

SLAVICA M. BLAGOJEVIĆ

Farmaceutski fakultet, Univerzitet u
Beogradu, Beograd

PREGLEDNI RAD

UDK 547.461.3:544.431.8

DOI: 10.2298/HEMIND0905477B

MODELIRANJE UTICAJA MALONSKE KISELINE NA OSCILATORNU EVOLUCIJU BELOUSOV-ŽABOTINSKI REAKCIJE U ZATVORENOM REAKTORU*

Dat je pregled važnijih modela Belousov-Žabotinski (BŽ) reakcije i simulacije iste reakcije na bazi prikazanih modela u uslovima zatvorenog izotermalnog reaktora. Na osnovu uporedne analize eksperimentalnih i simuliranih rezultata data je kritička ocena modela. Utvrđeno je da BG model najbolje opisuje eksperimentalno dobijene rezultate.

Poznavanje mehanizma je od suštinske važnosti za predviđanje toka procesa u laboratorijskim uslovima, ispitivanje uticaja brojnih faktora na odvijanje i primenu procesa u proizvodnji. Modeliranje procesa obuhvata niz postupaka kojim se utvrđuje mehanizam procesa, a krajnji cilj je predlaganje modela koji može teorijski da predvidi i opiše eksperimentalno dobijene fenomene. Poseban izazov predstavlja modeliranje složenih oscilatornih reakcija koje, u različitim eksperimentalnim uslovima, ispoljavaju bogatsvo dinamičkih struktura i dinamičkih fenomena nesvojstvenih klasičnim hemijskim reakcijama koje se odigravaju u uslovima bliskim termodinamičkoj ravnoteži.

OSCILATORNE HEMIJSKE REAKCIJE

Oscilatorne hemijske reakcije su složene hemijske reakcije koje se odvijaju preko niza elementarnih stupnjeva u kojima se ispoljava periodična promena koncentracije reaktanata, intermedijera i produkata u vremenu [1]. Oscilatorni sistemi predstavljaju jedan od najsloženijih oblika vremenske i prostorne samoorganizacije, a njihova vremenska evolucija se opisuje različitim dinamičkim strukturama kao što su periodične oscilacije, kvaziperiodične oscilacije, oscilacije udvojenog perioda, oscilacije mešanih modova, deterministički kaos i druge [1–3].

Epohalno otkriće na polju oscilatornih reakcija bilo je otkriće Bray–Liebhafsky (BL) oscilatorne reakcije,



prve homogene oscilatorne reakcije u kojoj se kroz složeni mehanizam vodonik-peroksid razlaže na kiseonik i vodu [4,5]. B. P. Belousov je 1951. godine otkrio homogenu oscilatornu reakciju katalitičke oksidacije organskog supstrata u prisustvu kiselog bromata koja je danas poznata kao Belousov–Žabotinski oscilatorna re-

akcija (BŽ) [6,7]. Pored navedenih oksihalogenih oscilatornih reakcija u koje spadaju i Brigs–Rauscher-ova oscilatorna reakcija [8], koja je hibrid BL i BŽ reakcije, i nekatalizovane bromatne oscilatorne reakcije [9], značajno je pomenuti i biohemijske oscilatorne reakcije [10] kao i heterogeno-katalizovane oscilatorne reakcije [11]. Razvoj novih instrumentalnih tehnika rezultirao je naglim razvojem eksperimentalnih istraživanja oscilatornih reakcija, primeni oscilatornih reakcija u analitičke svrhe za kvantitativno određivanje brojnih analita [12–14], ali i modeliranja mehanizma oscilatornih reakcija.

Belousov–Žabotinski oscilatorna reakcija

Belousov–Žabotinski (BŽ) oscilatorna reakcija [6,7,15] katalizovana je oksidacija organskog supstrata bromatnim jonom u kiselj sredini. Kao organski supstrat u reakciji se mogu koristiti razne alifatične polikarboksilne kiseline [16–18], ketoni i diketoni [19] i fenoli [20], a kao metalni katalizatori joni i kompleksi jona metala koji pokazuju jednoelektronski transfer tokom oscilatorne reakcije [7,16–24].

Najstudioznije eksperimentalno ispitivana BŽ oscilatorna reakcija je oksidacija malonske kiseline bromatnim jonima, koja je katalizovana jonima cerijuma u kiselj sredini [1]. Ova reakcija se ispituje u uslovima zatvorenog i otvorenog reaktora u sistemu određenog početnog sastava i temperature [1,2,24–27], a ukupna stehiometrija BŽ oscilatorne reakcije se može prikazati sledećom reakcijom [1]:

MODELIRANJE OSCILATORNIH REAKCIJA

Mehanizmi hemijskih reakcija su često vrlo složeni sa velikim brojem elementarnih reakcija u kojima učestvuje veliki broj intermedijernih vrsta [28,29]. Radi utvrđivanja mehanizma po kome se odvija neka složena reakcija neophodno je na početku modeliranja identifikovati sve intermedijerne vrste i produkte koji nastaju tokom reakcije, elementarne stupnjeve u kojima učestvuju intermedijeri i nastaju produkti, kao i redosled odvijanja elementarnih procesa tokom ukupnog složenog procesa. Na osnovu eksperimentalnih dobijenih podataka, ali i analizom ranije predloženih modela koji opisuju mogu-

Autor za prepisku: S. Blagojević, Farmaceutski fakultet, Univerzitet u Beogradu, Vojvode Stepe 450, Beograd.

E-pošta: slavica.blagojevic@pharmacy.bg.ac.rs

Rad primljen: 5. oktobar 2009.

Rad prihvaćen: 19. oktobar 2009.

*Rad po pozivu povodom 20 godina od osnivanja Društva fiziko-hemičara Srbije.

će mehanizme reakcije, formira se polazni model, čiji mehanizam predviđa eksperimentalno utvrđen tok hemijske reakcije. Teorijska predviđanja polaznog modela dobijena numeričkom simulacijom procesa, upoređuju se sa eksperimentalno dobijenim rezultatima i na osnovu usaglašenosti modela i eksperimenta vrše se dalje modifikacije polaznog modela. U cilju modifikacije polaznog modela, na osnovu teorijske analize redukuju se neke od polaznih vrsta i elementarnih stupnjeva u modelu, za koje je utvrđeno da ne doprinose ukupnom mehanizmu reakcije, sažimaju se pojedine elementarne reakcije u složenije reakcije koje reprezentuju odabrani polazni skup elementarnih reakcija, uključuju se u model nove reakcije od kojih neke uključuju i hemijske vrste koje nisu eksperimentalno dokazane [32–34]. Često je, nakon upoređivanja teorijskog predviđanja modela sa eksperimentalno dobijenim rezultatima, neophodna korekcija predloženih konstanti brzina elementarnih reakcija i složenih procesa u predloženom mehanizmu kao i numeričko određivanje vrednosti konstanti brzina koje se ne mogu eksperimentalno odrediti. Uspešnost modeliranja na bazi predloženog modela mehanizma hemijske reakcije se procenjuje na osnovu stepena usaglašenosti sa eksperimentalnim rezultatima dobijenim pri različitim početnim eksperimentalnim uslovima.

Modeliranje oscilatornih hemijskih reakcija koje se odigravaju u uslovima udaljenim od termodinamičke ravnoteže je dodatno otežano kompleksnošću ovih reakcija, odnosno činjenicom, da model mehanizma oscilatorne reakcije mora da opiše i brojne dinamičke fenomene karakteristične za nelinearne sisteme: pojavu predoscilatornog perioda, oscilacija, determinističkog haosa [2,3], bifurkacija [35,36], pobudljivosti oscilatornog sistema [37,38,34] i ostale moguće oblike nelinearnosti. Teorijski je pokazano da oscilatorni hemijski procesi u kojima nastaju oscilacije sadrže povratnu spregu kada neki intermedijer ili produkt složene hemijske reakcije utiče na brzinu svog nastajanja (pozitivna) ili nestajanja (negativna) [2]. Za modeliranje složenih oscilatornih procesa od suštinskog značaja je prisustvo neke od povratnih sprega i njihova matematička formulacija, jer su one osnovni izvor oscilacija u modelu [1,31,39–41], i svi do sada poznati modeli oscilatornih reakcija u zavisnosti od ispitivane oscilatorne hemijske reakcije i uslova u kojima se ove reakcije odigravaju, u reakcionoj šemi sadrže jedan ili više oblika povratne sprega [28,29,32,42–50].

