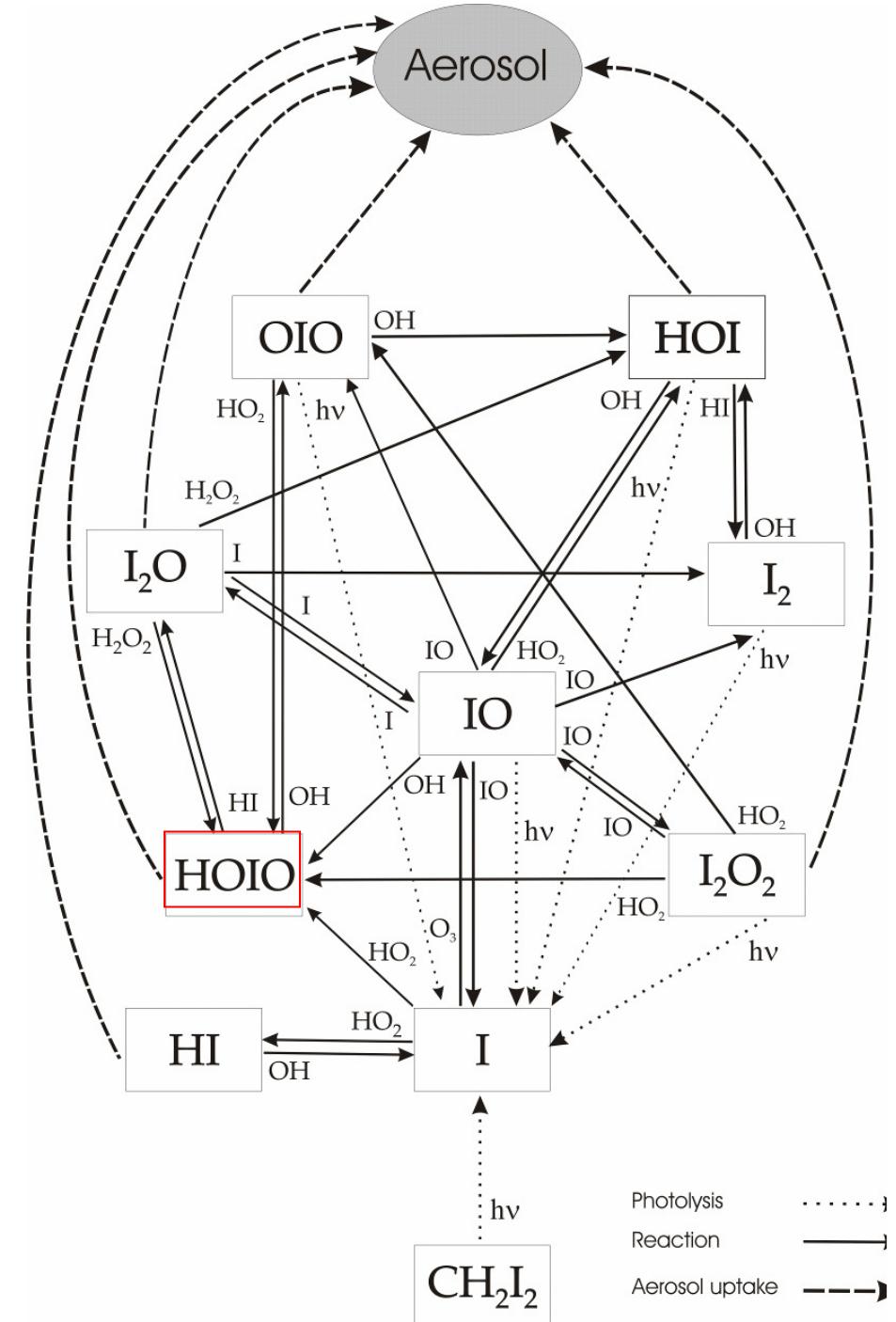
Katalitičko razlaganje azot suboksida ( $N_2O$ ) u azot ( $N_2$ ) i kiseonik ( $O_2$ ) na zeolitu Cu-ZSM-5 u otvorenom reaktoru



