

PA 16420

UNIVERZITET U BEOGRADU
FIZIČKI INSTITUT
11000

Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

- Doktorska teza -

MODELIRANJE MEHANIZMA OSCILATORNIH
KATALITIČKIH PROCESA, SA PRIMENOM NA
REAKCIJU RAZLAGANJA VODONIKPEROKSIDA



"... Eleganant i lepo teorije bivaju su odbacivane zato što se nisu slagale sa posmatranjima, ali se znama da je jedna velika teorija koja je podavljena samo na osnovu opisa. Uvek prvo dolazi teorija, koja proističe iz želje da se nađi elegantan i saglasan matematički model. Iz teorije potom slede predviđanja koja se onda mogu proveriti posmatranjem. ..."

— Steven Hoking —

Kandidat:

Željko Čupić

Beograd, 1998.

560011
11

97 1643

Fakultet za fiziku hemiju Univerziteta u Beogradu

- Doktorska tez -

MODELIRANJE MEHANIZMA OSCILATORNIH
KATALITICKIH PROCESA, SA PRIMENOM NA
REAKCIJU RAZLAGANJA VODONIKPEROKSIDA



1
2
3
4
5
6
7
8
9
10

Kandidat:

Veljko Cupic

Beograd, 1998.

Ovaj rad je nastao u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Institutu za hemiju, tehnologiju i metalurgiju. Dužan sam da pomenim da je izrada ovog rada delimično finansirala Ministarstvo za nauku i tehnologiju Srbije.

Iskreno mi vam zahvalna je prof. dr Ljiljana Kolar-Ancil, koja je pokazala spremnost da u mnogim satima kreativnog rada svakodnevnog napora doprinese uspehu ovog rada, na čemu sam joj iskreno zahvalan. Ovaj rad sigurno ne bi bio ni bez dr Slobodana Anića i to ne samo zato što je svojim posleradnim istraživanjima o ovim oblastima osigurao uspeh ovog rada.

"... Elegantne i lepe teorije bivale su odbacivane zato što se nisu slagale sa posmatranjima, ali ne znam ni za jednu veliku teoriju koja je postavljena samo na osnovu opita. Uvek prvo dolazi teorija, koja proističe iz želje da se načini elegantan i saglasan matematički model. Iz teorije potom slede predviđanja koja se onda mogu proveriti posmatranjem. ..."

Ovakvim mi je jako srčno priznanje dobrotu i veličko zadovoljstvo da na - Stiven Hoking - iskreno mi zahvalni koji sam dobio od svih kolega u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, IBTM-a. Zahvalnost takođe dugujem i celoj svojoj porodici, za strepnje i ljubav koju su mi pružili. Naravno, ne je zaboravila supruga Redovka Čupić, dipl.fiz.hem., koja mi je posredstvom svega pružila podršku i trajnu inspiraciju.

Ovaj rad je nastao u Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, Instituta za hemiju, tehnologiju i metalurgiju. Dužan sam da pomenem da je izradu ovog rada delimično finansiralo Ministarstvo za nauku i tehnologiju Srbije.

*Izradom ove teze rukovodila je **prof. dr Ljiljana Kolar-Anić**, koja je pokazala spremnost da u mnogim satima kreativnog rada svakodnevno usmerava dalja istraživanja, na čemu sam joj ja neizmerno zahvalan. Ovog rada sigurno ne bi bilo ni bez **dr Slobodana Anića** i to ne samo zato što je svojim pionirskim istraživanjima otvorio oblast oscilatornih reakcija u našoj zemlji, nego i zato što je u konstruktivnim razgovorima, kritičkim razmatranjem rezultata učinio da i ovaj rad bude bolji.*

*Posebno želim da zahvalim **dr Ani Terlecki-Baričević** na svesrdnoj pomoći u izradi rada i na korisnim savetima zahvaljujući kojima je rad napisan jasnije i razumljivije.*

*Korisne sugestije pružili su takođe **prof. dr Nadežda Petranović**, i **dr Nikola Vukelić**.*

*Osećam više nego samo prijatnu dužnost i veliko zadovoljstvo da na ovom mestu zahvalim srdačno na podršci koju sam dobio od svih kolega u **Centru za katalizu i hemijsko inženjerstvo, IHTM-a**. Zahvalnost takođe dugujem i celoj svojoj **porodici**, za strpljenje i ljubav koju su mi pružili. Naračito me je zadužila supruga **Radojka Čupić, dipl.fiz.hem.**, čija mi je podrška uvek predstavljala podsticaj i trajnu inspiraciju.*

SADRŽAJ

SADRŽAJ	1
1 UVOD	4
2 CILJ RADA	9
3 TEORIJSKE OSNOVE MODELIRANJA	10
3.1 OSNOVNI POJMOVI TEORIJE REAKCIONIH MEHANIZAMA.....	11
3.1.1 STACIONARNOST	11
3.1.2 REAKCIONI PUT	13
3.1.3 EKSTREMNE STRUJE.....	17
3.1.4 NORMIRANJE MODELA	21
3.1.5 REDUKCIJA MODELA.....	23
3.2 MODELIRANJE MEHANIZMA KATALITIČKIH PROCESA.....	27
3.2.1 PRIRODA KATALITIČKIH PROCESA	27
3.2.2 MODELI KATALITIČKIH REAKCIJA	29
3.3 MODELIRANJE OSCILATORNIH PROCESA	33
3.3.1 OSCILATORNE REAKCIJE	33
3.3.2 FORMALNI MODELI OSCILATORNIH REAKCIJA	35
3.3.3 TEHNIKE MODELIRANJA OSCILATORNIH REAKCIJA	37
3.3.3.1 POJAM STABILNOSTI.....	38
3.3.3.2 KLASIČAN PRISTUP PREKO JAKOBIJANA.....	41
3.3.3.2.1 STABILNOST JEDNOSTAVNIH SISTEMA	41
3.3.3.2.2 STABILNOST U OPŠTEM SLUČAJU.....	46
3.3.3.2.3 HOPF-OVA BIFURKACIJA	48
3.3.3.2.4 STABILNOST GRANIČNOG CIKLUSA	51
3.3.3.3 STABILNOST I EKSTREMNE STRUJE	52
3.3.3.3.1 ANALIZA MINORA	54
3.3.3.3.2 EKSPONOMIJALNA APROKSIMACIJA	56
3.3.3.3.3 PRIMENA TEORIJE GRAFOVA.....	58
3.3.3.4 RELAKSACIONE OSCILACIJE I NULKLINE.....	64
3.3.3.5 NUMERIČKA SIMULACIJA.....	69
3.4 OPŠTI POSTUPAK MODELIRANJA	71
3.5 MODELI KATALITIČKOG RAZLAGANJA VODONIKPEROKSIDA. 72	
3.5.1 NEOSCILATORNI MEHANIZMI.....	72
3.5.2 MODELI OSCILATORNE REAKCIJE BRAY-LIEBHAFSKY	73
4 ANALIZA I REDUKCIJA MODELA KATALITIČKOG RAZLAGANJA	
VODONIKPEROKSIDA	78
4.1 POLAZNI MODEL.....	79

4.1.1 OSNOVNE OSOBINE MODELA.....	80
4.1.2 IZBOR INTERNIH VRSTA	81
4.1.3 EKSTREMNE STRUJE POLAZNOG MODELA.....	85
4.1.4 NORMIRANJE POLAZNOG MODELA.....	91
4.1.5 RELACIJE STACIONARNOSTI POLAZNOG MODELA.....	93
4.1.5.1 ANALIZA BROJA USTALJENIH STANJA	99
4.1.6 USLOV STABILNOSTI MODELA M(1-8).....	102
4.1.6.1 ANALIZA MINORA.....	103
4.1.6.2 SEDLASTA TAČKA	108
4.1.6.3 HOPF-OVA BIFURKACIJA	109
4.1.6.4 PROVERA USLOVA STABILNOSTI	110
4.1.7 NULKLINE POLAZNOG MODELA M(1-8)	113
4.1.8 ANALIZA GRAFOVA.....	117
4.1.8.1 REAKCIONI PUTEVI NA NULKLINAMA M(1-8)	119
4.1.8.2 REAKCIONI PUTEVI U SKOKOVIMA	122
4.1.9 KRATKI PREGLED.....	126
4.2 REDUKCIJA POLAZNOG MODELA RAZLIČITIM METODAMA... 127	
4.2.1 REDUKCIJA MODELA ISKLJUČIVANJEM BRZIH RAVNOTEŽA	127
4.2.1.1 REDUKCIJA MODELA	127
4.2.1.2 IZBOR INTERNIH VRSTA	128
4.2.1.3 EKSTREMNE STRUJE REDUKOVANIH MODELA S1, S2, S3 i S4	134
4.2.1.4 RELACIJE STACIONARNOSTI.....	137
4.2.1.5 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI.....	138
4.2.1.6 USLOV STABILNOSTI MODELA S1, S2, S3 i S4.....	139
4.2.1.7 NULKLINE	143
4.2.1.8 KRATKI PREGLED.....	144
4.2.2 REDUKCIJA POLAZNOG MODELA ISKLJUČIVANJEM STRUJA	145
4.2.2.1 IZBOR EKSTREMNIH STRUJA.....	145
4.2.2.2 IZBOR INTERNIH VRSTA	146
4.2.2.3 RELACIJE STACIONARNOSTI.....	148
4.2.2.4 NORMIRANJE STACIONARNIH RELACIJA	152
4.2.2.5 USLOV STABILNOSTI MODELA M(1-6), M(2-8) i M(2-6)....	155
4.2.2.6 NULKLINE	162
4.2.2.7 ANALIZA GRAFOVA.....	167
4.2.2.8 KRATKI PREGLED.....	168
4.2.3 REDUKCIJA MODELA ISKLJUČIVANJEM PROTOČNOG REAGENSA	169
4.2.3.1 IZBOR PROTOČNIH REAGENSA.....	169

4.2.3.2	IZBOR INTERNIH VRSTA	171
4.2.3.3	EKSTREMNE STRUJE FTR MODELA.....	172
4.2.3.4	RELACIJE STACIONARNOSTI FTR MODELA.....	172
4.2.3.5	NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI.....	175
4.2.3.6	USLOV STABILNOSTI MODELA FTR1, FTR2 i FTR3	177
4.2.3.7	NULKLINE	180
4.2.3.8	ANALIZA GRAFOVA.....	181
4.2.4	REDUKCIJA POLAZNOG MODELA OPŠTIM CLARKE-OVIM POSTUPKOM.....	182
4.2.4.1	REDUKCIJA MODELA ELIMINACIJOM I ₂ O	182
4.2.4.2	IZBOR INTERNIH VRSTA	185
4.2.4.3	EKSTREMNE STRUJE MODELA RM.....	186
4.2.4.4	RELACIJE STACIONARNOSTI MODELA RM.....	187
4.2.4.5	NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI.....	189
4.2.4.6	USLOV STABILNOSTI MODELA RM.....	190
4.2.4.7	NULKLINE	192
4.2.4.8	ANALIZA GRAFOVA.....	194
4.2.4.9	KRATKI PREGLED.....	195
4.3	DALJA REDUKCIJA I ANALIZA REDUKOVANOG MODELA RM.....	196
4.3.1	REDUKCIJA MODELA RM ELIMINACIJOM AUTOINHIBICIJE	196
4.3.1.1	IZBOR INTERNIH VRSTA MODELA RRM.....	197
4.3.1.2	EKSTREMNE STRUJE MODELA RRM.....	198
4.3.1.3	RELACIJE STACIONARNOSTI MODELA RRM	199
4.3.1.4	NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI.....	200
4.3.1.5	USLOV STABILNOSTI MODELA RRM	201
4.3.1.6	NULKLINE	202
4.3.1.7	ANALIZA GRAFOVA.....	204
4.3.2	REDUKCIJA MODELA RRM ISKLJUČIVANJEM STRUJA.....	205
4.3.2.1	IZBOR EKSTREMNIH STRUJA.....	205
4.3.2.2	IZBOR INTERNIH VRSTA	207
4.3.2.3	RELACIJE STACIONARNOSTI.....	208
4.3.2.4	NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI.....	210
4.3.2.5	USLOV STABILNOSTI MODELA RRM1, RRM2 i RRM3	211
4.3.2.6	NULKLINE	215
4.3.3	KRATKI PREGLED.....	219
5	REZIME	220
6	ZAKLJUČAK	224
	LITERATURA.....	226

I UVOD

Modeliranje fizičko-hemijskih procesa je potreba istraživača i inženjera koji rade u bilo kojoj oblasti fizičke hemije. Ova potreba proističe iz neophodnosti predviđanja toka procesa u laboratorijskim eksperimentima kao i u svakodnevnoj proizvodnoj praksi hemijske industrije. Među različitim hemijskim reakcijama modeliranje katalitičkih reakcija ima verovatno najdalekosežniji interes a modeliranje oscilatornih reakcija je verovatno jedan od najvećih izazova.¹

Odavno je poznato da mehanizmi katalitičkih reakcija sadrže određene ciklične strukture hemijskih reakcija.² Ova osobina je fundamentalna odlika katalitičkih procesa. Ciklične strukture hemijskih reakcija imaju međutim značajnu, ako ne i odlučujuću ulogu u mehanizmima oscilatornih procesa.³ Zato je verovatno tačno da sve oscilatorne reakcije sadrže i katalitičku komponentu procesa. S druge strane sve je širi krug tradicionalnih katalitičkih sistema u kojima su zahvaljujući napretku eksperimentalne tehnike otkriveni oscilatorni fenomeni.

Oscilacije predstavljaju jedan od najsloženijih oblika samoorganizacije u hemijskim reakcijama ali dinamički sistemi uopšte, kao i katalitičke hemijske reakcije, ispoljavaju pod karakterističnim uslovima paletu dinamičkih fenomena. Posebno izražena raznolikost postoji u različitim prelazima dinamike iz jednog oblika u drugi, bifurkacijama.

Zahvaljujući univerzalnim karakteristikama elementarnih bifurkacija,⁴ nauka o dinamičkim sistemima je prava multidisciplinarna nauka, koja obuhvata sisteme od nuklearnih reakcija u zvezdama, preko složenih hemijskih reakcija i imunologije, do problema populacione evolucije i ekonomske politike.¹ Dinamički sistemi, koji se veoma razlikuju po suštini, često se opisuju diferencijalnim jednačinama, veoma sličnog oblika.

Spektar fenomena koje istraživači uočavaju u eksperimentalnim i modelnim reakcionim sistemima stalno raste i verovatno nije ograničen.⁵ Dinamički sistemi sadrže bogatstvo fizičko-hemijskih informacija koje predstavlja poseban, u velikoj meri još neiskorišćeni potencijal. Stalno se razvijaju nove tehnike da se iz dinamike katalitičkih oscilatornih reakcija odredi što više kinetičkih parametara i sa što većom tačnošću.⁶ Posebno su zbog prirodne osetljivosti dinamike ovih sistema na male promene spoljašnjih parametara (temperatura, pritisak, protoci, mešanje, osvetljavanje itd) ovakvi novi pravci istraživanja perspektivni u razvoju različitih novih analitičkih metoda, čime se

dotatno proširuje interesovanje za modeliranje oscilatornih katalitičkih reakcija.^{7,8}

Modeliranje nije strogo definisana naučna disciplina jer ovaj termin može da obuhvati niz veoma raznorodnih naučnih metoda i postupaka. Modeliranje hemijskih reakcija, uključujući i katalitičke i oscilatorne reakcije, obuhvata sintezu i analizu modela.

Sintezu modela čine svi postupci kojima istraživači pribegavaju u cilju razjašnjavanja detalja reakcionih mehanizama i postavljanja prihvatljivog modela. U ovoj fazi modeliranje se uglavnom svodi na sistematizaciju eksperimentalnih podataka, na osnovu kojih se sklapaju delovi slike o celini procesa. Eksperimentalna istraživanja su već dovela do nagomilavanja velike baze informacija o katalitičkim sistemima. Nažalost, katalitički sistemi su retko jednostavni a eksperimentalne tehnike za ispitivanje *in situ* znatno su se razvile tek u skorije vreme, i to tek za neke specifične katalitičke sisteme.⁷

Modeliranje hemijske reakcije u užem smislu obuhvata postupke *analize* postavljenog modela u cilju izvođenja eksperimentalno proverljivih predviđanja. Teorijskom analizom modela utvrđuju se korelacije između strukturnih odnosa u mehanizmima (modelima) i kontrolnih parametara kojima se katalitički proces i njegova dinamika karakterišu.¹

Osnovni postupci modeliranja katalitičkih reakcija, u užem smislu, obuhvataju analizu stehiometrijskih relacija u modelu, određivanje broja i položaja stacionarnih stanja, analizu reakcionih puteva koji se javljaju u stacionarnom stanju, kao i normiranje i redukciju modela u cilju pojednostavljenja analize.

*Prva informacija koju model daje o procesu odnosi se na stehiometrijske veze među hemijskim vrstama uključenim u reakciju. Kroz ove veze model treba da odrazi nestajanje reaktanata i nastajanje produkata u pravilnim odnosima koji karakterišu eksperimentalni sistem. Osim toga, stehiometrija modela određuje oblike zavisnosti u promenama koncentracija svih vrsta koje učestvuju u reakciji.*⁹

*Za analizu kinetike katalitičkih procesa posle koncepta termodinamičke ravnoteže, svakako je najvažniji koncept stacionarnog stanja, koji se u neravnotežnim sistemima prirodno proširuje na koncept ustaljenog stanja. Kada se za neki model jednom odredi položaj stacionarnog stanja, moguće je izraziti niz parametara (kao što su konverziju, selektivnost, efektivnost katalizatora itd.), koji karakterišu njegovu katalitičku prirodu.*¹⁰

Uvođenjem odgovarajućih aproksimacija (kao što je aproksimacija stacionarnosti) smanjuje se i složenost modela u celini. Poznato je da reakcioni sistemi u ravnotežnom, stacionarnom ili bilo kom drugom karakterističnom stanju, ne mogu da se ponašaju proizvoljno. Naime, svaki

reakcioni mehanizam se odlikuje nekim tipičnim reakcionim putevima koji u bilo kom datom karakterističnom stanju sistema međusobno stoje u potpuno definisanim odnosima, koji su određeni stehiometrijom modela.¹⁰

Normiranjem modela se postiže znatno pojednostavljenje postupka analize. Analiza modela katalitičkih procesa je neuporedivo lakša ako se sve veličine u modelu prenormiraju, pri čemu se obično dobija niz bezdimenzionalnih veličina i parametara, koje je jednostavnije međusobno porediti.⁵

Jedan od načina da se olakša analiza složenih procesa jeste i redukcija modela (različitim metodama^{11,12}), pri čemu se složeni problem aproksimira jednostavnijim, koji je u njemu na neki način sadržan. Ovaj postupak je u složenijim slučajevima često jedini način da se uradi detaljna analiza modela jer sa porastom broja intermedijera i reakcionih puteva kompleksnost analize rapidno raste.

Pored nabrojanih osnovnih postupaka za analizu katalitičkih sistema, u slučaju oscilatornih reakcija, koje odlikuje niz specifičnosti, koristi se i više specifičnih metoda analize. Osnovna specifičnost oscilatornih sistema je u tome što oni obavezno sadrže određeni oblik nestabilnosti a zatim, od slučaja do slučaja, u oscilatornim sistemima može da se javi i paleta kompleksnih dinamičkih fenomena povezanih sa složenom strukturom faznog prostora u kome se reakcija odigrava. Pored toga, za oscilatorne reakcije je posebno karakteristična složenost mehanizama u kojima se po pravilu javlja veći broj intermedijera, reakcija i reakcionih puteva. Zato je teorijska analiza modela oscilatornih reakcija dvostruko otežana, visokom osetljivošću koja je posledica prisutne nestabilnosti i velikim brojem međusobno spregnutih reakcija i intermedijera.⁵

Primena klasičnih postupaka analize u slučaju oscilatornih reakcija ponekad ima posebnu težinu zbog složenosti mehanizama ovih reakcija

Izгледа да стехиометрија механизамa осцилаторних реакција има посебан значај јер најчешћи облици нестабилности који доводе до осцилација представљају директну последицу стехиометријских односа у реакционим системима у којима важи закон о дејству маса.³

Pored stacionarnog stanja, u oblasti oscilatornih reakcija javlja se i niz egzotičnijih stanja koja mogu da imaju važnu ulogu samo kada se sistem udalji od ravnoteže. Na primer, često se kretanje reakcionog sistema kroz fazni prostor koncentracija intermedijera ograničava na granični ciklus ili na nulcline sistema, koje se obično vezuju za pojavu relaksacionih oscilacija.⁵

U slučaju kada je katalitička reakcija još i oscilatorna, sistem uvek ima na raspolaganju veći broj reakcionih puteva. Analiza takvih sistema je daleko složenija nego kod procesa kod kojih postoji samo jedan reakcioni put.¹⁰



Redukcija modela, kao i svaka metoda zasnovana na aproksimaciji, ima svoja ograničenja. Da bi neki model uopšte mogao da opiše kompleksne dinamičke fenomene kao što su oscilatorne reakcije neophodno je da i sam poseduje određeni nivo kompleksnosti, pa je zato očigledno da se redukcija modela u slučaju oscilatorne reakcije ne može izvoditi do proizvoljnog nivoa.

Specifični postupci modeliranja oscilatornih katalitičkih procesa obuhvataju analizu stabilnosti, bifurkacionu analizu, analizu relaksacionih oscilacija, analizu stabilnosti graničnog ciklusa i numeričku simulaciju.

Posebno je mnogo pažnje u teorijskim analizama posvećeno određivanju uslova pod kojima neki mehanizam može da ispolji oscilatorne ili druge dinamičke egzotične fenomene. Analiza ovih uslova uključuje niz specifičnosti vezanih za određivanje uslova stabilnosti stacionarnih stanja, (preko matrice linearnog operatora i preko grafova), lociranje bifurkacionih tačaka, konstrukciju nulklina itd.⁵ Ovi postupci se ne sreću u modeliranju neoscilatornih katalitičkih reakcija pa su i manje poznati u katalizi. S druge strane ni uloga katalitičkih reakcija u oscilatornim mehanizmima nije dovoljno rasvetljena.

Među oscilatornim katalitičkim reakcijama posebnu grupu čine procesi koji uključuju katalitičko razlaganje vodonikperoksida.^{13,14,15} Proučavanje reakcije razlaganja vodonikperoksida je predstavljalo predmet istraživanja mnogih slavni imena iz oblasti katalize od njenih početaka do modernih vremena.^{16,17} Ova reakcija je često bila prelomna tačka pri nastajanju novih koncepcija u teoriji katalize.

Katalitičko razlaganje vodonikperoksida je višestruko zanimljivo, kako iz aspekta moguće primene tako i iz aspekta istraživanja hemijske reaktivnosti. Vodonikperoksid je nekada bio interesantan i kao raketno gorivo a danas se uglavnom koristi kao izbeljivač u tekstilnoj industriji, zatim kao antiseptik, reagens u analitičkoj hemiji, inicijator polimerizacionih reakcija, u poslednje vreme često se pominje i kao pogodan reagens u proizvodnji finih hemikalija.

Vodonikperoksid se, zavisno od uslova, u reakcijama ponaša i kao jako oksidaciono i kao jako redukciono sredstvo. Zahvaljujući ovakvim oksidoredukcionim osobinama vodonikperoksid predstavlja ključnu komponentu mnogih oscilatornih reakcija. Razlaganje vodonikperoksida bi moglo da predstavlja važnu komponentu biohemijskih oscilatora.¹⁵

Do sada je uloženo puno napora da se razjasne mehanizmi oscilatornih katalitičkih reakcija i u nekim slučajevima je postignut veliki uspeh. Ipak do danas ne možemo ni za jednu oscilatornu reakciju da tvrdimo da je definitivno utvrđen njen detaljni mehanizam. Prva ikada otkrivena homogena oscilatorna reakcija zapravo predstavlja reakciju razlaganja vodonikperoksida u



kiselim jodatnim rastvorima, sada poznatu kao reakcija Bray-Liebhafsky (BL)¹³. O ovoj sistematski istraživanoj oscilatornoj reakciji sada se zna puno zahvaljujući relativno malom broju istraživača koje nisu odbile eksperimentalne teškoće. Autor ove teze je istraživao interakcije heterogenog i homogenog katalitičkog sistema pri dodatku polimernog katalizatora u reakcioni sistem BL.^{18,19} Potreba da se adekvatno objasne eksperimentalni rezultati do kojih je došao autor, ukazala je na neophodnost sistematskog pristupa postupku modeliranja. I pored uložениh napora, danas za reakciju BL postoji u opticaju nekoliko modela.

Detalji mehanizma ove reakcije nisu ni danas potpuno razjašnjeni iako je globalni mehanizam uglavnom poznat^{20,21}. Već od prvih radova, poznata je stehiometrija procesa, kako u monotonij fazi tako i u periodima oscilatornih promena.^{13,22} Neke reakcije koje se dešavaju u toku oscilatornog procesa bilo je moguće istraživati izolovano od ostalih pri čemu su određene vrednosti konstanti brzina.²³ Poznati su uglavnom i fazni odnosi glavnih intermedijera u toku oscilovanja. Istraživani su uticaji brojnih parametara na tok ovog oscilatornog procesa (početne koncentracije, temperatura, mešanje, perturbacija sistema dodatkom različitih komponenti itd.).^{18,24,25} Uočeno je da kombinacija homogenih i heterogenih katalizatora u reakciji razlaganja vododnik peroksida¹⁸ može dovesti do složenih promena reakcionog puta. Ove kompleksne fenomene ponekad je korisno posmatrati pod uslovima oscilatornog odigravanja reakcije BL, u kojoj se promene reakcionog puta jasno odražavaju na kinetiku reakcije²⁶. Definisani su i uslovi i koncentraciona oblast u kojoj se javljaju oscilacije. Uočeni su različiti oblici oscilatornih promena koji se javljaju u karakterističnim koncentracionim oblastima. Međutim, spektar reakcija, koje mogu biti od značaja u toku oscilatornog procesa, je još uvek jako širok.^{27,28} Ipak, predložen je i jedan model koji, iako je relativno sažet u odnosu na set reakcija koje se u ovom sistemu odigravaju, dobro opisuje oscilatornu evoluciju sistema u oblasti srednjih i nižih kiselosti.^{21,29,30} Reakcioni sistem Bray-Liebhafsky pokazao je u eksperimentima izrazito bogatstvo dinamičkim fenomenima, čime je dobijena mogućnost da se na ovom sistemu ilustruju mogućnosti modeliranja oscilatornih katalitičkih reakcija. Osim toga, dodatna analiza postojećih modela je neophodna da bi se utvrdile njihove relativne prednosti.

2 CILJ RADA

Cilj ovog rada je da se kritičkom analizom postupaka predloženih u literaturi definiše opšta procedura modeliranja oscilatornih katalitičkih procesa, neophodna radi upotpunjenja teorijskih predviđanja koja bi se eksperimentom mogla naknadno potvrditi ili negirati, te da se primena ovog postupka ilustruje na reakciji katalitičkog razlaganja vodonikperoksida pod uslovima odigravanja oscilatorne reakcije Bray-Liebhaafsky.



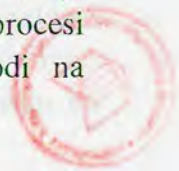
3 TEORIJSKE OSNOVE MODELIRANJA

Jedan od problema koji za fizikohemičara predstavljaju najveći izazov i najrizičniji zadatak, jeste predlaganje mehanizma za neki fizičko-hemijski proces. Ovo je pre induktivni nego deduktivni misaoni proces koji uključuje znanje, iskustvo, intuiciju i pomalo sreće. Istraživači su često prisiljeni da postavljaju hipoteze u nedostatku potpunih informacija o stvarnim procesima koji se na molekularnom nivou dešavaju tokom reakcije. Tada se kao razumna pretpostavka mehanizma prihvata neka hipotetička konstrukcija reakcione mreže, koja treba da ispuni određene uslove.

Osnovni uslovi koje model mora da zadovolji su:

1. **Odgovarajuća stehiometrija.** - model hemijske reakcije mora da objasni utrošak reaktanata i nastajanje svih uočenih proizvoda u proporcijama koje odgovaraju eksperimentalno utvrđenoj stehiometriji.
2. **Odgovarajuća dinamika i kinetika.** - model hemijske reakcije mora da objasni i moguću pojavu indukcionog perioda, infleksija ili složenijih dinamičkih fenomena kao što su oscilacije, kaos i drugi oblici nestabilnosti, a u okviru svake od faza sa nekim od navedenih tipova dinamike, takođe i uočenu kinetiku procesa koja je okarakterisana odgovarajućom energijom aktivacije, brzinom i redom reakcije.

Modeliranje hemijskih reakcija je u skladu sa navedenim uslovima zasnovano na dinamici, kinetici i mehanizmu celokupnog procesa. U opštem slučaju, na proces u celini često utiče i dinamika prenosa mase i energije. Proces prenosa mase odigrava se uz učešće dva osnovna mehanizma, difuzije i konvekcije, a prenos energije se odigrava mehanizmima kondukcije, konvekcije i toplotnog zračenja. Na dinamiku nabrojanih procesa bitno utiče geometrija reaktora kao i drugi parametri povezani sa uslovima vođenja procesa, i ona se obično opisuje parcijalnim diferencijalnim jednačinama. Zbog teškoća u analizi parcijalnih diferencijalnih jednačina ove pojave je moguće analizirati samo u sprezi sa veoma jednostavnim mehanizmima hemijskih reakcija. Zahvaljujući značaju uticaja geometrije i ostalih karakteristika reaktora ovi problemi su često predmet interesovanja u hemijskom inženjerstvu. S druge strane, fizikohemičari se u oblasti hemijske kinetike uglavnom bave mehanizmima hemijskih transformacija u otvorenim i zatvorenim reaktorima, pod uslovima kada navedeni procesi prenosa mase i energije ne igraju bitnu ulogu. Pritom se problem svodi na analizu sistema običnih diferencijalnih jednačina.



3.1 OSNOVNI POJMOVI TEORIJE REAKCIONIH MEHANIZAMA

U ovom poglavlju su detaljnije objašnjeni pojmovi reaktanata, intermedijera i produkata, kao i internih i eksternih vrsta, zatim koncepti sumarne ("over-all") reakcije, stacionarnog, kvazi-stacionarnog (ili pseudo-stacionarnog) i ustaljenog (ili neravnotežnog stacionarnog) stanja, reakcionih puteva, ekstremnih struja i nulklina, koji se koriste u teoriji mehanizama složenih hemijskih reakcija. Ovi pojmovi se ravnopravno odnose na sve hemijske reakcije, uključujući i katalitičke i oscilatorne reakcije.

U svakoj hemijskoj reakciji dolazi do neke transformacije pri kojoj se izvesne supstance, koje nazivamo *reaktanti*, transformišu u neke druge supstance, koje nazivamo *produkti*. Ako se ovakva transformacija odigrava u jednom stupnju odgovarajuća reakcija je *elementarna* a ako se odigrava u više stupnjeva reakcija je *složena*. U slučaju složene reakcije reaktanti se prvo transformišu u supstance koje odgovaraju prolaznoj formi koju nazivamo *intermedijerima*, a tek onda u produkte.

Sumarna reakcija procesa predstavlja konverziju među neintermedijernim vrstama. Prema tome, sumarnu reakciju je moguće izraziti stehiometrijskom jednačinom koja ne uključuje eksplicitno nijednu intermedijernu vrstu.

Pored navedene podele, u nekim radovima³ javlja se i podela na eksterne i interne vrste. Reaktanti i produkti su eksterne vrste. Za eksterne vrste je karakteristično da im je koncentracija približno konstantna, što se obično postiže održavanjem konstantnog fluksa kroz reaktor, tako da se uticaj ovih vrsta na proces ostvaruje u formi spolja kontrolisanog parametra. Interne vrste su intermedijerne vrste čije se koncentracije znatno i nezavisno menjaju u toku reakcije. Promena koncentracije internih vrsta je kontrolisana unutrašnjom dinamikom mehanizma.

3.1.1 STACIONARNOST

U ravnotežnom stacionarnom stanju su sve reakcije povratne i sve povratne reakcije su u ravnoteži:

$$r_+ = r_- \quad (3.1)$$

U neravnotežnim sistemima odigrava se sumarna reakcija u kojoj se reaktanti stalno troše a produkti nastaju i zato brzina promene koncentracija ovih eksternih komponenti u zatvorenom reaktoru nikada nije jednaka nuli. Za razliku od njih, interne vrste nastaju i nestaju. Aproksimacija neravnotežnog stacionarnog



stanja ili ustaljenog stanja, odgovara slučaju kada je brzina nastajanja intermedijera tokom odigravanja sumarne reakcije uravnotežena sa njegovom potrošnjom. Pritom, brzine pojedinačnih reakcija ne moraju biti u ravnoteži sa odgovarajućim povratnim reakcijama. Izrazi za brzinu promene koncentracije intermedijernih vrsta mogu se u opštem slučaju napisati u sledećem obliku:

$$\dot{x} = \sum r_+ - \sum r_- \quad (3.2)$$

gde oznake r_+ i r_- predstavljaju brzine svih reakcija u kojima se komponenta "i" stvara i troši respektivno. U tom slučaju, relacije stacionarnosti intermedijernih vrsta je moguće napisati u formi:

$$\sum r_+ = \sum r_- \quad (3.3)$$

Ako se u izrazima za brzine reakcija u kojima intermedijeri nastaju ili nestaju, pojavljuju koncentracije reaktanata, onda će koncentracije intermedijera implicitno zavisiti od vremena, i u tom slučaju pojam stacionarnog stanja treba zameniti pojmom kvazi-stacionarnosti ili pseudo-stacionarnosti. Preciznija definicija kvazi-stacionarnog stanja,³¹ za razliku od stacionarnog stanja, uzima u obzir činjenicu da se koncentracija intermedijera menja sa vremenom, bez obzira na uzroke ovih promena, ali je brzina promene mnogo manja od brzine reakcija u kojima intermedijer nastaje kao i od brzine reakcija u kojima se troši. U ovom slučaju, brzina promene koncentracije intermedijera se samo aproksimativno izjednačava sa nulom.

$$\dot{x} = \sum r_+ - \sum r_- \cong 0 \quad (3.4)$$

$$\left(\dot{x} \ll \sum r_+\right) \wedge \left(\dot{x} \ll \sum r_-\right) \quad (3.5)$$

Ovakvi sistemi jednačina obično imaju jedno ili svega nekoliko rešenja u vidu seta vrednosti koncentracija intermedijera. Prema tome, stacionarna, kvazi-stacionarna i ustaljena stanja se, bez obzira na finese u definiciji, odnose na specifične oblasti faznog prostora u kojima su neke reakcije ili neke grupe reakcija međusobno uravnotežene. Reakcioni sistem izvan stacionarnosti je neuravnotežen, usled čega se koncentracije bar nekih intermedijera u njemu relativno brzo menjaju prema jednačini (3.2), sve dok u tom kretanju kroz fazni prostor sistem ne dostigne neko od ovih karakterističnih stanja. Zahvaljujući uravnoteženosti setova reakcija u stacionarnom stanju, reakcioni sistem se u njemu relativno dugo zadržava a pojedinačne reakcije delimično gube individualnost. Upravo zato se velike grupe reakcionih sistema mogu često opisati jednostavnim opštim modelima.

3.1.2 REAKCIONI PUT

Pojam reakcionog puta je prevashodno i uveden kroz teoriju katalize da bi se opisalo smanjenje broja stepeni slobode reakcionog sistema u ustaljenom stanju. Umesto da se sve reakcije nekog mehanizma razmatraju kao nezavisni procesi, u ustaljenom stanju gde su one međusobno izbalansirane dovoljno je razmatrati manji broj linearno nezavisnih reakcionih puteva.

Koncept reakcionog puta su uveli Horiuti i Nakamura¹⁰ razvijajući teoriju konstrukcije sumarne reakcije iz elementarnih reakcija, na bazi aproksimacije ustaljenog stanja.

Bez obzira na finese u definisanju ustaljenog stanja, do koncentracija intermedijera koje odgovaraju ovom stanju dolazi se rešavanjem istih jednačina. Jednačine dinamike reakcionog sistema je lakše zapisati u matričnom obliku:

$$\begin{bmatrix} \dot{x}_1 \\ \dot{x}_2 \\ \vdots \\ \dot{x}_N \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} a_{1,1} & a_{1,2} & \cdots & a_{1,S} \\ a_{2,1} & a_{2,2} & \cdots & a_{2,S} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{N,1} & a_{N,2} & \cdots & a_{N,S} \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ \vdots \\ r_S \end{bmatrix} \quad (3.6)$$

ili kraće (u vektorskoj notaciji):

$$\dot{\vec{x}} = \nu \cdot \vec{r} \quad (3.7)$$

Vektor kolona $\dot{\vec{x}}$ sa leve strane jednačina (3.6) i (3.7) sačinjen je od komponenti koje odgovaraju brzini promene koncentracija intermedijera x_i za $i=1, 2, \dots, N$ u sistemu sa N intermedijera. Vektor kolona \vec{r} sa desne strane istih jednačina odgovara brzinama elementarnih reakcija r_j za $j=1, 2, \dots, S$ u reakcionom sistemu sa S elementarnih reakcija. Elementi $a_{i,j}$ tzv. stehiometrijske matrice ν koja se javlja na desnoj strani jednačina (3.6) i (3.7) su zapravo stehiometrijski koeficijenti koji u j -oj reakciji stoje uz i -ti intermedijer ali sa predznakom $+$ ili $-$, koji naznačava da li se intermedijer "i" u reakciji "j" javlja kao produkt sa desne strane reakcije, ili kao reaktant sa leve strane, redom. U slučajevima kada se intermedijer javlja i sa leve i sa desne strane (autokataliza, kataliza ili autoinhibicija), na odgovarajućem mestu u stehiometrijskoj matrici javlja se algebarska suma ovih koeficijenata.

Uvrštavanjem izraza (3.7) u jednačinu (3.4) dobija se relacija stacionarnosti, odnosno ustaljenosti reakcionog sistema:

$$\nu \cdot \vec{r} = \vec{0} \quad (3.8)$$

Ova matrična relacija zapravo predstavlja homogeni sistem od N jednačina sa N nepoznatih. Među ovih N jednačina nalazi se M međusobno linearno nezavisnih. Pošto svaka od ovih jednačina odgovara jednom intermedijeru,

kažemo da u sistemu ima M linearno nezavisnih intermedijernih vrsta. Skup linearno nezavisnih vrsta ne mora biti jedinstven, što znači da iz skupa svih N vrsta možemo izabrati bilo kojih M vrsta, pod uslovom da su međusobno linearno nezavisne. Preostalih $N - M$ vrsta je linearno zavisno od ostalih, pa prema tome, brzinu promene koncentracije svake od njih je moguće izraziti kao linearnu kombinaciju M linearno nezavisnih jednačina. Najčešće se linearna zavisnost među vrstama javlja u formi zakona održanja materije. Za rešavanje sistema (3.8), koristi se samo M linearno nezavisnih jednačina.

Uvodeći pojam reakcionog puta Horiuti i Nakamura razmatraju linearne kombinacije elementarnih reakcija koje odgovaraju ustaljenom stanju. U proizvoljnoj linearnoj kombinaciji elementarnih reakcija, u kojoj se reakcioni korak j ($j=1,2,\dots,S$) javlja n_j puta, promena broja molekula intermedijera i ($i=1,2,\dots,N$) je data jednačinom:

$$F_i = \sum_{j=1}^S n_j a_{i,j} \quad (3.9)$$

U ustaljenom stanju međutim mora važiti za svaki intermedijer i da je promena broja njegovih molekula jednaka nuli:

$$F_i = 0 \quad (3.10)$$

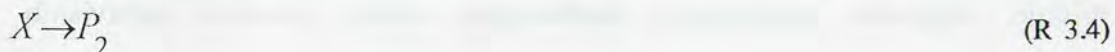
Ovaj uslov koji su postavili Horiuti i Nakamura može se napisati u matricnoj formi:

$$v \cdot \vec{r} = \vec{0} \quad (3.11)$$

Rešenje odgovarajuće matricne jednačine su komponente vektora \vec{n} i predstavljaju koeficijente u linearnoj kombinaciji elementarnih koraka reakcionog mehanizma, koja odgovara ustaljenom stanju. Ovo rešenje, koje nije jednostavno naći, jer su u pitanju homogeni sistemi jednačina, autori su nazvali reakcioni put. Naime, svaka komponenta vektora \vec{n} odgovara udelu jedne elementarne reakcije posmatranog mehanizma u nekom ustaljenom stanju. Zato svaki vektor \vec{n} koji se dobija rešavanjem sistema (3.11) odgovara takvoj linearnoj kombinaciji elementarnih reakcija u čijoj sumarnoj reakciji se javljaju samo reaktanti i produkti. Tako je svaki reakcioni put zadat kombinacijom elementarnih reakcija datog mehanizma. Ovo će biti pojašnjeno na sledećem primeru.

Ako pretpostavimo da se u nekom sistemu odigravaju nezavisno reakcije:

Model 3.1



onda je jedini intermedijer u gornjem modelu vrsta X (Model 3.1), pa je zato $M=1$. Pošto je broj reakcija $S=4$, broj nezavisnih rešenja sistema (3.11) za ustaljeno stanje ovog modela je jednak $S-M=3$. To znači da u ovom reakcionom sistemu postoji svega tri linearno nezavisna reakciona puta. Lako je proveriti da linearno nezavisnim rešenjima sistema jednačina (3.11) za ovaj model odgovaraju na primer vektori dati u transponovanoj formi samo zbog jednostavnosti zapisa:

$$\vec{n}_1 = [1010]^T \quad (3.12)$$

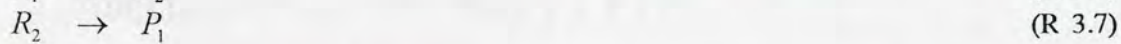
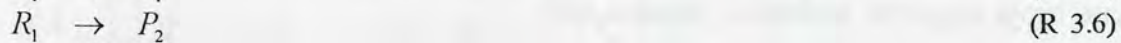
$$\vec{n}_2 = [1001]^T \quad (3.13)$$

$$\vec{n}_3 = [0110]^T \quad (3.14)$$

Drugim rečima, ovi linearno nezavisni reakcioni putevi predstavljaju sledeće kombinacije elementarnih reakcija:

1. (R 3.1) i (R 3.3),
2. (R 3.1) i (R 3.4),
3. (R 3.2) i (R 3.3).

Ovim reakcionim putevima zapravo odgovaraju sumarne reakcije:



Rešenje istog sistema je takođe i vektor:

$$\vec{n}_4 = [0101]^T \quad (3.15)$$

Ovom reakcionom putu koji se sastoji od reakcija (R 3.2) i (R 3.4), odgovara sumarna reakcija:



Međutim, ovaj četvrti vektor je linearno zavisan od prva tri:

$$\vec{n}_4 = \vec{n}_2 + \vec{n}_3 - \vec{n}_1 \quad (3.16)$$

Zato je za brzinu ustaljene reakcije dovoljno koristiti linearnu kombinaciju prva tri reakciona puta:

$$\vec{r} = j_1 \vec{n}_1 + j_2 \vec{n}_2 + j_3 \vec{n}_3 \quad (3.17)$$

gde komponente j_i predstavljaju udele reakcionih puteva u ustaljenom stanju, a komponente vektora r su brzine pojedinih elementarnih reakcija mehanizma. Tako se brzina celog procesa koji čine 4 linearno nezavisne reakcije može u ustaljenom stanju opisati linearnom kombinacijom samo tri linearno nezavisna reakciona puta. Na ovaj način, problem se delimično pojednostavljuje. Značaj ovakvog pojednostavljenja je mnogo očigledniji na složenijim primerima ali je osnovne principe lakše sagledati na pokazanom jednostavnom modelu.

Jednačina (3.17) zapravo određuje jedno ustaljeno stanje za Model 3.1, i ovo rešenje odgovara konkretnim vrednostima udela linearno nezavisnih

reakcionih puteva j_1 , j_2 i j_3 . Činjenica je da svako ustaljeno stanje ovog modela može biti izraženo u formi jednačine (3.17).

Horiuti i Nakamura koriste ovaj pristup da izraze stehiometrijsku jednačinu sumarne reakcije, koja odgovara nekom reakcionom putu u ustaljenom stanju. Stehiometrijski koeficijent neke vrste koja se javlja u sumarnoj reakciji se može izraziti odgovarajućom linearnom kombinacijom stehiometrijskih koeficijenata iste vrste u elementarnim reakcijama uključenim u dati reakcioni put.

Najbitniji doprinos ovog pristupa je da brzina sumarne reakcije u ustaljenom stanju predstavlja linearnu kombinaciju brzina reakcionih puteva:

$$\vec{r} = \sum_i j_i \vec{n}_i \quad (3.18)$$

Horiuti i Nakamura određuju brzinu sumarne reakcije na bazi aproksimacije ograničavajućeg koraka (najsporiji korak u nizu ograničava brzinu celog niza reakcija). Na tako postavljenim osnovama ovi autori izvode čitavu teoriju ustaljenih reakcija za sisteme koji imaju samo jedan reakcioni put.

Dalja detaljna analiza mogućnosti koje pruža ovakav pristup nije neophodna u ovom radu. Bitnije je uočiti mane ovog pristupa koje su dovele do nastanka novog koncepta, ekstremnih struja. Najbitniji nedostaci koncepta reakcionih puteva su vezani za njihov broj.

Broj reakcionih puteva, prema originalnom tumačenju autora,¹⁰ je jednak broju linearno nezavisnih rešenja odgovarajućeg sistema jednačina, koji je dalje jednak razlici broja reakcija i broja nezavisnih intermedijernih vrsta, $S - M$. Ovaj izraz predstavlja zapravo broj stepeni slobode u ustaljenom stanju reakcionog sistema. Naime, već je napomenuto (str. 12) da se u ustaljenom stanju reakcije ne odigravaju potpuno nezavisno kao u opštem slučaju, nego su međusobno spregnute. Pri tom, za razliku od ravnotežnog stanja koje je jedinstveno, sistem još ima određeni broj stepeni slobode, od kojih svaki odgovara jednom reakcionom putu. Ovi stepeni slobode odražavaju stehiometrijsku reakciju koja se dešava u ustaljenom stanju.

Jedno od ustaljenih stanja za Model 3.1 svakako odgovara i reakcionom putu (3.15) sa sumarnom reakcijom (R 3.8), a jednačina (3.16) zapravo odgovara reprezentaciji ovog stacionarnog stanja u bazu prva tri reakciona puta. Jednačina (3.16) međutim uključuje negativan koeficijent ispred vektora koji odgovara prvom reakcionom putu. Ovaj primer ukazuje na jedan suštinski problem vezan za klasični koncept reakcionih puteva. Naime, očigledno je da u nekim modelima postoje ustaljena stanja koja u bilo kom unapred odabranom bazu linearno nezavisnih reakcionih puteva nije moguće prikazati korišćenjem isključivo pozitivnih koeficijenata. Na ovaj problem ukazuje i Clarke,¹² u analizi modela od

11 stupnjeva, za Belousov-Zhabotinski reakciju. Ovde je isti problem ilustriran na mnogo očiglednijem primeru (Model 3.1).

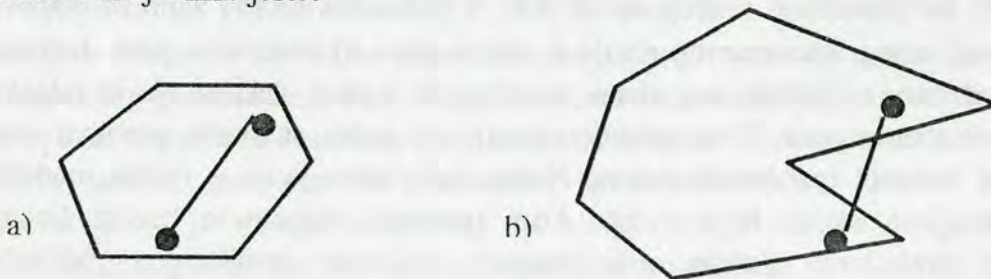
Prividno je moguće prevazići ovaj problem tako što se postulira da se reakcioni putevi sa negativnim koeficijentima zapravo sastoje od odgovarajućih povratnih reakcija. Ovakvo obrazloženje međutim nije u skladu sa prvobitno postavljenim modelom u kome su pravci reakcija unapred zadati. Još bitnija ograničenja nastaju kada ovaj pristup treba primeniti na određivanje stabilnosti sistema u stacionarnom stanju, jer znak ispred koeficijenta u tom slučaju igra presudnu ulogu.

Apsurdna situacija do koje dovodi ovako primenjen koncept reakcionog puta razrešena je daljim uopštavanjem ovog pojma, što je dovelo do koncepcije ekstremnih struja.

3.1.3 EKSTREMNE STRUJE

Pojam ekstremnih struja predstavlja uopštenje pojma reakcionih puteva. U osnovi koncepcije ekstremnih struja koju je postavio Bruce L. Clarke,³² leži jedna topološka osobina podprostora reakcionih brzina na koji je ograničeno kretanje reakcionog sistema u ustaljenom stanju. Ta osobina se zove konveksnost. Za konveksne skupove važi da je svaku tačku iz njihove unutrašnjosti moguće prikazati kao linearnu kombinaciju ekstremnih tačaka, i to sa nenegativnim koeficijentima. Upravo ova osobina omogućila je prevazilaženje problema koji se javljaju u primeni klasičnog koncepta reakcionih puteva.

Osobina konveksnosti je ilustrovana (Slika 3.1) prikazom tipičnog konveksnog i nekonveksnog geometrijskog objekta. Konveksni objekti sadrže samo takve tačke za koje važi da svake dve od njih povezuje prava duž, koja je u celini sadržana u istom objektu. Ovoj klasi pripada objekat a) Slika 3.1, kao i većina pravilnih geometrijskih figura. Objekat b) Slika 3.1. nije konveksan kao što je ilustrovano odgovarajućom pravom koja jednim delom nije u njemu sadržana a krajevima jeste.



Slika 3.1 Konveksni a) i nekonveksni b) geometrijski objekti

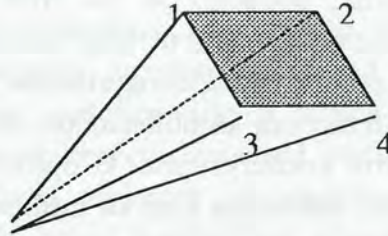
Prema tome, potrebno je da kretanje reakcionog sistema prikažemo u nekom delu reakcionog prostora koji ima osobinu konveksnosti, kao objekat a) Slika 3.1, da bi položaj reakcionog sistema u svakoj tački ovog prostora mogli da reprezentujemo linearnom kombicijom ekstremnih tačaka ovog dela prostora, i to sa nenegativnim koeficijentima. U opštem slučaju, ekstremne tačke konveksnih objekata su zadate vektorima koji su međusobno linearno zavisni.

Reakcioni sistem u ustaljenom stanju je okarakterisan vrednostima brzina reakcija. U navedenom primeru (Model 3.1) to su brzine četiri elementarne reakcije od kojih je model sačinjen. Ako njihove vrednosti shvatimo kao koordinate u nekom četvorodimenzionalnom prostoru, položaj ustaljenog stanja odgovara uvek jednoj tački koja je zadata sa svoje četiri koordinate. U tom slučaju reakcioni sistem je prikazan u prostoru reakcionih brzina.

Pošto smo smer reakcija zadali u postavci modela, vrednosti njihovih brzina ne mogu biti negativne. Ovim uslovom je položaj sistema već u startu ograničen na jedan konus u četvorodimenzionalnom prostoru. Vrh tog konusa je u koordinatnom početku, a granice su mu četiri hiperravni zadate osama koordinatnog sistema.

Relacija (3.8) dodatno ograničava prostor u kome se sistem nalazi u ustaljenom stanju. Pri tom svaka relacija stacionarnosti iz sistema (3.8) daje jedno dodatno geometrijsko ograničenje na set tačaka u reakcionom prostoru. U našem primeru četvorodimenzionalni konus se svodi na trodimenzionalnu piramidu sa vrhom u koordinatnom početku, kvadratom u osnovi i ograničenu sa četiri ravni, Slika 3.2. Osnova ove piramide se međutim, nalazi na beskonačnom rastojanju od koordinatnog početka jer za brzine reakcija do sada nismo postavili gornje ograničenje. U realnom sistemu gornje ograničenje uvek postoji, i može biti zadato zakonima održanja mase ili ukupnom zapreminom sistema itd.

Pošto brzine reakcija realno ne mogu biti baš beskonačno velike ovde postaje očigledno da nam nedostaje još neka relacija. Osim toga, pažljivijom analizom sistema jednačina (3.11) možemo uočiti da jednoznačno rešenje nije moguće naći jer je sistem homogen. Oba problema se rešavaju uvođenjem relacije normiranja, kojom se suma komponenti svakog vektora rešenja sistema (3.11) izjednačava sa jedinicom. Iako se ovakav postupak zaista koristi pri traženju rešenja, uobičajeno je da se u krajnjem obliku rešenje prikaže pomnoženo zajedničkim imeniocem, tako da je prikaz što jednostavniji.



Slika 3.2 Reakcioni podprostor za Model 3.1 u ustaljenom stanju. Ivicama piramide odgovaraju reakcioni putevi (3.12)-(3.15).

Ovo dodatno ograničenje svodi oblast rešenja sistema sa datog konusa na jedan njegov presek. Takav presek je u opštem slučaju politop a u našem primeru kvadrat 12431, Slika 3.2, gde se brojevi uz rogljeve odnose na redne brojeve reakcionih puteva u ovom primeru (Model 3.1).

Clarke je pokazao da ovako ograničen reakcioni prostor u opštem slučaju predstavlja konveksno telo čije tačke odgovaraju kombinacijama reakcionih puteva, koje on usvajajući novu terminologiju naziva strujama. Tačke u ćoškovima ovog tela su njegove ekstremne tačke i Clarke ih naziva ekstremnim strujama. Za razliku od klasičnih reakcionih puteva, ekstremnih struja, u principu, može da ima više.

Postupak nalaženja svih ekstremnih struja je složena procedura koju je u prostijim slučajevima moguće uraditi i bez pomoći računara ali je u složenijim reakcionim sistemima preporučljivo koristiti neki od kompjuterskih algoritama. Procedura se bazira na rešavanju jednačine (3.11). Da bi se izbegli problemi vezani za rešavanje homogenih sistema jednačina uslov normiranja se dodaje ovom sistemu tako da u finalnom obliku jednačina glasi:

$$B \cdot \vec{r} = \vec{b} \quad (3.19)$$

Ovde je matrica B dobijena dodavanjem na stehiometrijsku matricu ν donje vrste u kojoj su svi elementi jedinice. Vektor kolona sa desne strane ima oblik:

$$\vec{b} = [0 \ 0 \ \dots \ 0 \ 1]^T \quad (3.20)$$

Pošto stehiometrijska matrica ν ima svega M linearno nezavisnih vrsta (gde je M rang, odnosno broj linearno nezavisnih kolona ove matrice) sistem jednačina (3.19) se rešava tako što se izabere M+1 kolona matrice B i rešava se sistem od M+1 jednačine i odgovarajućih M+1 promenljivih. Ako rešenje postoji dobijaju se udeli odabranih reakcija dok su udeli preostalih jednaki nuli. Ceo postupak se ponavlja za sve kombinacije M+1 kolona matrice B. Kao što je već pomenuto, krajnje rešenje se obično prikazuje u formi celih brojeva, pomnoženo

zajedničkim imeniocem. Sva međusobno različita rešenja predstavljaju ekstremne struje modela.

Već je pomenuto da ekstremnih struja može biti više nego linearno nezavisnih reakcionih puteva. Kada je to slučaj, kao za Model 3.1, konveksni reakcioni politop je topološki kompleks, i može se razložiti na jednostavnije celine simplekse, postupkom simplicijalne dekompozicije. Pošto je u pitanju složena procedura, koja ne daje jednoznačno rešenje, pa je u izvesnoj meri proizvoljna, ovde je data samo ilustracija na već opisanom jednostavnom primeru, (Model 3.1). U našem primeru politop je kvadrat 12431 i može se razložiti na trouglove npr. 1241 i 1431. Zahvaljujući tome, svako ustaljeno stanje je moguće prikazati kao linearnu kombinaciju S-M ekstremnih struja sa nenegativnim koeficijentima, ali pri tom treba voditi računa u kom simpleksu se nalazi ustaljeno stanje. To znači da se ustaljeno stanje sistema može nalaziti ili u trouglu 1241 ili u trouglu 1431 (ili na granici između njih).

Kada su sve ekstremne struje jednom pronađene, brzine reakcija u ustaljenom stanju je moguće izraziti preko udela ekstremnih struja u formi:

$$\vec{r} = E \cdot \vec{j} \quad (3.21)$$

gde je E, matrica ekstremnih struja u kojoj su kolone zapravo rešenja sistema (3.19). Udeli ekstremnih struja su dati vektorom kolonom \vec{j} sa desne strane jednačine (3.21).

U ovom primeru (Model 3.1) ekstremne struje odgovaraju reakcionim putevima (3.12)-(3.15) a jednačina (3.21) u razvijenom obliku za ovaj model glasi:

$$\begin{bmatrix} r_1 \\ r_2 \\ r_3 \\ r_4 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \cdot \begin{bmatrix} j_1 \\ j_2 \\ j_3 \\ j_4 \end{bmatrix} \Leftrightarrow \begin{cases} r_1 = j_1 + j_2 \\ r_2 = j_3 + j_4 \\ r_3 = j_1 + j_3 \\ r_4 = j_2 + j_4 \end{cases} \quad (3.22)$$

Za analizu reakcionih modela pokazalo se ponekad zgodnije koristiti set tzv. konveksnih parametara, umesto klasičnih kinetičkih parametara. Kinetički parametri su zapravo konstante brzina i redovi reakcija κ , a konveksni parametri su recipročne vrednosti stacionarnih koncentracija internih vrsta h_k (gde je k redni broj vrste u stehiometrijskoj matrici) i naravno udeli ekstremnih struja j_j . Clarke³ pokazuje da se jednačine kretanja mogu prikazati pomoću konveksnih parametara u formi:

$$\dot{x} = (\text{diag } \vec{h}) \nu (\text{diag } E \cdot \vec{j}) \exp(\kappa^T \ln x) \quad (3.23)$$

Matrica κ u jednačini (3.23) je matrica redova reakcija, koja za dati jednostavan model, (Model 3.1), ima oblik matrice-vrste:

$$\kappa = [1100]. \quad (3.24)$$

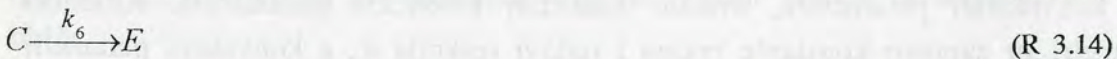
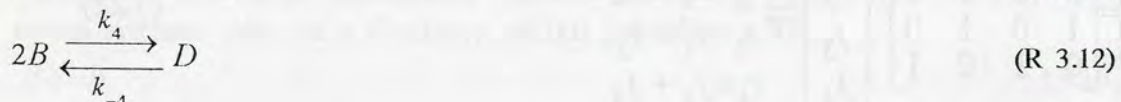
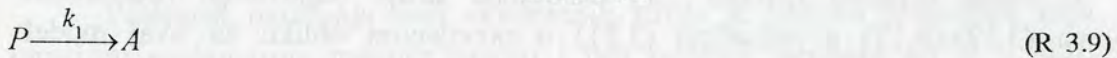
U jednačini (3.23), x predstavlja normiranu vrednost koncentracije X , dobijenu deljenjem sa vrednošću X_{ss} , koja odgovara koncentraciji u stacionarnom stanju. Normiranje jednačina dinamike sistema jako olakšava analizu modela jer su sve veličine bezdimenzionalne i direktno uporedive.

3.1.4 NORMIRANJE MODELA

Jedna od velikih prednosti koncepta ekstremnih struja i odgovarajuće parametrizacije je upravo mogućnost veoma prirodnog normiranja modela. Koncentracije se prikazuju u bezdimenzionalnoj formi x , normiranoj u odnosu na stacionarne vrednosti. Bezdimenzioni parametri se potpuno analogno, dobijaju kao odnosi brzina reakcija u ustaljenom stanju, ali izraženih preko udela ekstremnih struja.

Normiranje pomoću ekstremnih struja je ilustrovano na modelu (Model 3.2) koji zapravo odgovara modifikovanom modelu autokatalatora u kome je autokatalitički korak razložen na dva stupnja,³³ i na koji je dodata još jedna šesta reakcija:

Model 3.2



Stacionarne koncentracije intermedijera za Model 3.2 mogu se lako izraziti:

$$A_{ss} = \frac{k_1 P}{k_2 + k_5 \frac{k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_1 P}{k_3} \right)^2} \quad (3.25)$$

$$B_{ss} = \frac{k_1 P}{k_3} \quad (3.26)$$

$$C_{ss} = \frac{k_3}{k_6} B_{ss} \quad (3.27)$$

$$D_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} B_{ss}^2 \quad (3.28)$$

Sistem ima tri ekstremne struje zadate matricom:

$$E = \begin{array}{ccc|c} j_1 & j_2 & j_3 & \\ \hline 0 & 1 & 1 & r_1 \\ 0 & 1 & 0 & r_2 \\ 0 & 1 & 1 & r_3 \\ 1 & 0 & 0 & r_4 \\ 1 & 0 & 0 & r_{-4} \\ 0 & 0 & 1 & r_5 \\ 0 & 1 & 1 & r_6 \end{array} \quad (3.29)$$

Ako definišemo nove bezdimenzionalne parametre:

$$\alpha = \frac{j_1}{j_3} = \frac{k_{-4}}{k_5} \frac{k_2 + k_5 \frac{k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_1 P}{k_3} \right)^2}{k_1 P} \quad (3.30)$$

$$\beta = \frac{j_2}{j_3} = \frac{k_2 k_{-4} k_3^2}{k_5 k_4 k_1^2 P^2} \quad (3.31)$$

i bezdimenzionalne promenljive: $a=A/A_{ss}$, $b=B/B_{ss}$, $c=C/C_{ss}$, $d=D/D_{ss}$; jednačine kretanja se mogu napisati u bezdimenzionalnoj formi:

$$\dot{a} = (\beta + 1) - \beta a - ad \quad (3.32)$$

$$\dot{b} = \beta a - (\beta + 1)b + 2\alpha(d - b^2) + ad \quad (3.33)$$

$$\dot{c} = (\beta + 1) \cdot (b - c) \quad (3.34)$$

$$\dot{d} = \alpha(b^2 - d) \quad (3.35)$$

Jednačine dinamike reakcionog modela od 7 reakcija prikazane su pomoću svega 2 parametra što je izvanredno pojednostavljenje problema. Pristup preko ekstremnih struja, koji je Clarke razvio omogućava i efikasnu redukciju modela u pogledu broja intermedijera i reakcija koje ga čine.

3.1.5 REDUKCIJA MODELA

Jedan od prvih primenjenih postupaka za redukciju reakcionog modela u pogledu broja intermedijera je zasnovan na isključivanju brzih ravnoteža i leži u osnovi metode stacionarnog stanja (poglavlje 3.1.1, str. 11).³⁴ Ovaj opšte poznati i prihvaćeni postupak uobičajeno se koristi u hemijskoj kinetici, i omogućava jednostavno rešavanje kinetičkih jednačina velikog broja modelnih sistema. Suština postupka se zasniva na opravdanoj pretpostavci o važenju približnih relacija stacionarnosti u eksperimentalnim sistemima u kojima neka brza ravnoteža dominantno određuje koncentraciju određenog intermedijera. Ograničenje redukcije modela isključivanjem brzih ravnoteža jeste upravo oblast važenja uvedenih pretpostavki u metodi stacionarnog stanja.

Iako se metoda stacionarnog stanja retko povezuje sa redukcijom modela, primenom ovog postupka se upravo smanjuje broj nezavisno promenljivih u sistemu, odnosno model se redukuje po broju intermedijera. Iz svake ravnotežne relacije, koja se opravdano može koristiti u modelu na osnovu eksperimentalnih činjenica, može se izraziti po jedna stacionarna koncentracija, čime se dimenzija problema smanjuje za jedan.

Problem koji se često javlja u primeni ovog postupka u složenim sistemima, je što jednačine reakcionih brzina, na ovaj način redukovano modela, postaju složenije, odnosno u svakom koraku se javljaju članovi sa sve većim stepenima, a ponekad i sa negativnim ili razlomljenim brojevima u eksponentu, što nije uobičajeno za elementarne hemijske reakcije. I pored toga, Gray³³ veoma uspešno koristi upravo ovaj postupak da bi pokazao bimolekularne korene autokatalitičkog koraka u modelu oscilatornih reakcija, poznatom kao autokatalator.

U teoriji reakcionih puteva posebno mesto su imali mehanizmi sa jednim reakcionim putem. Jedna od najmoćnijih aproksimacija u teoriji ekstremnih struja odnosi se na redukciju modela na jednu, najintenzivniju ekstremnu struju³. U hemijskim sistemima veoma je čest slučaj da se koncentracije intermedijera u ustaljenom stanju, kao i vrednosti konstanti brzina razlikuju međusobno za više redova veličine. Zahvaljujući tome, često samo jedna ekstremna struja ima znatan udeo i određuje celokupnu dinamiku sistema. Tako je često opravdano, umesto celog modela neke reakcije, razmatrati samo one reakcije i intermedijere koji su uključeni u najznačajniju struju. U ređim slučajevima dinamiku sistema određuju dve ili tri struje.

Razmatrajući topološku sličnost reakcionih modela Clarke¹¹ dolazi do pojma "protočnog" reagensa (Flow Throw Reagent). Ovaj autor pokazuje da se topološki slični mehanizmi ne razlikuju bitno po nizu karakteristika, uključujući tu i stabilnost ustaljenog stanja. Ova sličnost omogućuje da se složeni modeli

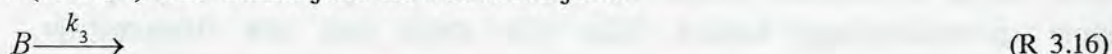
redukuju po broju intermedijera, tako što se iz modela na određeni način eliminišu protočne vrste, čime se model svodi na jednostavniji topološki ekvivalent.

Protočni reagensi u nekom modelu su oni koji nastaju i nestaju samo u jednoj reakciji. U gornjem primeru, Model 3.2, takav uslov zadovoljava vrsta C koja nastaje u reakciji (R 3.11) a nestaje u reakciji (R 3.14).

Protočni reagensi se po tipu uticaja na kinetiku procesa mogu podeliti na dve vrste. Prvoj vrsti pripadaju brze vrste čija je stacionarna koncentracija u sistemu vrlo mala, tako da se brzo adaptira na sve promene u koncentraciji ostalih intermedijera. Ove protočne reagense je opravdano jednostavno premostiti u mehanizmu, i oni ne dovode do uočljivih promena u kinetici modela. U primeru Model 3.2 moguće je premostiti protočni reagens C, pod uslovom da pripada prvoj vrsti, tako što umesto reakcija (R 3.11) i (R 3.14) u model uvodimo novu reakciju:



Drugoj vrsti protočnih reaktanata pripadaju spore vrste koje se u sistemu nalaze u znatnoj koncentraciji. Ovakve vrste možemo eliminisati iz modela tako što im zadamo fiksnu vrednost koncentracije, jednaku njihovoj stacionarnoj koncentraciji. U tom slučaju ove vrste se ponašaju kao rezervoari supstance i reakcioni niz je kod njih prekinut. U korišćenom primeru, Model 3.2, protočni reagens C bi na ovaj način bio eliminisan iz modela tako što bi reakcije (R 3.11) i (R 3.14) bile zamenjene novim reakcijama:

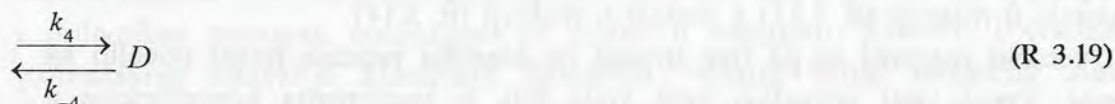


Ovim postupkom se dobija redukovani model koji se od polaznog (Model 3.2) razlikuje u pogledu kinetike samo u eventualnom vremenskom pomeraju u fazi kroz koju prolazi reakcioni sistem, dok su sve bitne karakteristike kinetike očuvane u toku redukcije modela, uključujući i karakter stabilnosti ustaljenih stanja.

Ograničenje postupka redukcije modela na bazi protočnih vrsta jeste činjenica da se iz modela mogu eliminisati samo te vrste, ako ih u modelu uopšte ima. Clarke¹² međutim daje i opšti postupak za redukciju modela kojim se održava ukupna stehiometrija mehanizma (mada ne obavezno i stabilnost).

Prvi korak opšteg postupka redukcije je izbor vrsta koje se mogu eliminisati iz modela. U obzir dolaze sve vrste čije koncentracije ne ulaze u izraze za brzinu reakcija ili se mogu izraziti iz važećih relacija stacionarnosti. Zatim se za izabrani set vrsta koje želimo da eliminišemo formira pomoćni model. U pomoćni model su uključene samo reakcije u kojima učestvuju odabrane vrste, a samo odabrane vrste se tretiraju kao interne.

Zgodno je na primer izabrati da se u gornjem primeru, Model 3.2, eliminišu vrste C i D čije su stacionarne koncentracije zadate izrazima (3.27) i (3.28). Formiramo model od reakcija (R 3.11), (R 3.12), (R 3.13) i (R 3.14), ali tako da se u njima javljaju samo vrste C i D:

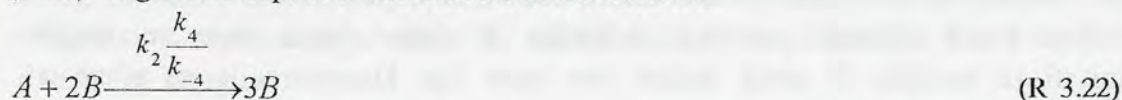


Zatim nalazimo matricu ekstremnih struja pomoćnog modela. U našem primeru matricu E je jednostavno naći i ona glasi:

$$E = \begin{array}{ccc|c} E_1 & E_2 & E_3 & \\ \hline 1 & 0 & 0 & r_3 \\ 0 & 1 & 0 & r_4 \\ 0 & 1 & 0 & r_{-4} \\ 0 & 0 & 1 & r_5 \\ 1 & 0 & 0 & r_6 \end{array} \quad (3.36)$$

Na kraju se sabiranjem stehiometrijskih koeficijenata reakcija uključenih u svaku struju i zamenom reakcija pomoćnog modela ovako dobijenim novim reakcijama dobija redukovani model. Brzine novih reakcija se određuju prema kriterijumu *ograničavajućeg* koraka. Ako više struja ima istu stehiometriju, najbrža od njih dominira i određuje kinetiku procesa. Najsporiji stupanj reakcionog puta određuje brzinu puta u celini. Ako ima više sporih procesa na reakcionom putu, brzina ukupne reakcije je ograničena prvim u nizu od reaktanata ka produktima. Najsporiji stupanj na najbržem reakcionom putu ograničava brzinu procesa u celini.

U navedenom primeru prva struja daje sumiranjem upravo reakciju (R 3.15). Druga struja, odgovara ravnotežnoj reakciji i ne daje u sumi nijedan novi korak redukovano modela. Treća struja zapravo odgovara katalitičkoj reakciji (R 3.13) i nakon potiranja koeficijenata uz D sa leve i desne strane odgovara po stehiometriji reakciji (R 3.10), ali po zakonu brzine, nakon uvrštavanja izraza (3.28) odgovara zapravo autokatalitičkom koraku:



Tako je ovde pokazano da se redukcijom polaznog modela, Model 3.2 opštim postupkom dobija redukovani model:

Model 3.3 Autokatalator



Ovaj model zapravo i jeste autokatalator³⁵, model koji je Gray veoma detaljno analizirao i opisao u brojnim radovima pokazujući da jednostavnim modelom mogu da se objasne veoma kompleksni fenomeni vezani za oscilatornu kinetiku. Zbog složenosti postupka modeliranja ove posebne podgrupe katalitičkih reakcija, ta problematika je detaljnije obrađena u posebnom poglavlju ovog rada.

3.2 MODELIRANJE MEHANIZMA KATALITIČKIH PROCESA

Kinetika nekog procesa podrazumeva pre svega zakon brzine (najčešće se koristi zakon o dejstvu masa) i osnovne parametre koji karakterišu brzinu reakcije, konstante brzina, red reakcije, energija aktivacije i sl. Kinetika reakcije je u prvom redu određena koncentracijama reaktanata koje predstavljaju osnovne funkcije stanja dinamičkog reakcionog sistema a zatim i drugim parametrima koji mogu da utiču na tok procesa (temperatura, brzina protoka, svetlosni fluks itd.).

Na kinetiku procesa najčešće utiče katalitička komponenta sistema, bez obzira da li je katalizator namerno unet u sistem da bi ubrzao neki proces ili se u sistemu nalazi kao slučajno uneta nečistoća pa čak i kao deo samog sistema (zidovi suda). Danas se većina industrijskih hemijskih procesa bazira na katalitičkim reakcijama a oblast primene katalizatora se sve više širi na druge sfere ljudskog društva (zaštita životne sredine, energetika medicina itd.). S druge strane, dejstvo industrijskih katalizatora se zasniva na promeni mehanizma i kinetike reakcije, pa su katalitičke reakcije posebno interesantne i za istraživače u oblasti modeliranja procesa.

Pored osnovnih zahteva koje mora da zadovolji model hemijske reakcije, za katalitičku reakciju je bitno još i da model daje dobro predviđanje konverzije u reakcionom sistemu kao i selektivnosti katalizatora.

