

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Jelena P. Maksimović

**UTICAJ KOBALTA NA NOSAČU
KOPOLIMERU POLI-4-VINILPIRIDINA I
DIVINILBENZENA NA OSCILATORNU
EVOLUCIJU REAKCIJE
BREJ-LIEBHAFSKI**

doktorska disertacija

Beograd, 2017.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Jelena P. Maksimović

**THE INFLUENCE OF COBALT
SUPPORTED ON COPOLYMER OF
POLY-4-VINYLPYRIDINE AND
DIVINYLBENZENE ON THE
OSCILLATORY EVOLUTION OF THE
BRAY-LIEBHAFSKY REACTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2017.

Mentori

dr Ljiljana Kolar-Anić, profesor emeritus

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nataša Pejić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet

Članovi komisije:

dr Ljiljana Kolar-Anić, profesor emeritus

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Nataša Pejić, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Farmaceutski fakultet

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Borivoj Adnađević, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

dr Željko Čupić, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Datum odbrane:

Doktorska disertacija pod nazivom: „Uticaj kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na oscilatornu evoluciju reakcije Brej-Liebhafski” urađena je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu u okviru projekta Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije (OI 172015) "Dinamika nelinearnih fizičkohemijskih i biohemijskih sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima", čiji je rukovodilac prof. emeritus dr Ljiljana Kolar-Anić.

Dragoj profesorki dr Ljiljani Kolar-Anić sam zahvalna što mi je omogućila izradu doktorske disertacije i prihvatila me od samog početka kao deo svog istraživačkog tima, na nesebičnoj pomoći i podršci tokom dugogodišnje saradnje, stručnim i mudrim savetima i koja me je uvela u oblast dinamike nelinearnih procesa.

Prof. dr Nataši Pejić sam neizmerno zahvalna što me je uvela u eksperimentalni rad u otvorenom reaktoru, pa je na osnovu tog iskustva bilo lako izvoditi eksperimente u zatvorenom reaktoru. Veoma sam joj zahvalna na podršci tokom višegodišnje saradnje, kao i na savetima i sugestijama koji su doprineli konačnoj formi disertacije.

Temu doktorske disertacije predložili su dr Slobodan Anić i dr Željko Čupić, kojima dugujem neizmernu zahvalnost na uloženom trudu i vremenu, savetima, smernicama, prvenstveno na izradi istraživačkog plana i sprovođenju ideje do samog cilja, tj. do njene odbrane.

Prof. dr Dragomiru Stanisavljev zahvaljujem se na studioznom, strpljivom čitanju rada i veoma korisnim sugestijama u finalnoj izradi disertacije, kao i na tome što je uvek bio prisutan u laboratoriji da pomogne u rešavanju bilo kog problema.

Prof. dr Borivoju Adnađević zahvaljujem se na iskazanom interesovanju za ovu problematiku, pažljivom čitanju disertacije i primedbama koje su je još više obogatile.

Dr Davoru Lončareviću iz Centra za katalizu i hemijsko inženjerstvo sam zahvalna za sintezu i karakterizaciju polimera.

Hvala dr Tomislavu Grozdić na moralnoj podršci i gotovo roditeljskoj brizi.

Sa velikim zadovoljstvom želim da se zahvalim mojim dragim kolegama iz laboratorija 373, 375 i 377 Fakulteta za fizičku hemiju na saradnji i prijateljskoj podršci. Posebno želim da se zahvalim svojoj dragoj kolegici dr Maju Pagnacco za neizmernu podršku, prijatnu višegodišnju saradnju i koja je uvek bila raspoložena za „naučne” i „nenaučne“ diskusije.

I na kraju, najveću zahvalnost dugujem svojoj majci Emiliji, suprugu Dušku i deci Sari i Luki. Sigurno ne razumeju previše od onoga što je napisano u ovoj disertaciji, ali da nije bilo njihove bezuslovne ljubavi, nesebične podrške i svakodnevnih odricanja, ova disertacija nikad ne bi bila završena do kraja.

Jelena Maksimović

Naslov disertacije

Uticaj kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na oscilatornu evoluciju reakcije Brej-Liebhafski

Rezime

Bray-Liebhafsky (Brej-Liebhafski) reakcija je najstarija poznata homogena oscilatorna reakcija u kojoj se vodonik-peroksid katalitički razlaže na kiseonik i vodu u prisustvu kalijum-jodata i sumporne kiseline. Iako na prvi pogled jednostavna, ova reakcija je predmet intenzivnog ispitivanja dugi niz godina, i po eksperimentalno primećenim fenomenima čini jedan od dinamički najbogatijih hemijskih sistema. Zahvaljujući bogatstvu informacija sadržanih u ispoljenim fenomenima dinamike, kao i zbog ekstremne osetljivosti na spoljne uticaje (perturbacije), Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija se pokazala kao pogodna analitička matrica za testiranje aktivnosti polimera kako u uslovima zatvorenog, tako i u uslovima otvorenog reaktora.

U ovoj tezi su realizovana istraživanja u cilju utvrđivanja mogućnosti korišćenja Bray-Liebhafsky (BL) reakcije kao matrice za testiranje aktivnosti kobalt-(II)-nitrata ugrađenog na makroporozni poli-4-vinilpiridin kopolimerizovan sa divinilbenzenom. BL matrica je realizovana u zatvorenom, izotermnom i dobro-mešajućem reaktoru. Ispitivanja obuhvataju dinamiku i kinetiku reakcionih sistema različitih temperatura, koje su činili BL matrica konstantnog sastava i promenljivog sadržaja kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (perturbatora).

Dinamička i kinetička stanja perturbovane BL matrice su kvalitativno i kvantitativno analizirana na osnovu strukture i kinetičkih parametara (broja oscilacija - n , predoscilatornog perioda - τ_1 i dužine oscilograma - τ_{end}) jodidnih oscilograma dobijenih potenciometrijskom metodom.

Ključne reči: Bray-Liebhafsky reakcija, oscilatorne reakcije, kobalt na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena, kinetički parametri, prividna energija aktivacije, zatvoren reaktor

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija – Dinamika nelinearnih oscilatornih procesa

UDK:

Title

The influence of cobalt supported on copolymer of poly-4-vinylpyridine and divinylbenzene on the oscillatory evolution of the Bray-Liebhafsky reaction

Abstract

The Bray-Liebhafsky reaction is the oldest known oscillatory homogeneous reaction in which hydrogen peroxide is catalytically broken down into water and oxygen in the presence of potassium iodate and sulfuric acid. Although apparently simple, this reaction is the subject of intense studies for many years, also recording to a series of experimentally observed phenomena it represents one of the richest dynamic chemical systems. Thanks to the wealth of information contained in the dynamics of the demonstrated phenomena, as well as because of the extreme sensitivity to external influences (perturbations), the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction proved to be a suitable analytical matrix for testing the activity of polymers in terms of both batch and open reactor conditions.

In this thesis, the research carried out in order to determine the possibilities of using the Bray-Liebhafsky (BL) reaction as a matrix for testing the activity of cobalt (II) nitrate supported on macroporous poly-4-vinylpyridine copolymerized with divinylbenzene. BL matrix is realized in a batch, isothermal and well stirred reactor. Studies include the dynamics and the kinetics of reaction systems at different temperatures, which consisting of constant composition of the BL matrix and variable content of cobalt supported on copolymer of poly-4-vinylpyridine and divinylbenzene (perturbation).

Dynamic and kinetic states of perturbed BL matrix was analyzed qualitatively and quantitatively based on the structure and the kinetic parameters (the number of oscillation - n , induction period - τ_1 and the length of the oscillogram - τ_{end}) of the iodide oscillograms obtained by the potentiometric method.

Keywords: Bray-Liebhafsky reaction, oscillatory reaction, cobalt supported on copolymer of poly-4-vinylpyridine and divinylbenzene, kinetic parameters, apparent activation energy, batch reactor

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry – Dynamics of the nonlinear oscillatory processes

UDK:

SADRŽAJ

1. Uvod.....	1
2. Opšti deo.....	4
2.1. Ravnotežna i neravnotežna stacionarna stanja.....	4
2.2. Linearni i nelinearni reakcioni sistemi.....	5
2.3. Monostabilnost i multistabilnost.....	6
2.4. Reaktori za proučavanje homogenih oscilatora.....	9
2.4.1. Zatvoren reaktor.....	9
2.4.2. Poluzatvoreni reaktor.....	10
2.4.3. Protočni reaktor.....	11
2.5. Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija.....	13
2.5.1. Dinamika Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije.....	15
2.5.2. Formalna kinetika Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije.....	21
2.5.2.1. Kinetičke veličine i prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda Bray-Liebhafsky reakciji.....	26
2.5.2.1.1. Prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda Bray-Liebhafsky reakciji	30
2.5.3. Modeli mehanizma Bray-Liebhafsky oscilatorne reakcije.....	33
2.6. Polimeri.....	36
3. Cilj rada.....	39

4. Eksperimentalni deo.....	40
4.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija kobalta na kopolimernom nosaču.....	40
4.1.1. Sinteza kobalta na kopolimernom nosaču	40
4.1.2. Fizičko-hemijska karakterizacija kobalta na kopolimernom nosaču	41
4.2. Eksperimentalne metode i tehnike.....	56
4.3. Postavka eksperimenta.....	61
4.4. Hemikalije i rastvori.....	63
4.5. Jodometrijsko određivanje koncentracije vodonikperoksida.....	64
4.6. Postupak merenja.....	65
4.7. Kalibracija merne elektrode.....	67
5. Rezultati i diskusija.....	73
6. Zaključak.....	98
7. Literatura.....	100
8. Prilozi.....	113
8.1. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze.....	113
8.2. Biografija autora.....	115
8.3. Izjava o autorstvu	116
8.4. Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada...117	
8.5. Izjava o korišćenju.....	118

1. UVOD

Oscilatorne hemijske reakcije su hemijske reakcije u kojima se koncentracija intermedijera menja periodično tokom vremena trajanja reakcije, a sistemi u kojima se one realizuju, nazivaju se hemijski oscilatori. Kod ovih reakcija, koncentracije reaktanata tokom vremena kaskadno opadaju, dok koncentracije produkata kaskadno rastu^{1,2,3,4}.

Prvu oscilatornu hemijsku reakciju, pojavu periodičnog svetlosnog bljeska pri oksidaciji fosfornih para, zapazio je *Robert Boyle* 1680. godine⁵. Ipak, otkrivena reakcija nije privukla veću pažnju, pošto ni hemijska kinetika, ni termodinamika nisu bile dovoljno razvijene. *Gustav Theodor Fechner* je 1828. godine objavio rad u kome je opisana oscilatorna hemijska, tj. elektrohemijska reakcija (elektrohemijska ćelija), koja proizvodi struju periodične promene jačine ili oscilatornu struju⁶. U drugoj polovini XIX veka, sa razvojem hemijske kinetike i hemijske termodinamike, oscilatorne reakcije (pojave) počinju da privlače pažnju naučnika. Tako su krajem XIX veka zapažene još neke oscilatorne pojave: *Friedrich Wilhelm Ostwald* otkriva reakciju oscilatornog rastvaranja hroma u kiselini⁷, a *Raphael Eduard Liesegang* oscilatorno taloženje uzorka u toku hemijske reakcije između srebro-nitrata i kalijum-dihromata⁸.

William Crowell Bray 1921. godine objavljuje rad u kome opisuje prvu homogenu¹ oscilatornu reakciju, u kojoj se vodonik-peroksid u prisustvu jodatnog i vodoničnog jona², kroz složen mehanizam, razlaže na vodu i kiseonik⁹. Deset godina kasnije *Herman Alfred Liebhafsky* se pridružuje *Bray*-ovim istraživanjima, zbog čega je ova reakcija nazvana *Bray-Liebhafsky* oscilatorna reakcija¹⁰. Nezavisno od prethodnih istraživanja, sredinom XX veka, *Boris Pavlovich Belousov* otkriva drugu homogenu oscilatornu hemijsku reakciju pri ispitivanju katalizovane oksidacije limunske kiseline bromatnim jonima u kiseljoj sredini. Kao metalni katalizator korišćen je cerijum, koji je u toku reakcije periodično menjao svoje oksidaciono stanje iz Ce^{4+} u Ce^{3+} i obrnuto¹¹. *Belousov* je imao velikih problema pri pokušaju objavljivanja svog otkrića, jer se ono, na prvi pogled, kosilo sa osnovnim zakonitostima termodinamike. Međutim, *Anatol*

¹ Reakcija je samo „prividno” homogena, jer u toku ove reakcije dolazi do izdvajanja elementarnog kiseonika i joda, koji u pojedinim momentima reakcije formiraju zasebne faze u sistemu

² Kao izvor jodatnog i vodoničnog jona korišćeni su kalijum-jodat i sumporna kiselina (ili samo jodatna kiselina - HIO_3).

Markovich Zhabotinsky, ne samo da je potvrdio pomenuto otkriće, već je pokazao da je isti tip reakcije moguć ako se limunska kiselina zameni malonskom ili nekom drugom organskom kiselinom, a Ce^{4+}/Ce^{3+} katalizator nekim drugim oksido-redukcionim katalizatorom, kao što je Fe^{3+}/Fe^{2+} i Mn^{3+}/Mn^{2+} ^{3,4,12,13}. Danas postoji čitav niz modifikovanih oscilatornih reakcija (različite mineralne kiseline, organski supstrati i katalizatori) tipa *Bray-Liebhafsky* (BL) i *Belousov-Zhabotinsky* (BŽ) oscilatorne reakcije. Novi hemijski oscilator, dobijen je kao hibrid prethodna dva, i u literaturi je poznat kao *Briggs-Rauscher-ov* (BR) oscilator¹⁴. Reaktanti BR reakcije su perhlorna kiselina, kalijum-jodat, vodonik-peroksid, so mangana, malonska kiselina i skrobni indikator.

Oscilatorni hemijski sistemi predstavljaju predmet interesovanja velikog broja istraživača iz oblasti fizičke hemije i hemije, ali i istraživača koji se bave nelinearnim fenomenima u drugim oblastima (astrofizika, ekologija, sociologija, ekonomija, pravni poredak^{15,16,17,18,19}), jer iako su po prirodi različiti sistemi mogu da evoluiraju u vremenu kroz kvalitativno iste ili slične dinamičke strukture, koje se mogu opisati i analizirati jedinstvenim matematičkim formalizmom.

Zahvaljujući bogatstvu informacija sadržanih u ispoljenim fenomenima dinamike, pokazano je da se BL reakcija može koristiti kao pogodna matrica za karakterizaciju polimera kako u uslovima zatvorenog, tako i u uslovima otvorenog reaktora. U tom smislu su već rađena istraživanja i analize, u kojima je BL matrica perturbovana malim količinama metalnih katalizatora na polimernim nosačima (takozvani polimerni katalizator) na bazi polivinilpiridina^{20,21,22} i prirodnog enzima peroksidaze dobijene iz korena rena^{23,24,25}. Tako je u zatvorenom reaktoru ispitivan uticaj polimernog nosača, poli-4-vinilpiridina kopolimerizovanog sa divinilbenzenom (PVPDVB), u osnovnoj - baznoj formi (*bp*), kao i u prethodno pripremljenoj funkcionalisanoj kiseljoj formi (*ap* (PVPDVB je preveden u kiselu formu jonskom izmenom sa sumpornom kiselinom)), koja se takođe formira i u *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu *in situ*, kao i polimernog katalizatora sa feri jonima u sulfatnoj formi (*apFe*, koja je dobijena jonskom izmenom *ap* forme sa gvožđe-(III)-sulfatom) . Utvrđeno je da u prisustvu svih polimernih formi (*bp*, *ap* i *apFe*) dolazi do pomeranja oscilatornog domena u druge regione stehiometrijskih koncentracija sumporne kiseline, kao i do smanjenja broja oscilacija^{20,21}. Detaljna analiza kinetičkih parametara (broja

oscilacija, predosilatornog perioda, oscilatornog perioda, frekvencije oscilacija) *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije u zatvorenom reaktoru je korišćena za uporednu analizu aktivnosti sintetičkog polimernog katalizatora PVPDVB, aktiviranog nanetim feri jonima (*apFe*) sa prirodnim enzimom (peroksidaza izolovana iz korena rena) ekvivalentne katalitičke aktivnosti^{23,24,25}.

U otvorenom reaktoru je ispitivan uticaj polimernog nosača PVPDVB na *Bray-Liebhafsky* oscilatornu reakciju²². Reaktivnost polimera je okarakterisana poređenjem kvalitativnih i kvantitativnih karakteristika dinamike oscilatorne reakcije sa i bez prisustva polimera kao perturbatora.

2. OPŠTI DEO

U poglavlju 2. uvedeni su i definisani termini potrebni za razumevanje problematike obuhvaćene temom doktorske disertacije.

2.1. Ravnotežna i neravnotežna stacionarna stanja

U mehanici, stanje u kome su brzine i ubrzanja svih materijalnih tačaka sistema jednake nuli, naziva se ravnotežno stanje. Tada je i ukupni balans sila koje deluju na svaku materijalnu tačku u bilo kom trenutku jednak nuli. Ako se ovaj balans naruši sistem izlazi iz stanja ravnoteže²⁶.

U termodinamičkoj ravnoteži na čestice sistema deluju sile koje nisu izbalansirane, pa se čestice kreću unutar sistema uz uslov da temperatura ne teži apsolutnoj nuli. U ovakvim sistemima, ravnoteža je definisana preko makroskopskih veličina, koje karakterišu sistem, a to su temperatura, pritisak ili koncentracija²⁶.

U hemijskim sistemima uspostavlja se isključivo termodinamička ravnoteža. Ovi sistemi mogu biti izolovani i neizolovani od okoline. Sistem je izolovan ako sa okolinom ne razmenjuje ni energiju, ni masu i njegovo stacionarno stanje je uvek ravnotežno. Sistem je neizolovan ako razmenjuje energiju (zatvoreni sistem) ili energiju i masu (otvoreni sistem) sa okolinom. U neizolovanom sistemu takođe postoji mogućnost uspostavljanja stacionarnih stanja, ali neravnotežnih stacionarnih stanja.

Neravnotežna stanja se javljaju u sistemima kod kojih postoji konačan balans razmene mase, termalne energije, ili mehaničke energije. Ova stanja mogu biti prolazna (tranzijentna) ili ustaljena (stacionarna). Prolazna stanja se uspostavljaju u sistemu koji se menja usled promene početnih uslova. Stacionarna stanja se uspostavljaju u sistemu koji je izveden iz ravnoteže i održava se u tom stanju pod dejstvom stalnog spoljnog parametra^{26,27}.

Između stacionarnog ravnotežnog i stacionarnog neravnotežnog stanja treba napraviti razliku. Stacionarno ravnotežno stanje je ono stanje u kome sistem ostaje

beskonačno dugo i u koje se posle delovanja spoljne sile spontano vraća i predstavlja stanje sistema sa minimalnom energijom. Neravnotežno stacionarno stanje je ono stanje u kome sistem takođe može ostati beskonačno dugo, ali samo ukoliko spoljna sila konstantno deluje na njega. Po prestanku delovanja sile, sistem se vraća u stacionarno ravnotežno stanje. Sva stanja kroz koje sistem prođe do uspostavljanja stacionarnog stanja ili između dva stacionarna stanja su prolazna stanja²⁶.

Neprekidan niz neravnotežnih stanja kroz koja sistem prolazi u vremenu predstavlja evoluciju sistema. Evolucija sistema može biti monotona, periodična i neperiodična, odnosno haotična^{26,27,28,29,30}.

2.2. Linearni i nelinearni reakcioni sistemi

Sistem u stanju bliskom ravnoteži spontano teži ravnotežnom stanju. Ova pojava se opisuje zakonitostima linearne neravnotežne termodinamike. Generalno, svaki sistem se u okolini ravnoteže ponaša po linearnim zakonitostima²⁶.

Linearni reakcioni sistemi su sistemi kod kojih je suma eksponenata nad koncentracijama u svakom sabirku izraza za brzinu reakcije jednaka jedinici. U linearne sisteme spadaju reakcije prvog reda, kao što su: $A \rightarrow P$, $A \leftrightarrow P$, $A \rightarrow X \rightarrow P$, $A \leftrightarrow X \leftrightarrow P$, kao i svi ostali složeniji lanci reakcija prvog reda pod uslovom da ni u jednoj reakciji ne dolazi do toplotnih promena^{30,31,32}.

Svi ostali sistemi su nelinearni i njihov broj je daleko veći od broja linearnih.

Nelinearni reakcioni sistemi se opisuju nelinearnim zakonitostima, ali i oni linearnost ispoljavaju samo u okolini ravnotežnog stanja. Ovim sistemima pripadaju skoro sve hemijske reakcije, s obzirom na to da je brzina hemijske reakcije najčešće nelinearna funkcija promenljivih, kao npr. koncentracije reaktanata ili temperatura^{30,31,32}.

Nelinearnost ima ponekad za posledicu da mala promena kontrolnih parametara sistema (na primer, koncentracija, temperatura, mešanje, svetlost) može izazvati velike

promene u sistemu i ova karakteristika nekih nelinearnih sistema se naziva „osetljiva zavisnost od početnih uslova”³³. U takvim sistemima može doći do nastajanja uređenih makroskopskih prostornih i vremenskih dinamičkih struktura, koje nisu svojstvene polaznom homogenom stanju sistema. Uređene strukture, koje nastaju daleko od termodinamičke ravnoteže su disipativne strukture, a proces njihovog spontanog nastajanja zove se samoorganizacija.

Sposobnost samoorganizacije je jedno od osnovnih svojstava nelinearnih sistema, a ključni deo ove sposobnosti je povratana sprega.

Povratna sprega u reakcionim sistemima je pojava da produkt ili intermedijer neke reakcije utiče na brzinu svoga nastajanja ili nestajanja. Hemijski procesi u kojima nastaju oscilacije obavezno sadrže povratnu spregu^{26,27,31}.

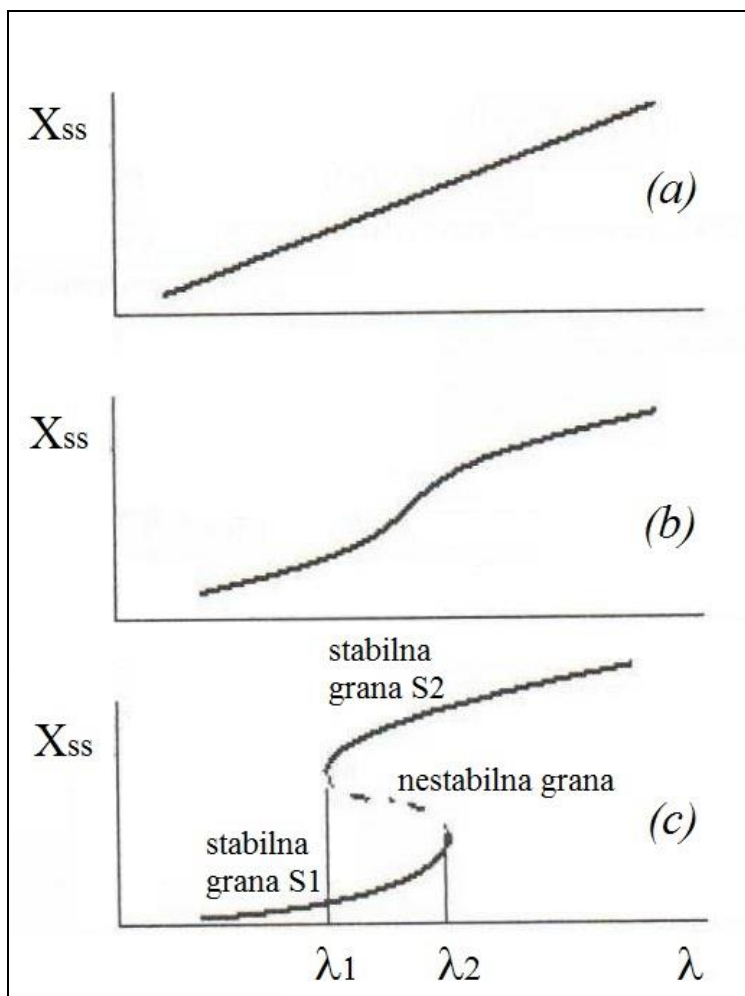
Povratna sprega u reakcionim sistemima može biti hemijskog ili termičkog porekla. Kod povratne sprege hemijskog porekla, u toku izotermne reakcije nastaje hemijska vrsta, koja je odlučujuća za dalji tok procesa i koja utiče na brzinu svoga nastajanja ili nestajanja. Ako je uticaj pozitivan, to je autokataliza, a ako je negativan, autoinhibicija. U slučaju povratne sprege termičkog porekla, pri nastajanju posmatrane hemijske vrste znatno se menja temperatura reakcionog sistema, što utiče na promenu vrednosti konstante brzine reakcije, a samim tim i na promenu brzine nastajanja posmatrane vrste. Osim toga, promena temperature reakcionog sistema najčešće ima različit uticaj na konstante brzina pojedinih stupnjeva reakcija koje čine mehanizam, ali i na odnose konstanti brzina, što dodatno utiče na samoorganizacione pojave.

2.3. Monostabilnost i multistabilnost

Reakcioni sistem se naziva monostabilan reakcioni sistem ukoliko se za jednu vrednost kontrolnog parametra (koncentracija reaktanata, temperatura, brzina mešanja reakcionog rastvora) može ostvariti samo jedna vrednost stacionarne koncentracije intermedijera.

Ako neizolovani sistem, koji je daleko udaljen od ravnotežnog stanja, za jednu vrednost kontrolnog parametra ima više vrednosti stacionarnih koncentracija posmatranog intermedijera, kažemo da je multistabilan³⁴.

Na slici 1. su prikazani mogući slučajevi zavisnosti stacionarne koncentracije intermedijera, X_{ss} , od kontrolnog parametra λ , koji označava udaljenost sistema od ravnoteže.



Slika 1. Zavisnost stacionarne koncentracije intermedijera, X_{ss} , od parametra λ . (a) linearna zavisnost, (b) nelinearna zavisnost monotonog oblika (monostabilnost), (c) nelinearna zavisnost nemonotonog oblika (multistabilnost). Slika je preuzeta iz reference³⁴.

U slučaju linearnih sistema, za jednu zadatu vrednost parametra λ , postoji samo jedna vrednost X_{ss} (slika 1a.), pa su oni uvek monostabilni.

U slučaju nelinearnih sistema, za jednu zadatu vrednost parametra λ , može postojati jedna ili više vrednosti X_{ss} (slike 1b. i 1c.). U prvom slučaju, slika 1b., stacionarna koncentracija je monotona funkcija parametra λ . Tada svakoj zadatoj vrednosti parametra λ odgovara samo jedna vrednost X_{ss} , tako da sistem ispoljava monostabilnost. U drugom slučaju, slika 1c., kriva dobija S-oblik, tako da pri određenim vrednostima parametra λ postoje tri stacionarne vrednosti X_{ss} za istu vrednost posmatranog parametra λ . Svako od ovih vrednosti stacionarne koncentracije odgovara po jedno neravnotežno stacionarno stanje sistema. Međutim, jedna od tri postojeće vrednosti X_{ss} za dato λ , koja se nalazi između vrednosti koje pripadaju, uslovno rečeno, donjoj (S1) i gornjoj (S2) stabilnoj grani stacionarnosti, je nestabilna. Reakcioni sistem je bistabilan kada ima dve stabilne grane stacionarnosti. Promene stanja sistema se ostvaruju duž grana S-krive (S1 i S2) na kojima leži skup vrednosti X_{ss} karakterističnih za stabilna neravnotežna stacionarna stanja sistema. Tako, ako je $\lambda < \lambda_1$ i raste, sistem zauzima stacionarna stanja karakteristična za granu, koja izvire iz ravnotežnog stanja (termodinamička grana - S1). Za $\lambda = \lambda_2$ sistem naglo prelazi na drugu granu stacionarnosti (S2), odnosno na gornju granu S-krive (slika 1c.). Dalja promena λ vodi kretanju sistema duž te grane. Ako je $\lambda > \lambda_2$ i opada, sistem se kreće duž gornje grane S2 sve do $\lambda = \lambda_1$ kada je napušta i skokom prelazi na donju, termodinamičku granu S1. Posle skoka na gornju, odnosno donju granu u tačkama λ_2 i λ_1 , redom, sistem se može kretati u pravcu porasta ili smanjenja λ , odnosno kretati se u oba pravca iste grane posmatrane S-krive. Pravac kretanja sistema posle skoka zavisi od sistema i njegovih početnih uslova. Ako pri porastu λ sistem pređe sa prve grane S1 na drugu granu S2 u tački λ_2 , a po njoj nastavi kretanje u suprotnom pravcu, u smeru smanjenja λ , onda on mora u tački λ_1 ponovo preći na prvu granu S1. Ako zatim nastavi kretanje u pravcu porasta λ dolazi ponovo u tačku λ_2 i skače na granu S2, nastavljaajući svoje kretanje na već opisan način. Ova kružna putanja se naziva granični krug ili granični ciklus. Kada se parametri sistema ne bi menjali, sistem bi tako kružio u faznom prostoru beskonačno dugo, a u vremenu bi beskonačno oscilovao oko nestabilnog ustaljenog stanja. U svim realnim sistemima, osim u protočnom reaktoru, parametri se menjaju sa vremenom i

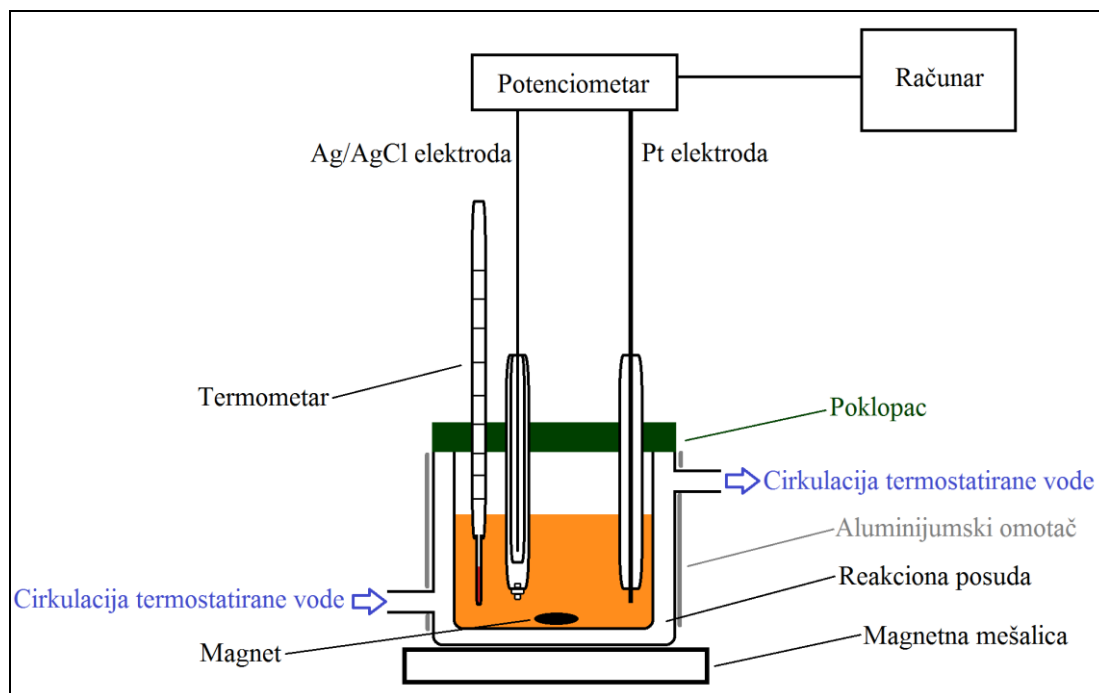
dinamički sistem ispoljava određeni broj oscilacija posle čega prelazi u oblast monostabilnosti. Prelazak sistema iz monostabilnosti u multistabilnost, i obrnuto, naziva se bifurkacija, a vrednost kontrolnog parametra u kojoj do prelaza dolazi naziva se bifurkaciona tačka³⁴.

2.3. Reaktori za proučavanje homogenih oscilatora

Hemijske reakcije mogu se odigravati, tj. proučavati u zatvorenom, poluzatvorenom ili otvorenom reaktoru.

2.3.1. Zatvoren reaktor

Zatvoren reaktor predstavlja najjednostavniju eksperimentalnu postavku za proučavanje hemijskih reakcija. Svi reaktanti se istovremeno uvode u već pripremljen reakcioni sud (odnosno reaktor) u kome se reakcija odvija. To je zatvoren sistem, jer se kod ovog sistema, supstance niti uvode u reaktor, niti odvođe iz reaktora kada reakcija započne. Zatvoren sistem sa okolinom razmenjuje samo energiju i hemijska reakcija će se odvijati sve dok svi reaktanti ne izreaguju u dovoljnoj meri i ne nagrađe produkte reakcije, tj. sve dok sistem ne postigne stanje termodinamičke ravnoteže. Kod zatvorenog reaktora, obzirom da se koncentracije reaktanata tokom vremena smanjuju (reaktanti se troše), sva stanja sistema su tranzijentna^{3,4}. Na slici 2. je dat prikaz konfiguracije zatvorenog reaktora i prateće opreme, koji su korišćeni u istraživanjima *Bray-Liebhafsky* reakcije³⁵.



Slika 2. Šema zatvorenog reaktora koji se koristi za proučavanje Bray-Liebhafsky reakcije. Slika je preuzeta iz reference³⁵.

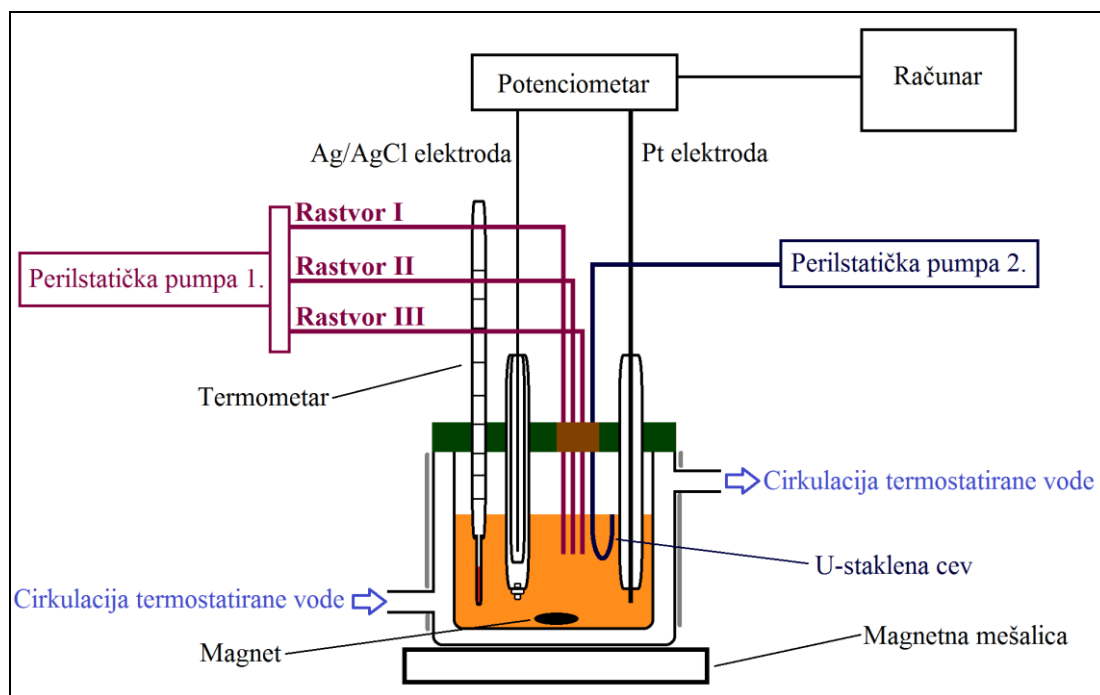
2.3.2. Poluzatvoreni reaktor

Jedna alternativa jednostavnih zatvorenih sistema je da imaju kontinualano dovodenje reaktanata u reakcionu posudu. Kod ovih sistema nema mogućnosti odvođenja reakcionog rastvora i reakciona posuda se popunjava rastvorima postepeno tokom odvijanja reakcije. Ovakva eksperimentalna postavka se naziva poluzatvoreni reaktor i on je prelazna konstrukcija između zatvorenog i protočnog reaktora. Kontinualno uvođenje reaktanata u reakcionu ćeliju se može postići pumpom ili mnogo jeftinije pomoću sile gravitacije. Korišćenjem poluzatvorenog reaktora dobijaju se informacije značajne za rasvetljavanje mehanizma reakcija i to naročito enzimskih reakcija^{36,37}.

