

Nove fizičkohemijske 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

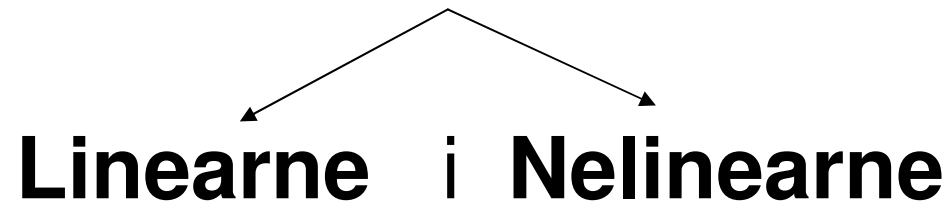
(Linearni i nelinearni reakcioni sistemi, Nelinearni reakcioni sistemi sa povratnom spregom)

2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema

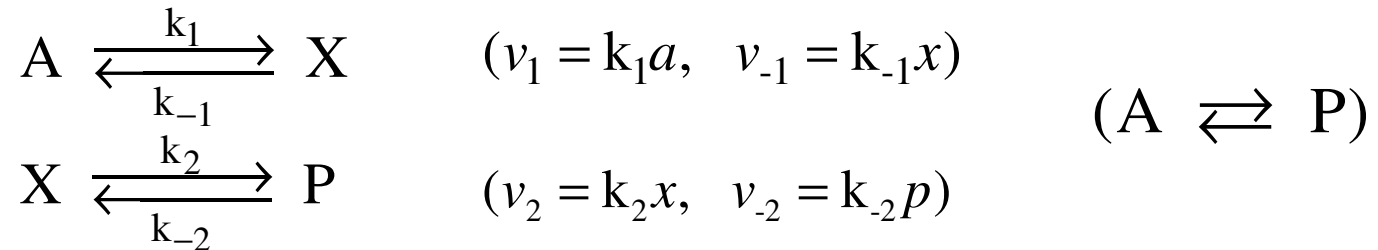
3. Modeliranje složenih reakcionih sistema

II predavanje (Željko Čupić)

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



Linearni reakcioni sistemi



a) **Ravnatežno 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) **Neravnatežna stacionarna stanja**, $0 < t < \infty$

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

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

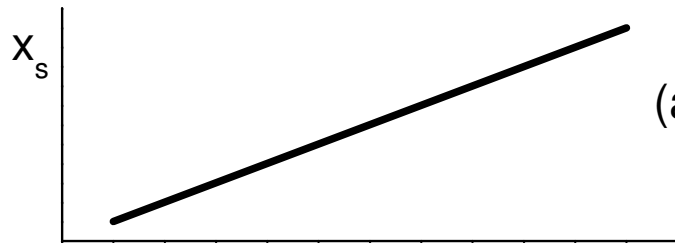
Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

x_s = funkcija stanja (steady state concentration of x)

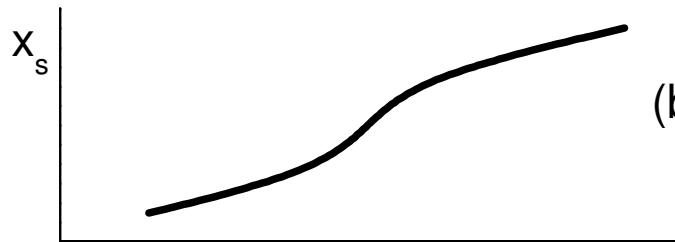
$$x_s = f(\lambda)$$

λ = kontrolni parametar koji označava udaljenost

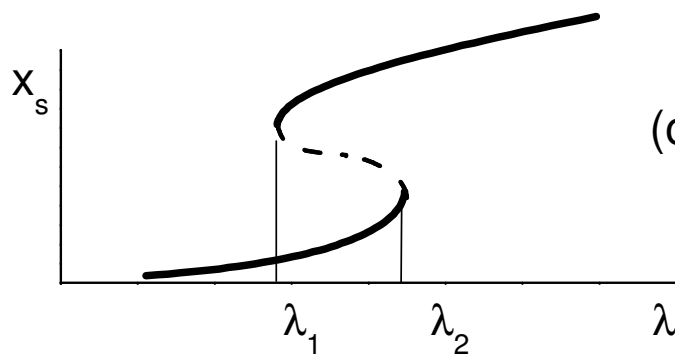
sistema od ravnotežnog stanja



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

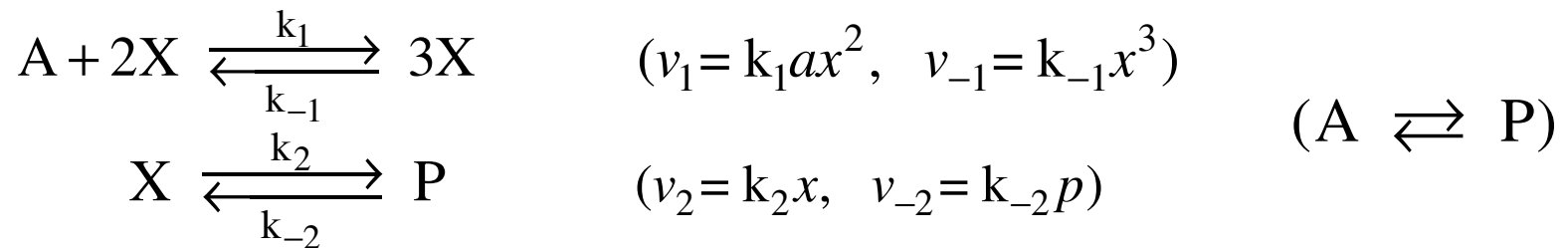


(b) **Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**



(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**, $0 < t < \infty$

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

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

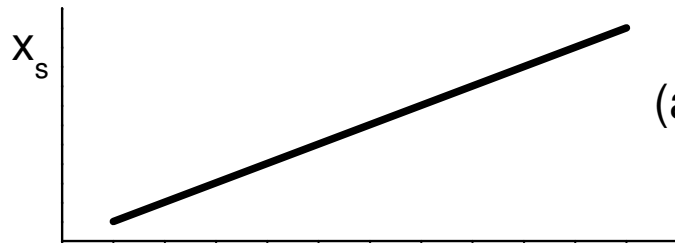
Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

x_s = funkcija stanja (steady state concentration of x)

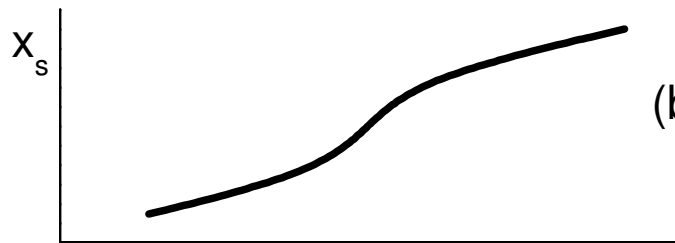
$$x_s = f(\lambda)$$

λ = kontrolni parametar koji označava udaljenost

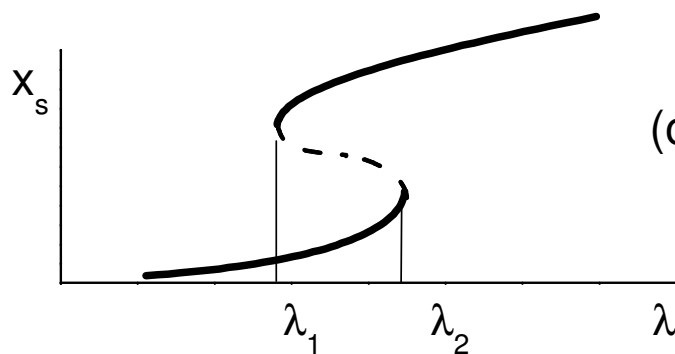
sistema od ravnotežnog stanja



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

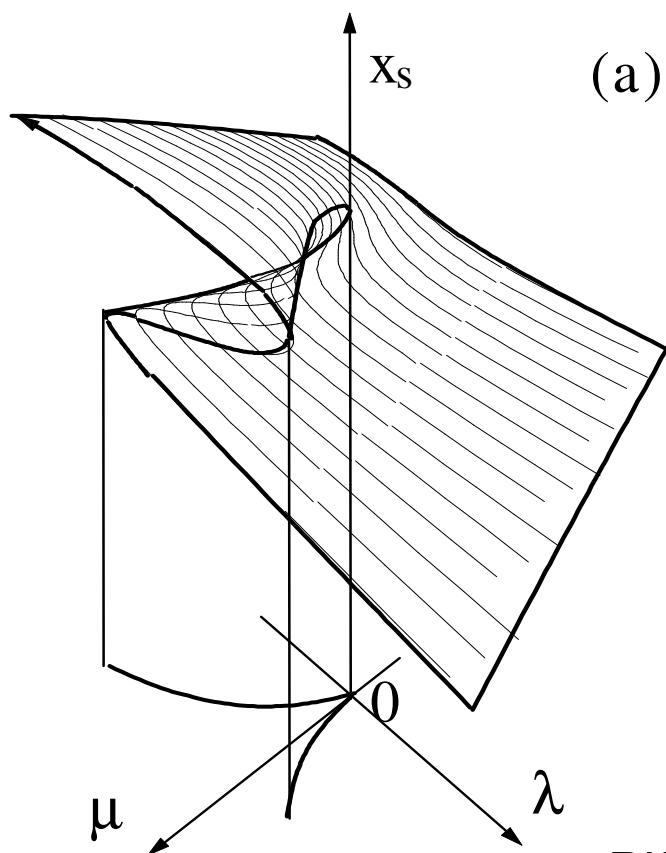


(b) **Nelinearna** zavisnost, **Monostabilnost**

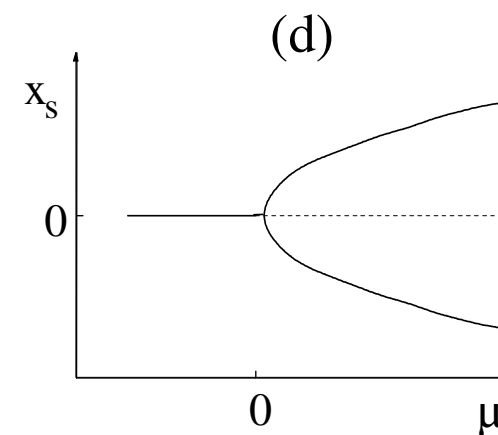
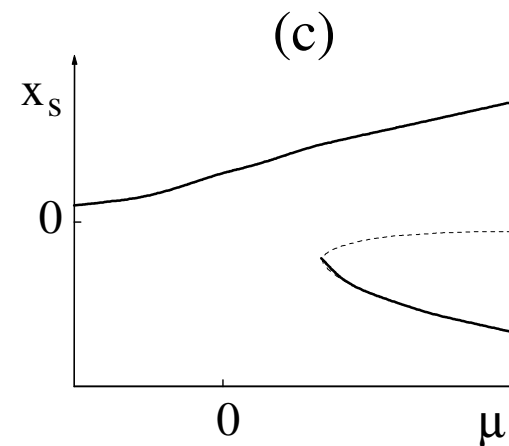
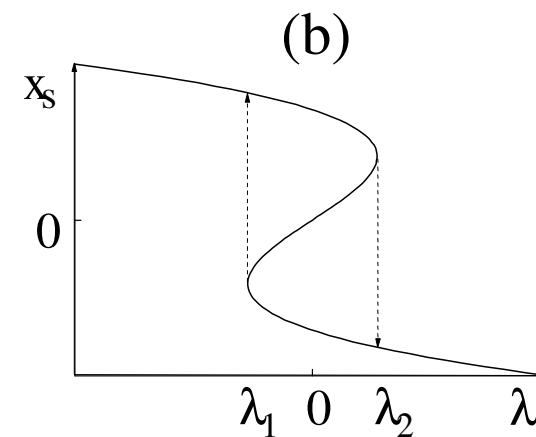


(c) **Nelinearna** zavisnost, **Multistabilnost**

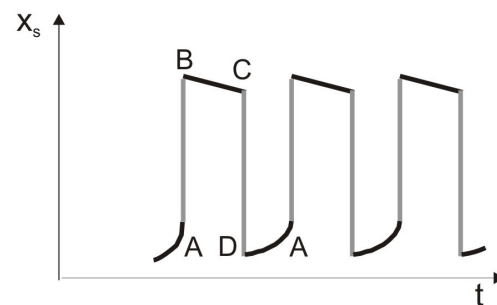
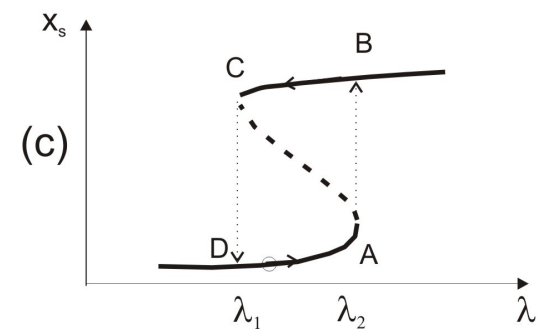
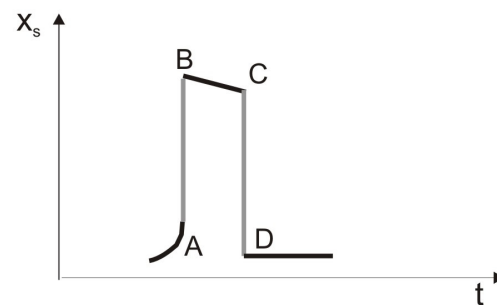
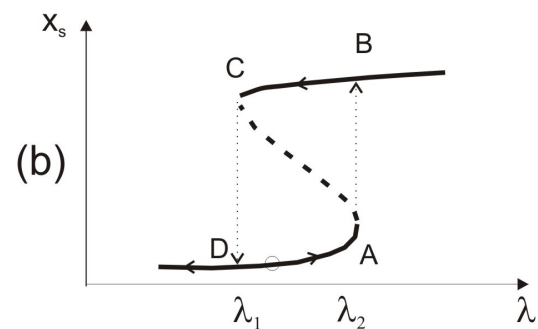
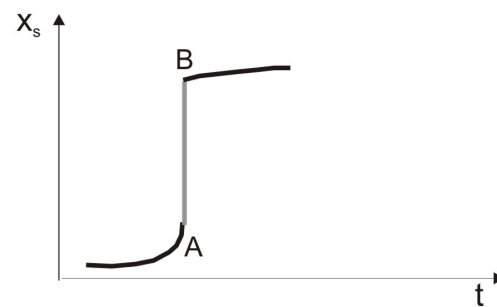
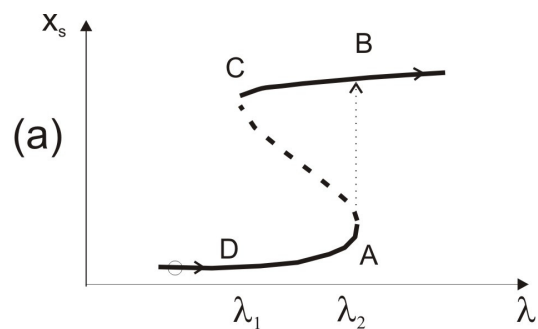
- (a) Uticaj parametara sistema μ i λ na neravnotežna stacionarna stanja intermedijera x_s ;
- (b) Presek u x_s - λ ravni kada je $\mu = \text{const.} > 0$.
- (c) Presek u x_s - μ ravni kada je $\lambda = \text{const.} < 0$.
- (d) Presek u x_s - μ ravni kada je $\lambda = 0$.



