

UNIVERZITET U BEOGRADU
FAKULTET ZA FIZIČKU HEMIJU

Kristina Z. Stevanović

**ANALIZA DOPRINOSA HETEROGENIH
PROCESA U OKSIDACIONOJ GRANI
BREJ-LIBHAFSKI OSCILATORNE
REAKCIJE**

doktorska disertacija

Beograd, 2021.

UNIVERSITY OF BELGRADE
FACULTY OF PHYSICAL CHEMISTRY

Kristina Z. Stevanović

**ANALYSIS OF THE CONTRIBUTION OF
HETEROGENEOUS PROCESSES IN THE
OXIDATION BRANCH OF THE BRAY-
LIEBHAFSKY OSCILLATORY REACTION**

Doctoral Dissertation

Belgrade, 2021.

Mentor:

Dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Članovi komisije:

Dr Ljiljana Kolar-Anić, profesor emeritus

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Itana Nuša Bujanja, naučni saradnik i asistent sa doktoratom

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Maja Milojević-Rakić, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Dr Željko Čupić, naučni savetnik

Univerzitet u Beogradu, Institut za hemiju, tehnologiju
i metalurgiju, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Dr Ana Stanojević, docent

Univerzitet u Beogradu, Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane: _____

Prvesnstveno se zahvaljujem mom mentoru prof. dr Dragomiru Stanisavljevu za sve prenešeno znanje tokom mog istraživačkog rada i na pomnom praćenju svake faze rada, pristupačnosti, korekcija koje su obogatile moj rad i pomoći prilikom prevazilaženja mnogih eksperimentalnih problema. Posebno hvala, na stečenom znanju u sveobuhvatnom i temeljnom eksperimentalnom pristupu u istraživanjima.

Veliku zahvalnost dugujem prof. dr Ljiljani Kolar-Anić koja mi je omogućila da postanem deo istraživačkog tima i na posevćenosti prilikom mog rada i u toku izrade ove disertacije. Hvala na pomoći pri razumevanju pojedinih problematika i prevazilaženju poteškoća na koje sam naišla tokom rada.

Takođe, velika zahvalnost dr Zeljku Čupiću na pažljivom čitanju ove disertacije, kao i primedbama i sugestijama koje su obogatile kako moj rad, tako i datu disertaciju.

Zahvaljujem se i dr Itani Nuša Bubanja za pomno praćenje mog eksperimentalnog rada i pomoći pri istom, ali i sve ostalo prenešeno znanje tokom mog celokupnog istraživačkog rada.

Hvala docentu dr Maji Milojević Rakić na korisnim savetima i sugestijama.

Veliko hvala docentu dr Ani Stanojević na budnom praćenju mog istraživačkog rada, svoj pomoći i sugestijama tokom istog.

Posebnu zahvalnost dugujem dr Maji Pagnacco i dr Jeleni Maksimović na svojoj podršci, pomoći u kriznim situacijama, osloncu u ključnim momentima, kao i svim sugestijama i prenešenom znanju zahvaljujući kojima je znatno napredovao moj rad, ali i ja kao istraživač.

Hvala svim ostalim dragim kolegama iz laboratorija 373 i 375.

Ogromnu zahvalnost dugujem Dimitriju Đorđeviću na svu podršku i prijatnu atmosferu prilikom izrade ove disertacije.

Takođe, posebna zahvalnost za Darka Popova za oslonac, podršku i ljubav koju mi je pružio tokom izrade ove disertacije. Nije bilo lako, znam.

Ovaj rad posvećujem mojim roditeljima Veri i Zoranu.

Naslov disertacije

Analiza doprinosa heterogenih procesa u oksidacionoj grani Brej-Libhafski oscilatorne reakcije

Rezime

U ovoj doktorskoj tezi je ispitivana reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom u kiseloj sredini, kao važan podsistem Brej-Libhafski (BL) oscilatorne reakcije. Reakcija je praćena potenciometrijskom i spektrofotometrijskom metodom, dok je količina jodata produkovanog na kraju reakcije određivana titracijom sa jodidnim jonima u višku primenom metode zaustavljenog protoka (stopped-flow). Proces je ispitivan na tri radne temperature (19, 23 i 27 °C). Utvrđeno je da reakciji oksidacije prethodi indukcioni period u kome dolazi samo do katalitičke razgradnje vodonik-peroksida, ukazujući na postojanje velike termodinamičke barijere za oksidaciju joda. U radu je na osnovu literaturnih podataka procenjena veličina ove barijere. Obzirom da se reakcija odvija u gotovo izotermalnim uslovima, iniciranje ovog procesa i njegova nagla dominacija nakon indukcionog perioda, ukazali su na moguće uspostavljanje vrlo specifične neravnotežne preraspodele energije u sistemu. Na prirodu ovih procesa prvo je ukazano ispitivanjem efekta mehaničkog mešanja. Nasuprot očekivanjima, prisustvo mešanja je dovelo do izuzetne stohastičnosti u dužini trajanja indukcionog perioda. Data stohastičnost rezultata, u ovakvom hemijskom sistemu, vrlo jednostavnog početnog sastava, može se povezati sa formiranjem kiseoničnih nukleusa različitih kritičnih veličina. Shodno tome pretpostavljeno je da nukleacioni procesi imaju važno mesto u reakcionom mehanizmu, a njihova važnost dodatno je naglašena dodatkom hemijski inertnog staklenog praha u reakcionu smesu. Prisustvo centara nukleacije je u svim eksperimentima znatno smanjilo dužine indukcionih perioda i standardne devijacije. Dobijeni rezultati daju uvid u mogući način sprežanja hemijskih i heterogenih procesa u ovakvom i njemu sličnim sistemima.

Ključne reči: jod, vodonik-peroksid, oksidacija, indukciono period, nukleacija, metoda zaustavljenog protoka, oscilatorne reakcije, BL oscilator

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija – Hemijska kinetika i Fizička hemija - Dinamika nelinearnih procesa

UDK broj:

Title

Analysis of the contribution of heterogenic processes in the oxidation branch of the Bray-Libhafsky oscillatory reaction

Abstract

In this thesis the oxidation of iodine with hydrogen-peroxide in an acidic medium, as an important subsystem of the Bray-Liebhafsky (BL) oscillatory reaction, was investigated. The reaction was followed by the potentiometric and spectrophotometric method, while the amount of iodine produced at the end of the reaction was determined by the titration with iodide ions in excess using the stopped-flow method. The process was investigated on three working temperatures (19, 23 and 27 °C). It was determined that the oxidation reaction is preceeded by an induction period of only catalytic hydrogen peroxide decomposition, which points to an existance of a large thermodynamic barrier for iodine oxidation. In the thesis, the size of the given barrier was estimated using literature data. Considering the reaction is almost isothermal, initiating of this process and its sudden domination, after the induction period, pointed to a possible establishing of a very specific nonequilibrium energy redistribution in the system. The nature of these processes was analysed by investigating the effects of mechanical mixing. Despite the expectations, the presence of mixing leads to an outsized stochasticity of induction times. The given stochasticity of the results, in this chemical system of a very simple initial composition, is assumed to be connected with the formation of critical oxygen nuclei of different critical sizes. In accordance with that, it is proposed that the nucleation processes have an important role in the reaction mechanism, and their importance is additionally pointed out by adding chemically inert glass powder in the reaction mixture. The presence of the nucleation centers in every experiment has greatly reduced the lenght of the induction periods as well as the standard deviations of results. The obtained results give insight into a possible way of coupling of chemical and heterogeneous processes in this system and similar systems.

Keywords: iodine, hydrogen peroxide, oxidation, induction period, nucleation, stopped-flow method, oscillatory reactions, BL oscillator

Scientific field: Physical chemistry

Scientific discipline: Physical Chemistry – Chemical kinetics and Physical Chemistry – Dynamics of the nonlinear processes

UDC number:

Sadržaj

1. Uvod u problematiku.....	1
1.1. Breg Libhafske oscilatorna reakcija.....	2
1.2. Oksidacija joda vodonik-peroksidom	4
1.3. Određivanje koncentracije jodatnih jona u prisustvu vodonik-peroksida.....	9
1.3.1. Dašmanova reakcija.....	9
1.3.2. Reakcija između vodonik-peroksida i jodidnih jona.....	10
1.4. Supersaturacija kiseonikom i nukleacija gasne faze.....	10
1.4.1. Klasična teorija nukleacije	11
1.4.2. Izračunavanje vrednosti energije energetske barijere nukleacije gasa iz prezasićenih tečnosti.....	16
1.5. Termodinamički i kinetički parametri hemijskih reakcija.....	19
1.5.1. Redukcioni potencijali	21
1.5.2. Latimerovi dijagrami.....	22
1.5.3. Mehanizmi prenosa elektrona – kinetički faktori	23
2. Cilj rada	25
3. Eksperimentalni deo.....	26
3.1. Hemikalije.....	26
3.2. Metode	26
3.2.1. Potencimetrija	26
3.2.2. ULJ/VID spektrofotometrija.....	27
3.3. Eksperimentalne postavke	28
3.3.1. Eksperimentalna postavka za kinetičko razdvajanje reakcija jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid i za određivanje stepena konverzije joda u jodat.....	28
3.3.2. Eksperimentalna postavka za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u vremenu	29
3.4. Eksperimentalne procedure	31
3.4.1. Eksperimentalna procedura A – Prva grupa eksperimenata vezana za primenu stopped-flow metode za kinetičko razdvajanje reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku.....	32

3.4.2.	Eksperimentalna procedura B – Druga grupa eksperimenata vezana za istovremeno praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski i spektrofotometrijski na 27 °C bez mehaničkog mešanja tokom reakcije	33
3.4.3.	Eksperimentalna procedura C – Treća grupa eksperimenata vezana za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C, 23 °C i 27 °C i ispitivanje efekta mehaničkog mešanja	33
3.4.4.	Eksperimentalna procedura D – Četvrta grupa eksperimenata vezana za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C i 27 °C i ispitavanje efekta dodatka čestica inertnog stakla.....	33
4.	Rezultati i diskusija	36
4.1.	Primena stopped-flow metode za kinetičko razdvajanje reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku.....	36
4.2.	Rezultati eksperimenata istovremenog praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski i spektrofotometrijski na 27 °C bez mešanja tokom reakcije.....	40
4.2.1.	Analiza termodinamike redoks procesa reakcije	42
4.2.2.	Stopped – flow titracija jodata jodidnim jonima u višku u reakciji oksidacije joda vodonik-peroksidom	44
4.3.	Ispitivanje efekta mehaničkog mešanja. Rezultati eksperimenata praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C, 23 °C i 27 °C.....	47
4.3.1.	Stohastičnost rezultata i nukleacija gasne faze	51
4.3.2.	Kolaps nestabilnih nukleusa - lokalno oslobađanje energije u sistemu.....	54
4.4.	Ispitavanje efekta dodatka čestica inertnog stakla. Rezultati eksperimenata praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C i 27 °C	57
4.4.1.	Efekat staklenog praha i nukleacije. Diskusija dobijenih rezultata uticaja stakla u odnosu na efekat mešanja i dosadašnje literaturne podatke	62
4.4.2.	Efekat skraćivanja indukcionih vremena u prisustvu drugih komponenata. Diskusija u skladu sa postojećim literaturnim podacima.....	64
4.4.3.	Stohastičnost reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Diskusija dobijenih rezultata u skladu sa literaturom.....	65
4.4.4.	Poređenje sa drugim sistemima sa izraženom stohastikom. Diskusija dobijenih rezultata u skladu sa onima iz literature	66
5.	Zaključak.....	70
6.	Literatura.....	71
7.	Prilozi	76

7.1.	Prilog A. Izvođenja formula i proračuni	76
7.1.1.	Dobijanje izraza za brzinu homogene nukleacije	76
7.1.2.	Višekomponentni sistemi i aditivnost apsorbancije	76
7.1.3.	Spektar joda	78
7.1.4.	Dobijanje izraza za maksimum Helmholtzove energije za nukleaciju	79
7.2.	Prilog B. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze	81
7.3.	Prilog C. Biografija.....	82
	Izjava o autorstvu	83
	Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije doktorskog rada.....	84
	Izjava o korišćenju.....	85

1. Uvod u problematiku

Različiti hemijski procesi u prirodi, iako od vitalnog značaja za funkcionisanje života, i to na različitim nivoima organizacije, ipak poseduju termodinamičke barijere koje se moraju savladati ne bi li se uopšte odveli. Priroda je sama po sebi razvila mehanizme koji omogućuju neophodni dotok energije ovakvim sistemima u cilju savladavanja navedenih barijera. Neki od ovih mehanizama su veoma jednostavni i očigledni. Najjednostavniji primer aktiviranja pojedinih hemijskih procesa jeste prosto zagrevanje sistema u kome se on odvija ili aktiviranje primenom različitog tipa zračenja. Takođe jedan od veoma poznatih i široko zastupljenih načina aktiviranja hemijskih reakcija, naročito u biohemijskim sistemima, jeste upotreba katalizatora kao hemijske vrste koja ubrzava odvijanje procesa dok iz njega izlazi nepromenjena. Ipak, postoje i oni znatno kompleksniji i nedovoljno ispitani sistemi u kojima su se razvili novi specifični načini aktiviranja. Jedan primer navedenih novorazvijenih načina aktivacije jeste slučaj sprezanja hemijskih reakcija sa procesima sa velikim rasipanjima (disipacijom) energije. Jedan od dobro poznatih primera ovakvog vida sprezanja je sinteza ATP spregnuta sa difuzijom protona u ćelijama. Predmet ovog istraživanja je i moguća aktivacija jednog podsistema Brey Libhafske (BL) oscilatorne reakcije specifičnim procesima neravnotežne preraspodele energije, bez značajnijih promena temperature na makroskopskom nivou.

Hemijski oscilatorni sistemi su fenomen poznat skoro 100 godina, pa ipak njihov reakcioni mehanizam i reakciona dinamika su ipak i dalje nedovoljno poznati i razjašnjeni¹⁻⁵. Jedan od najjednostavnijih hemijskih oscilatora (prema početnom hemijskom sastavu) jeste Brey-Libhavske (BL) oscilatorna reakcija, koja se shodno tome često uzima kao model u ispitivanju oscilatornih sistema. Bliže poznavanje mehanizma hemijskih oscilatora pak može se postići pažljivim istraživanjem njihovih podsistema. Tu posebno mesto zauzima reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom.

Reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom je sistem koji ispoljava niz specifičnih karakteristika koje ga stoga čine najvećom zagonetkom u mehanizmu BL oscilatorne reakcije⁶⁻¹¹. Pored redukcije jodata do joda, ovaj proces periodično dominira dinamikom cele BL reakcije. Iako se unutar BL sistema reakcija oksidacije joda odvija spontano, kada je posmatrana posebno, izvan BL-a, njoj prethodi indukcion period u kome koncentracija joda ostaje nepromenjena, što ukazuje na postojanje energetske barijere koja se mora savladati ne bi li do reakcije došlo. S druge strane pokazano je da mnoštvo spoljnih faktora utiče na tok ove reakcije, posebno na dužinu indukcionog perioda koji prethodi reakciji.

Reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom predstavlja i bitan deo opšte hemije joda, shodno tome da se jodni sistemi javljaju kako u životnoj sredini (hemija mora, atmosferska hemija)¹²⁻¹⁸, tako i u živim organizmima¹⁹⁻²³. Osim toga, kao jedan od produkata fisije, jod zauzima mesto i u radiohemiji, što je naročito bitno kod predviđanja posledica nuklearnih nezgoda²⁴⁻²⁶.

Nedostatak dovoljno brzih, osetljivih i selektivnih metoda koje omogućavaju praćenje dinamike mnoštva intermedijernih vrsta koje se javljaju u ovoj reakciji, a koje mogu biti veoma reaktivne i kratkoživeće, onemogućavao je detaljniji eksperimentalni pristup u njenom ispitivanju. Jedan od načina da se stekne uvid u mehanizam reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom je određivanje jodata nastalog na kraju reakcije, odnosno stepena konverzije joda u jodat. Iako je u teorijskim razmatranjima opšte prihvaćeno da je krajnji produkt ove reakcije jodat, broj eksperimentalnih istraživanja koji ovo potvrđuje je iznenađujuće mali. Jedan od

razloga za ovu činjenicu je upravo nepostojanje metoda za selektivno određivanje koncentracije jodata iz reakcione smese. Razvoj metode koja omogućava određivanje jodata iz reakcione smese na kraju reakcije nezavisno od prisutnog vodonik-peroksida i dalje određivanja stepena konverzije joda u jodat pod različitim eksperimentalnim uslovima daje doprinos kako razumevanju mehanizma reakcije, tako i u analizi uticaja različitih faktora na njeno odvijanje.

Kako su još Brej i Libhafski^{1,2} primetili, BL reakcija, bez dodatih aktivatora, može da traje i više sati i još uvek nije sasvim razjašnjen mehanizam kojim ona periodično postaje dominantan proces u ukupnoj BL reakciji. BL oscilator pripada grupi hemijskih oscilatora koji se odlikuju produkcijom gasne faze. Iako nastanku nove faze u sistemu prethode procesi nukleacije²⁷⁻³⁰ ovi fenomeni nisu detaljno izučavani u kontekstu reakcionog mehanizma. Istraživanja BL podistema, oksidacije joda vodonik-peroksidom, prezentovana u ovoj disertaciji, ukazala su na potencijalno važan doprinos nukleacionih efekata u reakcionom mehanizmu. Obzirom na jednostavan početni hemijski sastav reakcione smese, komercijalno raspoložive supstance, kao i mogućnost izvođenja reakcije na sobnim temperaturama, gde su nukleacioni efekti izraženiji u odnosu na radne uslove BL reakcije, ovaj proces predstavlja dobar model sistem za izučavanje nukleacionih efekata. U analizi doprinosa ovih heterogenih efekata mehanizmu reakcije oksidacije joda, ispitivanje efekata mehaničkog mešanja je prvi izvor korisnih informacija. Pored ovih ispitivanja, važne informacije se mogu dobiti i indukovanjem nukleacionih procesa dodavanjem hemijski inertnih nukleacionih centara reakcionoj smesi.

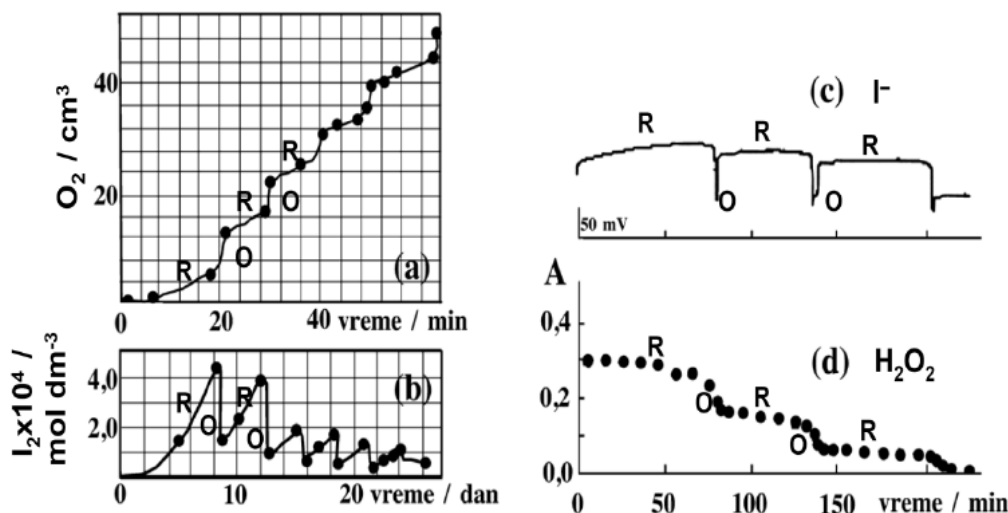
Za opisivanje toka i dinamike reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom, kao i predviđanje ponašanja ovog sistema kroz analizu navedenih faktora neophodno je kombinovati i termodinamički³¹ i kinetički pristup³². Termodinamički pristup govori o spontanosti određenih procesa, dok se kinetički bavi njihovom brzinom.

1.1. Brej Libhafski oscilatorna reakcija

Klasična hemijska kinetika nam govori da hemijske reakcije teku kroz monotono opadanje koncentracije reaktanata, odnosno monoton rast koncentracije proizvoda reakcije do uspostavljanja hemijske ravnoteže opisane ravnotežnom konstantom³². Koncentracije intermedijernih vrsta, bilo da ih je jedna ili više (zavisno od složenosti reakcije), sve prolaze kroz rast pa opadanje, pri čemu koncentraciona kriva u vremenu ima samo jedan maksimum³². Ovo je do dvadesetih godina XX veka važno za sve hemijske reakcije, bez izuzetka. Tada su se, sa razvojem eksperimentalnih tehnika za uspešno praćenje evolucije neravnotežnih sistema, pojavila nova saznanja. Brej¹ je u svom radu izneo stanovište da postoje hemijski sistemi u kojima ovo nije slučaj, odnosno da postoje reakcije u kojima se koncentracije reaktanata i produkata menjaju kaskadno (pri rastu, odnosno opadanju), a da pri tome koncentracije intermedijernih vrsta osciluju u vremenu. Reakcija koju je Brej ispitivao bila je prva otkrivena hemijska reakcija ovog tipa, dok je sa daljim razvojem eksperimentalnih tehnika otkriveno veliki broj drugih hemijskih oscilatora^{1,2}. Usled oscilatorne evolucije koncentracije intermedijernih vrsta ovakve reakcije nazvane su oscilatorne reakcije, dok se sistemi u kojima se one realizuju nazivaju hemijski oscilatori^{2,33-35}.

Hemijski oscilatorni sistemi mogu se grupisati na različite načine. Podela može biti načinjena na osnovu reagujućih vrsta, pa tako u velikoj grupi oksihalogenih oscilatora razlikujemo jodatne, bromatne i hloritne oscilatorne sisteme. U okviru date podele se npr. mogu izdvojiti oni koji uključuju metalni katalizator. Na osnovu ove karakteristike može pak

biti načinjena i prvobitna raspodela, drugim rečima postoji više različitih načina podele, ali ono što je naročito bitno razlikovati je da li je dati oscilator minimalan ili je nastao njegovom nadogradnjom. Takođe, postoje i oscilatori nastali spajanjem dva ili više oscilatora. Prvi hemijski oscilator u vodenoj sredini (homogen po početnom sastavu) je Bray-Liebhafsky (BL) oscilator^{1,2} koji pripada grupi jodatnih oscilatora. Pored njega ističe se kompleksniji Belousov-Žabotinski (BZ) oscilator^{36,37}, a njihovom kombinacijom dobijen je Brigs-Raušer (BR) oscilator^{3,38}, koji je, takođe, predmet mnogih istraživanja.

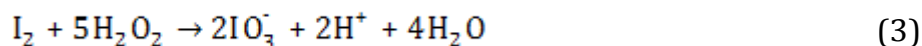
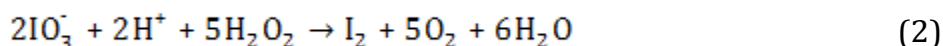


Slika 1. Prikaz kaskadne evolucije za reaktante (d)³⁹ i produkte¹ i oscilatorne evolucije za intermedijere (b³⁹ i c¹) u BL reakciji³⁴.

Kada je reč o BL reakciji, Brej je pokazao da katalitička razgradnja vodonik-peroksida na kiseonik i vodu u prisustvu vodoničnih i jodatnih jona, teče uz oscilatornu evoluciju joda kao intermedijerne vrste, ali i kaskadno izdvajanje kiseonika kao reaktanta¹ (Slika 1). Kasnije je utvrđena i oscilatorna promena intermedijernog jodida⁴⁰, kao i kaskadno opadanje koncentracije vodonik-peroksida kao reaktanta⁴¹. Dalji rad na ispitivanju ove reakcije nastavio je i Libhafski^{2,42}, koji je pored Breja dao i najveći doprinos njenom izučavanju, pa se u njihovu čast reakcija danas naziva Brej-Libhafski (BL) oscilatorna reakcija^{1,2,39,40,42-47}. Specifična vremenska evolucija ove hemijske reakcije potiče od toga što vodonik-peroksid naizmenično ima ulogu oksidacionog i redukcionog sredstva. Ukupni efekat ovih procesa u BL reakciji može se predstaviti reakcijom:



I rezultat je dve složene reakcije, koje naizmenično dominiraju:



U prvoj reakciji (2) vodonik-peroksid ima ulogu redukcionog sredstva pri čemu redukuje jodat do joda, dok u drugoj, reakciji (3), kao oksidaciono sredstvo vodonik-peroksid oksiduje jod natrag do jodata. Kao što se može uočiti jod ovde naizmenično nastaje, odnosno nestaje, te je jasna njegova oscilatorna evolucija u vremenu (slika 1). Obe ove reakcije, iako naizgled

jednostavne kao i sama BL reakcija, odvijaju se po veoma složenom mehanizmu uz mnoštvo intermedijernih vrsta, kao što su: I_2 , I^- , HIO , $HOIO^{46}$, ali i slobodnoradikalske vrste⁴⁸. Na složenost procesa prvi ukazuje Brej uočavajući između ostalog da se više kiseonika izdvaja tokom drugog stupnja, iako u njemu ne figuriše kiseonik direktno¹.

Iako su hemijski oscilatorni sistemi pojave koje su poznate gotovo stotinu godina, još uvek postoje nedoumice u vezi njihovog potpunog mehanizama. Zbog jednostavnog početnog sastava (vodeni rastvor sumporne kiseline, kalijum-jodata i vodonik-peroksida), reakcija BL se često bira kao model za istraživanje oscilatornih pojava. Bliže poznavanje mehanizma hemijskih oscilatora s druge strane može se postići pažljivim istraživanjem njihovih podsistema. Važno svojstvo reakcije BL je u tome što su reaktanti i redukcionne grane (2) i oksidacionne grane (3) stabilne komponente i stoga se obe grane mogu izučavati i izvan BL sistema. Ipak samo neke od navedenih intermedijernih vrsta koje se javljaju u BL sistemu su stabilne, dok je većina nestabilna i jako reaktivna. Samim tim ispitivanja ovih sistema su otežana zbog nedostatka brzih, osetljivih i selektivnih eksperimentalnih tehnika koje bi detektovale kratkoživeće intermedijere. S druge strane ove vrste mogu znatno uticati na reakcionu dinamiku. Izučavanje mehanizma podsistema BL reakcije, a posebno reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom, kao manje ispitano i nedovoljno razjašnjeno, u velikoj meri doprinosi boljem razumevanju mehanizma same BL reakcije, ali i hemiji joda uopšteno.

1.2. Oksidacija joda vodonik-peroksidom

Detaljniji uvid u mehanizam BL reakcije dobija se analizom njenih podsistema, ukoliko stabilnost njihovih reakcionih vrsta to i dozvoljava. Ipak, samo je redukciona grana BL reakcije, nezavisno, van BL sistema, detaljno ispitana. Zna se da je kinetika ove reakcije veoma bliska kinetici detaljno izučene Dašmanove reakcije⁴⁹. S druge strane, reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom, osim što i dalje nema razjašnjen mehanizam i kinetiku, s druge strane ispoljava niz vanrednih osobina, pa se stoga rasvetljenje neobičnih efekata opaženih u ovoj reakciji, ali i njenog mehanizma smatra ključem u razumevanju mehanizma i celokupne BL reakcije.

Unutar BL sistema, oksidaciona i redukciona grana naizmenično dominiraju. S druge strane, izolovanoj reakciji oksidacije joda vodonik-peroksidom prethodi indukcionni period koji na vremenskoj skali može zauzimati čitav raspon vrednosti, od nekoliko minuta pa do nekoliko sati, a opaženi su i slučajevi kad se reakcija uopšte ne dešava^{7,8,11}. Postojanje indukcionog perioda, čije se potpuno odsustvo može postići samo u prisustvu dodatnih komponenata u sistemu (joni srebra, jodata, žive itd.)^{7,9,11} je istovremeno i najzanimljiviji fenomen vezan za ovu reakciju. Pored toga njegova različita vremena trajanja, ali i to što različiti spoljni faktori (koncentracije reaktanata, svetlo, mehaničko mešanje itd.) jako utiču na njega (što se opet ogleda kroz dužinu trajanja) drugi su zagonetni i zanimljivi fenomeni ove reakcije.

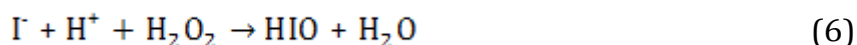
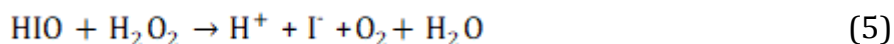
Libhafski je prvi ispitivao reakciju oksidacije joda nezavisno, van BL sistema¹¹. U svojim radovima sugerisao je da vodonik-peroksid ne reaguje direktno sa jodom i pretpostavio da je HIO jodna vrsta koja se oksiduje vodonik-peroksidom. Libhafski je bio tog stanovišta da je izučavanje procesa oksidacije navedenog jodnog intermedijera najbitnije u sagledavanju mehanizma kako reakcije oksidacije joda, tako i samog BL sistema. Međutim usled nedostataka eksperimentalnih tehnika koje bi omogućile praćenje koncentracija reakcionih vrsta u vremenu rad u ovom pravcu nije nastavljen u dužem vremenskom periodu.

Razvoj novih eksperimentalnih tehnika dovodi i do ponovnog ispitivanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Prvi značajan doprinos tome nakon Libhafsskog, dao je Furou⁷. Furou je, smatrao da je uspešno modeliranje ovog, kao i sličnih sistema, sprečeno usled nepoznavanja reakcija jodnih intermedijera HIO₂ i HIO. U skladu sa tim on je analizirao reakcije ova dva intermedijera u kiselim rastvorima koristeći se pri tome kompjuterskim modeliranjem, spektrofotometrijskim merenjima i različitim vidovima titracija.

Prema Furou, u skladu sa Libhafskim, oksidacija joda vodonik-peroksidom u viša oksidaciona stanja teče preko HIO intermedijera, koji u reakcionom sistemu nastaje iz joda hidrolizom:



i uvek je prisutan. Dalje prema Furou, za datu reakciju, pored intermedijera HIO, od posebnog su značaja reakcije i intermedijera I⁻. Rezultati njegovih eksperimenata u skladu su sa pretpostavkama Libhafsskog da u reakcionoj smesi dolazi do uspostavljanja ustaljenog stanja praćenog sporim izdvajanjem gasovitog kiseonika usled dva procesa:



Usled interkonverzije HIO i kroz reakcije (5) i (6), sistem ulazi u ustaljeno stanje koje karakteriše skoro nepromenjena koncentracija joda i spora produkcija kiseonika. U uspostavljenom ustaljenom stanju vidi se da jodid i HIO, nastali sporom hidrolizom joda, deluju kao katalizatori za razlaganje peroksida na vodu i kiseonik. Uspostavljanje i trajanje ustaljenog stanja odgovara indukcionom periodu reakcije. Tako indukcioni period teče samo uz navedenu razgradnju vodonik-peroksida bez vidljive promene količine joda u sistemu. Furou navodi da indukcioni period može da traje satima, te da ga smanjenje jodidne koncentracije skraćuje, a vidljiva svetlost produžava.

Pretpostavku o indirektnoj oksidaciji preko HIO vrste, Furou donekle potvrđuje eksperimentima sa krotonskom kiselinom koja zajedno sa HIO daje stabilnu vrstu jodohidrin. Takođe, meren je i izdvojeni kiseonik tokom reakcije pri različitim koncentracijama vodonik-peroksida. Rezultati tih merenja ukazali su da vodonik-peroksid u višku inhibira reakciju oksidacije, tako što pri visokim koncentracijama vodonik-peroksida reakcija (5) postaje dominantna i dovodi do uklanjanja HIO iz sistema prekidajući proces prevođenja u viša oksidaciona stanja.

Jedan od fenomena reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom jeste da u svim istraživanjima postoji pretpostavka da jod na kraju reakcije biva transformisan potpuno u jodat. Ipak niko od Furoa do sada nije izmerio jodat nastao na kraju reakcije, ili drugim rečima stepen konverzije joda u jodat. Problem za to je prevashodno prisutan vodonik-peroksid koji otežava određivanje jodata standardnim metodama, ali Furou je u eksperimentima u kojima je reakcija oksidacije joda izvođena u višku srebrnih jona, merio nastali jodat kroz odnos srebrojodata i srebrojodida istaloženih jonima srebra. Koncentraciju taloga srebra Furou je odredio jodometrijskom titracijom. Dobijen je stepen konverzije od 86%.

Još od Libhafsskog dugi niz godina smatralo se da reakcija oksidacije joda može da se odvija u značajnoj meri samo u prisustvu jodata koji zadržava nizak nivo jodida⁹. Skraćivanje indukcionih perioda postiže se takođe i u prisustvu Ag⁺, Tl⁺ i Hg²⁺ jona^{7,11}. Iako je ovaj efekat sa praktičnog stanovišta (tj. skraćivanje indukcionog perioda) dobar, dodavanje pomoćnih komponenata uvodi nove reakcije u sistemu i maskira važna reaktivna svojstva. Značajno

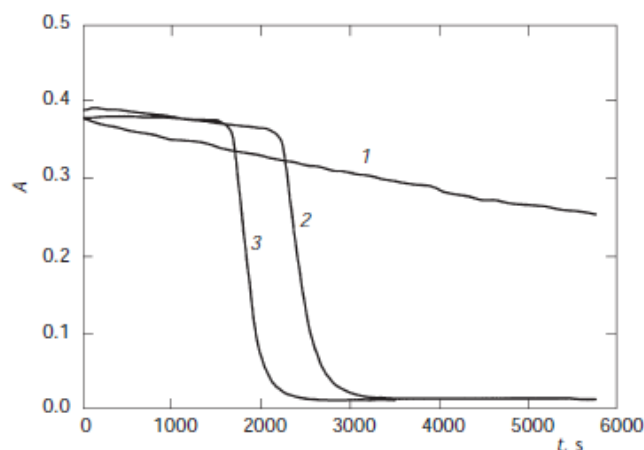
proširenje na polju ispitivanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom bez dodatnih hemijskih vrsta dala je istraživačka grupa iz Slovačke⁸. Kroz njihov rad istražen je uticaj različitih spoljnih faktora na tok reakcije, posebno na dužinu trajanja indukcionog perioda. Iako je pokazano da indukcion period na ovaj način može biti veoma dugačkog vremena trajanja, nađeno je da se njegovo skraćanje može postići i uticajem fizičkih faktora. Tu se prevashodno ističu uticaj mehaničkog mešanja i veličine međufazne površine između reakcionog rastvora i gasne faze. U skladu sa tim ukazuje se na važnost procesa stvaranja i izdvajanja gasne faze i njihovog uticaja na mehanizam i tok reakcije.

Istraživačka grupa iz Slovačke je među prvima ukazala na potencijalnu važnost nehomogenosti prouzrokovanu formiranjem gasnog kiseonika i u samoj BL reakciji^{29,30,50-53}. Pre toga na isto je implicirao Nojs²⁸. U njegovom radu naročito je bio istaknut uticaj kiseonika na oksidacionu granu BL-a. Primećeno je da kada se jod oksiduje, da je tada i brzina evolucije gasa istovremeno najveća, a rastvor postaje prezasićen kiseonikom. U ispitivanjima rastvorljivosti kiseonika primećeno je da kiseonik u vodenim rastvorima bez mešanja može da dostigne koncentracije koje su čak 100 puta veće od ravnotežnih vrednosti i da ovo na neki način može uticati na dinamiku procesa⁵⁴. Pretpostavljeno je da kiseonik nije samo inertan proizvod disproporcije vodonik-peroksida, ali mehanizam uticaja na hemijske reakcije nije bio jasan.

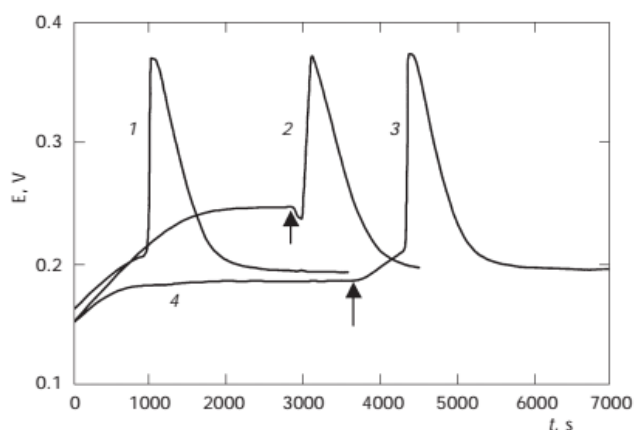
U daljem radu Nojsa primećeno je da su reakcioni rastvori BL sistema pod određenim uslovima osetljivi na pritisak gasa iznad rastvora, što jasno utiče na koncentraciju rastvorenog kiseonika, a navodi se i da kiseonik favorizuje oscilacije i smanjuje udeo vremena koje sistem provodi u redukcionom režimu. Prema modelu BL reakcije koji su predložili Trendl i Nojs⁵⁵ prenos kiseonika iz prezasićenog rastvora u gasnu fazu mora biti uključen u bilo koji detaljan mehanizam.

Istraživačka grupa iz Slovačke podržala je ideju da se do tada postojeći modeli BL reakcije moraju dopuniti za proces međufaznog transporta kiseonika i joda^{8,29,30,50-53}. Ševčík i saradnici eksperimentalno i teorijski, numeričkim simulacijama, su ukazali na to da u ovakvim sistemima izdvajanje gasne faze ima uticaja na dinamiku reakcije^{29,30}. Prema njima kod oscilatora koji se odlikuju produkcijom gasne faze, ritmička evolucija gasa nastaje kao rezultat prirodnog oslobađanja prezasićenosti reakcionog rastvora. Podstaknuti prethodnim istraživanjima Oleksova i njeni saradnici⁸ su korelisali autokatalitički karakter reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom sa formiranjem velikih količina kiseonika.