3.2.1 PRIRODA KATALITIČKIH PROCESA

Iako izgleda³⁶ da su neke katalitičke reakcije bile poznate još alhemičarima u srednjem veku, pojam katalize je u nauku uveo Berzelius¹⁶ 1836. godine. Među reakcije čiju kinetiku je Berzelius proučavao spada i razlaganje vodonikperoksida u alkalnim rastvorima. Na osnovu podataka do kojih je došao istraživanjem ove reakcije, kao i na osnovu ostalog dostupnog eksperimentalnog materijala Berzelius je došao do zaključka da neke supstance deluju nepoznatom silom na brzinu mnogih reakcija. Tu misterioznu silu, on je nazvao katalitička sila. Od danas napuštenog Berzelius-ovog koncepta katalitičke sile zadržao se samo termin kataliza.

Za razliku od Berzelius-ovog pristupa, i danas je prihvatljiva definicija katalize koja potiče od W.Ostwald-a iz 1901. godine.³⁷ Prema ovoj definiciji, kataliza je promena brzine hemijske reakcije, a katalizator ona supstanca koja ubrzava hemijsku reakciju a da se sama ne menja i ne javlja u proizvodu reakcije.

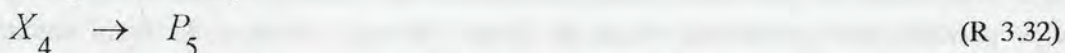
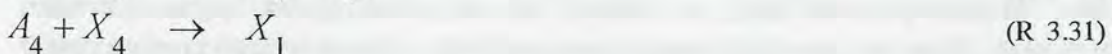
Po istom izvoru, reakcije koje nastaju u prisustvu katalizatora su katalitičke reakcije.

Pošto je uočeno da se u mnogim reakcijama katalizator na neki način menja i deaktivira sledile su nove modifikacije u definiciji katalize i katalizatora, tako da IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) preporučujući terminologiju za ovu oblast³⁸ daje sledeću definiciju katalize i katalizatora: "*Kataliza* je pojava da relativno mala količina stranog materijala, koji nazivamo *katalizator*, utiče na brzinu hemijske reakcije a da se sama pri tom ne troši. ...". Odmah za definicijom u istom tekstu sledi međutim i opis fenomena koji uključuje i objašnjenje da se katalizovana reakcija sastoji od niza elementarnih reakcija, u kojima katalizator učestvuje aktivno zajedno sa ostalim reaktantima.

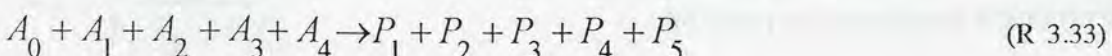
Veoma bitnu osobinu katalitičkih procesa uočava P.G.Ashmore³⁹ kada kaže: "Katalizator uvećava brzinu reakcije na putu do ravnoteže koja je termodinamički moguća i u odsustvu katalizatora. On ne sme da utiče na promenu slobodne energije reakcije u iznosu većem od veoma malog dela originalne vrednosti."

Pošto katalitičko dejstvo ne dovodi do promene položaja ravnoteže u toku katalitičkog procesa ne dolazi do promene standardne Gibbs-ove energije reakcije. Pošto ipak dolazi do ubrzanja reakcije, znači da se u prisustvu katalizatora proces odigrava preko izmenjenih prelaznih kompleksa, odnosno po drugačijem reakcionom putu. Zato je za objašnjenje katalitičkog dejstva neophodno poznavanje reakcionog mehanizma. Christiansen čak smatra² da katalizu treba definisati kao reakciju u čijem mehanizmu se javlja određeni tip strukture, koju on naziva "zatvoreni niz". Ovakva struktura se sastoji od niza reakcija u kojima intermedijeri prelaze iz jednog u drugi oblik, pri čemu se krug zatvara, tako da jedan molekul intermedijera može više puta da učestvuje u procesu. Ovakvu strukturu sadrži model:

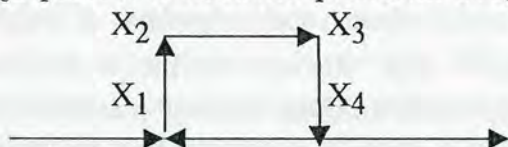
Model 3.4



U ovom modelu javljaju se intermedijeri X_1 , X_2 i X_3 koji se stvaraju i troše u toku reakcije i omogućavaju odigravanje sumarne reakcije:



Pri tom je reakcijom (R 3.31) obezbeđeno da niz reakcija bude zatvoren, jer se u ovoj reakciji ponovo stvara X_1 , koji se vraća u reakciju (R 3.28) i nastavlja proces. Šematskim prikazom ovog procesa ilustrovan je zatvoreni niz:



Slika 3.3 Šematski prikaz mehanizma sa zatvorenim nizom reakcija

Ovakav pristup problemu katalize, po kome se katalitičko svojstvo pripisuje procesu pre nego nekoj određenoj reakcionoj komponenti, ističe u prvi plan jednu fundamentalnu osobinu katalitičkih procesa, da pripadaju jednom određenom strukturnom tipu hemijskih mehanizama. Bez prisustva zatvornih nizova reakcija u mehanizmu nekog procesa, reakcije bi se dešavale u stehiometrijskim odnosima i ne bi bilo ostvarljivo da mala količina bilo koje komponente dovede do transformacije znatno veće količine reaktanata u produkte, što je najvažniji uticaj katalizatora.

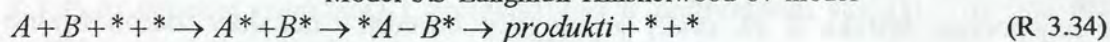
Prisustvo zatvorene petlje u nekom reakcionom mehanizmu ne mora međutim automatski da znači i da se proces odigrava većom brzinom nego u nekom drugom, nekatalitičkom, mehanizmu sa otvorenim nizom reakcija. Brzina jednog i drugog procesa određena je pre svega energijama aktivacije pojedinačnih stupnjeva koji grade date mehanizme.

3.2.2 MODELI KATALITIČKIH REAKCIJA

Kinetika heterogeno katalizovanih reakcija se, bez obzira na raznolikost prirodu reaktanata i produkata, često opisuje generalno, nekim od jednostavnih modela (Langmuir-Hinshelwood, Eley-Rideal, Mars vanKrevelen itd.) čija primena je ograničena na oblast važenja nekih specifičnih aproksimacija. Na primer, u heterogenim katalitičkim sistemima⁴⁰ često je moguće ostvariti uslove pod kojima je ukupna brzina procesa koji se sastoji od niza stupnjeva, prenosa mase, adsorpcije reaktanata na površini katalizatora, reakcije adsorbovanih komponenti i desorpcije produkata, ograničena brzinom samo jednog koraka. U tom slučaju, kinetiku reakcije je moguće opisati nekim od jednostavnih modela.

Po Langmuir-Hinshelwood-ovom modelu u slučaju bimolekularne reakcije, oba reaktanta se adsorbuju na površini katalizatora, reaguju u adsorbovanom obliku i zatim produkti desorbuju sa površine:

Model 3.5 Langmuir-Hinshelwood-ov model



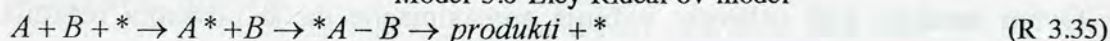
U prethodnoj jednačini oznaka * predstavlja aktivni centar na površini katalizatora. Ako je najsporiji korak reakcija između dve adsorbovane komponente, brzina procesa je proporcionalna stepenu pokrivenosti površine molekulima A, θ_A odnosno molekulima B, θ_B , pa u slučaju važenja Langmuir-ove izoterme dobijamo izraz za brzinu reakcije:

$$-r = k\theta_A\theta_B = k \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \cdot \frac{K_B P_B}{1 + K_A P_A + K_B P_B} \quad (3.37)$$

gde su K_A i K_B konstante ravnoteže za adsorpciju komponente A i B respektivno.

Po Eley-Rideal-ovom mehanizmu, samo se jedan od reaktanata adsorbuje a drugi reaguje sa njim iz gasnog stanja:

Model 3.6 Eley-Rideal-ov model

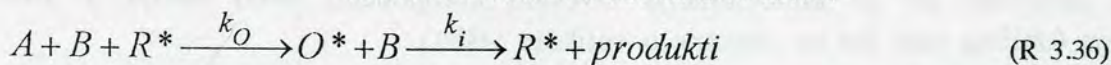


U ovom slučaju brzina procesa je proporcionalna stepenu pokrivenosti površine molekulima A, θ_A odnosno parcijalnom pritisku komponente B, P_B , pa u slučaju važenja Langmuir-ove izoterme dobijamo izraz za brzinu reakcije:

$$-r = k\theta_A P_B = k \frac{K_A P_A}{1 + K_A P_A} \cdot P_B \quad (3.38)$$

Prema Mars-van Krevelen-ovom modelu⁴¹ oba reaktanta interaguju sa katalizatorom iz gasne faze:

Model 3.7 Mars-van Krevelen-ov model



Mars-van Krevelen-ov model obično služi za opisivanje heterogeno katalizovane oksidacije organskih substrata kiseonikom. Zato su korišćene oznake R^* i O^* koje odgovaraju redukovanom i oksidovanom obliku aktivnog centra. U prvom stupnju procesa katalizator se aktivira u reakciji sa kiseonikom iz gasne faze, a u drugom stupnju substrat iz gasne faze se oksiduje u kontaktu sa površinom katalizatora.

U ovom slučaju važi zakon brzine u obliku:

$$-r = \frac{k_O P_A k_i P_B}{k_O P_A + k_i P_B} \quad (3.39)$$

Pored ovih slučajeva postoji i niz drugih u zavisnosti od molekularnosti i izbora najsporijeg koraka a za svaki je moguće odrediti nekakav zakon brzine koji je u datom slučaju univerzalan u odnosu na prirodu reaktanata i produkata.

Slična situacija se javlja i u homogenim katalitičkim sistemima pod uslovom da je brzina celokupnog procesa ograničena jednim najsporijim korakom. U slučaju enzimske katalize, kinetika reakcije se često opisuje modelom Michaelis-Menten⁴² mada je poznato da se u biohemijskim reakcijama dešavaju veoma složeni procesi koje ovaj model ne može da objasni u potpunosti i na zadovoljavajući način. Ovaj model čine jedna brza ravnoteža i jedna ireverzibilna reakcija:

Model 3.8 Michaelis-Menten-ov model



gde je E enzim, S substrat ES prelazni kompleks a P produkt.

Ovom modelu, pod uslovom važenja aproksimacije da je povratna reakcija mnogo brža od ireverzibilne, odgovara izraz za brzinu:

$$r = \frac{k_2 [E][S]}{k_2 + k_{-1} + [S]} = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \quad (3.40)$$

gde je V_{\max} , maksimalna vrednost brzine koja zavisi samo od količine prisutnog enzima a K_m je Michaelis-ova konstanta.⁴² Ovo je tipičan slučaj u kome se koncentracija jednog od reaktanata, u ovom slučaju koncentracija enzima, tretira kao parametar procesa koji određuje njegovu kinetiku samo kroz konstantu V_{\max} dok je za dinamiku procesa odgovorna koncentracija substrata. Ovakav pristup je često opravdan jer se koncentracija izvesnih komponenti malo menja u toku procesa (obično zato što su prisutne u velikom višku).

Proučavajući reakciju razlaganja vodonikperoksida u prisustvu bihromata, Spitalsky³⁴ je uočio pojavu ljubičaste boje koja je ubrzo nestala. Tako je Spitalsky došao do zaključka da i u ovom slučaju dolazi do stvaranja prelaznog kompleksa kao i u modelu Michaelis-Menten-a. Zato je on na ovu neenzimsku homogenu katalitičku reakciju primenio model koji po formi odgovara reakcionoj šemi Michaelis-Menten.

Model 3.9 Model Spitalsky-og



gde je K katalizator, u ovom slučaju bihromat; M je međuprodukt (intermedijer) a S i P su substrat (reaktant) i proizvod kao u prethodnom slučaju. I brzina reakcije se dobija na isti način kao kod enzimske katalize:

$$r = \frac{k_2 [K][S]}{\frac{k_2 + k_{-1}}{k_1} + [S]} = \frac{k_2 K_R [K][S]}{1 + K_R [S]} \quad (3.41)$$

gde je K_R konstanta ravnoteže povratne reakcije u modelu Spitalsky-og.

Pokazalo se da teorija Spitalsky-og može da se primeni na širok spektar homogenih katalitičkih reakcija ali, kao i u slučaju heterogene katalize, primena ovih modela je ograničena na oblast važenja uvedenih aproksimacija. Pretpostavke koje se pri tom obično koriste odgovaraju konceptu stacionarnog stanja. Široka primenljivost ovako jednostavnih modela je upravo posledica suštinskih osobina stacionarnih stanja.

Koncept stacionarnog stanja ima bitnu ulogu takođe i u modeliranju oscilatornih reakcija.

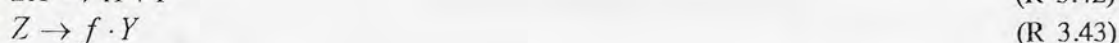
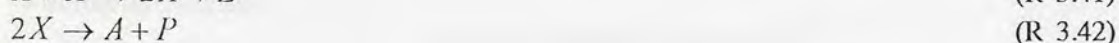
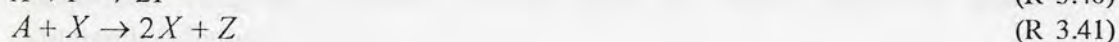
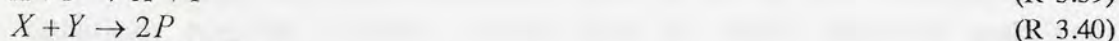
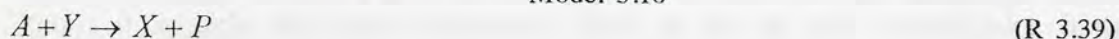
3.3 MODELIRANJE OSCILATORNIH PROCESA

Za razliku od neoscilatornih katalitičkih reakcija, modeli oscilatornih reakcija moraju da objasne i periodične promene koncentracije intermedijera do kojih može doći tokom odigravanja reakcije. Dobar model neke oscilatorne reakcije morao bi da daje i ispravno predviđanje osnovnih karakteristika oscilatorne evolucije sistema kao što su: frekvencija, period i amplituda oscilacija, pojava bifurkacije pri prelazu iz oscilatorne u neoscilatornu evoluciju i obrnuto, promene izgleda oscilacija itd. Osnovni zahtev koji se postavlja za model oscilatorne reakcije jeste da uopšte pokazuje oscilatornu evoluciju pri određenim vrednostima parametara sistema.

3.3.1 OSCILATORNE REAKCIJE

Nakon Bray-evog eksperimentalnog otkrića prvog homogenog hemijskog oscilatora¹³ dalja istraživanja su dovela do brojnih novih hemijskih oscilatora. Belousov,⁴³ je pedesetih godina ovog veka otkrio reakciju koja je danas najpoznatiji primer oscilatorne reakcije: oksidaciju limunske ili malonske kiseline bromatima u prisustvu jona cerijuma u svojstvu katalizatora. Pažnju zapadnog naučnog sveta je na ovu reakciju privukao Zhabotinsky⁴⁴ svojim radovima, pa je ona danas poznata kao Belousov- Zhabotinsky (BZ) reakcija. Pokazalo se da u ovoj reakciji umesto jona cerijuma mogu da se koriste i neki drugi polivalentni metalni joni, a umesto malonske kiseline razni, uglavnom organski reduktanti. Jedan od najpotpunijih i najpoznatijih modela ove reakcije, tzv. FKN model,⁴⁵ postavljen je 1986. godine i nosi naziv po autorima (Field, Koros i Noyes). Kraća varijanta ovog modela koja ne može da opiše sve karakteristike sistema koje opisuje FKN model, ali ipak opisuje pojavu oscilacija, poznata je pod nazivom Oregonator.⁴⁶ Kao i Lotkin model iz 1920., Oregonator sadrži autokatalitički korak, kao izvor nestabilnosti i oscilacija:

Model 3.10



U Oregonatoru oznake imaju sledeći smisao: $A = \text{BrO}_3^-$; $X = \text{HBrO}_2$; $Y = \text{Br}^-$; $Z = 2\text{M}^{(n+1)+}$; i $P = \text{HOBr}$. Stehiometrijskom faktoru "f" odgovara odnos brzina nekih reakcija iz FKN modela. Tako se u ovom poznatom modelu oscilatornih reakcija pored autokatalitičkog koraka javlja još i potencijalno razlomljeni i neodređeni stehiometrijski koeficijent "f". To što je ovakav model i pored očiglednih nedostataka opšte prihvaćen kao dobra aproksimacija za realističan slučaj jasno ukazuje na veličinu teškoća koje se često javljaju u modeliranju oscilatornih procesa.

Jedan novi oscilatorni sistem je dobijen¹⁴ kao hibrid prethodna dva. Ovaj hemijski oscilator poznat je kao Briggs-Rauscher (BR) oscilatorna reakcija po autorima koji su ga otkrili. Komponente koje ga čine su kiseli jodadni rastvor i vodonikperoksid iz BL sistema, i malonska kiselina i odgovarajuća so mangana iz BZ sistema. U ovom slučaju, ulogu katalizatora imaju joni mangana. Svi do sada pomenuti oscilatori spadaju u široku klasu oksido-redukcionih oscilatornih reakcija, i u svakoj od njih je uočena pojava većeg broja intermedijera.

Pored do sada navedenih oksido-redukcionih oscilatora, još jednu veliku grupu čine biohemijski sistemi.⁴⁷ Biohemijski oscilatori se uglavnom opisuju modelima koji uključuju transformacije enzima, kao na primer u slučaju peroksidazno-oksidadnog oscilatora¹⁵ koji u osnovi ima reakciju enzimskog razlaganja vodonikperoksida. Enzimski katalitički sistemi, zahvaljujući dimenzijama ovih gigantskih makromolekula, predstavljaju prelaz između homogenih i heterogenih katalitičkih sistema.

Treća značajna grupa oscilatornih reakcija su heterogeno katalizovane reakcije.⁷ U ovoj poslednjoj oblasti posebno su interesantni efekti prenosa mase i energije, između faza, po samoj površini⁴⁸ i kroz pore katalizatora. Puno se truda ulaže u ispitivanje tzv "disipativnih struktura" koje se javljaju u heterogenim katalitičkim procesima. Pod ovim terminom se podrazumevaju stojeći i propagirajući talasi adsorbovane supstance na površini katalizatora. Ovi talasi i na homogenim a naročito na heterogenim površinama poprimaju veoma različite oblike: koncentrične kružnice, elipse, spirale i ostrva. Svi ovi fenomeni su zapravo uočeni i u homogenim sistemima pod uslovima kada se reakcioni sistem ne meša, i do izražaja dolaze difuzioni procesi. Jedan od najpoznatijih primera, iz grupe heterogeno katalizovanih oscilatora, je reakcija oksidacije ugljenmonoksida na platini.⁴⁹ Gray-ev model, (autokatalator), uspešno je primenjen za opisivanje širokog spektra nelinearnih fenomena koji se pod različitim uslovima javljaju generalno, pa i u ovoj reakciji.

Modeliranje konkretnih oscilatora je znatno teže jer se ovakvi modeli moraju zasnivati isključivo na realističnim reakcijama. Nažalost autokataliza se u realnim hemijskim procesima nikada ne javlja kao elementarni reakcioni korak.

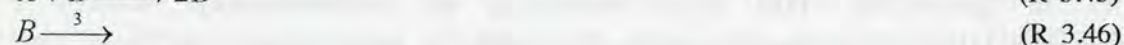
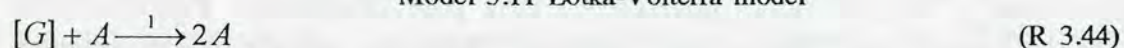
Zato uključivanje autokatalize, kao elementarnog koraka u modelima konkretnih oscilatornih reakcija, delimično zamagljuje pravu prirodu izvora nestabilnosti koji dovode do pojave oscilacija. Modeliranje realističnih oscilatornih reakcija predstavlja složeniji problem ali jedini pravi put koji vodi ka sagledavanju suštine problema oscilatornih reakcija.

Međutim, formalni modeli oscilatornih reakcija su ponekad pogodniji za opisivanje suštinskih problema koji se javljaju u modeliranju ovih procesa.

3.3.2 FORMALNI MODELI OSCILATORNIH REAKCIJA

Teorijsko predviđanje pojave periodičnih promena brzine u nekim hemijskim reakcijama, i modeliranje oscilatornih procesa, prethodilo je otkriću prve homogene oscilatorne hemijske reakcije¹³. Naime, Lotka je još 1910. godine pokazao,⁵⁰ na primeru konsektivne reakcije sa autokatalitičkom kinetikom u jednom koraku, da jednostavni procesi, mogu u neravnotežnim (neizotermkim) uslovima da dovedu do periodičnih promena koncentracije intermedijera. Lotka naime pokazuje da ovaj model ima i periodično rešenje (nažalost, u obliku trigonometrijske funkcije). Takođe, jedan od najpoznatijih formalnih modela homogenih oscilatornih reakcija u izotermkim sistemima, Lotka-Volterra model¹, nosi ime ovog autora i datira iz perioda pre prvih eksperimentalnih otkrića u ovoj oblasti⁵¹. Ovaj model, koji je u osnovi postavio Lotka 1920. godine, u originalnoj varijanti slikovito objašnjava ekološke oscilacije:

Model 3.11 Lotka-Volterra model



Biljojed A jede travu G (koje uvek ima u izobilju pa joj se koncentracija ne smanjuje što je naglašeno uglastim zagradama) i reprodukuje se. Mesojed B jede životinju A i reprodukuje se. Konačno mesojed umire. U fazi kada je puno biljojeda A a malo mesojeda B broj biljojeda raste. Pošto ima dovoljno hrane za mesojede počinje da raste i broj mesojeda B. Porast broja mesojeda dovodi u jednom trenutku do stagnacije i opadanja u populaciji biljojeda. U fazi kada biljojeda ima malo mesojedi odumiru jer nemaju više hrane. Kada se broj mesojeda smanji, ponovo raste broj biljojeda i proces se vraća u početnu fazu. Ovaj prosti model po prvi put zadovoljavajuće opisuje oscilacije u sistemu koji se u potpunosti ponaša kao hemijski sistem (u skladu sa zakonom o dejstvu masa).

Čak dva od tri konsektivna koraka u ovom modelu su po pretpostavci autokatalitički, što dovodi do pojave nelinearne povratne sprege koja omogućuje nastanak periodičnosti. Teorijski se može pokazati da je prisustvo nelinearnosti u modelu neophodno za pojavu oscilacija. Ova činjenica podjednako važi u modelima čisto fizičkih procesa i u fizičkoj hemiji, kao i u stehiometrijskim hemijskim reakcijama.

Pored kinetičkih efekata, kao izvor nelinearne sprege u fizičko-hemijskim sistemima često se javljaju temperaturna zavisnost konstanti brzina i difuzija. Zahvaljujući bitnoj ulozi ovakvih procesa, na čiju brzinu je moguće direktno uticati (npr. mešanjem ili promenom brzine protoka), oscilatorni fenomeni se u fizičkoj hemiji mogu izazvati i kontrolisati pogodno izabranom dinamikom samog reaktora. Međutim, ovakve neidealnosti reakcionog sistema nisu suštinski uslov za nastanak oscilacija u toku hemijske reakcije. Zato je posebno važno razumeti odigravanje oscilatornih reakcija pod uslovima homogenog procesa sa skoro idealnim mešanjem, u kome se ne javljaju pomenute neidealnosti.

Autokataliza je veoma popularan pristup u modeliranju oscilatornih reakcija na formalnom nivou. Pored Lotka-Volterra modela (Model 3.11) i već navedenog autokatalatora (Model 3.3) i mnogi drugi formalni modeli kao što je npr. Brusselator⁵²:

Model 3.12 Brusselator



koriste nelinearnost autokatalize kao osnovni izvor nestabilnosti.

Ovako naglašena popularnost autokatalize u formalnim modelima je sa jedne strane odraz težnje da se mehanizmi oscilatornih reakcija generalizuju i da se pronađe njihov zajednički imenitelj kao nekakav jedinstveni uzrok oscilacija. S druge strane, jaka nelinearnost koju autokataliza (naročito kubna autokataliza) uvodi u zakone brzine, bitno pojednostavljuje analizu uslova stabilnosti modela.

Prednosti rada sa autokatalitičkim korakom naročito su dobro i detaljno iskorišćene u radovima Gray-a.

Polazeći od jednostavne kubne autokatalitičke reakcije (R 3.26) Gray pokazuje pre svega da su u kontinualnom protočnom, mešajućem reaktoru moguća višestruka stacionarna stanja,⁵³ a zatim ukazuje na različite puteve, kojima se promenom brzine protoka može povećati ili smanjiti efikasnost rada.⁵⁴ Gray zatim, koristeći pri tom analizu stabilnosti stacionarnih stanja kao i numeričku simulaciju, pokazuje da jednostavan model (u osnovi sačinjen od reakcija (R 3.25) i (R 3.26)) može da opiše pojavu oscilacija u izotermnom protočnom mešajućem reaktoru⁵⁵.

On ujedno razmatra ključno pitanje koje se postavlja pred kinetičara u ovoj oblasti: koje uslove model treba da zadovolji da bi mogao da opiše oscilatornu hemijsku kinetiku?

Pored toga Gray pokazuje da model zadržava ovu osobinu i kada se u njega uključi nekatalitički korak, (R 3.24), pa čak i kada su sve reakcije u modelu povratne, što je veoma bitno jer je tako zadovoljen princip "mikroravnoteže". Naime, svaka reakcija je realno povratna makar u malom stepenu, a odnos konstanti brzina povratnih procesa (konstanta ravnoteže) elementarnih reakcija kao i reakcija sa istom stehiometrijom, (R 3.24) i (R 3.26), mora biti jednak, prema osnovnim principima termodinamike. Za opisivanje tranzijentnih oscilacija koje se javljaju u zatvorenim reakcionim sistemima Gray po prvi put uvodi u reakcionu šemu razlaganje prekursora (R 3.23) i modelu daje ime: autokatalator.³⁵ Kod ovog jednostavnog modela izražene su analitički sve karakteristike oscilograma (frekvencija, period oscilovanja, indukcion period, amplituda oscilacija itd.), u funkciji konstanti brzina i početne koncentracije prekursora.⁵⁶ Pokazano je takode da je autokatalitički korak (R 3.26) moguće zameniti u modelu nizom elementarnijih koraka, pri čemu se zadržava mogućnost oscilovanja, ali je takav model znatno manje robusan za analizu.³³ Pored toga, demonstrirana je i sposobnost modela da uz manje modifikacije opiše i pojavu determinističkog haosa.⁵⁷

3.3.3 TEHNIKE MODELIRANJA OSCILATORNIH REAKCIJA

Pojava oscilacija u koncentraciji reaktanata ili intermedijera u nekom procesu predstavlja oblik nestabilnosti reakcionog dinamičkog sistema. Osnovni zadatak analize modela oscilatornih reakcija predstavlja nalaženje uslova za pojavu ovakve nestabilnosti.

Obično se uslovi nestabilnosti traže kroz analizu osobina linearizovanog operatora dinamičkog sistema. Najčešće se oscilatorna nestabilnost vezuje za pojavu tzv. Hopf-ove bifurkacije, koju odlikuje nastajanje simetričnih, harmonijskih oscilacija. Pored Hopf-ove bifurkacije često se u hemijskim sistemima sreće i bifurkacija sedlaste tačke koja može da dovede i do neoscilatornih oblika nestabilnosti.

Znatno ređe, analiza modela može da se proširi i na oblast neharmonijskih, tzv. relaksacionih oscilacija koje su u realnim reakcionim sistemima mnogo češće od harmonijskih. Uslovi za pojavu relaksacionih oscilacija se dobijaju kroz analizu oblika i položaja nulklina sistema.

3.3.3.1 POJAM STABILNOSTI

Stabilnost reakcionog dinamičkog sistema je povezana sa stabilnošću rešenja sistema diferencijalnih jednačina kojima se opisuje njegova vremenska evolucija.⁵⁸ Zato je postupak kojim se analizira stabilnost sistema često veoma formalno prikazan, a kriterijumi stabilnosti su obično komplikovane matematičke formule. Ipak, u pozadini pojma stabilnosti reakcionog dinamičkog sistema leže neki od osnovnih principa moderne termodinamike.

Stanje dinamičkog sistema se generalno definiše vrednostima nekog niza parametara koji ga određuju. Ove parametre možemo smatrati koordinatama nekog prostora u kome se dinamički sistem kreće. U reakcionim sistemima stanje sistema je obično određeno koncentracijama reaktanata i intermedijera, a prostor čije su koordinate ove koncentracije, naziva se fazni prostor. Tokom vremenske evolucije reakcioni dinamički sistem prolazi kroz niz stanja i takvo ponašanje određeno je obično sistemom diferencijalnih jednačina (3.6) i (3.7). Diferencijalne jednačine (3.6) i (3.7) odražavaju vezu između stanja sistema, određenog koncentracijama internih i eksternih vrsta, i s druge strane brzine procesa kojim se ovo stanje menja. Možemo smatrati da na vektor stanja deluje nelinearni, diferencijalni operator koji svakom mogućem stanju pripisuje neku brzinu procesa:

$$\vec{r} = |D| \otimes \vec{x} \quad (3.42)$$

U datim jednačinama, (3.6) i (3.7), stanje sistema je prisutno kroz izraze za brzine elementarnih reakcija, obično u skladu sa zakonom o dejstvu masa. Prema zakonu o dejstvu masa za bilo koju elementarnu reakciju uključenu u reakcioni mehanizam, definisana je konačna nenulta brzina procesa u bilo kojoj tački faznog prostora okarakterisanoj konačnim nenultim vrednostima koncentracija.

Za razliku od elementarnih reakcija, brzina procesa u celini, ili brzina nekog njegovog složenog dela može u nekim tačkama faznog prostora biti jednaka nuli jer brzine različitih elementarnih reakcija često dovode do pomeranja u uzajamno suprotnim smerovima. U ovu grupu stanja, koja ćemo generalno zvati kritičnim tačkama⁵⁸ faznog prostora, spadaju između ostalog i stacionarna stanja hemijskog sistema, kao i stanje termodinamičke ravnoteže. Među njima ćemo razlikovati stanje termodinamičke ravnoteže, ravnotežno stacionarno stanje i neravnotežna stacionarna, odnosno ustaljena stanja sistema.

U termodinamičkoj ravnoteži, brzine svih reakcija su precizno izbalansirane sa odgovarajućim povratnim reakcijama. Tako je brzina porasta koncentracije svakog produkta u ravnoteži jednaka brzini njegove potrošnje, pa se koncentracije u ovom slučaju ne menjaju sa vremenom. Ako se sistem nalazi na nekoj malo udaljenosti od ravnoteže ove reakcije nisu više uravnotežene, neke od njih se odvijaju brže, a neke sporije i zato se položaj reakcionog sistema pomera kroz fazni prostor. Smer ovih promena je određen razlikom brzina tako da brži proces

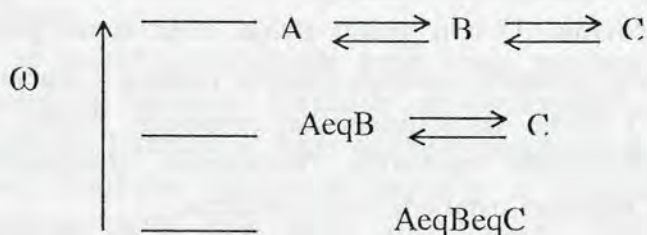
dominira. Prema Le Chatelier-ovom principu⁵⁹ promena koja se dešava usled odvijanja spontanog procesa usmerena je tako da dovede do usporenja procesa koji je ovu promenu izazvao. Sistem se zato kreće kroz fazni prostor prema položaju ravnoteže. Kada se sistem nalazi u blizini ravnoteže ovo kretanje je monotono. Može se pokazati da je položaj termodinamičke ravnoteže jedinstven i uvek stabilan. U ovom stanju ne dešava se nikakva sumarna reakcija. Sistem se zaustavlja u termodinamičkoj ravnoteži jer ovom položaju odgovara minimum energije, odnosno maksimum entropije.⁵⁹

Težnja stanju sa maksimumom entropije je jedan od osnovnih principa klasične, tzv. ravnotežne termodinamike. Slično tome, za neravnotežne sisteme važi princip da na svom putu ka ravnoteži biraju putanju na kojoj je porast entropije najsporiji.⁶⁰ Zato neravnotežni sistemi teže da se samoorganizuju. Jedan od oblika ove samoorganizacije predstavljaju i pravilno vremenski uređene, periodične promene koncentracija intermedijera do kojih dolazi u oscilatornim reakcijama. Navedeni princip je opšti i ima mnogo širu primenu u nizu neravnotežnih sistema, počev od stacionarnih stanja.

U stacionarnom stanju, je brzina potrošnje intermedijera izbalansirana sa brzinom njegovog nastajanja ali, za razliku od ravnotežnog stanja, brzina sumarne reakcije koja se pri tom odigrava između reaktanata i produkata nije jednaka nuli. U primenjenoj katalizi je čak najčešće poželjno da brzina sumarne reakcije u stacionarnom stanju ima što veću vrednost.

Razlog zbog koga reakcioni sistem na putu do ravnoteže uopšte prolazi kroz stacionarno stanje možemo sagledati u tome što se brže reakcije uravnotežavaju lakše i obično pre sporijih. Zato većim delom vremena evolucijom sistema upravljaju relativno spori procesi koji se sporo uravnotežavaju.

Ovakva slika se može ilustrovati Higgins-ovim dijagramom stanja⁴⁷.



Slika 3.4 Higginsovi dijagrami stanja za sistem konsektivnih povratnih reakcija

U ovim dijagramima stanja vertikalnoj osi odgovara brzina procesa u određenom stanju ω , izražena kao recipročna vrednost karakterističnog vremena τ . Karakteristično vreme τ Higgins definiše kao vreme koje je potrebno sistemu da iz

stanja sa jednom dinamikom pređe (relaksira se) u stanje sa nekom drugom dinamikom. Na primeru konsektivnog ravnotežnog monomolekularnog reakcionog sistema, jednom stanju sa najvećom brzinom odgovara neravnotežni proces koji je simbolično označen na dijagramu sa dve povratne reakcije.



Sledećem stanju odgovara dinamika stacionarnog stanja u kome je jedna od konsektivnih ravnoteža (u našem slučaju prva od njih), ustaljena.



Trećem stanju odgovara termodinamička ravnoteža u kojoj su uravnotežene sve reakcije.



Reakcioni sistem se na putu do ravnoteže relaksira prvo do stacionarnog stanja a tek onda na svoj osnovni, ravnotežni nivo. Ova predstava procesa u hemijskom reakcionom sistemu omogućava nam da slikovito predočimo smisao stabilnosti ustaljenih stanja dinamičkog sistema. U različitim fazama procesa sistem prolazi kroz stanja sa različitom stabilnošću da bi se na kraju zaustavio u najstabilnijem stanju termodinamičke ravnoteže.

Po strogoj definiciji stacionarnog stanja (str. 11) brzina promene koncentracije intermedijera je nakon kratkog tranzicionog perioda striktno jednaka nuli. Međutim, usvojena slobodnija definicija ustaljenog stanja (str. 12) predočava nam mogućnost da je ova veličina jednaka nekoj maloj ali konačnoj vrednosti, koja uslovljava promene ustaljenih koncentracija sa vremenom. Kada reakcioni sistem jednom uđe u ustaljeno stanje, on se u idealnom slučaju, pomera kroz fazni prostor samo usled slabih "parametarskih" promena koje izazivaju relativno spore reakcije, odnosno kroz skoro zanemarljivo male promene koncentracije eksternih vrsta.

Realno, na sistem spolja deluje uvek niz faktora koji dovode do pojave perturbacija u temperaturi i koncentracijama, a iznutra ga "potresaju" fluktuacije izazvane stohastičkom prirodom sistema.⁶¹ Zato se i bez obzira na važenje aproksimacije stacionarnosti, dešava da sistem iz stacionarnog stanja "spontano" pređe u neku blisku okolinu stacionarnog stanja. Ponašanje reakcionog dinamičkog sistema u okolini kritične tačke određuje stabilnost kao veoma bitnu karakteristiku sistema. Samo u kritičnim tačkama, kao što su ravnoteža, stacionarno stanje ili granični ciklus, ima smisla definisati pojam stabilnosti jer su sva ostala stanja nestabilna po definiciji.

Ako je dinamika reakcionog sistema, koja je određena odgovarajućim diferencijalnim jednačinama, takva da se sistem izveden iz kritične tačke u neku njenu blisku okolinu približava istoj kritičnoj tački, kažemo da je sistem stabilan u datoj kritičnoj tački. U suprotnom slučaju, kada se sistem pod istim uslovima

udaljava od kritične tačke, kažemo da je sistem nestabilan u kritičnoj tački. Ako se sistem izveden iz kritične tačke ne približava i ne udaljava od kritične tačke onda oko nje postoji stabilan ciklus, trajektorija po kojoj sistem kruži.⁵⁸

Ovde su opisana dva pristupa analizi stabilnosti dinamičkih sistema, klasičan pristup preko jakobijana, i nešto noviji preko ekstremnih struja. Pored toga opisan je i postupak analize dinamike sistema preko nulklina.

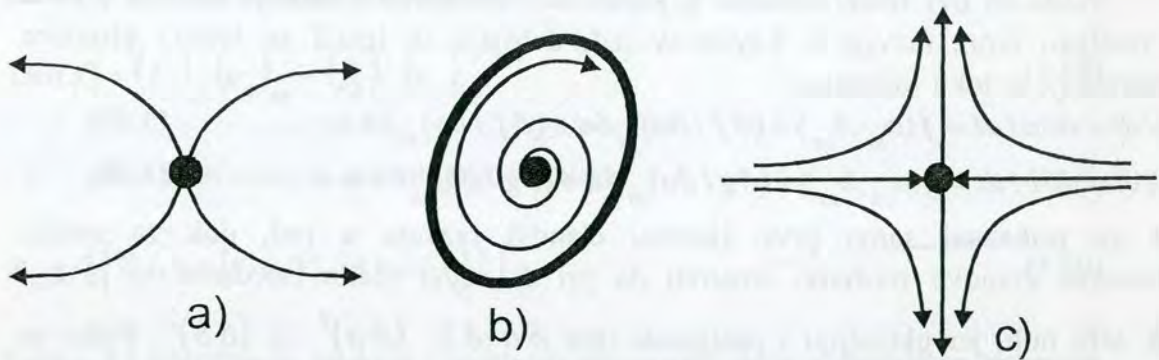
3.3.3.2 KLASIČAN PRISTUP PREKO JAKOBIJANA

Zavisno od broja nezavisno promenljivih, dinamički sistemi se dele na sisteme prvog, drugog trećeg ili višeg reda. Sistemi prvog reda u fizičko-hemijskim procesima ne mogu da ispolje složenu dinamiku pa nisu interesantni. Sistemi drugog reda su jedini detaljno istraženi i najčešće se kod njih i završava priča o nelinearnim dinamičkim sistemima. Egzaktna analiza uslova stabilnosti je moguća i za sisteme trećeg reda mada je već u ovom slučaju broj mogućih bifurkacija preopširan za detaljan prikaz. Modeli višeg reda ni u kom pogledu nisu više jednostavni i retko se analiziraju.

3.3.3.2.1 STABILNOST JEDNOSTAVNIH SISTEMA

U slučaju jednostavnih dvodimenzionalnih dinamičkih sistema broj mogućih tipova trajektorija u faznom prostoru se može svrstati u svega nekoliko tipova, zavisno od tipa kritične tačke koja određuje dinamiku sistema. Kritične tačke u ovom slučaju mogu biti stabilni/nestabilni čvorovi (trajektorije se približavaju/udaljuju monotono), stabilni/nestabilni fokusi (trajektorije se približavaju/udaljuju spiralno) i sedlaste tačke.

Na slici su ilustrovane kritične tačke dinamičkih sistema drugog reda, Slika 3.5, pri čemu su čvor i fokus dati u nestabilnoj formi. Stabilna forma se dobija promenom smeru strelica.



Slika 3.5 Kritične tačke dinamičkih sistema drugog reda. a) čvor, b) fokus i c) sedlasta tačka.

Ponašanje sistema u okolini kritične tačke analitički opisuje teorija singularnih perturbacija.⁶² Osnovni rezultat ove teorije jeste da ponašanje sistema zavisi samo od linearnog dela operatora transformacije. Samo u slučaju da se linearni deo anulira, do izražaja dolaze nelinearni članovi. Naime ako je perturbacija dovoljno mala, nelinearni članovi u izrazima za brzine veoma brzo konvergiraju nuli. Zato je osnovni postupak u analizi stabilnosti, linearizacija operatora D iz jednačine (3.42). Najčešće se kao linearizovani operator koristi jakobijan⁵⁸ dinamičkog sistema (matrica parcijalnih izvoda brzina). Stabilnost sistema je određena svojstvenim vrednostima linearizovanog operatora. Da bi se javila nestabilnost, bar jedna svojstvena vrednost mora da ima pozitivan realni deo.

Egzaktna rešenja za uslove stabilnosti postoje za sisteme sa dve i tri promenljive. Generalnu ideju uslova stabilnosti je lakše obrazložiti na opštem dvodimenzionalnom modelu.⁵ Neka je stanje sistema zadato vrednostima dve nezavisno promenljive a i b , i neka su jednačine kretanja date funkcijama f i g :

$$da/dt = f(a,b) \quad (3.43)$$

$$db/dt = g(a,b) \quad (3.44)$$

Stacionarna stanja su data generalno kao rešenja sistema:

$$f(a_{ss}, b_{ss}) = 0 \quad (3.45)$$

$$g(a_{ss}, b_{ss}) = 0 \quad (3.46)$$

Možemo da zamislimo da je sistem izložen proizvoljno maloj perturbaciji koja dovodi do otklona od stacionarnog stanja, tako da su novonastale koncentracije:

$$a = a_{ss} + \delta a \quad (3.47)$$

$$b = b_{ss} + \delta b \quad (3.48)$$

Kada se ovi izrazi zamene u jednačine vremenske evolucije sistema i kada se dobijeni izraz razvije u Taylor-ov red, dobijaju se izrazi za brzinu promene perturbacije u toku vremena:

$$da/dt = d\delta a/dt = f(a_{ss}, b_{ss}) + (\partial f/\partial a)_{ss} \delta a + (\partial f/\partial b)_{ss} \delta b + \dots \quad (3.49)$$

$$db/dt = d\delta b/dt = g(a_{ss}, b_{ss}) + (\partial g/\partial a)_{ss} \delta a + (\partial g/\partial b)_{ss} \delta b + \dots \quad (3.50)$$

gde su prikazani samo prvi, linearni članovi razvoja u red, dok za ostale, nelinearne članove možemo smatrati da pri dovoljno malim vrednostima δa i δb teže nuli, jer uključuju i proizvode tipa $\delta a \cdot \delta b$, $(\delta a)^2$ ili $(\delta b)^2$. Pošto su prvi članovi sa desne strane jednaki nuli u stacionarnom stanju dobijamo sistem linearnih diferencijalnih jednačina:

$$d\delta a/dt = (\partial f/\partial a)_{ss} \delta a + (\partial f/\partial b)_{ss} \delta b \quad (3.51)$$

$$d\delta b/dt = (\partial g/\partial a)_{ss} \delta a + (\partial g/\partial b)_{ss} \delta b \quad (3.52)$$

Generalno, linearne diferencijalne jednačine daju rešenje u vidu sume eksponencijalnih članova:

$$\delta a(t) = c_1 e^{\lambda_1 t} + c_2 e^{\lambda_2 t} \quad (3.53)$$

$$\delta b(t) = c_3 e^{\lambda_1 t} + c_4 e^{\lambda_2 t} \quad (3.54)$$

Koeficijenti C_1, C_2, C_3 i C_4 su konstante koje zavise od znaka i veličine početne perturbacije. Važniju ulogu igraju eksponenti λ_1 i λ_2 . Upravo njihov znak (+ ili -) i karakter (realan ili kompleksan) određuje da li perturbacija u toku vremena raste ili se smanjuje. Ovi koeficijent mogu se odrediti kao svojstvene vrednosti jakobijana datog sistema:

$$J = \begin{bmatrix} \partial f/\partial a & \partial f/\partial b \\ \partial g/\partial a & \partial g/\partial b \end{bmatrix}_{SS} = \begin{bmatrix} f_a & f_b \\ g_a & g_b \end{bmatrix}_{SS} \quad (3.55)$$

gde indeks "SS" označava da se elementi jakobijana izračunavaju u ispitivanom stacionarnom stanju, a u izrazu krajnje desno upotrebljena je i skraćena notacija po kojoj oznaka u indeksu funkcije predstavlja promenljivu po kojoj se diferencira.

Svojstvene vrednosti jakobijana su date korenima karakteristične jednačine koja u ovom slučaju ima oblik kvadratne jednačine:

$$\lambda^2 - \text{Tr}(J)\lambda + \text{Det}(J) = 0 \quad (3.56)$$

gde je $\text{Tr}(J)$ trag matrice jakobijana, odnosno, suma dijagonalnih elemenata:

$$\text{Tr}(J) = (f_a)_{SS} + (g_b)_{SS} \quad (3.57)$$

a $\text{Det}(J)$ je determinanta jakobijana:

$$\text{Det}(J) = \begin{pmatrix} f_a \\ g_b \end{pmatrix}_{SS} - \begin{pmatrix} f_b \\ g_a \end{pmatrix}_{SS} \quad (3.58)$$

Konačno rešenja se dobijaju u obliku:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \text{Tr}(J) \pm [\text{Tr}(J)^2 - 4\text{Det}(J)]^{1/2} \right\} \quad (3.59)$$

Tablica 3.1 Klasifikacija karaktera i stabilnosti stacionarnih stanja u dinamičkim sistemima drugog reda.

Tr(J)	Det(J)	Tr(J) ² - 4Det(J)	$\lambda_{1,2}$	Karakter i stabilnost
-	+	+	Realne i negativne	Stabilni čvor
-	+	-	Kompleksne, Realni deo negativan	Stabilni fokus
0	+	-	Imaginarne, Realni deo = 0	Hopf-ova bifurkacija ili centar
+	+	-	Kompleksne, Realni deo pozitivan	Nestabilni fokus
+	+	+	Realne i pozitivne	Nestabilni čvor
+	0	+	Jedna je nula a druga je veća od nule	Bifurkacija sedlaste tačke
+	-	+	Realne i različitog znaka	Sedlasta tačka Nestabilna
0	0	0	Obe = 0	Bifurkacija duple nule

Stabilnost sistema je tako određena znakom diskriminante (potkorene veličine), odnosno razlikom intenziteta traga i determinante jakobijana. Sve moguće kombinacije su sumirane u tablici (Tablica 3.1) i upoređene sa karakterom i stabilnošću stacionarnog stanja.

Za sistem trećeg reda:⁶³

$$da/dt = f(a,b,c) \quad (3.60)$$

$$db/dt = g(a,b,c) \quad (3.61)$$

$$dc/dt = h(a,b,c) \quad (3.62)$$

jakobijan ima oblik:

$$J = \begin{bmatrix} f_a & f_b & f_c \\ g_a & g_b & g_c \\ h_a & h_b & h_c \end{bmatrix}_{SS} \quad (3.63)$$

gde kao i ranije, slovo u indeksu označava po kojoj promenljivoj se uzima parcijalni izvod. Karakteristična jednačina se u ovom slučaju može zapisati u formi:

$$\lambda^3 + \sigma\lambda^2 + \rho\lambda + \theta = 0 \quad (3.64)$$

gde oznake imaju sledeći smisao:

$$\sigma = -(f_a + g_b + h_c) = -Tr(J) \quad (3.65)$$

$$\rho = \begin{vmatrix} f_a & g_a \\ f_b & g_b \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} f_a & h_a \\ f_c & h_c \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} g_b & h_b \\ g_c & h_c \end{vmatrix} = \sum \beta \quad (3.66)$$

$$\theta = - \begin{vmatrix} f_a & f_b & f_c \\ g_a & g_b & g_c \\ h_a & h_b & h_c \end{vmatrix} = -Det(J) \quad (3.67)$$

pri čemu je β ovde oznaka za dijagonalni minor jakobijana dimenzije 2. Minor reda n se dobija kao determinanta elemenata matrice koji se nalaze u preseku proizvoljno odabranih n vrsta i proizvoljno odabranih n kolona. Dijagonalni minori su minori sa jednakim indeksima vrsta i kolona. Kao u ovom trodimenzionalnom sistemu i u višedimenzionalnim sistemima koeficijenti karakterističnog polinoma predstavljaju sume svih dijagonalnih minora odgovarajuće dimenzije.

Stacionarno stanje u ovom slučaju je stabilno ako su ispunjeni sledeći uslovi:

$$\sigma > 0; \rho > 0; \theta > 0; \sigma\rho - \theta > 0$$

Pored znaka i karaktera ove četiri veličine, karakter i stabilnost stacionarnog stanja određuje i njihov relativni odnos, i to kroz znak izraza:

$$\Omega = -\sigma^2\rho^2 + 4\sigma^3\theta + 4\rho^3 - 18\sigma\rho\theta + 27\theta^2 \quad (3.68)$$

Sve moguće kombinacije su i za ovaj slučaj date tablicom:

Tablica 3.2 Klasifikacija karaktera i stabilnosti stacionarnih stanja u dinamičkim sistemima trećeg reda.

ρ	θ	$\sigma\rho-\theta$	Ω	$\lambda_{1,2,3}$	Karakter i stabilnost
+	-	-	-	Realni i pozitivni	Nestabilni čvor
+	+	+	-	Realni i negativni	Stabilni čvor
+	-	-	+	Jedna realna (+) i dve kompleksno konjugovane sa pozitivnim realnim delovima	Nestabilni fokus
+	+	+	+	Jedna realna (-) i dve kompleksno konjugovane sa negativnim realnim delovima	Stabilni fokus
- ili 0			-	Realni različitog znaka	Sedlasta tačka
+	+	-	+	Jedna realna (-) i dve kompleksno konjugovane sa pozitivnim realnim delovima	Sedlo-fokus
+	-	+	+	Jedna realna (+) i dve kompleksno konjugovane sa negativnim realnim delovima	Sedlo-fokus

Za razliku od sistema drugog reda ovde je broj različitih bifurkacija znatno veći pa su granični slučajevi izostavljeni iz Tablice (Tablica 3.2).

3.3.3.2.2 STABILNOST U OPŠTEM SLUČAJU

U opštem slučaju,⁶⁴ za sistem sa jakobijanom J , sastavljenim od elemenata a_{ij} , sistem je stabilan ako su istovremeno ispunjeni sledeći uslovi:

- (I) $a_{ij} \leq 0$ za sve i
- (II) $a_{ij} \neq 0$ za neko i
- (III) $a_{ij}a_{ji} \leq 0$ za svako $i \neq j$
- (IV) $a_{ij}a_{jk} \dots a_{pq}a_{qi} = 0$ za svaki niz od tri ili više indeksa $i \neq j \neq k \neq \dots \neq p \neq q$
- (V) $\text{Det}(J) \neq 0$

Ako su svih pet uslova ispunjeni jakobijan J je kvalitativno stabilan. Različiti autori su diskutovali hemijsku interpretaciju različitih destabilizacionih faktora. Ako nije zadovoljen uslov (I), u modelu je prisutna autokataliza, koja

može dovesti do oscilatorne nestabilnosti. Ako nije zadovoljen uslov (III). to znači da se javlja ili uzajamna aktivacija ili uzajamna inhibicija, što može dovesti do pojave bistabilnosti. Ako je neki proizvod iz uslova (IV). veći od nule postoji pozitivna povratna sprega i mogu se javiti višestruka stacionarna stanja. Ako je neki od ovih proizvoda manji od nule postoji negativna povratna sprega što znači da u nekom opsegu parametara postoji stabilan granični ciklus i mogu se javiti oscilacije.

Svojtvene vrednosti su određene nulama karakterističnog polinoma linearizovanog operatora. Ako je neki od koeficijenata ovog polinoma negativan moguća je pojava nestabilnosti. Strožijom analizom pokazano je da se nestabilnost javlja samo ako je negativan neki od dijagonalnih minora Hurwitz-ove determinante, koja se gradi od koeficijenata karakterističnog polinoma. Karakteristični polinom u opštem slučaju ima oblik:

$$\lambda^n + \alpha_1 \lambda^{n-1} + \dots + \alpha_{n-1} \lambda + \alpha_n = 0 \quad (3.69)$$

gde su koeficijenti polinoma α_i dati kao sume minora linearnog operatora, dimenzije i .

Za ovu formu polinoma Hurwitz-ova determinanta se dobija iz matrice oblika:

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & \alpha_3 & \alpha_5 & \dots & 0 \\ 1 & \alpha_2 & \alpha_4 & \dots & 0 \\ 0 & \alpha_1 & \alpha_3 & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & \dots & \alpha_n \end{bmatrix} \quad (3.70)$$

Hurwitz-ova determinanta reda i , Δ_i se definiše kao determinanta kvadratne matrice sastavljene od prvih i kolona i i vrsta matrice A .

Dinamički sistem je stabilan ako su svi glavni dijagonalni minori matrice A pozitivni.

Dinamički sistem može biti stabilan u nekoj oblasti vrednosti parametara, a nestabilan u drugoj. Granice ovih oblasti zovemo bifurkacione tačke, a one u parametarskom prostoru grade tzv. bifurkacioni dijagram.⁵⁸ Kada dinamički sistem, promenom nekog od eksternih parametara, prevodimo iz jedne u drugu oblast, dolazi do diskontinualnih promena dinamike (katastrofe) npr. iz oscilatorne u monotonu evoluciju. Pokazano je da ponašanje dinamičkog sistema u mnogome zavisi samo od karaktera kritičnih tačaka koje je za dinamičke sisteme do četvrte dimenzije klasifikovao Thoma u teoriji katastrofa (teorija singulariteta).⁴

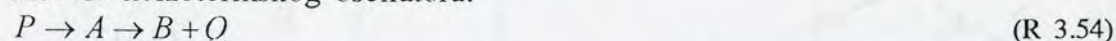
Klasifikacija bifurkacija se bazira na karakteru i znaku svojstvenih vrednosti jakobijana, odnosno linearizovanog operatora. Posebnu važnost za analitički pristup ima Hopf-ova bifurkacija, kojoj odgovaraju približno harmonijske oscilacije.

3.3.3.2.3 HOPF-OVA BIFURKACIJA

U okolini Hopf-ove bifurkacije⁵⁸, koja je univerzalna odlika oscilatornih sistema, oscilacije imaju približno harmonijski karakter.

Do Hopf-ove bifurkacije dolazi kada dve konjugovano kompleksne svojstvene vrednosti linearnog operatora imaju nultu vrednost realnog dela. U tom slučaju je Hurvitz-ova determinanta Δ_{n-1} jednaka nuli⁶⁵ što često služi kao kriterijum za određivanje uslova za nastanak Hopf-ove bifurkacije. Pri promeni kritičnog parametra, u dinamičkom sistemu sa Hopf-ovom bifurkacijom, dolazi do nastanka graničnog ciklusa oko nestabilnog ustaljenog stanja. Hopfova bifurkacija može biti superkritična ili subkritična zavisno od toga da li granični ciklus nastaje pri većim ili pri manjim vrednostima kritičnog parametra od vrednosti koju on uzima u bifurkaciji, respektivno.

Analiza Hopf-ove bifurkacije obično daje prvu informaciju o nastanku oscilatornih fenomena. Ova analiza će biti kratko ilustrovana na dvoparametarskom modelu neizotermnog oscilatora:⁵



gde je P reaktant – prekursor iz koga nastaje intermedijer A i produkt B uz oslobađanje toplote Q. Kinetičke jednačine ovog modela, u slučaju Arrhenius-ovske zavisnosti od temperature, glase:

$$\dot{\alpha} = \mu - \kappa \alpha \exp[\theta / (1 + \gamma \theta)] \quad (3.71)$$

$$\dot{\theta} = \alpha \exp[\theta / (1 + \gamma \theta)] - \theta \quad (3.72)$$

gde α , θ , μ i κ označavaju redom bezdimenzionalnu koncentraciju vrste A, bezdimenzionalnu temperaturu i bezdimenzionalne konstante brzine konsektivnih reakcija. Parametar γ je definisan izrazom:

$$\gamma = RT / E \quad (3.73)$$

u kome je R univerzalna gasna konstanta, T, je temperatura a E, energija aktivacije druge reakcije.

Dinamika ovog sistema se u slučaju malih vrednosti parametra γ svodi na eksponencijalnu aproksimaciju:

$$\dot{\alpha} = \mu - \kappa \alpha e^{\theta} \quad (3.74)$$

$$\dot{\theta} = \alpha e^{\theta} - \theta \quad (3.75)$$

Stacionarna stanja u ovom modelu su:

$$\alpha_{ss} = \left(\frac{\mu}{\kappa} \right) e^{-\left(\frac{\mu}{\kappa} \right)} \quad (3.76)$$

$$\theta_{ss} = \mu / \kappa, \quad (3.77)$$

Svojstvene vrednosti koje određuju stabilnost stacionarnog stanja date su korenima karakteristične jednačine jakobijana u obliku:

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} \left\{ \text{Tr}(J) \pm \left[\text{Tr}(J)^2 - 4\text{Det}(J) \right]^{1/2} \right\} \quad (3.78)$$

gde su trag i determinanta jakobijana:

$$\text{Tr}(J) = \left(\frac{\mu}{\kappa} \right) - 1 - \kappa e^{\left(\frac{\mu}{\kappa} \right)} = \theta_{ss} - 1 - \kappa e^{\left(\theta_{ss} \right)} \quad (3.79)$$

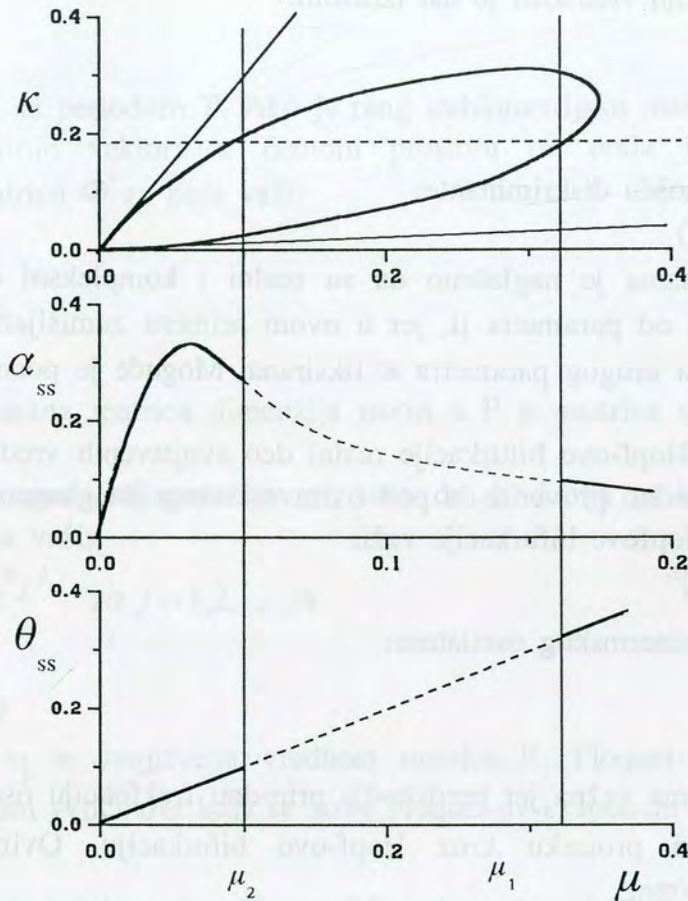
$$\text{Det}(J) = \kappa e^{\left(\frac{\mu}{\kappa} \right)} = \kappa e^{\theta_{ss}} \quad (3.80)$$

Uslov za Hopf-ovu bifurkaciju u opštem slučaju je da vrednost Hurwitz-ove determinante reda $n-1$, prolazi kroz nulu, pri čemu je n rang stehiometrijske matrice modela. U dvodimenzionalnom modelu ovaj uslov se svodi na jednostavniji zahtev da trag matrice jakobijana prolazi kroz nulu. U modelu neizotermnog oscilatora koji je ovde opisan Hopf-ova bifurkacija se zato javlja za vrednosti parametara:

$$\kappa^* = \left(\theta_{ss}^* - 1 \right) e^{-\theta_{ss}^*} \quad (3.81)$$

$$\mu^* = \kappa^* \theta_{ss}^* \quad (3.82)$$

Lokus opisan ovim jednačinama u κ - μ parametarskoj ravni je ilustrovan na slici, (Slika 3.6) koja takođe pokazuje tipičan bifurkacioni dijagram stacionarnog stanja za fiksirano κ .



Slika 3.6 Parametarski prostor termokinetičkog oscilatora i oscilatorni lokus u njemu, upoređeni sa bifurkacionim dijagramom stacionarnog stanja, pri naznačenoj fiksnoj vrednosti κ .

Hopf-ova bifurkacija se javlja za dve vrednosti koncentracije prekursora $\mu_{1,2}$ sa $\mu_2 < \mu_1$ za svako $\kappa < \kappa_{\max} = e^{-2}$, kao na slici. Ova maksimalna vrednost κ odgovara vrednosti $\theta_{ss}^* = 2$, što se može proveriti diferenciranjem gornjih jednačina.

U opštem slučaju treba proveriti da li trag matrice zaista prolazi kroz nulu, ili je samo dodiruje u jednoj tački, jer Hopf-ova bifurkacija se javlja samo u prvom slučaju. Dovoljno je uveriti se da izvod traga matrice u ovoj tački nije jednak nuli.

Osnovna odlika Hopf-ove bifurkacije jeste da u njoj svojstvene vrednosti linearizovanog operartora imaju formu konjugovano kompleksnih brojeva, koja se u opštem slučaju može prikazati kao:

$$\lambda_{1,2} = \nu_{(\mu)} \pm i\varpi_{(\mu)} \quad (3.83)$$

Realni deo svojstvenih vrednosti je dat izrazom:

$$\nu_{(\mu)} = \frac{1}{2} \text{Tr}(J) \quad (3.84)$$

Imaginarni deo:

$$\varpi_{(\mu)} = \frac{1}{2} (-\Delta)^{\frac{1}{2}} \quad (3.85)$$

je povezan sa vrednošću diskriminante:

$$\Delta = \text{Tr}(J)^2 - 4\text{Det}(J) \quad (3.86)$$

U gornjim jednačinama je naglašeno da su realni i kompleksni deo svojstvene vrednosti u funkciji od parametra μ , jer u ovom primeru zamišljamo eksperiment u kome je vrednost drugog parametra κ fiksirana. Moguće je posmatrati i obrnut slučaj.

U uslovima Hopf-ove bifurkacije realni deo svojstvenih vrednosti je jednak nuli. Sada je neophodno proveriti da pod ovim uslovima imaginarni deo nije nula. U opštem slučaju Hopfove bifurkacije važi:

$$\varpi_0 = \varpi_{(\mu^*)} = (\text{Det}(J))^{\frac{1}{2}} \quad (3.87)$$

a za naš model neizotermnog oscilatora:

$$\varpi_0 = \left(\kappa e^{\left(\frac{\mu}{\kappa}\right)} \right)^{\frac{1}{2}} > 0 \quad (3.88)$$

Veličina ϖ_0 je veoma važna jer predstavlja prirodnu frekvenciju oscilacija koje se prve pojavljuju pri prolasku kroz Hopf-ovu bifurkaciju. Ovim oscilacijama odgovara period $2\pi/\varpi_0$.

Oko stacionarnog stanja se u Hopf-ovoj bifurkaciji formira granični ciklus, zatvorena trajektorija u faznom prostoru po kojoj se dinamički sistem kreće tokom oscilovanja. Kao i stacionarno stanje i granični ciklus može biti stabilan ili nestabilan. Slično kao i kod stacionarnog stanja, gde je stabilnost bila određena karakterom svojstvenih vrednosti jakobijana, stabilnost graničnog ciklusa je određena Floquet-ovim množiocem.^{5,58}

3.3.3.2.4 STABILNOST GRANIČNOG CIKLUSA

Floquet-ovi množiocem,^{5,58} koji određuju stabilnost graničnog ciklusa, se nešto teže definišu i znatno teže računaju nego svojstvene vrednosti jakobijana. Sistem jednačina koje opisuju dinamiku perturbacije u okolini ciklusa može se u vektorskom obliku napisati kao:

$$\frac{d\bar{x}}{dt} = J(\bar{X}(t))\bar{x} \quad (3.89)$$

gde je

$$\bar{X}(nT) = \bar{X}(0) \quad (3.90)$$

zatvorena orbita sa periodom T. Ako je rang stehiometrijske matrice, odnosno broj linearno nezavisnih vektora u faznom prostoru m, onda je moguće svaku nesingularnu matricu Φ za koju važi:

$$\frac{d\Phi}{dt} = J(\bar{X}(t))\Phi \quad (3.91)$$

napisati u formi:

$$\Phi(t) = P(t)e^{Rt} \quad (3.92)$$

gde je R konstantna matrica dimenzija $m \times m$ a P je matrica dimenzija $m \times m$ sa periodom T.

Matricu R je moguće dijagonalizovati, tako da se dobija m linearno nezavisnih rešenja takvih da važi:

$$\phi_j(t) = p_j(t)e^{s_j t} \quad \text{za } j = 1, 2, \dots, m \quad (3.93)$$

pri čemu je:

$$p_j(t+T) = p_j(t) \quad (3.94)$$

za svako t, a s_j je svojstvena vrednost matrice R. Floquet-ov množioc q_j je povezan sa ovom veličinom koja se zove Floquet-ov eksponent relacijom:

$$q_j = e^{s_j T} \quad (3.95)$$

Uslov za linearnu stabilnost graničnog ciklusa jeste da svi Floquet-ovi množioc po apsolutnoj vrednosti budu manji ili jednaki od jedinice:

$$|q_j| \leq 1. \quad (3.96)$$

U slučaju neizotermnog oscilatora, (R 3.54), opšti izraz za Floquet-ov eksponent je toliko složen da verovatno ne bi stao na jednu stranu papira, ali nakon sređivanja, uz odgovarajuće aproksimacije Gray nalazi da je jednak izrazu:

$$\beta_2 = (1 - \theta_{ss})/8 \quad (3.97)$$

Pošto je θ_{ss} uvek veće ili jednako jedinici, Floquet-ov eksponent je negativan pa je Floquet-ov množilac manji od jedinice i ciklus je stabilan.

3.3.3.3 STABILNOST I EKSTREMNE STRUJE

Posebno pogodan oblik dinamičkih jednačina za analizu udela pojedinih reakcionih puteva daje Clarke. Zbog izuzetnog značaja ovog pristupa, Clarke-ova

metoda koju on zove⁹ analiza stehiometrijskih mreža (Stoichiometric Network Analysis, SNA), će biti detaljnije objašnjena.

Dinamiku stehiometrijske mreže Clarke opisuje jednačinom:

$$d\bar{x}/dt = (\text{diag } \bar{h})_V (\text{diag } E \bar{j}) \bar{x}^\kappa \quad (3.98)$$

Ova opšta jednačina može biti linearizovana u okolini ustaljenog stanja tako da se svede na formu:

$$d\delta \bar{x}/dt = M \delta \bar{x} \quad (3.99)$$

gde je:

$$d\bar{x}/dt = (\text{diag } \bar{h})_V (\text{diag } E \bar{j}) \bar{x}^\kappa \quad (3.100)$$

Stabilnost stehiometrijske mreže je ekvivalentna zahtevu da svojstvene vrednosti operatora M imaju negativne realne delove. Zahvaljujući pogodnom razvoju matrice, lako je razdvojiti doprinose pojedinih struja:

$$M = -V(\bar{j}) \text{diag } \bar{h} = -\sum_{i=1}^f j_i S_i \text{diag } \bar{h} \quad (3.101)$$

gde je f broj ekstremnih struja, a matrice V i S su definisane kao:

$$V(\bar{j}) = -v (\text{diag } E \bar{j})^\kappa \quad (3.102)$$

$$S_i = -v (\text{diag } E_i)^\kappa \quad (3.103)$$

Vidimo da je matrica V zapravo suma po strujama matrica S, pomnoženih odgovarajućim koeficijentima udela j. Ponekad samo jedna struja dominira u mreži i sama određuje stabilnost sistema. U ovim slučajevima je dovoljno analizirati matrice S.

Karakteristični polinom linearizovanog operatora se dobija iz izraza:

$$\text{Det}[\lambda I - M] = \lambda^p \sum_{i=0}^d \lambda^{d-i} \alpha_i(p) \quad (3.104)$$

gde je $\alpha_i(p)$ polinom po parametrima p koje u klasičnoj parametrizaciji predstavljaju konstante brzina i koncentracije u stacionarnom stanju, U parametrizaciji SNA, koja se ovde koristi, p označava udele struja, (j), i recipročne vrednosti stacionarnih koncentracija, (h). Prvi koeficijent α_0 je jednak jedinici, a uobičajeno je da se suma proširi do beskonačnosti, uz konvenciju da su koeficijenti α_i za $i > d$ jednaki nuli.

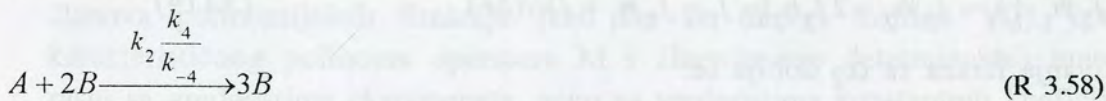
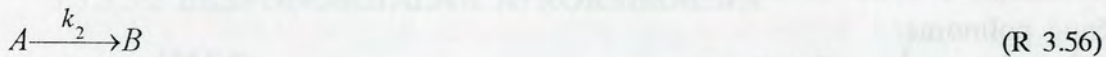
Koeficijenti α_i karakterističnog polinoma su zapravo zbrovi svih dijagonalnih minora dimenzije i u matrici V. Dijagonalni minori su svi minori koji se formiraju od kolona i vrsta matrice V sa jednakim indeksima. Ukoliko su u nekom stacionarnom stanju svi koeficijenti α_i pozitivni, stacionarno stanje je stabilno. Koeficijent α_i može biti negativan samo ako je negativan neki od minora

koji ulaze u odgovarajuću sumu. Zato se analiza stabilnosti izvodi preko određivanja znaka minora.

3.3.3.3.1 ANALIZA MINORA

Mada je analiza Hurwitz-ovih determinanti karakterističnog polinoma neophodna za donošenje definitivnog zaključka o stabilnosti mreže, najčešće se nestabilnost javlja već kao negativni koeficijent α_i ili već kao negativni minor matrice V . Ovaj postupak je ilustrovan na primeru autokatalatora, Model 3.3.

Model 3.13



Interne vrste ovog modela čiji je rang 2 mogu biti samo A i B. Stehiometrijska (ν) i kinetička (κ) matrica ovog modela su:

$$\nu = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.105)$$

$$\kappa = \begin{bmatrix} 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 2 \end{bmatrix} \quad (3.106)$$

Autokatalator ima dve struje:

$$E = \begin{bmatrix} 1 & 1 \\ 1 & 0 \\ 1 & 1 \\ 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.107)$$

Matrice S_j za ove dve struje imaju oblik:

$$S_1 = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ -1 & 1 \end{bmatrix} \quad (3.108)$$

$$S_2 = \begin{bmatrix} 1 & 2 \\ -1 & -1 \end{bmatrix} \quad (3.109)$$

Matrica $V(j)$ se dobija sumiranjem ove dve matrice pomnožene udelima struja j_j :

$$V(j) = \begin{bmatrix} j_1 + j_2 & 2j_2 \\ -j_1 - j_2 & j_1 - j_2 \end{bmatrix} \quad (3.110)$$

Linearizovani operator sistema je:

$$M = \begin{bmatrix} (j_1 + j_2)h_1 & 2j_2h_2 \\ (-j_1 - j_2)h_1 & (j_1 - j_2)h_2 \end{bmatrix} \quad (3.111)$$

Karakteristični polinom operatora ima oblik:

$$\lambda^2 + \alpha_1 \lambda + \alpha_2 = 0 \quad (3.112)$$

Koeficijenti polinoma su sume dijagonalnih minora odgovarajućih dimenzija. Tako je α_1 suma dijagonalnih minora dimenzije 1, a α_2 suma dijagonalnih minora dimenzije 2. U ovom slučaju postoji samo jedan minor dimenzije 2, i on je jednak determinanti celog operatora M. Dijagonalni minori dimenzije 1 se formiraju od po jedne kolone i jedne vrste operatora M, sa jednakim indeksima, pa su to dijagonalni elementi i ovde ih ukupno ima dva. Tako se dobijaju koeficijenti karakterističnog polinoma:

$$\alpha_1 = (j_1 + j_2)h_1 + (j_1 - j_2)h_2 = Tr(M) \quad (3.113)$$

$$\alpha_2 = (j_1 + j_2)h_1 \cdot (j_1 - j_2)h_2 - 2j_2h_2(-j_1 - j_2)h_1 = Det(M) \quad (3.114)$$

Nakon sređivanja izraza za α_2 dobija se:

$$\alpha_2 = j_1^2 h_1 h_2 + 2j_1 j_2 h_1 h_2 + j_2^2 h_1 h_2 \quad (3.115)$$

odakle se vidi da je drugi koeficijent uvek pozitivan, a prvi može biti negativan ako je negativan drugi minor, odnosno drugi dijagonalni element. U ovom slučaju, kao i u većini poznatih slučajeva, analiza dijagonalnih minora linearizovanog operatora već daje odgovor na pitanje stabilnosti. Pri tom, treba imati na umu da su dijagonalni minori definisani (str. 45) tako da svaki član u razvoju minora i, j, \dots, k sadrži isti proizvod $h_i h_j \dots h_k$ koji se zato može izvući ispred zagrade tako da ono što preostaje u zagradi predstavlja zapravo odgovarajući minor matrice $V(j)$. Zajednički množitelj $h_i h_j \dots h_k$ je uvek pozitivan i ne utiče na znak minora koji je zato određen samo odgovarajućim minorom matrice $V(j)$ preko udela struja. Međutim, u nekim slučajevima izvor nestabilnosti se ne nalazi u minorima linearizovanog operatora pa je neophodno uraditi i analizu Hurwitz-ovih determinanti.