Bifurkacioni dijagrami

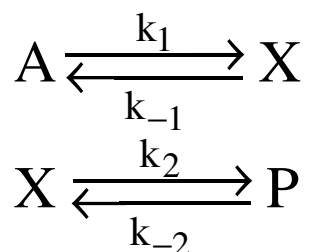


Fazni prostor i vremenska evolucija oscilatornog sistema

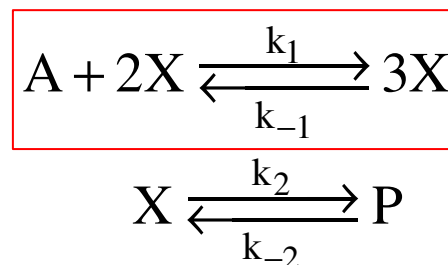


Linearni i nelinearni reakcioni sistemi i **povratna sprega (feedback)**

Linearni



Nelinearni



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

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:

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

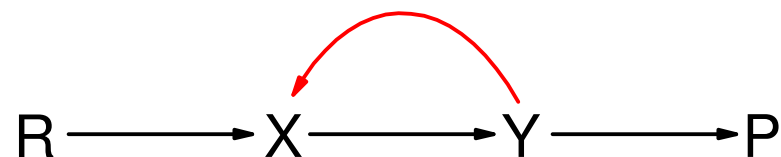
$$x_s = \frac{\lambda}{k}$$

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

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

Povratna sprega

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



Primeri 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)

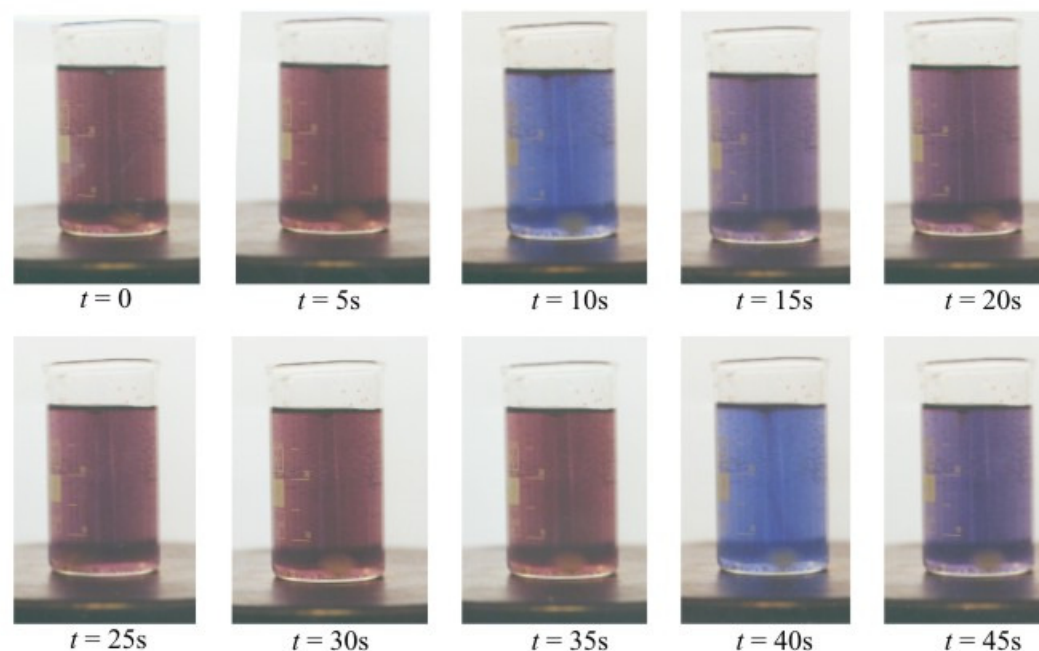
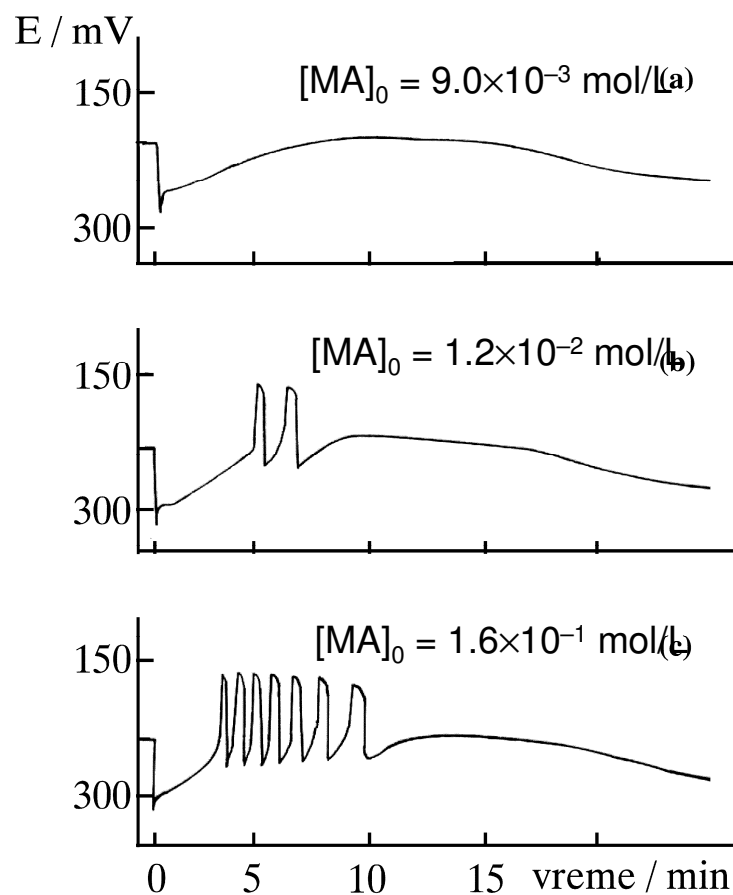
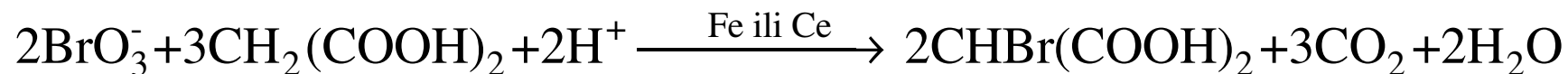
2. Dinamičke strukture složenih reakcionih sistema i samoorganizacija neravnotežnih sistema

3. Modeliranje složenih reakcionih sistema

II predavanje (Željko Čupić)

U hemiji i fizičkoj hemiji

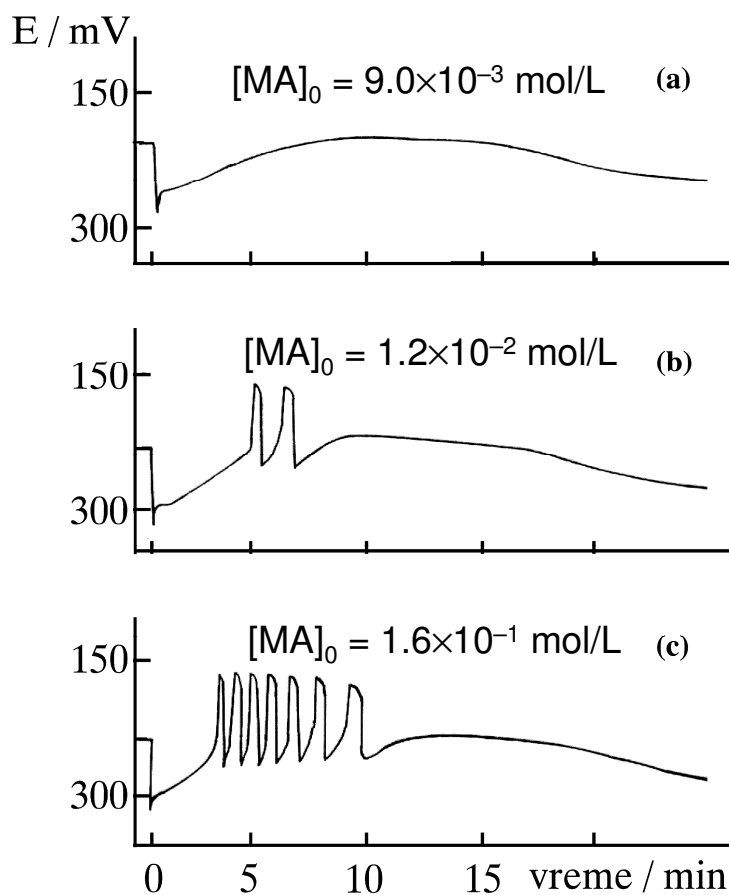
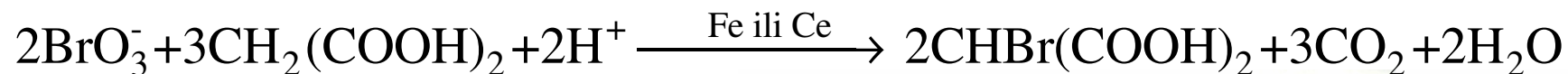
1. Razlaganje malonske kiseline katalizovano bromatnim i metalnim jonima (Belousov-Zhabotinsky oscilatorna reakcija)



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)

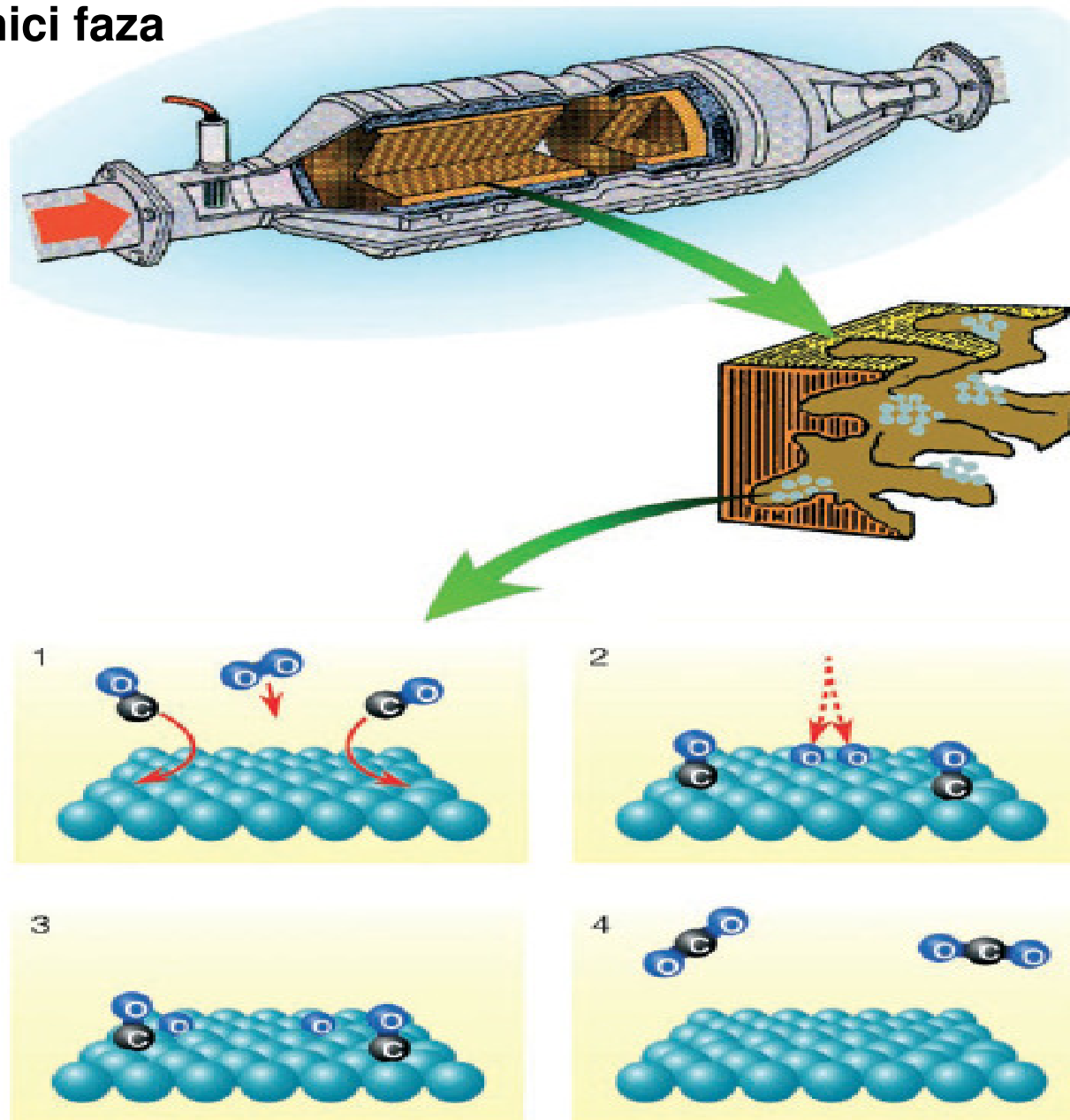


S. M. Blagojević, S. Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić,
Phys. Chem. Chem. Phys., **10**, 6658-6664 (2008)

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

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

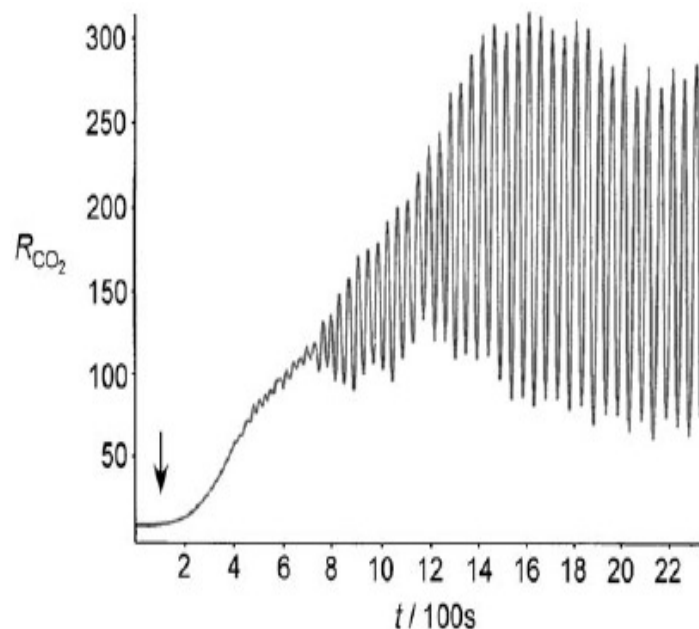
Prof. dr Gerhard Ertl,
dobitnik Nobelove nagrade
za hemiju 2007. godine,
posvetio je
svoj naučni rad ispitivanju
tipičnih fizičko-hemijskih
reakcionih sistema,
konkretno,
kompleksnih procesa i
samoorganizacionih pojava
na površini čvrstih tela.



