

9. BRAY-LIEBHAFSKY OSCILATOR

U prethodnim glavama knjige diskutovane su osobine nelinearnih, neravnotežnih model-sistema i načini ispitivanja njihove dinamike uključujući i kinetiku. Ovde će to biti prikazano na jednom realnom sistemu, iz grupe oksihalogenidnih homogenih oscilatora, koji nosi naziv Bray-Liebhaafsky (BL) oscilator [1-14].

Složenost BL reakcije ne samo što omogućava ilustraciju već uvedenih pojmova, nego i onih koji nisu uvedeni, pa čak i onih za koje do danas ne postoje direktna teorijska objašnjenja. Fenomenološko bogatstvo pomenute reakcije služi za sveobuhvatno usaglašavanje teorije i eksperimenta. Uvedeni pojmovi i saznanja na ovom nelinearnom i neravnotežnom sistemu se lako generališu i primenjuju na ostale složene sisteme, uključujući i one koji se analiziraju u društvenim naukama. Sa druge strane, rezultati fenomenoloških i teorijskih istraživanja pokazuju se veoma korisnim u primeni BL sistema, na primer kao matrice za kvantitativna određivanja analita, modeliranja jodnih procesa u priobalju mora, u metodologiji ispitivanja drugih neravnotežnih sistema, itd. [1-182]

9.1. Oksihalogenidni homogeni oscilatori

Razvojem eksperimentalnih metoda za praćenje evolucije neravnotežnih reakcionih sistema (druga polovina XX veka) ustanovljeno da oscilatorne promene koncentracije intermedijera nisu retkost i da postoji potreba za grupisanjem oscilatornih reakcionih sistema. Uglavnom se podela vrši, ili na osnovu sastava oscilatora, odnosno, prirode reakcionih vrsta u njemu (oksihalogenidni, hloritni, bromatni, jodatni, tabela 9.1) [183], ili na osnovu broja faza u sistemu (homogeni i heterogeni¹). Unutar prve grupe, moguća je finija podela na bazi prisustva, na primer metalnog katalizatora (Fe, Mn, Ce itd.). Zbog svega toga jedan isti oscilator se može istovremeno svrstati u više različitih grupa oscilatora.

¹ U reakcionom sistemu može biti prisutno više faza, ali takav sistem je u reakcionom smislu homogen ako su sve reakcione vrste u istoj fazi.

Prilikom podele reakcionih sistema posebno je potrebno sagledati da li je posmatrani sistem minimalni oscilator² ili je izveden njegovom nadogradnjom. Postoje i oscilatori koji su nastali spajanjem dva ili više oscilatora.[183] U poslednjem slučaju je veoma teško prepoznati oscilatorno minimalno jezgro.

Najpoznatiji oscilatori, koji se mogu realizovati i u uslovima zatvorenog i u uslovima otvorenog reaktora, su iz klase oksihalogenidnih reakcionih sistema. To su Bray-Liebhafsky³ [1,2] i Белоусов-Жаботинский⁴ [184, 185] ili, skraćeno, BL i BZ oscilator. Iz njih je izveden Briggs-Rausher⁵ ili skraćeno BR oscilator.[186]

Reakcioni sistemi koji ispoljavaju osobine hemijskih oscilatora u uslovima zatvorenog reaktora, ispoljavaju ih i u uslovima otvorenog reaktora. Obrnuti slučaj ne mora važiti. U tabeli 9.1. se navode neki minimalni oksihalogenidni oscilatori koje je moguće realizovati u otvorenom reaktoru.

Broj vrsta može da se poveća i tako izvede kompleksniji oscilator u odnosu na polazni. On u svakom slučaju nije minimalan oscilator. Pri svemu tome treba imati na umu da dati broj vrsta nije jedini kriterijum za definisanje minimalnog oscilatora već se pri svemu tome mora voditi računa i o koncentracijama i odnosu koncentracija vrsta. Na Primer, Briggs-Rausher-ov oscilator [186] je definisan ne samo sastavom već i koncentracijama vrsta. Naime, BR oscilator datim izborom koncentracija vrsta u graničnom slučaju može imati karakteristike ili BL [1, 2] ili BZ [184, 185] oscilatora, iako on ima kvalitativan sastav BR oscilatora. Takav pristup je veoma koristan u analizi realnih sistema jer korišćene supstancije nikada nisu apsolutne čistoće već sadrže niz nečistoća što se često zaboravlja. U kontekstu gornjeg razmatranja svaki oscilator, iako ga smatramo posebnim entitetom, jeste samo granični slučaj nekog složenijeg oscilatora. Ta se činjenica po pravilu prenebregava prilikom definisanja i podele oscilatora, ali i pri fenomenološkoj i teorijskoj analizi mehanizma reakcije u njima.⁶

² Minimalni oscilator je onaj koji za minimalni broj promenljivih (broj reakcionih vrsta) može da ostvari oscilatornu evoluciju pri datim drugim uslovima. U slučaju modeliranja oscilatorne reakcije minimalni oscilator je minimalni set vrsta i hemijskih reakcija (reakcionih stupnjeva) na osnovu kojih može da se simulira oscilatorna evolucija vrsta.

³ Sastav: $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{H}^+-\text{IO}_3^-$. [1]

⁴ Na primer, sastav jednog od niza mogućih: $\text{H}_2\text{O}-\text{malonska kiselina}-\text{BrO}_3^--\text{H}_2\text{SO}_4-\text{Ce(III)}$. [184, 185]

⁵ Sastav, na primer jednog od niza mogućih: $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2\text{O}_2-\text{malonska kiselina}-\text{IO}_3^--\text{H}^+-\text{Mn(II)}-\text{rastvorni skrob}$. [186]

⁶ Prisustvo nečistoća u supstancijama može biti uzrok izmene evolucije posmatranog sistema u odnosu na onu evoluciju koja bi bila da nečistoća nije prisutna (pogledati poglavlje 10.3).

Tabela 9.1. Minimalni oksihalogenidni homogeni oscilatori (kiseli vodeni rastvori) u protočnom reaktoru (CSTR).[183]

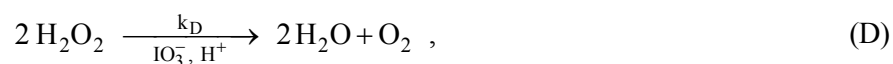
BROMATNI				
BrO ₃ ⁻ sa metalnim katalizatorom (Mn ²⁺ , Ce ³⁺ itd.)		BrO ₃ ⁻ bez metalnog katalizatora		
sa neorganskim reduktantom (Br ⁻ , I ⁻ , SO ₃ ⁻)	sa organskim reduktantom (malonska kiselina, limunska kiselina)	sa aromatičnim reduktantom (fenol, anilin)	sa I ⁻	sa Br ⁻ + ClO ₂ ⁻ i reduktantom (SO ₃ ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁻⁴)

HLORITNI				
ClO ₂ ⁻ + I ⁻				ClO ₂ ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻
sa IO ₃ ⁻	sa H ₃ AsO ₃	sa MnO ₄	sa malonskom kiselinom	sa IO ₃ ⁻

JODATNI	
IO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂	IO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂ sa malonskom kiselinom

9.2. Počeci istraživanja i osnovne osobine

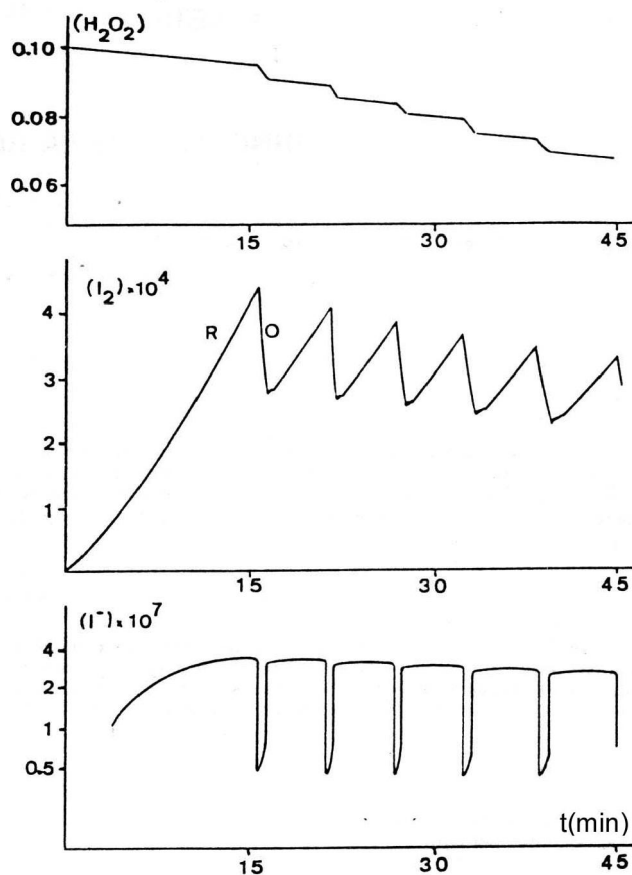
Bray-Liebhafsky reakcija je najstarija poznata homogena oscilatorna reakcija.[1,2] Pod tim nazivom se podrazumeva razlaganje vodonikperoksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih i vodoničnih jona,



gde je k_D konstanta brzine reakcije (D).

Bray-Liebhafsky reakcija se odvija preko niza intermedijera kao što su I₂, I⁻, HIO, HIO₂ i drugi. Kao takva, iako na prvi pogled jednostavna, veoma je

složena, i, po nizu eksperimentalno primećenih fenomena, čini jedan od dinamički najbogatijih hemijskih sistema⁷. [1-24, 26-182]



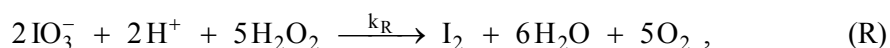
Slika 9.1. Evolucija BL sistema u zatvorenom izotermnom reaktoru prikazana kroz evolucije koncentracija vodonikperoksida, joda i jodida pri sledećim uslovima: $[\text{NaIO}_3]_0 = 1,00 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{HClO}_4]_0 = 6,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 5,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. R i O označavaju periode dominacija reakcija (R) i (O). [129, 130]

S druge strane, reakcije u kojima se razlaže neka hemijska vrsta bez katalizatora ili u njegovom prisustvu, kao što je to slučaj u BL reakcionom

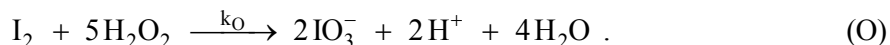
⁷ Ovakva složenost je karakteristična za mnoge oksihalogenidne reakcije.

sistemu, obično se pokoravaju kinetičkom zakonu prvog reda u odnosu na vrstu koja se razlaže, pri čemu prisustvo katalizatora utiče na brzinu procesa. Zbog toga je bilo logično očekivati da se evolucija koncentracije vodonikperoksida, kao vrste koja se razlaže u reakciji (D), može opisati monotono-opadajućom eksponencijalnom funkcijom, a nastajanje produkta, odgovarajućom monotono-rastućom funkcijom. U tom slučaju, promena koncentracije eventualno nastalih intermedijera u vremenu, trebalo je da ispolji zakonitosti koje važe za sukcesivne reakcije (videti Glavu 2). Umesto toga, pod određenim uslovima, Bray je zapazio [1] kaskadnu promenu brzine nastajanja kiseonika (slika 1.3(a), Glava 1) i oscilatornu evoluciju koncentracije intermedijera joda (slika 1.3(b), Glava 1). Zato je ova reakcija, a i sve naknadno otkrivene reakcije takvih karakteristika, nazvana oscilatornom. Kasnije je eksperimentalno utvrđena i oscilatorna evolucija jodidne koncentracije [92, 94] kao i kaskadna evolucija koncentracije vodonikperoksida [59, 60, 129, 130]. Primeri ovih evolucija dati su na slikama 1.3(c) i (d), (Glava 1).) i na slici 9.1.

Već 1921. godine, u prvom objavljenom radu o BL reakciji [1], Bray je želeo da ispita da li je oscilatorni karakter reakcije posledica heterogenog sastava reakcionog sistema uzrokovan prisustvom gasovitog kiseonika. U tom cilju uradio je eksperiment u kome se reakcija odvijala tako sporo da je nastali kiseonik izlazio iz rastvora bez primetnog građenja mehurova, što je uzeto za dokaz da stvaranje mehurova nije presudno za objašnjenje periodičnosti BL reakcije. Zato je Bray oscilatornost reakcije (D) pokušao da objasni na bazi hemizma. Dao je globalni model mehanizma reakcije (D) zasnovan na činjenici da vodonikperoksid može biti i redukciono i oksidaciono sredstvo.⁸ Tako, po Bray-u, u kiselom rastvoru jodata, vodonikperoksid može redukovati jodat do joda po reakciji (R)



a i nastali jod oksidovati do jodata po reakciji (O)



Suma ove dve reakcije, daje reakciju (D). Zatim je Bray [1] na bazi uporedne analize ukupne količine razgrađenog vodonikperoksida i njene izračunate

⁸ Objašnjenje o dvojakom karakteru vodonikperoksida je u činjenici da je vrednost standardnog redoks potencijala para IO_3^-/I_2 (1,18 V) između vrednosti potencijala redukcije peroksida $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ (1,78) i oksidacije peroksida $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_2$ (0,68V). Zbog toga se reakcije (R) i (O) spontano odigravaju.[1]

vrednosti iz brzina nastajanja i nestajanja joda u periodima dominacije reakcija (R) ili (O), zaključio da se vodonikperoksid razlaže ne samo kroz reakcije (R) i (O), već i direktno preko reakcije (D). Konkretno, u posmatranom eksperimentu, samo se oko 1/3 vodonikperoksida razložilo kroz reakcije (R) i (O).

Pored toga, primetio je da se kiseonik izdvaja u daleko većoj količini za vreme procesa (O), nego za vreme procesa (R), iako se u jednačini reakcije (O) kiseonik uopšte ne javlja kao produkt. To upućuje na zaključak da iako jednačine (R) i (O) dobro opisuju evoluciju joda da se paralelno sa reakcijom (O) odigrava reakcija burnija za izdvajanje kiseonika od reakcije (R). Gornji stav Bray-a da se tokom reakcija (R) i (O) odigrava i direktno razlaganje vodonikperoksida (koje se može opisati jednačinom (D)) nije zadovoljavajuće objašnjenje uočene diskrepancije. Dalje, Bray je zaključio da su (R) i (O) takođe dva složena procesa a na šta nedvosmisleno ukazuju njihove stehiometrijske jednačine.

Kako ispod složenih procesa stoje odgovarajući reakcioni putevi, postojanje reakcija (R) i (O) obezbeđuje pojavljivanje različitih dinamičkih stanja sistema. [1, 23, 34, 51, 62, 67, 98, 101]⁹ Kada se sistem nalazi u stabilnom neravnotežnom stacionarnom stanju, zapaža se monotono razlaganje vodonikperoksida. Međutim, u uzanom opsegu vrednosti početnih uslova, koji su određeni temperaturom i početnim koncentracijama reakcionih vrsta, moguća je alternativna dominacija procesa (R) i (O). Pri tome, stabilno neravnotežno stacionarno stanje sistema postaje nestabilno, a koncentracija joda periodično raste i opada (slika 1.3(b) i 9.1).

Bray je nastavio sa dodatnim eksperimentalnim istraživanjima kako bi došao do novih rezultata koji bi mu omogućili da objasni mehanizam reakcije (D). [3] Dalja istraživanja je izveo Liebhařsky [2-13], a pored njega i niz drugih naučnika širom sveta [14, 24, 26-182]. Međutim, uprkos činjenici da se sa novim istraživanjima dobijaju i nove informacije korisne za postavljanje modela reakcije, ona istovremeno otvaraju niz problema koje bi predloženi model morao da uzme u obzir. Kako fenomenologija BL reakcije još uvek nije do kraja sagledana prolongira se i iznalaženje adekvatnog i pouzdanog modela koji bi je potpuniše opisao.

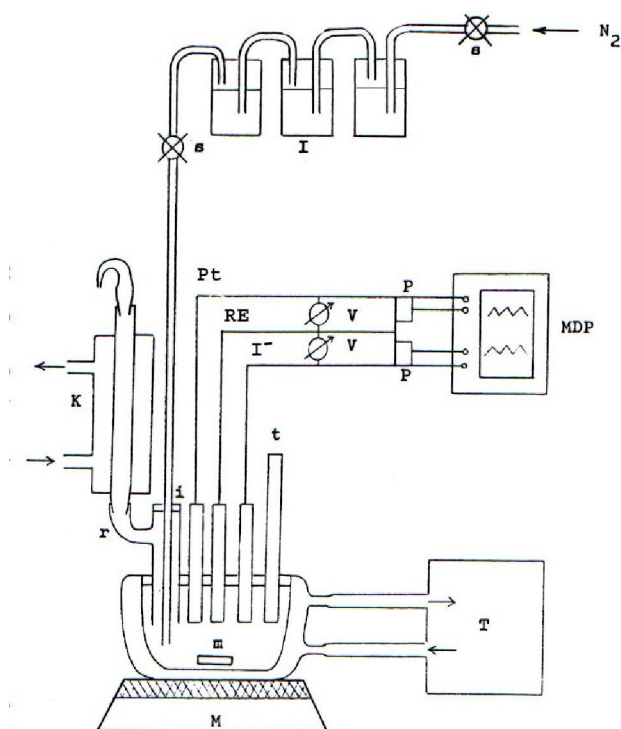
9.3. Eksperimentalna postavka

Kako BL reakcija predstavlja razlaganje vodonikperoksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih i vodoničnih jona, ona se može realizovati u

⁹ Ovakva složenost je karakteristična za mnoge oksihalogenidne reakcije.

sistemu koji se sastoji od H_2O_2 i HIO_3 . [1] Danas se eksperimenti obično izvode u sistemu u kome je izvor vodoničnih jona H_2SO_4 ili HClO_4 , a jodatnih jona NaIO_3 ili KIO_3 . [1, 14, 20, 23, 62, 67, 102, 101, 129, 130, 167] Za izvor vodoničnih jona ustanovljeno je da ne može da se koristi HCl . [1]

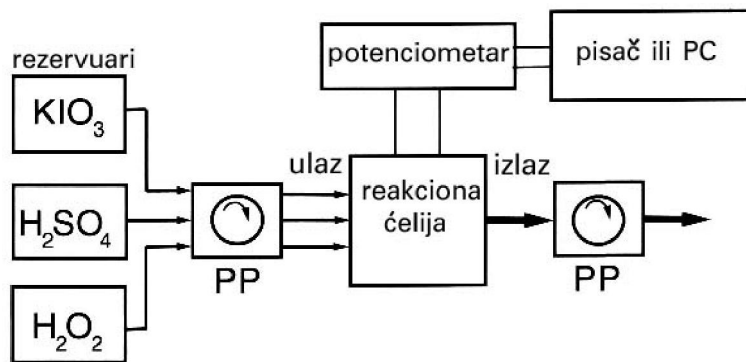
Jodatna kiselina HIO_3 nije potpuno disosovana, te, kao takva, u reakcionom rastvoru predstavlja izvor tri vrste H^+ , IO_3^- i HIO_3 . Pored toga, poslednje dve vrste mogu nagraditi dimer HI_2O_6^- . U prisustvu sumporne kiseline, situacija je još složenija. [54]



Slika 9.2. Zatvoreni reaktor korišćen za istraživanje BL reakcije. T - protočni vodeni termostad koji održava temperaturu u reakcionom sudu, M - magnetna mešalica, m - magnet zaštićen teflonskom prevlakom, t - termometar, I^- - jodid-jon osetljiva elektroda, RE - referentna elektroda, Pt - platinska elektroda, K - vertikalni vodeni kondenzator čija je uloga obezbeđivanje konstantosti reakcione zapremine, V - digitalni voltmetar, P - potencimetrijska veza, MDP - naponski pisač (kasnije je naponski pisač zamenjen digitalnim kompjuterizovanim načinom praćenja i beleženja napona radne electrode), I - ispiralice za azot N_2 kojim je osnovni rastvor ispiran od kicronika. [20]

Bray-Liebafsky reakcija se istražuje i u zatvorenom i u otvorenom reaktoru.[1, 20, 50, 90, 101, 102, 113, 130, 156, 161, 163-165, 169-171, 177] Sama postavka reakcije u oba reaktora je relativno jednostavna. Međutim, ispitivanje njene evolucije, praćenjem koncentracije brojnih intermedijera u različitim dinamičkim stanjima osjetljivim na svako perturbovanje sistema, predstavlja poseban problem. Metode fizičko-hemijske analize omogućavaju eksperimentalno praćenje toka BL reakcije preko praćenja evolucija u vremenu vodonikperoksida [34, 59, 60, 130], kiseonika [1, 102, 165], joda [1, 66, 126, 127, 130, 160-162], jodida [17, 18, 20, 92, 93, 180, 181], kiselosti (pH) [15, 93], temperature [93, 157], kao i oksido-redukcionog potencijala Pt-elektrode [14, 19, 20, 51]. Najčešće se koristi potenciometrijska metoda sa jodid-jon osjetljivom ili platinskom elektrodom. Periodične promene u sistemu su registrovane i pri ispitivanju reakcije nuklearno-magnetnom rezonancijom[159, 161] i masenom spektrometrijom [90]. Nažalost, ne postoje metode koje bi omogućile praćenje koncentracije svih jodnih vrsta.

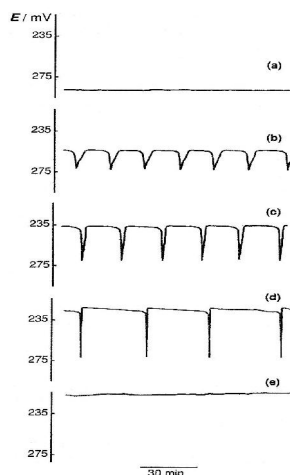
Prvi eksperimenti su urađeni u dobromešajućem termostatiranom zatvorenom reaktoru.[1] Pod ovim uslovima, reakcija počinje kada se u kiseli jodatni rastvor, doda vodonikperoksid. Na slici 9.2 je dat prikaz jedne konfiguracije zatvorenog reaktora za eksperimentalna istraživanja BL sistema. [20]



Slika 9.3. Šematski prikaz otvorenog reaktora (CSTR) korišćenog za istraživanje BL reakcije. PP označava peristaltičku pumpu. Reakciona posuda (ćelija) je termostatirana.[111]

U otvorenom dobromešajućem termostatiranom reaktoru, BL reakcija počinje na isti način kao i u zatvorenom, ali se tokom eksperimenta održavaju konstantne vrednosti početnih koncentracija vodonikperoksida, jodata i kiseline. To se postiže neprekidnim uvođenjem rastvora odgovarajućih koncentracija i

stalnim isticanjem reakcione smeše, tako da se tokom eksperimenta ne menja reakciona zapremina (slika 9.3). Pri datim početnim uslovima, odgovarajućom brzinom protoka postiže se željeno neravnotežno stacionarno stanje. Promenom protoka se ispoljavaju nova stanja (slika 9.4). Pored promene specifične brzine protoka, kontrolni parameter za analizu različitih dinamičkih stanja može biti i početna koncentracija reaktanta u protoku, ali i temperatura.[49, 50, 113, 177, 175]



Slika 9.4. Jodidni oscilogrami BL reakcije realizovani u CSTR-u pri sledećim uslovima $[\text{KIO}_3]_0 = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$, specifični protok $k_f =$ (a) $5,00 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; (b) $1,59 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (c) $3,23 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (d) $1,43 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$; (e) $2,67 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$. [177]

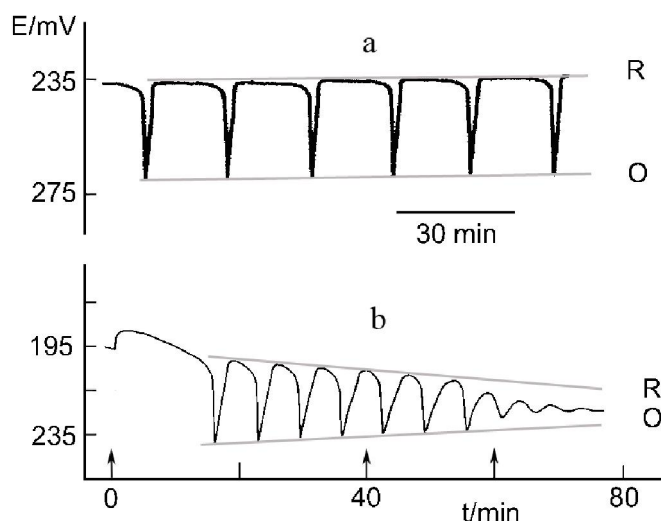
9.4. Dinamika BL reakcije

Bray-Liebhaufsky reakcija može ispoljiti različite vidove vremenske evolucije i u zatvorenom i u otvorenom reaktoru. [1, 20, 23, 36, 51, 62, 66, 72, 73, 86, 101, 102] Pored monotone evolucije, gde se pod tim pojmom podrazumeva monotona promena koncentracije intermedijera (a i ostalih vrsta), u posmatranom reakcionom sistemu, može da se ostvari multistabilnost, oscilatorna evolucija, kao i deterministički kaos. [73, 86] Za razumevanje mehanizma ovakvih procesa, potrebno je ispitivati uslove pod kojima se dešavaju navedeni, a i ostali prateći fenomeni, nesvojstveni klasičnim reakcionim sistemima. U tom cilju, posebno se analiziraju različiti vidovi oscilatornih stanja sistema i prelazi između njih, odnosno odgovarajuće bifurkacione tačke (glava 4).