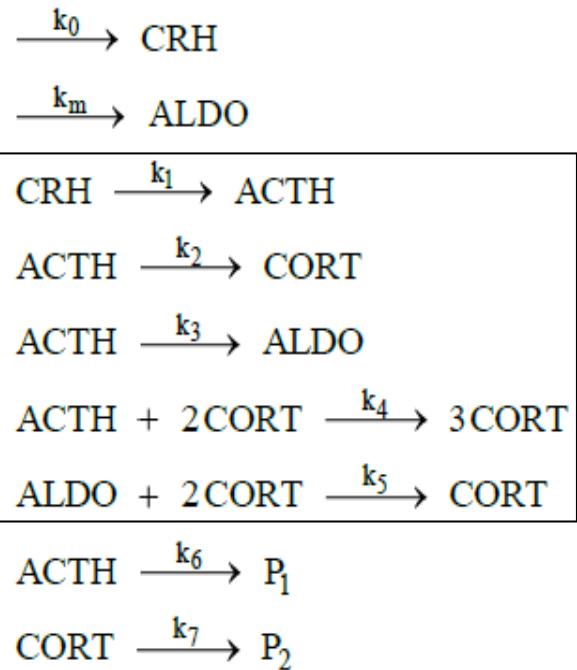
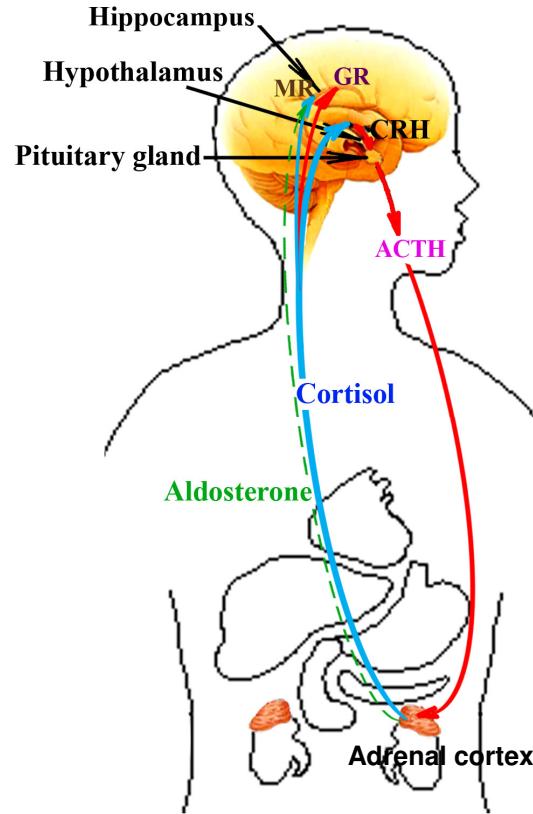
## Primer 2.

Modeliranje  
kompleksnog **ekološkog** procesa:  
**Formiranje jodnih aerosola**  
**u priobalju mora**

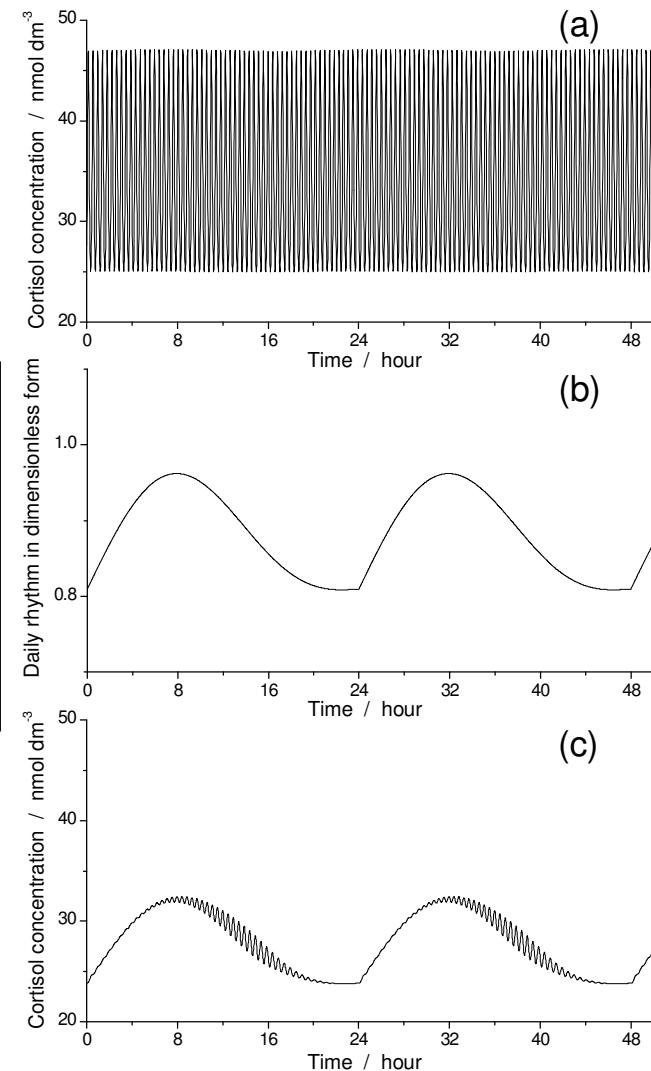
1. N. Begović, Z. Marković, S. Anić and Lj. Kolar-Anić  
*Environmental Chemistry Letters*, 2(2), (2004) 65-69.