Modeli Belousov–Žabotinski oscilatorne reakcije

Tokom pedeset godina intenzivnog proučavanja BŽ reakcije, objavljeni su brojni modeli reakcionog mehanizma, [28,29,34,44–46,51–71] od kojih su modeli sa najznačajnom numeričkom primenom za modeliranje mehanizma ove složene reakcije navedeni u tabeli 1.

Nakon kvalitativnog tumačenja oscilatorne BŽ reakcije koje su 1969. godine predložili Vavilin i Žabo-

tinski [51,52], prvi reakcioni model ove reakcije predložili su Noyes i saradnici 1971. godine. Iako u reakcionu šemu NFT modela [44] nisu uključene reakcije sa malonskom kiselinom i organski molekuli dobijeni bromiranjem, oksidacijom i dekarboksilacijom malonske kiseline, on je poslužio kao osnova za izvođenje prvog skletnog FKN mehanizama koji je uspešno objasnio najvažnije aspekte ukupne BŽ reakcije. Suština predloženog FKN mehanizma je u postojanju i interakciji pozitivne i negativne povratne sprega [45]. U pozitivnoj povratnoj sprezi glavna reakcija je autokatalitička oksidacija Ce^{3+} , u kojoj nastaje intermedijerna vrsta $HBrO_2$. Negativna povratna sprega je opisana reakcijom redukcije Ce^{4+} bromomalonskom kiselinom u kojoj nastaju bromidni joni. Bromidni joni reaguju sa autokatalitičkim intermedijerom $HBrO_2$ koji nastaje tokom pozitivne povratne sprega i inhibiraju autokatalitički proces. Oscilatorna evolucija je objašnjena periodičnom promenom koncentracije bromidnog jona, odnosno naizmeničnim odigravanjem ovih reakcija. Ukupna reakcija oksidacije malonske kiseline kiselim bromatom u prisustvu metalnog katalizatora je u ovom modelu opisana sa tri parcijalne reakcije: reakcijom oksidacije Ce^{3+} kiselim bromatom, reakcijom formiranja bromomalonske kiseline i reakcijom redukcije Ce^{4+} malonskom i bromomalonskom kiselinom.

Tabela 1. Modeli Belousov–Žabotinski reakcije
Table 1. Belousov–Zhabotinsky reaction models

Model	Referenca
Noyes–Field–Tompson-ov (NFT)	[44]
Field–Körös–Noyes-ov (FKN)	[45]
Oregonator	[2,46,53,72]
Showalter–Noyes–Bar–Eli-jev (SNB)	[55]
De Kepper Bar–Eli-jev	[77]
Edelson-ov	[61]
Radikalator	[50,64]
György–Turányi–Field-ov (GTF) i redukovane varijante GTF modela; modeli A, B, C, D	[28,86–88]
Marburg–Budapest–Missoula (MBM)	[29]
BG	[34,68–71]

Redukujući polazni FKN mehanizam, Field i Noyes [46] predložili su znatno jednostavniji formalni model – Oregonator, prikazan u tabeli 2, u kome je ceo set organskih reakcija, predloženih u FKN modelu, prikazan reakcijom (O5) [2,53,72] u kojoj se regeneriše bromidni jon. U modelu Oregonator, simbol f označava potencijalno razlomljeni i neodređeni stehiometrijski koeficijent kome odgovara odnos brzina nekih reakcija iz FKN modela. Iz polaznog matematičkog Oregonator modela, izvedeno je nekoliko formalnih modela [73–78], od kojih su najznačajniju numeričku primenu za modeliranje u uslovima otvorenog reaktora imali Showalter–Noyes–Bar–Eli-ev [55] i De Kepper Bar–Eli-ev model [78].

Tabela 2. Reakcije i konstante brzine reakcija u Oregonator modelu (Org – organske vrste)

Table 2. Reactions and their rate constants used in the Oregonator model (Org – organic species)

Reakcija	Konstanta brzine reakcije[2], dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(O1) BrO ₃ ⁻ + Br ⁻ + H ⁺ → HBrO ₂ + HOBr	k ₁ = 2,0
(O2) HBrO ₂ + Br ⁻ + 2H ⁺ → 2HOBr	k ₂ = 5,0×10 ⁶
(O3) BrO ₃ ⁻ + HBrO ₂ + H ⁺ → 2HBrO ₂ + 2Ce ⁴⁺	k ₃ = 10
(O4) 2HBrO ₂ → BrO ₃ ⁻ + HOBr	k ₄ = 3,0×10 ³
(O5) Ce ⁴⁺ + Org → 1/2fBr ⁻	k ₅ = 1,0

Revidiranje seta originalnih FKN konstanti brzina reakcija sa oksibrominskim vrstama, nakon eksperimentalnih radova Noszticziusa i saradnika [79], Ariese i Ungvárai–Nagy [80], Fielda i saradnika [81,82] i teorijskih proračuna Tysona [73,74], kao i razvoj instrumentalnih metoda i tehnika koje su omogućile identifikaciju brojnih organskih radikala [83] i podrobniju analizu elementarnih reakcija [84,85] rezultiralo je naglim razvojem modeliranja BŽ reakcije. Nakon prvog radikalni kontrolisanog modela – Radikalator [50,64] prikazanog u tabeli 3, u kome ulogu kontrolnog intermedijera u negativnoj povratnoj sprezi ima malonil radikal, predložen je do sad najkompletniji György–Turányi–Field-ov (GTF) model [28] mehanizma BŽ reakcije. GTF model sa 80 reakcija i 26 promenljivih vrsta, u reakcionom mehanizmu sadrži dve negativne povratne sprege, izražene kroz bromidnu kontrolu i kontrolu organskim radikalima. Uz sve neosporne prednosti, kao što su simulacija

haosa i kompleksnih oscilacija u uslovima dobro mešajućeg protočnog reaktora, GTF model je vrlo složen sa velikim brojem hipotetički pretpostavljenih radikalnih reakcija, od kojih su neke predložene po analogiji sa poznatim reakcijama ali nisu eksperimentalno dokazane i čije konstante brzine reakcije nisu eksperimentalno određene, već su uzete kao promenljivi parametri pogodni za fitovanje eksperimentalno dobijenih rezultata.

Redukcijom GTF modela izvedene su varijante polaznog modela, označene kao modeli A, B, C i D [86–88] koji su, iako sadrže manji broj reakcija i reakcionih vrsta, kvalitativno i kvantitativno simulirali većinu oscilatornih fenomena kao i polazni GTF model u uslovima protočnog dobromešajućeg reaktora. U tabeli 4 date su reakcione šeme modela A, B, C i D izvedenih iz polaznog GTF modela i vrednosti konstanti brzina odgovarajućih reakcija.