I ova grupa istraživača je prilagodila početne uslove za dobijanje kraćih eksperimenata, čime se mogao efikasnije ispitati formalni uticaj različitih parametara na indukcion period. Radi bolje ilustracije rezultata dobijenih od strane istraživačke grupe iz Slovačke, a koji se prevashodno mogu povezati sa uticajem prezasićenosti reakcionog rastvora gasnom fazom, na slici 2 prikazan je uticaj veličine međufazne površine na dužinu indukcionog perioda reakcije oksidacije joda, dok slika 3 ilustruje uticaj mehaničkog mešanja na istu reakciju. Na slici 2 vidi se da se sa smanjenjem međufazne površine smanjuje dužina indukcionog perioda, odnosno reakcija započinje ranije. Krive 2 i 3 na slici 2 jasno ukazuju na brz proces oksidacije nakon indukcionog perioda, a dobijena zavisnost može se tumačiti time da u sistemima sa manjim međufaznim površinama je moguće postići veća prezasićenja gasom shodno tome da su procesi difuzije i konvekcije gasa kroz tu površinu umanjeni. Potenciometrijska merenja su pokazala da mehaničko mešanje produžava indukcion period (slika 3), što je u vezi sa koncentracijom kiseonika u sistemu kroz povećanje brzine difuzionih i konvekcioni procesa.

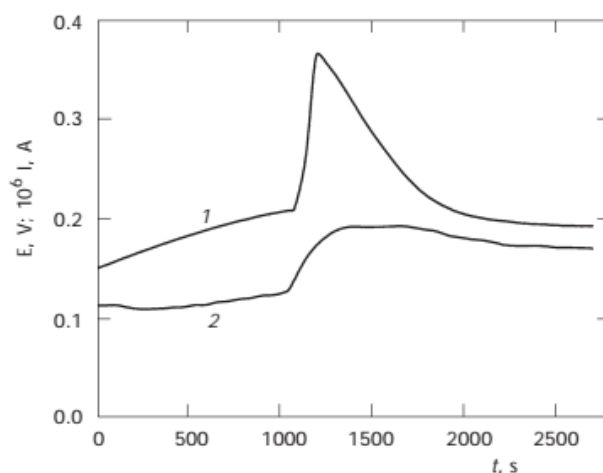


Slika 2. Uticaj veličine međufazne površine na reakciju oksidacije joda vodonik-peroksidom. Praćena je apsorbancija joda, A na 460 nm u funkciji vremena, pri uslovima $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, bez mešanja, početnim koncentracijama: $[\text{HClO}_4]_0 = 0,07\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{ M}$ i $[\text{I}_2]_0 = 5 \times 10^{-4}\text{ M}$ u reakcionim posudama površine otvora: (1) 1 cm^2 , (2) $0,38\text{ cm}^2$ i (3) $0,19\text{ cm}^2$.⁸



Slika 3. Uticaj svetlosti i mešanja na brzinu reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Praćen je potencijal, E preko Pt elektrode u funkciji vremena, pri uslovima $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, u reakcionoj posudi površine otvora $10,2\text{ cm}^2$, početnim koncentracijama: $[\text{HClO}_4]_0 = 0,07\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{ M}$ i $[\text{I}_2]_0 = 9 \times 10^{-4}\text{ M}$ i (1) bez mešanja i u mraku, (2) pri mešanju od 50 obrt/min. i u mraku i (3) bez mešanja i na svetlosti. Prva strelica ukazuje na trenutak u kome je zaustavljeno mešanje, a druga na trenutak u kome je reakcioni sistem zaštićen od svetlosti.⁸

Oleksova i njeni saradnici sve navedene rezultate tumače kroz pretpostavku da se u indukcionom periodu kroz kompleksni redoks proces između joda i vodonik-peroksida, formira kiseonik koji se tom prilikom akumulira u rastvoru. Kada koncentracija kiseonika dostigne kritičnu vrednost, tada reakcija oksidacije može da počne. U cilju potvrde navedene pretpostavke urađen je eksperiment u kome je paralelno sa potencijalom platinske elektrode merena i koncentracija rastvorenog kiseonika u rastvoru (Slika 4). Pokazano je da se skok potencijala, koji odgovara početku reakcije oksidacije, poklapa sa dostizanjem određene, kritične vrednosti koncentracije rastvorenog kiseonika.



Slika 4. Poređenje krive potencijala (1) i krive koja reprezentuje promenu koncentracije kiseonika u rastvoru sa vremenom (2). Potencijal, E je praćen, preko Pt elektrode, dok je koncentracija kiseonika merena kiseoničnom elektrodom. Uslovi merenja su bili: $T = 30\text{ }^{\circ}\text{C}$, bez mešanja, u mraku, u ćeliji površine otvora $10,2\text{ cm}^2$ i početnim koncentracijama: $[\text{HClO}_4]_0 = 0,07\text{ M}$, $[\text{I}_2]_0 = 9 \times 10^{-4}\text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,05\text{ M}$.⁸

Ono što je najbitnije u istraživanjima ove istraživačke grupe je da podrazumevaju teorijski koncept po kome su slobodni radikali od esencijalne važnosti za razumevanje mehanizma ovog reakcionog sistema. Takođe u svim radovima ove grupe podržana je ideja da je početak oksidacije joda na neki način povezan sa kiseonikom, a ne samo sa vodonik-peroksidom.

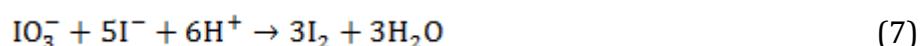
U daljem radu na polju ispitivanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom izdavaju se Šmic^{9,10,56}. On je ponovio većinu eksperimenata grupe iz Bratislave, dobivši slične rezultate i na osnovu toga postavio matematički model za datu reakciju. Numeričkim simulacijama uspeo je da dosta dobro opiše eksperimentalne podatke. Međutim, za razliku od grupe iz Bratislave, Šmic smatra da u mehanizmu ove reakcije nema slobodnih radikala i da se slaganje rezultata može objasniti i reakcijama koje ne uključuju radikale. S druge strane, po njegovom misljenju, radikali mogu imati ulogu tokom indukcionog perioda. On takođe smatra da se oksidacija joda odvija preko intermedijerne vrste I_2O , ali uloga gasovitog kiseonika i dalje nije razjašnjena.

1.3. Određivanje koncentracije jodatnih jona u prisustvu vodonik-peroksida

Nedostatak dovoljno osetljivih i selektivnih metoda za praćenje nestabilnih i visoko reaktivnih intermedijernih vrsta jeste uglavnom najveći problem u izučavanjima mehanizama hemijskih reakcija. Ipak ponekad je i određivanje stabilnih komponenata otežano usled ometajućih reakcija drugih komponenata reakcionog rastvora. To je slučaj i kod određivanja jodatnog jona u prisustvu vodonik-peroksida u kiselim rastvorima⁵⁷. Ovo je uobičajeni sastav hemijskih oscilatora, kao što su BL i BR, ali i njihovih podsistema. Zbog toga čak i određivanje jodata na kraju reakcije oksidacije joda predstavlja eksperimentalni problem. Uobičajena metoda za određivanje koncentracije (čistog) jodata jeste jodometrijska titracija, titracija jodidnim jonima u višku pri čemu se produkti oksidacije jodida, I_2 i I_3^- , prate najčešće spektrofotometrijski ili određuju titracijom uz pomoć tiosulfata u prisustvu skroba kao indikatora⁵⁸. Međutim, vodonik-peroksid reaguje, takođe, sa jodidom i oksiduje ga do istih produkata I_2 i I_3^- , te je određivanje njegove koncentracije zasnovano na istoj metodi. Stoga je praćenje jodata, ali i određivanje njegove koncentracije u prisustvu vodonik-peroksida, standardnim titracijama jodidnim jonima nemoguće. U ovom radu će stoga biti razvijena specifična metoda kinetičkog razdvajanja titracionih produkata koji potiču od reakcije jodata sa jodidima, kao i ometajuće reakcije prisutnog vodonik-peroksida sa titracionim sredstvom tj. jodidima.

1.3.1. Dašmanova reakcija

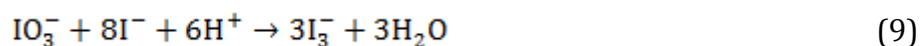
Za razvoj metode kinetičkog određivanja jodata (u prisustvu vodonik-peroksida) neophodno je prethodno predstaviti literaturno poznate rezultate ispitivanja Dašmanove reakcije. Reakcija redukcije jodata jodidnim jonima u kiseloj sredini, poznata je pod imenom Dašmanova reakcija⁴⁹ i obično se njena stehiometrija predstavlja reakcijom:



Međutim, poznato je da se u ovakvom sistemu brzo uspostavi ravnoteža:



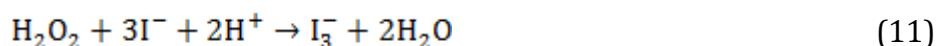
tako da se Dašmanova reakcija opravdano može pisati i u obliku:



Reakcija (9) se i koristi za određivanje jodata standardom titracijom jodidnim jonima u višku. U prisustvu vodonik peroksida, ovakva titracija nije moguća jer vodonik-peroksid takođe reaguje sa jodidima:



ali uzimajući u obzir brzu ravnotežu (8), može se pisati i u obliku:



Zbog toga standardnom titracijom jodata u prisustvu peroksida nije moguće razlikovati produkt I_3^- koji potiče samo od jodatnih jona.

Dašmanova reakcija predstavlja veoma kompleksan proces, čiji mehanizam sadrži veliki broj koraka i intermedijernih vrsta. Prvi izraz za brzinu ovog procesa dao je još Dašman⁴⁹, ali se kroz godine njegovog izučavanja on u velikoj meri menjao. Ubrzo je postalo jasno da brzina ovog procesa jako zavisi od uslova pod kojima se odigrava. Takođe, početne koncentracije, kako jodidnih, tako i vodoničnih jona, znatno utiču na oblik izraza za brzinu reakcije. Osim toga predložene intermedijere kao visoko reaktivne i nestabilne vrste jako je teško detektovati. Ipak empirijski izrazi za brzinu za različite uslove odigravanja reakcije postoje⁴¹. Za uslove većih koncentracija jodidnih jona ($>10^{-7}$ M) u visoko kiselim rastvorima, početna brzina se može izraziti kao:

$$v_8 = k_8[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-]^2 \times f([\text{I}^-]) \quad (12)$$

gde je k_8 procenjena na $1,3 \times 10^9 \text{ M}^{-4}\text{s}^{-1}$, a $f([\text{I}^-])$ predstavlja relativno složenu funkciju koncentracije jodidnih jona, čije prisustvo umanjuje red reakcije u odnosu na jodid tako da je on efektivno manji od 2. Uslovi rada ove disertacije podrazumevaju koncentracije kiseline $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0,03 - 0,1 \text{ M}$ i koncentracije jodida $[\text{KI}]_0 = 2 \times 10^{-3} \text{ M}$ te stoga odgovaraju uslovima primenljivosti izaraza (12).

1.3.2. Reakcija između vodonik-peroksida i jodidnih jona

Kao potencijalno bitan deo BL oscilatornog sistema, reakcija između vodonik-peroksida i jodidnih jona prvi put je izučavana od strane Libhavskog⁵⁹. Iako naizgled jednostavna ova reakcija obuhvata niz intermedijera, od kojih su većina nestabilni i kratkoživeći⁶⁰. Libhafski je uočio kompleksnu kinetiku reakcije i odredio je konstantu brzine limitirajućeg stupnja⁵⁹. Hansen⁶¹ je potvrdio konstantu brzine Libhavskog, kao i prvi red reakcije u odnosu na oba reaktanta (jodid i vodonik-peroksid), čime je dobijen izraz koji zadovoljavajuće opisuje početne delove procesa:

$$v_5 = k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}^-]; k_5 = (0,0015 + 0,175[\text{H}^+])\text{M}^{-1}\text{s}^{-1} \quad (13)$$

1.4. Supersaturacija kiseonikom i nukleacija gasne faze

Kiseonik pripada grupi gasova koji se slabo rastvaraju u vodi i vodenim rastvorima, shodno tome da ne reaguje sa vodom, te su za njegovu rastvorljivost odgovorne slabe indukovani dipol-dipol međumolekulske interakcije. Kao i ostali slabo rastvorni gasovi dobro se pokorava Henrijevom zakonu prema kom je rastvorljivost gasa proporcionalna njegovom parcijalnom pritisku iznad tečnosti:

$$c_{eq} = k_H p \quad (14)$$

Ovde je reč o maksimalnoj rastvorljivosti kada je rastvor gasa zasićen, odnosno data formula opisuje ravnotežno stanje koje se uspostavlja između dve faze. Konstanta proporcionalnosti k_H naziva se Henrijeva konstanta i za kiseonik u vodi na $25 \text{ }^\circ\text{C}$ i atmosferskom pritisku iznosi $1,26 \times 10^{-3} \text{ M atm}^{-1}$ ⁶². Sama rastvorljivost gasa, pa i njegova Henrijeva konstanta, zavise prvenstveno od prirode gasa i rastvarača, a potom od temperature i pritiska gasa koji je u dodiru sa tečnošću.

Dakle koncentracija rastvorenog gasa prema (14) odnosi se na stabilnu ravnotežu održavanu samo reverzibilnom difuzijom gasa kroz ravne međufazne površi. Rastvori date koncentracije gasa su zasićeni, dok nezasićeni, tj. prezasićeni rastvori imaju koncentracije

ispod, odnosno iznad c_{eq} za određeni napon pare gasa, p . Prezasićeni rastvori mogu nastati ili dekomprimovanjem rastvora koji je zasićen pod visokim pritiskom ili promenom temperature zasićenog rastvora u pravcu slabije rastvorljivosti rastvora (obično zagrevanjem). Još jedan način pripreme prezasićenih rastvora jeste i proizvodnjom gasa u samom rastvoru hemijskim putem u odsustvu mehaničkih perturbacija^{54,62-65}. Na taj način mogu se dostići mnogo veće koncentracije gasa od njegove ravnotežne, čak i pri atmosferskom pritisku. Kako brzina difuzionog gubitka gasa iz rastvora kroz međufaznu površinu može biti znatno manja od brzine njegovog stvaranja putem odgovarajuće hemijske reakcije, moguće je postići velike prezasićenosti pre nego što se steknu uslovi za oslobađanje gasa putem homogene nukleacije. Takvi rastvori su u metastabilnoj ravnoteži koja se lako može poremetiti uticajem spoljnih faktora. Brzi gubitak gasa je znatno olakšan ako se na rastvor deluje jednostavno mehanički (mućkanje) ili dejstvom zvuka^{62,63}.

Poznati su i procesi koji nisu oscilatorni po svom hemijskom mehanizmu ali imaju periodično izdvajanje gasne faze^{54,64,65}. Prema stanovištu Nojsa⁵⁴, a potom i Boversa^{62,63} nestabilnosti odgovorne za oscilacije u „gasnim oscilatornim reakcijama“ koje uključuju samo oscilatornu evoluciju gasa (bez oscilatornog hemizma reakcije) javljaju se zbog periodičnog odvijanja supersaturacije i desaturacije procesom nukleacije i izdvajanja gasnih „mehura“. Sa fizičko-hemijske strane posmatranja uobičajeni termin „mehur“ u tečnosti je ispravnije zvati kavitacija ili šupljina jer je gas koji se nalazi unutar šupljine odvojen od tečnosti samo jednom površinom. Mehur je gasna struktura koja sadrži gas odvojen od okolnog gasa sa dve površine kao npr. mehur od sapunice. Imajući na umu ovu razliku i veoma rasprostranjeno korišćenje, u radu će se termin „mehur“ koristiti za sve gasne strukture u tečnosti koje imaju definisanu površinu i sadrže veći broj molekula od nukleusa nove faze u sistemu.

Bovers i saradnici su, pri 25 °C i atmosferskom pritisku, analizirali razlaganje vodonik-peroksida jodidnim jonima i izmerili maksimalne koncentracije rastvorenog kiseonika od 0,12 M, ili oko 100 puta veće od njegove ravnotežne rastvorljivosti^{62,63}.

Do izdvajanja nove faze u sistemu dolazi tek kad se steknu dovoljni uslovi za to, odnosno onda kada se formiraju klasteri nove faze dovoljne veličine koje nazivamo kritičnim klasterima ili nukleusima⁷². Klasteri čija je veličina manja od kritične su termodinamički nestabilni i imaju tendenciju da se spontano smanjuju. Kritični klaster ili nukleus je termin koji će se u radu odnositi na prvu klustersku strukturu koja se nalazi u nestabilnoj termodinamičkoj ravnoteži sa okolinom i koja po pretpostavci ima sferni oblik. Precizniji opis nukleusa biće dat u klasičnoj teoriji nukleacije. Sve molekulske strukture koje imaju veći broj molekula od nukleusa spontano rastu u prisustvu dovoljne količine rastvorenih molekula i formiraju „mehurove“ u tečnosti. Deo mehurova može pod dejstvom potiska i mešanja da izlazi iz tečne faze i formira novu gasnu fazu u sistemu. Teorija koja opisuje procese u sistemu do formiranja nukleusa naziva se teorijom nukleacije. Kada na dati proces ne deluju zidovi suda, mehaničke nečistoće ili druge prisutne supstance tada je reč je o homogenoj nukleaciji, suprotno dolazi do heterogene nukleacije gde nova faza nastaje na datim površima.

1.4.1. Klasična teorija nukleacije

Klasična teorija nukleacije izvedena je dvadesetih godina prošlog veka od strane Volmera i Vebera^{66,67} koji prvi navode da brzina nukleacije treba eksponencijalno da zavisi od vrednosti reverzibilnog rada formiranja klastera nove faze, dok je sa godinama razvijen detaljniji opis ove teorije⁶⁸⁻⁷¹. Najpre je, u navedenoj literaturi, izvedena za kondenzaciju

kapljica tečne faze iz prehladenih gasova, a kasnije je njena primena proširena i na formiranje mehurića gasa iz pregrejanih tečnosti ili na kristalizaciju iz prehladenih tečnosti.

Na ovom mestu dato je osnovno izvođenje izraza za brzinu nukleaciju na primeru na kom je izvorno dobijen dati izraz, odnosno na primeru izdvajanja tečne faze iz gasova (pod uticajem spoljnih uslova potrebnim za to). Ako se analizira takav sistem tada se nastajanje i nestajanje klastera nove faze može se opisati skupom lančanih reakcija⁷²⁻⁷⁶:



gde je sa A_i označen klaster od i molekula. Iz navedenog skupa jednačina se lako može zaključiti da su u datom sistemu moguće samo bimolekulske reakcije, odnosno samo one u kojima se jedan molekul dodaje određenom klasteru ili jedan molekul oduzima od njega. Reakcije između klastera se ne odvijaju zbog njihove male verovatnoće⁷⁶. Pri ovakvim uslovima, na samom početku kondenzacije, koncentracija monomolekula znatno je veća od koncentracije klastera (bilo koje veličine), te se stoga može smatrati konstantnom (i jednaka polaznoj ravnotežnoj koncentraciji monomolekula, n_1). Ovo je istovremeno i prvi granični uslov prilikom dobijanja izraza za brzinu nukleacije. Označavanjem koncentracije monomolekula u vremenu t sa f_1 , može se sada napisati da je:

$$f_1 = n_1 = \text{const.} \tag{16}$$

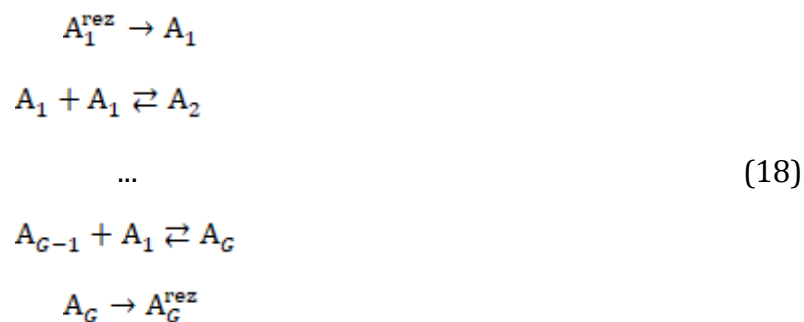
Promena koncentracije klastera određene veličine sa vremenom može se izraziti sistemom diferencijalnih jednačina kao:

$$\frac{df_1}{dt} = C_{i-1}f_{i-1} - E_i f_i - C_i f_i + E_{i+1} f_{i+1}, \text{ za svako } i \geq 2 \tag{17}$$

gde su C_i i E_i odgovarajuće konstante kondenzacije i isparavanja, redom. Kako je u konstante kondenzacije uključena koncentracija monomolekula (koja je konstantna – prvi granični uslov) dobija se da se sistem reakcija (15) može opisati sistemom diferencijalnih jednačina prvog reda.

Broj navedenih diferencijalnih jednačina u teoriji može biti jednak praktično broju monomolekula, ali se smata da verovatnoća nastajanja jako velikih klastera mala, pa je ovaj broj je manji. Uzima se da je koncentracija klastera koji se sastoje od G molekula (pri čemu je $G \geq i^*$) jednaka nuli i time se uvodi i drugi granični uslov.

Eksperimentalna merenja, ali i teorijska računanja su pokazala da brzina formiranja kritičnih klastera najpre raste sa vremenom, ali ubrzo dostiže konstantu vrednost⁷⁶. Koncentracije klastera svih dimenzija su tada takođe konstantne, a sistem se nalazi u ustaljenom stanju. Kako do ovoga može doći jedino u otvorenim sistemima, sistem reakcija (15) treba formalno dopuniti sa dva tzv. "rezervoara". Njihova uloga je da obezbede konstantno uticanje monomolekula iz gasne faze i istovremeno isticanje klastera od G molekula u tečnu fazu. Tada sistem reakcija (15) dobija oblik:



Kako bi brzina isticanja klastera od G molekula bila konstantna njihova koncentracija takođe mora biti konstantna:

$$f_G = \text{const.} \tag{19}$$

U zavisnosti u kom od ustaljenih stanja se sistem nalazi, konstanta isticanja G klastera, k_G , i f_G mogu imati različite vrednosti (ove veličine definišu udaljenost stacionarnog stanja od ravnotežnog). Ravnotežno stanje je moguće ostvariti samo u zatvorenim sistemima i tada je $k_G = 0$.

Uvođenjem veličine I_i koja predstavlja razliku brzine kondenzacije i brzine isparavanja, postupak dobijanja izraza za brzinu nukleacije se znatno uprošćava:

$$I_i = C f_i - E_{i+1} f_{i+1} \tag{20}$$

Tada se i zavisnost koncentracije klastera određene veličine u vremenu (17) može izraziti kao:

$$\frac{df_1}{dt} = I_{i-1} - I_i \tag{21}$$

U stacionarnom stanju koncentracije klastera svih veličina su konstantne (a njihove promene u vremenu jednake nuli), te stoga su i sve veličine I_i jednake i nezavisne u vremenu, a ekvivalentne opštoj brzini procesa nukleacije I :

$$I_1 = I_2 = \dots = I_i = \dots = I \tag{22}$$

Zamenom pojedinačnih izraza (20) za svaku pojedinačnu reakciju lanca (18) dobija se sistem jednačina:

$$\begin{aligned}
I &= C_1 f_1 - E_2 f_2 \\
I &= C_2 f_2 - E_3 f_3 \\
&\dots \\
I &= C_G f_G - E_{G+1} f_{G+1}
\end{aligned}
\tag{23}$$

Kako je u ravnotežnom stanju, za svako i , $I_i = 0$, konstanta isparavanja se može definisati preko konstante kondenzacije i ravnotežnih koncentracija klastera⁷⁶:

$$E_i = C n_{i-1} / n_i \tag{24}$$

pri čemu je f_i ravnotežno označeno sa n_i .

Zamenom dobijenih vrednosti u sistem jednačina (23) i njihovim deljenjem sa $C_i n_i$ dobija se novi sistem jednačina:

$$\begin{aligned}\frac{I}{C_1 n_1} &= \frac{f_1}{n_1} - \frac{f_2}{n_2} \\ \frac{I}{C_2 n_2} &= \frac{f_2}{n_2} - \frac{f_3}{n_3} \\ &\dots \\ \frac{I}{C_{G-1} n_{G-1}} &= \frac{f_{G-1}}{n_{G-1}} - \frac{f_G}{n_G}\end{aligned}\quad (25)$$

Sumiranjem ovog sistema jednačina (pri čemu se svi sabirci sa desne strane kratae osim prvog, koji je shodno reakciji (16) jednak jedinici, i poslednjeg) dobija se izraz za brzinu nukleacije:

$$I = \left(1 - \frac{f_G}{n_G}\right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\right)^{-1}\quad (26)$$

Do navedenog izraza za brzinu nukleacije može se doći i analizirajući sistem diferencijalnih jednačina (17):

$$\frac{df_1}{dt} = C_{i-1} f_{i-1} - E_i f_i - C_i f_i + E_{i+1} f_{i+1} = I_{i-1} - I_i, \text{ za } 2 \leq i \leq G\quad (27)$$

$$\frac{df_G}{dt} = C_{G-1} f_{G-1} - E_G f_G - k_G f_G = I_{G-1} - k_G f_G\quad (28)$$

i uzimajući u obzir pretpostavku da se sistem nalazi u ustaljenom stanju ($f_G = \text{const.}$, $I_i = I$, za svako i)⁷⁶. Tada se lako zaključuje da važi:

$$I = k_G f_G\quad (29)$$

Izrazi za brzinu nukleacije (26) i (29) su ekvivalentni, što se može pokazati paralelnim računanjem koncentracije klastera različitih veličina. U prvom slučaju parcijalnim sumiranjem jednačina (25) dobija se:

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + I \sum_{j=i}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\quad (30)$$

U drugom se analizira sistem diferencijalnih jednačina (27) i (28) za koje u ustaljenom stanju važi da su im leve strane jednake nuli. Tada se može pisati:

$$C_i f_i - E_{i+1} f_{i+1} = k_G f_G\quad (31)$$

Korišćenjem izraza za brzinu isparavanja (24) dobija se:

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_{i+1}}{n_{i+1}} + \frac{k_G f_G}{C n_i}\quad (32)$$

a sukcesivnim zamenjivanjem ovih izraza u (32) dobija se:

$$\frac{f_i}{n_i} = \frac{f_G}{n_G} + k_G f_G \sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j} \quad (33)$$

Ovim se potvrdila ekvivalentnost izraza (26) i (29) i konačno za brzinu nukleacije se dobija izraz:

$$I = k_G f_G = \left(1 - \frac{f_G}{n_G}\right) \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\right)^{-1} \quad (34)$$

Očigledno je da kad je sistem zatvoren konstanta isticanja klastera od G molekula jednaka nuli, kao i brzina same nukleacije, a koncentracija datih klastera dostiže svoju ravnotežnu vrednost. S druge strane, kada je sistem otvoren važi da je $k_G \neq 0$, $f_G < n_G$, pri čemu svaka od ovih veličina ima svoju karakterističnu vrednost za dato ustaljeno stanje. Dat izraz za brzinu nukleacije matematički gledano važi za svako G , a ipak fizički gledano za svako $G > i^* f_G$ zavisi od f_i , odnosno ona reakcija koja je najsporija (sa najvećom energetsom barijerom) odlučuje brzinu ukupnog procesa, što mora biti ispoštovano. Dakle reakcija sa najvišom energetsom barijerom odgovara reakciji formiranja kritičnog klastera (nukleusa).

U literaturi se izraz za brzinu reakcije sreće i u drugim oblicima. Tako na primer izraz koji se često sreće je:

$$I = \left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\right)^{-1} \quad (35)$$

Ipak napisan na ovakav način dati izraz podrazumeva da je f_G jednako nuli što opet podrazumeva da su koncentracije svih monomolekula i klastera jednake nuli. Međutim, dati izraz je poznat u literaturi⁷⁰, ali se i pri aproksimativnim računima može koristiti. Nešto bolja aproksimacija od ove daje izraz koji se češće sreće i ima veću primenu^{70,76}:

$$\left(\sum_{j=1}^{G-1} \frac{1}{C_j n_j}\right)^{-1} \approx Z_{i^*} C_{i^*} n_{i^*} \quad (36)$$

Ovde su odgovarajući članovi u sumi zamenjeni ravnotežnim, tj. suma je data integralom (račun dat u Prilogu A). Prvi član može biti protumačen kao korekcionni faktor usled razlikovanja koncentracije kritičnih klastera od prave ravnotežne vrednosti. Ovaj faktor se naziva Zeldovičev neravnotežni faktor⁷⁰. Njegova vrednost iznosi oko $10^{-1} - 10^{-2}$.

Poslednji izraz za brzinu nukleacije, iako i dalje u velikoj meri aproksimativan, se u kvalitativnim razmatranjima datim u ovoj doktorskoj disertaciji može koristiti. Na ovom mestu takođe treba napomenuti još jednom da je celokupno izvođenje izraza za brzinu nukleacije dato u svom izvornom obliku na primeru izdvajanja tečne faze iz gasne iako je u sistemu ispitivanom u okviru disertacije slučaj obrnut (izdvaja se gasna faza iz tečne).

Od navedene dve konstante u inicijalnom izrazu za brzinu nukleacije (20) konstanta kondenzacije, C_i se može izračunati iz kinetičke teorije, dok E_i u opštem slučaju nije poznato. Tako, zbog nedostatka znanja o E_i , kinetički problem izračunavanja brzine nukleacije transformiše se u termodinamički problem procene ravnotežne koncentracije nukleusa, n_i . Izraz koji opisuje datu ravnotežnu koncentraciju nukleusa je oblika⁷⁶:

$$n_i = n_1 \exp \left[-\frac{\Delta G(i)}{kT} \right] \quad (37)$$

gde je $\Delta G(i)$ promena Gibsove slobodne energije pri formiranju klastera od i molekula u odnosu na čisto gasno stanje kada se sistem nalazi na konstantnoj temperaturi i konstantnom pritisku, dok je n_1 kao što je ranije definisano ravnožena koncentracija monomolekula u gasnoj fazi. Promena Gibsove slobodne energije $\Delta G(i)$ ima maksimalnu vrednost za određeno n , pri kom se formiraju tzv. kritični klasteri ili nukleusi. Kritični klasteri nalaze se u metastabilnoj ravnoteži sa okolnim rastvorom. Svi klasteri ispod date vrednosti n se spontano raspadaju do monomolekula, dok oni sa većom vrednosti n teže spontanom uvećanju prelazeći u kondenzat. Rad potreban za formiranje (tj. $\Delta G(i)$) ovih klastera zapravo predstavlja energetska barijeru koju je potrebno prevazići u cilju dobijanja nove faze u procesu nukleacije. Tek formiranjem kritičnih klastera i prevazilaženjem date barijere dolazi do spontanog izdvajanja nove faze. Zbog toga se u ovom aproksimativnom pristupu može smatrati da je od suštinskog značaja za izdvajanje nove faze, formiranje samo datih kritičnih klastera, bez obzira na postojanje čitave raspodele veličina klastera.

1.4.2. Izračunavanje vrednosti energije energetske barijere nukleacije gasa iz prezasićenih tečnosti

Kao što je napomenuto u prethodnom poglavlju, za procenu brzine nukleacije potrebno je izračunati energiju aktivacije celog procesa odnosno energetska barijeru za stvaranje kritičnog klastera – nukleusa. Iako se termodinamika ne bavi kinetičkim aspektima procesa stvaranja i rasta klastera, ona može da predvidi termodinamičke osobine nukleusa pretpostavljajući da je on u termodinamičkoj ravnoteži sa okolinom. Fundamentalna karakteristika termodinamike je da se svaki proces koji je funkcija stanja (reverzibilan ili ireverzibilan) može podeliti na niz reverzibilnih stupnjeva između početnog i krajnjeg stanja. Ovi procesi mogu biti kako realni tako i zamišljeni. Za potrebe opisivanja energetske barijere pri formiranju nukleusa koristi se Helmholtcova enegija A . Ova energija je rezultat tri doprinosa: 1) promena slobodne energije pri prenošenju n_r molekula iz rastvora koncentracije C_s u kritični nukleus–mehur (pri pritisku P_r , sa zapreminom V_r i poluprečnikom r), 2) energija formiranja površine ili površinska energija i 3) PV ili zapreminski rad²⁷:

$$\Delta A = n_r [\mu'(T, P_r) - \mu(T, C_s)] + 4r^2 \pi \gamma + (P - P_r) V_r \quad (38)$$

$\mu'(T, P_r)$ - hemijski potencijal kiseonika u nukleusu, $\mu(T, C_s)$ - hemijski potencijal kiseonika u rastvoru, γ – površinski napon vode, P – pritisak izvan klastera, T – temperatura.

Uzimajući u obzir Henrijev zakon koji važi za ravnotežne uslove $C_{s,r} = k_H P_r$ i koji za vodene rastvore kiseonika važi čak i do vrednosti pritisaka od 50 atm⁶², može se lako dobiti da izraz koji opisuje hemijski potencijal kiseonika u klasteru ima oblik:

$$\mu'(T, P_r) = \mu'^0(T, P^0) + RT \ln \left(\frac{P_r}{P^0} \right) = \mu'^0(T, C^0) + RT \ln \left(\frac{C_{s,r}}{C^0} \right) \quad (39)$$

pri čemu je $P^0=1\text{atm}$ i $C^0=1\text{ M}$. Ovaj izraz proističe iz činjenice da su u ravnoteži, hemijski potencijali gasa u rastvoru i klasteru jednaki. Jednostavnom zamenom u izraz (38) dolazi se do:

$$\begin{aligned}\Delta A &= n_r \left[\mu'^0(T, P_r) + RT \ln \left(\frac{C_{S,r}}{C^0} \right) - \mu'^0(T, P_r) - RT \ln \left(\frac{C_S}{C^0} \right) \right] + 4r^2 \pi \gamma + (P - P_r) V_r \\ &= n_r RT \ln \left(\frac{C_{S,r}}{C_S} \right) + 4r^2 \pi \gamma + (P - P_r) V_r\end{aligned}\quad (40)$$

gde se zamenom $C_{S,r} = k_H P_r$ lako dobija:

$$\Delta A = n_r RT \ln \left(\frac{k_H P_r}{C_S} \right) + 4r^2 \pi \gamma + (P - P_r) V_r \quad (41)$$

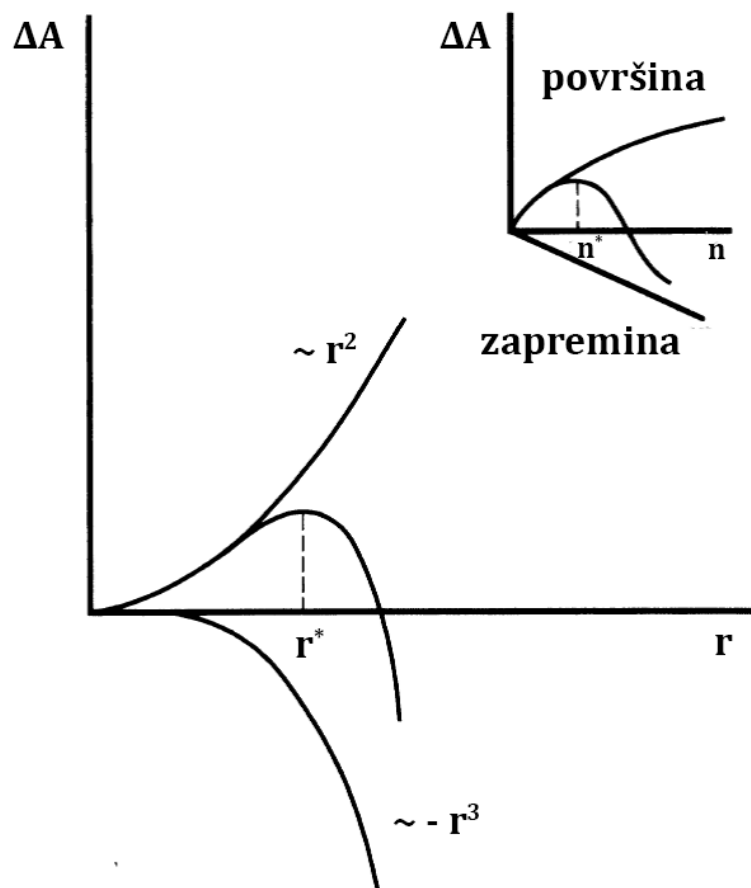
Ako se pretpostavi brza mehanička ravnoteža, razlika pritisaka van nukleusa i u nukleusu može se izraziti preko površinskog napona $P_r - P = 2\gamma/r$, a drugi i treći član u (41) se mogu spojiti u jedan dajući:

$$\Delta A = n_r RT \ln(k_H P_r / C_S) + (4/3)r^2 \pi \gamma \quad (42)$$

Vrednost Helmholtzove energije dobijene na ovaj način predstavlja upravo rad koji je potrebno izvršiti za dobijanje klastera gasne faze ili promenu slobodne energije date relacijom (37). Ovaj rad ima svoju maksimalnu vrednost koja je neophodna za formiranje kritičnih klastera (nukleusa) poluprečnika r^* , kada su nastali nukleusi u nestabilnoj ravnoteži sa rastvorom. Ako se pretpostavi da su nukleusi sfernog oblika:

$$n_r = \frac{P_r V_r}{RT} = \frac{P_r}{RT} \frac{4}{3} r^3 \pi \quad (43)$$

i uzimajući u obzir da je (s obzirom da je ravnotežna koncentracija opisana kroz Henrijev zakon $k_H P_r$ manja od koncentracije prezasićenog rastvora C_S) vrednost prirodnog logaritma iz (39) negativna, može se zaključiti da je prvi član u (42) srazmeran sa $-r^3$. Drugi član se pak menja sa $\sim r^2$. Za klastere malih veličina (za malo r) dominira drugi član (površinski) i odgovarajuća promena energija je pozitivna, dok za veće vrednosti r prvi član (zapreminski) je dominantan, a promena energije negativna. Doprinos oba člana i zavisnost ukupne Helmholtzove energije od radijusa klastera u procesu nukleacije ilustrativno su prikazani na slici 5.