Matrica Hurwitz-ovih determinanti ovde ima oblik:

$$A = \begin{bmatrix} \alpha_1 & 0 \\ 1 & \alpha_2 \end{bmatrix} \quad (3.116)$$

Hurwitz-ove determinante su ovde: $\Delta_1 = \alpha_1$ i $\Delta_2 = \alpha_1 \cdot \alpha_2$. Nakon sređivanja druge determinante dobija se izraz:

$$\Delta_2 = h_1^2 h_2 (j_1^3 + 3j_1^2 j_2 + 3j_1 j_2^2 + j_2^3) + h_1 h_2^2 (j_1^3 + j_1^2 j_2 - j_1 j_2^2 - j_2^3) \quad (3.117)$$

Uslov stabilnosti u ovom modelu je da determinante Δ_1 i Δ_2 budu veće od nule. Prva od njih je identična koeficijentu α_1 koji sadrži negativni član poreklom iz drugog minora. Ovaj minor je negativan kada druga struja ima veći udeo od prve. Ovo je jedan neophodan uslov nestabilnosti: $j_2 > j_1$. Pošto koeficijent α_1 međutim, ima još pozitivnih članova koji mogu da se uporede sa negativnim, dobićemo još uslova nestabilnosti.

U složenijim sistemima sa većim brojem vrsta i ekstremnih struja, javlja se porast broja članova koji ponekad predstavlja nepremostiv problem. Clarke je razvio postupak da izdvoji samo one članove koji pod izvesnim uslovima mogu biti dominantni i članove koji pod istim uslovima mogu biti uporedivi sa njima po redu veličine. Ovo je postupak tzv. eksponomijalne aproksimacije.

3.3.3.3.2 EKSPONOMIJALNA APROKSIMACIJA

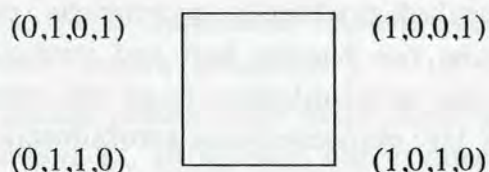
Eksponomijalna aproksimacija³ je zasnovana na tome da vrednost pojedinih članova polinomijalnih funkcija (kao što su minori matrice $V(j)$, koeficijenti karakterističnog polinoma operatora M i Hurwitz-ove determinante) mnogo brže rastu sa vrednostima eksponenata, nego sa vrednostima konstantnih koeficijenata ili sa vrednostima osnove (j i h). Zato samo neki članovi izraza mogu pod određenim uslovima da dominiraju.

Na primer u slučaju polinoma n -tog stepena po proizvoljnoj nezavisnoj promenljivoj x , postoje dve krajnosti. U slučaju kada je x , mali broj dominiraće konstantan član ili, ako je on jednak nuli, član sa najmanjim eksponentom. Ako je x veliki broj dominiraće član x^n .

U složenijem slučaju, kada polinomijalna funkcija zavisi od više promenljivih, članovi izraza se mogu predstaviti u eksponomijalnoj formi, kao vektori, čije su koordinate eksponenti nad pojedinim monomima. Svi članovi izraza se u ovakvom prostoru nalaze unutar politopa čiji su rogljevi oni bitni članovi koji mogu da dominiraju u nekom ekstremnom slučaju. Pošto se u hemijskim sistemima konstante brzina i stacionarne koncentracije intermedijera uobičajeno razlikuju i za više redova veličine, često dominira samo jedan roglj, odnosno samo jedan član izraza, a u retkim slučajevima mogu biti uporedivi i neki drugi članovi. Kada je, ipak, i neki drugi član izraza uporediv po veličini sa dominantnim članom, onda je najverovatnije da se taj drugi član nalazi u nekom od susednih rogljeva politopa, ili se eventualno oba roglja nalaze na istoj spoljašnjoj pljosni politopa. Ukoliko su dva susedna roglja politopa uporediva, onda je neophodno uzeti u obzir i sve elemente politopa koji se nalaze na istoj ivici politopa, ako takvi postoje. Slično tome, ako su uporediva dva roglja jedne

pljosni neophodno je razmatrati i sve ostale članove čija eksponomijalna forma leži na toj pljosni.

Na primer, nakon razvijanja koeficijenta α_1 u jednačini (3.113), njegovi članovi se mogu predstaviti u eksponomijalnoj formi vektorima: (1,0,1,0); (0,1,1,0); (1,0,0,1); i (0,1,0,1) gde elementi ovih vektora odgovaraju eksponentima parametara j_1, j_2, h_1, h_2 po odgovarajućem redosledu. Ovi vektori leže u dvodimenzionalnoj ravni i grade kvadrat:



Član sa negativnim koeficijentom je (0,1,0,1) i kao i ostali članovi ovog izraza i on se očigledno nalazi u roglju politopa, ali njegovi susedi su samo članovi (0,1,1,0); i (1,0,0,1); dok se četvrti član nalazi sa suprotne strane politopa. Zato pod uslovima kada negativni član dominira, samo dva druga člana mogu biti dovoljno velika da utiču na znak ukupnog izraza. Poređenjem sa ovim članovima dobijaju se dva uslova nestabilnosti: $j_2 h_2 > j_2 h_1$ i $j_2 h_2 > j_1 h_2$. Ovi uslovi su u našem slučaju ispunjeni u tačkama Hopf-ove bifurkacije, kada je α_1 iz jednačine (3.113) negativno.

U složenijim slučajevima rogljeve politopa je moguće naći samo pomoću računara. Tako za Hurwitz-ovu determinantu Δ_2 nalazimo da se od osam članova samo četiri nalaze u rogljevima politopa: (3,0,2,1); (3,0,1 2); (0,3,2,1); i (0,3,1,2). Samo ispred poslednjeg člana od ova četiri se u izrazu za Δ_2 nalazi negativan koeficijent, a samo dva druga su njegovi susedi: (3,0,1 2); i (0,3,2,1). Ponovo se svi članovi nalaze u ravni i ograničeni su rogljevima kvadrata ali ovog puta na ivici politopa između rogljeva (0,3,1,2) i (3,0,1 2) nalaze se još i članovi (1,2,1,2) i (2,1,1,2), od kojih je prvi sa negativnim a drugi sa pozitivnim predznakom. Ako bismo uslov nestabilnosti računali iz ovog izraza dobili bismo jedan jednostavan:

$$j_2^3 h_1 h_2^2 > j_2^3 h_1^2 h_2 \quad (3.118)$$

i jedan složeniji izraz:

$$j_2^3 h_1 h_2^2 + j_1 j_2^2 h_1 h_2^2 > j_1^3 h_1 h_2^2 + j_1^2 j_2 h_1 h_2^2. \quad (3.119)$$

U ovom slučaju se uslovi stabilnosti mogu sređivanjem dovesti na isti oblik kao u prethodnom ali je analiza navedena kao primer radi jasnijeg razumevanja opšteg postupka. Za određivanje Hopf-ove bifurkacije dovoljno je ispitati determinantu Δ_{n-1} a za bifurkaciju sedlaste tačke koeficijent polinoma α_n .

Kao i u navedenom primeru, i u većini drugih poznatih dinamičkih sistema rogljevi eksponomijalnog politopa potiču najčešće od proizvoda

dijagonalnih elemenata Hurwitz-ovih determinanti, pa se analiza stabilnosti obično svodi na analizu znaka koeficijenata karakterističnog polinoma i prema tome na analizu znaka glavnih minora linearnog operatora. U ređim slučajevima, do kojih dolazi samo kada je neki od glavnih minora linearnog operatora jednak nuli, znatnu ulogu mogu da igraju i subdijagonalni elementi. Clarke pokazuje da je tada najčešće dovoljno ispitati samo znak determinanti tipa:

$$\Gamma_k(j, h) = \begin{vmatrix} \alpha_{k+1} & \alpha_{k+3} \\ \alpha_k & \alpha_{k+2} \end{vmatrix} \quad (3.120)$$

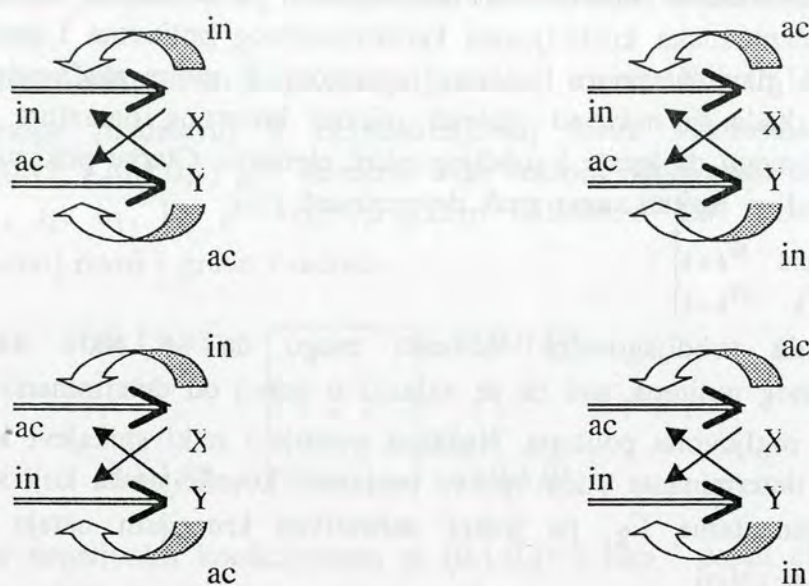
U slučaju da subdijagonalni elementi mogu da se nađu na rogljevima eksponomijalnog politopa, oni će se nalaziti u nekoj od determinanti Γ_k , zajedno sa susednim rogljevima politopa. Nažalost postoje i retki slučajevi kada na znak Hurwitz-ove determinante utiču upravo proizvodi koeficijenata koji se ne javljaju ni u determinantama Γ_k , pa jedini definitivan kriterijum ostaju Hurwitz-ove determinante u celini.

Ovakvi slučajevi su srećom retki, pa je za analizu stabilnosti obično dovoljno ispitati glavne minore linearnog operatora.

3.3.3.3.3 PRIMENA TEORIJE GRAFOVA

Veza između ovako definisanih uslova stabilnosti i konkretnih struktura u reakcionom mehanizmu uspostavlja se preko grafova. Naime između matrice V i grafova moguće je uspostaviti korelaciju, a pojedine strukture u mehanizmima se očigledno pokazuju u odgovarajućim grafovima.

U slučaju dvodimenzionalnih sistema fizičko-hemijsku osnovu oscilatorne nestabilnosti lepo je sistematizovao Higgins⁶⁶ koji daje niz reakcionih mehanizama, pre svega u biohemijskim reakcionim sistemima, koji pod određenim uslovima opisuju oscilatornu evoluciju koncentracije intermedijernih oblika enzima. Prema ovom autoru, neophodan uslov za pojavu oscilacija u hemijskom sistemu je povratna sprega određenog tipa. Pri tom u obzir dolazi i pozitivna i negativna povratna sprega. Na primer, u sistemu konsektivnih reakcija u kojima intermedijer X prethodi intermedijeru Y postoji 4 tipa sprege, koji se mogu ilustrovati dijagramom:



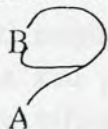
Slika 3.7 Higginsovi grafovi za sisteme drugog reda

U Higgins-ovim grafovima naznačeno je da li porast koncentracije neke vrste dovodi do aktivacije ili inhibicije reakcije u kojoj nastaje ova ili druga intermedijerna vrsta. Ovaj podatak odgovara predznaku odgovarajućeg člana u jakobijanu dvodimenzionalnog modela.

Fizičko-hemijski smisao uslova stabilnosti, u slučaju opšte reakcione mreže, je najbliže istakao Clarke⁶⁷. Za analizu stabilnosti on koristi teoriju grafova. U jednom od sledećih radova Clarke prilagođava metodu ekstremnim strujama.⁶⁸ Posebnu ulogu u oscilovanju on pripisuje tzv. kritičnim ciklusima, čiji je smisao povezan sa pojmom ekstremnih struja. Zbog izuzetnog značaja ovog pristupa Clarke-ova teorija će biti detaljnije objašnjena.

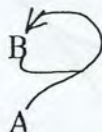
Da bi se uspostavila veza između modela i matrice stabilnosti potrebno je konstruisati nekoliko tipova grafova i dijagrama.

\mathcal{D}_{SG} - Set graf dijagram; predstavlja skup tačaka P i skup neuređenih parova podskupova P . Na primer, ako u skupu tačaka imamo tačke A i B , jedan neuređeni par mogu da predstavljaju podskupovi $\{A,B\}$ i $\{B\}$. Ovi neuređeni parovi se mogu na dijagramu predstaviti kao razgranate linije koje povezuju sve tačke jednog podskupa sa svim tačkama drugog podskupa:



Slika 3.8 Set graf dijagram

\mathcal{D}_{DSG} -Usmereni set graf dijagram, je \mathcal{D}_{SG} sa usmerenim linijama. Parovi podskupova su u ovom slučaju uređeni, jedan podskup je na početku linije a drugi na kraju. Krajevi linija se mogu označiti strelicama (zarezi na kraju i pera na početku).



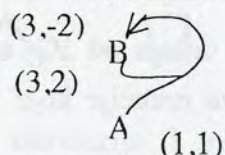
Slika 3.9 Usmereni set graf dijagram

Usmerena set graf (DSG) mreža, je \mathcal{D}_{DSG} sa funkcijom koja preslikava sve terminuse (početke i krajeve) \mathcal{D}_{DSG} u neki skup S . Obično se početku pripisuje $\sigma = -1$ a kraju $\sigma = +1$.

Stehiometrijska mreža sa kinetikom stepene funkcije odgovara DSG mreži sa funkcijom koja preslikava skup terminusa u \mathbb{R}^2 :

$$f_{pl}(l, \tau, \sigma) = (\alpha_{i,j} + H(\sigma v_{i,j}) \cdot \sigma v_{i,j}, H(-\sigma) \kappa_{i,j}) \quad (3.121)$$

gde je l odgovarajuća linija, τ terminus, σ znak terminusa, $v_{i,j}$ algebarska suma stehiometrije terminusa, $\kappa_{i,j}$ red reakcije j po vrsti i , H je Hevisajdova funkcija i jednaka je $+1$ za nenegativan i -1 za negativan argument, a $\alpha_{i,j}$ se bira da bude jednako stehiometriji i -te vrste na strani na kojoj je $\sigma v_{i,j} < 0$. Ovom funkcijom se svakom ulazu i izlazu iz svakog čvora grafa pripisuje jedan par brojeva. Treba uočiti da je $\alpha_{i,j} = 0$ za sve slučajeve izuzev ako se javlja autokataliza ili autoinhibicija. U slučaju kuhne autokatalize za gornji slučaj se dobija:



Slika 3.10 Stehiometrijska mreža sa kinetikom stepene funkcije

\mathcal{D}_{N} - Dijagram mreže, je ekvivalentan DSG mreži sa definisanom funkcijom f_{pl} , kod koje su linije zamenjene strelicama tako da je broj zareza na vrhu:

$$B = \alpha_{i,j} + H(v_{i,j})v_{i,j} \quad (3.122)$$

broj pera na levoj strani repa je:

$$L = \kappa_{i,j} \quad (3.123)$$

a ukupan broj pera na repu je:

$$T = \alpha_{i,j} - H(-v_{i,j})v_{i,j} \quad (3.124)$$

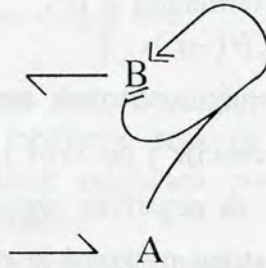
U slučaju da se dobija $T < L$ stehiometriju reakcije treba pomnožiti celim brojem tako da se ova prividna anomalija ispravi.



Slika 3.11 Dijagram mreže

\mathcal{D}_C - Dijagram struje je \mathcal{D}_N sa osobinom da u čvorovima važi:

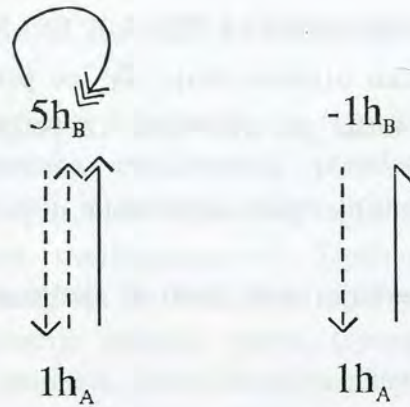
$$\sum B = \sum T.$$



Slika 3.12 Dijagram struje

\mathcal{D}_{CM} - Dijagram matrice struje se dobija od \mathcal{D}_C na sledeći način:

1. Za svaku vrstu X_i sumiramo $L_i T_j$ za sve reakcije koje polaze od X_i i pišemo taj broj ispred h_i .
2. Za svaki par vrsta X_i X_j koje se javljaju na levoj strani reakcije (reaktanti) crtamo isprekidanu strelicu između h_i i h_j sa $L_i T_j$ zareza na vrhu h_j i isprekidanu strelicu između h_i i h_j sa $L_j T_i$ zareza na vrhu h_i .
3. Za svaki par vrsta X_i X_j koje se nalaze sa suprotnih strana iste reakcije crtamo punu strelicu između h_i i h_j sa $L_i B_j$ zareza na vrhu h_j .
4. Crtamo novi dijagram sa strelicama koje su algebarski sabrane tako da se jednostruke petlje (strelice koje se vraćaju u polaznu tačku) kombinuju sa brojem ispred te tačke, sabiraju se samo strelice u istom smeru, sabiraju se zarezi na vrhovima a inhibicije (isprekidane linije) i promocije (pune linije) imaju suprotne znake.



Slika 3.13 Dijagram matrice struje. Levo je data prelazna faza a desno finalni konsolidovani oblik.

Iste dijagrame matrice struje je moguće dobiti iz linearnog operatora M za datu struju tako što se svakoj vrsti pripiše odgovarajući dijagonalni element matrice, a za svaki nenulti nedijagonalni element M_{ij} se nacrtaju strelice između date i -te i j -te vrste sa odgovarajućim brojem zareza na vrhu.

Iz dijagrama matrice struje se može direktno čitati izraz za svaki od minora odgovarajućeg linearnog operatora M za datu struju. Prvo se izaberu reakcione vrste koje određuju minor, npr. A i B . Zatim se formiraju sve kombinacije uzajamno nepreklapajućih poligona kroz ove vrste za dati dijagram matrice struje. Poligoni se ne preklapaju ako ne sadrže istu hemijsku vrstu. U našem slučaju imamo samo poligone dimenzija 1 i 2, ali u složenijim slučajevima sa više komponenti, pojavljuju se i poligoni viših dimenzija (3, 4, 5...). Ovim poligonima odgovaraju oznake:



Vrednost poligona dimenzije 1 odgovara broju ispred vrste a vrednost poligona viših dimenzija odgovara negativnom proizvodu predznaka i broja zareza na vrhovima strelica koje ga čine. Zbir ovih vrednosti za sve nacrtane uzajamno nepreklapajuće poligone je zapravo vrednost minora. U slučaju koji odgovara slici, (Slika 3.13), suma poligona daje vrednost:

$$\bullet \bullet + - = (-1) \cdot (+1) + [-(+1) \cdot (-2)] = -1 + 2 = +1 \quad (3.125)$$

Na ovaj način je preko grafova moguće računati minore linearnog operatora, a samim tim i stabilnost dinamičkog sistema. Tako je stabilnost dinamičkog sistema na najočigledniji način povezana sa strukturom reakcionog mehanizma, odnosno reakcione mreže.

Poseban značaj za stabilnost sistema imaju povratne sprege koje se na dijagramima struja mogu uočiti kao zatvoreni nizovi reakcija. Neke klase petlji i njihove osobine su date u nastavku teksta.

Petlja struje je ireverzibilna petlja na \mathcal{D}_C .

Petlja struje je *prosta* ako nijedna struja \mathcal{D}_C ne pravi kratki spoj na petlji, odnosno nema reakcija koje troše po dve vrste iz petlje ni reakcija koje daju produkte negde dalje u petlji.

Ulazne reakcije su one koje proizvode vrstu u petlji a ne troše ni jednu vrstu iz petlje.

Izlazne reakcije su one koje troše vrstu iz petlje a ne proizvode ni jednu vrstu u petlji.

Za prostu petlju struje važi:

1. Petlja je kritična ako nema ulaznih reakcija i za svaku vrstu red izlazne reakcije je jednak redu reakcije u petlji.
2. Petlja je oslabljena (stabilizovana) ulaznim reakcijama, izlaznim reakcijama sa redom reakcije većim od reda reakcije u petlji.
3. Petlja je pojačana (destabilizovana) izlaznom reakcijom čiji je red manji od reda reakcije u petlji.

Za bilo koju petlju struje važi da je kritična ako:

1. Za svaku vrstu X iz petlje sve reakcije koje troše X imaju isti red po X .
2. Nijedna vrsta iz petlje nema ulaznu reakciju.
3. Nema reakcija koje u petlji prave kratke spojeve sa više repova.
4. Vrste iz petlje koje su na repu reakcije koja pravi jednostruki kratki spoj troši se samo u toj reakciji.

Kritičnim petljama odgovaraju minori čija je vrednost jednaka nuli tako da druge reakcije u sprezi sa ovim petljama mogu da učine da ukupna vrednost koeficijenta karakterističnog polinoma linearizovanog operatora bude ili pozitivna ili negativna, zavisno od tipa sprege. Zato izgleda da je postojanje upravo kritičnih petlji u mehanizmima odgovorno za nastajanje oscilatorne nestabilnosti. Tako je ovde pokazano da Christiansen-ovi zatvoreni nizovi reakcija² (isto što i Clarke-ove petlje), koji su poslužili da se definiše i bliže odredi mehanistička priroda katalize, imaju bitnu ulogu u oscilatornim reakcijama. Analizom grafova pokazana je suštinska uloga katalitičke prirode velikog broja oscilatornih reakcija.

Osnovni uslov za pojavu oscilacija je pojava nestabilnosti, ali ovaj uslov iako neophodan, nije dovoljan. Neophodan uslov je postojanje stabilnog graničnog ciklusa. U nekim slučajevima (kada je jedino stacionarno stanje nestabilno) granični ciklus se obrazuje na granicama oblasti faznog prostora, koja je dopuštena zakonima održanja. U opštem slučaju, kada se sistem ne nalazi u blizini Hopf-ove bifurkacije, granični ciklus je određen oblikom i položajem nulklina. Pošto granični ciklus određuje i oblik oscilacija, njihov izgled i ostale karakteristike oscilograma, analiza nulklina je posebno značajna iz praktičnog aspekta.

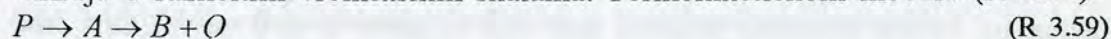
3.3.3.4 RELAKSACIONE OSCILACIJE I NULKLINE

Pristup preko Hopf-ove bifurkacije je rigorozna matematička tehnika za lociranje i analizu nastanka oscilatornog ponašanja u opštim dinamičkim sistemima. Drugi pristup koji je posebno dobro primenjen za hemijske sisteme je potraga za relaksacionim oscilacijama.^{5,58} Tipično, talasni oblik u slučaju relaksacionih oscilacija može da se razbije u razdvojene periode, pri čemu se u jednim od njih koncentracije menjaju sporo, (spora komponenta procesa), a u drugima dolazi do brzih promena, (brza komponenta procesa).

Možemo diskutovati ovu tehniku na prostom termokinetičkom modelu (R 3.54) sa Arrhenius-ovskom zavisnošću od temperature.⁵ Tako ćemo videti da to nisu dva odvojena pristupa već se oscilacije menjaju glatko od sinusoidnih u Hopf-ovoj bifurkaciji do relaksacione forme u drugim delovima parametarske ravni.

Termokinetički oscilator sa malim parametrima

Relaksacione oscilacije se javljaju u oblasti u kojoj različiti učesnici procesa variraju u različitim vremenskim skalama. Termokinetičkom modelu (R 3.54):



sa Arrhenius-ovskom zavisnošću od temperature (poglavljje 3.3.3.2.3) je pogodan za analizu oscilacija ovog tipa. Ako napišemo jednačine brzine promene koncentracije i porasta temperature u bezdimenzionoj formi imaćemo:

$$\dot{\alpha} = \mu - \kappa \alpha \exp[\theta / (1 + \gamma \theta)] \quad (3.126)$$

$$\dot{\theta} = \alpha \exp[\theta / (1 + \gamma \theta)] - \theta \quad (3.127)$$

gde oznake imaju isti smisao kao u poglavlju 3.3.3.2.3, strana 48.

Ovi izrazi za brzine se razlikuju od prostijih eksponencijalnih koje smo koristili za ilustraciju Hopf-ove bifurkacije jer su zasnovani na Arrhenius-ovskoj zavisnosti od temperature.

Dva parametra μ i κ javljaju se u prvoj jednačini, svaki u jednom od članova na desnoj strani ali ne i u drugom. Ako reakciju izvodimo pod uslovima da su oba parametra male veličine, oba člana u prvoj jednačini će biti male veličine. U tom slučaju koncentracija intermedijera se sporo menja u odnosu na temperaturu koja se menja brže. U parametarskoj ravni (Slika 3.6) vidimo da male vrednosti parametara odgovaraju regionu blizu koordinatnog početka, ali ova oblast uključuje uslove za koje je Hopf-ova analiza pokazala da je reakcija oscilatorna. Kada se približavamo koordinatnom početku oscilatorni opseg zauzima sve veći region između dve linije koje odgovaraju maksimumu i minimumu u $\alpha_{ss}(\mu)$ lokusu.

Ako su μ i κ posebno mali možemo da uvedemo nove korisne bezdimenzione promenljive M i K definisane sa: $\mu = \varepsilon M$ i $\kappa = \varepsilon K$, gde je ε mali parametar a M i K su reda jedinice. Možemo takođe da koristimo i novu vremensku skalu T koja je sa prethodnim bezdimenzionim vremenom povezana relacijom $\tau = \varepsilon^{-1} T$. Ova nova vremenska skala je sporo vreme i na ovoj vremenskoj skali se menja spora promenljiva α .

Sada imamo nove jednačine dinamike:

$$d\alpha/dT = M - K\alpha \exp(\theta/1 + \gamma\theta) = f(\alpha, \theta) \quad (3.128)$$

$$\varepsilon d\theta/dT = \alpha \exp(\theta/1 + \gamma\theta) - \theta = g(\alpha, \theta) \quad (3.129)$$

gde koristimo funkcije f i g kao skraćeni zapis desnih strana.

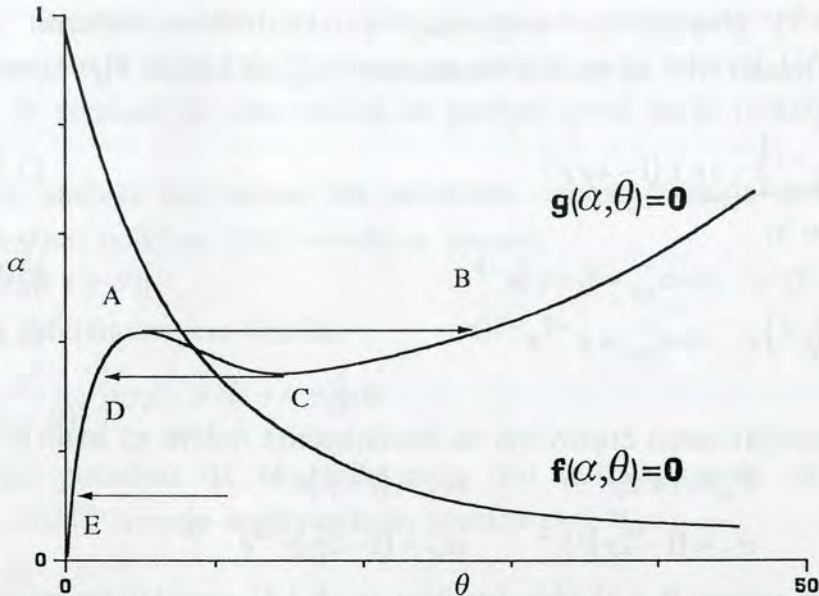
Brza i spora kretanja

Brzina promene viška temperature θ na novoj vremenskoj skali je data funkcijom g/ε . Pošto je ε mala veličina ova brzina će biti velika ukoliko i g nije blizu nule. Zato će se temperaturski višak brže prilagođavati nego koncentracija α pa tako sistem prvo stiže u stanje u kome važi $g(\alpha, \theta) = 0$.

Ovo je brzo kretanje sistema. Kriva u faznom prostoru na kojoj je zadovoljen uslov $g(\alpha, \theta) = 0$, naziva se nulklina⁵ ("nullcline"). Ovaj naziv označava da je jedna od brzina promene jednaka nuli duž te krive u α - θ ravni. Ona ima maksimum i minimum čije koordinate je relativno lako nacrtati u funkciji od γ (one odgovaraju minimumu i maksimumu u lokusu stacionarnog stanja).

Variranjem α prema jednačini (3.128) koja opisuje sporo kretanje sistema možemo očekivati da trajektorija u faznoj ravni ostane bliska $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklini. Možemo nacrtati i $f(\alpha, \theta) = 0$ nulklinu. Ovo je kriva na kojoj je brzina promene α jednaka nuli, tako da koncentracija A prolazi kroz maksimum ili minimum kada je trajektorija preseče.

U jednoj tački se dve nulcline seku. Ovde oba izvoda istovremeno prolaze kroz nulu, i to je tačka stacionarnog stanja. Pozicija presečne tačke zavisi od vrednosti M i K : $\theta_{ss} = M/K$, $\alpha_{ss} = (M/K) \exp\{- (M/K) / [1 + \gamma (M/K)]\}$. Data slika nulklina (Slika 3.14), odgovara posebnom setu vrednosti parametara, pri kojima se stacionarno stanje javlja pri niskim vrednostima promenljive θ , ispod maksimuma na $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklini. Opisana je i trajektorija iz proizvoljnih početnih uslova. Kao što je gore opisano višak temperature se brzo prilagođava na T skali krećući se prema $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklini. Ako se nulcline ne seku između minimuma i maksimuma $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklina, tokom dužeg perioda α i θ se kreću duž krive dok ne uđu u stacionarno stanje gde se sistem zaustavlja.



Slika 3.14 Nulcline termokinetičkog oscilatora sa Arenijusovskom zavisnošću

Ako je međutim presek dve nulcline između maksimuma i minimuma na $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklini (kao na slici), sistem ne dostiže stacionarno stanje. I u ovom slučaju imamo početni skok na $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklinu (tačka E). Koncentracija i temperatura se zatim mernjaju duž ove krive. Vrednost $f(\alpha, \theta)$ je pozitivna duž ove grane nulcline jer leži ispod $f(\alpha, \theta) = 0$ nulcline, tako da α raste i krećemo se prema maksimumu (tačka A). U trenutku kada sistem dostiže tačku A vrednost $f(\alpha, \theta)$ je još uvek pozitivna tako da sistem mora da odstupi od $g(\alpha, \theta) = 0$ nulcline. U ovom momentu $g(\alpha, \theta)$ više nije blizu nule pa dolazi do veoma brze promene temperature, Sistem skače na drugu granu $g(\alpha, \theta) = 0$ nulcline dok se α pri tom malo menja (tačka B). Sada opet važi $g(\alpha, \theta) = 0$ ali je ovog puta $f(\alpha, \theta) < 0$. Zato sada α opada duž nulcline do minimuma (tačka C). Ovde sistem podleže novom brzom skoku u tačku D. Kontinualno kretanje duž kola ABCD daje u vremenskom nizu oscilacije u koncentraciji i temperaturi.

Ovakav kvalitativan opis se javlja samo u slučaju kada ε teži nuli. Uz ovu kvalifikaciju međutim, možemo korišćenjem uslova da se jedinstveno stacionarno stanje nalazi između minimuma i maksimuma na $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklini, da dobijemo kvantitativnu procenu uslova za postojanje oscilacija, a analizom položaja minimuma i maksimuma nulcline možemo doći i do podataka o amplitudi oscilacija, a korišćenjem kinetičkih podataka o brzini procesa na granama nulcline i do frekvencije oscilovanja.

Kvantitativna analiza relaksacionog oscilatora

Da bi smo učinili kvantitativno predviđanje moramo prvo da lociramo četiri ugla A, B, C i D. Dva od njih odgovaraju karakterističnim tačkama $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklina. Za naš model ovo su takođe ekstremumi $\alpha_{SS}(\mu)$ lokusa čije koordinate su date jednačinama

$$\mu / \kappa^{\pm} = \theta_{SS}^{\pm} = \frac{1}{2} \gamma^{-2} \left[1 - 2\gamma \pm (1 - 4\gamma)^{1/2} \right] \quad (3.130)$$

i za veoma malo γ :

$$\mu / \kappa^{-} = \theta_{SS}^{-} \approx 1 + 2\gamma + \dots \Rightarrow \alpha_{SS}^{-} \approx (1 + \gamma)e^{-1} \quad (3.131)$$

$$\mu / \kappa^{+} = \theta_{SS}^{+} \approx 1 / (\gamma^2) + \dots \Rightarrow \alpha_{SS}^{+} \approx \gamma^{-2} e^{-1/\gamma} \quad (3.132)$$

Možemo se zadovoljiti samo članovima sa dominantnim redom za malo γ :

$$\text{Tačka A: } \theta_A \approx 1 + 2\gamma \quad \alpha_A \approx (1 + \gamma)e^{-1}$$

$$\text{Tačka C: } \theta_C \approx (1 - 2\gamma) / \gamma^2 \quad \alpha_C \approx (1 - 2\gamma) \gamma^{-2} e^{-(\gamma^{-1})}$$

Ordinate α tačaka B i D biće iste kao za A i C respektivno jer su prelazi između ovih tačaka dati vertikalnim skokovima u faznoj ravni. Zato mi tražimo drugo rešenje jednačine $g(\alpha, \theta) = 0$ za ove vrednosti α . U tački B mora biti zadovoljeno:

$$(1 + \gamma)e^{-1} = \theta_B \exp\left[-\theta_B / (1 + \gamma \theta_B)\right] \quad (3.133)$$

Međutim, višak temperature je ovde veliki, svakako $\theta_B > \theta_C \approx \gamma^{-2}$ tako da se eksponent na desnoj strani redukuje na $e^{-1/\gamma}$. Tako za tačku B imamo:

$$\text{Tačka B: } \theta_B \approx (1 + \gamma) \exp(\gamma - 1) \quad \alpha_B \approx (1 + \gamma)e^{-1}$$

Za tačku D moramo da rešimo:

$$(1 - 2\gamma) \gamma^{-2} \exp(1 - 1/\gamma) = \theta_D \exp\left[-\theta_D / (1 + \gamma \theta_D)\right] \quad (3.134)$$

Ovde je $\theta_D \ll 1$ tako da zanemarujemo odstupanje eksponencijalnog člana od jedinice što daje:

$$\text{Tačka D: } \theta_D \approx \alpha_D \approx (1 - 2\gamma) \gamma^{-2} \exp(1 - 1/\gamma)$$

- Egzistencija oscilacija -

Zahtevamo da stacionarno stanje leži na delu $g(\alpha, \theta)$ nulklina na kome α opada. Tako θ_{SS} koji je prosto jednak odnosu M/K mora da leži između θ_A i θ_C . Zahtev za pojavom relaksacionih oscilacija je zato jednak uslovu:

$$1 + 2\gamma < M / K < (1 + 2\gamma) / \gamma^2 \quad (3.135)$$

Oscilatorna amplituda -

Amplituda oscilacija u temperaturi i koncentraciji je data sa:

$$A_{\theta} = \theta_B - \theta_D \approx \theta_B \quad A_{\alpha} = \alpha_A - \alpha_C \quad (3.136)$$

- Period oscilovanja –

Brzi skokovi iz A u B i iz C u D su prividno trenutni na sporij vremenskoj skali T (pri dovoljno malom ε). Tako je period oscilovanja određen sumom vremena kretanja duž BC i DA. U stvari, za malo γ samo interval DA daje znatan doprinos jer je vrednost θ tako visoka na gornjoj grani da je reakcija tamo ipak veoma brza.

U opštem slučaju mi želimo da računamo vreme kretanja duž BC i DA intervala $g(\alpha, \theta) = 0$ nulklina. Duž ove krive imamo:

$$\alpha = \theta \exp[-\theta / (1 + \gamma \theta)] \quad (3.137)$$

odakle se diferenciranjem dobija:

$$d\alpha = \left(1 - \frac{\theta}{(1 + \gamma \theta)^2}\right) \exp[-\theta / (1 + \gamma \theta)] d\theta \quad (3.138)$$

Vreme ΔT potrebno da se pređe neki deo nulklina može da se proceni integracijom $d\alpha/dT$ između odgovarajućih granica α_1 i α_2 :

$$\Delta T = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{d\alpha}{M - K\theta(\alpha)} \quad (3.139)$$

ili zamenom iz gore dobijene diferencijalne jednačine:

$$\Delta T = \int_{\alpha_1}^{\alpha_2} \frac{[1 - \theta(1 - \gamma \theta)^{-2}] \exp\left(\frac{-\theta}{1 + \gamma \theta}\right) d\theta}{M - K\theta} \quad (3.140)$$

Pošto period oscilovanja određuje samo interval DA odredićemo ovaj integral samo na tom intervalu krive. Na ovom delu porast temperature je nizak pa je $\gamma\theta \ll 1$ i imamo eksponomijalnu aproksimaciju za Arrhenius-ov član. Rezultujući integral je:

$$\Delta T = K^{-1} \int_{\theta_n}^{\theta_A} \frac{1 - \theta}{M/K - \theta} e^{-\theta} d\theta \quad (3.141)$$

Ako dodatno prihvatimo da odnos M/K jeste veliki u poređenju sa jedinicom (i takođe u odnosu na θ u imeniocu) možemo koristiti približan izraz:

$$\Delta T = K^{-1} \int_{\theta_n}^{\theta_A} (1 - \theta) e^{-\theta} d\theta \quad (3.142)$$

Unošenjem vrednosti granica integracije i integracijom se dobija za period oscilovanja:

$$\Delta T_p \approx \Delta T_{DA} \approx M^{-1} (1 - 2\gamma) \exp[-(1 + 2\gamma)] \quad (3.143)$$

Oscilatorna forma –

Pošto je sporo kretanje duž krive na intervalu BC u stvari brzo u poređenju sa ukupnim periodom (koji je određen kretanjem po duži DA) ne javlja se plato na višim temperaturama. Umesto toga trag $\theta(T)$ čine oštri pikovi samozagrevanja razdvojeni periodima u kojima višak temperature sporo raste od skoro nule do jedinice. Promena koncentracije pokazuje zubčastu strukturu sa ostrim padovima i sporim porastom. Ova situacija je reprezentativna za hemijske oscilatore uopšte (Slika 3.15).

3.3.3.5 NUMERIČKA SIMULACIJA

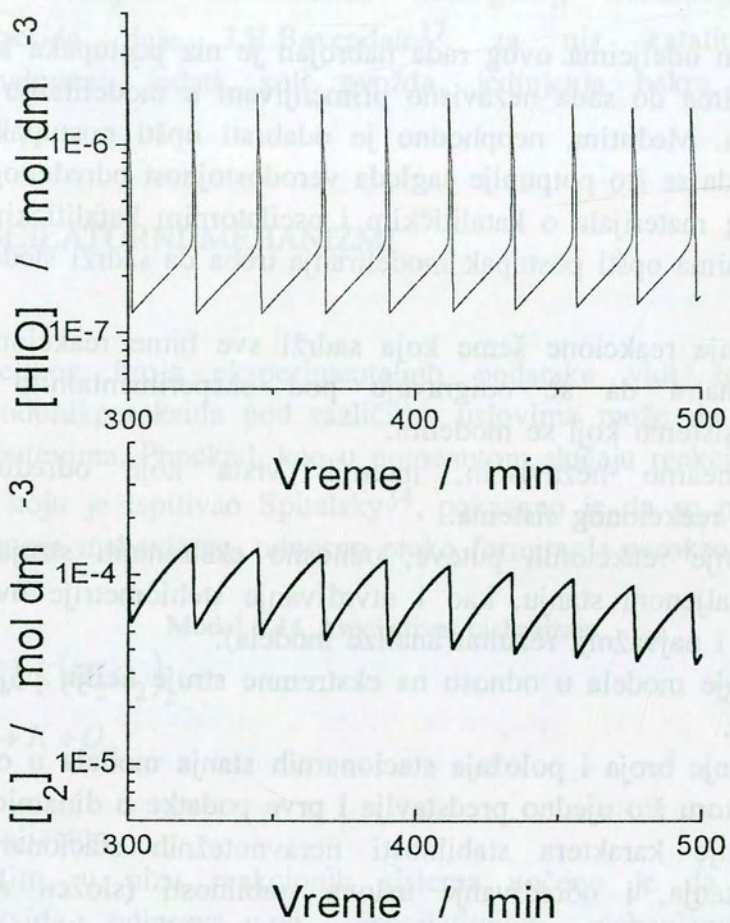
Za numeričku simulaciju fizičko-hemijskih dinamičkih sistema danas se koriste dva osnovna pristupa: stohastički i deterministički.

Stohastički pristup se zasniva na Monte Carlo metodi.⁶⁹ Proces se posmatra kao niz slučajnih transformacija čestica prisutnih u sistemu, pri čemu se svakoj transformaciji unapred zadaje neka verovatnoća dešavanja. Ovaj pristup je pogodan za analizu uticaja fluktuacija ali se može primeniti samo na sisteme sa relativno malim brojem čestica u odnosu na realne reakcione sisteme.

Za oscilatorne hemijske reakcije mnogo je pogodnije koristiti deterministički pristup koji se zasniva na numeričkoj integraciji sistema diferencijalnih jednačina. Ovaj numerički postupak je moguće izvesti na pristupačnim PC računarima, korišćenjem nekog od više poznatih algoritama (Runge-Kuta, Adams, Gear). Ovi algoritmi se razlikuju po složenosti, ali i po robusnosti i mogućnostima. Metode sa fiksnom dužinom koraka integracije (Runge-Kuta)⁷⁰ su jednostavnije od metoda sa promenljivim korakom (Adams, Gear) ali u oblasti nestabilnosti rešenja sistema diferencijalnih jednačina retko dovode do uspešne integracije.

Najpogodniji postupak za numeričku simulaciju daje Gear-ov algoritam⁷¹ sa promenljivim korakom, koji koristi matricu jakobijana da bi locirao područje nestabilnosti i prilagodio korak integracije. Ovaj metod daje npr. rezultate za model BL reakcije, (Model 3.19) pokazane na slici (Slika 3.15).

Rezultati pokazuju tipične relaksacione oscilacije u koncentraciji internih vrsta I_2 i HIO. Pri tom vrsti I_2 odgovaraju zubčaste promene koncentracije sa vremenom, tipične za sporu vrstu, a vrsti HIO oštri pikovi razdvojeni dužim intervalima ustaljenosti, tipični za brzu vrstu.



Slika 3.15 Numerička simulacija modela BL reakcije.

3.4 OPŠTI POSTUPAK MODELIRANJA

U prethodnim odeljcima ovog rada nabrojan je niz postupaka koji su prema literaturnim podacima do sada nezavisno primenjivani u modeliranju pojedinačnih reakcionih sistema. Međutim, neophodno je odabrati opšti postupak modeliranja koji bi omogućio da se što potpunije sagleda verodostojnost određenog modela. Na osnovu prikazanog materijala o katalitičkim i oscilatornim katalitičkim reakcionim dinamičkim sistemima opšti postupak modeliranja treba da sadrži sledeće elemente:

1. Postavljanje reakcione šeme koja sadrži sve bitne reakcione korake, za koje se smatra da se odigravaju pod eksperimentalnim uslovima u reakcionom sistemu koji se modelira.
2. Izbor linearno nezavisnih, internih vrsta koje određuju dinamiku posmatranog reakcionog sistema.
3. Određivanje reakcionih puteva, odnosno ekstremnih struja koje model sadrži u ustaljenom stanju, kao i utvrđivanje stehiometrije ovih reakcionih puteva (prvi i najvažniji rezultat analize modela).
4. Normiranje modela u odnosu na ekstremne struje u cilju pojednostavljenja dalje analize.
5. Određivanje broja i položaja stacionarnih stanja modela u odgovarajućem faznom prostoru što ujedno predstavlja i prve podatke o dinamici modela.
6. Utvrđivanje karaktera stabilnosti neravnotežnih stacionarnih, odnosno ustaljenih stanja, i određivanje uslova stabilnosti (složen ali neophodan zadatak pri ispitivanju reakcionih dinamičkih sistema koji mogu imati i nestabilna stacionarna stanja, kao što je to slučaj kod oscilatornih reakcija).
7. Određivanje položaja nulklina u faznom prostoru, kao i njihovih preseka i drugih karakterističnih tačaka u faznom prostoru, što omogućuje dublji uvid u odnose pojedinih vrsta u modelu i opisivanje dinamike modela u većem delu oscilatorne oblasti faznog prostora.
8. Analiza grafova reakcionih puteva koja obezbeđuje utvrđivanje postojanja povratnih sprega u modelu odgovornih za oblik dinamike pretpostavljene reakcije (modela).
9. Numerička simulacija (najjednostavnija provera analitički dobijenih rezultata često bazirana na proizvoljno izabranim vrednostima polaznih parametara, zbog čega se sve više primenjuje u formi svojevrsnog numeričkog eksperimenta).

Model se može redukovati nekim pogodnim postupkom, ali je neophodno primeniti ceo dati analitički postupak i na redukovani mehanizam. Pri tom, redukovani model treba da što bolje odražava dinamiku celog polaznog modela.

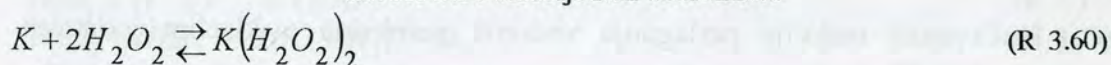
3.5 MODELI KATALITIČKOG RAZLAGANJA VODONIKPEROKSIDA

Pregled detaljnih mehanizama homogenog katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida daje J.H.Baxendale¹⁷ za niz katalitičkih sistema (halogenidi/halogeni, jodati, soli gvožđa, jedinjenja bakra, permanganati, hromati itd.).

3.5.1 NEOSCILATORNI MEHANIZMI

Iz velikog broja eksperimentalnih podataka vidi se da reakcija razlaganja vodonikperoksida pod različitim uslovima može da teče različitim reakcionim putevima. Ponekad, kao u pomenutom slučaju reakcije katalizovane bihromatom koju je ispitivao Spitalsky³⁴, pokazano je da se proces odigrava po asocijativnom mehanizmu, odnosno preko formiranja perokso kompleksa:

Model 3.14 Asocijativni mehanizam



gde je K katalizator.

Međutim, u nizu reakcionih sistema uočeno je da se razlaganje vodonikperoksida odigrava po disocijativnom mehanizmu, kroz niz kompenzujućih reakcija u kojima vodonikperoksid naizmenično oksiduje i redukuje katalizator:

Model 3.15 Disocijativni mehanizam



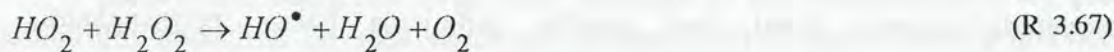
gde su K^R i K^O redukovani i oksidovani oblik katalizatora respektivno.

U oba reakciona mehanizma vodonikperoksid je reaktant, a kiseonik i voda su produkti pa se sumarna reakcija procesa može pisati kao:



Pored ova dva mehanizma, koji su dugo jedan drugom suprotstavljani kao međusobno isključive opcije, uočen je i treći radikalni mehanizam:

Model 3.16 Radikalni mehanizam



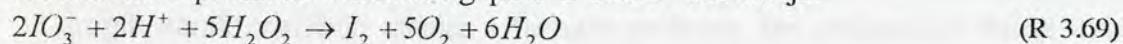
koji počinje jednom od inicirajućih reakcija ((R 3.65), (R 3.66)), a koji uključuje niz lančanih reakcija ((R 3.67), (R 3.68)).

Ovde su prikazani samo sažeti opšti modeli reakcije razlaganja vodonikperoksida koji se generalno mogu primeniti na širok spektar katalitičkih sistema. Sigurno je da svaki pojedinačni sistem ima niz specifičnosti, što će biti ilustrovano na oscilatornoj reakciji Bray-Liebhafsky.

3.5.2 MODELI OSCILATORNE REAKCIJE BRAY-LIEBHAFSKY

Izučavajući reakciju razlaganja vodonik peroksida u kiselim jodatnim sistemima Bray¹³ je 1921. godine otkrio prvu oscilatornu hemijsku reakciju. Pošto je u saradnji sa Liebhafsky-m²² nastavio istraživanje ovog reakcionog sistema i detaljno ga opisao u nizu radova, sama oscilatorna reakcija je dobila naziv Bray-Liebhafsky reakcija.

U reakciji BL, sumarna reakcija odgovara razlaganju vodonikperoksida na kiseonik i vodu i može se izraziti stehiometrijskom relacijom (R 3.64). Prvo objašnjenje uočene pojave koje su ovi autori dali upravo je ukazivalo na naizmenične promene reakcionog puta u smeru redukcije:



i u smeru oksidacije:



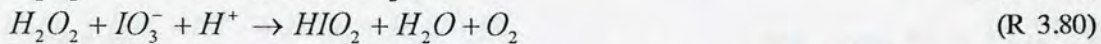
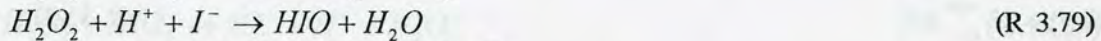
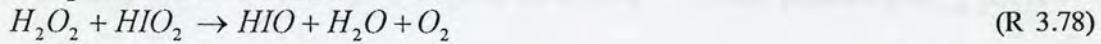
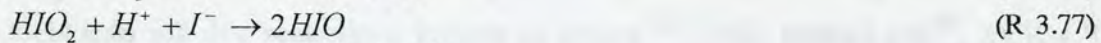
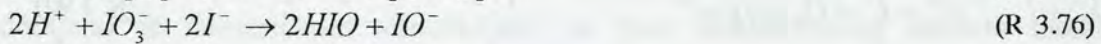
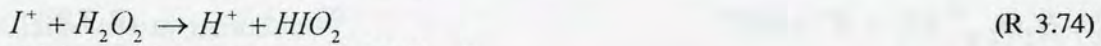
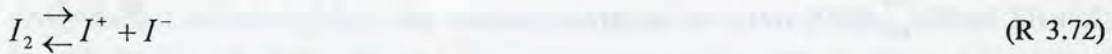
koje se *periodično* dešavaju u toku procesa sa ukupnom stehiometrijom (R 3.64).

Pri pH vrednostima ispod 1 reakciona ravnoteža je potpuno pomerena u smeru osidacije joda, a pri pH vrednostima iznad 2 u smeru redukcije jodata⁷². Bray je uočio autokatalitičku kinetiku oksidacije joda vodonikperoksidom a takođe i pojavu periodičnosti u obojenju rastvora usled izdvajanja joda i periodičnosti u izdvajanju kiseonika. U istom radu Bray daje rezultate eksperimenata na 298 K u kojima do razvoja periodičnosti dolazi i pod uslovima kada je izdvajanje Kiseonika jako sporo, pa je tako pojava mehurova eliminisana kao mogući izvor periodičnosti.

Bray i Liebhafsky²² su 1931. godine kvalitativno opisali brzine reakcija između vodonikperoksida, H⁺ jona, joda i jodida u širokoj oblasti kiselosti. U

nizu radova²³ Liebhafsky je pokušao da posmatra odvojeno uočene procese i odredio eksperimentalno kinetičke konstante ili reakcione zakone brzina nekih elementarnih reakcija ili odlučujućih koraka složenih procesa. Liebhafsky je 1965. nastavio ispitivanje BL reakcije uz pomoć savremenijih eksperimentalnih tehnika. Istovremenim praćenjem nekoliko parametara: pH, pI, $[I_2]$, brzine izdvajanja gasovitog kiseonika i temperature, on je došao do slike o osnovnim faznim odnosima promena ovih parametara tokom oscilatorne reakcije. Na osnovu ovih rezultata predložen je model od 10 reakcija:

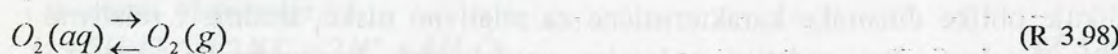
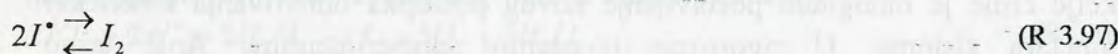
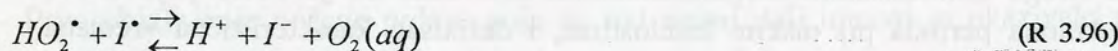
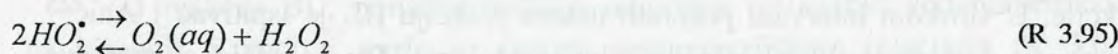
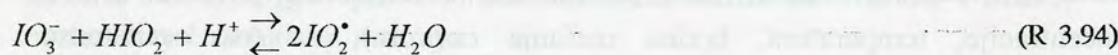
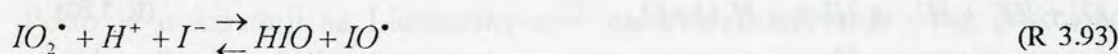
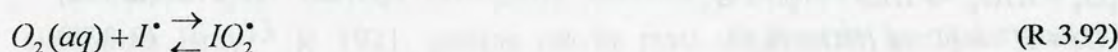
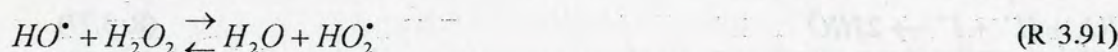
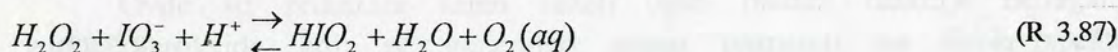
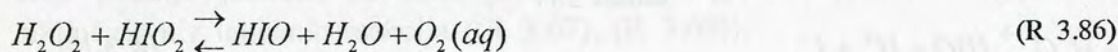
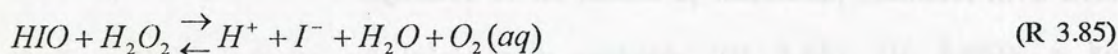
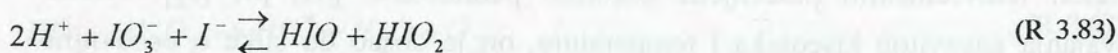
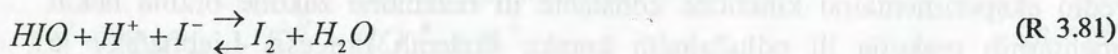
Model 3.17



Peard i Cullis²⁴ su nizom eksperimenata utvrdili uticaj početnih uslova (koncentracije, temperatura, brzina mešanja rastvora), na tok oscilatorne reakcije. U širokom intervalu početnih uslova reakciju BL je ispitivao i Anić²⁵ pod strogo kontrolisanim eksperimentalnim uslovima. On je uočio pojavu dva indukciona perioda pri niskim kiselostima, i definisao karakteristična vremena reakcije čime je omogućio postavljanje novog postupka određivanja kinetičkih parametara sistema. U rigorozno izvedenim eksperimentima Anić jasno razlikuje oblike dinamike karakteristične za relativno niske, srednje i relativno visoke kiselosti, pri zadatim početnim vrednostima koncentracije jodata i vodonikperoksida.

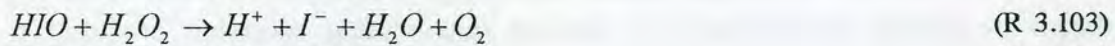
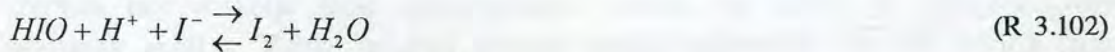
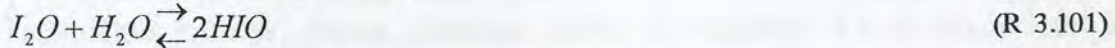
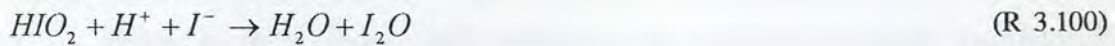
Sharma i Noyes²⁷ su sistematizovali podatke o velikom broju reakcija koje mogu biti od značaja za mehanizam reakcije BL. Iz ovog skupa reakcija Edelson i Noyes²⁸ su izdvojili 18 reakcija koje mogu biti značajne pod uslovima odigravanja oscilatorne reakcije.

Model 3.18



Schmitz je prvi postavio model reakcije BL²⁰, koji ne uključuje autokatalitički korak. Polazeći od ranijih modela i detaljnom analizom eksperimentalnih uslova Schmitz predlaže model od 6 reakcija, koji sadrži nestabilnost i oscilacije ali je u model uključena i jedna vrsta (I_2O) koja do sada nije eksperimentalno potvrđena.

Model 3.19



Ovaj model dobro opisuje tok oscilatorne reakcije u središnjoj oblasti kiselosti (u skladu sa ref. 25), ali ne i pri niskim i visokim kiselostima. Uspešno su simulirani efekti oživljavanja oscilacija razblaživanjem⁷³ a model je analiziran Clarke-ovom metodom²⁹.

Znatno poboljšanje slaganja sa eksperimentima pri nižim kiselostima dobijeno je numeričkom simulacijom na bazi Schmitz-ovog modela nakon dodavanja još dve reakcije u kojima se stvara³⁰ i troši jodatni jon²¹.



Ove reakcije kontrolišu pojavu i trajanje indukcionog perioda koji prethodi pojavi oscilacija u modelu. Na bazi novog modela uspešno su simulirani uticaj kiselosti, temperature⁷⁴, perturbacije polimerima, kao i pojava infleksije u parametarskom prostoru modela. Pri tom model daje zadovoljavajuće slaganje u pogledu broja oscilacija, oblika oscilograma i dužine trajanja.

Ustanovljeni su⁷⁵ i kriterijumi stabilnosti za model 1-8 kao i za neke njegove varijante, i ovi uslovi su takođe kvalitativno saglasni sa eksperimentalno dobivenim podacima. Ovi uslovi su izračunati korišćenjem Clarke-ove metode, uz znatne napore i pretpostavku o dominaciji reakcije kvaziravnotežne hidrolize joda.

Iako navedeni model daje veoma lepe rezultate sa dobrim slaganjem sa eksperimentima, treba pomenuti da se u literaturi mogu sresti i drugi modeli^{76,77}. Neki od njih mehanizam BL reakcije pokušavaju da objasne na bazi razmene kiseonika između tečne i gasne faze, ali još od prvih eksperimenata u ovom sistemu, poznato je da se oscilacije javljaju i pod uslovima kada je razmena kiseonika potpuno homogena i mirna (nema pojave mehurova). U drugim se obično javlja niz slobodno-radikalskih reakcija, ali brzina radikalskih reakcija je toliko velika u odnosu na frekvenciju oscilovanja u BL sistemu da je sigurno da ove reakcije ne mogu imati znatnog udela u

mehanizmu oscilovanja. Pošto je predloženi model (Model 3.19 uz dodatak reakcija (R 3.105) i (R 3.106)) najrealističniji i daje najbolje slaganje sa eksperimentima pri nižim i srednjim kiselostima, on predstavlja i najbolji osnov za dalju analizu.

4 ANALIZA I REDUKCIJA MODELA KATALITIČKOG RAZLAGANJA VODONIKPEROKSIDA

Pošto je tema ovog rada usmerena na samo modeliranje oscilatornih katalitičkih procesa, prema postupku datom u poglavlju 3.4, u prvoj fazi je izabran niz reakcija koje čine polazni model, na kome je ilustrovan ceo postupak analize. Zatim je ovaj polazni model redukovana na više načina čime je dobijeno nekoliko redukovanih modela. Svi redukovani modeli su takođe analizirani predloženim postupkom.

Na polazni model, kao i na redukovane modele, primenjene su analize kojima su određene ekstremne struje, stacionarna stanja, glavne nulcline i u granicama mogućnosti uslovi stabilnosti. Rezultati ovih analiza bi trebalo da omogućе poređenje modela sa eksperimentom, efikasno podešavanje vrednosti nedovoljno poznatih parametara procesa (kao što su konstante brzina i energije aktivacije) a takođe i da ukažu na korisne i efikasne pravce eventualnih daljih modifikacija modela u cilju postizanja što bolje saglasnosti numeričke simulacije modela i eksperimenta. Analiza grafova petlji treba da omogućí jasnije razumevanje unutrašnje sprege internih vrsta u datom reakcionom mehanizmu.

4.1 POLAZNI MODEL

Za modeliranje je odabran proces katalitičkog razlaganja vodonikperoksida na vodu i kiseonik, prema stehiometrijskoj relaciji, (D):



pod uslovima odigravanja oscilatorne reakcije BL^{13,22}, za koju imamo dosta eksperimentalnih podataka^{31,17,25}, kao i dobar polazni model^{20,21,30} opisan u poglavlju 3.5.2. U eksperimentima na reakcionom sistemu BL uočen je niz dinamičkih fenomena koji su detaljno opisani u radovima više istraživača, (videti poglavlje 3.5.2). Izabrani model može da simulira mnoge dinamičke fenomene uočene u reakcionom sistemu BL.

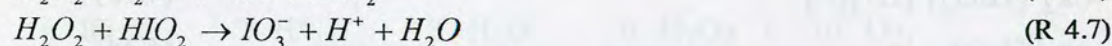
Prikupljanjem eksperimentalnih podataka o reakcionim konstantama i koncentracijama intermedijera u ovom sistemu, formiran je u radovima niza autora^{13-20,23-75} model koji ispunjava osnovne zahteve (ima odgovarajuću stehiometriju razlaganja vodonikperoksida, omogućava pojavu oscilacija, kao i indukcionog perioda, zatim prestanak oscilacija pri simulaciji zatvorenog reaktora i sl.) a različitim analitičkim postupcima su i kvalitativno i kvantitativno određene neke bitne odlike modela (broj stacionarnih stanja u oscilatornom opsegu, uslovi stabilnosti itd.). Ovakav set reakcija predstavlja veoma koristan i upotrebljiv model na kome se mogu ilustrovati neke mogućnosti sistematske analize radi upotpunjenja eksperimentalno proverljivih teorijskih predviđanja.

Različitim postupcima redukcije modela, ova reakciona šema (uzeta kao polazna reakciona šema) je ovde pojednostavljena na više načina, čime je dobijeno nekoliko redukovanih modela. Za redukciju je korišćena metoda isključivanja brzih ravnoteža, zatim, postupak eliminacije manje značajnih struja, eliminacija protočnih reagensa (Flow Through Reagents), opšti Clarke-ov postupak redukcije kao i jedan postupak transformacije baziran na radovima Gray-a i Scott-a koji u ovom obliku nije ranije primenjivan za redukciju modela. Zato će navedeni model, koji je niže prikazan, u daljem tekstu biti eksplicitno označen kao polazni model.

4.1.1 OSNOVNE OSOBINE MODELA

Pošto se ovaj model sastoji od 8 reakcija, označenih brojevima 1-8, takva reakciona šema će nositi oznaku M(1-8).

Model 4.1 Polazni model M(1-8)



gde negativan predznak ispred broja reakcije predstavlja povratni proces (smer s desna ulevo).

Tri od ovih osam reakcija iz polaznog modela su povratne reakcije koje se u SNA (Stoichiometric Network Analysis) tretiraju kao dve nezavisne reakcije (kao što je opisano u teorijskom delu), pa ovaj model sa stanovišta SNA ima ukupno 11 nezavisnih reakcija. U polaznom modelu se javlja ukupno 10 hemijskih vrsta: IO_3^- , HIO_2 , HIO , I_2O , I_2 , I^- , H_2O_2 , O_2 , H_2O i H^+ .

Dinamika posmatranog procesa je određena sistemom običnih diferencijalnih jednačina, koje slede iz modela:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = r_{-1} - r_1 - r_2 - r_4 + r_{-4} + r_5 \quad (4.1)$$

$$\frac{d[HIO]}{dt} = r_1 - r_{-1} + 2r_3 - 2r_{-3} - r_4 + r_{-4} - r_5 + r_6 \quad (4.2)$$

$$\frac{d[HIO_2]}{dt} = r_1 - r_{-1} - r_2 + r_6 - r_7 + r_8 \quad (4.3)$$

$$\frac{d[I_2O]}{dt} = r_2 + r_{-3} - r_3 - r_6 \quad (4.4)$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = r_4 - r_{-4} \quad (4.5)$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -r_5 - r_6 - r_7 - r_8 \quad (4.6)$$

$$\frac{d[IO_3^-]}{dt} = -r_1 + r_{-1} + r_7 - r_8 \quad (4.7)$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -2r_1 + 2r_{-1} - r_2 - r_4 + r_{-4} + r_5 + r_7 - r_8 \quad (4.8)$$

$$\frac{d[H_2O]}{dt} = r_2 - r_3 + r_{-3} - r_4 + r_{-4} + r_5 + r_7 - r_8 \quad (4.9)$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = r_5 + r_8 \quad (4.10)$$

a u kojima figurišu brzine pojedinih reakcija:

$$r_1 = k_1^0 [IO_3^-] [H^+]^2 [I^-] \quad (4.11)$$

$$r_{-1} = k_{-1}^0 [HIO] [HIO_2] \quad (4.12)$$

$$r_2 = k_2^0 [HIO_2] [H^+] [I^-] \quad (4.13)$$

$$r_3 = k_3^0 [I_2O] \quad (4.14)$$

$$r_{-3} = k_{-3}^0 [HIO]^2 \quad (4.15)$$

$$r_4 = k_4^0 [HIO] [I^-] \quad (4.16)$$

$$r_{-4} = k_{-4}^0 [I_2] / [H^+] \quad (4.17)$$

$$r_5 = (k_5' + k_5'' [H^+]) [HIO] [H_2O_2] \quad (4.18)$$

$$r_6 = k_6^0 [I_2O] [H_2O_2] \quad (4.19)$$

$$r_7 = k_7^0 [HIO_2] [H_2O_2] \quad (4.20)$$

$$r_8 = (k_8' + k_8'' [H^+]) [IO_3^-] [H_2O_2], \quad (4.21)$$

Očigledno je da sve diferencijalne jednačine, (4.1)-(4.10), nisu linearno nezavisne, pa, prema tome, da bi se opisala vremenska evolucija sistema nije neophodno raditi integraciju svih jednačina. Izbor jednačina za integraciju zavisi od izbora internih vrsta.

4.1.2 IZBOR INTERNIH VRSTA

Polazni model je izabran tako da uključuje sve reakcije i hemijske vrste za koje se pretpostavlja da su potrebne da bi se objasnila dinamika sistema BL u jednom širem intervalu spoljnjih parametara procesa. Za analizu osobina izabranog modela neophodno je prvo izabrati ključne, interne hemijske vrste koje određuju njegovu dinamiku. Pri tome se postavljaju osnovni zahtevi, da izrazi za brzine promene koncentracije ovih internih vrsta moraju biti

međusobno linearno nezavisni i da se interne vrste ne javljaju u stehiometriji ukupnog procesa (imaju ulogu intermedijera; videti poglavlje 3.1, str. 11). Broj linearno nezavisnih vrsta, odnosno odgovarajućih izraza za brzine u modelu je određen rangom stehiometrijske matrice sistema v_{tot} :

$$\begin{array}{l}
 \text{No.}R \rightarrow \\
 v_{tot} = \begin{array}{cccccccccccc}
 1 & -1 & 2 & 3 & -3 & 4 & -4 & 5 & 6 & 7 & 8 & \downarrow \text{No.}X \downarrow \\
 \left[\begin{array}{cccccccccccc}
 -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\
 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\
 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\
 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\
 -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \\
 -2 & 2 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 1 & -1 \\
 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 1 & 1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & -1 & -1 & -1 \\
 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1
 \end{array} \right] & \begin{array}{l}
 1 \\
 2 \\
 3 \\
 4 \\
 5 \\
 6 \\
 7 \\
 8 \\
 9 \\
 10
 \end{array}
 \end{array} \quad (4.22)
 \end{array}$$

gde su u prvoj vrsti dati redni brojevi reakcija u modelu M(1-8) a u poslednjoj koloni redni brojevi vrsta:

1. I⁻, 2. HIO, 3. HIO₂, 4. I₂O, 5. I₂,
6. IO₃⁻, 7. H⁺, 8. H₂O, 9. H₂O₂ i 10. O₂.

Rang (str. 19) stehiometrijske matrice v_{tot} (4.22) ovog modela ima vrednost 6, što znači da u modelu figuriše svega 6 linearno nezavisnih hemijskih vrsta.

Preostale 4 hemijske vrste su linearno zavisne pa se njihova koncentracija može izraziti algebarskim relacijama koje su posledica važenja zakona održanja materije u obliku specifičnom za dati model. Tri od ovih relacija možemo identifikovati kao zakone održanja atomskih vrsta koje se javljaju u modelu: I, O i H. Na primeru joda ilustrovana je veza zakona održanja i relacija linearne zavisnosti. Za atome joda u zatvorenom hemijskom sistemu važi sledeći zakon održanja: "Ukupan broj atoma joda u sistemu je konstantan".

Ovaj zakon se može izraziti sledećom relacijom:

$$[IO_3^-] + [HIO_2] + [HIO] + 2 \cdot [I_2O] + 2 \cdot [I_2] + [I^-] = const \quad (4.23)$$

Relacija (4.23) predstavlja ujedno i odgovarajuću linearnu zavisnost. Preostala dva zakona održanja, za atome kiseonika i vodonika, daju relacije:

$$3 \cdot [IO_3^-] + 2 \cdot [HIO_2] + [HIO] + [I_2O] + [H_2O] + 2 \cdot [H_2O_2] + 2 \cdot [O_2] = const \quad (4.24)$$

$$[HIO_2] + [HIO] + 2 \cdot [H_2O] + 2 \cdot [H_2O_2] + [H^+] = const \quad (4.25)$$

gde se prva odnosi na kiseonik a druga na vodonik.

Četvrta relacija linearne zavisnosti je posledica činjenice da se u stehiometriji reakcija polaznog modela H⁺ jon javlja samo (i uvek) uz anjone I⁻ i IO₃⁻ i glasi:

$$[I^-] + [IO_3^-] = [H^+] + const. \quad (4.26)$$

ili očiglednije:

$$\frac{d[H^+]}{dt} = \frac{d[I^-]}{dt} + \frac{d[IO_3^-]}{dt}. \quad (4.27)$$

Konstante (*const.*) koje se javljaju u relacijama (4.23)-(4.26) su određene početnim sastavom sistema.

Ove četiri linearno nezavisne relacije, (4.23)-(4.26), koristimo za identifikaciju linearno zavisnih promenljivih pri izboru internih vrsta. Interne vrste modela ne mogu biti one koje se javljaju kao reaktanti (H_2O_2) ili kao produkti (H_2O , O_2) u ukupnoj stehiometriji reakcije, jer bi u tom slučaju jedino stacionarno stanje sistema odgovaralo stanju ravnoteže pri nultoj vrednosti koncentracije reaktanata (peroksida). Pošto se u toku procesa koncentracija vodonikperoksida neprekidno smanjuje, u zatvorenom sistemu zapravo i ne može biti reči o pravom stacionarnom stanju. Pogodnije je uvesti za ovaj slučaj pojam ustaljenog stanja (videti poglavlje 3.1.1, str. 11), u kome se vodonik peroksid razlaže nekom konačnom brzinom. Brzina razlaganja vodonikperoksida predstavljaju meru odstupanja od stacionarnosti.

Problem se javlja samo u slučaju vode jer se voda u nekim reakcijama stvara a u nekim troši. Međutim, koristeći samo relacije stacionarnosti za koncentraciju vode u slučaju kada bi voda bila pravi intermedijer:

$$r_3+r_{.4} = r_2+r_{.3}+r_4+r_5+r_7+r_8 \quad (4.28)$$

i I_2O vrste:

$$r_2+r_{.3}=r_3+r_6, \quad (4.29)$$

dobija se:

$$r_5+r_6+r_7+r_8=r_{.4}-r_4, \quad (4.30)$$

relacija koja povezuje brzinu potrošnje vodonikperoksida i brzinu potrošnje joda u stacionarnom stanju. Pošto brzina potrošnje peroksida kao pravog reaktanta ima uvek konačnu nenultu vrednost, iz ovih relacija bi sledilo da i brzina potrošnje joda nikada ne dostiže stacionarnost. Pošto brzina potrošnje joda može biti u ustaljenom stanju, onda sledi da je brzina potrošnje vodonikperoksida u ustaljenom stanju relativno mala, teži nuli. Pored toga, možemo i na osnovu stehiometrije ukupne reakcije smatrati da je voda produkt ukupnog procesa (kasnije će biti pokazano da svi reakcioni putevi imaju u ovom modelu istu ukupnu stehiometriju koja odgovara razlaganju vodonikperoksida na vodu i kiseonik). Iz prethodnog proističe da je koncentracija vode u velikom višku u odnosu na sve prisutne vrste pa čak i u odnosu na jodatni i vodonični jon i zato je potpuno osnovano ovu vrstu smatrati eksternom.