## Primer 3. Modeliranje jednog biohemijskog procesa: Oscilatorna evolucija kortizola u neuroendokrinom sistemu

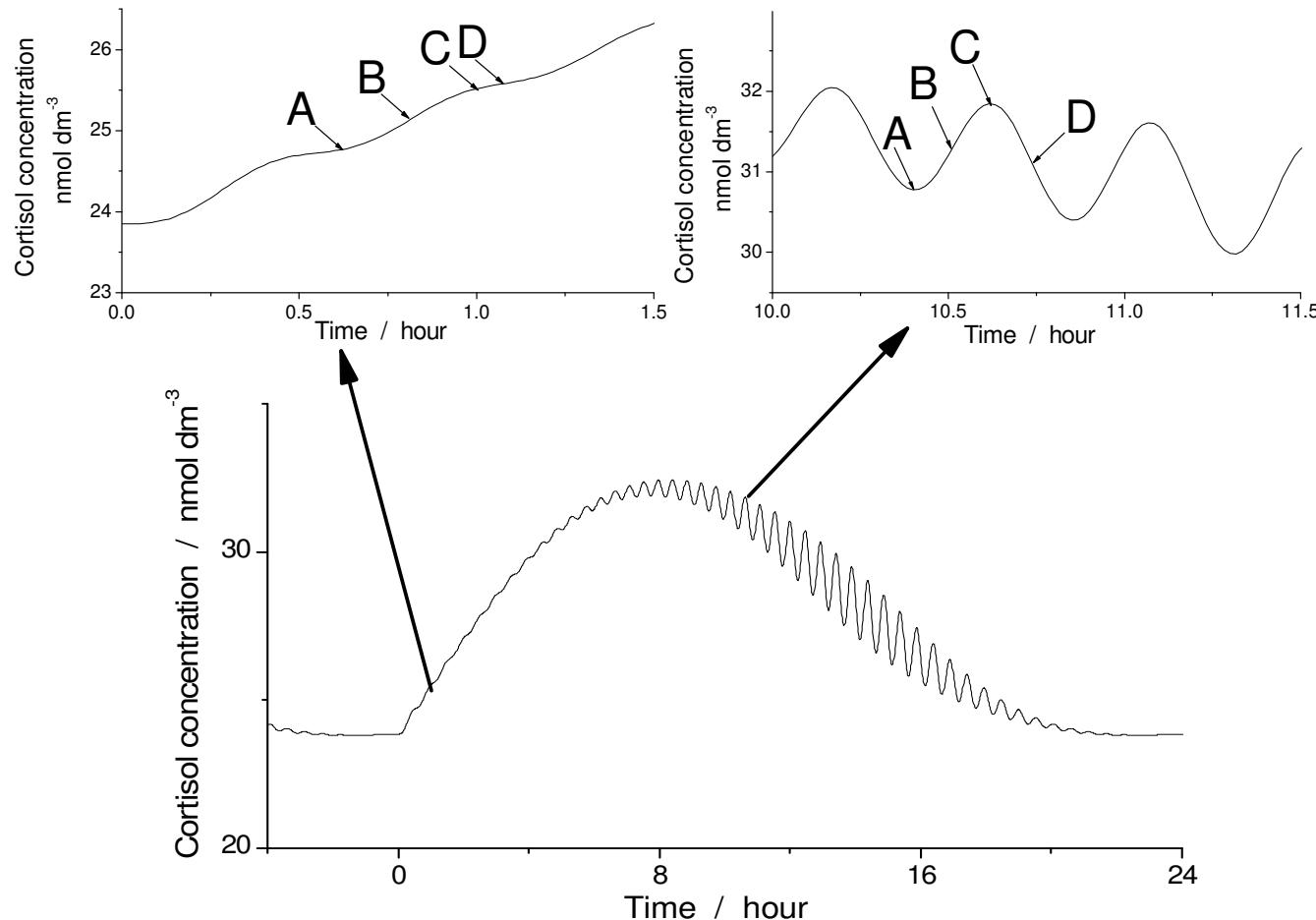


**CRH** = kortikotropni oslobođajući hormon  
**ACTH** = adrenokortikotropin  
**CORT** = kortizol (Glukokortikoidni hormon)  
**ALDO** = aldosteron (Mineralokortikoidni