Tabela 3. Reakcije i konstante brzine reakcija u Radikalator modelu (MK – malonska kiselina; MK* – malonil radikal; BrMK – bromomalonska kiselina)

Table 3. Reactions and their rate constants in the Radicalator model (MA – malonic acid, MK* – malonyl radical; BrMA – bromomalonic acid)

Reakcije u Radikalator modelu	Konstanta brzine reakcije [50,64]
(R1) Br ⁻ + HOBr + H ⁺ → Br ₂ + H ₂ O	2,3×10 ⁹ dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹
(R-1) Br ₂ + H ₂ O → Br ⁻ + HOBr + H ⁺	2,0 s ⁻¹
(R2) HBrO ₂ + Br ⁻ + H ⁺ → 2HOBr	2,0×10 ⁶ dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹
(R-2) 2HOBr → HBrO ₂ + Br ⁻ + H ⁺	2,0×10 ⁻⁵ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R3) Br ⁻ + BrO ₃ ⁻ + 2H ⁺ → HOBr + HBrO ₂	2,0 dm ⁹ mol ⁻³ s ⁻¹
(R-3) HOBr + HBrO ₂ → Br ⁻ + BrO ₃ ⁻ + 2H ⁺	3,3 dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R4) 2HBrO ₂ → BrO ₃ ⁻ + HOBr + H ⁺	3,0×10 ³ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R-4) BrO ₃ ⁻ + HOBr + H ⁺ → 2HBrO ₂	7,5×10 ⁻⁹ dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹
(R5) BrO ₃ ⁻ + HBrO ₂ + H ⁺ → Br ₂ O ₄ + H ₂ O	33 dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹
(R-5) Br ₂ O ₄ + H ₂ O → BrO ₃ ⁻ + HBrO ₂ + H ⁺	2,2×10 ³ s ⁻¹
(R6) Br ₂ O ₄ → 2BrO ₂ [*]	7,4×10 ⁴ s ⁻¹
(R-6) 2BrO ₂ [*] → Br ₂ O ₄	1,4×10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R7) Ce ³⁺ + BrO ₂ [*] + H ⁺ → Ce ⁴⁺ + HBrO ₂	6,2×10 ⁴ dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹
(R-7) Ce ⁴⁺ + HBrO ₂ → Ce ³⁺ + BrO ₂ [*] + H ⁺	8,4×10 ³ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R8) Ce ⁴⁺ + MK → Ce ³⁺ + MK* + H ⁺	0,23 dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R-8) Ce ³⁺ + MK* + H ⁺ → Ce ⁴⁺ + MK	2,2×10 ⁴ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R9) MK + HOBr → BrMK + H ₂ O	8,2 dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R10) 2MK* + H ₂ O → MK + P ₁	3,2×10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R11) MK* + BrO ₂ [*] → P ₁ + P ₂	5,0×10 ⁹ dm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹
(R12) 2BrO ₃ ⁻ + H ⁺ → HBrO ₂ + HBrO ₄	7,0×10 ⁻⁷ dm ⁶ mol ⁻² s ⁻¹

Tabela 4. Reakcije i konstante brzine reakcija u modelima A, B, C, D (MK – malonska kiselina; MK* – malonil radikal; BrMK – bromomalonska kiselina; Br* – brom radikal)

Table 4. Reactions and their rate constants used in the A, B, C, D models (MK – malonic acid, MK* – malonyl radical; BrMK – bromomalonic acid; Br* – bromine radical)

Reakcija	Konstanta brzine reakcije [28] ^a	Reakcije u modelima [176–178]			
		A ^b	B ^c	C ^d	D ^e
(R1) $\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	$2,3 \times 10^9 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	A1	B1	–	–
(R–1) $\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	$2,0 \text{ s}^{-1}$	A–1	–	–	–
(R2) $\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HOBr}$	$2,0 \times 10^6 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	A2	B2	C1	D1
(R3) $\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$	$2,0 \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3} \text{ s}^{-1}$	A3	B3	C2	D2
(R–3) $\text{HOBr} + \text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+$	$3,3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A–3	–	–	–
(R4) $2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	$3,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A4	B4	C3	D3
(R5) $\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2^* + \text{H}_2\text{O}$	$33 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	A5	B5	C4	D4 ^e
(R–5) $2\text{BrO}_2^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+$	$4,2 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A–5	B–5	C–4	D4 ^e
(R6) $\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2^* + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$	$6,2 \times 10^4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ s}^{-1}$	A6	B6	C5	D4 ^e
(R–6) $\text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2^* + \text{H}^+$	$7,0 \times 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A–6	B–6	C–5	D5
(R7) $\text{MK} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrMK} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$40 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ [86]	A7	B7	–	–
(R8) $\text{MK} + \text{HOBr} \rightarrow \text{BrMK} + \text{H}_2\text{O}$	$8,2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A8	–	–	–
(R9) $\text{MK} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{MK}^* + \text{H}^+$	$0,23 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A9	B8	C6	D6
(R10) $\text{BrMK} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{produkti}$	$30 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A10	B9	C7	D7
(R11) $\text{MK}^* + \text{BrMK} \rightarrow \text{MK} + \text{Br}^- + \text{produkti}$	$2,4 \times 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A11	B10	C8	D8
(R12) $\text{MK}^* + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrMK} + \text{Br}^*$	$1,5 \times 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A12	–	–	–
(R13) $\text{MK}^* + \text{HOBr} \rightarrow \text{Br}^* + \text{produkti}$	$1,0 \times 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A13	–	–	–
(R14) $2\text{MK}^* + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{MK} + \text{produkti}$	$3,2 \times 10^9 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A14	B11	C9	–
(R15) $\text{MK} + \text{Br}^* \rightarrow \text{MK}^* + \text{Br}^- + \text{H}^+$	$1,0 \times 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$	A15	–	–	–

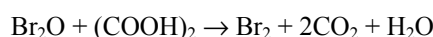
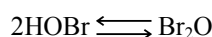
^aKoncentracija H_2O od 55 mol dm^{-3} uračunata je u odgovarajuće konstante brzine reakcije; ^bu svim modelima, koncentracije BrO_3^- i H^+ su tretirane kao konstantne vrednosti i uključene su u konstante brzine odgovarajućih reakcija; ^cu modelu B, C i D koncentracija MK je tretirana kao konstantna i uključena je u odgovarajuće konstante brzine reakcija; ^du modelu C, u reakcijama (C1), (C2) i (C3) i modelu D u reakcijama (D1), (D2) i (D3), vrsta HOBr je zamenjena BrMK vrstom; ^ereakcija (D4) je: $\text{BrO}_3^- + 0,5\text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$

^aThe concentration of H_2O of 55 mol dm^{-3} was included in the appropriate rate constants; ^bin the all models, concentrations of the BrO_3^- and H^+ was taken as constant and was included in the appropriate rate constants; ^cin the models B, C and D, concentration of the MK was taken as constant and was included in the appropriate rate constants; ^din the model C, in the reactions (C1), (C2) and (C3) and in model D in the reactions (D1), (D2) and (D3), species HOBr was replaced with BrMK species; ^ethe reaction (D4) is: $\text{BrO}_3^- + 0,5\text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$

Modifikacijom GTF modela izveden je MBM model koji pored reakcija koje su selektovane iz polaznog GTF modela sadrži i šest hipotetičkih reakcija. Ove reakcije su u reakcionu šemu MBM modela uključene radi uspešnije simulacije eksperimentalno dobijenih rezultata u BŽ sistemima sa organskim supstratom malonskom kiselinom, bromomalonskom kiselinom i smešom malonska–bromomalonska kiselina.

Model BG [34,68–71] izveden modifikacijom polaznog B modela, simulirao je brojne dinamičke fenomene kao što su pojava predoscilatornog perioda, oscilacija, bifurkacija i pobudljivost oscilatornog sistema u uslovima zatvorenog sistema. Reakciona šema modela BG i vrednosti konstanti brzina reakcija korišćenih u numeričkoj simulaciji prikazane su u tabeli 5. Optimalnim podešavanjem vrednosti konstanti brzina reakcija (B2), (B6) i (B7) koje su korišćene za simulaciju polaznog modela B u uslovima otvorenog reaktora [27] (tabela 4, reakcije u modelu B), i modifikacijom polaznog modela u smislu redukcije predloženih i uključivanja u model novih reakcija, izveden je novi BG model.