2.3.3. Protočni reaktor

Za proučavanje različitih fenomena karakterističnih za nelinearne hemijske sisteme (regularne oscilacije, oscilacije udvojenog perioda, kvazi-periodičnost i deterministički kaos) najsvrsishodnije je korišćenje protočnog reaktora, tj. otvorenog sistema, koji sa okolinom razmenjuje i energiju i masu. Nelinearni fenomeni se mogu analizirati i u zatvorenim sistemima, ali su u ovim sistemima sva dinamička stanja sistema tranzijentna na putu reakcionog sistema ka stanju ravnoteže^{3,4}.

Na slici 3. je dat prikaz konfiguracije protočnog reaktora (eng. *Continuously feed well-Stirred Tank Reactor - CSTR*) i prateće opreme, koji su korišćeni u istraživanjima *Bray-Liebhafsky* reakcije³⁵.



Slika 3. Šema protočnog reaktora koji se koristi za proučavanje Bray-Liebhafsky reakcije. Slika je preuzeta iz reference³⁵.

Protočni reaktor omogućava održavanje ispitivanog reakcionog sistema u stanju koje je daleko od termodinamičke ravnoteže kontinuiranim uvođenjem reaktanata u reaktor i odvođenjem viška reakcionog rastvora iz njega, tako održavajući konstantnu zapreminu reakcionog rastvora. Za uvođenje rastvora reaktanata u reakcioni sistem najčešće se koriste peristaltičke i klipne pumpe³.

U protočnom reaktoru sistem se u bilo kom neravnotežnom stacionarnom stanju može održavati neograničeno dugo, odnosno sve dok postoji kontinuirano uvođenje reaktanata u sistem i kontinuirano odvođenje viška reakcionog rastvora.

Karakteristike CSTR određuju sledeći parametri:

- Koncentracije vrsta koje se unose u reaktor – najčešće se označavaju $[X]_0$, i predstavljaju koncentracije u reaktoru posle mešanja, ali pre odvijanja bilo kakve hemijske reakcije.
- Zapreminska brzina protoka – brzina protoka fluida kroz reaktor i izražava se u $mL s^{-1}$. Ukupna zapreminska brzina protoka označava se sa q i jednaka je zbiru pojedinačnih zapreminskih brzina protoka q_i svake komponente.
- Specifična brzina protoka – označava se sa k_f ili j_0 i predstavlja odnos zapreminske brzine protoka i ukupne zapremine reakcionog sistema i izražava se u jedinicama $vreme^{-1}$.
- Rezidentno vreme – označava se sa τ_{res} i predstavlja recipročnu vrednost specifične brzine protoka; predstavlja vreme koje reakcione vrste provedu u sistemu pre nego što počnu da bivaju isprane iz njega protokom. Drugim rečima, rezidentno vreme jeste vreme potrebno da se celokupna zapremina tečnosti u reakcionom sudu obnovi, tj. protekne kroz reakcionu posudu. Izražava se u jedinicama vremena.

2.4. Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija

Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija je najstarija poznata homogena oscilatorna reakcija^{9,10}. Naziv je dobila u čast pronalazača *William Crowell Bray*-a i dugogodišnjeg istraživača ove reakcije *Herman Alfred Liebhafsky*-og.

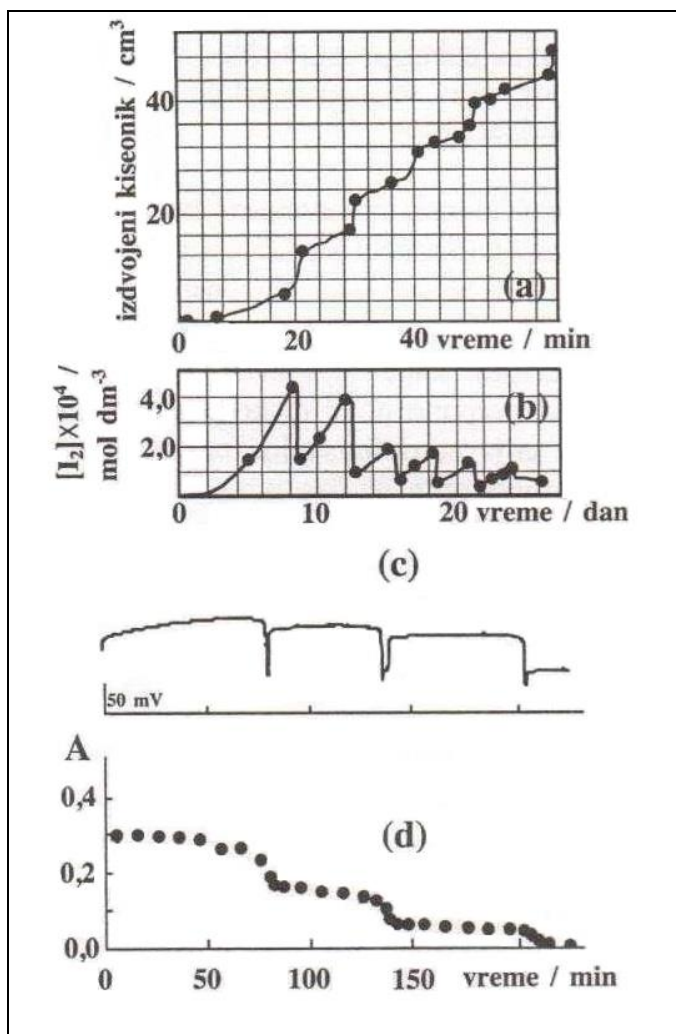
Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija jeste reakcija katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu jodatnih (IO_3^-) i vodoničnih (H^+) jona:



gde je k_D konstanta brzine reakcije (D).

Iako na prvi pogled jednostavna, BL oscilatorna reakcija je veoma složena i uključuje nastajanje brojnih intermedijernih vrsta, kao što su: I_2 , I^- , HIO , HIO_2 ^{4,9,10,38,39,40,41,42}.

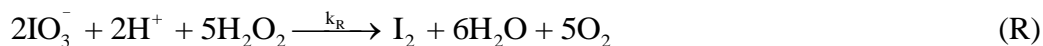
Praćenjem koncentracija nekih intermedijera, može se ustanoviti da one periodično rastu i opadaju s vremenom u pravilnim vremenskim razmacima sinhronizovanim s periodičnim promenama brzine oslobađanja gasovitog kiseonika (slika 4.). Pri oscilatornoj promeni koncentracije intermedijera, koncentracije reaktanata i produkata se ne menjaju oscilatorno, već kaskadno, odražavajući periodične promene brzina njihovih nestajanja, odnosno nastajanja.



Slika 4. Evolucija BL oscilatora, koji je realizovan u zatvorenom, izotermnom i dobromešajućem reaktoru prikazana preko izdvajanja produkta gasovitog kiseonika (a), promene koncentracije intermedijera joda (b), logaritma koncentracije jodida izražena preko potencijala jodid-jon osetljive elektrode (c) i koncentracije vodonik-peroksida izražena preko apsorbancije odgovarajućeg kompleksa između vodonik-peroksida i kalijum-titanil-oksalata (d). Početne koncentracije u mol·dm⁻³ na slici (a): $[H_2O_2]_0 = 1,90 \cdot 10^{-1}$, $[KIO_3]_0 = 9,40 \cdot 10^{-2}$, $[H_2SO_4]_0 = 3,65 \cdot 10^{-2}$, $T = 60,0$ °C; na slici (b): $[H_2O_2]_0 = 3,27 \cdot 10^{-1}$, $[HIO_3]_0 = 9,00 \cdot 10^{-3}$, $T = 25,0$ °C; na slikama (c) i (d): $[H_2O_2]_0 = 1,98 \cdot 10^{-2}$, $[KIO_3]_0 = 6,62 \cdot 10^{-2}$, $[H_2SO_4]_0 = 2,45 \cdot 10^{-2}$, $T = 60,0$ °C. Slike (a) i (b) su preuzete iz reference⁹, a slike (c) i (d) iz reference⁴³.

Oscilatornost reakcije (D) Bray je objasno na osnovu činjenice da se vodonik-peroksid može ponašati kao redukciono, ali i kao oksidaciono sredstvo. U

kiselom rastvoru jodata, vodonik-peroksid može redukovati jodat do joda prema reakciji (R):



a i nastali jod oksidovati do jodata prema reakciji (O):



gde su k_R i k_O konstante brzina reakcija (R) i (O), redom.

Zbir reakcija (R) i (O) daje reakciju (D).

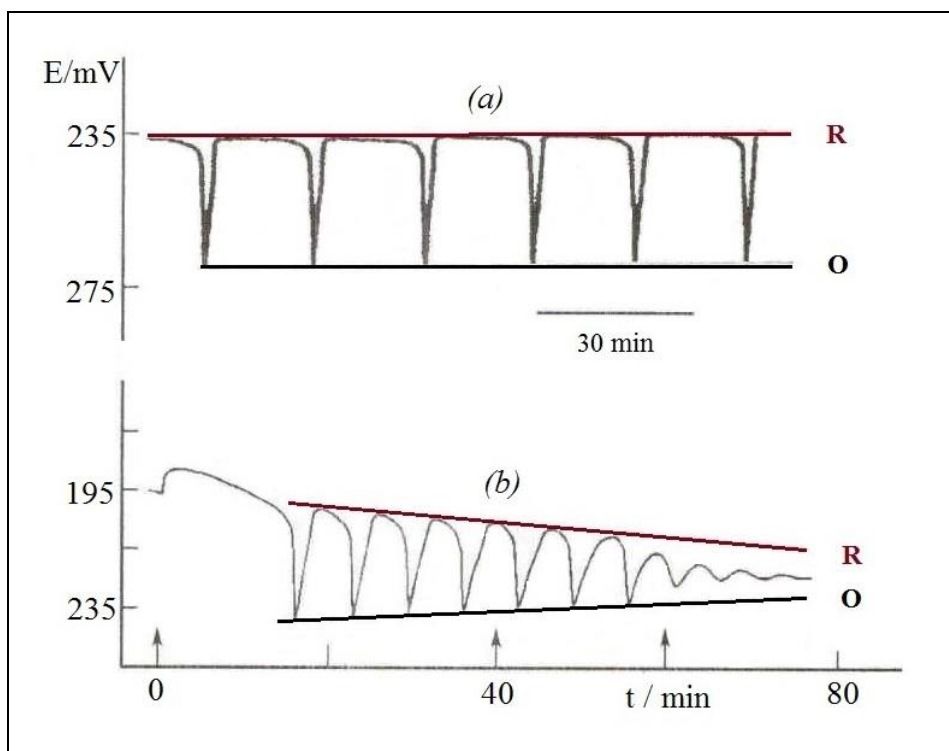
Bray je na osnovu uporedne analize ukupne količine razloženog vodonik-peroksida i njene izračunate vrednosti iz brzina nastajanja i nestajanja joda u periodima dominacija reakcija (R) ili (O), zaključio da se vodonik-peroksid razlaže ne samo kroz reakcije (R) i (O), već i direktno preko reakcije (D)⁹.

Pored toga, primećeno je da se kiseonik izdvaja u mnogo 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 sa reakcijom (O) paralelno odvija neka druga reakcija, koja je značajnija za izdvajanje kiseonika od reakcije (R). Takođe, *Bray* je zaključio da su (R) i (O) dva složena procesa.

2.4.1. Dinamika *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije

Bray-Liebhafsky oscilatorna reakcija može pokazati različite oblike vremenske evolucije, kao što su monotona evolucija, multistabilnost, oscilatorna evolucija i deterministički kaos^{9,44,45,46,47,48,49,50,51,52,53,54}, kako u zatvorenom, tako i u otvorenom reaktoru. Vremenska evolucija sistema prikazuje se pomoću vremenskih serija jedne promenljive. Ako se sistem nalazi u oscilatornom dinamičkom stanju, vremenska evolucija sistema se naziva oscilogram.

Na slici 5. prikazani su tipični oscilogrami, koji reprezentuju oscilatornu ili periodičnu evoluciju sistema, dobijeni u *Bray-Liebhafsky* oscilatornom sistemu u otvorenom (slika 5a.) i zatvorenom reaktoru (slika 5b.).



Slika 5. Jodidni oscilogrami dobijeni korišćenjem jodid-jon osetljive elektrode u BL oscilatornom sistemu realizovanom u uslovima otvorenog reaktora (a) i zatvorenog reaktora (b). (a) $[H_2O_2]_0 = 7,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[KIO_3]_0 = 7,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 6,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, $k_f = 3,23 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$; (b) $[H_2O_2]_0 = 6,31 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[KIO_3]_0 = 7,33 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 6,13 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 62,0 \text{ } ^\circ\text{C}$. Veća koncentracija jodida karakteristična za sistem u stanju kada dominira reakcija (R) odgovara manjim vrednostima potencijalima elektrode, a manja koncentracija jodida karakteristična za sistem u stanju kada dominira reakcija (O) odgovara većim vrednostima potencijalima elektrode. Na slici (b) prva strelica označava početak BL reakcije (momentat dodavanja vodonik-peroksida u rastvor kalijum-jodata i sumporne kiseline, druga strelica ukazuje na oscilatorni period BL reakcije (OS), treća strelica ukazuje na završetak kinetičke oblasti relaksacionih oscilacija (τ_{end}) i pojave nove kinetičke oblasti sinusoidnih oscilacija malih amplituda. (EksPLICITNIJE definisanje karakterističnih perioda razvoja BL reakcije je naznačeno na slici 11, niže). Slika je preuzeta iz reference⁵⁵.

Ako posmatramo oscilogram dat na slici 5b., koji je dobijen u *Bray-Liebhfafsky* oscilatornom sistemu u zatvorenom reaktoru, nakon dodatka vodonik-peroksida koji označava početak reakcije, zapaža se monoton porast potencijala koji odgovara porastu koncentracije jodida koji raste sve dok brzine reakcija (R) i (O) ne postanu približno jednake. Nakon toga, koncentracija jodida počinje polako da opada. Zbog konstantnog smanjenja koncentracije jodida, kao i koncentracije reaktanta vodonik-peroksida, može se reći da se sistem nalazi u tzv. pseudoustaljenom stanju. Kako koncentracija vodonik-peroksida, koji određuje koncentracije ostalih vrsta u sistemu, vremenom opada, ovo pseudoustaljeno stanje prelazi u nestabilno. U tom trenutku koncentracija jodida počinje alternativno da raste i opada, odnosno da osciluje i tada naizmenično dominiraju reakcije (R) i (O). Oscilacije se ponavljaju, ali se i menjaju (menjaju se period i amplituda oscilovanja) sve dok se koncentracija vodonik-peroksida ne smanji na određenu vrednost pri kojoj sistem ne pokazuje oscilatornu evoluciju, tako da je dalje razlaganje vodonik-peroksida monotono.

S druge strane, ako posmatramo oscilogram dat na slici 5a., koji je dobijen u *Bray-Liebhfafsky* oscilatornom sistemu realizovanom u otvorenom reaktoru, zapaža se da se jednom uspostavljena oscilatorna evolucija održava željeno dugo u nepromenjenom obliku (period i amplituda oscilovanja se ne menjaju).

Bez obzira na to da li se eksperimenti izvode u zatvorenom ili otvorenom reaktoru, oscilatornost *Bray-Liebhfafsky* sistema se zapaža samo pod određenim uslovima, u definisanim opsezima temperature i početnih koncentracija reakcionih vrsta, brzine mešanja reakcionog rastvora i specifičnog protoka. Uprkos dugogodišnjem ispitivanju, još uvek nisu utvrđeni svi dinamički oblici BL oscilatorne reakcije, niti je u potpunosti definisan oscilatorni parametarski fazni prostor, iako su poznati uglavnom domeni glavnih parametara unutar kojih se ostvaruje oscilatorna evolucija^{44,45,48,54}:

$$2 \cdot 10^{-4} < [\text{H}_2\text{O}_2]_0 < 4 \cdot 10^{-1} \quad \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$5 \cdot 10^{-2} < [\text{KIO}_3]_0 < 1,5 \cdot 10^{-1} \quad \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

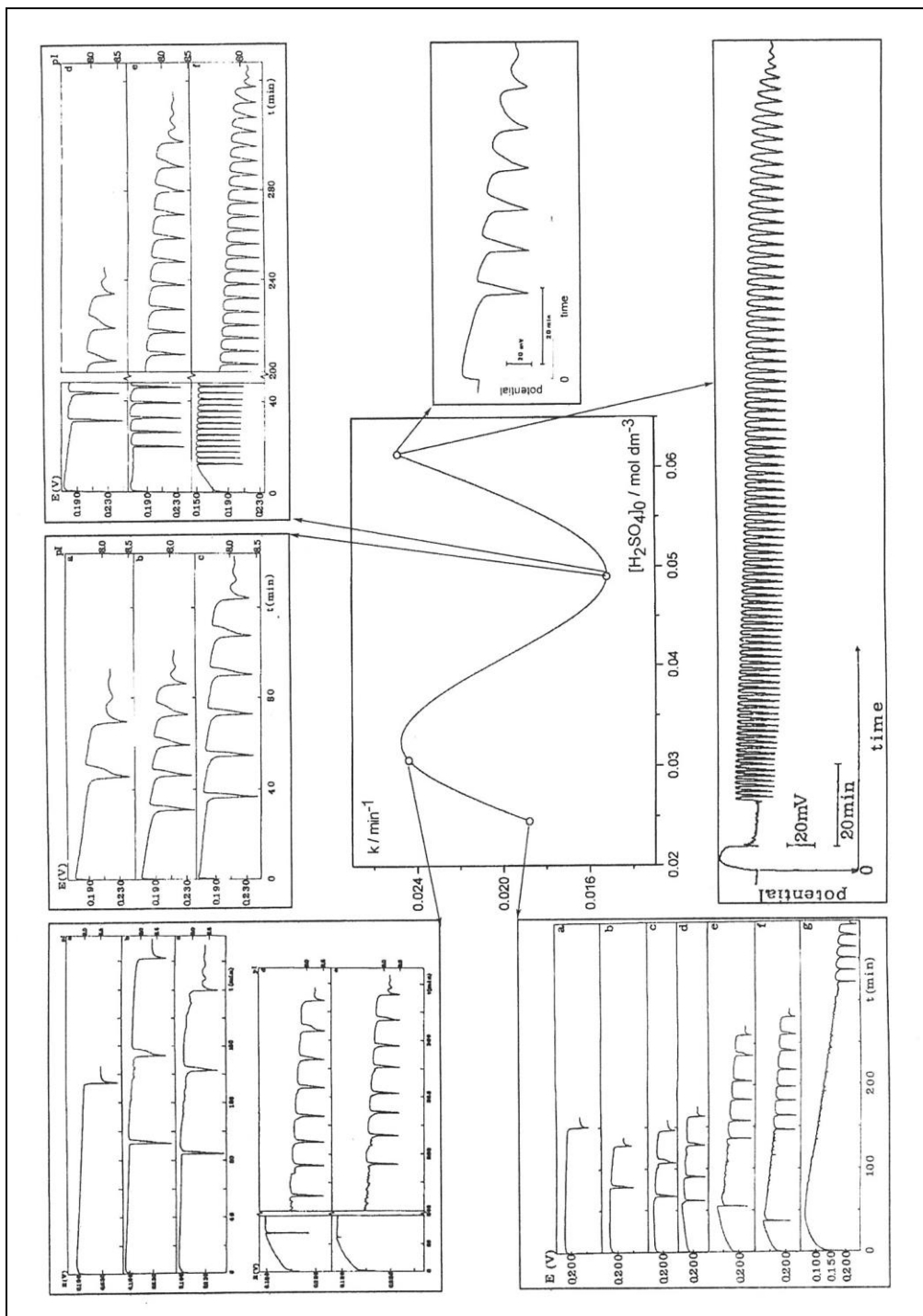
$$2 \cdot 10^{-4} < [\text{H}_2\text{SO}_4]_0 < 9 \cdot 10^{-1} \quad \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$20 < T < 80 \quad ^\circ\text{C}$$

Do sada su utvrđene tri globalne oscilatorne oblasti kiselosti, odnosno shehiometrijske početne koncentracije sumporne kiseline, okarakterisane različitim dinamikama reakcije razlaganja vodonik-peroksida. Na slici 6. su predstavljene serije jodidnih oscilograma dobijene u uslovima izotermkog, dobromešajućeg zatvorenog reaktora pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida i kiselosti. Oblik jodidnih oscilograma zavisi od početne koncentracije vodonik-peroksida pri konstantnoj početnoj koncentraciji kiseline. Za relativno male koncentracije vodonik-peroksida dobijaju se oscilogrami asimetričnih oscilacija sa jednim predoscilatornim³ i jednim oscilatornim⁴ periodom, ili pak sa dva predoscilatorna i dva oscilatorna perioda za velike koncentracije vodonik-peroksida. Uočava se da dinamičko stanje BL sistema zavisi od oba posmatrana parametra, tj. da zavisi od početne koncentracije vodonik-peroksida, pri konstantnoj početnoj koncentraciji vodoničnog jona, kao i od početne koncentracije vodoničnog jona pri konstantnoj početnoj koncentraciji vodonik-peroksida.

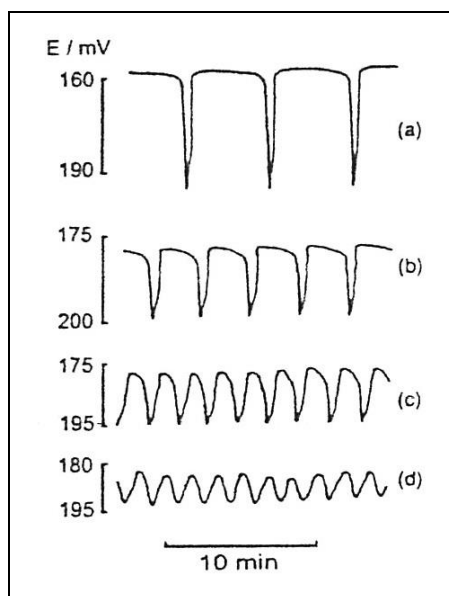
³ *Predoscilatorni period predstavlja vremenski interval koji protekne od početka reakcije do trenutka pojave prve oscilacije.*

⁴ *Oscilatorni period predstavlja vremenski interval u toku kojeg sistem osciluje.*



Slika 6. Jodidni oscilogrami dobijeni u uslovima izoternskog, dobromešajućeg zatvorenog reaktora ($[KIO_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 60,0 \text{ } ^\circ\text{C}$) pri različitim početnim koncentracijama vodonik-peroksida i kiselosti. U svakoj grupi oscilograma, oscilogrami su poredani po rastućoj početnoj koncentraciji vodonik-peroksida. Slika u sredini prikazuje zavisnost konstante brzine k reakcije (D) od kiselosti. Slika je preuzeta iz reference⁵⁶.

Posmatrajući jodidne oscilogramе date na slici 6. zapaža se pojava asimetričnih, ali i simetričnih, tzv. sinusoidnih oscilacija. Amplitude asimetričnih oscilacija su izrazito veće od amplituda sinusoidnih oscilacija^{40,45,46,56,57}. U zatvorenom reaktoru, sinusoidne oscilacije se mogu pojaviti na kraju povorke asimetričnih, a ponekad i unutar asimetričnih oscilacija (oscilacije mešanih modova). Povorka asimetričnih oscilacija se uvek završava sa nepotpunom asimetričnom oscilacijom, nakon čega se ne pojavljuje ili pojavljuje nekoliko sinusoidnih oscilacija, posle kojih sistem prelazi u stanje monotone evolucije^{45,46,56,57} (slika 6.). Oscilogrami asimetričnih oscilacija su karakteristika BL oscilatornih sistema dobijenih pri manjim kiselostima i višim temperaturama, a sinusoidne oscilacije se dobijaju pri većim kiselostima i nižim temperaturama. Generalno, smanjenje kiselosti ili povećanje temperature dovodi do pojave jodidnih oscilograma asimetričnih oscilacija. Obrnuto, povećavanje kiselosti i snižavanje temperature dovodi, dominantno, do pojave sinusoidnih oscilacija^{45,46,56,57,58}, slike 6. i 7.



Slika 7. Jodidni oscilogrami snimljeni jodid-jon-osetljivom elektrodom, BL oscilatornog reakcionog sistema ostvarenog u uslovima otvorenog reaktora pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[H_2O_2]_0 = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[KIO_3]_0 = 5,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 5,50 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $j_0 = 2,96 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$ i različitim temperaturama (a) $T = 330,7 \text{ K}$, (b) $T = 326,0 \text{ K}$, (c) $T = 324,7 \text{ K}$, (d) $T = 323,7 \text{ K}$. Slika je preuzeta iz reference⁴⁶.

Jodidni oscilogrami asimetričnih oscilacija ukazuju na duže zadržavanje sistema u stanju s većim koncentracijama jodida (manji potencijali jodidne jon-osetljive elektrode), nego u stanju s manjom koncentracijom jodida, što znači da se sistem duže zadržava u redukcionom režimu (R), nego u oksidacionom režimu (O), slika 6. Generalno, snižavanjem temperature ili povećavanjem kiselosti, stanja (R) i (O) konvergiraju jedno drugom, odnosno ekstremne vrednosti koncentracija jodida u oscilacijama teže određenoj „međuvrednosti“. Pri tome, oscilogrami iz forme asimetričnih oscilacija prelaze u oscilogramе sinusoidnih oscilacija^{45,46,56,59}.

2.4.2. Formalna kinetika *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije

Formalna kinetika reakcija koje sačinjavaju složeni mehanizam *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije se može ispitivati na dva načina: analizom karakterističnih perioda evolucije^{4,44,45,60} ili praćenjem promene koncentracija reakcionih vrsta s vremenom^{43,56,61,62}, pod uslovom da dinamika ispitivanih sistema pripada istoj klasi evolucije, tj. dinamike. Istovrsnost dinamike se utvrđuje na osnovu strukture i oblika oscilograma, kao i oscilacija.

Na osnovu analize oscilograma u slučaju relaksacionih oscilacija dobijenih potenciometrijskom metodom u režimu bestrujnosti, korišćenjem jodid jon-osetljive elektrode (Γ JSE) ili Pt-oksido-redukcione elektrode, definisana su gore spomenuta tri kinetička domena koja se odnose na kiselost BL oscilatornog sistema, tj. početnu koncentraciju sumporne kiseline: domen niske, srednje i visoke kiselosti (slika 6.). U svim domenima kiselosti, za relativno niske koncentracije vodonik-peroksida, dobijaju se jodidni oscilogrami asimetričnih oscilacija sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom. Povećanje koncentracije vodonik-peroksida u domenu niske kiselosti dovodi do pojave oscilograma sa dva predoscilatorna perioda, slično kao kod BL oscilatornog sistema pri visokim kiselostima. Prvi predoscilatorni period odgovara vremenu potrebnom da sistem dosegne stabilno neravnotežno stacionarno stanje i maksimalnu zasićenost sistema kiseonikom. Drugi predoscilatorni period odgovara

vremenu od momenta dostizanja stabilnog neravnotežnog stacionarnog stanja i maksimalne zasićenosti kiseonikom do početka oscilovanja^{4,44,45,46,57,60,63}.

U svim opsezima kiselosti, srednja brzina ukupne reakcije razlaganja vodonik-peroksida (D), koja je rezultat odigravanja reakcija (R) i (O), aproksimira se jednačinom^{44,45,60,64}:

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

gde je k_D konstanta brzine reakcije (D) i p – red reakcije u odnosu na vodonik-peroksid.

Kako se vidi sa slike 6. dinamika reakcije razlaganja vodonik-peroksida je izuzetno kompleksna, ali je, kao prva aproksimacija, pretpostavljeno da se ukupna kinetika razlaganja vodonik-peroksida može predstaviti usrednjenim kinetičkim veličinama kinetike prvog reda, odnosno kinetikom pseudo-prvog reda. Sa slike 4. se vidi da razlaganju vodonik-peroksida značajno doprinose i oksidacioni i redukcioni procesi. Zbog toga je teško dati preciznu definiciju prividne konstante brzine k_D , ali je moguće koristiti ovaj parametar za poređenja eksperimentalnih rezultata pri različitim uslovima odigravanja reakcije (D). Iako prividna konstanta k_D ne daje mogućnost simulacije kaskadne dinamike razgradnje vodonik-peroksida, ona se može formalno pridružiti usrednjenoj reakciji (D) za razne vrednosti početnih uslova^{57,60,65}.

Za *Bray-Liebhafsky* sistem koga sačinjavaju vodonik-peroksid, kalijum-jodat i sumporna kiselina, prividna konstanta k_D je složena funkcija kiselosti (slika 8) i koncentracije jodata:

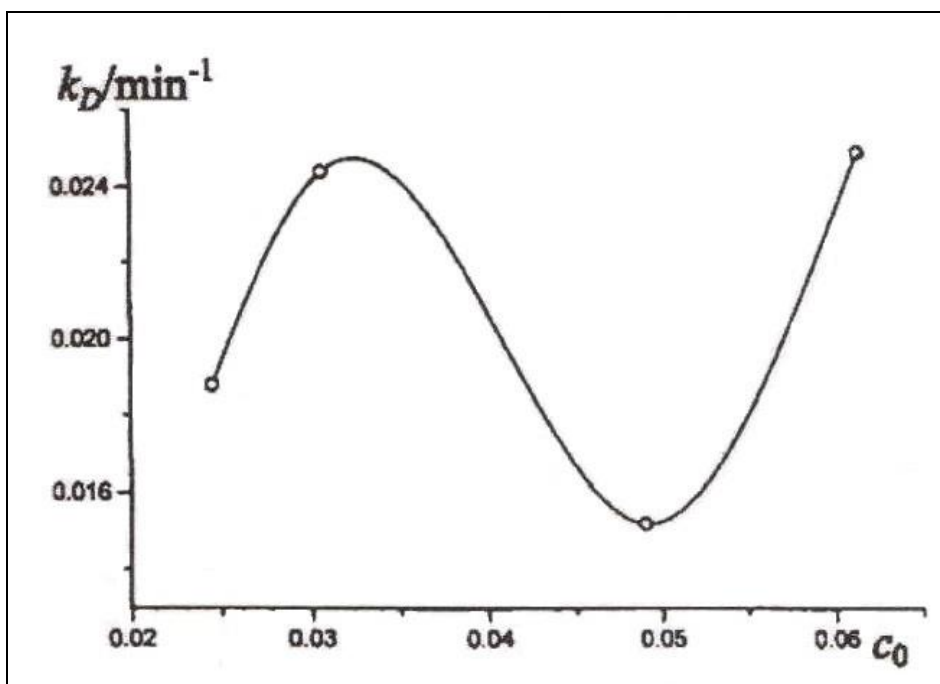
$$k_D = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q [\text{KIO}_3]_0^r \quad (2)$$

gde je k konstanta, a eksponenti q i r su pseudoredovi reakcije (D) u odnosu na sumpornu kiselinu i kalijum-jodat.

Zamenom izaraza (2) u izraz (1) dobija se:

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{O}_2]}{dt} = k [\text{H}_2\text{SO}_4]_0^q [\text{KIO}_3]_0^r [\text{H}_2\text{O}_2]^p \quad (3)$$

Kako su promene koncentracije jodata i vodoničnih jona tokom reakcije male u poređenju sa njihovim početnim koncentracijama, može se kao sledeći stupanj aproksimacije smatrati da su količine ovih komponentni konstantne tokom celog oscilatornog procesa, što olakšava procenu pretpostavljenih redova reakcije (D).



Slika 8. Zavisnost konstante ukupne reakcije (D), k_D , od početne koncentracije sumporne kiseline c_0 za BL oscilatore iste početne koncentracije $[KIO_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 62,0$ °C. Slika je preuzeta iz reference⁴².

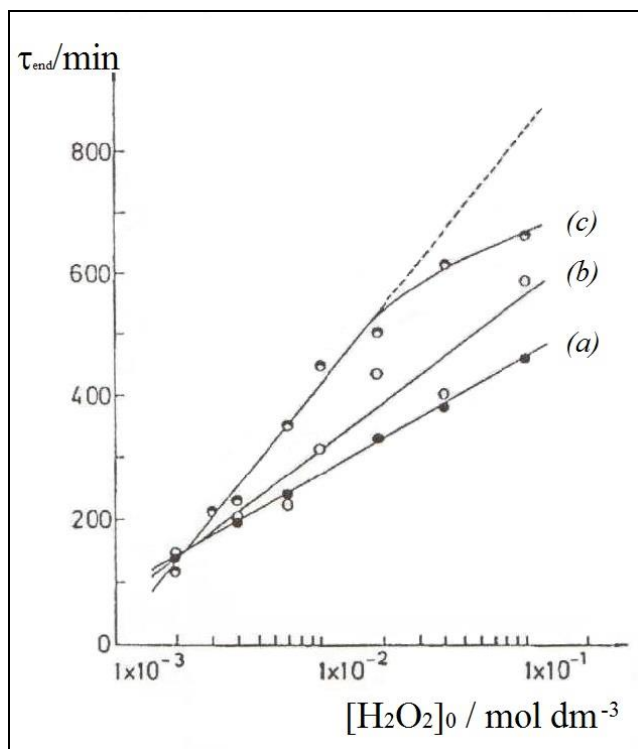
Pretpostavljajući da se vrednost prividne konstante k_D ne menja znatno tokom evolucije BL sistema kroz različite kinetičke oblasti, izraz (1) se može integraliti pri istim početnim eksperimentalnim uslovima (temperatura, koncentracija kalijum-jodata, koncentracija sumporne kiseline, brzina mešanja reakcionog rastvora). U granicama od $t = 0$ do $t = \tau_{end}$, gde (τ_{end}) predstavlja karakteristično vreme reakcije u kojem prestaje oscilatorna evolucija,

$$\int_{[H_2O_2]_0}^{[H_2O_2]_{\tau_{end}}} \frac{d[H_2O_2]}{[H_2O_2]} = -k_D \int_{t=0}^{t=\tau_{end}} dt \quad (4)$$

dobija se uz neznatna preuređivanja izraza (4):

$$\tau_{\text{end}} = -\frac{1}{k_D} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}} + \frac{1}{k_D} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (5)$$

Ukoliko se $[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}$ smatra približno konstantnim za razne početne vrednosti vodonik-peroksida (i iste početne vrednosti ostalih reakcionih parametara) vreme završetka reakcije bi trebalo da je linearna funkcija $\ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0$. Dobijene zavisnosti za određene početne vrednosti $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ su prikazane na slici 9.



Slika 9. Zavisnosti τ_{end} od logaritma početne koncentracije vodonik-peroksida dobijene za BL oscilatornu reakciju pri različitim temperaturama: (a) $T = 59,1 \text{ }^\circ\text{C}$, (b) $T = 56,0 \text{ }^\circ\text{C}$, (c) $T = 50,0 \text{ }^\circ\text{C}$; $[\text{KIO}_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Slika je preuzeta iz reference⁵⁸.

Dobijene približno linearne zavisnosti, metodom najmanjih kvadrata (slika 9), ukazuju da se ukupnoj kinetici razlaganja vodonik-peroksida, u posmatranim BL

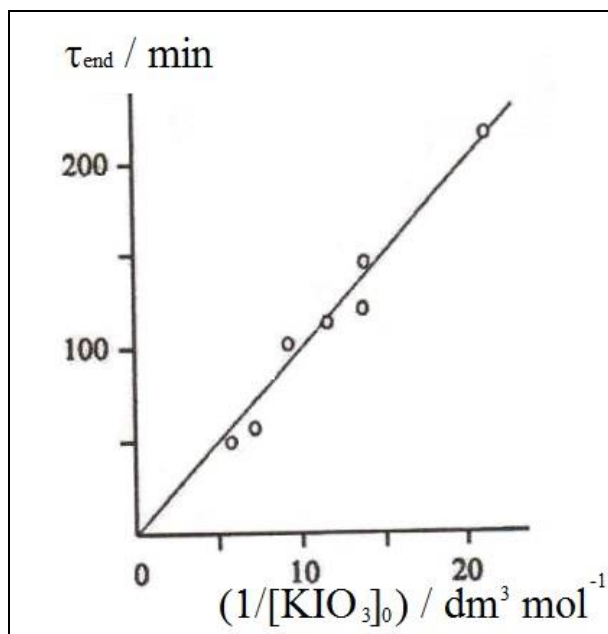
sistemima okarakterisanim relaksacionim oscilacijama, može pridružiti prividna konstanta ukupnog razlaganja vodonik-peroksida k_D i pored njene formalne prirode. Odstupanje od linearnosti τ_{end} u funkciji logaritma početne koncentracije vodonik-peroksida dobijeno je u slučaju *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije na nižim temperaturama i većim kiselostima kada je zabeležena pojava niza sinusoidnih oscilacija nakon τ_{end} , odnosno kada dolazi do kvalitativne promene dinamike i kinetike oscilatorne BL reakcije (slike 5. i 9.)^{4,57,58,60,64,65,66,67,68,69}.

