

Dragi studenti 2020-2021. školske godine,

Razumem da je teško učiti iz projekcije predavanja. Zato vam šaljem materijal iz koga ćete naučiti ono što ću vam predavati 16.03.2021.

Prvo pročitajte prvu glavu knjige:

Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, V. Vukojević i S. Anić, "Dinamika nelinearnih procesa", Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, Beograd, 2011.

Zatim pročitajte poglavlje 2.4. u istoj knjizi, a koje se odnosi na objašnjenje linearnih i nelinearnih sistema.

Na kraju pročitajte uvodni deo treće glave kako biste shvatili šta je povratna sprega.

U nastavku vam šaljem poglavlje 2.4 i uvodni deo treće glave.

Abstrakt ne sme biti duži od jedne strane A4 formata, font: Times New Roman 12. Šaljite mi word-dokument.

Mnogo pozdrava,
Ljiljana

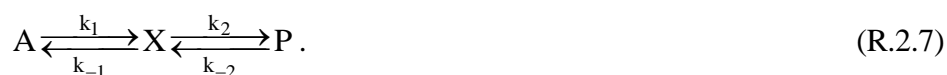
2.4. Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

Na kraju prve glave knjige je naglašeno da se svi navedeni fenomeni dešavaju u nelinearnim sistemima. Postavlja se pitanje koji sistemi su linearni, a koji nelinearni?

Matematički rečeno, linearni reakcioni sistemi su oni kod kojih je suma eksponenata nad koncentracijama u svakom sabirku izraza za brzinu reakcije, jednaka jedinici. To znači da u linearne sisteme spadaju reakcije prvog reda kao što su $A \rightarrow P$, $A \rightleftharpoons P$, $A \rightarrow X \rightarrow P$, $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons P$ i sve ostale složenije reakcije prvog reda, ali pod uslovom da ni u jednoj od njih ne dolazi do toplotnih promena. Kako su sve ostale reakcije nelinearne, vidi se da je broj nelinearnih reakcija daleko veći od linearnih, te da im moramo posvetiti posebnu pažnju.[4, 7, 8]

Da bismo shvatili suštinu pojma linearnosti, odnosno nelinearnosti hemijskih procesa, razmotrićemo jednostavne primere.

Primer linearnog procesa koga ćemo detaljnije analizirati je sledeća homogena hemijska reakcija realizovana u zatvorenom reaktoru bez toplotnih promena [1, 9, 10]



Celokupna reakcija pre dosezanja ravnotežnog stanja može biti posmatrana kao reakcija koja može da se opiše stehiometrijskom jednačinom $A \rightarrow P$ ili $P \rightarrow A$, zavisno od početnih uslova. Zato su, u ovom slučaju vrste A i P i reaktanti i produkti. Kao takve, ove vrste su spoljnje ili eksterne vrste i njihove koncentracije a i p određuju dinamičko stanje sistema. S

druge strane, X je unutarnja ili interna vrsta koja se ne pojavljuje u stehiometrijskim izrazima $A \rightarrow P$ i $P \rightarrow A$. Kao takva odražava stanje u kome se sistem nalazi.

U ravnotežnom stacionarnom stanju, detaljni balans reakcija mora biti uspostavljen, odnosno sve reakcije ponaosob moraju biti uravnotežene, što se postiže onda kada su brzine svake reakcije u oba pravca iste. To je ujedno stanje kojem teži reakcioni sistem u beskonačnom vremenu.

U posmatranom slučaju ravnotežno stacionarno stanje je ono u kome su istovremeno zadovoljene relacije $v_1 = v_{-1}$ i $v_2 = v_{-2}$, odnosno kada je

$$k_1 a_{eq} = k_{-1} x_{eq} \quad (2.28)$$

$$k_2 x_{eq} = k_{-2} p_{eq} \quad (2.29)$$

Iz ovih relacija se direktno dobija ravnotežna koncentracija intermedijerne vrste X (x_{eq})

$$x_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}} a_{eq} = \frac{k_{-2}}{k_2} p_{eq}, \quad (2.30)$$

kao i odnos ravnotežnih koncentracija reaktanata a_{eq} i p_{eq}

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{eq}}{a_{eq}} \quad (2.31)$$

Znači, ravnotežno stacionarno stanje je definisano odnosom konstanti brzina ili odnosom ravnotežnih koncentracija eksternih vrsta.