U zatvorenom reaktoru, ako početni uslovi diktiraju monotonu evoluciju, nakon dodavanja vodonikperoksida, koncentracija joda počinje da raste sve dok se brzine reakcija (R) i (O) ne približe jedna drugoj. Zatim se koncentracija joda,

a i ostalih intermedijera (na primer, jodida) ustali na nekoj približno konstantnoj, ali ipak opadajućoj, vrednosti. Sistem se tada nalazi u ustaljenom stanju ili, drugim rečima, u neravnotežnom stacionarnom stanju. U literaturi je ovo stanje poznato i pod nazivom katalitičko ustaljeno stanje.[147] Kako je u ovom slučaju, razlaganje vodonikperoksida monotono, govori se o stanju monotone katalize. Zbog stalnog laganog opadanja koncentracije joda usled opadanja koncentracije reaktanta vodonikperoksida bolje je reći da se sistem nalazi u pseudoustaljenom ili pseudoneravnotežnom stacionarnom stanju. Kako koncentracija vodonikperoksida koja diktira koncentracije ostalih vrsta u sistemu, vremenom opada, stabilno ustaljeno stanje koje se lagano menja, može preći u nestabilno. To u faznom prostoru uslovljava pojavu ili stabilnog graničnog kruga oko njega (sinusoidne oscilacije) ili presavijene površi gde se polazno ustaljeno stanje nalazi na njenoj nestabilnoj grani (relaksacione oscilacije), slika 2.12. (Često se dešava da prvo nastane granični krug koji se veoma brzo transformiše u presavijenu površ.) U takvom trenutku, ili pri odgovarajućim početnim uslovima, koncentracija joda počinje alternativno da raste i opada. Tada naizmenično dominiraju reakcije (R) i (O); katalitičko ustaljeno stanje je nestabilno, a koncentracije joda i drugih intermedijera u sistemu, težeći ka nedostižnom nestabilnom stacionarnom stanju, osciluju oko njega. Oscilacije se ponavljaju, ali i menjaju sve dok koncentracija vodonikperoksida ne padne toliko da sistem izađe iz uslova neophodnih za oscilatornu evoluciju. Dalje razlaganje vodonikperoksida je monotono. (Slika 9.1. i 9.5(b)).

U oscilatornom režimu BL reakcije, kako je već rečeno (slika 9.5), jasno se uočavaju karakteristični periodi evolucije koji su manifestacija dominantnosti pojedinih reakcija, odnosno reakcionih puteva (R) i (O) i koji se ne mogu uočiti tokom monotone evolucije BL sistema. Naime, oscilatornost je svojevrsna spontana pojava dominantnosti pojedinih reakcija. Njihova dominantnost, pa samim tim i periodika dominantnosti, je određena kinetičkim i termodinamičkim uslovima: oba uslova moraju biti zadovoljena da bi se data reakcija za dati period odigrala. Na primer, sa termodinamičkog stanovišta logično je očekivati da će se pre odigrati reakcija niže nego reakcija više energije aktivacije. Međutim, to će se ostvariti samo ako su koncentracije vrsta posmatrane reakcije dovoljne da se ona i realno može dominantno odigravati u odnosu na druge prisutne reakcije. U suprotnom, primetno će se odigravati reakcija više energije aktivacije ako je koncentracija vrsta neophodnih za njeno odigravanje dovoljna da je učini dominantnom u odnosu na sve ostale reakcije. Sve ovo je iskorišćeno u analizi formalne kinetike BL reakcije kada je preko analize karakterističnih perioda evolucije izvedena analiza dominantnih reakcija (Pogledati poglavlje 9.5. Formalna kinetika BL reakcije).



Slika 9.5. Jodidni oscilogrami zabeleženi jodid-osetljivom elektrodom. Oscilogrami su generisani u BL reakcionim sistemima ostvarenim u uslovima otvorenog reaktora (a) i zatvorenog reaktora (b). (a) $[\text{KIO}_3]_0 = 7,50 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60,0 \text{ }^\circ\text{C}$, specifični protok $k_f = 3,23 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; (b) $[\text{KIO}_3]_0 = 7,33 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 6,13 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 62,0 \text{ }^\circ\text{C}$. [37] Viša koncentracija jodida karakteristična za sistem u stanju kada dominira reakcija (R) odgovara nižim potencijalima elektrode, a niža koncentracija jodida karakteristična za sistem u stanju kada dominira reakcija (O) odgovara višim potencijalima elektrode.[37]

U otvorenom reaktoru, kada sistem prođe kroz sva prolazna stanja posle uključivanja aparature u rad, jednom uspostavljena monotona ili oscilatorna evolucija, održava se u nepromenjenom obliku (slika 9.5(a)). Frekvencija pojavljivanja jednakih oscilacija je nepromenjena, osim kada sistem pređe u stanje determinističkog haosa.

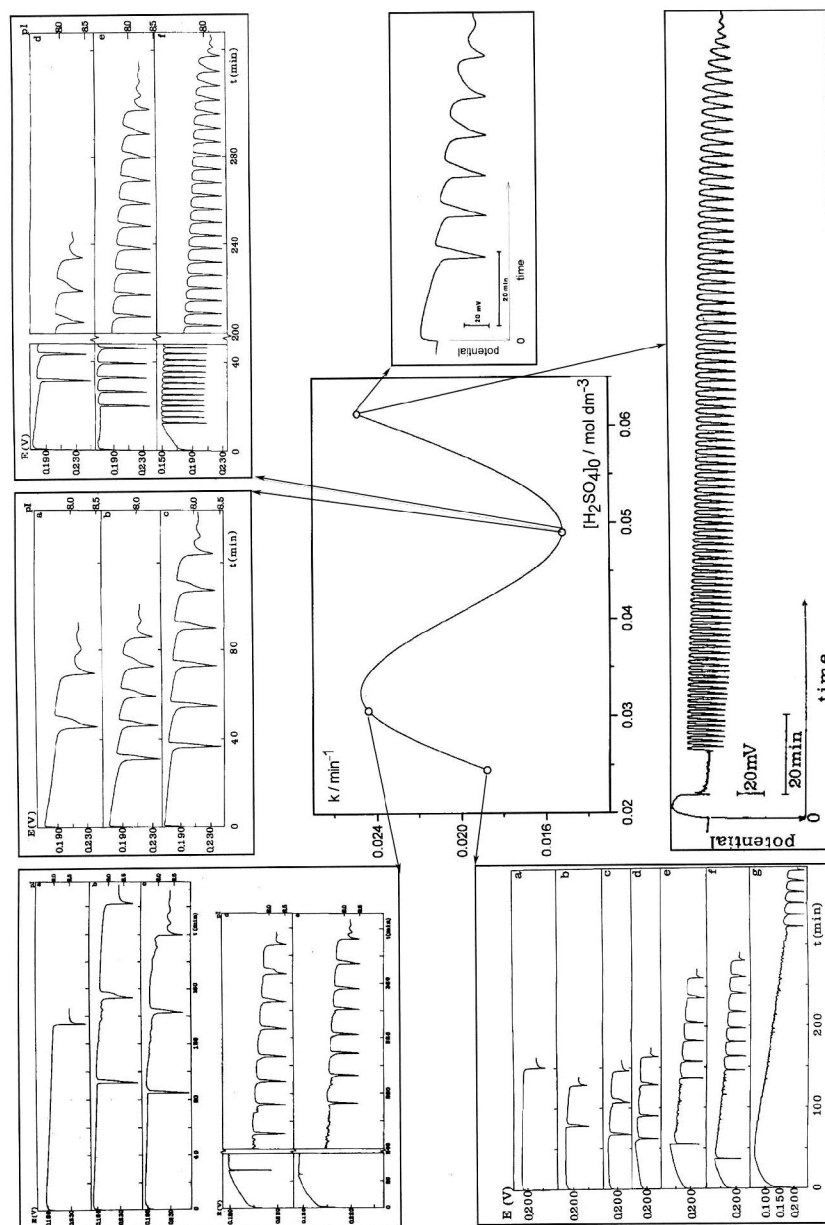
Bilo da se radi u zatvorenom ili otvorenom reaktoru, oscilatornost BL sistema se zapaža samo pod određenim uslovima, u definisanim opsezima temperature i početnih koncentracija reakcionih vrsta, pritiska, brzine mešanja i specifičnog protoka¹⁰. Kao i kod zatvorenog reaktora i u slučaju protočnog

¹⁰ Za BL reakciju još uvek nije u potpunosti definisan oscilatorni parametarski fazni prostor; za sada određeni domeni koncentracija (mol/dm^3) i temperature (K) su: $2 \times 10^{-4} < [\text{H}_2\text{O}_2] < 0,4$; $2 \times 10^{-2} < [\text{H}_2\text{SO}_4] < 0,9$; $5 \times 10^{-2} < [\text{KIO}_3] < 0,15$; $293 < T < 353$. [1, 20, 23, 24, 29, 30, 34, 50, 51, 61-62, 67, 74-76, 98, 101, 102, 113, 125, 130, 152, 161, 177]

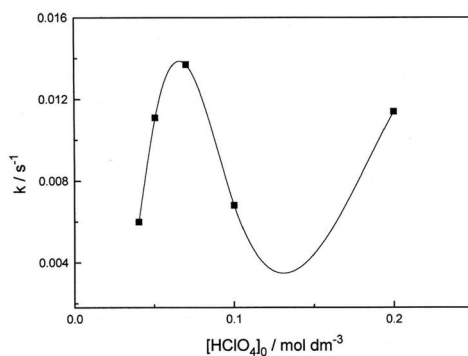
reaktora, oblik evolucije i redosled pojavljivanja karakterističnih perioda evolucije BL sistema su određeni kinetičkim i termodinamičkim uslovima. Na slici 9.6 su date odvojene serije jodidnih oscilograma dobijenih u uslovima izotermnog, dobromešajućeg zatvorenog reaktora pri različitim početnim koncentracijama vodonikeperoksida i kiselosti. Unutar svake serije se uočava zavisnost oblika oscilograma od početne koncentracije vodonikperoksida pri konstantnoj početnoj koncentraciji kiseline. Tako se javljaju oscilogrami sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom, ili pak, za visoke koncentracije vodonikperoksida sa dva predoscilatorna i dva oscilatorna perioda. Naime, jasno se vidi da dinamičko stanje sistema zavisi od oba posmatrana parametra, odnosno od početne koncentracije vodonikperoksida, pri konstantnoj vrednosti početne koncentracije vodoničnog jona, a i od početne koncentracije vodoničnog jona pri konstantnoj vrednosti koncentracije vodonikperoksida. Kvalitativne razlike u evolucijama ukazuju na promene brzina odgovarajućih reakcionih puteva i njihovih parcijalnih uticaja na celokupno razlaganje vodonikperoksida, što se odražava na vrednost konstante brzine ukupne reakcije (D). Tako, konstanta brzine reakcije (D), k_D ¹¹, data na centralnom grafiku slike 9.6, pokazuje složenu zavisnost od kiselosti. Slična zavisnost se dobija kada se razlaganje vodonikperoksida odvija pri dominaciji procesa (O). (slika 9.7).[36]

Kao što se vidi, evolucija BL sistema se definiše i identifikuje na bazi oscilograma ili odgovarajućeg dijagrama u koncentracionom faznom prostoru. Svakom dinamičkom stanju, ali i svakoj reakcionoj vrsti unutar tog stanja odgovara dati oscilogram. Tako je, za jodide karakteristična pojava asimetričnih, ali i simetričnih, takozvanih sinusoidnih, oscilacija bitno različitih amplituda. Amplitude prvih oscilacija su izrazito veće u odnosu na sinusoidne, slika 9.6. U zatvorenom reaktoru, sinusoidne oscilacije se mogu pojaviti na kraju povorke asimetričnih, a ponekad i unutar asimetričnih oscilacija (oscilacije mešanih modova) (slika 9.8). Povorka asimetričnih oscilacija se uvek završava sa nezavršenom asimetričnom oscilacijom nakon čega koncentracija jodida u vremenu može biti bez pojave ili uz pojavu do nekoliko sinusoidnih oscilacija, nakon kojih sistem prelazi u stanje monotone evolucije, slika 9.6. Oscilogrami asimetričnih oscilacija su karakteristika BL sistema nižih kiselosti i viših temperatura, a sinusoidnih, viših kiselosti i nižih temperatura. Naime, generalno, snižavanje kiselosti ili povećanje temperature BL sistema vodi pojavi jodidnih oscilograma asimetričnih oscilacija. I obrnuto, pojava i dominacija sinusoidnih oscilacija se sve više ispoljava sa povećanjem kiselosti i snižavanjem temperature BL sistema, slike 9.6 i 9.8.

¹¹ Određivanje konstante k_D opisano je u poglavlju 9.5 Formalna kinetika BL reakcije.

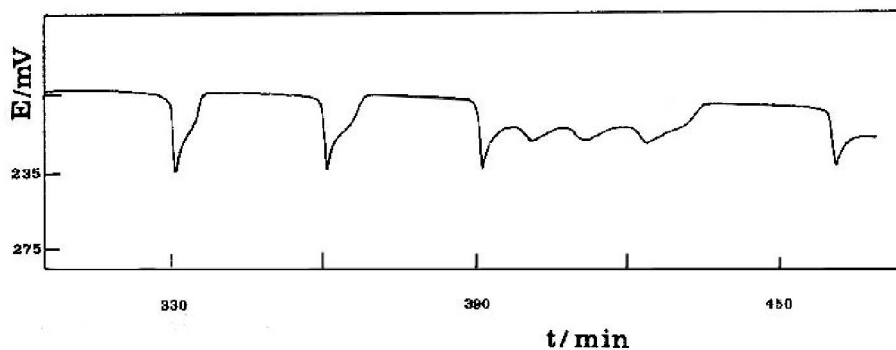


Slika 9.6. Jodidni oscilogrami dobijeni za različite koncentracije $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ pri različitim kiselostima i zavisnost konstante brzine k reakcije (D) od kiselosti. $T = 60^\circ\text{C}$. [36] Strelicama su naznačene serije oscilograma čijom su analizom određene konstante brzina.[36]



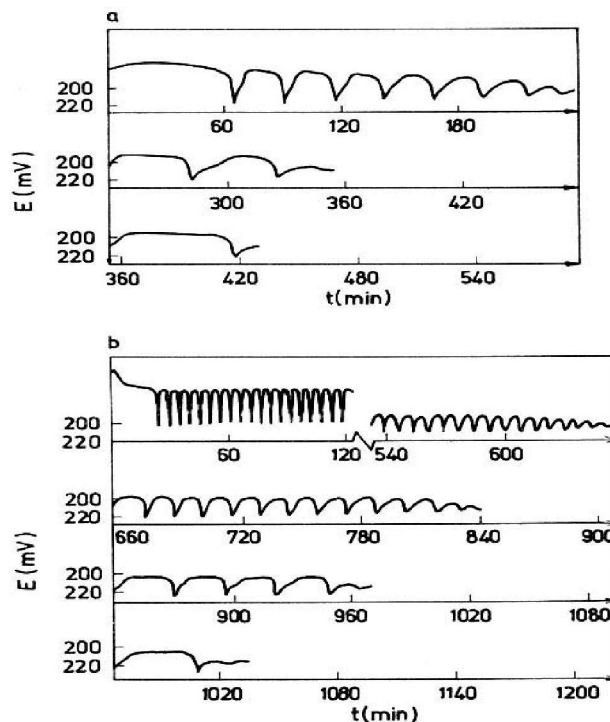
Slika 9.7. Konstanta brzine reakcije oksidacije joda u odnosu na početnu koncentraciju perhlorne kiseline $[HClO_4]_0$. $[NaIO_3]_0 = 1,25 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 2,09 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[I_2]_0 = 2,00 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 25,0^\circ \text{C}$. [34]

Sa druge strane, pojava jodidnih oscilograma asimetričnih oscilacija je praćena dužim zadržavanjem sistema u stanju sa višom koncentracijom jodida (niži potencijali jododne elektrode), nego u stanju sa nižom koncentracijom jodida, odnosno sistem se duže zadržava u redukcionom režimu (R) nego u oksidacionom (O) (slika 9.6). Generalno, snižavanjem temperature ili povećavanjem kiselosti, stanja (R) i (O) konvergiraju jedna drugima, odnosno ekstremne vrednosti koncentracije jodida u oscilacijama teže nekoj međuvrednosti, a oscilogrami iz forme asimetričnih oscilacija prelaze u oscilograme sinusoidnih oscilacija.



Slika 9.8. Oscilacije mešanih modova u zatvorenom reaktoru. [34]

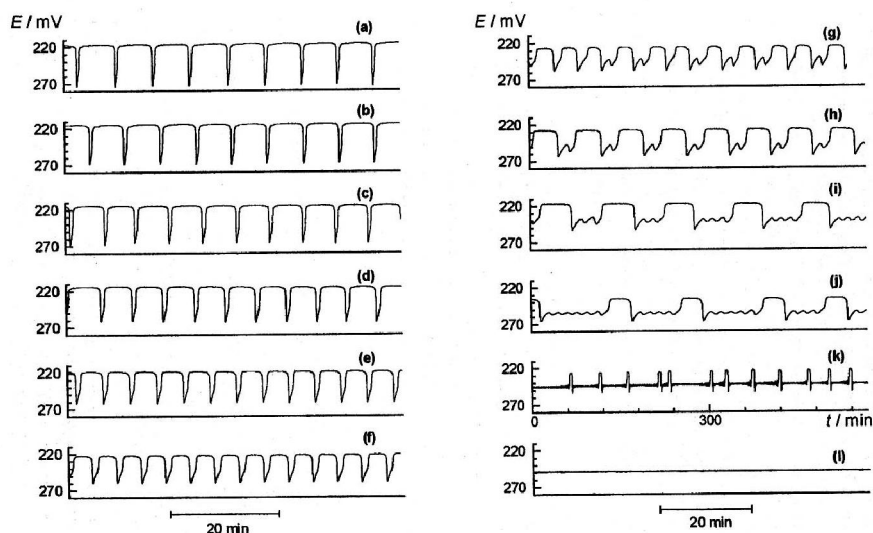
Na višim kiselostima i nižim temperaturama, po prestanku oscilovanja, sistem se može vratiti u oscilatorno stanje dodatkom izvesne količine čiste vode. [21, 24, 29, 34, 76, 101] Ovaj postupak je, pod određenim uslovima, moguće ponoviti nekoliko puta (slika 9.9). [24, 29, 34]



Slika 9.9. Sukcesivno oživljavanje oscilacija po prestanku oscilovanja, izazvano razblaženjem BL reakcionog sistema. $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 50,0^\circ \text{C}$. a) $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 2,98 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; b) $9,95 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Razblaženje je ponavljano nekoliko puta (uvek sa 5 mL vode) dok se nije dobila samo jedna oscilacija. Svi oscilogrami posle prvog u seriji (na obe slike) su izazvani ponovnim razblaženjem (zbog dužine oscilograma, svaka slika je nacrtana iz više delova nastavljanjem oscilograma u trenutku razblaženja).[29]

Činjenica da se reakcija razlaganja vodonikperoksida u BL sistemu može odvijati kroz niz različitih dinamičkih stanja (od različitih tipova monostabilnosti, što se vidi po vrednostima potencijala u tim stanjima, do različitih oscilatornih evolucija), ukazuje na neminovnost postojanja prelaza iz jednog u drugo stanje, odnosno na postojanje brojnih bifurkacionih tačaka. Bifurkaciona analiza se, zbog konstantne koncentracije reaktanta, bolje sagledava kroz eksperimente izvođene u otvorenom reaktoru. To je upravo prikazano u poglavlju 4.4 na eksperimentalnim rezultatima dobijenim pri ispitivanju BL reakcije u otvorenom termostatiranom dobromešajućem reaktoru.

Na slikama 4.5, 4.6, 4.8, 4.10 i 4.11, definisane su različite bifurkacione tačke ostvarene u BL sistemu pod navedenim uslovima. Nađena je superkritična i supkritična Hopfova bifurkacija, bifurkacija sedlasta petlja, bifurkacija sa sedlastom čvornom tačkom i bifurkacija dvostruka petlja, kao i niz drugih koje se javljaju pri prelazima između složenijih dinamičkih struktura, uključujući i ulazak u haotično stanje ili izlazak iz njega.[113, 176]

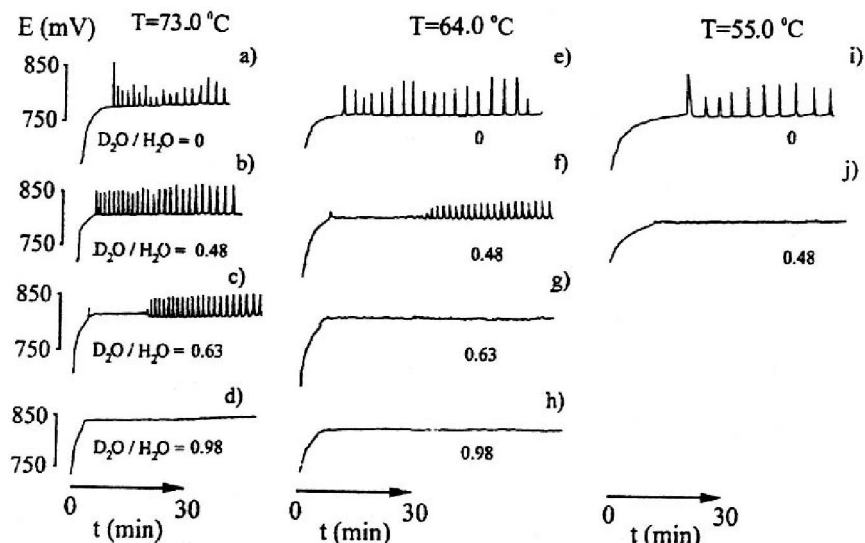


Slika 9.10. Dinamika BL reakcije ostvarena variranjem temperature, pri $[\text{KIO}_3]_0 = 4,74 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,79 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,55 \times 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $k_f = 3,24 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (a) $T = 60,0^\circ\text{C}$, relaksacione oscilacije velike amplitude, 1^0 ; (b) $T = 58,8^\circ\text{C}$, 1^0 ; (c) $T = 57,5^\circ\text{C}$, 1^0 ; (d) $T = 55,6^\circ\text{C}$, 1^0 ; (e) $T = 54,4^\circ\text{C}$, 1^0 ; (f) $T = 52,8^\circ\text{C}$, 1^0 ; (g) $T = 50,3^\circ\text{C}$, kaos; (h) $T = 49,8^\circ\text{C}$, oscilacije mešanih modova, 1^1 ; (i) $T = 49,3^\circ\text{C}$, kaos; (j) $T = 48,8^\circ\text{C}$, kaos; (k) $T = 47,8^\circ\text{C}$, kaos i (l) $T = 47,6^\circ\text{C}$, stabilno neravnotežno stacionarno stanje. Za obeležavanje oscilacija mešanih modova korišćena je L^s notacija, gde je L broj oscilacija sa velikom amplitudom, a s broj oscilacija sa malom amplitudom u jednom periodu. Vremenska skala je svuda ista, osim u slučaju (k) za koji važi skala navedena na slici.[179]

Dobar pregled različitih dinamičkih stanja BL sistema realizovanih u jednoj seriji eksperimenata kada je kontrolni parametar bila temperatura, prikazan je na slici 9.10. Osim prostih periodičnih oscilacija i stacionarnih stanja, mogu se zapaziti dinamička stanja različite složenosti. Vidi se oscilatorno

stanje sa oscilacijama različitih oblika (oscilacije mešanih modova) koje se ponavljaju po nekom pravilu, ali i sa onima koje se ponavljaju nepravilno, haotično. U poslednjem slučaju, sistem se nalazi u stanju determinističkog haosa, odnosno haotičnog stanja koje se realizuje pri strogo definisanim vrednostima spoljnjih parametara. Promenom istih parametara, sistem kontrolisano izlazi iz tog stanja ili se vraća u njega, a ponavljanje oscilacija ima stohastički karakter. U zatvorenom reaktoru, oscilacije mešanih modova i deterministički kaos se takođe mogu detektovati, mada je situacija složenija, jer promena koncentracije reaktanta, manje ili više, menja oblik oscilacija.

Takođe, zamena lake vode teškom vodom, vodi promeni kretanja reakcionog sistema kroz nove oblasti faznog prostora okarakterisane značajnim promenama aktivnosti vrsta (slika 9.11).[160-162]



Slika 9.11. Uticaj teške vode na BL reakciju. Oscilogrami su dobijeni pomoću Pt - elektrode.[160]

Na osnovu oscilograma dobijenih pomoću Pt-elektrode, može se zaključiti da povećanje sadržaja teške vode i sniženje temperature imaju sličan efekat na evoluciju posmatranog sistema; prvo se skraćuje, a onda produžava predoscilatorni period, s tim što se na ovom prelazu pojavljuje drugi indukcion period, slično razvoju oscilograma pri promeni početne koncentracije vodonikperoksida na niskoj kiselosti (slika 9.6).

Na kraju treba napomenuti da su svi ovde spomenuti fenomeni još uvek predmet istraživanja.

9.5. Formalna kinetika BL reakcije

U ovom poglavlju će se prikazati neki načini i mogućnosti ispitivanja formalne kinetika reakcija (D), (O) i (R) kao i reakcija odgovornih za prelaze iz redukcionog u oksidaciono stanje, i obrnuto.

Prisetimo se da se karakteristični periodi oscilatorne evolucije jasno uočavaju, na primer predoscilatorni period kao period od početka reakcije do pojave oscilacija, oscilatorni period koji se ispoljava kao povorka oscilacija, period oscilacije itd. (slika 9.6). Svaki od njih je okarakterisan datom dinamičkom strukturom, odnosno datim sledom promena stanja sistema i koncentracija vrsta. Ove promene su dirigovane termodinamičkim i kinetičkim zakonitostima koje mora da zadovolji reakcija odgovorna za pojavu datog perioda. Naime, pojava određenog perioda se javlja kao posledica najpovoljnijih termodinamičkih i kinetičkih uslova za odigravanje date reakcije (videti poglavlje 9.4). Sve to proizvodi mogućnost kvantifikacije datog perioda a zahvaljujući njihovoj vezi sa brzinama odgovarajućih reakcija i mogućnost određivanja konstanti brzina reakcija. [14, 17, 20, 23, 32, 33]

9.5.1. Uticaji eksternih vrsta

Formalna kinetika reakcija u BL sistemu se može ispitivati na dva načina, analizom karakterističnih perioda evolucije [14, 17, 20, 23] ili praćenjem promene koncentracija vrsta u vremenu [34, 59, 60, 130]. Pri tome dinamika ispitivanih sistema mora pripadati istoj klasi evolucije. Istovrsnost dinamike se utvrđuje na osnovu strukture i oblika oscilograma i oscilacija. Inače, generalno se analiza kinetike oscilatornih reakcija izvodi korišćenjem formalizma razvijenog za reakcione sisteme monotone evolucije.