Na osnovu veze $k_D \propto 1/\tau_{end}^5$ postoji mogućnost procene pretpostavljenih pseudo-redova q i r na osnovu zavisnosti k_D od početne koncentracije sumporne kiseline i početne koncentracije kalijum-jodata, respektivno (jednačina 2).

Eksponent q u odnosu na sumpornu kiselinu zavisi od kiselosti sistema i ima vrednosti: $q = 1$, za oblast niske kiselosti (manje od $\sim 3,06 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$) i $q = 2$, za oblast srednjih kiselosti ($\sim 3,06 \cdot 10^{-2} - 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$)^{44,45,70}.

Iz serije eksperimenata izvedenih za konstantne vrednosti početnih koncentracija vodonik-peroksida i sumporne kiseline, a promenljivog kalijum-jodata, pri čemu je praktično zadržan konstantan broj oscilatornih prelaza iz stanja R u stanje O, i obrnuto, utvrđena je vrednost pseudo-reda r u odnosu na jodat^{44,45}. Na slici 10. data je zavisnost τ_{end} od $1/[\text{KIO}_3]_0$. Ova zavisnost je linearna, a njen grafik je prava, koja polazi iz koordinatnog početka. Iz dobijene linearne zavisnosti $\tau_{end} = f(1/[\text{KIO}_3]_0)$, zaključuje se da je $r = 1$ ^{44,45,66}.

⁵ Videti izraz (7), strana 29.



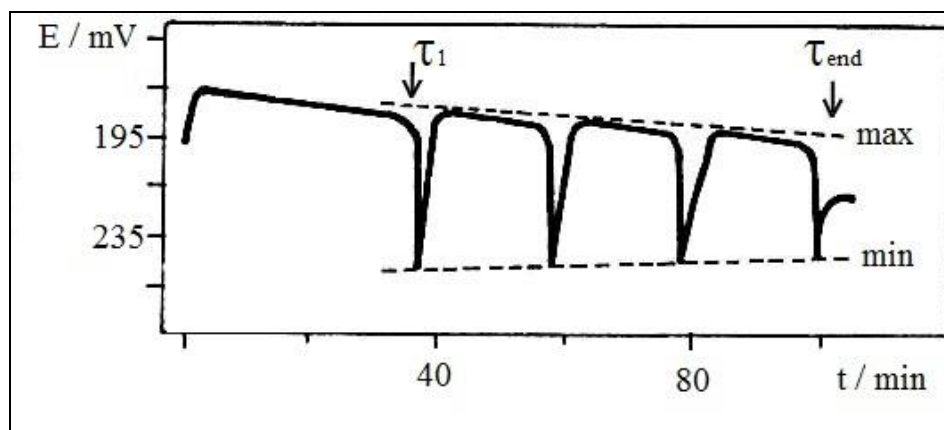
Slika 10. Zavisnost τ_{end} od $1/[KIO_3]_0$ za BL oscilatore istih početnih koncentracija: $[H_2O_2]_0 = 6,31 \cdot 10^{-3} mol \cdot dm^{-3}$ i $[H_2SO_4]_0 = 4,90 \cdot 10^{-2} mol \cdot dm^{-3}$; $T = 62,0 ^\circ C$. Slika je preuzeta iz reference⁶⁶.

2.5.2.1. Kinetičke veličine i prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-liebhafsky* reakciji

Kod oscilatornih reakcija, kao što je BL oscilatorna reakcija, moguće je analizirati kinetiku reakcija (D), (R), (O) i oscilatorne evolucije (OS) na osnovu određenih kinetičkih veličina (npr. konstanti brzina, k_D , k_R , k_O i k_{OS}) ili njihovih kinetičkih analoga, kao što su karakteristična vremena (periodi) reakcije^{4,45,56,57,58,60,64,66,68,69,71,72}.

1. predoscilatorni period, τ_I – vreme od početka reakcije do trenutka pojave povorke oscilacija (slika 11.);
2. dužina oscilograma, τ_{end} – period od dodavanja vodonik-peroksida u kiseli jodatni rastvor, odnosno od početka reakcije do prestanka oscilovanja sistema, odnosno do završetka poslednje oscilacije (slika 11.);

3. oscilatorni period, τ_{osc} – vreme oscilatorne evolucije, $\tau_{osc} = \tau_{end} - \tau_1$ (slika 11.);
4. ukupan broj oscilacija, n (slika 11.);
5. srednji period oscilovanja, τ_{ω} – odnos perioda oscilovanja i broja oscilacija ($\tau_{end} - \tau_1$)/ n (slika 11.).



Slika 11. Jodidni oscilogram (reprezent oscilatorne evolucije kroz relaksacione oscilacije) BL oscilatorne reakcije generisane u zatvorenom dobromešajućem izotermnom reaktoru, sa jednim predoscilatornim i jednim oscilatornim periodom, dobijenim pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[H_2O_2]_0 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[H_2SO_4]_0 = 4,90 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $[KIO_3]_0 = 7,35 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $T = 62,0 \text{ }^\circ\text{C}$; τ_1 – predoscilatorni period, τ_{end} – dužina oscilograma. Slika je preuzeta iz reference⁷³.

Veza između konstanti brzina (k_D , k_R , k_O i k_{OS}) i njihovih kinetičkih analoga je od značaja za razmatranje kinetike homogenih oscilatora, koji su okarakterisani relaksacionim oscilacijama. Izvedene zavisnosti^{72,73} su relativno jednostavne, jer su posledica pseudo-prvog reda reakcija (D), (O) i (R) u odnosu na početnu koncentraciju vodonik-peroksida⁴³. Inače, spomenute veze ukazuju i na fizički smisao kinetičkih analoga i one su utvrđene za razlaganja vodonik-peroksida po mehanizmu sa jednim predoscilatornim periodom (slika 11.).

Utvrđene korelacije konstanti brzina i karakterističnih perioda evolucije BL sistema (videti niže) su osnov da se promene perioda nastale promenom bilo kog kontrolnog parametra oscilatorne reakcije, na primer BL reakcije, iskoriste da se na novi i validan način može da opiše uticaj posmatranog parametra bez potrebe eksplicitnog poznavanja konstanti brzina.

Funkcionalna zavisnost između τ_{end} i k_D :

Ako posmatramo BL oscilatorne sisteme istog početnog sastava (koncentracija kalijum-jodata, koncentracija sumporne kiseline, koncentracija vodonik-peroksida) i iste brzine mešanja reakcionog rastvora i ukoliko važi jednačina (5), tada će τ_{end} zavisiti samo od temperature, pod uslovom da $[H_2O_2]_{\tau_{end}}$ ima približno konstantnu vrednost slabo zavisnu od temperature. U tom slučaju logaritamski član u izrazu (6) ima konstantnu vrednost koja se jednostavno dobija iz jednačine (5):

$$\tau_{end} = \frac{1}{k_D} \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_{\tau_{end}}} \quad (6)$$

Na osnovu izraza (6) se vidi da je τ_{end} obrnuto proporcionalno k_D , tj. τ_{end} postaje analog konstanti brzine reakcije (D)^{72,73}:

$$k_D = C_1 \frac{1}{\tau_{end}} \quad (7)$$

gde je $C_1 = \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_{\tau_{end}}}$.

Funkcionalna zavisnost između τ_{osc} i k_D :

U oscilatornom periodu BL reakcije se naizmenično smenjuju redukcion i oksidacioni periodi, određeni periodičnim dominacijama reakcija (R) i (O). Obzirom da je oscilatorni period znatno duži od predoscilatornog perioda, može se pretpostaviti da je, kod posmatranih *Bray-Liebhafsky* sistema, kinetika tokom oscilatornog perioda određena ukupnom reakcijom (D).

Ako se razlaganje vodonik-peroksida tokom oscilatorne evolucije može predstaviti usrednjenom kinetikom sa dužinom oscilatornog perioda ($\tau_{end} - \tau_1$), shodno jednačini (6), dobija se izraz:

$$\tau_{end} - \tau_1 = \frac{1}{k_D} \ln \frac{[H_2O_2]_{\tau_1}}{[H_2O_2]_{\tau_{end}}} \quad (8)$$

gde je: $[H_2O_2]_{\tau_1}$ koncentracija vodonik-peroksida na kraju predoscilatornog perioda, odnosno na početku oscilatornog perioda τ_1 .

Za oscilogramе sa jednim predoscilatornim periodom τ_1 i jednim oscilatornim periodom τ_{osc} , τ_{end} je dato relacijom:

$$\tau_{end} = \tau_1 + \tau_{osc} = \tau_1 + n \times \tau_{\omega} \quad (9)$$

gde je n - ukupan broj relaksacionih oscilacija, a τ_{ω} - srednji period oscilovanja.

Ukoliko se broj oscilacija n i $[H_2O_2]_{\tau_{end}}$ u posmatranom intervalu temperature bitno ne menja, a početne koncentracije vodonik-peroksida, kalijum-jodata i sumporne kieline su konstantne, tada je logična i pretpostavka da će za n oscilacija utrošak vodonik-peroksida biti nezavisan od temperature T , odnosno da je $[H_2O_2]_{\tau_1} \approx \text{const.} \neq f(T)$, i da će važiti izraz:

$$\tau_{\text{end}} - \tau_1 = \tau_{\text{osc}} = \frac{1}{k_D} \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}} = C_{\text{no}\omega} \frac{1}{k_D} \quad (10)$$

gde je $C_{\text{no}\omega} = \ln \frac{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_1}}{[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}}$.

Na osnovu izraza (10) zaključuje se da je dužina oscilatornog perioda ($\tau_{\text{end}} - \tau_1$) pri datim uslovima obrnuto proporcionalna k_D ^{72,73,74}.

Slična relacija važi i za drugi oscilatorni period u slučaju BL oscilatora niske kiselosti^{44,60}.

2.4.2.1.1. Prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-Liebhafsky* reakciji

Švedski naučnik *Svante August Arrhenius* 1889. godine je uočio da do hemijske reakcije može doći samo u slučaju da molekuli koji se sudaraju poseduju energiju veću od neke kritične vrednosti, odnosno minimalne energije, neophodne da bi se realizovala hemijska reakcija između sudarenih molekula koja se naziva energija aktivacije hemijske reakcije, E_a ^{75,76,77}. Naime, *Arrhenius* je dao empirijski izraz, koji opisuje zavisnost konstante brzine elementarne hemijske reakcije, k od temperature, T :

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (11)$$

gde je: A – predeksponencijalni faktor (faktor učestanosti, kolizioni faktor ili *Arrheniusova* konstanta), E_a – energija aktivacije, R – univerzalna gasna konstanta i T – apsolutna temperatura (u stepenima Kelvina, K).

Arrhenius-ova jednačina se može primeniti na homogene gasne reakcije, zatim homogene reakcije u rastvoru, kao i na heterogene reakcije.

Energija aktivacije i *Arrhenius*-ov predeksponencijalni faktor zavise od prirode reakcionog sistema, pri čemu je *Arrhenius*-ov faktor povezan sa strukturnim osobinama reagujućih molekula i ima iste dimenzije kao i konstanta brzine reakcije.

Izraz (11) se često koristi u logaritamskom obliku:

$$\ln k = \ln A - \frac{Ea}{RT} \quad (12)$$

Konstruisanjem grafika $\ln k = f(1/T)$ dobija se prava sa odsečkom $\ln A$ i nagibom $-\frac{Ea}{R}$.

Iz ove zavisnosti, tj. vrednosti nagiba dobijene prave, izračunava se energija aktivacije date (ukupne) reakcije.

Energija aktivacije je važna kinetička veličina reakcionog sistema i njeno određivanje može biti značajno u sagledavanju mehanizma odigravanja ispitivane hemijske reakcije. Promena vrednosti energije aktivacije tokom reakcije može ukazati na promenu kinetičkog puta odigravanja posmatrane reakcije⁷⁶.

U složenom tečnom reakcionom sistemu, kao što je BL oscilator, praktično je nemoguće odrediti energiju aktivacije svih elementarnih reakcija, koje sačinjavaju složeni mehanizam ukupne energije razlaganja vodonik-peroksida. Energiju aktivacije složene reakcije je moguće odrediti u nekim specifičnim slučajevima, kad je eksperimentalno određenu konstantu moguće izraziti preko proizvoda konstanti elementarnih reakcija. Takođe, energiju aktivacije je moguće odrediti i kad postoji odlučujući stupanj, koji određuje kinetiku ukupnog procesa. U nekim slučajevima kod složenih reakcija, kod kojih je konstanta ukupnog procesa data preko zbira elementarnih konstanti, nije moguće odrediti pravu energiju aktivacije procesa kao u slučaju elementarnih procesa. U takvim slučajevima, kao i kod složenih reakcija kod kojih mehanizam još uvek nije potpuno poznat, primena *Arrhenius*-ove jednačine bi dala prividnu energiju aktivacije. U slučaju homogenih oscilatornih reakcija, poput BL reakcije realizovane u zatvorenom reaktoru, prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji se može odrediti iz temperaturske zavisnosti kinetičkih analoga konstanti brzina (predoscilatornog perioda, oscilatornog perioda, frekvence oscilovanja, ukupnog broja oscilacija, itd.)^{44,45,58,60,63,64,66,69,72,73}.

**Određivanje prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda
Bray-Liebhafsky reakciji iz τ_{end} i $(\tau_{end} - \tau_1)$**

U slučaju složene reakcije kao što je *Bray-Liebhafsky* oscilatorna reakcija, energije aktivacije ukupne reakcije razlaganja vodonik-peroksida (D)^{58,64}, kao i njenih pojedinačnih stupnjeva, odnosno reakcionih puteva redukcije (R) i oscilatornog perioda (OS), su prividne energije aktivacije, koji se određuju na osnovu temperaturske zavisnosti njihovih pseudo konstanti brzina k_D , k_R i k_{OS} , odnosno njihovih analoga (karakterističnih perioda evolucije ekvikoncentracionih sistema), korišćenjem *Arrhenius*-ove jednačine (11), odnosno (12)^{72,73}.

Za reakciju (D), *Arrhenius*-ov izraz, koji opisuje zavisnost konstante brzine hemijske reakcije, k_D od temperature, T je:

$$k_D = A_D e^{-\frac{E_D}{RT}} \quad (13)$$

gde je: E_D - prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-Liebhafsky* reakcije (D).

Na osnovu funkcionalne zavisnosti date izrazom (7), kao i izrazom (10), prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-Liebhafsky* reakcije (D) ekvikoncentracionih sistema određuje se analizom zavisnosti logaritma recipročne vrednosti τ_{end} , kao i $(\tau_{end} - \tau_1)$, od recipročne vrednosti apsolutne temperature, $\ln \frac{1}{\tau_{end}} = f\left(\frac{1}{T}\right)$, kao i $\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1} = f\left(\frac{1}{T}\right)$. Takođe, pokazano je da se ukupna kinetika razlaganja vodonik-peroksida, koja je dominantno određena reakcijom u oscilatornom periodu, u kome se sukcesivno menjaju dominacije reakcija (R) i (O), odvija kroz dva procesa. Zbog toga, prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-Liebhafsky* reakciji određena na osnovu temperaturske zavisnosti k_D ili τ_{end} ili $(\tau_{end} - \tau_1)$ odgovara prividnoj energiji aktivacije pridružene kinetike prvog reda *Bray-Liebhafsky* reakciji razlaganja vodonik-peroksida kroz oscilatorni period reakcije⁷².

2.4.3. Modeli mehanizma *Bray-Liebhafsky* oscilatorne reakcije

Generalno, modeliranje oscilatornih procesa se sastoji iz više faza^{2,27,31}.

Prva faza modeliranja obuhvata identifikaciju reakcionih vrsta prisutnih u sistemu. Zatim se pretpostavljaju moguće reakcije između reakcionih vrsta, analizira uticaj postuliranih reakcija na celokupni proces, i određuju konstante brzina pojedinačnih stupnjeva. Često je potrebno odrediti energije aktivacija, a ponekad i faktore učestanosti pojedinih reakcija. Za sveobuhvatno razmatranje, potrebno je definisati, i uticaj spoljnih parametara, odnosno eksperimentalnih uslova pod kojima se reakcija odvija, kao što su: protok reakcionih vrsta u CSTR-u, brzina mešanja reakcionog sistema, difuzioni efekti kod nemešajućih sistema, dejstvo svetlosti (u slučaju prisustva fotohemijskih procesa), uticaj spoljnih fizičkih polja, itd.

Druga faza pretpostavlja obrazovanje modela mehanizma reakcije od mogućeg seta reakcija, i postavljanje diferencijalnih jednačina za opisivanje toka celokupnog procesa. Kod postavljanja reakcionog modela poželjno je da model sadrži što manji broj reakcija, ali i dovoljno veliki da bi se opisali eksperimentalno nađeni fenomeni.

Zatim se izračunavaju koncentracije svih intermedijera u ustaljenom stanju i vrši normiranje modela u cilju pojednostavljenja analize i smanjenja broja parametara.

Sledeća faza je ispitivanje stabilnosti kinetičkih diferencijalnih jednačina. Na taj način se definiše granica oblasti stabilnosti i nestabilnosti koja zavisi od konstanti brzina pojedinačnih stupnjeva, kao i od koncentracije reaktanata.

Poslednja faza modeliranja je uporedna analiza teorijskih i eksperimentalnih rezultata na bazi numeričke simulacije procesa. U te svrhe koristi se *Gear*-ov integracioni postupak^{78,79}. Neusaglašenosti između modela i mehanizma se tada koriguju dodavanjem ili izbacivanjem odgovarajućih vrsta i reakcija, kao i podešavanjem pretpostavljenih konstanti brzina.

U slučaju BL oscilatorne reakcije, kao veoma složenog procesa, još uvek nisu pouzdano određene sve intermedijerne vrste. Pod određenim eksperimentalnim

uslovima, dokazano je i postojanje radikalskih vrsta, ali s obzirom na trajanje oscilacija (od nekoliko minuta do nekoliko dana), može se smatrati da reakcije u kojima učestvuju radikalske vrste nisu neophodne za postavljanje osnovnog modela koji opisuje eksperimentalno nađene fenomene^{4,5,40,62}.

Postoji niz modela BL oscilatorne reakcije^{40,41,42,62}. Neradikalni, koji je postavio *Guy Schmitz* 1987. godine^{40,62}, i koji najbolje opisuje realan mehanizam BL oscilatorne reakcije, se sastoji iz sledećih složenih reakcija ili stupnjeva (R1-R6):



Schmitz-ov model je prvi postavljeni model homogene oscilatorne reakcije koji ne sadrži eksplicitno ni jedan autokatalitički ili autoinhibitorski stupanj, ali koji u sebi sadrži reakcije iz kojih se može generisati ili autokataliza ili autoinhibicija, i na taj način ostvariti povratna sprega, čije je prisustvo neophodno za pojavu oscilatornosti reakcionog sistema^{40,62}.

Numeričke simulacije reakcije na bazi *Schmitz*-ovog modela, daju oscilatorne promene koncentracija intermedijera, koje su istog oblika kao i oscilacije dobijene u oblasti srednjih kiselosti.

Međutim, pretpostavljeni model ne opisuje ponašanje BL oscilatornog sistema u oblastima visokih i niskih kiselosti. Zbog toga, *Schmitz*-ovom reakcionom modelu, koji se sastoji iz reakcija (R1-R6), *Lj. Kolar-Anić* i *G. Schmitz*⁴¹ su dodali reakciju (R7):



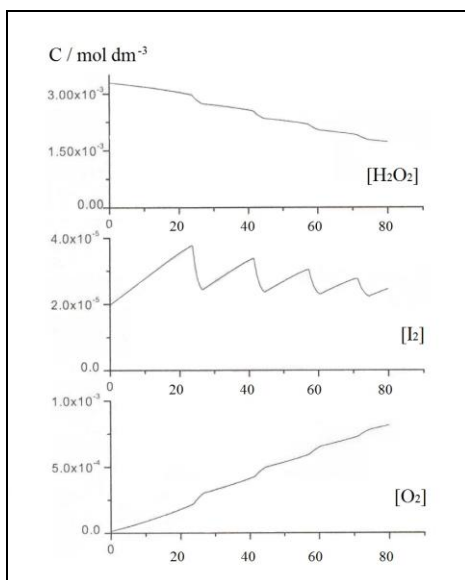
Reakcioni model koji se sastoji od reakcija (R1-R7) dobro simulira oblik realnih jodidnih oscilograma u oblasti visoke kiselosti.

Pored toga, Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić i G. Nicolis⁴² proširili su Schmitz-ov model sa još jednom, relativno sporom reakcijom:



tako da model proširen ovom reakcijom, dobro simulira oblik jodidnih oscilograma u oblasti niske kiselosti.

Model koji se sastoji od reakcija (R1-R8) (označen kao M(1-8)) može da simulira veliki broj karakteristika BL oscilatorne reakcije kao složenog nelinearnog reakcionog sistema i na osnovu kojeg se mogu simulirati regularne jednostavne i mešanih modova oscilacije, kao i neregularne oscilacije ili haos⁸⁰. Model M(1-8) koji u suštini ima 11 reakcija (jer su tri povratne) i 10 reakcionih vrsta od kojih je 5 internih (intermedijeri: HIO, HIO₂, Γ, I₂O, I₂), pored oscilatorne evolucije hemijskih vrsta (slika 12.), veoma dobro generiše karakteristične periode evolucije^{4,41,42,50,51,81,82,83,84}.



Slika 12. Numerička simulacija evolucije koncentracije reaktanta vodonik-peroksida, intermedijera joda i proizvoda kiseonika na bazi modela M(1-8). Slika je preuzeta iz reference⁵⁵.

Istraživanja pokazuju da simulacije eksperimentalnih fenomena pomoću modela M(1-8) bez sedme reakcije (R7), uz neznatno podešavanje konstante brzine osme reakcije (R8), daju približno iste rezultate kao i one na bazi modela od osam reakcija^{85,86}.

Numeričke simulacije se zasnivaju na integraciji skupa kinetičkih (diferencijalnih) jednačina, dobijenih iz pretpostavljenog reakcionog modela. Uspešnost simulacije je uslovljena poznavanjem realnih vrednosti konstanti brzina svih stupnjeva posmatrane reakcije, koje sačinjavaju pretpostavljeni model, na datoj temperaturi. Kako je to kod složenih sistema najčešće nemoguće, neke od vrednosti konstanti brzina na datoj temperaturi se postuliraju ili izračunavaju, npr. korišćenjem kvantnomehaničkih metoda. Jedan od postupaka nalaženja optimalnih vrednosti konstanti brzina reakcije na datoj temperaturi je usaglašavanje eksperimentalnih rezultata sa onim dobijenim simulacijom procesa, ili posmatranog fenomena koga on ispoljava pod posmatranim uslovima.

2.5. Polimeri

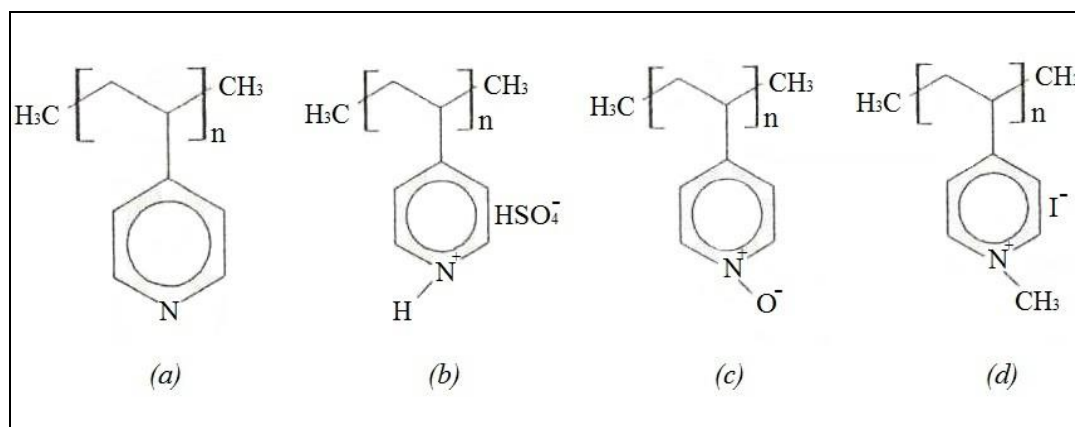
Pod pojmom polimer (og grčke reči *poli* – mnogo i *meros* – deo) podrazumeva se veliki molekul nastao međusobnim kovalentnim povezivanjem velikog broja molekulskih jedinica (monomera). Ukoliko su elementi koji se ponavljaju identični, odnosno različiti, polimer se naziva homopolimer, odnosno kopolimer. Postoje različite vrste polimera: linearni (grupe koje se ponavljaju formiraju niz), razgranati (ako uz glavni niz postoje i bočni lanci) i umreženi polimeri (ukoliko fragmenti formiraju trodimenzionalnu mrežu)^{87,88}.

Danas se najviše koriste sledeći umreženi polimeri: polistiren, poliakronitril, poliakrilat estri i polimekrlat estri, umreženi polifunkcionalnim monomerima, od kojih se najčešće koristi divinilbenzen. Takođe, vrlo je česta upotreba polivinilpiridina i polimera na bazi fenola umreženih formaldehidom, zatim polimera na bazi metakrilata,

poliuree i drugih. Jonoizmenjivačke smole dostupne su pod različitim komercijalnim nazivima: DOWEX (stiren umrežen sa divinilbenzenom), REILLEX (poli-4-vinilpiridin umrežen sa divinilbenzenom), AMBERLITE (stiren-divinilbenzen gel), KY-1, KY-2, itd.^{89,90}.

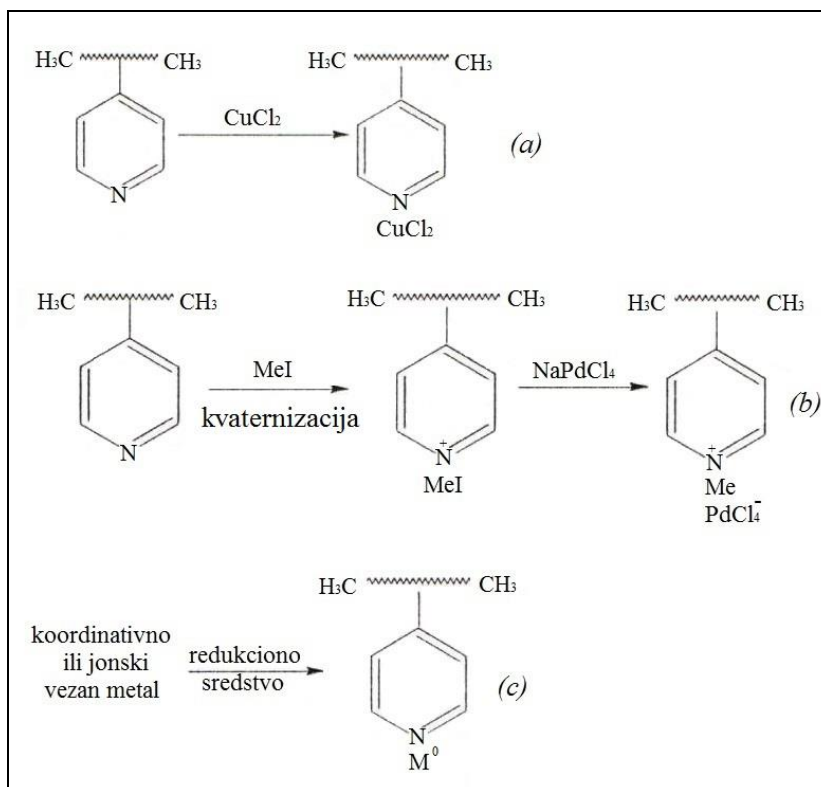
Kopolimer poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena je predstavnik grupe polimera, kod kojih je aktivni centar piridin kao funkcionalna grupa osnovnog monomera. Odlikuje se visokom termalnom stabilnošću i neznatnim stepenom bubrenja u vodi, jer je matrica hidrofobna. Zahvaljujući piridinskim prstenovima, koji su vezani za inertnu matricu, ovaj kopolimer je slabo baznog karaktera.

Na slici 13. data je hemijska struktura poli-4-vinilpiridina, kao i nekih njegovih modifikacija:



Slika 13. Hemijska struktura (a) poli-4-vinilpiridin, (b) sulfonovan polivinilpiridin, (c) polivinilpiridin-1-oksid, i (d) poli (1-metilvinilpiridin jodid). Slika je preuzeta iz reference⁹¹.

Polivinilpiridin je pogodan nosač za uvođenje metala u polimernu matricu. Metal se može vezati za polimer koordinativnim vezama, jonskim vezama, ili u redukovanom obliku (slika 14.).



Slika 14. Različiti načini vezivanja metala (M) za piridin: (a) koordinativna veza, (b) jonska veza i (c) redukovani oblik. Slika je preuzeta iz reference⁹².

Koordinativna veza se formira u direktnom kontaktu polimera sa rastvorom bilo kog metala sposobnog da gradi komplekse sa tercijarnim aminima. Jonska veza nastaje nakon kvaternizacije piridina u reakciji sa jakim elektrofilom kao što je metil-jodid. Metal se može vezati za polivinilpiridin u redukovanoj formi dvostepenim postupkom. U prvom koraku se metal veže jonskom ili koordinacionom vezom, a zatim se redukuje pogodnim redukcionim sredstvom (hidrazin, mravlja kiselina, diboran, vodonik, itd.)⁹².

3. CILJ RADA

Osnovni cilj doktorske disertacije je ispitivanje oscilatorne reakcije *Bray-Liebhafsky* (BL) kao matrice za analizu aktivnosti kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na bazi kvalitativnih i kvantitativnih promena evolucije BL matrice realizovane u zatvorenom, izoteremskom, dobro-mešajućem reaktoru. Ispitivanja se odnose na BL reakcione sisteme različitih početnih sastava i temperature. Kvalitativna i kvantitativna analiza evolucije BL sistema (BL matrice) bez prisustva i u prisustvu kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena zasnivaju se na analizi dinamike i kinetičkih parametara jodidnih oscilograma i to karakterističnih perioda oscilatorne evolucije intermedijarne vrste jodida.

4. EKSPERIMENTALNI DEO

Eksperimentalni deo disertacije obuhvata: Sintezu i fizičko-hemijsku karakterizaciju kobalta na kopolimernom nosaču (deo 4.1.), Eksperimentalne metode i tehnike (deo 4.2.), Postavku eksperimenta (deo 4.3.), Korišćene hemikalije (deo 4.4.), Jodometrijsko određivanje koncentracije vodonik-peroksida (deo 4.5.), Postupak merenja (deo 4.6.) i Kalibraciju merne elektrode (deo 4.7).

4.1. Sinteza i fizičko-hemijska karakterizacija

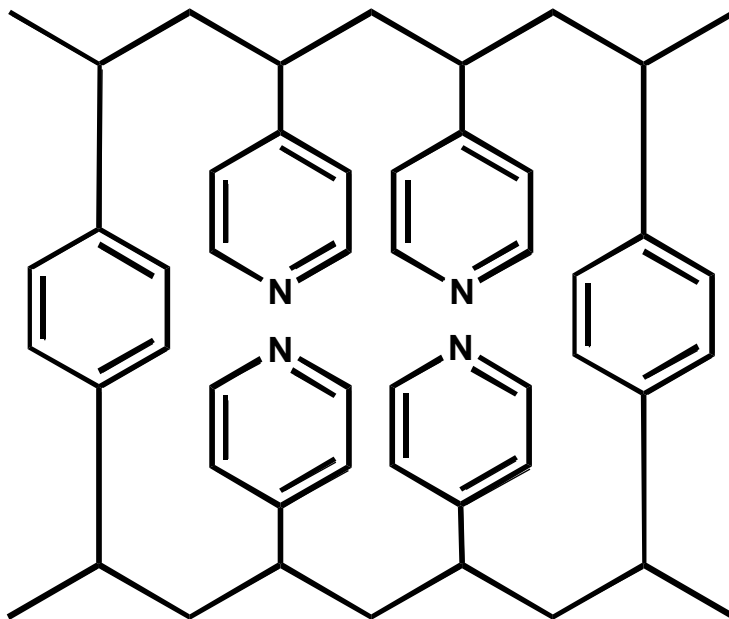
kobalta na kopolimernom nosaču

Sintezu i karakterizaciju strukture kobalta na kopolimernom nosaču uradila je grupa istraživača IHTM-a, Univerzitet u Beogradu, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Njegoševa 12, Beograd.

4.1.1. Sinteza kobalta na kopolimernom nosaču

Kobalt na kopolimernom nosaču je pripremljen od polimernog nosača i etanolnog rastvora kobalt-(II)-nitrata heksahidrata^{93,94,95,96}.

Kao polimerni nosač korišćen je Reillex-425 (Reilly Tar & Chemical Corporation), polimer poli-4-vinilpiridina kopolimerizovan sa divinilbenzenom (PVPDVB), čija je hemijska struktura prikazana na slici 15. PVPDVB se odlikuje slabo baznim karakterom, visokom termalnom stabilnošću i ne velikim stepenom bubrenja. Lako gradi postojane komplekse i matrica mu je hemijski stabilna. Teorijska vrednost piridina na polimeru je 7,14 mmol/g, dok kapacitet prema hidronijum jonu iznosi 5,6 mmol/g²¹.



Slika 15. Hemijska struktura poli-4-vinilpiridin kopolimerizovanog sa divinilbenzenom, PVPDVB. Slika je preuzeta iz reference⁹⁷.

Sinteza kobalta na kopolimernom nosaču izvršena je na sledeći način: 10 g čvrstog polimernog nosača je mešano sa 100 mL etanolnog rastvora kobalt-(II)-nitrata heksahidrata. Nakon mešanja koje je trajalo 3 h na 20 °C, suspenzija je filtrirana. Potom je čvrsta faza isprana tri puta sa po 20 mL etanola i sušena na 140 °C oko 24 h. Sadržaj kobalta na polimernom nosaču izračunat je iz razlike mase kobalta u početnom rastvoru i mase kobalta u filtratu, i iznosio je 5,72 mas%.

4.1.2. Fizičko-hemijska karakterizacija kobalta na kopolimernom nosaču

Fizičko-hemijska karakterizacija kobalta na kopolimernom nosaču obuhvata primenu različitih metoda, kojima dobijamo podatke za opisivanje polimera, kao što su: hemijski i fazni sastav polimera, valentna stanja, raspored sastojaka u zapremini i na

površini polimera, prirodu i raspored aktivnih centara, strukturu i morfologiju površine, kao i teksturu polimera.

a) Teksturalne osobine

Tekstura je detaljna geometrija praznog prostora u čestici polimera, dok je poroznost termin povezan sa teksturom i odnosi se na zapreminu pora u materijalu. Izračunava se iz odnosa zapremine pora prema zapremini koju zauzima čvrsta materija ($V_{\text{pora}}/V_{\text{materijala}}$) i izražava se u procentima.

Tekstura polimera uključuje sledeće parametre: specifičnu površinu, specifičnu zapreminu, specifičnu poroznost, oblik pora i raspodelu pora po veličini njihovih prečnika.

Specifična površina se definiše kao ukupna površina (spoljašnja i unutrašnja) po jedinici mase poroznog materijala i obično se izražava u jedinicama [m^2/g]. Specifična poroznost se odnosi na ukupnu zapreminu unutrašnjeg praznog prostora po jedinici mase polimera [m^3/g]. Oblik pora se definiše na osnovu njihove sličnosti sa pojedinim oblicima.

Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji^{98,99}, pore se prema veličini (prečniku) dele na:

- makropore, prečnika većeg od 50 nm
- mezopore, prečnika između 2 i 50 nm
- mikropore, prečnika manjeg od 2 nm

Za određivanje porozne strukture polimera najbolje je koristiti živinu porozimetriju i adsorpciono-desorpcione izoterme azota, koje se dopunjuju u pogledu opsega veličina pora, koje je moguće odrediti ovim metodama. Naime, živina porozimetrija omogućava određivanje prečnika pora od 7,5 do 15000 nm, dok adsorpciono-desorpciona analiza obuhvata opseg prečnika od 0,3 do 100 nm.