Tokom modifikacije polaznog modela B redukovane su reakcije sa malonil radikalskom vrstom (B10) i (B11) [27,86–88] (tabela 4), jer ne odražavaju adekvatno eksperimentalne uslove u zatvorenom reaktoru u kom se koncentracija malonske kiseline tokom reakcije smanjuje. U polazni model B uključene su reverzibilna reakcija (BG–1) [28], četiri nove reakcije (BG2), (BG3), (BG–3) i (BG11) sa novom intermedijernom vrstom Br_2O [10,33,71] i reakcija (BG12) [37,89–91], prikazane u tabeli 5. Ispitujući mehanizam BŽ reakcije sa reaktantom oksalnom kiselinom [90–93], Pelle i saradnici su predložili dve reakcije sa novom reakcionom vrstom Br_2O [33]:



Na osnovu ovih reakcija, pretpostavljeno je da Br_2O vrsta može imati značajnu ulogu i u reakcionom mehanizmu BŽ reakcije sa organskim reaktantom malonskom kiselinom. Reakcije sa novom intermedijernom vrstom

Tabela 5. Reakcije i konstante brzine reakcija u BG modelu
Table 5. Reactions and their rate constants used in the BG model

Model B	Reakcija	Model BG	Konstanta brzine reakcije ^a		Referenca
			Vrednost	Jedinica	
(B1)	$\text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O}$	(BG1)	$2,30 \times 10^9$	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	[34,71,96]
	$\text{Br}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Br}^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	(BG-1)	2,00	s^{-1}	[34,71,96]
	$\text{HBrO}_2 + \text{Br}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(BG2)	$5,00 \times 10^6$	$\text{dm}^9 \text{mol}^{-3} \text{s}^{-1}$	[34,71]
	$\text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HOBr}$	(BG3)	$2,00 \times 10^3$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71]
	$2\text{HOBr} \rightarrow \text{Br}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	(BG-3)	$2,00 \times 10^8$	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	[34,71]
(B3)	$\text{Br}^- + \text{BrO}_3^- + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{HOBr} + \text{HBrO}_2$	(BG4)	2,00	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,96,97]
(B4)	$2\text{HBrO}_2 \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HOBr} + \text{H}^+$	(BG5)	$3,00 \times 10^3$	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	[34,71,96,97]
(B5)	$\text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O}$	(BG6)	33,00	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,96]
(B-5)	$2\text{BrO}_2^\bullet + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BrO}_3^- + \text{HBrO}_2 + \text{H}^+$	(BG-6)	$4,20 \times 10^7$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,96]
(B6)	$\text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2^\bullet + \text{H}^+ \rightarrow \text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2$	(BG7)	$2,00 \times 10^4$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71]
(B-6)	$\text{Ce}^{4+} + \text{HBrO}_2 \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{BrO}_2^\bullet + \text{H}^+$	(BG-7)	$7,00 \times 10^3$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,97]
(B7)	$\text{MK} + \text{Br}_2 \rightarrow \text{BrMK} + \text{Br}^- + \text{H}^+$	(BG8)	3,00	$\text{dm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1}$	[34,71]
(B8)	$\text{MK} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{P} + \text{H}^+$	(BG9)	0,23	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,97]
(B9)	$\text{BrMK} + \text{Ce}^{4+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Br}^- + \text{P}$	(BG10)	30,00	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71,97]
	$\text{MK} + \text{Br}_2\text{O} \rightarrow \text{BrMK} + \text{HOBr}$	(BG11)	$3,50 \times 10^{-2}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71]
	$\text{Br}_2(\text{rast}) \rightarrow \text{Br}_2(\text{g})$	(BG12)	$6,80 \times 10^{-3}$	$\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	[34,71]

^aKoncentracija H_2O od 55 mol dm^{-3} uračunata je u odgovarajuće konstante brzine reakcije

^aThe concentration of water of 55 mol dm^{-3} is included in the appropriate rate constants

Br_2O su dodate u polazni model po analogiji sa reakcijama sa vrstom I_2O u modelu mehanizma Bray–Liebhavsky reakcije [32]. Reakcija (B2) jeste u polaznom modelu B zamenjena reakcijama (BG2), (BG3), (BG-3) a u model je, zbog mogućnosti senzitivnije regulacije koncentracije vrste HOBr u BŽ reakcionom mehanizmu, uključena i reakcija (BG11) u kojoj vrsta Br_2O reaguje sa reaktantom malonskom kiselinom.

Da bi se postigla bolja usaglašenost simuliranog i eksperimentalno dobijenog predoscilatornog perioda, u polazni model je uključena i reakcija isparavanja broma (BG12), za koju se smatra da se odigrava u posmatranom reakcionom sistemu u realnim eksperimentalnim uslovima. Posledica isparavanja broma iz reakcionog rastvora tokom reakcije (BG12) jeste smanjenje koncentracije broma [37,89–91] koje utiče na brzinu reakcije broma i malonske kiseline (BG8), i dovodi do produžavanja predoscilatornog perioda. Vrednosti konstanti brzina reakcija (BG2), (BG3), (BG-3) (BG11) i (BG12) prikazane u tabeli 5, određene su numeričkom simulacijom BG modela.

Eksperimentalna postavka i numerička simulacija Belousov–Žabotinski reakcije

BŽ reakcija je realizovana u stacionarnom, dobro-mešajućem zatvorenom reaktoru, ukupne zapremine 51 ml. Vremenska evolucija Belousov–Žabotinski reakcije praćena je primenom potencimetrijske metode, pogodno zbog svoje nedestruktivnosti i minimalno mogućeg narušavanja toka ispitivanih procesa. Tokom eksperimentalnog rada praćena je i automatski grafički bele-

žena promena potencijala bromidne jon-osetljive elektrode (Metrohm EA 306–Br) čiji se potencijal meri u odnosu na referentnu srebro-srebrohloridnu elektrodu (Ag/AgCl, Metrohm 6.0726.100) sa dvostrukim elektrolitičkim mostom, i registruje digitalnim milivoltmetrom (Iskra MA 6370) visoke unutrašnje otpornosti. Temperatura reakcione posude sa duplim zidovima regulisana je i održavana preko protočnog vodenog termostata (Series U, MLW Freital, Nemačka) sa tačnošću $\pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Tokom eksperimentalnog rada varirana je početna koncentracija malonske kiseline u intervalu od $8,00 \times 10^{-3}$ do $4,30 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ na temperaturi $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pri konstantnoj koncentraciji ostalih reaktanata: $[\text{KBrO}_3]_0 = 6,30 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{KBr}]_0 = 1,50 \times 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ i $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 2,50 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$. Sve supstance (Merck) korišćene u eksperimentalnom radu bile su p.a. čistoće i nisu naknadno prečišćavane, a za pripremu rastvora korišćena je dejonizovana voda specifične otpornosti $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$ (Milli-Q, Millipore, USA) i sadržaja nečistoće od $1 \times 10^{-2} \text{ ppm}$.

Za numeričku simulaciju oscilatorne evolucije Belousov–Žabotinski oscilatornog sistema korišćen je deterministički pristup koji se zasniva na numeričkoj integraciji sistema diferencijalnih jednačina. Numerički postupak je izveden na PC računaru primenom Gearov-og algoritma [94] sa promenljivim korakom, koji koristi matricu Jakobijana za lociranje oblasti nestabilnosti i prilagođavanje koraka integracije. Početni uslovi u svim numeričkim simulacijama na temperaturi od $25 \text{ }^\circ\text{C}$ odgovaraju eksperimentalnim uslovima, a početna koncentracija $[\text{H}^+]_0$ u numeričkim simulacijama izračunata je iz