Slika 5. Doprinos površinskog i zapreminskog člana u Helmholtzovoj energiji potrebnoj za formiranje klastera gasa prilikom njihove nukleacije iz prezasićenih tečnosti.²⁷

1.5. Termodinamički i kinetički parametri hemijskih reakcija

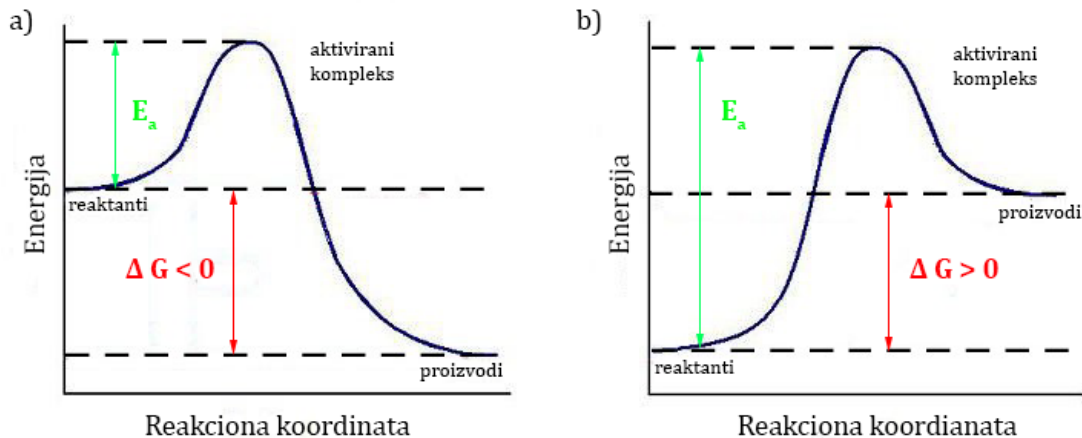
U analiziranju hemijskih reakcija i njihovih povoljnosti odvijanja jako je bitno praviti razliku između termodinamičkih i kinetičkih aspekata. Ako je neka reakcija termodinamički povoljna to ne znači da je i kinetički povoljna. Termodinamika opisuje koliko su hemijske vrste stabilne u jednom stanju nasuprot drugom, dok kinetika govori koliko brzo ili sporo iste vrste reaguju.

Veličina kojom se najčešće opisuje termodinamika hemijske reakcije je promena Gibsove slobodne energije reakcije, ΔG :

$$\Delta G = \sum \Delta G_{f,\text{proizvodi}} - \sum \Delta G_{f,\text{reaktanti}} \quad (44)$$

$\Delta G_{f,\text{proizvodi}}$ i $\Delta G_{f,\text{reaktanti}}$ su promene slobodnih energija formiranja proizvoda, odnosno reaktanata. Može se reći da je ΔG mera stabilnosti proizvoda u odnosu na reaktante^{31,77,78}.

Što je niža slobodna energija sistema, to je on stabilniji. Termodinamički povoljan proces odigrava se u smeru od više ka nižoj energiji ili, drugačije rečeno, od manje stabilnog do stabilnijeg stanja. U skladu sa tim, spontani su (termodinamički povoljni) oni hemijski procesi kod kojih dolazi do smanjenja slobodne energije sistema, tj. kod kojih je $\Delta G < 0$. Nazivaju se još i egzoenergetski i u njima dolazi do oslobađanja energije. Endoenergetski procesi (nespontani) su oni koji zahtevaju unos energije spolja kako bi se odigrali i tu je $\Delta G > 0$ ^{31,77,78}. Na slici 6a prikazan je tipičan reakcioni dijagram neke spontanne elementarne hemijske reakcije, dok je reakcioni dijagram njene povratne reakcije prikazan na slici 6b.



Slika 6. Tipični reakcioni dijagrami jedne a) egzoenergetske i b) endoenergetske hemijske reakcije.

Apscisa datog reakcionog dijagrama je reakciona koordinata, kompleksna mera stepena odigravanja reakcije. Samim tim ona predstavlja funkciju vremena. Ipak, reakciona termodinamika se odnosi na stanje ravnoteže, odnosno stanje u kome nema vremenskih promena, te se termodinamičke informacije sa slike 6a mogu predstaviti uzimajući u obzir samo reaktante i produkte koji postoje na kraju procesa u ravnoteži.

Bez obzira da li je hemijska reakcija spontana ili ne za konverziju reaktanata u proizvode uvek postoji određena energetska barijera koju je potrebno savladati. Energija ove barijere jeste slobodna energija aktivacije, E_a . Kako je ΔG bila veličina kojom se opisuje

termodinamika reakcije, tako se kinetika opisuje energijom aktivacije. Energija aktivacije elementarne reakcije predstavlja količinu energije koja je potrebna za formiranje visokoenergetske vrste, aktiviranog kompleksa, tokom reakcije. Ako se ponovo pogledaju reakcioni dijagrami (slika 6), jasno se uočava da je u oba slučaja aktivirani kompleks na većoj energiji i od reaktanata i od proizvoda reakcije, energija aktivacije za proces koji se odvija ka produktima je jednostavno razlika energije aktiviranog kompleksa i energije reaktanata. Stanje aktiviranog kompleksa naziva se još i prelazno stanje³².

Energija aktivacije je bitna veličina koju treba uzeti u obzir jer da bi molekuli reagovali moraju imati dovoljno energije da prevaziđu ovu barijeru. Što je energija aktivacije manja, reakcija je brža. Zavisnost brzine reakcije od energije aktivacije je veoma izražena. Veličina kojom se opisuje brzina hemijske reakcije pri jediničnim koncentracijama je konstanta brzine reakcije, k . Konstanta brzine je Arenijusovom jednačinom povezana sa energijom aktivacije³²:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (45)$$

gde je E_a energija aktivacije u J/mol, $R = 8,314 \text{ J/K} \times \text{mol}$ univerzalna gasna konstanta, T je temperatura u stepenima K, a konstanta A je tzv. Arenijusov faktor. Arenijusov faktor je kompleksna veličina koja uzima u obzir činjenicu da se molekuli moraju ne samo sudarati, već se moraju sudarati i sa ispravnom orijentacijom da bi došlo do hemijske reakcije. Takođe se naziva i entropijski faktor jer se može povezati sa promenom entropije pri formiranju aktiviranog kompleksa. Konstantu brzine složenih procesa sastavljenih od više elementarnih reakcija nije uvek moguće definisati tako da za njih ne mora važiti Arenijusova zavisnost brzine od temperature.

Termodinamika govori da li je hemijska reakcija spontana tj. da li reakcija ima negativnu promenu slobodne energije. Kao što se može i uočiti sa slike 7, ΔG je veličina koja zavisi samo od početnog i krajnjeg stanja sistema, ne uzimajući u obzir sam tok reakcije. Samim tim, ΔG^0 komponenta u standardnim stanjima je ravnotežna veličina koja je u vezi sa konstantom ravnoteže reakcije^{31,77,78}:

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (46)$$

Tako prema (46) spontane elementarne reakcije imaju veliku konstantu ravnoteže, tj. $K > 1$. Kinetika, s druge strane, može dati odgovor na pitanje koliko će brzo ići reakcija. Brzina reakcije, u opštem slučaju, zavisi od mehanizma reakcije, odnosno svih elementarnih stupnjeva.

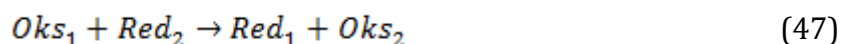
Važna posledica koja se može uočiti sa slike 6 je da spontane elementarne reakcije ($\Delta G^0 < 0$) ne moraju biti brze (brze su samo ako imaju i malu energetska barijeru). Takođe važna karakteristika elementarnih reakcija je da ukoliko su termodinamički jako nepovoljne ($\Delta G^0 > 0$) onda imaju i veliku energetska barijeru i sigurno su jako spore.

Dakle, da bi došlo do procesa ili reakcije, termodinamika mora biti povoljna (tj., $\Delta G < 0$), a kinetika mora biti dovoljno brza (mala E_a). Čak i termodinamički povoljni procesi u prirodi se dešavaju samo uz „aktiviranje“. To podrazumeva unos energije spolja, kako bi se kinetička barijera savladala. Tako npr. reakcija između vodonika i kiseonika je veoma povoljna egzoenergetska reakcija, a ipak reakcija neće spontano početi sama po sebi, osim ako se ne pokrene nekim izvorom toplote (varnica, plamen...). Poznavanje načina kojima se omogućava aktiviranje hemijskih reakcija je od značajnog teorijskog i praktičnog interesa. Najočitiiji načini za prevazilaženje energetskih barijera hemijskih procesa jesu porast temperature i ozračivanje sistema. Što je viša temperatura, to je veća brzina atoma / molekula, a time i veća šansa (verovatnoća) da oni savladaju energetska barijeru, što rezultira većom brzinom

reakcije ili procesa. Zračenjem se, takođe, molekulima može dati dovoljna energija za kidanje i preraspodelu veza. Manje očigledan način je uključivanje katalizatora koji menjaju reakcioni put^{31,32}. Ipak većina biohemijskih reakcija omogućena je baš na ovaj način, upotrebom enzima kao katalizatora. Najmanje očigledan način jeste sprežanje sporih reakcija sa procesima koji imaju veliku disipaciju energije^{79,80}.

1.5.1. Redukcioni potencijali

Većina reakcija između jodnih i kiseoničnih vrsta su redoks reakcije. Redoks reakcije su one u kojima dolazi do prenosa elektrona sa jedne hemijske vrste na drugu. Tom prilikom jedna supstanca otpušta jedan ili više elektrona - oksiduje se, dok druga prima navedene elektrone - redukuje se. Prva navedna hemijska vrsta je redukujuća ili redukciono sredstvo, dok je druga oksidujuća ili oksidaciono sredstvo. Opšti oblik jedne redoks reakcije bio bi:



Ova reakcija se može posmatrati i kao zbir dve „polureakcije, redukcije:



i oksidacije:



Oksidujuća i redukujuća vrsta odgovarajuće „polureakcije“ formiraju jedan redoks par *Oks/Red*. Uobičajeno je da se obe „polureakcije“ označavaju kao redukcije, pa tada reakcija (49) ima oblik:



a ukupna redoks reakcija predstavlja razliku dve redukcionne „polureakcije“. Svaka od njih ima svoju standardnu promenu Gibsove slobodne energije, ΔG^0 , čija razlika daje ΔG^0 ukupne reakcije.

Primenom relacije $\Delta G^0 = -nFE$, gde su n broj razmenjenih elektrona, a $F = 96500 \text{ C mol}^{-1}$ Faradejeva konstanta, promena Gibsove slobodne energije može se povezati sa električnim potencijalom polureakcija, veličinom koja se elektrohemijski može meriti. Potencijal koji odgovara ΔG^0 odgovarajuće „polureakcije“ naziva se standardni redukcionni potencijal, E^0 . Analogno sa ΔG^0 , razlika standardnih redukcionnih potencijala dve „polureakcije“ redukcije, daje E^0 ukupne reakcije, gde se mora voditi računa o broju razmenjenih elektrona. Kako je odgovarajuća reakcija termodinamički povoljna za $\Delta G^0 < 0$, onda za nju (imajući u vidu da je $\Delta G^0 = -nFE^0$) važi da je $E^0 > 0$ ^{31,81}.

Veličine ΔG^0 i E^0 definisane su za standardne uslove, pa ipak uslovi odigravanja većine reakcija nisu standardni. Jednačina koja se tada koristi i opusuje elektrodni potencijal pri datim nestandardnim uslovima jeste Nernstova jednačina^{77,78}. Za reakciju tipa: $aOks_1 + bRed_2 \rightarrow a'Red_1 + b'Oks_2$ ona ima oblik:

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln Q ; Q = \frac{[Red_1]^a [Oks_2]^b}{[Oks_1]^a [Red_2]^b} \quad (51)$$

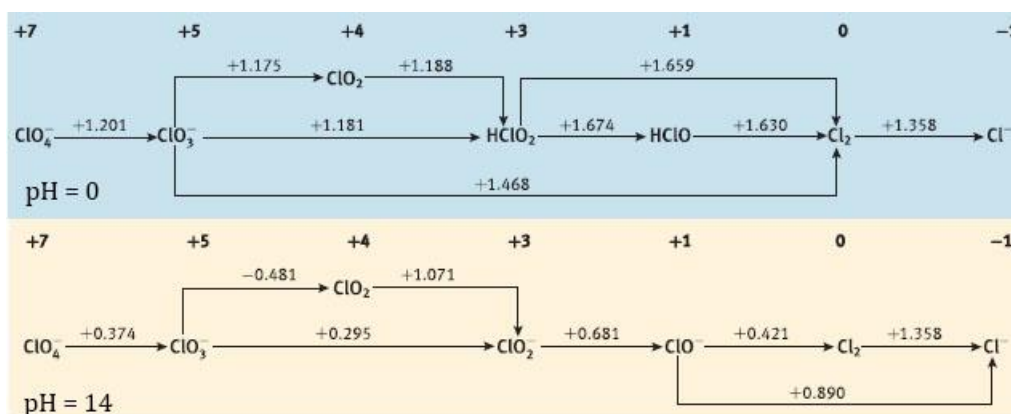
Postoji nekoliko dijagramskih prikaza relativnih termodinamičkih stabilnosti grupe jedinjenja u kojima dati element ima različite oksidacione brojeve. Najprostiji tip ovakve vrste dijagrama uveden je od strane Latimera, jednog od pionira u primeni termodinamike na rastvore u neorganskoj hemiji^{31,81}.

1.5.2. Latimerovi dijagrami

Latimerov dijagram na veoma jasan i kompaktan način sumira standardne redukcionne potencijale jednog elementa u različitim oksidacionim stanjima^{31,81}. U izvornoj formi koristi sledeće obeležavanje:



Različite hemijske vrste datog elementa poređane su horizontalno u smeru smanjenja oksidacionog broja. Standardni redukcionni potencijali za „polureakcije“ redukcije koje uključuju dve vrste spojene međusobno strelicom navode se iznad strelice u voltima. Često je ispod oznake date hemijske vrste uključen i oksidacioni broj odgovarajućeg elementa. Obično je dužina strelice između dve vrste proporcionalna promeni standardne Gibsove slobodne energije date „polureakcije“^{31,77,78,82}. Na osnovu Latimerovog dijagrama može se predvideti redoks ponašanje date vrste: što je standardni redukcionni potencijal pozitivniji to se oksidovana vrsta odgovarajućeg redoks para (vrsta levo) lakše redukuje (do vrste desno), tj. bolje je oksidaciono sredstvo. Analogno, negativna vrednost standardnog elektrodnog potencijala ukazuje da je redukovana vrsta redoks para dobro redukcionno sredstvo. Na slici 7 dat je primer Latimerovog dijagrama za redukciju perhlorata do hloridnih jona u kiseljoj i baznoj sredini.



Slika 7. Primer Latimerovog dijagrama hlorinih vrsta u kiselim i baznim rastvorima⁸³.

Sve češće se umesto uobičajene (horizontalne) forme Latimerovog dijagrama koristi tzv. vertikalni Latimerov dijagram. On sadrži sve iste informacije kao i horizontalni, jedino je obeležavanje drugačije. Reakcije redukcije su ovde usmerene na dole, odnosno vrsta sa najvećim oksidacionim brojem nalazi se na vrhu dijagrama, dok je ona sa najmanjim na njegovom dnu. Standardni redukcionni potencijali se umesto sa gornje strane strelice navode sa njene leve ili desne strane.

Jedna od glavnih primena Latimerovog dijagrama je što omogućava lako izračunavanje standardnih redukcionnih potencijala za reakcije nesusednih redoks parova. Kako je promena

slobodne Gibsove energije ekstenzivna veličina, zbir ΔG° za dve povezane reakcije redukcije daće ΔG° ukupne reakcije, odnosno:

$$\Delta G^\circ = \Delta G_1^\circ + \Delta G_2^\circ \quad (53)$$

Jednostavnom primenom relacije $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$ dobija se:

$$-nFE^\circ = -n_1FE_1^\circ - n_2FE_2^\circ \quad (54)$$

gde je n_1 broj razmenjenih elektrona u prvoj reakciji, a n_2 broj razmenjenih elektrona u drugoj reakciji. Njihov zbir daje ukupan broj razmenjenih elektrona, odnosno n ($n=n_1+n_2$), pa sledi:

$$(n_1 + n_2)E^\circ = n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ \quad (55)$$

Konačno za ukupni standardni redukcionni potencijal, odnosno za E° dva nesusedna redoks para Latimerovog dijagrama, dobija se izraz:

$$E^\circ = \frac{n_1E_1^\circ + n_2E_2^\circ}{n_1 + n_2} \quad (56)$$

Druga važna osobina Latimerovog dijagrama je to što se na osnovu njega može zaključiti da li se u rastvoru odgovarajuće vrste (za date uslove za koje su standardni elektrojni potencijali dati) disproporcionišu. Disproporcija je reakcija u kojoj reaguju dva molekula sa istim oksidacionim brojem, ali tako da se u jednom oksidacioni broj povećava a u drugom smanjuje. Tačnije vrsta koja disproporcioniše, nije stabilna i prelazi u vrste istog elementa ali sa većim, odnosno manjim oksidacionim brojem. Ako je vrednost standardnog redukcionog potencijala date vrste za njenu reakciju sa desne strane veći od one za reakciju njenog nastajanja sa leve strane tada se ta vrsta disproporcioniše u rastvoru za date uslove.

Latimerov dijagram zavisi veoma od pH rastvora, stoga se daje na jednom fiksiranom pH , obično za jako velike kiselosti ($pH = 0$, $a_{H^+} = 1$) ili za veoma bazne rastvore ($pH = 14$, $a_{OH^-} = 1$). Slika 7 ilustruje upravo Latimerov dijagram hlornih vrsta za ove dve različite pH vrednosti rastvora. Ređe se koriste Latimerovi dijagrami za neutralne uslove ($pH = 7$), ali nije isključena njihova upotreba u razmatranju biohemijskih sistema. Sva predviđanja u vezi relativnih stabilnosti viših i nižih oksidacionih stanja datog elementa važe za dati fiksirani pH , ali nije retko da se koriste oba Latimerova dijagrama (i za kisele i za bazne uslove) sa ciljem njihovog poređenja. Tako pojedine hemijske vrste datog elementa podležu disproporciji pri jednim uslovima pH vrednosti, ali pri drugima do toga ne dolazi. Slično, poređenjem dijagrama za kiselu i baznu sredinu lako se može zaključiti da su oksidacioni mnogo bolja oksidaciona sredstva u kiselim rastvorima^{78,82,84,85}. Treba naglasiti da Latimerovi dijagrami daju informacije o relativnim termodinamičkim stabilnostima komponenata, a ne o stabilnostima u kinetičkom smislu. Takođe treba biti pažljiv u analizi višeelektronskih procesa koji nisu elementarni i koji mogu sumarno imati veliku termodinamičku spontanost dok pojedini sastavni elementarni (jednoelektronski) stupnjevi mogu ukazivati na postojanje termodinamičkih barijera.

1.5.3. Mehanizmi prenosa elektrona – kinetički faktori

Promena oksidacionog broja učesnika redoks reakcija je najčešće posledica direktnog prenosa elektrona između reagujućih vrsta (elektron transfer). Ipak u mnogim redoks reakcijama umesto prenosa elektrona dolazi do prenosa atoma (atom transfer)^{31,82}. Zavisno

od mehanizma prenosa elektrona odgovarajuća hemijska reakcija može imati veću ili manju brzinu, odnosno biti kinetički povoljnija ili nepovoljnija. U teoriji se mehanizmi prenosa elektrona mogu podeliti na mehanizam spoljne sfere i mehanizam unutrašnje sfere^{31,81,86}. Oba mehanizma podrazumevaju jednoelektronski transfer. Redoks reakcije u kojima se prenosi veći broj elektrona posmatraju se kao višestruki jednoelektronski transferi⁸⁶.

Prenos elektrona sa reduktanta na oksidant najčešće se odvija putem mehanizma spoljašnje sfere. Ovo je generalno brz proces u kom koordinacione sfere reagujućih vrsta ostaju nepromenjene. Za njega važi da je prvog reda u odnosu na oksidant i u odnosu na reduktant, a logaritam brzina ovog procesa zapravo je proporcionalan razlici standardnih elektrodnih potencijala. U kvantnoj mehanici ovaj prenos elektrona opisuje se tunel efektom^{81,86}.

Kada se prenos elektrona vrši prema mehanizmu unutrašnje sfere između oksidanta i reduktanta gradi se most putem kojeg se prenosi elektron. Ovaj most je najčešće zajednički ligand, koji pripada koordinacionoj sferi i oksidanta i reduktanta. Jasno je da ovde dolazi do promene koordinacione sfere redoks centara. Sam prenos elektrona ovde ne mora nužno da određuje brzinu reakcije jer ceo mehanizam zahteva niz uzastopnih procesa.

Redoks reakcije se generalno (bez obzira da li su jednostepene i višestepene) mogu podeliti na komplementarne i nekomplementarne na osnovu načina promene oksidacionih brojeva reagujućih vrsta. Reakcije u kojima oksidant i reduktant menjaju svoje oksidacione brojeve za isti broj jedinica su komplementarne, dok kod nekomplementarnih oksidacioni brojevi se menjaju za različit broj jedinica. Shodno ovome nekomplementarne reakcije su uvek višestepene i najčešće su to spore reakcije. Dovoljno je da samo jedan od jednoelektronskih stupnjeva bude spor i da se to odrazi na brzinu cele reakcije³¹.

S obzirom na postojeće kinetičke faktore koji određuju brzinu određene hemijske reakcije jasno je da se samo poznavanjem elektrodnih potencijala ne može izvesti zaključak o vrednosti brzine. Ipak postoji empirijsko pravilo kojim se može dobiti gruba slika o brzini pojedinih reakcija. Prema ovom pravilu redoks reakcije sa elektrodnim potencijalom koji je pozitivniji od približno 0,6 V, za jednoelektronski transfer, odigravaju se veoma brzo³¹. Bez obzira na ovo predviđanje brzine hemijskih reakcija na osnovu termodinamičkih podataka i povezivanje termodinamičkih i kinetičkih aspekata hemijskih reakcija zahtevan je zadatak.

2. Cilj rada

Cilj istaživanja ove doktorske disertacije je izučavanje mehanizma reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom, kao manje ispitanog i nedovoljno razjašenog podsistema BL reakcije.

Reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom pratiće se potenciometrijskom i spektrofotometrijskom metodom pri različitim eksperimentalnim uslovima. Biće razvijena i posebna metoda za određivanje koncentracije jodata u prisustvu vodonik-peroksida.

3. Eksperimentalni deo

U ovom delu navedene su korišćene hemikalije i opisane korišćene metode, kao i eksperimentalne postavke i procedure.

3.1. Hemikalije

Osnovni reagensi u ispitivanju reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom bili su:

- jod, I_2 (Merck, Dermstadt)
- vodonik-peroksid, H_2O_2 (Merck, Dermstadt)
- sumporna kiselina, H_2SO_4 (Merck, Dermstadt)

Pored toga u ispitivanju primenljivosti metode zaustavnog protoka (stopped-flow) u određivanju koncentracije jodatnog anjona u prisustvu vodonik-peroksida, kao i u određivanjima stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije oksidacije joda korišćeni su:

- kalijum-jodid, KI (Merck, Dermstadt)
- kalijum-jodat, KIO_3 (Merck, Dermstadt)

Za ispiranje i prečišćavanje čestica staklenog praha upotrebljavana je:

- hromsumporna kiselina, $K_2Cr_2O_7$ u konc. H_2SO_4 (Zorka, Šabac)

Sve korišćene hemikalije bile su p.a. čistoće i nisu naknadno prečišćavane. Za pripremu njihovih vodenih rastvora, korišćena je dejonizovana voda specifične otpornosti 18 M Ω cm.

3.2. Metode

Osnovne metode korišćene u radu bile su potenciometrijska metoda i spektroskopija ultraljubičastoga zračenja i vidljivoga zračenja (ULJ/VID spektrofotometrijska metoda). Pored toga za određivanje raspodele čestica staklenog praha koji je u delu eksperimenata dodavan u reakcionu smesu korišćen laserski brojač čestica Mastersizer 2000 (Malvern Instruments), dok je prisustvo adsorbovanih supstanci na česticama nukleacionih centara ispitano infarvenom spektroskopijom pomoću FTIR Avatar370 Thermo-Nicolet spektrofotometra.

3.2.1. Potenciometrija

Potenciometrija kao elektrohemijaska metoda analize, primenjuje se najviše u analitičke svrhe za određivanje koncentracije jona u rastvoru⁷⁸. Ipak zbog jednostavnosti primene, nedestruktivnosti i relativno niske cene u poređenju sa drugim metodama nalazi i primenu za praćenje dinamike oscilatornih reakcija, kao i njihovih podsistema³³.

Potenciometrijska merenja izvode se praktično u uslovima otvorenog kola što znači da kroz galvanski element praktično ne prolazi struja (jačina struje je reda veličine 10^{-12} - 10^{-15} A). Stoga, faradejskih procesa na elektrodama nema, a elektrode se nalaze u ravnotežnom stanju i

nisu polarizovane. Samim tim potenciometrija je nedestruktivna metoda i ne utiče na evoluciju ispitivanog sistema.

Potenciometrijska merenja podrazumevaju merenje elektromotorne sile (EMS) galvanskog elementa, i zasnivaju se na povezanosti EMS i koncentracija hemijskih vrsta koje učestvuju u elektrodnim reakcijama (Nernstova jednačina)^{77,78}. Kao referentna elektroda koristi se elektroda stalnog hemijskog sastava i poznatog (stalnog) potencijala, a kao radna elektroda ona čiji potencijal zavisi od hemijske vrste koja se određuje. Izmerena vrednost EMS predstavlja potencijal ispitivane radne elektrode u odnosu na potencijal primenjene referentne elektrode.

3.2.2. ULJ/VID spektrofotometrija

Za detekciju nastalih I_2 i I_3^- u procesima kvantitativnog određivanja jodata titracijom jodidnim jonima, ali i za praćenje promene njihove koncentracije tokom odvijanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom mogu se koristiti karakteristični spektri ovih vrsta u ultraljubičastoj i vidljivoj oblasti spektra (ULJ/VID). U ULJ/VID oblasti detektuju se elektronski prelazi molekula, s obzirom da je energija ovih prelaza reda eV. Spektri kondenzovanih sistema karakterišu se širokim elektronskim trakama, bez rotacione i vibracione strukture, s obzirom na ometenost datih kretanja u kondenzovanom stanju. Položaj maksimuma elektronske trake, koja može da bude široka i do nekoliko desetina nm, odgovaraju čisto elektronskim prelazima molekula karakterističnim za data molekulska stanja. Po mehanizmu nastajanja spektri kondenzovanih faza su u najvećem broju apsorpcioni.

Apsorpcija zračenja se eksperimentalno meri relativnim smanjenjem inteziteta upadnog snopa zračenja pri prolasku kroz apsorbujući sloj određene debljine, a definisana je zakonom apsorpcije svetlosti, poznatim kao Lamber-Berov zakon, po kome je apsorpcija zračenja data kao:

$$A = abc \quad (57)$$

Veličina a naziva se molarni apsorpcioni koeficijent i karakteristika je molekulske vrste. Izražava se u $m^2 mol^{-1}$, ili još češće u $cm^{-1} M^{-1}$ i tada nosi oznaku ϵ . Veličine b i c odnose se na debljinu apsorbujućeg sloja i molarnu koncentraciju respektivno. Apsorbancija sama po sebi predstavlja negativni dekadni logaritam transparentije ili odnosa propuštenog i upadnog zračenja. Lamber-Berov zakon izražava linearnu zavisnost apsorbcije od koncentracije određene molekulske vrste. Da bi Lamber-Berov zakon važio, rastvori koji se koriste trebaju biti razblaženi, upadno zračenje monohromatsko i to ne prevelikog inteziteta, ali i da bude normalno na površinu apsorbujućeg sloja. Takođe, interakcije na nivou rastvorak-rastvarač ne bi trebalo da postoje. Odstupanje se može javiti zbog efekata kao što su: disocijacija, dimerizacija, polimerizacija, solvatacija, hidratacija i dr., a koji su odgovorni za apsorpciju ili refleksiju elektromagnetnog zračenja u ULJ/VID oblasti.

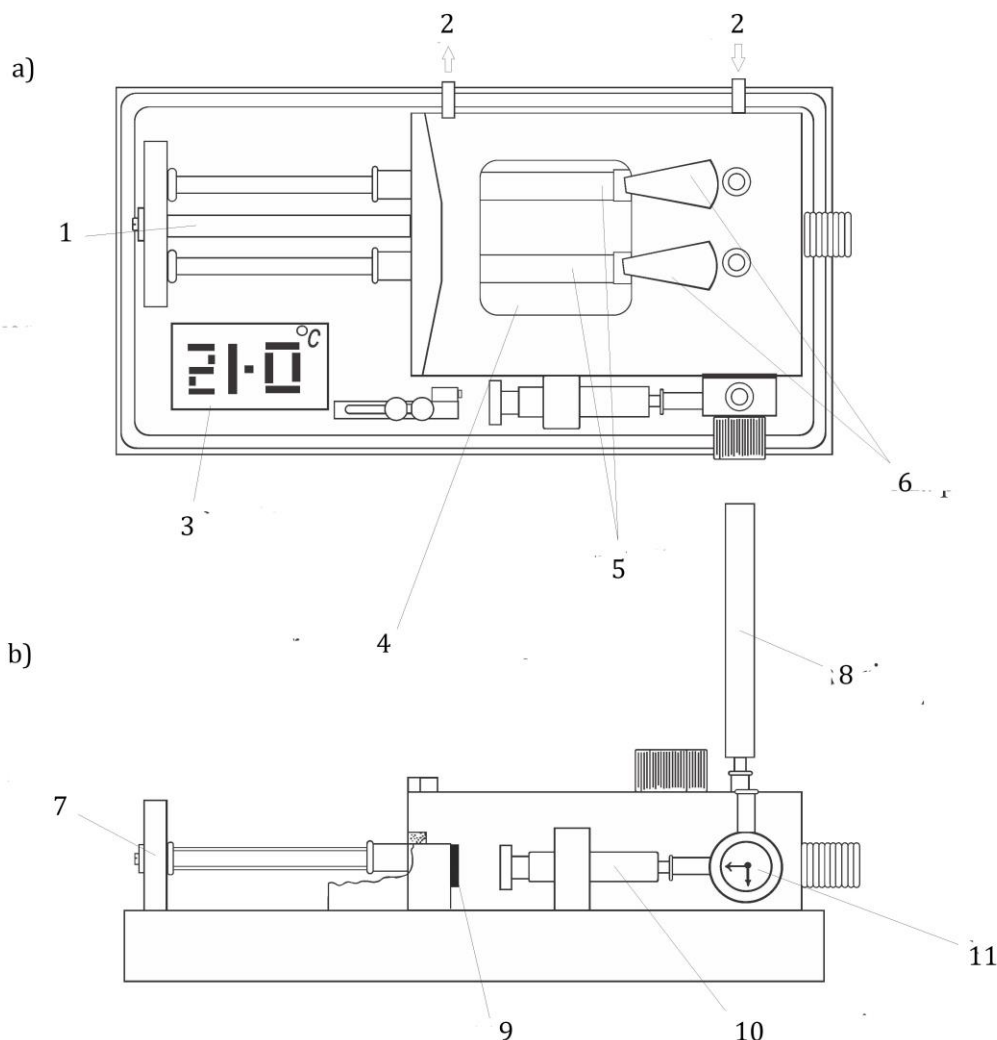
Za određivanje koncentracije višekomponentnih sistema koristi se aditivnost apsorbcije. Tako u slučaju određivanja koncentracije jodnih vrsta I_2 i I_3^- , mora se uzeti u obzir da obe vrste apsorbuju na 353 i 460 nm i uzimati u obzir njihove apsorbcije na istim talasnim dužinama. U Prilogu A (7.1.2. Višekomponentni sistemi i aditivnost apsorbcije) opisan je način izračunavanja koncentracija u ovom dvokomponentnom sistemu i navedeni su molarni apsorpcioni koeficijenti obe jodne vrste na obe pomenute talasne dužine.

3.3. Eksperimentalne postavke

U okviru svih eksperimentalnih procedura postojale su dve razdvojene eksperimentalne postavke: eksperimentalna postavka za kinetičko razdvajanje reakcija jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid i određivanje stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije oksidacije joda pomoću stopped-flow dodatka i eksperimentalna postavka za praćenje same reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom (samo potenciometrijski ili i spektrofotometrijski).

3.3.1. Eksperimentalna postavka za kinetičko razdvajanje reakcija jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid i za određivanje stepena konverzije joda u jodat

Za određivanje stepena konverzije na kraju reakcije primenjena je modifikovana metoda kinetičkog razlikovanja titracionih produkata stopped-flow metodom. Ova eksperimentalna postavka podrazumeva korišćenje Applied Photophysics Pro.-K.2000 Stopped-Flow dodatka, povezanog sa Agilent 8453 ULJ/VID spektrofotometrom. Ceo Pro-K 2000 Rapid Kinetics System je hardverski i softverski sistem dizajniran tako da bude kompatibilan sa navedenim spektrofotometrom i njegovim softverom, ali i da omogući brzo i jednostavno prikupljanje podataka i njihovu analizu. Merenja su omogućena time što je pomoću creva na jednom kraju stopped-flow dodatak povezan sa kivetom, koja se postavlja na odgovarajuće ležište spektrofotometra. Shematski prikaz stopped-flow dodatka prikazan je na slici 8. Najpre je prikazan pogled odozgo, a zatim pogled sa strane na ovaj dodatak.



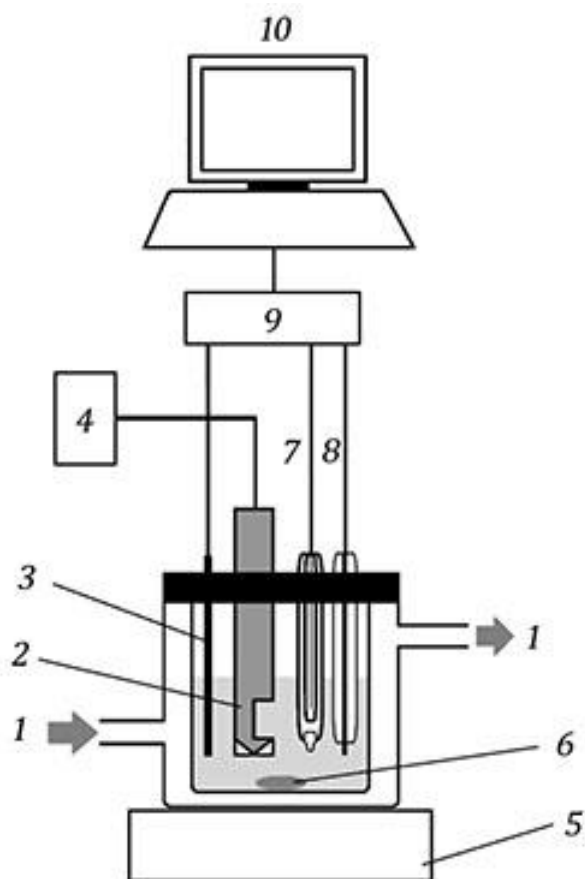
Slika 8. Shematski prikaz stopped-flow dodatka a) odozgo i b) sa strane: 1) vođica za istovremeno pomeranje klipova na špricivima, 2) termostatisirana voda, 3) digitalni merač temperature, 4) prozor za posmatranje, 5) unutrašnji špricivi, 6) ventili za protok reaktanata, 7) blok za upumpavanje rastvora, 8) špic sa polaznim rastvorom, 9) okidač, 10) zaustavni špic i 11) ventil za kontrolu protoka ka zaustavnom špicu.