Određivanje poroznosti i raspodele veličine pora po prečnicima makroporoznih i mezoporoznih čvrstih materijala pomoću živine porozimetrije se zasniva na principu utiskivanja žive u pore pod dejstvom pritiska. Živa je izabrana za ovu metodu, jer je

tečnost čiji je ugao kvašenja sa čvrstim materijalima najveći. Ugao kvašenja (θ) je nezavisan od vrste materijala i za proračun u porozimetriji uzima se konstantna vrednost od 140° . Washburn¹⁰⁰ je dao relaciju između prečnika pora (d) i primenjenog pritiska (p) kojim se utiskuje živa u pore:

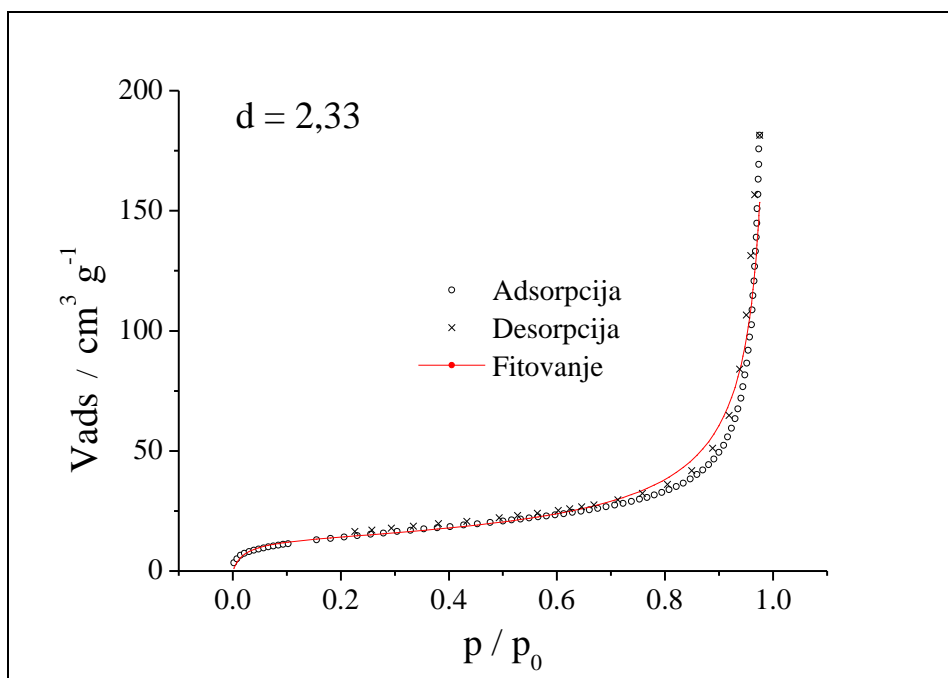
$$d = \frac{-4\gamma \cos \theta}{p}$$

gde je: γ - površinski napon žive.

Adsorpciono-desorpcioni metod se zasniva na fizičkoj adsorpciji gasa (azot, argon, kripton) na čvrstoj površini i temperaturi bliskoj temperaturi kondenzacije adsorbovanog gasa. Princip metode se bazira na intervalskom doziranju adsorbata na poznatu masu adsorbensa i merenju ravnotežnog pritiska. Isti postupak se primenjuje i u pravcu desorpcije. Zatim se konstruiše adsorpciona izoterma, koja predstavlja promenu količine adsorbovane komponente po jedinici mase adsorbensa, V_{ads} ($m^3 \text{ kg}^{-1}$), u funkciji relativnog pritiska, p/p_0 (gde je p ravnotežni pritisak adsorbovane komponente gasa (Pa), a p_0 napon pare čiste komponente na datoj temperaturi (Pa)). Veličina pora i priroda površine poroznog čvrstog materijala određuju oblik adsorpciono-desorpcione izoterme. Prema IUPAC-ovoj klasifikaciji postoji šest tipova adsorpcionih izotermi, koje odgovaraju nekim zajedničkim osobinama materijala. Za izračunavanje specifične površine koristi se jednačina koju su izveli Brunauer, Emet i Teler (BET).

Adsorpciono-desorpciona analiza polimera (kopolimerni nosač) i kobalta na polimeru (kobalt na kopolimernom nosaču, koji će se u daljem tekstu označavati kao kobalt na polimeru ili skraćenica Co-PVPDVB) urađena je na osnovu snimljenih adsorpciono-desorpcionih izotermi azota na -196°C , na sorptomatu Sorptomatic 1990 Thermo Finningen. Pre snimanja uzorci su vakumirani na 130°C tokom 10 h. Da bi se dobili podaci o porama iz cele oblasti, korišćen je živin porozimetar Porosimetar 2000 Carlo Erba sa makropornom jedinicom Macropores unit 120 Carlo Erba.

Specifične površine uzoraka (S_{BET}) su izračunate iz adsorpcionih izotermi azota saglasno sa Brunauer, Emmett i Teller-ovim metodom^{101,102} i imaju vrednosti od $53 \text{ m}^2/\text{g}$ za Co-PVPDVB, kao i $52 \text{ m}^2/\text{g}$ za PVPDVB, što znači da nanošenjem kobalt-(II) nitrata na polimer ne dolazi do značajnih promena u specifičnoj površini polimera. Azot adsorpciono-desorpciona izoterma za kobalt na polimeru, (slika 16.), veoma je slična onoj za polimer.



Slika 16. Tipična adsorpciono-desorpciona izoterma azota za uzorke polimera (PVPDVB) i kobalta na polimeru (Co-PVPDVB) sa fraktalnom raspodelom fitovane krive. d - fraktalna dimenzija unutrašnje površine polimera određena Manhke i Mögel metodom. Slika je preuzeta iz reference¹⁰³.

Prema IUPAC-ovoj preporuci za klasifikaciju adsorpcionih izotermi, dobijene izoterme za oba uzorka (polimer i kobalt na polimeru) odgovaraju tipu IV izoterme, koja je karakteristična za materijale kod kojih postoji dobro razvijena površina, pre svega u mezo i makroporoznim regionima⁹⁸. Vrednost totalne zapremine na $p/p_0 = 0,98$ iznosi oko $0,6 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pojava histerezisne petlje za visoke vrednosti p/p_0 , kao i činjenica da se 67 % ukupne zapremine nalazi u toj oblasti, ukazuje na značajnu zastupljenost pora u makropornom regionu. Oblik i položaj histerezisne petlje daje mogućnost dodatne kvalifikacije izoterme u pod-tip H1. H1 tip histerezisne petlje je karakterističan za materijale, koji su sastavljeni od zrnaca ukrštenih između cilindričnih kanala, ili zrnaca koji čine agregate ili aglomerate sfernih čestica.

Raspodele veličina pora za oba uzorka su u intervalu od 70 nm do 100 nm , sa srednjim prečnikom pora od približno 85 nm ⁹³. Razlike u površinama ovih materijala su

skoro zanemarljive, a nanošenjem kobalta na polimer uočeno je smanjenje totalne zapremine pora usled smanjenja poroznosti i porasta gustine. Određivanjem specifičnih površina i raspodele pora utvrđeno je da vezivanje jona kobalta za polimerni nosač ne utiče značajno na dimenzije pora i teksturalne osobine. Pored toga, fraktalna dimenzija unutrašnje površine polimera je određena *Manhke* i *Mögel* metodom i ima vrednost $d = 2,33$ ^{104,105,106}. Neregularna teksturalna svojstva sa fraktalnom raspodelom pora mogu biti optimalna za primenu polimera u tečnom okruženju, gde prenos mase postaje ograničavajući faktor.

b) Elektronska mikroskopija

Metodama elektronske spektroskopije dobijaju se podaci o veličini, morfologiji i teksturi čestice polimera, kao i rasporedu metala na površini polimera. Osnovne metode elektronske spektroskopije su: transmisiona elektronska mikroskopija (TEM), skenirajuća elektronska mikroskopija (SEM), skenirajuća transmisiona elektronska mikroskopija (STEM), uz kombinaciju sa elektronskom mikroanalizom (EMA) i spektroskopija zasnovana na gubitku energije elektrona pri prolasku kroz uzorak (EELS).

TEM omogućava snimanje dvodimenzionalne slike metalnih čestica, pri čemu je rezolucija oko 0,2 nm, dok se podaci o topografiji površine i veličini čestica dobijaju za čestice veće od 1 nm. SEM daje podatke o reljefu površine za čestice veće od 100 nm sa rezolucijom oko 2 nm. Kombinovanjem metoda TEM i SEM (STEM) moguće je ispitivati čestice manje od 1,5 nm. EMA i EELS su metode, koje u kombinaciji sa elektronskom mikroskopijom daju podatke o elementarnom sastavu na osnovu emisije specifičnog X-zračenja karakterističnih mesta na površini uočenih pomoću elektronskog mikroskopa. SEM-EDS je jedna od varijanti metoda elektronske mikroskopije kombinovanih sa mikroanalizom pomoću koje se dobijaju informacije o raspodeli elemenata na površini od minimalnih 1 μm do 10 μm . Ovakvom analizom moguće je dobiti mapu elemenata po površini, veličinu delova površine različitog sastava i ukoliko su čestice sferne može se odrediti raspodela elemenata sa promenom prečnika. Metoda omogućava i određivanje sadržaja lakših elemenata, kao što su: ugljenik, azot i kiseonik, pa je pogodna za analizu polimera.

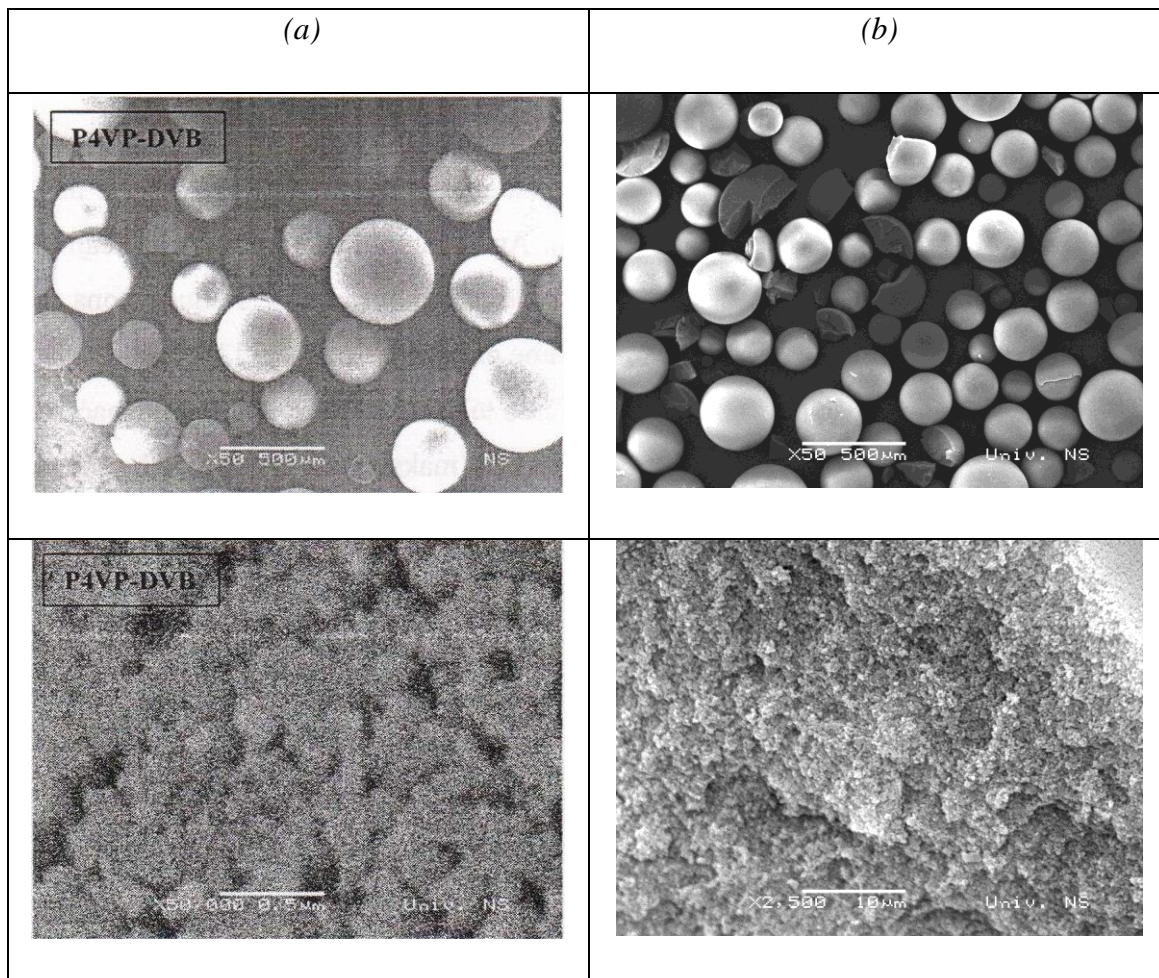
SEM-EDS analiza urađena je na instrument JSM-6460LV JEOL kontrolisanim programom za prikupljanje i obradu podataka na uvećanjima od 50× do 100000×. U cilju povećanja kontrasta SEM mikrografija, pre postavljanja uzoraka u visokovakuumsku komoru uređaja, uzorci su naparavani zlatom. Mikroanaliza je rađena na površini od 1 μm sa ubrzavajućim potencijalom X-zračenja od 25 eV. Analizirana je spoljašnjost i unutrašnjost čestice (na lomljenim zrnima) polimera. EDS metodom su određivani sadržaji C, O, N u PVPDVB i Co-PVPDVB, kao i sadržaj kobalta u unutrašnjosti i na spoljašnjosti zrna Co-PVPDVB.

Za Co-PVPDVB rezultati EDS merenja sadržaja kobalta na površini čestice i mestima njenog svežeg loma, pokazuju da se sadržaj kobalta neznatno menja po čitavoj zapremini čestice i dostiže blagi maksimum na mestima bliže površini čestice^{93,107,108}. Uniformnost nanošenja kobalta kroz celu dubinu zrna primenjenim postupkom za ispitivani Co-PVPDVB ovim je potvrđena. Nažalost, dobijene vrednosti sadržaja ostalih ispitivanih elemenata nije bilo moguće koristiti za razumevanje kompletne hemijske slike površine i unutrašnjosti zrna PVPDVB i Co-PVPDVB, jer se maksimumi intenziteta zračenja od C i N preklapaju i nije moguće odrediti sadržaj H.

Posmatranjem površine čestice polimera (slika 17 a.) i kobalta na polimeru (slika 17 b.) zaključuje se da je kod čestice CoPVPDVB površina nešto izraženijeg reljefa (svetliji deo, slika 17.). Tamni delovi na mikrografijama (slika 17.) predstavljaju prazan prostor, odnosno pore koje su prečnika oko 0,1 μm, što je u skladu sa vrednostima dobijenim metodom živine porozimetrije. Na mikrografijama se uočava relativna neuniformnost tamnih segmenata, što ukazuje na različite opsege prečnika pora prisutnih u polimerima.

SEM mikrografije polimera i kobalta na polimeru pokazuju morfološku uniformnost površine. Oblici na površini su približno sferni i izraženiji kod materijala koji sadrže vezane jone kobalta CoPVPDVB (slika 17 b.) u odnosu na oblike na površini samog nosača PVPDVB (slika 17 a.). Primećeno je da zrna materijala bubre tokom stajanja u etanolu, kao i u procesu impregnacije sa etanolnim rastvorom kobalt-(II)-nitrata. Proces bubrenja u samom etanolu je reverzibilan. Međutim, tokom impregnacije joni kobalta se ugrađuju između lanca polimera i ne dozvoljavaju relaksaciju polimerne matrice, što ima za rezultat da je površina nešto izraženijeg

(izoštrenost slike, odnosno uočljivost prostorne raspodele čestica) reljefa u odnosu na površinu polaznog polimera.



Slika 17. SEM mikrografije polimera (PVPDVB) (a) i kobalta na polimeru (Co-PVPDVB) (b) na dva uvećanja, urađene su na instrumentu JSM-6460LV JEOL. Slika je preuzeta iz reference¹⁰⁷

c) Infracrvena spektroskopija (IR)

Za karakterizaciju površine polimera, ispitivanje prirode veza u hemisorpciji, ispitivanje kiselih i baznih centara *Lewis*-ovog i *Brønsted*-ovog tipa i za identifikovanje intermedijernih vrsta na površini, koristi se nekoliko metoda: Infracrvena spektroskopija sa Furijeovom transformacijom (FTIR), Raman-ova spektroskopija, refleksiona

UV/VIS. Ove metode su zasnovane na praćenju prelaza između elektronskih, vibracionih i rotacionih nivoa u molekulu i njihova primena obuhvata ispitivanje *in situ*, kiselost i baznost površine i aktivnih centara, adsorbat-adsorbens interakcije, ispitivanje strukture, identifikacija adsorbovanih vrsta, kvantitativna merenja, itd.¹⁰⁹.

Identifikacija kiselih i baznih centara IR spektroskopijom zasniva se na posmatranju promena u spektrima nastalim nakon adsorpcije pogodne supstance (ugljovodonici, amonijak, piridin, ugljen-monoksid, ugljen-dioksid, itd.). Selektivnom adsorpcijom moguće je razlikovati tip i jačinu kiselih i baznih centara na površini katalizatora. Adsorpcija piridina se koristi za posmatranje promena nastalih tokom jonske izmene i aktivacije polimera. Adsorpcione trake na 1445 cm^{-1} pripisuju se koordinativno vezanom piridinu (*Lewis*-ovi centri), traka na 1545 cm^{-1} pripisana je protonovanom piridinu (*Brønsted*-ovi centri), dok traka na 1492 cm^{-1} odgovara adsorpciji piridina na oba aktivna mesta^{110,111}.

Kompleksi koji nastaju vezivanjem jona metala za piridin iz polimera mogu se posmatrati kao odgovarajući monomerni kompleksi jona metala sa piridinom. Ispitivanje strukture polimera koji sadrže piridin, odnosno ispitivanje interakcija jon metala-piridin zasniva se na analizi spektara u oblasti valencionih vibracija piridinskog prstena i analizi dela spektra u kojoj bi mogle da se nađu vibracije veze jon metala-piridin. Često se ove vibracije nalaze u oblasti ispod 400 cm^{-1} (daleka IR oblast) i zahtevaju posebne ulove snimanja i adekvatnu aparaturu. Adsorpcioni maksimumi valencionih vibracija piridinskog prstena nalaze se u oblasti od 1600 do 1400 cm^{-1} , dok su deformacione vibracije van ravni u oblasti od 850 do 700 cm^{-1} . Najznačajnije promene u spektrima, bitne za utvrđivanje strukture i načina vezivanja jona metala, pripisuju se trakama u oblasti 1650 do 1400 cm^{-1} , koje su za dati materijal karakteristične trake piridinskog prstena. Povećavanjem sadržaja jona metala na polimeru, koji sadrži piridinski prsten uočava se pojava trake u oblasti 1600 do 1650 cm^{-1} . Karakteristične trake piridinskog prstena u ovoj oblasti imaju talasne brojeve ν_{CN} : 1596 cm^{-1} , ν_{CC} : 1554 , 1493 , 1449 i 1415 cm^{-1} . Prilikom vezivanja jona metala za piridinski prsten dolazi do pomeranja traka ka višim vrednostima talasnih brojeva (plavi pomak), a ponekad i do smanjenja intenziteta.

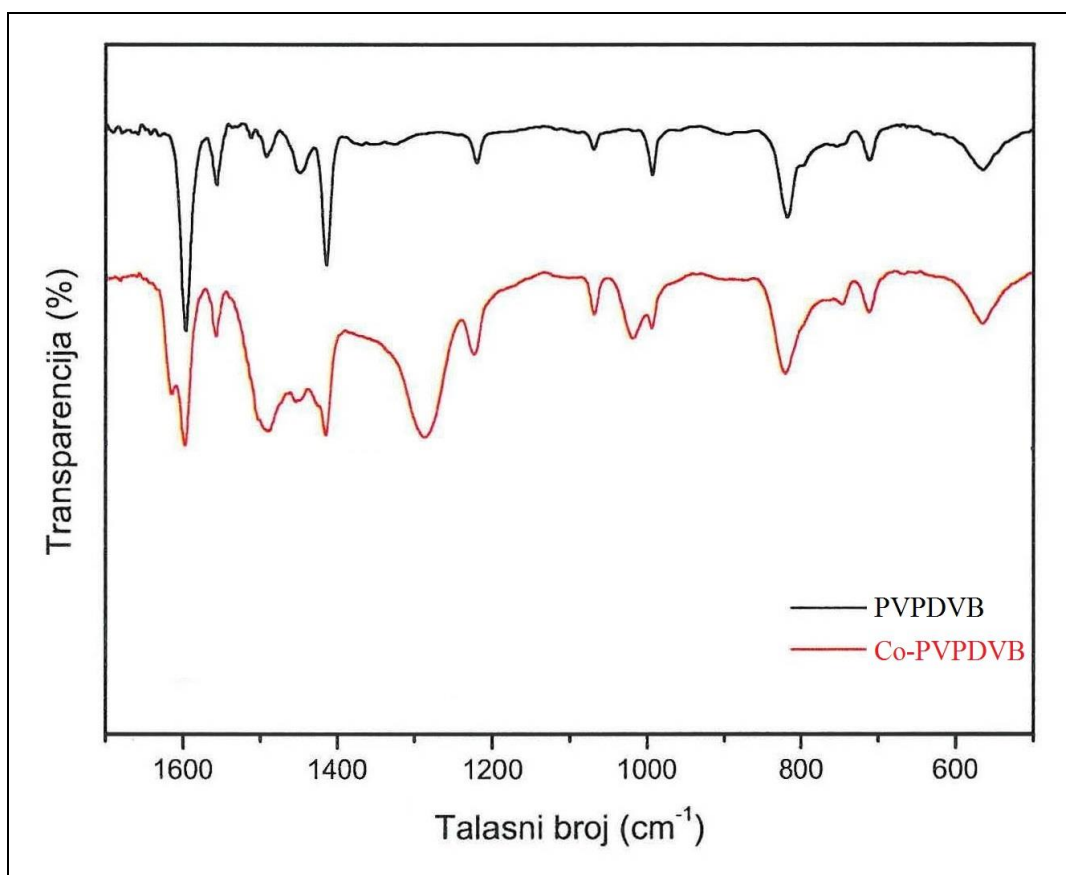
Ukoliko se sinteza vrši iz soli kobalt-(II)-nitrata heksahidrata, mogući ligandi, osim piridina, su molekuli vode i nitratnog jona. Nitratni jon može da se veže koordinaciono ili jonski za kobaltni jon. Koordinaciono vezivanje nitrata kao liganda može biti monodentatno ili helatno bidentatno, a nitrat može da bude i most između dva centralna atoma. Jake apsorpcione trake u oblasti 1530 do 1480 cm^{-1} i 1290 do 1250 cm^{-1} u jedinjenjima koja sadrže nitratni i jon metala indicacija su njihovog koordinacionog vezivanja^{112,113}. Vibracionom spektroskopijom moguće je razlikovati monodentatni od bidentatnog načina vezivanja nitratnog jona i to iz razlike frekvencija dve trake na oko 1450 cm^{-1} i 1300 cm^{-1} . Ukoliko je razlika oko 100 cm^{-1} onda je nitrat vezan kao monodentatni, a ukoliko je razlika oko 190 cm^{-1} onda je nitrat vezan kao bidentatni ligand¹¹⁴. Postoji još jedan način razlikovanja monodentatnog od bidentatnog prema frekvencijama u oblasti 1800 do 1700 cm^{-1} . Ako dolazi do cepanja traka oko $70\text{-}20\text{ cm}^{-1}$ nitrat je bidentatni ligand, a ako je ova razlika manja od 25 do 5 cm^{-1} nitratni jon je monodentatno vezan¹¹⁵. Ukoliko je nitratni jon slobodan jon, u spektrima će postojati traka na 1380 cm^{-1} . Uz ovu traku može se naći i traka oko 1020 cm^{-1} , koja se pripisuje istežućoj N-O vibraciji. Ova traka može da ima različit talasni broj, koji se nalazi između dve ekstremne vrednosti u zavisnosti od jačine veze. Ako je nitratni jon van koordinacione sfere i ako se radi o jonskom nitratu, ova vibracija ima frekvenciju 1050 cm^{-1} , a ako nitratna grupa kovalentno vezana ova frekvencija je 850 cm^{-1} ^{112,113}.

Priprema uzoraka može da utiče na izgled spektra. Presovanjem uzoraka u KBr disk dolazi do postepene promene boje iz ružičaste u plavu, što ukazuje da je došlo do jonske izmene nitratnog jona bromidnim, koji se vezuje za jone kobalta. Plava boja je karakteristična za tetraedarske monomernе komplekse kobalta i halidnih jona, dok su polimerni oktaedarski kompleksi (vezani mostom halidnog jona) ružičasti do ljubičasti^{116,117}. Zbog toga bi uzorke trebalo snimati u rastvaračima (nuloj, fluorolube, itd.) ili kao polietilenski disk. Međutim, da bi se izbegli efekti matriksa treba koristiti tehnike snimanja IR spektara čvrstih uzoraka, kao što su ometena totalna refleksiona (ATR) ili difuziono refleksiona (DR).

IR spektri polimera i kobalta na polimeru snimljeni su na Nicolet Avatar 320 FTIR spektrometru sa rezolucijom od 2 cm^{-1} u oblasti od 4000 do 250 cm^{-1} kao KBr disk i u oblasti 2000 do 400 cm^{-1} kao nujol pasta između dva KBr prozora. Uzorci su

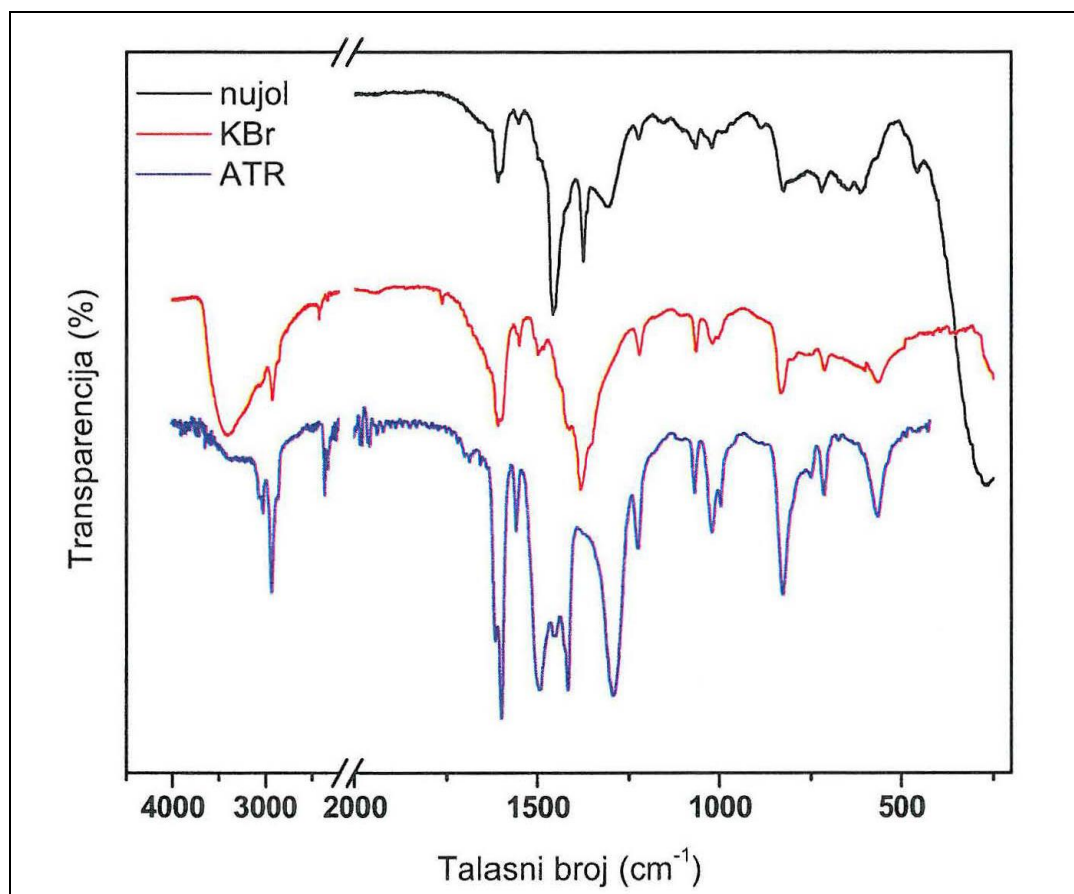
pripremljeni kao 1 % za KBr disk (2 mg u 150 mg KBr) i 4 % suspenzije u nujolu. ATR FTIR spektri snimljeni su u oblasti 4000 do 400 cm^{-1} sa Thermo Nicolet 6700 FTIR spektrometrom rezolucije 2 cm^{-1} pomoću Smart Orbit diamond (ATR) dodatka.

Na slici 18. su prikazani spektri polimera i kobalta na polimeru. Poredeći spektar kobalta na polimeru sa spektrom polimera uočavaju se nove trake. Promene u oblasti od 1650 do 1400 cm^{-1} pripisane su interakciji jona kobalta i piridinskog prstena i ta promena kod spektra kobalta na polimeru je na 1613 cm^{-1} . Tđ., kod spektra kobalta na polimeru uočene su još dve trake na 1490 cm^{-1} i 1285 cm^{-1} , koje potiču od jona nitrata.



Slika 18. FTIR ATR spektri polimera (PVPDVB) i kobalta na polimeru (Co-PVPDVB). Slika je preuzeta iz reference¹⁰⁸.

Snimanjem IR spektara različitim tehnikama uočeni su efekti koji bitno utiču na izgled spektara, pa samim tim i na objašnjenje strukture kompleksa. Spektri su dobijeni snimanjem uzoraka koji su pripremljeni kao KBr diskovi, kao suspenzije u nujolu i kao prah u slučaju primene ATR tehnike (slika 19.).



Slika 19. Efekti matriksa na izgled spektra. IR spektri Co-PVPDVB snimljeni u nujolu, kao KBr diskovi i ATR FTIR tehnikom. Slika je preuzeta iz reference¹⁰⁸.

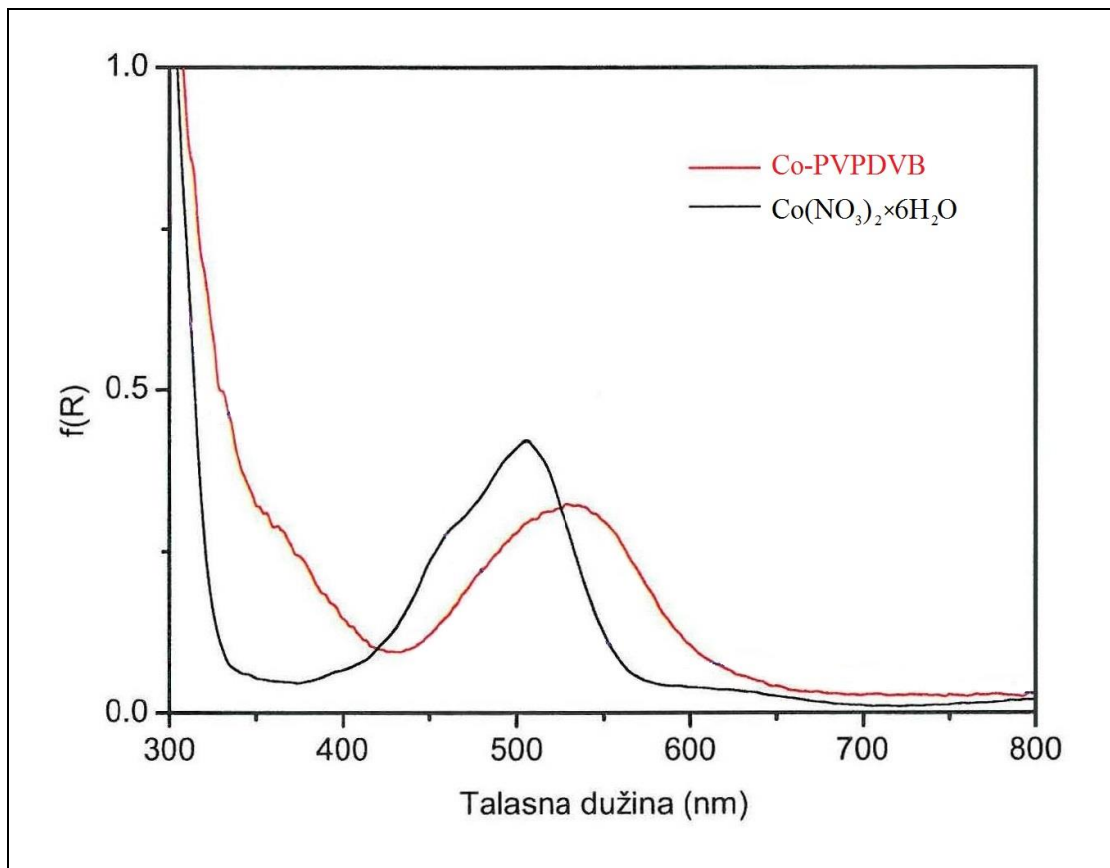
Analizirajući IR spektre Co-PVPDVB date na slici 19. uočava se pojava trake na 1609 cm^{-1} , kako za uzorak snimljen u nujolu, tako i za uzorak snimljen kao KBr disk, koja je pripisana valencionoj vibraciji ν_{CN} piridinskog prstena za koji je vezan jon kobalta. Dodatne trake za uzorke snimljene kao KBr disk imaju vrednosti 1496 , 1379 i 1018 cm^{-1} , dok su vrednosti talasnih brojeva za iste trake kod uzoraka snimljenih u nujolu 1498 (nejasna zbog prekrivanja sa trakom nujola), 1306 i 1022 cm^{-1} . Traka u

spektrima Co-PVPDVB sa talasnim brojem 1496 cm^{-1} pripisana je valencionoj vibraciji ν_{CC} piridinskog prstena za koji je vezan jon kobalta.

Navedene promene u spektralnoj oblasti od 1650 do 1400 cm^{-1} pripisane su interakcijama jona kobalta sa atomom azota, odnosno elektronskim parom iz piridinskog prstena. Trake na 1379 cm^{-1} , odnosno 1305 cm^{-1} (nujol), 1020 cm^{-1} vibracija pripisane su slobodnom nitratnom jonu, kao i slaba traka na 1762 cm^{-1} u spektrima sa KBr matriksom pripada kombinacionoj traci ν_1 i ν_4 nitratnog jona. Pošto nitratni jon nije vezan ni kao monodentatni, ni kao bidentatni ligand (izostaju obe trake, prva ispod 1300 , a druga oko 1500 cm^{-1}) pomeranje trake 1378 na 1305 cm^{-1} pripisano je interakciji nitratnog jona sa matriksom (nujol).

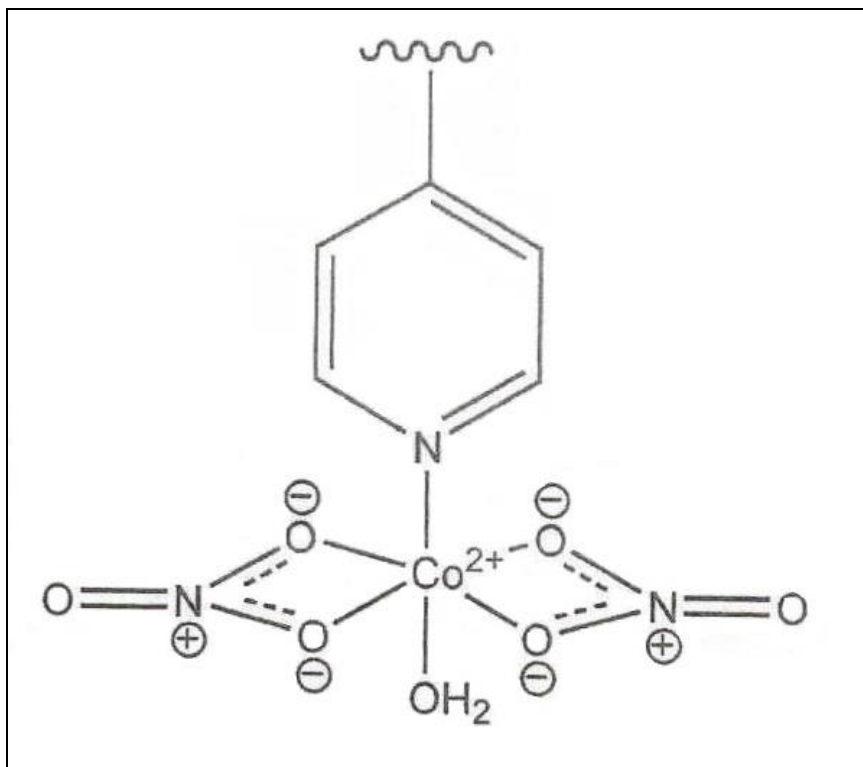
Na molekulskom nivou, ATR FTIR potvrđuje da je kobaltni jon vezan koordinaciono za piridin. Uočene su i trake nitratnog jona na talasnim brojevima 1490 , 1290 i 1019 cm^{-1} , karakteristične za bidentno vezivanje nitrata. Ovaj način vezivanja nije bilo moguće uočiti snimanjem spektara kao KBr disk ili upotrebom nujola, zbog interakcije matriksa sa materijalom.