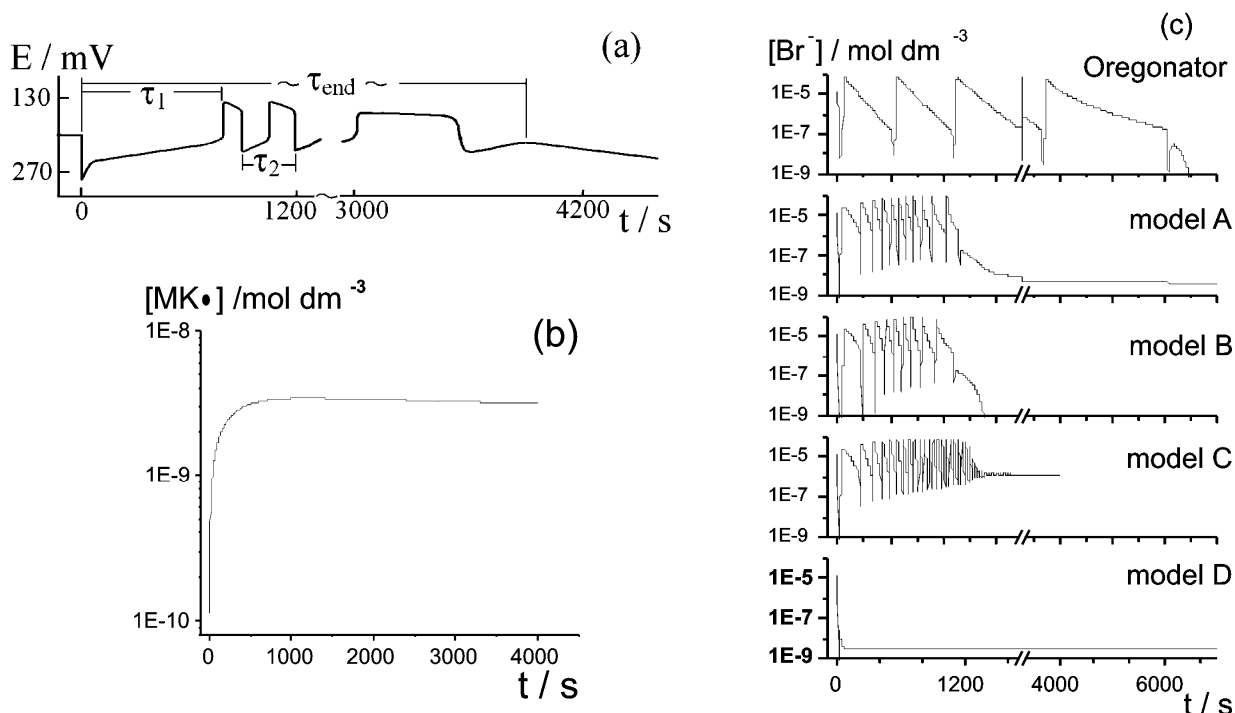
izraza: $[H^+]_0 = 0,006 + 1,276[H_2SO_4]_0$ [95] i za eksperimentalno uzetu vrednost $[H_2SO_4]_0 = 1,00 \text{ mol dm}^{-3}$ iznosi $[H^+]_0 = 1,29 \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentracija inermedijarne vrste HOBr u numeričkim simulacijama je $[HOBr]_0 = 1,50 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

REZULTATI I DISKUSIJA

Imajući u vidu reakcione šeme i vrednosti konstanti brzina reakcija prikazanih u tabeli 1, kao i početne uslove za koje su postulirani predloženi modeli, izbor je sužen na nekoliko modela. Na osnovu brojnih preliminarnih numeričkih simulacija, modeli Oregonator (tabela 2), Radikalator (tabela 3), modeli A, B, C i D izvedeni iz GTF modela (tabela 4) i model BG (tabela 5) izabrani su kao polazni modeli za modeliranje uticaja malonske kiseline na oscilatornu evoluciju BŽ reakcije u uslovima zatvorenog reaktora. Pošto se u uslovima zatvorenog reaktora koncentracije reaktanata sa vremenom smanjuju, pri istim početnim uslovima kao u eksperimentu, koncentracije reaktanata nisu tretirane kao konstantne vrednosti i samo je koncentracija vode uračunata u konstante brzina odgovarajućih reakcija [28]. S ciljem da se ispita doslednost i primenljivost polaznih

modela, simulirana je evolucija BŽ sistema u intervalu početnih koncentracija malonske kiseline $8,00 \times 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} < [CH_2(COOH)_2]_0 < 4,30 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ na temperaturi od 25 °C.

Na slici 1 prikazana je eksperimentalno dobijena vremenska evolucija bromidnog jona pri početnoj koncentraciji malonske kiseline u sistemu od $1,60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i temperaturi od 25 °C (slika 1(a)), vremenska evolucija malonil radikala (MA^\cdot) koji je u Radikalator modelu kontrolni intermedijer (slika 1(b)), kao i oscilatorna evolucija bromidnog jona dobijena numeričkom simulacijom modela Oregonator, A, B, C i D (slika 1(c)) pri istim početnim uslovima kao u eksperimentu i sa vrednostima konstanti brzina datim u literaturi [2,27,86–88]. Vrednosti karakterističnih parametara oscilatorne evolucije kao što su predoscilatorni period, τ_1 , period druge oscilacije, τ_2 , dužina ukupne vremenske evolucije, τ_{end} (označeni na slici 1(a)), i broj oscilacija u oscilatornoj povorci, n , određene iz numerički simuliranih oscilograma, za BŽ sisteme sa različitim početnom koncentracijom malonske kiseline u sistemu, prikazane su uporedno sa eksperimentalno dobijenim vrednostima u tabelama 6a i 6b.



Slika 1. Oscilatorna evolucija bromidnog jona u uslovima zatvorenog reaktora, na temperaturi od 25 °C i početnoj koncentraciji malonske kiseline $[CH_2(COOH)_2]_0 = 1,60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; a) eksperimentalno dobijeni oscilogram, b) oscilogram dobijeni numeričkom simulacijom Radikalator modela i c) oscilogrami dobijeni numeričkom simulacijom modela Oregonator, A, B, C i D. Početne koncentracije ostalih eksternih vrsta u numeričkim simulacijama su iste kao u eksperimentu. U svim numeričkim simulacijama $[H^+]_0 = 1,29 \text{ mol dm}^{-3}$ [95] i $[HOBr]_0 = 1,50 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Figure 1. Oscillatory evolution of the bromide ion obtained under batch conditions, at the temperature 25 °C and the initial concentration of malonic acid $[CH_2(COOH)_2]_0 = 1.60 \times 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$; a) experimentally obtained oscillogram, b) oscillogram obtained by the numerical simulation using the Radicalator model and c) oscillograms obtained by the numerical simulation using the models Oregonator, A, B, C, D. The initial concentrations of the other external species are as in Experimental. Simulations of the same BZ systems assuming $[H^+]_0 = 1.29 \text{ mol dm}^{-3}$ [95] and $[HOBr]_0 = 1.50 \times 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$.

Tabela 6a. Karakteristični parametri oscilatorne evolucije određeni iz numerički simuliranih oscilograma na bazi modela Radikalator, Oregonator, A, B, C i D, na 25 °C i pri istim početnim uslovima kao u eksperimentima u kojima je realizovana monotona evolucija BŽ sistema

Table 6a. The characteristic parameters for oscillatory evolution determined by the numerical simulation using the models Oregonator, A, B, C and D at 25 °C, at the same initial conditions as in experiments whereas monotony evolution of the BZ systems was found

[CH ₂ (COOH) ₂] ₀ / 10 ⁻³ mol dm ⁻³	Model	Vrednosti oscilatornih parametara			
		τ_1 / s	τ_{end} / s	τ_2 / s	n
8,00	Eksperimentalne vrednosti	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	57	3112	1899	2
	A	47	670	119	5
	B	64	734	140	4
	C	43	2040	120	22 + sin. osc
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			
9,00	Eksperimentalne vrednosti	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	64	5223	3859	2
	A	47	763	115	6
	B	64	759	136	4
	C	47	2040	115	22 + sin. osc
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			

Tabela 6b. Karakteristični parametri oscilatorne evolucije BŽ sistema dobijeni eksperimentalno i numeričkom simulacijom modela Radikalator, Oregonator, A, B, C i D na temperaturi od 25 °C

Table 6b. The characteristic parameters for oscillatory BZ reactions obtained experimentally and by the numerical simulation using the models Oregonator, A, B, C and D at 25 °C