3.3.2. Eksperimentalna postavka za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u vremenu

Za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u vremenu korišćena su potociometrijska elektrohemijaska merenja, platinskom elektrodom (Metrhom 6.0301.100), kao radnom, čiji potencijal zavisi od koncentracije hemijskih vrsta u sistemu (iako je po prirodi neselektivna, istraživanja su pokazala da se sa uspehom može koristiti za merenje promene koncentracije jodnih vrsta nalik jodid-selektivnoj elektrodi⁸⁷), u odnosu na Ag/AgCl (Metrhom 6.0726.100) referentnu elektrodu stalnog hemijskog sastava i stalnog poznatog potencijala. Takođe, korišćena je i optička sonda (Hellma 662.000 – UV, Z.12), koja meri promenu koncentracije jodnih vrsta u sistemu kroz promenu vrednosti njihovih apsorbanacija, povezana sa ULJ/VID diodnim spektrofotometrom Agilent 8453. Reakcija je sprovedena u

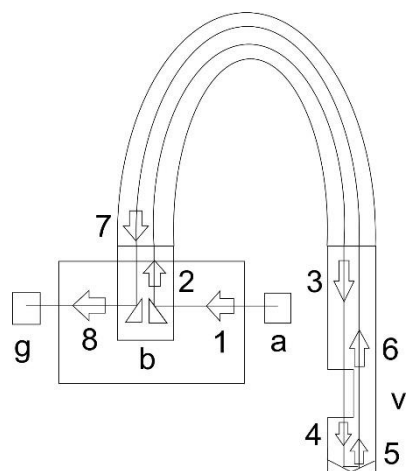
Metrhom staklenoj reakcionoj posudi sa dvostrukim zidovima, zaštićenoj od svetlosti pomoću aluminijumskog omotača. Reakciona posuda je primenom plastičnih nastavaka i sistema gumenih creva bila povezana sa cirkulacionim termostatom „Polyscience“. Konstrukcija reakcione posude omogućavala je neprekidni protok termostatisane vode između njenih zidova održavajući na taj način temperaturu u sistemu konstantnom tokom celog trajanja eksperimenta. Vrednost temperature praćena je u vremenu uz pomoć specijalno dizajniranog temperaturskog senzora KTY 84. Poklopac reakcione posude fabrički je dizajniran tako da kroz otvore na njemu omogući kako postavku elektroda (radne i referentne), optičke sonde i temperaturskog senzora, tako i uvođenje reaktanata staklenim i automatskim pipetama. Otvori namenjeni za dodatak polaznih rastvora reaktanata su tokom trajanja eksperimenta bili zatvoreni staklenim zapušačima. Početna homogenizacija reakcione smese, kao i njeno ravnomerno mešanje tokom odvijanja eksperimenta (ako je mehaničko mešanje bilo uključeno tokom celog eksperimenta) omogućeno je primenom magnetne mešalice i magneta.

Potencijal je praćen pomoću voltmetra visokog unutrašnjeg otpora, EH4 (Merni instrumenti Miljković Budimir i drugi – Beograd), povezanog sa računarom koji je automatski, pomoću specijalizovanog softvera, beležio promenu potencijala (radne u odnosu na referentnu elektrodu) u vremenu. Na slici 9 dat je shematski prikaz eksperimentalne postavke.



Slika 9. Shematski prikaz eksperimentalne postavke: 1) voda termostata 2) optička sonda 3) temperaturski senzor 4) ULJ/VID spektrofotometar 5) magnetna mešalica 6) magnet 7) Ag/AgCl elektroda 8) Pt-elektroda 9) voltmetar and 10) računar.

Povezana preko optičkog kabela i posebnog interfejsa sa diodnim Agilent 8453 spektrofotometrom, optička sonda omogućavala je dobijanje spektara direktno iz reakcione smese i to paralelno sa potenciometrijskim merenjima. Šematski prikaz sonde interfejsa i optičkih vlakana dat je slici 10. Upadni zrak iz spektrofotometra se posle refleksije na ogledalu u interfejsu vodi optičkim vlaknima u optičku sondu, prolazi kroz rastvor (gde se deo zračenja apsorbuje), odbija se na ogledalu na dnu sonde i ponovo vodi optičkim vlaknima do interfejsa, odakle se ogledalom usmerava na detektor. Računar spektrofotometra prilikom spektrofotometrijskih merenja je beležio promenu apsorbancije na 460 nm u vremenu.



Slika 10. Shematski prikaz rada sonde. Strelice (1-8) označavaju put koji prolazi zrak svetlosti od izvora (a) preko interfejsa spektrofotometra (b) i sonde (v) do detektora (g).

3.4. Eksperimentalne procedure

Svi eksperimenti, pa i rezultati rada mogu se podeliti u četiri glavne grupe. Samim tim se mogu izdvojiti četiri odvojene eksperimentalne procedure označene u nastavku kao A, B, C i D.

U prvoj grupi eksperimenata ispitana je primenljivost metode zaustavnog protoka (stopped-flow) u svrhu kinetičkog razdvajanja titracionih produkata reakcija jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid titracijom jodidnim jonima u višku na kraju reakcije oksidacije joda.

Druga grupa eksperimenata bila je organizovana za istovremeno prikupljanje spektrofotometrijskih i potenciometrijskih podataka tokom reakcije kako bi se uočio fazni odnos u promenama koncentracije joda i potenciometrijskih pokazivanja. Na osnovu ovih merenja se oksidacija joda mogla pratiti jednostavnijim potenciometrijskim metodama i izbeći dugotrajno korišćenje skupih svetlosnih izvora spektrofotometra. Eksperimenti su rađeni na 27 °C i bez mehaničkog mešanja zbog kraćeg trajanja eksperimenata. Na kraju eksperimenata određen je i stepen konverzije joda u jodat.

U trećoj grupi eksperimenata je sistematski određivan stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije. Ispitan je stepen konverzije i sa uključenim mešanjem, ali i bez mešanja na tri temperature 19, 23 i 27 °C. Vremenski tok reakcije oksidacije joda je praćen samo potenciometrijskom metodom zbog pojave veoma dugih eksperimenata u prisustvu mešanja. Svi eksperimenti su rađeni sa više ponavljanja kako bi se odredilo rasipanje rezultata oko srednjih vrednosti. Početni sastav reakcione smese je bio isti u svim eksperimentima.

U četvrtoj grupi eksperimenata je ispitan doprinos nukleacionih procesa reakcionoj dinamici dodatkom inertnog staklenog praha (providnog i tamnog) u reakcionu smesu. Eksperimenti su rađeni na dve temperature 19 i 27 °C, sa i bez mehaničkog mešanja. Ispitan je i stepen konverzije joda u jodat u prisustvu staklenog praha. I ovi eksperimenti su rađeni sa više ponavljanja radi određivanja stohastičnosti procesa. Tok reakcije je praćen potencijometrijski, a početni sastav je uvek bio isti zbog mogućnosti upoređivanja rezultata.

3.4.1. Eksperimentalna procedura A – Prva grupa eksperimenata vezana za primenu stopped-flow metode za kinetičko razdvajanje reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku

Na ovom mestu navedena je samo eksperimentalna procedura koja se odnosi na proveru primenljivosti stopped-flow tehnike za određivanje jodatnog anjona u prisustvu vodonik-peroksida. U tu svrhu korišćeni su rastvori kalijum-jodata i vodonik-peroksida u sumpornoj kiselini i čist rastvor kalijum-jodida za titraciju. Svi rastvori su bili sveže pripremljeni pre svakog eksperimenta, a koncentracije su odabrane na taj način da daju što bolje uslove merenja. Posebno je bilo bitno da rastvor kalijum-jodida bude što svežiji jer je jodid podložan oksidaciji sa kiseonikom rastvorenim u vodi, pri čemu nastaju interferirajuće jodne vrste.

Koncentracija jodida izabrana je na taj način da omogući potpunu titraciju posmatranih komponenata. Razmatranjem jednačine (9) može se uočiti da je za kvantitativno prevođenje jodata u trijodid neophodno da koncentracija jodida u odnosu na jodat bude bar 8 puta veća. U svim sprovedenim eksperimentima uzeto je da taj odnos koncentracija bude 16, čime je obezbeđena dovoljna količina jodida za određivanje jodata. Koncentracija jodata od $6,4 \times 10^{-5}$ M izabrana je tako da količina formiranih jodnih vrsta pri titraciji odgovara početnoj koncentraciji joda u ispitivanoj reakciji oksidacije joda, vodeći računa da su zadovoljeni uslovi linearnosti između apsorbancije i koncentracije.

Pre svakog stopped-flow merenja, vršeno je višestruko ispiranje celog stopped-flow sistema najpre alkoholom, a posle i dejonizovanom vodom. Ispiranje alkoholom bilo je neophodno da bi se staklene površine oslobodile adsorbovanih produkata eksperimenata i sprečila nakupljanja mehurova gasa unutar aparature. Nakon toga snimana je bazna linija dejonizovane vode (naravno posle ispiranja istom). Potom su vršena merenja promene koncentracije nastalih jodnih vrsta kroz promenu vrednosti njihovih apsorbancija, najpre za jodat/jodid reakciju korišćenjem rastvora kalijum-jodata u sumpornoj kiselini i kalijum-jodida, kao titracionog sredstva, a potom i za vodonik-peroksid/jodid reakciju pomoću rastvora vodonik-peroksida u sumpornoj kiselini i kalijum-jodida. Pri tome se vodilo računa da se u stopped-flow kiveti automatski mešaju jednake zapremine početnih rastvora, tako da su početni rastvori bili dva puta koncentrovaniji od željenih vrednosti u reakcionoj smesi.

3.4.2. Eksperimentalna procedura B – Druga grupa eksperimenata vezana za istovremeno praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potenciometrijski i spektrofotometrijski na 27 °C bez mehaničkog mešanja tokom reakcije

U ovoj grupi eksperimenata, reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom sprovedena je na 27 °C, dok je reakciona zapremina bila 60 ml. U prethodno termostatiranu i zaštićenu od svetlosti reakcionu posudu uvedeni su rastvori reaktanata sledećim redosledom: najpre 10 ml 5 M rastvora sumporne kiseline, a nakon 10 minuta 50 ml $9,6 \times 10^{-4}$ M rastvora joda i najzad kada temperatura dostigne konstantnu vrednost i 125 μ l 9,54 M vodonik-peroksida. Odmah po dodatku vodonik-peroksida uključena je magnetna mešalica radi homogenizacije reakcione smese. Brzina mešanja bila je 100 obrt/min, a vreme mešanja samo 20 s. Nakon isteka 20 s mešalica je isključena, magnet je uklonjen, a optička sonda postavljena u reakcionu posudu. Istovremeno je pokretano i spektrofotometrijsko i potenciometrijsko merenje, a signali su praćeni do dostizanja konstante vrednosti kako potencijala, tako i apsorbancije. Prilikom svih eksperimenata pravljani su sveži polazni rastvori. Koncentracija rastvora joda određivana je spektrofotometrijski vodeći računa o aditivnosti apsorbancije za I_2 i I_3^- (prilog A).

Kada signali dostignu konstantnu vrednost, smatralo se da je reakcija gotova (da je postignuta ravnoteža). Tada su za stopped-flow merenja koncentracije nastalog jodata uzimani uzorci od 2 ml, koji su razblaženi prethodno hladenom vodom do 25 ml. Stopped-flow merenja vršena su na isti način kao u slučaju čistih rastvora jodata i vodonik-peroksida.

3.4.3. Eksperimentalna procedura C – Treća grupa eksperimenata vezana za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potenciometrijski na 19 °C, 23 °C i 27 °C i ispitivanje efekta mehaničkog mešanja

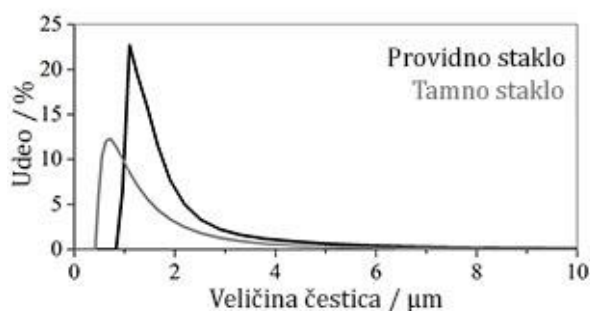
U ovom delu eksperimentalnih merenja reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom praćena je samo potenciometrijski, ali i na još dve radne temperature i u uslovima kako odsustva, tako i prisustva mehaničkog mešanja. Dakle isto kao i ranije, u prethodno termostatiranu i zaštićenu od svetlosti, kiseli rastvor joda (60 ml), dodavano je 0,125 ml koncentrovanog rastvora vodonik-peroksida. Zatim je uključena magnetna mešalica na 20 s, zbog početne homogenizacije, nakon čega je pokretano prikupljanje podataka potenciometrijskom metodom, a dalje mešanje reakcionog rastvora je bilo ili isključeno ili produženo tokom čitavog trajanja eksperimenta, zavisno od tipa ispitivanja. Radne temperature bile su 19, 23 i 27 °C. Određivanje jodata nastalog na kraju reakcije oksidacije joda vršeno je na identičan način primenom prilagođene stopped-flow titracije jodidnim jonima.

3.4.4. Eksperimentalna procedura D – Četvrta grupa eksperimenata vezana za praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potenciometrijski na 19 °C i 27 °C i ispitivanje efekta dodatka čestica inertnog stakla

U četvrtoj grupi eksperimenata početne koncentracije i postupak pokretanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom bio je isti kao u prethodne tri grupe eksperimenata. Rađeni su eksperimenti na 19 i 27 °C, u prisustvu i u odsustvu mehaničkog mešanja, ali i u

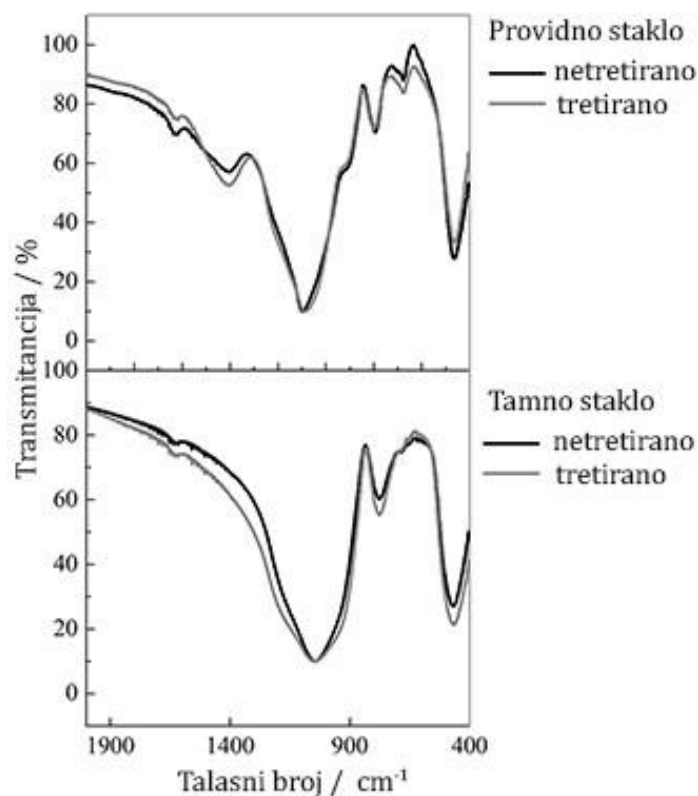
prisustvu mehaničkog mešanja i čestica inertnog staklenog praha. Ista masa od 0,2 g staklenog praha dodavana je u reakcionu posudu, na početku procesa pokretanja reakcije.

Eksperimenti su izvođeni primenom dve vrste staklenog praha, providnog i tamnog. Obe vrste staklenih čestica dobijene su mlevenjem odgovarajućeg laboratorijskog posuđa upotrebom keramičkog mlina za suva mlevenja. Obe vrste stakla su inertne za većinu hemikalija, a različita boja potiče od različitih odnosa fero/feri jona, kao i sulfid/sulfat stanja sumpora u svom sastavu. Većina laboratorijskog posuđa izrađena je od providnog stakla, dok se tamno staklo koristi za izradu laboratorijskih posuda namenjenih za čuvanje hemikalija osetljivih na svetlo, kao i za rad sa njima. Prosečna veličina čestica obe vrste stakla određena je upotrebom laserskog brojača čestica Mastersizer 2000 (Malvern Instruments). Dobijeno je da se veličina čestica providnog stakla nalazi u intervalu od 0,8 do 10 μ m, sa pikom na 1 μ m, dok je za tamno staklo taj interval od 0,4 do 10 μ m, sa pikom na 0,7 μ m (slika 11).



Slika 11. Raspodela veličine čestica stakla. Predstavlja prosečan broj čestica dobijen iz tri zasebna merenja⁸⁸.

Stakleni prahovi prečišćeni su ispiranjem sa hromsumpornom kiselinom, kao standardnom procedurom za uklanjanje organskih i neorganskih nečistoća, a nakon toga temeljno su isprani dejonizovanom vodom višestrukim ispiranjima. Snimanjem infracrvenih (IC) spektara stakla tretiranog hromsumpornom kiselinom i onog koje nije ispirano njome pokazano je da u procesu ispiranja nije došlo do adsorpcije hromatnih jona na staklenim česticama (slika 12). IC spektri su dobijeni uz pomoć FTIR Avatar370 Thermo Nicolet spektrofotometra.



Slika 12. IC spektri tretiranog i netretiranog staklenog praha (providnog i tamnog) koji pokazuju odsustvo karakterističnih traka dihromata (950 i 760 cm^{-1})⁸⁹ u staklu nakon procedure njegovog čišćenja⁸⁸.

Da ne bi došlo do pogrešnih očitavanja na spektrofotometru prilikom stopped-flow titracija usled rasejavanja svetlosti na česticama staklenog praha, svaki uzorak reakcione smese na kraju reakcije filtriran je kroz Teflonske filtere, pa tek onda razblaživan i korišćen u svrhu određivanja stepena konverzije joda u jodat. Ostatak određivanja stepena konverzije identičan je kao i u prethodne dve eksperimentalne procedure.

4. Rezultati i diskusija

Ovo poglavlje obuhvata četiri glavna dela. Prvi deo se odnosi na formiranje pogodne metode za određivanje jodata, kao produkta reakcije oksidacije joda u prisustvu vodonik-peroksida. Drugi deo odnosi se na drugu grupu eksperimenata u kojima je reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom praćena istovremeno potenciometrijski i spektrofotometrijski, samo na jednoj temperaturi, ali uz odgovarajuću termodinamičku analizu reakcije, kao i određivanje stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije. Treći deo odnosi se na rezultate grupe eksperimenata gde je reakcija praćena na tri radne temperature i uslovima prisustva i odsustva mehaničkog mešanja. U okviru datog dela uvodi se i koncept o mogućoj ulozi nukleacionih procesa u mehanizmu reakcije. Četvrti deo, shodno novom predloženom konceptu, sadrži rezultate eksperimenata u prisustvu čestica inertnog stakla kao potencijalnih centara nukleacije, kao i njihovo tumačenje i diskusiju.

4.1. Primena stopped-flow metode za kinetičko razdvajanje reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku

Na ovom mestu dat je deo rezultata koji se odnosi na prvu grupu eksperimenata, a samim tim i na eksperimentalnu proceduru koja to opisuje, a dat je u poglavlju Eksperimentalni deo (Eksperimentalna procedura A – Prva grupa eksperimenata vezana za primenu stopped-flow metode za kinetičko razdvajanje reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku). Kinetičko razdvajanje titracionih produkata reakcije jodata i vodonik-peroksida sa jodidnim jonima u višku važno je sa aspekta određivanja stepena konverzije joda u jodat u reakciji njegove oksidacije kao jednog od načina dobijanja korisnih informacija o mehanizmu ove reakcije kao što je napomenuto. Dovoljnu tačnost i sigurnost merenja pri tome omogućila bi metoda koja dozvoljava praćenje brzih procesa.

Poređenjem datih izraza za početne brzine reakcije vodonik-peroksida sa jodidnim jonima (13) i Dašmanove (12) reakcije može se dobiti:

$$v_8/v_5 \approx \frac{1,3 \times 10^9 [IO_3^-][H^+]^2 [I^-]^2 \times f([I^-])}{0,175 [H_2O_2][I^-][H^+]} \quad (58)$$

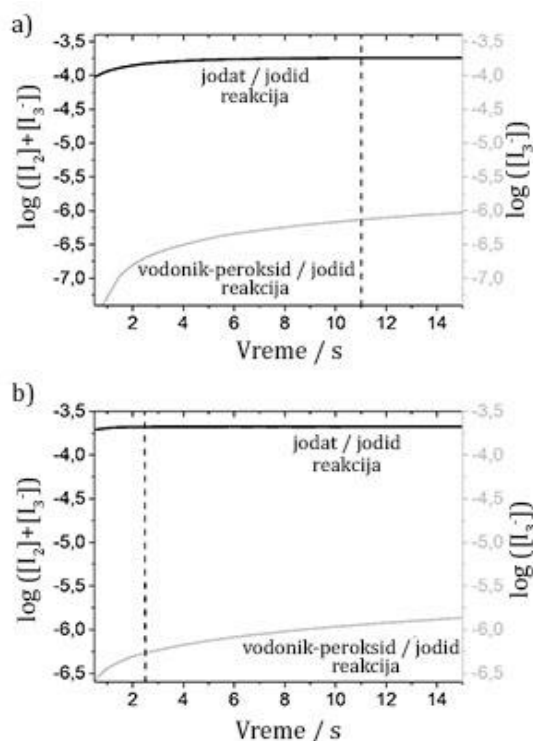
Ovde treba voditi računa da konstanta k_5 u reakciji (13) sadrži i jedan mali konstantni dodatak ($v_5 = k_5 [H_2O_2][I^-]$; $k_5 = (0,0015 + 0,175[H^+])M^{-1}s^{-1}$) koji ovde nije prisutan. Naime za navedene kiselosti korišćenih rastvora ($[H_2SO_4]_0 = 0,03 - 0,1 M$) doprinos prvog člana u k_5 je ili mali u poređenju sa drugim ili istog reda veličine te je u svrhu kvalitativnog razmatranja stoga izostavljen u relaciji (58).

Iz (58) se može pretpostaviti da je, za korišćene koncentracije komponenata u eksperimentima, reakcija jodata sa jodidnim jonima brža, i da je pri specifičnim eksperimentalnim uslovima moguće postići dobro kinetičko razdvajanje ova dva procesa. Dobro kinetičko razdvajanje ova dva procesa značilo bi da odnos njihovih brzina bude bar za red veličine veći od jedinice. Funkcija f u izrazu (58) predstavlja komplikovanu funkciju koncentracije jodida i teško merljivih konstanti brzina, njenu veličinu nije moguće egzaktno proceniti, tako da je jedini način da se proverí mogućnost „kintičkog razlikovanja“ ova dva procesa eksperimentalna provera. Pri tome treba voditi računa da izraz (12) za brzinu v_8 važi samo u slučaju početka reakcije gde je koncentracija I_3^- još uvek niska. Kinetičko razdvajanje ove dve reakcije znači da bi primenom dovoljno brze metode za detekciju produkta I_3^- bilo

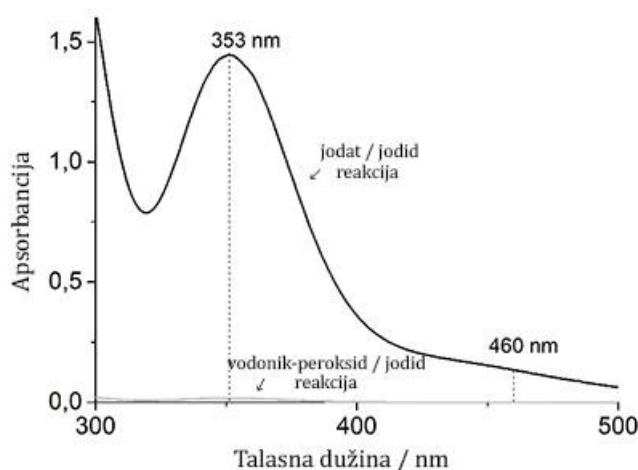
moguće pratiti titraciju jodata bez značajnijeg uticaja ometajuće reakcije titracionog sredstva sa vodonik-peroksidom.

Navedena metoda omogućava praćenje obe ove reakcije kroz detekciju njihovih produkata vrsta I_2 i I_3^- spektrofotometrijski. Nakon brzog mešanja u kiveti stopped-flow dodatka, snimaju se spektari brzim spektrofotometrom na svakih 500 ms. Iz ovih spektara lako je izračunati koncentracije ovih vrsta kroz vrednosti njihovih apsorbancija na 353 i 460 nm (Prilog A: 7.1.1. Dobijanje izraza za brzinu homogene nukleacije). Iako je molarni apsorpcioni koeficijent joda znatno manji od istog za trijodid, za precizna izračunavanja, koncentracije obe komponente računata su rešavanjem sistema dve jednačine (Prilog A: 7.1.1. Dobijanje izraza za brzinu homogene nukleacije, jednačina 80) svaki put kada vrednost apsorbancije na 460 nm nije bila zanemarljiva.

Na slici 13 prikazane su vremenske evolucije izračunatih koncentracija jodnih vrsta ($I_2 + I_3^-$) u reakcijama spektrofotometrijske titracije čistog jodata i čistog vodonik-peroksida, početnih koncentracija $[KIO_3]_0 = 6,4 \times 10^{-5} \text{ M}$ i $[H_2O_2]_0 = 7,95 \times 10^{-4} \text{ M}$ sa 10^{-3} M KI , za dve različite kiselosti reakcionog rastvora. Na osnovu stehiometrije reakcija jodata i vodonik-peroksida sa jodidima (7) i (9) moguće je očekivati $1,2 \times 10^{-4} \text{ M}$ rastvor joda na kraju titracije jodata i $7,85 \times 10^{-4} \text{ M}$ rastvor joda na kraju titracije vodonik-peroksida. Navedene koncentracije se odnose na one u stopped-flow kiveti, dobijene nakon mešanja jednakih zapremina polaznih rastvora. Kao što se može primetiti, ukoliko je odnos početnih koncentracija (u dva nezavisna eksperimenta) $[KIO_3]_0 / [H_2O_2]_0 = 0,0805$ i $[H_2SO_4]_0 = 3,35 \times 10^{-2} \text{ M}$ (slika 13a), reakcija između jodida i jodata je gotova nakon približno 11 sekundi, dok je stepen odigravanja reakcije jodida i vodonik-peroksida još uvek mali. Odgovarajući spektri u jedanaestoj sekundi, za reakciju čistog jodata i čistog peroksida sa jodidima, dati su na Slici 14. Na osnovu ovih spektara i usled relativno spore konverzije jodida u jod u reakciji sa vodonik-peroksidom (pri uslovima visoke koncentracije jodida) skoro sav nastali jod (I_2) je transformisan u trijodid. Kao rezultat toga, signal na 460 nm u 11-oj sekundi (koji potiče od I_2) za ovu reakciju nije detektabilan i doprinos joda u ukupnoj koncentraciji nastalih jodnih vrsta je zanemarljiv. Bez značajne greške se može pretpostaviti da je u reakciji vodonik-peroksida jedini produkt zapravo trijodid. U tom slučaju njegova koncentracije je računata na jednostavan način, tj. iz vrednosti apsorbancije i molarnog apsorpcionog koeficijenta na 353 nm. Za reakciju jodata i jodida u 11-oj sekundi može se videti veća količina produkovanog joda (slika 14) kao i signal na 460 nm pored dominantnog signala na 353 nm. U ovom slučaju je ukupna količina jodnih vrsta računata pretpostvljajući da u sistemu postoje i trijodid i jod.



Slika 13. Promena koncentracije jodnih vrsta sa vremenom za jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid reakciju (obe u sumpornoj kiselini). Početna koncentracija u stopped-flow kiveti u slučaju jodata bila je $[KIO_3]_0 = 6,4 \times 10^{-5}$ M, dok u slučaju vodonik-peroksida koncentracija je bila: $[H_2O_2]_0 = 7,95 \times 10^{-4}$ M. Početne koncentracije jodida i sumporne kiseline bile su: $[KI]_0 = 10^{-3}$ M i a) $[H_2SO_4]_0 = 3,35 \times 10^{-2}$ M, b) $[H_2SO_4]_0 = 1,005 \times 10^{-1}$ M. Isprekidana linija označava kraj jodat/jodid reakcije.



Slika 14. Apsorpcioni spektar za jodat/jodid i vodonik-peroksid/jodid reakciju (obe u sumpornoj kiselini) u jedanaestoj sekundi odigravanja reakcije. Početni uslovi u stopped-flow kiveti su isti kao oni na Slici 15a.

Za navedene uslove urađeno je 18 eksperimenata (tri serije po šest eksperimenata) i dobijeno je da su koncentracije jodnih produkata na kraju ove dve reakcije:

$$([I_2] + [I_3^-])_{10s} = (1,88 \pm 0,08) \times 10^{-4} \text{ M za reakciju jodata i jodida}$$

$$([I_3^-])_{H_2O_2} = (7,3 \pm 0,3) \times 10^{-7} \text{ M za reakciju vodonik-peroksida i jodida}$$

Navedene vrednosti predstavljaju srednju vrednost svih merenja, dok su greške date tako da se obuhvati interval pouzdanosti od 95 %. Odnos jodnih vrsta formiranih u jedanaestoj sekundi odigravanja obe reakcije je prema tome:

$$([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / ([I_3^-])_{H_2O_2} = 260 \pm 20 \quad (59)$$

Dobijeni rezultat ukazuje da je pri datim uslovima ove dve reakcije moguće kinetički razdvojiti.

Sa ciljem da se utvrdi primenljivost stopped-flow tehnike primenjene za određivanje jodata, određen je odnos koncentracije jodata, dobijenog eksperimentalno titracijom (na osnovu stehiometrijske jednačine (9)), $[IO_3^-]_{exp}$ i poznate koncentracije na početku reakcije, $[IO_3^-]_0$:

$$[IO_3^-]_{exp} / [IO_3^-]_0 = (([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / 3) / [IO_3^-]_0 = 0.98 \pm 0,04 \quad (60)$$

Kao što se iz date jednačine može uočiti $[IO_3^-]_{exp}$ je prikazan kao $(([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / 3)$, jer prema stehiometriji Dašmanove jednačine koncentracija novonastalih jodnih vrsta trebala bi biti tri puta veća nego početna koncentracija jodata. Dobijeni rezultat pokazuje da je metoda mogla da „odredi“ 98% početno prisutnog jodata odnosno da je „recovery“ parametar metode zadovoljavajući. Time je takođe pokazano da su izabrani uslovi odgovarajući. Malo odstupanje je uglavnom posledica nepredvidivih stohastičkih grešaka usled rada sa jako razblaženim rastvorima.

Poređenjem izraza za brzine (12 i 13) navedenih procesa, može se zaključiti da je kinetičko razdvajanje produkata reakcije bolje na većim kiselostima rastvora, pošto je brzina Dašmanove reakcije (9) drugog reda u odnosu na vodonične jone. Pri povećanoj kiselosti bi trebalo da se reakcija u kojoj učestvuje jodat odvija u kraćem vremenskom intervalu. Ovo je eksperimentalno i potvrđeno. Tako na slici 5b za uslove tri puta veće koncentracije sumporne kiseline, $[H_2SO_4]_0 = 1,005 \times 10^{-1} M$, a pri istom odnosu jodata i vodonik-peroksida reakcija se odigrala brže (2,5 s), predviđajući pri tome znatno bolji odnos nastalih vrsta u obe titracione reakcije.

$$([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / ([I_3^-])_{H_2O_2} = 370 \pm 70 \quad (61)$$

Odnos ekperimentalno određenog jodata i jodata na početku reakcije u ovom slučaju je bio:

$$[IO_3^-]_{exp} / [IO_3^-]_0 = (([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / 3) / [IO_3^-]_0 = 0.99 \pm 0,05 \quad (62)$$

Isti eksperiment ponovljen je i sa dvostruko većom početnom koncentracijom vodonik-peroksida, $[H_2O_2]_0 = 1,59 \times 10^{-3} M$ ($[KIO_3]_0 / [H_2O_2]_0 = 0,0402$). Kao što je i očekivano pri datim uslovima, odnos nastalih jodnih vrsta u jedanaestoj sekundi je manji jer više peroksida na početku reakcije proizvodi i više jodnih vrsta:

$$([I_2] + [I_3^-])_{10^{-3}} / ([I_3^-])_{H_2O_2} = 190 \pm 30 \quad (63)$$

a samim tim i dati uslovi su nešto lošiji od prethodnih kada je u pitanju kinetičko razdvajanje ove dve reakcije. Svi dobijeni rezultati sumirani su u Tabeli 1.

Tabela 1. Početne koncentracije reaktanata, $[\text{IO}_3^-]_0$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$, odnos početnih koncentracija jodata i vodonik-peroksida, $[\text{IO}_3^-]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0$, odnos koncentracija jodnih vrsta dobijenih u obe reakcije, $([\text{I}_2] + [\text{I}_3^-])_{\text{IO}_3^-} / ([\text{I}_3^-])_{\text{H}_2\text{O}_2}$, eksperimentalno određena koncentracija jodata, $[\text{IO}_3^-]_{\text{exp}}$, i odnos eksperimentalno određene sa početnom koncentracijom jodata, $[\text{IO}_3^-]_{\text{exp}} / [\text{IO}_3^-]_0$.

$[\text{IO}_3^-]_0$, $\text{M} \times 10^5$	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0$, $\text{M} \times 10^3$	$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0$, M	$[\text{IO}_3^-]_0 /$ $[\text{H}_2\text{O}_2]_0$	$([\text{I}_2] + [\text{I}_3^-])_{\text{IO}_3^-} /$ $([\text{I}_3^-])_{\text{H}_2\text{O}_2}$	$[\text{IO}_3^-]_{\text{exp}}$ $\text{M} \times 10^5$	$[\text{IO}_3^-]_{\text{exp}}$ $/ [\text{IO}_3^-]_0$
6,4	1,590	0,0335	0,0402	190±30	6,3±0,3	0,98±0,04
6,4	0,795	0,0335	0,0805	260±20	6,3±0,3	0,98±0,04
6,4	0,795	0,1005	0,0805	370±70	6,3±0,4	0,99±0,05

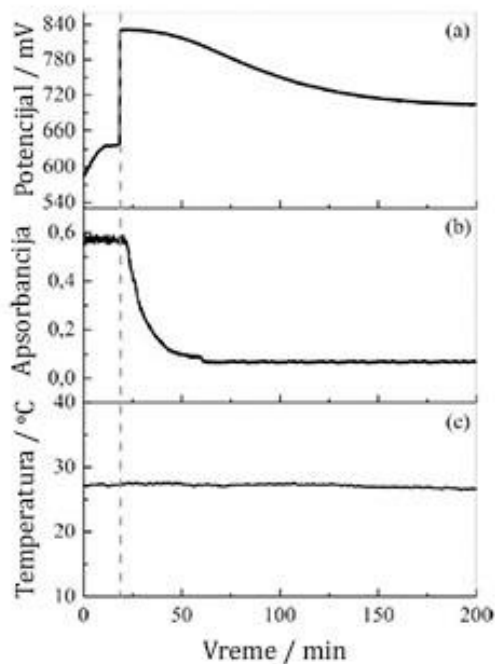
Primenom metode zaustavnog protoka (stopped-flow) je dakle pokazano da je za specifične reakcione uslove, u kojima je vodonik-peroksid prisutan, koncentraciju jodatnih jona titracijom jodidnim jonima u višku moguće odrediti sa zadovoljavajućom preciznošću. Takođe iz dobijenih rezultata se može zaključiti da je razdvajanje ove dve reakcije bolje što je odnos početnih koncentracija jodata i vodonik-peroksida veći, kao i pri većoj kiselosti rastvora. Tako je za $[\text{KIO}_3]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0805$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 1,005 \times 10^{-1}$ M postignuto najbolje razdvajanje, sa udelom peroksidne reakcije od oko samo 0,3 %. Međutim iz dobijenih rezultata se može videti i da je za čak $[\text{KIO}_3]_0 / [\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 0,0402$ i $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3,35 \times 10^{-2}$ M, učešće peroksidne reakcije i dalje malo (0,5 %). Ono što je takođe bitno, kinetičko razdvajanje ove dve reakcije, za date eksperimentalne uslove, postiže se relativno brzo. Navedeni rezultati daju dobar osnov za primenu ove metode na različitim reakcionim sistemima u kojima su jodat i vodonik-peroksid istovremeno prisutni.

4.2. Rezultati eksperimenata istovremenog praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski i spektrofotometrijski na 27 °C bez mešanja tokom reakcije

Kao što je i navedeno u drugoj grupi eksperimenata (a u odgovarajućoj eksperimentalnoj proceduri datoj u Eksperimentalnom delu (Eksperimentalna procedura B – Druga grupa eksperimenata vezana za istovremeno praćenje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski i spektrofotometrijski na 27 °C)) reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom praćena je potencimetrijski i spektrofotometrijski, istovremeno, na 27 °C i u odsustvu mehaničkog mešanja. Početne koncentracije reaktanata bile su: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1}$ M, $[\text{I}_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4}$ M i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$ M. Navedeni eksperimentalni uslovi izabrani su sa ciljem što većeg smanjenja indukcionog perioda. Snimani su istovremeno potencijal platinske elektrode, apsorbancija joda na 460 nm i temperatura u vremenu, u pet različitih eksperimenata rađenih u pet dana.

Usled spore hidrolize joda količina jodida u sistemu tokom indukcionog perioda jako je mala, tako da apsorbancija merena na 460 nm tu potiče samo od joda. Nakon relativno kratkog indukcionog perioda, opažene su promene redoks osobina reakcione smese, ali i promene u koncentraciji jodnih vrsta I_2 i I_3^- (slika 15). Drugim rečima, početak reakcije

oksidacije okarakterisan je naglim skokom potencijala platinske elektrode, praćen potom znatno sporijim padom. S druge strane, navedenom skoku potencijala odgovara oštar pad jodne apsorbcije. Kada oba signala dostignu vrednost konstantnu u vremenu smatrano je da je reakcija završena, tj. ravnoteža postignuta. To je bio momenat kada su uzorci za određivanje stepena konverzije joda u jodat uzimani iz reakcione smese.