Pored ravnotežnog stacionarnog stanja, u ovom reakcionom sistemu je moguće analizirati i neravnotežna stacionarna stanja koja sistem može zauzeti u vremenu između $t = 0$ i $t \rightarrow \infty$. Ona se realizuju kada je zadovoljena stacionarnost intermedijerne vrste X. Kinetička jednačina za brzinu promene koncentracije ove komponente, data je diferencijalnom jednačinom

$$\frac{dx}{dt} = k_1 a + k_{-2} p - (k_{-1} + k_2) x, \quad (2.32)$$

koja se može napisati u obliku

$$\frac{dx}{dt} = \lambda - kx, \quad (2.33)$$

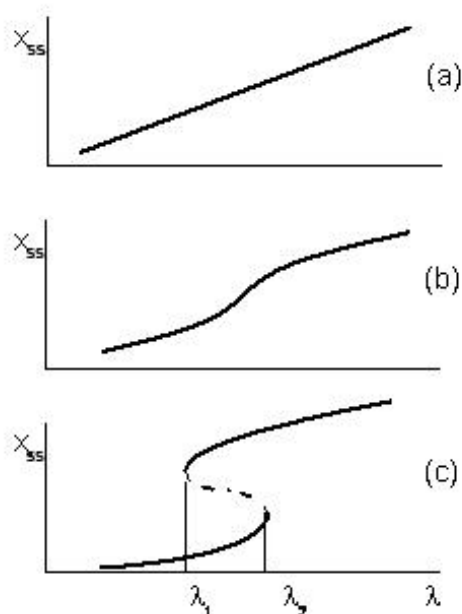
gde je $k = k_{-1} + k_2$ konstanta, a $\lambda = k_1 a + k_{-2} p$ parametar koji se menja u toku reakcije jer zavisi od koncentracije reaktanata A i P.

U neravnotežnom stacionarnom stanju, kada balansi pojedinih reakcija nisu zadovoljeni, ali je $dx/dt = 0$, stacionarna koncentracija interne vrste X (x_{ss}) je data izrazom

$$x_{ss} = \frac{\lambda}{k}. \quad (2.34)$$

Zavisnost stacionarne koncentracije intermedijera X (x_{ss}) od parametra λ , koji je mera udaljenosti posmatranog sistema od ravnoteže, data je na slici 2.10.(a). Postoji niz vrednosti x_{ss} , odnosno postoji niz neravnotežnih stacionarnih stanja svojstvenih istom sistemu za različite vrednosti λ , zapravo za različite koncentracije reaktanata. U zatvorenom reaktoru stacionarna koncentracija intermedijera se menja u vremenu, jer se menjaju i koncentracije vrsta A i P; $a = f(t, a_0)$ i $p = f(t, p_0)$. Zato su u tom slučaju koncentracije intermedijera isključivo kvazi- ili pseudostacionarne.

U otvorenim sistemima gde zadate koncentracije reagujućih vrsta možemo održavati željeno dugo, neravnotežna stacionarna stanja su zaista stacionarna, a parametar λ se ne menja u vremenu sve dok se ne promene početni uslovi. Grafik zavisnosti x_{ss} od λ je i u ovom slučaju linearna funkcija sa nagibom $1/k$. Sistemi kod kojih je zadovoljena ovakva zavisnost nazivaju se linearni. U tu kategoriju spada i već analizirani sistem u kome se realizuje reakcija $A \rightarrow X \rightarrow P$. Linearna zavisnost se tada dobija predstavljanjem zavisnosti x_{ss} od koncentracije reaktanta A u toku jednog eksperimenta u kome se koncentracija reaktanta A menja sa vremenom, ili predstavljanjem zavisnosti x_{ss} od a_0 u više eksperimenata u kojima se a_0 razlikuje (slika 2.11).