Na bazi analize evolucije reakcionog sistema realizovanog u zatvorenom reaktoru, odnosno oscilograma dobijenih potenciometrijskom metodom u režimu bestrujnosti, korišćenjem jodid-jon-osetljive elektrode ili Pt-oksido-redukcione elektrode, definisana su tri kinetička domena u odnosu na kiselost BL sistema iskazanu preko početne koncentracije sumporne kiseline: domen niske, domen srednje i domen visoke kiselosti (slika 9.6). Unutar svakog od tih domena se javljaju različiti tipovi oscilograma. U cilju analiziranja

promene kinetike u funkciji kiselosti, rađena su kinetička ispitivanja serije eksperimenata unutar svake kiselosti, a pri različitim početnim koncentracijama vodonikperoksida. U svim serijama (pri svim kiselostima i svim početnim koncentracijama vodonikperoksida) koncentracija kalijum jodata i temperatura sistema su bili konstantni. U svim gore naznačenim domenima kiselosti, pokazano je da se za relativno niske koncentracije vodonikperoksida, pojavljuju jodidni oscilogrami asimetričnih oscilacija sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom. Dalje povećanje koncentracije vodonikperoksida u domenu niske kiselosti, slično kao i u domenu visoke kiselosti, vodi pojavi oscilograma sa dva predoscilatorna perioda, gde prvi predoscilatorni period odgovara vremenu potrebnom da sistem dosegne stabilno neravnotežno stacionarno stanje i maksimalnu saturisanost datog BL sistema kiseonikom, a drugi vremenu od tog momenta do početka oscilovanja. Pojava oscilograma sa dva predoscilatorna perioda nije zabeležena kod BL sistema srednje kiselosti (slika 9.6).[14, 17, 20, 21, 22, 35, 36]

I pored složenosti procesa, srednja brzina ukupne reakcije razlaganja vodonikperoksida (D), koja je rezultat odigravanja reakcija (R) i (O), može biti opisana jednačinom[17, 20, 23, 30]

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_D [\text{H}_2\text{O}_2]^p \quad (\text{pseudo red reakcije } p = 1) \quad (9.1)$$

gde je k_D konstanta brzine reakcije (D). Ako se reakcioni sistem sastoji od vodonikperoksida, kalijumjodata i sumporne kiseline, konstanta k_D može biti predstavljena jednačinom

$$k_D = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q [\text{KIO}_3]_0^r \quad (\text{pseudo redovi reakcije } q = 1, 2; r = 1) \quad (9.2)$$

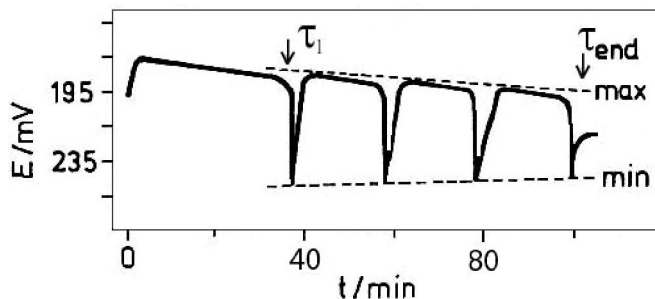
pa je tako sada

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q [\text{KIO}_3]_0^r [\text{H}_2\text{O}_2]^p. \quad (9.3)$$

Pod pretpostavkom da se tokom reakcije koncentracije jodatnog i vodoničnog jona zanemarljivo menjaju u odnosu na svoju početnu vrednost, k_D je pseudokonstanta i može biti posmatrana kao usrednjena konstanta brzine reakcije (D) pri datim vrednostima eksternih vrsta.

Dalje, ako je pretpostavka da je reakcija razlaganja vodonikperoksida pseudo-prvog reda u odnosu na vodonikperoksid tačna i ako je u momentu prestanka oscilovanja (τ_{end})¹² (slika 9.12) koncentracija vodonikperoksida $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}$ ista u svim eksperimentima izvedenim pri različitim početnim koncentracijama vodonikperoksida, ali istim drugim početnim uslovima, moguće je integraliti jednačinu (9.2) u granicama od $t = 0$ do $t = \tau_{\text{end}}$. Tada se dobija [16, 19, 22] da je

$$\tau_{\text{end}} = -\frac{1}{k_D} \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}} + \frac{1}{k_D} \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0. \quad (9.4)$$

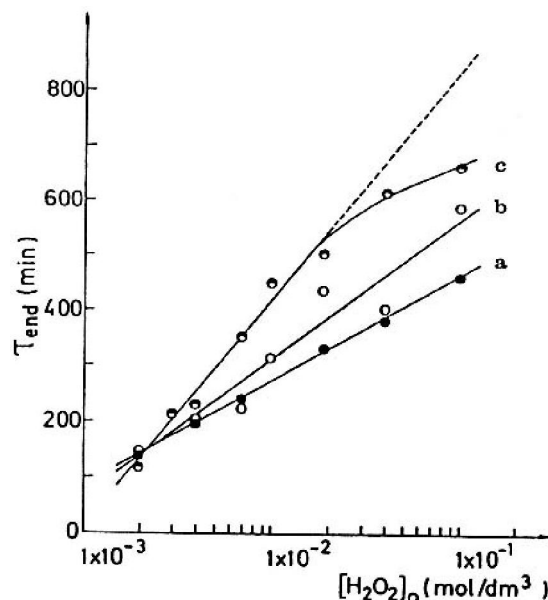


Slika 9.12. Jodidni oscilogram BL reakcije generisane u zatvorenom dobromesajućem izotermnom reaktoru, sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom, sa naznačenim karakterističnim vremenima τ_1 (trajanje preoscilatornog perioda) i τ_{end} (period od početka reakcije do završetka oscilatorne evolucije). $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $T = 62,0 \text{ }^\circ\text{C}$. [32]

Pomoću izraza (9.4) lako je proveriti da li se razlaganje vodonikperoksida, pod posmatranim uslovima i učinjenim aproksimacijama, pokorava zakonu brzine prvog reda i, ako je tako, izračunati odgovarajuće vrednosti konstante brzine k_D (shvaćene kao usrednjena vrednost konstante brzine ukupne reakcije razlaganja vodonikperoksida (D)) i koncentraciju vodonikperoksida na kraju oscilovanja u trenutku $t = \tau_{\text{end}}$. Računi pokazuju da se razlaganje vodonikperoksida zaista može

¹² τ_{end} je takozvana kinetička analogia jer se u slučaju ekvikoncentracionih sistema direktno može da poveže sa konstantom brzine reakcije i tako na osnovu njene temperaturske zavisnosti odredi energija aktivacije ukupne reakcije (D). O tome više u narednom poglavlju.

posmatrati kao reakcija pseudo prvog reda u odnosu na vodonikperoksid pri nižim vrednostima početnih koncentracija vodonikperoksida, a za sve vredosti početnih koncentracija vodonikperoksida pri nižim vrednostima kiselosti i višim temperaturama¹³ (slika 9.13).[14-24]



Slika 9.13. Prikaz zavisnosti τ_{end} od logaritma početne koncentracije vodonik-peroksida na različitim temperaturama.
 $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

(a) $T = 59,1 \text{ } ^\circ\text{C}$;

(b) $T = 56,0 \text{ } ^\circ\text{C}$

(c) $T = 50,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. [24]

Funkcionalna zavisnost (9.4) je približno važeća u celom periodu reakcije, od $t = 0$ do $t = \tau_{\text{end}}$. Lako se može pokazati da odgovarajuće konstante brzine k_i , određene na osnovu analogne zavisnosti vremena pojavljivanja i -te oscilacije τ_i , imaju vrednosti praktično identične konstanti k_D . To se može razumeti i na sledeći način. Pošto u trenutku τ_{end} dolazi do bifurkacije evolucije iz monotone u oscilatornu, onda i koncentracija $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}$ predstavlja kritičnu, bifurkacionu

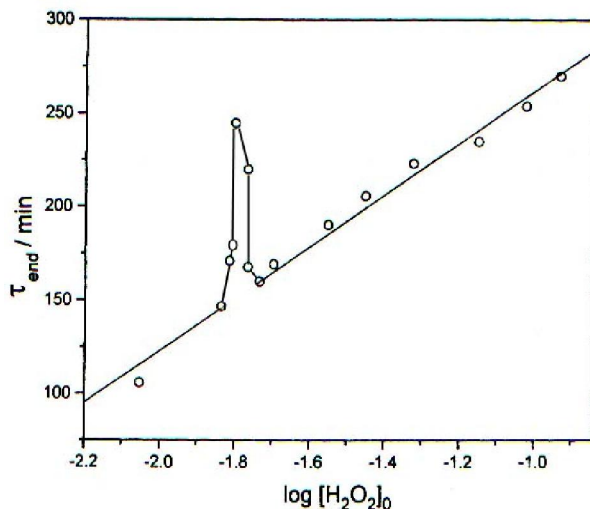
koncentraciju, koja ne zavisi od početne vrednosti $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Ukoliko je početna koncentracija $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ jedini promenljivi parametar, jasno je da će i do pojave oscilacije koja neposredno prethodi kraju oscilograma doći uvek pri istoj trenutnoj vrednosti $[\text{H}_2\text{O}_2]$. Takođe i pojavljivanje druge ili bilo koje i -te¹⁴ prethodne oscilacije mora biti za iste trenutne koncentracije vodonikperoksida

¹³ Ista analiza, osim na Bray-Liebhaufsky, primenljiva je i na Белоусов-Жаботинский [184,185] i Briggs-Rauscher oscilatore [186]. [25, 187, 188]

¹⁴ Ako je redni broj poslednje oscilacije u povorci oscilacija n , onda će ona u i -toj notaciji biti prva ($i = 1$), predposlednja ($n-1$) u i -toj notaciji druga ($i = 2$) i tako redom.

nezavisno od njegove početne koncentracije na datoj temperaturi i konstantnim vrednostima sumporne kiseline i kalijumjodata. Tako te kritične koncentracije, slično kao i koncentracija u τ_{end} omogućuju primenu jednačine oblika (9.4), a samim tim i određivanje konstante brzine k_i , tabela 9.2. Ako je tokom reakcije zadržana ista kinetika onda i vrednosti k_i moraju biti međusobno bliske. Za posmatrani BL sistem ($2,06 \cdot 10^{-3} \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1,88 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ na temperaturi od 60°C) srednja vrednost konstanti k_i ($k_i = 1,36 \pm 0,06 \text{ min}^{-1}$) je bliska vrednosti konstante k_D ($k_D = 1,52 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ [20])¹⁵.

Odstupanja zavisnosti τ_{end} od logaritma početne koncentracije vodonikperoksida su nađena u slučaju BL sistema nižih temperatura i viših kiselosti (slika 9.13). [24] Takođe je zapažen i kinetički procep, odnosno kinetički diskontinuitet u uzanom opsegu početne koncentracije vodonikperoksida (slika 9.14) [34]. To samo pokazuje bogastvo dinamike, pa samim tim i kinetike BL reakcije. S obzirom da je ovaj fenomen primećen u veoma uzanom opsegu početnih koncentracija vodonikperoksida, a da nezavisni eksperimenti predstavljaju skup diskontinualnih merenja, kinetički procep se verovatno može pojaviti i u nekom od još neispitanih delova faznog prostora BL sistema. Kinetički procep izaziva i prisustvo teške vode u BL oscilatoru. [161, 162]



Slika 9.14. Prikaz zavisnosti τ_{end} od logaritma početne koncentracije vodonikperoksida. $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,45 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 65,0^\circ\text{C}$. [24]

¹⁵ Odstupanja se javljaju kod sistema malog broja oscilacija tim više što je duže trajanje predoscilatornog perioda u odnosu na oscilatorni. Tada na ukupnu reakciju dolazi do znatnog uticaja reakcije koja je odgovorna za pojavu predoscilatornog perioda, a koja se razlikuje od one odgovorne za pojavu oscilacija (pogledati niže poglavlje 9.5.2.2.).

Tabela 9.2. Vrednosti konstante brzine reakcije k_i za BL sistem sastava: $2,06 \cdot 10^{-3} \leq [\text{H}_2\text{O}_2]_0 \leq 1,88 \cdot 10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ na temperaturi od 62 °C.

i-ti broj oscilacije	$k_i \cdot 10^{-2} / (\text{min}^{-1})$
1	1,4
2	1,3
3	1,4
4	1,4
5	1,3

Kombinovanjem jednačina (9.2) i (9.4) dobija se jednačina

$$\tau_{\text{end}} = \frac{1}{k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q [\text{KIO}_3]_0^r} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}}. \quad (9.5)$$

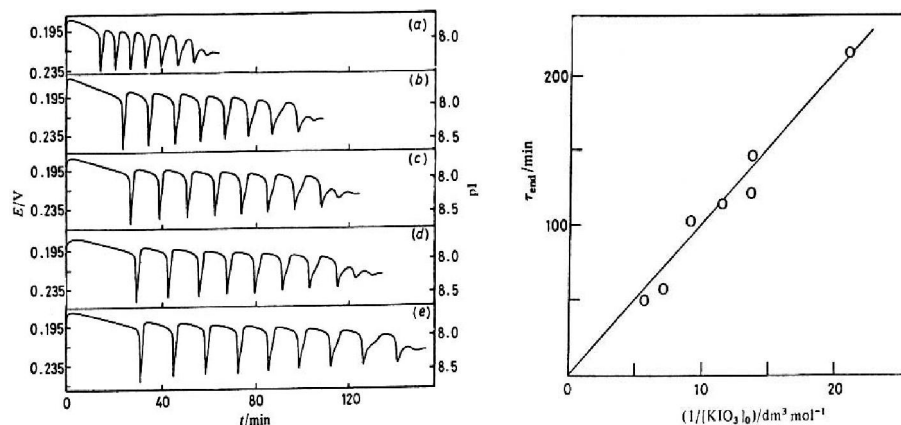
Ako se sada izvede serija eksperimenata u kojoj su početne koncentracije kiseline i vodonikperoksida konstantne, može se odrediti r i pseudokonstanta k' :

$$k' = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q. \quad (9.6)$$

Na slici 9.15, data je zavisnost između τ_{end} i $1/[\text{KIO}_3]_0$. Ova zavisnost je linearna a njen grafik je prava koja nema odsečak na ordinati. Linearnost posmatranog funkcionalnog odnosa ukazuje da je pseudored reakcije (D) u odnosu na jodat $r = 1$. [19, 20, 23]

Pseudo konstanta brzine reakcije k_D je složena funkcija kiselosti sistema. (slika 9.6, jed. 9.2). U pojedinim domenima početne koncentracije sumporne kiseline ona raste ili opada što korespondira pojavi datih klasa jodidnih oscilograma. U oblasti niske kiselosti pseudored reakcije (D) u odnosu na $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$ $q = 1$,¹⁶ a u oblasti visoke kiselosti $q = 2$. [23]

¹⁶ Peard i Cullis su, iz analize izdvajanja gasnog kiseonika u vremenu, našli takođe vrednost 1(jedan) za oblast ekstremno visoke kiselosti. [102]



Slika 9.15. (Levo) Vremenska evolucija koncentracije vodonikperoksida u BL reakciji realizovanoj u zatvorenom reaktoru u funkciji $[KIO_3]_0$ u $mol \cdot dm^{-3}$: (a) $1,41 \times 10^{-1}$ (b) $1,10 \times 10^{-1}$ (c) $8,70 \times 10^{-2}$ (d) $7,35 \times 10^{-2}$ (e) $7,33 \times 10^{-2}$ (Desno) Prikaz zavisnosti τ_{end} od $1/[KIO_3]_0$. $[H_2O_2]_0 = 6,31 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot dm^{-3}$, $T = 65,0 \text{ } ^\circ C$. [19, 20, 23]

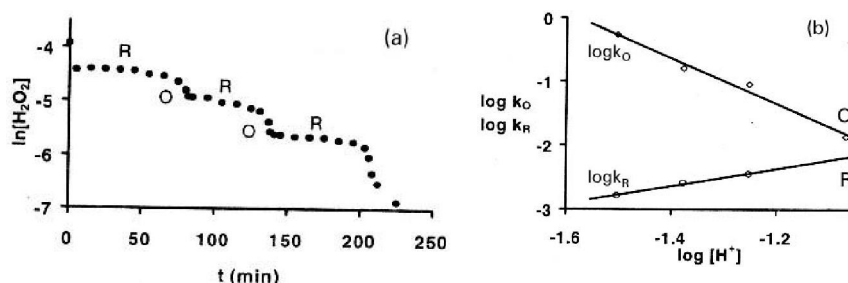
Kompleksna zavisnost konstante k_D od početne koncentracije kalijumjodata i sumporne kiseline je posledica konjugovane veze realnih trenutnih koncentracija jodatnih i vodoničnih jona. [54] Naime, pokazano je da su njihove koncentracije međusobno spregnute i da su njihove vrednosti određene reakcijama disocijacije jodatne i sumporne kiseline i stvaranja dimera $HI_2O_6^-$ od molekula jodatne kiseline i jodatnog jona. To praktično znači da zadržavanje konstantne vrednosti početne koncentracije, na primer kalijumjodata, a variranjem početne koncentracije sumporne kiseline ni u kom slučaju ne obezbeđuje konstantnost koncentracije jodatnih jona. To, sa druge strane, ne dovodi u pitanje tačnost gore razmatranih kinetičkih podataka gde su kao promenljive korišćene početne koncentracija kalijumjodata i sumporne kiseline, već nameće potrebu da se uvek naglasi na koji se fazni prostor odnose učinjena kinetička razmatranja. Zato je sada zgodno ukazati na povezanost trenutnih koncentracija jodata i vodoničnih jona sa konstantama brzina reakcija (R) i (O).

Pokazano je (slike 9.1, 9.5. i 9.16) da se u oscilatornom periodu BL reakcije naizmenično smenjuju redukcion i oksidacioni periodi određeni periodičnim dominacijama reakcija (R) i (O). Redukcioni period je znatno duži od oksidacionog i iz njegovog razvoja u vremenu se jednostavno utvrđuje da se vodonikperoksid u reakciji (O) razlaže po reakciji pseudoprvog reda u odnosu na

njegovu koncentraciju. Međutim, takva jednostavna situacija nije u slučaju oksidacionog perioda, ali je ipak bilo moguće odrediti početne brzine razlaganja vodonikperoksida i pripadajuće konstante brzina.[59, 60] Dobijene vrednosti za brzine razlaganja vodonikperoksida u periodima dominacija reakcija (R) ili (O) u funkciji početne koncentracije vodoničnog jona, a pri konstantnoj vrednosti početne koncentracije jodatnog jona, date su na slici 9.16(b) i one se mogu opisati sledećim logaritamskim jednačinama:

$$\begin{aligned}\log k_R &= \log k_R'' + n \log [H^+]_0 \\ \log k_O &= \log k_O'' - m \log [H^+]_0.\end{aligned}\quad (9.7)$$

gde je $n = 1,4$ i $m = 3,6$ na 60°C u domenu $[H^+]_0$ od $3,14 \times 10^{-2}$ do $8,55 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³ i za $[H_2O_2]_0 = 1,98 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³ i $[IO_3^-]_0 = 5,74 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³. [59, 60]



Slika 9.16. (a) Vremenska evolucija koncentracije vodonikperoksida u BL reakciji realizovanoj u zatvorenom reaktoru pri $[H^+]_0 = 3,14 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³. (b) Zavisnost pseudokonstanti k_R i k_O složenih reakcionih puteva (R) i (O) od koncentracije vodoničnog jona BL sistema konstantne vrednosti jodatnog jona. U svim slučajevima je: $[H_2O_2]_0 = 1,98 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³, $[IO_3^-]_0 = 5,74 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³, $T = 60^\circ\text{C}$. U domenu $[H^+]_0$ od $3,14 \times 10^{-2}$ do $8,55 \times 10^{-2}$ mol·dm⁻³ konstante brzina su se menjale u slučaju k_R od $1,62 \times 10^{-3}$ do $5,75 \times 10^{-3}$ min⁻¹, a u slučaju k_O 0,54 do $1,36 \times 10^{-2}$ min⁻¹. [59, 60]

Odnos konstanti brzina k_O/k_R pri uslovima datim u referencama 59 i 60 je promenljiv, slika 9.16. On je za niske kiselosti reda veličine 10^2 da bi sa porastom kiselosti opadao konvergirajući ka 1. Pri tome, vrednost konstante k_O brže opada nego što vrednost k_R raste pa će zato njihov doprinos konstanti brzine k_D zavisiti od kiselosti. Pokazano je [59, 60] da je k_D obrnuto proporcionalna kiselosti

$$k_D = \frac{k_D'}{[H^+]}. \quad (9.8)$$

gde je za posmatrane uslove (slika 9.16(a)) $k_D' = 2,16 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$.

Oblici jednačina (9.2) i (9.8) se očigledno razlikuju jer su izvedene za različite koncentracione fazne prostore. Korespodencija za date tačke ovih različitih faznih prostora je moguća.

Na osnovu prethodnih razmatranja se može izvesti zaključak da je ukupna BL reakcija (D) pri posmatranim uslovima određena dominantnošću kinetike reakcije (O) tim više što je sistem niže kiselosti. Na primer, za slučaj prikazan na slici 9.16(b), $k_D = 6,88 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ dok je u isto vreme $k_R = (1,62 \pm 0,03) \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ i $k_O = (0,5 \pm 0,06) \text{ min}^{-1}$. Isti zaključak sledi iz bliskosti vrednosti prividnih energija aktivacije reakcija (D) i (O). Povećanje kiselosti pri posmatranim uslovima vodi ujednačavanju vrednosti konstanti brzina k_R i k_O . Pri dovoljno visokoj kiselosti, na primer od 1 mol dm^{-3} , ekstrapolacijom se dobija da je reakcija (O) praktično zanemarljiva ($k_R = 1,8 \times 10^{-1} \text{ min}^{-1}$ i $k_O = 2,4 \times 10^{-6} \text{ min}^{-1}$) i da se u tom slučaju ne bi trebalo očekivati oscilatorna evolucija BL reakcije. [59, 60]

9.5.2. Određivanje prividnih energija aktivacije reakcija (D), (R) i (O) iz temperaturske zavisnosti analoga konstanti brzina

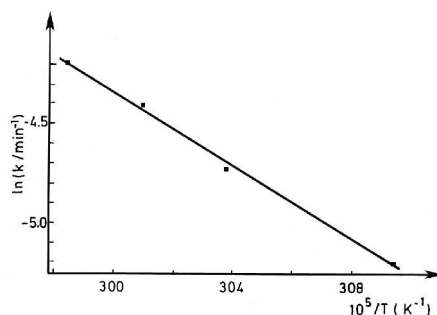
Kao što je već pokazano, kod oscilatornih reakcija tipa evolucije Bray-Liebafsky prikazanih na slikama 9.9, 9.13 i 9.17, kinetiku reakcija (D), (R) i (O) je ispitivana ili na bazi analize promene koncentracije vodonikperoksida u vremenu [59,60] ili na bazi karakterističnih vremena evolucije BL sistema [16-24, 32, 33]. Prividnu energiju aktivacije posmatrane reakcije je moguća odrediti iz poznavanja temperaturske zavisnosti datih konstanti reakcije ili njihovih analoga. [24, 32, 33] Bliže o postupcima određivanja prividnih energija aktivacije sledi niže.

9.5.2.1. Energija aktivacije ukupnog procesa

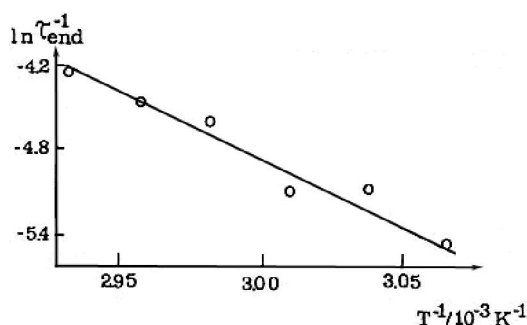
Na osnovu temperaturske zavisnosti konstanti k_D , koje su određene iz nagiba krivih funkcije (9.4) BL sistema srednje kiselosti (videti sliku 9.6) promenljivih početnih koncentracija vodonikperoksida, a konstantih

kalijumjodata i sumporne kiseline, nađeno je da je prividna energija aktivacije ukupnog procesa (D) $E_D = 79 \text{ kJ/mol}$, slika 9.17(a).[24]

Sa druge strane, E_D se može odrediti i na osnovu analize ekvikoncentracionih¹⁷ BL sistema različitih temperatura za koje, takođe, važi jednačina 9.4. Tada može iz temperaturske zavisnosti kinetičkih analoga τ_{end} ili broja oscilacija n , pri datim uslovima, da se odredi prividna energija aktivacije reakcije (D) (slika 9.17(b)). [32, 33] Ipak, prethodno treba pokazati da su i τ_{end} i n kinetičke analoge konstante brzine k_D . Veze ovih veličina su od opšteg značaja za razmatranje kinetike i drugih oksihalogenidnih oscilatora.[25, 187-190] Izvedene relacije ujedno ukazuju na fizički smisao kinetičkih analoga.