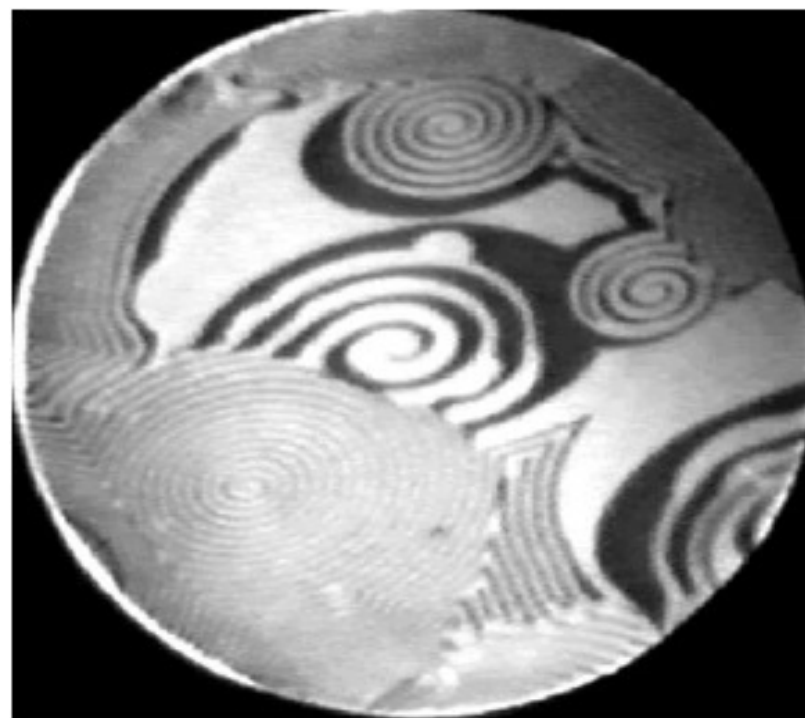
Grafički prikaz procesa koji se
dešava na katalizatoru u
automobilu i prikaz načina na
koji se odvija oksidacija CO.

Prof. dr Gerhard Ertl

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.
 $T = 470\text{ K}$, $p_{\text{CO}} = 3 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$.
Strelica označava trenutak brze promene parcijalnog pritiska kiseonika.

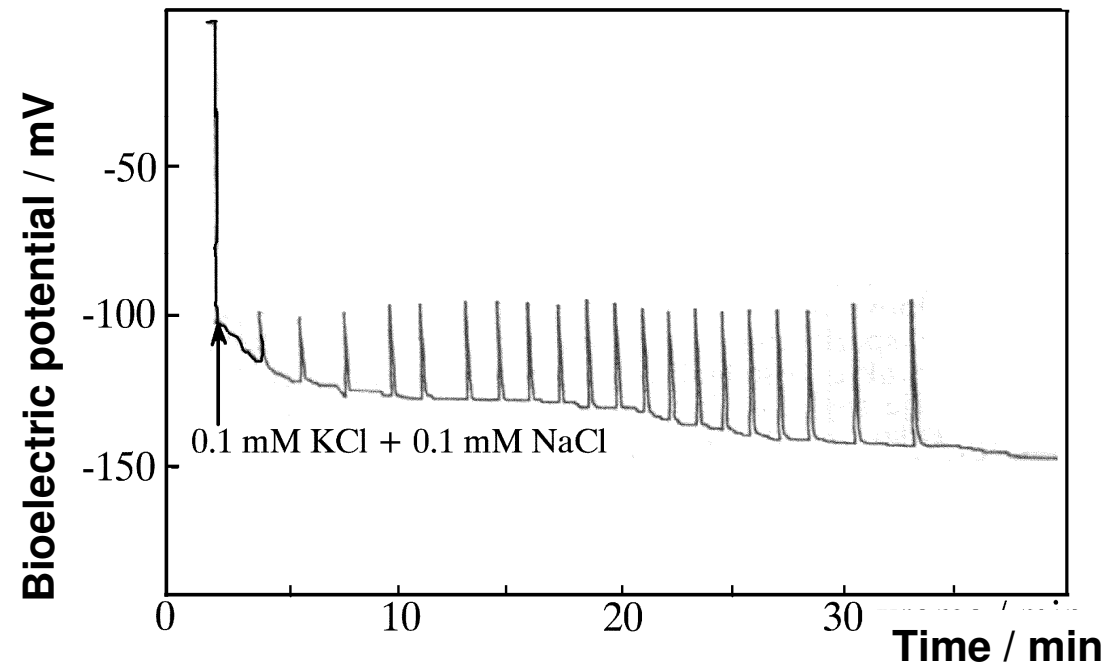


Putujući spiralni talasi snimljeni tehnikom fotoemisione elektronske spektroskopije (PEEM);
 $T = 448\text{ K}$; $p_{\text{CO}} = 4,3 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$;
 $p_{\text{kiseonika}} = 4 \cdot 10^{-4}\text{ mbar}$.
Dijametar slike je $500\text{ }\mu\text{m}$.

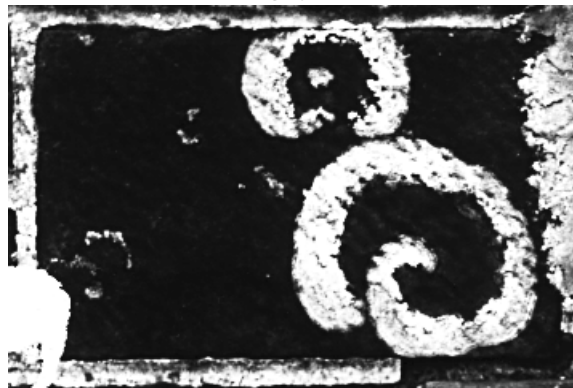
Nettesheim, S., von Oertzen, A., Rotermund, H. H., Ertl, G., *J. Chem. Phys.*, **98** (1993.), 9977.

U biologiji

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



1984.

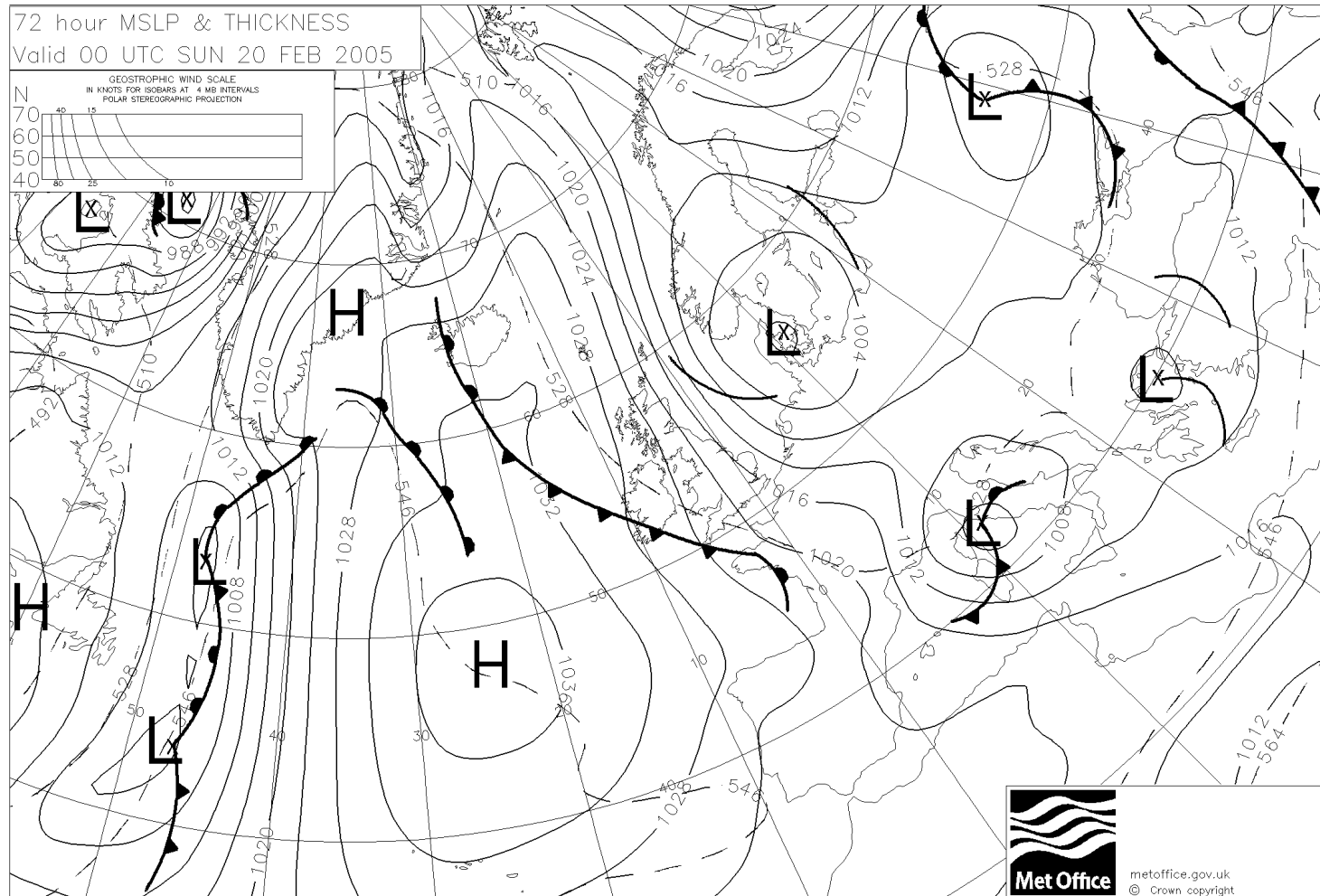


1996.



Rasprostiranje (širenje)
kolonije lišajeva

U Klimatologiji (Meteorologiji)



Najinteresantnije

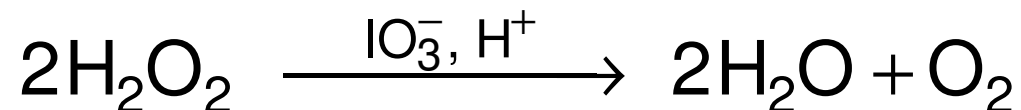
dinamičke strukture u vremenu

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

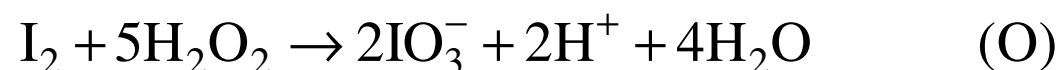
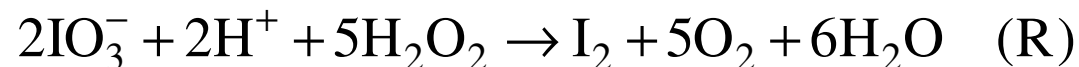
Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija.

Zašto analiziramo Bray-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.

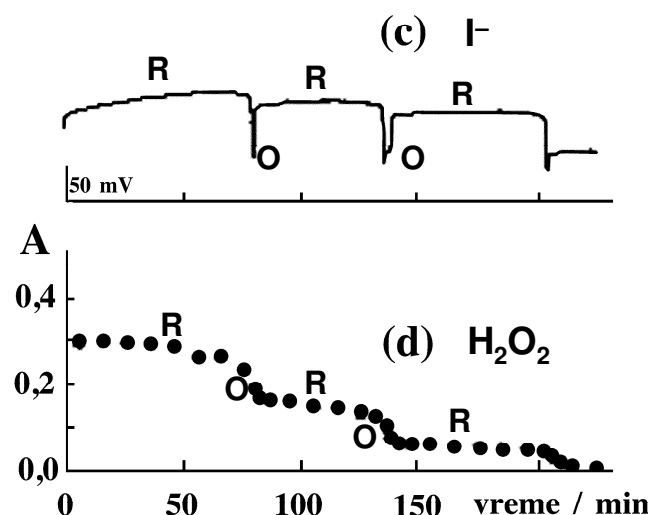
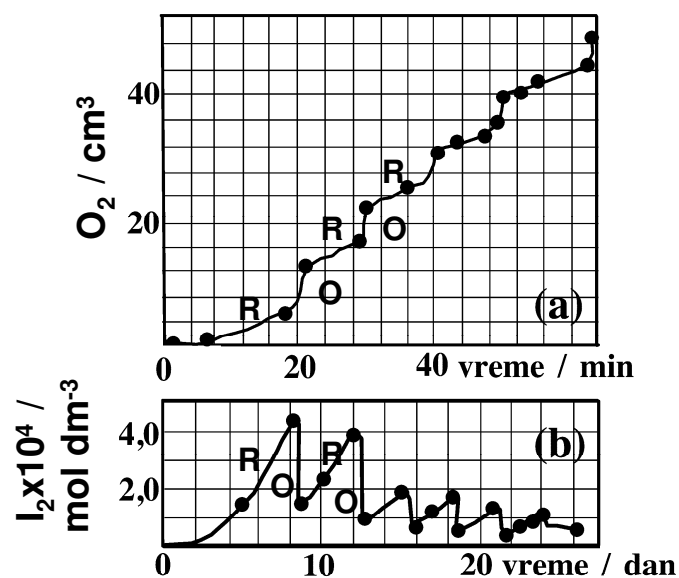
U ovoj **složenoj homogenoj katalitičkoj reakciji** (ili, bolje, procesu) učestvuju brojni intermedijeri kao što su I_2 , I^- , HIO , HIO_2 i drugi.