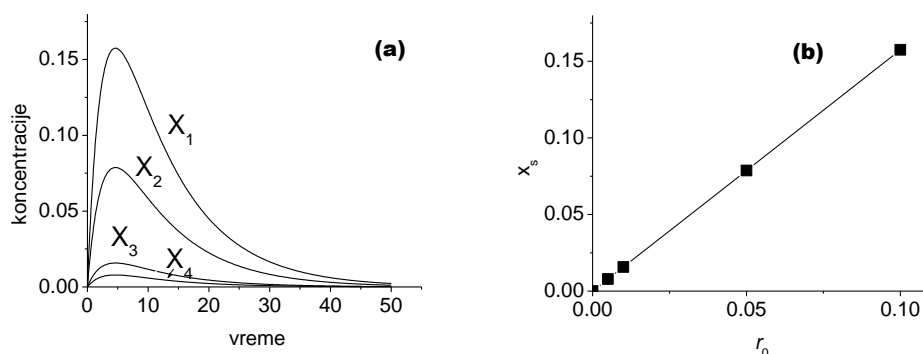


Slika 2.10. Zavisnost stacionarne koncentracije intermedijera, x_{ss} , od parametra λ , koji označava udaljenost sistema od ravnoteže. (a) linearna zavisnost; (b) nelinearna zavisnost monotonom oblika (monostabilnost); (c) nelinearna zavisnost nemonotonog oblika (multistabilnost), isprekidani deo linije označava oblast nestabilnih neravnotežnih stacionarnih stanja.

U slučaju linearnih sistema, za jednu zadatu vrednost parametra λ , postoji samo jedna vrednost x_{ss} . Zato su oni uvek monostabilni.

Češći su sistemi koji se opisuju nelinearnim zakonitostima, a koji ispoljavaju linearnost samo u okolini ravnotežnog stanja. Nelinearnim dinamičkim sistemima pripadaju skoro sve hemijske reakcije, jer je brzina hemijske reakcije obično nelinearna funkcija promenljivih, kao što su, na primer koncentracije konstituenata ili temperatura. Kod nelinearnih sistema za jednu

zadatu vrednost parametra λ , može postojati jedna ili više vrednosti x_{ss} (slika 2.10.(c)). U principu, tada sistem diferencijalnih jednačina, kojima se opisuje evolucija posmatranog reakcionog sistema, može imati i više od jednog stacionarnog rešenja.



Slika 2.11. Zavisnost stacionarne koncentracije intermedijera x_{ss} od početne koncentracije reaktanta A (a_0) u slučaju reakcije $A \rightarrow X \rightarrow P$. (a) Evolucija koncentracije intermedijera X za različite početne vrednosti koncentracije reaktanta. (b) Linearna zavisnost stacionarne koncentracije x_{ss} od $r_0 = k_1 a_0$.

Ako posmatramo veličinu koja oslikava stacionarno stanje sistema kao što je to, na primer stacionarna koncentracija jedne od vrsta koja karakteriše posmatrani reakcioni sistem, x_{ss} , u funkciji nekog od parametara koji reprezentuje stepen udaljenosti sistema od ravnoteže, λ , jedno stacionarno rešenje pripada takozvanoj "termodinamičkoj grani", kada se sistem može naći u nekom od neravnotežnih stacionarnih stanja u blizini ravnotežnog.

Daljim udaljavanjem sistema od ravnotežnog stacionarnog stanja, on može izaći iz oblasti stabilnosti termodinamičke grane i preći u nova stanja okarakterisana potpuno drugačijim makroskopskim strukturama. U ovakvim sistemima može doći i do pojave multistabilnosti, kada za isti skup parametara, sistem ima na raspolaganju više od jednog neravnotežnog stacionarnog stanja. Na slici 2.10.(b) vidimo nelinearni sistem koji uvek ima samo jedno stacionarno stanje, a na slici 2.10.(c) sistem koji može imati i više od jednog stacionarnog stanja za određene vrednosti parametra λ . Pri ekstremnoj udaljenosti od ravnoteže sistem ponovo ima na raspolaganju samo jedno stacionarno stanje.