Slika 15. Vremenska evolucija potencijala platinske elektrode (a), apsorbcije na 460 nm (b) i temperature sistema (c) tokom reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Početne koncentracije reaktanata bile su: $[H_2SO_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1}$ M, $[I_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4}$ M i $[H_2O_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$. Radna temperatura bila je 27 °C i mešanje nije bilo uključeno.

Dobijeni rezultati (slika 15) su pokazali prvenstveno da, za navedene eksperimentalne uslove, oksidaciji joda vodonik-peroksidom prethodi indukcioni period tokom kog koncentracija joda ostaje nepromenjena^{8,90}. Tokom ovog perioda dolazi samo do katalitičke razgradnje vodonik-peroksida opisanog reakcijama (4-6). Jod se iz reakcione smese gubi samo neizbežnim isparavanjem. Svi eksperimentalni uslovi bili su s druge strane podešeni ka smanjenju ovog efekta (rad na niskim temperaturama u poređenju sa temperaturom BL reakcije, održavanje početne koncentracije joda ispod saturacionog limita). Dobijene vrednosti indukcioni vremena ipak su bile dovoljno male tako da pri datim uslovima efekat gubljenja joda nije ni opažen. Apsorbancija joda u ovom delu reakcije, a shodno i njegova koncentracija, kao što se uočava na slici 15 ostaju skoro konstantni. Shodno navedenom, a i prema reakcijama (4-6) indukcioni period praćen je samo sporom evolucijom kiseonika.

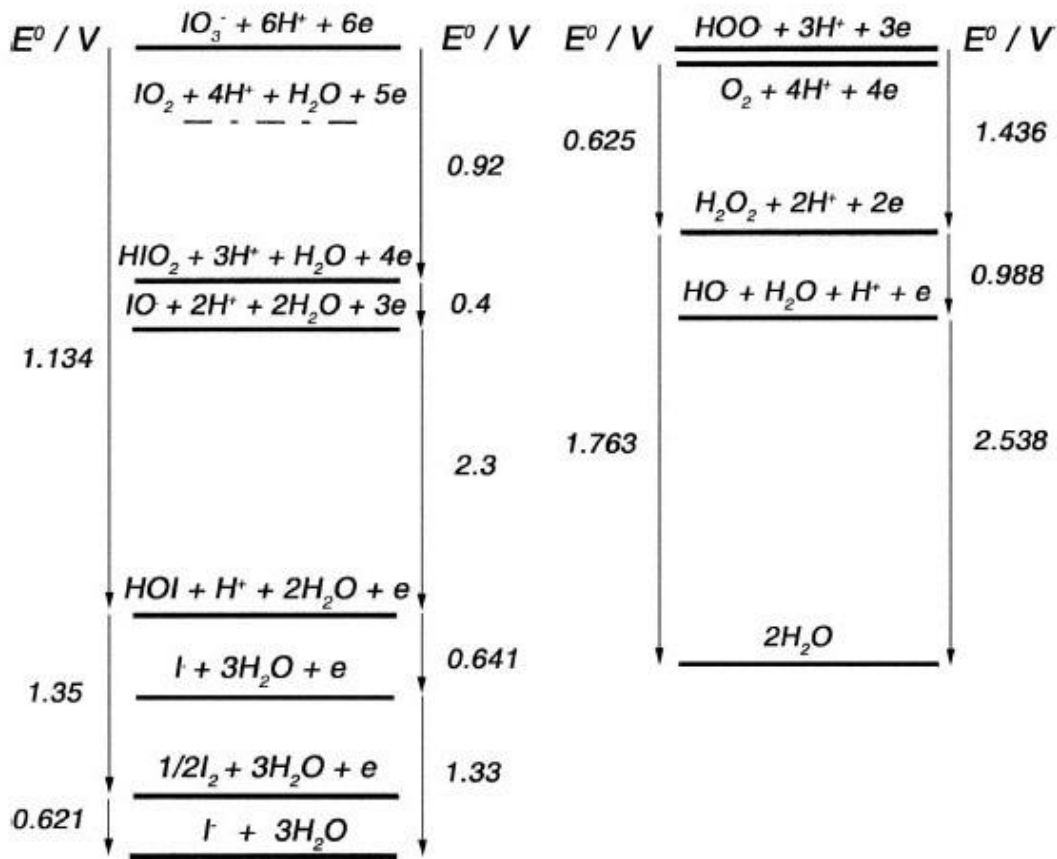
Nagli porast u signalu platinske elektrode, nakon indukcionog perioda, ukazuje na neki brz proces. Platinska elektroda kao neselektivna, u ovakvom tipu sistema, kvalitativno dobro opisuje vremensku evoluciju sistema. Ipak ovaj skok prema Holou i saradnicima⁸⁷ može reflektovati nagli porast koncentracije HIO vrste. Kroz titraciona i kalibraciona merenja oni su pokazali da je u kiselim rastvorima jodnih vrsta (pa čak i u prisistvu vodonik-peroksida) potencijal platinske elektrode iznad 650 mV određen redoks parom HIO/I₂. Ispod date vrednosti potencijal određuje redoks par I₂/I⁻, dok jodne vrste I (3+) i I (5+) nemaju uticaj na vrednost potencijala. Kako se prilikom oksidacije joda vodonik-peroksidom skok potencijala dešava oko vrednosti potencijala iznad 650 mV, izvodi se zaključak da tu zaista dolazi do

naglog porasta koncentracije HIO intermedijera, u skladu sa pretpostavkom Furoa⁷ i Libhafskeg¹¹ o indirektnoj oksidaciji joda posredstvom ove jodne vrste. S druge strane, samo postojanje indukcionog perioda (koji pod određenim uslovima može trajati i po nekoliko sati⁸) ukazuje da bi oksidacija HIO trebala biti odlučujući stupanj cele reakcije.

Ono što je takođe interesantno, a može se uočiti iz priloženih rezultata (Slika 15) je da se reakcija oksidacije joda odvija gotovo izotermalno, odnosno bez značajne temperaturske promene reakcionog sistema. Opaženi efekat je posebno zanimljiv sa aspekta da do oksidacionog procesa, nakon perioda indukcije, dolazi naglo u skladu sa oštrim promenama kako potencijala, tako i apsorbanije rastvora. Detaljnija termodinamička analiza sistema opisana u narednom delu teze čini ovaj efekat još interesantnijim.

4.2.1. Analiza termodinamike redoks procesa reakcije

Kao što je bilo reči ranije, u uvodnom poglavlju, termodinamička stabilnost različitih reakcionih intermedijera okarakterisana je vrednošću standardnih redukcionih potencijala i ilustrativno se može prikazati u formi Latimerovog dijagrama. Za sistem joda i vodonik-peroksida u kiselom rastvoru ($a_{H^+} = 1$) konstruisan je Latimerov dijagram jodnih i kiseoničnih vrsta prisutnih u njemu. Relativno pozicioniranje mogućih redukcionih procesa među datim hemijskim vrstama napravljeno je u skladu sa standardnim promenama Gibsove slobodne energije ($\Delta G^0 = -zFE^0$) svakog procesa pojedinačno. Većina podataka ovom prilikom prikupljena je od Barda⁸², uz korekciju pozicioniranja joda i vodonik-peroksida uzimajući u obzir njihove slobodne energije formiranja u rastvoru. Treba napomenuti da je iz slobodne energije formiranja radikalske vrste IO^{\bullet} u gasnoj fazi procenjen standardni redukциони potencijal reakcije: $IO^{\bullet} + H^+ + e^- \rightarrow HIO$ ⁹¹. Isto tako, za standardni redukциони potencijal reakcije: $HIO_2 + H^+ \rightarrow IO^{\bullet} + H_2O$, uzet je onaj dobijen procenom na osnovu poređenja vrednosti standardnih redukcionih potencijala (tj. standardne promena Gibsove energije) odgovarajućih reakcija jodnih vrsta sa onim za ostale halogene vrste⁹¹. U proceni standardnog redukcionog potencijala HIO_2 , za vrednost slobodne energije formiranja vrste HIO_2 uzeta je ona dobijena nezavisno, primenom različitih aproksimacija⁹². Usled nedostatka vrednosti slobodne energije formiranja vrste IO_2 , reakcija redukcije: $IO_2 + H^+ + e^- \rightarrow HIO_2$ samo je uslovno pozicionirana (isprekidana linija na slici 16).



Slika 16. Latimerov dijagram jodnih i kiseoničnih vrsta u kiselim rastvorima.

Kao što je bilo reči u uvodnom poglavlju Latimerovi dijagrami različitih vrsta se konstruišu najčešće za uslove $pH = 0$ i $pH = 14$. Standardni (formalni) potencijali na slici 16 predstavljaju one koje odgovaraju uslovima visoke kiselosti, tj. pretpostavljaju da je aktivnost H^+ jona: $a_{H^+} = 1$ ($pH = 0$). Ipak, korišćeni eksperimentalni uslovi podrazumevaju nešto manje kiselosti reakcionog rastvora. S druge strane pak lako se može pokazati da čak i pri 10 puta manjim kiselostima u odnosu na one za koje je Latimerov dijagram konstruisan, tj. za $a_{H^+} = 0.1$ ($pH = 1$), svi jednoelektronski procesi tipa: $Oks + H^+ + e^- \rightarrow Red + H_2O$ bi trebali biti pomereni za:

$$E_{a_{H^+}=1}^{0'} - E_{a_{H^+}=0.1}^{0'} = -2.303 \times R \times T/z \times F \times \Delta pH = 0.059 \text{ V} \quad (64)$$

Ovakvo malo pomeranje redoks potencijala sa promenom kiselosti ne menja glavne osobine Latimerovog dijagrama, kao i njegovu mogućnost primene u tumačenju rezultata za date eksperimentalne uslove (tj. za $[H_2SO_4]_0 = 8.32 \times 10^{-1} \text{ M}$).

Odgovor na pitanje da li je oksidacija HIO odlučujući stupanj u ukupnom mehanizmu reakcije oksidacije joda može se dobiti dubljim uvidom u termodinamiku date reakcije. S tim razlogom je na ovom mestu i konstruisan Latimerov dijagram vrsta prisutnih u reakcionom sistemu jer na veoma jednostavan način omogućava datu termodinamičku analizu. Prema prikazanim podacima jednoelektronski stupanj prenosa elektrona sa HIO do vrste IO^\bullet poseduje veliku termodinamičku barijeru ($E^0 = 2,3 \text{ V}$ ili $\Delta G^0 \approx + 220 \text{ kJ/mol}$), te se oksidacija

HIO može odviti spontano samo uz pomoć visoko reaktivnih OH• radikala koji bi omogućili prevazilaženje date barijere. Posledično, u odsustvu efikasnog inicijatora proizvodnje ovih radikalskih vrsta oksidacija HIO je spor proces što se manifestuje kroz postojanje indukcionog perioda koji prethodi reakciji oksidacije.

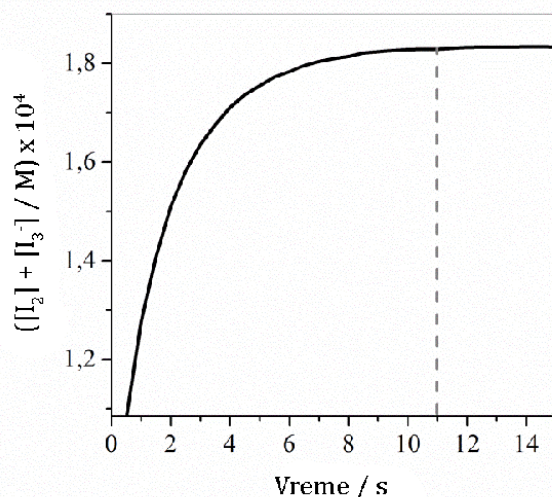
Dovoljna količina energije za oksidaciju HIO može se osloboditi jedino u reakciji sa OH• radikalima, odnosno njihovom redukcijom dalje do vode. Efikasno stvaranje OH• radikala se može postići visokom koncentracijom komponenti za koje je vrednost oksidacionog potencijala po apsolutnoj vrednosti manja od 0.988V. Pogodnosti Latimerovog dijagrama je da se lako vide procesi koji su termodinamički mogući. Tako na primer proces redukcije vodonik-peroksida u niže oksidaciono stanje OH• je moguć da se odigra samo u slučaju ako je u sistemu moguć proces oksidacije sa manjom vrednosti standardnog oksidacionog potencijala. Prvi od ova dva procesa ilustrativno se može zamisliti kao kretanje naniže u dijagramu, dok drugi kao kretanje naviše. Iako se naizgled oksidacija I⁻ do 1/2I₂ ($E_{oks} = -0.62\text{ V}$) čini odgovarajućom, na atomskoj skali ovaj proces bi trebalo da se odvija u dva koraka. Sa Latimerovog dijagrama vidi se da bi prvi korak u tom procesu bila elementarna jednoelektronska oksidacija jodida do I• radikala, a što je opet manje povoljna reakcija ($E_{oks} = -1.33\text{ V}$). Sa druge strane, uzimajući u obzir početni sastav reakcione smese, samo mala količina jodida je prisutna u sistemu (nastala sporom hidrolizom joda), te stoga on ni ne može efikasno inicirati redukciju vodonik-peroksida do visokooksidujućih OH• radikala. Zbog toga i postoji indukcion period za reakciju oksidacije čistog joda vodonik-peroksidom u kome jod praktično ostaje konstantan (slika 15). Ipak, nakon perioda katalitičke razgradnje vodonik-peroksida, dobro opisanog reakcijama (4-6), u sistemu se na neki način stvara dovoljno energije da se prevlada visoka termodinamička barijera i jod, odnosno HIO se uspešno oksiduje.

4.2.2. Stopped – flow titracija jodata jodidnim jonima u višku u reakciji oksidacije joda vodonik-peroksidom

Smatra se da je krajnji proizvod oksidacije joda vodonik-peroksidom jodat, IO₃⁻, kao stabilna vrsta ovog sistema. Iako je još Libhafski⁴² pretpostavio da se jod prilikom oksidacije sav transformiše u jodat, obezbojavanje reakcionog rastvora, kao znak odigravanja reakcija (trošenje joda koji daje boju reakcionom sistemu) može da se javi i zbog redukcije joda do jodidnih jona. Ipak u eksperimentima Furoa dobijena je visoka vrednost stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije od 86 %⁷, koja potvrđuje navedenu pretpostavku da se jod najvećim delom transformiše u jodat. S druge strane poprilično visok stepen konverzije joda u jodat pronađen od strane Furoa dobijen je u sistemu u kome su bili prisutni srebrni joni, što može imati uticaj na pomeranje ravnoteže između jodnih vrsta.

Jodat dobijen na kraju reakcije oksidacije moguće je odrediti uz pomoć jodidnih jona na način opisan u poglavlju 1.3. (Određivanje koncentracije jodatnih jona u prisustvu vodonik-peroksida). Ipak neizreagovani vodonik-peroksid koji na kraju reakcije ostaje u višku mogao bi biti problem s obzirom da je to vrsta koja isto reaguje sa jodidnim jonima. Olakšavajuća okolnost je ta što je reakcija jodida i vodonik-peroksida poprilično spora, za razliku od reakcije jodida sa jodatom. Primena stopped-flow titracije sa jodidnim jonima u višku se pokazala uspešnom u kinetičkom razdvajanju datih reakcija jodata i vodonik-peroksida, te je s tim razlogom u cilju određivanja stepena konverzije joda u jodat ovde korišćena na uzorcima reakcione smese uzetim na samom kraju reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Uzorci su prvo razblaženi hladnom vodom da bi se smanjila brzina hemijskih reakcija i postigli optimalni koncentracioni uslovi za kinetičko razdvajanje ovih reakcija.

Razblaženi uzorci reakcionog sistema (uzeti u trenutku kada vrednosti potencijala i apsorbancije dostignu konstantnu vrednost) su u kiveti stopped-flow dodatka brzo bili pomešani sa 2×10^{-3} M rastvorom jodida. Koncentracije nastalih vrsta praćene su spektrofotometrijski na način kao što je opisano u poglavlju 1.3. (Određivanje koncentracije jodatnih jona u prisustvu vodonik-peroksida), i u skladu sa zavisnostima iz Priloga A (Poglavlje 7.1.3) (slika 17). Uzorkovanja su vršena za pet različitih eksperimenata, a za svaki uzorak urađeno je po šest stopped-flow merenja. Pod navedenim eksperimentalnim uslovima i pri navedenom razblaženju koje omogućava povoljne uslove za razdvajanje reakcija od interesa u kiveti stopped-flow dodatka, titracija nastalog jodata završena je nakon 11 sekundi, kao što je i očekivano na osnovu prethodno dobijenih rezultata.



Slika 17. Vremenska evolucija koncentracije jodnih vrsta nastalih titracijom jodatnih jona (nastalih oksidacijom joda sa H_2O_2) posle brzog dodatka I^- u kvietu stopped-flow aparature.

Srednje vrednosti ovih merenja date su u Tabeli 2 za svih pet pojedinačnih eksperimenata. Navedene standardne devijacije srednjih vrednosti reprezentuju interval pouzdanosti od 95 %. Prema jednačinama (3) i (9) uz pretpostavku da reakcija oksidacije zaista ide skroz do jodata, koncentracija nastalih jodnih vrsta stopped-flow titracijom trebala bi biti šest puta veća nego na početku reakcije oksidacije (jedan mol I_2 se transformiše u 2 mola IO_3^- koji tiracijom daju 6 molova I_2). Stepene konverzije joda u jodat procenjeni su upravo na osnovu toga. Prosečna vrednost stepena konverzije za navedene rezultate iz Tabele 2 iznosi ($95,4 \pm 0,6$) %, što je zaista visoka vrednost. Mala odstupanja rezultata od prosečne vrednosti ukazuju na dobru pouzdanost merenja.

Tabela 2. Vrednosti indukcionih vremena, τ_{ind} , vremena trajanja ukupne reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom, τ_{kraj} , i stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije.

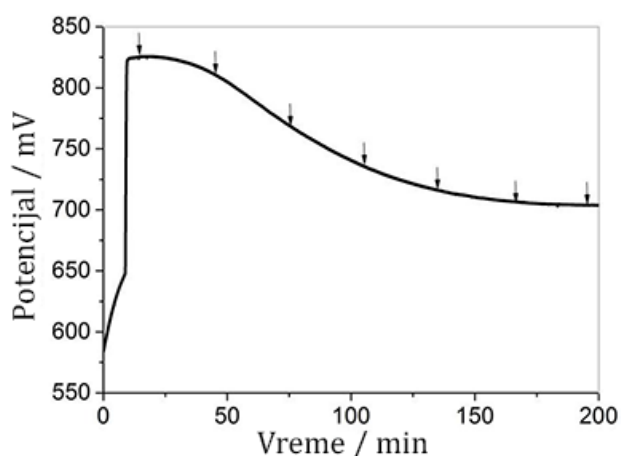
τ_{ind} (min)	τ_{kraj} (min)	Stepen konverzije (%)
12,06	167,23	$95,8 \pm 0,5$
10,14	169,17	$97,9 \pm 0,9$
11,68	168,36	$91,7 \pm 0,3$
12,17	166,89	$96,2 \pm 0,5$
11,85	167,97	$95,5 \pm 0,4$

Dobijena vrednost stepena konverzije joda u jodat pokazala se većom od one dostupne u literaturnim podacima. Bez obzira što je ranije dobijeni stepen konverzije od 86 % dobijen za sistem u prisustvu srebrnih jona treba napomenuti da su se ovde i drugi eksperimentalni uslovi nešto razlikovali. Razlika između ovih i literaturnih rezultata može se na ovaj način

razumeti i kroz duže indukcione periode (sa produženom katalitičkom razgradnjom vodonik-peroksida), što ostavlja manju količinu reaktanata za proces oksidacije, ali i verovatno mali neizbežni gubitak joda iz sistema.

Iako je dobijena vrednost stepena konverzije nešto manja od 100 %, to se u ovom slučaju može pripisati neizbežnim slučajnim eksperimentalnim greškama, ili, iako ne toliko uočljivom, ipak sveprisutnim veoma malim gubitkom joda njegovim prelaskom u gasnu fazu. Pored malog rasipanja vrednosti stepena konverzije, vrednosti τ_{ind} i τ_{kraj} takođe ukazuju na dobru ponovljivost eksperimenata i rezultata. Za izabrane eksperimentalne uslove vrednosti indukcioni vremena nisu bile veće od 15 min, dok je u slučaju svih eksperimenata totalna oksidacija do jodata bila gotova za oko 2,5 h.

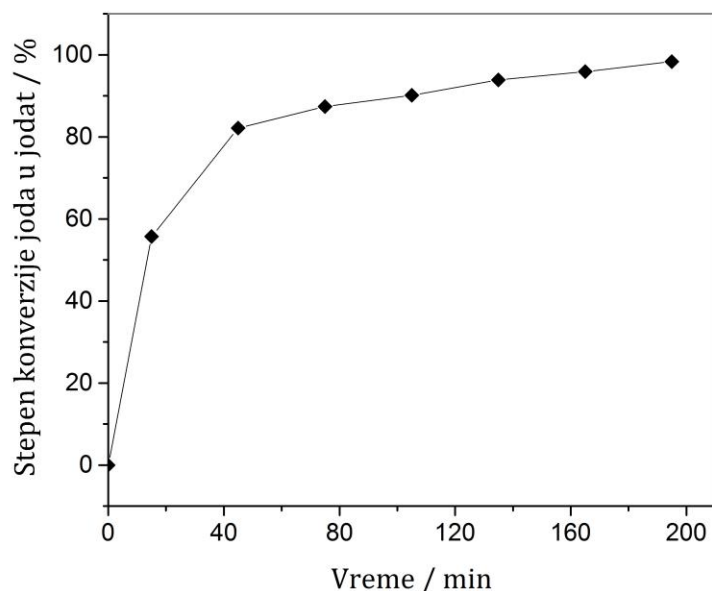
Količina proizvedenog jodata merena je titracijom metodom zaustavljenog protoka i u različitim tačkama reakcije pri istim reakcionim uslovima (Slika 18). Uzorkovanja su vršena u vremenskim razmacima od 30 minuta, dok su stepeni konverzije joda u jodat računati na identičan način kao i ranije (Tabela 3) i prikazani grafički (slika 19). Nađeno je da se brzina konverzije joda u jodat uglavnom smanjuje tokom reakcije. Drugim rečima, značajna količina jodata nastaje u prvih nekoliko minuta, dok konverzija ostatka joda traje do dva sata.



Slika 18. Evolucija potencijala Pt elektrode u vremenu za reakciju oksidacije joda vodonik-peroksidom. Početne koncentracije reaktanata bile su: $[H_2SO_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1}$ M, $[I_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4}$ M i $[H_2O_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$. Radna temperatura bila je 27 °C i mešanje nije bilo uključeno. Strelicama su označeni vremenski trenuci u kojima su uzorci za stopped-flow merenja uzimani iz reakcionog sistema.

Tabela 3. Vrednosti stepena konverzije joda u jodat u različitim trenucima odigravanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom.

vreme uzorkovanja / min	stepen konverzije joda u jodat / %
15	(55,7 ± 0,5)
45	(82,1 ± 0,3)
75	(87,4 ± 0,4)
105	(90,1 ± 0,5)
135	(93,9 ± 0,2)
165	(95,9 ± 0,4)
195	(98,3 ± 0,5)

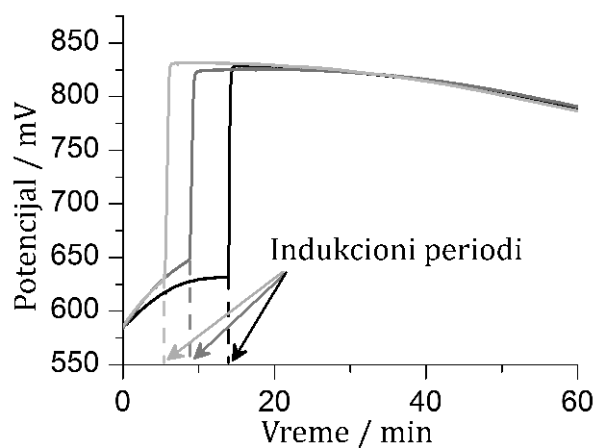


Slika 19. Stepen konverzije joda u jodat u različitim trenucima odigravanja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u funkciji vrednosti vremena uzorkovanja temperature od 27 °C, u eksperimentu bez mehaničkog mešanja i pri početnim koncentracijama reaktanata: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1} \text{ M}$, $[\text{I}_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ i $[\text{H}_2\text{O}_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$.

Iako je termodinamičkom analizom uočena velika termodinamička barijera za reakciju oksidacije joda, eksperimentalno je potvrđeno da nakon indukcionog perioda energetski zahtevna oksidacija joda ipak dominira i to sa vrlo velikim stepenom konverzije joda u jodat na samom kraju reakcije. Bez obzira na činjenicu da se inducioni period poprilično dobro može objasniti reakcijama (4-6) ipak se postavlja pitanje kako jednoelektronska oksidacija HIO preovlada jednostavnu katalitičku razgradnju vodonik-peroksida koja se odvija tokom ovog indukcionog perioda i to pri izotermalnim uslovima. Pitanje je šta može da inicira proizvodnju visoko-reaktivnih slobodnih radikala, te stoga izučavanje energetskih tokova u ovoj reakciji predstavlja jedan od načina boljeg uvida u njen mehanizam.

4.3. Ispitivanje efekta mehaničkog mešanja. Rezultati eksperimenata praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C, 23 °C i 27 °C

U drugom delu eksperimenata cilj je bio podešavanje uslova eksperimenata ka skraćenju indukcionog perioda, ne bi li se ovladalo reakcijom i ne bi li se ustanovila primenljivost metode zaustavnog protoka na određivanje stepena konverzije na kraju reakcije. Tada su sve vrednosti indukcioničkih vremena bile skoncentrisane oko srednje vrednosti uz malo rasipanje rezultata, koje se moglo pripisati slučajnim eksperimentalnim greškama. Na ovom mestu, najpre su ponovljeni eksperimenti iz drugog dela, na 27 °C i bez mehaničkog mešanja, i zaista standardna devijacija indukcioničkih vremena bila je $\sigma = 2.5 \text{ min}$ (slika 20). Pri tome početne koncentracije reaktanata nisu menjane, a metodom zaustavljenog protoka određen je stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije na identičan način. Reakcija je međutim sada praćena samo potencimetrijskom metodom ne bi li se uprostio ceo eksperimentalni postupak i izbeglo dugotrajno korišćenje spektrofotometrijskih lampi. Eksperiment je ponovljen ukupno šest puta.



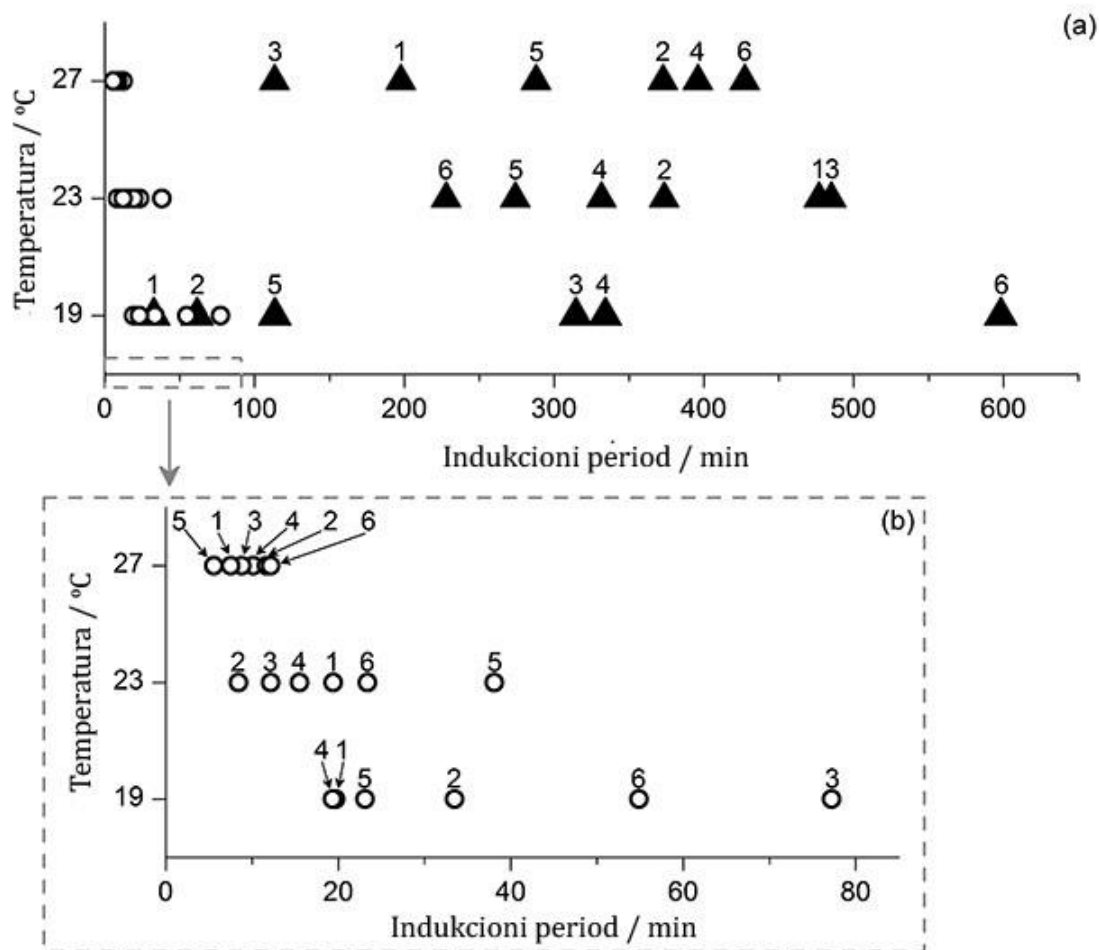
Slika 20. Vremenska evolucija potencijala Pt-elektrode tokom reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom za tri različita eksperimenta, bez mehaničkog mešanja i na temperaturi od 27°C. U sva tri eksperimenta početne koncentracije reaktana bile su: $[H_2SO_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1}$ M, $[I_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$ M. Prikazani su samo eksperimenti sa dobijenim najkraćim, najdužim i jednim „srednjim“ indukcionsim periodom (iako je ukupan broj ponavljanja eksperimenta bio šest).

Sa pretpostavkom da izdvajanje gasne faze ima bitan uticaj na mehanizam reakcije i da se mora uključiti pri njegovoj detaljnoj analizi urađeni su eksperimenti sa ispitivanjem uticaja mehaničkog mešanja na dužinu indukcionog vremena i tok reakcije. Kako je izdvajanje gasne faze, odnosno nukleacija kiseoničnih mehurova fizički proces, jasno je da se promenom fizičkih faktora koji na njega utiču može doći do rezultata koji za sobom povlače zaključke o važnosti ovih procesa.

Uključivanje samo blagog mehaničkog mešanja od $\sigma = 120$ obrtaja/min, pri istim eksperimentalnim uslovima odvijanja reakcije, imalo je znatan, šta više iznenađujući efekat na dužinu indukcionog perioda. Vrednosti indukcioničkih vremena nije bilo moguće reprodukovati. Odstupanja pojedinačnih rezultata jednih od drugih su čak bila do nekoliko sati. Preciznim podešavanjem položaja elektroda, pa potom i reakcione posude na magnetnoj mešalici, primenom svežih rastvora i korišćenjem uvek iste procedure ispiranja elektroda i reakcione posude, napravljen je pokušaj da se utiče na uočeno razilaženje rezultata. Ipak nije bilo načina ukloniti uočeno rasipanje rezultata nastalo uvođenjem slabog mehaničkog mešanja. Indukciona vremena koja su u odsustvu mešanja bila dosta dobro skoncentrisana oko vrednosti od 15 min, sada su zauzimala vrednosti od reda desetine minuta do oko 6h. Standardna devijacija rezultata porasla je sa $\sigma = 2,5$ min na $\sigma = 123,4$ min.

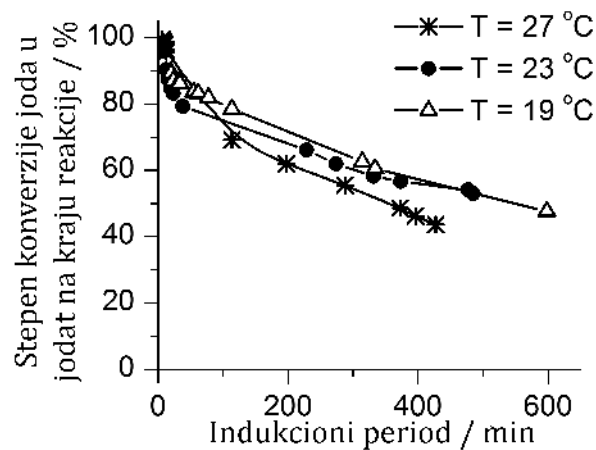
Sa ciljem eliminisanja neke nepredvidive eksperimentalne greške za svaki pojedinačni eksperiment (u skladu sa prethodnim merenjima) i ovde su određene vrednosti stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije. Bez obzira na izraženu stohastičnost indukcioničkih vremena (i redosled izvođenja eksperimenata) uočena je pravilnost. Manjim vrednostima indukcioničkih vremena odgovarala je veća vrednost stepena konverzije. Smanjenje stepena konverzije sa produženjem indukcionog perioda može se pripisati gubitkom joda iz reakcione smeše. Gubitak se odvija kroz procese konvekcije (transporta) fluida do površine usled mehaničkog mešanja i difuzije kroz graničnu površinu. U skladu sa tim urađeni su eksperimenti na nižim temperaturama od 19 i 23 °C, kako bi se što više eliminisao gubitak joda iz reakcione smeše. Na slici 21 prikazane su pojedinačno vrednosti indukcioničkih vremena za sve tri temperature u slučaju prisustva i odsustva mehaničkog mešanja. Na svakoj vrednosti temperature prisustvo mehaničkog mešanja dovodi do rasipanja vrednosti

indukcionih vremena i uvodi znatnu stohastičnost rezultata. Ipak, kao što se uočava na slici 22, zavisnost stepena konverzije od vrednosti indukcionih vremena je očuvana.



Slika 21. a) Indukcioni periodi eksperimenata sa mešanjem (crni trouglovi) i bez mešanja (prazni krugovi) na različitim temperaturama, b) uvećan deo slike a) koji prikazuje samo eksperimente bez mešanja. Brojevi iznad simbola na slici prikazuju redosled kojim su pojedinačni eksperimenti izvođeni.

Kako je vremenska skala slike 21a previše velika da na dobar način reprezentuje vrednosti indukcionih vremena bez prisustva mehaničkog mešanja, na slici 21b prikazan je samo deo koji se odnosi na te eksperimente. Takođe treba napomenuti da je na slici 21, namenski, brojevima iznad simbola označen redosled po kom su pojedinačni eksperimenti izvođeni kako bi se uočila nepredvidivost u ponašanju sistema, odnosno da se ukaže na nepostojanje sistematskog pomeranja rezultata pri sukcesivnim eksperimentima. Iz dobijenih rezultata jasno se vidi da povećanje u vrednostima stepena konverzije joda u jodat na kraju reakcije, sa smanjenjem dužine trajanja indukcionih perioda (slika 22) nije posledica neke slučajne greške pri merenju.



Slika 22. Stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u funkciji vrednosti indukcionih vremena za sve eksperimente (bez i sa mešanjem) na različitim temperaturama. Bez obzira na veliku stohastičnost indukcionih vremena na slici 21, vrednosti stepena konverzije opadaju po određenoj pravilnosti sa povećanjem vrednosti indukcionih vremena.

Standardne devijacije, σ , i prosečne vrednosti indukcionih vremena, \bar{t}_{ind} , prikazane su sumarno u Tabeli 4. Uobičajen efekat mehaničkog mešanja na hemijske sisteme u čijem mehanizmu su zastupljene samo hemijske reakcije, bez uticaja fizičkih procesa, tj. smanjenje stohastičnosti početka reakcije usled efikasnije homognizacije reakcione smese je izostao. Šta više efekat mehaničkog mešanja je potpuno suprotan. Mešanje ne samo da ne umanjuje stohastičnost reakcije, nego čak produžava trajanje indukcionog perioda koji joj prethodi. Sve ovo oslikava kompleksnu i specifičnu reakcionu dinamiku datog sistema.

U slučaju eksperimenata bez mehaničkog mešanja snižavanje temperature reakcionog sistema dovelo je do povećanja kako standardne devijacije rezultata, tako i prosečne vrednosti indukcionih vremena (Tabela 4). Ipak kao što se može uočiti iz Tabele 4, slična zavisnost kod eksperimenata sa mehaničkim mešanjem se ne može izvesti. Razlog za to je velika stohastičnost rezultata. Tako, naveden broj eksperimenata nije bio dovoljan da opiše oblasti sa najkraćim indukcionim vremenima na 23 °C, odnosno najdužim na 19 °C. Samim tim vrednosti parametara iz Tabele 4 u slučaju odsustva mešanja samo kvalitativno opisuju efekat stohastičnosti, ali za pravu analizu i poređenje datih parametara broj eksperimenata bi trebalo da bude veći. S druge strane zbog uočene stohastičnosti dovoljan broj eksperimenata je jako teško predvideti, a veliki broj eksperimenata s obzirom na dužinu trajanja reakcije pri datim uslovima i uz celu proceduru određivanja stepena konverzija joda u jodat je jako zahtevan zadatak. U tom smislu, navedene vrednosti standardnih devijacija imaju za cilj da kvalitativno naglase veliku stohastičnost rezultata izazvanih mehaničkim mešanjem.