Nas zapravo interesuju stanja kroz koja ovaj sistem prolazi pri konačnim (nenultim) vrednostima koncentracije ove vrste, jer reakcije (R 4.5)-(R 4.8) iz polaznog modela samo tada imaju konačne (nenulte) vrednosti brzina. Koncentracije kiseonika i vode moguće je izraziti samo iz relacija za održanje atomskih vrsta O i H, (4.24) i (4.25).

Pošto je jedna od jodnih vrsta (vrste koje sadrže atome joda) linearno zavisna od ostalih (preko relacije održanja broja atoma joda, (4.23)) nije moguće izabrati svih šest jodnih vrsta kao šest internih vrsta već koncentraciju jedne od njih treba izraziti kao algebarsku funkciju koncentracija preostalih pet. Međutim, jodatni jon IO_3^- je prema dostupnoj literaturi u velikom višku prisutan u eksperimentalnim sistemima od interesa za ovaj rad³¹ pa je prirodno ovu vrstu tretirati kao eksternu, dakle sa konstantnom koncentracijom, pa nije neophodno koristiti relaciju održanja da bi se ova koncentracija izrazila.

Nakon eliminacije jodatnog jona, vode i kiseonika, korišćenjem relacija održanja atomskih vrsta, za eliminaciju četvrte eksterne vrste preostaje samo još jedna relacija (4.26). Ona nakon eliminacije jodata, povezuje koncentraciju H^+ jona sa koncentracijama preostalih jodnih vrsta. Za H^+ jon je takođe poznato da se u eksperimentalnim uslovima ($1 < \text{pH} < 2$) nalazi u velikom višku u odnosu na sve jodne vrste izuzev jodata, koji je i sam eksterna vrsta. Zato i H^+ jon u našem sistemu ima ulogu eksterne vrste.

Prema ovom kriterijumu dolazimo do 5 linearno nezavisnih internih vrsta polaznog modela: I^- , HIO , HIO_2 , I_2O i I_2 . Pošto se oscilatorni fenomeni, koje naš model treba da opiše, dešavaju samo u neravnotežnim sistemima u ovom radu će samo ovih pet vrsta biti izabrane interne vrste kao i u radovima 21,29,30,74,75. Naime, analiza stanja kroz koja sistem BL prolazi u toku razlaganja vodonikperoksida na vodu i kiseonik, težeći pritom ka ravnotežnom stanju, moguća je samo ako se sistem ograniči na pet internih vrsta: I^- , HIO , HIO_2 , I_2O i I_2 .

Brzine promene koncentracija, tih pet linearno nezavisnih internih vrsta, date su jednačinama:

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{I}^-]}{dt} = & -\kappa_1[\text{I}^-] + \kappa_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2] - \kappa_2[\text{I}^-][\text{HIO}_2] \\ & - \kappa_4[\text{I}^-][\text{HIO}] + \kappa_{-4}[\text{I}_2] + \kappa_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HIO}] \end{aligned} \quad (4.31)$$

$$\begin{aligned} \frac{d[\text{HIO}]}{dt} = & +k_1[\text{I}^-] - k_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2] + 2k_3[\text{I}_2\text{O}] - 2k_{-3}[\text{HIO}]^2 \\ & - k_4[\text{I}^-][\text{HIO}] + k_{-4}[\text{I}_2] - k_5[\text{H}_2\text{O}_2][\text{HIO}] + k_6[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}_2\text{O}] \end{aligned} \quad (4.32)$$

$$\frac{d[\text{HIO}_2]}{dt} = k_1[\text{I}^-] - k_{-1}[\text{HIO}][\text{HIO}_2] - k_2[\text{I}^-][\text{HIO}_2] + k_6[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}_2\text{O}] \quad (4.33)$$

$$\frac{d[\text{I}_2\text{O}]}{dt} = k_2[\text{I}^-][\text{HIO}_2] - k_3[\text{I}_2\text{O}] + k_{-3}[\text{HIO}]^2 - k_6[\text{H}_2\text{O}_2][\text{I}_2\text{O}] \quad (4.34)$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_4[\text{I}^-][\text{HIO}] - k_{-4}[\text{I}_2] \quad (4.35)$$

Za analizu polaznog modela dovoljno je koristiti ovaj sistem od pet običnih diferencijalnih jednačina.

4.1.3 EKSTREMNE STRUJE POLAZNOG MODELA

Nakon izbora ključnih hemijskih vrsta u polaznom modelu, neophodno je odrediti i ključne reakcione puteve, odnosno ekstremne struje modela.

Koncentracije vrsta $[H^+]$ i $[IO_3^-]$ koje su u sistemu BL približno konstantne jer su ove hemijske vrste, u toku oscilatorne reakcije, prisutne u velikom višku u odnosu na koncentracije intermedijera. Zato vrednosti njihovih koncentracija možemo uključiti u konstante brzina. Analiza ekstremnih struja se odnosi na određena ustaljena stanja kroz koja sistem prolazi u toku razlaganja vodonikperoksida. Ova stanja su određena vrednostima koncentracije $[H_2O_2]$ koja će takođe biti uključena u konstante brzina.

Brzine pojedinih reakcija su tako zadate sledećim izrazima:

$$r_1 = k_1^0 [IO_3^-] [H^+]^2 [I^-] = k_1 [I^-] \quad (4.36)$$

$$r_{-1} = k_{-1}^0 [HIO] [HIO_2] = k_{-1} [HIO] [HIO_2] \quad (4.37)$$

$$r_2 = k_2^0 [HIO_2] [H^+] [I^-] = k_2 [HIO_2] [I^-] \quad (4.38)$$

$$r_3 = k_3^0 [I_2O] = k_3 [I_2O] \quad (4.39)$$

$$r_{-3} = k_{-3}^0 [HIO]^2 = k_{-3} [HIO]^2 \quad (4.40)$$

$$r_4 = k_4^0 [HIO] [I^-] = k_4 [HIO] [I^-] \quad (4.41)$$

$$r_{-4} = k_{-4}^0 [I_2] / [H^+] = k_{-4} [I_2] \quad (4.42)$$

$$r_5 = (k_5' + k_5'' [H^+]) [HIO] [H_2O_2] = k_5 [HIO] \quad (4.43)$$

$$r_6 = k_6^0 [I_2O] [H_2O_2] = k_6 [I_2O] \quad (4.44)$$

$$r_7 = k_7^0 [HIO_2] [H_2O_2] = k_7 [HIO_2] \quad (4.45)$$

$$r_8 = (k_8' + k_8'' [H^+]) [IO_3^-] [H_2O_2] = k_8, \quad (4.46)$$

Za konstante brzina koje se javljaju u gornjim izrazima mogu se uzeti sledeće vrednosti:³⁰

$$k_1^0 = 3.18 \cdot 10^5 \text{ dm}^9 \text{ mol}^{-3} \text{ min}^{-1},$$

$$k_{-1}^0 = 7.91 \cdot 10^7 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_2^0 = 5.00 \cdot 10^{11} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$k_3^0 = 5.00 \cdot 10^3 \text{ min}^{-1},$$

$$k_{-3}^0 = 3.15 \cdot 10^8 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_4^0 = 3.00 \cdot 10^{11} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_{-4}^0 = 4.50 \text{ dm}^{-3} \text{ mol} \text{ min}^{-1},$$

$$k_5' = 1.20 \cdot 10^4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_5'' = 3.00 \cdot 10^4 \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1},$$

$$k_6^0 = 5.00 \cdot 10^5 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_7^0 = 2.00 \cdot 10^3 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_8' = 9.50 \cdot 10^{-4} \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ min}^{-1},$$

$$k_8'' = 3.92 \cdot 10^{-2} \text{ dm}^6 \text{ mol}^{-2} \text{ min}^{-1}.$$

Ove vrednosti konstanti odgovaraju konkretnim vrednostima koncentracija koje su u njih uključene:³⁰ $[H^+]=0.049 \text{ mol dm}^{-3}$, $[IO_3^-]=0.0733 \text{ mol dm}^{-3}$ i $[H_2O_2]=0.35 \text{ mol dm}^{-3}$. U daljem radu će ako nije drugačije naznačeno biti korišćene navedene vrednosti konstanti brzina i početnih koncentracija.

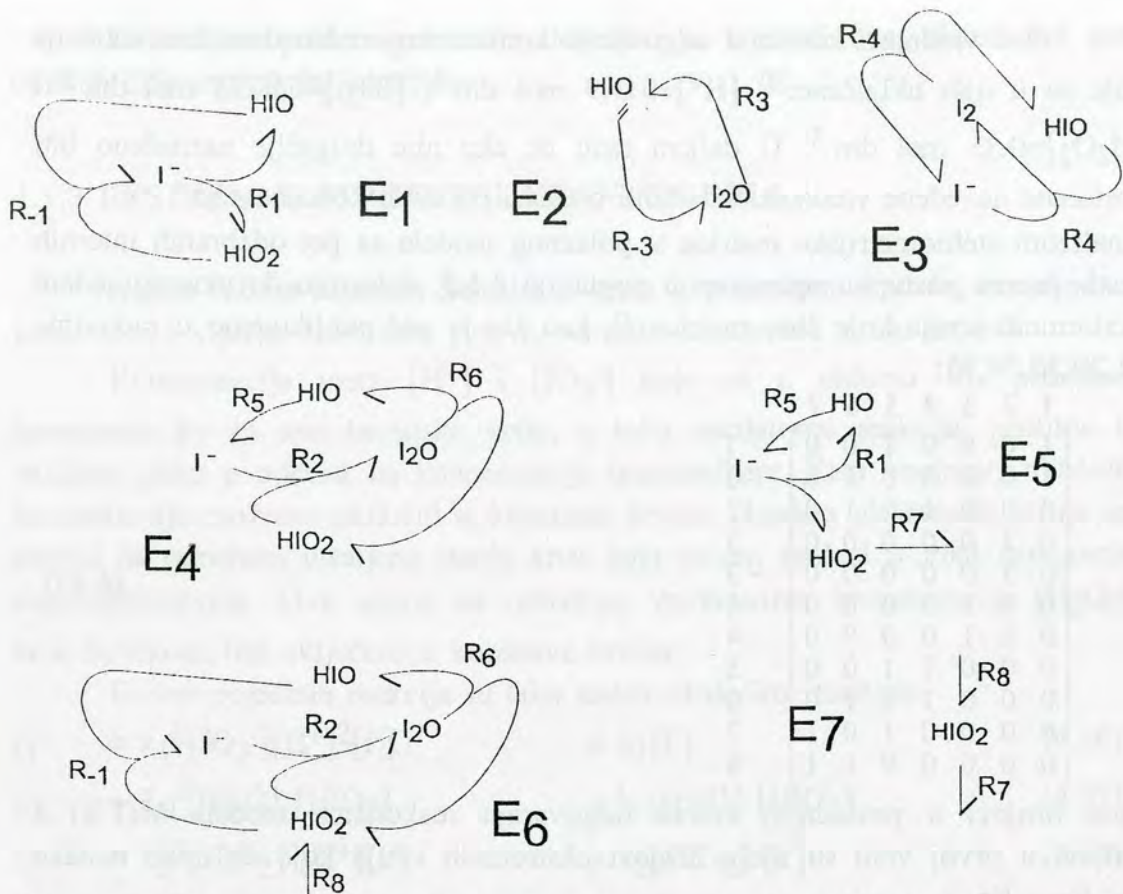
Analizom stehiometrijske matrice v polaznog modela sa pet odabranih internih vrsta, prema postupku opisanom u poglavlju 3.1.3, dolazimo do ukupno sedam ekstremnih struja koje čine matricu E, kao što je već publikovano u radovima 21,29,30,74,75:

$$E = \begin{array}{ccccccc|c} & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & \\ \left[\begin{array}{ccccccc} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{array} \right] & \begin{array}{l} 1 \\ -1 \\ 2 \\ 3 \\ -3 \\ 4 \\ -4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{array} \end{array} \quad (4.47)$$

gde brojevi u poslednjoj koloni odgovaraju reakcijama modela M(1-8) a brojevi u prvoj vrsti su redni brojevi ekstremnih struja koje će imati oznake E_1, E_2, \dots, E_7 .

U matrici E svakoj vrsti odgovara jedna reakcija i svakoj koloni jedna ekstremna struja, odnosno jedan reakcioni put. Efekat pojedinih reakcionih puteva na katalitičku reakciju razlaganja vodonik peroksida zavisi od stehiometrije sumarne reakcije. Prema ukupnoj stehiometriji reakcioni putevi (odnosno ekstremne struje) modela M(1-8) se mogu podeliti na ravnotežne (povratne ili reverzibilne) i ireverzibilne struje. Ukupna stehiometrija ravnotežnih struja je identična nuli, tj. nema promene sastava sistema pri odigravanju celog ciklusa. Prema tome tri ravnotežne ekstremne struje E_1, E_2 i E_3 , koje odgovaraju ravnotežnim reakcijama polaznog modela, ne doprinose direktno katalitičkoj reakciji. Za ireverzibilne reakcione puteve je karakteristično da im odgovara uvek neka konačna stehiometrijska relacija (pri čemu se može pokazati da za više od dve reakcije u struji ova stehiometrija ne sme biti jednaka nuli⁷⁸). U slučaju modela M(1-8) ista stehiometrijska relacija odgovara svim ireverzibilnim strujama i to je zapravo stehiometrija reakcije BL, (D), koja odgovara razlaganju vodonikperoksida na vodu i kiseonik.

Ekstremne struje se mogu prikazati i dijagramima struja (poglavlje 3.3.3.3.3) koji uključuju samo interne vrste:



Slika 4.1 Dijagrami ekstremnih struja polaznog modela M(1-8). Prikazane su samo interne vrste.

Svako stacionarno stanje polaznog modela M(1-8) je moguće prikazati kao superpoziciju doprinosa ovih sedam struja. Udeli pojedinih ekstremnih struja u reakcionim brzinama dati su tablicom (Tablica 4.1).

Vrednosti udela struja nisu jednoznačno određene jer su ekstremne struje međusobno linearno zavisne. Broj linearno nezavisnih ekstremnih struja odgovara rangu matrice E polaznog modela, čija vrednost iznosi 6, što znači da se sistem kreće u šestodimenzionom reakcionom prostoru. Drugim rečima, postoji tačno 6 linearno nezavisnih reakcionih puteva u ovom modelu. Pošto smo našli 7 ekstremnih struja, samo jedna od njih je linearno zavisna od ostalih, a struje grade simpleks u odgovarajućem šestodimenzionalnom prostoru (poglavlje 3.1.3).

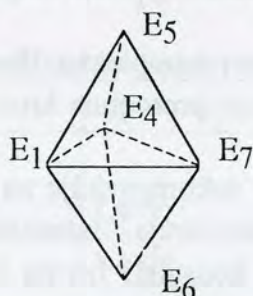
Tablica 4.1 Reakcije brzine modela M(1-8) u ustaljenom stanju izražene preko udela struja

$r_1=j_1+j_5$	$r_{-1}=j_1+j_6$
$r_2=j_4+j_6$	
$r_3=j_2$	$r_{-3}=j_2$
$r_4=j_3$	$r_{-4}=j_3$
$r_5=j_4+j_5$	$r_6=j_4+j_6$
$r_7=j_5+j_7$	$r_8=j_6+j_7$

Relacija linearne zavisnosti među strujama modela M(1-8) javlja se u obliku jednačine:

$$E_1+E_4+E_7 = E_5+E_6. \quad (4.48)$$

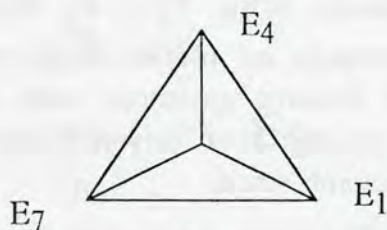
U ovu jednačinu nisu uključene struje E_2 i E_3 koje su linearno nezavisne od ostalih i tako se izdvajaju od ostalih struja po strukturnom odnosu sa njima. Dobijena relacija linearne zavisnosti nam omogućava da nacrtamo skicu trodimenzionalnog preseka kroz četvorodimenzionalni konus koji gradi pet linearno zavisnih ekstremnih struja.



Slika 4.2 Skica trodimenzionalnog preseka kroz četvorodimenzionalni konus koji gradi pet međusobno linearno zavisnih struja modela M(1-8). Dve struje E_2 i E_3 nisu pokazane na ovoj skici jer one čine da politopu odgovara petodimenzionalni prostor, ali činjenica je da su one linearno nezavisne od ostalih pa ne utiču na razmatranje simplicijalne dekompozicije.

Ustaljeno stanje sistema može da se nalazi ili u jednom od simpleksa koji grade ovaj kompleks, ili na granici između njih. Što je položaj ustaljenog stanja bliži nekom roglju politopa, utoliko je odgovarajuća struja značajnija (ima veći udeo). Ako je neka struja zanemarljiva u datom stanju sistema, položaj sistema je udaljen od odgovarajućeg roglja i možemo smatrati da se nalazi u nekom simpleksu u kome nema date struje. Bilo koju od pet struja da izbacimo, (4.48), dobija se simpleks od preostalih struja. Ovu tvrdnju je lako proveriti jer su u tom slučaju sve preostale struje linearno nezavisne. Međutim, simplicijalnu dekompoziciju možemo izvršiti na dva načina, jer se na dva načina dobija kompletan kompleks.

Prvo, očigledno možemo formirati dva simpleksa odbacivanjem ili struje E_5 ili struje E_6 i ova dva simpleksa daju ceo kompleks, (gornji i donji tetraedar u odnosu na središnju ravan koju grade struje E_4 , E_1 i E_7 na slici). Druga, manje očigledna mogućnost, je da se kompleks podeli na tri simpleksa odbacivanjem ili struje E_4 ili E_1 ili E_7 . Tako se dobijaju tri tetraedra čija suma daje celinu kompleksa. Ova tri tetraedra imaju jednu zajedničku ivicu na centralnoj osi kompleksa, koja povezuje rogljeve struja E_5 i E_6 . Njihov položaj je lakše sagledati ako se uoči da ova tri tetraedra dele središnju ravan, definisanu strujama E_4 , E_1 i E_7 , na tri komplementarna dela (Slika 4.3).



Slika 4.3 Presek kroz središnju ravan kompleksa. Ravan je podeljena na tri komplementarna dela koji odgovaraju preseccima kroz tri simpleksa.

Izbor postupka simplicijalne dekompozicije na osnovu prethodnog zavisi od intenziteta pojedinih ekstremnih struja. Intenziteti struja su prvenstveno određeni prihvaćenim vrednostima konstanti brzina (str. 85). Pored toga treba uzeti u obzir i koncentracije internih vrsta u ustaljenom stanju. Od njih su samo neke poznate iz eksperimentalnih merenja ($[I_2]_{ss} \approx 10^{-4}$ mol dm^{-3} ; $[I^-]_{ss} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ mol dm^{-3}) a stacionarne koncentracije onih internih vrsta koje se eksperimentalno ne mogu odrediti, mogu samo da se približno procene ($[HIO]_{ss} \approx 10^{-6}$ mol dm^{-3} ; $[HIO_2]_{ss} \approx 5 \cdot 10^{-8}$ mol dm^{-3} ; $[I_2O]_{ss} \approx 1 \cdot 10^{-8}$ mol dm^{-3}). Iz ovako odabranih vrednosti, sledi da su samo tri od navedenih struja izgrađene isključivo od brzih reakcija, i to najbrža E_3 ($r_4 \approx r_{-4} \approx 10^{-2}$ mol $dm^{-3} \text{ min}^{-1}$), a zatim slede E_2 ($r_3 \approx r_{-3} \approx 10^{-4}$ mol $dm^{-3} \text{ min}^{-1}$) i E_4 ($r_2 \approx r_5 \approx r_6 \approx 10^{-4}$ mol $dm^{-3} \text{ min}^{-1}$), dok preostale struje E_1 , E_5 , E_6 i E_7 , uključuju bar po jednu relativno sporu reakciju ($r_1 \approx r_{-1} \approx r_7 \approx r_8 \approx 10^{-6}$

mol dm⁻³ min⁻¹).^a Ove spore reakcije su ograničenije za brzinu struje u celini, tako da samo struje E₂, E₃ i E₄ imaju znatne udele (j_i) (pogledati sliku, Slika 4.6) Pored toga, matematička analiza pokazuje da su, bez obzira na vrednost odgovarajućih konstanti brzina, reakcije (R 4.3), (R 4.-3) i (R 4.4), (R 4.-4) u ravnoteži u svakom stacionarnom stanju (njihove brzine odgovaraju jednakim kombinacijama udela ekstremnih struja, prema jednačini (3.21)).

Ako su udeli nekih struja toliko mali da ih možemo aproksimirati nulom, stacionarno stanje se nalazi u ograničenom podprostoru reakcionog prostora (rogljevi, ivice ili strane reakcionog politopa). Tri najintenzivnije struje E₂, E₃ i E₄, grade jednu stranu reakcionog politopa, što se na žalost ne vidi na slici (Slika 4.3) jer se radi o politopu u petodimenzionalnom prostoru. U krajnjoj aproksimaciji možemo smatrati da se sistem kreće po ovoj ravni, ili u njenoj neposrednoj blizini, što će biti iskorišćeno da se model M(1-8) redukuje u odnosu na ove struje. Dve najsporije struje E₁ i E₇ su najoptimalnije mogućnosti za simplicijalnu dekompoziciju jer su sastavljene isključivo od "sporih" reakcija.

Ako pretpostavimo na primer, da se sistem kreće po delu reakcionog prostora u kome je udeo j₇ mali, što je realno kada sistem prođe indukcionim period u toku koga koncentracija vodonikperoksida znatno opada (Slika 4.6), možemo izraziti svako ustaljeno reakciono stanje preko ostalih 6 struja.

Tablica 4.2 Udeli struja modela M(1-8) u krajnjoj fazi reakcije

$r_1 - r_7 = j_1$	$r_{-1} - r_8 = j_1$
$r_2 - r_8 = j_4$	
$r_3 = j_2$	$r_{-3} = j_2$
$r_4 = j_3$	$r_{-4} = j_3$
$r_5 - r_7 = j_4$	$r_6 - r_8 = j_4$
$r_7 = j_5$	$r_8 = j_6$

U početku je odnos brzina obrnut, kao što se vidi na slici, (Slika 4.6). Iz numeričke simulacije vidimo da u toku indukcionog perioda i u početku oscilatornog intervala stacionarne brzine reakcija (R 4.7) i (R 4.8) prevazilaze odgovarajuće vrednosti reakcija (R 4.1), (R 4.-1) što ukazuje da u prvom delu možemo izabrati j₁=0 a u drugom j₇=0.

Tako u prvom delu reakcije važe drugačije relacije:

^a Interesantno je da su brzine svih reakcija u vremenskom intervalu koji odgovara oscilatornoj evoluciji modela M(1-8) grupisane oko samo 3 vrednosti.

Tablica 4.3 Udeli struja modela M(1-8) u početnoj fazi reakcije

$r_1=j_5$	$r_{-1}=j_6$
$r_2 -r_{-1}=j_4$	
$r_3=j_2$	$r_{-3}=j_2$
$r_4=j_3$	$r_{-4}=j_3$
$r_5 -r_1=j_4$	$r_6 -r_{-1}=j_4$
$r_7 -r_1=j_7$	$r_8 -r_{-1}=j_7$

Iz izraza za udele struja, navedenih u tablicama (Tablica 4.2 i Tablica 4.3), može se uočiti opšte pravilo na osnovu koga je u svakom konkretnom stacionarnom stanju, kome odgovara konkretan set reakcionih brzina, moguće locirati poziciju u okviru kompleksa. Naime udeli struja su nenegativni brojevi po definiciji, pa je očigledno da prema ovom kriterijumu, samo jedan od setova jednačina, (Tablica 4.2 ili Tablica 4.3), može da odgovara konkretnom slučaju, jer izrazi tipa r_8-r_{-1} , i $r_{-1}-r_8$, koji se u njima javljaju ne mogu istovremeno biti pozitivni.

4.1.4 NORMIRANJE POLAZNOG MODELA

Ako polazni model ima bar jedno stacionarno stanje, u kome koncentracije svih internih vrsta imaju konačne (nenulte) i prihvatljive (realne i pozitivne) vrednosti, moguće je izvršiti normiranje modela preko udela ekstremnih struja, kao što je pokazano u teorijskom delu, poglavlje 3.1.3. Analiza ekstremnih struja se odnosi na ustaljeno stanje, određeno nekom datom vrednošću koncentracije vodonikperoksida, koja se u toku vremena smanjuje prema ukupnoj stehiometriji procesa, (D). Normiranje koncentracije vodonikperoksida, u modelu M(1-8), je moguće izvesti u odnosu na neku proizvoljnu vrednost koncentracije, a u ovom slučaju prirodno je izabrati da to bude početna vrednost. Radi ilustracije, vodonik peroksid je ovde tretiran na opisani način, uporedo sa internim vrstama

Normiranjem izraza za brzine promene koncentracija internih vrsta i vodonikperoksida (4.1)-(4.6), dobijaju se nešto jednostavniji izrazi koje je lakše analizirati. Druga prednost rada sa normiranim veličinama je što su bezdimenzionalne, a prednost je i to što normirane koncentracije svih internih vrsta u stacionarnom stanju imaju unapred poznatu vrednost jednaku jedinici, pri čemu jedino treba imati na umu da normirana koncentracija vodonik peroksida u stacionarnom stanju nije jednaka jedinici, za razliku od internih vrsta.

Koncentracije internih vrsta su normirane u odnosu na vrednosti u stacionarnom stanju.

Tablica 4.4 Definicije bezdimenzionih veličina u modelu M(1-8)

Normirana. Koncentracija	Definicija
X	$[I^-]/[I^-]_{ss}$
Y	$[HIO]/[HIO]_{ss}$
U	$[HIO_2]/[HIO_2]_{ss}$
V	$[I_2O]/[I_2O]_{ss}$
Z	$[I_2]/[I_2]_{ss}$
H	$[H_2O_2]/[H_2O_2]_{so}$

Da bi relacije stacionarnosti bile potpuno bezdimenzionalne, pored normiranja koncentracija, neophodno je prenormirati i parametre (konstante brzina) koji se u njima javljaju. U terminologiji SNA⁹ (uvedenoj u teorijskom delu) normiranje parametara je prirodno, a bezdimenzionalni parametri koji se dobijaju predstavljaju zapravo odnose udela ekstremnih struja j_i u ustaljenom stanju, ili u složenijim slučajevima odnose njihovih linearnih kombinacija. Način normiranja je proizvoljan u pogledu izbora reakcije u odnosu na koju se izrazi za brzine normiraju. Za razliku od postupka normiranja parametara u ranije objavljenom radu,²⁶ ovde su, zbog daljeg sažimanja modela pri čemu se neke reakcije gube, parametri normirani u odnosu na brzinu reakcije (R 4.5), koja ostaje prisutna u svim modelima, u stacionarnom stanju. Nove promenljive i parametri su definisani na sledeći način:

Tablica 4.5 Definicije bezdimenzionih parametara u modelu M(1-8)

Parametar	Definicija	Vrednost parametra
β	$(j_4+j_6)/(j_4+j_5)$	$[HIO]_{ss}k_6k_{-3}/k_5k_3$
γ	$(j_5+j_7)/(j_4+j_5)$	$[HIO]_{ss}k_7k_6k_{-3}/k_2k_5k_3[I^-]_{ss}$
δ	$(j_1+j_6)/(j_4+j_5)$	$[HIO]_{ss}^2k_{-1}k_6k_{-3}/k_2k_5k_3[I^-]_{ss}$
ξ	$j_2/(j_4+j_5)$	$[HIO]_{ss}k_{-3}/k_5$
μ	$j_3/(j_4+j_5)$	$[I^-]_{ss}k_4/k_5$

Diferencijalne jednačine dinamike modela M(1-8) u bezdimenzionalnoj formi glase:

$$\frac{dX}{d\tau} = \frac{[I_2]_{so}}{[I^-]_{so}} \{ \delta YU + YH + \mu(Z - XY) - (\delta - \beta + 1)X - \beta XU \} \quad (4.49)$$

$$\frac{dY}{d\tau} = \frac{[I_2]_{so}}{[HIO]_{so}} \{ -\delta YU - YH + \mu(Z - XY) + (\delta - \beta + 1)X + \beta VH + 2\xi(V - Y^2) \} \quad (4.50)$$

$$\frac{dU}{d\tau} = \frac{[I_2]_{so}}{[HIO_2]_{so}} \{-\delta YU - \gamma UH + (\delta - \beta + 1)X + \beta(VH - XU) + (\beta + \gamma - 1)H\} \quad (4.51)$$

$$\frac{dV}{d\tau} = \frac{[I_2]_{so}}{[I_2O]_{so}} \{\beta(XU - VH) - \xi(V - Y^2)\} \quad (4.52)$$

$$\frac{dZ}{d\tau} = \mu(XY - Z) \quad (4.53)$$

$$\frac{dH}{d\tau} = \frac{[I_2]_{so}}{[H_2O_2]_o} \{-YH - \beta VH - \gamma UH - (\beta + \gamma - 1)H\} \quad (4.54)$$

gde je τ bezdimenzionalno vreme.

Prema tome, za potpun opis dinamike polaznog modela sa 11 reakcija (i 11 konstanti brzina) dovoljno je koristiti samo 5 normiranih parametara.

4.1.5 RELACIJE STACIONARNOSTI POLAZNOG MODELA

Dinamika svakog, pa i našeg, reakcionog sistema je prvenstveno određena brojem i karakterom stabilnosti njegovih stacionarnih stanja. Do podataka o broju i položaju stacionarnih, odnosno ustaljenih stanja sistema BL, se dolazi rešavanjem sistema relacija stacionarnosti za model M(1-8). Prema opštim jednačinama navedenim u teorijskom delu (poglavlje 3.2.2, jednačine (3.3) i (3.4)) iz jednačina (4.1)-(4.5) izvedene su relacije stacionarnosti polaznog modela:

$$r_{-1} + r_{-4} + r_5 = r_1 + r_2 + r_4 \quad S_1 \quad (4.55)$$

$$r_1 + 2 \cdot r_3 + r_{-4} + r_6 = r_{-1} + 2 \cdot r_{-3} + r_4 + r_5 \quad S_2 \quad (4.56)$$

$$r_1 + r_6 + r_8 = r_{-1} + r_2 + r_7 \quad S_3 \quad (4.57)$$

$$r_2 + r_{-3} = r_3 + r_6 \quad S_4 \quad (4.58)$$

$$r_4 = r_{-4} \quad S_5 \quad (4.59)$$

Jednačine (4.55)-(4.59) predstavljaju relacije stacionarnosti za pet internih vrsta I, HIO, HIO₂, I₂O i I₂ sa rednim brojevima 1-5 u stehiometrijskoj matrici v_{tot} , modela M(1-8), (jednačina (4.22)). Zbog potrebe da se snažno istakne analogija sa redukovanim modelima, u kojima se stacionarne relacije ponekad samo neznatno razlikuju od ovde navedenih relacija polaznog modela, pogodno je za jednačine stacionarnosti (kao što su (4.55) - (4.59) za polazni model), koje odgovaraju vrstama I, HIO, HIO₂, I₂O i I₂, uvesti oznake S₁-S₅, respektivno, koje nezavisno od modela koji se trenutno razmatra uvek odgovaraju relacijama stacionarnosti za odgovarajuće vrste, prema njihovom redosledu u stehiometrijskoj matrici.

Rešavanje sistema jednačina (4.55)-(4.59), nakon uvrštavanja izraza (4.36)-(4.46) za brzine pojedinih reakcija nije jednostavno, jer su u pitanju nelinearne jednačine. Umesto direktnog rešavanja ovog sistema lakše je linearnim kombinacijama jednačina doći do jednostavnijeg ekvivalentnog sistema jednačina. Odgovarajuće linearne kombinacije su date u tablici uporedo sa dobijenim uprošćenim relacijama stacionarnosti, Tablica 4.6.

Do istog pojednostavljenog sistema jednačina je moguće doći i na drugi, lakši način. Kada se brzine u stacionarnom stanju izraze preko udela ekstremnih struja, važenje ovih jednakosti je sasvim očigledno, kao što je ilustrovano na primeru modela M(1-8) u tablici. U stacionarnom stanju ovog modela naime važe relacije (poglavlje 4.2.1.3, Tablica 4.1) koje povezuju reakcione brzine u stacionarnom stanju, r , sa udelima ekstremnih struja, j .

Tablica 4.6 Stacionarne relacije polaznog modela M(1-8) u pojednostavljenom obliku i linearne kombinacije stacionarnih relacija kojima je dobijeno pojednostavljenje

Sim.	Linearna kombinacija	Uprošćene relacije stacionarnosti	Odgovarajući izraz preko udela struja
L ₁	2S ₁ +S ₂ +S ₃ +2S ₄ +3S ₅	r ₅ +r ₈ = r ₂ +r ₇	(j ₄ +j ₅)+(j ₆ +j ₇)=(j ₄ +j ₆)+(j ₅ +j ₇)
L ₂	S ₁ +S ₂ +S ₃ +2S ₄ +2S ₅	r ₁ +r ₈ = r ₁ +r ₇	(j ₁ +j ₅)+(j ₆ +j ₇)=(j ₁ +j ₆)+(j ₅ +j ₇)
L ₃	S ₁ +S ₂ +2S ₄ +2S ₅	r ₂ = r ₆	(j ₄ +j ₆) = (j ₄ +j ₆)
L ₄	S ₁ +S ₂ +S ₄ +2S ₅	r ₃ = r ₃	j ₂ = j ₂
	S ₅	r ₄ = r ₄	j ₃ = j ₃

Do istog rešenja se dolazi rešavanjem originalnih (4.55)-(4.59) kao i uprošćenih (Tablica 4.6) jednačina. Takođe, do istog rešenja se dolazi upotrebom nenormiranih, (4.31)-(4.35), kao i normiranih (4.49)-(4.53) jednačina. Jedina razlika je u složenosti postupka rešavanja i prikaza dobijenog rešenja, a složenost korišćenih izraza je često uzrok grešaka do kojih dolazi pri izvođenju finalnih izraza. Ilustracije radi, na primeru polaznog modela M(1-8) pokazan je opšti postupak i rešenja u nenormiranom obliku.

Za ovde navedeni sistem jednačina uvek postoji jedno trivijalno rešenje:

$$[I^-]_{ss} = [HIO]_{ss} = [I_2O]_{ss} = [I_2]_{ss} = 0 \quad (4.60)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7} \quad (4.61)$$

Koncentracije internih vrsta u ustaljenom stanju, koje se dobijaju rešavanjem ovog sistema jednačina, date su u netrivialnom slučaju sledećim implicitnim jednačinama:

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_2}{k_7} \left(\frac{k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5 [HIO]_{ss} + k_8}{[HIO]_{ss}^2} - 1 \right)^{-1} \quad (4.62)$$

$$[HIO]_{ss}^2 (k_{-1} [HIO]_{ss} + k_7) = \frac{k_2 k_3}{k_6 k_{-3}} [I^-]_{ss} (k_1 [I^-]_{ss} + k_8) \quad (4.63)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_6 k_{-3}}{k_2 k_3} \frac{[HIO]_{ss}^2}{[I^-]_{ss}} \quad (4.64)$$

$$[I_2O]_{ss} = \frac{k_{-3}}{k_3} [HIO]_{ss}^2 \quad (4.65)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} [HIO]_{ss} [I^-]_{ss} \quad (4.66)$$

Kao što se iz jednačina (4.62)-(4.66) vidi, na ovaj način, u slučaju polaznog modela, su date koncentracije internih vrsta u implicitnoj formi, tj. u funkciji stacionarnih koncentracija ostalih internih vrsta. Naime koncentracije I_2 i HIO_2 u stacionarnom stanju su date u funkciji koncentracija HIO i I^- vrsta, koncentracije I_2O i I^- vrste su u funkciji samo od HIO , dok stacionarna koncentracija HIO ima složenu funkcionalnu zavisnost od I^- vrste.

Do eksplicitnog rešenja je moguće doći, kao što je pokazano u radu⁷⁵, drugim putem, uvođenjem novog pomoćnog parametra P koji zavisi samo od konstanti brzina i koncentracija eksternih vrsta:

$$P = \frac{1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} + \frac{k_1 k_7}{k_2 k_8}}{1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} + \frac{k_{-1} k_8}{k_5 k_7 [H_2O_2]} \left(1 + \frac{k_3 k_5^2 (P-1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} \right)^2} \quad (4.67)$$

Ovakvim postupkom, koncentracije internih vrsta u stacionarnom stanju su izražene preko novog parametra P :

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_3 k_5^2 k_7}{k_2 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)]} \quad (4.68)$$

$$[HIO]_{ss} = \frac{k_3 k_5}{k_{-3} k_6 P} \quad (4.69)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{[k_{-3}k_6k_8P^2 + k_3k_5^2(P-1)]}{k_{-3}k_6k_7} \quad (4.70)$$

$$[I_2O]_{ss} = \frac{k_3k_5^2}{k_{-3}k_6^2P^2} \quad (4.71)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_4[k_{-3}k_6k_8P^2 + k_3k_5^2(P-1)]}{k_{-4}k_2k_{-3}k_6k_5k_7P} \quad (4.72)$$

Nažalost, relacija (4.67) koja povezuje parametar P sa konstantama brzina, svodi se na polinom četvrtog stepena tako da je do egzaktnog rešenja moguće doći samo numerički. Jednačine ((4.68)-(4.72)) su međutim veoma korisne jer daju mogućnost da se predoči zavisnost stacionarnih koncentracija modela M(1-8) od koncentracija eksternih vrsta, pod uslovom da parametar P malo varira sa promenama koncentracija eksternih vrsta.

Primena numeričkog postupka za određivanje vrednosti stacionarnih koncentracija moguća je i bez uvođenja parametra P. Smenom dobijenog izraza za I⁻ ((4.62)) u složenu funkciju (4.63) koja određuje koncentraciju HIO vrste, i sređivanjem koeficijenata dobija se polinom formalno sedmog reda:

$$a_0[HIO]_{ss}^7 + a_1[HIO]_{ss}^6 + a_2[HIO]_{ss}^5 + a_3[HIO]_{ss}^4 + a_4[HIO]_{ss}^3 + a_5[HIO]_{ss}^2 + a_6[HIO]_{ss} + a_7 = 0 \quad (4.73)$$

gde su koeficijenti:

$$a_0 = k_{-1}k_6^2k_{-3}^2 \quad (4.74)$$

$$a_1 = k_6k_{-3}(k_7k_6k_{-3} - 2 \cdot k_3k_5k_{-1}) \quad (4.75)$$

$$a_2 = k_{-1}k_3^2k_5^2 - 2k_{-1}k_3k_6k_8k_{-3} - 2k_3k_5k_6k_{-3}k_7 \quad (4.76)$$

$$a_3 = k_5k_3^2(2k_8k_{-1} + k_7k_5) - k_3k_6k_7k_{-3}(k_8 + k_7 \frac{k_1}{k_2}) \quad (4.77)$$

$$a_4 = k_3^2k_8(k_8k_{-1} + k_5k_7) \quad (4.78)$$

$$a_5 = a_6 = a_7 = 0 \quad (4.79)$$

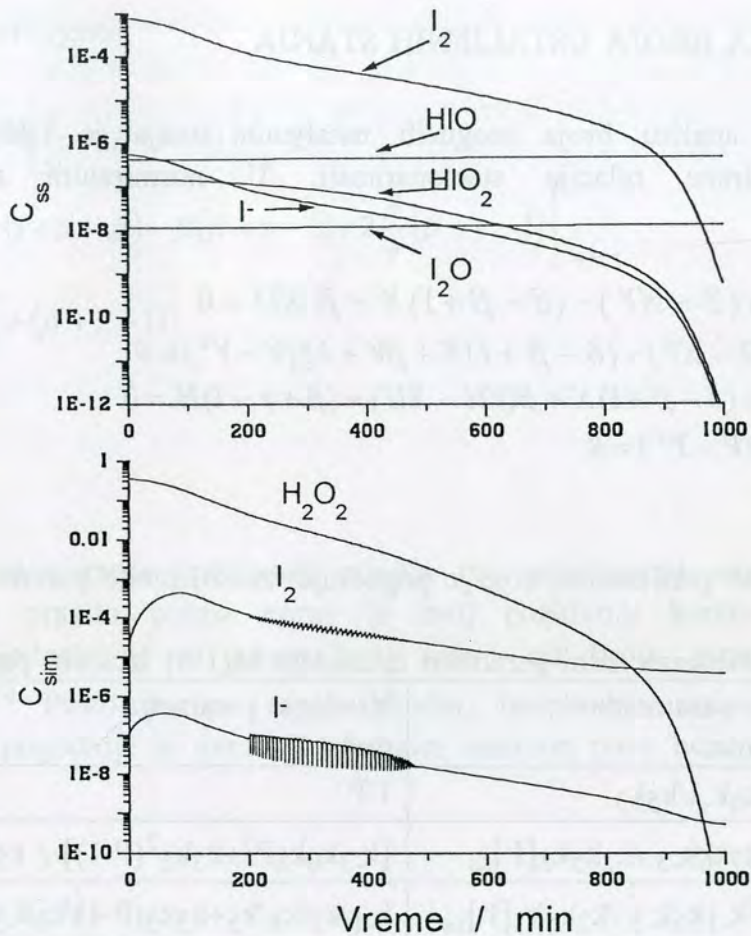
Dobijeni polinom (4.73) je sedmog stepena ali su tri poslednja koeficijenta $a_{5,7}$ jednaka nuli, zbog čega se dobija jedno trivijalno rešenje, a problem se svodi na rešavanje polinoma četvrtog stepena:

$$a_0[HIO]_{ss}^4 + a_1[HIO]_{ss}^3 + a_2[HIO]_{ss}^2 + a_3[HIO]_{ss} + a_4 = 0 \quad (4.80)$$

Trivijalno rešenje (dato jednačinama (4.60) i (4.61)) odgovara nultim koncentracijama svih intermedijera, izuzev HIO₂, što je daleko od eksperimentalno uočenih činjenica. Ostala rešenja ovako složenog polinoma možemo dobiti samo numerički za konkretne vrednosti konstanti brzina.

Međutim, maksimalno ograničenje za broj stacionarnih stanja je na osnovu Descartes-ovog pravila⁷⁹, koje kaže da je broj pozitivnih korena polinoma maksimalno jednak ili za paran broj manji od broja promena znaka koeficijenata.⁷⁹ U slučaju da je broj pozitivnih korena polinoma manji od maksimalnog, koji je predviđen ovim pravilom, dobija se i paran broj konjugovano kompleksnih korena, ali samo pozitivni koreni predstavljaju fizički prihvatljiva rešenja. Tako je broj stacionarnih stanja, u ovom slučaju, određen samo brojem promena znaka u koeficijentima a_0 do a_4 . Pošto samo koeficijenti a_1 , a_2 i a_3 mogu da imaju različite predznake za različite vrednosti konstanti brzina, oni i određuju broj mogućih pozitivnih nula polinoma a samim tim i maksimalan broj stacionarnih stanja. Pošto su koeficijenti a_0 i a_4 pozitivni, broj promena znaka i maksimalni broj stacionarnih stanja je na osnovu ovog pravila paran (4 ili 2 ne računajući trivijalno rešenje).

Numerička analiza polinoma pri izabranom setu konstanti brzina pokazuje da model ima samo jedno stacionarno stanje (kao što je pokazano u referenci 75 za opseg vrednosti konstanti i početnih koncentracija koje odgovaraju oscilatornoj vremenskoj evoluciji sistema) jer se samo za jednu od dobijenih pozitivnih vrednosti stacionarne koncentracije HIO, dobija pozitivna koncentracija svih ostalih internih vrsta. Ostala pozitivna rešenja za HIO redovno daju negativnu vrednost za stacionarnu koncentraciju jodida.



Slika 4.4 Stacionarne vrednosti koncentracija internih vrsta i brzina pojedinih reakcija u funkciji vremena numeričke simulacije.

Na slici su prikazane (Slika 4.4) numerički određene stacionarne koncentracije internih vrsta za niz vrednosti koncentracija vodonikperoksida koje odgovaraju toku numeričke simulacije modela M(1-8). Uporedo je radi ilustracije prikazana i vremenska evolucija vodonik peroksida, joda i jodida u numeričkoj simulaciji. Uočljivo je da koncentracije HIO i I_2O u stacionarnom stanju praktično ne zavise od koncentracije vodonikperoksida, (ne menjaju se), koja u toku simulacije opada za više redova veličine. Koncentracije ostalih internih vrsta su dobro korelisane sa koncentracijom vodonik peroksida kao kontrolnog parametra sistema.

Dosadašnji postupak analize je omogućio da lociramo položaj ustaljenog stanja u slučaju kada je ovo stanje jedinstveno. Precizniju informaciju o broju mogućih ustaljenih stanja treba da pruži detaljna analiza jednačina stacionarnosti.

4.1.5.1 ANALIZA BROJA USTALJENIH STANJA

Detaljnu analizu broja mogućih ustaljenih stanja je lakše uraditi koristeći normirane relacije stacionarnosti. U normiranim relacijama stacionarnosti,

$$\delta YU + YH + \mu (Z - XY) - (\delta - \beta + 1)X - \beta XU = 0 \quad (4.81)$$

$$-\delta YU - Y + \mu(Z - XY) + (\delta - \beta + 1)X + \beta V + 2\xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.82)$$

$$-\delta YU - \gamma UH + (\delta - \beta + 1)X + \beta(VH - XU) + (\beta + \gamma - 1)H = 0 \quad (4.83)$$

$$\beta(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.84)$$

$$\mu(XY - Z) = 0 \quad (4.85)$$

javlja se samo pet parametara, koje je pogodnije izraziti preko parametra P:

Tablica 4.7 Bezdimenzionalni parametri u modelu M(1-8) izraženi preko P

Param.	Vrednost parametra preko konc.	Vrednost parametra preko P
β	$[HIO]_{ss} k_6 k_{-3} / k_5 k_3$	$1/P$
γ	$[HIO]_{ss} k_7 k_6 k_{-3} / k_2 k_5 k_3 [I^-]_{ss}$	$[k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)] / k_3 k_5^2 P$
δ	$[HIO]_{ss}^2 k_{-1} k_6 k_{-3} / k_2 k_5 k_3 [I^-]_{ss}$	$k_{-1} / k_7 (k_8 / k_5 + k_3 k_5 (P-1) / k_6 k_{-3} P^2)$
ξ	$[HIO]_{ss} k_{-3} / k_5$	$k_{-3} / k_6 P$
μ	$[I^-]_{ss} k_4 / k_5$	$k_7 k_4 k_3 k_5 / k_2 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)]$

Značajno smanjenje broja parametara (samo 5 u odnosu na 11 konstanti brzina) ukazuje da se u stacionarnom stanju broj stepeni slobode znatno smanjuje, odnosno da se reakcije ne odigravaju potpuno nezavisno. Normiranjem uprošćenih relacija stacionarnosti (Tablica 4.6) dobija se:

$$Y + (\beta + \gamma - 1) = \beta XU + \gamma U \quad (4.86)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \gamma U \quad (4.87)$$

$$V = XU \quad (4.88)$$

$$V = Y^2 \quad (4.89)$$

$$Z = XY \quad (4.90)$$

Iako su ovi izrazi još jednostavniji, njihovim rešavanjem se ponovo dolazi do polinoma četvrtog stepena ali ovog puta po bezdimenzionalnoj promenljivoj Y:

$$\alpha_0 Y^4 + \alpha_1 Y^3 + \alpha_2 Y^2 + \alpha_3 Y + \alpha_4 = 0 \quad (4.91)$$

u kome su koeficijenti:

$$\alpha_0 = \beta^2 (\beta + \gamma - 1) \left[\frac{\gamma}{\delta} + (\beta + \gamma - 1) \right] \quad (4.92)$$

$$\alpha_1 = \beta \frac{\gamma}{\delta} \left[1 - \gamma(1 + \delta - \beta) - \beta(\beta + \gamma - 1) + 2 \frac{\delta}{\gamma} (\beta + \gamma - 1) \right] \quad (4.93)$$

$$\alpha_2 = 1 - 2\beta \left[\frac{\gamma}{\delta} + (\beta + \gamma - 1) \right] \quad (4.94)$$

$$\alpha_3 = \beta \frac{\gamma}{\delta} - 2 \quad (4.95)$$

$$\alpha_4 = 1 \quad (4.96)$$

Za analizu broja pozitivnih rešenja na raspolaganju nam je samo Descartes-ovo pravilo prema kome je broj pozitivnih korena polinoma maksimalno jednak ili za paran broj manji od broja promena znaka koeficijenata.⁷⁹ Pošto je, po ovom pravilu, neophodno razmatrati znake koeficijenata, pogodnije je uvesti još jednom smenom nove bezdimenzionalne parametre:

$$b_1 = \beta \frac{\gamma}{\delta} \quad (4.97)$$

$$b_2 = \beta (\beta + \gamma - 1) \quad (4.98)$$

$$b_3 = \frac{\delta}{\beta} (1 + \delta - \beta) \quad (4.99)$$

Izrazi u zagradama koji se javljaju u jednačinama (4.98) i (4.99) potiču direktno od normiranja reakcionih brzina r_6 i r_1 :

$$(\beta + \gamma - 1) = \frac{j_6 + j_7}{j_4 + j_5} \geq 0 \quad (4.100)$$

$$(1 + \delta - \beta) = \frac{j_1 + j_5}{j_4 + j_5} \geq 0 \quad (4.101)$$

Zato parametri b_{1-3} po definiciji ne mogu biti negativni.

Pomoću novih parametara koeficijenti polinoma (4.91) mogu se izraziti kao:

$$\alpha_0 = b_2 (b_1 + b_2) \quad (4.102)$$

$$\alpha_1 = b_1 + 2b_2 - b_1 b_2 - b_1^2 b_3 \quad (4.103)$$

$$\alpha_2 = 1 - 2(b_1 + b_2) \quad (4.104)$$

$$\alpha_3 = b_1 - 2 \quad (4.105)$$

$$\alpha_4 = 1 \quad (4.106)$$

Koeficijenti α_0 i α_4 su uvek pozitivni jer su parametri b_1 , b_2 i b_3 pozitivni po definiciji. Zato je broj mogućih pozitivnih rešenja polinoma uvek paran broj prema Descartes-ovom pravilu. Sistem može biti bez pozitivnih rešenja samo ako su svi koeficijenti polinoma istog znaka, odnosno ako su svi pozitivni. Ovaj slučaj ne dolazi u obzir jer koeficijenti α_2 i α_3 ne mogu biti istog znaka pošto bi npr. moralo istovremeno da važi $b_1 > 2$ i $b_1 < 1/2$. Najvećem broju kombinacija odgovara slučaj kada se javljaju dve promene znaka, odnosno kada postoje dva pozitivna rešenja za Y.

Četiri pozitivna rešenja se mogu dobiti samo ako vrednosti parametara zadovoljavaju nejednačine $\alpha_1 < 0$, $\alpha_2 > 0$ i $\alpha_3 < 0$. Da bi ove tri nejednačine bile zadovoljene moraju istovremeno da važe relacije:

$$b_1 < 2 \quad (4.107)$$

$$b_1 + b_2 < 1/2 \quad (4.108)$$

$$b_1 + 2b_2 < b_1 b_2 + b_1^2 b_3 \quad (4.109)$$

Kada je relacija (4.108) zadovoljena nejednačina (4.107) postaje suvišna jer je uslov (4.108) strožiji i može se napisati u obliku:

$$b_1 < 1/2 - b_2 \quad (4.110)$$

što nas dovodi do dodatnog ograničenja:

$$b_2 < 1/2 \quad (4.111)$$

koje je posledica pozitivnosti samih parametara $b_{1,3}$.

Relacija (4.109) je zadovoljena kada važi:

$$b_1 > \frac{1 - b_2 + \sqrt{(b_2 - 1)^2 + 8b_2 b_3}}{2b_3} \quad (4.112)$$

Kombinacijom nejednačina (4.110) i (4.112), nakon sređivanja izraza dobija se:

$$b_3 > 2 \frac{2b_2^2 + b_2 + 1}{(1 - 2b_2)^2} \quad (4.113)$$

Nejednačine (4.110)-(4.113) daju direktno ograničenja za vrednosti parametara b_1 , b_2 i b_3 . Uzimanjem proizvoljnih vrednosti ovih parametara unutar navedenih ograničenja numerički je zaista nađeno četiri pozitivna rešenja za Y, ali se pokazalo da jednoj od ovih vrednosti odgovaraju negativne vrednosti X. Takođe je potvrđeno da izvan ove oblasti sistem ima dva pozitivna rešenja za Y ali je jedno od njih takođe davalo negativne koncentracije X.

Unutar navedene oblasti vrednosti parametara (nejednačine (4.110)-(4.113)) sistem ima tri ustaljena stanja a izvan nje jedno.

Pri realističnim izabranim vrednostima konstanti brzina (str. 85) ispitivani sistem se uvek nalazi u oblasti jedinstvenog ustaljenog stanja u skladu sa rezultatima već citirane ref. 75. Karakter stabilnosti ovog ustaljenog

Koeficijenti karakterističnog polinoma matrice $V(j)$, za model M(1-8) imaju izuzetno složenu strukturu usled velikog broja struja. Tako na primer koeficijent karakterističnog polinoma linearizovanog operatora α_3 , koji sadrži negativni član, ima ukupno 233 člana od kojih su čak 204 rogljevi u eksponomijalnom politopu, što znači da svaki od čak 204 člana ovog izraza može pod određenim uslovima da bude dominantan u odnosu na sve ostale. Pri tom od ovih 204 člana koji zauzimaju položaje u rogljevima politopa, čak 161 član je u rogljevima susednim roglju jedinog negativnog člana (videti poglavlje 3.3.3.2). To znači da pod uslovima kada negativni član izraza može da dominira, postoji bar 161 član uporediv po intenzitetu sa ovim negativnim članom a to nam daje 161 uslov stabilnosti.

Zbog navedenih problema smo se u ovom slučaju najpre skoncentrisali na analizu negativnih minora matrice $V(j)$, koja gotovo uvek sadrži informaciju o nestabilnosti.

4.1.6.1 ANALIZA MINORA

Najmanji negativni minor u modelu M(1-8) je nađen u koeficijentu α_3 karakterističnog polinoma i to uz kombinaciju HIO, HIO₂, I₂O:

$$\beta_{2,3,4} = \begin{bmatrix} (j_1 + 4j_2 + j_3 + j_4 + j_5 + j_6) & (j_1 + j_6) & (-2j_2 - j_4 - j_6) \\ (j_1 + j_6) & (j_1 + j_4 + j_5 + 2j_6 + j_7) & (-j_4 - j_6) \\ -2j_2 & (-j_4 - j_6) & (j_2 + j_4 + j_6) \end{bmatrix} \quad (4.115)$$

Ovaj minor se dobija kao determinanta matrice čiji su elementi u preseku druge, treće i četvrte kolone i vrste matrice $V(j)$, što odgovara i rednim brojevima vrsta HIO, HIO₂ i I₂O u stehiometrijskoj matrici. Uz sve članove u razvoju ovog minora u koeficijentu α_3 karakterističnog polinoma javlja se proizvod recipročnih vrednosti stacionarnih koncentracija $h_2h_3h_4$, gde brojevi u indeksu označavaju redni broj vrste u stehiometrijskoj matrici (poglavlje 3.1.3, str. 20). Negativni koeficijent (-1) se u ovom minoru javlja uz član $j_2j_4^2$. Susedni rogljevi eksponomijalnog politopa (članovi izraza koji su po veličini uporedivi sa negativnim članom, u skladu sa eksponomijalnom aproksimacijom) su $8j_1j_2j_4$, $2j_1j_4^2$, $3j_2j_4j_7$, $j_2j_3j_4$, $j_2j_5^2$, $5j_2j_6^2$, $j_4^2j_5$, $j_4^2j_7$, i $2j_4^2j_6$ koji poređenjem sa negativnim članom dovode do sledećih relacija za uslov nestabilnosti:

$$j_4 > 8j_1; j_2 > 2j_1; j_4 > 3j_7; j_4 > j_3; j_4 > j_5; j_4 > (5)^{1/2}j_6; j_2 > j_5; j_2 > j_7; j_2 > 2j_6. \quad (4.116)$$

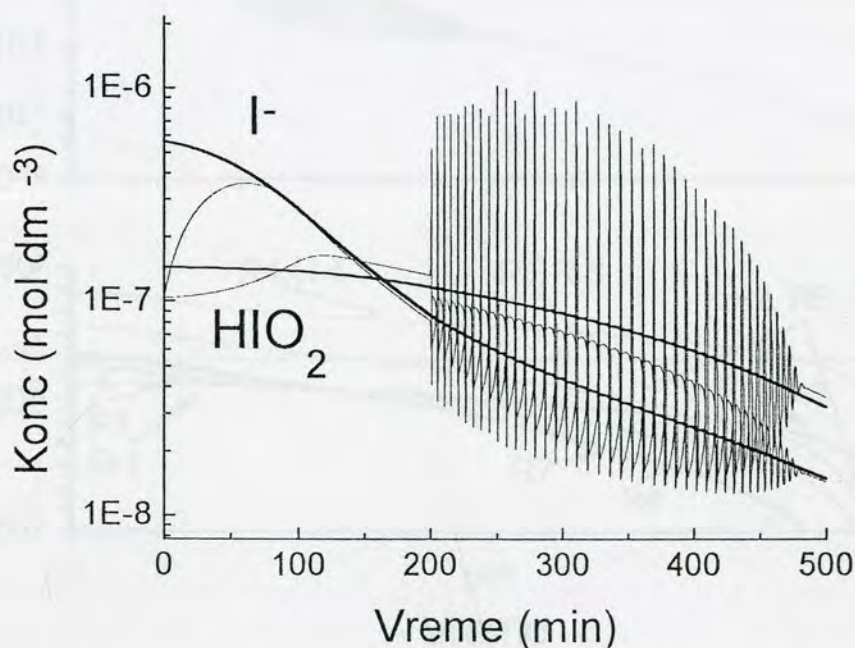
Pored toga, u slučaju kada su dva susedna roglja eksponomijalnog politopa dominantna, u obzir se moraju uzeti i svi članovi na ivici koja ih povezuje. Uzimajući u obzir i ovakve slučajeve, umesto gornjih uslova:

$$j_4 > j_5; \text{ i } j_4 > (5)^{1/2} j_6 \quad (4.117)$$

dobijamo proširene uslove:

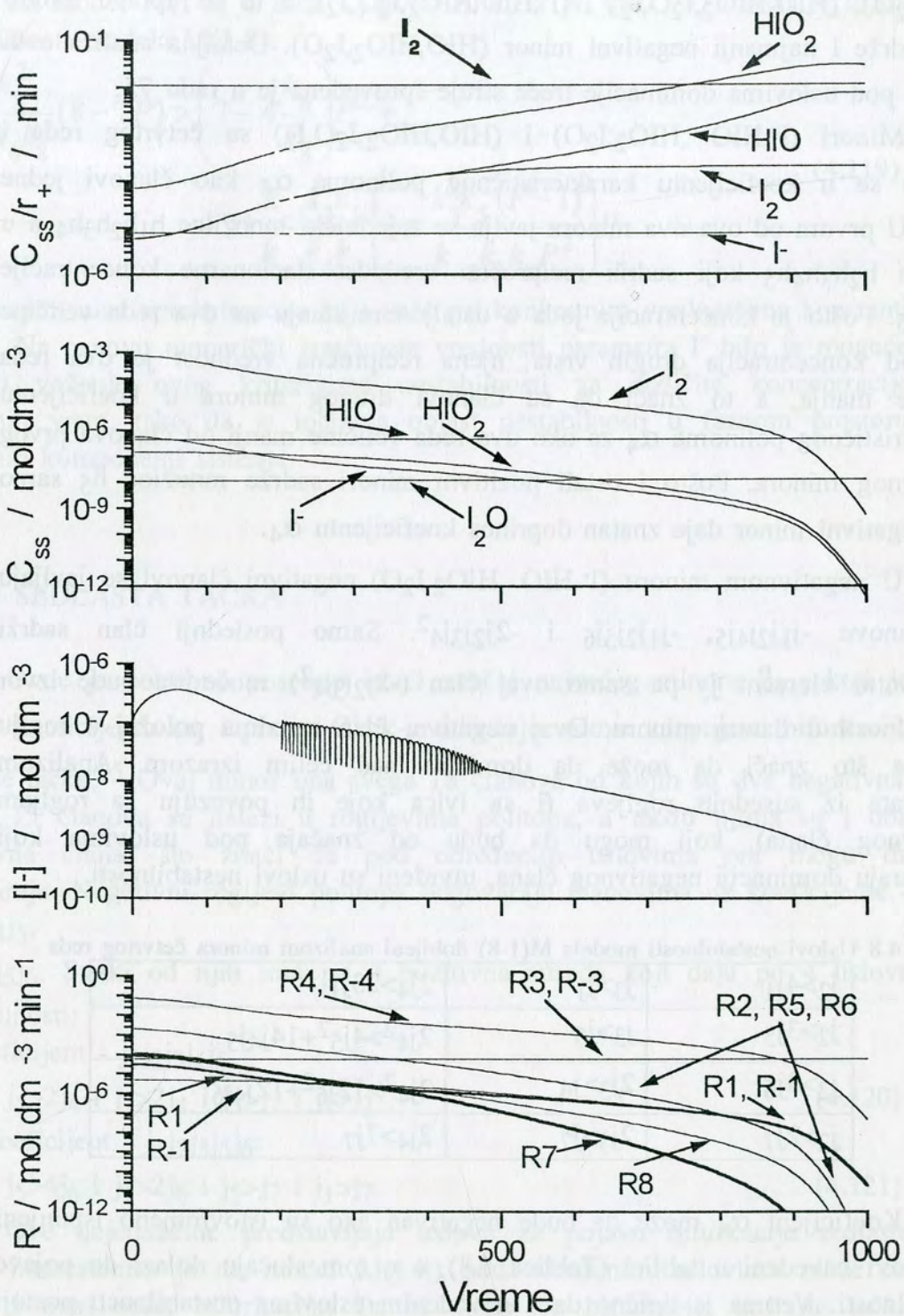
$$j_4^2 > j_5^2 + 4j_4j_5; \text{ i } j_4^2 > 5j_6^2 + 5j_4j_6 \quad (4.118)$$

Međutim, ovaj negativni minor, $(\text{HIO}, \text{HIO}_2, \text{I}_2\text{O})$, ulazi u karakteristični polinom linearizovanog operatora kroz koeficijent α_3 . To znači da ovaj negativni minor može biti traženi izvor nestabilnosti samo ako po intenzitetu prevazilazi sumu ostalih (pozitivnih) minora trećeg reda i tako čini sumu svih minora trećeg reda negativnom. Analiza pozitivnih članova u koeficijentu α_3 , pokazuje da negativni član u ovom minoru može doći do izražaja samo ako važi uslov: $h_3 > h_1$ odnosno $[\text{HIO}_2]_{\text{SS}} < [\text{I}^-]_{\text{SS}}$ jer se faktor $j_2j_4^2$ javlja samo uz koeficijente $-h_2h_3h_4$ i $h_1h_2h_4$. Naprotiv, numerička simulacija pokazuje da se oscilatorne promene koncentracija dešavaju u ovom sistemu upravo kada je odnos stacionarnih koncentracija obrnut od ovako predviđenog (Slika 4.5). To znači da ovaj negativni član pod uslovima numeričke simulacije ne dominira u odgovarajućem polinomijalnom izrazu, koeficijent α_3 ostaje pozitivan i zato ovaj minor nije pravi uzrok oscilatorne nestabilnosti.



Slika 4.5 Numerička simulacija oscilatorne reakcije BL pri vrednostima konstanti brzina navedenim na strani 85. Debljom linijom su prikazane promene stacionarnih koncentracija HIO_2 i I^- vrsta u toku razlaganja H_2O_2 .

Pošto je poznato³¹ da je reakcija hidrolize joda (R 4.4), (R 4.-4), najbrža u reakcionom sistemu BL, možemo opravdano pretpostaviti da je i odgovarajuća struja j_3 dominantna u svim polinomijalnim izrazima. Pošto u ovom modelu nije moguće jednoznačno izraziti udele svih struja preko reakcionih brzina (izuzev j_2 , j_3 i j_4 , videti Tablica 4.1), značaj pojedinih reakcija se može proceniti samo preko konkretnih vrednosti reakcionih brzina u ustaljenom stanju (Slika 4.6). Na slici je data promena vrednosti stacionarnih brzina reakcija modela M(1-8) sa vremenom, do koje dolazi kao posledica opadanja koncentracije vodonik-peroksida u toku numeričke simulacije procesa. Vidi se da u vremenskom intervalu koji odgovara oscilatornoj evoluciji modela, reakcije (R 4.4), (R 4.-4), koje odgovaraju hidrolizi joda, za bar dva reda veličine prevazilaze brzine ostalih reakcija. Zato je veoma verovatno da uočeni negativni član $j_2j_4^2$, koji ne sadrži ovaj faktor, u koeficijentu α_3 ne može pod datim uslovima da dominira i da bude uzrok nestabilnosti koja u ovom modelu dovodi do oscilacija. Međutim, uticaj ovog najmanjeg potencijalno negativnog minora se prenosi na ostale negativne minore i koeficijente karakteristične jednačine, kao i na još složenije strukture kao što su Hurwitz-ove determinante, jer je u njima sadržan.



Slika 4.6 Brzine reakcija i koncentracije internih vrsta u ustaljenom stanju

U modelu M(1-8), negativne članove sadrže još i minori (I⁻,HIO, HIO₂,I₂O), (HIO,HIO₂,I₂O,I₂) i (I⁻,HIO,HIO₂,I₂O,I₂), a to su upravo minori koji sadrže i najmanji negativni minor (HIO,HIO₂,I₂O). Detaljna analiza ovih minora pod uslovima dominacije treće struje sprovedena je u radu 75.

Minori (I⁻,HIO ,HIO₂,I₂O) i (HIO,HIO₂,I₂O,I₂) su četvrtog reda i javljaju se u koeficijentu karakterističnog polinoma α_4 kao članovi jedne sume. U prvom od ova dva minora javlja se zajednički množilac $h_1h_2h_3h_4$ a u drugom $h_2h_3h_4h_5$ koji sadrži recipročnu vrednost stacionarne koncentracije joda h_5 . Pošto je koncentracija joda u ustaljenom stanju za dva reda veličine veća od koncentracija drugih vrsta, njena recipročna vrednost je dva reda veličine manja, a to znači da su članovi drugog minora u koeficijentu karakterističnog polinoma α_4 za oko dva reda veličine manji od članova prvog negativnog minora. Pošto i ostali pozitivni minori sadrže množioc h_5 samo prvi negativni minor daje znatan doprinos koeficijentu α_4 .

U negativnom minoru (I⁻,HIO ,HIO₂,I₂O) negativni članovi se javljaju uz članove $-j_1j_2j_4j_5$, $-j_1j_2j_5j_6$ i $-2j_2j_3j_4^2$. Samo poslednji član sadrži dominantni element j_3 pa samo ovaj član ($-2j_2j_3j_4^2$) može da bude izvor nestabilnosti u datom minoru. Ovaj negativni član zauzima položaj u roglju politopa što znači da može da dominira nad celim izrazom. Analizom elemenata iz susednih rogljeva (i sa ivica koje ih povezuju sa rogljem negativnog člana), koji mogu da budu od značaja pod uslovima koji odgovaraju dominaciji negativnog člana, utvrđeni su uslovi nestabilnosti.

Tablica 4.8 Uslovi nestabilnosti modela M(1-8) dobijeni analizom minora četvrtog reda

$j_2 > 4j_1$	$j_3 > j_1$	$2j_4 > 23j_1$
$j_2 > 3j_5$	$j_3 > j_5$	$2j_4^2 > 4j_5^2 + 14j_4j_5$
$j_2 > 3j_6$	$2j_3 > j_6$	$2j_4^2 > 12j_6^2 + 12j_4j_6$
$j_2 > 2j_7$	$2j_3 > j_7$	$2j_4 > 7j_7$

Koeficijent α_4 može da bude negativan ako su istovremeno ispunjeni svi uslovi navedeni u tablici (Tablica 4.8), a u tom slučaju dolazi do pojave nestabilnosti. Veoma je tipično da u navedenim uslovima nestabilnosti postoji visok nivo simetrije koji se ogleda u činjenici da za svaku od struja j_2, j_3, j_4 , postoji po jedna nejednačina u kojoj se ove struje porede sa svakom od struja j_1, j_5, j_6, j_7 .

Karakteristično je da je potencijalni izvor nestabilnosti ovde pronađen upravo u članu $-2j_2j_3j_4^2h_1h_2h_3h_4$ koji po svemu sudeći direktno potiče od

člana $-2j_2j_4^2h_2h_3h_4$ iz negativnog minora trećeg reda (HIO, HIO₂, I₂O) ali je tek u minoru više dimenzije došao do izražaja u sprezi sa strujom j_3 .

Za model M(1-8) u radu Lj.Kolar-Anić *et al*, (ref. 75) nađen je uslov nestabilnosti modela M(1-8):

$$2 \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6 k_8} (8 - 7P) > \left(7 - 4 \frac{k_6}{k_3} \right) P^2 + \quad (4.119)$$

$$+ 23 \frac{k_{-1} k_3 k_5}{k_{-3} k_6 k_7} \left(1 + \frac{k_3 k_5^2 (P - 1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} \right) P$$

korišćenjem niza aproksimacija koje važe pri konkretnim vrednostima konstanti brzina. Na osnovu numerički izračunate vrednosti parametra P bilo je moguće testirati važenje ovog kriterijuma nestabilnosti za različite koncentracije eksternih vrsta, tako da je locirana oblast nestabilnosti u faznom prostoru eksternih komponenti sistema.

4.1.6.2 SEDLASTA TAČKA

Ovde je potrebno posebno istaći značaj najvećeg minora β_{1-5} koji je jednak koeficijentu α_5 i prema Clark-u određuje uslove za pojavu bifurkacije sedlaste tačke.⁶⁵ Ovaj minor ima svega 18 članova od kojih su dva negativna. Svega 15 članova se nalazi u rogljevima politopa, a među njima su i oba negativna člana, što znači da pod određenim uslovima oni mogu da dominiraju. Negativni rogljevi politopa odgovaraju članovima uz koeficijente $-j_1j_2j_3j_4j_5$, i

$-j_1j_2j_3j_5j_6$. Svaki od njih ima po 4 pozitivna suseda koji daju po 4 uslova nestabilnosti:

za koeficijent $-j_1j_2j_3j_4j_5$:

$$j_5 > 2j_4 \text{ i } j_1 > 2j_4 \text{ i } j_5 > j_7 \text{ i } j_1 > j_7, \quad (4.120)$$

a za koeficijent $-j_1j_2j_3j_5j_6$:

$$j_5 > 4j_6 \text{ i } j_1 > 2j_6 \text{ i } j_5 > j_7 \text{ i } j_1 > j_7. \quad (4.121)$$

Ove nejednačine predstavljaju uslove za pojavu bifurkacije sedlaste tačke. Interesantno je da model M(1-8) pod određenim uslovima može da ispolji i ovaj oblik bifurkacije. Da bi došlo do bifurkacije sedlaste tačke potrebno je da istovremeno budu ispunjena 4 uslova u (4.120) ili, alternativno, da istovremeno budu ispunjena 4 uslova u (4.121). U slučaju da su ovi uslovi ispunjeni, stacionarno stanje sistema ima formu sedlaste tačke. To znači da se trajektorije iz faznog prostora približavaju ovom stanju iz svih pravaca izuzev

jednog, a u tom pravcu se trajektorije udaljavaju od stacionarnog stanja i ono je zato nestabilno.

4.1.6.3 HOPF-OVA BIFURKACIJA

Hopf-ova bifurkacija, prema Clarke-u, za slučaj modela M(1-8), može da se odredi analizom Hurwitz-ove determinante Δ_4 , koja je nažalost u sistemu sa 7 ekstremnih struja i 5 internih vrsta suviše složena. Ipak, najčešće je umesto toga dovoljno razmatrati determinantu Γ_k , gde je u ovom slučaju $k=2$. I pored toga što se ova determinanta sastoji samo od poddeterminante dimenzija 2×2 , broj članova u njoj je preko 7000, što je još uvek isuviše složeno za detaljnu analizu.

Moguće je međutim makar izdvojiti članove koji imaju najveće šanse da dominiraju. Usvojili smo princip da su bitni samo članovi u kojima se javlja struja j_3 a da se pri tom ne javlja množioc h_5 koji odgovara recipročnoj vrednosti stacionarne koncentracije joda. Osnovni problem koji se ovde javlja je veliki broj negativnih članova koje treba uporediti sa odgovarajućim pozitivnim članovima izraza. Ako se grupišu članovi sa jednakim kombinacijama struja dobija se devet uslova nestabilnosti u kojima se direktno porede stacionarne vrednosti koncentracija.