Za srednje vrednosti parametra, javljaju se principijelne razlike između posmatranih primera datih na slikama 2.10.(b) i 2.10.(c). U prvom primeru (slika 2.10.(b)) stacionarna koncentracija je monotona funkcija parametra λ . U ovom sistemu za jednu zadatu vrednost parametra λ postoji samo jedna vrednost x_{ss} , a sistem uvek ispoljava monostabilnost. Ta zakonitost je u ovom slučaju nelinearna. U drugom primeru (slika 2.10.(c)), pri određenim vrednostima parametra λ , kriva poprima S-oblik, tako da postoje tri stacionarne vrednosti x_{ss} za istu vrednost posmatranog parametra λ . U suštini, samo su dva od njih raspoloživa sistemu, jer je jedno nestabilno. Ova pojava je poznata kao bistabilnost. Promene stanja sistema se ostvaruju duž grana S-krive na kojima leži skup vrednosti x_{ss} karakterističnih za stabilna neravnotežna stacionarna stanja sistema. Tako, ako je $\lambda < \lambda_1$ i raste, sistem zauzima stacionarna stanja karakteristična za granu koja izvire iz ravnotežnog stanja (termodinamička grana). Za $\lambda = \lambda_2$ sistem naglo prelazi na drugu granu stacionarnosti, odnosno na gornju granu krive na slici 2.10.(c). Dalja promena λ vodi kretanju sistema duž te grane. U slučaju kada je $\lambda > \lambda_2$ i opada, sistem se kreće duž gornje grane sve do $\lambda = \lambda_1$ kada je napušta skokom na termodinamičku granu. Posle skoka na gornju odnosno donju granu u tačkama λ_2 i λ_1 , redom, (slika 2.10.(c))

sistem se može kretati u pravcu porasta ili u pravcu smanjenja λ , odnosno kretati se u oba pravca iste grane posmatrane S-krive. Pravac kretanja sistema posle skoka zavisi od sistema i njegovih početnih uslova. Ako pri porastu λ sistem pređe sa prve na drugu granu u tački λ_2 , a po njoj nastavi kretanje u suprotnom pravcu (u smeru smanjenja λ) onda on mora u tački λ_1 ponovo preći na prvu granu. Ako zatim nastavi kretanje u pravcu porasta λ dolazi ponovo u tačku λ_2 i skače na drugu granu, nastavljajući svoje kretanje na već opisani način. Ova kružna putanja naziva se granični krug ili ciklus. Kada se parametri sistema ne bi menjali, sistem bi tako kružio u faznom prostoru beskonačno dugo, a u vremenu bi beskonačno oscilovao oko nestabilnog ustaljenog stanja. U svim realnim sistemima, osim u protočnom reaktoru, ostali parametri se menjaju sa vremenom i dinamički sistem ispoljava određeni broj oscilacija posle čega prelazi u oblast monostabilnosti. Prelazak sistema iz monostabilnosti u multistabilnost, i obrnuto, dešava se u bifurkacionoj tački. Svaka kvalitativna promena dinamike sistema, kao što je, na primer, skok sa ili na tremodinamičku granu, ili prelazak iz oscilatorne u monotonu evoluciju, dešava se u odgovarajućoj bifurkacionoj tački.

Tipičan primer nelinearnog dinamičkog sistema je modelna reakcija sa jednim autokatalitičkim korakom¹ [1, 2, 8-11]:



I u ovom slučaju celokupna reakcija može biti posmatrana kao proces $A \rightarrow P$ ili $P \rightarrow A$, zavisno od početnih uslova, te su A i P eksterne vrste, a X interna vrsta.

U ravnotežnom stanju, kojem teži reakcioni sistem u zatvorenom reaktoru u beskonačnom vremenu, istovremeno moraju biti zadovoljene jednakosti brzina povratnih reakcija $v_1 = v_{-1}$ i $v_2 = v_{-2}$.

$$k_1 a_{\text{eq}} x_{\text{eq}}^2 = k_{-1} x_{\text{eq}}^3 \quad (2.35)$$

$$k_2 x_{\text{eq}} = k_{-2} p_{\text{eq}}. \quad (2.36)$$

Iz ovih relacija se direktno dobija ravnotežna koncentracija intermedijerne vrste X u obliku

$$x_{\text{eq}} = \frac{k_1}{k_{-1}} a_{\text{eq}} = \frac{k_{-2}}{k_2} p_{\text{eq}}, \quad (2.37)$$

kao i odnos ravnotežnih koncentracija reaktanata a_{eq} i p_{eq}

$$\frac{k_1 k_2}{k_{-1} k_{-2}} = \frac{p_{\text{eq}}}{a_{\text{eq}}}. \quad (2.38)$$

¹ Autokatalitičke reakcije će biti posebno razmatrane u glavi 3.