Tabela 4. Standardne devijacije i prosečne vrednosti indukcionih perioda za eksperimente bez i sa mešanjem na različitim temperaturama.

temperatura / oC	bez mešanja		sa mešanjem	
	prosečna vrednost indukcionog perioda, \bar{t}_{ind} / min	standardna devijacija, σ / min	prosečna vrednost indukcionog perioda, \bar{t}_{ind} / min	standardna devijacija, σ / min
27	9,3	2,5	299,2	123,4
23	19,5	10,5	361,5	104,9
19	37,9	23,4	242,5	216,1

4.3.1. Stohastičnost rezultata i nukleacija gasne faze

Uprkos determinističkom karakteru hemijskih reakcija gledano makroskopski (pri konstantnoj temperaturi, za isti početni sastav i brzinu mešanja reakcionog sistema), oksidacija joda vodonik-peroksidom je izrazito stohastički proces. Ovo je najpre razlog zašto je do sada ispitivanje ove reakcije (naročito bez prisustva dodatnih komponenata koje je ubrzavaju) bilo otežano i ograničeno. Iako se u skoro svim istraživanjima težilo ka eliminisanju datih efekata, u ovom radu su upravo oni poslužili za analizu dinamike i mehanizma reakcije oksidacije. Kako je uočena stohastičnost nepobitno svojstvo reakcije ne treba je izostavljati u detaljnom tretmanu ovog sistema, nego ga u skladu sa njom treba tumačiti i analizirati.

Navedeni rezultati su i pokazali da je upravo jedno od njenih glavnih svojstava njena stohastičnost, odnosno nemogućnost predviđanja njenog ponašanja deterministički, kao što je uobičajeno u modeliranju hemijskih reakcija samo na osnovu formalne kinetike. Uobičajeno je da se, na makroskopskom nivou posmatranja, brzine pojedinih stupnjeva hemijskih reakcija opisuju diferencijalnim jednačinama čija rešenja imaju tačno određenu, determinističku vrednost. Samim tim vremenska evolucija hemijskih sistema opisana na ovaj način je predvidljiva do nivoa eksperimentalnih grešaka rezultata pri sprovođenju eksperimenata.

S obzirom na karakter ove reakcije, ali i njen jednostavan početni sastav, razumno objašnjenje stohastičnosti dobijenih rezultata može se pronaći uključivanjem procesa nukleacije u njen mehanizam. Procesu formiranja nove gasne faze u sistemu prethodi formiranje nestabilnih kiseoničnih klastera sastavljenih od malog broja kiseoničnih molekula. U presićenim rastvorima verovatnoća formiranja ovih malih klastera je povećana. Posle toga, dinamika rasta samih klastera do nukleusa kvalitativno je opisana klasičnom teorijom nuklacije. Energija aktivacije za proces nukleacije i izdvajanje gasne faze eksponencijalno zavisi od energije formiranja nukleusa odnosno od njegove veličine i može se povezati sa verovatnoćom nastanka nukleusa.

Nukleusi nove gasne faze su sastavljeni od molekula kiseonika, a njihovim daljim rastom nastaju tzv. „mehurovi“ koji kao i nukleusi predstavljaju praktično šupljine u rastvoru ispunjene molekulima kiseonika. Ovi mehurovi u realnim uslovima, nevezano za teorijska izvođenja, mogu sadržavati i mali broj molekula joda i vodene pare. Udeo ovih molekula u kiseoničnim mehurovima je redukovan sprovođenjem eksperimenata na niskim

temperaturama i pravljjenjem početnih rastvora joda ispod granice zasićenja. Iako njihovo prisustvo u nukleusima može menjati kvantitativan opis dinamike nuklacije, kvalitativna slika procesa (koja je razmatrana u ovom radu) ostaje slična.

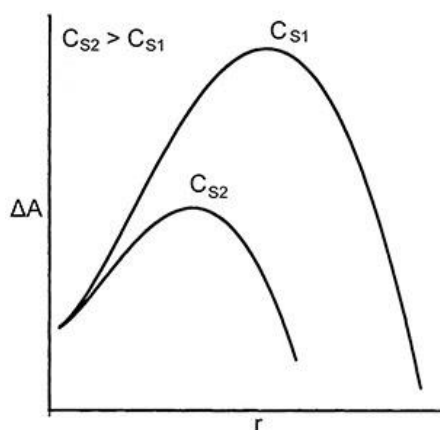
Dobijeni rezultati se stoga mogu tumačiti u skladu sa klasičnom teorijom nukleacije koja opisuje upravo stvaranje kritičnih nukleusa iz nestabilnih prezasićenih rastvora^{27,63}. Kao što je ranije navedeno, poznato je da u hemijskim sistemima pod određenim uslovima mogu nastati rastvori prezasićeni kiseonikom u kojima njegova koncentracija može imati vrednosti čak i 100 puta veće u odnosu na njegovu ravnotežnu rastvorljivost⁶². Isto tako je napomenuto da naglo oslobađanje mehurova gasne faze u ovakvom sistemu može biti inicirano primenom ultrazvuka ili naglim mehaničkim mešanjem²⁷.

Kada je reč o nukleaciji gasne faze iz tečne, ona je olakšana pri uslovima presićenja gasom. Kao što je u uvodnom poglavlju navedeno, termodinamika daje mogućnost da se proceni energija potrebna za formiranje kritičnog klastera–nukleusa. Ova energija je predstavljena Helmholtcovom energijom i ima oblik dat relacijom (28). Energija ima svoju maksimalnu vrednost koja je neophodna za formiranje nukleusa poluprečnika r^* , koji je u nestabilnoj termodinamičkoj ravnoteži sa rastvorom (kritični klasteri ili nukleusi). Jednostavnim diferenciranjem izraza (28) može se dobiti položaj maksimuma ove funkcije, ΔA_{\max} , što je prikazano u Prilogu A (Poglavlje 7.1.4. Dobijanje izraza za maksimum Helmholtcove energije za nukleaciju). Važna posledica termodinamičkog opisa procesa stvaranja nukleusa je da energija (samim tim i veličina) nukleusa zavisi od presićenosti rastvora, C_s u odnosu na ravnotežnu koncentraciju, C_{eq} , $(C_s - C_{eq})$ ⁶²:

$$\Delta A_{\max} = \frac{4}{3} (r^*)^2 \pi \gamma = \frac{16}{3} \pi \gamma^3 k_H^2 / (C_s - C_{eq})^2 \quad (65)$$

Što je presićenje veće dobijaće se sitniji nukleusi. Ovo je važna karakteristika nukleacionih procesa, dobro poznata u reakcijama taloženja komponenata iz rastvora gde se kontrolom prezasićenja može uticati na veličinu dobijenih čestica.

Kvalitativan prikaz datog izraza proisteklog primenom termdinamičke teorije nukleacije na razmatrani sistem dat je na slici 23. Dakle za različita prezasićenja rastvora vrednosti energetskih barijera za nukleaciju prema (65) biće različite. Na slici 23 su samo radi ilustracije dobijenog izraza prikazane energije stvaranja nuklusa za dve različite vrednosti prezasićenja sistema gasnim molekulima.



Slika 23. Helmholtzova slobodna energija, ΔA potrebna za formiranje nukleusa poluprečnika r za dve različite prezasićenosti rastvora, C_S .

Iako su dobijeni zaključci bazirani na fundamentalnim termodinamičkim izvođenjima i kvalitativno opisuju zavisnost kritičnih klastera od presićenja, kvantitativna predviđanja su i dalje diskutabilna. Prema razmatranjima Bowers-a⁶², gasni nucleus azota u vodi na 25 °C i visokim pritiscima bi na osnovu klasične termodinamike trebao da ima radius oko 146 Å i da sadrži oko 10000 molekula azota, što se smatra prevelikom procenom. Jedan od problema za primenu termodinamičkih jednačina je prava vrednost površinskog napona γ , Henrijeve konstante κ i koncentracija u blizini ovako malih struktura. Korišćenje vrednosti ovih veličina iz makroskopskih merenja nije dalo dobre rezultate u smislu formiranja nukleusa sa manjim brojem čestica. Pokušano je da se problem prevaziđe pretpostavljanjem molekulskih struktura "blob"-ova za čije formiranje bi se zadržao oblik klasičnih termodinamičkih jednačina (sa dostizanjem maksimalne vrednosti ΔA_{mx}) ali uz znatno manji površinski napon i visinom energetske barijere. Zbog tako male vrednosti površinskog napona površina "blob"-a bi se mogla definisati tek pošto se kriva $\Delta A=f(r)$ preseče sa klasičnom termodinamičkom krivom kad bi i počelo izdvajanje nove faze. Ovakav koncept "blob"-a sa slabo definisanom površinom ne unosi suštinske novine jer bi imao formu klastera iz kinetičkog formalizma teorije nukleacije a jednačine kojima se opisuje bi sadržale najmanje jedan podesivi parametar za dovođenje u saglasnost sa eksperimentom. I pored diskutabilnih procena veličine nukleusa, fundamentalni termodinamički opis nukleusa i dalje je kvalitativno primenljiv za razumevanje postojanja energetske barijere pri izdvajanju nove faze u sistemu. Takođe, razmatranje ravnoteže gasa u nukleusu i okolnom rastvoru preko Henrijevog zakona dalo je i teroijsku osnovu za iskustveno dobro poznatu pojavu da se kontrolom presićenja rastvora može uticati na veličinu izdvojenih čestica nove faze.

Dakle, energija koja odgovara položaju maksimuma vrednosti Helmholtzove energije u odnosu na radijus formiranih nukleusa jeste energija aktivacije za formiranje tzv. nukleusa (u metastabilnoj ravnoteži sa rastvorom). Procesi koji povećavaju broj molekula u nukleusu utiće na njegov spontani rast. Na sličan način promene koje vode ka smanjenju broja molekula u nukleusu prouzrokovace njegov spontani kolaps jer je cela struktura u nestabilnoj ravnoteži sa rastvorom. Sa slike 23 može se uočiti da je na višim presićenjima rastvora, položaj maksimuma pomeren ulevo (manji kritični radius) i manja energija aktivacije potrebna za stvaranje kritičnih nukleusa. Shodno svemu navedenom, formiranje nukleusa u slabo presićenim rastvorima manje je verovatno jer su kritični klasteri većih radijusa (sa većom energijom), dok su na većim presićenjima verovatnoće za formiranje malih nukleusa veće.

Na osnovu osnovnih rezultata koji proističu iz klasičnog termodinamičkog opisa nukleusa, moguće je kvalitativno tumačiti i dobijene eksperimentalne rezultate u ovom radu. Formiranje kritičnih klastera, se može povezati sa velikim uticajem mehaničkog mešanja na dužine indukcionih vremena, kao i izraženu stohastičnost njihovih vrednosti (na određenoj temperaturi). U eksperimentima bez mešanja postižu se stanja veće presićenosti gasom jer nema efikasnog odvođenja rastvorenog kiseonika iz reakcione smese potpomognutog mešanjem. Samim tim pri ovim uslovima indukciona vremena pokazuju manja odstupanja od srednje vrednosti. Kako se uvođenjem mešanja ubrzavaju procesi difuzije i konvekcije molekula O₂ iz reakcione smese, smanjuje se i prezasićenje gasom. Shodno tome (slika 23) poluprečnici kritičnih klastera su veći, kao i energije aktivacije neophodne za njihovo formiranje. Verovatnoće formiranja klastera su tada manje. Samim tim, u prisustvu mešanja, mogu se razumeti znatno duži eksperimenti, koji imaju mnogo veće rasipanje oko srednje vrednosti.

Sa klasičnom teorijom nukleacije, pored navedenog, moguće je povezati i uticaj temperaturne promene na tok reakcije oksidacije joda. Kako eksperimenti sa mešanjem, zbog izrazite stohastičnosti rezultata, za dati broj eksperimenata, ne reprezentuju homogeno ceo opseg indukcionih vremena (nemoguće je ograničenim brojem eksperimenata koji imaju veliku stohastiku ravnomerno pokriti celu oblast mogućih vrednosti), uticaj temperature treba tumačiti kroz analizu rezultata dobijenih u odustvu mehaničkog mešanja sa manje izraženom stohastikom. Smanjenje temperature pokazuje dva efekta na dinamiku reakcije. Prvi efekat odnosi se na jednostavno usporavanje hemijskih reakcija na nižim temperaturama, što se ogleda kroz blago povećane prosečne vrednosti indukcionih vremena. Drugi interesantniji efekat, koji se može povezati sa nukleacijom gasne faze je povećano rasipanje vrednosti indukcionih vremena (pogledati sliku 21 b), odnosno standardnih devijacija rezultata pri snižavanju temperature. U ispitivanom temperaturskom opsegu i površinski napon⁹³ i Henrijeva konstanta rastu sa snižavanjem temperature, pa je shodno tome energija aktivacije formiranja kritičnih nukleusa na nižim temperaturama veća (izraz 65). Kako je brzina formiranja kritičnih klastera prema klasičnoj teoriji nukleacije

$$I = I_0 \exp\left(-\frac{\Delta A_{\max}}{RT}\right)$$

, povećana, energija aktivacije potrebna za formiranje kritičnih klastera vodi ka usporavanju ovog procesa. Dakle, kao i u slučaju mehaničkog mešanja, sa sniženjem temperature sistem duže „čeka“ stvaranje kritičnih klastera (nukleusa). Efekat manjeg rasipanja rezultata na višim temperaturama naročito je bitan u pogledu na samu BL reakciju, čija oksidaciona grana je upravo proces oksidacije joda vodonik-peroksidom i koja se uobičajeno sprovodi na mnogo višim temperaturama. Redukciona grana BL reakcije postepeno povećava koncentraciju rastvorenog kiseonika u sistemu, koji pri ovim uslovima lakše ulazi u supersaturaciju pa je moguće očekivati manju stohastičnost rezultata. Moguće je da je ovo i jedan od razloga zbog kojeg efekti nukleacije na BL reakciju nisu razmatrani u kontekstu reakcionog mehanizma.

4.3.2. Kolaps nestabilnih nukleusa - lokalno oslobađanje energije u sistemu

Iako uočena stohastičnost rezultata može da se poveže sa nukleacijom, ipak je pitanje kako ovi procesi mogu inicirati energetski zahtevnu reakciju oksidacije joda vodonik-peroksidom⁹⁰. Kolaps nukleusa koji su u nestabilnoj termodinamičkoj ravnoteži sa okolnim rastvorom, može biti potencijalni odgovor na ovo pitanje. Ovaj fenomen poznat je za velike 'mehure' (tačnije kavitacije ili šupljine) vodene pare formirane dejstvom ultrazvuka u vodenim rastvorima⁹⁴⁻⁹⁶. Nastanak ovih mehura u uslovima spoljašnjih polja nije povezan sa

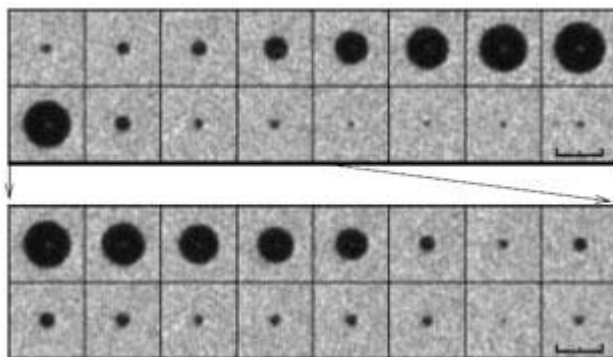
klasičnom teorijom nukleacije već se oni formiraju na račun spoljašnje energije. Mehuri formirani na ovaj način imaju znatno veće radijuse (>50 μm) od nukleusa i pri određenim uslovima pritiska, temperature i, dotoka spoljne energije mogu postati nestabilni što je praćeno njihovim kolapsom. Ovaj proces se može posmatrati u svetlu opšte poznata Kelvinove jednačine³¹ koja govori da je napon pare nad konveksnim površima veći nego napon pare ravnih površina. Zbog toga, nakon određenih kritičnih dimenzija tokom delovanja ultrazvuka ovi „mehurovi“ teže naglom kolapsu. Usled naglog kolapsa ovih mehurova oslobođena energija se ne može dovoljno brzo distribuirati u okolni rastvor već se privremeno formiraju lokalne oblasti sa ekstremnim vrednostima pritiska i temperature, dok njihova vrednost na nivou celog sistema ostaje konstantna. Ovo znači da se pri skoro adijabatskim uslovima kolapsa mehurova mogu lokalno stvarati visoko reaktivne OH• ili I• radikalske vrste⁹⁴. U oblasti sonohemije ovaj fenomen se često koristi u svrhu proizvodnje novih produkata, a i u tehnologijama prečišćavanja vodenih rastvora⁹⁴.

Manji mehurovi (200 nm – 50 μm), formirani hidrodinamičkim tehnikama, imaju takođe komplikovan mehanizam kolapsa⁹⁷. Iako imaju veliku tendenciju ka kolapsu, njihovo vreme postojanja je produženo zbog formiranja zeta potencijala na njihovoj površi. Naime, u kiselim rastvorima adsorpcijom H⁺ jona na površini mehurića (na granici gas-tečnost) dolazi do stvaranja pozitivnog zeta potencijala koji omogućava da ne dođe do spajanja mehurića⁹⁷⁻¹⁰⁰. S druge strane, adsorbovani joni smanjuju površinski napon, σ , smanjujući na taj način razliku pritisaka između rastvora i mehurića, $\Delta p = 2\sigma/r$. To dovodi do povećane stabilnosti mehurića. U početku kolaps ovakvih mehurića teče sporo, ali se pri formiranju manjih dimenzija mehurića on ubrzava^{97,101}. Efekat kolapsa ovde je trostruk: oslobađanje slobodne energije iz zapreminskog, pV rada, nestanak površine mehura i lokalno povećanje koncentracije H⁺ jona. I u slučaju hidrodinamički formiranih nukleusa dolazi do proizvodnje OH• radikala lokalno, što je takođe iskorišćeno u različite tehnološke primene.

Nukleusi su manjih dimenzija od mehurića (ili šupljina) izazvanih dejstvom spoljnih faktora. Ipak njihov kolaps bi mogao biti lokalni izvor energije za iniciranje reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Njihov broj u momentu nukleacije je mnogo veći od potencijalno nestabilnih mehurova većih dimenzija i oni bi se prvenstveno mogli povezati sa koherentnim započinjanjem reakcije po celoj zapremini sistema. Iako se njihovim kolapsom možda ne bi mogle direktno stvarati radikalske vrste, oslobođena energija bi mogla biti dovoljna za lokalno vibraciono pobuđivanje molekula koji bi učestvovali u nastajanju drugih reaktivnih vrsta. Molekuli koji se lako vibraciono pobuđuju su upravo vodonik-peroksid i jod. Vibracione frekvencije za ove molekule iznose samo 880 cm^{-1} u slučaju vodonik-peroksida, odnosno 214 cm^{-1} u slučaju joda^{102,103}. Drugim rečima energije vibracionih prelaza su samo 10,5 kJ/mol i 2,5 kJ/mol (poređenja radi, energija slabih vodoničnih veza reda veličine 20 kJ/mol). Dakle, lokalno oslobođena energija može dovesti do pobuđivanja datih molekula.

Shodno navedenom, molekuli vodonik-peroksida i joda koje je vrlo lako pobuditi, mogu dovesti do povećanja brzine uobičajeno sporih procesa. Efekat periodičnog pobuđivanja vodonik-peroksida na primeru same BL oscilatorne reakcije i to korišćenjem Ramanske spektroskopije je već uočen¹⁰⁴. Pobuđeni vodonik-peroksid, zajedno sa lokalno povećanom koncentracijom H⁺ jona usled kolapsa mehura, poseduje višu vrednost standardnog redukcionog potencijala za reakciju formiranja OH• radikala: $\text{H}_2\text{O}_2^* + \text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{HO}^\bullet + \text{H}_2\text{O}$, nego što je ranije predstavljeno u obliku Latimerovog dijagrama (Slika 16) za 25 °C i pH = 1 ($E^0 = 0,988\text{V}$)^{82,90,105}. Uzimajući u obzir prethodna razmatranja, kao i dobijeni Latimerov dijagram može se zaključiti da se elektroni neophodni za odvijanje ove reakcije mogu dobiti iz reakcije oksidacije jodida do jodnog radikala: $\text{I}^- - \text{e}^- \rightarrow \text{I}^\bullet$ ($E^0 = -1,33\text{V}$). Redukcija pobuđenog vodonik-peroksida spregnuta sa oksidacijom jodidnih jona ubrzava trošenje jodidnih jona iz

rastvora i pomeraju hidrolizu joda (jednačina 4) u desno. Na ovaj način formirane radikalske vrste mogu reagovati sa komponentama koje se u rastvoru nalaze u višku (nepobuđeni vodonik-peroksid i jod), stvarajući pri tome nove radikalske vrste. Ovi procesi, indukovani lokalnim oslobađanjem energije putem kolapsa nestabilnih mehurića kiseonika, stvaraju dobre uslove za pokretanje energetski zahtevne reakcije oksidacije joda. Radi boljeg ilustrovanja mehanizma kolapsa na slici 24 prikazano je formiranje i kolpas mehurova dobijenih dejstvom ultrazvuka¹⁰⁶.



Slika 24. Serija fotografija mehurova proizvedenih dejstvom ultrazvuka na 21,4 kHz. Gornji deo slike predstavlja prikaz dinamike rasta i kolapsa mehurova gde je vremenski razmak između snimljenih fotografija oko 2,5 ms. Donji deo slike predstavlja samo kolaps mehurova sa pet puta većom vrmeneskom rezolucijom (500 ns je vremenski razmak između snimljenih fotografija)¹⁰⁶.

Korišćenjem datog pristupa u razmatranju reakcije oksidacije joda može se kvalitativno objasniti i veliki broj fenomena vezanih za BL sistem, već opaženih ranije. Mehanizam koji uključuje slobodnoradikalske vrste u saglasnosti je sa eksperimentalno detektovanom velikom proizvodnjom ovih vrsta neposredno pre oksidacione grane unutar BL sistema¹⁰⁵. Ovo je takođe u slagasnosti sa velikim promenama u H-NMR spektrima tokom dominacije oksidacione grane koje mogu reflektovati postojanje slobodnih radikala, ali i deformisanje vodoničnih veza vode na mestima gde dolazi do lokalnog oslobađanja energije¹⁰⁷. Kao što je malo pre navedeno, osim detektovanih slobodnih radikala, pobuđivanje vodonik-peroksida periodično sa dominacijom oksidacione grane takođe je detektovano upotrebom Ramanske spektroskopije¹⁰⁴. Neobični efekti smanjenja udela oscilatorne evolucije u BL sistemu upotrebom mehaničkog mešanja ili dejstvom mikrotalasnog zračenja¹⁰⁸ u saglasnosti su sa navedenom pretpostavkom po kojoj je reakcija oksidacije joda zavisna od nukleacionih procesa. Mehaničko mešanje, kao i pospešena rotaciona kretanja molekula vode (kao i translacionih solvatisanih jona) dejstvom mikrotalasa onemogućavaju dostizanje visokih prezasićenosti reakcionog sistema kiseonikom i samim tim otežavaju nukleaciju koja može delovati kao inicijator oksidacionih procesa.

Na osnovu datog koncepta, fenomen skraćenja induktionog perioda koji prethodi jodnoj oksidaciji, u prisustvu komponenata kao što su Ag^+ i IO_3^- , (koji je formalno povezan sa smanjivanjem koncentracije jodida), moguće je tumačiti i preko procesa nukleacije. Uklanjanjem jodida, (dodatkom eksternih vrsta) stvara se veća količina HIO zbog povećane hidrolize joda (jednačina 4), a koji se pritom brzo redukuje vodonik-peroksidom, stvarajući veću količinu kiseonika (i ubrzane uslove za nukleaciju). Na ovaj način se uklanjanje jodida iz sistema može povezati sa energetskim efektima kolapsa mehura i objasniti brže iniciranje

oksidacije joda. Iako su eksperimenti sa dodatkom supstancija koje uklanjaju jodid iz sistema znatno ubrzali proces oksidacije joda i dobijanje rezultata, oni su ujedno maskirali izrazito stohastičke efekte i time maskirali detalje reakcionog mehanizma.

Veliki broj dobijenih rezultata u ovom radu, kao i rezultata drugih istraživanja, se kvalitativno mogu povezati sa procesima nukleacije. Adijabatskim kolapsom nukleusa može se objasniti i prevazilaženje uočene termodinamičke barijere za reakciju oksidacije joda. Korišćenjem ovih koncepata moguće je, takođe, interpretirati i dobro poznati efekat uklanjanja jodida iz rastvora na skraćivanje indukcionog perioda reakcije. Na osnovu navedenih razmatranja moguće je sagledati mehanizam oksidacije joda vodonik-peroksidom sa drugačijeg aspekta što bi moglo doprineti razumevanju i mehanizama drugih reakcija u kojima dolazi do formiranja nove gasne faze.

4.4. Ispitavanje efekta dodatka čestica inertnog stakla. Rezultati eksperimenata praćenja reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom potencimetrijski na 19 °C i 27 °C

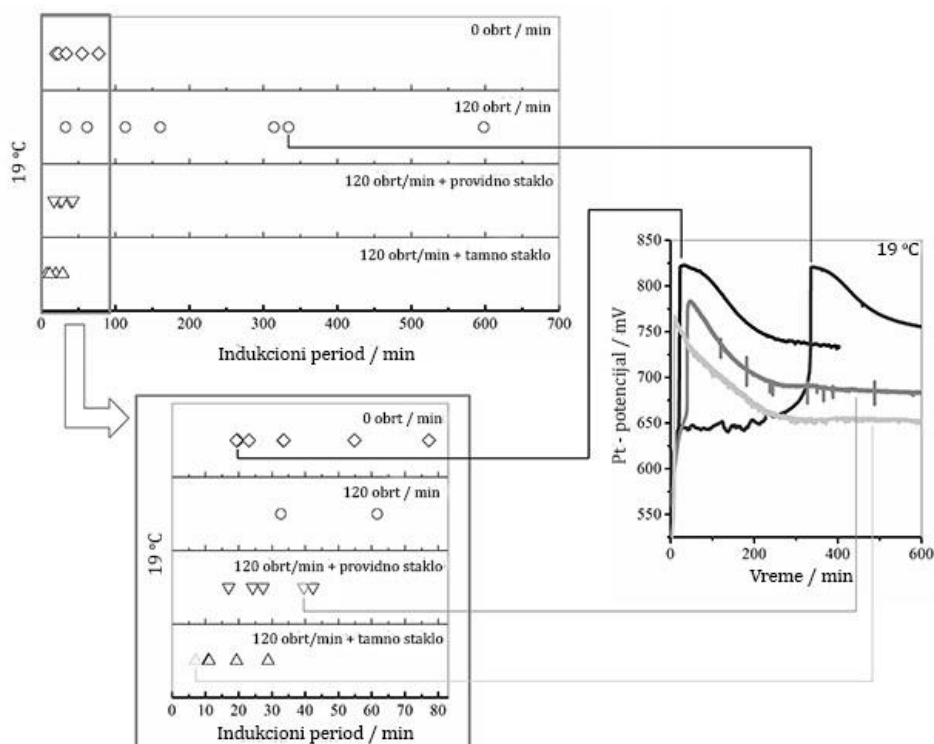
Obzirom da su prethodni eksperimenti ukazali na važan doprinos nukleacionih procesa pri oksidaciji joda, cilj ove grupe eksperimenata je da se ispita potencijalni uticaj inertnih čestica (nukleacionih centara) na dinamiku procesa. U ovom delu, kao i u prethodnom delu istraživanja, reakcija oksidacije joda praćena je potencimetrijskom metodom. Takođe je određivan i stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije, prilagođenom titracijom jodidnim jonima primenom metode zaustavnog protoka. Uz pretpostavku da su nukleacioni procesi uključeni u mehanizam reakcije i da kolapsom nestabilnih kiseoničnih nukleusa lokalno dolazi do oslobađanja energije, koja putem lako ekscitabilnih molekula može inicirati proces oksidacije joda, u ovom delu ispitan je uticaj dodatka inertnih čestica staklenog praha na dužinu indukcionog perioda i tok reakcije. U sistemu koji je do sada ispitan, stohastičnost rezultata je bila rezultat pretežno homogene nukleacije. Pažljivim postupkom čišćenja reakcionih posuda i elektroda, radom sa čistim hemikalijama i svežim rastvorima, uticaj doprinosa heterogene nukleacije na zidovima suda je imao konstantan doprinos. Proces nukleacije homogenim mehanizmom se mogu ubzati prisustvom hemijski inertnih čestica na kojima je olakšano formiranje nukleusa, odnosno koje deluju kao centri nukleacije. Kako se ne bi uticalo na hemijski tok reakcije, u svrhu provere hipoteze o važnosti nukleacionih procesa, dodavane su upravo čestice inertnog staklenog praha kao potencijalni centri nukleacije.

Vršena su merenja na 27 i 19 °C, kao dve krajnje temperature prethodnog dela istraživanja. Kako je sistem izuzetno osetljiv, ali i zbog uočenog fenomena stohastičnosti sa uvođenjem mehaničkog mešanja, najpre su na obe ispitivane temperature ponovljeni eksperimenti sa i bez mehaničkog mešanja. Za svaku temperaturu, i u slučaju prisustva i u slučaju odsustva mehaničkog mešanja, urađeno je sedam ponavljanja, a vrednosti prosečnih indukcionih vremena i standardnih devijacija tih merenja prikazani su u Tabeli 5. Svi trendovi, kao i stohastičnost rezultata ponovili su se i u ovoj grupi eksperimenata (Tabela 4). Kao i u prethodnom delu istraživanja, prisustvo mehaničkog mešanja povezano je sa izrazitom stohastikom (na obe temperature) gledano u odnosu na eksperimente bez mešanja. Takođe, na nižoj temperaturi uočeno je veće rasipanje rezultata. Zbog stohastičke prirode vrednosti indukcionih vremena, kao i standardne devijacije za rezultate novih eksperimenata nešto su različite u odnosu na one dobijene u prethodnom delu rezultata.

Tabela 5. Prosečna vrednost indukcionih vremena (\bar{t}_{ind}) i standardnih devijacija (σ_m) za sedam ponovljenih eksperimenata bez i sa mešanjem na dve različite temperature.

temperatura (T/°C)	bez mešanja		sa mešanjem	
	\bar{t}_{ind} / min	σ_m / min	\bar{t}_{ind} / min	σ_m / min
27	10,8	2,5	259,3	128,2
19	37,9	19,9	230,4	184,9

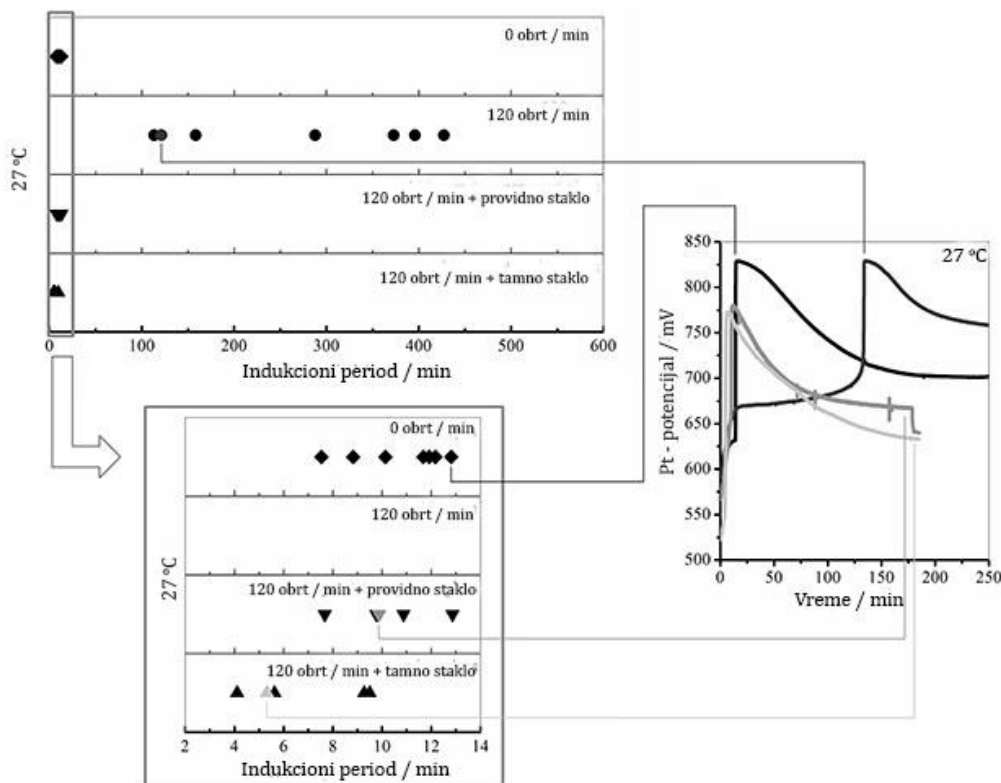
Za isti početni sastav, na obe radne temperature urađeni su eksperimenti sa dodatkom čestica stakla, ali i u prisustvu mehaničkog mešanja. To je urađeno jer se uočena velika stohastika rezultata javlja u prisustvu mešanja, tako da ukoliko uvođenje čestica stakla pospešuje heterogenu nukleaciju, u ovoj grupi eksperimenata to bi trebalo očekivati najveće efekte. Ako nukleacija uzima udela u reakcionom mehanizmu očekivano je smanjivanje rasipanja vrednosti indukcionih vremena i njegovih prosečnih vrednosti, kao i brži početak reakcije. Brzina mešanja bila je identična ($\sigma = 120$ obrt/min), dok je masa dodavanog staklenog praha bila 0,2 g. Vršeni su eksperimenti sa dve vrste stakla, providnog i tamnog, kako bi se eliminisao potencijalni uticaj sastava stakla na mehanizam reakcije.



Slika 25. Indukcioni periodi bez mešanja (kvadrat), sa mešanjem (krug) i sa mešanjem uz dodatak čestica stakla (trougao) na 19 °C, kao i evolucija potencijala Pt elektrode tokom reakcije oksidacije joda za četiri reprezentativna eksperimenata (tačke kojima odgovaraju potenciogrami obeležene su strelicama) za sva četiri različita eksperimentalna uslova. U svim eksperimentima početne koncentracije reaktanata bile su iste: $[H_2SO_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1}$ M, $[I_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4}$ M, $[H_2O_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2}$ M.

Na slikama 25 i 26 ilustrativno je prikazana raspodela vrednosti indukcionih vremena, za svaki od navedenih eksperimentalnih uslova. Jasno se vidi da prisustvo oba tipa čestica staklenog praha na datom mešanju (i na obe temperature) znatno redukuje vrednosti

indukcionih vremena, kao i njihovu stohastiku, bez obzira na prisustvo mehaničkog mešanja. Takođe, na navedenim slikama, prikazani su i tipični potenciogrami, isto za svaki od navedenih eksperimentalnih uslova. Kao što se može videti, u prisustvu stakla, kriva zavisnosti potencijala od vremena ima isti oblik, ukazujući na iste hemijske promene u sistemu.



Slika 26. Indukcioni periodi bez mešanja (kvadrat), sa mešanjem (krug) i sa mešanjem uz dodatak čestica stakla (trougao) na 27°C, kao i evolucija potencijala Pt elektrode tokom reakcije oksidacije joda za četiri reprezentativna eksperimenta (tačke kojima odgovaraju odgovarajući potenciogrami obeležene su strelicama) za sva četiri različita eksperimentalna uslova. U svim eksperimentima početne koncentracije reaktanata bile su iste: $[H_2SO_4]_0 = 8.316 \times 10^{-1} M$, $[I_2]_0 = 8.0 \times 10^{-4} M$, $[H_2O_2]_0 = 1.98 \times 10^{-2} M$.

Kao što se može uočiti na slikama 25 i 26, dodatak čestica stakla (i providnog i tamnog) značajno skraćuje indukciona vremena i smanjuje rasipanje njihovih vrednosti. U prisustvu staklenog praha sve tačke su sada raspoređene u uskom opsegu, nalik onima u jednostavnim eksperimentima bez prisustva mehaničkog mešanja. Za slučaj dodatka stakla, kako providnog, tako i tamnog (na obe temperature), urađeno je po pet ponavljanja. U prisustvu providnog staklenog praha (pri konstantnom mešanju) vrednost standardne devijacije opala je sa 184,9 na 10,6 min na 19 °C i sa 128,2 na 1,9 min na 27 °C (Tabela 6). Dodatak čestica tamnog stakla, pri istim uslovima, smanjio je standardnu devijaciju sa 184,9 na 8,7 min na 19 °C i sa 128,2 na 2,5 min na 27 °C (Tabela 6). Glavni i veoma upadljiv efekat dodatka čestica inertnog stakla je značajno smanjenje stohastike rezultata i skraćivanje indukcionih perioda reakcije, čak i u prisustvu mehaničkog mešanja.