hormon)  
**P<sub>1</sub>** i **P<sub>2</sub>** su produkti



# Oscilatorna evolucija koncentracije kortizola pod stresom

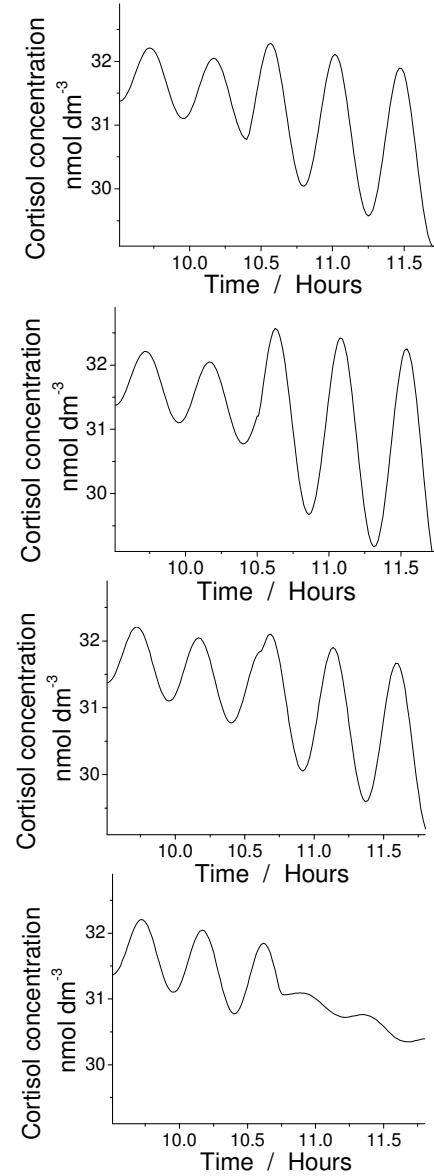
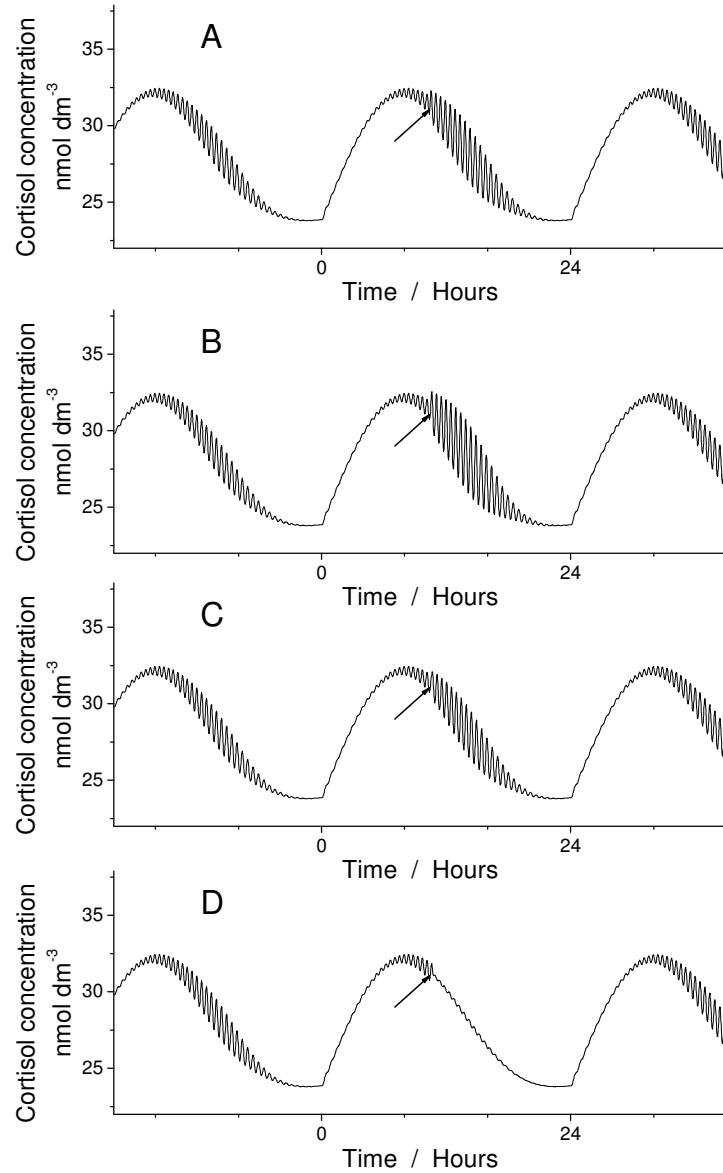
Perturbacije osnovne funkcije su rađene u četiri različite faze jednog nočnog i jednog dnevnog pika