Očigledno, u ravnotežnom stacionarnom stanju ne postoji nikakva razlika između ovog reakcionog sistema i onoga u kome je reakcija linearna $A \rightleftharpoons X \rightleftharpoons P$. Međutim, neravnotežna stacionarna stanja koja sistem može zauzeti u vremenu između $t = 0$ i $t \rightarrow \infty$, se veoma razlikuju. Dobijaju se analizom stacionarnih rešenja jednačine

$$\frac{dx}{dt} = k_1 ax^2 - k_{-1} x^3 - k_2 x + k_{-2} p. \quad (2.39)$$

Kubna jednačina proistekla iz prethodne jednačine

$$k_{-1} x_{ss}^3 - k_1 a x_{ss}^2 + k_2 x_{ss} - k_{-2} p = 0, \quad (2.40)$$

ima tri stacionarna rešenja. Jedno je uvek realno, a preostala dva su ili realna ili konjugovano kompleksna. U literaturi se obično diskutuju rešenja kubne jednačine koja ne sadrži kvadratni član, a na koju se može svesti svaka kubna jednačina opšteg oblika

$$x^3 + a_1 x^2 + a_2 x + a_3 = 0 \quad (2.41)$$

uvođenjem smene $y = x + a_1/3$,

$$y^3 + (a_2 - \frac{1}{3} a_1^2) y + \frac{2}{27} a_1^3 - \frac{1}{3} a_1 a_2 + a_3 = 0. \quad (2.42)$$

U posmatranom slučaju, uvođenjem smene

$$y_{ss} = x_{ss} - \frac{k_1 a}{3k_{-1}} \quad (2.43)$$

dobija se jednačina

$$y_{ss}^3 + (\frac{k_2}{k_{-1}} - \frac{1}{3} \frac{k_1^2 a^2}{k_{-1}^2}) y_{ss} - \frac{2}{27} \frac{k_1^3 a^3}{k_{-1}^3} + \frac{1}{3} \frac{k_1 k_2 a}{k_{-1}^2} - \frac{k_{-2} p}{k_{-1}} = 0. \quad (2.44)$$

Zato se za određivanje mogućih stacionarnih stanja koja se javljaju u ovakvim nelinearnim sistemima, obično polazi od apstraktnog matematičkog modela, na koga se formalno može svesti i prethodno razmatrana jednačina (2.39):

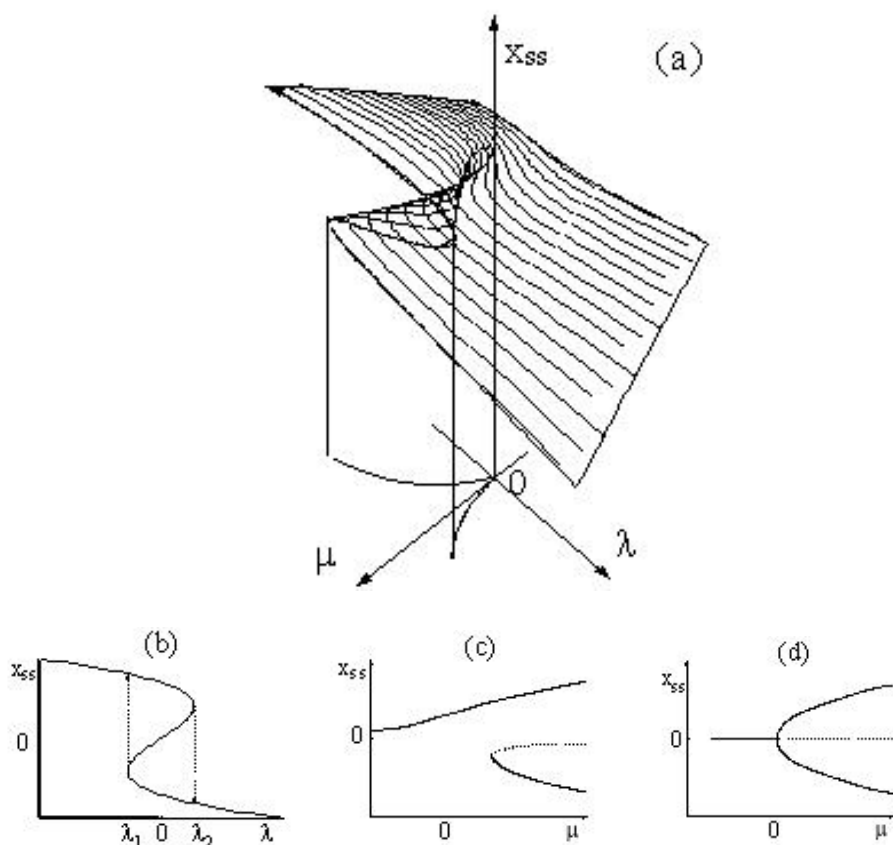
$$\frac{dx}{dt} = -x^3 + \mu x + \lambda, \quad (2.45)$$