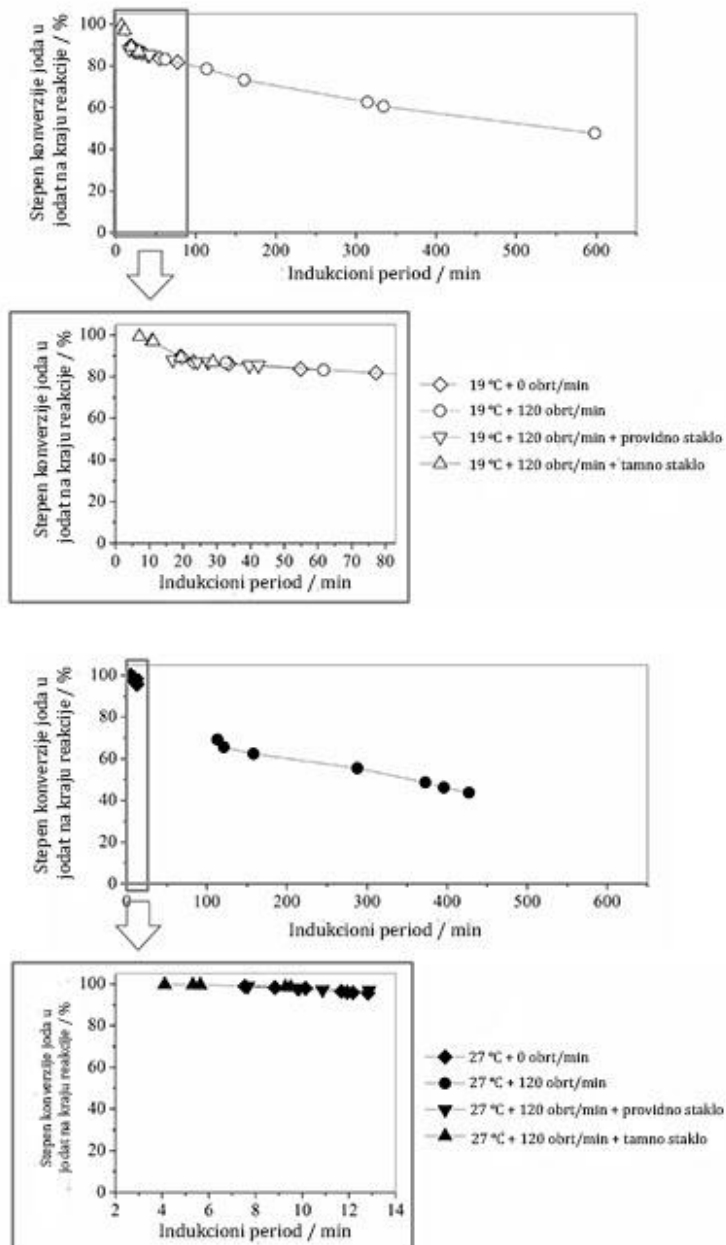
Tabela 6. Prosečna vrednost indukcionih vremena (\bar{t}_{ind}) i standardnih devijacija (σ_m) za pet ponovljenih eksperimenata sa mešanjem i u prisustvu čestica providnog i tamnog stakla, na dve različite temperature

temperatura (T/°C)	providno staklo + mešanje		tamno staklo + mešanje	
	\bar{t}_{ind} / min	σ_m / min	\bar{t}_{ind} / min	σ_m / min
27	10,2	1,9	6,8	2,5
19	27,7	10,6	15,4	8,7

Uticao dodatka staklenog praha na prosečna vremena indukcije je isto tako veoma uočljiv i znatan. Vrednosti koje su bile reda sata, sada su pale na red minuta (Tabele 5 i 6). Njihove vrednosti su čak manje nego u eksperimentima bez mehaničkog mešanja. Iz Tabela 5 i 6 se takođe može zaključiti i da je prisustvo tamnog stakla smanjilo prosečnu vrednost indukcionih vremena u većoj meri nego prisustvo providnog stakla s obzirom na veći broj čestica (pri istoj masi) u skladu sa malo pomerenom raspodelom čestica prikazanoj na slici 11.

Kao što je navedeno i ovde je metodom zaustavnog protoka određen stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije oksidacije, sa ciljem da se vidi da li se sistem ponaša isto i u prisustvu čestica stakla. Stepene konverzije su u slučaju obe vrste stakla (na obe temperature) imali visoke vrednosti, kao i oni za eksperimente sa odsustvom mehaničkog mešanja (slika 27). Kao i u prethodnim eksperimentima, manje opadanje stepena konverzije (za slučajeve bez dodatka stakla i sa uključenim mešanjem), može se pripisati isparavanju joda iz reakcione smese tokom indukcionog perioda. Glatke krive na slici 27 pokazuju da se stepeni konverzije na isti način smanjuju sa porastom indukcionih vremena, nezavisno od redosleda kojim su izvedeni eksperimenti, ali i da se dobijaju niži stepeni konverzije u dužim eksperimentima. Stalna početna koncentracija joda i glatke krive zavisnosti stepena konverzije od indukcionih vremena ukazuju i da isparavanje joda nije odgovorno za stohastičnost rezultata. Isparavanje joda donekle se smanjuje podešavanjem početne koncentracije ispod granice zasićenja i radom na relativno niskim temperaturama, isto kao i u prethodnim eksperimentima.

Sa ciljem da se utvrde potencijalni efekti čestica stakla na konvekciono kretanje fluida, određene su gustine reakcionog rastvora bez stakla, kao i sa dispergovanim providnim, odnosno tamnim staklom. Za sam reakcioni rastvor bez dodatog stakla dobijena je gustina od $1,0379 \text{ g cm}^{-3}$. Disperzija sa providnim staklom ima vrednost gustine od $1,0621 \text{ g cm}^{-3}$, dok ona sa tamnim staklom ima vrednost od $1,0590 \text{ g cm}^{-3}$. Gustina disperzije je samo 2,3 % u slučaju providnog stakla (odnosno 2,0 % za tamno staklo) veća od gustine reakcionog rastvora bez dodatka stakla, dok se prosečna vrednost indukcionog vremena smanjila čak 96,1 % u slučaju providnog stakla (97,4 % za tamno staklo), a standardna devijacija 98,5 % u slučaju providnog stakla (98,0% za tamno staklo) na temperaturi od 27°C. Na 19 °C efekti su nešto manji - prosečna vrednost indukcionog vremena smanjila se 88,0 % u slučaju providnog stakla (93,3 % za tamno staklo), a standardna devijacija 89,2 % u slučaju providnog stakla (95,3% za tamno staklo).



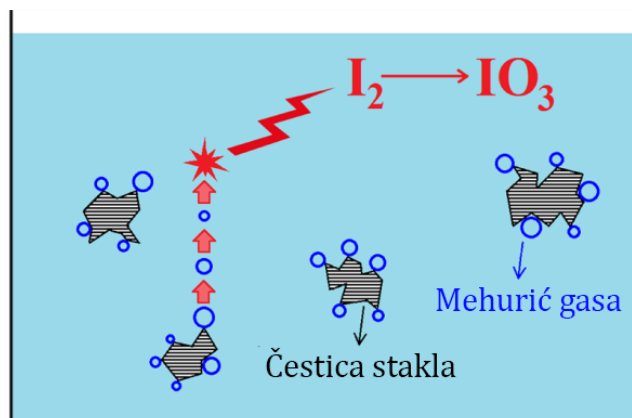
Slika 27. Stepen konverzije joda u jodat na kraju reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom u funkciji indukcionih perioda reakcije za eksperimente bez i sa mehaničkim mešanjem, kao i za eksperimente sa mešanjem i u prisustvu čestica stakla (providnog i tamnog) na dve različite temperature.

4.4.1. Efekat staklenog praha i nukleacije. Diskusija dobijenih rezultata uticaja stakla u odnosu na efekat mešanja i dosadašnje literaturne podatke

U prethodnom delu rezultata, kao i u ovom, uvođenje mehaničkog mešanja, umesto do bolje reproduktivnosti dobijenih rezultata, dovelo je do povećanje stohastičnosti vremena indukcije u reakciji oksidacije joda vodonik–peroksidom. Ovaj efekat je interesantan sa različitih fizičko-hemijskih aspekata:

1. mehaničko mešanje samo po sebi može uneti samo malu, skoro neznatnu energiju u sistem, koja ne može imati uticaj na energiju aktivacije procesa;
2. za isti početni sastav, temperaturu i brzinu mešanja, hemijske reakcije su determinističkog karaktera na makroskopskom nivou (u malim granicama eksperimentalnih grešaka) i stoga bi u ponovljenim eksperimentima vrednosti reakcionih vremena trebale biti reproduktivne;
3. uz determinističke hemijske reakcije (na konstantnoj temperaturi i brzini mešanja) procesi difuzije joda i kiseonika kroz međufaznu površ takođe bi trebalo da budu deterministički (iako komplikovane dinamike), pa sa te strane oni ne mogu biti uzrok stohastike rezultata.

U skladu sa tim, pri analizi rezultata je efekat mešanja na reakcioni tok povezan sa količinom rastvorenog kiseonika u sistemu, gde se uočena stohastika povezuje sa nukleacijom, tj. stvaranjem nestabilnih kiseoničnih nukleusa. Dinamička evolucija ovih metastabilnih nukleusa otvara mogućnost i za razumevanje prevazilaženja energetske barijere za oksidaciju joda vodonik-peroksidom, procesom kolapsa nukleusa. Ovaj proces dovodi do lokalnog oslobađanja određene količine energije, a da pri tome temperatura sistema ostaje stalna. Iako je mehanizam kolapsa različit kod prirodno i veštački nastalih mehurova, krajnji energetski efekat je isti bez obzira što se veoma mali nukleusi ne mogu detektovati dostupnim eksperimentalnim tehnikama. Iako nedostupan direktnom posmatranju, efekat kolapsa klastera je poznat u praksi jer dovodi do otežanog formiranja gasne faze u jako čistim tečnostima i pojave pregrevanja tečnosti iznad tačke ključanja pre formiranja gasne faze. Izbegavanje ovog efekta postiže se dodatkom inertnih čestica koje imaju ulogu nukleacionih centara, što ubrzava formiranje klastera putem heterogene nukleacije. Tako na primer napon pare unutar „kapljica“ (klastera koji se formiraju pre početka izdvajanja kondenzata). je odgovoran za rasprskavanje malih kapljica što sprečava stvaranje tečne faze i dovodi do efekta prehladivanja pre formiranja tečne faze. Na osnovu ispitivanja nukleacionih procesa zasniva se i jedan pristup u rešavanja problema nastanka gradonosnih oblaka. Da bi se sprečilo prekomerno hlađenje para u oblacima i stvaranje uslova za formiranje ledenih čestica, oblaci se veštački zasejavaju nukleacionim centrima kako bi se što pre formirale kapi kiše. U ovom pristupu je od ključne važnosti rano prepoznavanje potencijalno opasnih oblaka i njihovo blagovremeno tretiranje pre nego što dođe do velikog prehladivanja.



Slika 29. Ilustrativni prikaz nukleacije gasne faze na česticama stakla kao inicijatora oksidacije joda do jodata putem njihovog kolapsa. Čestice stakla kao centri nukleacije u sistemu pospešuju heterogenu nukleaciju, odnosno gasna faza ovde kreće da se formira na površinama datih staklenih čestica. Samim tim ukupna brzina nukleacije se povećava, a za kraća vremena dolazi do formiranja klastera svih dimenzija. Kolapsom novonastalih klastera koji su manji od nekih kritičnih dimenzija dolazi do lokalnog oslobađanja energije, što dalje inicira energetski zahtevnu reakciju oksidacije joda vodonik-peroksidom.

Za razliku od homogene nukleacije, heterogena nukleacija se javlja na površini ili nečistoćama, a energetska barijera za heterogenu nukleaciju (65) je niža nego za homogenu nukleaciju. Kod heterogene nukleacije klasteri se stvaraju na nepravilnim površinama čestica stakla (u ovom slučaju). Energija oslobođena usled fizisorpcije kao i rast klastera u uzanim pukotinama čvrstih materijala dovodi do olakšanog formiranja nukleusa.

Nov pristup u razmatranju reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom uključuje nukleacione procese te je potencijalna validnost uvedenih koncepata dodatno naglašena jednostavnim „zasejavanjem“ reakcionog rastvora nukleacionim centrima u vidu čestica praškastog stakla. Kao što je prikazano na slikama 25 i 26, jednostavni dodatak staklenih čestica imao je velike efekte na veoma stohastičke eksperimente. Čak i pri uslovima mehaničkog mešanja (pri nepromenjenim početnim uslovima) sve vrednosti indukcionih vremena reakcije nalaze se u prilično uskom intervalu, što odgovara eksperimentima bez mešanja. Značajni efekti hemijski inertnih čestica na dinamiku procesa su dodatno ukazali na važnu ulogu nukleacionih procesa u reakcionom mehanizmu.

Staklo sa kojim su rađeni eksperimenti napravljeno je mlevenjem laboratorijskog posuđa, koje se uobičajeno koristi u najvećem broju eksperimenata. Da bi se efekat potvrdio sa većom pouzdanošću, kao što je napomenuto, rađeno je kako sa providnim staklom tako i sa prahom tamnog stakla koji se uglavnom koristi za laboratorijsko posuđe za čuvanje hemikalija osetljivih na svetlo. Svi rezultati dobijeni providnim staklom ponovili su se sa tamnim, sa istim efektom velikog smanjenja vremena indukcije i stohastičnosti rezultata (slike 25 i 26). Kvantitativniji prikaz datog efekta prikazan je u Tabeli 6 gde se jasno uočava da su standardne devijacije rezultata sa 128,2 min opale na 1,9 min pri 27 °C, i sa 184,9 min na 10,6 min pri 19 °C u prisustvu providnog stakla. U slučaju zasejavanja tamnim staklom, standardne devijacije rezultata su se svele na 2,5 min pri 27 °C, i na 8,7 min pri 19 °C. Dobijeni rezultati potvrdili su da su, uprkos malo promenjenom hemijskom sastavu, obe vrste staklenih čestica delovale kao inertni materijal koji u datom sistemu može da utiče na nukleacione procese. Mala razlika u vrednostima prosečnih indukcionih vremena i standardnih devijacija rezultata u slučaju ova dva stakla pripisana je nešto različitoj raspodeli čestica. Zaključak je da oba stakla pokazuju sličan efekat shodno sličnim uglovima kvašenja, koji karakterišu granicu čvrste, tečne i gasovite faze, ova dva materija bez obzira na različit sastav (ugao kvašenja zavisi od sila kohezije i adhezije koje deluju na molekule tečnosti u blizini čvrste faze. Adhezione sile deluju

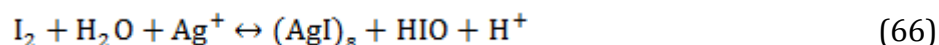
između molekula tečnosti i molekula čvrstog tela, a kohezione sile se javljaju između molekula unutar tečnosti.)

Iako je smatrano da je staklo samo po sebi inertno, postupak čišćenja dobijenog staklenog praha nakon mlevenja laboratorijskog posuđa uključivao je najpre ispiranje hromsumpornom kiselinom. Nakon toga usledio je detaljan postupak višestrukog ispiranja dejonizovanom vodom, ali opet je postojala mogućnost adsorpcije dihromatnih jona na površini staklenih čestica. Da bi se utvrdilo da do toga nije došlo i da je postupak čišćenja zaista bio ispravan, snimljeni su IC spektri obe vrste stakla pre celokupne procedure ispiranja i nakon nje (Slika 12). Jasno se sa spektara vidi odsustvo karakterističnih dihromatnih traka.

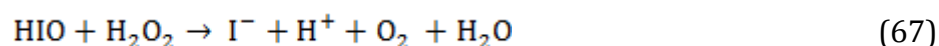
Uzimajući u obzir da se gustina reakcionog rastvora i istog rastvora sa raspršenim česticama stakla razlikuju za samo oko 2%, uticaj staklenih čestica na konvekciju tečnosti treba da bude zanemarljiv. Sve to dodatno podržava validnost novih koncepata u razmatranju ispitivane reakcije.

4.4.2. Efekat skraćivanja indukcionih vremena u prisustvu drugih komponenata. Diskusija u skladu sa postojećim literaturnim podacima

U skladu sa rezultatima iz početnog dela Poglavlja 4.4. može se analizirati i skraćivanje vremena indukcije i samim tim brza oksidacija joda do jodata sa dodatkom komponenti koje smanjuju koncentraciju jodida u sistemu. Kao što je navedeno u prisustvu Ag^+ , Hg^{2+} ili $\text{Tl}^{+7-9,11}$ reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom može biti znatno ubrzana. Ovi joni brzo reaguju sa jodidnim jonima, formirajući pri tome ili nerastvorne soli AgI ili TlI ili rastvorni HgI^+ . Date reakcije pomeraju hidrolizu joda u desno, ka proizvodnji "veće" količine HIO . Tako, na primer, u prisustvu Ag^+ :



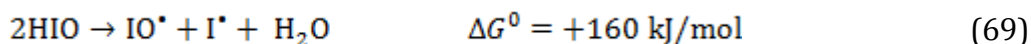
Visoka koncentracija HIO , u reakciji sa vodonik-peroksidom (čija konstanta brzine je od strane Libhafskeg procenjena na $10^4 \text{ M}^{-1} \text{ min}^{-1}$), stvara veliku količinu kiseonika:



Na taj način u prisustvu Ag^+ jona, u sistemu koji inicijalno sadrži samo jod i vodonik-peroksid, formiranje gasne faze znatno je ubrzano. Samim tim oksidacija izazvana nukleacijom gasnih nukleusa pri tim uslovima se takođe ubrzava iako je formalno izazvana uklanjanjem jodida iz sistema. Ako se analizira ovakav sistem u kome je koncentracija HIO znatno povišena, prisustvom Ag^+ jona, može se analizirati i alternativni put oksidacije HIO disproporcijom indukovanu složenim procesom:



Prvi i odlučujući stupanj ove transformacije jeste upravo jednoelektronski proces disproporcije (proces koji uključuje razmenu više elektrona ne može se nazvati elementarnim iz elektrostatičkih razloga i velike reorganizacione energije okolnog medijuma):



Kako energija aktivacije ove endoenergetske elementarne reakcije (Latimerov dijagram – slika 16) može biti samo veća od procenjene termodinamičke barijere, ovaj proces sam po sebi bi trebao biti isuviše spor da objasni brzu oksidaciju joda vodonik-peroksidom u prisustvu Ag^+ jona. Sa ove tačke gledišta efekti dodatka "ubrzavajućih" komponenti u skladu su sa pretpostavkom da procesi nukleacije imaju važnu ulogu u mehanizmu reakcije.

Stohastičnost reakcije oksidacije joda je moguće i uzrok stohastičnosti same BL oscilatorne reakcije, a koja se ipak ne opaža zbog rada na višim temperaturama gde je pak reproduktivnost reakcije u okviru desetak minuta. Veća reproduktivnost BL oscilatora može biti rezultat znatno veće produkcije kiseonika u reakcijama sprovedenim na višim radnim temperaturama kao i brže presićenje rastvora gasom zbog manje rastvorljivosti gasa na većim temperaturama.

4.4.3. Stohastičnost reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Diskusija dobijenih rezultata u skladu sa literaturom

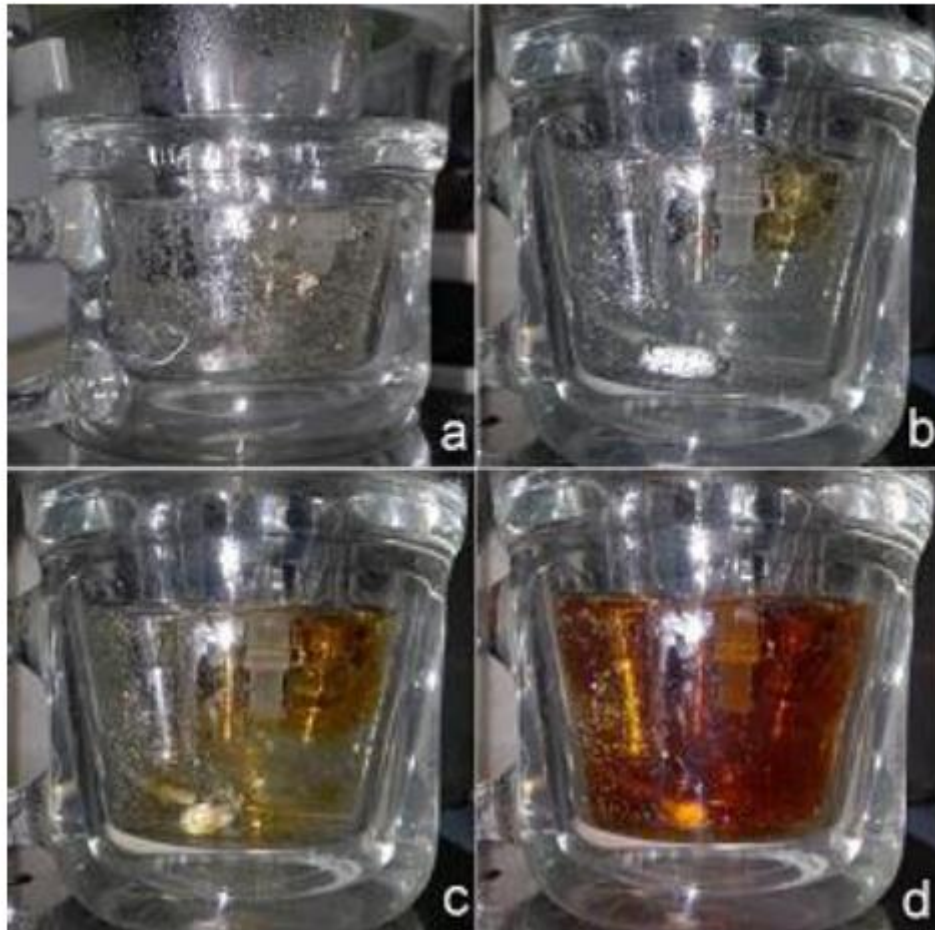
Prema rezultatima prezentovanim u ovom radu i rezultatima istraživačke grupe iz Slovačke⁸ energetski zahtevna oksidacija joda vodonik-peroksidom je u velikoj meri stohastički proces. Kako je u okviru rezultata ove disertacije pokazano, na stohastičnost datog procesa u velikoj meri utiču mešanje i prisustvo inertnih čestica stakla. Uzimajući u obzir da navedena oba tipa fizičkih perturbacija sistema unose samo zanemarljivu energiju u sistem, u razmatranje reakcionog mehanizma moraju biti uključene vrlo specifične energetske raspodele. Veliki efekti mešanja i inertnih čestica stakla na dinamiku ove reakcije, ali i na bilo koji drugi sistem koji proizvodi novu fazu mogu se smatrati pouzdanim znakom sprežanja nukleacije i hemijskih procesa. Ovi efekti se u dosadašnjim ispitivanjima nisu uzimali u obzir i dinamika procesa je posmatrana kao da se odvija u homogenom sistemu.

Brej¹ je prvi, kroz njegove poznate eksperimente na 25 °C sa periodom između oscilacija od oko nekoliko dana, u tretiranju oscilatornih fenomena uveo način razmišljanja po kome se heterogeni efekti moraju uzeti u obzir. Za date uslove zaključio je: „kiseonik se tako sporo stvara da difunduje iz rastvora bez stvaranja mehurića“. Iako u ovom radu nije istraživani ceo BL oscilator već samo njegova oksidaciona grana, dobijeni rezultati sugerišu da su oscilacije (periodična oksidacija joda) spregnute sa nukleacijom, tj. sa heterogenim efektima. Pri veoma sporj produkciji kiseonika kao u slučaju eksperimenata Breja, „mehuriće“ veličine mikrona teško je opaziti, posebno tokom vrlo kratkih perioda pokretanja oscilacija posle nekoliko dana. Uprkos tome što je u drugim uslovima evoluciju „mehurića“ tokom oscilacija moguće primetiti čak i golim okom, istraživači su skloni da pri modeliranju ovog sistema ne uzimaju u obzir gasnu fazu, verovatno zbog nepostojanja fizičko-hemijskog opisa sprežanja nukleacije i hemijskih reakcija.

Rezultati dobijeni u ovom radu ukazuju na velike efekte mehaničkog mešanja i dodatka čestica inertnog stakla što bi, generalno, u sistemima sa stvaranjem nove faze bio nedvosmisleni znak o uključenosti nukleacionih procesa u reakcionu dinamiku. U ovom radu je diskutovan i mogući način lokalne preraspodele energije koji bi mogao da objasni energetsko sprežanje procesa nukleacije sa aktiviranjem reakcije oksidacije joda vodonik peroksidom.

4.4.4. Poređenje sa drugim sistemima sa izraženom stohastikom. Diskusija dobijenih rezultata u skladu sa onima iz literature

U ovom poglavlju prvenstveno će se diskutovati rezultati iz literaturnih podataka dobijenih za pet sistema koji se odlikuju stohastičkim ponašanjem¹⁰⁹⁻¹¹³. Pristup po kome nukleacioni procesi moraju biti uključeni u mehanizam reakcije oksidacije vodonik-perioksidom, ali i sličnim redoks sistemima može da objasni i stohastično ponašanje uočeno u BR sistemu nakon oscilatorne evolucije¹⁰⁹. Nakon uobičajene i veoma determinističke oscilatorne evolucije (praćene proizvodnjom O₂ i CO₂), nađeno je da reakcija može da završi u stanju I, sa niskom koncentracijom joda ili u stanju II, sa visokom koncentracijom joda. Ta dva različita stanja lako se razlikuju prema obojenju reakcionog rastvora. Na visokim brzinama mešanja (900 obrt/min) sistem po pravilu završava samo u stanju I (niska koncentracija joda). Na manjim brzinama mešanja (100 obrt/min) ili pri „nesavršenom“ mešanju, sistem završava u stanju II (visoka koncentracija joda), ali sa veoma izraženom stohastikom vrednosti vremena trajanja I→II prelaza (od nekoliko do 45 minuta). Kako se gotovo sav jodat potroši na kraju reakcije, većina prvobitno prisutnog joda završava u jodomalonskoj kiselini CHI(COOH)₂ (ili dijodomalonskoj kiselini Cl₂(COOH)₂). Shodno tome, nastajanje joda na kraju reakcije (stanje II) mora se odigravati kroz razgradnju jodomalonske kiseline posredovanu proizvodnjom I[•] radikala. Ovaj proces razgradnje (ili prelaz I→II) zahtevan je energetski i može se ubrzati dejstvom svetlosti¹¹⁴. Pored stohastike ovog prelaza, zanimljivo pitanje je i zašto do njega na kraju oscilatorne evolucije uopšte i dolazi, s obzirom da nema dodatka novih hemikalija u sistemu. Objašnjenje može biti sprezanje nukleacije i hemijskih reakcija uz kolaps kritičnih nukleacionih mehurova, praćen lokalnim oslobađanjem energije koja indukuje proizvodnju slobodnih radikalskih vrsta u sistemu. Pri uslovima veoma intenzivnog mehaničkog mešanja, sav rastvoreni gas na kraju reakcije biva isteran iz sistema posredstvom povećanog konvekcionog i difuzionog kretanja kroz međufaznu površinu, a nukleacija i prelaz I→II se ne uočavaju. Pri manjim brzinama mešanja („nesavršeno“ mešanje) sistem je u većoj meri supersaturisan gasom i stohastično formiranje kritičnih mehurova može se kvalitativno povezati sa stohastikom vrednosti vremena trajanja I→II prelaza. Prelaz (ili formiranje joda) trebalo bi da počne u sredini gornje površine rastvora, jer su efekti mešanja u ovim tačkama najmanji zbog postepenog smanjivanja viskoznog trenja između slojeva rastvora prilikom udaljavaja od rotirajućeg magneta za mešanje. Shodno tome, centri slojeva reakcionog rastvora pri samom vrhu su više supersaturisani gasom i tu dolazi do početka I→II prelaza. Ovaj fenomen je eksperimentalno opažen u BR sistemu¹⁰⁹. Prostorno odvijanje prelaza, tj. njegov nastanak i razvoj kroz zapreminu reakcionog sistema prikazan je na slici 30.



Slika 30. Proizvodnja gasne faze neposredno pre prelaska stanje I→stanje II (a) i pojava joda (prelaz stanje I→stanje II, žuta boja) na gornjem sloju reakcione smese (b), rast i širenje količine joda (c) i (d)¹⁰⁹.

Pored analiziranih stohastičnih efekata u reakciji oksidacije joda vodonik-peroksidom i ovih kod I→II prelaza u BR oscilatoru, moguće je napraviti poređenja i sa istim efektima opaženim u drugim redoks sistemima kao što su: tiosulfat-hlorit reakcija¹¹⁰, jodid-hlorit reakcija¹¹¹, jodat-arsenitna kiselina reakcija¹¹² i perjodat-arsenitna kiselina reakcija¹¹³. Stohastički efekti u ovim sistemima su ispitani i ustanovljeni, ali i povezani sa različitim eksperimentalnim parametrima kao što su: brzina mešanja, oblik reakcione posude, reakciona zapremina, prečnik magneta magnetne mešalice, sastav reakcione smese. U svim sistemima u kojima se javlja stohastika zajedničko je da izvor neke vrste nehomogenosti uzrokuje specifične hemijske promene koje se dalje hemijskim reakcijama šire na ceo sistem. Poređenje sistema sa zastupljenom stohastikom nije jednostavno shodno različitim hemijskim mehanizmima, različitim korišćenim brzinama mešanja, različitom broju tačaka koje reprezentuju stohastiku, ali i različitim izvorima nehomogenosti. Grubo poređenje stohastike ovih sistema može se napraviti analiziranjem efekata mešanja na neke karakteristične reakcione parametre. Parametar koji povezuje efekte mešanja u svim sistemima može biti neka vrsta prosečnog vremena trajanja karakterističnih perioda. Iako je u različitim sistemima ovaj parametar različito izražen, postoje njegove tri osnovne formulacije. U nekim sistemima on se izražava kao prosečno vreme indukcionih perioda svih ponovljenih eksperimenata (pri datim uslovima i brzini mešanja, ω , u obrt/min), $\bar{\tau}_{ind}^{\sigma}$. U slučaju relativno brzih procesa, sa velikim brojem ponovljenih eksperimenata, odgovarajući parametar se može izraziti kao τ_{50}^{σ} , pri čemu predstavlja vreme τ za koje je 50% eksperimenata završeno (pri datim uslovima i brzini

mešanja, ω , u obrt/min). U nekim sistemima u kojima je efekat mešanja ispitan korišćenjem konstantnih brzina mešanja, ali magneta za mešanje različitih prečnika, d , dati parametar se izražava kao τ_{50}^d . Najjednostavniji parametar kojim bi se opisao uticaj mešanja na stohastiku rezultata je standardna devijacija σ_m . Iako je veoma važan, ovaj tip parametra nije dat za sve pomenute sisteme i moguće je samo kvalitativno upoređivanje: da li se mešanjem povećava broj tačaka sa velikim rasipanjem (ili ne). Svi ovi parametri, preuzeti iz referenci¹⁰⁹⁻¹¹³ su predstavljeni u Tabeli 7.

Tabela 7. Karakteristični reakcioni parametri za ponovljene eksperimente u različitim redoks sistemima¹⁰⁹⁻¹¹³. Parametar τ_y^x u zavisnosti šta predstavljaju parametri x i y predstavlja ima različito značenje. Kada je $x = \omega$ i $y = \text{ind}$ τ_y^x je prosečno vreme trajanja indukcionih perioda svih ponovljenih eksperimenata pri datoj brzini mešanja. Za $x = \omega$ i $y = 50$ τ_y^x je prosečno vreme za koje je 50% eksperimenata završeno pri datoj brzini mešanja i za $x = d$ i $y = 50$ τ_y^x je prosečno vreme za koje je 50% eksperimenata završeno, ali konstantnih brzina mešanja i magneta za mešanje različitih prečnika, d . Parametar t_r predstavlja odnos parametara τ za dve vrednosti parametra x (x_2 i x_1).

redoks sistem	τ_y^{x1}	τ_y^{x2}	$t_r = \frac{\tau_y^{x2}}{\tau_y^{x1}}$	broj tačaka sa povećanom stohastikom
	x (σ ili d) y (ind ili 50)			
jod - vodonik-peroksid	$\tau_{ind}^{120 \text{ obrt/min}}$ $\approx 259 \text{ min}$	$\tau_{ind}^{0 \text{ obrt/min}}$ $\approx 10,8 \text{ min}$	24	veliko povećanje
BR I→II prelaz	$\tau_{ind}^{900 \text{ obrt/min}}$ $> 24 \text{ h}$	$\tau_{ind}^{100 \text{ obrt/min}}$ $\approx 17 \text{ min}$	> 85	veliko povećanje
tiosulfat - hlorit	$\tau_{50}^{760 \text{ obrt/min}}$ $\approx 180 \text{ s}$	$\tau_{50}^{620 \text{ obrt/min}}$ $\approx 30 \text{ s}$	6	povećanje
hlorit - jodid	$\tau_{50}^{750 \text{ obrt/min}}$ $\approx 150 \text{ s}$	$\tau_{50}^{570 \text{ obrt/min}}$ $\approx 125 \text{ s}$	1.2	blago smanjenje
arsenitna kiselina - jodat	$\tau_{50}^{700 \text{ obrt/min}}$ $\approx 280 \text{ s}$	$\tau_{50}^{500 \text{ obrt/min}}$ $\approx 260 \text{ s}$	1.1	\approx konstantno
arsenitna kiselina - perjodat	$\tau_{50}^{20\text{mm}}$ $\approx 900 \text{ s}$	$\tau_{50}^{9,9\text{mm}}$ $\approx 900 \text{ s}$	1	\approx konstantno

Svi stohastički sistemi iz Tabele 7 mogu se grubo podeliti u dve grupe. Prva grupa su oni u kojima efekti mešanja imaju veliki uticaj na karakteristično vreme ($t_r > 2$) i generalno značajno povećavaju stohastičnost podataka. Drugu grupu karakterišu znatno manji uticaj efekata mešanja na karakteristično vreme ($t_r < 2$), ali i veoma blag uticaj na stohastiku. Treba istaknutu da samo prva tri sistema, kod kojih postoji znatan uticaj mešanja na dinamiku, se odlikuju evolucijom gasne faze. Stohastični efekti u tim sistemima se mogu dobro povezati za nukleacionim efektima. Ovaj zaključak podržavaju rezultati koji pokazuju da čestice inertnog staklenog praha mogu smanjiti prosečno indukciono vreme sa $\tau_{ind}^{120 \text{ rpm}} = 259 \text{ min}$ na $\tau_{ind}^{120 \text{ rpm}} = 10.2 \text{ min}$, za providno staklo i na 6.8 min za tamno staklo (Tabele 5 i 6). Stohastičnost u ostala tri sistema dobro se opisuje početnom nehomogenošću reaktanata usled nesavršenog mešanja.

Veliki uticaj mešanja u sistemima sa proizvodnjom gasa može se razumeti i na fizičko-hemijskoj osnovi koja je razmatrana u ovom radu. U tim sistemima stvaranje kritičnih klastera zahteva energiju¹¹⁵. Ova energija veoma zavisi od koncentracije rastvorenog gasa i može objasniti mnogo veći uticaj mešanja u pomenutim sistemima. Ukratko, širenje efekata iniciranih mešanjem kroz sistem u prvoj podgrupi navedenih sistema povezano je sa energetske faktorima, dok je u poslednja tri sistema to više povezano sa efektima konvekcije (transporta fluida do površine usled mehaničkog mešanja).

5. Zaključak

Reakcija oksidacije joda vodonik-peroksidom do jodata praćena je potenciometrijskom i spektrofotometrijskom metodom. Praćenjem temperature tokom reakcije pokazano je da je to gotovo izotermalan proces. Količina jodata proizvedenog na kraju reakcije određivana je namenski razvijenom metodom prilagođene titracije jodidnim jonima primenom metode zaustavljenog protoka (stopped-flow). Potvrđeno je da nakon indukcionog perioda spontane katalitičke razgradnje vodonik-peroksida, reakcionom dinamikom dominira energetski zahtevan oksidacioni proces stvaranja jodata. Termodinamičkom analizom stabilnosti jodnih komponenata je pokazano da je energetski najzahtevniji proces oksidacije I^{1+} komponenti u viša oksidaciona stanja.

Uočeno je velika standardna devijacija indukcionih vremena reakcije sa uvođenjem veoma slabog mehaničkog mešanja, koja se ne može pripisati slučajnim eksperimentalnim greškama. U ispitivanom sistemu veoma jednostavnog početnog sastava veliko rasipanje rezultata može se povezati sa nukleacijom gasne faze.

U skladu sa hipotezom o uključenosti nukleacionih procesa u reakcioni mehanizam ispitan je uticaj dodatka inertnih čestica staklenog praha, kao potencijalnih centara nukleacije, na reakcionu dinamiku. Pokazano je da je u prisustvu čestica stakla, rasipanje rezultata, čak i u prisustvu mehaničkog mešanja, jako redukovano. Zajedno sa efektom mehaničkog mešanja na dinamiku reakcije, efekat dodatka staklenog praha je dodatno ukazao na uključenost nukleacionih procesa u reakcioni mehanizam.

Kako ni samo mehaničko mešanje ni prisustvo staklenog praha ne unosi značajnu količinu energije u sistem, pretpostavljeno je da sami procesi nukleacije mogu uticati na preraspodelu energije u sistemu kojom bi se omogućilo aktiviranje energetski zahtevne oksidacije joda u viša oksidaciona stanja.

Energetsko sprezanje nukleacije sa reakcijom oksidacije joda vodonik-peroksidom pretpostavljeno je na osnovu već dobro razvijenih koncepata sonohemije gde je lokalno oslobađanje velikih količina energije moguće usled kolapsa nestabilnih „mehurova“. Brzo oslobađanje energije kolapsom gasnih mehurova dovodi do lokalne promene temperature u sistemu bez značajnijeg uticaja na temperaturu ostatka reakcione mase. Ovakav pristup može na fizičko-hemijski način da objasni dominaciju termodinamički zahtevnog procesa oksidacije joda posle indukcionog perioda reakcije bez značajnije promene temperature u glavnini rastvora.