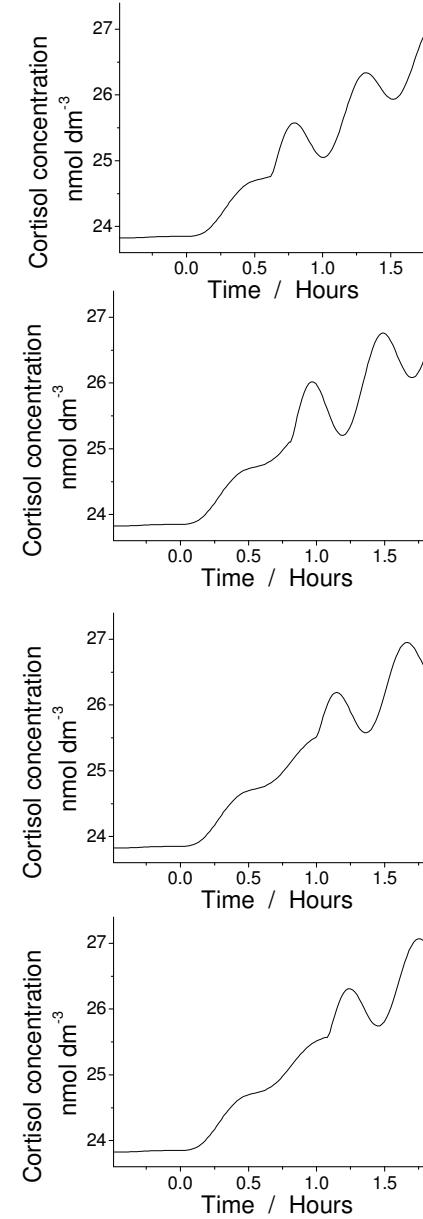
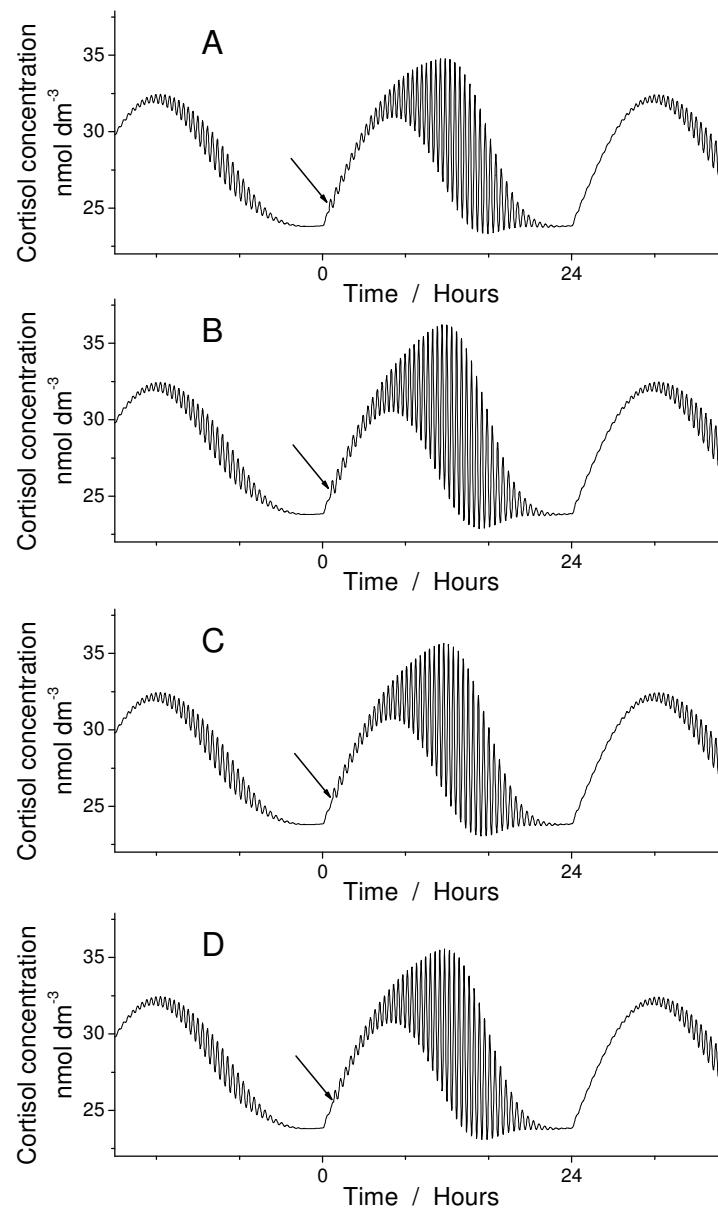
Smiljana Jelić, Željko Čupić, Ljiljana Kolar-Anić,