gde su μ i λ kontrolni parametri sistema. Kubna jednačina za izračunavanje stacionarne koncentracije intermedijera X, x_{ss}

$$x_{ss}^3 - \mu x_{ss} - \lambda = 0 \quad (2.46)$$

ima jedno realno i dva konjugovano kompleksna rešenja ili tri realna rešenja. Zavisnost x_{ss} od μ i λ je data na slici 2.12.(a).

Slika 2.12.(b), koja formalno odgovara slici 2.10.(c) ima jasno izraženu bistabilnost u funkciji parametra λ . Tako se analizom posmatranog matematičkog modela i odgovarajućeg modela hemijske reakcije vidi da je multistabilnost pojava svojstvena nekim nelinearnim dinamičkim sistemima u stanjima dalekim od ravnoteže.



Slika 2.12. (a) Uticaj parametara sistema μ i λ na neravnotežna stacionarna ili ustaljena stanja intermedijera x_{ss} data jednačinom (2.46); (b). Presek u x_{ss} - λ ravni kada je $\mu = \text{const.} > 0$. (c) Presek u x_{ss} - μ ravni kada je $\lambda = \text{const.} < 0$. (d) Presek u x_{ss} - μ ravni kada je $\lambda = 0$.

Bistabilnost je nađena u modelu koji je imao autokatalitički korak. Odgovarajući model bez autokatalitičkog koraka, ne samo što nije ispoljio bistabilnost, već je bio linearan. Uloga autokatalitičkog koraka ili, generalnije, povratne sprege, biće posebno razmatrana.

Literatura

1. Nicolis, G, Prigogine, I, *Exploring Complexity*, Freeman, New York, 1989.
2. Nicolis, G, Prigogine, I, *Self-organization in Non-equilibrium Systems*, J.Wiley, New-York, 1977.

3. Kolar-Anić, Lj, *Osnove statističke termodinamike*, Drugo izdanje, Univerzitetska štampa, Beograd, 2000; Treće izdanje, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2009.
4. Gray, P, Scott, S. K, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
5. Benson, S. W, *The Foundation of Chemical Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1960.
6. Schmitz, G, Stationarite et reactions periodique, *Theses*, Universite Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1983.
7. Nicolis, G, *Intraduction to Nonlinear Science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
8. Drazin, P. G, *Nonlinear Systems*, Cambridge University Press, 1994.
9. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi, *Hem. Ind.* 52 (1998) 337.
10. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Čupić, Ž, The Ilustration of Multistability, *J. Chem.Educ.* 77 (2000) 1502.
11. Field, R. J, Burger, M (Eds.), *Oscillation and Traveling Waves in Chemical Systems*, J.Wiley, New York, 1985.
12. Zeman, E. C, Catastrophe Theory, *Scientific American.* 234 (1976) 65.
13. Mitrović, D. M, Stanojević, Lj. V, *Teorija haosa i pravna teorija. Modelovanje i računarska simulacija u pravu*, Službeni list SRJ, Beograd, 1996.

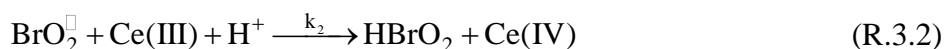
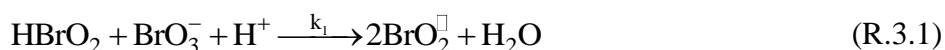
3. POVRATNA SPREGA

Povratna sprega je opšti naziv za mehanizam samoregulacije u kome proizvod nekog procesa utiče na brzinu svoga nastajanja u pozitivnom ili negativnom smislu. Kao takva, čini ključni deo složenih samoorganizacionih pojava koje se dešavaju u nelinearnim sistemima kada se nalaze u stanjima daleko od ravnoteže.[1-4]