Na osnovu jednostavnih, ali zahtevnih eksperimentalnih podataka dobijenih u ovom radu, uvedeno je proširenje u posmatranju i razumevanju mehanizma reakcije oksidacije joda vodonik-peroksidom. Uvedena korelacija između hemijskih procesa i procesa nukleacije otvara nove mogućnosti u ispitivanju sistema kod kojih dolazi do formiranja nove faze.

6. Literatura

- (1) Bray, W. C. A Periodic Reaction In Homogeneous Solution And Its Relation To Catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, 43 (6), 1262–1267.
- (2) Bray, W. C.; Liebhafsky, H. A. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine And Iodate Ion. I. Introduction. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53 (1), 38–44.
- (3) Briggs, T. S.; Rauscher, W. C. An Oscillating Iodine Clock. *J. Chem. Educ.* **1973**, 50 (7), 496.
- (4) Schmitz, G.; Furrow, S. Kinetics of the Iodate Reduction by Hydrogen Peroxide and Relation with the Briggs–Rauscher and Bray–Liebhafsky Oscillating Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14 (16), 5711–5717.
- (5) Schmitz, G.; Furrow, S. D. Bray–Liebhafsky and Non-Catalysed Briggs–Rauscher Oscillating Reactions. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2016**, 90 (2), 271–275.
- (6) Schmitz, G. Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide in Acidic Solutions, Bray-Liebhafsky Reaction and Other Related Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12 (25), 6605–6615.
- (7) Furrow, Stanley. Reactions of Iodine Intermediates in Iodate-Hydrogen Peroxide Oscillators. *J. Phys. Chem.* **1987**, 91 (8), 2129–2135.
- (8) Olexová, A.; Mrákavová, M.; Melicherčík, M.; Treindl, Ľ. The Autocatalytic Oxidation of Iodine with Hydrogen Peroxide in Relation to the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *Collect. Czechoslov. Chem. Commun.* **2006**, 71 (1), 91–106.
- (9) Schmitz, G. The Oxidation of Iodine to Iodate by Hydrogen Peroxide. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3 (21), 4741–4746.
- (10) Schmitz, G. Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide and Bray-Liebhafsky Oscillating Reaction: Effect of the Temperature. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2011**, 13 (15), 7102–7111.
- (11) Liebhafsky, H. A. The Catalytic Decomposition Of Hydrogen Peroxide By The Iodine-Iodide Couple. II And III. The Rate Of Oxidation In Neutral, And In Acid, Solution Of Hydrogen Peroxide By Iodine. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54 (9), 3499–3508.
- (12) Wong, G. T. F.; Brewer, P. G. The Marine Chemistry of Iodine in Anoxic Basins. *Geochim. Cosmochim. Acta* **1977**, 41 (1), 151–159.
- (13) Harvey, G. R. A Study of the Chemistry of Iodine and Bromine in Marine Sediments. *Mar. Chem.* **1980**, 8 (4), 327–332.
- (14) Kolb, C. E. Iodine's Air of Importance. *Nature* **2002**, 417 (6889), 597–598.
- (15) Glasow, R. von. Seaweed, Iodine, New Particles and Atmospheric Chemistry—The Current State of Play. *Environ. Chem.* **2006**, 2 (4), 243–244.
- (16) McFiggans, G.; Plane, J. M. C.; Allan, B. J.; Carpenter, L. J.; Coe, H.; O'Dowd, C. A Modeling Study of Iodine Chemistry in the Marine Boundary Layer. *J. Geophys. Res. Atmospheres* **2000**, 105 (D11), 14371–14385.
- (17) Vogt, R.; Sander, R.; von Glasow, R.; Crutzen, P. J. Iodine Chemistry and Its Role in Halogen Activation and Ozone Loss in the Marine Boundary Layer: A Model Study. *J. Atmospheric Chem.* **1999**, 32 (3), 375–395.
- (18) Gilfedder, B. S.; Chance, R.; Dettmann, U.; Lai, S. C.; Baker, A. R. Determination of Total and Non-Water Soluble Iodine in Atmospheric Aerosols by Thermal Extraction and Spectrometric Detection (TESI). *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, 398 (1), 519–526.
- (19) Brown, T. R.; Sundick, R. S.; Dhar, A.; Sheth, D.; Bagchi, N. Uptake and Metabolism of Iodine Is Crucial for the Development of Thyroiditis in Obese Strain Chickens. *J. Clin. Invest.* **1991**, 88 (1), 106–111.
- (20) Zaichiek, V.; Zaichick, S. Normal Human Intrathyroidal Iodine. *Sci. Total Environ.* **1997**, 206 (1), 39–56.
- (21) Fernández-Sánchez, L. M.; Bermejo-Barrera, P.; Fraga-Bermudez, J. M.; Szpunar, J.; Lobinski, R. Determination of Iodine in Human Milk and Infant Formulas. *J. Trace Elem. Med. Biol.* **2007**, 21, 10–13.
- (22) Plaskett, L. G.; Barnaby, C. F.; Lloyd, G. I. Intrathyroidal Iodine Metabolism in the Rat. 2. The Iodothyronines. *Biochem. J.* **1963**, 89 (3), 479–486.

- (23) Goldbeter, A. *Biochemical Oscillations and Cellular Rhythms: The Molecular Bases of Periodic and Chaotic Behaviour*, Cambridge University Press, 1997.
- (24) Stacey, W. M. *Nuclear Reactor Physics*, 3 edition.; Wiley-VCH: Weinheim, 2018.
- (25) Evans, G. J.; Jervis, R. E. Radiochemical Studies of Iodine Behaviour under Conditions Relevant to Nuclear Reactor Accidents. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1992**, *161* (1), 121–133.
- (26) Ishigure, K.; Shiraishi, H.; Okuda, H. Radiation Chemistry of Aqueous Iodine Systems under Nuclear Reactor Accident Conditions. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. Part C Radiat. Phys. Chem.* **1988**, *32* (4), 593–597.
- (27) Debenedetti, P. G. *Metastable Liquids*; Princeton University Press: Princeton, N.J, 1996.
- (28) Odutola, J. A.; Bohlander, C. A.; Noyes, R. M. Chemical Oscillations and Instabilities. 44. Iodide Ion Measurements on the Oscillatory Iodate-Peroxide System. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86* (5), 818–824.
- (29) Ševčík, P. Effect of a Gas Bubbling and Stirring on the Oscillating Bray–Liebhafsky Reaction. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (8), 1288–1291.
- (30) Ševčík, P.; Kissimonová, K.; Adamčíková, L. Oxygen Production in the Oscillatory Bray–Liebhafsky Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104* (17), 3958–
- (31) Atkins, P.; Paula, J. de. *Physical Chemistry, 9th Edition*, 9th edition.; W. H. Freeman: New York, 2009.
- (32) Laidler, K. J. *Chemical Kinetics*, 3 edition.; Prentice Hall: New York, 1987.
- (33) Epstein, I. R.; Pojman, J. A. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics: Oscillations, Waves, Patterns, and Chaos*, 1 edition.; Oxford University Press: New York, 1998.
- (34) Kolar-Anić, Lj.; Anić, S.; Vukojević, V. *Dinamika Nelinearnih Procesu*; Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2011.
- (35) Gray, P.; Scott, S. K. *Chemical Oscillations and Instabilities: Non-Linear Chemical Kinetics*; Clarendon Press: Oxford, 1994.
- (36) Belousov, B. P. Periodically Acting Reaction and Its Mechanism]. *Collect. Abstr. Radiat. Med.* **1958**, 145–147.
- (37) Zhabotinsky, A. M. Periodical Oxidation of Malonic Acid in Solution (a Study of the Belousov Reaction Kinetics). *Biofizika* **1964**, *9*, 306–311.
- (38) Noyes, R. M.; Furrow, S. D. The Oscillatory Briggs-Rauscher Reaction. 3. A Skeleton Mechanism for Oscillations. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104* (1), 45–48.
- (39) Ćirić, J.; Anić, S.; Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj. The Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. Kinetic Investigations in Reduction and Oxidation Pathways Based on Hydrogen Peroxide Concentration Monitoring. *Sci. Sinter.* **2000**, *32*, 187–196.
- (40) Matsuzaki, I.; Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A. PH and Temperature Pulses during the Periodic Decomposition of Hydrogen Peroxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1970**, *43* (10), 3317–3317.
- (41) Schmitz, G. Kinetics and Mechanism of the Iodate–Iodide Reaction and Other Related Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1* (8), 1909–1914.
- (42) Liebhafsky, H. A. Reactions Involving Hydrogen Peroxide, Iodine And Iodate Ion. IV. The Oxidation Of Iodine To Iodate Ion By Hydrogen Peroxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53* (6), 2074–2090.
- (43) Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A. Iodide-Selective Electrodes in Reacting and in Equilibrium Systems. *Anal. Chem.* **1969**, *41* (13), 1894–1897.
- (44) Anić, S.; Kolar-Anić, Lj. Z. Kinetic Aspects of the Bray–Liebhafsky Oscillatory Reaction. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases* **1988**, *84* (10), 3413–3421.
- (45) Anić, S.; Stanisavljev, D.; Belovljjev, G. K.; Kolar-Anić, Lj. Examination of the Temperature Variations on the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1989**, *93* (4), 488–491.
- (46) Kolar-Anić, Lj.; Schmitz, G. Mechanism of the Bray–Liebhafsky Reaction: Effect of the Oxidation of Iodous Acid by Hydrogen Peroxide. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88* (16), 2343–2349.
- (47) Kolar-Anić, Lj.; Misljenović, Dj.; Anić, S.; Nicolis, G. Influence of the Reduction of Iodate Ion by Hydrogen Peroxide on the Model of the Bray-Liebhafsky Reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54* (1), 35–41.
- (48) Stanisavljev, D. R.; Milenković, M. C.; Popović-Bijelić, A. D.; Mojović, M. D. Radicals in the Bray–Liebhafsky Oscillatory Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (16), 3292–3295.

- (49) Dushman, S. The Rate of the Reaction between Iodic and Hydriodic Acids. *J. Phys. Chem.* **1904**, 8 (7), 453–482.
- (50) Melicherčík, M.; Olexová, A.; Treindl, L. Kinetics of the Oxidation of Iodine by Hydrogen Peroxide Catalyzed by MoO₂-4 Ions. *J. Mol. Catal. Chem.* **1997**, 127 (1), 43–47.
- (51) Kaholek, M.; Treindl, L. Kinetics of the Autooxidation of Iodine with Regard to the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1998**, 63 (2), 297.
- (52) Valent, I.; Ševčík, P. Simulations of the Iodine Interphase Transport Effect on the Oscillating Bray-Liebhafsky Reaction. *J. Phys. Chem. A* **1998**, 102 (39), 7576–7579.
- (53) Kissimonová, K.; Valent, I.; Adamčíková, L.; Ševčík, P. Numerical Simulations of the Oxygen Production in the Oscillating Bray-Liebhafsky Reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 341 (3), 345–350.
- (54) Rubin, M. B.; Noyes, R. M. Thresholds for Nucleation of Bubbles of Nitrogen in Various Solvents. *J. Phys. Chem.* **1992**, 96 (2), 993–1000.
- (55) Treindl, L.; Noyes, R. M. A New Explanation of the Oscillations in the Bray-Liebhafsky Reaction. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97 (43), 11354–11362.
- (56) G, S. Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide in Acidic Solutions, Bray-Liebhafsky Reaction and Other Related Reactions. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2010**, 12 (25), 6605–6615.
- (57) Stanisavljev, D.; Bujanja, I. N.; Stevanović, K. Determination of Iodate Ion in the Presence of Hydrogen Peroxide with the Stopped-Flow Technique. *React. Kinet. Mech. Catal.* **2016**, 118 (1), 143–151.
- (58) Awtrey, A. D.; Connick, R. E. The Absorption Spectra of I₂, I₃⁻, I⁻, IO₃⁻, S₄O₆⁼ and S₂O₃⁼. Heat of the Reaction I₃⁻ = I₂ + I⁻. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73 (4), 1842–1843.
- (59) Liebhafsky, H. A.; Mohammad, A. The Kinetics of the Reduction, in Acid Solution, of Hydrogen Peroxide by Iodide Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, 55 (10), 3977–3986.
- (60) Milenković, M. C.; Stanisavljev, D. R. The Kinetics of Iodide Oxidation by Hydrogen Peroxide in Acid Solution. *Russ. J. Phys. Chem. A* **2011**, 85 (13), 2279–2282.
- (61) Hansen, J. C. The Iodide-Catalyzed Decomposition of Hydrogen Peroxide: A Simple Computer-Interfaced Kinetics Experiment for General Chemistry. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73 (8), 728.
- (62) Bowers, P. G.; Hofstetter, C.; Letter, C. R.; Toomey, R. T. Supersaturation Limit for Homogeneous Nucleation of Oxygen Bubbles in Water at Elevated Pressure: “Super-Henry’s Law.” *J. Phys. Chem.* **1995**, 99 (23), 9632–9637.
- (63) Bowers, P. G.; Bar-Eli, K.; Noyes, R. M. Unstable Supersaturated Solutions of Gases in Liquids and Nucleation Theory. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, 92 (16), 2843–2849.
- (64) Bowers, P. G.; Hodes, K. Supersaturated Solutions. 1. Equilibrium in the Decarbonylation of Formic Acid by Sulfuric Acid. *J. Phys. Chem.* **1988**, 92 (9), 2489–2492.
- (65) Finkelstein, Y.; Tamir, A. Formation of Gas Bubbles in Supersaturated Solutions of Gases in Water. *AIChE J.* **1985**, 31 (9), 1409–1419.
- (66) Volmer, M.; Weber, A. Keimbildung in Übersättigten Gebilden. *Z. Für Phys. Chem.* **1926**, 119U (1), 277–301.
- (67) Abraham, F. F. *Homogeneous Nucleation Theory: The Pretransition Theory of Vapor Condensation*; Academic Press, 2012.
- (68) Farkas, L. Keimbildungsgeschwindigkeit in Übersättigten Dämpfen. *Z. Für Phys. Chem.* **1927**, 125U (1), 236–242.
- (69) Becker, R.; Döring, W. Kinetische Behandlung Der Keimbildung in Übersättigten Dämpfen. *Ann. Phys.* **1935**, 416 (8), 719–752.
- (70) Zel’dovich, I. B. *Theory of Formation of a New Phase Cavitation*; U.S. Joint Publications Research Service, 1961.
- (71) Frenkel, J. *Kinetic Theory of Liquids*, Reissue edition.; Dover Publications, 1955.
- (72) Kolar-Anić, Lj. Time-Independent Solutions of the Kinetics of Homogeneous Nucleation. *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 74 (3), 525–530.
- (73) Kolar-Anić, Lj.; Balescu, R. On the Steady-State Solutions of the Kinetics of Homogeneous Nucleation. *Chem. Phys.* **1980**, 46 (3), 281–286.
- (74) Kolar-Anić, Lj. New Solutions For The Kinetic Model Of Homogeneous Nucleation. *Glas. Hem. Druš. Beogr.* **1982**, 47 (10), 595–600.
- (75) Kolar-Anić, Lj. New Solutions For The Kinetic Model Of Homogeneous Nucleation. II. Approximate Calculations. *Glas. Hem. Druš. Beogr.* **1983**, 48 (8), 501–506.
- (76) Kolar-Anić, Lj. O Procesu Nukleacije. *Glas. Hem. Druš. Beogr.* **1983**, 48 (5), 195–206.

- (77) Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2 edition.; Wiley: New York, 2000.
- (78) Mentus, S. *Elektrohemija*; Fakultet za fizičku hemiju, Beograd, 2001; Vol. 2.
- (79) Nicolis, G.; Prigogine, I. *Self-Organization in Nonequilibrium Systems: From Dissipative Structures to Order through Fluctuations*, 1 edition.; Wiley: New York, 1977.
- (80) Prigogine, I. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd edition.; Wiley: New York, 1968.
- (81) VERMA, K. *INORGANIC CHEMISTRY FOR JEE: PART I, 2ND EDITION [Paperback] KS VERMA*; CENGAGE INDIA, 2019.
- (82) Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in Aqueous Solution*; CRC Press, 1985.
- (83) Atkins, P.; Overton, T. *Shriver and Atkins' Inorganic Chemistry*; OUP Oxford, 2010.
- (84) Bratsch, S. G. Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15 K. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18* (1), 1–21.
- (85) Milazzo, G. *Tables of Standard Electrode Potentials*; Wiley: New York, 1978.
- (86) Gal, I. J. *Mehanizmi Neorganskih Reakcija*; Naučna knjiga, 1979.
- (87) Holló, G.; Kály-Kullai, K.; Lawson, T. B.; Noszticzius, Z.; Wittmann, M.; Muntean, N.; Furrow, S. D.; Schmitz, G. Platinum as a HOI/I₂ Redox Electrode and Its Mixed Potential in the Oscillatory Briggs–Rauscher Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121* (2), 429–439. .
- (88) Stevanović, K. Z.; Bubanja, I. N. M.; Stanisavljev, D. R. Is Iodine Oxidation with Hydrogen Peroxide Coupled with Nucleation Processes? *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123* (27), 16671–16680.
- (89) Nyquist, R. A.; Putzig, C. L.; Leugers, M. A. *The Handbook of Infrared and Raman Spectra of Inorganic Compounds and Organic Salts: Infrared and Raman Spectral Atlas of Inorganic Compounds and Organic Salts. Raman Spectra*; Academic Press, 1997.
- (90) Stevanović, K. Z.; Bubanja, I. N. M.; Stanisavljev, D. R. Domination of Thermodynamically Demanding Oxidative Processes in Reaction of Iodine with Hydrogen Peroxide. *Chem. Phys. Lett.* **2017**, *684*, 257–261.
- (91) Stanisavljev, D. Consideration of the Thermodynamic Stability of Iodine Species in the Bray-Liebafsky Reaction. *Berichte Bunsenges. Für Phys. Chem.* **1997**, *101* (7), 1036–1039.
- (92) Schmitz, G. Inorganic Reactions of Iodine (III) in Acidic Solutions and Free Energy of Iodous Acid Formation. *Int. J. Chem. Kinet.* **2008**, *40* (10), 647–652.
- (93) Vargaftik, N. B.; Volkov, B. N.; Voljak, L. D. International Tables of the Surface Tension of Water. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1983**, *12* (3), 817–820.
- (94) Suslick, K. S. Sonochemistry. *Science* **1990**, *247* (4949), 1439–1445.
- (95) Xu, H.; Zeiger, B. W.; Suslick, K. S. Sonochemical Synthesis of Nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *42* (7), 2555–2567.
- (96) Masuda, N.; Maruyama, A.; Eguchi, T.; Hirakawa, T.; Murakami, Y. Influence of Microbubbles on Free Radical Generation by Ultrasound in Aqueous Solution: Dependence of Ultrasound Frequency. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (40), 12887–12893.
- (97) Takahashi, M.; Chiba, K.; Li, P. Free-Radical Generation from Collapsing Microbubbles in the Absence of a Dynamic Stimulus. *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111* (6), 1343–1347.
- (98) Takahashi, M. ζ Potential of Microbubbles in Aqueous Solutions: Electrical Properties of the Gas–Water Interface. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (46), 21858–21864. (99) Ushikubo, F. Y.; Furukawa, T.; Nakagawa, R.; Enari, M.; Makino, Y.; Kawagoe, Y.; Shiina, T.; Oshita, S. Evidence of the Existence and the Stability of Nano-Bubbles in Water. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, *361* (1), 31–37.
- (100) Ushikubo, F. Y.; Enari, M.; Furukawa, T.; Nakagawa, R.; Makino, Y.; Kawagoe, Y.; Oshita, S. Zeta-Potential of Micro- and/or Nano-Bubbles in Water Produced by Some Kinds of Gases. *IFAC Proc. Vol.* **2010**, *43* (26), 283–288.
- (101) *Micro- and Nanobubbles: Fundamentals and Applications*, 1 edition.; Tsuge, H., Ed.; Pan Stanford, 2014.
- (102) Giguère, P. A.; Srinivasan, T. K. K. A Raman Study of H₂O₂ and D₂O₂ Vapor. *J. Raman Spectrosc.* **1974**, *2* (2), 125–132.
- (103) Huber, K. *Molecular Spectra and Molecular Structure: IV. Constants of Diatomic Molecules*; Springer US, 1979.

- (104) Stanisavljev, D. R. Energy Dynamics in TheBray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (2), 725–729.
- (105) Stanisavljev, D. R.; Milenković, M. C.; Popović-Bijelić, A. D.; Mojović, M. D. Radicals in the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (16), 3292–3295.
- (106) Blake, J. R.; Ohl, C.; Kurz, T.; Geisler, R.; Lindau, O.; Lauterborn, W. Bubble Dynamics, Shock Waves and Sonoluminescence. *Philos. Trans. R. Soc. Lond. Ser. Math. Phys. Eng. Sci.* **1999**, *357* (1751), 269–294.
- (107) Stanisavljev, D.; Begović, N.; Žujović, Z.; Vučelić, D.; Bačić, G. H NMR Monitoring of Water Behavior during the Bray–Liebhafsky Oscillatory Reaction. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (35), 6883–6886.
- (108) Dr, S.; Ar, D.; Vd, L.-S. Microwaves and coherence in the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423* (1–3), 59–62.
- (109) Pagnacco, M. C.; Maksimović, J. P.; Potkonjak, N. I.; Božić, B. Đ.; Horváth, A. K. Transition from Low to High Iodide and Iodine Concentration States in the Briggs–Rauscher Reaction: Evidence on Crazy Clock Behavior. *J. Phys. Chem. A* **2018**, *122* (2), 482–491.
- (110) Nagypál, I.; Epstein, I. R. Fluctuations and stirring rate effects in the chlorite-thiosulfate reaction
- (111) Nagypál, I.; Epstein, I. R. Stochastic Behavior and Stirring Rate Effects in the Chlorite–Iodide Reaction. *J. Chem. Phys.* **1988**, *89* (11), 6925–6928.
- (112) Valkai, L.; Csekő, G.; Horváth, A. K. Initial Inhomogeneity-Induced Crazy-Clock Behavior in the Iodate-Arsenous Acid Reaction in a Buffered Medium under Stirred Batch Conditions. *Phys. Chem. Chem. Phys. PCCP* **2015**, *17* (34), 22187–22194.
- (113) Valkai, L.; Horváth, A. K. Imperfect Mixing as a Dominant Factor Leading to Stochastic Behavior: A New System Exhibiting Crazy Clock Behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (20), 14145–14154.
- (114) Vanag, V. K.; Alfimov, M. V. Light-Induced Nonequilibrium Phase Transition between Quasistationary States of the Briggs-Rauscher Reaction under Batch Conditions. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (9), 1878–1883.
- (115) Stanisavljev, D. R.; Stevanović, K. Z.; Bujanja, I. N. M. Outsized Stochasticity of Iodine Oxidation with Hydrogen Peroxide and Its Implications on the Reaction Mechanism. *Chem. Phys. Lett.* **2018**, *706*, 120–126.

7. Prilozi

7.1. Prilog A. Izvođenja formula i proračuni

7.1.1. Dobijanje izraza za brzinu homogene nukleacije

Izraz za brzinu homogene nukleacije (36) dobija se zamenom izraza za ravnotežnu koncentraciju u (35). Ovde je neophodno sumu zameniti integralom, pa shodno tome sledi:

$$I = n_1 \left[\int_{n \ll n^*}^{n \gg n^*} \exp\left(\frac{\Delta G(i)}{kT}\right) \frac{1}{C_j(n)} dn \right]^{-1} \quad (70)$$

gde je n^* klaster kritičnih dimenzija. Kako dati eksponencijal ima oštri pik pri vrednosti n^* , ogroman doprinos integralu dolazi iz uskog opsega oko n^* . Stoga rad potreban za formiranje nukleusa (data promena slobodne energije) može biti proširen, tako da predstavlja vrednost oko nestabilne ravnotežne vrednosti, a shodno tome C_i treba zameniti sa C_{i^*} . Za nekompresibilni nukleus, data ekspanzija izraza za slobodnu energiju ima oblik:

$$\Delta G(i) \approx \Delta G(i^*) + \frac{1}{2} \Delta G''(i^*) (n - n^*)^2 = \Delta G(i^*) + \frac{1}{2} \Delta G''(i^*) (\delta n)^2 \quad (71)$$

$\Delta G''(n^*)$ označava zapravo zakrivljenost funkcije $\Delta G(n)$, procenjenu za vrednost n^* . Zamenom u (70):

$$I = n_1 C_{i^*} \exp\left[\frac{-\Delta G(i^*)}{kT}\right] \left[\int_{-\infty}^{\infty} \exp\left\{-\frac{1}{2kT} [-\Delta G''(i^*)] (\delta n)^2\right\} d(\delta n) \right] \quad (72)$$

Ovde je promenljiva integrala n zamenjena sa δn i uzeto je da se zbog oštrog pika eksponencijalne funkcije granice integrala mogu zameniti sa $[1 - n^*, G - n^* (G \gg n^*)]$. Vršanjem integracije dobija se:

$$I = \{n_{i^*} C_{i^*}\} \left[\sqrt{\frac{-\Delta G''(n^*)}{2\pi kT}} \right] = n_{i^*} C_{i^*} Z_{i^*} \quad (73)$$

7.1.2. Višekomponentni sistemi i aditivnost apsorbcije

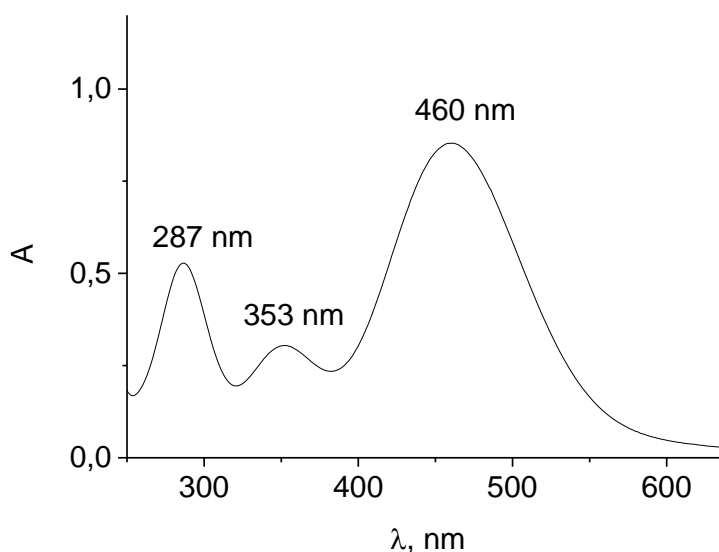
Apsorbancija je aditivna veličina. Apsorbancija rastvora većeg broja komponenata koje međusobno ne reaguju, jednaka je sumi apsorbcija pojedinačnih komponenata rastvora na određenoj talasnoj dužini:

$$c_1 = \frac{a_{2\lambda_1} \frac{A_{\lambda_2}}{l} - a_{2\lambda_2} \frac{A_{\lambda_1}}{l}}{a_{1\lambda_2} a_{2\lambda_1} - a_{2\lambda_2} a_{1\lambda_1}} \quad (78)$$

$$c_2 = \frac{a_{1\lambda_2} \frac{A_{\lambda_1}}{l} - a_{1\lambda_1} \frac{A_{\lambda_2}}{l}}{a_{1\lambda_2} a_{2\lambda_1} - a_{2\lambda_2} a_{1\lambda_1}}$$

7.1.3. Spektar joda

Pored molekula joda, u njegovim rastvorima apsorbuju i I_3^- joni koji su tu gotovo uvek prisutni usled hidrolize joda (4) i brze ravnoteže (8). Tako, apsorpcioni spektar rastvora joda ima tri pika (slika 31), jedan na 460 nm koji potiče od joda, i dva koja potiču od trijodida na 287 nm i 353 nm.



Slika 31. Spektar rastvora joda

Na položaj pika, koji potiče od I_2 , utiče samo pik od I_3^- , koji se javlja na 353nm, ali ne i onaj na 287nm. Zbog preklapanja pikova, na 460nm i 353nm, u cilju određivanja koncentracije joda mora se primeniti formula koja proizilazi iz važenja Lamber-Berovog zakona i aditivnosti apsorbanije:

$$A_{353} = \varepsilon_{353}^{I_2} [I_2] + \varepsilon_{353}^{I_3^-} [I_3^-] \quad (79)$$

$$A_{460} = \varepsilon_{460}^{I_2} [I_2] + \varepsilon_{460}^{I_3^-} [I_3^-]$$

$[I_2]$, $[I_3^-]$ - nepoznate koncentracije I_2 i I_3^-

$\varepsilon_{353}^{I_2}$, $\varepsilon_{353}^{I_3^-}$ - molarni apsorpcioni koeficijenti I_2 i I_3^- na 353nm

$\varepsilon_{460}^{I_2}$, $\varepsilon_{460}^{I_3^-}$ - molarni apsorpcioni koeficijenti I_2 i I_3^- na 460nm

$$\varepsilon_{353}^{I_2} = 18 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\varepsilon_{353}^{I_3} = 26400 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\varepsilon_{460}^{I_2} = 746 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

$$\varepsilon_{460}^{I_3} = 975 \text{cm}^{-1} \text{M}^{-1}$$

Vrednosti molarnih apsorpcionih koeficijenata preuzete su iz literature⁵⁸. Za dužinu optičkog puta od 1cm nepoznate koncentracije je moguće izraziti kao:

$$\begin{aligned} [I_2] &= \frac{\varepsilon_{353}^{I_3} A_{460} - \varepsilon_{460}^{I_3} A_{353}}{\varepsilon_{353}^{I_3} \varepsilon_{460}^{I_2} - \varepsilon_{353}^{I_2} \varepsilon_{460}^{I_3}} \\ [I_3] &= \frac{\varepsilon_{353}^{I_2} A_{460} - \varepsilon_{460}^{I_2} A_{353}}{\varepsilon_{353}^{I_2} \varepsilon_{460}^{I_3} - \varepsilon_{353}^{I_3} \varepsilon_{460}^{I_2}} \end{aligned} \quad (80)$$

7.1.4. Dobijanje izraza za maksimum Helmholtcove energije za nukleaciju

Maksimalna vrednost za ΔA dobija se pri uslovu: $\frac{d(\Delta A)}{dr} = 0$. Diferenciranjem

izraza (42):

$$\Delta A = n_r RT \ln(k_H P_r / C_S) + (4/3)r^2 \pi \gamma$$

dobija se:

$$\frac{dn_r}{dt} RT \ln\left(\frac{kP_r}{C_S}\right) + n_r RT \frac{1}{kP_r} \frac{k}{C_S} \frac{dP_r}{dn_r} + \frac{8}{3} r \pi \gamma = 0 \quad (81)$$

Uzimajući u obzir: $n_r = \frac{P_r V_r}{RT} = \frac{P_r}{RT} \frac{4}{3} r^3 \pi$ i $\frac{dP_r}{dn_r} = -\frac{2\gamma}{r^2}$, prethodna jednačina prelazi u:

$$\frac{dn_r}{dt} RT \ln\left(\frac{kP_r}{C_S}\right) + \frac{P_r}{RT} \frac{4}{3} r^3 \pi RT \frac{1}{P_r} \left(-\frac{2\gamma}{r^2}\right) + \frac{8}{3} r \pi \gamma = 0 \quad (82)$$

$$\frac{dn_r}{dt} RT \ln\left(\frac{kP_r}{C_S}\right) - \frac{8}{3} r \pi \gamma + \frac{8}{3} r \pi \gamma = 0 \quad (83)$$

$$\frac{dn_r}{dt} RT \ln\left(\frac{kP_r}{C_S}\right) = 0 \quad (84)$$

Kako je iz ovoga:

$$RT \ln\left(\frac{kP_r}{C_S}\right) = 0 \text{ odnosno } \frac{kP_r}{C_S} = 1 \quad (85)$$

Neophodni uslov za dobijanje maksimalne vrednosti Helmholtcove energije postaje:

$$C_S = kP_r = k\left(P + \frac{2\gamma}{r^*}\right) = C_{sq} + \frac{2k\gamma}{r^*} \text{ ili } r^* = \frac{2k\gamma}{C_S - C_{sq}}. \quad (86)$$

Zamenom kritičnog radijusa r^* u (42) daje (87):

$$\Delta A_{\max} = \frac{4}{3}(r^*)^2\pi\gamma = \frac{16}{3}\pi\gamma^3k_H^2/(C_S - C_{\text{eq}})^2 \quad (87)$$

7.2. Prilog B. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze

M 21 – Rad u istaknutom međunarodnom časopisu visokog značaja

1. **K. Stevanović**, I. N. Bubanja, D. Stanisavljev, Is Iodine Oxidation With Hydrogen Peroxide Coupled With Nucleation Processes? , Journal of Physical Chemistry C, 123 (2019) 16671-16680. DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b02563.

M 22 –Rad u istaknutom međunarodnom časopisu

1. D. Stanisavljev, **K. Stevanović**, I. N. Bubanja, Outsized stochasticity of iodine oxidation with hydrogen peroxide and its implications on the reaction mechanism, Chemical Physics Letters, 706 (2018) 120-126. DOI: 10.1016/j.cplett.2018.05.065.

2. **K. Stevanović**, I. N. Bubanja, D. Stanisavljev, Domination of thermodynamically demanding oxidative processes in reaction of iodine with hydrogen peroxide, Chemical Physics Letters, 684 (2017) 257-261. DOI: 10.1016/j.cplett.2017.06.061.

M 23 –Rad u međunarodnom časopisu

1. D. Stanisavljev, I. N. Bubanja, **K. Stevanović**, Determination of iodate ion in the presence of hydrogen peroxide with the stopped-flow technique, Reac Kinet Mech Cat, 118 (2016) 143-151. DOI: 10.1007/s11144-016-0977-x.

M 33 –Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u celosti

1. **K. Stevanović**, I. N. Bubanja, D. Stanisavljev, „Reducing mixing effects with glass powder in Bray-Liebhafsky oscillatory reaction “, 14th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (PHYSICAL CHEMISTRY 2018), Belgrade, Serbia, September 24-28, 2018, Proceedings Vol. I, 341-344.

2. **K. Stevanović**, D. Stanisavljev, I. N. Bubanja, „Stopped-flow determination of iodate produced in iodine oxidation with hydrogen peroxide “, 13th International Conference on Fundamental and Applied Aspects of Physical Chemistry (PHYSICAL CHEMISTRY 2016), Belgrade, Serbia, September 26-30, 2016, Proceedings Vol. I, 259-262.

M 34 –Saopštenje sa međunarodnog skupa štampano u izvodu

1. **K. Stevanović**, I. N. Bubanja, D. Stanisavljev, Coupling between nucleation and chemical process in iodine oxidation reaction, 38th Dynamics Days Europe, Loughborough, United Kingdom, September 3-7, 2018, Book of Abstracts, 12.

2. **K. Stevanović**, D. Stanisavljev, The application of stopped-flow technique for investigation of reaction dynamics of iodine oxidation with hydrogen peroxide, 37th Dynamics Days Europe, Szeged, Hungary, June 5-9, 2017, Book of Abstracts, 89.

7.3. Prilog C. Biografija

Kristina Stevanović je rođena 19. juna 1991. godine u Šapcu, Republika Srbija, gde je i završila osnovnu i srednju Medicinsku školu. Diplomirala je 2015. godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, sa ocenom 9.68. Master studije je završila 2016. godine na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, sa ocenom 10.00. Tokom master studija položila je jedan dodatni predmet. Doktorske studije na Fakultetu za Fizičku hemiju je upisala 2016/2017. godine.

Dobitnik je Vukove diplome (osnovna i srednja škola) i više nagrada na takmičenjima iz prirodno-matematičkih nauka. Tokom srednjoškolskog obrazovanja bila je polaznik IS „Petnica“. Bila je stipendista „Fonda za mlade talente“. Dobitnik je nagrade za izuzetan uspeh postignut na osnovnim studijama na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu, koju je dodelio matični fakultet. Izabrana je kao jedan od 50 najboljih studenata Srbije na konkursu „Putujemo u Evropu 2016“. Član je MENSA-e.

Tokom studiranja volontirala je na raznim manifestacijama koje je organizovao Fakultet za fizičku hemiju: „Nauka oko nas“, „Festival nauke“, „Noć istraživača“,...

Takođe, u okviru Erasmus programa za razmenu studenata od maja 2019. do jula 2019. godine boravila je na Karolinska institutu u Stokholmu, Švedska.

Od novembra 2016. do decembra 2019. godine bila je zaposlena kao istraživač pripravnik na naučnom projektu IO 172015 „Dinamika nelinearnih fizičko-hemijskih i bioloških sistema sa modeliranjem i predviđanjem njihovih ponašanja pod neravnotežnim uslovima“, koji finansira Ministarstvo za nauku i tehnološki razvoj Republike Srbije, a koji je koordiniran na Fakultetu za fizičku hemiju.

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Кристина Стевановић

број индекса 0311/2016

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Анализа доприноса хетерогених процеса у оксидационој грани Бреј-Либхафски

осцилаторне реакције

- 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, 22.2.2021

Кристина Стевановић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Кристина Стевановић

Број индекса 0311/2016

Студијски програм Докторске академске студије физичке хемије

Наслов рада Анализа доприноса хетерогених процеса у оксидационој грани Бреј-Либхафски осцилаторне реакције

Ментор др Драгомир Станисављевић, редовни професор

Потписани/а Кристина Стевановић

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, 31.7.2021.

Кристина Стевановић

Прилог 3.

Изјава о коришћењу

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

Анализа доприноса хетерогених процеса у оксидационој грани Бреј-Либхафски

осцилаторне реакције

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, 21. 7. 2021.

Кристина Савковић

1. Ауторство - Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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. Дозвољаваате 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.