Slika 9.17. (a) Zavisnost logaritma $\ln k$ ($k = k_D$) od $1/T$ za BL sisteme različitih temperatura u domenu od $50,0 \text{ }^\circ\text{C}$ do $62,0 \text{ }^\circ\text{C}$. $E_D = 79 \text{ kJ/mol}$. [24]



Slika 9.17. (b) Zavisnost logaritma $1/\tau_{\text{end}}$ od $1/T$ za ekvikoncentracione BL sisteme različitih temperatura u domenu od $53,0 \text{ }^\circ\text{C}$ do $68,0 \text{ }^\circ\text{C}$. $E_D = 78 \text{ kJ/mol}$. [32]

Veza između k_D i τ_{end} - Ukoliko se posmatraju BL sistemi različitih temperatura, ali istog početnog sastava, i ukoliko, u datom intervalu temperature, $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}$ ima približno konstantnu vrednost, tada i logaritamski član u izrazu

$$\tau_{\text{end}} = \frac{1}{k_D} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}}, \quad (9.9)$$

¹⁷ Sistemi istog sastava i istih koncentracija vrsta.

ima konstantnu vrednost. U tom slučaju je τ_{end} obrnuto proporcionalno sa k_D , odnosno predstavlja analog konstanti brzine reakcije (D), gde je konstanta proporcionalnosti upravo logaritamski član [32, 33]

$$k_D = C_1 \frac{1}{\tau_{\text{end}}}, \quad \text{ i } \quad C_1 = \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}}. \quad (9.10)$$

Ova relacija se može iskoristiti za računanje prividne energije aktivacije ukupne BL reakcije iz analize zavisnosti logaritma recipročne vrednosti τ_{end} od recipročne vrednosti apsolutne temperature (slika 9.17(b)). U slučaju BL sistema srednje kiselosti ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) nađena je energija aktivacije $E_D = 78 \text{ kJ/mol}$ [33]. Ona je u dobroj saglasnosti sa onom određenom na bazi temperaturske zavisnosti konstante brzine k_D [23]. Vrednosti E_D su veoma bliske vrednosti energije aktivacije reakcije (O) sistema u kojima je $[\text{H}^+]_0 = 8,55 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 8,23 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), $E_O = 77 \text{ kJ/mol}$. [59, 60]

U slučaju BL sistema niske kiselosti ($[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,45 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $1,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} < [\text{H}_2\text{O}_2]_0 < 1,00 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $59,2^\circ \text{C} < T < 68,2^\circ \text{C}$. [30]), za ukupnu BL reakciju je nađena energija aktivacije od 120 kJ/mol . Ova vrednost je bliska onoj koja je određena za reakciju (O), a takođe za sisteme niske kiselosti ($[\text{H}^+] = 3,14 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 2,45 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 6,62 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) i koja iznosi 126 kJ/mol [59, 60].

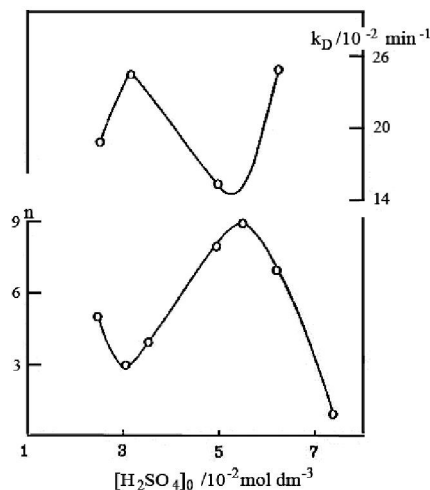
Veza između k_D i n - Eksperimentalno je nađeno da i dužina oscilograma τ_{end} i broj oscilacija n BL sistema (istog načina evolucije sa jednim predoscilatornim periodom i asimetričnim jodidnim oscilacijama), rastu sa porastom $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ [14-24]. Ova sinhronizovana promena je inicirala utvrđivanje kinetičkog značenja n . U tom cilju su izvedena posebna istraživanja ekvikoncentracioni BL sistema srednje kiselosti, a različitih temperatura, tako da je praktično samo temperatura bila kontrolni parametar. [32] U posmatranom opsegu temperatura gde je broj oscilacija opadao sa temperaturom, utvrđeno je da je broj oscilacija obrnuto proporcionalan konstanti brzine k_D i da za ispitane BL sisteme ($[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; $53,0^\circ \text{C} > T > 68,0^\circ \text{C}$) važi odnos

$$k_D = \frac{1}{C_2 n}, \quad (9.11)$$

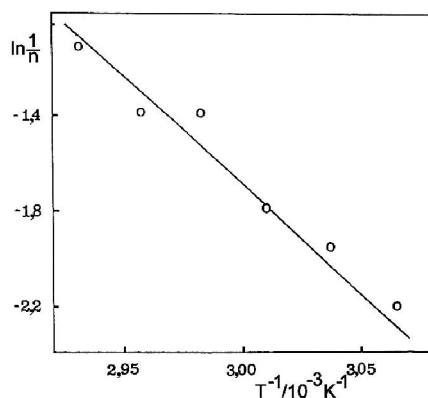
gde je $C_2 = (15 \pm 2)$ min.

Obrnuta proporcionalnost između k_D i n je nađena i u slučaju izotermkih BL sistema kada je varirana početna koncentracija sumporne kiseline (slika 9.18).

Iz analize logaritma recipročne vrednosti ukupnog broja oscilacija n $\ln(1/n)$, BL sistema približno konstantnog perioda oscilovanja, od recipročne vrednosti temperature $1/T$ (slika 9.19)¹⁸, nađeno je da energija aktivacije iznosi 77 kJ/mol.[32] Sve to ukazuje da broj oscilacija pri datim uslovima u posmatranoj vrsti analize može biti kinetički analog konstante k_D .



Slika 9.18. Zavisnost konstante brzine k_D (gore) i ukupnog broja oscilacija n (dole) od početne koncentracije sumporne kiseline. $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 6,30 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 62^\circ\text{C}$. [32]



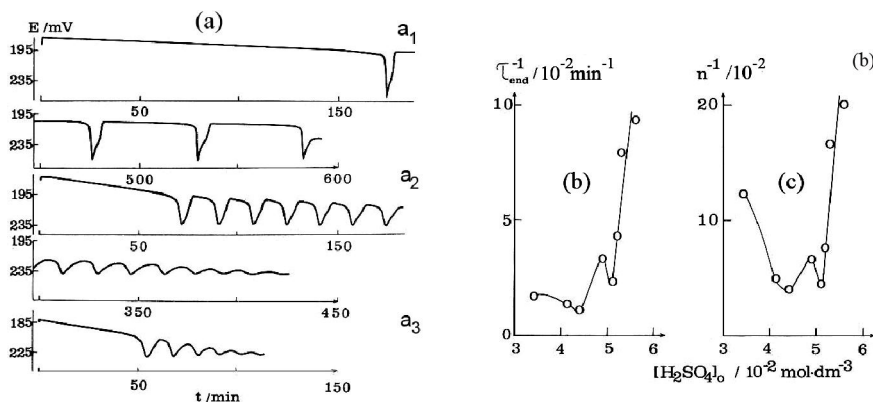
Slika 9.19. Zavisnost logaritma $1/n$ od $1/T$ za ekvikoncentracione BL sisteme aproksimativno konstantnog perioda oscilovanja u domenu temperatura od $53,0^\circ\text{C}$ do $68,0^\circ\text{C}$. $E_D = 77 \text{ kJ/mol}$. [32]

¹⁸ Ovu zavisnost treba shvatiti kao granični slučaj jednačine 9.18 (pogledati niže).

Veza između τ_{end} i n - Iz prethodnih razmatranja sledi i postojanje veze između kinetičkih analoga τ_{end} i n . Konkretno iz jednačina (9.10) i (9.11) dobija se da je

$$\tau_{\text{end}} = C_1 C_2 n. \quad (9.12)$$

Ovakva veza između τ_{end} i n postoji i pri drugim kiselostima sistema. Na slici (9.20) su prikazani oscilogrami dobijeni pri različitim kiselostima (9.20(a)), kao i uticaj kiselosti na τ_{end} (9.20(b)) i n (9.20(c)).



Slika 9.20. (a) Jodidni oscilogrami BL sistema različitih početnih koncentracija $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$: a₁- $3,43 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; a₂- $5,10 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$; a₃- $5,59 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Zavisnost recipročnih vrednosti τ_{end} (b) i n (c) od $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$. $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 7,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 45^\circ \text{C}$. [35]

Veza između k_D i τ_{ω} - Mi smo ranije pokazali (Tabela 9.2) da korišćenjem jednačine (9.4) može da se odredi konstanta brzine k_D na osnovu analize vremena pojavljivanja oscilacija visokog rednog broja n i da je jednačina (9.4) kvantitativnan opis usrednjene brzine razlaganja vodonikperoksida ukupne reakcije (D). Takav pristup pretpostavlja da je za svaki period evolucije datih BL sistema odgovorna ista reakcija, odnosno da ona važi u celom vremenskom intervalu od početka reakcije u $t = 0$ do trenutka $t = \tau_{\text{end}}$. Ona bi u principu trebala da važi i za predoscilatorni period¹⁹, odnosno

¹⁹ Kasnije će se pokazati da je reakcija odgovorna za pojavu predoscilatornog perioda različita od one odgovorne za oscilatorni period, ali da je i ona pseudoprvog reda u odnosu na vodonikperoksid. Učinjena pretpostavka (9.13) je aproksimacija i kod globalnog razmatranja ukupne reakcije razlaganja vodonikperoksida (D) ona je dozvoljena jer neće promeniti

$$\tau_1 = -\frac{1}{k_D} \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1} + \frac{1}{k_D} \ln [\text{H}_2\text{O}_2]_0, \quad (9.13)$$

gde je $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}$ koncentracija vodonikperoksida na kraju predoscilatornog perioda, odnosno početku oscilatornog perioda τ_1 . Ako se dalje pretpostavi da u slučaju ekvikoncentracionih BL sistema koncentracija $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}$ nije funkcija temperature, onda je dužina oscilatornog perioda $(\tau_{\text{end}} - \tau_1)$, shodno jednačinama (9.4) i (9.13),

$$\tau_{\text{end}} - \tau_1 = \frac{1}{k_D} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}} = \frac{C_{\text{no}}}{k_D}. \quad (9.14)$$

gde je C_{no} konstanta. Oscilatorni opseg reakcije $\tau_{\text{end}} - \tau_1$ može biti napisan i kao proizvod broja oscilacija n i srednjeg perioda po oscilaciji τ_{ω} :

$$\tau_{\text{end}} - \tau_1 = n \times \tau_{\omega}. \quad (9.15)$$

Ukoliko se konstanta brzine k_D pokorava Arrheniusovom zakonu

$$k_D = k_D^0 e^{-E_D/RT}, \quad (9.16)$$

onda je

$$\ln \frac{1}{\tau_{\text{end}} - \tau_1} = \ln \frac{1}{n \times \tau_{\omega}} = \ln \frac{k_D^0}{C_{\text{no}}} - \frac{E_D}{RT}. \quad (9.17)$$

odnosno

$$\ln \frac{1}{n} + \ln \frac{1}{\tau_{\omega}} = \ln \frac{k_D^0}{C_{\text{no}}} - \frac{E_D}{RT}. \quad (9.18)$$

globalnu sliku kinetike reakcije (D) tim pre što je oscilatorni period duži u odnosu na predoscilatorni.

Jednačina (9.18) je veoma značajna. Ona omogućava da se na osnovu analize zavisnosti oscilatornog perioda ($\ln[1/(\tau_{\text{end}} - \tau_1)]$), odnosno ($\ln[1/(n \times \tau_\omega)]$) od recipročne vrednosti temperature ($1/T$), odredi prividna energija aktivacije E_D ukupne reakcije (D). U slučaju kada period τ_ω ne zavisi od temperature (slika 9.19), E_D se može odrediti na osnovu važenja odnosa

$$\ln \frac{1}{n} \propto -\frac{E_D}{RT}. \quad (9.19)$$

U slučaju kada broj oscilacija ne zavisi od temperature, E_D se može odrediti na osnovu važenja odnosa

$$\ln \frac{1}{\tau_\omega} \propto -\frac{E_D}{RT}. \quad (9.20)$$

Körös je prvi uveo određivanje prividne energije aktivacije oscilatorne reakcije Belousov-Žabotinski pod pretpostavkom važenja odnosa (9.20) bez uzimanja u obzir celog oscilatornog perioda, već perioda pojedinih oscilacija čime je implicitno pretpostavio da izabrani periodi reprezentuju ceo oscilatorni period.[191]

Na osnovu vrednosti prividnih energija aktivacije, kako za ukupan proces, tako i za pojedine periode, mogu se izvesti dva opša zaključaka za BL sisteme niske i srednje kiselosti čija je evolucija okarakterisana relaksacionim oscilacijama ostvarenim pri datim uslovima.

- Ukupna reakcija razlaganja vodonikperoksida (D) je kinetički određena dominantnošću reakcije (O) na šta ukazuje bliskost vrednosti prividnih energija aktivacije ovih procesa. Za sisteme niske kiselosti vrednosti energije aktivacije je 120-126 kJ/mol, a srednje kiselosti 77-79 kJ/mol.
- U oscilatornom periodu, u kome se sukcesivno menja dominacija reakcija (R) i (O), čije su prividne energije aktivacije oko 34 i oko 77 kJ/mol respektivno, takođe se može prihvatiti da je kod posmatranih BL sistema kinetika ukupne reakcije (D) određena reakcijom (O) tim više što je oscilatorni period duži od predoscilatornog.

Na kraju, još jedanput podvucimo da iako su izvedeni zaključci na bazi analize karakterističnih perioda rezultat niza aproksimacija oni su se pokazali dovoljno tačni za opisivanje kinetike BL reakcije; njihova validnost

nedvosmisleno ima potvrdu iz analize evolucije vodonikperoksida u vremenu. [59, 60]

9.5.2.2. Energija aktivacije procesa u predoscilatornom periodu

Kako je kinetika u toku dominacije reakcije (R) bez sumnje prvog reda u odnosu na vodonikperoksid [59,60], znači da je brzina reakcije određena jednačinom

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k_R [\text{H}_2\text{O}_2]. \quad (9.21)$$

gde k_R označava konstantu brzine reakcije (R). Dalje, kod razmatranja kinetike reakcije (D) mi smo uspeli da ustanovimo uslovljenost kinetike ove reakcije i reakcije (O). Postavlja se pitanje da li moguće definisati kinetiku na osnovu analize predoscilatornog perioda i da li će ona biti saglasni zakonitosti (9.21). Razmatranja koja slede upravo idu u pravcu odgovora na postavljeno pitanje.

Ukoliko je početna koncentracija joda niža od njegove stacionarne vrednosti u reakcionom sistemu, onda predoscilatorni period treba praktično da odgovara vremenu dominacije reakcije (R). Ukoliko je početna koncentracija joda viša od njegove stacionarne vrednosti, onda bi predoscilatorni period trebalo da odgovara vremenu dominacije reakcije (O).²⁰ [126, 127] Oscilogrami ovde posmatranih BL sistema ukazuju da predoscilatorni period odgovara vremenu dominacije reakcije (R). Tada važi jednačina (9.21), koja se može integrisati u granicama od $t = 0$ do $t = \tau_1$,

$$\tau_1 = \frac{1}{k_R} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_0}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}}. \quad (9.22)$$

Ukoliko u datom opsegu temperatura koncentracija vodonikperoksida u τ_1 ne zavisi od temperature, a što je moguće u slučaju ekvikoncentracionih sistema različitih temperatura [33], tada je

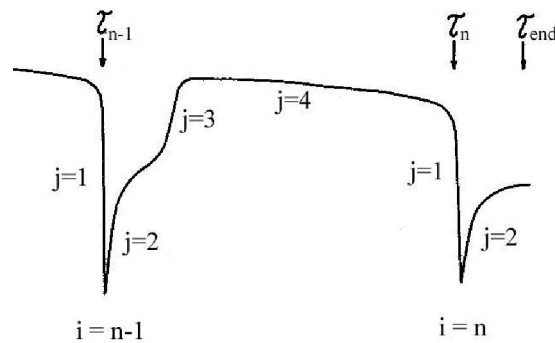
²⁰ Početno stanje sistema uvek teži datom stacionarnom stanju.

$$k_R = C_3 \frac{1}{\tau_1} \quad \text{gde je} \quad C_3 = \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_{\tau_1}}. \quad (9.23)$$

Očigledno da je sada τ_1 analog konstante brzine k_R . Uvrštavanjem Arrhenijusovog izraza za konstantu brzine reakcije k_R u jednačinu (9.23), može se odrediti energija aktivacije reakcije (R), $E_R = 34 \text{ kJ/mol}$. [33].

9.5.3. Jodidna kinetika

Kod relaksacionih jodidnih oscilacija se uočavaju asimetrične oscilacije sa četiri karakteristične grane (slika 9.21, [20, 31]). Prva grana ($j = 1$) je karakteristična za prelaz BL sistema iz stanja maksimalnog u stanje minimalnog sadržaja jodida, a druga ($j = 2$) i treća ($j = 3$) obrnutom prelazu, povratku sistema u stanje maksimalne koncentracije jodida. Četvrta grana ($j = 4$), slično kao i u predoscilatornom periodu, odgovara pseudoustaljenom stanju maksimalnog sadržaja jodida. Stanje minimalne koncentracije jodida, u posmatranoj vremenskoj skali, je kratko i takođe je pseudoustaljeno stanje. Tako maksimalne i minimalne koncentracije jodida definišu granične vrednosti koncentracija karakteristične za dva pseudoustaljena stanja koja BL sistem periodično doseže u vremenu.



Slika 9.21. Karakteristični razvoj poslednje dve jodidne oscilacije.[31]

Jodidna kinetika reakcija (R) i (O) zatvorenog BL sistema - Na osnovu faznih odnosa koncentracija vrsta u vremenu (slika 9.1), kao i rezultata

istrazivanja [14, 33, 67, 129, 130] očigledno je da je stanje maksimalne koncentracije jodida određeno dominacijom reakcije (R), a minimalne dominacijom reakcije (O). Naime, na jodidnom oscilogramu ekstremne vrednosti potencijala jodidne jon-osetljive elektrode reprezentuju stanja dominacija reakcija (R) i (O); one pripadaju datim vremenskim funkcijama logaritamskog oblika, koje pri datim uslovima konvergiraju jedna drugoj, i one su pseudo ustaljene koncentracije jodida u stanjima određenim dominacijom reakcije (R), odnosno (O), slika 9.12. Razvoj logaritamskih funkcija (u vremenu) odgovara početnim brzinama promene jodida u trenutku započinjanja date grane pseudostacionarnog stanja, i koje su pseudoprvog reda u odnosu na jodid. Ovi zakoni se mogu dovesti u vezu sa zakonima brzina reakcija razlaganja vodonikperoksida u periodima (R) i (O).[33,59,60]

Naime, funkcija maksimuma jodidne koncentracije može da se opiše zakonom bzine

$$-\frac{d[I^-]_{\max}}{dt} = k_{\max} [I^-]_{\max} \quad (9.24)$$

a funkcija minimuma zakonom bzine

$$\frac{d[I^-]_{\min}}{dt} = k_{\min} [I^-]_{\min} \quad (9.24a)$$

Iz analize ekvikoncentracionih BL sistema različitih temperatura posredstvom jednačina (9.24) i (9.24a), utvrđene su vrednosti konstanti brzina k_{\max} i k_{\min} . Iz zavisnosti $\ln k_{\max}$ od $1/T$ i $\ln k_{\min}$ od $1/T$ određene su energije aktivacije od 35 kJ/mol, odnosno 75 kJ/mol redom. One su pripisane procesima (R) i (O).[32] Sve to ukazuje na povezanosti konstanti k_{\max} i k_{\min} sa konstantama k_R i k_O , odnosno o direktnoj proporcionalnosti koncentracija jodida ($[I^-]_{\max}$ i $[I^-]_{\min}$) sa trenutnim koncentracijama vodonikperoksida u stacionarnim stanjima reakcije (D). Veza se može opisati izrazima

$$k_{\max} = C_4 k_R \quad (9.25)$$

$$k_{\min} = C_5 k_O. \quad (9.25a)$$

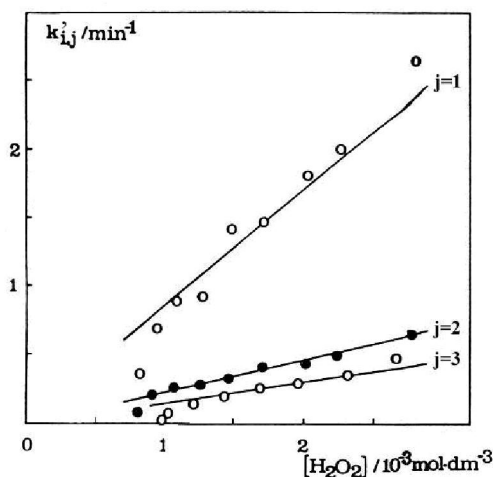
C_4 i C_5 su konstante.

Jodidna kinetika prelaza između stanja R i O - Jodidna kinetika u oscilacijama (slika 9.21) se pokorava zakonu brzine pseudoprvog reda u odnosu na jodid. Tačnije, početne brzine u jodidnim granama $j = 1, 2, 3$ se mogu opisati opštim izrazom

$$\left(\frac{d[I^-]}{dt} \right)_{i,j} = \pm k_{i,j} [I^-], \quad (i = 1, 2, 3, \dots, n; j = 1, 2, 3), \quad (9.26)$$

gde je i redni broj oscilacije. Predznak je negativan u slučaju $j = 1$, a pozitivan za $j = 2$ i $j = 3$. [20, 31] Konstante brzina jednačine (9.26) su funkcije rednog broja oscilacije (slika 9.22), bez obzira na početnu koncentraciju vodonikperoksida, ali pri konstantnom sastavu u odnosu na druge vrste; one su i linearne funkcije trenutne koncentracije vodonikperoksida na početku date grane oscilacija²¹ (slika 9.22):

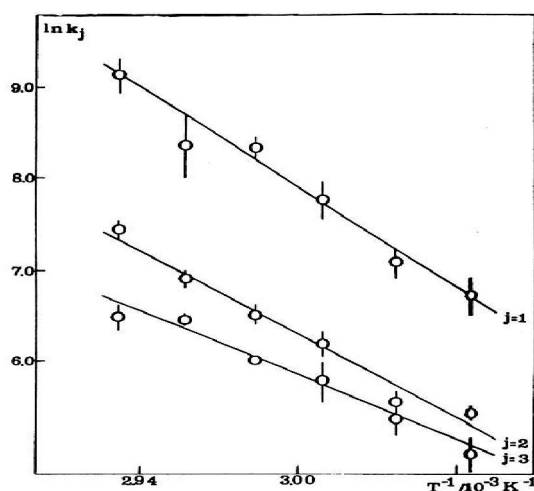
$$k_j = \frac{k'_{i,j}}{[H_2O_2]_{i,j}} \quad (i = 1, 2, \dots, n; j = 1, 2, 3), \quad (9.27)$$



Slika 9.22. Prikaz funkcionalnog odnosa $k'_{i,j}$ i peroksidne koncentracije na početku date grane oscilacija za slučaj zatvorenog BL sistema. Početna koncentracija sumporne kiseline je $4,90 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, a kalijum-jodata $7,35 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i vodonikperoksida $4,00 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. $T = 53,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. [31]

²¹ Trenutne koncentracije vodonikperoksida su računski dobijene korišćenjem jednačine za brzinu razlaganja vodonikperoksida po reakciji pseudoprvog reda u odnosu na vodonikperoksid pri čemu je konstanta brzine k_D određena iz analize serije BL sistema promenljive početne koncentracije vodonikperoksida korišćenjem jednačine (9.4). [31]

Sada možemo da kažemo da je jodidna kinetika u oscilacijama pseudoprvog reda i u odnosu jodid i u odnosu na vodonikperoksid pri čemu je konstante brzina k_j . Njena temperaturska zavisnost se pokorava Arrheniusovom zakonu (slika 9.23). Tako su za jodidne reakcije u granama oscilacija određene energije aktivacije: $E_1 = 152$ kJ/mol, $E_3 = 126$ kJ/mol i $E_3 = 94$ kJ/mol.[31]



Slika 9.23. Arrhenius-ova zavisnost između konstante k_j ($j = 1, 2, 3$) i temperature.[31]

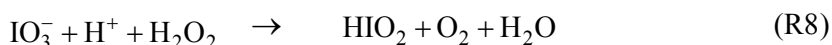
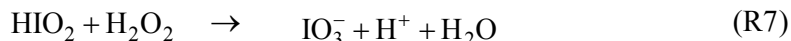
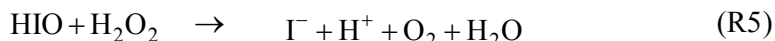
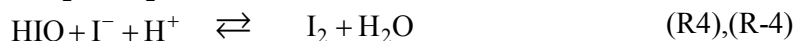
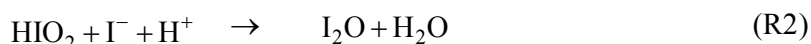
9.6. Model mehanizma BL reakcije

Naučna istraživanja su uvek usmerena ka apsolutnoj spoznaji objekta posmatranja. I u ovom slučaju je ista situacija. Traži se model mehanizma reakcije sa ciljem predviđanja ponašanja sistema u vremenu i prostoru, pa tako i njegovog kontrolisanja. Ovde je za modeliranje korišćena analiza stehiometrijskih mreža data u osmoj glavi ove knjige. Uspešnost modeliranja prikazana je kroz numeričke simulacije eksperimentalnih rezultata na bazi postavljenog modela.

9.6.1. Model

U slučaju BL reakcije još uvek nisu pouzdano određene sve intermedijarne vrste. Pod nekim uslovima u sistemu su uočeni i radikali [62], ali kako oscilacije traju od nekoliko minuta do nekoliko dana, smatra se da reakcije

između njih nisu neophodne za postavljanje osnovnog modela koji bi trebalo da opiše glavne eksperimentalno nađene samoorganizacione fenomene. U literaturi se, zato, sreću različite analize kako reakcija koje se smatraju važnim za formiranje modela, tako i samih modela. [1-14, 55-58, 62-64, 67, 74-80, 95, 98-101, 126-151, 153, 165] Danas se smatra da je model koga je predložio Schmitz 1987 [129, 130], a koji je kasnije doraden u cilju boljeg usaglašavanja sa eksperimentalnim rezultatima, model M(1-8) [74, 77, 78, 80]



od svih drugih modela, najbliži realnom mehanizmu.