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 **monotono** razlaganje.

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

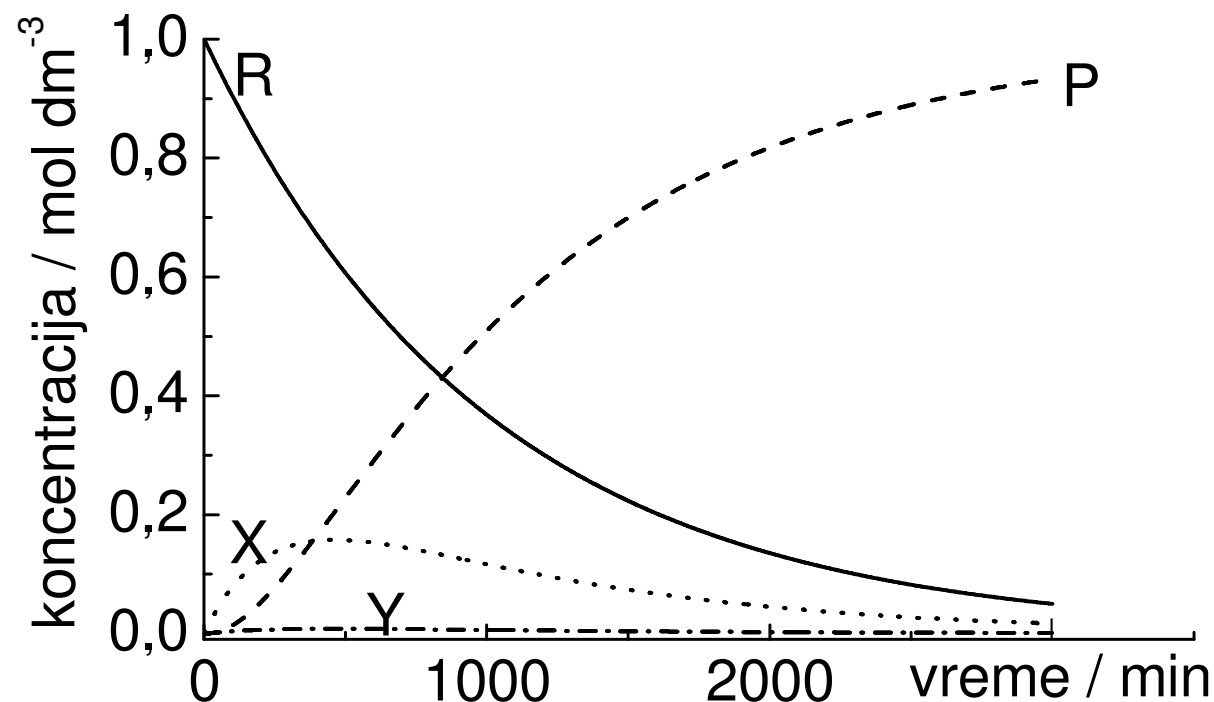
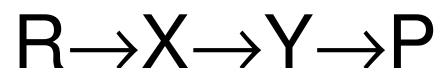


References:

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

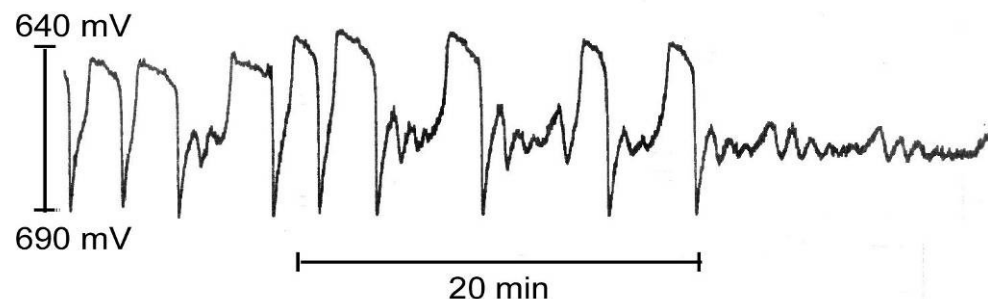
(c) and (d): Ćirić, J.; Anić, S.;
Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj.
Science of Sintering **2000**, 32, 187.

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

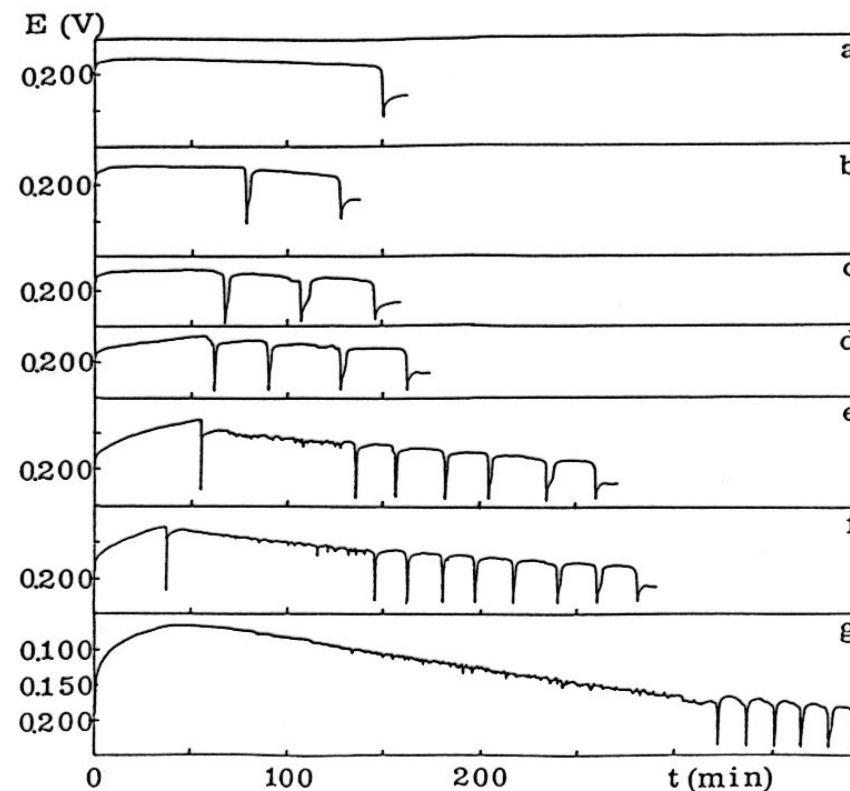


Eksperimentalna ispitivanja

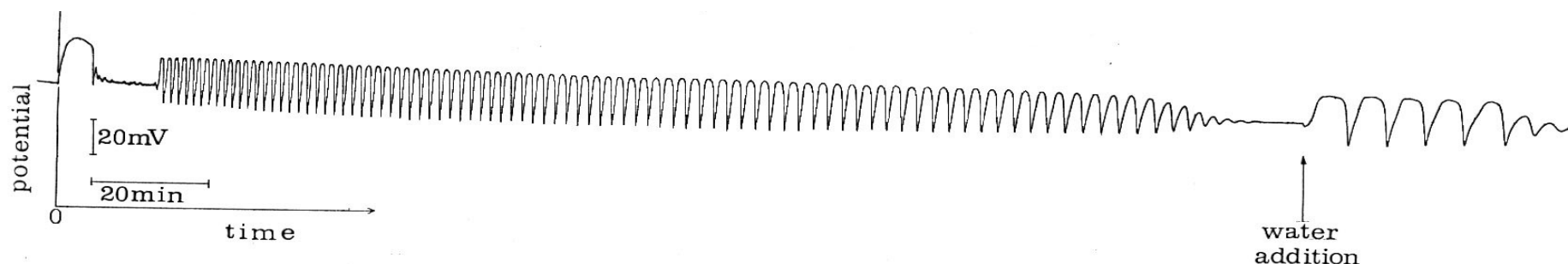
Vremenska evolucija
BL reakcionog sistema
generisana u
dobro mešajućem zatvorenom reaktoru.



Anić, S. Nepublikovani eksperimentalni rezultati



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



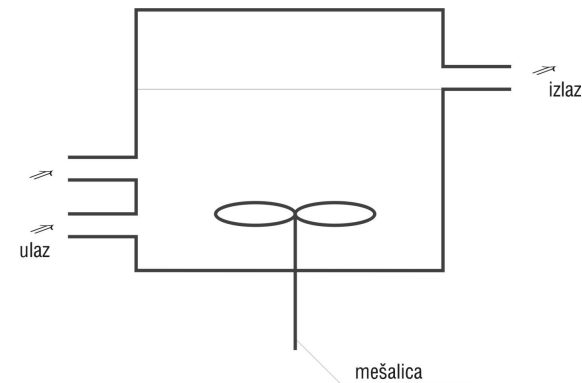
Anić, S.; Mitić, D. *J. Serb. Chem. Soc.* **1988**, 53, 371.
S. Anić, Lj. Kolar-Anić, D. Stanisavljev, N. Begović, D. Mitić, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **43**, 155-162 (1991).

Eksperimentalna istraživanja

se izvode u

zatvorenom i otvorenom
reaktoru

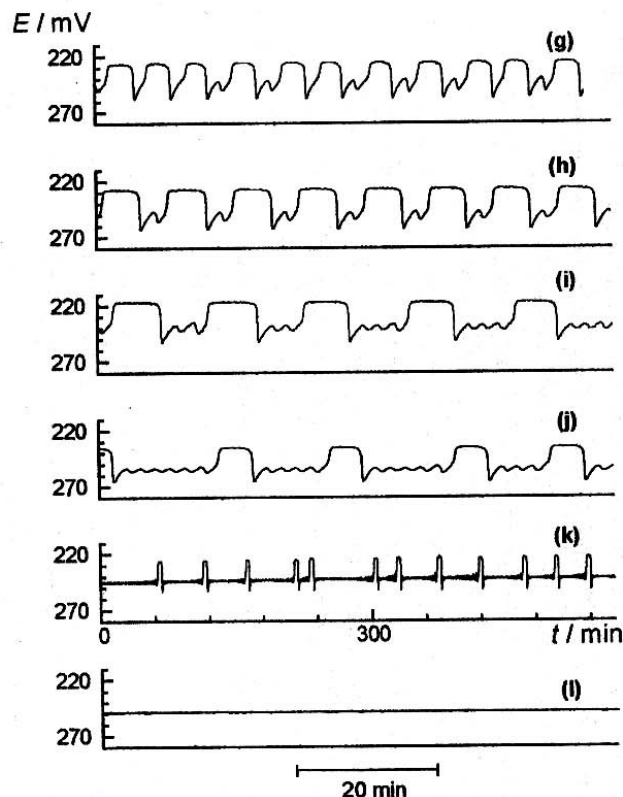
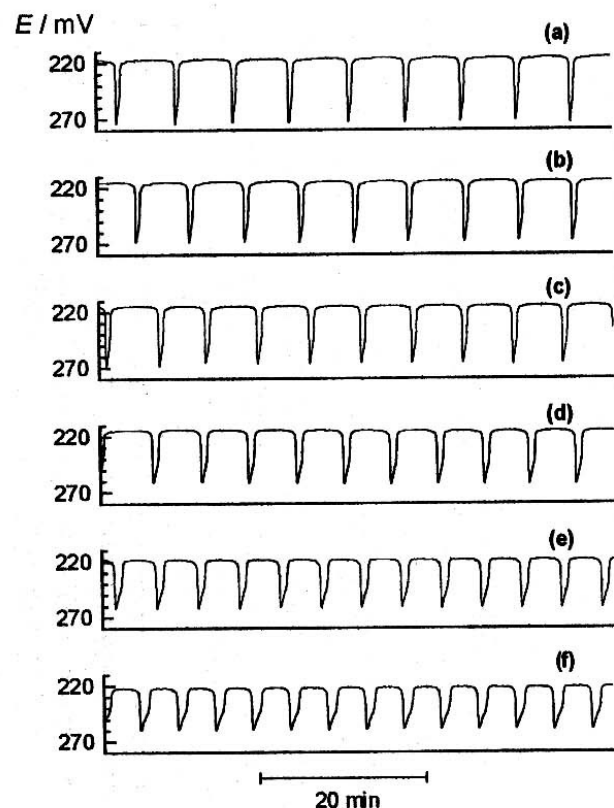
Eksperimentalna istraživanja
u zatvorenom reaktoru
smo upravo videli.



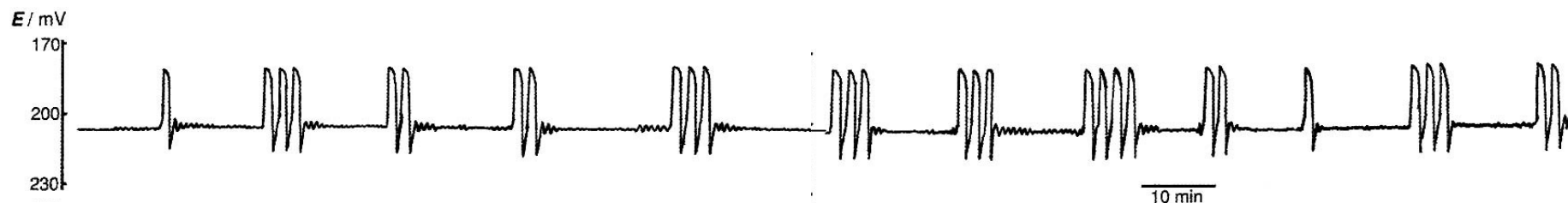
Šema otvorenog ili protočnog
reaktora sa mešalicom.

Eksperimentalna ispitivanja

Vremenska evolucija BL reakcije u dobro mešajućem otvorenom reaktoru.