1. $35h_1 < 37h_3$, ili $35h_4 < 24h_3$, ili $35h_2 < 6h_3$, uz $j_1 j_2^2 j_3 j_4^3$;
2. $16h_1 < 12h_3$, ili $16h_2 < 4h_3$, uz $j_1 j_2 j_3 j_4^4$;
3. $26h_4 < 16h_3$, ili $26h_2 < 4h_3$, ili $26h_1 < 20h_3$, uz $j_2^2 j_3 j_4^3 j_5$;
4. $15h_4 < 12h_3$, ili $15h_2 < 3h_3$, ili $15h_1 < 21h_3$, uz $j_2^2 j_3 j_4^3 j_6$;
5. $14h_4 < 4h_3$, ili $14h_2 < h_3$, ili $14h_1 < 12h_3$, uz $j_2^2 j_3 j_4^3 j_7$;
6. $h_3 < h_1$, uz $j_2^2 j_3 j_4^4$;
7. $14h_2 < 4h_3$, ili $14h_1 < 8h_3$, uz $j_2 j_3 j_4^4 j_5$;
8. $10h_2 < 2h_3$, ili $10h_1 < 10h_3$, uz $j_2 j_3 j_4^4 j_6$;
9. $8h_2 < 2h_3$, ili $8h_1 < 6h_3$, uz $j_2 j_3 j_4^4 j_7$;

(Indeksi uz h-ove, kao i ranije, odgovaraju redosledu vrsta u stehiometrijskoj matrici: I, HIO, HIO₂, I₂O, I₂) U uslovima (1-9) korišćen je uslovni veznik "ili" a ne obavezujući "i" zato što su uslovi dobijeni poređenjem nekoliko negativnih članova sa jednim pozitivnim, pa je dovoljno da jedan od njih bude zadovoljen. U svim primerima do ovog situacija je bila obrnuta pa je uvek bilo neophodno ispuniti više uslova istovremeno.

Pored navedenih uslova na ovaj način dobijaju se i dva izraza koji sadrže isključivo negativne koeficijente.

$$-j_2^2 j_3^2 j_4^3 h_1 h_2 h_3 h_4 (8 h_1 h_2 h_3 + 14 h_1 h_2 h_4 + 2 h_1 h_3 h_4 + 2 h_2 h_3 h_4) \quad (4.122)$$

$$-j_2 j_3^2 j_4^4 h_1^2 h_2^2 h_3 h_4 (4 h_3 + 8 h_4) \quad (4.123)$$

Ako bi Hurwitz-ova determinanta zahvaljujući dominaciji nekog od ovih članova bila uvek negativna, njena vrednost ne bi prolazila kroz nulu pa uslov za Hopf-ovu bifurkaciju ipak nigde ne bi bio ispunjen. Ako se međutim sada članovi pregrupišu tako da se izvuku jednake kombinacije vrsta, ispostavlja se da ovi negativni članovi ((4.122) i (4.123)) uvek mogu da se uporede sa odgovarajućim pozitivnim članovima od kojih se ponekad samo neznatno razlikuju, pa najverovatnije predstavljaju susede u politopu. Tako se na primer, uz $h_1 h_2^2 h_3^2 h_4^2$ pored negativnog člana $-2j_2^2 j_3^2 j_4^3$ javljaju i pozitivni članovi $12j_2^2 j_3^2 j_4^2 j_5$, $8j_2^2 j_3^2 j_4^2 j_6$ i $5j_2^2 j_3^2 j_4^2 j_7$. Na ovaj način dobijaju se sledeći kriterijumi nestabilnosti:

$$10. 2j_4 > 12j_5, \text{ i } 2j_4 > 8j_6, \text{ i } 2j_4 > 5j_7, \text{ ili}$$

$$11. 8j_4 > 48j_5, \text{ i } 8j_4 > 32j_6, \text{ i } 8j_4 > 20j_7, \text{ ili}$$

$$12. 4j_4 > 36j_5, \text{ i } 4j_4 > 28j_6, \text{ i } 4j_4 > 24j_7, \text{ ili}$$

$$12. 2j_4 > 12j_5, \text{ i } 2j_4 > 8j_6, \text{ i } 2j_4 > 5j_7, \text{ ili}$$

$$13. 14j_4 > 90j_5, \text{ i } 14j_4 > 70j_6, \text{ ili}$$

$$14. 8j_4 > 90j_5, \text{ i } 8j_4 > 74j_6.$$

Od uslova 10-14 najlakše je zadovoljiti uslov 10 pa je upravo ovaj uslov najverovatnije uslov za pojavu Hopf-ove bifurkacije

Najinteresantniji od uslova nestabilnosti koji su ovde navedeni je uslov 6 u prvom nizu, u kome se poredi stacionarne koncentracije jodida i HIO_2 vrste. U svim ostalim uslovima (1-9) neophodan uslov nestabilnosti je da stacionarna koncentracija HIO_2 bude manja od neke vrednosti, a samo ovaj uslov postavlja donje ograničenje za ovu veličinu, i upravo je to ono što smo u numeričkoj simulaciji uočili, i što nam je izgledalo kao apsurd u odnosu na najmanji negativni minor. Tek ovde do izražaja dolazi upravo ovaj smer nejednakosti koji je u skladu sa numeričkim eksperimentom (Slika 4.5) i sada možemo da tvrdimo da ova relacija predstavlja uslov pojave Hopf-ove bifurkacije. Negativni koeficijent od koga potiče ovaj uslov sadrži samo udele struja E_2 , E_3 i E_4 kao i u slučaju negativnih minora trećeg i četvrtog reda, što ukazuje na istu prirodu uzroka nestabilnosti koji je detektovan kroz analizu minora i kroz Hurwitz-ove determinante.

4.1.6.4 PROVERA USLOVA STABILNOSTI

Analiza uslova stabilnosti može da omogući određivanje granica koncentracione oblasti u kojoj se javljaju oscilacije u funkciji od vrednosti eksternih parametara. Na osnovu takve analize, poređenjem sa eksperimentalno utvrđenim vrednostima moguće je fino podešavanje vrednosti konstanti brzina u modelu. Zbog velikog broja struja i složenosti modela, teško je sve ove kriterijume uporediti sa eksperimentalnim vrednostima, ili sa rezultatima numeričkih simulacija.

Uslovi stabilnosti mogu da se uporede sa numeričkim ili fizičko-hemijskim eksperimentom samo ako se udeli struja izraze preko merljivih veličina kao što su stacionarne koncentracije ili brzine reakcija u stacionarnom stanju. U našem slučaju modela M(1-8), udeli struja nije moguće izraziti direktno u opštem slučaju jer ekstremne struje grade kompleks u prostoru reakcionih brzina, pa ne postoji jedinstveno rešenje. Udele struja modela M(1-8) je moguće izraziti preko reakcionih brzina samo ako se izvrši simplicijalna dekompozicija reakcionog politopa kao u poglavlju 4.1.3. Ovako dobijeni izrazi za udete struja modela M(1-8) mogu da se primene na bilo koji set uslova nestabilnosti.

Ovde je primena ilustrovan na uslovima za bifurkaciju sedlaste tačke. Uslovi za pojavu nestabilnosti sedlaste tačke na početku procesa ne postoje, jer kada je $j_1=0$ ne javljaju se ni negativni članovi - $j_{1j_2j_3j_4j_5}$ i - $j_{1j_2j_3j_5j_6}$. To znači da bez prve reakcije u modelu M(1-8) nema pojave sedlaste tačke.

Uslovi za pojavu nestabilnosti sedlaste tačke na kraju reakcije tako se dobijaju u obliku:

za koeficijent - $j_{1j_2j_3j_4j_5}$:

$$r_7 > 2(r_2 - r_8) \text{ i } r_7 > 0 \text{ i } r_1 - r_7 > 2(r_2 - r_8) \text{ i } r_1 - r_7 > 0, \quad (4.124)$$

a za koeficijent - $j_{1j_2j_3j_5j_6}$:

$$r_7 > 4r_8 \text{ i } r_7 > 0 \text{ i } r_1 - r_7 > 2r_8 \text{ i } r_1 - r_7 > 0. \quad (4.125)$$

Numerička provera (Slika 4.6) pokazuje da su, u oscilatornom intervalu procesa, brzine reakcija grupisane oko sledećih vrednosti: $r_4 \approx r_{.4} \approx 10^{-2} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$, $r_3 \approx r_{.3} \approx r_2 \approx r_5 \approx r_6 \approx 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$ i $r_1 \approx r_{.1} \approx r_7 \approx r_8 \approx 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3} \text{ min}^{-1}$. To znači da u oscilatornom intervalu procesa uslovi $r_7 > 2(r_2 - r_8)$ i $r_7 > 4r_8$ nisu ispunjeni u toku numeričke simulacije oscilatornog procesa i sistem tokom oscilovanja ne prolazi kroz bifurkaciju sedlaste tačke. Za proveru ostalih uslova stabilnosti u oblastima pre, za vreme i posle vremenskog intervala koji odgovara oscilatornoj evoluciji sistema mogu se koristiti podaci dobijeni sa slike (Slika 4.6).

Tablica 4.9 Numerički određene vrednosti brzina reakcija modela M(1-8) u ustaljenom stanju, pre, za vreme i posle oscilatorne evolucije sistema

mol dm ⁻³ min ⁻¹	Pre oscilacija	Za vreme oscil.	Posle oscilacija
$r_4 \approx r_{.4}$	$5 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$r_3 \approx r_{.3}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$
$r_2 \approx r_5 \approx r_6$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-5}$
r_1	$1 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
$r_{.1}$	$5 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-7}$
r_7	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-8}$
r_8	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-7}$

Istim postupkom, primenom izraza za udele struja (Tablica 4.2 i Tablica 4.3) u uslove nestabilnosti dobijene analizom minora (Tablica 4.8) i poređenjem sa numeričkim rezultatima za brzine reakcija u ustaljenom stanju (Slika 4.6) vidi se da su ovi uslovi ispunjeni u celom ispitivanom intervalu reakcije.

U skladu sa numeričkim eksperimentom, (Slika 4.6), u početku procesa postoje mogućnosti da bude narušen uslov:

$$j_2 > 2j_7 \quad (4.126)$$

a na kraju uslov:

$$2j_4 > 23j_1. \quad (4.127)$$

U odnosu na brzine reakcija ovi uslovi glase, (pocetni):

$$r_3 > 2(r_8 - r_{-1}) \quad (4.128)$$

i (krajnji):

$$2(r_5 - r_7) > 23(r_1 - r_7). \quad (4.129)$$

Lako je proveriti da su ovi uslovi ispunjeni u toku oscilatorne evolucije sistema BL.

Prema tome ovi uslovi omogućavaju pojavu bifurkacije sa smanjenjem koncentracije vodonikperoksida, koja u toku vremenske evolucije sistema dovodi do oscilatorne evolucije sistema, a zatim i do bifurkacije pri kojoj sistem iz oscilatorne prelazi u monotonu evoluciju.

Iz analize uslova 10 za Hopf-ovu bifurkaciju vidi se da uslovi bivaju ispunjeni sve do kraja oscilatornog intervala a uslov 6 je ispunjen pre ulaska u oscilatorni interval. U funkciji reakcionih brzina uslovi stabilnosti, 10, imaju oblik:

$$2(r_5 - r_7) > 12 r_7, \text{ i } 2(r_6 - r_8) > 8 r_8, \text{ i } 2(r_8) > 0 \text{ na kraju procesa, ili} \\ 2(r_5 - r_1) > 12 r_1, \text{ i } 2(r_6 - r_{-1}) > 8 r_{-1}, \text{ i } 2(r_6 - r_{-1}) > 5(r_8 - r_{-1}) \text{ u početku.}$$

Primenom vrednosti iz tablice lako je proveriti da su zahtevani uslovi ispunjeni u svim fazama reakcije. Samo uslov 6 omogućuje da sistem u toku vremenske evolucije prođe kroz Hopfovnu bifurkaciju, jer je samo ovaj uslov u početku procesa narušen, a na kraju nije.

Ovde prikazanu analizu stabilnosti moramo smatrati prilično grubom aproksimacijom. Uslov za Hopf-ovu bifurkaciju u modelu M(1-8) daje isuviše širok interval što može da bude posledica uvedenih aproksimacija. Uslov za sedlastu tačku u našem numeričkom eksperimentu nije ispunjen ali pod nekim drugim početnim uslovima ili sa drugačije odabranim setom konstanti brzina i ova bifurkacija bi mogla da se ispolji. Uslovi nestabilnosti dobijeni analizom minora, ostavljaju mogućnost da se predvidi makar približno tačka bifurkacije ali ne i dovoljno precizno. Više informacija se može dobiti analizom redukovanih modela.

4.1.7 NULKLINE POLAZNOG MODELA M(1-8)

Harmonijske oscilacije se pojavljuju samo u okolini Hopf-ove bifurkacije. Nesimetrične, relaksacione oscilacije se češće uočavaju u eksperimentalnim sistemima nego harmonijske. Relaksacione oscilacije se javljaju u sistemima u kojima postoji brza i spora komponenta procesa. Pri analizi relaksacionih oscilacija prvo treba identifikovati sporu i brzu komponentu (strana 64.).

Numerička simulacija pokazuje da oscilogrami joda imaju zubčasti oblik tipičan za sporo kretanje dok sve ostale interne vrste imaju oscilogramе sa izrazito ustaljenim intervalima razdvojenim međusobno oštrim pikovima (Slika 3.15). Već na osnovu ovoga vidi se da nulklina po vrstama I⁻, HIO, HIO₂, I₂O ima ulogu glavne nulklina u modelu M(1-8).

Pripisivanje sporog kretanja jodu koji se u modelu M(1-8) javlja samo u izrazito brzim reakcijama (R 4.4), (R 4.-4) na prvi pogled može biti sumnjivo. Naime, više puta je u ovom radu rečeno da je najbrža reakcija u modelu M(1-8) reakcija hidrolize joda (Slika 4.6). Međutim, ravnoteža ove reakcije je jako pomerenjena prema jodu, tako da je stacionarna koncentracija joda mnogo veća (za bar dva reda veličine) nego kod ostalih internih vrsta. Zato je moguće da koncentracija joda, koja je kontrolisana objektivno najbržim reakcijama u sistemu, (R 4.4), (R 4.-4), podleže relativno malim promenama, a da se pritom koncentracije ostalih intermedijera promene za više redova veličine. Očigledno, pri izboru brze i spore komponente procesa, pojam brzine se mora posmatrati u relativnom značenju, u odnosu na stacionarnu koncentraciju neke vrste.

Ovde se nameće potreba izbora kvantitativne karakteristike sistema, pogodne za procenu brzine neke komponente. Kao pogodna karakteristika brzine, u ovom radu je izabran odnos (C_{SS}/r^+) stacionarne koncentracije i ukupnog fluksa kroz komponentu u ustaljenom stanju. Pritom, pod ukupnim fluksom podrazumevamo sumu brzina svih reakcija u kojima se komponenta stvara, koja je u ustaljenom stanju približno jednaka sumi brzina svih reakcija u kojima se komponenta troši (3.3). Ovako definisana veličina kriterijuma, C_{SS}/r^+ izračunata je za sve interne vrste i pokazana u funkciji promena koncentracije vodonikperoksida sa vremenom u toku oscilacija, (Slika 4.6). Što je veći odnos C_{SS}/r^+ utoliko je data komponenta relativno sporija. Iz pokazanih rezultata (Tablica 4.10) vidi se da je jod zaista najsporija komponenta među internim vrstama, u celom toku procesa.

Tablica 4.10 Numerički određene vrednosti C_{SS}/r^+ u ustaljenom stanju modela M(1-8), pre, za vreme i posle oscilatorne evolucije sistema

C_{SS}/r^+ (min)	Pre oscilacija	Za vreme oscil.	Posle oscilacija
I ⁻	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$	$8 \cdot 10^{-6}$
HIO	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$4 \cdot 10^{-4}$
HIO ₂	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$
I ₂ O	$1 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-4}$
I ₂	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$

Kada je ustaljeno stanje sistema BL nestabilno, on se kreće po graničnom ciklusu koji čine dve grane jedne nulcline.²⁶ Ova nulclina koja određuje sporu komponentu procesa u polaznom modelu pod datim uslovima, određena je sistemom jednačina (videti poglavlje 4.1.5) S_1 , S_2 , S_3 i S_4 , koje odgovaraju stacionarnosti koncentracija internih vrsta I⁻, HIO, HIO₂ i I₂O. Jednačina S_5 , koja odgovara stacionarnosti koncentracije “spore” interne vrste I₂, nije zadovoljena u toj fazi procesa. Iz toga proizlazi da brzina promene koncentracije joda u okolini nestabilnog stanja ima konačnu nenultu vrednost, ili još tačnije da brzina promene koncentracije joda nije mnogo manja od brzina reakcija u kojima on nastaje, odnosno nestaje. Jednačine nulcline je lakše izraziti koristeći relacije stacionarnosti u normiranom prostoru pojednostavljene na sledeći način:

Tablica 4.11 Jednačine nulclina modela M(1-8). Prva nulclina je određena sa prve četiri jednačine a drugu nulclinu određuju prva, druga, treća i peta jednačina.

Oznaka	Linearna kombinacija	Uprošćena jednačina
	S_4	$r_2+r_3=r_3+r_6$
	S_3	$r_1+r_6+r_8=r_1+r_2+r_7$
L_5	$S_1+S_2+2S_4$	$r_2+2r_4=2r_4+r_6$
L_6	$(S_1-S_2-S_4)/2$	$r_1+r_5+r_3/2=r_1+r_2+r_3/2$
	S_5	$r_4=r_4$

Odavde se dobijaju normirane jednačine:

$$\beta(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.130)$$

$$(\delta - \beta + 1)X + \beta V + (\beta + \gamma - 1) = (\delta Y - \beta X + \gamma)U \quad (4.131)$$

$$XY - Z = \frac{\xi}{2\mu}(V - Y^2) \quad (4.132)$$

$$-\delta YU - Y + (\delta - \beta + 1)X + \beta XU + \frac{\xi}{2}(V - Y^2) = 0 \quad (4.133)$$

$$XY = Z \quad (4.134)$$

Iz prve dve jednačine mogu se izraziti eksplicitno U i V:

$$U = \frac{(\beta + \xi)[(\delta - \beta + 1)X + \beta + \gamma - 1] + \beta \xi Y^2}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta \xi X} \quad (4.135)$$

$$V = \frac{\beta X[(\delta - \beta + 1)X + \beta + \gamma - 1] + \xi Y^2(\beta X + \delta Y + \gamma)}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta \xi X} \quad (4.136)$$

Zamenom U i V u jednačinu (4.132) dobija se jednačina prve nulklina u XYZ prostoru:

$$XY - Z = \frac{\xi \beta}{2\mu} \cdot \frac{X[(\delta - \beta + 1)X + \beta + \gamma - 1] - Y^2(\delta Y + \gamma)}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta \xi X} \quad (4.137)$$

Zamenom U i V u jednačinu (4.133) dobija se jednačina prve nulklina u XY prostoru:

$$\begin{aligned} & (\delta - \beta + 1)\beta(\beta + \frac{5}{2}\xi)X^2 + [(\delta - \beta + 1)(\beta + \xi)\gamma + \beta(\beta + \gamma - 1)(\beta + \frac{3}{2}\xi)]X \\ & = -\beta^2 \xi XY^2 + \beta \xi XY + \frac{3}{2}\beta \xi \delta Y^3 + [(\beta + \xi)\delta + \frac{\xi}{2}\beta \gamma]Y^2 + [\delta(\beta + \gamma - 1) + \gamma](\beta + \xi)Y \end{aligned} \quad (4.138)$$

koja omogućuje da za zadatu vrednost Y rešavanjem kvadratne jednačine po X izračunamo sve koordinate tačke na nulklini. Ponavljanjem postupka za interval vrednosti Y, dobijaju se koordinate svih tačaka na jednom isečku nulklina. Na ovaj način je izračunata prva nulklina u XY prostoru, a zatim je korišćenjem jednačine (4.137) dobijena i Z komponenta nulklina. Po ovoj nulklini se kreće sistem, u toku spore komponente procesa, i ona je okosnica graničnog ciklusa za model M(1-8). Međutim, jedna nulklina nije dovoljna da se objasni mehanizam oscilovanja.

Brza komponenta kretanja se može opisati drugačijom nulklinom. Jednačina (4.134) direktno nam daje vrednost Z na drugoj nulklini. Uvođenjem ovog rezultata u jednačinu (4.132) dobija se V a zatim se U dobija iz jednačine (4.130):

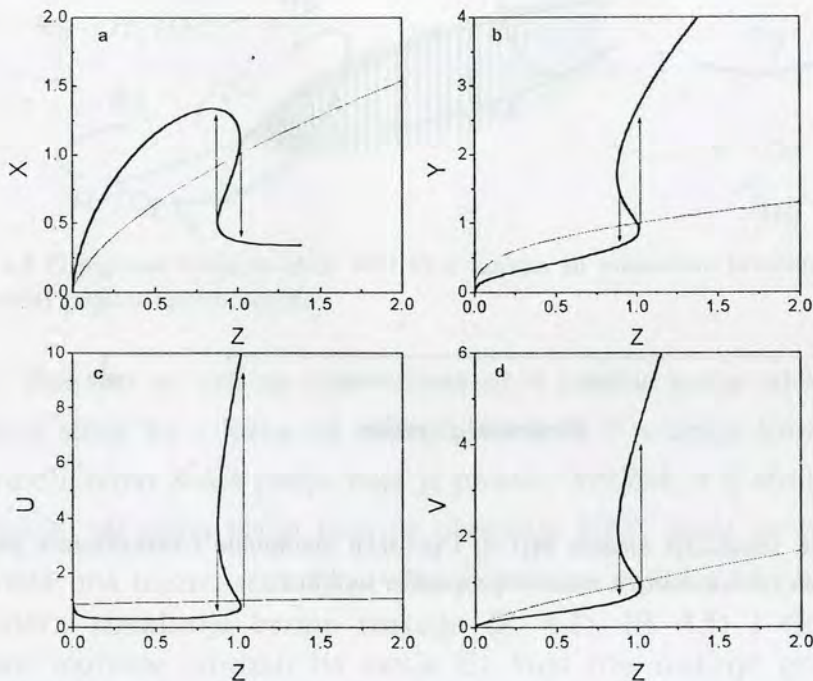
$$V = Y^2 \quad (4.139)$$

$$U = \frac{Y^2}{X} \quad (4.140)$$

Korišćenjem jednačina (4.130), (4.131), (4.132) i (4.134) znatno jednostavnije se dobija jednačina druge nulklina u XY prostoru:

$$(1 + \delta - \beta)X^2 + (\beta + \gamma - 1)X = \delta Y^3 + \gamma Y^2 \quad (4.141)$$

Rešavanjem jednačina (4.138) i (4.141) po X za vrednosti Y iz odabranog intervala, u kombinaciji sa jednačinama (4.135)-(4.137) za prvu nulklinu odnosno sa jednačinom (4.134) i jednačinama (4.139) i (4.140) za drugu nulklinu dobijaju se cele krive u petodimenzionom prostoru. Projekcije ovih nulklina u odgovarajuće ravni date su na slici (Slika 4.7).

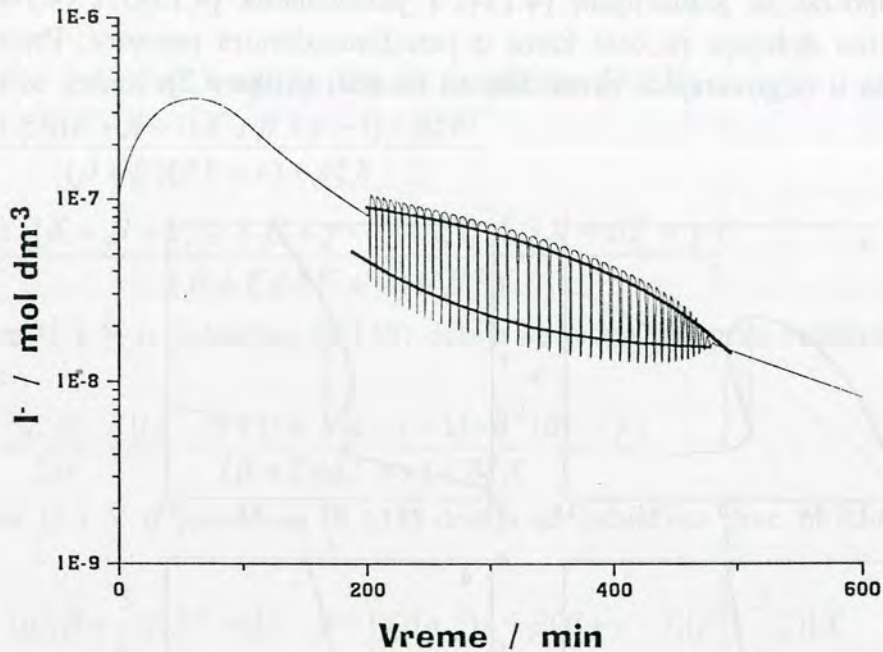


Slika 4.7 Projekcije nulklina polaznog modela M(1-8) u ravni a) XZ, b) YZ, c) UZ i d) VZ. Deblja linija je prva nulklina a tanja je druga nulklina (videti tekst).

Na slici je strelicama naznačen smer kretanja sistema BL u toku oscilatorne reakcije. Kada se sistem nalazi u oblasti iznad druge nulklina (Slika 4.7 a) koja odgovara stacionarnosti spore promenljive Z , proces se odvija u smeru porasta Z . Ispod ove krive proces se odigrava u smeru smanjenja Z . Brzi procesi teraju sistem da se kreće po prvoj nulklini. Kada se usled sporih promena Z sistem nađe u oblasti u kojoj više ne može, krećući se po prvoj nulklini, da se kreće u odgovarajućem smeru promene Z , dolazi do skokova sa jedne na drugu granu nulklina. Ovim skokovima rukovode brzi procesi, i zato se oni dešavaju skoro vertikalno, pri neznatnim promenama Z , sekući pri tom drugu nulklinu.

Oblik nulklina i položaji minimuma i maksimuma krive $Z=f(X)$ određuju amplitudu oscilacija, a brzina najsporijeg procesa, kretanja po gornjoj grani nulklina (Slika 4.7.a), određuje učestalost oscilacija. Nažalost, dobijeni izrazi za nulklina su jako složeni i ne omogućavaju da se bez dodatnih aproksimacija izvedu kvantitativni zaključci.

Numeričkom analizom jednačina za nulklina određeni su položaji ekstremuma na krivoj što je ilustrovano slikom:

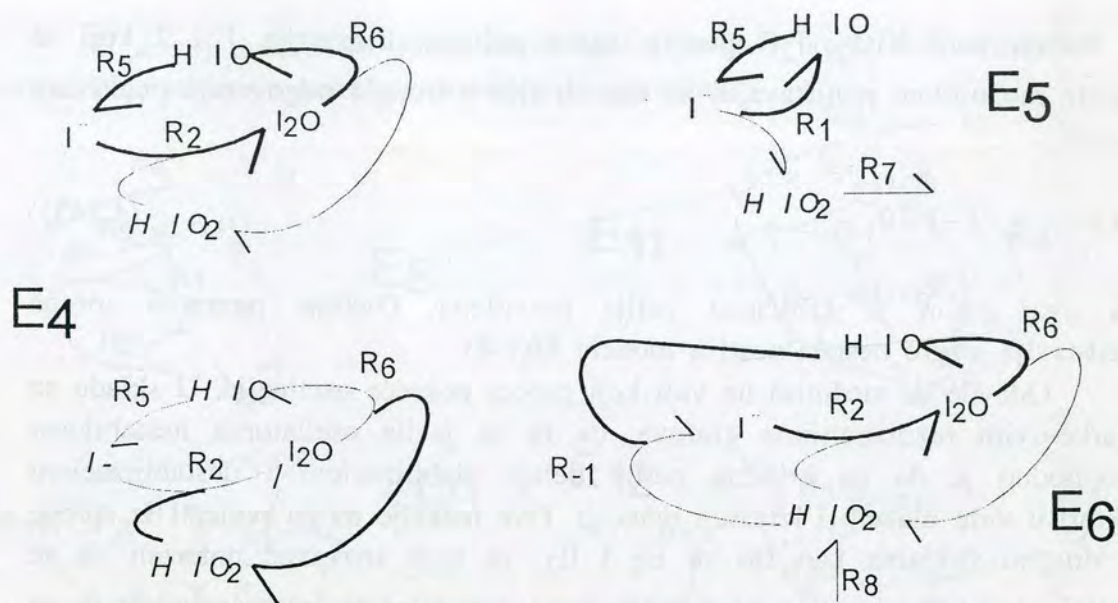


Slika 4.8 Numerička simulacija modela M(1-8) i položaji minimuma i maksimuma jodidne koncentracije, procenjeni na osnovu numeričke analize nulklina

Na slici je pokazano sasvim dobro slaganje dve numeričke metode, koje ukazuje na značaj nulklina u mehanizmu oscilovanja modela M(1-8) (Slika 4.8). Pored dobrog (mada ne idealnog) slaganja amplituda oscilovanja, uočljivo je i poklapanje bifurkacione tačke pri izlasku iz oscilacija. Idealno slaganje amplituda nije moguće postići jer se koncentracija vodonikperoksida u toku vremenske evolucije stalno menja, tako da dinamički sistem nikada ne može da zaista dostigne odgovarajući položaj na nulklini.

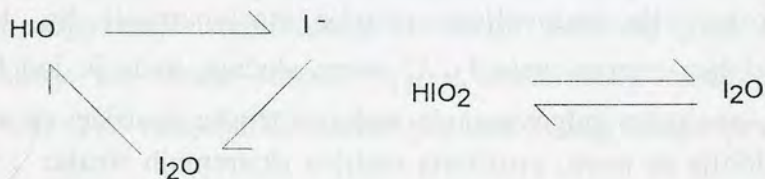
4.1.8 ANALIZA GRAFOVA

Kritične petlje u ekstremnim strujama modela M(1-8) su nađene u strujama E_4 , E_5 i E_6 , (4.47), postupkom koji je definisao i detaljno opisao Clarke³, (poglavlje 3.3.3.3), i prikazane su na slici podebljanim strelicama, pri čemu su vrste kroz koje prolaze kritične petlje date u normalnom zapisu a ostale u kurzivu (Slika 4.9):



Slika 4.9 Dijagrami struja modela M(1-8) u kojima su pronađene kritične petlje, koje mogu uzrokovati pojavu nestabilnosti.

Kao što se vidi na slici uočene su 4 kritične petlje od kojih se čak dve nalaze u struji E_4 i jedna od njih prolazi kroz I^- a druga kroz HIO_2 . U struji E_5 postoji samo jedna petlja koja je prosta i kritična, a u struji E_6 postoje bar dve petlje, ali samo petlja koja ne uključuje HIO_2 može da bude kritična, jer ova vrsta ima ulaznu reakciju. Pošto je pokazano (Slika 4.6) da su u toku cele numeričke simulacije brzine reakcija (R 4.2), (R 4.5) i (R 4.6) praktično jednake možemo smatrati da struja E_4 koju ove reakcije grade ima znatniji uticaj od struja E_5 i E_6 . Konstrukcijom dijagrama matrice struje za trojku I^- , HIO , I_2O i za par HIO_2 , I_2O u struji E_4 zaista se dobija:



Odavde se, preko sume uzajamno nepreklapajućih poligona, lako izračunava doprinos struje E_4 odgovarajućem minoru (prema postupku onjašnjenom u poglavlju 3.3.3.3.3, str. 62). U slučaju trojke I^- , HIO , I_2O postoje samo poligoni dimenzija 1 i 3 koji se međusobno poništavaju, jer sve strelice u trouglu odgovaraju pozitivnoj sprezi, što čini da ovaj poligon ima negativan doprinos:

$$\therefore +\nabla = 1 - 1 = 0. \quad (4.142)$$

U slučaju para HIO_2 , I_2O postoje samo poligoni dimenzija 1 i 2 koji se takođe međusobno poništavaju, jer obe strelice u trouglu odgovaraju pozitivnoj sprezi:

$$\bullet\bullet+- = 1-1=0. \quad (4.143)$$

Na ovaj način je kritičnost petlje potvrđena. Ovakva povratna sprega predstavlja jezgro nestabilnosti u modelu M(1-8).

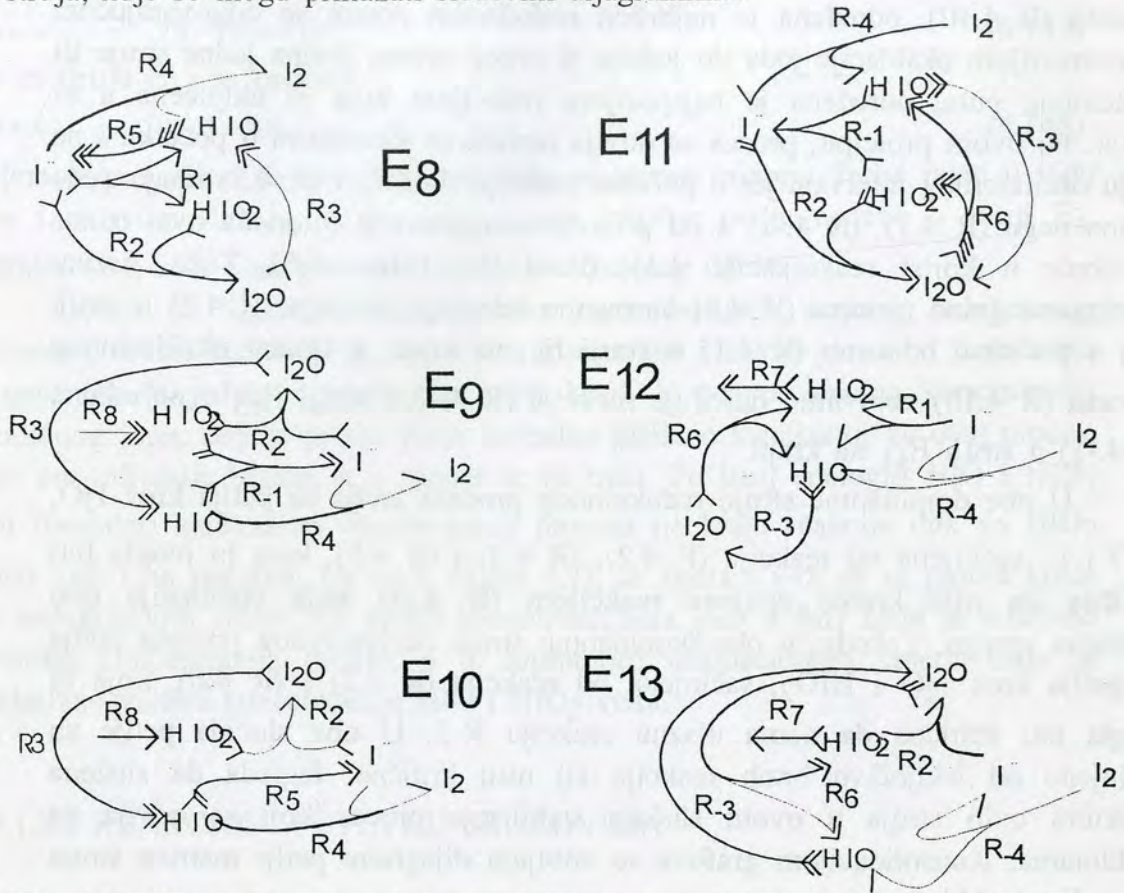
Odavde se međutim ne vidi koji proces pokreće oscilacije. U skladu sa Clarke-ovim razmatranjima grafova, da bi se javila oscilatorna nestabilnost neophodno je da na kritičnu petlju deluju stabilizacioni i destabilizacioni faktori u vidu ulaznih i izlaznih reakcija. Ove reakcije mogu poticati iz sprege sa drugim strujama kao što su E_2 i E_3 , za koje smo već pokazali da se javljaju u negativnim članovima kriterijuma nestabilnosti. Interesantno je da se oscilacije u numeričkoj simulaciji (Slika 4.6) javljaju u oblasti u kojoj su brzine reakcija (R 4.3), (R 4.-3) (struja E_2) približno jednake brzinama reakcija iz kritične struje E_4 , što ukazuje na mogućnost da uloga destabilizujućeg faktora pripada struji (E_2). Uz to u posmatranom modelu samo reakcija (R 4.-3) ima kinetiku drugog reda po jednoj od internih vrsta, a Clarke pokazuje da za realistične modele ovakav zakon brzine predstavlja jedini ili bar najverovatniji put do nestabilnosti.

4.1.8.1 REAKCIONI PUTEVI NA NULKLINAMA M(1-8)

Kada se reakcioni sistem opisan modelom M(1-8) kreće po prvoj nulklini, na kojoj nije zadovoljena relacija stacionarnosti S_5 , tada njemu odgovara model bez interne vrste I_2 . U ovom slučaju, kada je jod tretiran kao eksterna vrsta, analizom odgovarajuće stehiometrijske matrice sa svega četiri interne vrste, dobija se nova, proširena matrica ekstremnih struja:

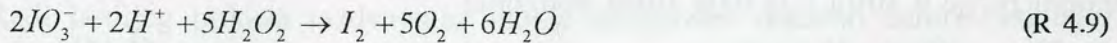
$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 & 7 & 8 & 9 & 10 & 11 & 12 & 13 \end{matrix} \\ \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 3 & 0 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 & 2 & 2 & 3 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 & 2 & 2 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 5 & 0 & 3 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 5 & 2 & 3 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 3 & 2 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 5 & 2 & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 2 \\ 3 \\ -3 \\ 4 \\ -4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.144)$$

U novoj matrici se pored starih sedam javlja i novih šest ekstremnih struja, koje se mogu prikazati sledećim dijagramima:



Slika 4.10 Dijagrami novih struja modela M(1-8) koje se javljaju kada se sistem kreće po prvoj nulklini modela bez interne vrste I_2 u stehiometrijskoj matrici.

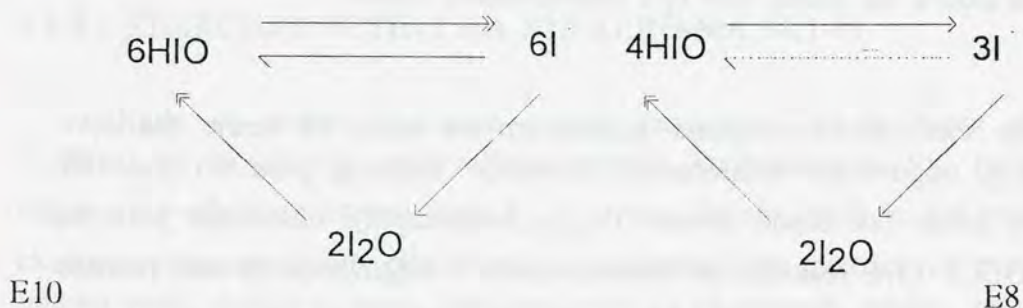
Među ekstremnim strujama prikazanim na slici, tri struje (sa leve strane) E₈₋₁₀ odgovaraju stehiometriji redukcije jodatnog jona do joda (R 3.69), a tri struje (sa desne strane) E₁₁₋₁₃ stehiometriji oksidacije joda do jodata (R 3.70). Ove reakcije su dobro poznate i odgovaraju prvom modelu BL reakcije.¹³



Stehiometrije redukcione i oksidacione grane procesa sugerišu katalitičku ulogu para jod-jodatni jon u reakciji razlaganja vodonikperoksida. Kada se sistem nalazi iznad druge nulklina (Slika 4.7.a) dominiraju struje E₈, E₁₀ i E₁₂ sa stehiometrijom (R 4.9) (Slika 4.10.levo), a kada se nalazi ispod iste krive (Slika 4.7.a) dominiraju procesi E₉, E₁₁ i E₁₃ sa stehiometrijom (R 4.10) (Slika 4.10.desno).

Brzina procesa (R 4.9) određena je najbržim reakcionim putem sa odgovarajućom stehiometrijom redukcije jodata do joda. Slično tome, brzina procesa (R 4.10), određena je najbržim reakcionim putem sa odgovarajućom stehiometrijom oksidacije joda do jodata. S druge strane, brzina jedne struje ili reakcionog puta, određena je najsporijom reakcijom koja je uključena u tu struju. Po ovom principu, proces se odvija različitom kinetikom u početku i na kraju oscilatornog intervala jer u početku reakcije (R 4.7) i (R 4.8) imaju veću brzinu nego (R 4.1), (R 4.-1) a od polovine oscilatornog intervala ovaj odnos se obrće u korist reakcija (R 4.1), (R 4.-1) (Slika 4.6). Tako, brzinu redukcione grane procesa (R 4.9) verovatno određuje reakcija (R 4.8) u struji E_{10} u početku, odnosno (R 4.1) u struji E_8 , na kraju, a brzinu oksidacionog procesa (R 4.10) verovatno određuje reakcija (R 4.7) u struji E_{13} u početku a (R 4.-1) u struji E_{11} na kraju.

U obe dominantne struje redukcionog procesa javlja se petlja kroz I_2O , HIO i I^- , sačinjena od reakcija (R 4.2), (R 4.3) i (R 4.5), koja bi mogla biti kritična da nije kratko spojena reakcijom (R 4.-4) koja stabilizuje ovu povratnu spregu. Takođe, u obe dominantne struje oksidacionog procesa javlja se petlja kroz I_2O i HIO₂, sačinjena od reakcija (R 4.2) i (R 4.6), koja bi mogla biti kritična da nema ulaznu reakciju R-3. U oba slučaja petlje su sačinjene od isključivo brzih reakcija ali nisu kritične. Izgleda da složena struktura ovih struja u ovom slučaju stabilizuje proces koji se odvija na nulklinama. Konsolidacijom grafova se dobijaju dijagrami petlji matrica struja E_{10} i E_8 u obliku:



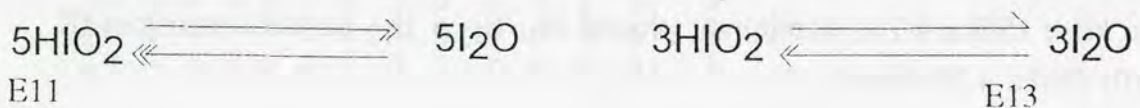
Dijagrami petlje u struji E_{10} daju sumu poligona:

$$\therefore + \bar{\cdot} + \nabla = 60 - 8 - 32 = +20. \quad (4.145)$$

Za struju E_{12} se dobija:

$$\therefore + \bar{\cdot} + \nabla = 24 + 4 - 16 = +12. \quad (4.146)$$

Konsolidacijom grafova se dobijaju dijagrami petlji matrica struja E_{11} i E_{13} u obliku:



Suma poligona petlje u struji E_{11} daje:

$$\bullet\bullet+- = 25 - 15 = +10, \quad (4.147)$$

a za struju E_{13} se dobija:

$$\bullet\bullet+- = 9 - 3 = +6, \quad (4.148)$$

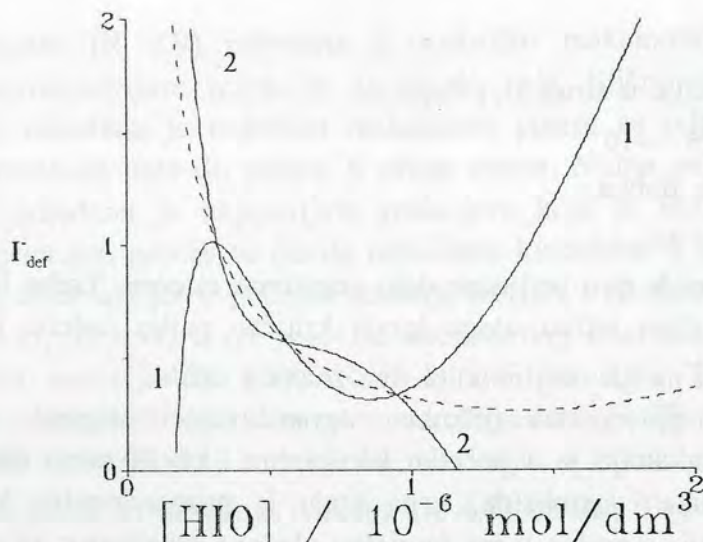
čime je potvrđeno da ove petlje ne daju negativne minore. Treba imati u vidu da i u ovom slučaju važnu ulogu igraju kritične petlje nađene u struji E_4 , (Slika 4.9), koja i na glavnoj nulklini ima znatnog udela.

Ako je ispravno identifikovan ograničavajući stupanj redukcionog procesa, brzina redukcije je u početku konstantna i zavisi samo od konstantne koncentracije jodata i peroksida, a na kraju je proporcionalna koncentraciji jodidnog jona, koji je prema tome formalno gledano katalizator za ovaj proces, jer mu određuje brzinu, a u njemu se ne troši. Po istoj analogiji HIO i HIO₂ su formalno katalizatori oksidacionog procesa na kraju reakcije dok za HIO₂ ovo važi i na početku. Na slici, (Slika 4.7), se zaista i vidi da se proces kreće u redukcionom smeru, ka većim koncentracijama joda u fazi kada je relativno visoka koncentracija jodida, a u suprotnom oksidacionom smeru kada je relativno visoka koncentracija HIO i HIO₂ vrsta.

4.1.8.2 REAKCIONI PUTEVI U SKOKOVIMA

U toku skokova između dve grane prve nulklina reakcioni sistem BL se više ne kreće po prvoj nulklini, a drugu nulklinu trajektorija sistema samo preseca. U ovoj fazi sistem ima jedan stepen slobode više i kreće se po nekoj površi u faznom prostoru. Glavna nulklina modela, definisana stacionarnim relacijama S_1 , S_2 , S_3 i S_4 u celini leži u ovoj površi. Slično nulklinama, površ u faznom prostoru, po kojoj se sistem kreće u toku skokova, može biti definisana sa neke tri relacije stacionarnosti. Testiranjem svih kombinacija stacionarnih relacija utvrđeno je da je dinamika sistema u toku svih faza oscilovanja ograničena na kretanje u okolini dve, u ovoj oblasti veoma bliske površi, određene relacijama stacionarnosti S_1 , S_3 i S_4 , odnosno S_2 , S_3 i S_4 . Radi jasnijeg prikaza razdvajanja bilo je neophodno dodatno deformisati ove površi nakon čega je utvrđeno da se kretanje sistema u toku skokova dešava između njih. Zato je konstruisana i treća površ, koja je određena relacijama stacionarnosti S_3 , S_4 i sumom prve dve relacije stacionarnosti S_1+S_2 koja se nalazi na polovini rastojanja između njih. Kretanje sistema u skokovima je veoma blisko upravo ovoj srednjoj površi.

Nažalost, kretanje sistema po krivoj površi je teško predočiti na papiru. Na slici (Slika 4.11) je prikazan presek ove tri površi u ravni koja odgovara konstantnoj vrednosti koncentracije joda.



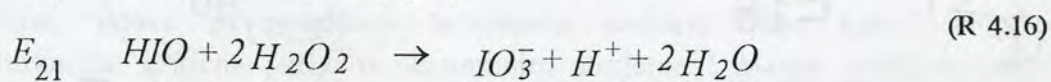
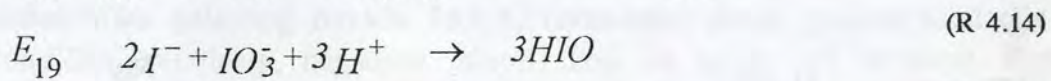
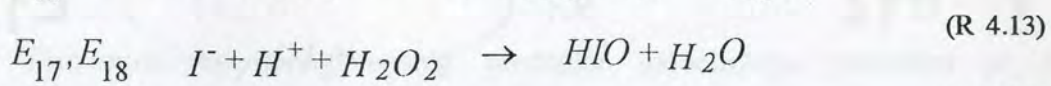
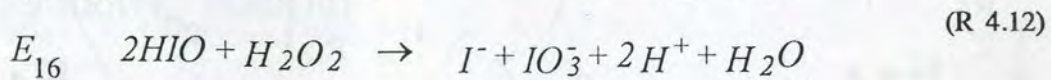
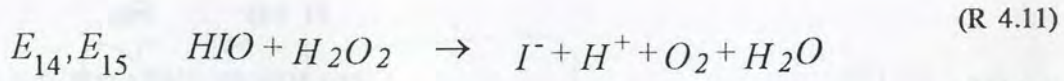
Slika 4.11 Preseci površi zadatih relacijama 1) S_1, S_3, S_4 , 2) S_2, S_3, S_4 . Isprekidanom linijom je data površ S_3, S_4, S_1+S_2 u ravni konstantnog I_2 . Površi su radi boljeg razdvajanja deformisane uvećanjem rastojanja od srednje površi za faktor 200.

Kretanju sistema po odgovarajućoj površi odgovara model u kome su interne vrste HIO_2 , I_2O i I_2 . Pri tom je I_2 interna vrsta zato što se sistem u toku skokova kreće skoro vertikalno u odnosu na osu Z , (Slika 4.7). HIO i I su eksterne vrste zato što nijedna od relacija stacionarnosti (S_1 , S_2) koje odgovaraju ovim vrstama nije zadovoljena pojedinačno na odgovarajućoj površi. Do ovih skokova dolazi u fazi kada je koncentracija joda na maksimalnoj odnosno na minimalnoj vrednosti u toku oscilacije, pa je prvi izvod koncentracije joda po vremenu u tim tačkama zaista jednak nuli. Takvom modelu odgovara matrica ekstremnih struja:

$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 3 & 7 & 14 & 15 & 16 & 17 & 18 & 19 & 20 & 21 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 2 \\ 3 \\ -3 \\ 4 \\ -4 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.149)$$

Novim strujama u ovoj matrici odgovaraju dijagrami struja prikazani na slici, Slika 4.12.

U datoj matrici se pored četiri stare struje javlja niz novih struja sa novim stehiometrijama:

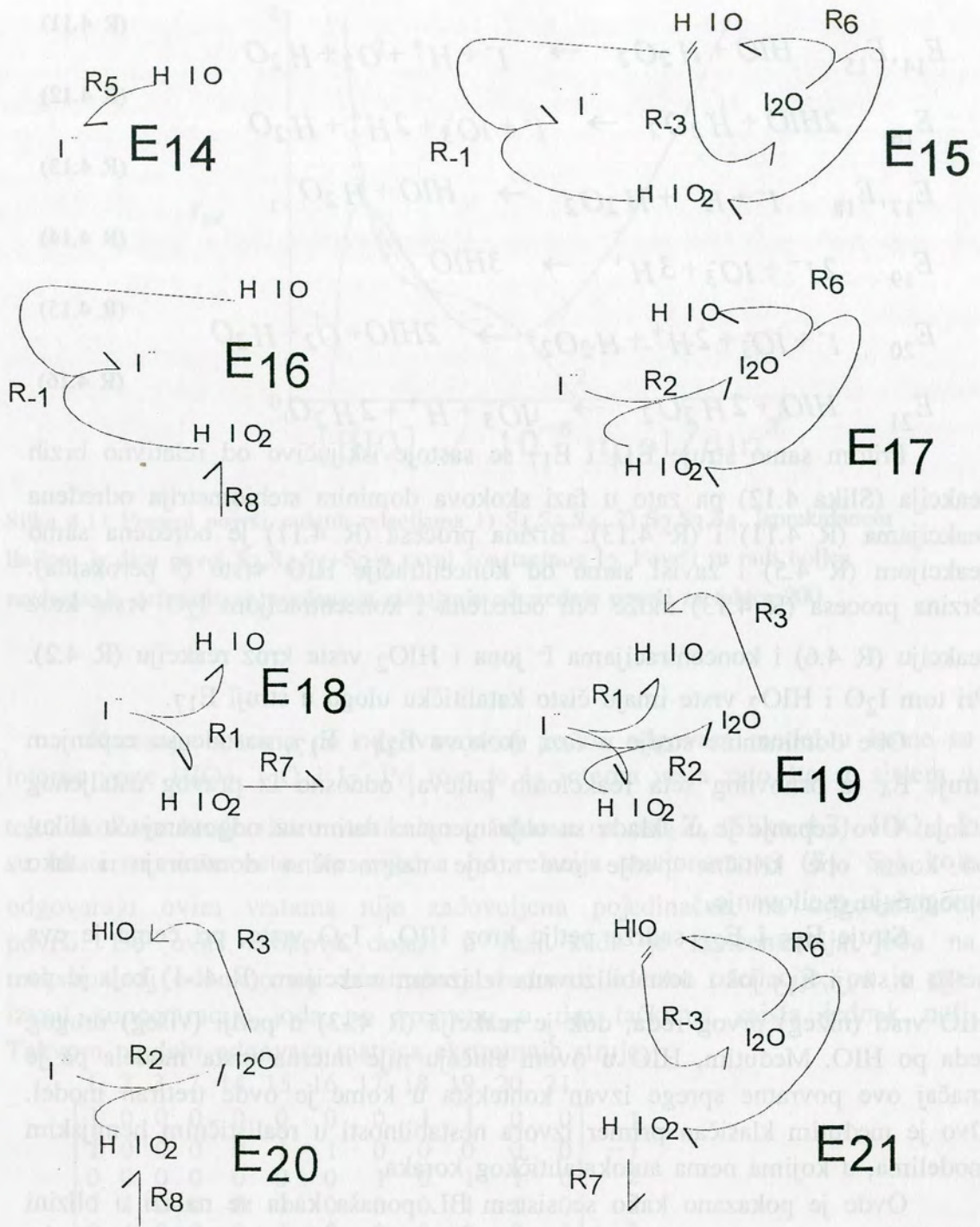


Pritom samo struje E_{14} i E_{17} se sastoje isključivo od relativno brzih reakcija (Slika 4.12) pa zato u fazi skokova dominira stehiometrija određena reakcijama (R 4.11) i (R 4.13). Brzina procesa (R 4.11) je određena samo reakcijom (R 4.5) i zavisi samo od koncentracije HIO vrste (i peroksida). Brzina procesa (R 4.13) može biti određena i koncentracijom I_2O vrste kroz reakciju (R 4.6) i koncentracijama I^- jona i HIO_2 vrste kroz reakciju (R 4.2). Pri tom I_2O i HIO_2 vrste imaju čisto katalitičku ulogu u struji E_{17} .

Obe dominantne struje u fazi skokova E_{14} i E_{17} , nastale su cepanjem struje E_4 iz osnovnog seta reakcionih puteva, odnosno iz pravog ustaljenog stanja. Ovo cepanje je u skladu sa objašnjenjem datim uz odgovarajuću sliku, po kome obe kritične petlje ove struje naizmenično dominiraju i tako omogućuju oscilovanje.

Struje E_{15} i E_{21} sadrže petlju kroz HIO i I_2O vrste, pri čemu je ova petlja u struji E_{15} još i destabilizovana izlaznom reakcijom (R 4.-1) koja je po HIO vrsti (nižeg) prvog reda, dok je reakcija (R 4.-3) u petlji (višeg) drugog reda po HIO. Međutim, HIO u ovom slučaju nije interna vrsta modela pa je značaj ove povratne sprege izvan konteksta u kome je ovde tretiran model. Ovo je međutim klasičan primer izvora nestabilnosti u realističnim hemijskim modelima, u kojima nema autokatalitičkog koraka.

Ovde je pokazano kako se sistem BL ponaša kada se nalazi u blizini nestabilnog stacionarnog stanja što je pored ostalog važno i za izbor postupka redukcije modela.



Slika 4.12 Nove struje u matrici E koja odgovara srednjoj nulklini

4.1.9 KRATKI PREGLED

Primenom usvojenog opšteg postupka modeliranja, potvrđen je niz karakteristika polaznog modela M(1-8) (ekstremne struje, pojava oscilacija u numeričkoj simulaciji, negativni minori) koje su ranije već utvrđene. Pored toga, rezultati analize su dali i sledeće nove karakteristike modela: mogućnost postojanja višestrukih stacionarnih stanja pri definisanim odnosima konstanti brzina, uslove za postojanje bifurkacije sedlaste tačke kao i Hopf-ove bifurkacije, kritične petlje u ekstremnim strujama i glavne nulcline modela. Posebno je istaknuta katalitička priroda povratnih sprega koje upravljaju dinamikom sistema. Tako je dobiven potpuno okarakterisan model kojim može da se opiše širi spektar dinamičkih fenomena.

4.2 REDUKCIJA POLAZNOG MODELA RAZLIČITIM METODAMA

Polazni model M(1-8) je ovde pojednostavljen različitim postupcima redukcije modela, čime je dobijeno nekoliko redukovanih modela. Za redukciju je korišćena metoda isključivanja brzih ravnoteža, zatim, postupak eliminacije manje značajnih struja, eliminacija protočnih reagensa (Flow Through Reagents), i opšti Clarke-ov postupak redukcije. Model redukovani opštim Clarke-ovim postupkom je dalje pojednostavljen postupkom transformacije koji je baziran na radovima Gray-a i Scott-a a koji u ovom obliku nije ranije primenjivan za redukciju modela.

4.2.1 REDUKCIJA MODELA ISKLJUČIVANJEM BRZIH RAVNOTEŽA

Postupak koji je primenjen u ovom odeljku je zasnovan na jednom od klasičnih postupaka u hemijskoj kinetici (metoda stacionarnog stanja), i kao takav, predstavlja osnovu za primenu složenijih postupaka redukcije i ugrađen je u njih. Metoda stacionarnog stanja se rutinski koristi u analizi kinetike hemijskih reakcija ali se retko identifikuje kao postupak redukcije modela. Primenom metode stacionarnog stanja koncentracije nekih intermedijera se fiksiraju tako da su određene algebarskim izrazima. Ovakav postupak je moguć ako su brzine nastajanja i nestajanja datog intermedijera određene nekom brзом ravnotežom u modelu. Ovakvim postupkom se broj nezavisno promenljivih smanjuje što znači da je model redukovani.

4.2.1.1 REDUKCIJA MODELA

Postupak redukcije modela isključivanjem brzih ravnoteža zasniva se na pretpostavci da su koncentracije nekih komponenti relativno ustaljene kroz brze ravnoteže karakteristične za stacionarna stanja nekog mehanizma. U tom slučaju koncentracije nekih komponenti će se izuzetno brzo i lako prilagođavati znatnim promenama koncentracije ostalih internih vrsta pa možemo smatrati da su one međusobno funkcionalno povezane. Zahvaljujući ovim brzym ravnotežama broj nezavisnih internih vrsta u sistemu je dodatno smanjen.

U polaznom modelu M(1-8), uloga brzih ravnoteža može se opravdano pripisati povratnim reakcijama (R 4.3), (R 4.-3) i (R 4.4), (R 4.-4), ali takođe reakcijama (R 4.2), (R 4.6), koje u svakom stacionarnom stanju ovog modela moraju biti međusobno uravnotežene zahvaljujući stehiometrijskim osobenostima

modela, (Tablica 4.1). Polazni model je pojednostavljen korišćenjem tri kvazi-ravnotežne relacije (4.150)-(4.152), koje odgovaraju navedenim ravnotežama:

$$r_2 \equiv k_2[HIO_2][I^-] = k_6[I_2O] \equiv r_6 \quad (4.150)$$

$$r_3 \equiv k_3[I_2O] = k_{-3}[HIO]^2 \equiv r_{-3} \quad (4.151)$$

$$r_4 \equiv k_4[HIO][I^-] = k_{-4}[I_2] \equiv r_{-4} \quad (4.152)$$

Ove relacije su izabrane zbog svoje jednostavnosti, kao i zbog činjenice da su zadovoljene u svakom stacionarnom stanju polaznog modela bez obzira na konkretne vrednosti konstanti brzina (Tablica 4.1). Sa ciljem redukcije modela, navedene tri jednačine se mogu u principu kombinovati na razne načine i iz njih se mogu izraziti koncentracije bilo koje tri od internih vrsta. Ovako izražene koncentracije internih vrsta su vraćene u kinetičke izraze za brzinu pojedinih reakcija i na taj način je smanjen broj nezavisno promenljivih. Tako je polazni model, isključivanjem brzih ravnoteža, redukovano u odnosu na broj linearno nezavisnih izraza za brzine.

4.2.1.2 IZBOR INTERNIH VRSTA

Redukcijom modela isključivanjem brzih ravnoteža, neke diferencijalne jednačine se zamenjuju algebarskim relacijama. U tom slučaju postavlja se pitanje izbora diferencijalnih jednačina koje će na ovaj način biti eliminisane iz sistema, a samim tim i pitanje izbora internih vrsta koje ostaju u redukovanom modelu. Zato je bilo neophodno napisati ove relacije u razvijenoj formi iz koje se vide interne vrste uključene u njih.

Iz jednačina (4.150)-(4.152) vidi se da su u ove tri ravnoteže uključene sve interne vrste: I^- , HIO , HIO_2 , I_2O i I_2 . U slučaju prve dve jednačine radi se o delovima relacije stacionarnosti za I_2O vrstu, S_4 , (4.58). U ovim jednačinama se javljaju samo relativno brze interne vrste, I^- , HIO , HIO_2 i I_2O , koje se zaista brzo prilagođavaju promenama koncentracije joda. Zato je podjednako opravdano izabrati bilo koje dve od ovih internih vrsta. Međutim u slučaju da se pri redukciji koriste obe navedene relacije, na taj način se implicitno uključuje pretpostavka da su sve reakcije u kojima učestvuje I_2O na neki način uravnotežene, jer se ova vrsta ne javlja u preostalim reakcijama. Zato je u ovakvoj situaciji neophodno da koncentracija I_2O bude fiksirana jednom od jednačina (4.150) i (4.151).

Slična situacija nastaje i pri analizi treće jednačine, (4.152) koja odgovara ravnoteži hidrolize joda. Naime ova povratna reakcija je jedini proces u kome I_2 učestvuje u polaznom modelu M(1-8). Zato, i pored činjenice da je jod relativno spora vrsta, iz treće relacijemo možemo eliminisati samo tu vrstu.

Različitim izborom kombinacije stacionarnih relacija (4.150)-(4.152) kao i internih vrsta dobijeni su redukovani modeli S1, S2 i S3:

Tablica 4.12 Modeli redukovani metodom stacionarnog stanja, relacije koje su korišćene pri redukciji i interne vrste polaznog modela čije su koncentracije postupkom redukcije izražene iz navedenih relacija.

Redukovani model	S1	S2	S3
Jednačine koje određuju postupak redukcije	(4.150) (4.151) (4.152)	(4.150) (4.151) (4.152)	(4.151) (4.152)
Interne vrste modela fiksirane relacijama stacionarnosti	I_2, I_2O i HIO_2	I_2, I_2O i I^-	I_2 i I_2O

U svim slučajevima vrste I_2 i I_2O su izražene iz relacija (4.151) i (4.152) na sledeći način:

$$[I_2] = [I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} [HIO][I^-] \quad (4.153)$$

$$[I_2O] = [I_2O]_{ss} = \frac{k_{-3}}{k_3} [HIO] \quad (4.154)$$

U modelu S1 vrsta HIO_2 je izražena iz relacije (4.150) kao:

$$[HIO_2] = [HIO_2]_{ss} = \frac{k_4 k_{-3} k_6}{k_{-4} k_3 k_2} \frac{[HIO]^2}{[I^-]}, \quad (4.155)$$

a u modelu S2 vrsta I^- je iz iste relacije izražena kao:

$$[I^-] = [I^-]_{ss} = \frac{k_4 k_{-3} k_6}{k_{-4} k_3 k_2} \frac{[HIO]^2}{[HIO_2]}. \quad (4.156)$$

Korišćenjem gornjih relacija broj nezavisno promenljivih se znatno smanjuje u odnosu na polazni model u svakom slučaju. Pored toga, znatno se smanjuje i broj reakcija o kojima treba voditi računa u redukovanim modelima. Izrazi za brzine povratnih reakcija (R 4.3), (R 4.-3), kao i povratnih reakcija (R 4.4), (R 4.-4), se u jednačinama dinamike sistema, (4.1)-(4.5), javljaju uvek u paru. U slučaju važenja aproksimacije brzih ravnoteža ovi izrazi se međusobno poništavaju, pa su zato navedene reakcije, postupkom redukcije, eliminisane iz svih redukovanih modela.

Osim toga, u modelu S1 fiksirana je koncentracija HIO₂ vrste, kroz ravnotežnu relaciju (4.150). Pošto se u reakcijama (R 4.7) i (R 4.8) javlja samo ova interna vrsta, navedene reakcije nemaju efekta u ovako redukovanom modelu.

Dalje, u modelima S1 i S2, korišćena je i ravnotežna relacija (4.150) koja odgovara reakcijama (R 4.2) i (R 4.6). Međutim, uticaj ovih reakcija se ne ograničava na fiksiranje jedne interne vrste, jer ovde nisu u pitanju povratne reakcije. U slučajevima kada se izrazi za brzine ovih reakcija javljaju odvojeno u diferencijalnim jednačinama, neophodno je zadržati ih u modelu. Tako su u modelu S1 zadržane obe ove reakcije, jer reakcija (R 4.2) utiče na brzinu promene koncentracije jodida, a reakcija (R 4.6) na brzinu promene koncentracije HIO vrste. U modelu S2 zadržana je samo reakcija (R 4.6) jer utiče na brzinu promene koncentracije HIO vrste, dok je uticaj reakcije (R 4.2) na brzinu smanjenja koncentracije HIO₂ vrste poništen dejstvom reakcije (R 4.6) u suprotnom smeru.

Nakon uvođenja izraza (4.153)-(4.156) u odgovarajuće izraze za brzine pojedinih reakcija (4.36)-(4.46) dobijaju se brzine reakcija u redukovanim modelima:

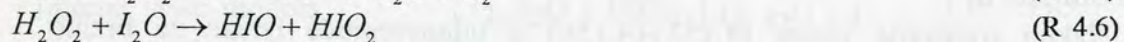
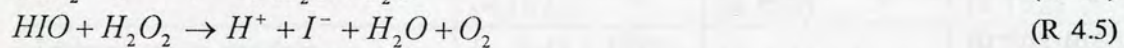
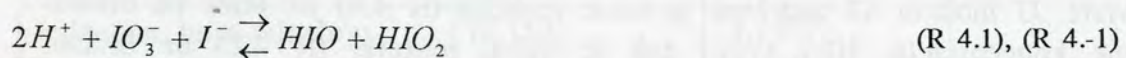
Tablica 4.13 Izrazi za brzine pojedinih reakcija u redukovanim modelima S1, S2 i S3.

	S1	S2	S3
r ₁	$k_1^0[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-] =$ $k_1[\text{I}^-]$	$k_1^0[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-] =$ $(k_1k_6k_{.3}/k_2k_3)[\text{HIO}]^2/[\text{HIO}_2]$	$k_1^0[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-] =$ $k_1[\text{I}^-]$
r _{.1}	$k_{.1}^0[\text{HIO}] [\text{HIO}_2] =$ $(k_{.1}k_6k_{.3}/k_2k_3) [\text{HIO}]^3/[\text{I}^-]$	$k_{.1}^0[\text{HIO}] [\text{HIO}_2] =$ $k_{.1}[\text{HIO}] [\text{HIO}_2]$	$k_{.1}^0[\text{HIO}] [\text{HIO}_2] =$ $k_{.1}[\text{HIO}] [\text{HIO}_2]$
r ₂	$k_2^0[\text{HIO}_2] [\text{H}^+][\text{I}^-] =$ $(k_6k_{.3}/k_3) [\text{HIO}]^2$		$k_2^0[\text{HIO}_2] [\text{H}^+][\text{I}^-] =$ $k_2[\text{HIO}_2] [\text{I}^-]$
r ₅	$(k_5'+k_5''[\text{H}^+])[\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2]$ $= k_5[\text{HIO}]$	$(k_5'+k_5''[\text{H}^+])[\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2]$ $= k_5[\text{HIO}]$	$(k_5'+k_5''[\text{H}^+])[\text{HIO}] [\text{H}_2\text{O}_2]$ $= k_5[\text{HIO}]$
r ₆	$k_6^0[\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2] =$ $(k_6k_{.3}/k_3) [\text{HIO}]^2$	$k_6^0[\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2] =$ $(k_6k_{.3}/k_3) [\text{HIO}]^2$	$k_6^0[\text{I}_2\text{O}] [\text{H}_2\text{O}_2] =$ $(k_6k_{.3}/k_3) [\text{HIO}]^2$
r ₇		$k_7^0[\text{HIO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2] =$ $k_7[\text{HIO}_2]$	$k_7^0[\text{HIO}_2] [\text{H}_2\text{O}_2] =$ $k_7[\text{HIO}_2]$
r ₈		$(k_8'+k_8''[\text{H}^+])[\text{IO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] =$ $= k_8$	$(k_8'+k_8''[\text{H}^+])[\text{IO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2]$ $= k_8$

U tablici su navedene brzine samo onih reakcija polaznog modela, koje se javljaju u redukovanim modelima s obzirom da se uvođenjem izraza iz tablice (Tablica 4.13) u kinetičke izraze za brzine po vrstama, brzine pojedinih reakcija međusobno potiru shodno relacijama (4.150)-(4.152). Osim toga, u redukovanim modelima ne javljaju se ni reakcije u kojima se menja samo koncentracija neke od redukcijom izbačenih internih vrsta polaznog modela.

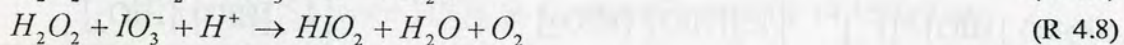
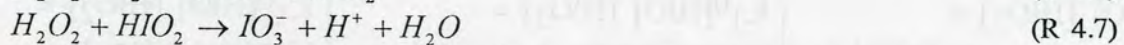
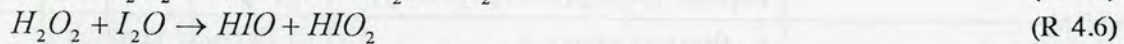
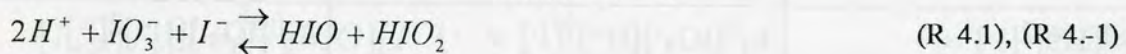
Model S1 čine reakcije:

Model 4.2 S1



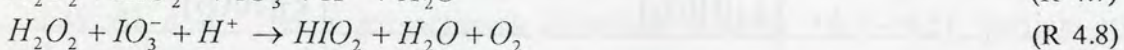
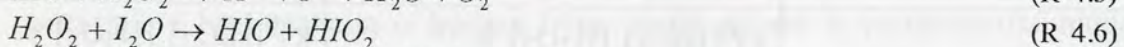
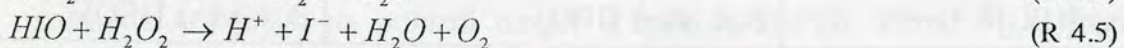
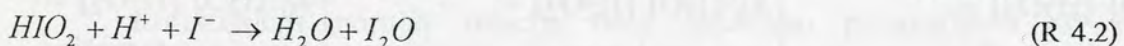
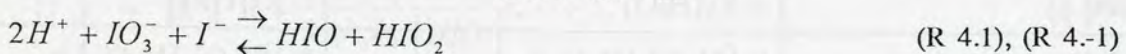
Model S2 se sastoji od reakcija:

Model 4.3 S2



Model S3 je sačinjen od reakcija:

Model 4.4 S3



Brzina promene koncentracije preostalih vrsta data je izrazima:

Tablica 4.14 Brzine promene koncentracija internih vrsta redukovanih modela S1-3.

	S1	S2	S3
I ⁻	$r_{-1}+r_5-(r_1+r_2)$		$r_{-1}+r_5-(r_1+r_2)$
HIO	$r_1+r_6-(r_{-1}+r_5)$	$r_1+r_6-(r_{-1}+r_5)$	$r_1+r_6-(r_{-1}+r_5)$
HIO ₂		$r_1+r_8-(r_{-1}+r_7)$	$r_1+r_6+r_8-(r_{-1}+r_2+r_7)$

Iz navedenih izraza (Tablica 4.13) vidi se da su u modelu S1 brzine druge i šeste jednačine identične što dovodi do linearne zavisnosti izraza za brzine preostale dve vrste HIO i I⁻. Naime pod ovim uslovima očigledno je:

$$\frac{d[HIO]}{dt} = -\frac{d[I^-]}{dt} \quad (4.157)$$

što povlači važenje relacije:

$$[HIO] + [I^-] = \text{Const.} \quad (4.158)$$

Zbog ove linearne zavisnosti model S1 ne može da opiše ponašanje eksperimentalnog sistema BL na zadovoljavajući način jer preostaje samo jedna linearno nezavisna promenljiva a za oscilatorno ponašanje neophodne su bar dve linearno nezavisne vrste. U tom slučaju koncentracija jedne vrste treba da se izrazi iz relacije održanja (4.158). Ukoliko jedna od dve koncentracije nije mnogo veća izrazi za brzine se na ovaj način dodatno komplikuju. Pošto je u našem slučaju (Slika 4.6) koncentracija HIO u ustaljenom stanju za dva reda veličine veća od koncentracije jodida, na osnovu izraza (4.158) možemo smatrati da je koncentracija HIO u izrazima za brzinu reakcija modela S4 konstantna.

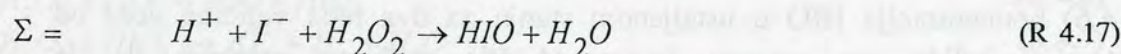
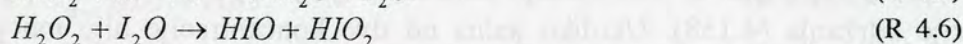
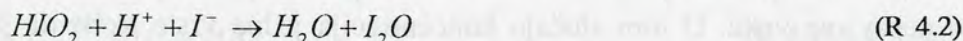
U modelu S2, izraz za brzinu prve reakcije sadrži koncentraciju HIO₂ vrste u imeniocu što delimično komplikuje proračune. Model S3 za razliku od prethodna dva ima jednu internu vrstu više. U sva tri modela javlja se kinetički izraz za autokatalizu u jednačini za brzinu promene koncentracije HIO vrste.

Stehiometrijska matrica i kinetička matrica modela S1, S2 i S3 su date u tablici, (Tablica 4.15). Kinetičku matricu u ovom slučaju navodimo jer se iz nje vidi prvo, da se koncentracije pojedinih vrsta javljaju u modelima u imeniocu izraza za brzinu (negativni koeficijenti u matrici κ), i drugo, da se u redukovanim modelima javlja i autoinhibiciona i autokatalitička kinetika. Autokatalitičku i autoinhibicionu kinetiku možemo uočiti poređenjem stehiometrijske i kinetičke matrice za odgovarajući model.

Tablica 4.15 Stehiometrijska matrica i kinetička matrica modela S1, S2 i S3.