DR UV/VIS spektar čvrstog kobalt-(II)-nitrata heksahidrata (slika 20.) ima traku na 506 nm karakterističnu za d-d prelaz, koja se pomera na 538 nm za koordinacioni kompleks u Co-PVPDVB. Pozicija i oblik maksimuma je u saglasnosti sa oktaedarskom konfiguracijom za komplekse kobalta i piridina.



Slika 20. DR UV/VIS spektri Co-PVPDVB i kobalt-(II)-nitrata heksahidrata ($f(R)$) Kubelka-Munk pseudo apsorbancija. Slika je preuzeta iz reference⁹³.

Analizom rezultata dobijenih DR UV/VIS i IR spektrometrijom određena je struktura aktivnog koordinacionog kompleksa. Centralni metalni jon je Co^{2+} oko koga su oktaedarski raspoređeni molekuli piridina i vode, pri čemu se nitratni joni nalaze izvan koordinacione sfere. Koordinaciona veza kobalta i piridina iz polimera ostvarena je preko slobodnog elektronskog para azota. Na slici 21. prikazan je deo strukture kobalta na polimernom nosaču^{94,107,108}.



Slika 21. Predložena hemijska struktura kompleksa koji se sastoji iz jona kobalta vezanog koordinaciono za piridinske prstenove polimera. Slika je preuzeta iz reference¹⁰⁸.

d) Mikroskop atomskih sila (AFM)

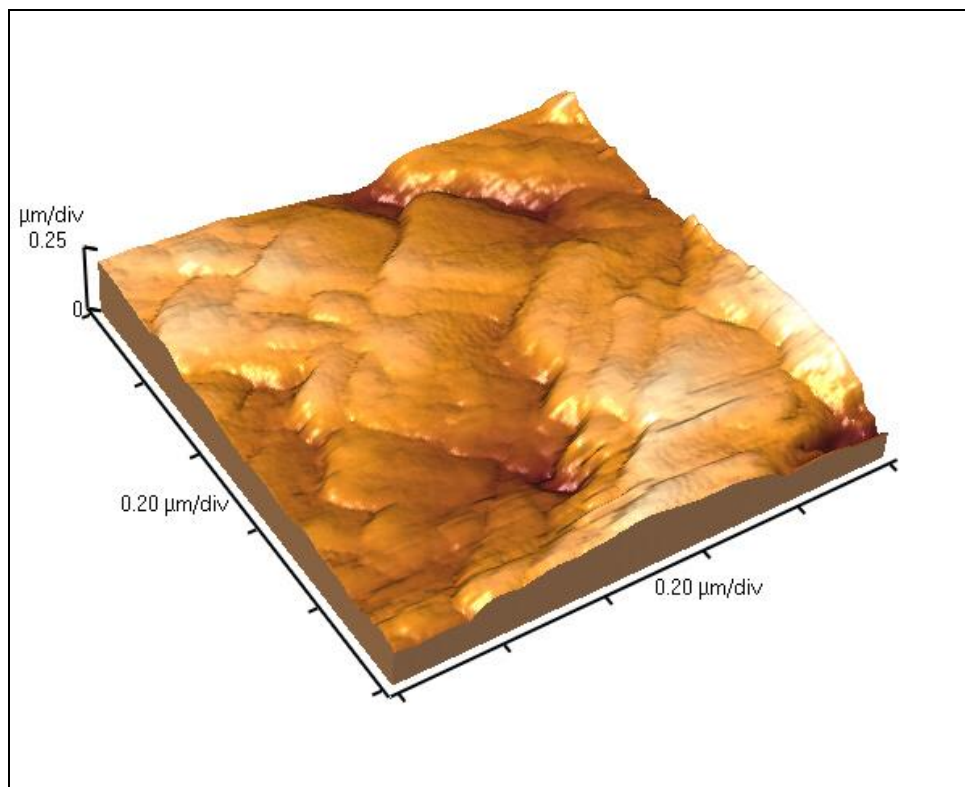
AFM tehnika¹¹⁸ omogućuje snimanje sa atomskom rezolucijom površina, ne samo provodnih materijala, već širokog spektra najrazličitijih materijala, kao što su keramički materijali, biološki uzorci, polimeri, itd. Ova tehnika ima niz prednosti, a osnovna je mogućnost trodimenzionog merenja sa velikom rezolucijom. Za dovoljno čiste uzorke, rezolucija u x-y ravni je 0,1 - 10 nm, dok je u z - pravcu maksimalna rezolucija 0,01 nm, što je u stvari atomska rezolucija. Pri tome, merenja na AFM-u uglavnom ne zahtevaju posebnu pripremu uzoraka i mogu se vršiti kako na vazduhu, tako i u tečnom okruženju, što je za neke vrste materijala, kao što su biološki uzorci, veoma značajno.

Proučavanje i praćenje kvaliteta površine je primarni zadatak, s obzirom da se merenje hrapavosti površine može koristiti i u cilju praćenja toka određenih procesa.

Osnovni deo AFM uređaja je mikrogredica, koja može biti: silicijumska, silicijum nitridna ili silicijumska sa dijamantskom prevlakom. Princip rada AFM se zasniva na merenju sile između vrha sonde i uzorka, što se ostvaruje na sledeći način: gredica mikroskopskih dimenzija sa oštrim vrhom klizi po površini uzorka, a njeno savijanje se meri, najčešće optički, koristeći laser; savijanje gredice proporcionalno je sili. Sila se menja pri kretanju vrha gredice po površini, podaci se snimaju, pa se ovakva informacija koristi za rekonstrukciju slike površine. Osnovni režimi rada AFM su: a) *kontaktni* (vrh gredice se nalazi u laganom kontaktu sa uzorkom, na rastojanju do nekoliko angstrema; sila je konstantna, rezolucija visoka, moguće oštećenje površine), b) *bezkontaktni* (gredica osciluje na frekvenciji nešto većoj od rezonantne (50-400 kHz) sa amplitudom od nekoliko desetina angstrema; sila je promenljiva, manja rezolucija, nedestruktivan), c) *tapkajući* (princip rada je analogan bezkontaktnom režimu; gredica je bliže uzorku i osciluje sa većom amplitudom u odnosu na bezkontaktni režim, tako da u najnižoj tački ciklusa vrh dodiruje uzorak; sila je promenljiva, rezolucija poboljšana, nedestruktivan).

AFM mikrografija Co-PVPDVB dobijena je pomoću AutoProbe CP Research, TM Microscopes u kontaktnom režimu rada.

Detaljnija vizuelizacija površine čestica Co-PVPDVB dobijena je tehnikom AFM (slika 22.), koja omogućava dobijanje podataka o hrapavosti površine i ukazuje na to da su unutrašnje pore Co-PVPDVB povezane sa njegovom površinom. Posmatrana kontinuirana struktura pora je od suštinskog značaja, jer omogućava slobodan transport kako reaktanata, tako i produkata iz dubine rastvora do aktivnih centara unutar čestica Co-PVPDVB.



Slika 22. AFM mikrografija Co-PVPDVB dobijena pomoću AutoProbe CP Research, TM Microscopes – kontaktni mod. Slika je preuzeta iz reference¹⁰³.

4.2. Eksperimentalne metode i tehnike

Promene koncentracija hemijskih vrsta se kontinuirano prate korišćenjem dve grupe instrumentalnih metoda: elektrohemijskih (direktna potenciometrija) i spektrometrijskih. UV–VIS spektrometrija može se primeniti u prisustvu hromofora, koje intenzivno apsorbuju zračenje iz UV i VIS oblasti spektra, mada su razmatrane mogućnosti primene i drugih spektrometrijskih metoda, kao što su NMR i EPR^{3,119,120,121,122,123}.

Za eksperimentalno proučavanje dinamike jonogenih nelinearnih sistema najčešće se koriste potenciometrijske tehnike. Ove elektrohemijske metode su brze, nedestruktivne, imaju nisku cenu, i u mnogim slučajevima, dobru selektivnost i osetljivost.

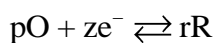
Potenciometrijske metode su elektroanalitičke metode, koje se zasnivaju na merenju elektromotorne sile galvanske ćelije¹²⁴. Ukoliko se iz galvanskog sprega ne

odvodi struja, elektromotorna sila je praktično jednaka razlici potencijala elektroda koje sačinjavaju galvanski spreg. Formirani elektrodni potencijali posledica su određenih elektrohemijskih reakcija koje se odigravaju na graničnoj površini elektroda/elektrolit. Apsolutna vrednost potencijala elektrode se ne može direktno meriti. Zbog toga se potencijal određuje merenjem elektromotorne sile sprega, koji se sastoji od elektrode čiji se potencijal meri (indikatorska, radna elektroda) i pomoćne elektrode čiji je potencijal poznat (referentna elektroda)¹²⁴.

Direktna potenciometrija je metoda merenja potencijala u uslovima tzv. bezstrujnosti. To znači da kroz galvanski element ne prolazi struja veća od 10^{-12} do 10^{-15} A, kao i da nema faradejskih procesa na elektrodama, odnosno da se elektrode nalaze u ravnotežnom stanju i da nisu polarizovane. Direktna potenciometrija primenjuje se za kvantitativnu analizu, tj. određivanje koncentracije različitih jona za koje postoji pogodna indikatorska elektroda. Tako, metodama direktne potenciometrije, pored pH-metrije, pripada i pX-metrija (X – Γ , Br^- , F^- , CN^- , S^{2-} , itd.), koja se koristi za određivanje koncentracije korespondentnih jona korišćenjem jon-osetljivih (pX, JSE) elektroda¹²⁰. Takođe, moguća je upotreba i drugih elektroda, kao npr. oksido-redukcijske Pt elektrode^{125,126}.

Potencijal radne elektrode se određuje merenjem elektromotorne sile, *EMS* sprega koga čine merna i referentna elektroda. Veza između potencijala indikatorske elektrode i aktivnosti (koncentracije) hemijske vrste, koja učestvuje u redoks reakciji data je Nernstovom jednačinom za ravnotežni potencijal elektrode.

Za elektrodnu polureakciju:



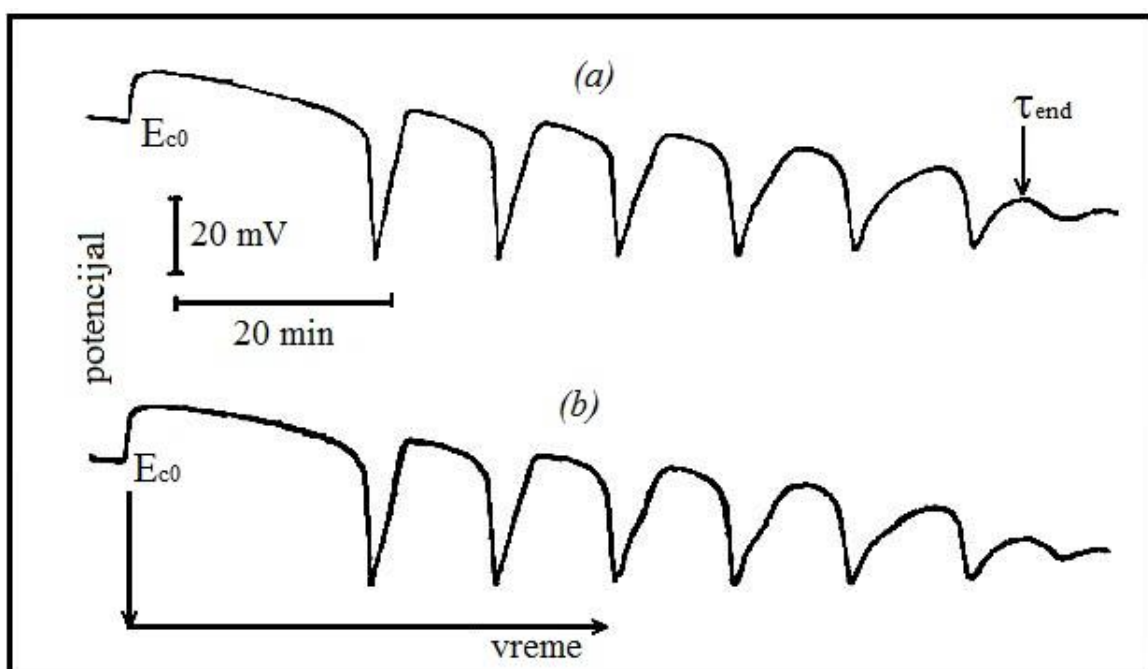
ravnotežni potencijal elektrode dat je Nernstovim izrazom:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{R}}^r}{a_{\text{O}}^p} \quad (14)$$

gde je $\frac{a_{\text{R}}^r}{a_{\text{O}}^p}$ – odnos aktivnosti (koncentracija, u beskonačno razblaženom rastvoru) redukovanog i oksidovanog oblika date elektroaktivne vrste, E^0 – standardni elektrodni

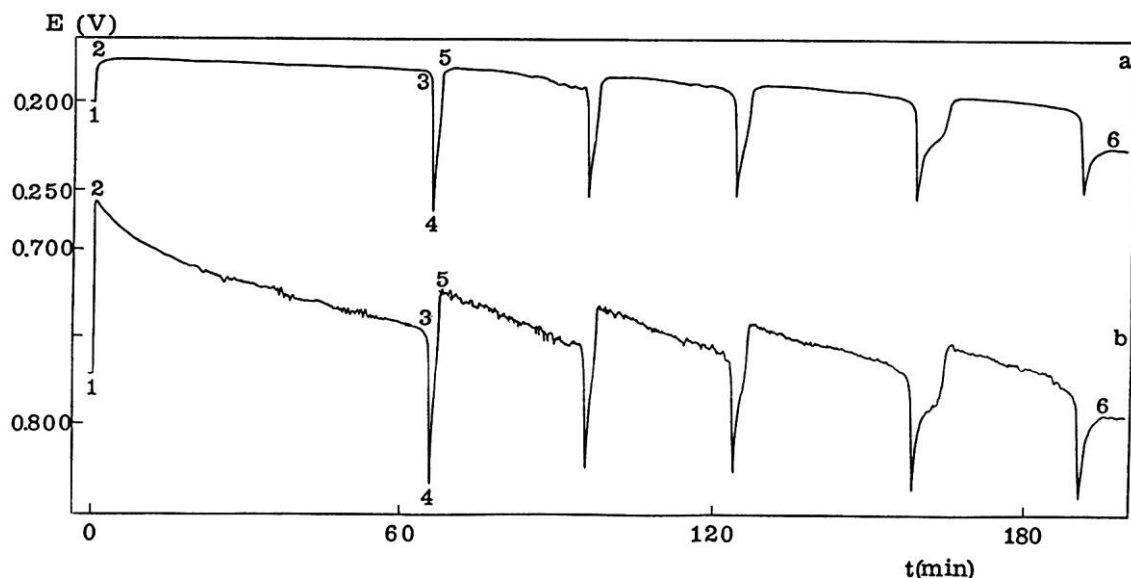
potencijal, T – apsolutna temperatura, R – gasna konstanta ($8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}$), F – Faradejeva konstanta ($96485 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$) i z – broj elektrona koji razmenjuju oksidovana i redukovana vrsta.

Za praćenje koncentracije jodida u *Bray-Liebhafsky* sistemu često se pored jodidne jon-osetljive (I^- JSE) koristi i sulfidna ($\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ JSE) elektroda. Eksperimentalno je pokazano da su oscilogrami dobijeni korišćenjem $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ JSE slični onima dobijenim korišćenjem I^- JSE^{57,127} (slika 23.), odnosno Pt elektrode^{44,68,69,128} (slika 24.)⁶.



Slika 23. Sinhronizovani jodidni oscilogrami BL reakcije dobijeni korišćenjem (a) $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ jon-osetljive elektrode i (b) I^- osetljive elektrode. Referentna elektroda je zasićena kalomelska elektroda. E_{c0} je potencijal elektroda u trenutku dodavanja vodonik-peroksida u kiseli rastvor kalijum-jodata. Slika je preuzeta iz reference⁵⁷.

⁶ Za analizu kinetike reakcije (D), odnosno (R) i (O), zasnovanim na vrednostima karakterističnih perioda τ_{end} i τ_1 nebitna je vrsta potencimetrijskog zapisa, odnosno oscilograma.

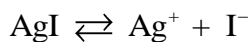


Slika 24. Sinhronizovani jodidni i Pt oscilogram BL reakcije dobijeni korišćenjem (a) $\text{Ag}^+/\text{S}^{2-}$ jon - osetljive elektrode i (b) Pt - oksidoredukcijom elektrodom. Referentna elektroda je zasićena kalomelska elektroda. Karakteristični trenutci evolucije BL reakcije označeni su brojevima: 1 - trenutak pre početka reakcije, 2 - trenutak početka reakcije, 3 - trenutak početka prve oscilacije (τ_1), 4 - trenutak zauzimanja ekstremne vrednosti potencijala u oscilaciji, 5 - trenutak povratka na baznu vrednost potencijala i 6 - trenutak završetka oscilovanja BL sistema. Slika je preuzeta iz reference⁴⁴.

Koncentracije jona, koje je moguće meriti u ravnotežnim uslovima, određene su proizvodom rastvorljivosti soli od koje je izrađena membrana jon-osetljive elektrode. Sa druge strane, poznato je da su u nekim oksihalogenidnim oscilatorima potencijali primenjenih jon-osetljivih elektroda nekoliko stotina mV veći od onih pod ravnotežnim uslovima i odgovaraju koncentracijama halogenida koje su mnogo manje od onih određenih proizvodom rastvorljivosti (od 10^{-7} do 10^{-9} mol·dm⁻³). Za primenu jon-osetljivih elektroda u proučavanju oscilatornih sistema od suštinske je važnosti razumevanje uzroka nastanka potencijala, tj. elektrohemijskih procesa, koji se odigravaju na elektrodi, pri uslovima odigravanja proučavanog dinamičkog sistema. Sa tim ciljem, postavljene su dve teorije: teorija kinetičkog pufera (Liebhafsky¹²⁰) i teorija korozionog potencijala (Richard Buck¹²⁹). Eksperimentalnom potvrdom teorije korozionog potencijala bavio se Zoltán Noszticzius sa saradnicima^{125,126}.

Prema Liebhafsky-om, u Bray-Liebhafsky sistemu postoje reakcione vrste koje uklanjaju jodid velikom brzinom, tako da je koncentracija Γ^- u sistemu prvenstveno

kontrolisana kinetički. Uz pretpostavku da rastvaranje membrane elektrode prema reakciji



ne može narušiti uspostavljeno stanje, kinetički puferovana koncentracija I^- uspostavljena na površini elektrode jednaka je koncentraciji I^- u dubini rastvora. Prema tome, koncentracija Ag^+ jona na površini elektrode determinisana je kinetički određenom koncentracijom I^- , a koja je jednaka u celom rastvoru.

Prema teoriji korozionog potencijala, oksidacioni agensi, kao što su hipohalogene kiseline (HXO , HXO_2 , itd.), koje su intermedijeri u *Bray-Liebhafsky*, *Belousov-Zhabotinsky* i *Briggs-Raucher* sistemima, „napadaju” membranu elektrode i uklanjaju halogenidne jone sa njene površine preko reakcije:



(X^- – halogenidni jon, HXO – hipohalogenena kiselina, X_2 – halogenid).

Prema pomenutim teorijama, višak Ag^+ jona na elektrodi nastaje nekim brzim procesom, koji uklanja halogenid iz membrane; ovaj višak Ag^+ jona određuje potencijal elektrode. Prema teoriji kinetičkog pufera koncentracija Ag^+ jona na površini elektrode je kontrolisana koncentracijom halogenidnih jona (X^-), dok je prema teoriji korozionog potencijala kontrolišući faktor koncentracija hipohalogenih kiselina (HXO , HXO_2 , itd.). Prema teoriji kinetičkog pufera, elektrodni potencijal u oscilatornim hemijskim sistemima, određen je koncentracijom halogenidnih jona u dubini rastvora, čak i ako je ona manja od koncentracije koja je određena proizvodom rastvorljivosti senzorskog materijala elektrode. Prema teoriji korozionog potencijala, elektrodni potencijal je određen koncentracijom halogenidnih jona ako su koncentracije halogenida veće od onih koje su određene proizvodom rastvorljivosti AgX . Ako je koncentracija halogenida manja od one koja je određena proizvodom rastvorljivosti AgX , korišćenjem JSE može se odrediti samo koncentracija oksidacionih agenasa¹²⁵.

Eksperimentalni rezultati *Noszticzius*-a i saradnika pokazuju da teorija korozionog potencijala može biti prihvatljiva za objašnjenje potencijala srebro-halogenidnih JSE u uslovima *Bray-Liebhafsky*, *Belousov-Zhabotinsky* i *Briggs-Raucher* oscilatornih sistema^{125,126}.

Napon, tj. potencijal elektrode u odnosu na referentnu elektrodu se meri potenciometrom i beleži pisačem. Pored ovoga, naponi mogu biti digitalizovani povezivanjem elektroda sa računarnom preko analogno-digitalnog (A/D) konvertora. Korišćenje pisača je jeftinije i jedostavnije (kako za demonstraciju, tako i za preliminarni rad). Međutim, sofisticiranija dinamička analiza je najbolje da se izvodi korišćenjem digitalizovanih podataka³.

4.3. Postavka eksperimenta

Svi eksperimenti su izvođeni u stacionarnom, dobromešajućem (slika 25.) i izotermnom reaktoru, reakcione zapremine od $(52,0 \pm 0,1)$ mL. Kao reakciona posuda korišćena je staklena ćelija (METHROM EA 876-20), sa dvostrukim zidovima za termostatanje i poklopcem, koji zatvara reakcionu posudu (reaktor). Na poklopcu se nalazi pet otvora, a četiri se koriste za referentnu elektrodu, radnu elektrodu, termometar i kondenzator. U svakoj seriji eksperimenata, elektrode, termometar i kondenzator se u ćeliju postavljaju na isto mesto. Poklopac ćelije omogućava održavanje konstantne geometrije reaktora, tj. elektroda, kondenzatora i termometra, kao i konstantnost reakcione zapremine.

Reakciona ćelija, tj. njen sadržaj zaštićen je od spoljnje svetlosti aluminijumskom folijom, jer je sistem fotosenzibilan¹³⁰.

Tokom eksperimenta temperatura reakcione posude je regulisana i održavana pomoću protočnog termostata (Julabo ED, Germany) sa tačnošću $\pm 0,1$ °C.

Za podešavanje i održavanje konstantne brzine mešanja rastvora korišćena je magnetna mešalica (IKA-COMBIMAG RET). U svim eksperimentima, brzina mešanja reakcionog rastvora je konstantna i iznosi 900 obrtaja u minuti.

Veza reakcione ćelije sa spoljnom sredinom promenljivog vazdušnog pritiska, ostvaruje se preko vertikalnog staklenog kondenzatora, koji ima ulogu da smanji kako gubitke mase rastvora i joda usled isparavanja, tako i fluktuacije u pritisku kiseonika povećanjem slobodne zapremine reakcione posude. Za vreme eksperimenta, kondenzator se hladi vodom iz vodovoda.

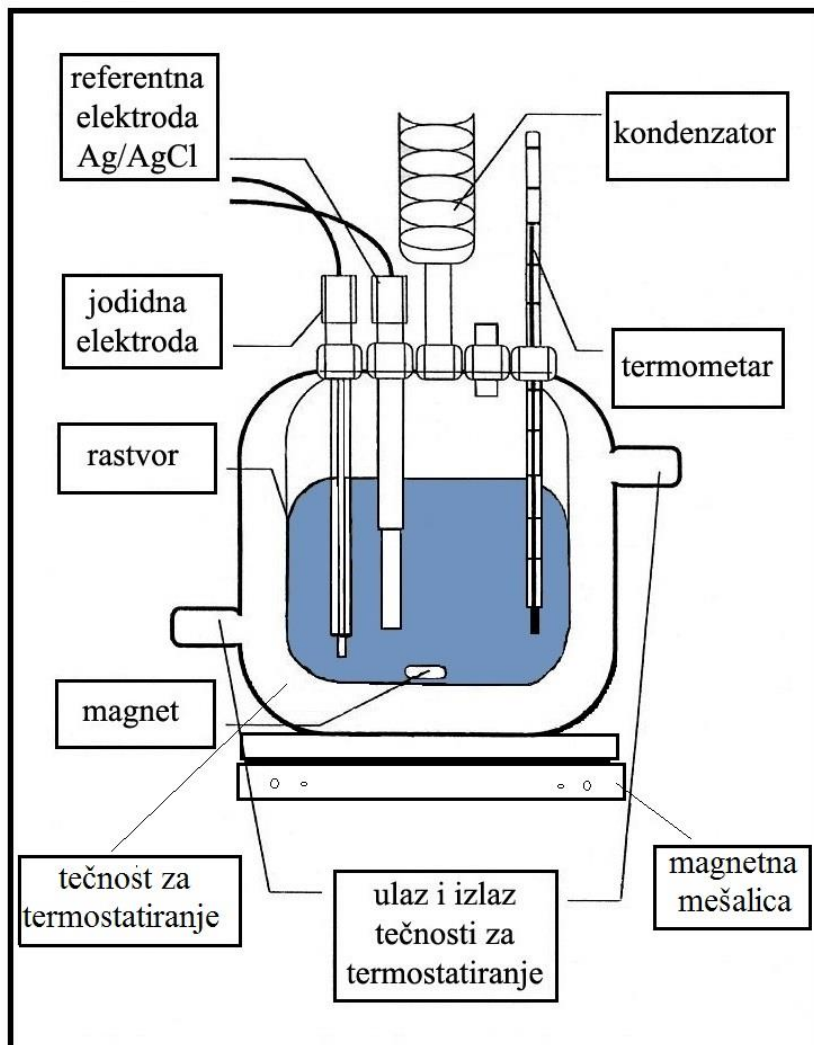
Evolucija *Bray-Liebhafsky* sistema praćena je potenciometrijski, korišćenjem Γ JSE, odnosno, preko promene koncentracije Γ , koji se u *Bray-Liebhafsky* sistemu javlja

kao intermedijer. Kao radna elektroda korišćena je Γ JSE (METHROM AG. Serial No. 6.0502.160), a kao referentna A_g/A_gCl elektroda (METHROM AG. Serial No. 6.0726.100) sa elektrolitičkim mostom sa rastvorom KCl/K_2SO_4 .

Jednom uspostavljena geometrija reaktora se zadržava u svim eksperimentima. To važi i za druge eksperimentalne uslove (svetlost, korišćene hemikalije, redosled izvođenja eksperimenta), s obzirom na to da su ispitivani sistemi izuzetno osetljivi na promenu eksperimentalnih uslova (promena bilo kog od eksperimentalnih uslova dovela bi do promena u evoluciji ispitivanog sistema).

U ovako pripremljenu reakcionu ćeliju dodaju se reakcioni rastvori, uvek na isti način, tj. istim redosledom.

Vremenska evolucija *Bray-Liebhafsky* sistema prati se potenciometrijski pomoću akvizitera pH EH4 (proizvođač – Merni instrumenti Miljković Budimir i drugi o.d. sa p.o.), koji je direktno povezan sa računarnom, i registruje se razlika potencijala merne elektrode i potencijala referentne elektrode. Ovim uređajem se mogu pratiti potencijali elektrode u vremenu s tačnošću $\pm 0,001$ mV.



Slika 25. Šematski prikaz stacionarnog dobromešajućeg reaktora

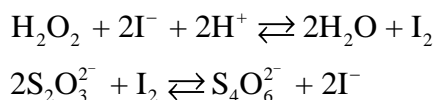
4.4. Hemikalije i rastvori

Sve korišćene hemikalije (KIO_3 , H_2SO_4 , H_2O_2) su *p.a.* čistoće i korišćene su za pravljenje rastvora bez dodatnog prečišćavanja. Hemikalije su Merck-ove (Darmstadt, Germany) proizvodnje. Koncentracija rastvora vodonik-peroksida proveravana je jodometrijskom metodom. Pošto je sistem *Bray-Liebhafsky* reakcije jako osetljiv na nečistoće, za pravljenje rastvora korišćena je dejonizovana voda, specifične otpornosti $18 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^{-1}$, koja je dobijena pomoću MILLIPORE sistema (Mili-Q, Bedford, MA, USA).

4.5. Jodometrijsko određivanje koncentracije vodonik-peroksida

Jodidni jon je redukciono sredstvo umerene jačine i primenjuje se za određivanje mnogih oksidacionih supstanci (KMnO_4 , KBrO_3 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, HClO , H_2O_2 , soli Cu^{2+} , Fe^{3+} , As^{5+} , Sb^{5+} , itd). Kao titraciono sredstvo, jodidni jon se ne upotrebljava direktno, s obzirom na to da ne postoji pogodan indikator i da su reakcije veoma spore, tako da se za određivanje oksidacionih supstanci primenjuje indirektni postupak.

Jodometrijski (indirektni) postupak se sastoji u sledećem: oksidacionoj supstanci koja se određuje (vodonik-peroksid) dodaje se jodidni jon u velikom višku, a oslobođeni jod se titruje standardnim rastvorom tiosulfata (jedan od retkih redukcionih reagenasa, koji nije fotosetljiv)^{131,132,133,134}. Rastvor natrijum-tiosulfata napravljen je korišćenjem titrisola Merck-ove proizvodnje.



Količina oslobođenog joda hemijski je ekvivalentna količini oksidacione supstance (vodonik-peroksida), što se koristi kao osnova određivanja.

Kod jodometrijskih titracija, završna tačka titracije (ZTT) može se odrediti na sledeći način: rastvor joda (odnosno trijodida) u vodi ima žuto-smeđu boju, tako da se pojava ili iščezavanje ove boje, koja potiče od slobodnog joda, može koristiti za vizuelno određivanje ZTT. U potpuno bezbojnim rastvorima, na ovaj način moguće je vizuelno odrediti jod (trijodid) u koncentraciji od $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Međutim, za određivanje ZTT najčešće se koristi škrob kao specifični indikator za jod (trijodid). Koloidno dispergovani škrob gradi sa trijodidnim jonom plavo obojen adsorpcioni kompleks, tako da se u prisustvu škroba jod može dokazivati u koncentraciji od oko $2 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Vodne suspenzije škroba nisu stabilne i razlažu se u toku nekoliko dana, naročito u prisustvu bakterija. Produkti razlaganja mogu trošiti jod i graditi crvene, a ne plavo obojene komplekse sa jodom. U tim slučajevima određivanje ZTT je nepouzđano. Zbog toga, škrob kao indikator treba pripremati i čuvati u sterilnim uslovima, ili

pripremati uz dodatak žive-II-jodida, timola ili glicerola, koji inhibiraju rast bakterija. Međutim, najbolje je rastvor skroba pripremati svež, neposredno pre upotrebe.

Skrob ne treba koristiti na povišenim temperaturama (jer se smanjuje osetljivost određivaja), kao ni u jako kiseloj sredini (jer dolazi do hidrolize skroba). Takođe, velika koncentracija joda razlaže skrob uz nastajanje produkata, tako da se kod titracija u indirektnoj jodometriji skrob dodaje tek kada je najveći deo joda istitrovan (što se prepoznaje po svetložutoj boji rastvora)^{131,134}.

4.6. Postupak merenja

U svim eksperimentima početne koncentracije komponenata *Bray-Liebhafsky* sistema su:

$$[\text{KIO}_3]_0 = 7,2 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 4,6 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Brzina mešanja reakcionog rastvora, $v = 900$ obrt/min.

Eksperimenti su izvođeni na četiri različite temperature: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C.

Merenja su izvođena u pet nezavisnih serija, odnosno u:

1. *Bray-Liebhafsky* reakcionom sistemu (BL matrica)
2. BL matrici pri dodatku različitih količina (0,005 g; 0,010 g; 0,020 g; 0,030 g; 0,040 g; 0,050 g; 0,060 g i 0,070 g) kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (Co-PVPDVB)
3. BL matrici pri dodatku 0,050 g nosača kopolimera poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (PVPDVB)

4. BL matrici u prisustvu kobalta u homogenom rastvoru nitrata ($[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}]_0 = 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, što odgovara količini od 0,050 g kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena)
5. Modifikovanoj BL matrici, koja je dobijena mešanjem 0,100 g Co-PVPDVB, 50 mL $[\text{KIO}_3] = 0,1498 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i 50 mL $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,0998 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Smeša je termostatirana na $T = 66,0 \text{ }^\circ\text{C}$ približno 40 min, a zatim filtrirana kroz guč. Tako je, neposredno pre započinjanja reakcije dodatkom vodonik-peroksida, iz BL matrice uklonjen kopolimer poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena, zajedno sa delom kobaltnih jona koji su ostali vezani za polimerni nosač. Analizirano je 50 ml filtrata.

Cilj eksperimentalne serije 5 je da se ispita da li će se joni kobalta, koji su vezani za

Co-PVPDVB izdvojiti u kiseloj vodenoj sredini i nastaviti interakciju u homogenoj sredini.

Reaktanti se u reakcionu posudu uvode sledećim redosledom:

Eksperimentalna serija 1:

- a) 25 mL rastvora KIO_3
- b) 25 mL rastvora H_2SO_4
- c) nakon dostizanja željene temperature i ustaljivanja potencijala radne elektrode, 2 mL rastvora H_2O_2

Eksperimentalne serije (2-5):

- a) Co-PVPDVB, serija 2.
PVPDVB, serija 3.
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$, serija 4.
- b) 25 mL rastvora KIO_3
- c) 25 mL rastvora H_2SO_4
- d) nakon dostizanja željene temperature i ustaljivanja potencijala radne elektrode, 2 mL rastvora H_2O_2

U seriji 5 se nakon koraka c) reakciona smeša profiltrira nakon čega se prelazi na korak d).

Pocetak reakcije odgovara momentu dodavanja vodonik-peroksida u reakcionu celiju.

Pre svake serije eksperimenata, proveravana je repetabilnost rezultata ponavljanjem nekog od prethodno uradenih eksperimenata.

4.7. Kalibracija merne elektrode

Evolucija *Bray-Liebhafsky* matrice pracena je preko promene koncentracije Γ , koji se u ovom sistemu javlja kao intermedijer.

Kao merna elektroda koriscena je Γ JSE, ciji se potencijal meri u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu. Unutrašnji elektrolit referentne elektrode je $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ rastvor KCl, a spoljašnji, zasićeni rastvor K_2SO_4 , čime se sprečava unošenje Cl^- jona u reakcionu rastvor.

Kalibracija merne elektrode se vrši u dobromešajućem, zatvorenom reaktoru (slika 25.), pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i jonskom jaćinom $I = 0,216 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, koja je podešavana kalijum-sulfatom određene koncentracije ($[\text{K}_2\text{SO}_4]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$).

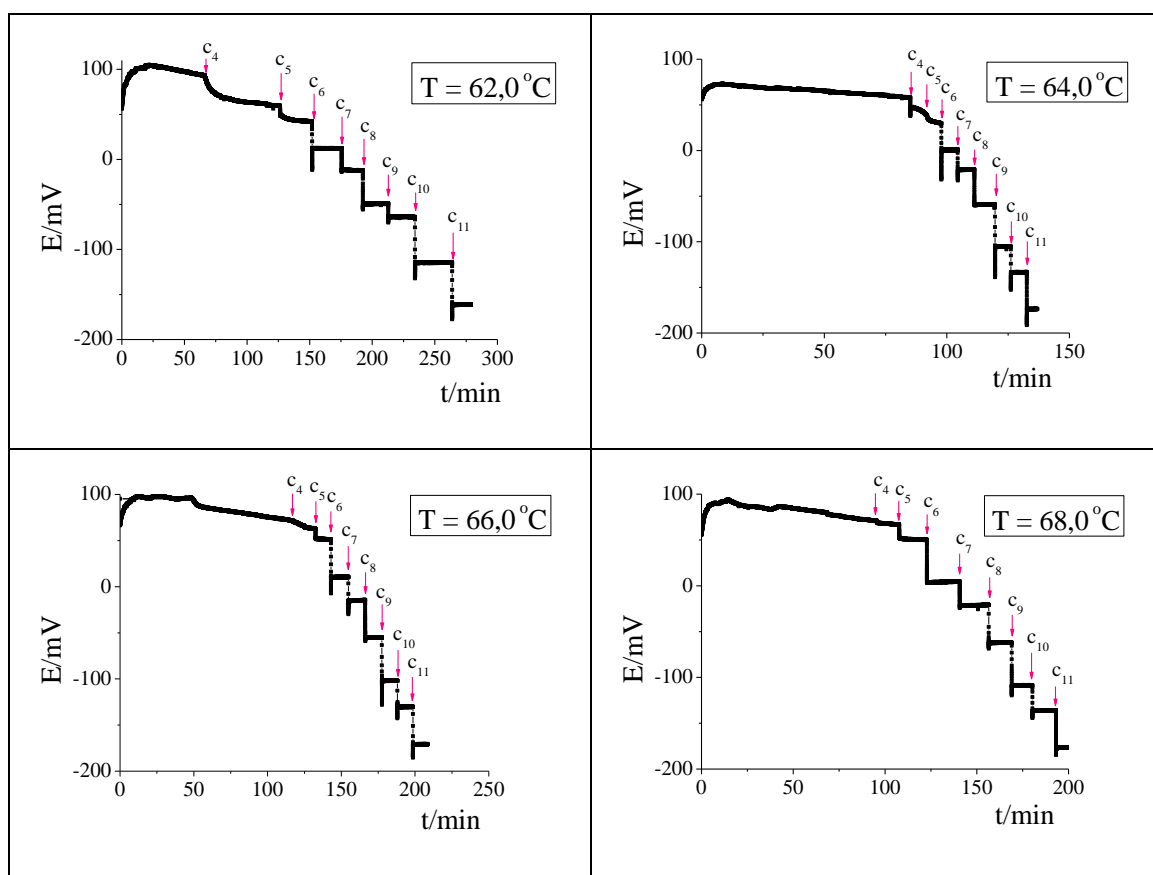
Postupak se sastoji u sledećem:

U termostatiranu ($T = 62,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $64,0 \text{ }^\circ\text{C}$, $66,0 \text{ }^\circ\text{C}$ ili $68,0 \text{ }^\circ\text{C}$) reakcionu celiju manuelno se (pomoću pipeta) unose reakcionu rastvori (sumporna kiselina i kalijum-sulfat). Potom se uključi mešanje ($900 \text{ obrtaja} \cdot \text{min}^{-1}$) i nakon ustaljivanja potencijala ($\approx 70 \text{ mV}$) sistem perturbuje sa $100 \text{ } \mu\text{L}$ rastvora kalijum-jodida razlićitih koncentracija ($c_1 = 2,00 \cdot 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_3 = 2,00 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_4 = 2,00 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_5 = 2,00 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_6 = 2,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_7 = 4,00 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_8 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_9 = 1,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{10} = 2,00 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $c_{11} = 1,00 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$), od najmanje koncentracije ka najvećoj.