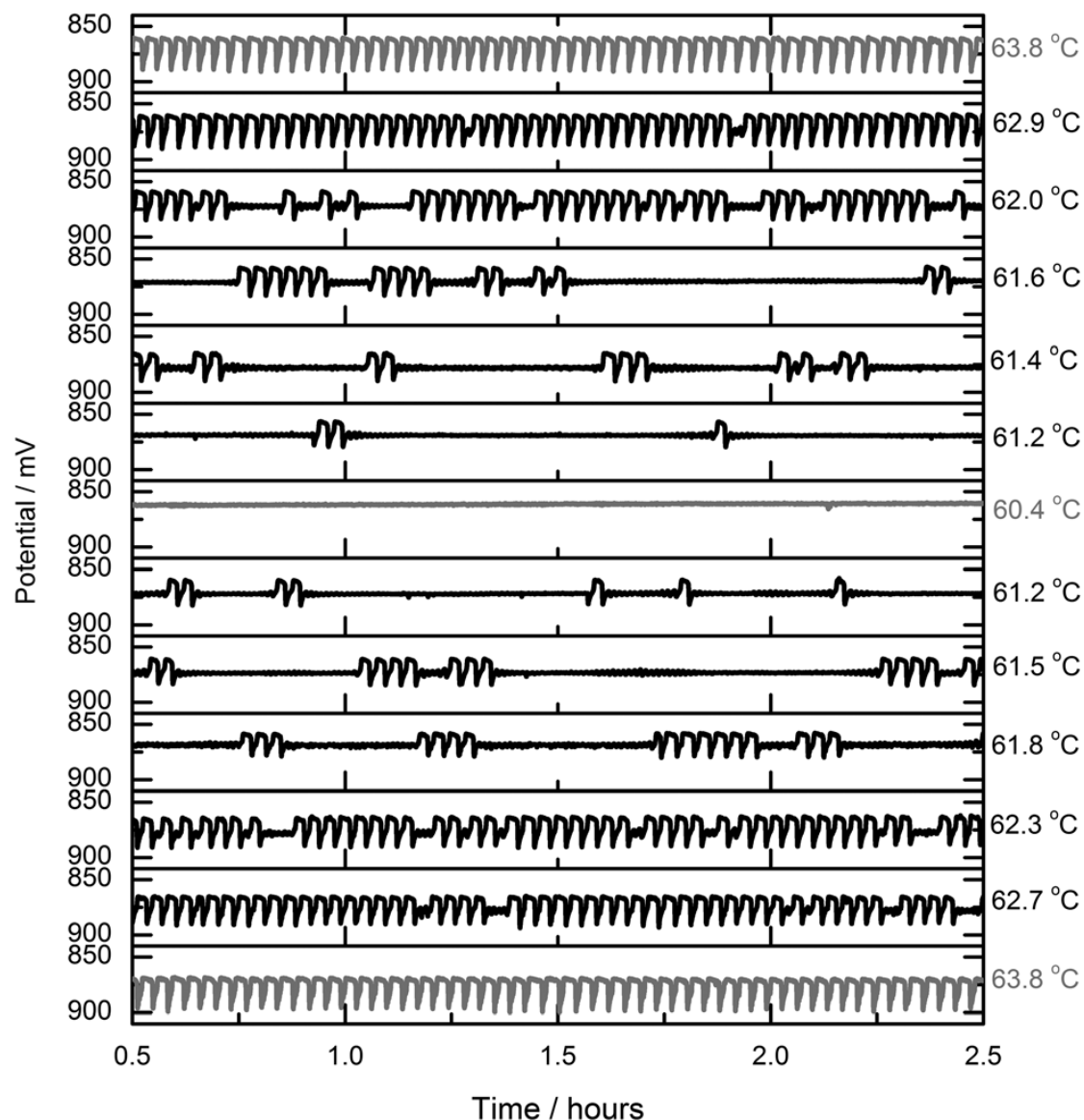


- (a) 60.0 °C
- (b) 58.8 °C
- (c) 57.5 °C
- (d) 55.6 °C
- (e) 54.4 °C
- (f) 52.8 °C
- (g) 50.3 °C
- (h) 49.8 °C
- (i) 49.3 °C
- (j) 48.8 °C
- (k) 47.8 °C
- (l) 47.6 °C



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)

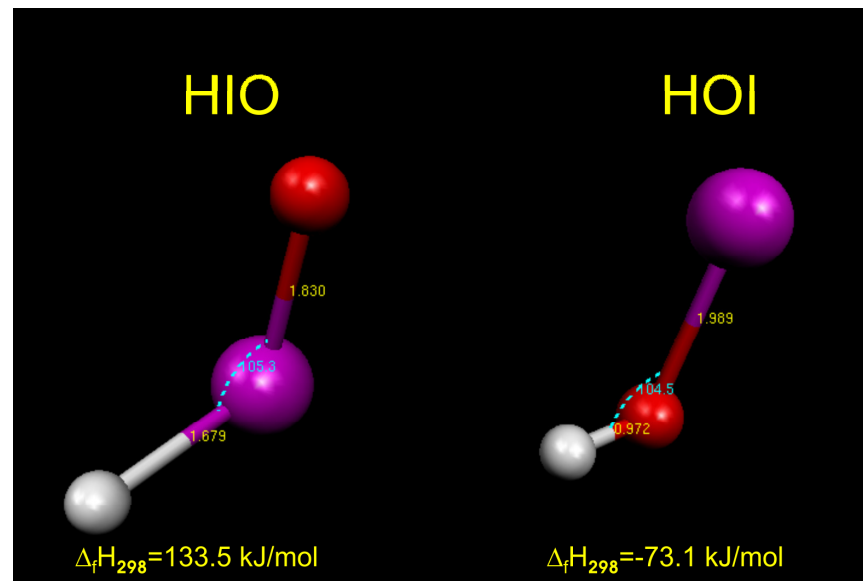
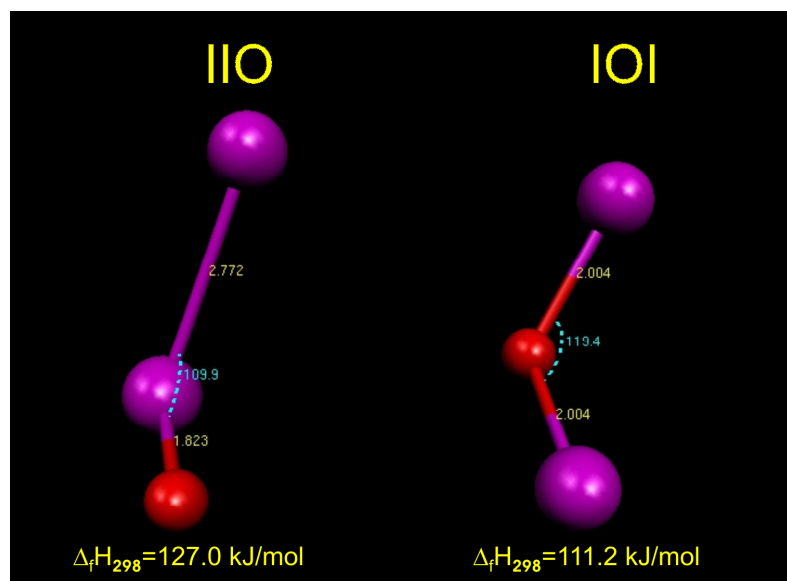
Ako želimo da objasnimo različita dinamička stanja složenih sistema, a i da predvidimo njihovo ponašanje, treba da postuliramo

model mehanizma.

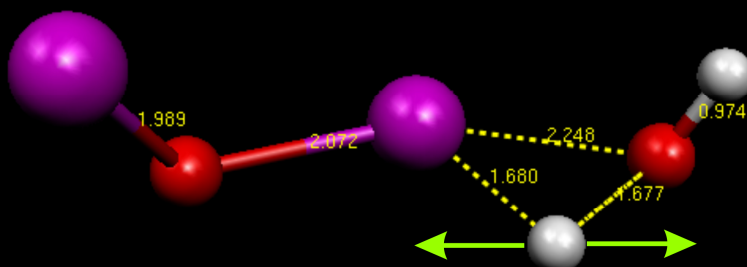
U tu svrhu,
pored eksperimentalnih ispitivanja,
mi vršimo i različita teorijska izračunavanja
zajedno sa numeričkim simulacijama.

Teorijska proučavanja

(Kvantna hemija, Statistička termodinamika, Hemijska reaktivnost)



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



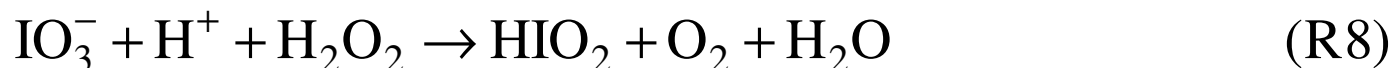
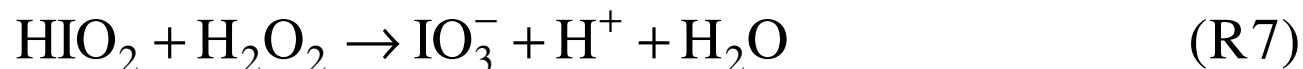
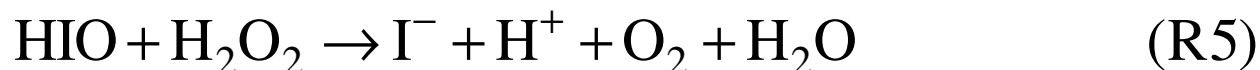
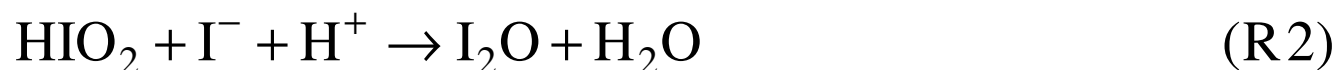
Begović, N.; Marković, Z.; Anić, S.;
 Kolar-Anić, Lj.
J. Phys. Chem. A **2004**, *108*, 651.

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



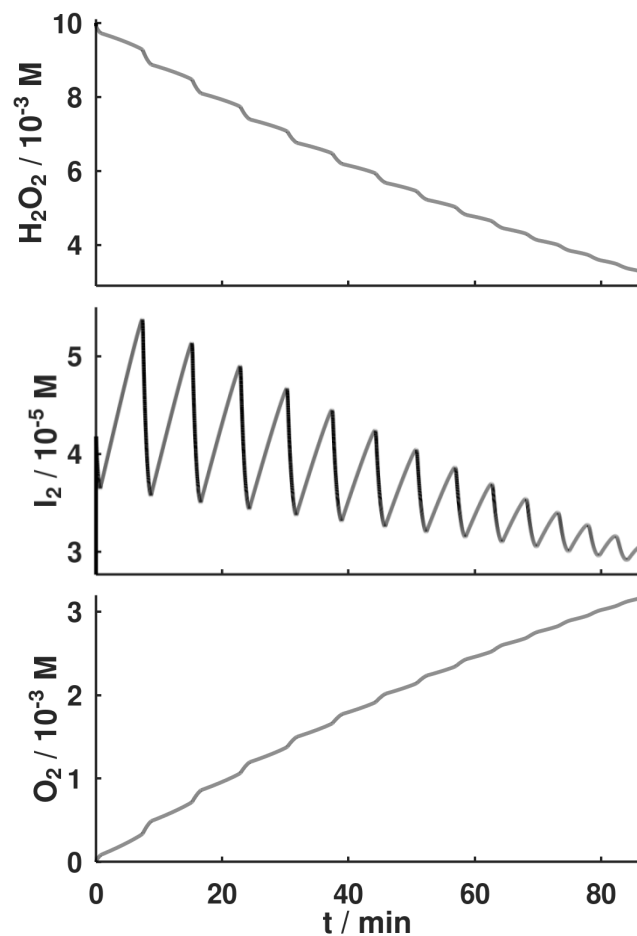
Schmitz, G.; *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 957.

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

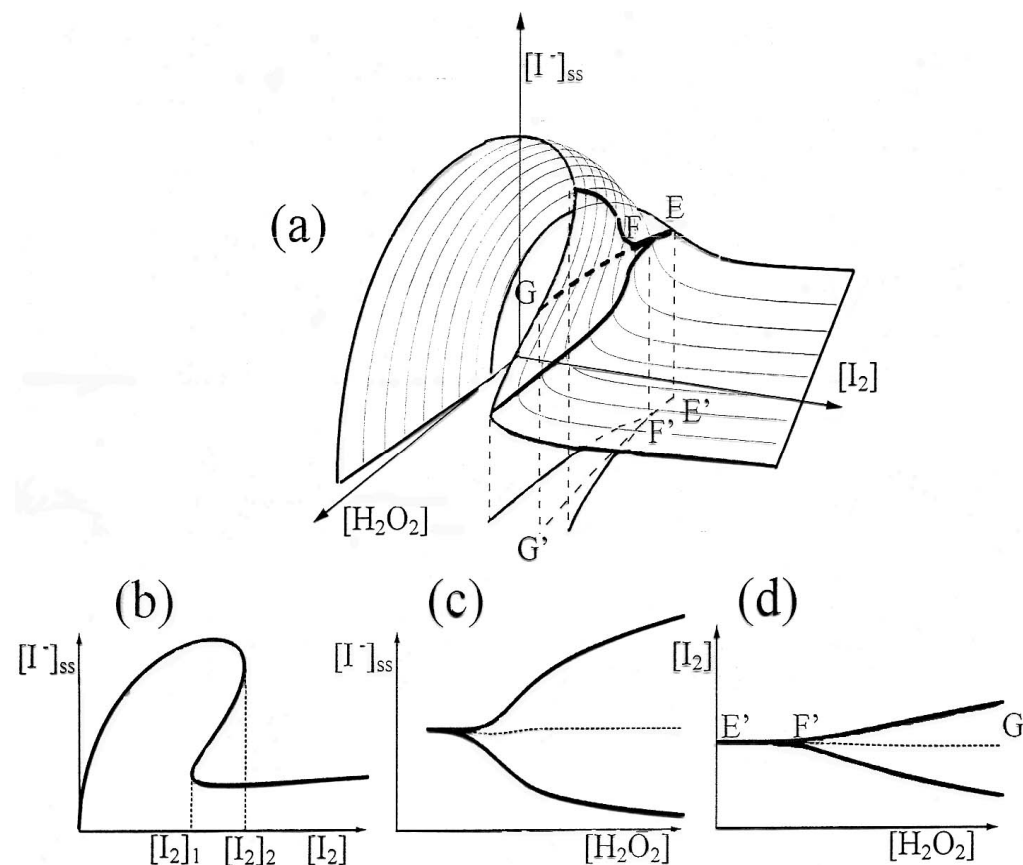
Kolar-Anić, Lj.; Mišljenović, Đ.; Anić, S.; Nicolis, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 35.