	ν	κ
S1	$\nu = \begin{array}{cccc c} & 1 & -1 & 2 & 5 & 6 & \\ \hline & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 1 \\ & 1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 2 \end{array}$	$\kappa = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2 & 1 & 2 \end{bmatrix}$
S2	$\nu = \begin{array}{cccc c} & 1 & -1 & 5 & 6 & 7 & 8 & \\ \hline & 1 & -1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ & 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 3 \end{array}$	$\kappa = \begin{bmatrix} 2 & 1 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$
S3	$\nu = \begin{array}{cccc c} & 1 & -1 & 2 & 5 & 6 & 7 & 8 & \\ \hline & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & -1 & -1 & 0 & -1 & 1 & 0 & 0 & 2 \\ & 1 & -1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 1 & 3 \end{array}$	$\kappa = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 2 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{bmatrix}$

Ono što se ne vidi iz stehiometrijske i kinetičke matrice modela je da su konstante brzine za drugu i šestu reakciju u modelu S1 jednake prema jednačini (4.150). Ovako odabrani zakoni brzine odgovaraju modelu u kome su druga i šesta reakcija zamenjene jednom novom reakcijom (R 4.17) u kojoj se jodid troši kao u drugoj a HIO stvara kao u šestoj reakciji polaznog modela:



Ovakvom modelu odgovaraju sledeće matrice:

$$\nu = \begin{array}{cccc|c} & 1 & -1 & 9 & 5 & \\ \hline & -1 & 1 & -1 & 1 & 1 \\ & 1 & -1 & 1 & -1 & 2 \end{array} \quad (4.159)$$

$$\kappa = \begin{bmatrix} 1 & -1 & 0 & 0 \\ 0 & 3 & 2 & 1 \end{bmatrix} \quad (4.160)$$

U ovakvom modelu koji ćemo označiti kao S4 rang stehiometrijske matrice je zapravo jednak jedinici, što odgovara činjenici da su interne vrste modela S1 linearno zavisne prema relaciji (4.158).

Model S4 čine reakcije:

Model 4.5 S4



Prethodno usvojeni pristup određivanju brzina reakcija redukovanih modela, na bazi aproksimacije ustaljenog stanja, biće primenjivan i u slučaju složenijih postupaka redukcije. Dalja analiza dobijenih redukovanih modela može biti korisna za sagledavanje teškoća i ograničenih mogućnosti primene ovakvog postupka redukcije modela.

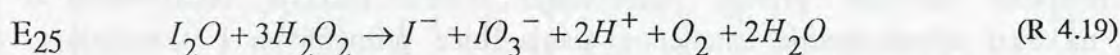
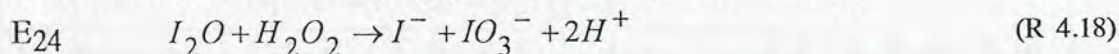
4.2.1.3 EKSTREMNE STRUJE REDUKOVANIH MODELA S1, S2, S3 i S4

Analizom stehiometrijskih matrica ν (Tablica 4.15) modela S1, S2, S3 i S4 dolazimo do ekstremnih struja koje čine matricu E za date modele:

Tablica 4.16 Matrice ekstremnih struja u redukovanim modelima S1, S2, S3 i S4.

S1	$E = \begin{array}{c cccc c} & 1 & 4 & 22 & 23 & \\ \hline & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ & 0 & 1 & 1 & 0 & 2 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 5 \\ & 0 & 1 & 1 & 0 & 6 \end{array}$
S2	$E = \begin{array}{c ccccc c} & 1 & 5 & 7 & 24 & 25 & \\ \hline & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 5 \\ & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 6 \\ & 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 7 \\ & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 8 \end{array}$
S3	$E = \begin{array}{c ccccc c} & 1 & 4 & 5 & 6 & 7 & \\ \hline & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ & 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 2 \\ & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 5 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 6 \\ & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 7 \\ & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 8 \end{array}$
S4	$E = \begin{array}{c ccc c} & 1 & 23 & 26 & 27 & \\ \hline & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ & 1 & 0 & 1 & 0 & -1 \\ & 0 & 1 & 0 & 1 & 5 \\ & 0 & 0 & 1 & 1 & 35 \end{array}$

Stehiometrija novih struja E₂₂ i E₂₆ odgovara reakciji polaznog modela (R 4.7), a struji E₂₃ odgovara stehiometrija (R 4.8). Samo stehiometrija struje E₂₇ odgovara stehiometriji ukupnog procesa (D). U novim strujama koje se javljaju u redukovanom modelu S2 javljaju se i dve nove stehiometrije:



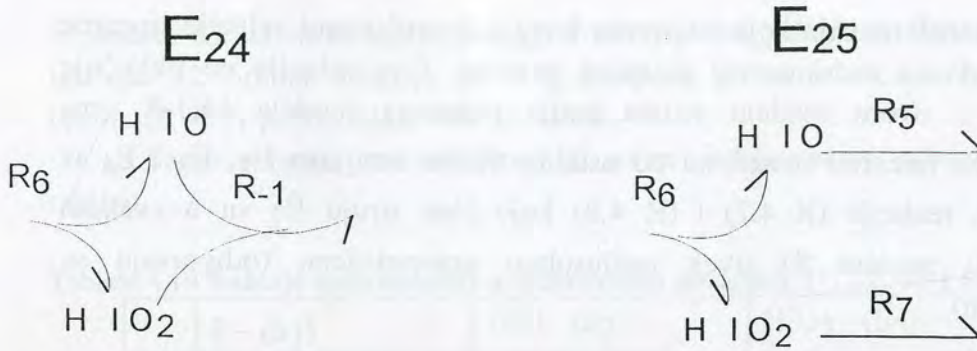
Sve struje modela S1, S3 i S4, kao i sve osim dve poslednje struje E₂₄ i E₂₅, modela S2, imaju odgovarajuću paralelu u polaznom modelu. To znači da su sastavljene od istih reakcija, izuzev što se u strujama redukovanih modela ne javljaju reakcije koje se ne javljaju u samim redukovanim modelima. Tako se na primer druga nova struja modela S1, E₂₃, sastoji od prve i pete reakcije polaznog modela i odgovara petoj struji polaznog modela koja se sastojala od prve, pete i sedme, ali pošto sedme reakcije nema u modelu S1, nema je ni u odgovarajućoj struji redukovanog modela.

Pošto se druga i šesta reakcija polaznog modela M(1-8) u polaznom modelu pojavljuju isključivo u paru u istim ekstremnim strujama E₄ i E₆, u redukovanom modelu S4, javljaju se njima odgovarajuće struje E₂₆ i E₂₇ koje uključuju novu reakciju (R 4.17) (četvrta vrsta matrice E).

Tablica 4.17 Paralela između struja polaznog i redukovanih modela S1, S2, S3 i S4.

Nova struja	E ₂₂	E ₂₃	E ₂₄	E ₂₅	E ₂₆	E ₂₇
Odgovarajuća stara struja	E ₆	E ₅	-	-	E ₆	E ₄

Izuzetak se javlja u dve poslednje kolone matrice E za model S2. Poslednja struja E₂₅ se sastoji od pete, šeste i sedme reakcije i nema svoju paralelu u polaznom modelu. Pored toga u pretposlednjoj koloni iste matrice struja E₂₄ koja bi mogla da odgovara šestoj struji polaznog modela jer uključuje povratnu prvu i šestu reakciju polaznog modela, ali ne uključuje osmu reakciju iako je to slučaj sa strujom E₆ u polaznom modelu. Ove dve nove struje prikazane su dijagramima na Slici 12.



Slika 4.13 Dijagrami struja E24 i E25 koje se javljaju u modelu S2

U modelu S2 nema struje koja bi odgovarala četvrtoj struji polaznog modela, i koju smatramo izvorom nestabilnosti odgovorne za pojavu oscilacija. Osim toga struja E₄ je jedina brza struja koja se javlja u modelima S1, S3 i S4 a model S2 se sastoji samo od relativno sporih struja polaznog modela. Čak i nova struja E₂₅ modela S2 uključuje u sebe ograničavajuću sporu sedmu reakciju.

Rang matrice E je u svakom od ovih modela za jedan manji od broja struja u modelu, tako da struje grade simpleks u odgovarajućem prostoru. To takođe znači da među njima postoji linearna zavisnost. Ova linearna zavisnost je povezana sa relacijom linearne zavisnosti ekstremnih strujia polaznog modela, (4.48). Ako oznake struja polaznog modela u relaciji (4.48) zamenimo odgovarajućim oznakama struja redukovanih modela prema datoj tablici (Tablica 4.17), direktno ćemo dobiti odgovarajuće relacije linearne zavisnosti redukovanih modela S1, S3 i S4. Za model S1 u kome se ne javlja struja E₇ ovako se dobija relacija linearne zavisnosti:

$$E_1 + E_4 = E_{22} + E_{23}. \quad (4.161)$$

Odgovarajuća relacija za model S3 glasi:

$$E_1 + E_4 + E_7 = E_5 + E_6, \quad (4.162)$$

isto kao i za polazni model jer se u modelu S3 ne javljaju nove struje.

Zatim, u modelu S4 važi jednačina:

$$E_1 + E_{27} + E_7 = E_5 + E_{26}. \quad (4.163)$$

Kao i u polaznom modelu, stehiometrija sume svih struja sa leve strane navedenih relacija, kao i stehiometrija sume svih struja sa njihove desne strane, jednaka je stehiometriji celog procesa, (D).

U modelu S2 javlja se novi oblik linearne zavisnosti:

$$E_1 + E_{25} = E_5 + E_{24}. \quad (4.164)$$

U ovom slučaju stehiometrija koja odgovara levoj i desnoj strani relacije linearne zavisnosti nije jednaka stehiometriji ukupnog procesa. Ova relacija ne uključuje struju E_7 . Zato u ovom modelu sedma struja polaznog modela M(1-8) ima posebnu ulogu kao linearno nezavisna od ostalih. Slično strujama E_2 , E_3 i E_4 iz polaznog modela, reakcije (R 4.7) i (R 4.8) koje čine struju E_7 su u svakom ustaljenom stanju modela S2 uvek međusobno uravnotežene (odigravaju se jednakom brzinom).

4.2.1.4 RELACIJE STACIONARNOSTI

Pošto su modeli u ovom odeljku redukovani na bazi stacionarnog stanja polaznog modela M(1-8), korišćenjem samo onih relacija koje važe i u stacionarnom stanju polaznog modela, svi dobijeni modeli S1, S2, S3 i S4, bi morali da imaju ista stacionarna stanja kao i polazni model M(1-8). Međutim, model S1, odnosno S4 je zasnovan na izboru dve interne vrste za koje se ispostavilo da su u ovom slučaju linearno zavisne. Zato u slučaju ovog modela iz jedne jednačine nije moguće dobiti rešenje sistema, već samo vezu između dve vrste, nulklinu.

Korisno je izraziti brzine reakcija u stacionarnom stanju preko udela ekstremnih struja kao što je to učinjeno u Tablici 22:

Tablica 4.18 Brzina reakcija redukovanih modela S1, S2, S3 i S4 u notaciji ekstremnih struja.

	S1	S2	S3	S4
r_1	j_1+j_{23}	j_1+j_5	j_1+j_5	j_1+j_{23}
r_{-1}	j_1+j_{22}	j_1+j_{24}	j_1+j_6	j_1+j_{26}
r_2	j_4+j_{22}		j_4+j_6	
r_5	j_4+j_{23}	j_5+j_{25}	j_4+j_5	$j_{27}+j_{23}$
r_6	j_4+j_{22}	$j_{24}+j_{25}$	j_4+j_6	
r_7		$j_5+j_7+j_{25}$	j_5+j_7	
r_8		j_7	j_6+j_7	
r_{26}				$j_{27}+j_{26}$

Vidi se da brzine reakcija u redukovanim modelima S1, S3 i S4 mogu da se izraze preko udela struja u stacionarnom stanju, na način koji potpuno odgovara polaznom modelu, jednostavnom zamenom indeksa u udelima struja (prema tablici, Tablica 4.17) tako da odgovaraju redukovanim modelima. dok se

u modelu S2 uz nove struje javljaju i nove forme jednačina. Tako je na primer u modelu S2 brzina reakcije (R 4.8) izražena preko udela samo jedne struje a brzina (R 4.7) preko udela čak tri struje.

Same relacije stacionarnosti u ovim redukovanim modelima date su u tablici:

Tablica 4.19 Relacije stacionarnosti u redukovanim modelima S1, S2, S3 i S4.

	I ⁻ (S ₁)	HIO (S ₂)	HIO ₂ (S ₃)
S1	$r_{-1}+r_5=r_1+r_2$	$r_1+r_6=r_{-1}+r_5$	
S2		$r_1+r_6=r_{-1}+r_5$	$r_1+r_6+r_8=r_{-1}+r_7$
S3	$r_{-1}+r_5=r_1+r_2$	$r_1+r_6=r_{-1}+r_5$	$r_1+r_6+r_8=r_{-1}+r_2+r_7$
S4	$r_{-1}+r_5=r_1+r_{35}$	$r_1+r_{35}=r_{-1}+r_5$	

Pošto relacije (4.150)-(4.152) važe u stacionarnom stanju polaznog modela, rešavanjem sistema stacionarnih relacija redukovanih modela (Tablica 4.19) dobijenih ovakvim postupkom redukcije, ne može dati rešenje različito od rešenja za polazni model. Jedino u slučajevima kada usled neodgovarajućeg izbora internih vrsta (S1 i S4) postoji linearna zavisnost izraza za brzinu, odgovarajući sistem jednačina nema rešenja.

4.2.1.5 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI

Koncentracije internih vrsta su normirane u odnosu na stacionarne vrednosti, kao i u polaznom modelu. Normirane bezdimenzionalne koncentracije su definisane u tablici:

Tablica 4.20 Definicija normiranih koncentracija u redukovanim modelima S1, S2, S3 i S4.

Normirana koncentracija	Definicija
X	$[I^-]/[I^-]_{ss}$
Y	$[HIO]/[HIO]_{ss}$
U	$[HIO_2]/[HIO_2]_{ss}$
V	$[I_2O]/[I_2O]_{ss}$
Z	$[I_2]/[I_2]_{ss}$

Ovako definisanim bezdimenzionalnim koncentracijama odgovaraju bezdimenzionalni parametri:

Tablica 4.21 Definicija normiranih parametara u redukovanim modelima S1, S2, S3 i S4.

Parametar	S1	S2	S3	S4
β	$(j_4+j_{22})/(j_4+j_{23})$	$(j_{25}+j_{24})/(j_{25}+j_5)$	$(j_4+j_6)/(j_4+j_5)$	$(j_{27}+j_{26})/(j_{27}+j_{23})$
γ		$1+j_7/(j_{25}+j_5)$	$(j_5+j_7)/(j_4+j_5)$	
δ	$(j_1+j_{22})/(j_4+j_{23})$	$(j_1+j_{24})/(j_{25}+j_5)$	$(j_1+j_6)/(j_4+j_5)$	$(j_1+j_{26})/(j_{27}+j_{23})$

Vidi se da su u modelima S1, S3 i S4 parametri definisani isto kao u polaznom modelu (uzimajući u obzir paralele između struja polaznog modela i redukovanih modela, Tablica 4.17), dok je u modelu S2 bilo neophodno prenormirati parametre.

U ovako normiranim relacijama stacionarnosti javlja se manje parametara nego u polaznom modelu:

Tablica 4.22 Relacije stacionarnosti redukovanih modela S1, S2, S3 i S4 u normiranom obliku.

S1 S4	i	$\frac{Y^3}{X} + Y = (1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2$
S2		$(1 + \delta - \beta) \frac{Y^2}{U} + \beta Y^2 = \delta YU + \gamma U$ $(1 + \delta - \beta) \frac{Y^2}{U} + \beta Y^2 + (\gamma - 1) = \delta YU + \gamma U$
S3		$YU + Y = (1 + \delta - \beta)X + \beta XU$ $(1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2 = \delta YU + Y$ $(1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2 + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \beta XU + \gamma U$

Kao što se vidi (Tablica 4.22) normiranjem je bilo moguće uprostiti relacije stacionarnosti čak i ovako redukovanih modela. Dalje rešavanje ovih sistema jednačina nema smisla kao i u nenormiranom obliku jer rešenja, u slučajevima kada postoje, odgovaraju rešenju stacionarnih relacija polaznog modela.

4.2.1.6 USLOV STABILNOSTI MODELA S1, S2, S3 i S4

Stehiometrijska i kinetička matrica modela S1, koje određuju njegovu stabilnost, ne sadrže informaciju da su brzine druge i šeste reakcije polaznog modela jednake. Ovu činjenicu treba imati na umu ali ona dolazi do izražaja tek

u primeni uslova stabilnosti, kao rezultata analize stabilnosti. U prvoj fazi je problem stabilnosti ovog modela moguće tretirati nezavisno od polaznog modela, kao da ove reakcije mogu da se odvijaju nezavisno. (Ovo ne mora i da ima smisla.) U tom slučaju model S1 ima dve interne vrste i odgovara mu matrica $V(j)$ sledećeg oblika:

$$V(j) = \begin{bmatrix} \left(2j_1 + j_5 + j_6 \right) & \left(-3j_1 + j_4 - j_5 - j_6 \right) \\ -\left(2j_1 + j_5 + j_6 \right) & -\left(-3j_1 + j_4 - j_5 - j_6 \right) \end{bmatrix} \quad (4.165)$$

U karakterističnom polinomu ovog modela samo jedan koeficijent (izuzev prvog koji je uvek jednak jedinici), α_1 je različit od nule, dok je drugi α_2 jednak nuli usled linearne zavisnosti vrsta matrice $V(j)$. Kada je jedan od koeficijenata karakterističnog polinoma identičan nuli, jedna karakteristična vrednost je jednaka nuli. Tada o stabilnosti stacionarnog stanja ne možemo govoriti na osnovu linearne aproksimacije (poglavlje 3.3.3.2.1) pa je neophodno uzeti u obzir i nelinearne članove razvoja u red. U svakom slučaju ovakav dinamički sistem nije linearno asimptotski stabilan.⁸⁰

Pri tom α_1 sadrži jedan negativni član:

$$\alpha_1 = h_1(2j_1 + j_{22} + j_{23}) + h_2(3j_1 + j_{22} + j_{23}) - h_2j_4 \quad (4.166)$$

tako da ovaj koeficijent može biti negativan.

U slučaju modela S4 rezultat na prvi pogled zavisi od izbora interne vrste. Ukoliko kao internu vrstu izaberemo jodid a koncentraciju HIO smatramo konstantnom dobija se matrica $V(j)$ veličine 1x1 čiji je jedini koeficijent karakterističnog polinoma α_1 koji je u ovom slučaju uvek pozitivan. Ako međutim uradimo obrnuto, HIO smatramo internom vrstom a koncentraciju jodida držimo na fiksnoj vrednosti dobija se matrica $V(j)$ veličine 1x1:

$$V(j) = \left(3j_1 - j_4 + j_5 + j_6 \right) h_2 \quad (4.167)$$

Jedini koeficijent karakterističnog polinoma ove matrice α_1 je zapravo jednak samoj matrici $V(j)$ ovog modela ali i negativnom minoru modela S1:

$$\alpha_1 = h_{HIO} (3j_1 + j_5 + j_6 - j_4) \quad (4.168)$$

Jedini oblik nestabilnosti koji u ovom sistemu može da se javi je nestabilnost sedlaste tačke. Pošto ovaj model sadrži samo jednu vrstu on ne može da opiše oscilatorno ponašanje sistema.

Međutim, ako redukovani model treba da bude po dinamici što bliži polaznom modelu, za ovakav izbor internih vrsta uopšte nema dovoljno argumenata. Naime koncentracija HIO je čak za dva reda veličin viša od

vrednosti za jodid u polaznom modelu, (Slika 4.6). Prema tome, model S4, kao redukovani oblik polaznog modela M(1-8) može samo biti razmatran kao da ima jednu internu vrstu i ta jedna interna vrsta je jodid. U tom slučaju jedini koeficijent karakterističnog polinoma je pozitivan i uopšte nema nestabilnosti.

Interesantno je da, naizgled, rezultat analize stabilnosti zavisi od izbora interne vrste. Do ovoga dolazi samo zato što je ovde uvedena aproksimacija o konstantnosti koncentracije linearno zavisne komponente. Egzaktniji postupak bi morao da obuhvati i veći broj članova izraza koji su posledica zakona održanja materije u obliku relacije (4.158). čime se znatno komplikuje postupak analize a poznato je da ovako dobijeni dodatni članovi ne mogu da budu izvor nestabilnosti u modelu.³

U modelu S2 autokatalitička kinetika po HIO vrsti dovodi do destabilizacije odgovarajućeg minora koji daje uvek negativan doprinos koeficijentu α_1 , tako da se u celini javlja veliki broj negativnih elemenata i u koeficijentu α_1 :

$$\alpha_1 = h_3(2j_1 + 2j_5 + j_7 + j_{24} + j_{25}) - h_2(j_1 + j_5 + j_{24} + j_{25}) \quad (4.169)$$

ali i u koeficijentu α_2 :

$$\alpha_2 = h_2 h_3 (j_1 j_5 - j_1 j_7 + j_1 j_{25} - j_5 j_7 - j_5 j_{25} - j_7 j_{24} - j_7 j_{25} - j_{25}^2) \quad (4.170)$$

Uslovi stabilnosti koji se odavde dobijaju su jednostavniji nego u slučaju polaznog modela i kao i u polaznom modelu omogućavaju pojavu bifurkacije sedlaste tačke (kroz α_2) ali i drugih oblika nestabilnosti (kroz α_1).

Pošto je, u odnosu na ostale redukovane modele (S1-4), model S2 po strukturi ekstremnih struja (poglavlje 4.2.1.3) najrazličitiji od polaznog modela može se očekivati slaba korelacija polaznog i redukovanog modela u ovom slučaju. Zato dalja analiza uslova stabilnosti ovde nije urađena.

Model S3 je među redukovanim modelima (S1-4) najbliži polaznom modelu po broju internih vrsta i po strukturi ekstremnih struja. Samo kod ovog modela ne javljaju se nove ekstremne struje u odnosu na polazni model. Odgovarajuća matrica $V(j)$ za model S3 data je jednačinom:

$$V(j) = \begin{bmatrix} \begin{pmatrix} j_1 + j_4 + j_5 + j_6 \\ -j_1 - j_5 \end{pmatrix} & -\begin{pmatrix} j_1 + j_4 + j_5 + j_6 \\ j_1 - j_4 + j_5 - j_6 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} -j_1 + j_4 \\ j_1 + j_6 \end{pmatrix} \\ \begin{pmatrix} -j_1 + j_4 - j_5 + j_6 \\ j_1 - 2j_4 - j_6 \end{pmatrix} & \begin{pmatrix} j_1 + j_4 + j_5 + 2j_6 + j_7 \end{pmatrix} & \end{bmatrix} \quad (4.171)$$

Najmanji potencijalno negativni minor ove matrice sadrži svega četiri člana: $h_2(j_1 - j_4 + j_5 - j_6)$, ali pored njega još tri minora koji odgovaraju parovima , HIO-I-, HIO-HIO₂ i trojci HIO-I-HIO₂, sadrže negativne članove. Gore citirani najmanji potencijalno negativni minor je negativan ako je u

stacionarnom stanju brzina druge reakcije (koja je jednaka brzini šeste, Tablica 4.18) $j_4 + j_6$ veća od brzine prve reakcije $j_1 + j_5$. Iz ovog odnosa se vidi važan stabilizatorski uticaj prve reakcije.

Koeficijenti karakterističnog polinoma u ovom modelu zbog velikog broja negativnih članova nisu naročito korisni za nalaženje uslova stabilnosti. Koeficijent α_2 ima na primer 31 član, od čega je 12 članova negativno. Verteks ovog polinomijalnog izraza čini čak 27 članova. Nešto je povoljnija situacija kod koeficijenata α_1 i α_3 . Koeficijent α_1 sadrži 13 članova i svi su u rogljevima politopa, ali samo dva su negativna. Svaki od negativnih članova je sused sa po pet pozitivnih članova, a susedi su i međusobno.

Tablica 4.23 Negativni članovi iz koeficijenta α_1 karakterističnog polinoma za matricu $V(j)$ redukovano modela S3 upoređeni sa susednim pozitivnim članovima u rogljevima eksponomijalnog politopa.

Negativni član	Uporedivi pozitivni članovi
$-h_2j_4$	$h_1j_4, h_2j_1, h_2j_5, h_3j_4, h_3j_7,$
$-h_2j_6$	$h_1j_6, h_2j_1, h_2j_5, h_3j_7, 2h_3j_6,$

Koeficijent α_3 sadrži 18 članova od kojih je 14 u rogljevima politopa, ali za razliku od prethodnog slučaja samo dva su pozitivna. Svaki od pozitivnih članova je sused sa po četiri negativna člana, a susedi su i međusobno.

Tablica 4.24 Pozitivni članovi iz koeficijenta α_3 karakterističnog polinoma za matricu $V(j)$ redukovano modela S3 upoređeni sa susednim negativnim članovima u rogljevima eksponomijalnog politopa. U ovom slučaju svi članovi su prikazani bez zajedničkog množioca.

Pozitivni član	Uporedivi negativni članovi
$j_1j_4j_5$	$-2j_1j_4^2, -j_1j_4j_7, -2j_4^2j_5, -j_4j_5j_7$
$j_1j_5j_6$	$-j_1j_6j_7, -4j_1j_6^2, -2j_5j_6^2, -j_5j_6j_7$

Dalja analiza stabilnosti na osnovu ovih podataka je moguća kao i u polaznom modelu uz neophodnu primenu novih aproksimacija da bi se uslovi stabilnosti dobili u upotrebljivom obliku, u funkciji konstanti brzina i koncentracija eksternih vrsta. Pošto je cilj ove analize samo ilustracija rada sa redukovanim modelima, dalja analiza uslova stabilnosti nije urađena.

4.2.1.7 NULKLINE

Modeli S1 i S4 sadrže po dve linearno zavisne interne vrste usled čega iz njihove jedine relacije stacionarnosti nije moguće izraziti stacionarno stanje, već se ona može shvatiti samo kao jednačina jedne (jedine) nulklina modela. Nažalost jedna nulklina nije dovoljna da se objasni mehanizam oscilovanja.

U modelu S2 bilo koja od dve navedene relacije stacionarnosti predstavlja jednačinu jedne nulklina. Razlika ove dve jednačine daje nam uslov:

$$\gamma = 1 \quad (4.172)$$

Prema tome, nulklina modela S2 seku se samo pod uslovom važenja jednačine (4.172), a pod ovim uslovom obe jednačine su identične. U opštem slučaju nulklina ovog modela se ne seku. Ni u ovom slučaju nulklina ne mogu poslužiti da se objasni mehanizam oscilovanja. To znači da modeli S1, S2 i S4 nisu pogodni za opisivanje dinamike u domenu relaksacionih oscilacija.

Za model S3 moguće je izraziti čak tri nulklina kao kombinacije po dve stacionarne relacije.

Tablica 4.25 Nulklina modela S3.

X i Y	$Y(\beta U + 1 + \delta - \beta) = U(\delta U + 1)$
X i U	$Y = \gamma U - \beta Y^2 - \beta - \gamma + 1$
Y i U	$(1 + \delta - \beta)(\gamma U - Y + 1 - \beta - \gamma) = \beta YU(\beta Y^2 - \delta U - 1)$

Iako se interne vrste modela S3, u eksperimentalnim sistemima realno ponašaju kao "brze", principijelno je moguće smatrati jednu od internih vrsta X, Y ili U, modela S3, sporom vrstom i uraditi analizu jednačina nulklina, (Tablica 4.25), kako je to pokazano u poglavlju 4.1.7 za polazni model. Međutim, pošto je cilj ovog rada da se pokaže mogućnost analize različitih redukovanih modela, dovoljno je uočiti samo osnovne karakteristike dobijenih nulklina. Prvo, u njima se ne javlja vrsta X, što znači da nulklina leže u ravni Y-U. Zatim, samo treća nulklina, (koja odgovara stacionarnosti vrsta Y i U), ima kubnu zavisnost od Y, što omogućuje da pri povoljno izabranim vrednostima parametara zavisnost $U(Y)$ pokazuje minimum i maksimum. Tako se treća nulklina izdvaja kao kandidat za dalju analizu modela S3, koja neće biti predmet ovog rada.

4.2.1.8 KRATKI PREGLED

Sam postupak redukcije u ovom odeljku je uspešno primenjen, i dobijeni su redukovani modeli S1, S2, S3 i S4. Određene su ekstremne struje ovih modela, modeli su uspešno normirani i identifikovani su uslovi nestabilnosti.

Model	Opis
S1	Redukovani model sa 1 parametrom
S2	Redukovani model sa 2 parametrima
S3	Redukovani model sa 3 parametrima
S4	Redukovani model sa 4 parametrima

U nastavku su prikazani rezultati redukcije i normiranja modela. Svaki model je opisan sa svojim parametrima i uslovima nestabilnosti. Takođe su prikazani i rezultati simulacija i analize osjetljivosti. Ovi rezultati su ključni za razumijevanje ponašanja sistema u različitim uslovima. Takođe su prikazani i rezultati optimizacije i kalibracije modela. Ovi rezultati su ključni za poboljšanje tačnosti modela i njegovu sposobnost predviđanja stvarnog ponašanja sistema. Na kraju ovog odeljka su prikazani i rezultati validacije modela. Ovi rezultati su ključni za potvrđivanje tačnosti modela i njegovu sposobnost predviđanja stvarnog ponašanja sistema.

4.2.2 REDUKCIJA POLAZNOG MODELA ISKLJUČIVANJEM STRUJA

Isključivanjem brzih ravnoteža u prethodnom poglavlju, (4.2.1), implicitno su isključivane i neke ekstremne struje polaznog modela, ali tada je ovaj efekat bio samo posledica korišćenog pristupa. U osnovi postupka isključivanja brzih ravnoteža je bila pretpostavka da najbrže reakcije nisu jako spregnute sa ostalim procesima, što je omogućilo da se njihov efekat izdvoji i izrazi kroz jednostavne algebarske relacije. U tako redukovanim modelima javljale su se i nove struje, kojih u polaznom modelu nema.

Naprotiv, redukcija modela isključivanjem struja se zasniva na pretpostavci da samo najbrži reakcioni putevi imaju znatnog uticaja na dinamiku sistema, dok je sporije reakcione puteve moguće zanemariti. Isključivanjem celih reakcionih puteva dobija se definitivno pojednostavljenje bez pojave dodatnih novih struja.

4.2.2.1 IZBOR EKSTREMNIH STRUJA

Pokazano je da nisu sve ekstremne struje polaznog modela M(1-8) jednako značajne (poglavlja 4.1.3 i 4.1.6). Neke struje, (E_2 i E_3), imaju veliki udeo j_i u ustaljenom stanju polaznog modela. Ove struje treba da zadrže važnu ulogu i u modelima redukovanim postupkom isključenja struja. Zato će struje E_2 i E_3 biti uključene i u sve redukovane modele u ovom poglavlju.

Najbitnija stvar kod redukcije modela jeste da redukovani model mora da odražava osnovne osobine polaznog modela a u slučaju modela oscilatornih reakcija osnovna osobina je mogućnost oscilovanja. Kritične petlje, kao izvori oscilatorne nestabilnosti, nađene su samo u strujama E_4 , E_5 i E_6 polaznog modela (poglavlje 4.1.8). Zato bar jedna od ovih struja treba da bude uključena i u redukovane modele.

Tako, polazni model M(1-8) može da se redukuje uvođenjem aproksimacije da su samo neke od ekstremnih struja modela zaista bitne, tako što se za udele drugih ekstremnih struja uzima da važi $j_i \approx 0$ (videti reakcioni politop, Slika 4.2). Ovakav postupak je analogan isključivanju iz modela određenih reakcija. Prema dostupnim eksperimentalnim podacima u uslovima oscilatornog odigravanja reakcije BL (konstante brzina date su na str 85, a numerički izračunate stacionarne brzine u toku simulacije na slici, Slika 4.6) najbrža je reakcija hidrolize joda, a relativno su spore reakcije (R 4.1), (R 4.-1), (R 4.7) i (R 4.8). Isključivanjem struja koje sadrže ove relativno spore reakcije redukovali smo polazni model na više načina, (Tablica 4.26).

Namera autora nije bila da prikaže sve moguće kombinacije struja koje dovode do uspešne redukcije. Između ostalog, poznato je da iz modela M(1-8) može da se isključi i samo reakcija (R 4.8), čime se takođe dobija zanimljiv model koji osciluje⁷⁵. Sličan uspeh je moguće postići i eliminacijom reakcije (R 4.7), a vrlo verovatno i pojedinačnim isključivanjem reakcija (R 4.1) i (R 4.-1) možemo dobiti modele koji osciluju.

Ovde su za redukciju izabrane kombinacije reakcionih puteva, koje odgovaraju ekstremnim slučajevima, s namerom da se modeli redukcijom maksimalno pojednostave. Pritom su reakcije (R 4.2), (R 4.5) i (R 4.6) zadržane u svim redukovanim modelima, jer na osnovu rezultata analize polaznog modela, (Slika 4.6), u intervalu oscilatorne evolucije sistema, ove reakcije brzinom znatno prevazilaze relativno spore reakcije (R 4.1), (R 4.-1), (R 4.7) i (R 4.8).

Tablicom je prikazano uz oznaku redukovanog modela, od kojih reakcija se sastoji, i koje struje polaznog modela su u njemu zanemarene, (Tablica 4.26). Od polaznog modela M(1-8) dobijeni su redukovani modeli M(1-6), M(2-8) i M(2-6), koji predstavljaju njegove ekstremne slučajeve pri malim vrednostima udela nekih ekstremnih struja.

Tablica 4.26 Modeli dobijeni isključivanjem manje značajnih struja. Naznačene su reakcije polaznog modela i ekstremne struje koje su uključene u redukovanim modelima, kao i brzine reakcija i udeli struja koje smatramo zanemarljivim.

M(1-8)	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
(R 4.1) - (R 4.8)	(R 4.1)-(R 4.6)	(R 4.2) - (R 4.8)	(R 4.2) - (R 4.6)
	($r_7=r_8=0$)	($r_1=r_{-1}=0$)	($r_1=r_{-1}=r_7=r_8=0$)
$E_1, E_2, E_3, E_4, E_5, E_6, E_7$	E_1, E_2, E_3, E_4	E_2, E_3, E_4, E_7	E_2, E_3, E_4
	($j_5=j_6=j_7=0$)	($j_1=j_5=j_6=0$)	($j_1=j_5=j_6=j_7=0$)

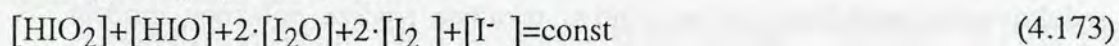
Iz podataka pokazanih u Tablici 4. vidi se da isključivanje malog broja reakcija (2 od 11) dovodi do znatnog smanjenja broja ekstremnih struja (3 od 7). Zahvaljujući ovako efikasnoj redukciji dolazi do znatnog pojednostavljenja nekih koraka u analizi modela.

Model M(1-6) je u stvari originalni Schmitz-ov model reakcije BL od koga su nadogradnjom nastali modeli M(1-7)³⁰ i M(1-8)²¹. Pored toga i model M(2-8) je već delimično analiziran u radu 75.

4.2.2.2 IZBOR INTERNIH VRSTA

Kao i kod polaznog modela M(1-8), analiza redukovanih modela počinje izborom linearno nezavisnih internih vrsta. Stehiometrijske matrice redukovanih

modela u ovom slučaju je lako dobiti od stehiometrijske matrice polaznog modela, uzimanjem samo onih kolona koje odgovaraju reakcijama, koje su uključene u dati redukovani model. Rang stehiometrijskih matrica redukovanih modela M(1-6) i M(2-8) iznosi 6 kao i za polazni model M(1-8), a za redukovani model M(2-6), rang stehiometrijske matrice je manji i iznosi 5. Smanjenje ranga stehiometrijske matrice za redukovani model M(2-6) je posledica smanjenja ukupnog broja vrsta u modelu u kome se više ne javlja jodatni jon IO_3^- . Iz istog razloga se kod ovog modela javlja drugačija, za jednu vrstu kraća, relacija održanja broja jodnih atoma.



Iz navedene relacije održanja (4.173) sada treba eliminisati neku drugu jodnu vrstu. U realnom sistemu jedino I_2 ima relativno veliku koncentraciju u odnosu na ostale interne jodne vrste modela M(1-8), pa je zato u modelu M(2-6) ova vrsta tretirana kao eksterna. Ovakav izbor, iako deluje logičan i najbolji ipak nije idealan jer je uloga joda u mehanizmu oscilovanja modela M(1-8) veoma specifična, kao što je pokazano u odeljku o nulklinama polaznog modela. Alternativno je moguće izabrati HIO_2 kao eksternu vrstu za ovaj model jer analiza stacionarnih stanja modela M(1-8) pokazuje da ova vrsta ima specifično mesto bar u trivijalnom rešenju, ali je takav izbor teško opravdati na osnovu eksperimentalnih podataka.

Zapravo svih pet linearno zavisnih jodnih vrsta ovog modela su po svojoj ulozi u procesu interne vrste. Zato je najispravnije izabrati jednu od njih i njenu koncentraciju u izrazima za brzine reakcija zameniti iz jednačine (4.173). Pri tom je moguće izabrati bilo koju vrstu ali je najjednostavnije izabrati jod, jer on utiče na brzinu samo jedne reakcije. (U ovom modelu i HIO_2 se javlja samo u jednom izrazu, za (R 4.2)) Međutim, izrazi za brzine se pri ovakvom postupku usložnjavaju,³ tako da sama redukcija modela do ovog nivoa gubi prvobitni smisao. Ako uočimo da je koncentracija joda u reakcionom sistemu ipak daleko veća od koncentracije ostalih vrsta, jednačinu (4.173) je moguće napisati u skraćenom obliku:



Tako ponovo dolazimo u situaciju da jod tretiramo kao eksternu vrstu u modelu M(2-6).

Prema tome interne vrste modela M(1-6) i M(2-8) su iste kao i u polaznom modelu M(1-8): HIO_2 , HIO , I_2O , I_2 i I^- , a za model M(2-6) samo: HIO_2 , HIO , I_2O i I^- .

4.2.2.3 RELACIJE STACIONARNOSTI

Odgovarajuće relacije stacionarnosti za modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6), mogu se izvesti direktno iz relacija stacionarnosti za model M(1-8), izjednačavanjem sa nulom brzina odgovarajućih reakcija:

Tablica 4.27 Relacije stacionarnosti redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6)

	M(1-6)
S ₁	$r_{-1}+r_{-4}+r_5=r_1+r_2+r_4$
S ₂	$r_1+2 \cdot r_3+r_{-4}+r_6=r_{-1}+2 \cdot r_{-3}+r_4+r_5$
S ₃	$r_1+r_6=r_{-1}+r_2$
S ₄	$r_2+r_{-3}=r_3+r_6$
S ₅	$r_4=r_{-4}$
	M(2-8)
S ₁	$r_{-4}+r_5=r_2+r_4$
S ₂	$2 \cdot r_3+r_{-4}+r_6=2 \cdot r_{-3}+r_4+r_5$
S ₃	$r_6+r_8=r_2+r_7$
S ₄	$r_2+r_{-3}=r_3+r_6$
S ₅	$r_4=r_{-4}$
	M(2-6)
S ₁	$r_{-4}+r_5=r_2+r_4$
S ₂	$2 \cdot r_3+r_{-4}+r_6=2 \cdot r_{-3}+r_4+r_5$
S ₃	$r_6=r_2$
S ₄	$r_2+r_{-3}=r_3+r_6$
S ₅	$r_4=r_{-4}$

Jednostavnije relacije stacionarnosti se mogu dobiti ako se reakcione brzine izraze u funkciji udela ekstremnih struja:

Tablica 4.28 Reakcione brzine redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6) u funkciji udela ekstremnih struja

M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
$r_1=r_{-1}=j_1$		
$r_3=r_{-3}=j_2$	$r_3=r_{-3}=j_2$	$r_3=r_{-3}=j_2$
$r_4=r_{-4}=j_3$	$r_4=r_{-4}=j_3$	$r_4=r_{-4}=j_3$
$r_2=r_5=r_6=j_4$	$r_2=r_5=r_6=j_4$	$r_2=r_5=r_6=j_4$
	$r_7=r_8=j_7$	

Za poređenje sa polaznim modelom, korisnije je pojednostaviti stacionarne relacije istim linearnim kombinacijama, (Tablica 4.6), koje su korišćene u polaznom modelu:

Tablica 4.29 Pojednostavljene relacije stacionarnosti i linearne kombinacije polaznih jednačina kojima je dobijeno pojednostavljenje.

Oznaka	Linearna kombinacija	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
L ₁	$2S_1+S_2+S_3+2S_4+3S_5$	$r_5 = r_2$	$r_5 + r_8 = r_2 + r_7$	$r_5 = r_2$
L ₂	$S_1+S_2+S_3+2S_4+2S_5$	$r_1 = r_{-1}$	$r_8 = r_7$	$0 = 0$
L ₃	$S_1+S_2+2S_4+2S_5$	$r_2 = r_6$	$r_2 = r_6$	$r_2 = r_6$
L ₄	$S_1+S_2+S_4+2S_5$	$r_3=r_{-3}$	$r_3=r_{-3}$	$r_3=r_{-3}$
	S_5	$r_4=r_{-4}$	$r_4=r_{-4}$	$r_4=r_{-4}$

U notaciji ekstremnih struja, važenje gore izvedenih relacija stacionarnosti je još očiglednije za ove redukovane modele nego što je to bio slučaj za polazni model M(1-8), jer za ova tri modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6) u stacionarnom stanju važe jednostavnije relacije, (Tablica 4.28). Tako se zamenom izraza za brzine reakcija odgovarajućim udelima struja (Tablica 4.28) dobija potpuno ekvivalentna Tablica 4.30 koja na očigledan način potvrđuje važenje uprošćenih relacija iz prethodne tablice, (Tablica 4.29).

Tablica 4.30 Pojednostavljene relacije stacionarnosti i linearne kombinacije polaznih jednačina izražene preko udela ekstremnih struja.

Oznaka	Linearna kombinacija	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
L ₁	$2S_1+S_2+S_3+2S_4+3S_5$	$j_4 = j_4$	$j_4 + j_7 = j_4 + j_7$	$j_4 = j_4$
L ₂	$S_1+S_2+S_3+2S_4+2S_5$	$j_1 = j_1$	$j_7 = j_7$	$0 = 0$
L ₃	$S_1+S_2+2S_4+2S_5$	$j_4 = j_4$	$j_4 = j_4$	$j_4 = j_4$
L ₄	$S_1+S_2+S_4+2S_5$	$j_2=j_2$	$j_2=j_2$	$j_2=j_2$
	S_5	$j_3=j_3$	$j_3=j_3$	$j_3=j_3$

U sledećoj tablici, (Tablica 4.31) su data uporedo rešenja stacionarnih relacija za polazni model M(1-8) i za tri redukovana modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6). Radi lakšeg poređenja sa polaznim modelom, rešenja polaznog modela (M(1-8))

su data u formi prikazanoj u radu 75, preko bezdimenzionalnog parametra P, (jednačina (4.67), poglavlje 4.1.5).

Pošto su relacije stacionarnosti redukovanih modela znatno jednostavnije u ovom slučaju je bilo moguće doći do kompletno eksplicitnog rešenja, tj. koncentracije svih vrsta su izražene eksplicitno preko konstanti brzina. U svim slučajevima se javlja po jedno trivijalno rešenje koje odgovara nultim stacionarnim koncentracijama svih vrsta osim HIO₂. Stacionarna koncentracija HIO₂ u trivijalnom rešenju se razlikuje od modela do modela. U trivijalnom slučaju, (Tablica 4.31), u modelima M(1-8) i M(2-8) stacionarna koncentracija HIO₂ je određena strujom E₇, u modelu M(1-6) (koji ne sadrži struju E₇) koncentracija HIO₂ je potpuno neodređena a u modelu M(2-6) sva prisutna količina atoma joda se, prema zakonu održanja mase, u ovom slučaju nalazi u obliku HIO₂ vrste.

U slučaju sva tri redukovana modela, netrivialno rešenje sistema je jedinstveno, što znači da u sva tri slučaja postoji samo po jedno stacionarno stanje. Tablica 4.31 pokazuje da su ova rešenja međusobno različita za stacionarne koncentracije I⁻ i HIO₂ vrsta. Stacionarne koncentracije HIO vrste su jednake u sva tri slučaja redukovanih modela, kao i stacionarne koncentracije I₂O vrste. Pri tom se od polaznog modela rešenja za HIO razlikuju samo za faktor P, a rešenja za I₂O se od polaznog modela razlikuju za faktor P². Zanimljivo je uočiti takođe i da je proizvod stacionarnih koncentracija HIO₂ i I⁻ vrsta jednak kao i u polaznom modelu M(1-8) i iznosi

$$[HIO_2]_{ss} [I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5}{k_2} \quad (4.175)$$

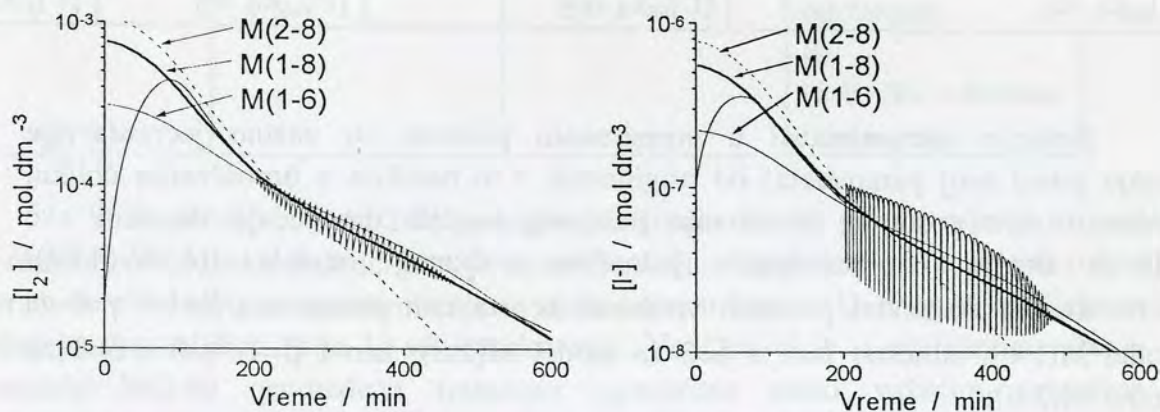
Ovakva sličnost dobijenih rešenja ukazuje na značaj koji podsistemi reakcija opisanih modelima M(1-6), M(2-8) i M(2-6), imaju za ponašanje modela M(1-8), u kome su sadržani.

Tablica 4.31 Rešenja stacionarnih relacija polaznog modela M(1-8) i redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6)

	M(1-8)	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
I ⁻	$[I^-]_{ss} = \frac{k_3 k_5^2 k_7}{k_2 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)]}$	$[I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \sqrt{\frac{k_5 k_{-1}}{k_2 k_1}}$	$[I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5 k_7}{k_2 k_8}$	$[I^-]_{ss} = \frac{k_6 k_{-3}}{k_5 k_3} \frac{k_{-4}}{k_4} [I_2]_{ss}$
HIO	$[HIO]_{ss} = \frac{k_3 k_5}{k_{-3} k_6 P}$	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$
HIO ₂	$[HIO_2]_{ss} = \frac{[k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)]}{k_{-3} k_6 k_7}$	$[HIO_2]_{ss} = \sqrt{\frac{k_5 k_1}{k_2 k_{-1}}}$	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7}$	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \right)^2 \frac{k_5}{k_2} \frac{1}{[I_2]_{ss}}$
I ₂ O	$[I_2O]_{ss} = \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6^2 P^2}$	$[I_2O]_{ss} = \left(\frac{k_5}{k_6} \right)^2 \frac{k_3}{k_{-3}}$	$[I_2O]_{ss} = \left(\frac{k_5}{k_6} \right)^2 \frac{k_3}{k_{-3}}$	$[I_2O]_{ss} = \left(\frac{k_5}{k_6} \right)^2 \frac{k_3}{k_{-3}}$
I ₂	$[I_2]_{ss} = \frac{k_4 k_3^2 k_5^3 k_7}{k_{-4} k_2 k_{-3} k_6 [k_{-3} k_6 k_8 P^2 + k_3 k_5^2 (P-1)] P}$	$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \right)^2 \sqrt{\frac{k_5 k_{-1}}{k_2 k_1}}$	$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \right)^2 \frac{k_5 k_7}{k_2 k_8}$	[I ₂] _{ss} je ograničeno relacijom održanja materije
Trivijalno rešenje	$[I^-]_{ss} = [HIO]_{ss} = [I_2O]_{ss} = [I_2]_{ss} = 0$			
	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7}$	$[HIO_2]_{ss} = ?$	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7}$	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7}$

Numerička simulacija na bazi modela M(2-6) pod svim testiranim uslovima pokazuje samo bistabilnost, i to tako što zavisno od početne koncentracije HIO_2 sistem odlazi u jedno ili drugo stacionarno stanje. Tek se na bazi analize stabilnosti može zaključiti da li je to tako u celom faznom prostoru. Za razliku, rezultati numeričke simulacije koji su dati u jednom od sledećih poglavlja pokazuju da modeli M(1-8), M(1-6) i M(2-8) mogu pri istom izboru konstanti da opišu oscilatorno ponašanje sistema BL na više ili manje zadovoljavajući način. Pošto se oscilacije u koncentraciji intermedijera dešavaju oko vrednosti koja odgovara nestabilnom stacionarnom stanju, dobijeni rezultati pružaju mogućnost da se makar grubo, uporede rezultati eksperimentalnih merenja i predviđanja koja daju modeli zavisno od vrednosti konstanti brzina.

Uticaj modela M(1-6) i M(2-8) na dinamiku modela M(1-8) je očigledan već kroz položaje stacionarnih stanja, prikazane na slici:



Slika 4.14 Stacionarna stanja M(1-8), M(1-6) i M(2-8)

Na slici se vidi da je stacionarno stanje modela M(1-8) u početku bliže stacionarnom stanju podmodela M(2-8) a na kraju stacionarnom stanju podmodela M(1-6). Tako i struje menjaju relativni značaj u toku simulacije, sa opadanjem udela struje E_7 raste udeo struje E_1 .

4.2.2.4 NORMIRANJE STACIONARNIH RELACIJA

Normiranje stacionarnih relacija u redukovanim modelima M(1-6), M(2-8) i M(2-6) je moguće izvesti na isti način kao što je to učinjeno u polaznom modelu. Međutim, zahvaljujući podesno izabranom normiranju parametara

polaznog modela dovoljno je u jednačinama koje definišu parametre (Tablica 4.5) pravilno anulirati j -ove uz odgovarajuće struje i dobijaju se sledeće vrednosti bezdimenzionih parametara:

Tablica 4.32 Vrednosti bezdimenzionih parametara u polaznom modelu i u redukovanim modelima M(1-6), M(2-8) i M(2-6)

	M(1-8)	M(1-6) $j_5=j_6=j_7=0$	M(2-8) $j_1=j_5=j_6=0$	M(2-6) $j_1=j_5=j_6=j_7=0$
β	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_6 k_{.3} / k_5 k_3$	1	1	1
γ	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_7 k_6 k_{.3} / k_2 k_5 k_3 [\text{I}^-]_{\text{ss}}$	0	$k_8 k_6 k_{.3} / k_5 k_5 k_3$	0
δ	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}^2 k_{.1} k_6 k_{.3} / k_2 k_5 k_3 [\text{I}^-]_{\text{ss}}$	$(k_{.1} / k_2) (k_1 k_2 / k_{.1} k_5)^{1/2}$	0	0
ξ	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_{.3} / k_5$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_{.3} / k_5$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_{.3} / k_5$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}} k_{.3} / k_5$
μ	$[\text{I}^-]_{\text{ss}} k_4 / k_5$	$[\text{I}^-]_{\text{ss}} k_4 / k_5$	$[\text{I}^-]_{\text{ss}} k_4 / k_5$	$[\text{I}^-]_{\text{ss}} k_4 / k_5$

Relacije stacionarnosti u normiranom prostoru su znatno jednostavnije (imaju manji broj parametara) od originalnih, i to naročito u uprošćenom obliku. Podesan izbor postupka normiranja polaznog modela omogućuje da se i ove relacije dobiju iz normiranih jednačina polaznog modela ((4.86)-(4.90)) jednostavnom zamenom poznatih vrednosti konstantnih parametara $\beta=1$ i $\gamma=0$ za model M(1-6), odnosno $\beta=1$ i $\delta=0$ za model M(2-8), kao i $\beta=1$, $\gamma=0$ i $\delta=0$ za model M(2-6):

Tablica 4.33 Uprošćene relacije stacionarnosti redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6) u normiranom obliku.

	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
1	$Y = XU$	$Y + \gamma = XU + \gamma U$	$Y = XU$
2	$X = YU$	$1 = U$	$0 = 0$
3	$V = XU$	$V = XU$	$V = XU$
4	$V = Y^2$	$V = Y^2$	$V = Y^2$
5	$Z = XY$	$Z = XY$	$Z = XY$

Rešenja sistema jednačina iz prethodne tablice, (Tablica 4.33), se dobijaju elementarnim matematičkim postupcima i data su u tablici:

Tablica 4.34 Vrednosti bezdimenzionih koncentracija u stacionarnom stanju dobijene rešavanjem sistema jednačina iz tablice 10 za modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6).

	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
Netrivijalno rešenje	$X=Y=Z=U=V=1$	$X=Y=Z=U=V=1$	$X=Y=Z=U=V=1$ ili $Y=V=1, X=Z,$ $U=1/Z$ $Z=\text{određeno}$ održanjem
Trivijalno rešenje	$X=Y=Z=V=0$ $U=?$	$X=Y=Z=V=0$ $U=1$	$Y=Z=V=0, X=0,$ $U=\text{određeno}$ održanjem Ili $U=0, X=\text{određeno}$ održanjem

Modele M(1-6) i M(2-8) je lakše prodiskutovati. U prvom rešenju su sve promenljive jednake jedinici što je samo posledica činjenice da je normiranje i urađeno u odnosu na koncentracije u stacionarnom stanju. U drugom trivijalnom slučaju sve veličine osim U su jednake nuli. Veličina U je u trivijalnom rešenju modela M(1-6) neodređena (odnosno ograničena samo važećim zakonima održanja) a u modelu M(2-8) jednaka jedinici, (Tablica 4.31).

U modelu M(2-6), osnovno rešenje $X=U=1$ je samo jedna od mogućnosti koje zadovoljavaju jednačinu $XU=1$. Ova relacija omogućava nam samo da konstatujemo uzajamno recipročan odnos ove dve veličine, a još jasnije dolazi do izražaja u trivijalnom rešenju.

Na očigledan način je pokazano da modeli M(1-6) i M(2-8) imaju samo jedno netrivialno rešenje za neravnotežno stacionarno, odnosno ustaljeno stanje. Model M(2-6) takođe ima jedno netrivialno rešenje relacija stacionarnosti, ali dobijeno rešenje zavisi od veličine Z koja je određena održanjem materije u sistemu i početnim vrednostima koncentracija. Ovaj poslednji model ima dva trivijalna rešenja sa međusobno recipročnim odnosom veličina X i U.

Činjenica da modeli M(1-6) i M(2-8) imaju isključivo jedinstveno rešenje za ustaljeno stanje, a da model M(1-8) pod određenim uslovima ima više rešenja, (poglavlje 4.1.5.1), upozorava nas na činjenicu da pri naizgled bezazlenoj modifikaciji modela, dodavanjem novih reakcija, možemo izazvati kvalitativno nove fenomene.

Posmatranjem slike, (Slika 4.14), uočava se da se kinetika modela M(1-8) "lomi" u trenutku kada stacionarna stanja sva tri modela, M(1-8), M(1-6) i M(2-8), prolaze kroz istu tačku. Možemo očekivati da ovakva "bifurkacija", ili infleksija kinetike, odgovara kvalitativnoj promeni oblika oscilacija, ili još pre samog oscilograma, u eksperimentalnom sistemu. Ovaj trenutak ne mora obavezno da se vezuje za oscilatorni interval reakcije i može se identifikovati poređenjem izraza za stacionarne koncentracije, kao trenutak u kome koncentracija vodonikperoksida dostiže vrednost:

$$[H_2O_2]_{\text{inf}} = \frac{k_2 k_8^0}{k_5^0 k_7^0} \sqrt{\frac{k_1}{k_{-1}}} \quad (4.176)$$

Ova relacija je dobijena izjednačavanjem stacionarnih koncentracija jodida za modele M(1-6) i M(2-8). Ovako jednostavna relacija omogućuje eksperimentalno određivanje navedenog odnosa konstanti, (4.176). Za ovakav eksperiment neophodno je iz praćenja vremenske evolucije jodida odrediti tačku infleksije na osnovu nagle promene srednje brzine procesa. U okolini ove tačke treba izmeriti koncentraciju vodonikperoksida koja je tada jednaka izrazu (4.176).

4.2.2.5 USLOV STABILNOSTI MODELA M(1-6), M(2-8) i M(2-6)

Linearizovana matrica $V(j)$ za redukovani model M(1-6) glasi:

$$V(j) = \begin{bmatrix} (j_1 + j_3 + j_4) & (-j_1 + j_3 - j_4) & (-j_1 + j_4) & 0 & -j_3 \\ (-j_1 + j_3) & (j_1 + 4j_2 + j_3 + j_4) & j_1 & (-2j_2 - j_4) & -j_3 \\ (-j_1 + j_4) & j_1 & (j_1 + j_4) & (-j_4) & 0 \\ -j_4 & -2j_2 & -j_4 & j_4 & 0 \\ -j_3 & -j_3 & 0 & 0 & j_3 \end{bmatrix} \quad (4.177)$$

Za model M(2-8) ova matrica glasi:

$$V(j) = \begin{bmatrix} (j_3 + j_4) & (j_3 - j_4) & j_4 & 0 & -j_3 \\ j_3 & (4j_2 + j_3 + j_4) & 0 & (-2j_2 - j_4) & -j_3 \\ j_4 & 0 & (j_4 + j_7) & -j_4 & 0 \\ -j_4 & -2j_2 & -j_4 & j_4 & 0 \\ -j_3 & -j_3 & 0 & 0 & j_3 \end{bmatrix} \quad (4.178)$$

Za model M(2-6) ista matrica ima oblik:

$$V(j) = \begin{bmatrix} (j_3 + j_4) & (j_3 - j_4) & j_4 & 0 \\ j_3 & (4j_2 + j_3 + j_4) & 0 & (-2j_2 - j_4) \\ j_4 & 0 & j_4 & -j_4 \\ -j_4 & -2j_2 & -j_4 & j_4 \end{bmatrix} \quad (4.179)$$

Ove tri matrice se zahvaljujući pogodnostima metode redukcije modela direktno dobijaju iz odgovarajuće matrice polaznog modela M(1-8) jednostavnim izborom članova koji odgovaraju strujama prisutnim u redukovanom modelu, (Tablica 4.26).

Najbitnije zapažanje je da modeli M(1-6) i M(2-8) u najvišem koeficijentu karakterističnog polinoma (α_5) imaju samo po jedan član. Za model M(1-6) to je $2j_1j_2j_3j_4^2$ a za model M(2-8) to je član $j_2j_3j_4^2j_7$ koji su očigledno uvek pozitivni, što znači da ovi modeli ne mogu ispoljiti bifurkaciju sedlaste tačke. Za razliku od njih model M(2-6) takođe ima samo jedan član u najvišem koeficijentu karakterističnog polinoma (α_4) ali je ovaj član uvek negativan $-2j_2j_3j_4^2$, usled čega ovaj redukovani model pokazuje sasvim drugačiju (u odnosu na polazni model), nestabilnost tipa sedlaste tačke, što je u skladu sa numeričkim simulacijama opisanim na strani 152. Za analizu Hopfove bifurkacije, u opštem slučaju, potrebno je izračunati Hurwitz-ove determinante ili bar determinante Γ_k , ali njihova detaljna analiza je relativno komplikovana, a na polaznom modelu se pokazalo da je izvor nestabilnosti prisutan već na nivou minora linearnog operatora.

Negativni minor se u sva tri modela javlja najpre u koeficijentu α_3 , koji za model M(1-6) ima 43 sabirka, a za model M(2-8) 34 sabirka od čega je čak po 19 susedno negativnom verteksu. Zato smo se u slučaju ova dva modela ograničili na analizu negativnih minora, dok je za model M(2-6) bila moguća i analiza koeficijentata karakterističnog polinoma α .

Negativni minor je u sva tri redukovana modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6), kao i u modelu M(1-8) najpre nađen u koeficijentu α_3 karakterističnog polinoma i to uz kombinaciju H_1O, H_1O_2, I_2O kao i u polaznom modelu. Negativni koeficijent (-1) se u ovom minoru javlja uz član $j_2j_4^2$ i to za sve navedene modele, kao i za polazni model (poglavljje 4.1.6.1).

U slučaju modela M(1-6) negativni minor daje doprinos:

$$h_2h_3h_4(8j_1j_2j_4 + j_1j_2j_3 + 2j_1j_4^2 + j_1j_3j_4 + j_2j_3j_4 - j_2j_4^2) \quad (4.180)$$

Svi članovi ovog minora su rogljevi, odnosno svaki od njih može da dominira pod odgovarajućim uslovima. Pod uslovima kada je dominantan negativni član, samo susedni rogljevi eksponomijalnog politopa mogu da

konkurišu (i članovi na susednim ivicama politopa, ako postoje) a to su $8j_1j_2j_4$, $2j_1j_4^2$ i $j_2j_3j_4$, koji daju sledeće relacije za uslov nestabilnosti:

$$j_4 > 8j_1; j_2 > 2j_1; j_4 > j_3. \quad (4.181)$$

Za razliku od polaznog modela u slučaju redukovanog modela moguće je izraziti ove uslove stabilnosti i preko konstanti brzina:

$$\sqrt{\frac{k_2 k_5}{k_1 k_{-1}}} > 8; \quad \frac{k_2}{k_6} \sqrt{\frac{k_2 k_5 k_{-1}}{k_1^3}} > 2; \quad \frac{k_6 k_{-3}}{k_4 k_3} \sqrt{\frac{k_2 k_1}{k_5 k_{-1}}} > 1 \quad (4.182)$$

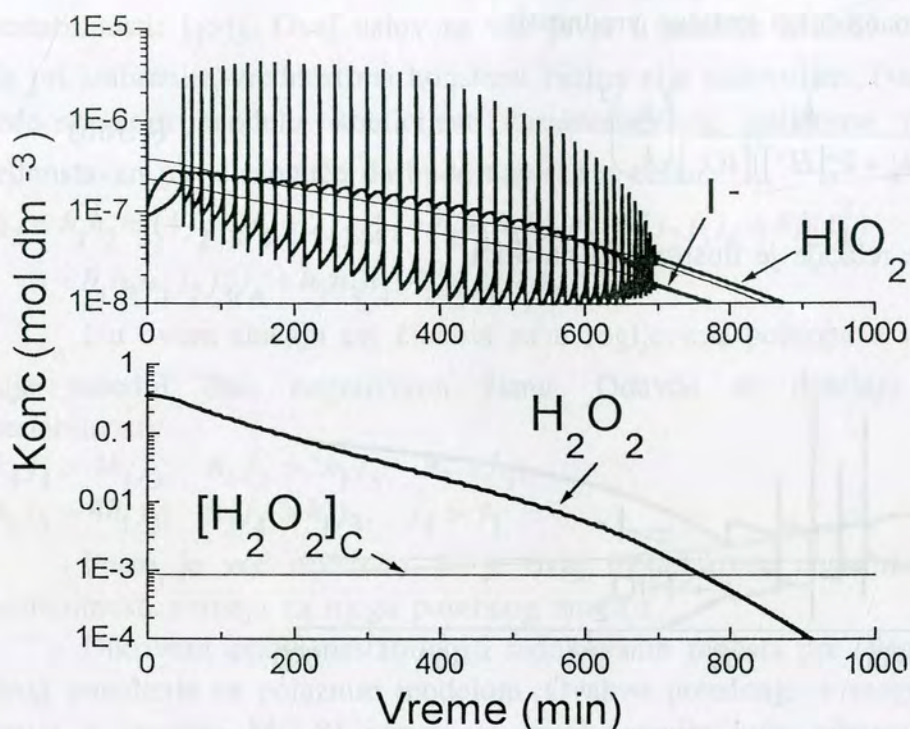
Pri našem izboru konstanti brzina prvi uslov je zadovoljen sve dok koncentracija vodonikperoksida ne opadne ispod kritične vrednosti:

$$[H_2O_2]_c = \frac{64}{k_2 (k_5' + k_5'' [H^+])} \quad (4.183)$$

$$k_1 k_{-1}$$

Drugi uslov je uvek zadovoljen, ali treći uslov nije zadovoljen nikada. Kao i kod polaznog modela ispostavlja se da ovaj negativni minor ne može biti izvor nestabilnosti koji uzrokuje pojavu oscilacija u modelu. Međutim, analizom preostala dva negativna minora četvrtog reda dolazi se do upravo ova dva važeća uslova u minoru koji uključuje i I_2 . Ovakva analiza nije urađena u modelu M(1-8) samo zato što tamo uopšte nije bilo moguće egzaktno izraziti udele struja pa zato nije bilo svrhe. (Ovo je međutim moguće u slučaju da jednu od slabih struja j_1 i j_7 smatramo beznačajnom u odgovarajućem delu procesa.)

Važenje uslova (4.183) je ilustrovano slikom, (Slika 4.15). Sa slike se vidi da do prestanka oscilacija ipak dolazi neposredno pre nego što koncentracija peroksida opadne ispod kritične vrednosti date izrazom (4.183), (Slika 4.15). S druge strane uslov da je stacionarna koncentracija jodida veća od stacionarne koncentracija HIO_2 u ovoj simulaciji uopšte nije zadovoljen iako, kao i u slučaju polaznog modela koeficijent α_3 samo pod tim uslovom može biti negativan. To znači da koeficijent α_3 nije izvor nestabilnosti koja uzrokuje oscilacije. Za lociranje izvora nestabilnosti, u slučaju modela M(1-6), neophodno je uzeti u obzir i više minore, odnosno povratne sprege sa više od 3 vrste.



Slika 4.15 Rezultati numeričke simulacije modela M(1-6) uz vrednosti konstanti brzina iz prethodnog odeljka. Uporedo su prikazane promene stacionarnih koncentracija jodidnog jona i HIO_2 kao i kritična vrednost koncentracije peroksida.

U slučaju modela M(2-8) negativni minor daje doprinos:

$$h_2 h_3 h_4 (8j_2 j_3 j_4 + j_2 j_3 j_7 + j_7 j_4^2 + 3j_2 j_4 j_7 + j_3 j_4 j_7 - j_2 j_4^2) \quad (4.184)$$

U ovom slučaju susedni rogljevi su $j_2 j_3 j_4$, $j_7 j_4^2$ i $3j_2 j_4 j_7$, koji daju sledeće relacije za uslov nestabilnosti:

$$j_4 > j_3; \quad j_2 > j_7; \quad j_4 > 3j_7. \quad (4.185)$$

Ovi uslovi izraženi preko konstanti brzina glase:

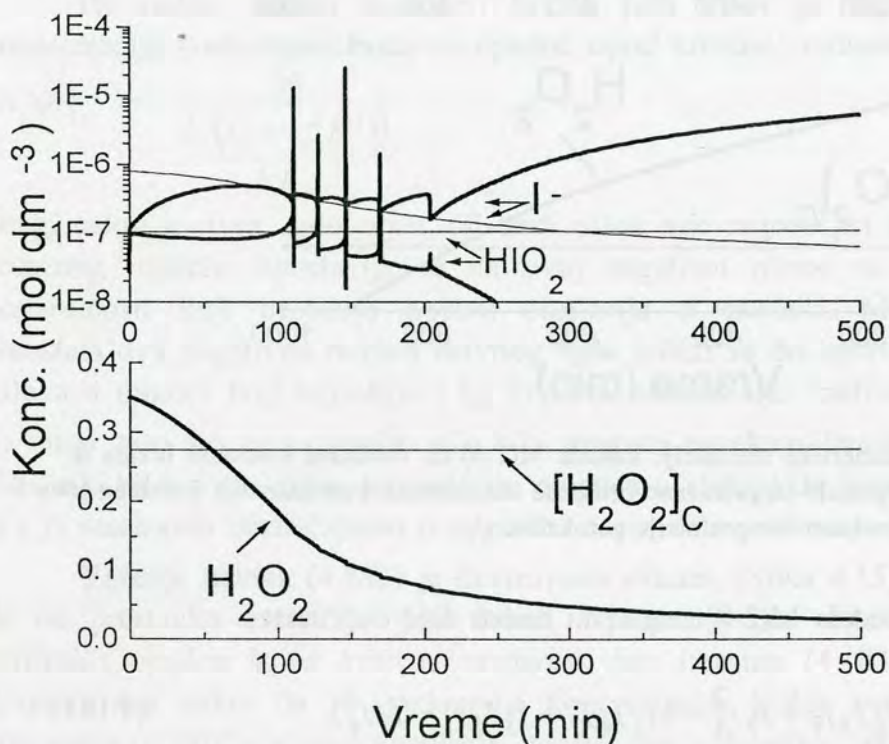
$$\frac{k_2 k_6 k_8 k_{-3}}{k_3 k_4 k_5 k_7} > 1 \quad ; \quad \frac{k_3 k_3}{k_{-3} k_8} \left(\frac{k_5}{k_6} \right)^2 > 1 \quad ; \quad \frac{k_3 k_5^2}{k_6 k_8 k_{-3}} > 3 \quad ;$$

Prvi od ovih uslova na žalost nije ispunjen pri učinjenom izboru konstanti brzina. Kao i kod modela M(1-6) ispostavlja se da ovaj minor ne može biti izvor

nestabilnosti koji uzrokuje pojavu oscilacija u modelu. Treći uslov važi pri svim koncentracijama peroksida. Drugi uslov važi pri koncentracijama vodonikperoksida manjim od kritične vrednosti:

$$[H_2O_2]_C = \frac{k_3}{k_{-3}} \frac{k_3}{(k'_8 + k''_8[H^+])} [IO_3^-] \left(\frac{k_5}{k_6}\right)^2 \quad (4.186)$$

Važenje ove relacije je ilustrovano na Slici 11.



Slika 4.16 Rezultati numeričke simulacije modela M(2-8) uz vrednosti konstanti brzina iz prethodnog odeljka. Uporedo su prikazane promene stacionarnih koncentracija jodidnog jona i HIO₂ kao i kritična vrednost koncentracije peroksida.

U simulaciji ovog modela, do oscilacija dolazi pod uslovima kada je koncentracija peroksida zaista manja od kritične vrednosti zadate uslovom 88. Osim toga oscilacije se ovde dešavaju u intervalu reakcije u kome važi i drugi uslov, da je stacionarna koncentracija jodida veća od stacionarne koncentracija HIO₂. Sve ovo međutim ne bi bilo bitno, jer prvi navedeni uslov nije ispunjen, pa odgovarajući pozitivni član dominira nad negativnim ali na sreću, kao i kod modela M(1-6), ista ova dva važeća uslova se dobijaju i analizom minora četvrtog reda koji uključuje i jod. Ispostavlja se da tek kroz spregu sa jodom dolazi do izražaja nestabilnost u oba modela.

Manji negativni minor modela M(2-6) je veoma jednostavan i daje doprinos u vidu razlike: $h_2 h_3 h_4 (j_2 j_3 j_4 - j_2 j_4^2)$ čemu odgovara uslov nestabilnosti: $j_4 > j_3$. Ovaj uslov se već javio u modelu M(2-8) i već je utvrđeno da pri izabranim vrednostima konstanti brzina nije zadovoljen. Pored toga u ovom jednostavnom modelu koeficijent karakterističnog polinoma α_3 je relativno jednostavan pa je moguće da bude napisan u celini:

$$\alpha_3 = h_1 h_2 h_3 (4j_2 j_3 j_4 + 2j_3 j_4^2) + h_1 h_2 h_4 (j_3 j_4^2 + 7j_2 j_3 j_4 + 4j_3 j_4^2) + h_1 h_3 h_4 j_2 j_3 j_4 + h_2 h_3 h_4 (j_2 j_3 j_4 - j_3 j_4^2) \quad (4.187)$$

I u ovom slučaju svi članovi su u rogljevima politopa a samo član $7j_2 j_3 j_4$ nije susedni član negativnom članu. Odavde se dobijaju sledeći uslovi nestabilnosti:

$$\begin{aligned} h_4 j_4 > 4h_1 j_3; \quad h_4 j_2 > 2h_1 j_3; \quad h_3 > h_1; \\ h_3 j_2 > 4h_1 j_3; \quad h_2 j_4 > h_1 j_3; \quad j_4 > j_3 \end{aligned} \quad (4.188)$$

Pošto je već utvrđeno da je ovaj model uvek nestabilan nađeni uslovi nestabilnosti nemaju za njega posebnog značaja.

Otkriveni uslovi nestabilnosti redukovanih modela pre svega su interesantni zbog poređenja sa polaznim modelom. Ovakvo poređenje je moguće ako se udeli struja u modelu M(1-8) izraze uz aproksimaciju koja odgovara redukovanom modelu iz koga je izražen uslov stabilnosti.