[CH ₂ (COOH) ₂] ₀ / 10 ⁻² mol dm ⁻³	Model	Vrednosti oscilatornih parametara			
		τ_1 / s	τ_{end} / s	τ_2 / s	τ_1 / s
1,20	Eksperimentalne vrednosti	1160	3000	756	2
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	57	5932	874	4
	A	47	931	116	7
	B	64	902	128	6
	C	47	2030	119	22 + sin. osc
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			
1,60	Eksperimentalne vrednosti	770	3936	324	6
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	51	6208	572	6
	A	47	1156	115	11
	B	61	1121	121	9
	C	54	2020	115	22 + sin. osc
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			
2,20	Eksperimentalne vrednosti	546	5040	192	12
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	47	8933	383	11
	A	47	1469	115	16
	B	64	1318	116	13
	C	47	2015	105	22 + sin. osc.
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			

Tabela 6b. Nastavak
Table 6a. Continued

[CH ₂ (COOH) ₂] ₀ / 10 ⁻² mol dm ⁻³	Model	Vrednosti oscilatornih parametara			
		τ_1 / s	τ_{end} / s	τ_2 / s	τ_1 / s
3,20	Eksperimentalne vrednosti	372	6960	108	25
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	47	15285	267	24
	A	47	1966	110	25
	B	64	1824	111	22
	C	47	2015	104	22 + sin. osc.
4,30	Eksperimentalne vrednosti	300	10440	96	37
	Radikalator	Nema pojave oscilatorne evolucije			
	Oregonator, $f=2$	47	24340	199	44
	A	49	2603	102	37
	B	64	2410	105	33
	C	47	2015	104	22 + sin. osc.
	D	Nema pojave oscilatorne evolucije			

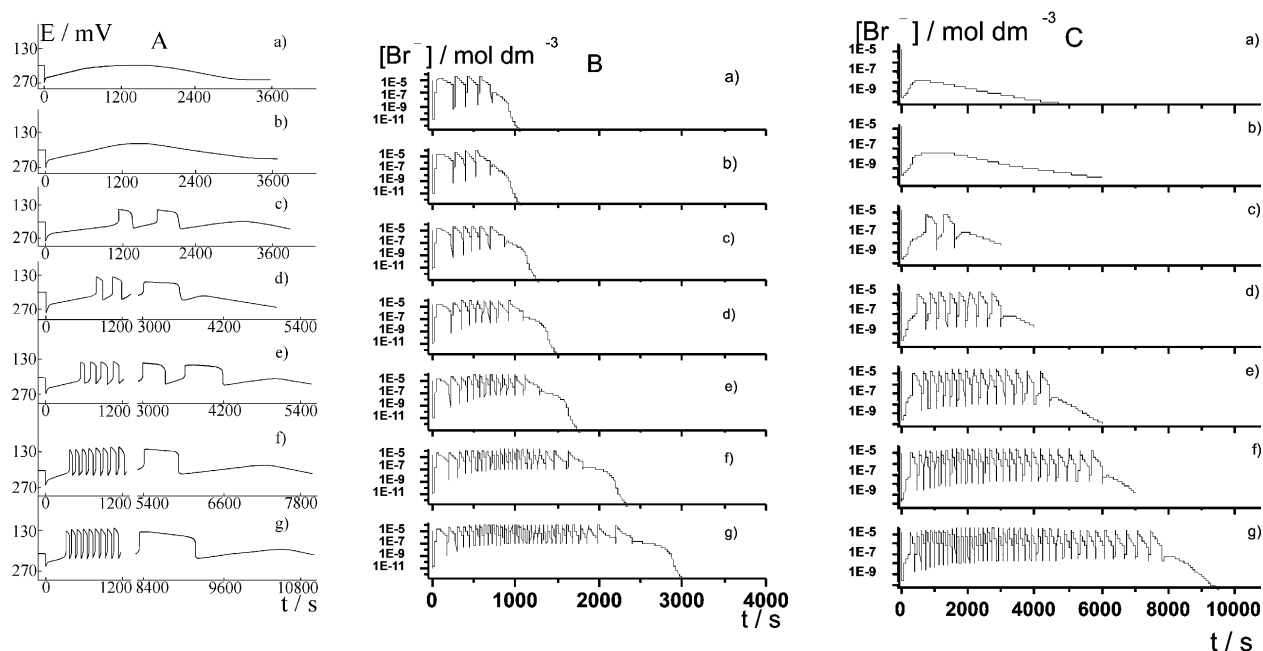
Na onovu rezultata prikazanih na slici 1 i u tabeli 6b, može se zaključiti da model Radikalator i model D u ispitivanim uslovima ne reprodukuju eksperimentalno dobijenu vremensku evoluciju BŽ sistema. Simulirani oscilogrami na bazi modela C, od eksperimentalno dobijenih oscilograma suštinski se razlikuju po obliku oscilograma, jer se na kraju povorke asimetričnih oscilacija javlja povorka simetričnih sinusoidalnih oscilacija izrazito malih amplituda koje se prigušuju sa vremenom. Iako teorijska predviđanja dobijena numeričkom simulacijom modela Oregonator, A i B, pokazuju da se ovi modeli, generalno, mogu primeniti za modeliranje BŽ reakcije u ispitivanim početnim uslovima, njihova usaglašenosti sa eksperimentom je loša, jer pre svega ne simuliraju eksperimentalno dobijenu monotonu evoluciju pri najnižim početnim koncentracijama malonske kiseline u sistemu od $8,00 \times 10^{-3}$ i $9,00 \times 10^{-3}$ mol dm⁻³ (tabela 6a) U intervalu početnih koncentracija $1,20 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³ < [CH₂(COOH)₂]₀ < $4,30 \times 10^{-2}$ mol dm⁻³, Oregonator model i modeli A i B daju u pogledu oblika oscilograma i broja oscilacija, n , zadovoljavajuće slaganje sa eksperimentom (slike 2A i 2B i tabela 6b) ali je predoscilatorni period, τ_1 , u svim modelima drastično kraći od eksperimentalno dobijenih vrednosti, i ne menja se sa promenom početne koncentracije malonske kiseline, što je u suprotnosti sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

Numeričkom simulacijom modela BG sa novom intermedijernom vrstom Br₂O u istim početnim uslovi-

ma, dobijeni su oscilogrami prikazani na slici 2C, iz kojih su određene vrednosti karakterističnih parametara oscilatorne reakcije. Na slici 3 data je, uporedno sa eksperimentalnim rezultatima, promena karakterističnih parametara τ_1 , τ_2 , τ_{end} i n sa promenom početne koncentracije malonske kiseline, dobijena numeričkom simulacijom modela B i BG. Prikazani rezultati pokazuju da teorijska predviđanja BG modela pokazuju najbolje slaganje sa eksperimentalno dobijenim rezultatima.