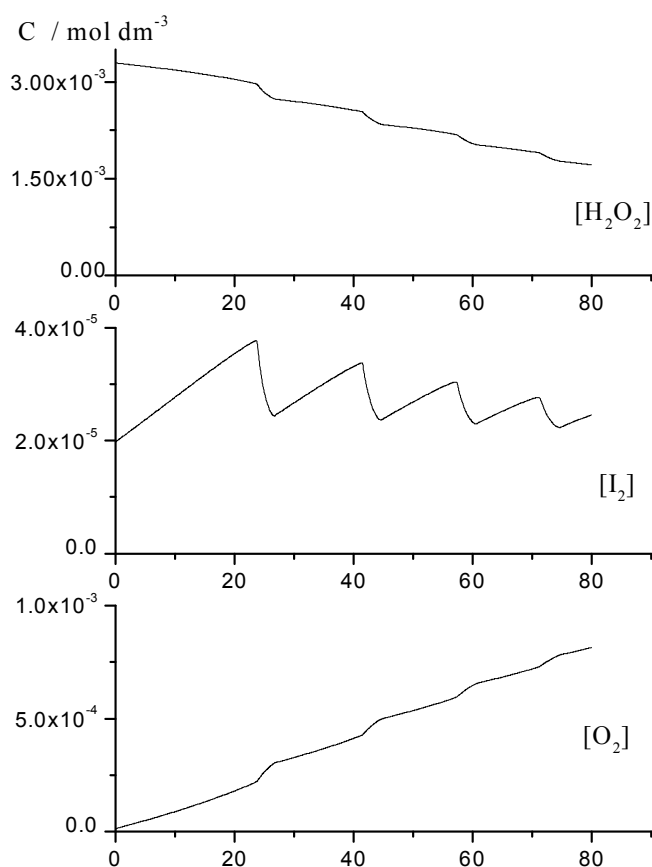
Osnovni model [129, 130] koji se sastoji od prvih šest reakcija, je ujedno prvi objavljeni model jedne oscilatorne hemijske reakcije bez direktnog autokatalitičkog ili autoinhibicionog koraka datog u modelu u vidu elementarnog stupnja. Nestabilnosti u modelu nisu uslovljene ni toplotnim efektima, iako je činjenica da se oni mogu detektovati [94, 157].

Model koji se sastoji od reakcija (R1) do (R8), označen kao M(1-8), sadrži sve neophodne osobine za opisivanje BL reakcije kao složenog nelinearnog reakcionog sistema koji ima oblast multistabilnosti i koji unutar te oblasti može ispoljiti različite oscilatorne evolucije, uključujući i deterministički kaos. Ovaj model koji u suštini ima 11 reakcija, jer su tri povratne, i 10 vrsta od kojih je 5 internih, pored oscilatorne evolucije hemijskih vrsta (slika 9.25), veoma dobro opisuje predoscilatorne periode (slika 9.26), kao i niz drugih fenomena. [14, 55, 71-74, 76-78]

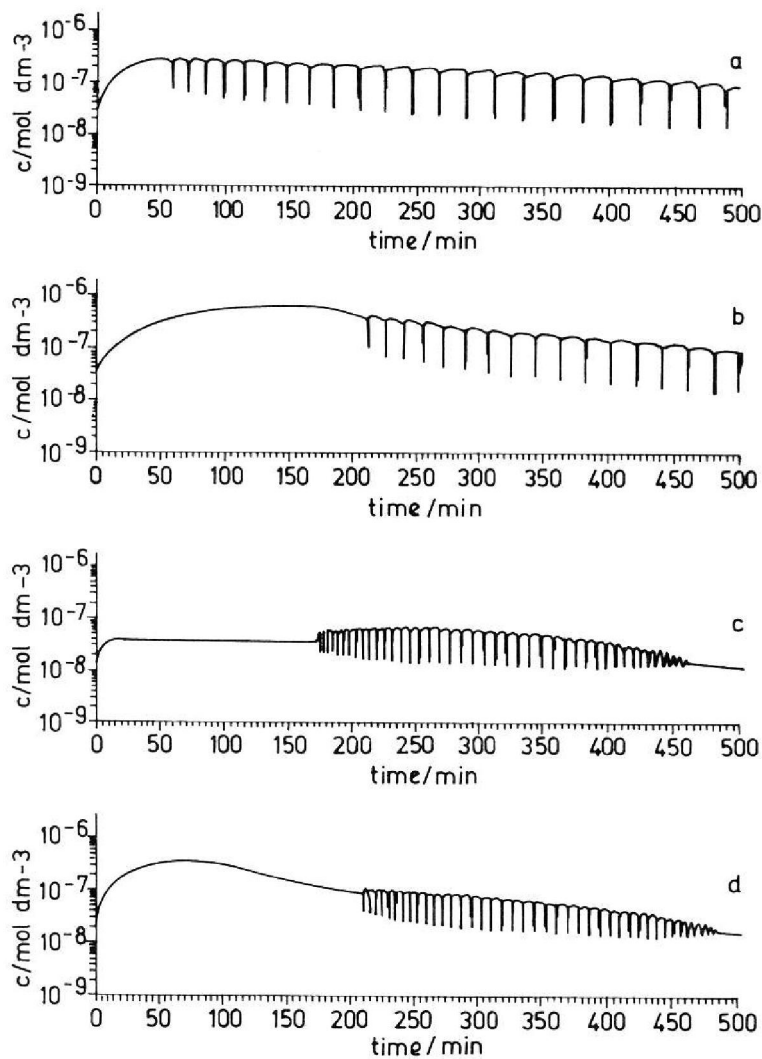
Poslednja detaljna istraživanja pokazuju da simulacije eksperimentalnih pojava urađene pomoću modela bez sedme reakcije (R7) uz malo podešavanje konstante brzine osme reakcije (R8) daju približno iste rezultate kao i one na bazi modela od osam reakcija. [88, 148]

Apsolutno usaglašen model sa realnim mehanizmom BL reakcije još nije osmišljen. I dalje ostaju otvorena suštinska pitanja, pre svega kako to da se

tokom perioda dominantnosti reakcije (O) (slika 9.1) stvara višestruko više kiseonika nego u periodu R a da u jednačini reakcije (O), koja dobro opisuje oksidaciju joda do jodata ne nastaje kiseonik. [1] Da li to znači da se tokom perioda O odigrava još neki drugi značajan paralelan proces koji produkuje kiseonik a koji postojeći modeli nisu uključili? To ne dovodi u pitanje postojanje reakcije (D) koja se uspešno simulira na bazi spomenutih modela (slika 9.25). Zagonetna reakcija bi možda mogla biti redukcija jodata u pravcu stvaranja datih redukcionih vrsta (ali ne do joda) i nastanka kiseonika, reakcija koja bi bila kinetički značajna i istovremeno paralelna reakciji (O) tokom njene dominacije u odnosu na reakciju (R)?



Slika 9.25. Numerička simulacija evolucije koncentracija reaktanta, intermedijera joda i proizvoda kiseonika na bazi modela M(1-8).[37]



Slika 9.26. Numerička simulacija evolucije koncentracije intermedijera jodida u BL sistemu na bazi modela koji se sastoje od podskupova reakcija modela M(1-8): (a) (1)-(6); (b) (1)-(7); (c) (1)-(6) i (8); (d) (1)-(8). Početne koncentracije vrsta i konstante brzina su iste u svim slučajevima.[78]

Numerička simulacija kao što je ova prikazana na prethodne dve slike, radi se na bazi integracije skupa kinetičkih (diferencijalnih) jednačina koje slede iz pretpostavljenog modela:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = v_{-1} + v_{-4} + v_5 - v_1 - v_2 - v_4 \quad (9.28)$$

$$\frac{d[HIO]}{dt} = v_1 + 2v_3 + v_{-4} + v_6 - v_{-1} - 2v_{-3} - v_4 - v_5 \quad (9.29)$$

$$\frac{d[HIO_2]}{dt} = v_1 + v_6 + v_8 - v_{-1} - v_2 - v_7 \quad (9.30)$$

$$\frac{d[I_2O]}{dt} = v_2 + v_{-3} - v_3 - v_6 \quad (9.31)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = v_4 - v_{-4}, \quad (9.32)$$

gde je

$$v_1 = k_1^0 [H^+]^2 [IO_3^-] [I^-] = k_1 [I^-] \quad (9.33)$$

$$v_{-1} = k_{-1}^0 [HIO] [HIO_2] = k_{-1} [HIO] [HIO_2] \quad (9.34)$$

$$v_2 = k_1^0 [H^+] [HIO_2] [I^-] = k_2 [HIO_2] [I^-] \quad (9.35)$$

$$v_3 = k_3^0 [I_2O] = k_3 [I_2O] \quad (9.36)$$

$$v_{-3} = k_{-3}^0 [HIO]^2 = k_{-3} [HIO]^2 \quad (9.37)$$

$$v_4 = k_4^0 [HIO] [I^-] = k_4 [HIO] [I^-] \quad (9.38)$$

$$v_{-4} = k_{-4}^0 [I_2] / [H^+] = k_{-4} [I_2] \quad (9.39)$$

$$v_5 = (k_5' + k_5'' [H^+]) [HIO] [H_2O_2] = k_5 [HIO] [H_2O_2] \quad (9.40)$$

$$v_6 = k_6^0 [I_2O] [H_2O_2] = k_6 [I_2O] [H_2O_2] \quad (9.41)$$

$$v_7 = k_7^0 [HIO_2] [H_2O_2] = k_7 [HIO_2] [H_2O_2] \quad (9.42)$$

$$v_8 = (k_8' + k_8'' [H^+]) [IO_3^-] [H_2O_2] = k_8 [H_2O_2] \quad (9.43)$$

Koncentracije kiseline i jodata su daleko veće od koncentracija posmatranih intermedijera, te je uzeto da su konstantne. Nula u eksponentu konstante brzine označava stvarnu konstantu brzine naznačene reakcije. Koncentracija vode je uračunata u odgovarajuću konstantu brzine. Više detalja o

izboru konstanti brzina može se naći u radovima [3-13, 55-58, 67, 77-80, 82, 86, 88, 126, 130].

Pored ovih brzina po stupnjevima, interesantno je pokazati brzinu po vodonikperoksidu koja može da se predstavi kombinacijom brzina nekih od stupnjeva:

$$\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = -v_5 - v_6 - v_7 - v_8. \quad (9.44)$$

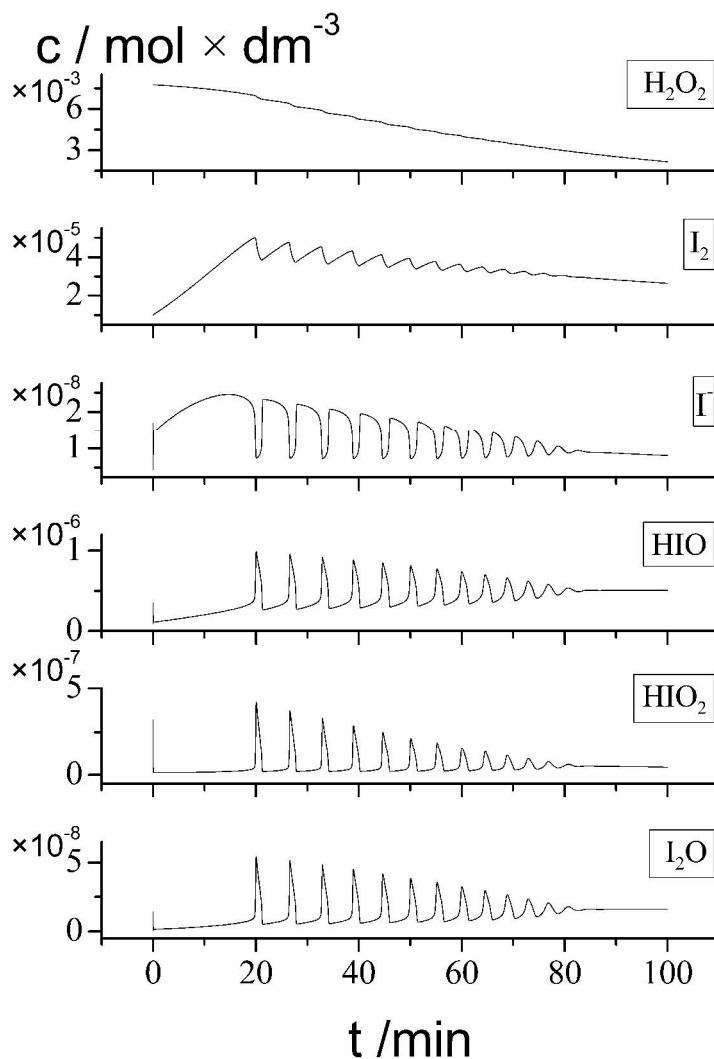
Uspešnost simulacije je uslovljena poznavanjem stvarnih vrednosti konstanti brzina svih reakcija na datoj temperaturi. Kako je to kod ovako složenih sistema najčešće nemoguće²², neke od njih se obično pretpostavljaju. Jedan od postupaka traženja tačnih veličina je upravo usaglašavanje eksperimentalnih rezultata sa onima dobijenim simulacijom procesa ili posmatranog fenomena koga on ispoljava pod posmatranim uslovima. Simulacije eksperimentalnih rezultata su najčešće radene sa setom konstanti brzina datim u tabeli 9.3.

Tabela 9.3. Brzine i konstante brzina reakcija modela M(1-8) koje se najčešće koriste pri simulaciji BL reakcije. Koncentracija vode $[\text{H}_2\text{O}] = 55 \text{ mol/dm}^3$ je uključena u odgovarajuće konstante brzina. Koncentracije $[\text{IO}_3^-] = 0,0474$, $[\text{H}^+] = 0,0958 \text{ mol/dm}^3$ su u tabeli prihvaćene kao konstantne i takođe uračunate u pseudo konstante brzina.

Brzine	Konstante brzina	Reakcije
$v_1 = k_1 [\text{I}^-]$	$k_1 = 1,375 \times 10^2 \text{ min}^{-1}$	(R1)
$v_{-1} = k_{-1} [\text{HIO}] [\text{HIO}_2]$	$k_{-1} = 7,91 \times 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R-1)
$v_2 = k_2 [\text{HIO}_2] [\text{I}^-]$	$k_2 = 4,79 \times 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R2)
$v_3 = k_3 [\text{I}_2\text{O}]$	$k_3 = 5,00 \times 10^{10} \text{ min}^{-1}$	(R3)
$v_{-3} = k_{-3} [\text{HIO}]^2$	$k_{-3} = 3,15 \times 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R-3)
$v_4 = k_4 [\text{HIO}] [\text{I}^-]$	$k_4 = 3,00 \times 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R4)
$v_{-4} = k_{-4} [\text{I}_2]$	$k_{-4} = 46,97 \text{ min}^{-1}$	(R-4)
$v_5 = k_5 [\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_5 = 1,487 \times 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R5)
$v_6 = k_6 [\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_6 = 5,00 \times 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R6)
$v_7 = k_7 [\text{HIO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_7 = 2,00 \times 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$	(R7)
$v_8 = k_8 [\text{H}_2\text{O}_2]$	$k_8 = 2,2303 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$	(R8)

²² Nemogućnost poznavanja konstanti brzina je posledica nemogućnosti izolovanja date reakcije i nerazvijenosti analitičkih metoda i tehnika praćenja kinetički značajnih vrsta.

Uspešnost prikazane simulacije evolucija pojedinih vrsta u BL reakciji koje je moguće i eksperimentalno pratiti je dobar preduslov za sagledavanje faznog odnosa i evolucija i drugih vrsta koje je za sada nemoguće eksperimentalno odrediti. Na slici 9.27. je prikazana paralelna evolucija vrsta koje su prisutne u gore datom proširenom Schmitz-ovom modelu od osam stupnjeva (reakcija).



Slika 9.27. Numerička simulacija evolucije koncentracije vrsta u BL sistemu na bazi modela M(1-8).

9.6.2. Stehiometrijske osobine modela

Na model M(1-8) je primenjena analiza stehiometrijskih mreža po proceduri opisanoj u glavi 8. Pomoću stehiometrijske matrice \mathbf{S} , koja se dobija direktnim čitanjem razlike stehiometrijskih koeficijenata $S_{i,j}$ vrste X_i sa desne i leve strane reakcije j ($S_{i,j} = s_{i,j}^D - s_{i,j}^L$), pri čemu je izabrani redosled vrsta naznačen sa desne strane, a vrednosti njihovih stehiometrijskih koeficijenti u datoj reakciji (prikazanim sa gornje strane matrice) u kolonama reakcija,

$$\mathbf{S} = \begin{array}{cccccccccccc} \text{R1} & \text{R-1} & \text{R2} & \text{R3} & \text{R-3} & \text{R4} & \text{R-4} & \text{R5} & \text{R6} & \text{R7} & \text{R8} & \\ \left[\begin{array}{cccccccccccc} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{I}^- \\ \text{HIO} \\ \text{HIO}_2 \\ \text{I}_2\text{O} \\ \text{I}_2 \end{array} \end{array}$$

izračunata je matrica ekstremnih struja \mathbf{E} :

$$\mathbf{E} = \begin{array}{ccccccc} \text{E1} & \text{E2} & \text{E3} & \text{E4} & \text{E5} & \text{E6} & \text{E7} & \\ \left[\begin{array}{ccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} \text{R1} \\ \text{R-1} \\ \text{R2} \\ \text{R3} \\ \text{R-3} \\ \text{R4} \\ \text{R-4} \\ \text{R5} \\ \text{R6} \\ \text{R7} \\ \text{R8} \end{array} \end{array}$$

U ovoj matrici redovi odgovaraju reakcijama (R1) - (R8), a kolone ekstremnim strujama E_i označenim brojevima od 1 do 7, odnosno reakcionim putevima kada se sistem nalazi u neravnotežnom stacionarnom stanju. Prve tri

kolone označavaju tri ravnotežne reakcije koje, po prirodi stvari, nemaju sumarni stehiometrijski izlaz:

put 1: (R1) + (R-1)

put 2: (R3) + (R-3)

put 3: (R4) + (R-4)

Iz četiri preostale kolone matrice **E**, direktno se čitaju svi reakcioni putevi koji daju stehiometrijski izraz (D), odnosno razlaganje vodonikperoksida na vodu i kiseonik. To su:

put 4: (R2) + (R5) + (R6)

put 5: (R1) + (R5) + (R7)

put 6: (R-1) + (R2) + (R6) + (R8)

put 7: (R7) + (R8).

Pod normalnim uslovima (kada ni jedna od reakcija nije isključena nekim specijalnim izborom vrednosti koncentracija) dešavaju se svi reakcioni putevi paralelno, ali sa različitim udelima. Sa promenom uslova odvijanja procesa, menjaju se njihovi odnosi, što je posebno značajno pri promeni kiselosti sistema ili temperature. U slučaju da se neka reakcija pod izabranim uslovima uopšte ne odvija, što se može desiti u eksperimentu, a i u skraćenim varijantama modela, reakcioni put u kome ona uzima učešće ne postoji. Tako varijanta modela koja se sastoji od prvih šest reakcija ima samo jedan način razlaganja vodonikperoksida (put 4).

Gornja matrica reakcionih struja je dobijena uz pretpostavku da je jod interna vrsta. Kao interna vrsta, jod se ne pojavljuje u konačnom stehiometrijskom izrazu (D). Kada je jod eksterna vrsta²³, i pojavljuje se u odgovarajućim stehiometrijskim izrazima (R) i (O), onda matrica **S** nema odgovarajuću vrstu, a **E** matrica ima šest novih kolona, gde tri daju stehiometrijski izraz (R), a preostale tri stehiometrijski izraz (O). Tako tada, pored reakcionih puteva (D), postoje i reakcioni putevi razlaganja vodonikperoksida uz redukciju jodata do joda (R), i oksidaciju joda do jodata (O), što je postulirao još Bray 1921. Sa ukupnom reakcijom oblika (R), mogući su sledeći reakcioni putevi

²³ Jod se posmatra kao eksterna vrsta samo u slučajevima dominacije ili reakcije (R) kada je proizvod, ili reakcije (O) kada je reaktant, odnosno u oscilatornom periodu reakcije (slike 9.1 i 9.25).

put 8: $2 \times (R1) + 2 \times (R2) + 2 \times (R3) + (R4) + 5 \times (R5)$

put 9: $3 \times (R-1) + 2 \times (R2) + 2 \times (R3) + (R4) + 5 \times (R8)$

put 10: $2 \times (R2) + 2 \times (R3) + (R4) + 3 \times (R5) + 2 \times (R8)$,

a sa ukupnom reakcijom oblika (O), mogući su reakcioni putevi

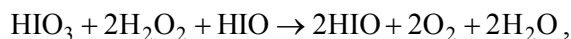
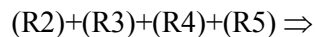
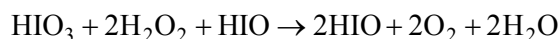
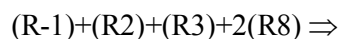
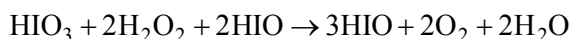
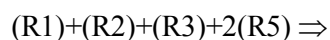
put 11: $2 \times (R-1) + 3 \times (R2) + 2 \times (R-3) + (R-4) + 5 \times (R6)$

put 12: $(R1) + 2 \times (R-3) + (R-4) + 2 \times (R6) + 3 \times (R7)$

put 13: $(R2) + 2 \times (R-3) + (R-4) + 3 \times (R6) + 2 \times (R7)$.

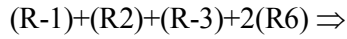
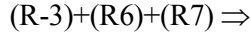
Na taj način je data fina struktura reakcionih puteva (R) i (O), koji se po datom modelu mogu realizovati na tri alternativna načina. Dominacija jednog od njih se dešava u oscilatornom stanju sistema i zavisi od uslova pod kojima se reakcija odvija. Tako je moguće objasniti promene dinamičkih stanja sistema pri različitim kiselostima ili različitim temperaturama.

Pitanje postojanja povratne sprege kao preduslova oscilatornosti, model M(1-8) takođe uspešno zadovoljava, ali ne kroz korak direktne autokatalize ili autoinhibicije već kroz mogućnost njihove realizacije kao reakcionog puta proisteklog iz više koraka. Drugim rečima, iako direktni autokatalitički koraci ne postoje u modelu, oni se mogu formalno izvesti određenim sabiranjima pojedinih reakcija.²⁴ Na primer, autokataliza se dobija kombinacijom reakcija



a autoinhibicaja kombinacijom reakcija

²⁴ Ako se želi ispitati uticaj neke intermedijarne vrste da li je autokatalator ili autoinhibitor, onda se ista posmatra kao reaktant ili produkt i u tom smislu se potom određuju reakcione struje u kojima se posmatrana vrsta nalazi. Ima i drugih načina, preko grafova. [192]



Može se zapaziti postojanje i kubne i kvadratne autokatalize, odnosno autoinhibicije.