MODELLING OF THE HYPOTHALAMIC-PITUITARY-ADRENAL SYSTEM ACTIVITY BASED ON THE STOICHIOMETRIC ANALYSIS  
In "New Research on Neurosecretory Systems", Eds. E.Romano, S. De Luca, Nova Science Publishers, Inc., New York 2008, pp. 225-245

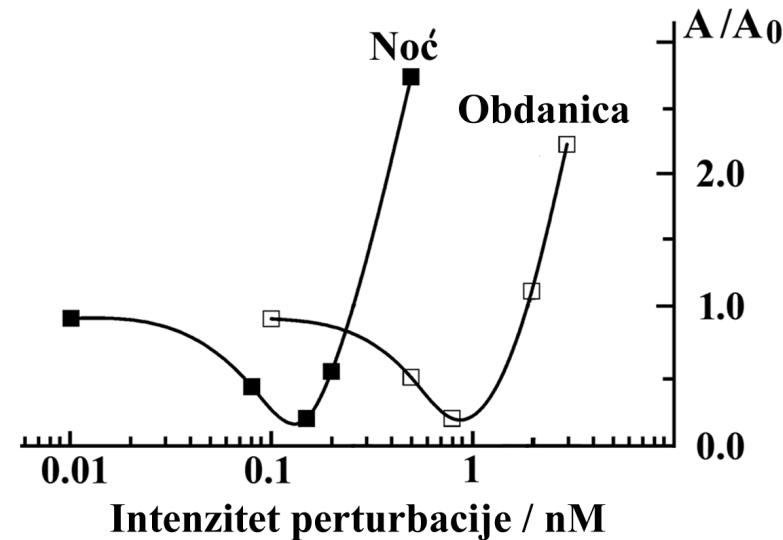
**Perturbacije u različitim fazama dnevnog pulsa (A, B, C i D),  
ali uvek sa  $[CRH] = 1 \times 10^{-9}$  mol/L.**