Nakon svake perturbacije matrice njena zapremina se povećava za $0,10 \pm 0,05 \text{ mL}$, tako da se za konstruisanje kalibracionog dijagrama jodida umesto injektiranih

koncentracija, koriste koncentracije kalijum-jodida preračunate na novouspostavljenu ukupnu zapreminu, matrice i perturbatora (realne, tj. dinamičke koncentracije Γ u posmatranom sistemu).

Kalibracioni dijagrami (slika 26.) dobijeni su merenjem ravnotežnog potencijala Γ JSE. Injektiranje određene koncentracije kalijum-jodida (c_i) u matricu, dovodi do nagle promene potencijala. Svaka sledeća perturbacija vrši se nakon ustaljenja potencijala do neke određene konstantne vrednosti.

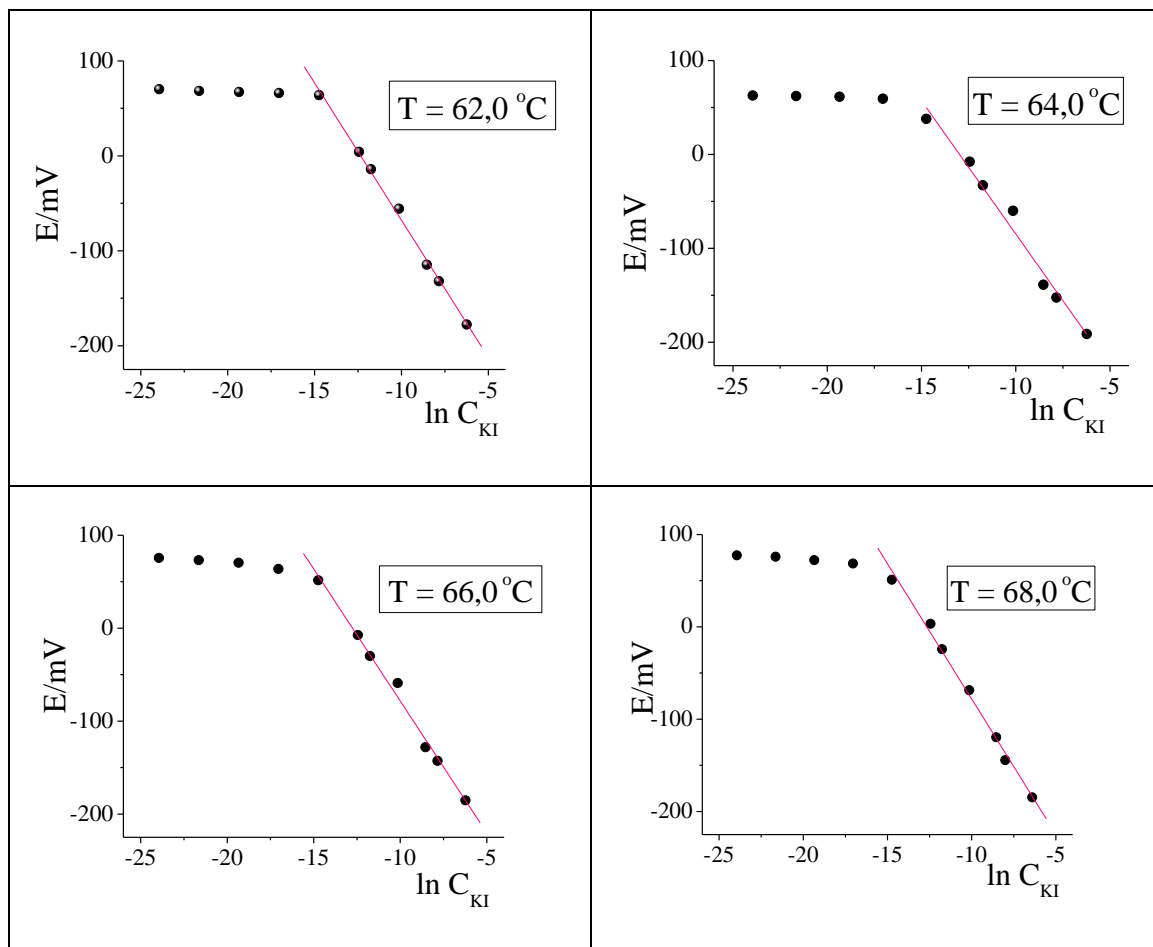


Slika 26. Kalibracija Γ JSE metodom pulsne perturbacije na različitim temperaturama ($62,0^\circ C$, $64,0^\circ C$, $66,0^\circ C$ i $68,0^\circ C$). Strelica označava trenutak injektiranja kalijum-jodida. Injektirane koncentracije kalijum-jodida su (u $mol \cdot dm^{-3}$): $c_1 = 2,00 \cdot 10^{-8}$, $c_2 = 2,00 \cdot 10^{-7}$, $c_3 = 2,00 \cdot 10^{-6}$, $c_4 = 2,00 \cdot 10^{-5}$, $c_5 = 2,00 \cdot 10^{-4}$, $c_6 = 2,00 \cdot 10^{-3}$, $c_7 = 4,00 \cdot 10^{-3}$, $c_8 = 2,00 \cdot 10^{-2}$, $c_9 = 1,00 \cdot 10^{-1}$, $c_{10} = 2,00 \cdot 10^{-1}$ i $c_{11} = 1,00$.

Tabela 1. Vrednosti potencijala jodid-osetljive elektrode E na različitim temperaturama T i za različite dinamičke koncentracije kalijum-jodida (C_{KI})

$T / ^\circ\text{C}$	$T = 62,0$	$T = 64,0$	$T = 66,0$	$T = 68,0$
C_{KI} [mol·dm ⁻³]	E / mV			
$3,99 \cdot 10^{-11}$	70,2	62,8	75,7	77,5
$3,98 \cdot 10^{-10}$	68,4	62,2	73,1	76,0
$3,98 \cdot 10^{-9}$	67,2	61,4	70,4	72,2
$3,97 \cdot 10^{-8}$	66,1	59,3	63,7	68,6
$3,96 \cdot 10^{-7}$	64,0	37,9	61,6	51,1
$3,95 \cdot 10^{-6}$	4,3	-7,8	-7,3	3,3
$7,89 \cdot 10^{-6}$	-14,0	-33,0	-29,9	-24,3
$3,94 \cdot 10^{-5}$	-55,6	-60,1	-59,0	-68,6
$1,96 \cdot 10^{-4}$	-14,7	-138,9	-128,1	-119,7
$3,92 \cdot 10^{-4}$	-132,1	-152,6	-142,7	-144,4
$1,96 \cdot 10^{-3}$	-177,6	-191,4	-185,3	-184,6

Na osnovu podataka prikazanih u tabeli 1. dobijene su kalibracione krive date na slici 27.



Slika 27. Zavisnost ravnotežnog potencijala Γ JSE od logaritma koncentracije kalijum-jodida na različitim temperaturama

Na svakoj od ispitivanih temperatura, s povećanjem koncentracije kalijum-jodida, potencijal Γ JSE se najpre smanjuje, a zatim, za određene koncentracije kalijum-jodida ostaje konstantan (slika 27.).

U opsegu koncentracija kalijum-jodida od $3,95 \cdot 10^{-6}$ do $1,96 \cdot 10^{-3}$ mol \cdot dm $^{-3}$, dobija se linearna zavisnost $E = f(\ln c_{KI})$ na svakoj od ispitivanih temperatura (slika 27.). Za koncentracije kalijum-jodida koje su manje od $3,96 \cdot 10^{-7}$ mol \cdot dm $^{-3}$, dolazi do saturacije, tj. potencijal elektrode se neznatno menja sa daljim smanjenjem koncentracije kalijum-jodida. Dostizanje konstantne vrednosti ravnotežnog potencijala u

analiziranom sistemu je uslovljeno proizvodom rastvorljivosti AgI. Tako, koncentracija Γ jona u blizini membrane JSE je određena rastvorljivošću same membrane.

Kalibracija JSE koristi se za nalaženje nagiba kalibracione prave (krive) dobijene pri određenim eksperimentalnim uslovima, pri kojima se ispituje oscilatorna evolucija *Bray-Liebhafsky* sistema i utvrđivanje saglasnosti dobijenog nagiba sa vrednošću koju predviđa teorijska Nernstova jednačina za ravnotežne sisteme. Saglasno ovome, upoređuju se nagibi kalibracionih krivih koji su dobijeni pri eksperimentalnim uslovima ispitivanja oscilatorne evolucije BL sistema, sa vrednostima nagiba koje predviđa Nernstova jednačina. Ovi nagibi su označeni sa A (teorijski) i B (eksperimentalni) i dati su u tabeli 2.

Tabela 2. Vrednosti teorijski izračunatih (A) i eksperimentalno dobijenih (B) nagiba Γ JSE na različitim temperaturama (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C). Eksperimentalni uslovi: $[H_2SO_4]_0 = 4,8 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i $[K_2SO_4]_0 = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ($I = 0,216 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)

T (K)	teorijski nagib (A)	eksperimentalni nagib (B)	$\frac{A}{B}$
	$-\frac{RT}{F}$ (mV)	$\frac{\Delta E}{\Delta \ln [\Gamma]}$ (mV)	
335,15	28,9 ± 0,1	28,9 ± 0,7	1,00
337,15	29,1 ± 0,1	29,0 ± 1,9	1,00
339,15	29,2 ± 0,1	28,4 ± 1,2	1,03
341,15	29,4 ± 0,1	29,3 ± 1,1	1,00

Na osnovu podataka datih u tabeli 2. može se uočiti da su dobijeni eksperimentalni nagibi u dobroj saglasnosti sa teorijski izračunatim vrednostima iz Nernstove jednačine.

Rezultati dobijeni kalibracijom Γ JSE (Metrohm 6.0502.160) pokazuju da se njeno ponašanje u oblasti ispitivanih temperatura može opisati Nernstovom jednačinom do pozitivnih vrednosti potencijala od približno 70 mV:

$$E = E_0 - \frac{RT}{F} \ln[I^-] \quad (15)$$

5. REZULTATI I DISKUSIJA

Jodidni oscilogrami BL sistema korišćenog kao matrica za ispitivanje različitih sadržaja kobalta (0,005 – 0,07 g) na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (Co-PVPDVB), dobijeni na različitim temperaturama (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C), prikazani su na slici 28.

Na svakoj od ispitivanih temperatura, jodidni oscilogrami BL matrice i BL matrice sa Co-PVPDVB su kvalitativno istog tipa, tj. sastoje se iz jednog predoscilatornog perioda i jednog niza relaksacionih oscilacija sa karakterističnom poslednjom, nepotpunom oscilacijom^{44,71}. S obzirom da se dobijaju oscilogrami istog tipa, može se zaključiti da prisustvo Co-PVPDVB kvalitativno ne menja dinamiku BL matrice, nego samo metriku, odnosno vrednosti kinetičkih parametara, kao što su predoscilatorni period τ_1 , vreme završetka regularnog oscilovanja, tj. dužinu oscilograma τ_{end} i ukupan broj oscilacija uključujući i zadnju nepotpunu oscilaciju n (slika 28.). Veza između ovih kinetičkih parametara i konstanti brzina razlaganja vodonik-peroksida oscilatornom evolucijom (OS), data je izrazom^{60,72}:

$$k_{OS} \cong C_1 \frac{1}{\tau_{end}} \cong C_{no} \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1} = k_D \quad (16)$$

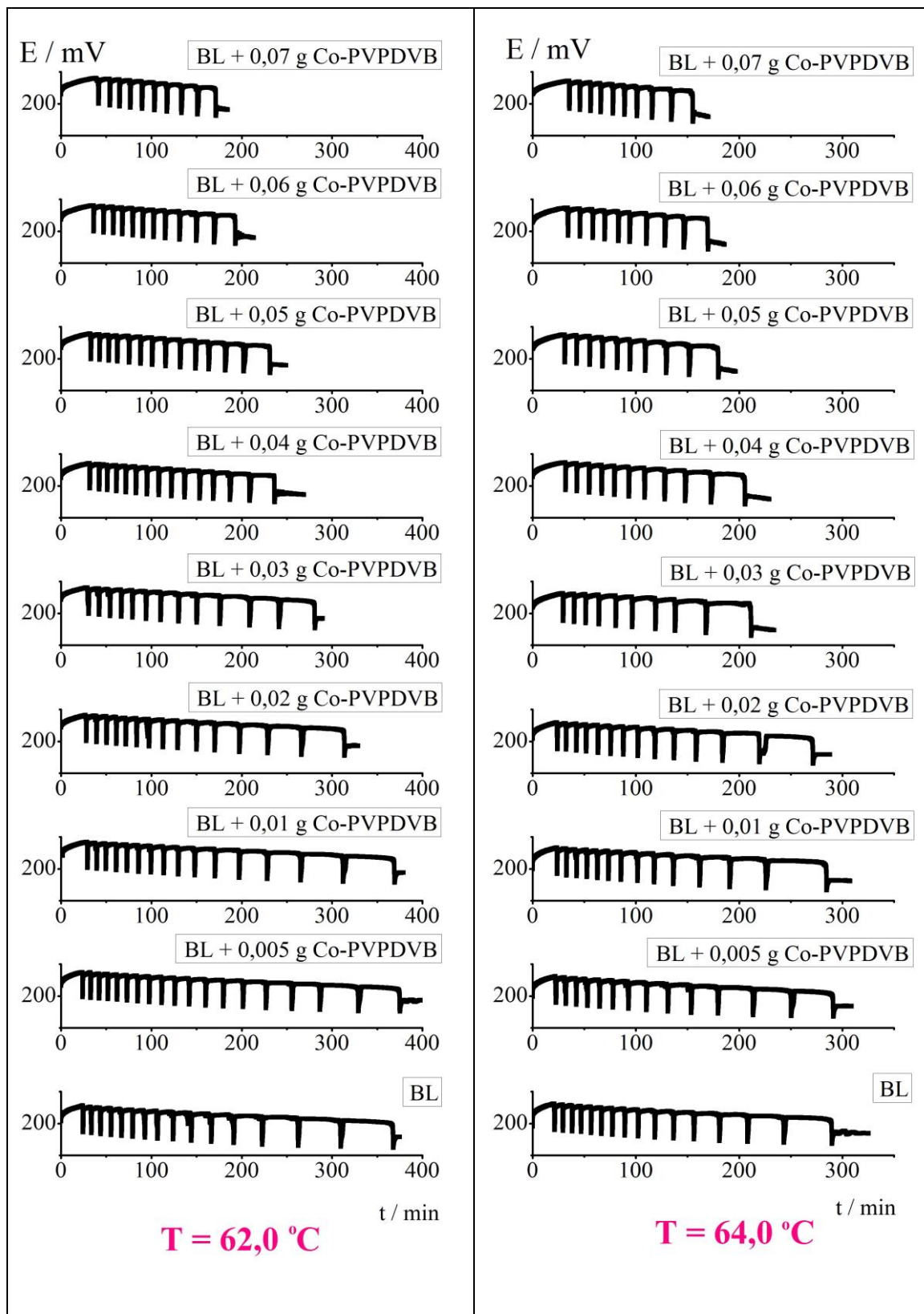
gde su C_1 i C_{no} konstante (videti jednačine 7 i 10).

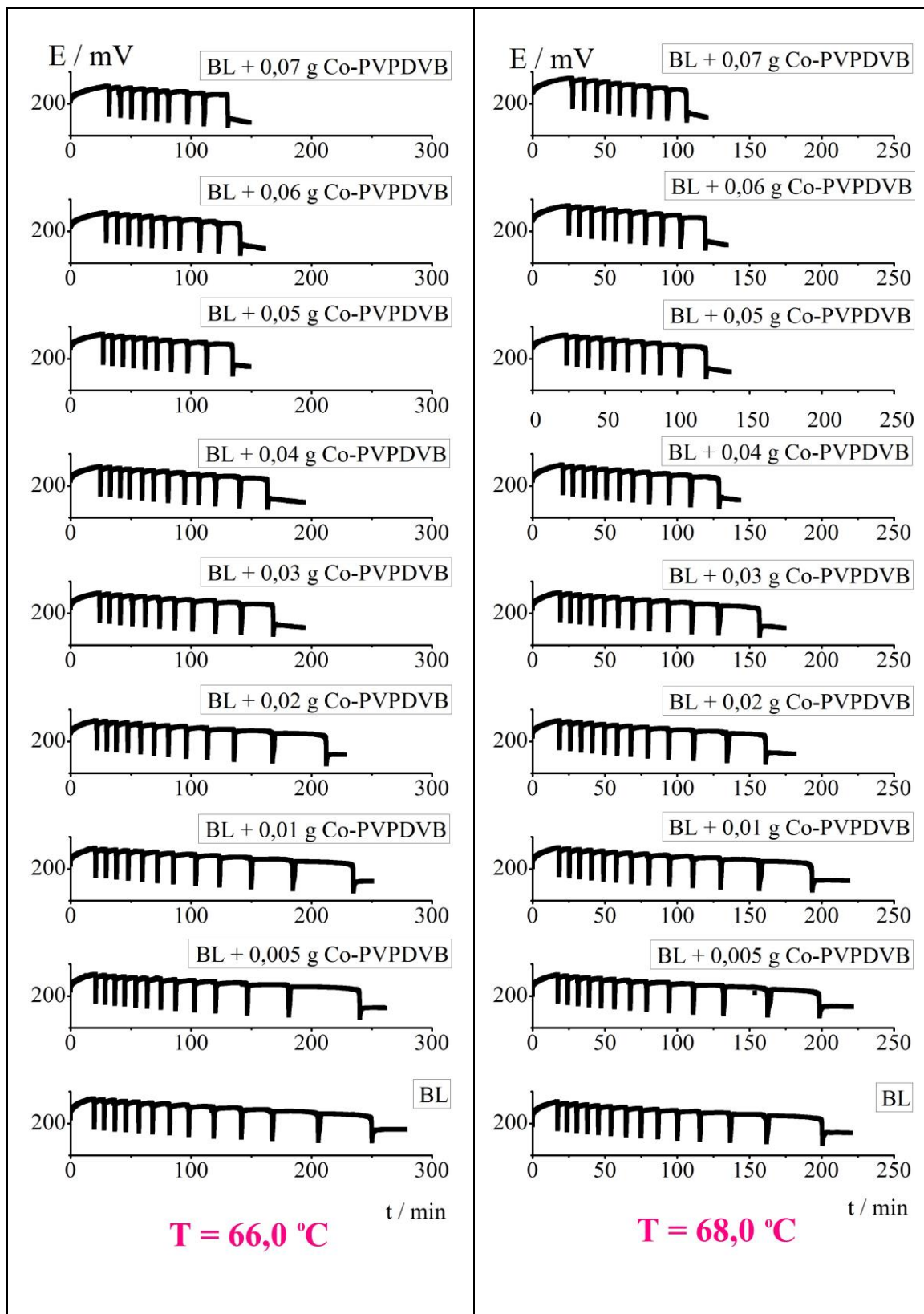
Kinetički parametri τ_1 , τ_{end} i n zavise od temperature, ali se menjaju i u prisustvu Co-PVPDVB, (slika 28.).

Povećanje količine kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena, dovodi do smanjenja broja oscilacija n , zatim, smanjenja τ_{end} , kao i povećanja τ_1 . Ovaj generalni trend promene n , τ_{end} i τ_1 u skladu je sa činjenicom da je Co-PVPDVB bio katalizator za reakcije oksidacije⁹³, a što se u analiziranom sistemu ispoljava time što je ukupni proces u izvesnoj meri ubrzan, a redukcionni korak, koji dominira u predoscilatornom periodu, u izvesnoj meri usporen.

Generalno, povećanje količine Co-PVPDVB i temperature, dovodi do smanjenja broja oscilacija.

Na osnovu jodidnih oscilograma datih na slici 28., dobijaju se vrednosti kinetičkih parametara (τ_1 , τ_{end} , n), BL matrice (BL) i BL matrice s dodatkom različitih količina (0,005 g – 0,07 g) Co-PVPDVB na različitim temperaturama (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C). Vrednosti kinetičkih parametara date su u tabeli 3. U prvoj vrsti tabele 3. (osjenčena) dati su kinetički parametri BL matrice bez Co-PVPDVB.





Slika 28. Oscilogrami dobijeni Γ JSE, u slučaju BL matrice i BL matrice s dodatkom različitih količina (0,005 g – 0,07 g) Co-PVPDVB na temperaturama: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C

Tabela 3. Kinetički parametri BL matrice i BL matrice s dodatkom različitih količina (0,005 g – 0,07 g) Co-PVPDVB na temperaturama: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C.

temperatura T (°C)	količina dodatog Co-PVPDVB (g)	n	τ_1 (min)	τ_{end} (min)	ν^* (min ⁻¹)
68,0	0**	14	16,8	203,3	0,0751
	0,005	13	17,3	201	0,0708
	0,01	13	18,0	196,1	0,0730
	0,02	12	18,4	163,4	0,0828
	0,03	12	19,0	159,1	0,0856
	0,04	11	20,7	130,5	0,1002
	0,05	10	23,4	121,2	0,1022
	0,06	10	24,8	119,6	0,1055
	0,07	9	27,3	107,7	0,1119
66,0	0	14	18,9	247,6	0,0612
	0,005	13	20,2	242,6	0,0584
	0,01	12	20,6	237,6	0,0553
	0,02	12	21,3	214,9	0,0620
	0,03	11	23,6	174,8	0,0728
	0,04	12	24,5	166,8	0,0843
	0,05	10	26,8	141,3	0,0873
	0,06	10	29,2	142,1	0,0886
	0,07	9	31,6	131,4	0,0901
64,0	0	16	20,7	300,2	0,0572
	0,005	14	22,4	294,4	0,0515
	0,01	14	23,2	288,8	0,0527

	0,02	14	23,8	274,7	0,0558
	0,03	10	28,7	214,5	0,0538
	0,04	11	30,5	207,5	0,0621
	0,05	10	30,7	181,5	0,0663
	0,06	10	32,1	171,1	0,0719
	0,07	10	33,7	156,6	0,0814
62,0	0	17	23,4	371,0	0,0489
	0,005	16	24,0	395,8	0,0430
	0,01	16	25,0	370,1	0,0464
	0,02	15	27,6	315,9	0,0520
	0,03	13	30,0	282,7	0,0514
	0,04	15	31,3	239,6	0,0720
	0,05	14	32,6	233,9	0,0695
	0,06	12	35,6	194,9	0,0753
	0,07	10	39,3	172,4	0,0751

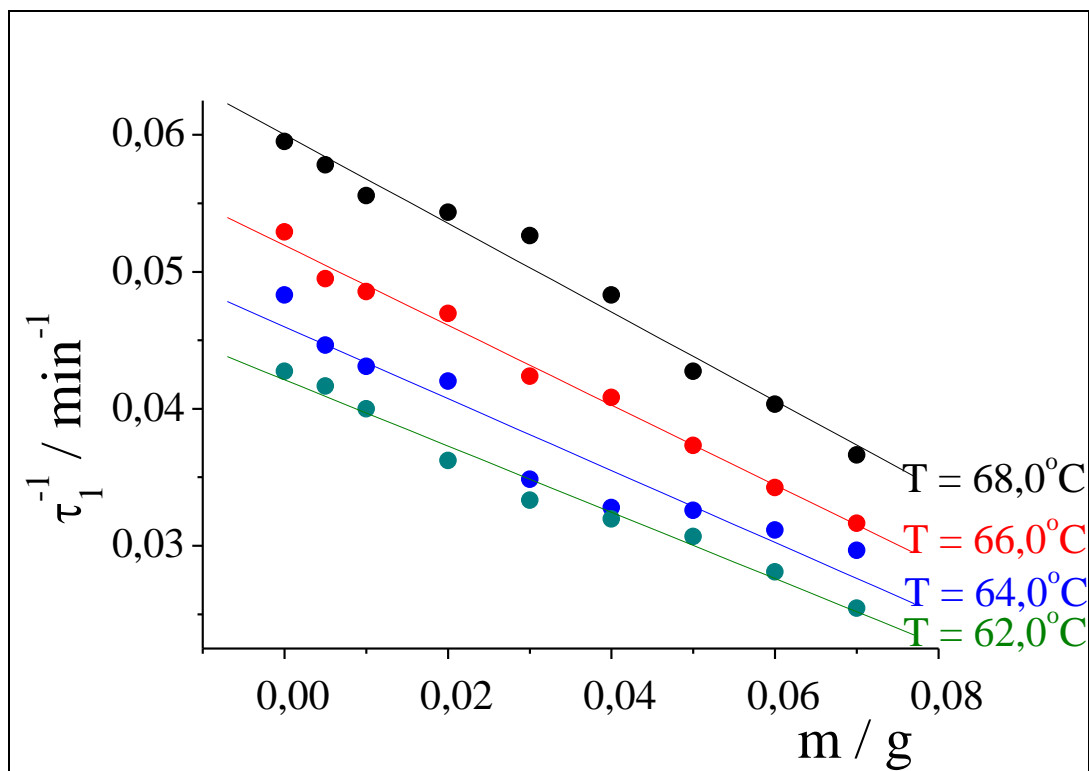
* ν - frekvencija oscilacija ($\nu = \frac{n}{(\tau_{end} - \tau_1)}$)

** *BL matrica*

Na osnovu podataka datih u tabeli 3. zaključuje se da povećanje količine kobalta na nosaču PVPDVB dovodi do porasta frekvencije oscilacija na svakoj od ispitivanih temperatura (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C). Pored toga, frekvencija oscilacija zavisi od temperature, i njene vrednosti se povećavaju s povećavanjem temperature.

Zavisnost recipročne vrednosti τ_1 od količine (0,005 g – 0,07 g) dodatog kobalta na nosaču PVPDVB na četiri različite temperature (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C),

prikazana je na slici 29. Recipročna vrednost kinetičkog parametara τ_1 je linearna funkcija količine dodatog kobalta na nosaču PVPDVB, koja ima negativan nagib.



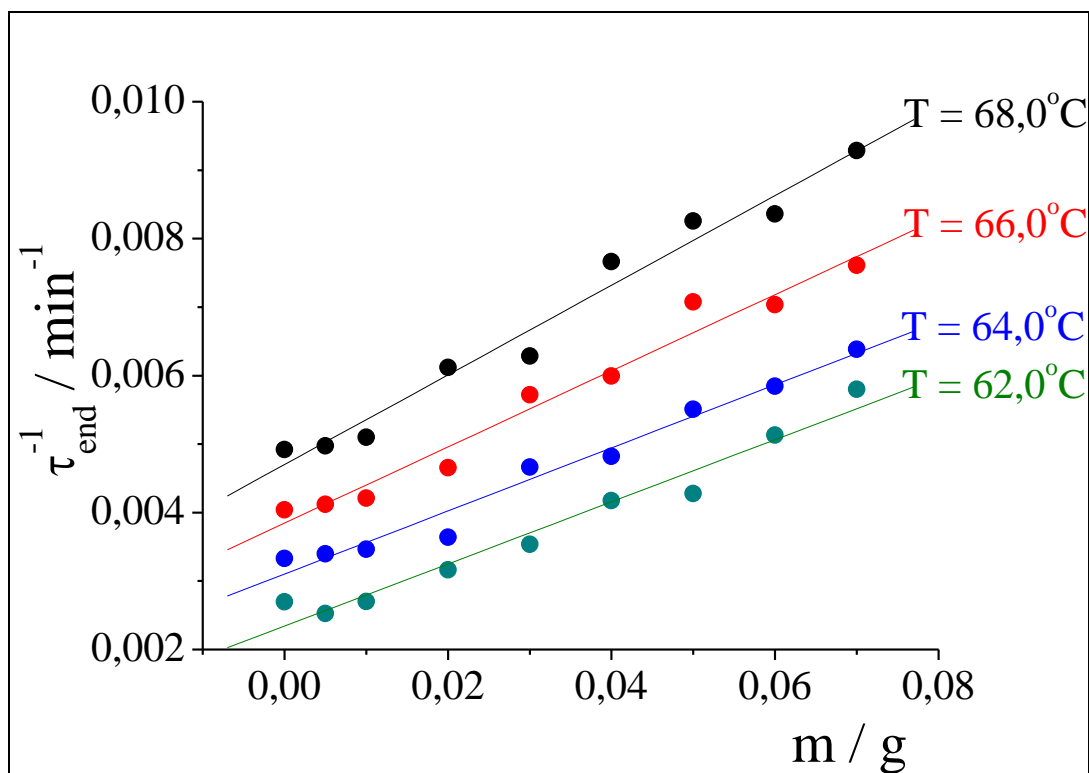
Slika 29. Zavisnost τ_1^{-1} od količine kobalta m na nosaču PVPDVB na različitim temperaturama: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C

Grafički predstavljene zavisnosti (slika 29.) sugerišu na to da između τ_1^{-1} i količine kobalta m postoji sledeća funkcionalna veza:

$$\frac{1}{\tau_1} = \frac{1}{\tau_1^0} - qm \quad (17)$$

gde je: τ_1 – kinetički parametar koji se odnosi na BL matricu perturbovanu sa Co-PVPDVB u količini koja odgovara masi m , τ_1^0 – kinetički parametar koji se odnosi na BL matricu i q – empirijska konstanta.

Zavisnost τ_{end}^{-1} od količine (0,005 g – 0,07 g) dodatog kobalta na nosaču PVPDVB i na četiri različite temperature (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C), prikazana je na slici 30. Recipročna vrednost kinetičkog parametara τ_{end} je linearna funkcija količine dodatog kobalta na nosaču PVPDVB, i ima pozitivan nagib.



Slika 30. Zavisnost τ_{end}^{-1} od količine kobalta m na nosaču PVPDVB, na različitim temperaturama: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C

Kao i u slučaju razmatranja zavisnosti τ_1^{-1} od mase dodatog Co-PVPDVB, grafički predstvaljene zavisnosti (slika 30.) sugerišu na to da između τ_{end}^{-1} i količine kobalta m nanese na nosač PVPDVB postoji sledeća funkcionalna veza:

$$\frac{1}{\tau_{end}} = \frac{1}{\tau_{end}^0} - pm \quad (18)$$

gde je: τ_{end} – kinetički parametar koji se odnosi na BL matricu perturbovanu sa Co-PVPDVB u količini koja odgovara masi m , τ_{end}^0 – kinetički parametar koji se odnosi na BL matricu i p – empirijska konstanta.

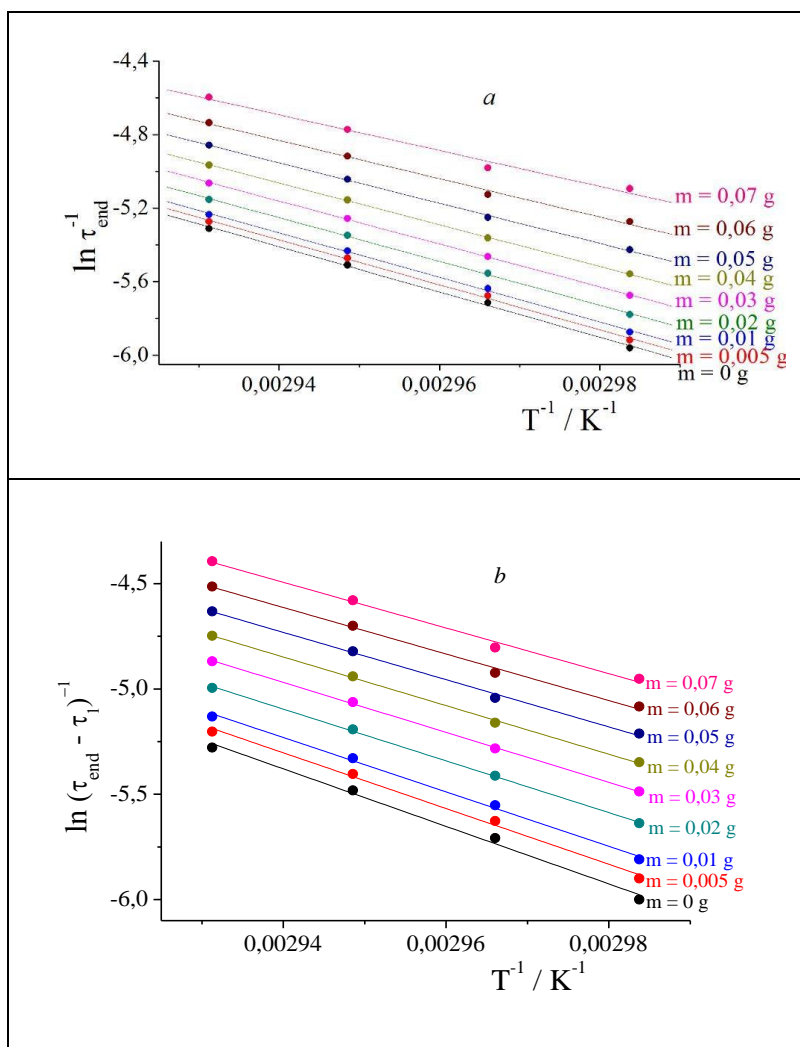
Zavisnosti $(\tau_{end} - \tau_1)$ i τ_{end} (videti jednačine 7 i 10) odgovaraju prividnim konstantama brzine razlaganja vodonik-peroksida kroz oscilatornu evoluciju - k_{OS} , kao i ukupnu usrednjenu kinetiku - k_D . Pretpostavljajući da odgovarajuće veličine za

određivanje ovih konstanti $C_2 = \ln \frac{[H_2O_2]_{\tau_1}}{[H_2O_2]_{\tau_{end}}}$ i $C_1 = \ln \frac{[H_2O_2]_0}{[H_2O_2]_{\tau_{end}}}$ ne zavise od početne

koncentracije vodonik-peroksida i temperature, zavisnost prividnih konstanti brzina od temperature može se aproksimirati jednačinom *Arrhenius*-ovog oblika. Na osnovu

zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1}$ i $\ln \frac{1}{\tau_{end}}$ od $\frac{1}{T}$ mogu se odrediti prividne energije aktivacije

pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog procesa (OS), BL matrice bez ($m = 0$), i sa dodatkom različitih količina kobalta ($0,005 \text{ g} \leq m \leq 0,07 \text{ g}$) na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (BL + Co-PVPDVB) (slika 31.).