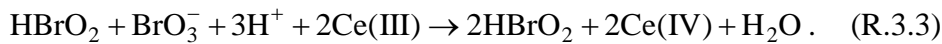
Povratna sprega u reakcionim sistemima može biti hemijskog i termičkog porekla. U prvom slučaju u toku izotermne reakcije, nastaje hemijska vrsta odlučujuća za dalji tok procesa, koja utiče na brzinu svoga nastajanja ili nestajanja. Ako je uticaj pozitivan, radi se o autokatalizi, a ako je negativan, o autoinhibiciji. U drugom slučaju, pri nastanku posmatrane hemijske vrste znatno se menja temperatura reakcionog sistema, nastala usled odvijanja hemijske reakcije, što utiče na konstantu brzine te reakcije i promenu brzine nastajanja posmatrane vrste. Osim toga, promena temperature reakcionog sistema obično ima različit uticaj na konstante brzina pojedinih elementarnih reakcija u mehanizmu, pa i na njihove odnose što dodatno utiče na samoorganizacione pojave. Reakcioni sistemi u kojima se javlja multistabilnost, a kao posledica toga i oscilacije, obavezno sadrže povratnu spregu.

Postoje razni vidovi povratne sprege. Ovde će biti prikazane samo neke od onih koje se javljaju u hemijskim, fizičko-hemijskim i biohemijskim procesima. U tom cilju biće posebno analizirana autokataliza kubnog oblika kao model autokatalitičkog koraka na kome se mogu zapaziti svi ključni fenomeni.

Tipičan primer autokatalize se javlja u Белоусов-Жаботинский reakciji. Pri niskim koncentracijama bromidnog jona (Br^-), bromna kiselina (HBrO_2) reaguje sa bromatnim jonom (BrO_3^-) dajući dva bromna radikala (BrO_2^\cdot), koji se dalje redukuju pomoću Ce(III) do Br(III) u obliku HBrO_2 . [5-7]



Kombinacijom ovih reakcija, ((R.3.1)+2(R.3.2)), dobija se autokatalitička reakcija nastajanja HBrO_2



Ustaljeno stacionarno stanje, u kome je stacionarna koncentracije BrO_2^\square radikala

$$[\text{BrO}_2^\square]_{\text{ss}} = \frac{2k_1 [\text{HBrO}_2] [\text{BrO}_3^-]}{k_2 [\text{Ce(III)}]} . \quad (3.1)$$

se uspostavlja kada je prva reakcija sporija od druge, pa je konačni izraz za brzinu reakcije nastajanja HBrO_2 dat izrazom

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HBrO}_2]}{dt} &= k_2 [\text{BrO}_2^\square] [\text{Ce(III)}] [\text{H}^+] - k_1 [\text{HBrO}_2] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+] . \quad (3.2) \\ &= k_1 [\text{HBrO}_2] [\text{BrO}_3^-] [\text{H}^+] \end{aligned}$$

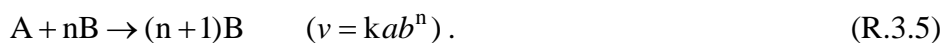
Pozitivni znak u izrazu (3.2) ukazuje na činjenicu da HBrO_2 katalizuje svoju sopstvenu produkciju, što se vidi i iz sumarne reakcije (R.3.3).

3.1. Autokataliza i autoinhibicija

Generalno, ako elementarnu, nekatalizovanu hemijsku reakciju u izotermnom zatvorenom reaktoru, u kojoj se vrsta A transformiše u vrstu B, označimo sa

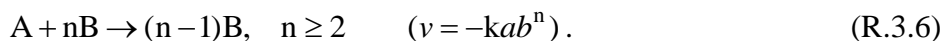


gde je sa v obeležena brzina reakcije u odnosu na vrstu B, sa k konstanta brzine reakcije, i sa a koncentracija reaktanta A u vremenu t , onda se autokataliza može predstaviti izrazom:



Ovde je produkt reakcije ujedno i njen katalizator.

U slučaju autoinhibicije, odgovarajuća jednačina ima oblik



U reakciji (R.3.4), izraz za brzinu je linearan. U reakcijama (R.3.5) i (R.3.6) je nelinearan. Znak minus u poslednjoj jednačini ukazuje na činjenicu da se vrsta B tokom reakcije brže troši nego što nastaje.