9.6.3. Dinamička stanja

Model M(1-8), a i svaka njegova varijanta, ima jasno definisane oblasti monotone i oscilatorne evolucije sistema. Ove oblasti se određuju preko ispitivanja stabilnosti neravnotežnih stacionarnih stanja. Za to je korišćena analiza stehiometrijskih mreža (glava 8). Po proceduri objašnjenjnoj u toj glavi knjige, pomoću stehiometrijske matrice **S** i matrice redova reakcija **K**, izračunata je matrica brzina reakcionih struja **V(j)** i nađeni dijagonalni minori u funkciji reakcionih struja. Kako je koncentracija joda znatno veća od koncentracija intermedijernih vrsta I^- , HIO, HIO_2 i I_2O , onda je njena recipročna vrednost veoma mala i značajan *negativni* minor za određivanje oblasti nestabilnosti stacionarnog stanja postaje onaj koji se dobija uz navedene četiri intermedijarne vrste:

$$M(I^-, HIO, HIO_2 \text{ i } I_2O) =$$

$$\begin{aligned} & 2j_2j_6^3 + 4j_3j_6^3 + 2j_1j_2j_4^2 + 8j_1j_3j_4^2 + 4j_1j_2j_6^2 + 6j_1j_3j_6^2 + 4j_2j_3j_5^2 \\ & + 12j_2j_3j_6^2 + 2j_2j_4^2j_5 + 3j_2j_4j_6^2 + j_2j_4^2j_6 + 4j_3j_4j_5^2 + 6j_3j_4^2j_5 \\ & + 2j_2j_5j_6^2 + j_2j_4^2j_7 + 10j_3j_4j_6^2 + 6j_3j_4^2j_6 + 8j_3j_5j_6^2 + 4j_3j_4^2j_7 \\ & + 4j_3j_5^2j_6 + j_2j_6^2j_7 + 4j_3j_6^2j_7 + 23j_1j_2j_3j_4 + 6j_1j_2j_3j_5 + 21j_1j_2j_3j_6 \\ & + 4j_1j_2j_3j_7 + 6j_1j_2j_4j_6 + 6j_1j_3j_4j_5 + j_1j_2j_4j_7 + 14j_1j_3j_4j_6 \\ & + 14j_2j_3j_4j_5 + 4j_1j_3j_4j_7 + 6j_1j_3j_5j_6 + 12j_2j_3j_4j_6 + j_1j_2j_6j_7 \\ & + 7j_2j_3j_4j_7 + 16j_2j_3j_5j_6 + 4j_1j_3j_6j_7 + 4j_2j_3j_5j_7 + 4j_2j_4j_5j_6 \\ & + 7j_2j_3j_6j_7 + j_2j_4j_5j_7 + 14j_3j_4j_5j_6 + 2j_2j_4j_6j_7 + 4j_3j_4j_5j_7 \\ & + j_2j_5j_6j_7 + 8j_3j_4j_6j_7 + 4j_3j_5j_6j_7 - 2j_2j_3j_4^2 - j_1j_2j_4j_5 - j_1j_2j_5j_6 \end{aligned}$$

(9. 45)

Stacionarno stanje je nestabilno, što je potreban uslov za postojanje oscilacija, kada je suma negativnih sabiraka veća od sume pozitivnih sabiraka. Osnovni problem u traženju te oblasti kod svih malo većih modela nije veličina navedenog izraza, već nepoznavanje vrednosti brzina struja j_i . Zato je važno naglasiti da se isti minor može napisati u funkciji brzina reakcija u neravnotežnom stacionarnom stanju pomoću jednačine

$$\mathbf{v}_{ss} = \mathbf{E} \mathbf{j} \quad (9.46)$$

iz koje slede relacije između brzina reakcija i reakcionih struja u neravnotežnom stacionarnom stanju:

$$\begin{aligned} v_{1,ss} &= j_1 + j_5 \\ v_{-1,ss} &= j_1 + j_6 \\ v_{2,ss} &= j_4 + j_6 \\ v_{3,ss} &= j_2 \\ v_{-3,ss} &= j_2 \\ v_{4,ss} &= j_3 \\ v_{-4,ss} &= j_3 \\ v_{5,ss} &= j_4 + j_5 \\ v_{6,ss} &= j_4 + j_6 \\ v_{7,ss} &= j_5 + j_7 \\ v_{8,ss} &= j_6 + j_7 \end{aligned} \quad (9.47)$$

Koristeći navedene relacije minor može biti napisan u funkciji izabranih brzina reakcija u posmatranom stanju:

$$\begin{aligned} M(\Gamma, \text{HIO}, \text{HIO}_2 \text{ i } \text{I}_2\text{O}) = & 2v_{-3}v_6^2v_5 + v_{-3}v_6v_5v_8 + 6v_{-4}v_{-1}v_6v_5 + 6v_{-3}v_{-4}v_6v_5 + 4v_{-4}v_6v_5v_8 + 4v_{-4}v_5^2v_6 \\ & + 3v_{-3}v_{-1}v_6^2 + 4v_{-3}v_{-4}v_5^2 + 2v_{-4}v_{-1}v_6^2 + v_{-3}v_{-1}v_6v_8 + 6v_{-3}v_{-4}v_{-1}v_5 \\ & + 17v_{-3}v_{-4}v_{-1}v_6 + 4v_{-3}v_{-4}v_{-1}v_8 + 3v_{-3}v_{-4}v_6v_8 + 4v_{-3}v_{-4}v_5v_8 + 4v_{-4}v_{-1}v_6v_8 \\ & - v_{-3}v_{-1}v_6v_5 - 2v_{-3}v_6^3 - 2v_{-4}v_6^2v_5 - 12v_{-3}v_{-4}v_6^2 - 2v_{-4}v_6^3 \end{aligned} \quad (9.48)$$

gde su, radi jednostavnosti, izostavljene oznake za stacionarno stanje. Kako je ovaj izraz i dalje komplikovan, može se izvršiti procena vrednosti brzina u stacionarnom stanju. U posmatranom slučaju, brzina hidrolize joda je najmanje dva reda veličine veća od brzina ostalih reakcija. Sabirci u kojima se ona ne javlja se zato mogu zanemariti, a preostali sabirci podeliti sa v_4 . Takav kriterijum nestabilnosti je mnogo jednostavniji.

$$\begin{aligned}
 2v_6^2v_5 + 12v_{-3}v_6^2 + 2v_6^3 &> \\
 6v_{-1}v_6v_5 + 6v_{-3}v_6v_5 + 4v_6v_5v_8 + 4v_5^2v_6 + 4v_{-3}v_5^2 + 2v_{-1}v_6^2 + \\
 6v_{-3}v_{-1}v_5 + 17v_{-3}v_{-1}v_6 + 4v_{-3}v_{-1}v_8 + 3v_{-3}v_6v_8 + 4v_{-3}v_5v_8 + 4v_{-1}v_6v_8
 \end{aligned}
 \tag{9.49}$$

Deljenjem gornjeg izraza sa v_6^3 , dobija se kriterijum nestabilnosti u funkciji bezdimenzionalnih parametara

$$\begin{aligned}
 2\kappa + 12\alpha + 2 &> \\
 6\beta\kappa + 6\alpha\kappa + 4\kappa\delta + 4\kappa^2 + 4\alpha\kappa^2 + 2\beta & \\
 + 6\alpha\beta\kappa + 17\alpha\beta + 4\alpha\beta\delta + 3\alpha\delta + 4\alpha\kappa\delta + 4\beta\delta &
 \end{aligned}
 \tag{9.50}$$

gde je

$$\alpha = v_{-3}/v_6 = j_2/(j_4 + j_6) \tag{9.51a}$$

$$\beta = v_{-1}/v_6 = (j_1 + j_6)/(j_4 + j_6) \tag{9.51b}$$

$$\delta = v_8/v_6 = (j_6 + j_7)/(j_4 + j_6) \tag{9.51c}$$

$$\kappa = v_5/v_6 = (j_4 + j_5)/(j_4 + j_6) \tag{9.51d}$$

Koristeći veze između brzina reakcija u neravnotežnom stacionarnom stanju

$$\begin{aligned}
 v_5 + v_8 &= v_2 + v_7 \\
 v_1 + v_8 &= v_{-1} + v_7 \\
 v_6 &= v_2 \\
 v_{-3} &= v_3 \\
 v_4 &= v_{-4}
 \end{aligned}
 \tag{9.52}$$

koje takođe slede iz relacija između brzina i reakcionih struja (9.47), gornji kriterijum nestabilnosti može biti napisan i u funkciji drugih izabranih brzina reakcija u posmatranom stanju. Na primer:

$$\begin{aligned}
 &2v_2v_5^2 + 2v_3v_5^2 + 5v_2v_3v_5 > \\
 &2v_1v_2^2 + 5v_2^2v_3 + 2v_2^2v_5 + 4v_2^2v_8 + 17v_1v_2v_3 + 6v_1v_2v_5 \\
 &+ 6v_1v_3v_5 + 4v_1v_2v_8 + 4v_1v_3v_8 + 7v_2v_3v_8
 \end{aligned} \quad (9.53)$$

Generalno, relacije između reakcionih struja i brzina reakcija u stacionarnom stanju, omogućavaju dobijanje uslova nestabilnosti u funkciji parametara koji se eventualno mogu odrediti eksperimentalno. Kako se iz istih relacija mogu izračunati i stacionarne koncentracije pojedinih vrsta, onda se i uslov nestabilnosti može napisati u funkciji tih koncentracija i odgovarajućih konstanti brzina.

Stacionarne koncentracije internih vrsta izračunate iz relacija (9.52) mogu biti napisane na više načina. Jedan od njih je

$$\frac{k_{-3}k_6}{k_3}[H_2O_2]_0[HIO]_{ss}^2(k_{-1}[HIO]_{ss} + k_7) = k_2[I^-]_{ss}(k_1[I^-]_{ss} + k_8) \quad (9.54)$$

$$\frac{k_{-3}k_6}{k_3}[HIO]_{ss}^2\left(1 + \frac{k_7[H_2O_2]_0}{k_2[I^-]_{ss}}\right) = k_5[HIO]_{ss} + k_8 \quad (9.55)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_{-3}k_6}{k_2k_3} \frac{[H_2O_2]_0[HIO]_{ss}^2}{[I^-]_{ss}} \quad (9.56)$$

$$[I_2O]_{ss} = \frac{k_{-3}}{k_3}[HIO]_{ss}^2 \quad (9.57)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}}[HIO]_{ss}[I^-]_{ss} \quad (9.58)$$

Koncentracije intermedijera u neravnotežnom stacionarnom stanju mogu biti date i u funkciji konstanti brzina i vodonikperoksida

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_3 k_5^2 k_7}{k_2 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)]} [H_2O_2] \quad (9.59)$$

$$[HIO]_{ss} = \frac{k_3 k_5}{k_{-3} k_6 P} \quad (9.60)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_7 P^2} \quad (9.61)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_3^2 k_4 k_5^2 k_7}{k_2 k_{-3} k_4 k_6 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)P]} [H_2O_2] \quad (9.62)$$

$$[I_2O]_{ss} = \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6^2 P^2}, \quad (9.63)$$

gde je P parametar dat u implicitnom obliku pomoću relacije

$$P = \frac{1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} + \frac{k_1 k_7}{k_2 k_8}}{1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} + \frac{k_{-1} k_8}{k_5 k_7 [H_2O_2]} + \left(1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2}\right)}. \quad (9.64)$$

Parametar P je funkcija koncentracije vodonikperoksida ali i jodatnog i vodoničnog jona kroz konstante brzina odgovarajućih reakcija. Izraz za parametar P je jednostavniji u slučaju modela koji se sastoji od reakcija (R1) do (R7). U slučaju modela koji se sastoji samo od prvih šest reakcija (R1) do (R6) ne postoji parametar P. Stacionarne koncentracije intermedijera su date sledećim izrazima:

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_3 k_5}{k_{-3} k_6} \left(\frac{k_{-1} k_5 [H_2O_2]}{k_1 k_2} \right)^{1/2} \quad (9.65)$$

$$[\text{HIO}]_{\text{ss}} = \frac{k_3 k_5}{k_{-3} k_6} \quad (9.66)$$

$$[\text{HIO}_2]_{\text{ss}} = \left(\frac{k_1 k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-1} k_2} \right)^{1/2} \quad (9.67)$$

$$[\text{I}_2]_{\text{ss}} = \frac{k_3^2 k_4 k_5^2}{k_{-3}^2 k_{-4} k_6^2} \left(\frac{k_{-1} k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_1 k_2} \right)^{1/2} \quad (9.68)$$

$$[\text{I}_2\text{O}]_{\text{ss}} = \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6^2}. \quad (9.69)$$

Sada se kriterijum nestabilnosti sistema može izvesti uz korišćenje poslednjih izraza za stacionarne koncentracije. Uz dodatno sažimanje sabiraka na bazi eksperimentalnih izučavanja, dobija se veoma dobar aproksimativni izraz:

$$2 \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6 k_8} (8 - 7P) > \left(7 + 4 \frac{k_6 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_3} \right) P^2 + 23 \frac{k_{-1} k_3 k_5}{k_{-3} k_6 k_7} \left(1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} \right) \frac{P}{[\text{H}_2\text{O}_2]}. \quad (9.70)$$

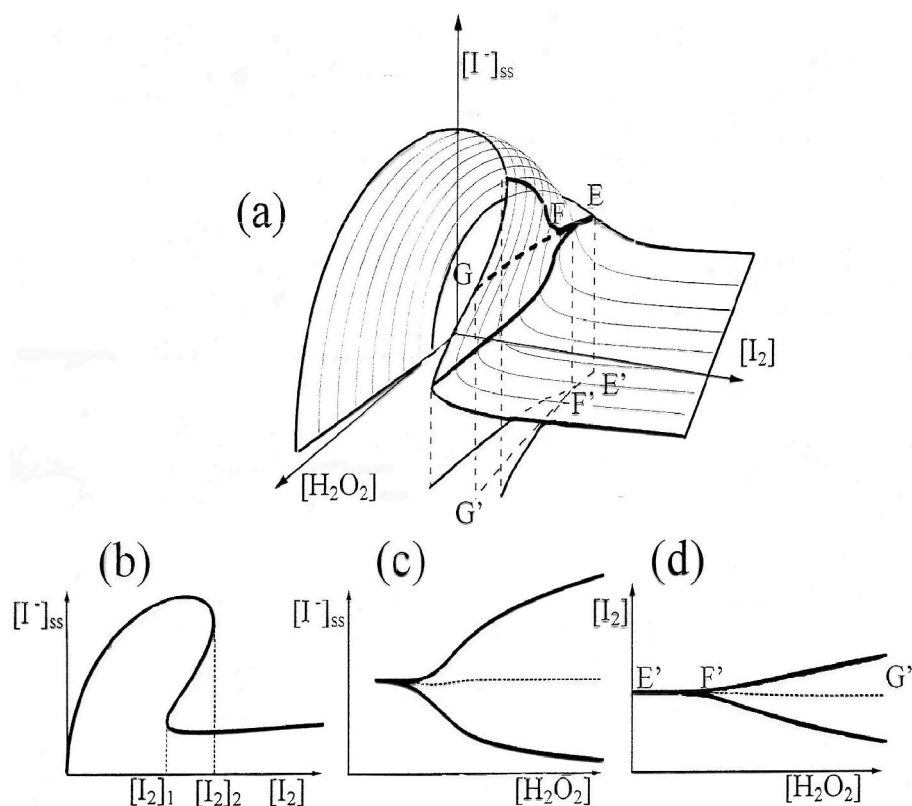
U slučaju modela M(1-6)²⁵, stacionarno stanje je nestabilno kada je ispunjen uslov

$$2 \left(\frac{k_2 k_5 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-1} k_1} \right)^{1/2} > 23 + 8 \frac{k_6 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_3} + 2 \frac{k_{-3} k_6}{k_3 k_4} \left(\frac{k_1 k_2 [\text{H}_2\text{O}_2]}{k_{-1} k_5} \right)^{1/2}. \quad (9.71)$$

Kada se ispuni gornji uslov neravnotežno stacionarno stanje pređe iz stabilnog u nestabilno, sistem prođe kroz prvu bifurkacionu tačku i počne da osciluje. Multistabilnost dobijena na bazi modela (R1) do (R8) u oblasti važenja

²⁵ Model od prvih šest reakcija modela M(1-8)

njegovog kriterijuma nestabilnosti, vidi se na slici 9.28. Detaljnija analiza tog modela i njegovih podvarijanti, može se naći u referencama 56-59, 78-80, 82, 88.



Slika 9.28. Efekat koncentracije vodonikperoksida i joda na stacionarnu koncentraciju jodida u blizini bifurkacione tačke F. Konstante brzina za numerička izračunavanja su uzete iz reference [78]. (a) Presavijena površina $F([I^-]_{ss}, [I_2], [H_2O_2]) = 0$; (b) presek sa ravni $[H_2O_2] = \text{const}$; (c) presek sa ravni $[I_2] = \text{const} = \text{vrednosti } [I_2] \text{ u bifurkacionoj tački F}$; (d) projekcija oblasti nestabilnosti na $[H_2O_2] - [I_2]$ ravan.[38]

Jasno se vidi da povećanje broja vrsta i reakcionih koraka, veoma usložnjava model. Zato se za teorijsku analizu obično prave što jednostavniji modeli, ali dovoljni da opišu glavne karakteristike sistema, a istovremeno takvi da se na njih lako dodaju još neke reakcije. Diskutovani model za BL reakciju je upravo takav.

9.6.4. Normiranje modela

Analiza evolucije ovako složenog procesa može se uraditi i na bazi modela u normiranom obliku. Normiranje je moguće na više načina što zavisi od namene za koju se radi. Kako je u glavi 5 već rečeno, rezultat ne zavisi od normiranja, ali može pomoći u toku rada.

Uvođenjem normiranih koncentracija X , Y , U , V , Z i H , gde je

$$\begin{aligned} X &= [I^-]/[I^-]_{ss}, \\ Y &= [HIO]/[HIO]_{ss}, \\ U &= [HIO_2]/[HIO_2]_{ss}, \\ V &= [I_2O]/[I_2O]_{ss}, \\ Y &= [I_2]/[I_2]_{ss}, \\ H &= [H_2O_2]/[H_2O_2]_0 \end{aligned} \quad (9.72)$$

i parametara

$$\beta = \frac{k_{-3}k_6[H_2O_2]_0[HIO]_{ss}}{k_3k_4[I^-]_{ss}} \quad (9.73)$$

$$\gamma = \frac{k_{-3}k_6k_7[H_2O_2]_0[HIO]_{ss}}{k_2k_3k_4[I^-]_{ss}^2} \quad (9.74)$$

$$\delta = \frac{k_{-1}k_{-3}k_6[HIO]_{ss}^2}{k_2k_3k_4[I^-]_{ss}^2} \quad (9.75)$$

$$\xi = \frac{k_{-3}[HIO]_{ss}}{k_4[I^-]_{ss}} \quad (9.76)$$

$$\mu = \frac{k_5[H_2O_2]_0}{k_4[I^-]_{ss}} \quad (9.77)$$

dobija se sledeći sistem normiranih diferencijalnih jednačina:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{[I_2]_{ss}}{[I^-]_{ss}} [\delta YU + \mu YH + Z - XY - (\delta - \beta + \mu)X - \beta XU] \quad (9.78)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = \frac{[I_2]_{ss}}{[HIO]_{ss}} [(\delta - \beta + \mu)X + \beta VH + 2\xi(V - Y^2) + Z - XY - \delta YU - \mu YH] \quad (9.79)$$

$$\frac{dU}{d\tau} = \frac{[I_2]_{ss}}{[HIO_2]_{ss}} [(\delta - \beta + \mu)X + (\beta + \gamma - \mu)H + \beta(VH - XY) - \delta YU - \gamma UH] \quad (9.80)$$

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{[I_2]_{ss}}{[I_2O]_{ss}} [\beta(XU - VH) - \xi(V - Y^2)] \quad (9.81)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = XY - Z \quad (9.82)$$

$$\frac{dH}{d\tau} = \frac{[I_2]_{ss}}{[H_2O_2]_{ss}} [-\mu YH - \beta VH - \gamma UH - (\beta + \gamma - \mu)H]. \quad (9.83)$$

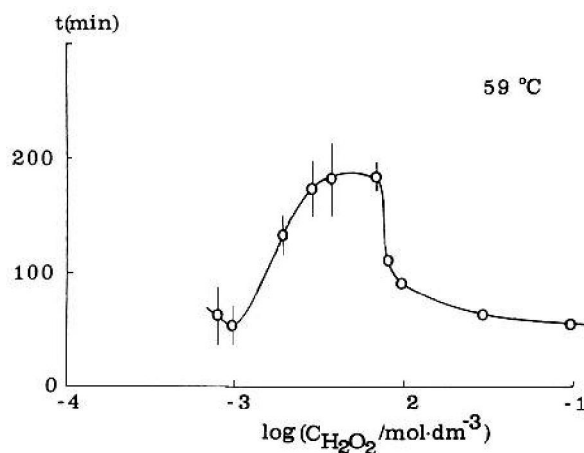
9.6.5. Simulacije različitih eksperimentalnih pojava u funkciji modeliranja

Model za opisivanje mehanizma jedne oscilatorne reakcije trebalo bi, pre svega, da može da opiše oscilatornu evoluciju intermedijera. Fina struktura modela se dobija njegovim usaglašavanjem sa ostalim eksperimentalno primećenim pojavama. Pri tome, ili je potrebno uvesti još neku reakciju u model, ili iskorigovati neke od postojećih konsatnti brzina. Tako je rađeno, a i dalje se radi, u slučaju Bray-Liebhaafsky reakcije.

Još 1990. godine je publikovan rad [75] u kome je ispitivana moguća hemijska aktivnost rastvorenog kiseonika nastalog u toku reakcije na dosezanje maksimuma jodidne koncentracije, što odgovara uspostavljanju pseudo-stacionarnog stanja sistema. U radu se razmatra njegova reakcija sa jodom, pri čemu je definisana odgovarajuća jednačina reakcije:



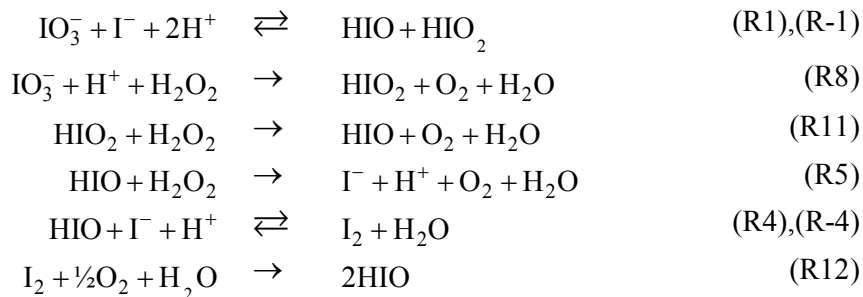
Naime, uticaj kiseonika je ispitivan posmatranjem vremena potrebnog da sistem dosegne maksimalnu vrednost koncentracije jodida, odnosno da stigne u neravnotežno pseudostacionarno stanje slika 9.29.



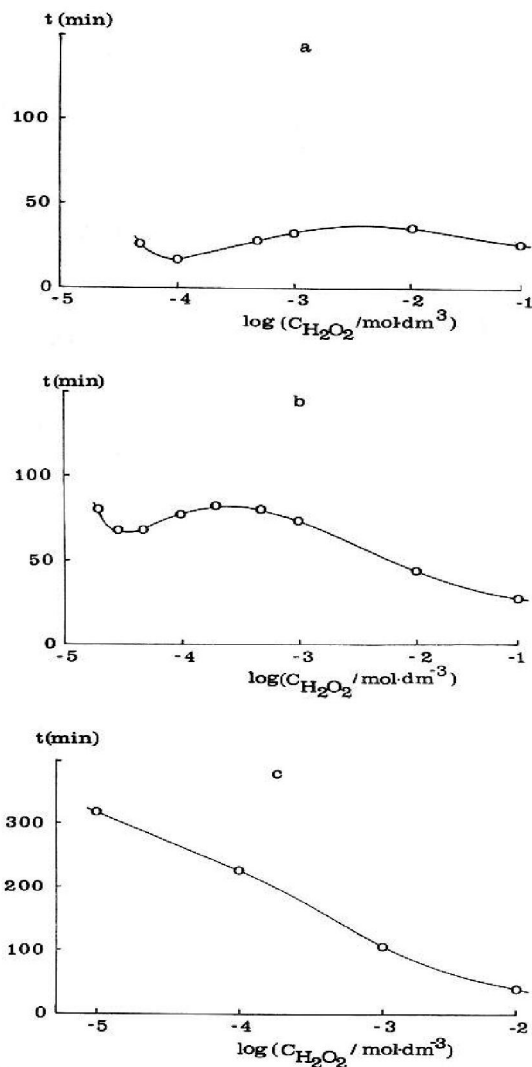
Slika 9.29. Zavisnost vremena doseganja maksimalne vrednosti jodidne koncentracije u predoscilatornom periodu BL reakcije, od logaritma početne koncentracije vodonikperoksida. $T = 332 \text{ K}$. Početna koncentracija sumporne kiseline je $2,45 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$, a kalijumjodata $7,35 \times 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$. [75]

Vidi se da je vreme potrebno za doseganje maksimalne koncentracije jodida veoma neobična funkcija početne koncentracije vodonikperoksida.

Analizom sledećeg skupa reakcija [75]



dobijen je isti oblik zavisnosti (slika 9.30) posmatranog perioda od početne koncentracije vodonikperoksida.

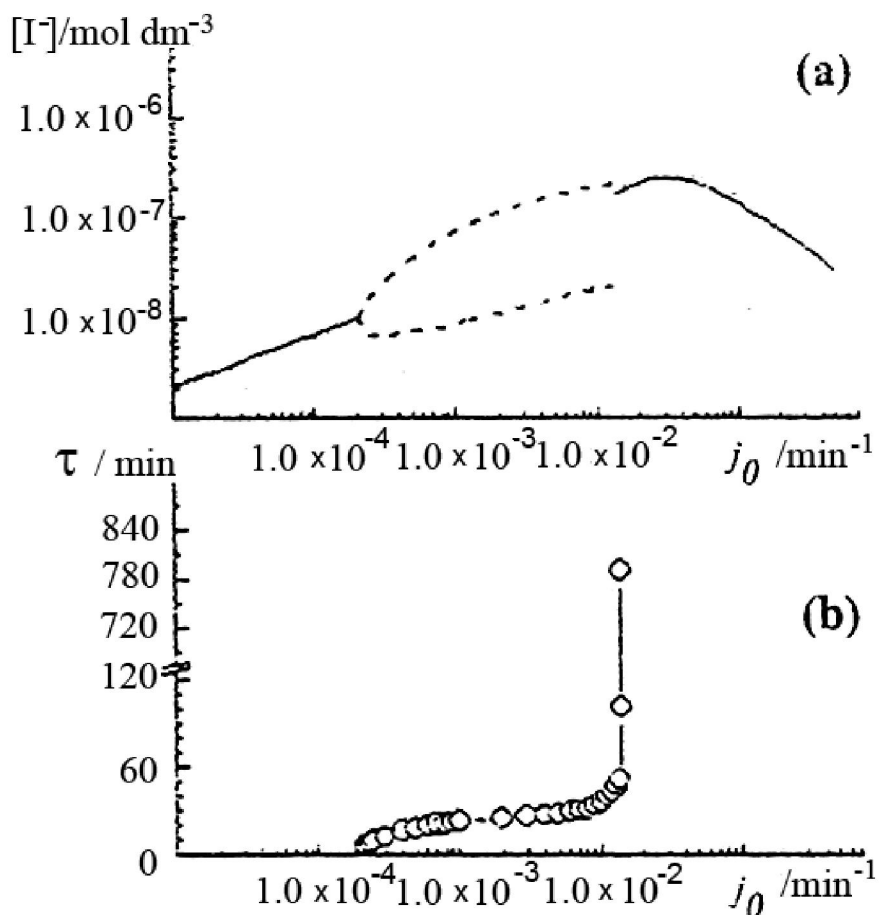


Slika 9.30. Simulacija zavisnosti vremena dostizanja maksimalne vrednosti jodidne koncentracije u pred-oscilatornom periodu BL reakcije, t , od logaritma početne koncentracije vodo-nikperoksida.[75]

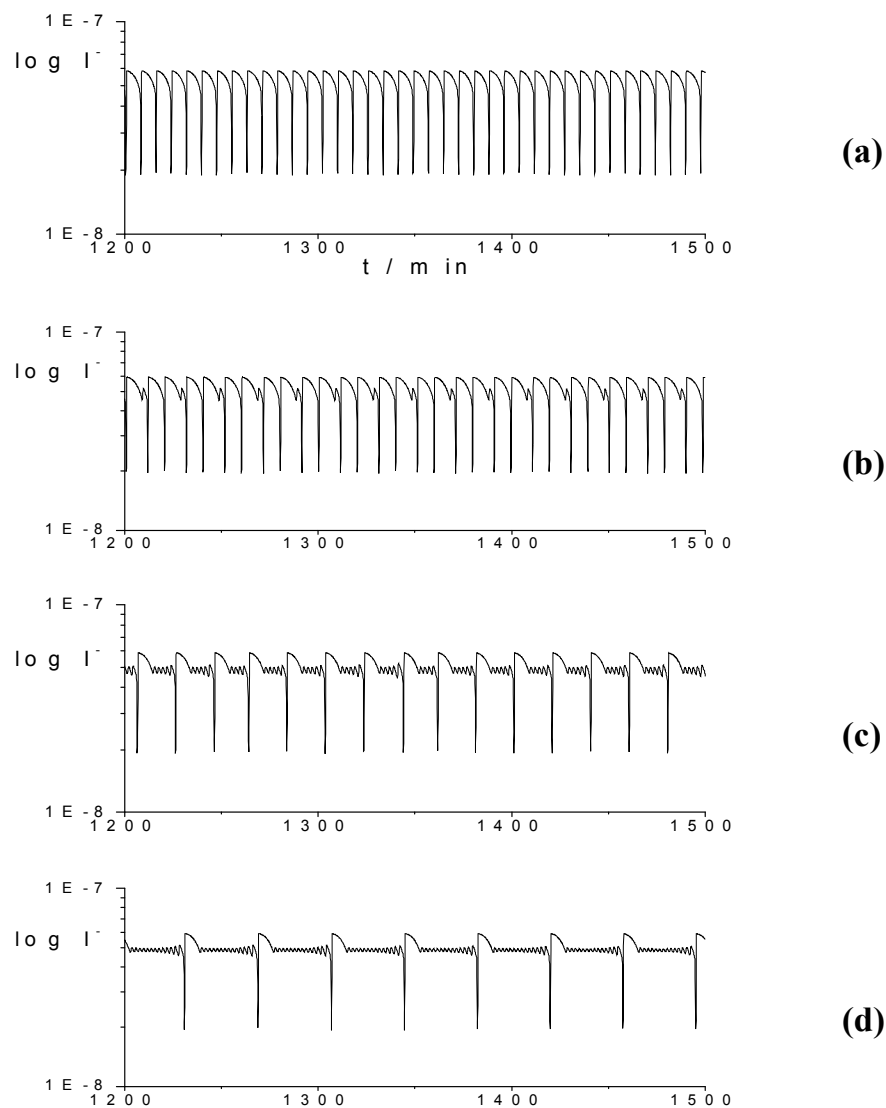
Hemijski uticaj kiseonika uveden u model R(1-6) na način dat u referenci [75] nije pokazao da on ima značajan doprinos evoluciji sistema.