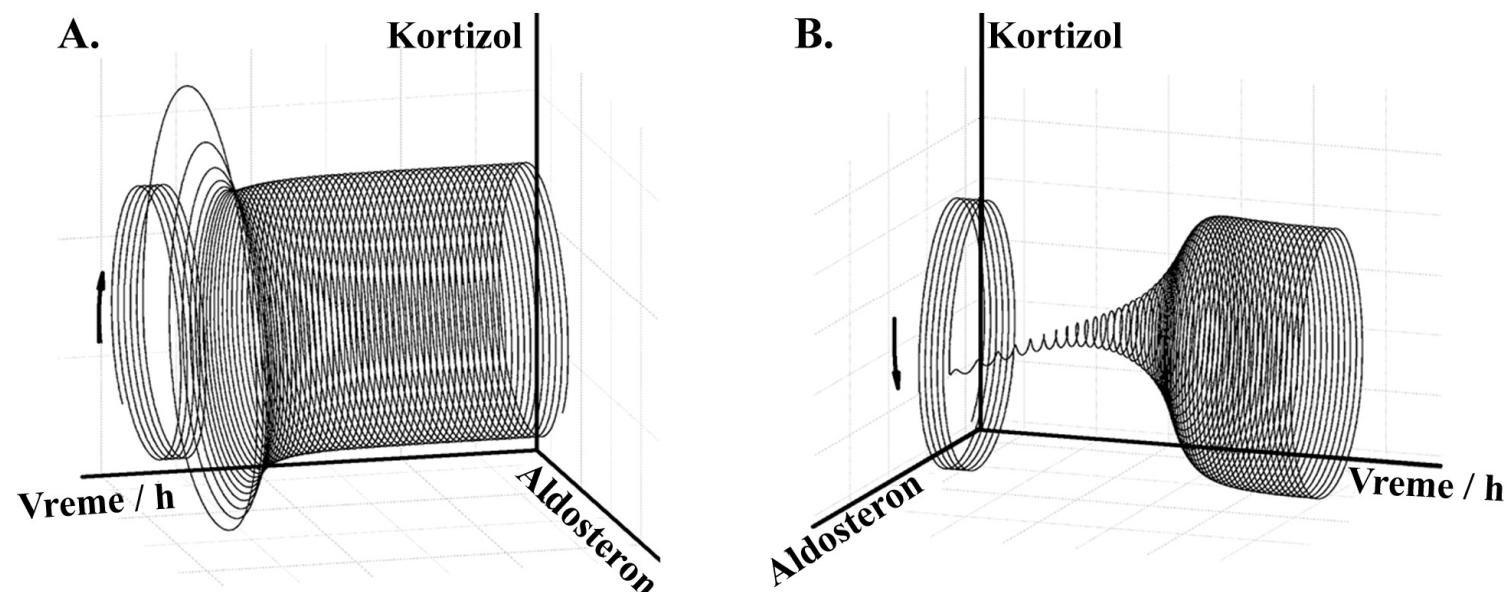
## Perturbacije u različitim fazama noćnog pulsa (A, B, C i D), ali uvek $[CRH] = 1 \times 10^{-9}$ mol/L.



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



Vremenska evolucija unutardnevnih oscilacija posle perturbovanja sistema sa CRH



# Initial model of the HPA system activity at humans + cholesterol

The proposed model presents simplified picture of complex mechanism of the HPA system activity, with five crucial variables included in it.

$P_1, \dots, P_5$  are products hormone elimination.

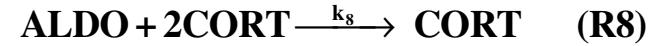
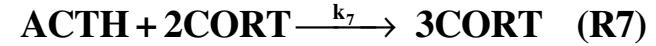
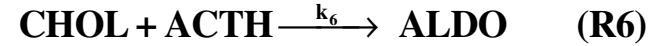
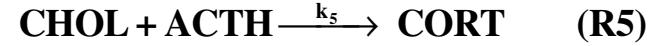
$$\frac{d[CHOL]}{dt} = k_1 - (k_5 + k_6)[CHOL][ACTH] - k_9[CHOL] \quad (1)$$

$$\frac{d[CRH]}{dt} = k_2 - (k_4 + k_{10})[CRH] \quad (2)$$

$$\frac{d[ACTH]}{dt} = k_4[CRH] - (k_5 + k_6)[CHOL][ACTH] - k_7[ACTH][CORT]^2 - k_{11}[ACTH] \quad (3)$$

$$\frac{d[CORT]}{dt} = k_5[CHOL][ACTH] + k_7[ACTH][CORT]^2 - k_8[ALDO][CORT]^2 - k_{12}[CORT] \quad (4)$$

$$\frac{d[ALDO]}{dt} = k_3 + k_6[CHOL][ACTH] - k_8[ALDO][CORT]^2 - k_{13}[ALDO] \quad (5)$$



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.**