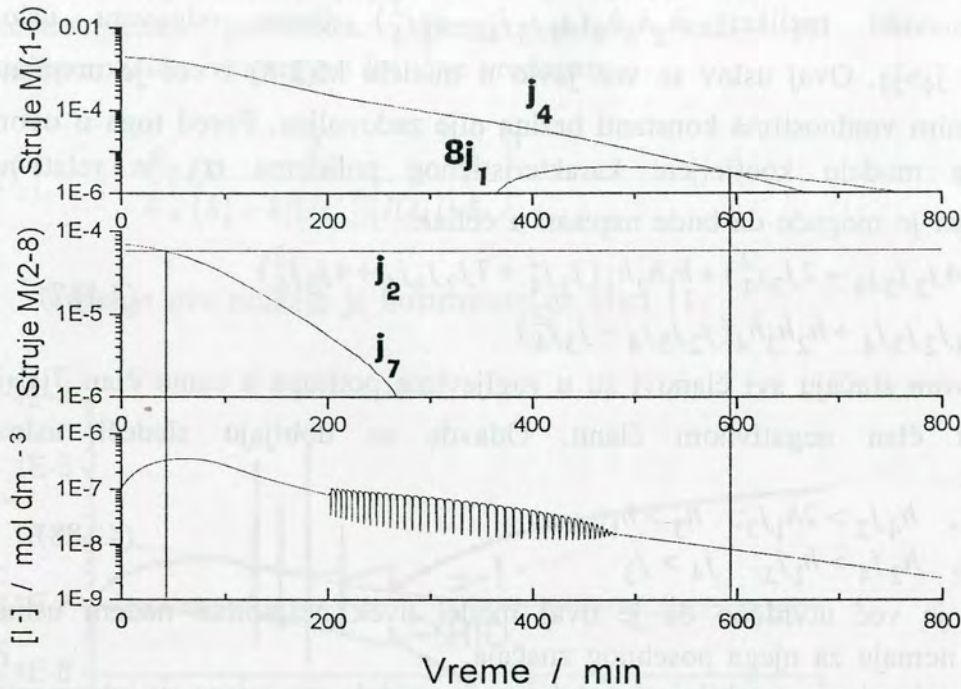
Primenom uslova $j_2 > j_7$, dobijenog za redukovani model M(2-8), upotrebom izraza za ekstremne struje polaznog modela uz aproksimaciju $j_1 = 0$, (Tablica 4.3), i korišćenjem izraza za stacionarne koncentracije modela M(2-8), dobijen je uslov:

$$k_{-3} \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \right)^2 > k_8 - k_{-1} \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_8}{k_7} \quad (4.189)$$

Primenom uslova $j_4 > 8j_1$, dobijenog za redukovani model M(1-6), upotrebom izraza za ekstremne struje polaznog modela uz aproksimaciju $j_7 = 0$, (Tablica 4.2), i korišćenjem izraza za stacionarne koncentracije modela M(1-6), dobijen je uslov:

$$k_5 \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} - k_7 \sqrt{\frac{k_5 k_1}{k_2 k_{-1}}} > 8 \left(k_{-1} \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \sqrt{\frac{k_5 k_1}{k_2 k_{-1}}} - k_8 \right) \quad (4.190)$$

Ovi uslovi daju grubu ali ispravnu aproksimaciju za tačke bifurkacije, koje mogu da se primene na polazni model M(1-8) (Slika 4.17).



Slika 4.17 Bifurkacioni uslovi dobijeni iz modela M(1-6) i M(2-8)

Dobijene uslove je moguće uporediti i sa potpunijim uslovom stabilnosti polaznog modela M(1-8):

$$2 \frac{k_3 k_5^2}{k_{-3} k_6 k_8} (8 - 7P) > \left(7 - 4 \frac{k_6}{k_3} \right) P^2 + \quad (4.191)$$

$$+ 23 \frac{k_{-1} k_3 k_5}{k_{-3} k_6 k_7} \left(1 + \frac{k_3 k_5^2 (P - 1)}{k_{-3} k_6 k_8 P^2} \right) P$$

koji je dobijen u ref. 75, ali i sa odgovarajućim jednostavnijim uslovima stabilnosti redukovano modela M(2-8):

$$\frac{k_3 k_3}{k_{-3} k_8} \left(\frac{k_5}{k_6} \right)^2 > 1, \quad (4.192)$$

i modela M(1-6):

$$\sqrt{\frac{k_2 k_5}{k_1 k_{-1}}} > 8. \quad (4.193)$$

Uslovi (4.189) i (4.190) su nešto jednostavniji od uslova (4.191) a daju dobro približno slaganje sa numeričkim eksperimentom.

4.2.2.6 NULKLINE

Relacije stacionarnosti koje određuju glavne nulcline redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6) dobijaju se istim linearnim kombinacijama kao i za polazni model s tim što se brzine odgovarajućih reakcija, (Tablica 4.26), izjednačavaju sa nulom:

Tablica 4.35 Jednačine nulklina redukovanih modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6) i linearne kombinacije stacionarnih relacija koje su korišćene pri izvođenju.

Linearna Kombinacija	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
S_4	$r_2+r_{.3}=r_3+r_6$	$r_2+r_{.3}=r_3+r_6$	$r_2+r_{.3}=r_3+r_6$
S_3	$r_1+r_6=r_{.1}+r_2$	$r_6+r_8=r_2+r_7$	$r_6=r_2$
L_5	$S_1+S_2+2S_4$	$r_2+2r_{.4}=2r_4+r_6$	$r_2+2r_{.4}=2r_4+r_6$
L_6	$(S_1-S_2-S_4)/2$	$r_{.1}+r_5+r_{.3}/2=r_1+r_2+r_3/2$	$r_5+r_{.3}/2=r_2+r_3/2$
S_5	$r_4=r_{.4}$	$r_4=r_{.4}$	$r_4=r_{.4}$

Tako se dobijaju jednačine nulklina u normiranom prostoru:

Tablica 4.36 Normirane jednačine nulklina za redukovane modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6).

No	M(1-6) $\beta=1, \gamma=0$	M(2-8) $\beta=1, \delta=0$	M(2-6) $\beta=1, \gamma=0, \delta=0$
1	$-\delta YU + \delta X + (V - XU) = 0$	$-\gamma U + (V - XU) + \gamma = 0$	$V - XU = 0$
2	$(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0$	$(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0$	$(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0$
3	$XU - Z = \frac{\xi}{2\mu}(V - Y^2)$	$XU - Z = \frac{\xi}{2\mu}(V - Y^2)$	$XU - Z = \frac{\xi}{2\mu}(V - Y^2)$
4	$-\delta YU - Y + \delta X + XU + \frac{\xi}{2}(V - Y^2) = 0$	$-Y + XU + \frac{\xi}{2}(V - Y^2) = 0$	$-Y + XU + \frac{\xi}{2}(V - Y^2) = 0$
5	$Z = XY$	$Z = XY$	$Z = XY$

Odavde se iz prve tri jednačine za modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6) mogu izraziti eksplicitno bezdimenzione veličine U V i Z:

Tablica 4.37 Bezdimenzionalne veličine U, V i Z izražene iz jednačina prve nulcline.

Mode	M(1-8)	M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
1		$\beta=1$ $\gamma=0$	$\beta=1$ $\delta=0$	$\beta=1$ $\gamma=0$ $\delta=0$
U	$U = \frac{(\beta + \xi)[(\delta - \beta + 1)X + \beta + \gamma - 1] + \beta\xi Y^2}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta\xi X}$	$U = \frac{\xi \delta X + \xi Y^2}{\xi \delta Y + \xi X}$	$U = \frac{\xi \gamma + \xi Y^2}{\xi \gamma + \xi X}$	$U = \frac{\xi Y^2}{\xi X}$
V	$V = \frac{\beta X[(\delta - \beta + 1)X + \beta + \gamma - 1]}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta\xi X} + \frac{\xi Y^2(\beta X + \delta Y + \gamma)}{(\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta\xi X}$	$V = \frac{\delta X^2 + \xi Y^2(X + \delta Y)}{\xi \delta Y + \xi X}$	$V = \frac{\gamma X + \xi Y^2(X + \gamma)}{\xi \gamma + \xi X}$	$V = Y^2$
Z	$XY - Z = \frac{\xi \beta [X(\delta - \beta + 1)X + (\beta + \gamma - 1)X] - Y^2(\delta Y + \gamma)}{2\mu (\beta + \xi)(\delta Y + \gamma) + \beta\xi X}$	$XY - Z = \frac{\xi \delta X^2 - \delta Y^3}{2\mu (1 + \xi)\delta Y + \xi X}$	$XY - Z = \frac{\xi \gamma X - Y^2}{2\mu (1 + \xi)\gamma + \xi X}$	$Z = XY$

Zamenom U i V (Tablica 4.37) u četvrtu jednačinu (Tablica 4.36) dobija se jednačina prve nulcline u XY prostoru modela M(1-6), M(2-8) i M(2-6):

Tablica 4.38 Jednačina prve nulcline u XY prostoru za polazni model M(1-8) upoređena sa odgovarajućim jednačinama za redukovane modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6).

Model	Jednačina
M(1-8)	$(\delta - \beta + 1)\beta(\beta + \frac{5}{2}\xi)X^2 + [(\delta - \beta + 1)(\beta + \xi)\gamma + \beta(\beta + \gamma - 1)(\beta + \frac{3}{2}\xi)]X$ $= -\beta^2\xi XY^2 + \beta\xi XY + \frac{3}{2}\beta\xi\delta Y^3 + [(\beta + \xi)\delta + \frac{\xi}{2}\beta\gamma]Y^2 + [\delta(\beta + \gamma - 1) + \gamma](\beta + \xi)Y$
M(1-6) $\beta=1 \ \gamma=0$	$\int (1 + \frac{5}{2}\xi)X^2 = -\xi XY^2 + \xi XY + \frac{3}{2}\xi\delta Y^3 + (1 + \xi)\delta Y^2$
M(2-8) $\beta=1 \ \delta=0$	$\gamma (1 + \frac{3}{2}\xi)X = -\xi XY^2 + \xi XY + \frac{\xi}{2}\gamma Y^2 + \gamma (1 + \xi)Y$
M(2-6) $\beta=1 \ \gamma=0 \ \delta=0$	$XY^2 = XY$

Iz podataka navedenih u tablici (Tablica 4.38) vidi se da je do istih jednačina moguće doći i jednostavnim uvrštavanjem vrednosti fiksniranih parametara (β i γ , odnosno β i δ , odnosno β , γ i δ) u odgovarajuće jednačine polaznog modela (poglavlje 4.1.7).

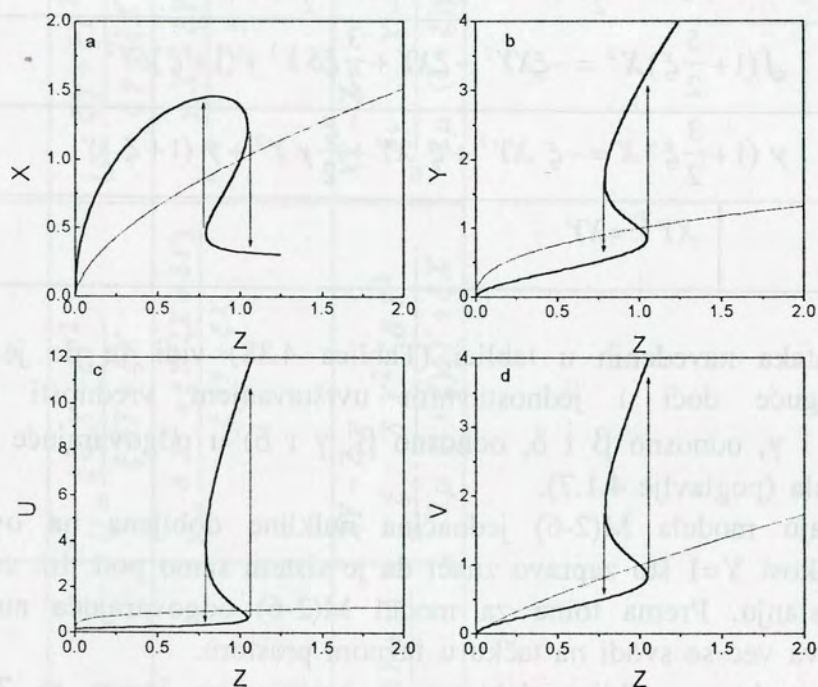
U slučaju modela M(2-6) jednačina nulcline dobijena na ovaj način implicira jednakost $Y=1$ što zapravo znači da je sistem samo pod tim uslovima u stacionarnom stanju. Prema tome za model M(2-6) odgovarajuća nulklina ne postoji kao kriva već se svodi na tačku u faznom prostoru.

Jednačina druge nulcline dobijena je korišćenjem izraza za Z iz pete relacije, (Tablica 4.36). Smenom ovog izraza u treću i prvu jednačinu, (Tablica 4.36), dobijaju se u sva tri redukovana modela jednačine (4.139) i (4.140) iz poglavlja o nulklinama polaznog modela. Uvrštavanjem ovih izraza u treću jednačinu (Tablica 4.36) odgovarajućeg modela dobijaju se jednačine druge nulcline u XY prostoru:

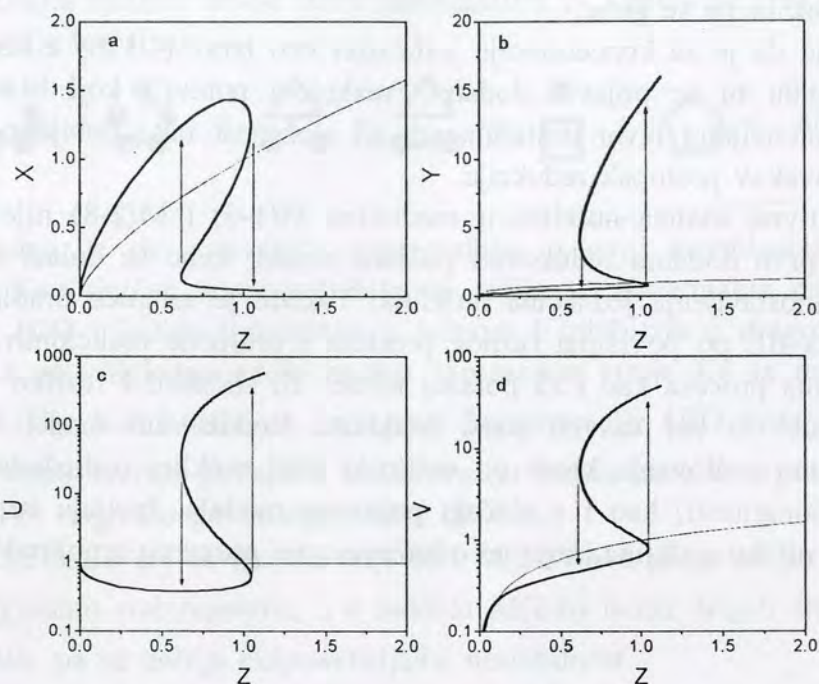
Tablica 4.39 Jednačine druge nulcline za redukovane modele M(1-6), M(2-8) i M(2-6).

M(1-6)	M(2-8)	M(2-6)
$X^2 = Y^3$	$X = Y^2$	$Y^2 \equiv Y^2$

U slučaju modela M(2-6), umesto druge nulcline dobija se identitet, u skladu sa činjenicom da model pod ovim uslovima ima četiri linearno zavisne relacije za drugu nulklinu.



Slika 4.18 Projekcije nulklina modela M(1-6) u ravni a) XZ, b) YZ, c) UZ i d) VZ. Deblja kriva odgovara prvoj a tanja drugoj nulklini modela.



Slika 4.19 Projekcije nulklina modela M(2-8) u ravni a) XZ, b) YZ, c) UZ i d) VZ. Deblja kriva odgovara prvoj a tanja drugoj nulklini modela.

Prikazane nulcline redukovanih modela M(1-6) (Slika 4.18) i M(2-8) (Slika 4.19) su ekvivalentne odgovarajućim nulklinama polaznog modela prema ulozi u mehanizmu oscilovanja. Razlike među njima postoje u položaju ekstremnih tačaka prve nulcline, koji određuju samo amplitude oscilacija. Mehanizam oscilovanja u ovim redukovanim modelima se zato ne razlikuje od mehanizma oscilovanja u polaznom modelu koji je opisan u odeljku o nulklinama polaznog modela 4.1.7. Na osnovu uočene podudarnosti možemo zaključiti da je izvor nestabilnosti koji je odgovoran za pojavu oscilacija, sadržan u strujama E_2 , E_3 i E_4 , zajedničkim za modele M(1-8), M(1-6) i M(2-8).

Posebno je interesantno uočiti da i u ovim redukovanim modelima jodidni jon osciluje u fazi suprotnoj od ostalih brzih internih vrsta.

Model M(2-6) kao što je već pokazano nema odgovarajuće nulcline pa se kod njega i ne dešavaju oscilatorni fenomeni kao u ostalim pokazanim modelima. Ova pojava verovatno znači da modelu M(2-6) nedostaje neka od struja E_1 i E_7 prisutnih u modelima M(1-6) i M(2-8). Ove struje stabilizuju kritične petlje u stacionarnom stanju na način koji ga čini samo marginalno nestabilnim. Nestabilnost u modelu M(2-6) bez ovakvih struja verovatno dobija karakter

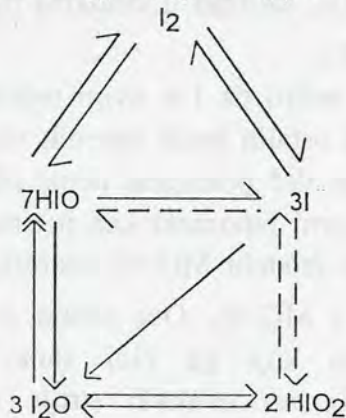
eksponencijalne nestabilnosti sedlaste tačke usled čega dolazi do pojave bistabilnosti i oscilacije se gube.

U slučaju da je za koncentraciju joda uzet ceo izraz (4.173) a ne približni (4.174), u modelu bi se pojavili dodatni "reakcioni putevi", koji bi mogli da predstavljaju potencijalni izvor nestabilnosti, ali složenost tako dobijenog modela ne opravdava ovakav postupak redukcije.

Kvantitativna analiza nulklina u modelima M(1-6) i M(2-8) nije urađena, jer je moguće prvo dodatno redukovati polazni model, čime se dolazi do bitnog dodatnog pojednostavljenja jednačina nulklina. Takođe je moguće uraditi analizu kretanja sistema BL po površima faznog prostora i promene reakcionih puteva u pojedinim fazama procesa kao i za polazni model ali sličnosti i razlike u odnosu na polazni model su već sasvim jasno istaknute. Redukovani modeli M(1-6) i M(2-8) se tokom oscilovanja kreću po suštinski istoj nulklini (određena je istim relacijama stacionarnosti) kao i u slučaju polaznog modela. Javljaju se razlike u geometrijskom obliku nulklina, koje se odražavaju na promenu amplitude i oblika oscilacija.

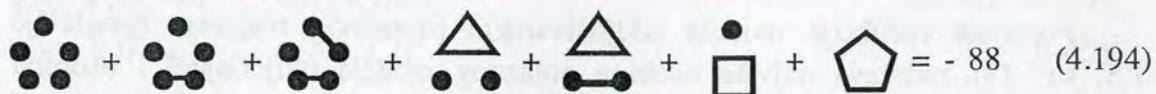
4.2.2.7 ANALIZA GRAFOVA

Pošto se u ovako redukovanim modelima ne javljaju nove ekstremne struje, ne javljaju se ni novi grafovi. U sva tri modela se javlja struja E_4 koja je analizom grafova polaznog modela već utvrđena kao mogući i verovatni izvor nestabilnosti. Takva uloga ove struje u redukovanim modelima M(1-6) i M(2-8) nije dovedena u pitanje. Analiza supergrafova koji odgovaraju negativnom članu u minorima četvrtog reda može da pruži dodatne informacije o mehanizmu oscilovanja, a pre svega o uočenoj značajnoj ulozi hidrolize joda. Negativni član se u minorima četvrtog reda javlja u kombinaciji $j_2 j_3 j_4^2$ pa zato analiziramo kombinaciju struja zadata udelima $j_2=1$, $j_3=1$ i $j_4=2$.



Slika 4.20 Dijagram kombinacije struja koji odgovara negativnom članu uslova nestabilnosti

Iz ovih dijagrama matrice struje slede supergrafovi (u kojima je svaki član suma svih kombinacija tog tipa):



Očigledno je da i pomoću supergrafova u ovoj kombinaciji dobijamo nestabilnost. Kao tipičan izvor nestabilnosti javlja se abnormalna petlja drugog reda između HIO i jodida (promocija u jednom i inhibicija u drugom smeru). Ova struktura na očigledan način nastaje sprezanjem struje E_3 sa reakcijom (R 4.5) iz struje E_4 . Jodid utiče na smanjenje koncentracije HIO kroz reakciju (R 4.4), a HIO dominantnije povećava koncentraciju jodida kroz dva puta uračunatu reakciju (R 4.5) nego što ga smanjuje kroz (R 4.4).

U koeficijentu α_5 za modele M(1-6) i M(2-8) ova petlja se javlja uz j_1 ili j_7 pa je marginalno stabilizovana, a u modelu M(2-6) nema drugih struja koje bi je stabilizovalo, pa se dobija eksponencijalna nestabilnost.

4.2.2.8 KRATKI PREGLED

Isključivanjem ekstremnih struja dobijeni su redukovani modeli M(1-6), M(2-8) i M(2-6). Određene su sve bitne dinamičke karakteristike ovako redukovanih modela, stacionarna stanja, ekstremne struje, uslovi stabilnosti i jednačine nulklina.

Redukcija modela M(1-8) isključivanjem manje bitnih struja pokazala se kao veoma efikasan postupak da se pojednostave analize ovog modela, ali i "opasan" postupak jer se preteranom redukcijom u slučaju modela M(2-6) gube neke osnovne odlike polaznog modela. Činjenica da su u uslovima odigravanja oscilatorne reakcije neki od utvrđenih uslova stabilnosti ispunjeni u modelima M(1-6) i M(2-8) (potvrđena slikama Slika 4.15 i Slika 4.16) dok drugi nisu ukazuje na mogućnost da negativni minor, koji smo ispitali, utiče na pojavu nestabilnosti ali tek kroz neke od viših minora u kojima se javlja kao jedan faktor.

4.2.3 REDUKCIJA MODELA ISKLJUČIVANJEM PROTOČNOG REAGENSA

Postupak redukcije modela isključivanjem protočnog reagensa (poglavlje 3.1.5, str. 23) zadržava najviše osobina polaznog modela uključujući i osobinu stabilnosti. Ovim postupkom model se svodi na svoj minimalni topološki ekvivalent. Osnovni uslov za primenu ove metode redukcije modela jeste postojanje protočnih reagensa u polaznom reakcionom modelu.

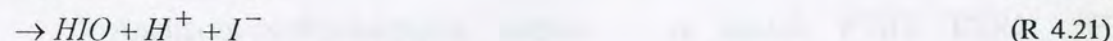
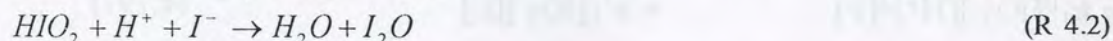
4.2.3.1 IZBOR PROTOČNIH REAGENSA

Polazni model M(1-8) ima samo jednu internu vrstu koja se stvara i troši samo u jednoj reakciji, i tako zadovoljava osnovnu pretpostavku za primenu Clarke-ove Flow-Through-Reagents (FTR) aproksimacije¹¹. Ta jedina protočna (FTR) interna vrsta polaznog modela je jod (I_2) a reakcija u kojoj se jod stvara i troši u ovom modelu je reakcija (R 4.4), (R 4.-4), koja je u stvari povratna reakcija hidrolize joda.

Obe mogućnosti¹¹ (brze i spore FTR vrste, kao što je navedeno u teorijskom delu) za primenu FTR aproksimacije su primenjene na polaznom modelu radi, ilustracije postupka, iako u realnim eksperimentalnim uslovima samo jedna od njih (spora FTR vrsta) ima smisla. Dobijeni su redukovani modeli FTR1 i FTR2. Model FTR1 odgovara slučaju kada je jod kao FTR reagens prisutan u sistemu u velikoj količini i ponaša se kao "rezervoar" (spora FTR vrsta) iz koga se materija uvodi u sistem i u koji se materija izvodi iz sistema. Ovaj model je više u skladu sa eksperimentom nego FTR2 koji odgovara slučaju kada je FTR reagens prisutan u sistemu u maloj koncentraciji i brzo se adaptira na svaku promenu u koncentraciji ostalih internih vrsta. U prvom slučaju prisustvo FTR reagensa u modelu dovodi do pomaka u fazi a u drugom ne.

Model FTR1 je dobijen tako što je povratna reakcija (R 4.4), (R 4.-4) polaznog modela M(1-8) zamenjena sa dve nezavisne reakcije u kojima nastaju odnosno nestaju produkti hidrolize joda, pri čemu je brzina njihovog nastajanja konstantna i određena fiksnom vrednošću stacionarne koncentracije joda.

Model 4.6 FTR1



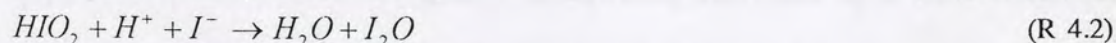
Brzine novih reakcija u ovom slučaju su zadate sledećim izrazima:

$$r_{20} = k_4^0 [HIO][I^-] = k_4 [HIO] [I^-] \quad (4.195)$$

$$r_{21} = k_{-4}^0 [I_2]_{ss} / [H^+] = k_{21} \quad (4.196)$$

Model FTR2 je dobijen tako što je iz polaznog modela M(1-8) izostavljena povratna reakcija (R 4.4), (R 4.-4) a samim tim i jod kao interna vrsta.

Model 4.7 FTR2



Ako međutim FTR aproksimaciju primenimo na polazni model u celini a ne samo na njegove interne vrste, eliminacijom joda kao jedine vrste koja zadovoljava FTR aproksimaciju, dobijamo slobodu da zadržimo jodatni jon kao internu vrstu jer se rang stehiometrijske matrice v_{tot} tom prilikom ne menja. Na taj način dobijamo i treći model FTR3. Ovaj model sadrži svih 11 reakcija kao i

polazni model M(1-8) (Model 4.1, str. 80) ali umesto joda, kao peta interna vrsta izabran je jodatni jon.

U ovom slučaju menjaju se izrazi za brzine prve i osme reakcije:

$$r_1 = k_1^0[\text{IO}_3^-][\text{H}^+]^2[\text{I}^-] = k'_1[\text{IO}_3^-][\text{I}^-] \quad (4.197)$$

$$r_8 = (k_8' + k_8''[\text{H}^+])[\text{IO}_3^-][\text{H}_2\text{O}_2] = k'''_8[\text{IO}_3^-], \quad (4.198)$$

Brzine ostalih reakcija zadate su istim izrazima kao i za model FTR1.

4.2.3.2 IZBOR INTERNIH VRSTA

Broj internih vrsta modela FTR1 i FTR2 je za jedan manji od broja internih vrsta polaznog modela. Rang stehiometrijske matrice ν polaznog modela, se nakon izbacivanja vrste koja odgovara jodu ne menja što je osnovni razlog za konstrukciju modela FTR3. Stehiometrijska matrica ovog modela (FTR3) sa novim skupom internih vrsta ima oblik:

$$\nu = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 \end{bmatrix} \quad (4.199)$$

Međutim, ako posmatramo model M(1-8) u celini jod kao vrsta ne zadovoljava zahtev da njegovu koncentraciju možemo smatrati velikom i konstantnom. Jod se u odnosu na eksterne vrste polaznog modela ne ponaša kao rezervoar supstance, već to pre važi za jodatni jon. Ovaj zahtev jod ispunjava samo u odnosu na interne vrste modela M(1-8) i zato je analiziran i model FTR1.

U stehiometrijskoj matrici modela FTR1, za razliku od matrice polaznog modela, nema vrste koja odgovara jodu, pa je i rang skraćene matrice manji za jedan.

$$\nu = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.200)$$

Stehiometrijska matrica modela FTR2 za razliku od polaznog modela ne sadrži ni kolone koje odgovaraju reakcijama (R 4.4), (R 4.-4). I ova matrica ima rang manji za jedan od polazne matrice:

$$\nu = \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 2 & -2 & -1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & -1 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (4.201)$$

Prema tome, modeli FTR1 i FTR2 imaju po 4 interne vrste (I⁻, HIO, HIO₂, i I₂O, sa rednim brojevima 1-4) a model FTR3 ima 5 internih vrsta (I⁻, HIO, HIO₂, I₂O i IO₃⁻, sa rednim brojevima 1-4 i 6).

4.2.3.3 EKSTREMNE STRUJE FTR MODELA

Analizom stehiometrijske matrice ν za modele FTR1, FTR2 i FTR3 dolazimo do ekstremnih struja koje čine matricu E .

Za FTR1 ova matrica ima čak 13 struja (kolona) koje se poklapaju sa odgovarajućim strujama polaznog modela za slučaj kretanja po nulklini ((4.144)). Pošto je cela ova matrica već prikazana, ovde neće biti ponovo ispisivana.

Model FTR2 ima samo 6 struja:

$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 2 & 4 & 5 & 6 & 7 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 2 \\ 3 \\ -3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.202)$$

Ovih šest struja su zapravo sve struje polaznog modela, izuzev struje E_3 koja se ovde ne javlja.

Model FTR3 ima matricu ekstremnih struja potpuno identičnu matrici polaznog modela ((4.47), str. 86).

4.2.3.4 RELACIJE STACIONARNOSTI FTR MODELA

Relacije stacionarnosti modela FTR1 su iste kao za polazni model ((4.55)-(4.59), poglavlje 4.1.5) izuzev što u ovom slučaju nema pete relacije ((4.59) ili S_5) koja bi odgovarala stacionarnosti koncentracije joda, kao pete interne vrste polaznog modela $M(1-8)$.

Prema tome, u slučaju modela FTR1 polazni sistem jednačina je isti kao polazni sistem jednačina koje smo koristili za prvu nulklinu polaznog modela, poglavlje 4.1.7. (U finalnom obliku brzine reakcija r_4 i r_{-4} su zamenjene brzinama novih reakcija r_{20} i r_{21} ali to ne utiče na postupak rešavanja.) U ovom slučaju ne samo da nije postignuto pojednostavljenje nego je nalaženje ustaljenog stanja dodatno zakomplikovano u odnosu na ustaljeno stanje polaznog modela. U

ovom slučaju naime nije moguće iskoristiti petu jednačinu, S_5 , da bi se pojednostavile prve dve, S_1 i S_2 , pa se javljaju dodatni članovi u izrazima za stacionarne relacije ovog modela.

U stacionarnom stanju modela FTR1 važe relacije:

Tablica 4.40 Brzine reakcija modela FTR1 u ustaljenom stanju

$r_1=j_1+j_5+2j_8+j_{12}$	$r_{-1}=j_1+j_6+3j_9+2j_{11}$
$r_2=j_4+j_6+2j_8+2j_9+2j_{10}+3j_{11}+j_{13}$	
$r_3=j_2+2j_8+2j_9+2j_{10}$	$r_{-3}=j_2+2j_{11}+2j_{12}+2j_{13}$
$r_{20}=j_3+j_8+j_9+j_{10}$	$r_{21}=j_3+j_{11}+j_{12}+j_{13}$
$r_5=j_4+j_5+5j_8+3j_{10}$	$r_6=j_4+j_6+5j_{11}+2j_{12}+3j_{13}$
$r_7=j_5+j_7+3j_{12}+2j_{13}$	$r_8=j_6+j_7+5j_9+2j_{11}$

Čak i u ovoj formi relacije stacionarnosti su znatno komplikovanije u redukovanom modelu FTR1 nego u polaznom.

Za model FTR2 takođe se javljaju samo prve četiri jednačine, S_{1-4} , ali u njima nema članova r_4 i r_{-4} koji odgovaraju brzinama reakcija (R 4.4), (R 4.-4) isključenih redukcijom modela:

$$r_{-1}+r_5=r_1+r_2 \quad (4.203)$$

$$r_1+2 \cdot r_3+r_6=r_{-1}+2 \cdot r_{-3}+r_5 \quad (4.204)$$

$$r_1+r_6+r_8=r_{-1}+r_2+r_7 \quad (4.205)$$

$$r_2+r_{-3}=r_3+r_6 \quad (4.206)$$

U slučaju modela FTR2 polazni sistem jednačina stacionarnosti je potpuno ekvivalentan odgovarajućim jednačinama polaznog modela. Naime, već u prvom koraku rešavanja polaznog modela M(1-8) moguće je da se korišćenjem pete relacije pojednostave prve dve čime se dobija upravo sistem jednačina redukovano modela FTR2. Samim tim redukcija modela u ovom pogledu nije donela pojednostavljenje u odnosu na polazni model M(1-8). Rešenja do kojih je moguće doći su ista kao u polaznom modelu.

I u notaciji ekstremnih struja, u stacionarnom stanju modela FTR2 važe iste relacije kao u polaznom modelu M(1-8) (izuzev što se ne javljaju izrazi za reakcije r_4 i r_{-4}):

Tablica 4.41 Reakcione brzine modela FTR2 u ustaljenom stanju izražene preko udela struja

$r_1=j_1+j_5$	$r_{.1}=j_1+j_6$
$r_2=j_4+j_6$	
$r_3=j_2$	$r_{.3}=j_2$
$r_5=j_4+j_5$	$r_6=j_4+j_6$
$r_7=j_5+j_7$	$r_8=j_6+j_7$

Model FTR3 ima pet relacija stacionarnosti za svojih pet internih vrsta. Prve četiri su zapravo prve četiri relacije stacionarnosti modela FTR1, S_{1-4} . Peta relacija stacionarnosti, S_6 , koja ovde odgovara jodatnom jonu glasi:

$$r_{-1} + r_7 = r_1 + r_8 \quad (4.207)$$

Ova peta jednačina je zapravo već korišćena (Tablica 4.6, str. 94) u rešavanju problema stacionarnog stanja kod polaznog modela kao jedna od uprošćenih formi dobijenih linearnim kombinacijama stacionarnih relacija (linearna kombinacija L_2) ovog modela. Prema tome ni ova jednačina ne donosi ništa novo pa i u ovom slučaju redukovani model ima ista stacionarna stanja koja ima i polazni model. Osim toga, i u notaciji struja izrazi za brzine reakcija modela FTR3 su potpuno identični kao u polaznom modelu M(1-8).

Same vrednosti koncentracija internih vrsta u stacionarnom stanju su u ovom slučaju nešto drugačije izražene.

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_7}{k_2} \left(\frac{k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5 [HIO]_{ss} + k_{56}}{[HIO]_{ss}^2} - 1 \right)^{-1} \quad (4.208)$$

$$[HIO]_{ss} = \frac{k_{45}}{k_4 [I^-]_{ss}} \quad (4.209)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_6 k_{-3}}{k_2 k_3} \frac{[HIO]_{ss}^2}{[I^-]_{ss}} \quad (4.210)$$

$$[I_2O]_{ss} = \frac{k_{-3}}{k_3} [HIO]_{ss}^2 \quad (4.211)$$

$$[IO_3^-]_{ss} = \frac{[HIO]_{ss}^2 (k_{-1} [HIO]_{ss} + k_7)}{\frac{k_2 k_3}{k_6 k_{-3}} [I^-]_{ss} (k_{50} [I^-]_{ss} + k_{56})} \quad (4.212)$$

Ovakvo izražavanje koncentracija internih vrsta podrazumeva konstantnost koncentracije joda, za koga ovde po pretpostavci važi da je u velikom višku.

4.2.3.5 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI

S obzirom na veliki broj ekstremnih struja u modelu FTR1, normiranje jednačina stacionarnosti istim postupkom koji je do sada primenjivan, u ovom slučaju je znatno složenije nego kod ostalih modela koji su do sada opisani. Mnogo je zgodnije normirati ovaj model u odnosu na stacionarno stanje polaznog modela, čime se dobijaju iste jednačine, kao jednačine nulklina polaznog modela M(1-8), poglavlje 4.1.7.

Očigledno je da redukcija ovde nije dovela do pojednostavljenja. Dovoljno je naglasiti da rešavanje u ovom slučaju vodi ka suštinski istim jednačinama koje su rešavane pri analizi prve nulklina polaznog modela. Sa slike koja pokazuje ovu nulklinu (Slika 4.7) vidi se da postoji interval vrednosti Z (ova veličina je sada sadržana u konstanti k_{45}) u kome treba očekivati tri rešenja dok izvan ovog intervala sistem ima jedno rešenje.

Pri normiranju redukovanih modela FTR2 i FTR3, korišćene su iste bezdimenzione promenljive kao i u ranije pokazanim modelima. Jedini izuzetak je nova promenljiva W koja se javlja u modelu FTR3 kao bezdimenziona koncentracija jodatnog jona.

Tablica 4.42 Bezdimenzione promenljive u modelima FTR2 i FTR3.

Promenljiva	Definicija
X	$[I^-]/[I^-]_{ss}$
Y	$[HIO]/[HIO]_{ss}$
U	$[HIO_2]/[HIO_2]_{ss}$
V	$[I_2O]/[I_2O]_{ss}$
W ¹	$[IO_3^-]/[IO_3^-]_{ss}$

¹ Promenljiva W se javlja samo u modelu FTR3.

U modelu FTR2 normiranje daje iste rezultate kao i u polaznom modelu, izuzev što se javlja jedna vrsta manje, kao i jedan parametar manje:

Tablica 4.43 Bezdimenzioni parametri modela FTR2.

Parametar	Definicija	Vrednost parametra
β	$(j_4+j_6)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_6k_{-3}/k_5k_3$
γ	$(j_5+j_7)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_7k_6k_{-3} / k_2k_5k_3[\text{I}^-]_{\text{ss}}$
δ	$(j_1+j_6)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}^2k_{-1}k_6k_{-3} / k_2k_5k_3[\text{I}^-]_{\text{ss}}$
ξ	$j_2/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_{-3}/k_5$

U normiranom obliku relacije stacionarnosti modela FTR2 glase:

$$\delta YU + YH - (\delta - \beta + 1)X - \beta XU = 0 \quad (4.213)$$

$$-\delta YU - YH + (\delta - \beta + 1)X + \beta VH + 2\xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.214)$$

$$-\delta YU - \gamma UH + (\delta - \beta + 1)X + \beta(VH - XU) + (\beta + \gamma - 1)H = 0 \quad (4.215)$$

$$\beta(XU - V) - \xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.216)$$

Normiranjem uprošćenih relacija stacionarnosti modela FTR2 dobijaju se četiri jednačine identične jednačinama (4.86)-(4.89) polaznog modela, čime je najbolje pokazano da sistemi zaista imaju ista stacionarna stanja.

Model FTR3 može da se normira istim parametrima (Tablica 2) kao i polazni model M(1-8):

Tablica 4.44 Bezdimenzioni parametri modela FTR3.

Parametar	Definicija	Vrednost parametra
β	$(j_4+j_6)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_6k_{-3}/k_5k_3$
γ	$(j_5+j_7)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_7k_6k_{-3} / k_2k_5k_3[\text{I}^-]_{\text{ss}}$
δ	$(j_1+j_6)/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}^2k_{-1}k_6k_{-3} / k_2k_5k_3[\text{I}^-]_{\text{ss}}$
ξ	$j_2/(j_4+j_5)$	$[\text{HIO}]_{\text{ss}}k_{-3}/k_5$
μ	$j_3/(j_4+j_5)$	$[\text{I}^-]_{\text{ss}}k_4 / k_5$

Prve četiri relacije stacionarnosti ovog modela, S_{1-4} , u normiranom obliku odgovaraju jednačinama (4.81)-(4.84) polaznog modela.

$$\delta YU + YH + \mu(1 - XY) - (\delta - \beta + 1)XW - \beta XU = 0 \quad (4.217)$$

$$-\delta YU - YH + \mu(1 - XY) + (\delta - \beta + 1)XW + \beta VH + 2\xi(V - Y^2) = 0 \quad (4.218)$$

kojih je samo jedan negativan. Pored toga dva negativna člana se javljaju i u koeficijentu α_4 što znači da i ovaj model može da ispolji nestabilnost sedlaste tačke.

Od 102 člana koeficijenta α_3 čak 84 se nalazi u rogljevima politopa, pa je analiza susednosti zahtevala previše vremena. Negativni član u ovom koeficijentu potiče iz minora $h_2h_3h_4$ koji sadrži svega 33 člana od kojih je 25 u ekstremnim tačkama politopa. Svega 8 članova je u rogljevima koji su susedi negativnom članu $-j_2j_4^2$ i to su: $8j_1j_2j_4$, $2j_1j_4^2$, $3j_2j_4j_7$, $j_2j_5^2$, $5j_2j_6^2$, $j_4^2j_5$, $2j_4^2j_6$, $j_4^2j_7$. Ovi članovi dali su sledeće relacije za uslov nestabilnosti:

$$j_4 > 8j_1; j_2 > 2j_1; j_4 > 3j_7; j_4 > j_5; j_4 > (5)^{1/2}j_6; j_2 > j_5; j_2 > 2j_6; j_2 > j_7.$$

Međutim, članovi $-j_2j_4^2$ i $j_2j_5^2$ su kolinearni sa članom $4j_2j_4j_5$ koji se nalazi na ivici između njih i zato uslov $j_4 > j_5$ treba prepraviti u $j_4^2 > j_5^2 + 4j_4j_5$ da bi analiza bila korektna.

Svi ovi uslovi nađeni su i u najmanjem negativnom minoru polaznog modela. U modelu FTR2 u odnosu na polazni model, nedostaje samo jedan uslov, $j_4 > j_3$; koji je sadržao član j_3 za udeo struje koju čine reakcije (R 4.4), (R 4.-4) i koja se u redukovanom modelu ne javlja. Upravo ovaj uslov je činio da odgovarajući minor polaznog modela ipak bude pozitivan. Tako je u odsustvu reakcije hidrolize joda destabilizovana i ova povratna sprega koja se javlja kroz minor $h_2h_3h_4$.

Koeficijent α_4 u modelu FTR2 može biti negativan ako su ispunjeni istovremeno uslovi:

$$j_5 > 2j_4; j_5 > j_7; j_1 > 2j_4; j_1 > j_7.$$

ili

$$j_5 > 4j_6; j_5 > j_7; j_1 > 2j_6; j_1 > j_7.$$

Karakteristično je da koeficijenti α_4 i α_3 ne mogu biti istovremeno negativni ako o znaku koeficijenta α_4 odlučuje prvi set uslova (koji potiče od člana $-j_1j_2j_4j_5$) a mogu ako odlučuje drugi set (koji potiče od člana $-j_1j_2j_5j_6$).

Do interesantne situacije dolazi upravo u modelu FTR3 čija matrica $V(j)$ ima nešto drugačiju formu.

koncentracije internih vrsta respektivno. Interesantno je da izbacivanjem struje E_3 , (u modelu FTR2) dovodi do destabilizacije povratne sprege na nivou HIO , HIO_2 , I_2O . Iz gore nabrojanih razloga numerička simulacija radi eventualne provjere važenja uslova stabilnosti FTR modela nije vršena.

4.2.3.7 NULKLINE

Pošto je peta relacija stacionarnosti polaznog modela, S_5 , isključena samom redukcijom iz modela FTR1 i FTR2, nijedna nulklina ovih modela ne odgovara glavnoj nulklini polaznog modela. Zato u ovim modelima mehanizam oscilovanja nije moguće objasniti odgovarajućom nulklinom. U modelu FTR1 prva nulklina polaznog modela zapravo odgovara položajima stacionarnih stanja pri različitim ali fiksnim vrednostima koncentracije joda. Ovaj model može u jednoj oblasti koncentracija joda kao eksternog parametra da pokaže bistabilnost jer svakoj od dve spoljašnje grane prve nulklina polaznog modela odgovara jedno stabilno ustaljeno stanje modela FTR1. Međutim, pri fiksiranoj koncentraciji joda, reakcioni sistem opisan modelom FTR1, zaustavlja se u jednom ili drugom stabilnom ustaljenom stanju. Ovde više nema mehanizma kojim bi sistem kretanjem po odgovarajućoj nulklini stigao u oblast vrednosti koncentracije joda kojima odgovara nastanak monostabilnosti, pri čemu u polaznom modelu dolazi do skoka sa jedne na drugu granu nulklina. Samim tim, u modelu FTR1 nema više mehanizma koji je u polaznom modelu omogućavao oscilatornu evoluciju.

Model FTR2 uopšte nema reakcije (R 4.4), (R 4.-4), koje su korišćene za objašnjavanje glavnih nulklina pri analizi polaznog modela, kao ni sporu vrstu I_2 .

Za razliku od polaznog modela M(1-8), kao i za razliku od redukovanih modela FTR1 i FTR2, model FTR3 ima novu sporu vrstu, jodatni jon. U ovom modelu moguće je napisati jednačine nulklina u formi koja oponaša polazni model sa jodom. Međutim, ovakva analiza je od značaja samo ako model FTR3 posmatramo nezavisno od polaznog modela. Naprotiv, u ovom radu je cilj da se redukcijom dođe do jednostavnijeg modela koji u što većoj meri odražava osobine polaznog.

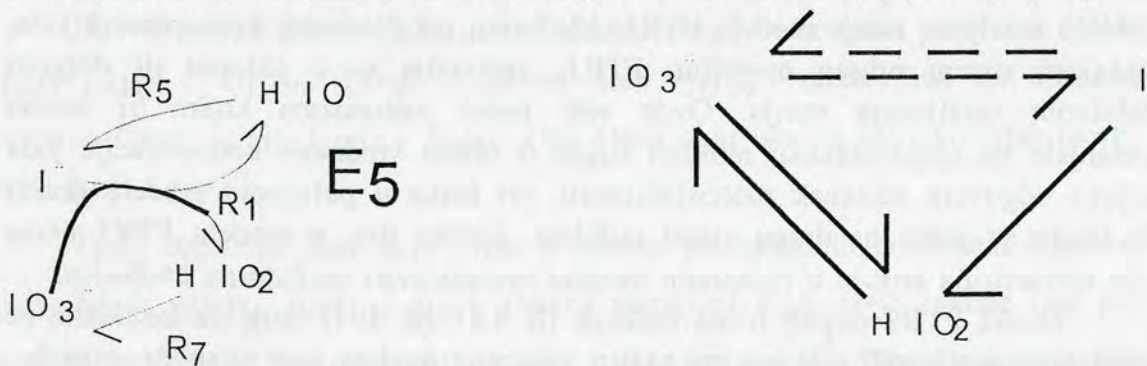
Polazni model koji smo odabrali odgovara jednoj krajnosti eksperimentalnih početnih uslova (visoka koncentracija jodatnog jona), za koje je njegova vrednost potvrđena. Model FTR3 međutim odgovara sasvim drugoj krajnosti (visoka koncentracija joda), a pošto je izveden iz modela M(1-8) verovatno je da ne odražava dovoljno dobro eksperimentalne činjenice. Posebno se

može istaći da u modelu M(1-8) nedostaje reakcija jodidnog jona sa vodonikperoksidom koja bi pri visokoj koncentraciji joda i jodida mogla da dođe do izražaja. Zato ovakva nulklina nije u fokusu ovog rada i neće ovde biti detaljnije istraživana.

4.2.3.8 ANALIZA GRAFOVA

Model FTR2 se u osnovi odlikuje istim reakcionim putevima kao i polazni model pa se zato dobijaju i slični supergrafovi. Na primer, u slučaju negativnog minora u koeficijentu α_3 javlja se identična kombinacija struja kao u polaznom modelu, koja i ovde i tamo uključuje kritične petlje u strujama E_2 i E_4 koje jedna drugu destabilizuju, ali u ovom slučaju nema struje E_3 koja je u polaznom modelu delovala stabilizujuće na ovu povratnu spregu. Tako sada dolazi do izražaja nelinearnost reakcije (R 4.-3) u sprezi sa izlaznom reakcijom iz petlje E_2 u vidu reakcije (R 4.5).

Zanimljivo je kako struje polaznog modela izgledaju na dijagramima modela FTR3 sa jodatom kao internom vrstom. Javlja se nova kritična petlja u struji E_5 :



Slika 4.21 Nova kritična petlja u struji E_5

Petlji između I^- , IO_3^- i HIO_2 odgovara kombinacija supergrafova:

$$\therefore + \bullet + \blacktriangledown = 1 - 1 - 1 + 1 = 0 \quad (4.224)$$

koja je očigledno kritična. U ovoj petlji jodat i HIO_2 očigledno katalitički pomažu potrošnju jodida kroz reakciju R1. Ovaj primer nagoveštava potencijalno značajnu ulogu jodata u dinamici BL reakcije pod uslovima visoke koncentracije joda i jodida. Pored toga ovde se jako lepo vidi katalitička priroda povratnih sprega koje dovode do pojave nestabilnosti u oscilatornim reakcijama.

4.2.4 REDUKCIJA POLAZNOG MODELA OPŠTIM CLARKE-OVIM POSTUPKOM

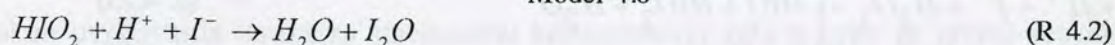
Primenom opšteg Clarke-ovog postupka redukcije modela dobija se model, jednostavniji od polaznog modela po broju internih vrsta, ali sa istom stehiometrijom ukupnog procesa. Zahvaljujući tome što se primenom ovog postupka održava stehiometrija, polazni i redukovani model imaju ekvivalentna ustaljena stanja. Izbor internih vrsta koje se ovako mogu eliminisati iz modela nije tako uzak kao u slučaju aproksimacije protočnog reagensa. Jedini uslov je mogućnost primene aproksimacije ustaljenog stanja na koncentraciju odabranih internih vrsta. Ovaj uslov se nameće pri formulisanju zakona brzine novih reakcija koje se javljaju u redukovanim modelima.

4.2.4.1 REDUKCIJA MODELA ELIMINACIJOM I₂O

Među internim vrstama polaznog modela M(1-8) samo vrsta I₂O nije eksperimentalno dokazana u BL sistemu pa je zato ova vrsta odabrana kao ključ za redukciju modela opštim postupkom, čime je dobijen redukovani model RM.

Postupak redukcije modela u ovom slučaju započinje konstrukcijom pomoćnog modela koji se sastoji od onih reakcija modela M(1-8) u kojima se javlja odabrana vrsta I₂O, kao reaktant ili kao produkt, (R 4.2), (R 4.3), (R 4.-3) i (R 4.6):

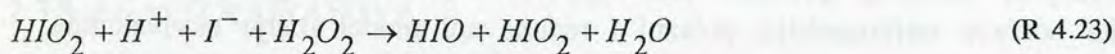
Model 4.8



U ovom pomoćnom modelu, jedina interna vrsta je I₂O. Ostale vrste, I⁻, HIO i HIO₂ su ovde eksterne jer njihova uloga u ukupnom procesu nije ograničena na reakcije pomoćnog modela. U sledećem koraku određena je matrica E, ekstremnih struja ovog pomoćnog modela (Model 4.8):

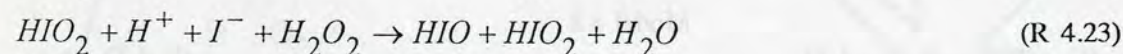
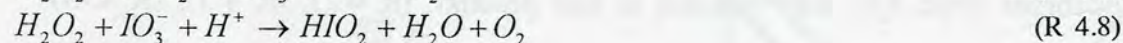
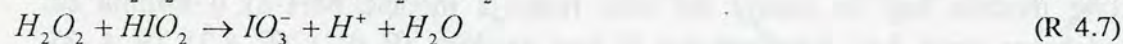
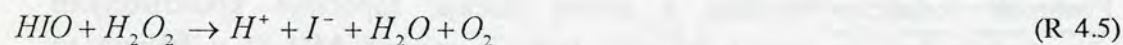
$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} 2 & 17 & 28 & 29 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} 0 & 1 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 2 \\ 3 \\ -3 \\ 6 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.225)$$

Model 4.8 ima samo četiri struje. Prva od njih je struja E_2 koja odgovara ravnoteži (R 4.3), (R 4.-3), pa prema tome ne doprinosi redukovanom modelu nijednom novom stehiometrijom, odnosno reakcijom. Tri preostale struje daju važan doprinos novom redukovanom modelu u vidu stehiometrija:



Eliminacija I_2O iz polaznog modela M(1-8) se postiže zamenom reakcija (R 4.2), (R 4.3), (R 4.-3) i (R 4.6), koje grade pomoćni model, reakcijama koje koje odgovaraju stehiometriji reakcionih puteva. Tako se dobija redukovani model RM:

Model 4.9 Redukovani model RM



U novim reakcijama redukovanog modela RM, eksterne vrste pomoćnog modela su samo sabrane, (bez potiranja u slučajevima kada se vrsta javlja na obe strane reakcije). Takav postupak zahteva precizna procedura kontrakcije modela, jer je pomoćni model deo celog modela i ove vrste zaista učestvuju u procesu u skladu sa datom stehiometrijom. To znači da je reakcija (R 4.23) katalitička po vrsti HIO_2 , a (R 4.24) je autoinhibicija po vrsti HIO .

Brzine novih reakcija su određene prema kriterijumu da ukupnu brzinu struje određuje najsporiji stupanj, ili ako su brzine uporedive, prvi od najsporijih koraka na reakcionom putu pomoćnog modela (Model 4.8), odnosno prvi stupanj u nizu reakcija u kojima se interna vrsta I_2O stvara i troši. Procena odnosa brzina datih

reakcija vršena je na bazi izabranih vrednosti konstanti brzina (str. 85) i numeričke simulacije izvedene korišćenjem polaznog modela (Slika 4.6).

Jedino ograničenje ovog postupka odnosi se na mogućnost da se koncentracije vrsta, eliminisanih iz modela postupkom redukcije, zamene u izrazima za brzine reakcija preko koncentracija preostalih vrsta. Ovde se zapravo koristi aproksimacija stacionarnosti. Koncentracija I_2O vrste u izrazima za brzinu reakcija (R 4.3) i (R 4.6) je zamenjena vrednošću $\frac{k_{-3}}{k_3}[HIO]^2$, (kao i u slučaju metode isključivanja brzih ravnoteža) koja odgovara uslovima brze ravnoteže (R 4.3), (R 4.-3).

Struja E_{28} sastoji se od druge i treće reakcije polaznog modela, (R 4.2) i (R 4.3), koje su prema numeričkim rezultatima (Slika 4.6) uporedive po brzini u toku oscilatorne evolucije sistema. Tačnije, brzina (R 4.2) je veća u početku a brzina (R 4.3) na kraju procesa. Međutim, brzina reakcije (R 4.2) opada u toku opadanja koncentracije vodonik peroksida a brzina reakcije (R 4.3) je skoro konstantna. Osim toga reakcija (R 4.2) je prva u nizu od reaktanata ka produktima u konačnoj stehiometriji struje pa je njena brzina odlučujuća za ovaj proces. Zato možemo smatrati da je brzina nove reakcije (R 4.23) koja odgovara struji E_{28} jednaka brzini r_2 (4.37).

Struja E_{17} sastoji se od druge i šeste reakcije polaznog modela koje su približnih brzina, ali pošto je reakcija (R 4.2) prvi korak na reakcionom putu, ona određuje brzinu i ove nove reakcije.

Najzad struja E_{29} se sastoji od reakcija (R 4.-3) i (R 4.6) polaznog modela. Za ove reakcije važi veoma slična argumentacija kao za reakcije (R 4.2) i (R 4.3) u slučaju struje E_{28} izuzev što je ovde reakcija (R 4.-3) prva u nizu. Osim toga, nakon uvrštavanja izraza za stacionarnu koncentraciju I_2O u izraz za brzinu reakcije (R 4.6), dobija se izraz za brzinu koji je potpuno ekvivalentan brzini reakcije (R 4.-3), izuzev vrednosti konstante brzine. Međutim, da bismo dosledno izabrali odnose brzina neophodno je izabrati jedan interval procesa i prihvatiti odnose koji važe u ovom intervalu. Reakcije (R 4.3) i (R 4.-3) su brže od reakcija (R 4.2) i (R 4.6) u intervalu koji odgovara kraju oscilatornog procesa. Ako se ograničimo na modeliranje ove faze reakcije brzina sumarne reakcije (R 4.24) je ograničena brzinom reakcije (R 4.6).

Tako, u redukovanom modelu RM, važe novi zakoni brzina:

$$r_{22} = k_2^0[HIO_2][H^+][I^-] = k_2[HIO_2][I^-] \quad (4.226)$$

$$r_{23} = k_2^0[HIO_2][H^+][I^-] = k_2[HIO_2][I^-] \quad (4.227)$$

$$r_{24} = k_6^0[I_2O][H_2O_2] = (k_6k_{-3}/k_3)[HIO]^2 \quad (4.228)$$

5, redom. Stehiometrijska matrica ν i kinetička matrica κ za interne vrste ovog modela imaju oblik:

$$\nu = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & -1 & 4 & -4 & 5 & 7 & 8 & 22 & 23 & 24 \end{matrix} \\ \begin{matrix} -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & -1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & 2 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & -1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.231)$$

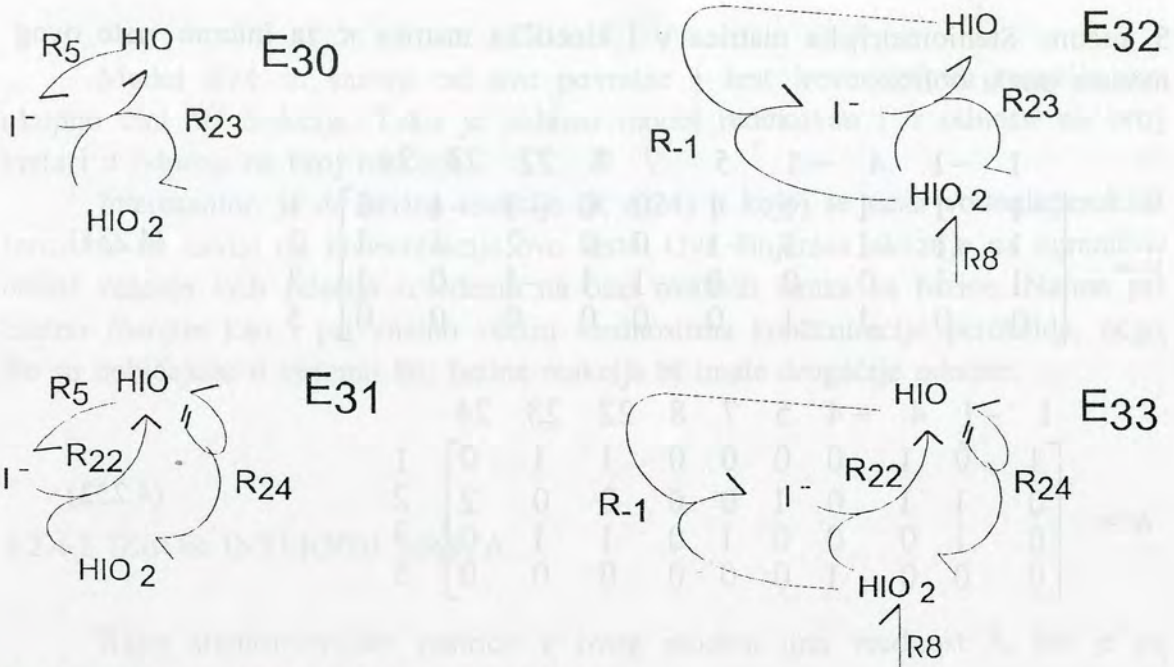
$$\kappa = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & -1 & 4 & -4 & 5 & 7 & 8 & 22 & 23 & 24 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 2 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{matrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.232)$$

4.2.4.3 EKSTREMNE STRUJE MODELA RM

Analizom stehiometrijske matrice ν modela RM sa četiri interne vrste i 10 reakcija dolazimo do ukupno osam ekstremnih struja koje čine matricu E:

$$E = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & 3 & 5 & 7 & 30 & 31 & 32 & 33 \end{matrix} \\ \begin{matrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \end{matrix} & \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 4 \\ -4 \\ 5 \\ 7 \\ 8 \\ 22 \\ 23 \\ 24 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.233)$$

Pored struja E_1 , E_3 , E_5 i E_7 iz polaznog modela, u modelu RM se javljaju i četiri nove struje E_{30} , E_{31} , E_{32} i E_{33} (četiri poslednje kolone matrice E), koje uključuju nove reakcije (R 4.22), (R 4.23) i (R 4.24), a mogu se prikazati grafovima:



Slika 4.22 Dijagrami novih struja u modelu RM

Stehiometrija svih struja modela RM, uključujući i nove struje, jednaka je reakciji razlaganja vodonikperoksida na vodu i kiseonik, (D). Samo tri od struja modela RM su izgrađene isključivo od brzih reakcija: E₃ (R 4.4), (R 4.-4); E₃₀ (R 4.5), (R 4.23) i E₃₁ (R 4.5), (R 4.22), (R 4.24), dok preostale struje uključuju bar po jednu relativno sporu reakciju (R 4.1), (R 4.-1), (R 4.7), (R 4.8) koja ograničava brzinu struje u celini.

4.2.4.4 RELACIJE STACIONARNOSTI MODELA RM

Relacije stacionarnosti S₁₋₃ i S₅ za interne vrste modela RM: I⁻, HIO, HIO₂ i I₂, redom, glase:

$$r_{-1} + r_{-4} + r_5 = r_1 + r_4 + r_{22} + r_{23} \quad S_1 \quad (4.234)$$

$$r_1 + r_{-4} + 2r_{22} + r_{23} = r_{-1} + r_4 + r_5 + r_{24} \quad S_2 \quad (4.235)$$

$$r_1 + r_8 + r_{24} = r_{-1} + r_7 + r_{22} \quad S_3 \quad (4.236)$$

$$r_4 = r_{-4} \quad S_5 \quad (4.237)$$

Relacije stacionarnosti mogu se izraziti i korišćenjem notacije ekstremnih struja u kojoj su brzine reakcija u stacionarnom stanju zadate izrazima:

Tablica 4.45 Reakcione brzine modela RM preko udela struja

$r_1 = j_1 + j_5;$	$r_{-1} = j_1 + j_{32} + j_{33};$
$r_4 = j_3;$	$r_{-4} = j_3;$
$r_5 = j_5 + j_{30} + j_{31};$	$r_{23} = j_{30} + j_{32};$
$r_7 = j_5 + j_7;$	$r_8 = j_7 + j_{32} + j_{33};$
$r_{22} = j_{31} + j_{33};$	$r_{24} = j_{31} + j_{33};$

Pošto je postupkom redukcije ovog modela očuvana stehiometrija polaznog modela, onda rešavanje ovog sistema jednačina treba da dovede do istih stacionarnih stanja koja postoje u polaznom modelu. Iz izraza za brzine reakcija u notaciji struja proizlazi relacija $r_{22} = r_{24}$ koja je ekvivalentna trećoj uprošćenoj relaciji stacionarnosti polaznog modela (4.88). Ova jednačina nam, uz pomoć četvrte relacije stacionarnosti i činjenice da je na osnovu izabranih izraza za brzine reakcija $r_{22} = r_{23}$, omogućuje da od prve i treće relacije stacionarnosti redukovanog modela RM lako dobijemo:

$$r_5 + r_8 = 2r_{23} + r_7 \quad (4.238)$$

$$r_1 + r_8 = r_{-1} + r_7 \quad (4.239)$$

Ove relacije redukovanog modela RM su ekvivalentne sa prve dve uprošćene relacije stacionarnosti polaznog modela M(1-8) sa izuzetkom faktora 2 ispred člana r_{23} , koji se može uključiti u konstantu, pa ne čini bitnu razliku u odnosu na polazni model. Brzina reakcije (R 4.23) je inače ekvivalentna brzini druge reakcije polaznog modela (R 4.2). Četvrta relacija stacionarnosti modela RM (S_5) je identična petoj relaciji stacionarnosti modela M(1-8).

U modelu RM javlja se jedna relacija stacionarnosti manje nego u polaznom modelu ali i jedna interna vrsta manje. Osim toga četvrta relacija stacionarnosti polaznog modela, koja ovde nedostaje je zapravo ugrađena u model RM kroz izraz za brzinu reakcije (R 4.24) u kojoj umesto koncentracije I_2O vrste figuriše izraz dobijen upravo iz ove relacije.

Pošto je na ovaj način pokazano da je model RM u pogledu stacionarnih stanja ekvivalentan polaznom modelu, nije neophodno detaljno izvođenje vrednosti stacionarnih koncentracija internih vrsta koje se od odgovarajućih vrednosti polaznog modela razlikuju samo za faktor 2 ispred konstante k_2 :

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_7}{2k_2} \left(\frac{k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5 [HIO]_{ss} + k_8}{[HIO]_{ss}^2} - 1 \right)^{-1} \quad (4.240)$$

$$[HIO]_{ss}^2 (k_{-1} [HIO]_{ss} + k_7) = \frac{k_2 k_3}{k_6 k_{-3}} [I^-]_{ss} (k_1 [I^-]_{ss} + k_8) \quad (4.241)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_6 k_{-3}}{2k_2 k_3} \frac{[HIO]_{ss}^2}{[I^-]_{ss}} \quad (4.242)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} [HIO]_{ss} [I^-]_{ss} \quad (4.243)$$

4.2.4.5 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI

Relacije stacionarnosti su u ovom modelu normirane tako da se dobije rezultat što sličniji polaznom modelu, mada nije bilo moguće dobiti u potpunosti iste jednačine, jer je struktura ekstremnih struja drugačija. Korišćenjem relacija:

$$r_{22} = r_{23} = r_{24} \quad (4.244)$$

koje važe pri izabranim zakonima brzina u ustaljenom stanju modela RM, normirane relacije stacionarnosti ovog modela se mogu prikazati upotrebom parametara:

Tablica 4.46 Definicije bezdimenzionih parametara modela RM.

Parametar	Definicija
β	$2(j_{31} + j_{33}) / (j_5 + j_{30} + j_{31})$
γ	$(j_5 + j_7) / (j_5 + j_{30} + j_{31})$
δ	$(1 + j_{32} + j_{33}) / (j_5 + j_{30} + j_{31})$
ξ	$j_3 / (j_5 + j_{30} + j_{31})$

U normiranim relacijama stacionarnosti javljaju se četiri parametra:

$$\delta YU + Y + \xi(Z - XY) = (1 + \delta - \beta)X + \frac{\beta}{2}XU \quad (4.245)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + \beta XU - \delta YU - Y = \frac{\beta}{2}(Y^2 - XU) + \xi(XY - Z) \quad (4.246)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + \beta V + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \frac{\beta}{2}(XU - V) + \gamma U \quad (4.247)$$

$$Z = XY \quad (4.248)$$

Uprošćene relacije stacionarnosti za model RM odgovaraju jednačinama (4.238), (4.239), (4.244) i (4.237). Normiranjem uprošćenih relacija stacionarnosti dobijaju se jednostavnije jednačine:

$$Y + (\beta + \gamma - 1) = \beta XU + \gamma U \quad (4.249)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \gamma U \quad (4.250)$$

$$Y^2 = XU \quad (4.251)$$

$$Z = XY \quad (4.252)$$

Ove relacije su potpuno identične relacijama polaznog modela što je još jedna potvrda da modeli imaju principijelno ista stacionarna stanja.

4.2.4.6 USLOV STABILNOSTI MODELA RM

Pošto model RM ima jednu struju više nego polazni model M(1-8), matrica $V(j)$ je za njega još komplikovanija:

$$V(j) = \begin{bmatrix} j_1 + j_3 + j_5 + j_{30} + j_{31} + j_{32} + j_{33} & -j_1 + j_3 - j_5 - j_{30} - j_{31} - j_{32} - j_{33} \\ -j_1 + j_3 - j_5 - j_{30} - 2j_{31} - j_{32} - 2j_{33} & j_1 + j_3 + j_5 + j_{30} + 3j_{31} + j_{32} + 3j_{33} \\ & -j_1 - j_5 + j_{31} + j_{33} & j_1 - 2j_{31} + j_{32} - j_{33} \\ & & -j_3 & -j_3 \end{bmatrix}$$

$$\begin{bmatrix} -j_1 + j_{30} + j_{31} & -j_3 \\ j_1 - j_{30} - 2j_{31} - j_{33} & -j_3 \\ j_1 + j_5 + j_7 + j_{31} + j_{32} + 2j_{33} & 0 \\ & 0 & j_3 \end{bmatrix}$$

(4.253)

Svi koeficijenti karakterističnog polinoma matrice $V(j)$ za model RM su određeni ali zbog velikog broja negativnih članova nije moguće dati detaljnu analizu. Prvi koeficijent polinoma α_1 je uvek pozitivan i ima 21 član. Koeficijent

α_2 ima 95 članova od kojih su 2 negativna, α_3 ima 123 člana a 6 članova je negativno i na kraju α_4 ima 39 članova i 2 su negativna.

U koeficijentu α_4 negativni članovi su $-j_1j_3j_5j_3j_1$ i $-j_1j_3j_5j_3j_3$. Odavde se korišćenjem eksponomijalne aproksimacije dobijaju uslovi za nestabilnost:

$$j_5 > j_7; j_5 > 2j_{30}; j_5 > 2j_{31}; j_5 > 4j_{32}; j_1 > j_7; j_1 > 2j_{30}; j_1 > 2j_{31}; j_1 > 2j_{32};$$

i

$$j_5 > j_7; j_5 > 2j_{30}; j_5 > 4j_{32}; j_5 > 4j_{33}; j_1 > j_7; j_1 > 2j_{30}; j_1 > 2j_{32}; j_1 > 2j_{33};$$

U koeficijentu α_3 negativni članovi potiču iz dva minora. Iz minora određenog vrstama I-HIO-HIO₂ potiče četiri negativna člana:

$$-j_1j_5j_3j_1, -j_1j_5j_3j_3, -2j_3j_3j_3j_1 \text{ i } -2j_3j_3j_1^2,$$

Iz minora HIO-HIO₂-I₂ potiču dva negativna člana:

$$-j_3j_3j_3j_3j_1 \text{ i } -j_3j_3j_1^2.$$

Negativni članovi u koeficijentu α_2 potiču iz minora HIO-HIO₂ i nalaze se u susednim rogljevima eksponomijalnog politopa ovog minora. Prvi od njih:

$$-j_3j_3j_3j_1$$

ima sledećih 6 suseda:

$$2j_1j_3j_0, j_3j_3j_1, j_5j_3j_0, j_7j_3j_0, 2j_3j_3j_3j_2 \text{ i } j_3j_3j_3j_3.$$

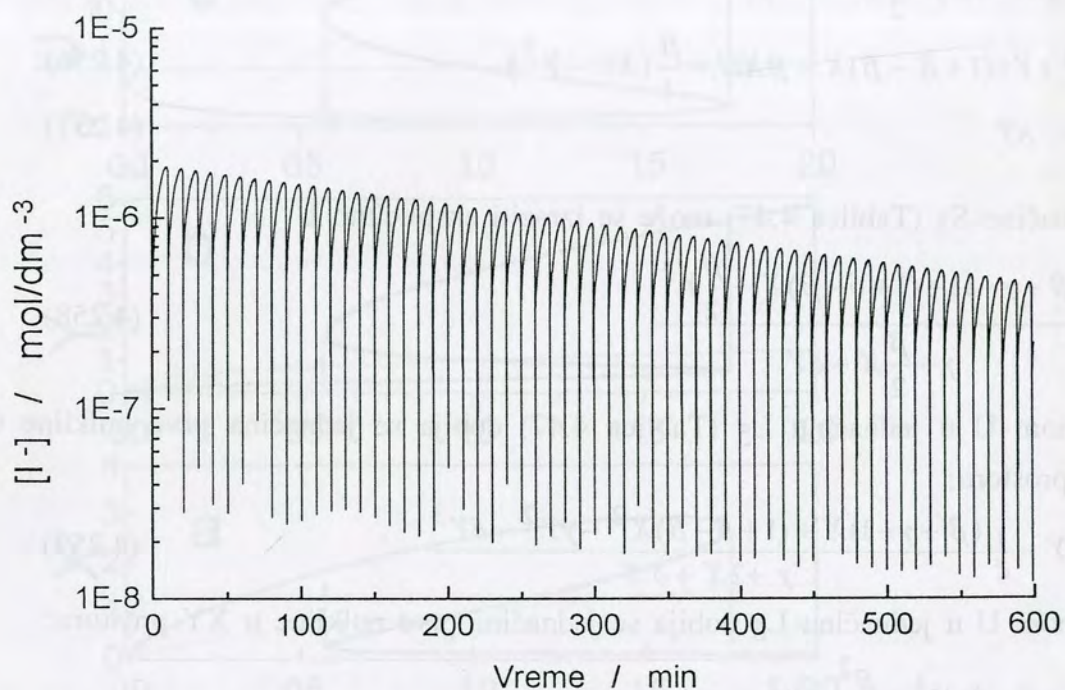
Drugi negativni član ovog minora: $-j_3j_1^2$ ima sledećih 6 suseda:

$$8j_1j_3j_1, j_3j_3j_1, j_5^2, 3j_7j_3j_1, j_3j_2^2 \text{ i } 5j_3j_3j_3^2.$$

Tako iz ovog najmanjeg potencijalno negativnog minora dobijamo dvanaest uslova stabilnosti, a treba uzeti u obzir da, kao što je utvrđeno, najmanji potencijalno negativni minor kod polaznog modela nije izvor nestabilnosti koja uzrokuje oscilacije. Može se uočiti i sličnost uslova stabilnosti sa polaznim modelom. Minori koji imaju negativne članove, u oba modela odgovaraju istim vrstama, sa izuzetkom vrste I₂O, koja se u minorima redukovano modela ne pojavljuje.

Poređenjem navedenih članova polinomijalnih izraza za negativne minore, moguće je doći do kriterijuma nestabilnosti redukovano modela RM, kao što je to urađeno u slučaju najvećeg minora, koji je jednak koeficijentu α_4 . Uz uvođenje daljih aproksimacija moguće je izraziti udele struja u funkciji konstanti brzina, kao u slučaju polaznog modela. Tako je moguće doći dokriterijuma nestabilnosti u obliku koji omogućava eksperimentalnu proveru. To sve ovde nije neophodno jer samo postojanje negativnih članova u minorima govori da pod

nekim uslovima i redukovani model RM može imati nestabilnost, kao i polazni model M(1-8). Sve ovo je već potvrđeno numeričkom simulacijom modela RM, (Slika 4.23).