Numeričke simulacije

BL reakcije u zatvorenom reakcionom sistemu



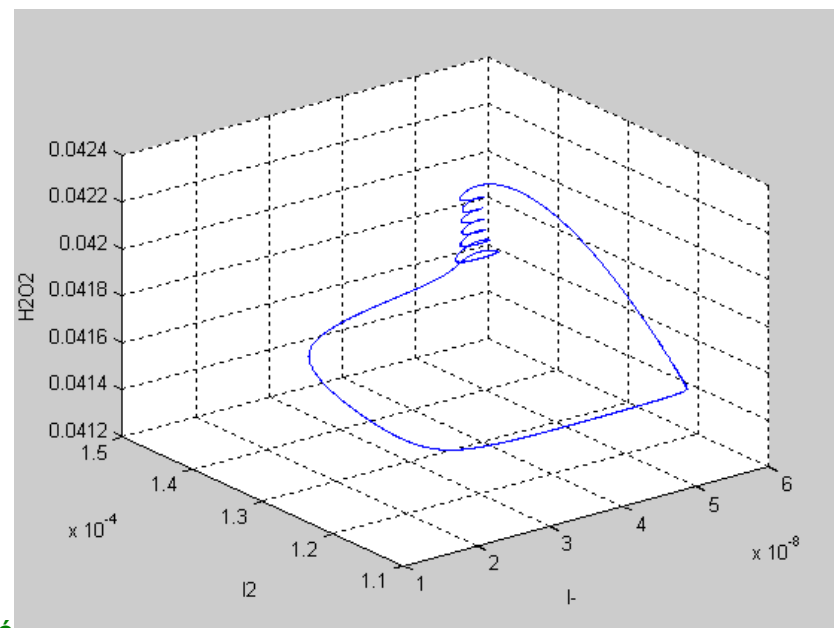
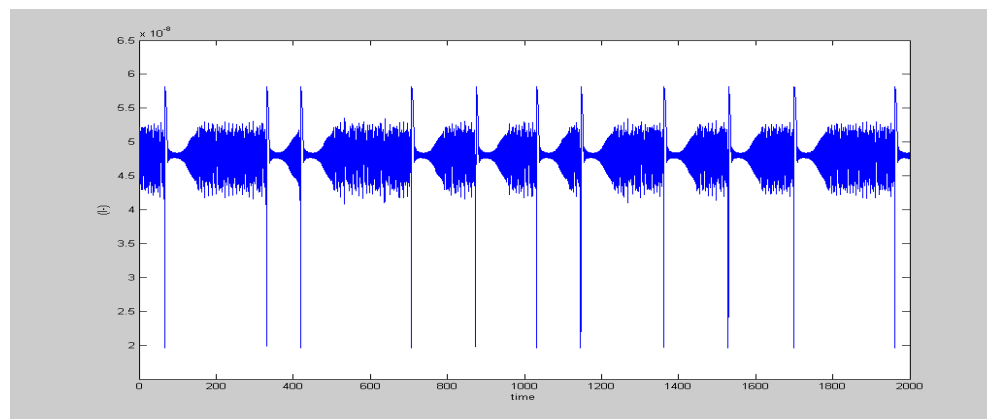
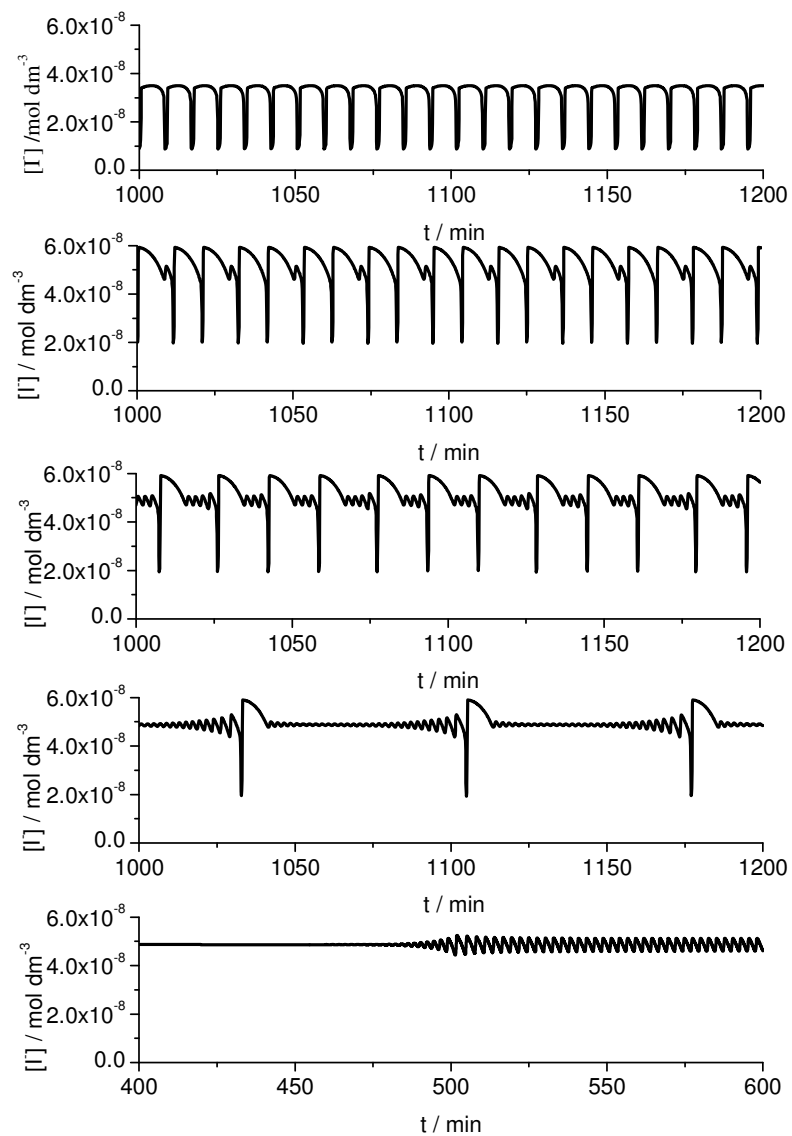
S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, V. Vukojević
Svet Polimera, **4**, 55-66, (2001).C



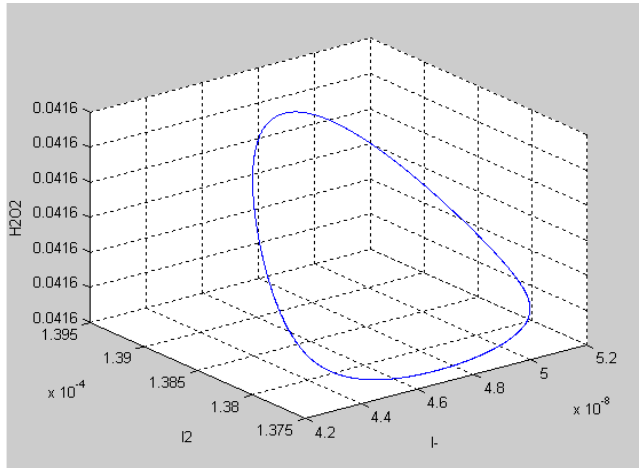
G. Schmitz, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić
J. Chem. Edu., **77**, 1502-1505 (2000).

Numeričke simulacije

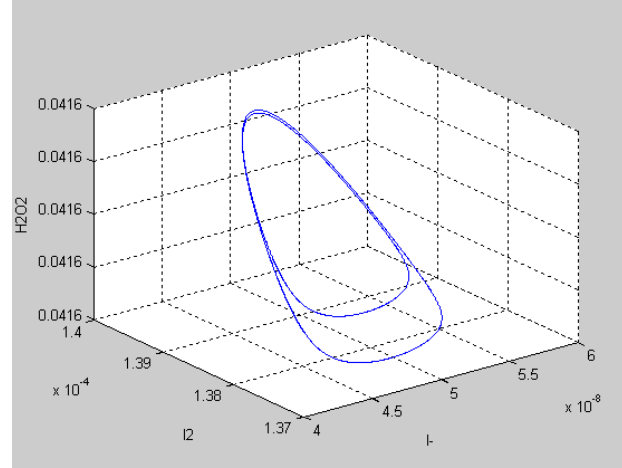
BL reakcije u **otvorenom** reakcionom sistemu



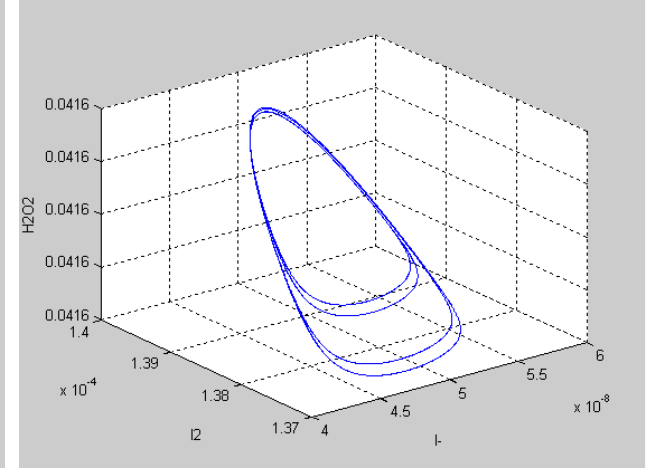
Put u haos preko udvajanja perioda



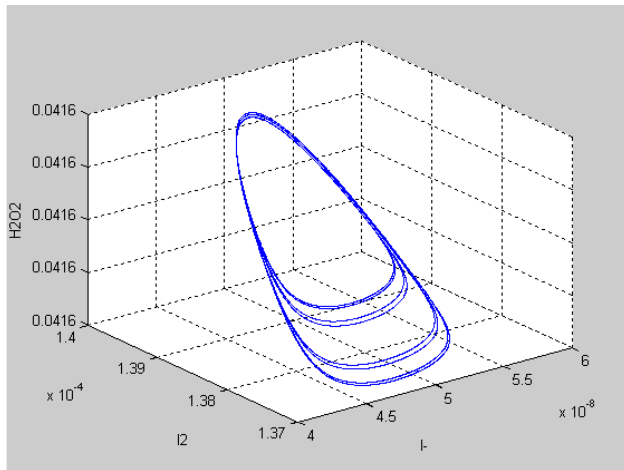
$$j_0 = 5.085 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



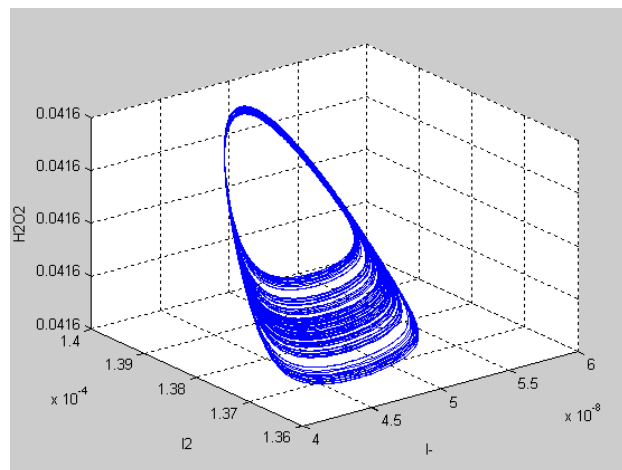
$$j_0 = 5.082 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$



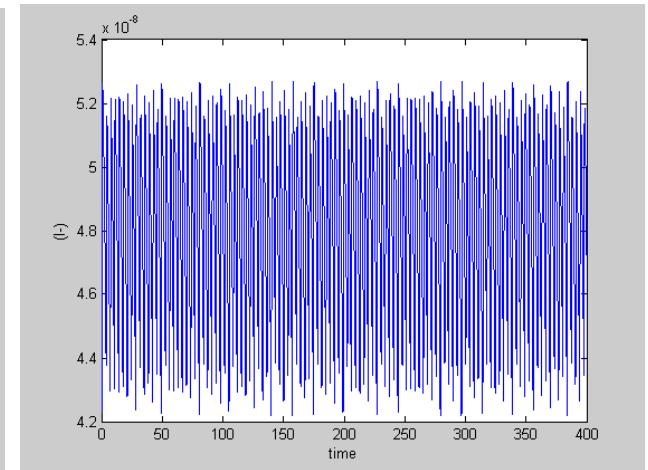
$$j_0 = 5.0818 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