Slika 31. Zavisnost $\ln \frac{1}{\tau_{end}}$ (a) i $\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1}$ (b) od $\frac{1}{T}$ za BL matricu ($m = 0$) i BL + Co-PVPDVB ($0,005 \text{ g} \leq m \leq 0,07 \text{ g}$)

U tabeli 4. date su dobijene vrednosti prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji procesa odgovornog za egzistenciju oscilatornog perioda (E_{OS}), BL matrice bez ($m = 0$) (prva vrsta tabele 4.), i sa dodatkom različitih količina kobalta ($0,005 \text{ g} \leq m \leq 0,07 \text{ g}$) na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (BL + Co-PVPDVB). Iz funkcionalne zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end}} = f(T^{-1})$, kao i

$$\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1} = f(T^{-1}) \text{ dobijaju se } E_{OS}.$$

Tabela 4. Prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog procesa (E_{OS}), BL matrice bez ($m = 0$), i sa dodatkom različitih količina kobalta m na PVPDVB

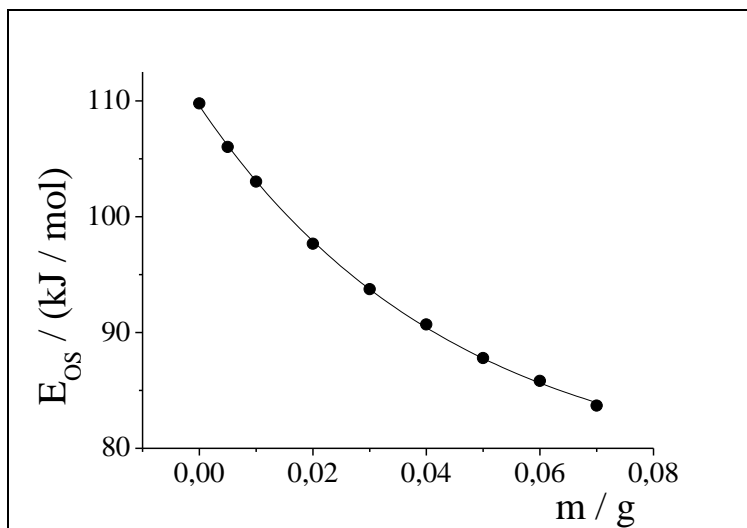
m / g	E_{OS}^* / (kJ/mol)	E_{OS}^{**} / (kJ/mol)
0***	109,8 ± 0,3	114 ± 6
0,005	106,0 ± 0,3	110 ± 5
0,01	103,0 ± 0,3	107 ± 4
0,02	97,7 ± 0,3	102 ± 2
0,03	93,7 ± 0,2	99 ± 1
0,04	90,7 ± 0,2	96 ± 2
0,05	87,8 ± 0,2	93 ± 3
0,06	85,8 ± 0,2	92 ± 4
0,07	83,7 ± 0,2	90 ± 5

* Prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog procesa dobijena iz funkcionalne zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end}} = f(T^{-1})$

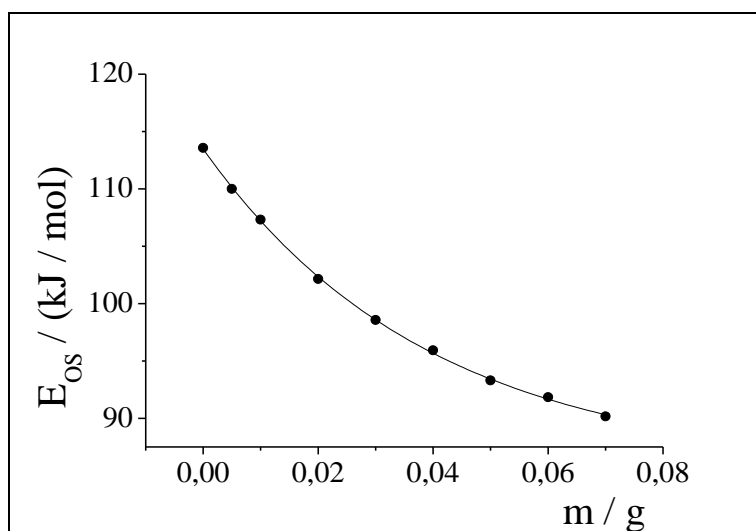
** Prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog procesa dobijena iz funkcionalne zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1} = f(T^{-1})$

*** BL matrice bez dodatka kobalta nanesenog na PVPDVB

Na osnovu podataka datih u tabeli 4. dobijeni su grafici zavisnosti prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog procesa (E_{OS}) od količine dodatog Co-PVPDVB u BL matricu (slike 32. i 33.).



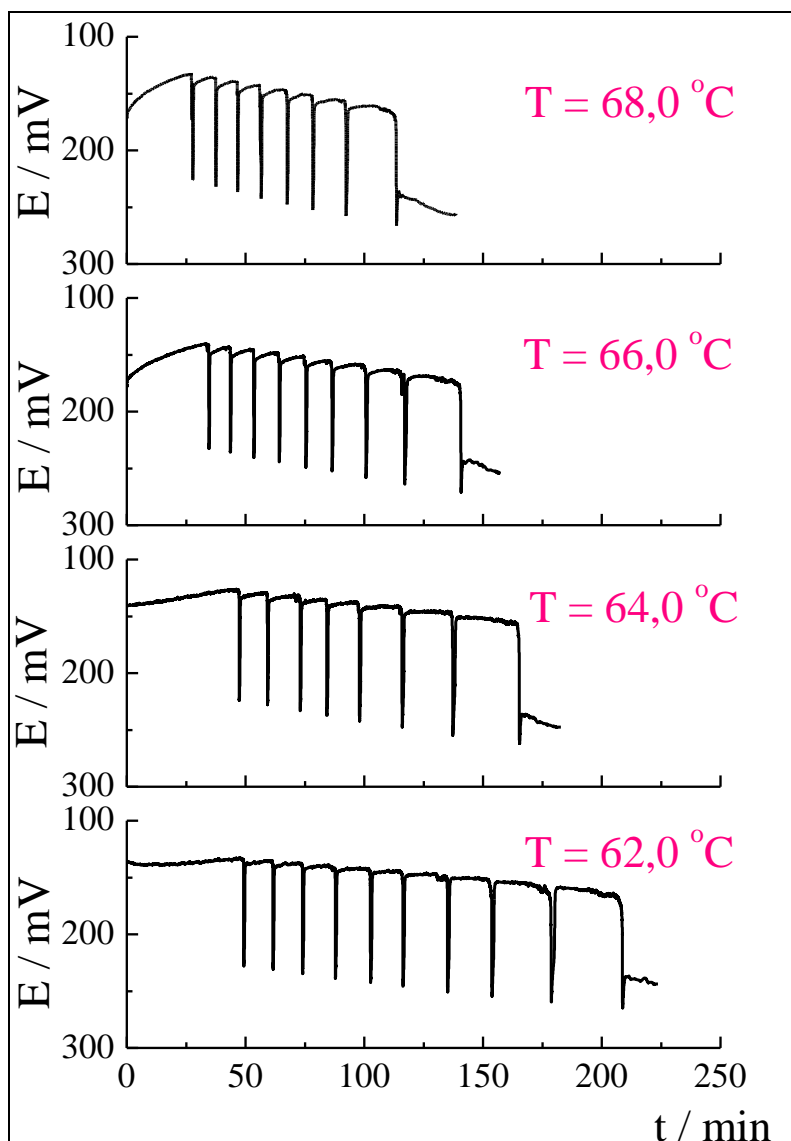
Slika 32. Zavisnost prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda, E_{OS} , dobijene iz $\ln \frac{I}{\tau_{end}} = f(T^{-1})$, BL matrice i BL matrice u prisustvu različitih količina kobalta na nosaču PVPDVB



Slika 33. Zavisnost prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda, E_{OS} , dobijenog iz $\ln \frac{I}{\tau_{end} - \tau_1} = f(T^{-1})$, BL matrice i BL matrice u prisustvu različitih količina kobalta na nosaču PVPDVB

Iako je teško porediti dobijene prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji i stvarne brzine razgradnje vodonik-peroksida u složenom BL sistemu, moguće je pretpostaviti odgovarajuće trendove njihovih promena. Na osnovu dobijene zavisnosti prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku procesa odgovornog za egzistenciju oscilatornog perioda od količine kobalta na nosaču PVPDVB (slike 32. i 33.), zaključuje se da E_{OS} opada s porastom količine kobalta na nosaču PVPDVB. Ako pogledamo oscilogramе date na slici 28., uočava se skraćivanje oscilatorne evolucije s povećavanjem količine Co-PVPDVB, pa je moguće da količine razgrađenog vodonik-peroksida kroz oscilatornu kinetičku oblast slede predviđanja dobijena na osnovu prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji. Eksperimentalno određivanje razloženog vodonik-peroksida kroz pojedine kinetičke oblasti bi omogućilo i detaljnije povezivanje prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji sa kinetičkim parametrima.

Uzrok dobijenih promena prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku reakcije (OS) kada je BL matrica perturbovana Co-PVPDVB može biti i uticaj samog polimernog nosača. Zbog toga su izvedeni dodatni eksperimenti koji su bazirani na perturbovanju BL matrice jednakom količinom ($m = 0,05$ g) Co-PVPDVB i polimernog nosača (PVPDVB) na četiri različite temperature ($T = 62,0$ °C, $64,0$ °C, $66,0$ °C i $68,0$ °C). Jodidni oscilogrami BL matrice u prisustvu $0,05$ g PVPDVB na različitim temperaturama, prikazani su na slici 34.



Slika 34. Oscilogrami dobijeni Γ JSE za BL matricu u prisustvu 0,05 g PVPDVB na različitim temperaturama: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C

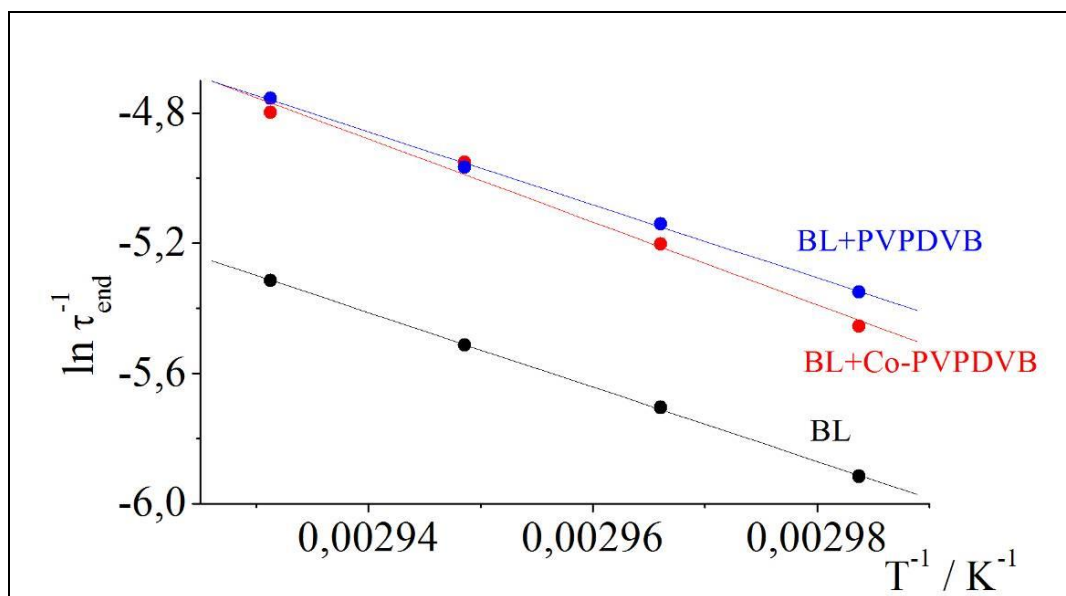
Vrednosti kinetičkih parametara na različitim temperaturama za BL matricu (BL), BL matricu u prisustvu Co-PVPDVB (BL + Co-PVPDVB) i BL matricu u prisustvu PVPDVB (BL + PVPDVB), dati su u tabeli 5.

Tabela 5. Kinetički parametri (n , τ_1 , τ_{end} i ν) Bray-Liebhafsky matrice (BL), Bray-Liebhafsky matricu u prisustvu 0,05g Co-PVPDVB (BL + Co-PVPDVB) i Bray-Liebhafsky matricu u prisustvu 0,05g PVPDVB (BL + PVPDVB) na različitim temperaturama

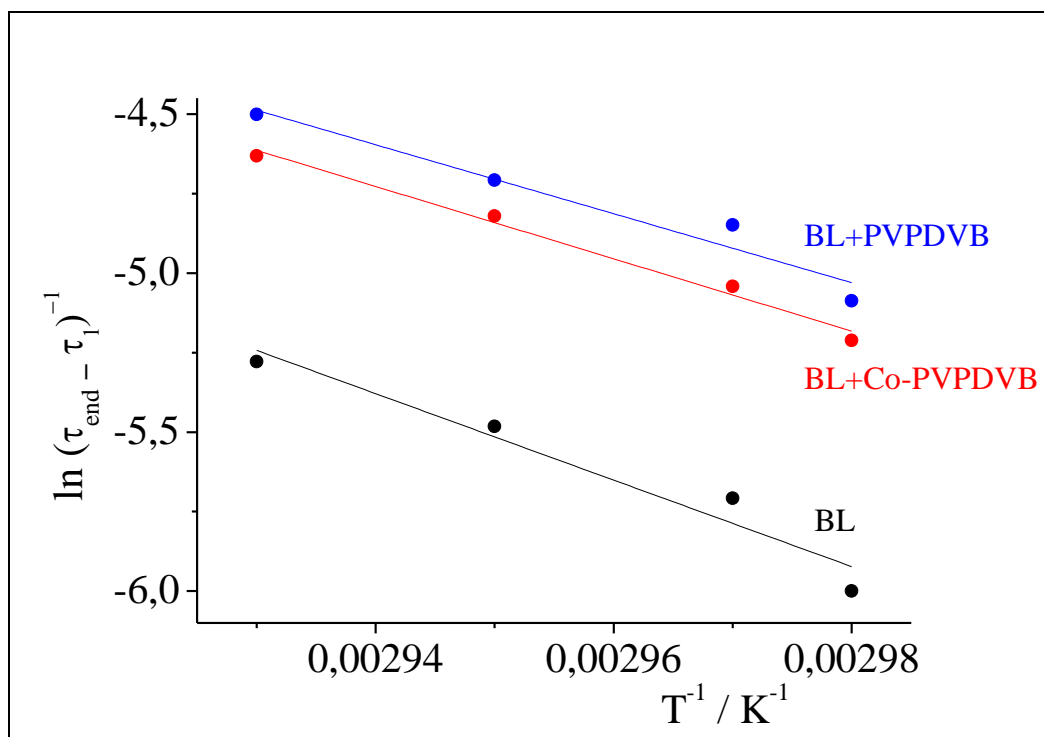
T (°C)	BL				BL + Co-PVPDVB				BL + PVPDVB			
	n	τ_1 (min)	τ_{end} (min)	ν (min ⁻¹)	n	τ_1 (min)	τ_{end} (min)	ν (min ⁻¹)	n	τ_1 (min)	τ_{end} (min)	ν (min ⁻¹)
68,0	14	16,8	203,3	0,0751	10	23,4	121,2	0,1022	8	26,0	116,1	0,0889
66,0	14	18,9	247,6	0,0612	10	26,8	141,3	0,0873	9	32,6	143,4	0,0812
64,0	16	20,7	300,2	0,0572	10	30,7	181,5	0,0663	8	43,05	170,65	0,0627
62,0	17	23,4	371,0	0,0489	14	32,6	233,9	0,0696	10	48,7	210,7	0,0617

Na osnovu podataka datih u tabeli 5. može se zaključiti da prisustvo PVPDVB u BL matrici dovodi do promena kinetičkih parametara na isti način, kao i prisustvo Co-PVPDVB. Tako, prisustvo PVPDVB u BL matrici dovodi do smanjenja broja oscilacija (n), povećanja τ_1 , smanjenja τ_{end} i povećanja v . Međutim, prisustvo PVPDVB ima veći uticaj na kinetičke parametre BL matrice od prisustva Co-PVPDVB.

Za ispitivane sisteme (BL, BL + Co-PVPDVB i BL + PVPDVB) određene su prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda (slike 35. i 36.).



Slika 35. Zavisnost $\ln \tau_{end}^{-1}$ od T^{-1} za BL, BL + Co-PVPDVB, BL + PVPDVB



Slika 36. Zavisnost $\ln(\tau_{end} - \tau_1)^{-1}$ od T^{-1} za BL, BL + Co-PVPDVB, BL + PVPDVB

Dobijene vrednosti prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda za BL matricu, BL matricu u prisustvu Co-PVPDVB i BL matricu u prisustvu PVPDVB date su u tabeli 6.

Tabela 6. Prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda za BL matricu, BL matricu u prisustvu 0,05g Co-PVPDVB i BL matricu u prisustvu 0,05g PVPDVB

	$E_{OS}^* / (\text{kJ/mol})$	$E_{OS}^{**} / (\text{kJ/mol})$
BL	$109,8 \pm 0,3$	114 ± 6
BL + Co-PVPDVB	$87,8 \pm 0,2$	93 ± 3
BL + PVPDVB	93 ± 3	90 ± 14

* Prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda dobijene iz funkcionalne zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end}} = f(T^{-1})$

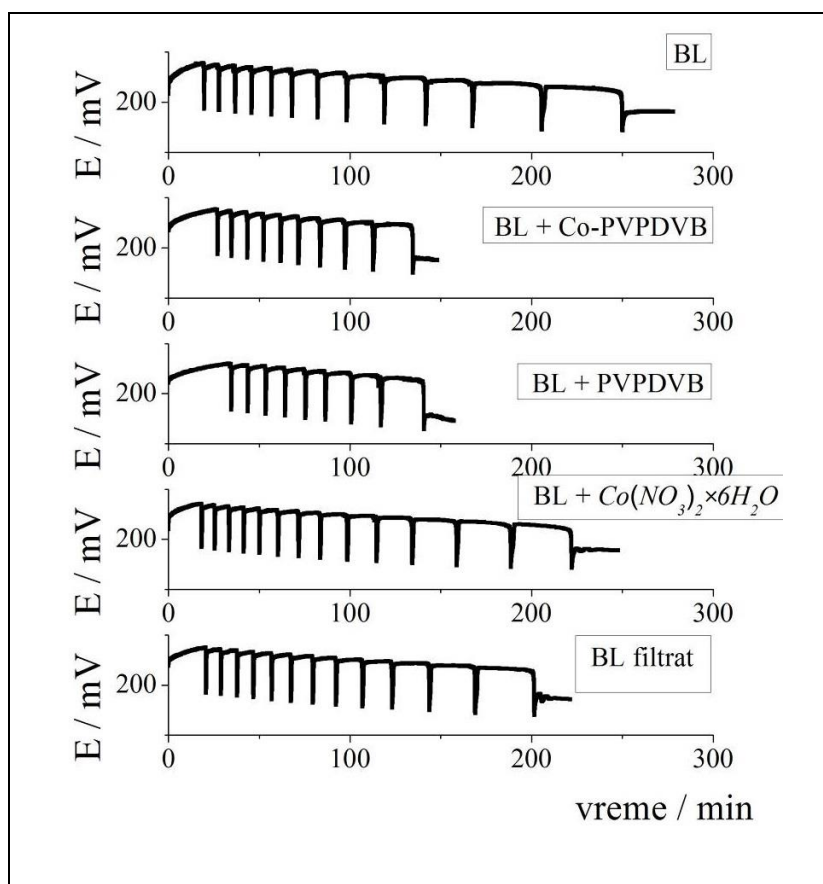
** Prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda dobijene iz funkcionalne zavisnosti $\ln \frac{1}{\tau_{end} - \tau_1} = f(T^{-1})$

Na osnovu rezultata datih u tabeli 6. zaključuje se da se prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda menja na isti način, bilo da je BL matrica perturbovana Co-PVPDVB ili PVPDVB. Tako, perturbovanje BL matrice Co-PVPDVB ili PVPDVB, dovodi do smanjenja prividne energije aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda. I ovde se može videti kompleksna priroda ispitivanih parametara: smanjena prividna energija aktivacije pridružene kinetike prvog reda BL reakciji u toku oscilatornog perioda korelira sa skraćivanjem oscilatornog perioda, pa su dalja ispitivanja neophodna za utvrđivanje detaljnije veze između kinetičkih parametara.

Dobijeni rezultati ukazuju na složenu interakciju kobalta na nosaču PVPDVB i BL matrice. U literaturi se može naći nekoliko objašnjenja za dobijeno kompleksno ponašanje. Naime, reakcione vrste matrice mogu se adsorbovati na polimer i tako ukloniti iz tečne reakcione faze ili čak mogu, u adsorbovanom obliku uticati na analizirani sistem sa modifikovanom aktivnošću^{20,21}. Takođe, joni kobalta mogu se lako

desorbovati sa polimernog nosača u kiseloj vodenoj sredini i interagovati u homogenoj sredini.

Zbog toga su urađeni eksperimenti bazirani na perturbovanju BL matrice sa istom količinom (0,05 g) Co-PVPDVB, PVPDVB, kobalta u homogenom rastvoru nitrata, kao i sa BL filtratom, tj. BL matricom iz koje je Co-PVPDVB uklonjen filtracijom, neposredno pre započinjanja reakcije dodatkom vodonik-peroksida. Ovi eksperimenti su izvođeni na temperaturi 66,0 °C. Dobijeni oscilogrami pomoću Γ JSE za BL matricu, BL matricu u prisustvu Co-PVPDVB, BL matricu u prisustvu PVPDVB, BL matricu u prisustvu kobalta u homogenom rastvoru nitrata i BL filtrata, prikazani su na slici 37.



Slika 37. Oscilogrami dobijeni Γ JSE u slučaju Bray-Liebhafsky matrice (BL), BL matrice u prisustvu Co-PVPDVB (BL + Co-PVPDVB), BL matrice u prisustvu PVPDVB (BL + PVPDVB), BL matrice u prisustvu kobalta u homogenom rastvoru nitrata (BL + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) i BL filtrata (BL filtrat); $T = 66,0^\circ\text{C}$

Vrednosti dobijenih kinetičkih parametara svakog od ispitivanih sistema (na temperaturi 66,0 °C) dati su u tabeli 7.

Tabela 7. Kinetički parametri (τ_1 , τ_{end} , n i ν) BL matrice (BL), BL matrice u prisustvu Co-PVPDVB (BL + Co-PVPDVB), BL matrice u prisustvu PVPDVB (BL + PVPDVB), BL matrice u prisustvu kobalta u homogenom rastvoru nitrata (BL + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) i BL filtrata (BL filtrat); $T = 66,0 \text{ }^\circ\text{C}$

	τ_1 (min)	τ_{end} (min)	n	ν (min^{-1})
BL	18,9	247,6	14	0,0612
BL + Co-PVPDVB	26,8	141,3	10	0,0873
BL + PVPDVB	32,6	143,4	9	0,0812
BL + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$	17,5	225,4	14	0,0673
BL filtrat	20,6	213,5	13	0,0674

Na osnovu dobijenih vrednosti kinetičkih parametara analiziranih sistema: BL, BL + Co-PVPDVB, BL + PVPDVB, BL + $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$ i BL filtrata (tabela 7.), može se zaključiti da kobaltni joni u homogenom rastvoru nitrata i BL filtrat imaju relativno mali uticaj na BL matricu. Suprotno ovome, uticaj samog polimernog nosača kada je prisutan u sistemu, vrlo je veliki. Kobalt na polimernom nosaču samo modifikuje ovaj uticaj, umanjuje ga u redukcionom delu procesa, ali ta razlika je evidentna i govori da je na neki način Co-PVPDVB aktivan.

Na osnovu dobijenih rezultata možemo zaključiti da su joni kobalta delimično desorbovani sa polimernog nosača u kiseloj sredini BL matrice i oni malo doprinose reakciji razlaganja vodonik-peroksida za vreme oscilatorne evolucije. Uticaj kobaltnog jona na dinamičke karakteristike BL matrice je značajan tokom predoscilatornog perioda.

Analizirajući frekvencije oscilacija za ispitivane sisteme (tabela 7.), zaključuje se da je povećanje frekvencije oscilacija kada je BL matrica filtrirana od Co-PVPDVB neposredno pre započinjanja reakcije dodatkom vodonik-peroksida, ekvivalentno povećanju frekvencije oscilacija kada je BL matrica perturbovana kobaltom u homogenom rastvoru nitrata. Kada je polimerni nosač prisutan u BL sistemu, frekvencija oscilacija se povećava mnogo više nego kada je prisutan kobalt u homogenom rastvoru nitrata ili BL filtrat. Pored toga, prisustvo Co-PVPDVB u BL sistemu daje dodatno povećanje frekvencije oscilacija.

Osim opisivanja uticaja Co-PVPDVB na BL matricu zavisnostima karakterističnih perioda τ_1 i τ_{end} datih izrazima (17) i (18), pokazano je da se uticaj Co-PVPDVB na BL matricu može opisati i na sledeći način:

Ako pretpostavimo da je količnik konstanti brzina razlaganja vodonik-peroksida u prisustvu Co-PVPDVB (k_D^*) i bez njega (k_D), odnosno k_D/k_D^* , eksponencijalna funkcija mase, dobijamo izraz:

$$\frac{k_D}{k_D^*} = e^{-b(m)^n} \quad (19)$$

U izrazu (19), matematički gledano, b je parametar skaliranja, a n parametar oblika.

Konstante brzina ukupnog procesa BL sistema bez i sa Co-PVPDVB, k_D i k_D^* , se mogu izraziti preko karakterističnih vrememena trajanja oscilatornih evolucija BL sistema bez i sa prisutnim Co-PVPDVB. Naime, za BL sistem bez Co-PVPDVB važi već poznati izraz (5), a za BL sistem sa Co-PVPDVB:

$$\tau_{\text{end}}^* = -\frac{1}{k_D^*} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}^*} + \frac{1}{k_D^*} \ln[\text{H}_2\text{O}_2]_0 \quad (20)$$

gde se sa * označava sistem sa Co-PVPDVB.

Ukoliko je zadržana kinetika posmatranih BL sistema tada će koncentracija vodonik-peroksida na kraju oscilatorne evolucije, tj. u τ_{end} u BL matrici, biti jednaka onoj u BL matrici u prisustvu Co-PVPDVB u trenutku τ_{end}^* :

$$[\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}} = [\text{H}_2\text{O}_2]_{\tau_{\text{end}}}^* \quad (21)$$

i ukoliko se posmatraju ekvikoncentracioni BL sistemi u kojima se menja samo sadržaj Co-PVPDVB, iz izraza 5 i 20 sledi:

$$\frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} = \frac{k_D}{k_D^*} \quad (23)$$

Na osnovu važenja izraza (23), izraz (19) se može dati u obliku:

$$\frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} = \frac{k_D}{k_D^*} = e^{-b(m)^n} \quad (24)$$

odnosno

$$\ln \frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} = -b(m)^n \quad \text{ili} \quad -\ln \frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} = b(m)^n \quad \text{ili} \quad \ln \frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} = b(m)^n \quad (25)$$

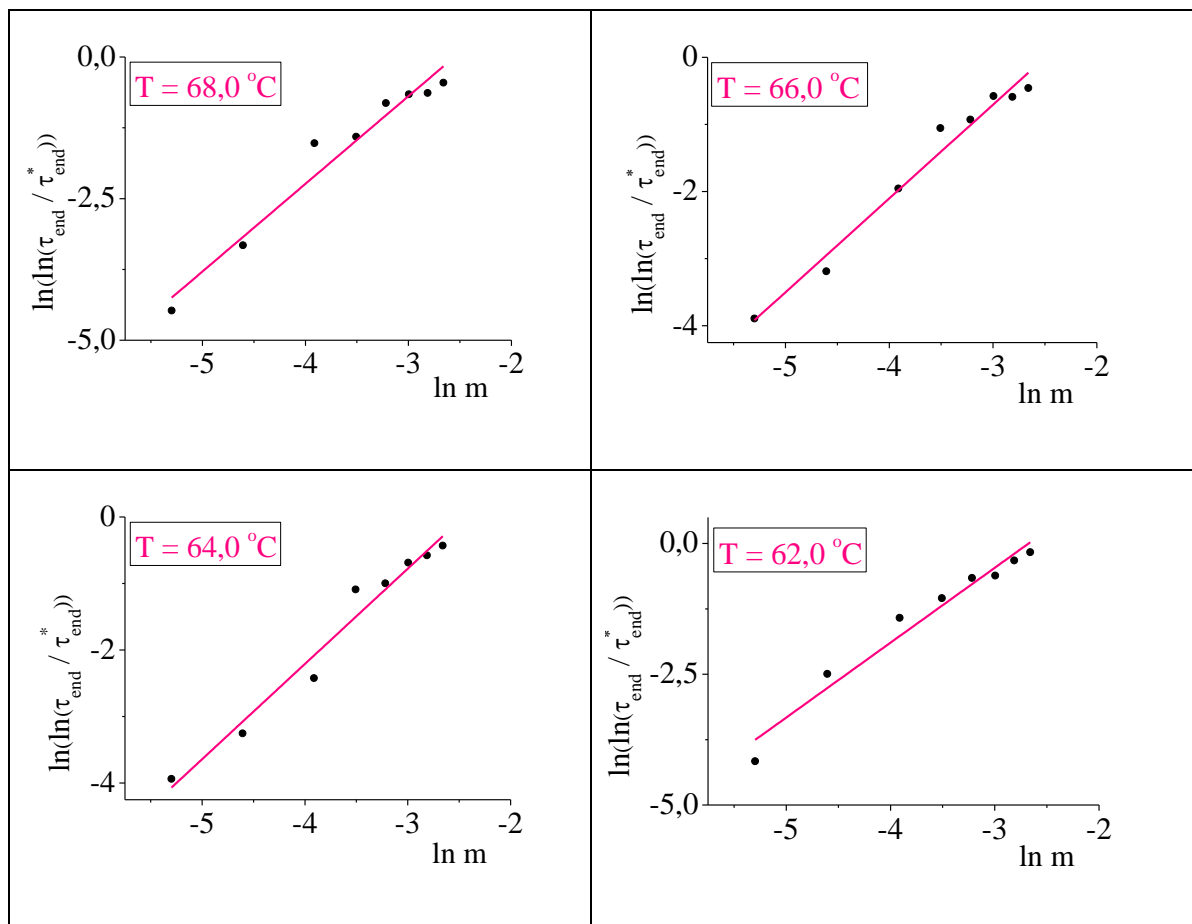
Izraz (25) može se modifikovati u izraz:

$$\ln \left[\ln \frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} \right] = \ln b + n \ln (m) \quad (26)$$

Izraz (26) analogan je izrazu (4) u referenci¹³⁵.

Ako se dodatkom Co-PVPDVB kinetika BL reakcije ne menja (što se može da zaključi na osnovu oblika dobijenih oscilograma datih na slici 28.), neće se menjati ni vrednost parametra n u izrazu (26).

Na slici 38. je prikazana zavisnost $\ln \left[\ln \frac{\tau_{\text{end}}^*}{\tau_{\text{end}}} \right]$ od $\ln m$ (izraz 26) na različitim temperaturama (62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C) ispitivanih reakcionih sistema, a u tabeli 8 su date vrednosti parametara b i n .



Slika 38. Zavisnost $\ln \left[\ln \frac{\tau_{end}^*}{\tau_{end}} \right]$ od $\ln m$ (m je dato u gramima) na različitim temperaturama ispitivanih reakcionih sistema.

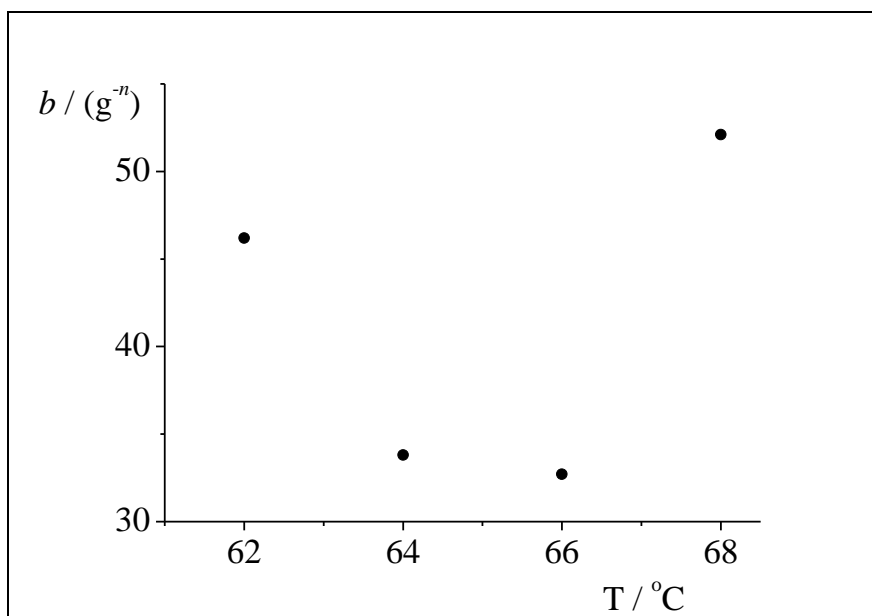
Tabela 8. Vrednosti parametara skaliranja (b) i parametra oblika (n) na različitim temperaturama ispitivanih reakcionih sistema

T / °C	b / (g ⁻ⁿ)	n	R ²	RSS ^a
68,0	52,1	1,5	0,95321	0,60173
66,0	32,7	1,4	0,97273	0,28100
64,0	33,8	1,4	0,96574	0,37289
62,0	46,2	1,4	0,95696	0,47214

^aRezidualna suma kvadrata.

Vrednost parametra n ne zavisi od temperature (tabela 8) i iznosi 1,4 (na temperaturama 62,0 °C, 64,0 °C i 66,0 °C), odnosno 1,5 (na $T = 68,0$ °C). Konstantnost vrednosti parametra n , kao i njegova vrednost veća od jedan ukazuje na to da se u ispitivanom temperaturskom intervalu nije promenila kinetika ukupne BL reakcije u analiziranim sistemima, odnosno da je ova kinetika dominantno određena hemizmom reakcije. Postoji i verovatnoća da je kinetika delimično kontrolisana i difuzijom, ali taj uticaj nije direktni. Naime, analizom reakcionog sistema, koji je sličan sistemu analiziranom u ovoj disertaciji, usled adsorpcija joda na polimernom nosaču²¹, jod se, osim u rastvoru, nalazi i na površini polimera. Zbog toga se, osim procesa u rastvoru, moraju razmatrati i procesi na površini polimera, koji su difuziono kontrolisani.

Za razliku od parametra n , parametar skaliranja b zavisi od temperature (tabela 8). Za temperaturski interval 62,0 – 66,0 °C, vrednosti parametra b se smanjuju s povećanjem temperature (slika 39.). Međutim, na temperaturi 68,0 °C, parametar b ima najveću vrednost (slika 39.), odnosno značajno odstupa od trenda promene ovog parametra uočenog na ostalim ispitivanim temperaturama. Veza parametra b sa konstantama brzina nije utvrđena.



Slika 39. Zavisnost parametra skaliranja b od temperature

Dobijeni rezultati ukazuju da je u prisustvu kobalta na polimernom nosaču kinetika BL reakcije delimično određena Co-PVPDVB, a delimično makromolekularnim kopolimernim nosačem PVPDVB.

Interesantno je da je Co-PVPDVB bio aktivan katalizator za reakciju inicijacije u oksidaciji cikloheksana⁹³Error! Bookmark not defined. na temperaturama iznad 150 °C. Međutim, zbog visokog jonoizmenjivačkog kapaciteta, polimerni nosač ima mnogo veći uticaj na dinamiku BL reakcije. Slično kao u ranijim eksperimentima²¹ sa istim polimerom u BL matrici, jod je vrsta koja je najvažnija za uticaj polimernog nosača. Kako je predoscilatorni period, ustvari period akumulacije joda, koncentracija joda jeste najosetljiviji parametar na različite uticaje perturbatora. Međutim, oscilatorna dinamika je određena graničnim krugom, kao stabilnim atraktorom BL matrice i stoga se srednja frekvencija oscilacija pojavljuje kao pouzdaniji kinetički parametar od karakterističnih perioda.

6. ZAKLJUČAK

Ispitan je uticaj kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena na *Bray-Liebhafsky* oscilatornu reakciju, u uslovima zatvorenog reaktora na četiri različite temperature: 62,0 °C, 64,0 °C, 66,0 °C i 68,0 °C, potenciometrijskom metodom, korišćenjem Γ^- - osetljive elektrode kao merne (indikatorske) elektrode.