Model R(1-8) je do sada više puta testiran kroz simulaciju različitih eksperimentalnih pojava. Tako je, u slučaju reakcije u uslovima otvorenog reaktora, bez ikakvih dodatnih doterivanja konstanti brzina, dobijen bifurkacioni dijagram blizak realnom, (slika 9.31).[179] Na slici 9.32. je prikazana numerička

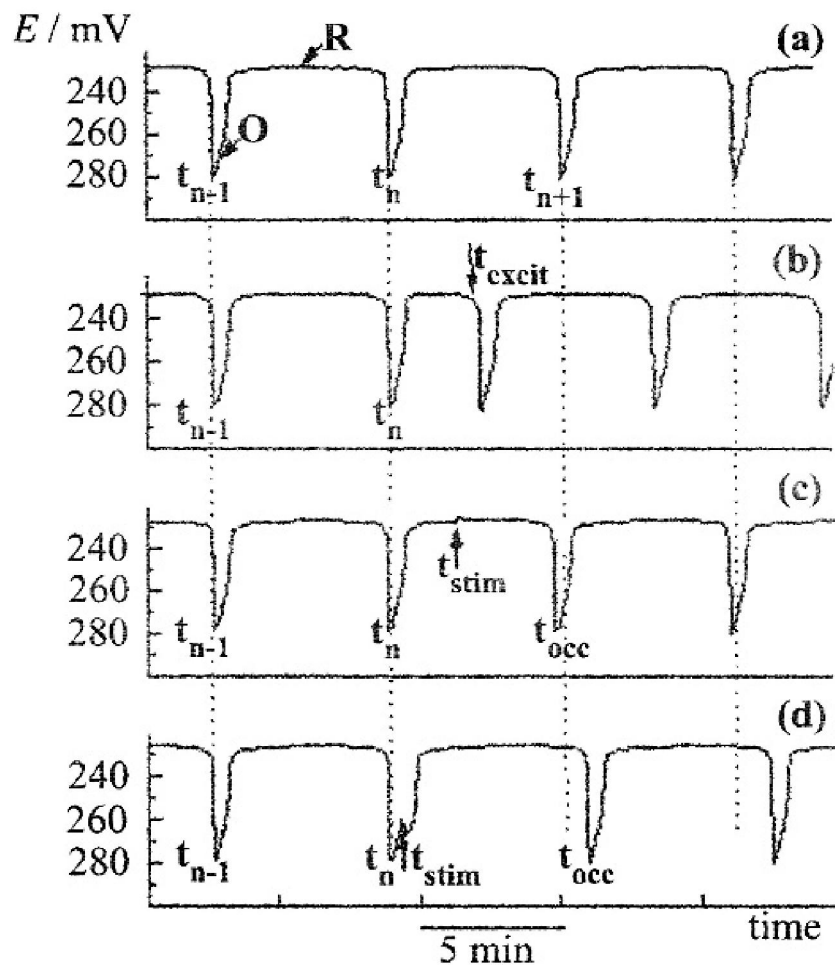
simulacija oscilacija mešanih modova 9.32(b) i (d) i determinističkog haosa 9.32(c), a na slikama 9.33. i 9.34. realne i simulirane pulsne perturbacije BL reakcionog sistema jodidom.



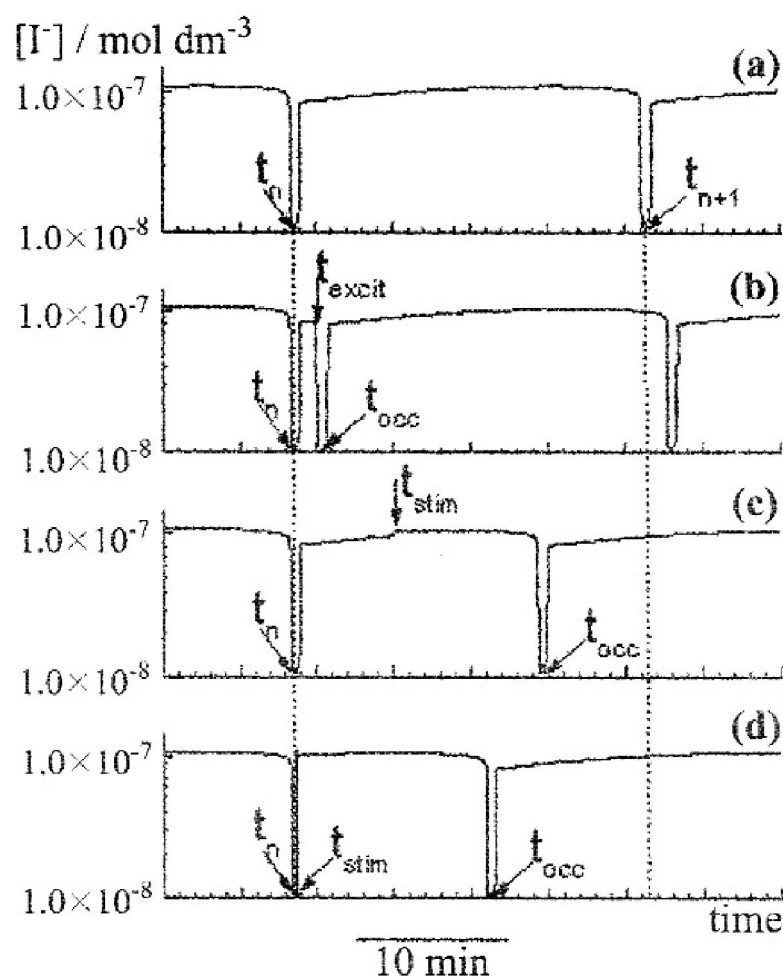
Slika 9.31. (a) Bifurkacioni dijagram dobijen na bazi simuliranih oscilograma. (b) Period oscilovanja u funkciji protoka kao kontrolnog parametra j_0 . $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 9,58 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{KIO}_3]_0 = 4,74 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1,55 \times 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60^\circ \text{C}$ [179]. Bifurkaciona tačka dobijena pri nižim protocima odgovara superkritičnoj Hopfovoj bifurkacionoj tački, a ona pri višim protocima sedlastoj petlji.



Slika 9.32. Numerička simulacija oscilacija jodidne koncentracije (u $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) BL reakcije u otvorenom reaktoru (segment od 1200 do 1500 min). (a) Regularne oscilacije, $k_f = 4.70 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$; (b) i (d) oscilacije mešanih modova, $k_f = 4.90 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $k_f = 5.10 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, redom; (c) deterministički kaos koji se poznaje po nepravilnim periodama pojavljivanja iste faze oscilacije, npr. izraženog minimuma, i po različitom broju malih oscilacija unutar osnovnih, $k_f = 5.00 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$.



Slika 9.33. Pulsne perturbacije izazvane dodatkom jodida u različitim fazama oscilacije. Ispitivanja su rađena u otvorenom reaktoru. (a) Neperturbovane relaksacione oscilacije sa kratkim oksidacionim (O) i dugim redukcionim (R) periodom, dobijene u otvorenom reaktoru pri specifičnom protoku $j_0 = 1,92 \times 10^{-3} \text{ min}^{-1}$. (b) Perturbacija u t_{excit} koja za posledicu ima trenutnu pojavu nove oscilacije. (c) Perturbacija u t_{stim} koja izaziva prevremenu pojavu naredne oscilacije. (d) Perturbacija u t_{stim} koja izaziva kašnjenje naredne oscilacije. Količina perturbatora u poslednja dva slučaja iznosila je $4,70 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. [179]



Slika 9.34. Numerička simulacija evolucije (a) neperturbovanog i (b), (c) i (d) perturbovanog BL sistema u CSTR reaktoru. Količina perturbatora u poslednja dva slučaja iznosila je $7,50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$. [179]

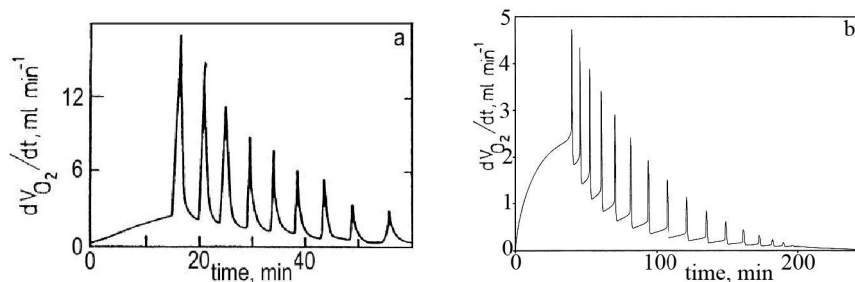
Takođe je interesantno napomenuti da i model koji ne sadrži prvu reakciju, odnosno model koji sadrži reakcije (2) do (8), opisuje oscilatornu evoluciju sistema [80]. Međutim, pošto je prva reakcija sastavni deo svakog

realnog BL sistema, takav model ima samo teorijski značaj bitan za podešavanje konstanti brzina u funkciji simuliranja eksperimentalno nađenih pojava.

Istraživanja Valenta, Adamčikove i Ševčika [74,168] pokazuju da bi modelu M(1-8) trebalo pridružiti i fizički proces odlaženja rastvorenog joda i kiseonika ($I_2(aq)$, $O_2(aq)$) iz reakcionog sistema u gasnu fazu ($I_2(g)$, $O_2(g)$)



Uključivanjem reakcija (R10) i (R11) u model M(1-8) ostvarena je simulirana oscilatorna evolucija koncentracija vrsta još bliža odgovarajućim evolucijama posmatranih realnih sistema (slika 9.35). Ipak, primetimo da se uočavaju razlike u strukturi minimuma realnih i simuliranih kiseoničnih oscilacija koje su kao lik u ogledalu. To je posledica osobina modela M(1-8).



Slika 9.35. Realna (a) i simulirana (b) brzina evolucije gasnog kiseonika BL sistema. Simulacija realizovana na bazi modela M(1-8) proširenog reakcijama (R10) i (R11). [74,168]

Iz izloženog se vidi da je pretpostavljeni model veoma dobar, ali da bi za još uspešnije modeliranje mehanizma BL reakcije bilo dobro uzeti u obzir, sa jedne strane zanemarene entalpije reakcija i njihove efekte [157], a sa druge odgovarajućeg uključivanja u modele rastvornog kiseonika. Novija istraživanja idu u pravcu teorijskih izračunavanja egzistencije datih vrsta i mogućih reakcija između njih [43, 44, 148-150] sa ciljem dubljeg razumevanja postojećih reakcija i predviđanja novih koje je za sada nemoguće izolovati i eksperimentalno istraživati. No takva su istraživanja skopčana sa nizom drugih teorijskih i tehničkih problema. I konačno, večno pitanje uticaja vode koji se *a priori* uzima kao konstantan i koji se smatra da se ne menja promenom sastava i koncentracija vrsta posmatranog reakcionog sistema, veoma je diskutabilno i otvoreno pitanje.

Literatura

1. Bray, W. C, A Periodic Reaction in Homogeneous Solution and Its Relation to Catalysis, *J. Am. Chem. Soc.* 43 (1921) 1262-1267.
2. Bray, W. C, Liebhařsky, H. A, Reaction involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. I. Introduction, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 38-44.
3. Bray, W. C, Coulkins, A. L, Reaction involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. II, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 44-47.
4. Liebhařsky, H. , Reactions involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. III, The Reduction of Iodate Ion by Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 896-911.
5. Liebhařsky, H. A, Reaction involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. IV, The Oxidation of Iodine to Iodate Ion by Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931) 2074-2090.
6. Liebhařsky, H. A, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by the Iodine-Iodate Couple. II. The rate of Oxidation of Oxidation in Neutral Solution of Hydrogen Peroxide by Iodine, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3499-3503.
7. Liebhařsky, H. A, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by the Iodine-Iodate Couple. III. The rate of Oxidation of Oxidation in Acid Solution of Hydrogen Peroxide by Iodine, *J. Am. Chem. Soc.* 54 (1932) 3504-3508.
8. Liebhařsky, H. A, Mohammed, A, The Kinetic of the Reduction in Acid Solution of Hydrogen Peroxide by Iodide Ion, *J. Am. Chem. Soc.* 55 (1933) 3977-3086.
9. Liebhařsky, H. A, The Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide by the Iodine-Iodate Couple. IV. The Approach of the Steady State, *J. Am. Chem. Soc.* 56 (1934) 2369.
10. Liebhařsky, H. A, Wu, L. S, Reaction involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. V. Introduction to the Oscillatory Decomposition of Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7180-7187.
11. Liebhařsky, H. A, McGovock, W. C, Reyes, R. J, Roe, G. M, Wu, L. S, Reaction Involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. VI. Oxidation of Iodine by Hydrogen Peroxide at 50 °C, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 87-91.
12. Liebhařsky, H. A, Roe, G. M, The Detailed Mechanism of the Dushman Reaction Explored by Computer, *Int. J. Chem. Kinet.* 11 (1979) 693-703.
13. Liebhařsky, H. A, Furuichi, R., Roe, G. M, Reaction involving Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate Ion. VII. The Smooth Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide, Mainly at 50 °C, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 51-56.
14. Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Vukojević, V, *Dinamika nelinearnih procesa – Od monotone do oscilatorne evolucije*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd 2004.

15. Anić, S, Mitić, D, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebhaufsky Reaction. I. Controlled Development of Oscillations, *J. Serb. Chem. Soc.* 50 (1985) 53-59, 505.
16. Anić, S, Mitić, D, Veselinović, D, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebhaufsky Reaction. II. Potentiometric and pH-Metric Tracing, *J. Serb. Chem. Soc.* 50 (1985) 529-533.
17. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Some New Details in the Kinetic Considerations of the Oscillatory Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 539-542.
18. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, The Oscillatory Decomposition of H_2O_2 Monitored by the Potentiometric Method with Pt and $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ Indicator Electrode, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 90 (1986) 1084-1086.
19. Anić, S, Kolar-Anić Lj, The Influence of Potassium Iodate on Hydrogen Peroxide Decomposition in Bray-Liebhaufsky Reaction, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 91 (1987) 1010-1013.
20. Anić, S, Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonikperoksida, *Doktorska teza*, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 1987.
21. Anić, S, Mitić, D, Čurčija, M, The Bray-Liebhaufsky Reaction. III. Oscillatory Decomposition of H_2O_2 in the Presence of Comparatively High Acidity, *J. Serb. Chem. Soc.* 52 (1987) 575.
22. Anić, S, Mitić, D, The Bray-Liebhaufsky Reaction. IV. New Results in the Studies of Hydrogen Peroxide Oscillatory Decomposition at High Acidity, *J. Serb. Chem. Soc.* 53 (1988) 371-376.
23. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Kinetic Aspects of the Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 84 (1988) 3413-3421.
24. Anić, S, Stanisavljev, D, Krnaiski Belovljjev, G, Kolar-Anić, Lj, Examination of the Temperature Variations on the Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93 (1989) 488-491.
25. Anić, S, Vukojević, V, Radenković, M, Kolar-Anić, Lj, New Approach to the Study of the Peroxide Kinetics of the Briggs-Rauscher Oscillatory Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 54 (1989) 521-562.
26. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Potenciometrijska odredjivanja katalitičkog razlaganja vodonikperoksida u cilju postavljanja izraza za brzinu reakcije pri niskim kiselostima sistema, *Glasnik na hemičarite i tehnoložite na Makedonija* 7 (1989) 299-302.
27. Anić, S, Mitić, D, Osetljivost Bray-Liebhaufsky reakcije na prisustvo hloridnog jona, *Glasnik na hemičarite i tehnoložite na Makedonija* 7 (1989) 303-306.
28. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, The deterministic aspect of the Bray-Liebhaufsky oscillatory reaction, in Gray, P, Nicolis, G, Borckmans, P, Scott S. K, (Eds.), *Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics*, Manchester University Press, Manchester, 1990, 664-665.

29. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Stanisavljev, D, Begović, N, Mitić, D, Dilution Reinitiated Oscillations in the Bray-Liebhaufsky System, *React. Kinet. Catal. Lett.* 43 (1991) 155-162.
30. Anić, S, Stanisavljev, D, Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction. V. New Kinetic Data on Low-Acidity Reaction Systems, *J. Serb. Chem. Soc.* 61 (1996) 125-127.
31. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebhaufsky Reaction. VI. Kinetic in the Iodide Oscillations, *J. Serb. Chem. Soc.* 61 (1996) 887-891.
32. Anić, S, Relation between the Number of Oscillations and the Activation Energy of an Oscillatory Process, *J. Serb. Chem. Soc.* 62 (1997) 65-69.
33. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Körös, E., Methods to Determine Activation Energies for the Two Kinetic States of the Oscillatory Bray-Liebhaufsky Reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.* 61 (1997) 111-116.
34. Anić, S, Stanisavljev, D, Čupić, Ž, Radenković, M, Vukojević, V, Kolar-Anić, Lj, The Selforganization Phenomena During Catalytic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Science of Sintering* 30 (1998) 49-57.
35. Anić, S, Ćirić, J, Daničić, T, Grozdić T, Ispitivanje kinetike niskotemperaturske Bray-Liebhaufsky reakcije na bazi parametara specifičnih za oscilatorne reakcije, *Nauka-Tehnika-Bezbednost*, 2 (1998) 21-27.
36. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Čupić, Ž, Stanisavljev, D, Radenković, M, Bray-Liebhaufski oscilatorna reakcija, u Anić, S., Marković, D (Eds.), *Profesoru Draganu Veselinoviću*, DFHS i Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2001, 175-172.
37. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Pejić N, Vukojević, V, Oscilatorna hemijska reakcija kao modelni sistem za karakterizaciju katalizatora, *Svet Polimera* 4 (2001) 55-66.
38. Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Mehanizam homogene oscilatorne hemijske reakcije: Bray-Liebhaufsky reakcija, *Nauka-Tehnika-Bezbednost* 2 (2001) 47-64.
39. Anić, S, Kostić, M, Ninić, M, Blagojević, S, Kolar-Anić, Lj, Activation Energies as the Validity Criterion of a Model for Complex Reactions that can be in Oscillatory States, *Science of Sintering* 39 (2007) 77-83.
40. Anić, S, Maksimović, J, Lončarević, D, Pejić, N, Čupić, Ž, Activity of Polymer Supported Cobalt Catalyst in the Bray-Liebhaufsky Oscillator, *R. J. Phys. Chem. A* 9 (2009) 1468-1472.
41. Anić, S, Veselinović, D, Vukojević, V, Radenković, M, Stanisavljev, D, The Electrochemical Source of Alternating Voltage, *11th IUPAC Conference on Chemical Thermodynamics*, Como 1990, *Abstracts*, 132.
42. Anić, S, Veselinović, D, Vukojević, V, Radenković, M, Electrochemical Source of Alternating Current based on an Oscillating Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 59 (1994) 457-461.

43. Begović, N, Marković, Z, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Computational Investigations of Stability of HIO_2 Isomers, in Anić, S. (Ed.), *Physical Chemistry 2002*, SPCS, Belgrade, 2002, 102-103.
44. Begović, N, Marković, Z, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, The Contribution to the Modeling of the Process for Marine Aerosol Formation from Biogenic Iodine, *II Regional Symposium Chemistry and the Environment*, June 18-22, 2003 Kruševac, Serbia and Montenegro, *Proceedings*, 185.
45. Begović, N, Izazivanje koncentracionih oscilacija intermedijera razblaživanjem sistema u reakciji Bray-Liebhařsky, *Diplomski rad*, Univerzitet u Beogradu, 1990.
46. Begović, N, Marković, Z, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Modeling the Formation of Biogenic Iodine in Marine Aerosols, *Environmental Chemistry Letters* 2(2) (2004) 65-69.
47. Begović, N, Marković, Z, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Computational Investigation of HIO and HIO_2 Isomers, *J. Phys. Chem. A* 108 (2004) 651-657.
48. Begović, N, Marković, Z, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Gibbs Free Energies and Enthalpies for Gaseous Reactions of Oxy-iodine Species HI_xO_y , *Physical Chemistry 2004*, in Antić-Jovanović, A, Anić, S (Eds.), SPCS, Belgrade, 2004, 39-41.
49. Begović, N, Marković, Z, Activation Energies of Hydrogen Peroxide decomposition in the Presence of Oxyiodine Species, in Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj (Eds.), *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Belgrade, 2004, 215-218.
50. Buchholtz, F. G, Broecker, S, Oscillations of the Bray-Liebhařsky Reaction at Low Flow Rates in a Continuous Flow Stirred Tank Reactor, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1556-1559.
51. Chopin-Dumas, J, Diagramme d'eta de la reaction Bray, *Compt. Rend. Hebd. Sciences Acad. Sci. Ser. C* 287 (1978) 553.
52. Čupić, Ž, Uticaj polimernog katalizatora na oscilatorni tok reakcije Bray-Liebhařsky, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.
53. Čupić, Ž, Anić, S, Terlecki-Baričević, A, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebhařsky Reaction. Influence of Some Polymers based on Poly(4-Vinylpyridine), *React. Kinet. Catal. Lett.* 54 (1995) 43-49.
54. Čupić, Ž, Anić, S, Mišljenović, Đ, The Bray-Liebhařsky Reaction. VII. Concentrations of the External Species H^+ and IO_3^- , *J. Serb. Chem. Soc.* 61 (1996) 893-902.
55. Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, The Simplified Version of the Model for the Bray-Liebhařsky Oscillatory Reaction, in Ribnikar, S, Anić, S (Eds.), *Physical Chemistry '98*, SPCS, Belgrade, 1998, 180-181.
56. Čupić, Ž, Modeliranje mehanizma oscilatornih katalitičkih procesa, sa primenom na reakciju razlaganja vodonikperoksida, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd 1998.

57. Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, Contraction of Complex Models by the Stoichiometric Network Analysis, in Stojanović B. D, Skorokhod V. V, Nikolić M. V (Eds.), *Advanced Sciences and Technology of Sintering*, Kluwer Acad. Plenum Publ., New York, 1999, 75-80.
58. Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, Contraction of the Model for the Bray-Liebhaafsky Oscillatory Reaction by Eliminating Intermediate I_2O , *J. Chem. Phys.* 110 (1999) 3951-3954.
59. Ćirić, J, Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj, The Bray-Liebhaafsky Oscillatory Reaction. Kinetic Investigation in Reduction and Oxidation Pathways Based on Hydrogen Peroxide Concentration Monitoring, *Science of Sintering* 32 (2000) 187-196.
60. Ćirić, J, Kinetika kaskadnog razlaganja vodonikperoksida u kiselim jodatnim rastvorima, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
61. D'Alba, F, Di Lorenzo, S, Oscillatory Phenomena. Application of the D'Alba-Di Lorenzo Model to the Bray-Liebhaafsky System and Others Derived from It, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 80 (1984) 1415.
62. Degn H, Evidence of a Branched Chain Reaction in the Oscillating Reaction of Hydrogen Peroxide, Iodine and Iodate, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1057-1066.
63. Edelson, D, Noyes, R. M, Detailed Calculations Modeling the Oscillatory Bray-Liebhaafsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 83 (1979) 212-220.
64. Epstein, I. R, Orban, M, Halogen-Based Oscillators in Flow Reactor, in Field R. J, Burger M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, J. Wiley, New York, 1985, 257-286.
65. Field R. J, Burger M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, J. Wiley, New York, 1985.
66. Furrow, S, Reaction of Iodine Intermediates in Iodate-Hydrogen Peroxide Oscillators, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2129-2135.
67. Furrow, S. D, Chemical Oscillators Based on Iodate Ion and Hydrogen Peroxide, in Field R. J, Burger M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, J. Wiley, New York, 1985, 171-192.
68. Furruichi, R, Matsuzaki, I, Simić, R, Liebhaafsky H. A, Rate of the Duschman Reaction in Iodic Acid at Low Iodide Concentration. Experimental Method and Temperature Coefficient, *Inorg. Chem.* 11 (1972) 952-955.
69. Furruichi, R, Liebhaafsky H. A, Radioactive Iodine Exchange and the Duschman Reaction, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 46 (1973) 2008-2010.
70. Furruichi, R, Liebhaafsky H. A, Rate of the Duschman Reaction in Iodic Acid at Low Iodide Concentration. Complexity of Iodic Acid, *Bull. Chem. Soc. Jap.* 48 (1975) 475-750.
71. Ivanović, A. Z, Čupić, Ž. D, Kolar-Anić, Lj, Anić, S. R, Large Deviation Spectra of Chaotic Time Series From Bray-Liebhaafsky Reaction, in Antić-Jovanović, A (ed.), *Physical Chemistry 2008*, SPCS, Belgrade, 2008, 223-225.