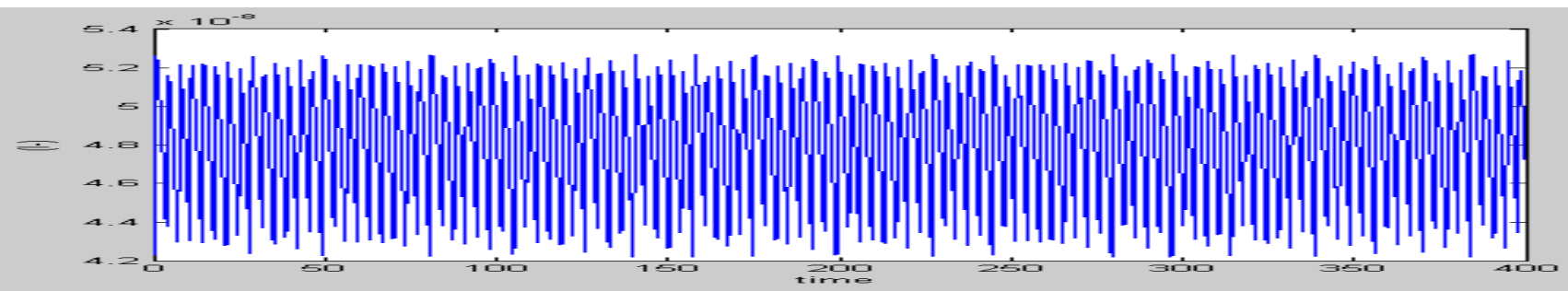


$$j_0 = 5.08175 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$$

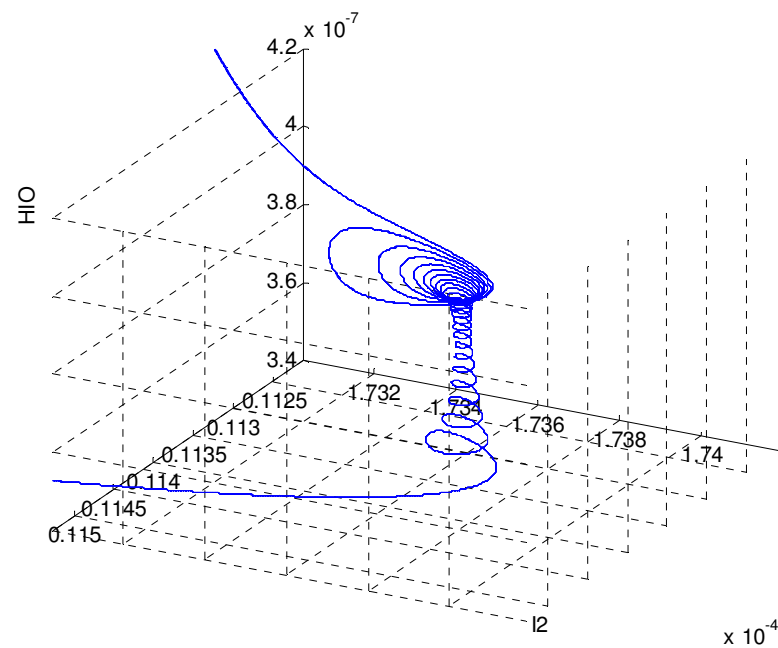
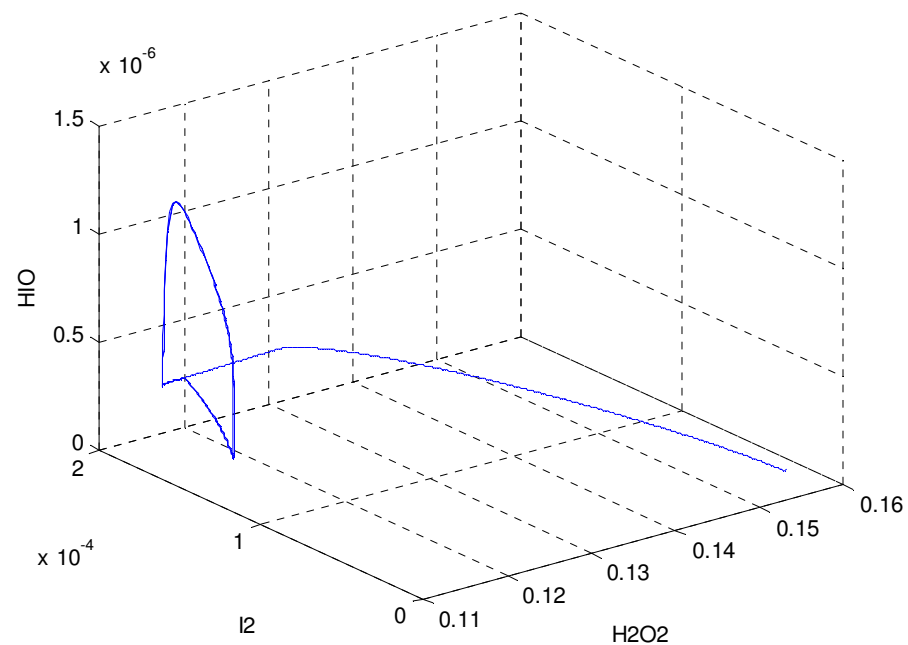
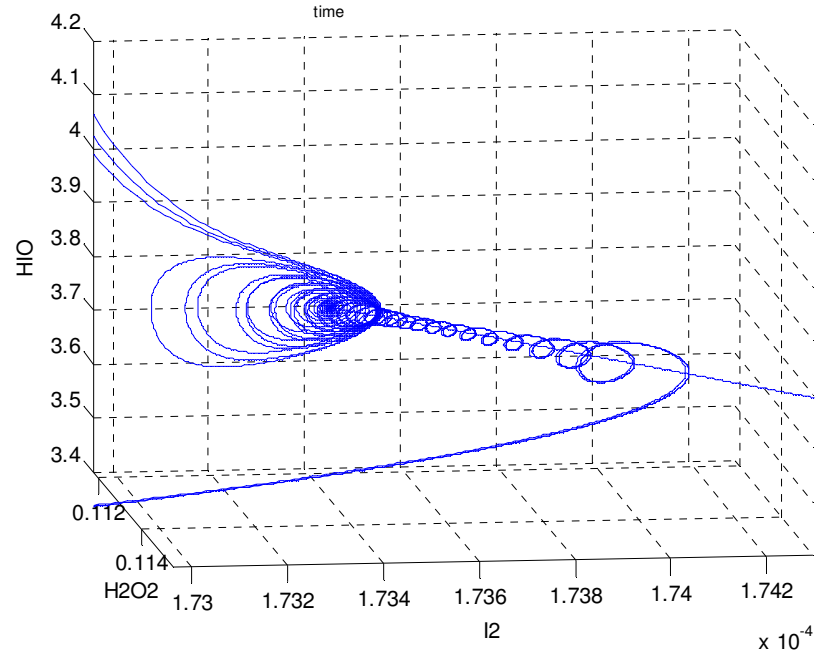
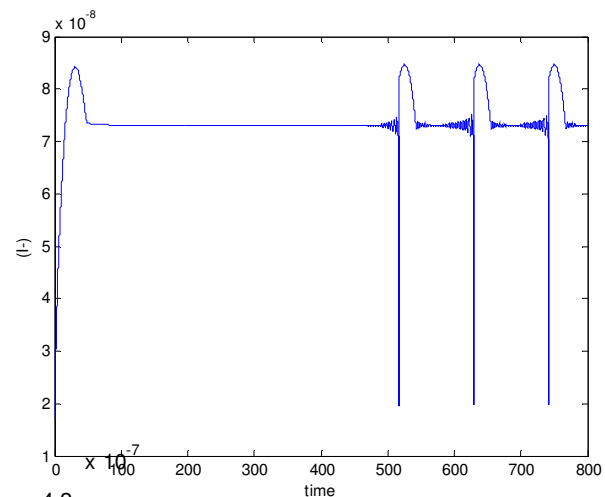


$$j_0 = 5.0816 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ (haos)}$$





Slučaj 1²³



Ako znamo da modeliramo Bray-Liebhaafsky 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?

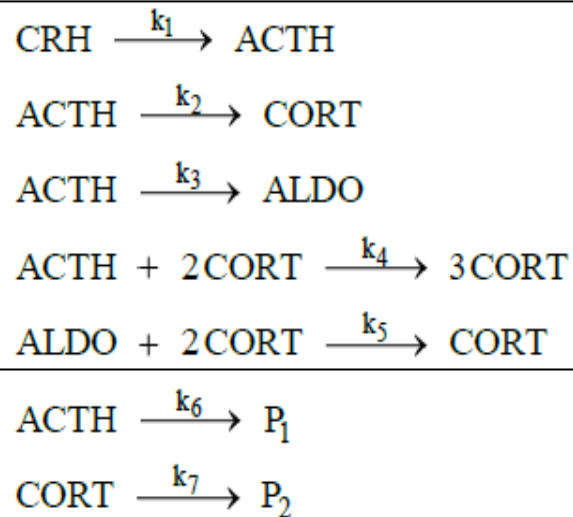
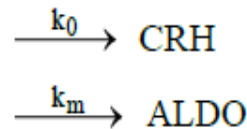
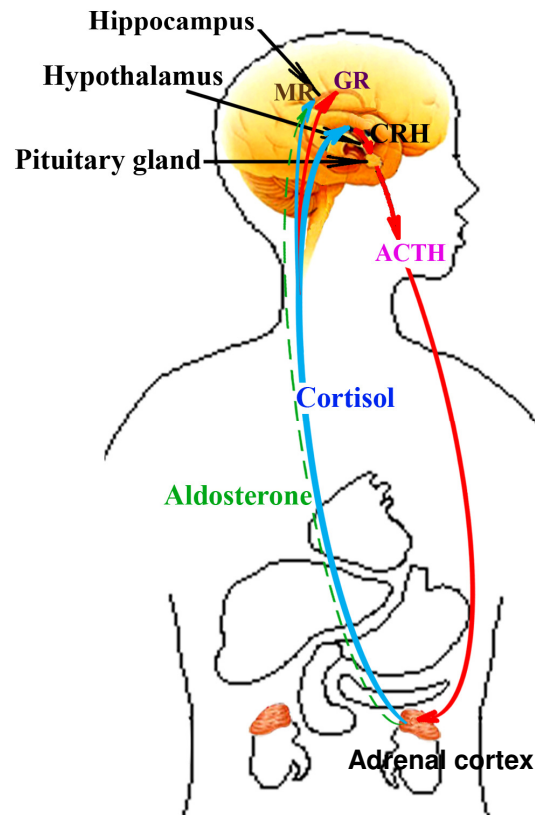
I

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

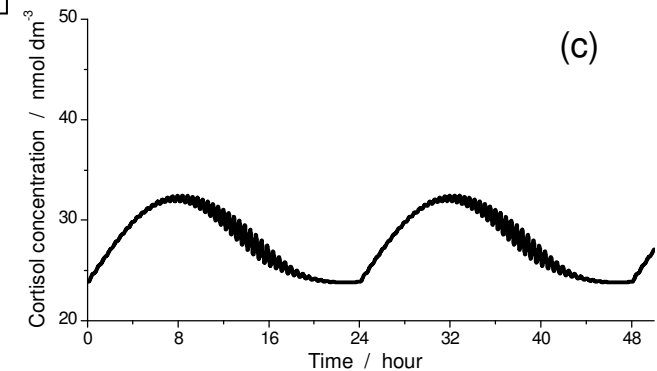
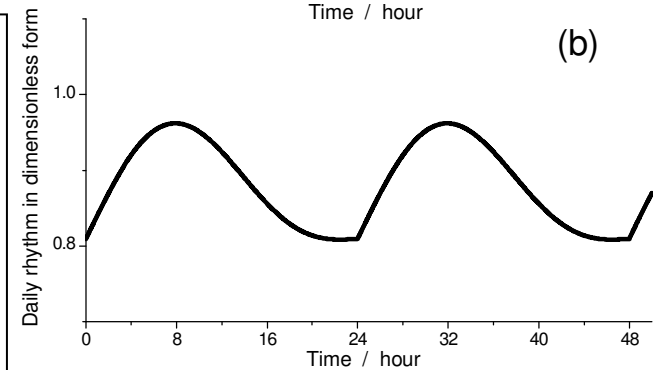
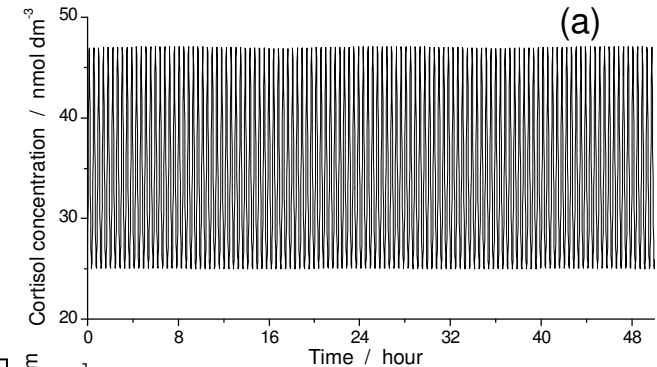
II

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

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



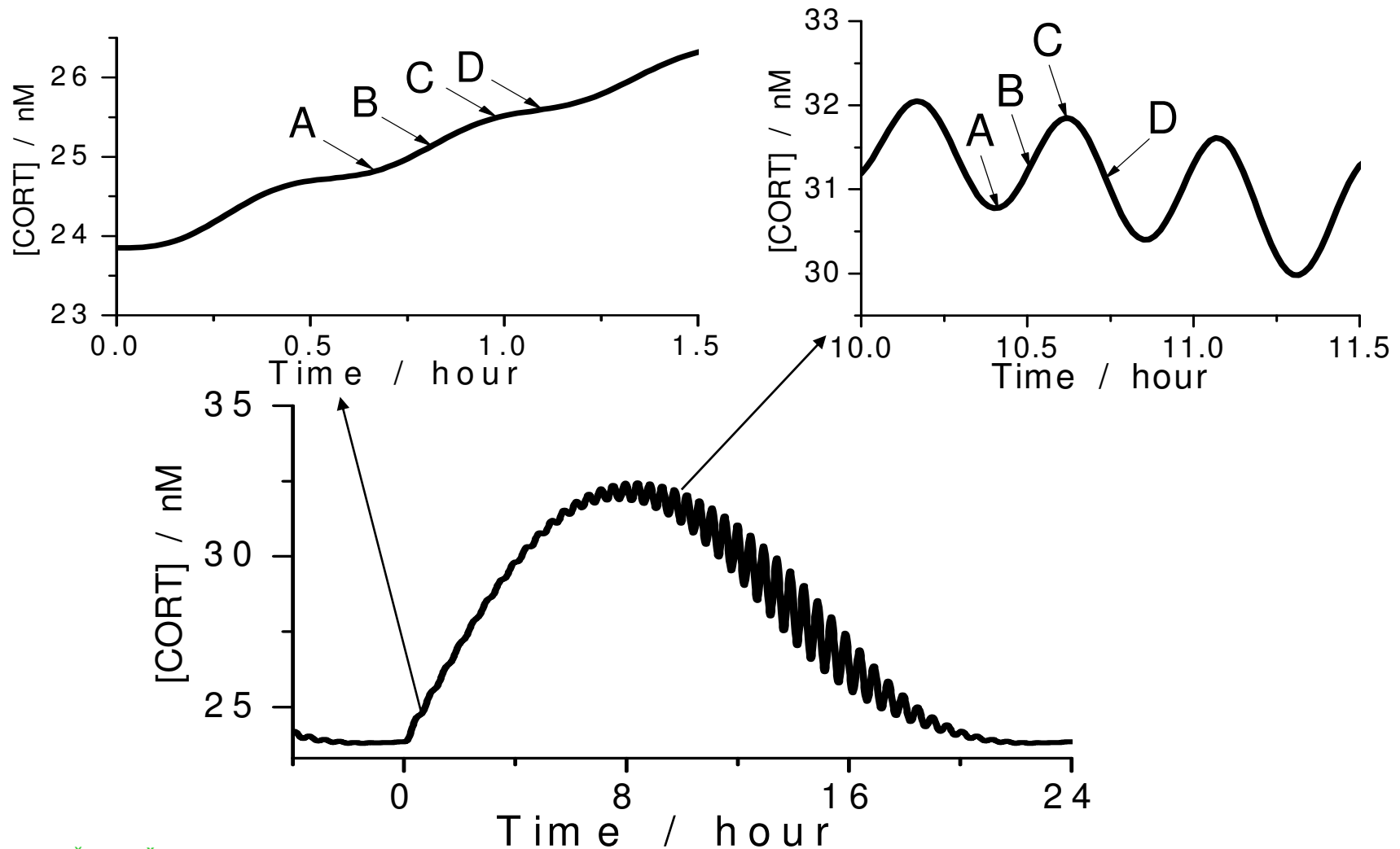
CRH = kortikotropni oslobađajući hormon
ACTH = adrenokortikotropin
CORT = kortizol (Glukokortikoidni hormon)
ALDO = aldosteron (Mineralokortikoidni hormon)
 P_1 i P_2 su produkti