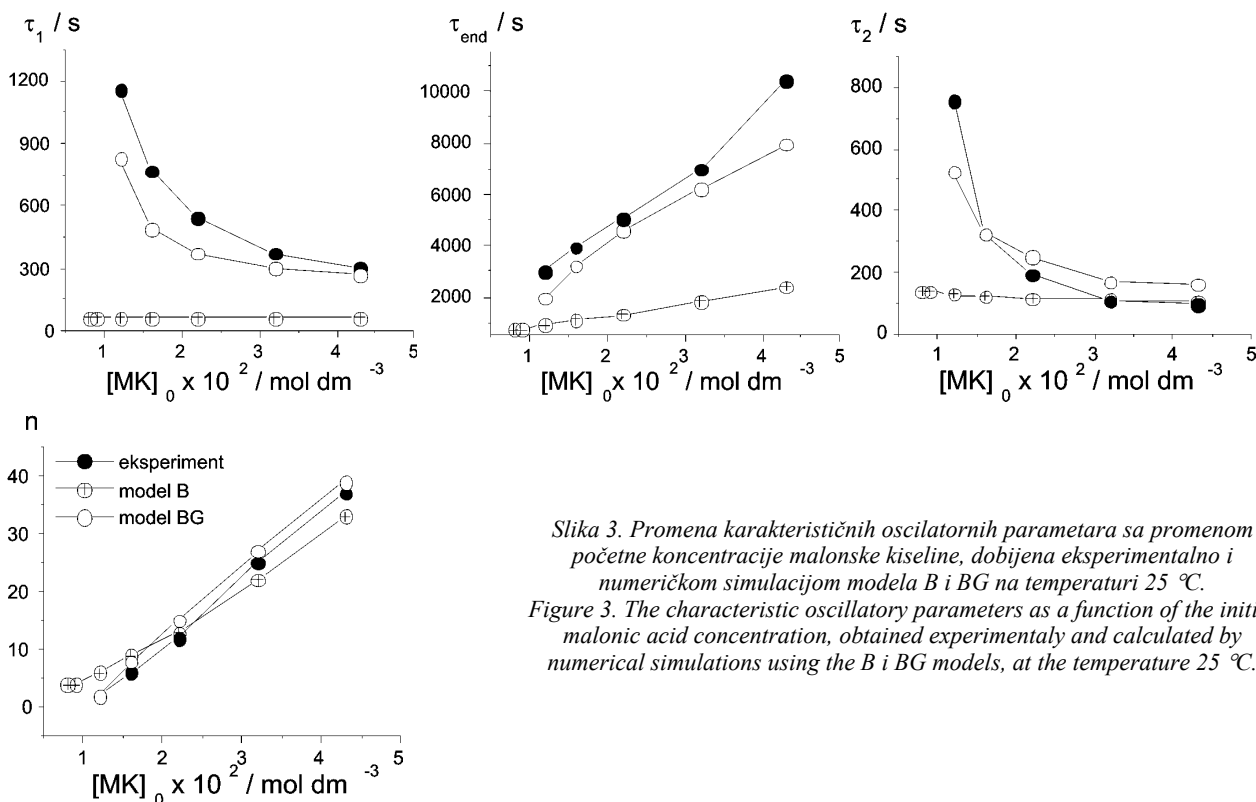
ZAKLJUČAK

Rezultati modeliranja uticaja malonske kiseline na evoluciju Belousov–Žabotinski reakcije u uslovima zatvorenog reaktora pokazuju da model BG, za razliku od prethodno simuliranih modela, uspešno simulira monotonu evoluciju sistema pri najnižim početnim koncentracijama malonske kiseline u ispitivanom intervalu koncentracija. Na osnovu prikazanih rezultata može se zaključiti da teorijska predviđanja, pojave i dužine predoscilatornog perioda, oblika oscilograma, karakterističnih vremena oscilatorne evolucije i broj oscilacija u oscilatornoj povorci, dobijeni numeričkom simulacijom modela BG, pokazuju izuzetno visok stepen usaglašenosti sa eksperimentom. Model BG se bez naknadne modifikacije modela i korekcije konstanti brzina reakcije, može uspešno primeniti za modeliranje složene evolucije BŽ reakcije u uslovima zatvorenog reaktora.



Slika 2. Oscilogrami dobijeni eksperimentalno i numeričkom simulacijom BZ reakcije na temperaturi 25 °C i početnoj koncentraciji malonske kiseline (mol dm^{-3}): a) $8,00 \times 10^{-3}$; b) $9,00 \times 10^{-3}$; c) $1,20 \times 10^{-3}$; d) $1,60 \times 10^{-3}$; e) $2,20 \times 10^{-3}$; f) $3,20 \times 10^{-3}$; g) $4,30 \times 10^{-3}$; A) eksperimentalno dobijeni oscilogrami; B) oscilogrami dobijeni numeričkom simulacijom modela B; C) oscilogrami dobijeni numeričkom simulacijom modela BG. Početni uslovi u numeričkim simulacijama su isti kao na Slici 1.

Figure 2. Oscillograms obtained experimentally and by numerical simulation of the BZ reaction at the temperature 25 °C and initial concentration malonic acid $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$ (mol dm^{-3}): a) $8,00 \times 10^{-3}$; b) $9,00 \times 10^{-3}$; c) $1,20 \times 10^{-3}$; d) $1,60 \times 10^{-3}$; e) $2,20 \times 10^{-3}$; f) $3,20 \times 10^{-3}$; g) $4,30 \times 10^{-3}$; A) experimentally obtained oscillograms; B) oscillograms obtained by numerical simulation using the model B; C) oscillograms obtained by numerical simulation using the mode BG. The initial conditions in the numerical simulations are same as in Figure 1.



Slika 3. Promena karakterističnih oscilatornih parametara sa promenom početne koncentracije malonske kiseline, dobijena eksperimentalno i numeričkom simulacijom modela B i BG na temperaturi 25 °C.

Figure 3. The characteristic oscillatory parameters as a function of the initial malonic acid concentration, obtained experimentally and calculated by numerical simulations using the B i BG models, at the temperature 25 °C.

Zahvalnost

Autor se zahvaljuje Ministarstvu za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije (projekat br. 142025) na finansijskoj podršci.