72. Ivanović, A. Z, Čupić, Ž. D, Janković, M. M, Kolar-Anić, Lj. Z, Anić, S. R, The chaotic sequences in the Bray-Liebhafsky reaction in an open reactor, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 5848-5858.
73. Ivanović, A. Z, Čupić, Ž. D, Kolar-Anić, Lj. Z, Janković, M. M, Anić, S. R, Large Deviation Spectra of Chaotic Time Series from Bray-Liebhafsky Reaction, *R. J. Phys. Chem. A* 9 (2009) 1526-1530.
74. Kissimonova K, Valent, I, Adamčíková, L, Ševšik, P, Numerical Simulations of the Oxygen Production in the Oscillating Bray-Liebhafsky Reaction, *Chem. Phys. Lett.* 341 (2001) 345-350.
75. Kolar-Anić, Lj, Stanisavljev, D, Krnjski Belovljje, G, Peeters, Ph, Anić, S, The First Maximum of the Iodide Concentration in the Bray-Liebhafsky Reaction, *Computer Chemistry* 14 (1990) 345-347.
76. Kolar-Anić, Lj, Mišljenović, Đ, Stanisavljev, D, Anić, S, Applicability of Schmitz's Model to Dilution-Reinitiated Oscillations in the Bray-Liebhafsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 8144-8146.
77. Kolar-Anić, Lj, Schmitz, G, Mechanism of the Bray-Liebhafsky Reaction: Effect of the Oxidation of Iodous Acid by Hydrogen Peroxide, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88 (1992) 2343-2349.
78. Kolar-Anić, Lj, Mišljenović, Đ, Anić, S, Nicolis, G, Influence of the Reduction of Iodate by Hydrogen Peroxide on the Model of the Bray-Liebhafsky Reaction, *React. Kinet. Catal. Lett.* 54 (1995) 35-41.
79. Kolar-Anić, Lj, Vukelić, N, Mišljenović, Đ, Anić, S, On the Instability Domains of Some Models for the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 1005-1013, 1187.
80. Kolar-Anić, Lj, Mišljenović, Đ, Anić, S, Kinetic Model for the Bray-Liebhafsky Process without Reaction $\text{IO}_3^- + \text{I}^- + 2\text{H}^+ = \text{HIO} + \text{HIO}_2$, *React. Kinet. Catal. Lett.* 57 (1996) 37-42.
81. Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Autokataliza i autoinhibicija. Oscilatorne reakcije, u Putanov, P (Ed.), *Novi izazovi u katalizi*, SANU, Novi Sad, 1997, 139-162.
82. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Schmitz G, Pseudo-steady States in the Model of the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93 (1997) 2147-2152.
83. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Anić, S, Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi, *Hemijska industrija* 52 (1998) 337-342.
84. Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Vukojević, V, Neravnotežni sistemi i samoorganizacija. Nelinearni fizički, fizičko-hemijski i biološki sistemi, *Nauka-Tehnika-Bezbednost* 2 (2003) 11-25.
85. Kolar-Anić, Lj, Grozdić, T, Vukojević, V, Shmit, G, Anić, S, Simulations of Complex Oscillations based on a Model of the Bray-Liebhafsky reaction, in Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj (Eds.), *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Belgrade, 2004, 115-118.
86. Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Pejić, N, Grozdić, T, Anić, S, Deterministic Chaos in Open Well Stirred Bray-Liebhafsky Reaction System, in

- Experimental Chaos*, Boccaletti, S, Gluckman, B. J, Kurths, J, Pecora, L. M, Meucci, R, Yordanov O (Eds.), American Institute of Physics, AIP Conference Proceedings, Melville, New York, 742 (2004) 3-8.
87. Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Čupić, Ž, Characterization of the Catalysts by Means of an Oscillatory Reaction, in Spasić, A, Jyh-Ping Hsu (Eds.), *Finely Dispersed Particles: Micro-, Nano-, and Atto-Engineering*, RCR-Taylor&Francis, New York 2005, 191-216.
88. Kolar-Anić, Lj, Čupić, Ž, Schmitz, G, Anić, S, Improvement of the Stoichiometric Network Analysis for Determination of Instability Conditions of Complex Nonlinear Reaction Systems, *Chemical Engineering Science* 65 (2010) 3718-3728.
89. Kragović, M, Anić, S, Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction Generated in Batch Reactor. Influence of Pulse Involving Iodide at the End of Preoscillatory Period, in Antić-Jovanović, A (ed.), *Physical Chemistry 2008*, A. SPCS, Belgrade, 2008, 238-240.
90. Lanova, B, Vrešt'al, J, Study of the Bray-Liebhaufsky Reaction by On-Line Mass Spectrometry, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 1228.
91. Maksimović, J. P, Kolar-Anić, L. Z, Anić, S. R, Ribič, D. D, Pejić, N. D, Quantitative Determination of Some Water-Soluble B Vitamins by Kinetic Analytical Method Based on the Perturbation of an Oscillatory Reaction, *J. Braz. Chem. Soc.* 22 (2011) 38-48.
92. Matsuzaki, I, Liebhaufsky, H. A, Iodide-Selective Electrodes in Reactig and in Equilibrium Systems, *Analytical Chemistry* 41 (1969) 1894.
93. Matsuzaki, I, Alexander, R. B, Liebhaufsky, H. A, Rate Measurements of Highly Variable Gas Evolution with A Mass Flowmeter, *Anal. Chem.* 42 (1970) 1690.
94. Matsuzaki, I, Woodson, H, Liebhaufsky, H. A, pH and Temperature Pulses During the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43 (1970) 3317.
95. Matsuzaki, I, Simić, R, Liebhaufsky, H. A, The Mechanism of Decomposition of Hydrogen Peroxide by Iodine in Acid Solutions. The Rate of Associated Reactions, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 3367-3371.
96. Milošević, M, Pejić, N, Čupić, Ž, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Examinations of Cross-linked Polyvinilpyridine in Open Reactor, *Materials Sciences Forum* 494 (2005) 369-374.
97. Mišljenović, Đ, Kolar-Anić, Lj, First Integral Method for Evolution of the Relations between Components of Bray-Liebhaufsky Models, *Croatica Chem. Acta* 63 (1990) 693-699.
98. Noyes, R. M, Field, R. J, Mechanisms of Chemical Oscillators: Experimental Examples, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 273-280.
99. Noyes, R. M, Mechanisms of Some Chemical Oscillators, *J. Phys. Chem.* 94 (1990) 4404.

100. Noyes, R. M, Kalachev, L. V, Field, R. J, Mathematical Model of the Bray-Liebhaufsky Oscillations, *J. Phys. Chem.* 99 (1995) 3514-3520.
101. Odutola, J. A, Bohlander, C. A, Noyes, R. M, Chemical Oscillations and Instabilities, Part 46. Iodide Ion Measurements on the Oscillatory Iodate-Peroxide System, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 818-824.
102. Peard, M. G, Cullis, C. F, A Produce Chemical Reaction. The Reaction between Hydrogen Peroxide and Iodic Acid, *Trans. Faraday Soc.* 47 (1951) 616-630.
103. Pechtl, S, Schmitz, G, Von Glasow, R, Modeling Iodide-Iodate Speciation in Atmospheric Aerosols: Contributions of inorganic and organic iodine chemistry – *Atmos. Chem. Phys.* 7 (2007) 1381-2007.
104. Pejić, N, Oscilatorna reakcija kao matrica za utvrđivanje funkcionalne analogije sintetizovanog katalizatora na polimernom nosaču sa peroksidazom, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
105. Pejić, N, Čupić, Ž, Anić, S, Vukojević, V, Kolar-Anić, Lj, The Oscillatory Bray-Liebhaufsky Reaction as a Matrix for Analyzing Enzyme and Polymeric Catalysts for Hydrogen Peroxide, *Science of Sintering* 33 (2001) 107-155.
106. Pejić, N, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Stanisavljev, D, Kuzmanović, M, Ćirić, J, Development of Micro Quantitative Determination of Iron by Perturbations of an Oscillatory Reaction, *Environ. Sci. and Pollution Res.* 3 (2002) 300.
107. Pejić, N, Anić, S, Kuntić, V, Vukojević, V, Kolar-Anić, Lj, Kinetic Determination of Microquantities of Rutin by Perturbation of the Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction in an Open System, *Micro Chemica Acta* 143 (2003) 261-267.
108. Pejić, N, Anić, S, Mijatović, M, Milenković, S, Ćirić, J, Grozdić, T, Doprinos razvoju nove mikrozapreminske/mikrokoncentracione kvantitativne analize: određivanje morfina, *Nauka-Tehnika-Bezbednost* 1 (2003) 67-74.
109. Pejić, N, Blagojević, S, Određjivanje sub-mikrograma hesperidina metodom perturbacije Bray-Liebhaufsky oscilatorne reakcije realizovane u otvorenom reaktoru, *Nauka-Tehnika-Bezbednost* 2 (2003) 81-88.
110. Pejić, N, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Blagojević, S, Kuntić, V, Vukojević V, Analyte Pulse Perturbation Thechnique as Tool for Determination of Hesperidine, *4th International Symposium on Pharmaceutical Chemistry*, 17-19 September 2003, Istanbul (Turkey), *Abstract Book*, 244.
111. Pejić, N, Anić, S., Vukojević, V, Kolar-Anić, Lj, Sensitive Determination of Sum-micrograms Amounts of Hesperidine by use Perturbation Thechnique in Open Reactor, *II Regional Symposium, Chemistry and the Enviroment*, June 18-22, 2003 Kruševac, Serbia and Montenegro, *Proceedings*, 109.
112. (a)Pejić, N, Kolar-Anić, Lj, Vukojević, V, Milošević, M, Dtermination of Ascorbic Acid in Pure and Pharmaceutical Dosage Form by using Pulse Perturbation Thechnique, in Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj (Eds.), *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Belgrade,

- 2004, 119-121; (b) Pejić, N, Milošević, M, Vukojević, V, Optimization of Pulse Perturbation Technique for Quantitative Determination of Paracetamol in Pharmaceuticals, in Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj (Eds.), *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Belgrade, 2004, 194-197; (c) Pejić, N, Blagojević, S. M, Anić, S, Vukojević, V, Optimization of Conditions for Quantitative Determination of Morphine Using Numerical Simulations, in Antić-Jovanović, A (ed.), *Physical Chemistry 2006*, SPCS, Belgrade, 2006, 252-254.
113. Pejić, N, Razvoj kvantitativnih analitičkih metoda u otvorenom reaktoru na bazi interakcije analita i Bray-Liebhaufsky oscilatora, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2005.
114. Pejić, N, Blagojević, S, Anić, S, Vukojević, V, Kolar-Anić, Lj, Microquantitative determination of hesperidin by pulse perturbation of the oscillatory reaction system, *J. Anal. Bioanal. Chem.* 381 (2005) 775-780.
115. Pejić, N, Kolar-Anić Lj, Anić, S, Stanisavljev, D, Determination of Paracetamol in Pure and Pharmaceutical Dosage Forms by Pulse Perturbation Technique, *J. Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 41 (2006) 610-615.
116. Pejić, N, Blagojević, S. M, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Determination of Ascorbic Acid in Pharmaceutical Dosage Forms and Urine by means of an Oscillatory Reaction System using the Pulse Perturbation Technique, *Anal. Bioanal. Chem.* 389 (2007) 2009-2017.
117. Pejić, N. D, Blagojević, S. M, Anić, S. R, Vukojević, V. B, Mijatović, M. M, Ćirić, J. S, Marković, Z. S, Marković, S. D, Kolar-Anić, Lj. Z, Kinetic Determination of Morphine by Means of Bray-Liebhaufsky Oscillatory Reaction system using Analyte Pulse Perturbation Technique, *Anal. Chim. Acta* 582 (2007) 367-374.
118. Pejić, N, Blagojević, S, Vukelić, J, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Analyte Pulse Perturbation Technique for the Determination 6-monoacetylmorphine in Seized Street Drug Sample, *Bull. Chem. Soc. Jap* 80 (2007) 1942-1948.
119. Pejić, N, Maksimović, J, Ribić, D, Kolar-Anić, Lj, Dynamic States of the Bray-Liebhaufsky Reaction when Sulfuric Acid is the Control Parameter, *R. J. Phys. Chem. A* 9 (2009) 1490-1495.
120. Petrenko, O. E, Grinchuk, A. V, Autooscillatory Model of Oscillating Bray-Liebhaufsky Reaction Based on Sharma-Noyes Mechanism, *Kinet. Catal.* 23 (1982) 14.
121. Radenković, M, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Oscilatorna evolucija kiseonika u Bray-Liebhaufsky sistemu, *XII Jugoslovenski simpozij o elektrohemiji*, Knjiga Radova, DHT BiH, Igman, 1991, 209.
122. Radenković, M, Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Bray-Liebhaufsky oscilatorna reakcija. Oksidacija joda vodonikperoksidom, *Fizička hemija* 92, DFHS, Beograd, 1992, 31-32.

123. Radenković, M, Schmitz, G, Oksidacija joda vodonikperoksidom u Bray-Liebhasfsky reakciji, u Radenović, Č, Anić, S (Eds.), *Samoorganizacija neravnotežnih procesa 95*, DFHS i BFS, Ečka, 1995, 20-22.
124. Radenković, M, Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Zavisnost brzine oksidacije joda vodonikperoksidom od kiselosti Bray-Liebhasfsky sistema, u Ribnikar, S, Anić, S (Eds.), *Fizička hemija 96*, DFHS, Beograd, 1996, 137-138.
125. Radenković, M, Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Numerička simulacija oksidacije joda vodonikperoksidom na 298 K, u uslovima Bray-Liebhasfsky sistema, *Fizička hemija 96*, DFHS, Beograd, 1996, 139-140.
126. Radenković, M. B, Oksidacija joda vodonikperoksidom u uslovima Bray-Liebhasfsky sistema, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1996.
127. Radenković, M, Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Simulation of Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide in Acid Media, on the Basis of the Model of Bray-Liebhasfsky Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 62 (1997) 367-369.
128. Schmitz, G, Oscillations in a Homogeneous Chemical System, *J. Chim. Phys.* 71 (1974) 689.
129. Schmitz, G, Cinetique de la reaction de Bray, *J. Chim. Phys.* 84 (1987) 957-965.
130. Schmitz, G, Stationarite et reactions periodique, *Thesis*, Universite Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1983.
131. Schmitz, G, Rooze H, Etude Cinetique de la reaction de Bray, in Pacault, A., Vidal, C. (Eds.), *Synergetic, Far from Equilibrium*, Springer-Verlag, Berlin, 1979, 51-56.
132. Schmitz, G, Mechanisme de la Reaction de Bray, Vidal C, Pacault, A, (Eds.), *Non Equilibrium Dynamics in Chemical Systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1984, 237-239.
133. Schmitz, G, Transient Behaviors in the Bray-Liebhasfsky Reaction, in Gray, P, Nicolis, G, Borckmans, P, Scott S. K (Eds.), *Spatial Inhomogeneities and Transient Behavior in Chemical Kinetics*, Manchester University Press, Manchester, 1990, 666-668.
134. Schmitz, G, Etude du Brayalator par la methode de Clark, *J. Chim. Phys.* 88 (1991) 15-25.
135. Schmitz, G, Models for Oscillating Reactions, Nullclines and Steady States, in Ribnikar, S, Anić, S (Eds.), *Physical Chemistry '98*, SPCS, 1998, 173-179.
136. Schmitz, G, Kinetics and Mechanism of the Iodate-Iodide Reaction and Other Related Reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 1909-1914.
137. Schmitz, G, Effects of Oxygen on the Braz-Liebhasfsky Reaction, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1 (1999) 4605-4608.
138. Schmitz, G, Kinetics of the Halates-Halides-Halogenes Reactions; Apparent Differences and Fundamental Similarities in Ribnikar, S, Anić, S (Eds.), *Physical Chemistry 2000*, SPCS, Belgrade, 2000, 129-140.

139. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Čupić, Ž, The Illustration of Multistability, *J. Chem. Educ.* 77 (2000) 1502-1505.
140. Schmitz, G, Kinetics of the Dushman Reaction at low I^- Concentrations, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000) 4041-4044.
141. Schmitz, G, The Oxidation of Iodine to Iodate by Hydrogen Peroxide, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2001) 4741-4746.
142. Schmitz, G, Thermodynamics and Kinetics of Some Inorganic Reactions of Iodine, in Anić, S (Ed.), *Physical Chemistry 2002*, SPCS, Belgrade, 2002, 137-144.
143. Schmitz, G, Modelling the Bray-Liebhaafsky Reaction, in Anić, S, Čupić, Ž, Kolar-Anić, Lj (Eds.), *Selforganization in Nonequilibrium Systems*, SPCS, Belgrade, 2004, 56-65.
144. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Grozdić, T, Vukojević, V, Complex and Chaotic Oscillations in a Model for the Catalytic Hydrogen Peroxide Decomposition under Open Reactor Conditions, *J. Phys. Chem. A* 110 (2006) 10361-10368.
145. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, The State Space of a Model for the Bray-Liebhaafsky Oscillating Reaction, *R. J. Phys. Chem. A* 81 (2007) 1380-1387.
146. Schmitz, G. Kinetics of the Bromate-Bromide Reaction at High Bromide Concentrations, *Int. J. Chem. Kinet.* 39 (2007) 17-21.
147. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, The State Space of a Model for the Oscillating Bray-Liebhaafsky reaction, *R. J. Phys. Chem.* 81 (2007) 1380-1387.
148. Schmitz, G, Kolar-Anić, Lj, Anić, S, Čupić, Ž, Stoichiometric Network Analysis and Associated Dimensionless Kinetic Equations. Application to a Model of the Bray-Liebhaafsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 112 (2008) 13452-13457.
149. Schmitz, G, Iodine(+1) Reduction by Hydrogen Peroxide, *R. J. Phys. Chem.* 83 (2009) 1447-1451.
150. Schmitz, G, Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide in Acidic Solutions, Bray-Liebhaafsky Reaction and Other Related Reactions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 6605-6615.
151. Schmitz, G, Clock Reaction, in Anić, S, Čupić, Ž, (Eds.), *Physical Chemistry 2010*, SPCS, Belgrade, 2010, 193-199.
152. Sharma, K. R, Noyes, R. M, Oscillations in Chemical Systems. VII. Effects of Light and of Oxygen on the Bray-Liebhaafsky Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 202-204.
153. Sharma, K. R, Noyes, R. M, Oscillations in Chemical Systems. 13. Detailed Molecular Mechanism for the Bray-Liebhaafsky Reaction of Iodate and Hydrogen Peroxide, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4345-4361.
154. Shaw, D. H, Pritchard, H. O, Homogeneous Periodic Reaction, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 1403-1404.
155. Shaw, D. H, Pritchard, H. O, Homogeneous Periodic Reaction, *J. Phys. Chem.* 72 (1968) 2693.

156. Stanisavljev, D, Ispitivanje uticaja temperature na Bray-Liebhařsky oscilatornu reakciju, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1991.
157. Stanisavljev, D, Vukojević, V, Thermochemical Effects Accompanying Oscillations in the Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 1125-1334.
158. Stanisavljev, D, Consideration of the Thermodynamic Stability of Iodine Species in the Bray-Liebhařsky Reaction, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 101 (1997) 1036-1039.
159. Stanisavljev, D, Begović, N, Žujović, Z, Vučelić, D, Bačić, G, ^1H NMR Monitoring of Water Behavior during the Bray-Liebhařsky Oscillatory Reaction *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6883-6886.
160. Stanisavljev, D, Begović, N, Vukojević, V, Influence of Heavy Water on the Bray-Liebhařsky Oscillating Reaction, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 6887-6891.
161. Stanisavljev, D, Uticaj H_2O i D_2O na odvijanje Bray-Liebhařsky oscilatorne reakcije, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
162. Stanisavljev, D, Vukojević, V, Investigation of the Influence of Heavy Water Kinetic Pathways in the Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 106 (2002) 5618-5625.
163. Ševćik, P, Adamćikova, L, Effect of a Pressure Decrease and Stirring on the Oscillating Bray-Liebhařsky Reaction, *Chem. Phys. Lett.* 267 (1997) 307-312.
164. Ševćik, P, Adamćikova, L, Effect of a Gases Bubbling and Stirring on the Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 1288-1291.
165. Ševćik, P, Kissimonova, K, Adamćikova, L, Oxygen Production in the Oscillatory Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 3958.
166. Terlecki-Barićević, A, Čupić, Ž, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Mitrovski, S, Ivanović, S, Polyvinylpyridine supported Iron(III) Catalyst for Hydrogen Peroxide Decomposition, *J. Serb. Chem. Soc.* 60 (1995) 969-979.
167. Treindl, L, Noyes, R. M, A New Explanation of the Oscillations in the Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Phys. Chem.* 97 (1993) 11354-11362.
168. Valent, I, Adamćikova, L, Ševćik, P, Simulations of the Iodine Interphase Transport Effect on the Oscillating Bray-Liebhařsky Reaction, *J. Phys. Chem. A* 102 (1998) 7576.
169. Vavalin, V. A, Zhabotinskii, A. M, Oscillations in the Hydrogen Peroxide Decomposition Reaction, in Frank, G. M (Ed.), *Oscillating Process in Biological and Chemical System*, Science Publ., Moscow, 1967, 220-223.
170. Vavalin, V. A, Zhabotinskii, A. M, Zakain, A. N, Self-oscillation of Iodide Ion Concentration during the Iodate-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Russ. J. Phys. Chem.* 44 (1970) 1345-146.
171. Veljković, S. R, *Bull. Soc. Chim. Beograd* 46 (1981) 711.
172. Veselinović, D, Anić, S, Vukojević, V, Radenković, M, Princip konstrukcije elektrohemijškog izvora naizmjeničnog napona, *XI jugoslovenski simpozij o elektrokemiji, Knjiga Radova*, Rovinj 1989, 309.

173. Vukojević, V, Anić, S, Stanisavljev, D, Kolar-Anić, Lj, Comparative analysis of some of the models of the Bray-Liebhaafsky reaction with experiments in CSTR, *International Conference on Chemical Reactors, Abstracts*(Part II), Novosibirsk, 1996, 158-159.
174. Vukojević, V, Streoska, J, Pavlović, A, Anić, S, Kolar-Anić, Lj., Bifurkacioni dijagram Bray-Lebhaafsky reakcije u funkciji kalijumjodata i sumporne kiseline u otvorenom reaktoru, u Ribnikar, S, Anić, S (Eds.), *Fizička hemija 96, Knjiga Izvoda*, DFHS, Beograd 1996, 101-102.
175. Vukojević, V, Pejić, N, Stanisavljev, D, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and Quercetin by Perturbation of Non-equilibrium Stationary State in the Bray-Liebhaafsky Reaction, *The Analyst* 124 (1999) 147-152.
176. Vukojević, V, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Investigation of Dynamic Behaviour of the Bray-Liebhaafsky Reaction in the CSTR. Determination of Bifurcation Points, *J. Phys. Chem. A* 104 (2000) 10731-10739.
177. Vukojević, V, Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray-Liebhaafsky reakcije, *Doktorska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
178. Vukojević, V, Pejić, N, Stanisavljev, D, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Micro-quantitative Determination of Quercetin by Perturbation of Non-equilibrium Stationary State in the Bray-Liebhaafsky Reaction, *Die Pharmazie* 56 (2001) 897-898.
179. Vukojević, V, Anić, S, Kolar-Anić, Lj, Investigation of Dynamic Behaviour of the Bray-Liebhaafsky Reaction in the CSTR. Properties of the System Examined by Pulsed Perturbation with I^- , *Phys. Chem. Chem. Phys.* 4 (2002) 1276-1283.
180. Woodson, J. H, Liebhaafsky, H. A, Iodide-Selective Electrodes in Reacting and in Equilibrium Systems, *Anal. Chem.* 41 (1969) 1894-1897.
181. Woodson, J. H, Liebhaafsky, H. A, Pulses in Iodide Concentration During the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide, *Nature* 224 (1969) 690.
182. Zhabotinskii, A. M, Reakcija Breja-Libavskog (BL), u Kolotirkina, Ya. M, (Ed.), *Fizičeskaya Himiya*, Himiya, Moskva, 1987, 28-30.
183. Epstein, I. R, Orban, M, Halogen-Based Oscillators in a Flow Reactor, in Field R. J, Burger M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems* J. Wiley, New York, 1985, 257-286.
184. Belousov, B. P, A Periodic Reaction and Its Mechanism, *Zbornik Referatov po Radiatsionni Meditsine*, Medgiz, Moscow, 1958, 145.
185. Zhabotinskii, A. M, The Early Period of Systematic Studies of Oscillations and Waves in Chemical Systems, in Field R. J, Burger, M (Eds.), *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, J. Wiley, New York, 1985, 1-6.
186. Briggs, T. S, Rausher, W. C, An Oscillating Iodine Clock, *J. Chem. Education* 50 (1973) 496.

187. Blagojević, S, Pejić, N, Anić, S, Kolar-Anić Lj, Belousov Zhabotinsky Oscillatory Reaction. Kinetic of Malonic Acid Decomposition, *J. Serb. Chem. Soc.* 65 (2000) 709-713.
188. Blagojević, S, Aktivaciona energija Belousov-Žabotinski oscilatorne reakcije u različitim ustaljenim stanjima sistema, *Magistarska teza*, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
189. Blagojević, S. M, Anić, R. S, Čupić, Ž. D, Pejić, N. D, Kolar-Anić, Lj. Z, Temperature Influence on the Malonic Acide Decomposition in the Belousov-Zhabotinsky Reaction, *R. J. Phys. Chem. A* 9 (2009) 1496-1501.
190. Blagojević, S. M, Anić, R. S, Čupić, Ž. D, Pejić, N. D, Kolar-Anić, Lj. Z, Malonic Acid Concentration as a Control Parameter in the Kinetic Analysis of the Belousov-Zhabotinsky Reaction under Batch Conditions, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 10 (2008) 6658-6664.
191. Korös, E, Monomolecul Treatman of Chemical Oscillattion, *Nature* 251 (1974) 703.
192. Clarke, B. L, Stability of Complex Reaction Networks, in Prigogine I, Rice, S. A (Eds.), *Advances in Chemical Physics* 43 (1980) 1-200.