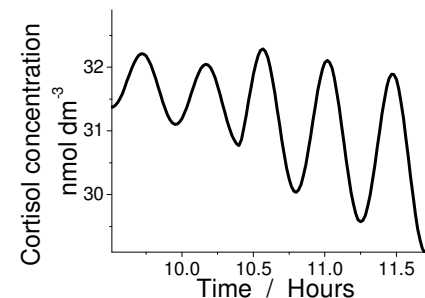
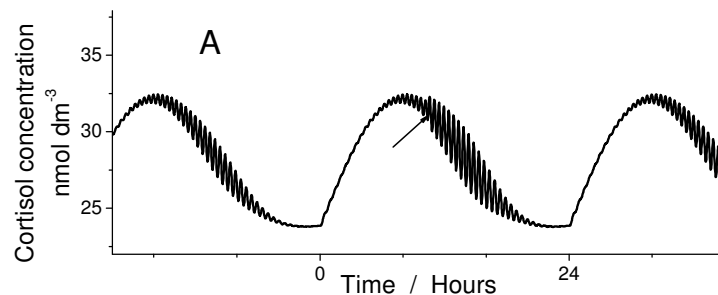
S. Jelić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić,
Mathematical Biosciences, 197 (2005) 173-187

Oscilatorna evolucija koncentracije kortizola pod stresom

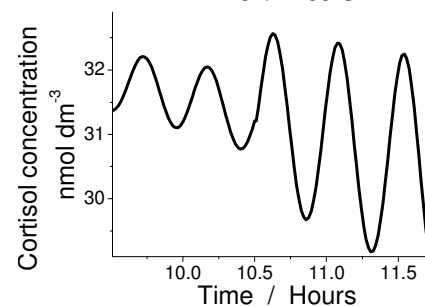
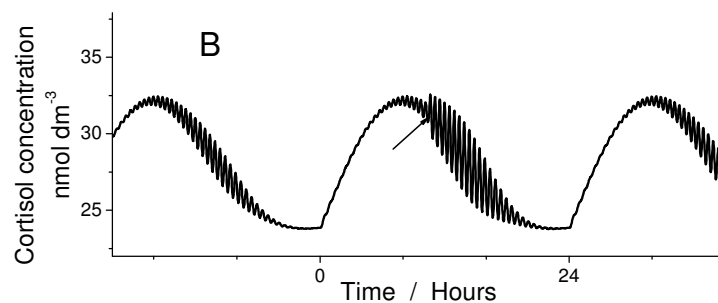
Perturbacije osnovne funkcije su rađene u četiri različite faze jednog noćnog i jednog dnevnog pika



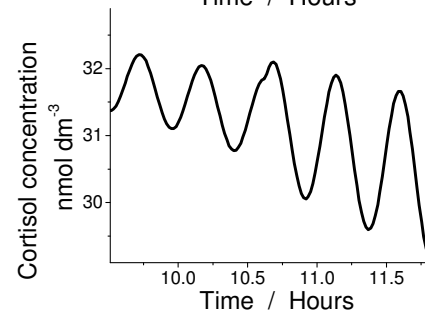
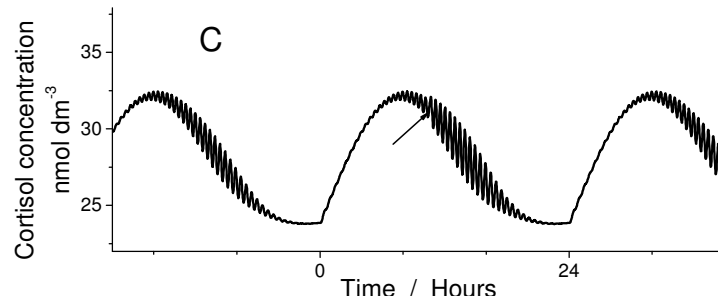
**Perturbacije u različitim fazama dnevnog pulsa (A, B, C i D),
ali uvek sa $[CRH] = 1 \times 10^{-9}$ mol/L.**



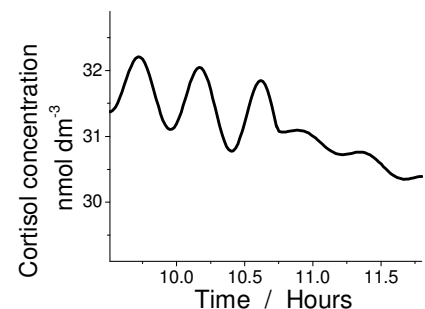
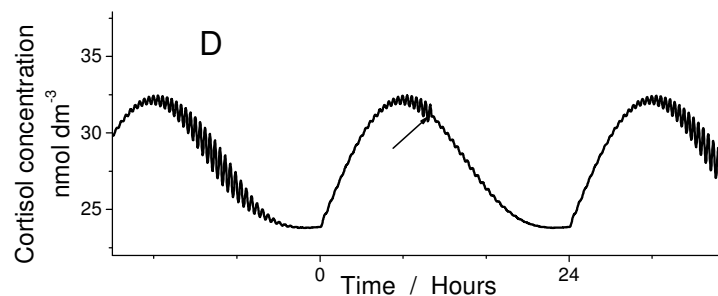
Minimum



**Prevojna tačka
između minimuma
i maksimuma**

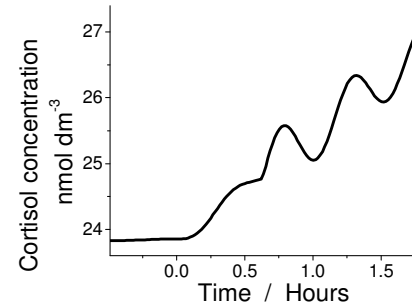
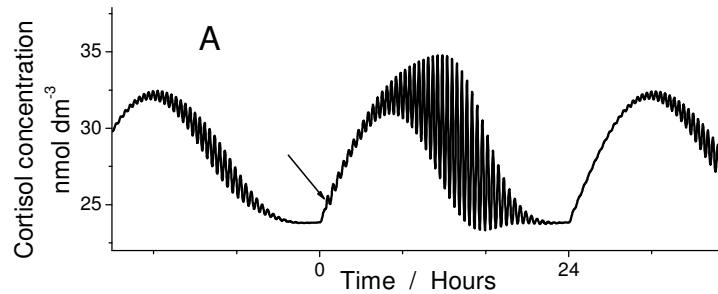


Maksimum

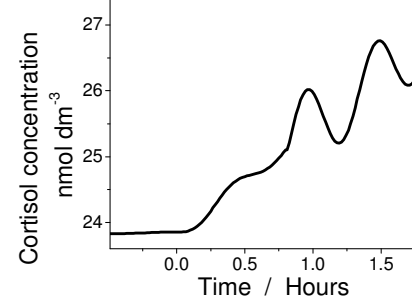
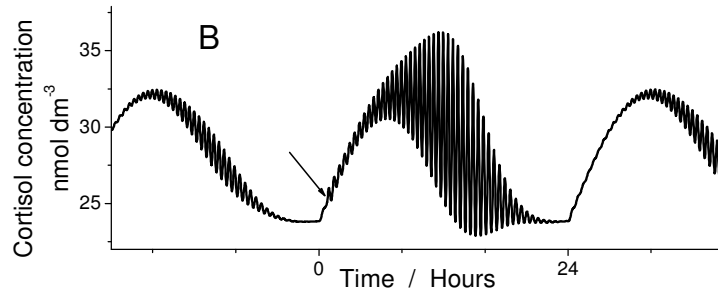


**Prevojna tačka
između maksimuma
i minimuma**

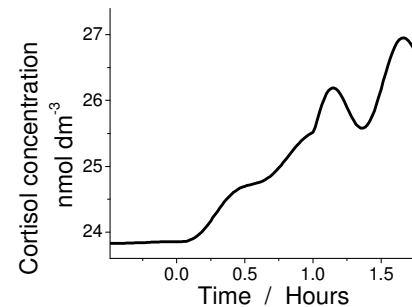
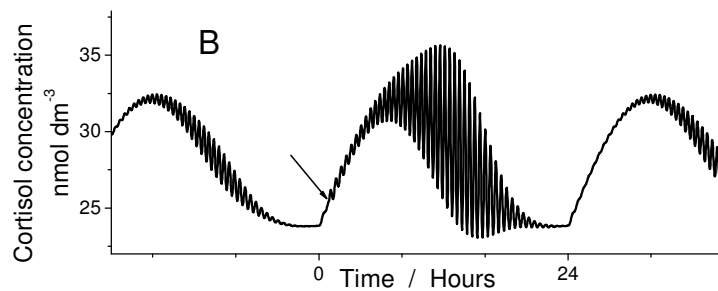
**Perturbacije u različitim fazama noćnog pulsa (A, B, C i D),
ali uvek $[CRH] = 1 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$.**



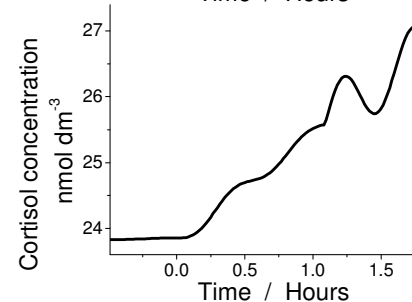
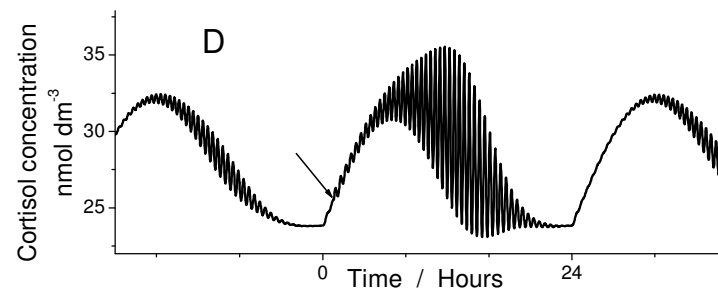
Minimum



**Prevojna tačka
između minimuma
i maksimuma**

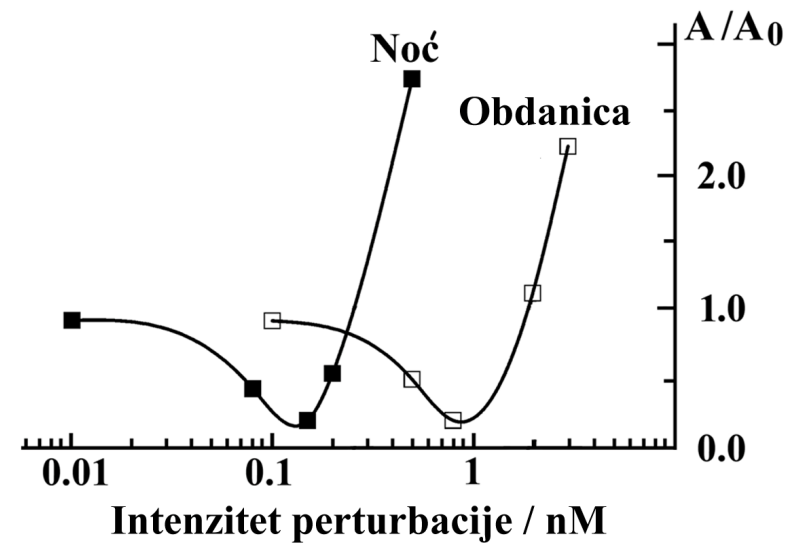


Maksimum

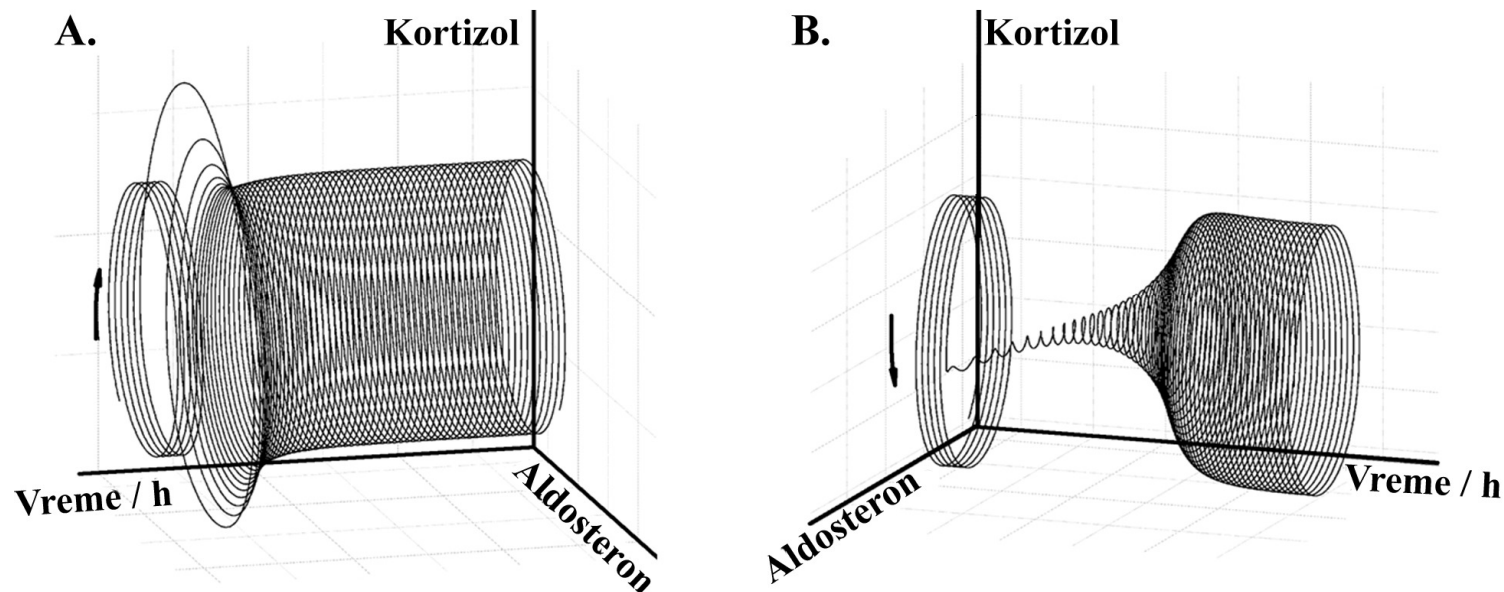


**Prevojna tačka
između maksimuma
i minimuma**

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



Vremenska evolucija unutardnevni 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.