LITERATURA

- [1] R.J. Field, M. Burger, *Oscillations and Traveling Waves in Chemical System*, Mir, Moscow, 1988.
- [2] P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [3] S.K. Scott, *Chemical Chaos*, Clarendon Press, Oxford, 1991.
- [4] W.C. Bray, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 1262.
- [5] W.C. Bray, H.A. Liebhaftsky, *J. Am. Chem. Soc.* **33** (1931) 38.
- [6] B.P. Belousov, *Sbornik Referatov po Radiatsionnoi Meditsine, Medigz, Moskow*, 1, 1958, 145.
- [7] A.M. Zhabotinski, *Biofizika* **9** (1964) 306.
- [8] T.S. Briggs, W.C. Rauscher, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 496.
- [9] E. Körös, the 4th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, Belgrade, 1998, 192.
- [10] J. Higgins, *Dynamics and Control in Cellular Reactions in Control of Energy Metabolism*, Ch. 1, Academic Press, New York, 1965.
- [11] G. Ertl, P.R. Norton, J. Rustug, *Phys. Rev. Lett.* **49** (1982) 177.
- [12] N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, V. Vukojević, Lj. Kolar-Anić, *Anal. Bioanal. Chem.* **381** (2005) 775.
- [13] N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, V. Vukojević, M. Mijatović, J. Ćirić, Z. Marković, S. Marković, Lj. Kolar-Anić, *Anal. Chim. Acta* **582** (2) (2007) 367.
- [14] N. Pejić, S. Blagojević, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, *Anal. Bioanal. Chem.* **389** (6) (2007) 2009.
- [15] A. Zhabotinski, G. Frank, *Oscillating Processes In Biological And Chemical System*, Nauka, Moskow, 1967.
- [16] V. Vavilin, A. Zhabotinski, *Kinet. Catal.* **10** (1969) 83.
- [17] E. Hansen, P. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2696.
- [18] K. Showalter, *J. Chem. Phys.* **73** (1080) 3735.
- [19] E. Körös, M. Orban, Z. Nagy, *J. Phys. Chem.* **77** (1973) 3122.
- [20] M. Orban, E. Körös, *J. Phys. Chem.* **82** (14) (1978) 1672.
- [21] G. Nicolis, J. Portnow, *Chem. Rev.* **73** (1973) 365.
- [22] I. Habon, E. Körös, *Ann. Univ. Sci. Budap. Rolan. Eotvos Nomin. Sect. Chim.* **15** (1979) 23.
- [23] E. Körös, M. Burger, V. Friedrich, L. Ladanyi, Z. Nagy, M. Orban, *Farad. Symp. Chem. Soc.* **9** (1974) 28.
- [24] P. Sørensen, T. Lorenzen, F. Hynne, *J. Phys. Chem.* **100** (49) (1996) 19192.
- [25] P. De Kepper, J. Epstein, *J. Chem. Phys.* **75** (1981) 189.
- [26] K. Bar-Eli, W. Geisler, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 3461.
- [27] П.С. Стрижак, *Детерминированный хаос в химии, Академ-періодика, Київ*, 2002.
- [28] L. György, T. Turányi, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 7162.
- [29] L. Hegedűs, M. Wittmann, Z. Noszticzius, S. Yan, A. Sirmungkala, H.D. Försterling, R.J. Field, *Faraday Discuss.* **120** (2001) 21.
- [30] Ž. Čupić, *Modeliranje mehanizma oscilatornih katalitičkih procesa sa primenom na reakciju razlaganja vodonik-peroksida*, Doktorska disertacija, Univerzitet u Beogradu, 1998.
- [31] Lj. Kolar-Anić, S. Anić, V. Vukojević, *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2004.
- [32] G. Schmitz, *J. Chim. Phys.* **84** (1987) 957.
- [33] K. Pelle, M. Wittman, K. Lovrics, Z. Noszticzius, M.L. Turco Liveri, R. Lombardo, *J. Phys. Chem. A* **108** (2004) 5377.
- [34] S. Blagojević, S. Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** (2008) 6658.
- [35] A. Andronov, A. Witt, E. Khaikin, *Theory of Oscillators*, Pergamon, Oxford, 1966.
- [36] J. Maselko, *Chem. Phys.* **67** (1982) 17.
- [37] Z. Noszticzius, M. Wittman, P. Stirliling, *J. Chem. Phys.* **86** (1987) 1922.
- [38] J. Maselko, I. Epstein, *J. Phys. Chem.* **88** (1984) 5305.
- [39] G. Nicolis, *Introduction to Nonlinear Science*, University Press, Cambridge, 1995.
- [40] P. Gray, S.K. Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- [41] Lj. Kolar-Anić, S. Anić, *Novi izazovi u katalizi*, Paula Putanov (urednik), SANU, Novi Sad, 1997.
- [42] A. J. Lotka, *J. Am. Chem. Soc.* **42** (1920) 1595.
- [43] I. Prigogine, R. Lefever, *J. Chem. Phys.* **48** (1968) 1695.
- [44] R.M. Noyes, R.J. Field, R.C. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 7315.
- [45] R.J. Field, E. Körös, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 8649.
- [46] R.J. Field, R.M. Noyes, *J. Chem. Phys.* **60** (1974) 1877.
- [47] P. De Kepper, I.R. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 49.
- [48] Z. Noszticzius, H. Farkas, Z.A. Schelly, *React. Kinet. Cat. Lett.* **25** (1984) 305.
- [49] P. Gray, S.K. Scott, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **90** (1986) 985.
- [50] H.D. Försterling, S. Murány, Z. Noszticzius, *J. Phys. Chem.* **94** (1990) 2915.
- [51] V. Vavilin, A. Zhabotinski, *Kinet. Catal.* **10** (1969) 83.
- [52] V. Vavilin, A. Zhabotinski, *Kinet. Katal.* **10** (1969) 657.
- [53] J. Tyson, J. Keener, *Physica D* **32** (1988) 327.
- [54] R.J. Field, *J. Chem. Phys.* **63** (1975) 2289.
- [55] K. Showalter, R.M. Noyes, K. Bar-Eli, *J. Chem. Phys.* **69** (1978) 2514.
- [56] K. Bar-Eli, S. Haddad, *J. Phys. Chem.* **83a** (1979) 2944.
- [57] M. Orban, P. De Kepper, I. Epstein, *J. Am. Chem. Soc.* **104a** (1982) 2657.
- [58] L.J. Hudson, M. Hart, D. Marinko, *J. Chem. Phys.* **71** (1979) 1601.
- [59] R.D. Janz, D.J. Vanacek, R.J. Field, *J. Chem. Phys.* **73** (1980) 3132.
- [60] P. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **96** (1992) 9104.
- [61] D. Edelson, R.J. Field, R.M. Noyes, *Int. J. Chem. Kinet.* **9** (1979) 155.

- [62] G. Schmitz, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 3147.
- [63] G. Schmitz, *Stationare et Reactions Periodiques*, Thesis, Universite Libre de Bruxelles, 1983.
- [64] H.D. Försterling, S. Murány, Z. Noszticzius, *React. Kinet. Catal. Lett.* **42** (1990) 217.
- [65] L. György, S. Remple, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3159.
- [66] T. Turányi, L.György, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6594.
- [67] T. Turányi, L.György, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1931.
- [68] S. Blagojević, N. Pejić, S. Blagojević, Ž. Čupić, S. Anić, Lj. Kolar-Anić, the 8th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 2006, Belgrade, pp. 252–254.
- [69] S. Blagojević, S. Anić, The 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 2008, Belgrade, pp. 241–243.
- [70] S. Blagojević, Ž. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, the 9th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry, 2008, Belgrade, pp. 244–246.
- [71] S. Blagojević, S. Anić, Ž. Čupić, N. Pejić, Lj. Kolar-Anić, *Журнал физической химии* **83** (9) (2009) 1.
- [72] J. Tyson, *Non-Linear Phenomena in Chemical Dynamics*, Spinger-Verlag, Berlin, 1981, pp. 222–227.
- [73] J. Tyson, *J. Phys. Chem.* **86** (1982) 3006.
- [74] J. Tyson, J. Keener, *Physica D* **32** (1988) 327.
- [75] S. Schmitz, P. Ortoleva, *J. Chem. Phys.* **72** (1980) 2733.
- [76] W. Geiseler, *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **86** (1982) 721.
- [77] P. De Kepper, K. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 480.
- [78] H.D. Försterling, Z. Noszticzius, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2740.
- [79] Z. Noszticzius, E. Noszticzius, Z. S. Shelly, *J. Phys. Chem.* **87** (1983) 510.
- [80] F. Ariese, Z. Ungvárai-Nagy, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1.
- [81] R. J. Field, H. D. Försterling, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 1496.
- [82] G. Kshirsagar, R. J. Field, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 7074.
- [83] M. Bursa, L. Perissinotti, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 1572.
- [84] E. Hansen, P. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 682.
- [85] E. Hansen, P. Ruoff, *J. Phys. Chem.* **93** (1989) 2696.
- [86] L. György, S. Remple, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3159.
- [87] T. Turányi, L.György, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 6594.
- [88] T. Turányi, L.György, R.J. Field, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 1931.
- [89] V. Gáspár, G. Bazsa, M. Beck, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 5495.
- [90] V. Gáspár, P. Galambosi, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 2222.
- [91] V. Gáspár, Z. Noszticzius, H. Farakas, *React. Kinet. Catal. Lett.* **33** (1987) 81.
- [92] R. J. Field, P.M. Boyd, *J. Phys. Chem.* **89** (1985) 3707.
- [93] Y. Sasaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **61** (1988) 1479.
- [94] C. W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.
- [95] E. B. Robertson, H. B. Dunford, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 5080.
- [96] E.Y. Kalishin, M.M. Goncharenko, V.A. Khavrus, P.E. Strizhak, *Kinet. Catal.* **43** (2002) 233.
- [97] R. Johnson, S.K. Scott, B.W. Thompson, *Chaos* **7** (1997) 350.

SUMMARY

MODELING INFLUENCE OF THE MALONIC ACID ON OSCILLATORY EVOLUTION OF THE BELOUSOV ZHABOTINSKY REACTION IN CLOSED REACTOR

Slavica M. Blagojević

Faculty of Pharmacy, University of Belgrade, Vojvode Stepe 450, 11000 Belgrade

(Review paper)

Several known models of the Belousov-Zhabotinski (BZ) reaction and their use for the numerical simulation under conditions of the closed isothermal reactor are presented. Critical valuation of the models, based on comparative analysis of experimental and numerical results, is given. It is shown that BG model gives the best results.

Ključne reči: Belousov–Zhabotinsky reakcija • Nelinearna dinamika • Oscilatorna reakcija

Key words: Belousov–Zhabotinsky reaction • Non-linear dynamics • Oscillatory reaction