Eksperimenti su izvedeni u pet nezavisnih serija, odnosno za slučaj:

1. *Bray-Liebhafsky* (BL) matrice
2. BL matrice pri dodatku različitih količina kobalta (0,005 g; 0,010 g; 0,020 g; 0,030 g; 0,040 g; 0,050 g; 0,060 g i 0,070 g) na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena, Co-PVPDVB
3. BL matrice pri dodatku 0,050 g nosača kopolimera poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena (PVPDVB)
4. BL matrici u prisustvu kobalta u homogenom rastvoru nitrata ($[\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]_0 = 9,33 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, što odgovara količini od 0,050 g kobalta na nosaču kopolimeru poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena)
5. Modifikovane BL matrice, koja je dobijena mešanjem 0,100 g Co-PVPDVB, 50 mL $[\text{KIO}_3] = 0,1498 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ i 50 mL $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,0998 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Smeša je termostatirana na $T = 66,0 \text{ }^\circ\text{C}$ približno 40 min., a zatim filtrirana kroz guč. Na taj način je, neposredno pre iniciranja reakcije dodatkom vodonik-peroksida, iz BL matrice uklonjen kopolimer poli-4-vinilpiridina i divinilbenzena, zajedno sa delom kobaltnih jona koji su vezani za polimerni nosač. Analizirano je 50 mL filtrata kome je dodato 2 mL $[\text{H}_2\text{O}_2] = 1,1960 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Na svakoj od ispitivanih temperatura, jodidni oscilogrami BL matrice i BL matrice u prisustvu različitih perturbatora (Co-PVPDVB, PVPDVB, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, filtrata) su kvalitativno slični, tj. sastoje se iz jednog predoscilatornog perioda i jednog niza relaksacionih oscilacija sa karakterističnom poslednjom, nepotpunom oscilacijom. S obzirom da su dobijeni oscilogrami istog tipa, prisustvo bilo kog od ispitivanih perturbatora kvalitativno ne menja dinamiku reakcije u BL matrici, već samo kinetičke

parametre dinamike, kao što su predoscilatorni period τ_1 , vreme završetka regularnog oscilovanja, tj. dužina oscilograma τ_{end} i ukupan broj oscilacija uključujući i zadnju nepotpunu oscilaciju n . Urađena je i kvantitativna analiza uočene sličnosti oscilograma u funkciji od mase perturbatora Co-PVPDVB na različitim temperaturama, na bazi eksponencijalne zavisnosti između količnika konstanti brzina razlaganja vodonik-peroksida u prisustvu Co-PVPDVB (k_D^*) i bez njega (k_D), odnosno k_D/k_D^* , i mase dodatog Co-PVPDVB. Pokazano je da vrednost parametra oblika eksponencijalne zavisnosti n praktično ne zavisi od temperature.

Rezultati istraživanja su potvrdili još jednom da je BL reakcija pogodna matrica za karakterizaciju polimera. Na svim ispitivanim temperaturama primećeno je da Co-PVPDVB skraćuje dužinu oscilograma, produžava indukcionu period i smanjuje broj oscilacija. Ovaj generalni trend promene n , τ_{end} i τ_1 u skladu je sa činjenicom da je Co-PVPDVB bio katalizator za reakciju oksidacije cikloheksana, a što se u analiziranom sistemu ispoljava time što je ukupni proces u izvesnoj meri ubrzan, a redukcionu korak, koji dominira u predoscilatornom periodu, u izvesnoj meri usporen. Pokazano je i da se deo kobaltnih jona vezanih za Co-PVPDVB izdvaja u kiselj vodenoj sredini BL reakcije, kao i da je, u prisustvu kobalta na polimernom nosaču kinetika BL reakcije delimično određena Co-PVPDVB, a u većoj meri i makromolekularnim kopolimernim nosačem.

Dobijeni rezultati istraživanja ukazuju na potrebu daljih ispitivanja. Jedan aspekt ovih istraživanja bi se odnosio na detaljniju vezu između uvedenih formalnih kinetičkih parametara, koji bi omogućili njihovu primenu i u drugim sistemima sličnog tipa. Druga grupa istraživanja bi se odnosila na postavljanje kinetičkog modela kojim bi se mogli opisati dobijeni rezultati. Zbog nemogućnosti eksperimentalnog definisanja svih elementarnih stupnjeva procesa, postavka modela bi pomogla da se predvide moguće interakcije u sistemu koje određuju njegovu dinamiku.

7. LITERATURA

- ¹ G. Nicolis, J. Portnow, *Chemical oscillations*, Chemical Reviews, 73(4), 365-384, 1973.
- ² R. J. Field, M. Burger, Eds., *Oscillations and travelling waves in chemical systems*, Wiley and Sons, New York, 1985.
- ³ I. R. Epstein, J. A. Pojman, *An introduction to nonlinear chemical dynamics (Oscillations, waves, patterns and chaos)*, New York, 1998.
- ⁴ Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, V. Vukojević, S. Anić, *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2011.
- ⁵ M. Burger, R. J. Field, *A new chemical oscillator containing neither a metal ion nor an oxyhalogen ion*, Nature, 307, 720-721, 1984.
- ⁶ A. T. Fechner, *Ueber Umkehrungen der polarität der einfachen kette*, J. Schweigg., 53, 61-76, 1828.
- ⁷ W. Ostwald, *Periodisch veränderliche Reaktionsgeschwindigkeiten*, Phys. Zeitsch. 8, 87-88, 1889.
- ⁸ R. E. Liesegang, *Ueber einige eigenschaften von gallerten*, Naturwiss. Wochenschr., 11, 353-362, 1896.
- ⁹ W. C. Bray, *A periodic reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis*, J. Am. Chem. Soc., 43, 1262-1267, 1921.
- ¹⁰ W. C. Bray, H. A. Liebhafsky, *Reaction involving hydrogen peroxide, iodine and iodate ion. I. Introduction*, J. Am. Chem. Soc., 53, 38-44, 1931.

- ¹¹ B. P. Belousov, *A periodic reaction and its mechanism*, Sbornik Referatov po Radiatsionni Meditsine, Medgiz, Moscow, 145, 1958.
- ¹² A. M. Zhabotinski, *Periodic course of oxidation of malonic acid in solution (Investigations of the kinetics of the reaction of Belousov)*, Biofizika, 9, 306-311, 1964.
- ¹³ A. Zhabotinski, G. Frank, *Oscillating processes in biological and chemical systems*, Nauka, Moskva, 1967.
- ¹⁴ T. S. Briggs, W. C. Rauscher, *An oscillating iodine clock reaction*, J. Chem. Educ., 50, 496 (7), 1973.
- ¹⁵ N. J. Cornish, J. J. Levin, *Mixmaster universe: A chaotic farey tale*, Phys. Rev. D, 55, 7489-7510, 1997.
- ¹⁶ E. C. Zeeman, *Catastrophe theory*, Sci. Am., 234, 65-83, 1976.
- ¹⁷ D. M. Mitrović, Lj. V. Stanojević, *Teorija haosa i pravna teorija. Modelovanje i računarska simulacija u pravu*, Službeni list SRJ, Beograd, 1996.
- ¹⁸ R. E. Ulanowicz, *The dual nature of ecosystems dynamics*, Ecol. Model., 220, 1886-1892, 2009.
- ¹⁹ L. Oxley, D. A. R. George, *Economics on the edge of chaos: Some pitfalls of linearizing complex systems*, Environ. Modell. Softw., 22, 580-589, 2007.
- ²⁰ Ž. Čupić, S. Anić, A. Terlecki-Baričević, Lj. Kolar-Anić, *The Bray-Liebhafsky reaction. Influence of some polymers based on poly(4-vinylpyridine)*, React. Kinet. Catal. Lett., 54, 43-49, 1995.
- ²¹ A. Terlecki-Baričević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, S. Mitrovski, S. Ivanović, *Polyvinylpyridine supported iron(III) catalyst for hydrogen peroxide decomposition*, J. Serb. Chem. Soc., 60, 969-979, 1995.
- ²² M. Milošević, N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Examinations of cross-linked polyvinylpyridine in open reactor*, Mat. Sci. Forum, 494, 369-374, 2005.

- ²³ N. Pejić, *Oscilatorna reakcija kao matrica za utvrđivanje funkcionalne analogije sintetizovanog katalizatora na polimernom nosaču sa peroksidazom*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2000.
- ²⁴ N. Pejić, Ž. Čupić, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *The oscillatory Bray-Liebhafsky reaction as a matrix for analyzing enzyme and polymeric catalysts for hydrogen peroxide*, *Sci. Sintering*, 33, 107-115, 2001.
- ²⁵ Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić, *Characterization of the catalysts by means of an oscillatory reaction in A. M. Spasić, J. P. Hsu (Eds.), CRC, Finely dispersed particles, Micro-, nano- and atto- engineering*, Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 191-216, 2006.
- ²⁶ G. Nicolis, I. Prigogine, *Exploring complexity*, Freeman, New York, 1989.
- ²⁷ G. Nicolis, I. Prigogine, *Self-organization in non-equilibrium systems*, J. Wiley, New York, 1977.
- ²⁸ D. Gurel, O. Gurel, *Oscillations in chemical reactions*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
- ²⁹ C. Vidal, A. Pacault (Eds.), *Non-equilibrium dynamics in chemical systems*, Springer-Verlag, Berlin, 1985.
- ³⁰ G. Nicolis, *Introduction to nonlinear science*, Cambridge University Press, Cambridge, 1995.
- ³¹ P. Gray, S. K. Scott, *Chemical oscillations and instabilities*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- ³² P. G. Drazin, *Nonlinear systems*, Cambridge University Press, 1994.
- ³³ J. Gleick, *Chaos-making a new science*, University Press, Oxford, 1998.
- ³⁴ Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić, *Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi*, *Hemijska Industrija*, 52, 337-342, 1998.

- ³⁵ I. N. Bubanja, *Intermitentna haotična stanja u oksihalogenidnim oscilatornim reakcijama*, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2017.
- ³⁶ G. Rábai, I. R. Epstein, *pH oscillations in semibatch reactor*, J. Am. Chem. Soc., 114 (4), 1529-1530, 1992.
- ³⁷ C. G. Hocker, *Applying bifurcation theory to enzyme kinetics*, in *Numerical computer methods* (Eds. M. L. Johnson, L. Brand), Academic Press: New York, 781-816, 1994.
- ³⁸ H. A. Liebhafsky, *Reaction involving hydrogen peroxide, iodate ion. IV. The oxidation of iodine to iodate ion by hydrogen peroxide*, J. Am. Chem. Soc., 53 (6), 2074-2090, 1931.
- ³⁹ G. Schmitz, *Mechanisme de la reaction de Bray; C. Vidal, A. Pacault, (Eds.), Non equilibrium dynamics in chemical systems*, Springer-Verlag, Berlin, 237, 1984.
- ⁴⁰ G. Schmitz, *Cinetique de la reaction de Bray*, J. Chem. Phys, 84, 957-965, 1987.
- ⁴¹ Lj. Kolar-Anić, G. Schmitz, *Mechanism of the Bray-Liebhafsky reaction: Effect of the oxidation of iodous acid by hydrogen peroxide*, J. Chem. Soc. Faraday Trans., 88, 2343-2349, 1992.
- ⁴² Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić, G. Nicolis, *Influence of the reaction of iodate by hydrogen peroxide on the model of the Bray-Liebhafsky reaction*, React. Kinet. Catal. Lett., 54, 35-41, 1995.
- ⁴³ J. Ćirić, S. Anić, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, *The Bray-Liebhafsky oscillatory reaction. Kinetic investigation in reduction and oxidation pathways based on hydrogen peroxide concentration monitoring*, Science of sintering, 32, 187-196, 2000.
- ⁴⁴ S. Anić, *Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonikperoksida*, Doktorska teza, Prirodno-matematički fakultet, Beograd, 1987.

- ⁴⁵ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Kinetic aspects of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction*, J. Chem. Soc. Faraday Trans I, 84, 3413-3421, 1988.
- ⁴⁶ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, Ž. Čupić, D. Stanisavljev, M. Radenković, *Brey-Liebhafski oscilatorna reakcija*, u S. Anić, D. Marković (Eds.), Profesoru Draganu Veselinoviću, DFHS i Univerzitet u Beogradu, Beograd, 172-175, 2001.
- ⁴⁷ J. Chopin-Dumas, *Diagramme d'eta de la reaction Bray*, Compt. Rend. Hebd. Sciences Acad. Sci. Ser. C, 287, 553-556, 1978.
- ⁴⁸ H. Degn, *Evidence of a branched chain reaction in the oscillating reaction of hydrogen peroxide, iodine and iodate*, Acta Chem. Scand., 21, 1057-1066, 1967.
- ⁴⁹ S. D. Furrow, *Reaction of iodine intermediates in iodate-hydrogen peroxide oscillators*, J. Phys. Chem., 91 (8), 2129-2135, 1987.
- ⁵⁰ A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, M. M. Janković, Lj. Z. Kolar-Anić, S. R. Anić, *The chaotic sequences in the Bray-Liebhafsky reaction in an open reactor*, Phys. Chem. Chem. Phys., 10, 5848-5858, 2008.
- ⁵¹ A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, Lj. Z. Kolar-Anić, M. M. Janković, S. R. Anić, *Large deviation spectra of chaotic time series from Bray-Liebhafsky reaction*, R. J. Phys. Chem. A, 9, 1526-1530, 2009.
- ⁵² Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, N. Pejić, T. Grozdić, S. Anić, *Deterministic chaos in open well stirred Bray-Liebhafsky reaction system*, in Experimental Chaos, S. Boccaletti, B. J. Gluckman, J. Kurths, L. M. Pecora, R. Meucci, O. Yordanov (Eds.), American Institute Of Physics, AIP Conference Proceedings, Melville, New York, 742, 3-8, 2004.
- ⁵³ J. A. Odutola, C. A. Bohlander, R. M. Noyes, *Chemical oscillations and instabilities, Part 46. Iodide ion measurements on the oscillatory iodate-peroxide systems*, J. Phys. Chem., 86 (5), 818-824, 1982.

- ⁵⁴ M. G. Peard, C. F. Cullis, *A produce chemical reaction. The reaction between hydrogen peroxide and iodic acid*, Trans. Faraday Soc., 47, 616-630, 1951.
- ⁵⁵ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, V. Vukojević, *Oscilatorna hemijska reakcija kao modelni sistem za karakterizaciju katalizatora*, Svet polimera, 4 (2), 55-66, 2001.
- ⁵⁶ S. Anić, D. Stanisavljev, Ž. Čupić, M. Radenković, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *The selforganization phenomena during catalytic decomposition of hydrogen peroxide*, Science of Sintering, 30, 49-57, 1998.
- ⁵⁷ S. Anić, D. Mitić, *The Bray-Liebhafsky reaction. IV. New results in the studies of hydrogen peroxide oscillatory decomposition at high acidity*, J. Serb. Chem. Soc., 53, 371-376, 1988.
- ⁵⁸ S. Anić, D. Stanisavljev, G. Krnajski Belovljev, Lj. Kolar-Anić, *Examination of the temperature variations on the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction*, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 93, 488-491, 1989.
- ⁵⁹ V. Vukojević, N. Pejić, D. Stanisavljev, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Determination of Cl, Br⁻, I, Mn²⁺, malonic acid and quercetin by perturbation of non- equilibrium stationary state in the Bray-Liebhafsky reaction*, The Analyst, 124, 147-152, 1999.
- ⁶⁰ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Some new details in the kinetic considerations of the oscillatory decomposition of hydrogen peroxide*, Ber. Bunsenges Phys. Chem., 90, 539-542, 1986.
- ⁶¹ J. Ćirić, *Kinetika kaskadnog razlaganja vodonikperoksida u kiselim jodatnim rastvorima*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2000.
- ⁶² G. Schmitz, *Stationarite et reactions periodique*, Thesis, Universite Libre de Bruxelles, Bruxelles, 1983.

⁶³ S. Anić, J. Ćirić, T. Daničić, T. Grozdić, *Ispitivanje kinetike niskotemperaturske Bray-Liebhafsky reakcije na bazi parametara specifičnih za oscilatorne reakcije*, Nauka-Tehnika-Bezbednost, 2, 21-27, 1998.

⁶⁴ S. Anić, D. Stanisavljev, *Bray-Liebhafsky oscillatory reaction. V. New kinetic data on low-acidity reaction systems*, J. Serb. Chem. Soc., 61 (2), 125-127, 1996.

⁶⁵ S. Anić, D. Mitić, D. Veselinović, Lj. Kolar-Anić, *The Bray-Liebhafsky reaction. II. Potentiometric and ph-metric tracing*, J. Serb. Chem. Soc., 50, 529-533, 1985.

⁶⁶ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *The influence of potassium iodate on hydrogen peroxide decomposition in Bray-Liebhafsky reaction*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 91, 1010-1013, 1987.

⁶⁷ S. Anić, D. Mitić, Lj. Kolar-Anić, *The Bray-Liebhafsky reaction. I. Controlled development of oscillations*, J. Serb. Chem. Soc., 50, 53-59, 1985.

⁶⁸ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *The oscillatory decomposition of H₂O₂ monitored by the potentiometric method with Pt and Ag⁺/S²⁻ indicator electrode*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 90, 1084-1086, 1986.

⁶⁹ S. Anić, D. Mitić, M. Ćurčija, *The Bray-Liebhafsky reaction. III. Oscillatory decomposition of H₂O₂ in the presence of comparatively high acidity*, J. Serb. Chem. Soc., 52, 575, 1987.

⁷⁰ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, V. Vukojević, J. Ćirić, *Mehanizam homogene oscilatorne hemijske reakcije: Bray-Liebhafsky reakcija*, Nauka Tehnika Bezbednost, 11 (2), 47-64, 2001.

⁷¹ S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *The Bray-Liebhafsky reaction. VI. Kinetic in the iodide oscillations*, J. Serb. Chem. Soc., 61 (10), 887-891, 1996.

⁷² S. Anić, Lj. Kolar-Anić, E. Körös, *Methods to determine activation energies for the two kinetic states of the oscillatory Bray-Liebhafsky reaction*, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 61, 111-116, 1997.

⁷³ S. Anić, *Relation between the number of oscillations and the activation energy of an oscillatory process*, *J. Serb. Chem. Soc.*, 62 (1), 65-69, 1997.

⁷⁴ Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić, A. Ivanović-Šašić, N. Pejić, S. Blagojević, V. Vukojević, Chapter 23, *Oscillating reactions in Encyclopedia of Physical Organic Chemistry*, Vol. 6, Zerong Wang (Editor), Uta Wille (Associate Editor), Eusebio Juaristi (Associate Editor), Vol. 2, Part 2, *Organics reactions and mechanisms*, 1127-1222, 2017.

⁷⁵ S. Veljković, *Hemijska kinetika*, Građevinska knjiga, Beograd, 1969.

⁷⁶ V. Dondur, *Hemijska kinetika*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 1992.

⁷⁷ S. Anić, D. Stanisavljev, N. Vukelić, *Izabrana poglavlja fizičke hemije*, Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2007.

⁷⁸ C. W. Gear, *Numerical initial value problems in ordinary differential equations*, Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.

⁷⁹ B. L. Clarke, *Stability of complex reaction network*, in I. Prigogine and S. A. Rice (Eds.) *Advances in chemical physics*, Volume XLIII, John Willey and Sons, New York, 1980.

⁸⁰ Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić, *Multistabilnost i nelinearni dinamički sistemi*, *Hem. Ind.*, 52, 337, 1998.

⁸¹ Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, *The simplified version of the model for the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction*, in Ribnikar, S. Anić (Eds.), *Physical Chemistry '98*, SPCS, Belgrade, 180-181, 1998.

⁸² A. Z. Ivanović, Ž. D. Čupić, Lj. Z. Kolar-Anić, S. R. Anić, *Large deviation spectra of chaotic time series from Bray-Liebhafsky reaction*, in A. Antić-Jovanović (Eds.), *Physical Chemistry 2008*, SPCS, Belgrade, 223-225, 2008.

- ⁸³ K. Kissimonová, I. Valent, L. Adamčíková, P. Ševšík, *Numerical simulations of the oxygen production in the oscillating Bray-Liebhafsky reaction*, Chem. Phys. Lett., 341, 345-350, 2001.
- ⁸⁴ Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, D. Stanisavljev, S. Anić, *Applicability of Schmitz's model to dilution-reinitiated oscillations in the Bray-Liebhafsky reaction*, J. Phys. Chem., 94 (21), 8144-8146, 1990.
- ⁸⁵ G. Schmitz, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Ž. Čupić, *Stoichiometric network analysis and associated dimensionless kinetic equations. Application to a model of the Bray-Liebhafsky reaction*, J. Phys. Chem. A, 112 (51), 13452-13457, 2008.
- ⁸⁶ Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, G. Schmitz, S. Anić, *Improvement of the stoichiometric network analysis for determination of instability conditions of complex nonlinear reaction systems*, Chemical Engineering Science, 65, 3718-3728, 2010.
- ⁸⁷ M. Plavšić, *Polimerni materijali – nauka i inženjerstvo*, Naučna knjiga, Beograd, 1996.
- ⁸⁸ D. Petrović, S. R. Lukić, *Eksperimentalna fizika kondenzovane materije*, Prirodno matematički fakultet, Univerzitet u Novom Sadu, Novi Sad, 2000.
- ⁸⁹ C. L. Levesque, A. M. Craig, *Kinetics of an esterification with cation – exchange resin catalyst*, Ind. Eng. Chem., 40(1), 96-99, 1948.
- ⁹⁰ N. G. Polanskii, *Kataliz ionitami*, Izdatelstvo Himia, Moskva, 1973.
- ⁹¹ Ž. Čupić, *Uticaj polimernog katalizatora na oscilatorni tok reakcije Bray-Liebhafsky*, Magistarski rad, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1993.
- ⁹² G. L. Goe, C. R. Marston, E. F. V. Scriven, E. E. Sowers, *Application of-pyridine containing polymers in organic chemistry*, D. W. Blackburn, *Catalysis of organic reactions*, Marcel Dekker Inc., New York and Basel, 1990.
- ⁹³ D. Lončarević, J. Krstić, J. Dostanić, D. Manojlović, Ž. Čupić, D. M. Jovanović, *Cyclohexane oxidation and cyclohexyl hydroperoxide decomposition by poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene) supported cobalt and chromium complexes*, Chemical Engineering Journal, 157 (1), 181-188, 2010.
- ⁹⁴ D. Lončarević, Ž. Čupić, *Characterization and catalytic activity of poly(4-vinylpyridine-co-divinylbenzene)-Co²⁺ complex*, Materials Science Forum, 494, 363-368, 2005.

- ⁹⁵ D. Lončarević, Ž. Čupić, M. Odović, *Inhibition effects in the partial oxidation of cyclohexane on polymer supported Co(II) catalyst*, J. Serb. Chem. Soc., 70 (2), 209-221, 2005.
- ⁹⁶ D. Lončarević, J. Krstić, P. Banković, S. Anić, Ž. Čupić, *Temperature dependence of catalytic cyclohexane partial oxidation in a polytetrafluoroethylene reactor*, Russ. J. Phys. Chem. A, 81 (9), 1389-1401, 2007.
- ⁹⁷ D. Lončarević, Privatna komunikacija
- ⁹⁸ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity*, INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY, Pure & Appl. Chem., 57 (4), 603-619, 1985.
- ⁹⁹ J. Rouquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. H. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Recommendations for the characterization of porous solids*, Pure Appl. Chem., 66 (8), 1739-1758, 1994.
- ¹⁰⁰ E. W. Washburn, *The dynamics of capillary flow*, Phys. Rev., 7, 115-116, 1921.
- ¹⁰¹ S. Brauner, P. H. Emmett, E. Teller, *Adsorption of gases in multimolecular layers*, J. Chem. Soc., 60 (2), 309-319, 1938.
- ¹⁰² F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids*, Academic Press, London, 1999.
- ¹⁰³ J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, D. Vasiljević-Radović, S. Anić, *Kinetics of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction perturbed by polymer supported cobalt catalyst*, Science of sintering, 43, 55-62, 2011.
- ¹⁰⁴ M. Mahnke, H. J. Mögel, *Fractal analysis of physical adsorption on material surfaces*, Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects, 216, 215-228, 2003.
- ¹⁰⁵ Lj. S. Rožić, S. P. Petrović, T. B. Novaković, Ž. D. Čupić, Ž. B. Grbavčić, D. M. Jovanović, *Textural and fractal properties of CuO/Al₂O₃ catalyst supports*, Chemical Engineering Journal, 120, 55-61, 2006.
- ¹⁰⁶ Lj. Rožić, T. Novaković, S. Petrović, Z. Vuković, Ž. Čupić, *Fractal analysis of*

physical adsorption on surfaces of acid activated bentonites from Serbia, Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly, 14 (4), 227-229, 2008.

¹⁰⁷ D. Lončarević, *Sinteza i karakterizacija poli(4-vinilpiridin-co-divinilbenzen)-Co²⁺ katalizatora za parcijalnu oksidaciju cikloheksana*, Magistarski rad, Hemijski fakultet, 2006.

¹⁰⁸ D. Lončarević, *Aktivnost i selektivnost poli (4-vinilpiridin-ko-divinilbenzen)-Co²⁺ kompleksa kao katalizatora u parcijalnoj oksidaciji cikloheksana kiseonikom iz vazduha*, Doktorski rad, Hemijski fakultet, 2010.

¹⁰⁹ J. Ryczkowski, *IR spectroscopy in catalysis*, Catalysis Today, 68, 263-381, 2001.

¹¹⁰ J. A. Lercher, C. Gründling, G. Eder-Mirth, *Infrared studies of the surface acidity of oxides and zeolites using adsorbed probe molecules*, Catalysis Today, 27, 353-376, 1996.

¹¹¹ L. Jankovič, P. Komadel, *Metal cation-exchanged montmorillonite catalyzed protection of aromatic aldehydes with Ac₂O*, J. Cat., 218, 227-233, 2003.

¹¹² B. M. Gatehouse, S. E. Livingstone, R. S. Nyholm, *Infrared spectra of some nitrate-co-ordination complexes*, J. Chem. Soc., 4222-4225, 1957.

¹¹³ K. Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1978.

¹¹⁴ N. F. Curtis, Y. M. Curtis, *Some nitrate-amine nickel (II) compounds with monodentate and bidentate nitrate ions*, Inorg. Chem., 4 (6), 804-809, 1965.

¹¹⁵ A. B. P. Lever, E. Mantovani, B. S. Ramaswamy, *Infrared combination frequencies in coordination complexes containing nitrate groups in various coordination environments. A probe for the metal-nitrate interaction*, Canad. J. Chem., 49 (11), 1957-1964, 1971.

¹¹⁶ T. X. Neenan, W. L. Driessen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk, *Transition metal compounds of 1,2-bis(2-pyridyl)ethyne. Synthesis, spectroscopic characterization and X-ray structures of dinuclear [Cu₂(1,2-bis(2-pyridyl)ethyne)₃(NO₃)₄] and polynuclear [Co(1,2-bis(2-pyridyl)ethyne)(NO₃)₂]_n*, Inorg. Chim. Acta, 247, 43-49, 1996.

¹¹⁷ C. Postmus, J. R. Ferraro, A. Quattrochi, K. Shobatake, K. Nakamoto, *Far-Infrared assignments for bridging cobalt-halogen stretching vibrations in several coordination compounds*, Inorg. Chem., 8 (9), 1851-1855, 1969.

¹¹⁸ G. Binnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, *Atomic Force Microscope*, Phys. Rev. Lett., 56 (9), 930-933, 1986.

¹¹⁹ D. Stanisavljev, N. Begović, Z. Žujović, D. Vučelić, G. Bačić, *¹H NMR monitoring of water behavior during the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction*, J. Phys. Chem. A, 102, 6883, 1998.

¹²⁰ J. H. Woodson, H. A. Liebhafsky, *Iodide-selective electrodes in reacting and equilibrium systems*, Anal. Chem., 41(13), 1894, 1969.

¹²¹ I. Matsuzaki, R. B. Alexander, H. A. Liebhafsky, *Rate measurements of highly variable gas evolution with a mass flowmeter*, Anal. Chem., 42, 1690, 1970.

¹²² I. Matsuzaki, H. Woodson, H. A. Liebhafsky, *pH and temperature pulses during the periodic decomposition of hydrogen peroxide*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 43, 3317, 1970

¹²³ I. Matsuzaki, R. Simić, H. A. Liebhafsky, *The mechanism of decomposition of hydrogen peroxide by iodine an acid solutions. The rate of associated reactions*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 3367, 1972.

¹²⁴ S. Mentus, *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001.

¹²⁵ Z. Z. Noszticzius, E. Noszticzius, Z. A. Schelly, *On the use of ion-selective electrodes for monitoring oscillating reactions. 1. Potential response of the silver-halide membrane electrodes to hypohalous acids*, J. Am. Chem. Soc., 104, 6194, 1982.

¹²⁶ Z. Noszticzius, E. Noszticzius, Z. A. Schelly, *On the use of ion-selective electrodes for monitoring oscillating reactions. 2. Potential response of bromide and iodide selective electrodes in slow corrosive processes. Disproportionation of bromous and iodous acids. A Lotka-Volterra model for the halate driven oscillators*, J. Phys. Chem., 87, 510-524, 1983.

¹²⁷ I Pašti, *Određivanje koncentracije jodida u ravnotežnim i neravnotežnim uslovima*, Diplomski rad, Univerzitet u Beogradu-Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2007.

- ¹²⁸ S. Anić, D. Mitić, *Sensitivity of the Bray-Liebhafsky Reaction on the presence of the chloride ion*, *Glanik na hemiičarite i tehnoložite na Makedonija*, 105, 303-305, 1989.
- ¹²⁹ R. P. Buck, *Theory of potential distribution and response of solid state membrane electrodes, I. Zero current*, *Analytical Chemistry*, 40(10), 1432, 1968.
- ¹³⁰ S. Kéki, G. Székely, M. T. Beck, *The effect of light on the Bray-Liebhafsky reaction*, *J. Phys. Chem. A*, 107 (1), 73-75, 2003.
- ¹³¹ J. Savić, M. Savić, *Osnovi analitičke hemije*, IP „SVJETLOST”, Zavod za udžbenike i nastavna sredstva, Sarajevo, 1990.
- ¹³² D. A. Skoog, D. M. West, F. J. Holler, preveli N. Kujundžić, V. Živčić-Alegretti, A. Živković, *Osnove analitičke kemije*, Školska knjiga, Zagreb, 1999.
- ¹³³ H. O. Triebold, *Quantitative analysis*, New York, 2007.
- ¹³⁴ A. J. Elias, *A collection of interesting general chemistry experiments*, Universities Press, Germany, 2003.
- ¹³⁵ S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. D. Čupić, *Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray-Liebhafsky oscillator*, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 83, 1468-1472, 2009.

8. PRILOZI

8.1. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze

Radovi u naučnim časopisima međunarodnog značaja (M22=5):

1. J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, D. Vasiljević-Radović, S. Anić, *Kinetics of the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction Perturbed by polymer Supported Catalyst*, Science of Sintering, 43, 55-62, 2011.

Radovi u naučnim časopisima međunarodnog značaja (M23=3):

1. S. Anić, J. Maksimović, D. Lončarević, N. Pejić, Ž. Čupić, *Activity of polymer supported cobalt catalyst in the Bray-Liebhafsky oscillator*, Russian Journal of Physical Chemistry A, 83(9), 1-5, 2009.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u celini (M33=1):

1. J. P. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, N. Pejić, S. Anić, *Evaluation of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction in the presence of polymer supported cobalt catalyst*, in Physical Chemistry 2010, S. Anić, Ž. Čupić (ed.), SPCS, Belgrade, 224-226, 2010.

2. J. Maksimović, Ž. D. Čupić, D. Lončarević, *Bray-Liebhafsky. The influence of polymer supported cobalt catalyst*, in Physical Chemistry 2008, A. Antić-Jovanović (ed.), SPCS, Belgrade, 247-249, 2008.

Radovi saopšteni na skupovima međunarodnog značaja štampani u izvodu (M34=0,5):

1. K. Stevanović, B. Stanković, J. Maksimović, M. Pagnacco, *Determination of experimental conditions for examination of cobalt catalyst supported by polymer in Bray-Liebhafsky oscillatory reaction performed in open reactor*, 15th Young Researchers Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade 2016, Book of Abstracts, 20, 2016.
2. A. Stanojević, J. Maksimović, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, S. Anić, *The influence of poly-4-vinylpyridine-co-divinylbenzene-Co²⁺ catalyst on the reaction pathways on the Bray-Liebhafsky reaction*, 12th Young Researchers Conference - Materials Science and Engineering, Belgrade 2013, Book of Abstracts, 14, 2013.
3. J. Cvijović, D. Lončarević, Ž. Čupić, Lj. Kolar-Anić, N. Pejić, S. Anić, *Characterization of the structure and activity of the polymer supported cobalt catalyst*, in Čačak, FITEM'07, 2007.

8.2. Biografija autora

Jelena Maksimović rođena je 20.08.1981. godine u Požegi. Osnovnu i srednju školu (Gimnazija „Sveti Sava”, prirodno-matematički smer) završila je u Požegi.

Školske 2000/2001. godine upisala je osnovne studije na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, na kome je diplomirala 2006. godine sa srednjom ocenom na studijama 8,44 i ocenom 10 na diplomskom ispitu. Tema diplomskog rada bila je „Molekulsko-dinamičko određivanje strukture cikloalkana (od ciklobutana do ciklooktana, mono- i di- supstituisani cikloalkani)”.

Školske 2006/2007. godine upisala je diplomatske-master studije na Fakultetu za fizičku hemiju, koje je završila 2007. godine sa prosečnom ocenom na studijama 9,80. Tema diplomskog-master rada bila je „Karakterizacija strukture i aktivnosti katalizatora kobalta na polimernom nosaču”.

Školske 2007/2008. godine upisala je doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju. Položila je sve ispite predviđene programom doktorskih studija sa prosečnom ocenom 9,71.

Na Fakultetu za fizičku hemiju zaposlena je od 01.09.2006. godine, gde trenutno radi kao istraživač saradnik u okviru projekta broj 172015 Ministarstva prosvete, nauke i tehnološkog razvoja Republike Srbije: "Dinamika nelinearnih fizičkohemijskih i biohemijskih sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima", čiji je rukovodilac profesor dr Ljiljana Kolar-Anić.

Učesnik je u promovisanju Fakulteta za fizičku hemiju kroz naučne manifestacije: „Nauka oko nas”, „Dan otvorenih vrata” i „Festival nauke”, gde je imala više uspešno postavljenih eksperimenata.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Јелена Максимовић

број индекса 307/07

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Утицај кобалта на носачу кополимеру поли-4-винилпиридина и дивинилбензена
на осцилаторну еволуцију реакције Бреј-Лиѐбхафски

резултат сопственог истраживачког рада,

да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за
добијање било које дипломе према студијским програмима других
високошколских установа,

да су резултати коректно наведени и

да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора **Јелена Максимовић**

Број индекса **307/07**

Студијски програм _____

Наслов рада **Утицај кобалта на носачу кополимеру поли-4-винилпиридина
и дивинилбензена на осцилаторну еволуцију реакције Бреј-Лиебхафски**

Ментор **др Љиљана Колар-Анић, професор емеритус и др Наташа
Пејић, редовни професор**

Потписани/а **Јелена Максимовић**

Изјављујем да је штампана верзија мог докторског рада истоветна електронској верзији коју сам предао/ла за објављивање на порталу **Дигиталног репозиторијума Универзитета у Београду**.

Дозвољавам да се објаве моји лични подаци везани за добијање академског звања доктора наука, као што су име и презиме, година и место рођења и датум одбране рада.

Ови лични подаци могу се објавити на мрежним страницама дигиталне библиотеке, у електронском каталогу и у публикацијама Универзитета у Београду.

Потпис докторанда

У Београду, _____

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

Овлашћујем Универзитетску библиотеку „Светозар Марковић“ да у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду унесе моју докторску дисертацију под насловом:

Утицај кобалта на носачу кополимеру поли-4-винилпиридина и дивинилбензена на осцилаторну еволуцију реакције Бреј-Лиџафски

која је моје ауторско дело.

Дисертацију са свим прилозима предао/ла сам у електронском формату погодном за трајно архивирање.

Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

1. Ауторство
2. Ауторство - некомерцијално
3. Ауторство – некомерцијално – без прераде
4. Ауторство – некомерцијално – делити под истим условима
5. Ауторство – без прераде
6. Ауторство – делити под истим условима

(Молимо да заокружите само једну од шест понуђених лиценци, кратак опис лиценци дат је на полеђини листа).

Потпис докторанда

У Београду, _____

1. Ауторство - Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце, чак и у комерцијалне сврхе. Ово је најслободнија од свих лиценци.
2. Ауторство – некомерцијално. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела.
3. Ауторство - некомерцијално – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела. У односу на све остале лиценце, овом лиценцом се ограничава највећи обим права коришћења дела.
4. Ауторство - некомерцијално – делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца не дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада.
5. Ауторство – без прераде. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, без промена, преобликовања или употребе дела у свом делу, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела.
6. Ауторство - делити под истим условима. Дозвољавање умножавање, дистрибуцију и јавно саопштавање дела, и прераде, ако се наведе име аутора на начин одређен од стране аутора или даваоца лиценце и ако се прерада дистрибуира под истом или сличном лиценцом. Ова лиценца дозвољава комерцијалну употребу дела и прерада. Слична је софтверским лиценцама, односно лиценцама отвореног кода.