Slika 4.23 Numerička simulacija modela RM

4.2.4.7 NULKLINE

Jednačine nulklina modela RM su izražene na sledeći način:

Tablica 4.47 Jednačine nulklina redukovanog modela RM.

No	Linearna Kombinacija	Nova jednačina
	S_3	$r_1+r_8+r_{24} = r_{.1}+r_7+r_{22}$
L_5	S_1+S_2	$r_{22}+2r_{.4}=2r_4+r_{24}$
L_6	$\frac{(S_1-S_2)}{2}$	$r_{.1}+r_5+r_{24}/2=r_1+r_{23}+3r_{22}/2$
	S_5	$r_4=r_{.4}$

Jednačine nulklina modela RM su izražene u normiranom prostoru na sledeći način:

$$(1 + \delta - \beta)X + \frac{\beta}{2}Y^2 + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \frac{\beta}{2}XU + \gamma U \quad (4.254)$$

$$\dot{Z} = \xi (XY - Z) = \frac{\beta}{2}(V - Y^2) \quad (4.255)$$

$$\delta YU + Y = (1 + \delta - \beta)X + \beta XU + \frac{\beta}{4}(XU - Y^2) \quad (4.256)$$

$$Z = XY \quad (4.257)$$

Iz jednačine S₃ (Tablica 4.47) može se izraziti eksplicitno U :

$$U = \frac{(\beta + \gamma - 1) + (1 + \delta - \beta)X + \frac{\beta}{2}Y^2}{\gamma + \frac{\beta}{2}X + \delta Y} \quad (4.258)$$

Zamenom U u jednačinu L₅ (Tablica 4.47) dobija se jednačina prve nulklina u XYZ prostoru:

$$Z = XY - \frac{1}{\xi} \frac{(\beta + \gamma - 1)X + (1 + \delta - \beta)X^2 - \gamma Y^2 - \delta Y^3}{\gamma + 2X + \delta Y} \quad (4.259)$$

Zamenom U u jednačinu L₆ dobija se jednačina prve nulklina u XY prostoru:

$$\begin{aligned} & \frac{7}{4}\beta(1 + \delta - \beta)X^2 + \frac{\beta^2}{2}XY^2 + \\ & + \left[\gamma(1 + \delta - \beta) + \frac{5}{4}(\beta + \gamma - 1)\beta \right] X = \\ & = \frac{\beta}{2}XY + \frac{3}{4}\beta\delta Y^3 + \left(\delta + \frac{1}{4}\beta\gamma \right) Y^2 + [\gamma + \delta(\beta + \gamma - 1)]Y \end{aligned} \quad (4.260)$$

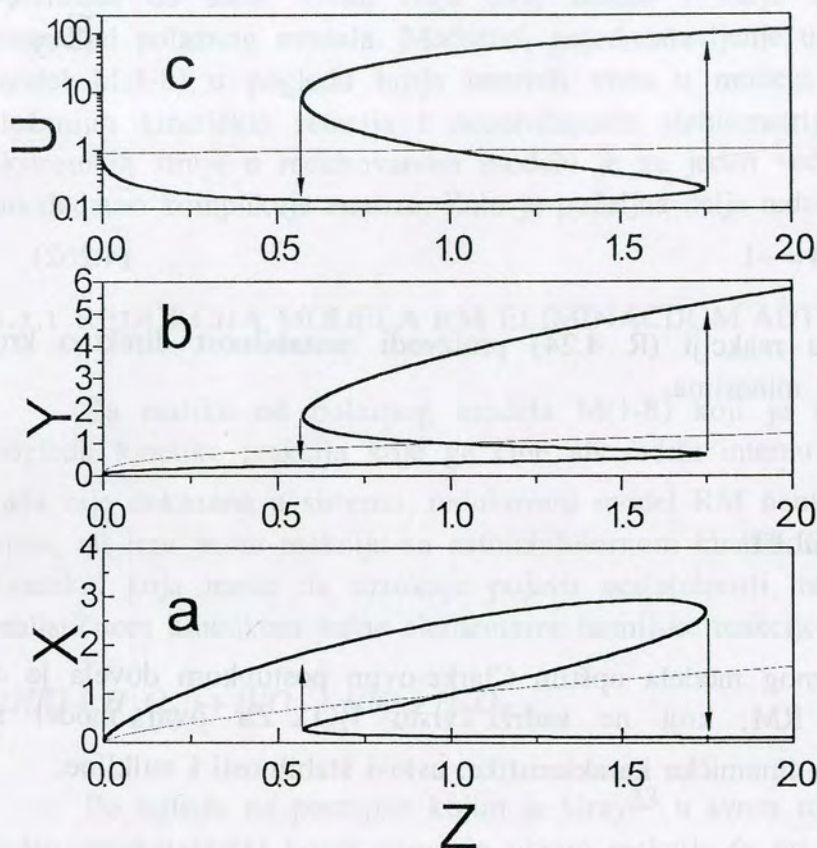
Ova jednačina ima istu formu kao u slučaju polaznog modela, iako parametri koji se u jednačini javljaju imaju nešto izmenjenu strukturu.

Korišćenjem relacija S₃, S₅ i L₅ (Tablica 4.47) lako se dobija jednačina druge nulklina:

$$(1 + \delta - \beta)X^2 + (\beta + \gamma - 1) = \delta Y^3 + \gamma Y^2 \quad (4.261)$$

I prva i druga nulklina imaju istu formu kao jednačine nulklina polaznog modela (4.138) i (4.141). Samim tim pokazano je da redukovani model može da opiše oscilacije u sistemu na način adekvatan polaznom modelu mada pri nešto drugačijim vrednostima parametara.

Kretanje sistema BL po nulklini u toku oscilovanja se podjednako dobro može opisati redukovanim modelom RM kao i polaznim modelom M(1-8), iako redukovani model ne sadrži spornu vrstu I₂O. Ova činjenica je veoma bitna jer potvrđuje suštinsku valjanost modela M(1-8), bez obzira na prisustvo vrste koja nije eksperimentalno dokazana.

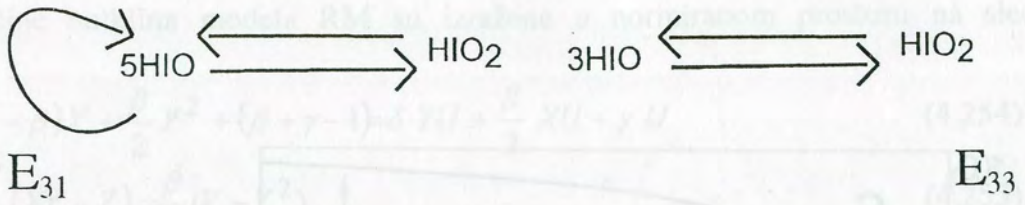


Slika 4.24 Projekcije nulklina redukovanog modela RM u ravni a) XZ, b) YZ i c) UZ. Deblja linija je prva nulklina a tanja je druga.

Forma jednačina nulklina je podjednako složena za redukovani kao i za polazni model, pa još uvek, redukcijom nije bitno olakšana kvantitativna analiza ekstremnih tačaka nulklina.

4.2.4.8 ANALIZA GRAFOVA

Najizrazitija i lako uočljiva karakteristika grafova novih struja jeste povratna petlja ka HIO_2 i naročito ka HIO vrsti, koja ima katalitički i u slučaju HIO vrste autoinhibitorni karakter. Ovu petlju je lako uočiti, kao što se lako vidi i da je petlja između HIO i HIO_2 vrsta destabilizovana izlaznim reakcijama (R 4.5), odnosno (R 4.-1) u strujama E_{31} i E_{33} .



$$\bullet \bullet + - = 3 - 4 = -1 \tag{4.262}$$

Autoinhibicija u reakciji (R 4.24) proizvodi nestabilnost direktno kroz dijagonalne elemente u minorima.

4.2.4.9 KRATKI PREGLED

Redukcija polaznog modela opštim Clarke-ovim postupkom dovela je do redukovanog modela RM, koji ne sadrži vrstu I₂O. Za ovaj model su identifikovane osnovne dinamičke karakteristike, uslovi stabilnosti i nulcline.

4.3 DALJA REDUKCIJA I ANALIZA REDUKOVANOG MODELA RM

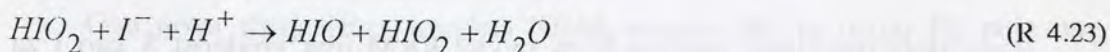
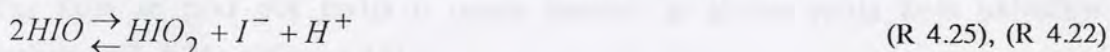
Redukovani model RM predstavlja značajno pojednostavljenje polaznog modela jer ne sadrži jedinu vrstu polaznog modela koja nije eksperimentalno potvrđena do sada. Osim toga ovaj model i dalje zadržava oscilatorni potencijal polaznog modela. Međutim, pojednostavljenje u odnosu na polazni model M(1-8) u pogledu broja internih vrsta u modelu RM dovelo je do složenijih kinetičkih relacija i neuobičajenih stehiometrija. Osim toga broj ekstremnih struja u redukovanom modelu je za jedan veći nego u polaznom što dodatno komplikuje analizu. Zato je poželjna dalja redukcija ovog modela.

4.3.1 REDUKCIJA MODELA RM ELIMINACIJOM AUTOINHIBICIJE

Za razliku od polaznog modela M(1-8) koji je veoma realističan u pogledu kinetike reakcija koje ga čine ali sadrži internu vrstu I_2O koja do sada nije dokazana u sistemu, redukovani model RM nema neobičnih internih vrsta, ali ima jednu reakciju sa autoinhibitornom kinetikom. Ovakva egzotična kinetika, koja može da uzrokuje pojavu nestabilnosti, ne može se smatrati realističnom kinetikom jedne elementarne hemijske reakcije:

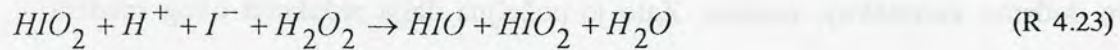
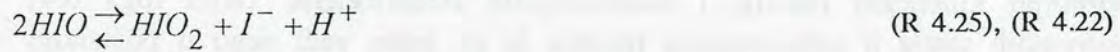
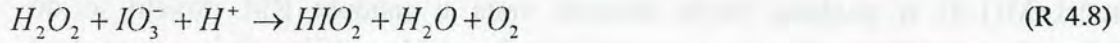
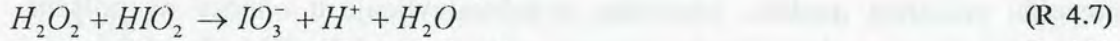


Po ugledu na postupak kojim je Gray³³ u svom modelu autokatalatora jedan autokatalitički korak zamenio nizom reakcija (a pri tom je u njegovom slučaju takođe očuvana stehiometrija, poglavlje 3.1.5), u modelu RM je autoinhibitorna reakcija (R 4.24) zamenjena sledećim nizom reakcija:



Možemo uočiti da se reakcije (R 4.22) i (R 4.23) pojavljuju i u modelu RM. Ako modelu RM, umesto autoinhibicione reakcije (R 4.24) dodamo samo novu reakciju (R 4.25) u smeru udesno jedino treba korigovati konstante brzina zbog doprinosa ovako razloženog autoinhibicionog koraka.

Model 4.10 Dodatno redukovani model RRM



U modelu RRM nema ni neobičnih hemijskih vrsta ni čudnih izraza za kinetiku a broj reakcija je na nivou modela RM.

Brzine reakcija (R 4.22) i (R 4.23) u modelu RRM su zbog doprinosa razloženog autoinhibicijskog koraka dvostruko veće nego za odgovarajuće reakcije (R 4.22) i (R 4.23) u modelu RM. Da bi predloženi postupak redukcije autoinhibitorskog koraka doveo do modela sa odgovarajućom kinetikom, brzina nove reakcije (R 4.25) mora biti jednaka brzini zamenjene reakcije (R 4.24).

$$r_{22} = 2k_2^0 [HIO_2] [H^+] [I^-] = 2k_2 [HIO_2] [I^-] \quad (4.263)$$

$$r_{23} = 2k_2^0 [HIO_2] [H^+] [I^-] = 2k_2 [HIO_2] [I^-] \quad (4.264)$$

$$r_{25} = k_6^0 [I_2O] [H_2O_2] = (k_6 k_{-3} / k_3) [HIO]^2 \quad (4.265)$$

4.3.1.1 IZBOR INTERNIH VRSTA MODELA RRM

Rang stehiometrijske matrice ν za model RRM ima vrednost 5 kao i za model RM. Pošto se rang stehiometrijske matrice nije promenio nakon nove redukcije modela RM, za interne vrste redukovanog modela RRM su izabrane iste hemijske vrste koje su bile interne vrste i u modelu RM: I^- , HIO , HIO_2 i I_2 sa već ustanovljenim rednim brojevima 1, 2, 3 i 5.

Za ovako izabrane interne vrste modela RRM stehiometrijska i kinetička matrica imaju oblik:

$$\nu = \begin{matrix} & \begin{matrix} 1 & -1 & 4 & -4 & 5 & 7 & 8 & 25 & 22 & 23 \end{matrix} \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.266)$$

$$\kappa = \begin{matrix} & 1 & -1 & 4 & -4 & 5 & 7 & 8 & 25 & 22 & 23 \\ \begin{matrix} 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 2 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.267)$$

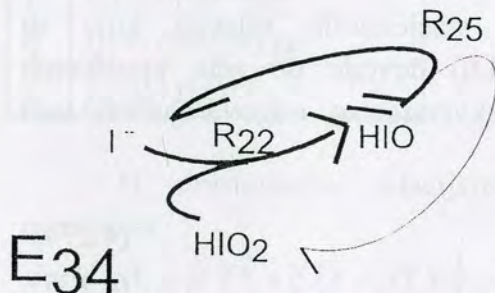
4.3.1.2 EKSTREMNE STRUJE MODELA RRM

Analizom stehiometrijske matrice ν modela RRM sa četiri interne vrste i 10 reakcija dolazimo do ukupno sedam ekstremnih struja koje čine matricu E:

$$E = \begin{matrix} & 1 & 3 & 5 & 7 & 30 & 32 & 34 \\ \begin{matrix} 1 \\ 1 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{matrix} & \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 1 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ -1 \\ 4 \\ -4 \\ 5 \\ 7 \\ 8 \\ 25 \\ 22 \\ 23 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.268)$$

U transformisanom modelu javlja se jedna struja manje nego u modelu RM, čime se sistem dodatno pojednostavljuje. Prve četiri struje (vrste transponovane matrice E) odgovaraju strujama polaznog modela E_1 , E_3 , E_5 i E_7 . Sledeće dve struje su zapravo struje E_{30} i E_{32} iz modela RM. Nova struja E_{34} koja se prvi put javlja u ovom modelu je jedina struja koja uključuje reakciju (R 4.25) (Slika 4.25).

Ova nova struja (E_{34}) modela RRM, veoma liči na struju E_2 polaznog modela M(1-8).



Slika 4.25 Dijagram nove struje et koja se po prvi put javlja u modelu RRM.

Kao i u modelu RM, stehiometrija svih struja modela RRM, uključujući i nove struje, jednaka je reakciji razlaganja vodonikperoksida na vodu i

kiseonik, (D). Samo tri od struja modela RRM su izgrađene isključivo od brzih reakcija: E_3 (R 4.4), (R 4.-4); E_{30} (R 4.5),(R 4.23) i E_{34} (R 4.22), (R 4.25), dok preostale struje uključuju bar po jednu relativno sporu reakciju (R 4.1), (R 4.-1), (R 4.7), (R 4.8) koja ograničava brzinu struje u celini.

4.3.1.3 RELACIJE STACIONARNOSTI MODELA RRM

Relacije stacionarnosti modela RRM glase:

$$r_{-1} + r_{-4} + r_5 + r_{25} = r_1 + r_4 + r_{22} + r_{23} \quad (4.269)$$

$$r_1 + r_{-4} + 2 \cdot r_{22} + r_{23} = r_{-1} + r_4 + r_5 + 2 \cdot r_{25} \quad (4.270)$$

$$r_1 + r_8 + r_{22} = r_{-1} + r_7 + r_{25} \quad (4.271)$$

$$r_4 = r_{-4} \quad (4.272)$$

Relacije stacionarnosti mogu se izraziti i korišćenjem notacije ekstremnih struja u kojoj su brzine reakcija u stacionarnom stanju zadate izrazima:

Tablica 4.48 Reakcione brzine modela RRM preko udela struja

$r_1 = j_1 + j_5;$	$r_{-1} = j_1 + j_{32};$
$r_4 = j_3;$	$r_{-4} = j_3;$
$r_5 = j_5 + j_{30};$	$r_{23} = j_{30} + j_{32};$
$r_7 = j_5 + j_7;$	$r_8 = j_7 + j_{32};$
$r_{22} = j_{34};$	$r_{25} = j_{34}.$

Pri učinjenom izboru relacija za brzine novih reakcija u modelu RRM važi $j_{34} = j_{30} + j_{32}$. (4.273)

Suštinski iste linearne kombinacije stacionarnih relacija koje su primenjene u polaznom modelu (Tablica 4.6) dovode do seta uprošćenih relacija koji je u ovom slučaju potpuno ekvivalentan odgovarajućem setu jednačina polaznog modela:

$$r_5 + r_8 = r_{23} + r_7 \quad (4.274)$$

$$r_1 + r_8 = r_{-1} + r_7 \quad (4.275)$$

$$r_{25} = r_{22} \quad (4.276)$$

$$r_4 = r_{-4} \quad (4.277)$$

Ove jednačine se od jednačina polaznog modela razlikuju samo po vrednosti konstanti brzina za reakcije (R 4.23) i (R 4.25) u modelu RRM i njima odgovarajuće reakcije (R 4.2) i (R 4.6) u modelu M(1-8), redom. Samim tim modeli M(1-8) i RRM imaju ekvivalentna stacionarna stanja mada pri različitim vrednostima konstanti brzina.

Pošto smo pokazali da je model RRM, kao i ranije model RM, u pogledu stacionarnih stanja ekvivalentan polaznom modelu, nećemo se posebno zadržavati na izvođenju izraza za koncentracije internih vrsta u ustaljenom stanju ali ih dajemo u finalnom obliku.

$$[I^-]_{ss} = \frac{k_7}{4k_2} \left(\frac{k_3}{2k_6k_{-3}} \frac{k_5[HIO]_{ss} + k_8}{[HIO]_{ss}^2} - 1 \right)^{-1} \quad (4.278)$$

$$[HIO]_{ss}^2 (k_{-1}[HIO]_{ss} + k_7) = \frac{2k_2k_3}{k_6k_{-3}} [I^-]_{ss} (k_1[I^-]_{ss} + k_8) \quad (4.279)$$

$$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_6k_{-3}}{2k_2k_3} \frac{[HIO]_{ss}^2}{[I^-]_{ss}} \quad (4.280)$$

$$[I_2]_{ss} = \frac{k_4}{k_{-4}} [HIO]_{ss} [I^-]_{ss} \quad (4.281)$$

4.3.1.4 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI

Relacije stacionarnosti modela RRM se mogu dobiti definisanjem bezdimenzionih parametara na sledeći način:

Tablica 4.49 Definicije bezdimenzionih parametara modela RRM.

β	$j_{34}/(j_5+j_{30})$
γ	$(j_5+j_7)/(j_5+j_{30})$
δ	$(j_1+j_{32})/(j_5+j_{30})$
ξ	$j_3/(j_5+j_{30})$

U normiranim relacijama stacionarnosti javljaju se samo četiri parametra:

$$\delta YU + Y + \beta Y^2 + \xi (Z - XY) = (1 + \delta - \beta)X + 2\beta XU \quad (4.282)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + 3\beta XU - \delta YU - Y = \beta (2Y^2 - 3XU) + \xi (XY - Z) \quad (4.283)$$

$$(1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2 + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \beta XU + \gamma U \quad (4.284)$$

$$Z = XY \quad (4.285)$$

U ovom redukovanom modelu je korektno urađena α -aproksimacija i pokazano da pod određenim uslovima sistem ima bifurkaciju sedlaste tačke. Kriterijumi za pojavu ovog oblika nestabilnosti izraženi su preko udela struja.

4.3.1.6 NULKLINE

Jednačine nulklina su izražene preko relacija stacionarnosti u normiranom prostoru na sledeći način:

Tablica 4.50 Jednačine nulklina modela RRM.

No	Linearna Kombinacija	Nova jednačina
	S ₃	$r_1+r_8+r_{25}=r_{.1}+r_7+r_{22}$
L ₅	S ₁ +S ₂	$2r_{.4}+r_{22}=2r_4+r_{25}$
L ₆	$\frac{S_1-S_2}{2}$	$r_{.1}+r_5+3r_{25}/2=r_1+r_{23}+3r_{22}/2$
	S ₅	$r_4=r_{.4}$

Odavde se dobijaju jednačine nulklina u bezdimenzionalnoj formi:

$$(1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2 + (\beta + \gamma - 1) = \delta YU + \beta XU + \gamma U \quad (4.291)$$

$$\dot{Z} = \xi (XY - Z) = \beta (XU - Y^2) \quad (4.292)$$

$$\delta YU + Y = (1 + \delta - \beta)X + \beta XU + \frac{3\beta}{2}(XU - Y^2) \quad (4.293)$$

$$Z = XY \quad (4.294)$$

Iz jednačine (4.291) može se izraziti eksplicitno U :

$$U = \frac{(\beta + \gamma - 1) + (1 + \delta - \beta)X + \beta Y^2}{\gamma + \beta X + \delta Y} \quad (4.295)$$

Zamenom veličine U iz jednačine (4.295) u jednačinu (4.292), dobija se jednačina prve nulklina u XYZ prostoru:

$$Z = XY - \frac{\beta (\beta + \gamma - 1)X + (1 + \delta - \beta)X^2 - \gamma Y^2 - \delta Y^3}{2\xi (\gamma + \beta X + \delta Y)} \quad (4.296)$$

Zamenom veličine U iz jednačine (4.295) u jednačinu (4.293), dobija se jednačina nulklina u XY prostoru:

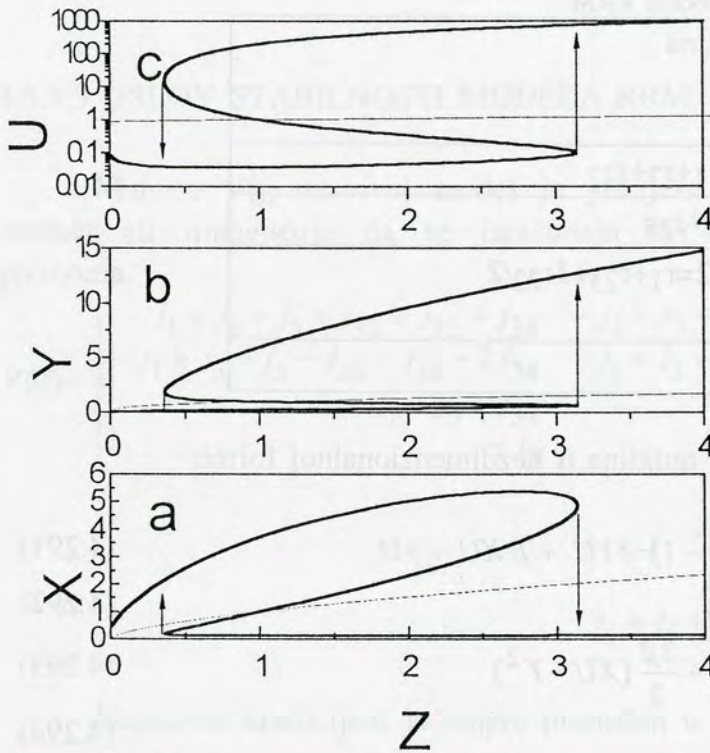
$$\begin{aligned} \frac{1}{2}\beta (1 + \delta - \beta)X^2 + \beta^2 XY^2 + [\gamma (1 + \delta - \beta) + \frac{5}{2}\beta (\beta + \gamma - 1)]X &= \\ = \beta XY + \frac{5}{2}\beta \delta Y^3 + (\delta + \frac{3}{2}\beta \gamma)Y^2 + [\gamma + \delta (\beta + \gamma - 1)]Y & \quad (4.297) \end{aligned}$$

Ova jednačina ima istu formu kao odgovarajuća jednačina (4.138) u slučaju polaznog modela, iako parametri koji se u jednačini javljaju imaju nešto izmenjenu strukturu.

Kombinacijom jednačina (4.291), (4.292) i (4.294), dobijena je jednačina druge nulklina u obliku:

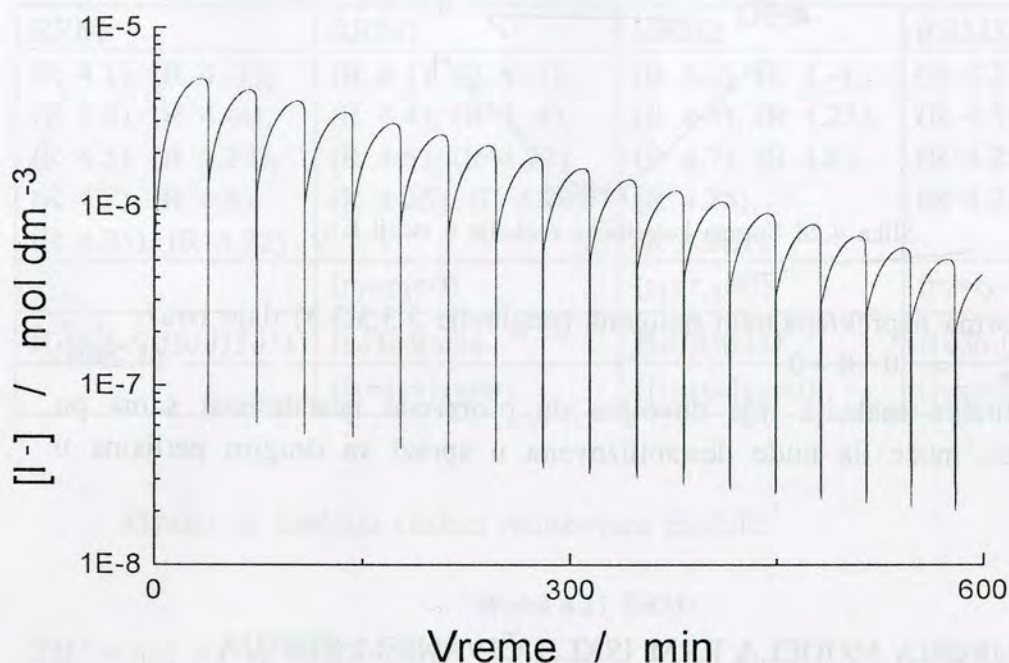
$$(1 + \delta - \beta)X^2 + (\beta + \gamma - 1)X = \delta Y^3 + \gamma Y^2 \quad (4.298)$$

Struktura nulklina prikazana je preko njihovih projekcija u odgovarajuće ravni:



Slika 4.26 Projekcije nulklina modela RRM u ravni a) XZ, b) YZ i c) UZ. Deblja linija je prva nulklina a tanja je druga.

Samim tim pokazano je da transformisani model RRM kao i redukovani model RM u prethodnom odeljku, može da opiše oscilacije u sistemu na način adekvatan polaznom modelu mada pri nešto drugačijim vrednostima parametara.

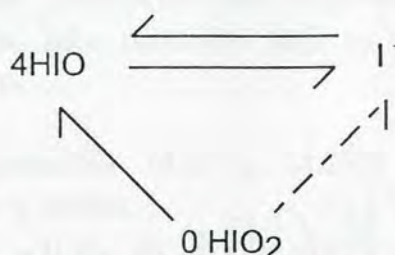


Slika 4.27 Numerička simulacija evolucije koncentracije jodida u modelu RRM

Kao i za polazni model M(1-8) i za model RM, za ovaj novi model RRM je moguće uraditi numerički kvantitativnu analizu ekstremnih tačaka nulklina, a takođe i analitički, uz uvođenje dodatnih aproksimacija. Pošto je u poglavlju 4.2.2 pokazano da se isključivanjem struja dobijaju jednostavniji modeli sa relativno dobro očuvanim karakteristikama nulklina, pogodnije je prvo redukovati model RRM na ovaj način, što je predmet sledećeg poglavlja, 4.3.2.

4.3.1.7 ANALIZA GRAFOVA

Nova struja (E_{34}) modela RRM je analogna struji E_4 polaznog modela jer takođe kao i ona ima dve kritične petlje. Obe kritične petlje struje E_{34} su međutim ravnopravne jer je međukorak (R 4.5) od HIO ka I^- premošćen. Ova struja je sada zato reverzibilna i ne može biti izvor nestabilnosti. Pošto u modelu više nema autoinhibicije do izražaja dolazi katalitička reakcija (R 4.23) u struji E_{30} :

Slika 4.28 Sprega katalitičke reakcije u struji E₃₀

čija suma nepreklapajućih poligona (poglavlje 3.3.3.3) daje izraz:

$$\therefore + \bullet = 0 - 0 = 0 \quad (4.299)$$

Katalitička reakcija nije dovoljna da proizvede nestabilnost sama po sebi ali uvek može da bude destabilizovana u sprezi sa drugim petljama u mehanizmu.

4.3.2 REDUKCIJA MODELA RRM ISKLJUČIVANJEM STRUJA

Ovaj postupak redukcije modela je već primenjen na polazni model M(1-8) i u mnogim aspektima je doveo do značajnih pojednostavljenja. Ovde je prikazana primena istog postupka na model RRM koji je u odnosu na polazni model već redukovan i u odnosu na broj vrsta i u odnosu na broj reakcija, ali sadrži jednak broj ekstremnih struja kao polazni model.

4.3.2.1 IZBOR EKSTREMNIH STRUJA

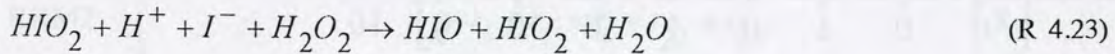
Kao što je to već više puta napomenuto, najbrža reakcija u polaznom modelu pa i u modelu RRM je hidroliza joda (reakcije (R 4.4), (R 4.-4)), što odgovarajuću struju E₃ čini najintenzivnijom. Naprotiv, analiza modela S1, S2 i S3, redukovanih na bazi aproksimacije ustaljenog stanja, kao i analiza modela FTR1, FTR2 i FTR3, redukovanih na bazi aproksimacije protočnih reagensa, pokazala je da ova reakcija (R 4.4), (R 4.-4), nema presudnu ulogu za pojavu nestabilnosti u reakciji BL. U polaznom modelu M(1-8) relativno su spore reakcije (R 4.1), (R 4.-1), (R 4.7) i (R 4.8), koje mogu biti zanemarene u nekim fazama procesa. Po ovom kriterijumu redukovali smo model RRM na više načina. Tablicom je prikazano uz oznaku redukovanog modela, od kojih reakcija se sastoji, i koje struje polaznog modela su zanemarene u dobijenom redukovanom modelu. Od modela RRM dobijeni su redukovani modeli RRM1, RRM2 i RRM3, koji predstavljaju njegove ekstremne slučajeve pri malim vrednostima udela nekih ekstremnih struja.

Tablica 4.51 Model RRM i modeli dobijeni redukcijom ovog modela.

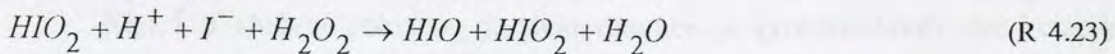
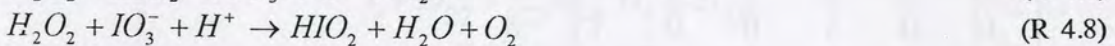
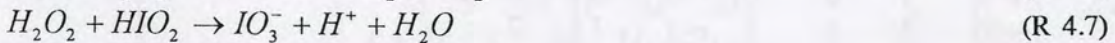
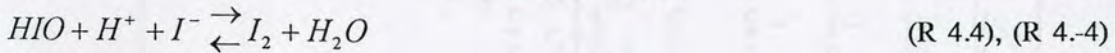
RRM	RRM1	RRM2	RRM3
(R 4.1), (R 4.-1), (R 4.4), (R 4.-4), (R 4.5), (R 4.23), (R 4.7), (R 4.8), (R 4.25), (R 4.22)	(R 4.1), (R 4.-1), (R 4.4), (R 4.-4), (R 4.5), (R 4.23), (R 4.25), (R 4.22)	(R 4.4), (R 4.-4), (R 4.5), (R 4.23), (R 4.7), (R 4.8), (R 4.25), (R 4.22)	(R 4.1), (R 4.-1), (R 4.5), (R 4.23), (R 4.25), (R 4.22)
	(r7=r8=0)	(r1=r.1=0)	(r7=r8=r4=r.4=0)
j1 j3 j5 j7 j30 j32 j34	j1 j3 j30 j34	j3 j7 j30 j34	j1 j30 j34
	(j5=j7=j32=0)	(j1=j5=j32=0)	(j3=j5=j7=j32=0)

Ovako se dobijaju sledeći redukovani modeli:

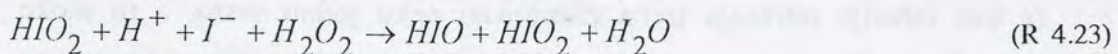
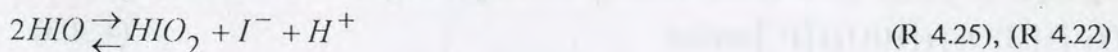
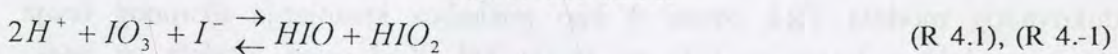
Model 4.11 RRM1



Model 4.12 RRM2



Model 4.13 RRM3



4.3.2.2 IZBOR INTERNIH VRSTA

Stehiometrijske matrice modela RRM1, RRM2 i RRM3 glase redom:

$$\nu = \begin{matrix} & 1 & -1 & 4 & -4 & 5 & 25 & 22 & 23 \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & 1 & -1 & -2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & -1 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.300)$$

$$\nu = \begin{matrix} & 4 & -4 & 5 & 7 & 8 & 25 & 22 & 23 \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 & -1 & -1 \\ -1 & 1 & -1 & 0 & 0 & -2 & 2 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & -1 & 1 & 1 & -1 & 0 \\ 1 & -1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & -1 & 0 & 0 & 0 \\ -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 & 1 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & -1 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 5 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.301)$$

$$\nu = \begin{matrix} & 1 & -1 & 5 & 25 & 22 & 23 \\ \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 1 & -1 & -1 & -2 & 2 & 1 \\ 1 & -1 & 0 & 1 & -1 & 0 \\ -1 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ -2 & 2 & 1 & 1 & -1 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & -1 & 0 & 0 & -1 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} & \begin{matrix} 1 \\ 2 \\ 3 \\ 6 \\ 7 \\ 8 \\ 9 \\ 10 \end{matrix} \end{matrix} \quad (4.302)$$

Kod modela RRM1 i RRM2 rang stehiometrijske matrice se nije promenio u odnosu na model RRM ali rang stehiometrijske matrice redukovanog modela TR3 iznosi 4 kao posledica smanjenja ukupnog broja vrsta u modelu u kome se više ne javlja jod. Kod ovog modela se javlja drugačija, za jednu vrstu kraća, relacija održanja broja jodnih atoma:



Iz ove relacije održanja treba eliminisati neku jodnu vrstu, a to može biti jedino IO_3^- . Naime, samo ova vrsta se u realnim eksperimentalnim uslovima ponaša kao rezervoar supstance u odnosu na preostale interne vrste

modela. Tako se broj internih vrsta modela RRM3 smanjuje na svega tri I, HIO i HIO₂, jer za ostale vrste važe argumenti navedeni u slučaju polaznog modela (poglavlje 4.1.2). U modelima RRM1 i RRM2 i dalje postoje četiri interne vrste: I, HIO, HIO₂ i I₂.

4.3.2.3 RELACIJE STACIONARNOSTI

Odgovarajuće relacije stacionarnosti za modele RRM1, RRM2 i RRM3, mogu se izvesti direktno iz relacija stacionarnosti za model RRM, izjednačavanjem sa nulom brzina odgovarajućih reakcija, (Tablica 4.51):

Tablica 4.52 Relacije stacionarnosti redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

RRM1	$r_{-1} + r_{-4} + r_5 + r_{25} = r_1 + r_4 + r_{22} + r_{23}$ $r_1 + r_{-4} + 2r_{22} + r_{23} = r_{-1} + r_4 + r_5 + 2r_{25}$ $r_1 + r_{25} = r_{-1} + r_{22}$ $r_4 = r_{-4}$	S ₁ S ₂ S ₃ S ₅
RRM2	$r_{-4} + r_5 + r_{25} = r_4 + r_{22} + r_{23}$ $r_{-4} + 2r_{22} + r_{23} = r_4 + r_5 + 2r_{25}$ $r_8 + r_{25} = r_{22} + r_7$ $r_4 = r_{-4}$	S ₁ S ₂ S ₃ S ₅
RRM3	$r_{-1} + r_5 + r_{25} = r_1 + r_{22} + r_{23}$ $r_1 + 2r_{22} + r_{23} = r_{-1} + r_5 + 2r_{25}$ $r_1 + r_{25} = r_{-1} + r_{22}$	S ₁ S ₂ S ₃

Kao i u slučaju polaznog modela moguće je pojednostaviti ove relacije linearnim kombinacijama:

Tablica 4.53 Pojednostavljene relacije stacionarnosti redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

	Linearna kombinacija	RRM1	RRM2	RRM3
L ₁	2S ₁ +S ₂ +S ₃ +3S ₅	r ₅ +r ₂₅ =r ₂₂ +r ₂₃	r ₅ +r ₈ +r ₂₅ =r ₂₂ +r ₂₃ +r ₇	r ₅ +r ₂₅ = r ₂₂ +r ₂₃
L ₂	S ₁ +S ₂ +S ₃ +2S ₅	r ₁ = r ₋₁	r ₈ = r ₇	r ₁ = r ₋₁
L ₃	S ₁ +S ₂ +2S ₅	r ₂₂ = r ₂₅	r ₂₂ = r ₂₅	r ₂₂ = r ₂₅
	S ₅	r ₋₄ =r ₄	r ₋₄ =r ₄	

U notaciji ekstremnih struja gore izvedene relacije stacionarnosti su još očiglednije (Tablica 4.54).

Tablica 4.54 Reakcione brzine modela RRM1, RRM2 i RRM3 u notaciji ekstremnih struja

RRM1	RRM2	RRM3
r ₁ =r ₋₁ =j ₁		r ₁ =r ₋₁ =j ₁
r ₄ =r ₋₄ =j ₃ ;	r ₄ =r ₋₄ =j ₃ ;	
r ₅ =r ₂₃ =j ₃₀ ;	r ₅ =r ₂₃ =j ₃₀ ;	r ₅ =r ₂₃ =j ₃₀ ;
	r ₇ =r ₈ =j ₇	
r ₂₅ =r ₂₂ =j ₃₄ ;	r ₂₅ =r ₂₂ =j ₃₄ ;	r ₂₅ =r ₂₂ =j ₃₄ ;

U sledećoj tablici su data uporedo rešenja stacionarnih relacija za tri redukovana modela RRM1, RRM2 i RRM3.

Tablica 4.55 Rešenja stacionarnih relacija redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

	RRM1	RRM2	RRM1
I ⁻	$[I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \sqrt{\frac{k_5 k_{-1}}{2k_2 k_1}}$	$[I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \frac{k_5 k_7}{2k_2 k_8}$	$[I^-]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}} \sqrt{\frac{k_5 k_{-1}}{2k_2 k_1}}$
HIO	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$	$[HIO]_{ss} = \frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}$
HIO ₂	$[HIO_2]_{ss} = \sqrt{\frac{k_5 k_1}{2k_2 k_{-1}}}$	$[HIO_2]_{ss} = \frac{k_8}{k_7}$	$[HIO_2]_{ss} = \sqrt{\frac{k_5 k_1}{2k_2 k_{-1}}}$
I ₂	$[I_2]_{ss} = \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}\right)^2 \sqrt{\frac{k_5 k_{-1}}{2k_2 k_1} \frac{k_4}{k_{-4}}}$	$[I_2]_{ss} = \left(\frac{k_5 k_3}{k_6 k_{-3}}\right)^2 \frac{k_5 k_7}{2k_2 k_8} \frac{k_4}{k_{-4}}$	

4.3.2.4 NORMIRANJE RELACIJA STACIONARNOSTI

Relacije stacionarnosti modela RRM1, RRM2 i RRM3 se mogu dobiti definisanjem bezdimenzionih parametara na sledeći način:

Tablica 4.56 Bezdimenzioni parametri redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

β	j_{34}/j_{30}
γ	j_7/j_{30}
δ	j_1/j_{30}
ξ	j_3/j_{30}

Pošto pri odabranim izrazima za brzine reakcija važi $r_{22}=r_{23}$ dobija se da je u ovim redukovanim modelima $j_{34}=j_{30}$ (Tablica 4.54) a samim tim i $\beta=1$ (Tablica 4.56). Osim toga u modelu RRM1 važi $\gamma=0$, u modelu RRM2 $\delta=0$, a u modelu RRM3 $\gamma=\xi=0$, tako da se relacije stacionarnosti u normiranom prostoru znatno pojednostavljaju:

Tablica 4.57 Bezdimenzione relacije stacionarnosti redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

	RRM1	RRM2	RRM1
1	$YU + Y + \beta Y^2 =$ $= \delta X + \beta XU + XU$	$Y + Y^2 =$ $= 2XU + \varepsilon (XY - Z)$	$YU + Y + \beta Y^2 =$ $= \delta X + \beta XU + XU$
2	$X + 2\beta XU + XU =$ $= \delta YU + Y + 2\beta Y^2$	$3XU =$ $= Y + 2Y^2 + \varepsilon (XY - Z)$	$X + 2\beta XU + XU =$ $= \delta YU + Y + 2\beta Y^2$
3	$\delta X + \beta Y^2 = \delta YU + \beta XU$	$Y^2 + \gamma = XU + \gamma U$	$\delta X + \beta Y^2 = \delta YU + \beta X$
4	$Z = XY$	$Z = XY$	

Normiranjem uprošćenih relacija dobija se:

Tablica 4.58 Uprošćene bezdimenzionalne relacije stacionarnosti redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3 dobijene linearnim kombinacijama relacija stacionarnosti.

	RRM1	RRM2	RRM1
1	$Y^2 = XU$	$Y + \gamma = XU + \gamma U$	$Y^2 = XU$
2	$X = YU$	$1 = U$	$X = YU$
3	$Y + \beta Y^2 = XU + \beta XU$	$Y^2 = XU$	$Y + \beta Y^2 = XU + \beta XU$
5	$Z = XY$	$Z = XY$	

Sistemi uprošćenih relacija stacionarnosti (Tablica 4.58) mogu se rešiti elementarnim matematičkim postupcima.

4.3.2.5 USLOV STABILNOSTI MODELA RRM1, RRM2 i RRM3

Matrica linearizovanog operatora $V(j)$ za model RRM1 ima oblik:

$$V(j) = \begin{bmatrix} j_1 + j_3 + j_{30} + j_{34} & -j_1 + j_3 - j_{30} - 2j_{34} & -j_1 + j_{30} + j_{34} & -j_3 \\ -j_1 + j_3 - j_{30} - 2j_{34} & j_1 + j_3 + j_{30} + 4j_{34} & j_1 - j_{30} - 2j_{34} & -j_3 \\ & -j_1 + j_{34} & j_1 - 2j_{34} & j_1 + j_{34} & 0 \\ & & -j_3 & & 0 & j_3 \end{bmatrix}$$

Odgovarajuća matrica $V(j)$ za model RRM2 ima oblik:

$$V(j) = \begin{bmatrix} j_3 + j_{30} + j_{34} & j_3 - j_{30} - 2j_{34} & j_{30} + j_{34} & -j_3 \\ j_3 - j_{30} - 2j_{34} & j_3 + j_{30} + 4j_{34} & -j_{30} - 2j_{34} & -j_3 \\ & j_{34} & -2j_{34} & j_7 + j_{34} & 0 \\ & -j_3 & -j_3 & & 0 & j_3 \end{bmatrix} \quad (4.305)$$

a za RRM3:

$$V(j) = \begin{bmatrix} j_1 + j_{30} + j_{34} & -j_1 - j_{30} - 2j_{34} & -j_1 + j_{30} + j_{34} \\ -j_1 - j_{30} - 2j_{34} & j_1 + j_{30} + 4j_{34} & j_1 - j_{30} - 2j_{34} \\ & -j_1 + j_{34} & j_1 - 2j_{34} & j_1 + j_{34} \end{bmatrix} \quad (4.306)$$

Matrica $V(j)$ modela RRM1 (jednačina (4.304)) ima dva potencijalno negativna minora. Manji negativni minor odgovara paru h_2h_3 i ima jedan negativan član: $-j_{30}j_{34}$. Ovaj minor ima ukupno pet članova što daje ukupno 4 uslova nestabilnosti. Poređenjem negativnog člana u ovom minoru sa pozitivnim članovima minora dobija se između ostalog i uslov nestabilnosti $j_{30} > j_3$ koji pri usvojenim konstantama brzina nije ispunjen jer je reakcija hidrolize joda koja odgovara struji E_3 , najbrža u modelu.

Iz minora I_1 , HIO , HIO_2 dobijaju se uslovi nestabilnosti

$$j_{34} > 4j_1, j_{30} > 25j_1, j_3 > j_1,$$

a iz minora HIO , HIO_2 , I_2

$$j_{34} > 2j_1, j_{30} > 9j_1$$

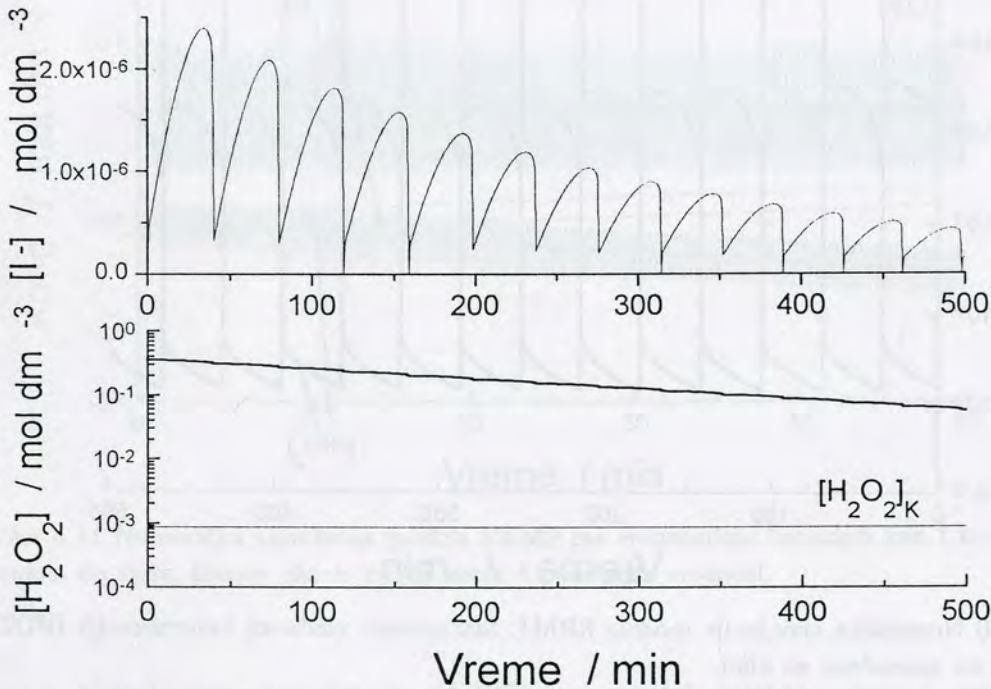
Pošto je u našem modelu $j_{34} = j_{30}$ dovoljno je razmatrati samo strožiji uslov iz drugog minora: $j_{30} > 9j_1$

Preko konstanti brzina ovaj uslov možemo odmah napisati u najpogodnijem obliku:

$$[H_2O_2] > 81 \frac{k_1^0 [IO_3^-] [H^+] k_{-1}}{2k_2^0 (k'_5 + k''_5 [H^+])} = [H_2O_2]_K \quad (4.307)$$

gde je uslov izražen u odnosu na kritičnu vrednost koncentracije vodonik peroksida $[H_2O_2]_K$ u funkciji koncentracija vodoničnog jona i jodata.

Važenje ovih uslova ilustrovano je na slici (Slika 4.29):



Slika 4.29 Numerička simulacija modela RRM1 koja ilustruje važenje uslova nestabilnosti.

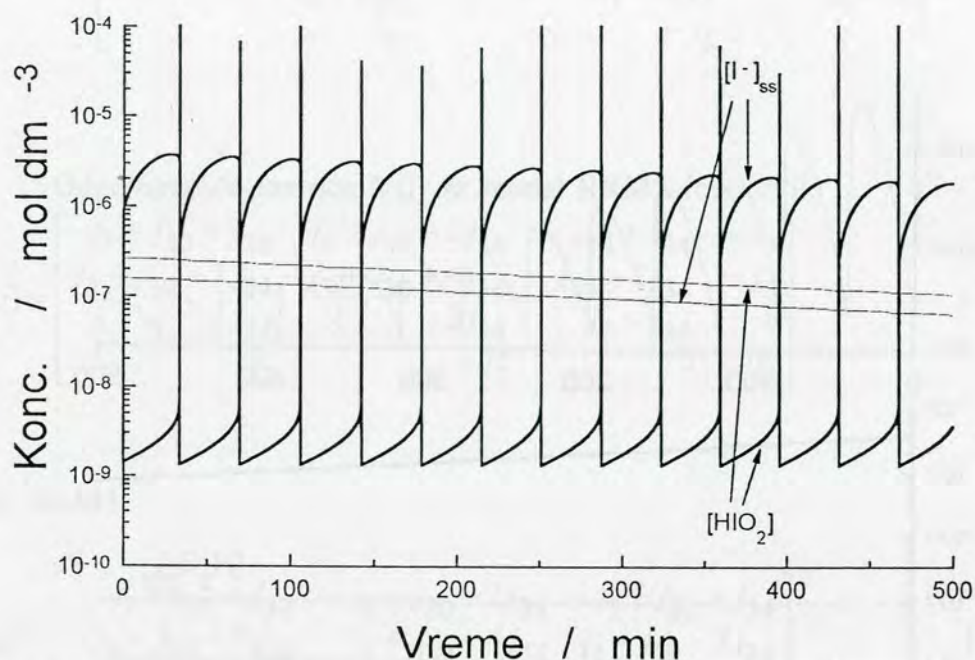
Model RRM1 nema sedlastu tačku jer je koeficijent α_4 koji sadrži samo jedan član uvek pozitivan.

Preciznije uslove stabilnosti dobijamo analizom koeficijenata karakterističnog polinoma matrice $V(j)$. Ispostavlja se da su koeficijenti α_1 i α_4 uvek pozitivni. Bifurkaciju u ovom modelu možemo tražiti pod uslovima kada koeficijenti α_2 i α_3 prolaze kroz nulu. Negativni članovi koeficijenta α_2 , koji potiču iz manjeg potencijalno negativnog minora matrice $V(j)$, ne mogu dati nestabilnost kao što je utvrđeno analizom minora. Proizlazi da nestabilnost može da potiče iz koeficijenta α_3 ili iz Hurwitz-ovih determinanti.

Detaljna analiza koeficijenta α_3 koji ima svega 11 članova od kojih je jedan negativan, daje na kraju svega 5 uslova nestabilnosti:

- 1.) $j_{30} > 9j_1$, 2.) $h_3 > h_1$, 3.) $j_{30}h_2 > 4j_1h_1$, 4.) $j_{30}h_5 > 20$, j_1h_1 , 5.) $j_3h_5 > 2j_1h_1$

Uslov 1.) je identičan uslovu nestabilnosti većeg potencijalno negativnog minora i već je utvrđeno da je u našoj numeričkoj simulaciji zadovoljen. Uslov 2.) zapravo znači da je stacionarna vrednost koncentracije HIO_2 manja nego za I^- jon. Važenje ovog uslova je narušeno u toku numeričke simulacije, kao što se može videti na slici:



Slika 4.30 Numerička simulacija modela RRM1. Stacionarne vrednosti koncentracija HIO_2 i I^- vrsta su naznačene na slici.

Pošto su svi uslovi (1-5) morali da budu ispunjeni istovremeno da bi koeficijent α_3 bio negativan ispostavlja se da nestabilnost koja uzrokuje oscilacije potiče iz Hurwitz-ovih determinanti sistema koje imaju po više stotina članova pa nisu pogodne za analizu.

Ako međutim iz determinante Δ_3 izdvojimo samo članove sa maksimalnim eksponentom uz j_3 (3) i minimalnim uz h_5 (0), koji imaju najviše šanse da dominiraju u zbiru, dolazimo do dva uslova:

$$j_{34} > 2j_1, \quad 2j_{30} > 25j_1$$

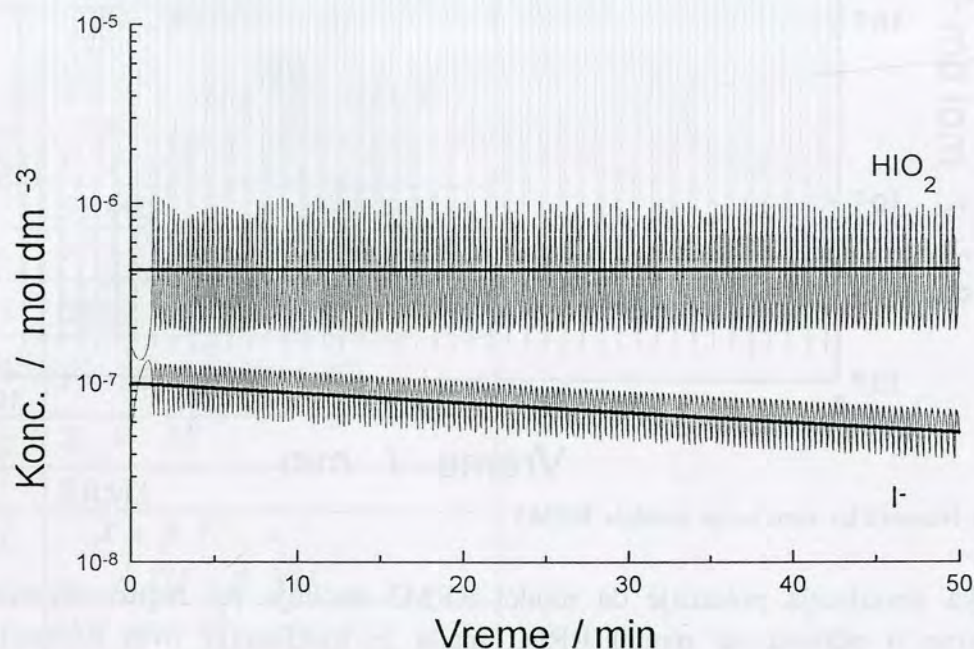
Drugi uslov je strožiji a približno je jednak uslovu za koji smo već utvrdili da je ubedljivo zadovoljen. Zaključujemo da ovaj uslov može da se koristi kao uslov za pojavu Hopf-ove bifurkacije u modelu RRM1

U modelu RRM2 je istim postupkom kao kod modela RRM1 iz Hurwitz-ove determinante izdvojen najverovatniji izvor nestabilnosti iz kojih sledi uslov za Hopfov bifurkaciju:

$$2j_{30} > 9j_7,$$

(4.308)

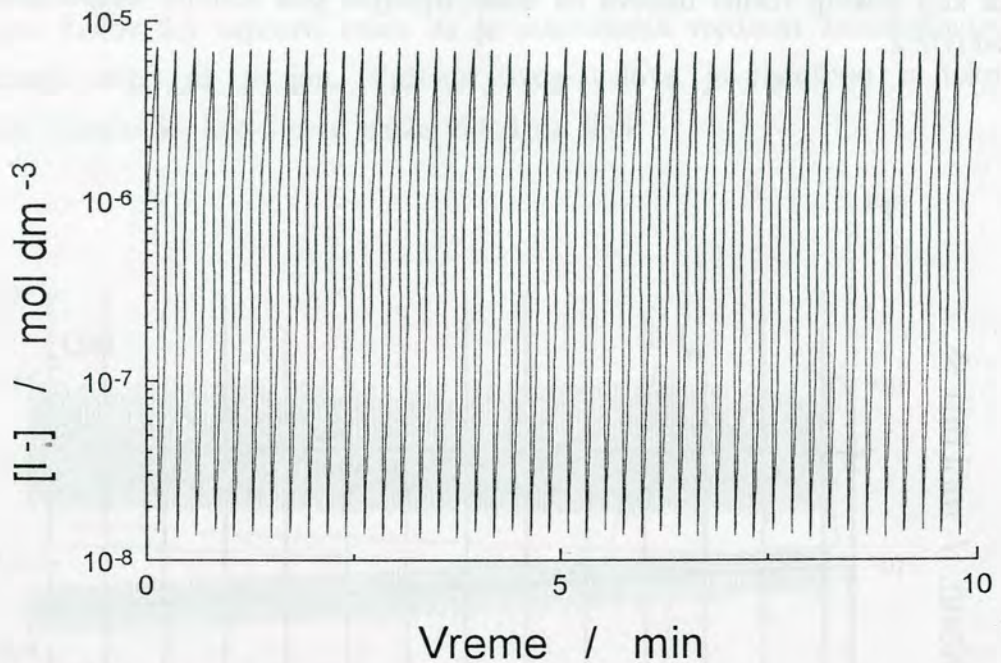
za koji postoji realna osnova da bude ispunjen pod realnim eksperimentalnim uslovima.



Slika 4.31 Numerička simulacija modela RRM2 pri vrednostima konstanti kao i kod ostalih modela do sada, izuzev što je za k_8 uzeta 4 puta veća vrednost.

Uslov dat jednačinom (4.307) za model RRM1, kao i uslov dat jednačinom (4.308) za model RRM2 su validni i proverljivi rezultati dobijeni bez prethodnih pretpostavki o konkretnim vrednostima konstanti brzina, (izuzev pretpostavke da je koncentraciju I_2O vrste moguće izraziti iz ravnoteže reakcija (R 4.3), (R 4.-3)) i od ovih uslova se očekuje da dovedu do konstrukcije bifurkacionih dijagrama. Potvrđeno je da redukcija modela može dovesti do korisnih rezultata, koji su važni za razumevanje ponašanja složenog modela.

Model RRM3 u najvišem koeficijentu karakterističnog polinoma α_3 ima samo jedan član i on je pozitivan što znači da ovaj model nema bifurkaciju sedlaste tačke. Hurvicova determinanta Δ_2 ima 37 članova od kojih je 4 negativno, što omogućava postojanje Hopfove bifurkacije u ovom modelu. Od 37 članova ovog izraza, 27 se nalazi u rogljevima politopa.



Slika 4.32 Numerička simulacija modela RRM3

Numerička simulacija pokazuje da model RRM3 osciluje pri nepromenjenim konstantama u odnosu na model RRM, mada je frekvencija ovih oscilacija izuzetno visoka (Slika 4.32).

4.3.2.6 NULKLININE

Jednačine nulklina su izražene preko relacija stacionarnosti u normiranom prostoru na sledeći način:

Tablica 4.59 Jednačine nulklina redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3.

No	Linearna Kombinacija	RRM1	RRM2	RRM3
	S_3	$r_1+r_{25}=r_{-1}+r_{22}$	$r_{25}+r_8=r_{22}+r_7$	$r_1+r_{TR}=r_{-1}+r_{G1}$
L5	S_1+S_2	$2r_{-4}+r_{22}=r_{25}+2r_4$	$2r_{-4}+r_{22}=r_{25}+2r_4$	$r_{22}=r_{25}$
L6	$\frac{(S_1-S_2)}{2}$	$r_{-1}+r_5+3r_{25}/2$ $=r_1+r_{23}+3r_{22}/2$	$r_5+3r_{25}/2$ $=r_{23}+3r_{22}/2$	$r_{-1}+r_5+3r_{25}/2$ $=r_1+r_{23}+3r_{22}/2$
	S_5	$r_4=r_{-4}$	$r_4=r_{-4}$	

Polazeći od sistema jednačina, Tablica 4.59, lako se dobijaju jednačine nulklina u normiranom prostoru:

Tablica 4.60 Jednačine nulklina redukovanih modela RRM1, RRM2 i RRM3 u normiranom prostoru.

	RRM1
S ₃	$X + \beta Y^2 =$ $= \delta YU + \beta XU$
L ₅	$XU = Y^2$
L ₆	$YU + Y =$ $= \delta X + XU + \frac{3\beta}{2}(XU - Y^2)$
S ₅	$Z = XY$
	RRM2
S ₃	$Y^2 + \gamma = XU + \gamma U$
L ₅	$2\xi(Z - XY) = Y^2 - XU$
L ₆	$Y = XU + \frac{3}{2}(XU - Y^2)$
S ₅	$Z = XY$
	RRM3
S ₃	$X + \beta Y^2 =$ $= \delta YU + \beta XU$
L ₅	$XU = Y^2$
L ₆	$YU + Y =$ $= \delta X + XU + \frac{3\beta}{2}(XU - Y^2)$

Iz jednačine S₃ za modele RRM1, RRM2 i RRM3 može se izraziti eksplicitno U:

Tablica 4.61 Veličina bezdimenzione promenljive U na prvoj nulklini, za modele RRM1, RRM2 i RRM3.

Model	RRM1	RRM2	RRM3
U	$\frac{\delta X + \beta Y^2}{\beta X + \delta Y}$	$\frac{\gamma + Y^2}{\gamma + X}$	$\frac{\delta X + \beta Y^2}{\beta X + \delta Y}$

Zamenom U (Tablica 4.61) u jednačinu L₆ (Tablica 4.60) dobija se jednačina prve nulklina u XY prostoru redukovanih modela:

Tablica 4.62 Jednačina prve nulklina u XY prostoru za modele RRM1, RRM2 i RRM3.

Model	Prva nulklina
RRM1	$(\frac{\beta}{2} - 1)\delta X^2 - \beta XY^2 + \beta XY = \frac{\beta}{2}\delta Y^3 - \delta Y^2$
RRM2	$\frac{1}{2}XY^2 + \frac{5}{2}\gamma X = XY + \frac{3}{2}\gamma Y^2 + \gamma Y$
RRM3	$(\frac{\beta}{2} - 1)\delta X^2 - \beta XY^2 + \beta XY = \frac{\beta}{2}\delta Y^3 - \delta Y^2$

U slučaju modela RRM3 jednačina nulklina dobijena na ovaj način potpuno se poklapa sa odgovarajućom nulklinom modela RRM1.

Zamenom U (Tablica 4.61) u jednačinu L₅ (Tablica 4.60) dobija se jednačina prve nulklina u XYZ prostoru modela RRM1, RRM2 i RRM3:

Tablica 4.63 Jednačina prve nulklina u XYZ prostoru za modele RRM1, RRM2 i RRM3

RRM1	$2\xi (Z - XY) = Y^2 - X \frac{\delta X + Y^2}{X + \delta Y}$
RRM2	$2\xi (Z - XY) = Y^2 - X \frac{\gamma + Y^2}{\gamma + X}$
RRM3	$Y^2 = X \frac{\gamma + Y}{\gamma + X}$

Kombinacijom jednačina S₃, L₅ i S₅ iz (Tablica 4.60) dobijaju se jednačine druge nulklina u XY prostoru modela RRM1 i RRM2. Druga nulklina modela RRM3 se može dobiti zamenom U (Tablica 4.61) u jednačinu L₆:

Tablica 4.64 Jednačina druge nulklina u XY prostoru za modele RRM1, RRM2 i RRM3

RRM1	RRM2	RRM3
$X^2 = Y^3$	$X = Y^2$	$X = Y^3$

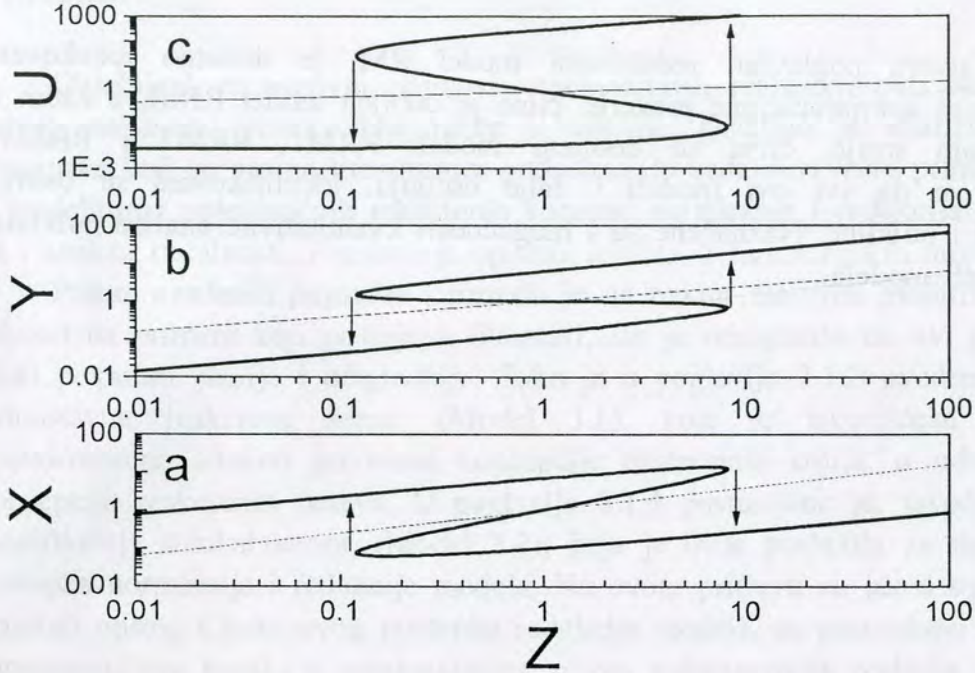
Kombinacijom jednačina prve i druge nulklina modela RRM3 moguće je naći jednačinu preseka ovih nulklina:

$$\left(\frac{\beta}{2} - 1\right)Y^4 - \beta Y^3 + \beta Y^2 - \frac{\beta}{2}\delta Y + \delta = 0 \quad (4.309)$$

Iz jednačine (4.309) se na osnovu predznaka koeficijenata polinoma direktno može očitati maksimalno mogući broj preseka nulklina. Model RRM3 pri velikom β može imati 4, 2 ili 0 preseka, a pri maloj vrednosti ovog parametra 3 ili 1 presek. Svaki presek ovih nulklina odgovara jednom mogućem stacionarnom stanju modela RRM3.

Nulklina modela RRM2 pri izabranim vrednostima konstanti brzina imaju prekid i ne mogu poslužiti za objašnjenje oscilacija, ali to je potpuno u skladu sa činjenicom da i numerička simulacija ovog modela pri istim konstantama brzina ne dovodi do oscilatornih promena. Naprotiv, pri, na primer, samo četiri puta većoj vrednosti konstante k_8 nulklina imaju uobičajenu formu i numerička simulacija pokazuje oscilacije (Slika 4.31). Povećanjem konstante brzine reakcije R8 u navedenom iznosu smanjuje se interval vrednosti Y u kome prva nulklina ima prekid u okolini vrednosti Y=1.

Nulklina modela RRM1 (Slika 4.33) i po obliku potpuno odgovaraju nulklinama modela RRM.



Slika 4.33 Projekcije nulklina modela RRM1 u ravni a) XZ, b) YZ i c) UZ. Deblja linija je prva nulklina a tanja je druga.

Kvantitativna analiza nulklina modela RRM1 treba da omogući lociranje ekstremnih tačaka prve nulklina. U ovim tačkama zadovoljen je uslov:

$$\frac{\partial Z}{\partial Y} \equiv X + Y \frac{\partial X}{\partial Y} - \frac{\delta}{2\xi} \frac{\left(2X \frac{\partial X}{\partial Y} - 3Y^2\right)(X + \delta Y) - (X^2 - Y^3) \left(\frac{\partial X}{\partial Y} + \delta\right)}{(X + \delta Y)^2} = 0 \quad (4.310)$$

pri čemu se iz jednačine prve nulklina u XY prostoru dobija:

$$\frac{\partial X}{\partial Y} = \frac{\frac{3}{2}\beta \delta Y^2 - 2\delta Y + 2\beta XY - \beta X}{2\delta \left(\frac{\beta}{2} - 1\right)X - \beta Y^2 + \beta Y} \quad (4.311)$$

Ovako izvedene jednačine ekstremuma nulklina predstavljaju osnovu za izračunavanje koncentracionih amplituda u relaksacionim oscilacijama.

Mehanizam relaksacionih oscilacija se prema ovde pokazanim rezultatima može na isti način opisati u mnogo jednostavnijim (mada numerički osetljivijim, ne tako robusnim) redukovanim modelima kao i u polaznom modelu.

Analiza supergrafova ovde nije potrebna jer su sve struje postojale i u ranije prikazanim modelima.

5 REZIME

Objašnjeni su osnovni pojmovi: stacionarnost, reakcioni put, ekstremne struje, stabilnost, bifurkacione tačke i nulcline. Detaljno je analiziran niz postupaka koji su prema literaturnim podacima do sada nezavisno primenjivani u modeliranju pojedinačnih reakcionih sistema: normiranje i redukcija modela, ka i analiza stabilnosti. Posebno je opisana analiza stehiometrijskih mreža.

Prikaz uvedenih pojmova i metoda je na nekim mestima modifikovan u odnosu na primere koji postoje u literaturi, što je omogućilo da ovi postupci budu pokazani jasnije i očiglednije. Tako je u poglavlju 3.1.2 uvedena nova, jednostavna reakciona šema, (Model 3.1), koja je iskorišćena da se nedvosmisleno istaknu prednosti koncepcije ekstremnih struja, u odnosu na koncepciju reakcionih puteva. U poglavlju 3.1.4 postavljena je, takođe nova, modifikacija autokatalatora, (Model 3.2), koja je ovde poslužila za ilustraciju postupka normiranja i redukcije modela. Na ovom primeru su jasno upoređeni rezultati opšteg Clarke-ovog postupka redukcije modela, sa postupkom zamene autokatalitičkog koraka u autokatalatoru, nizom jednostavnijih reakcija, (koju u citiranoj literaturi primenjuje Gray). Osim toga, na autokatalatoru (Model 3.3) je u poglavlju 3.3.3.3.1 ilustrovana primena analize stehiometrijskih mreža, a u poglavlju 3.3.3.3.2 eksponomijalna aproksimacija. Ovde se jasno istakla jednostavnost pristupa koji koristi Clarke.

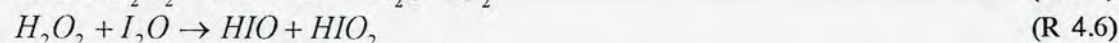
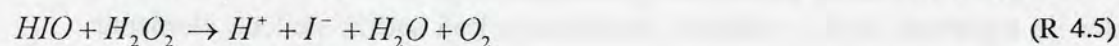
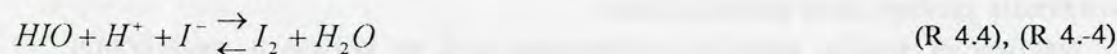
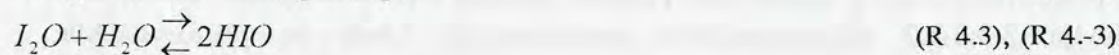
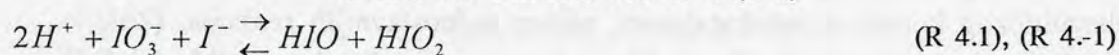
Na osnovu analize pokazanih postupaka koji se koriste u modeliranju, utvrđen je sopstveni, opšti postupak modeliranja koji sadrži sledeće elemente:

1. Postavljanje reakcione šeme koja sadrži sve bitne reakcione korake, za koje se smatra da se odigravaju pod eksperimentalnim uslovima u reakcionom sistemu koji se modelira.
2. Izbor linearno nezavisnih, internih vrsta koje određuju dinamiku posmatranog reakcionog sistema.
3. Određivanje reakcionih puteva, odnosno ekstremnih struja koje model sadrži u ustaljenom stanju, kao i utvrđivanje stehiometrije ovih reakcionih puteva (prvi i najvažniji rezultat analize modela).
4. Normiranje modela u odnosu na ekstremne struje u cilju pojednostavljenja dalje analize.
5. Određivanje broja i položaja stacionarnih stanja modela u odgovarajućem faznom prostoru što ujedno predstavlja i prve podatke o dinamici modela.
6. Utvrđivanje karaktera stabilnosti neravnotežnih stacionarnih, odnosno ustaljenih stanja, i određivanje uslova stabilnosti (složen ali neophodan zadatak pri ispitivanju reakcionih dinamičkih sistema koji mogu imati i nestabilna stacionarna stanja, kao što je to slučaj kod oscilatornih reakcija).

7. Određivanje položaja nulklina u faznom prostoru, kao i njihovih preseka i drugih karakterističnih tačaka u faznom prostoru, što omogućuje dublji uvid u odnose pojedinih vrsta u modelu i opisivanje dinamike modela u većem delu oscilatorne oblasti faznog prostora.
8. Analiza grafova reakcionih puteva koja obezbeđuje utvrđivanje postojanja povratnih sprega u modelu odgovornih za oblik dinamike pretpostavljene reakcije (modela).
9. Numerička simulacija (najjednostavnija provera analitički dobijenih rezultata često bazirana na proizvoljno izabranim vrednostima polaznih parametara, zbog čega se sve više primenjuje u formi svojevrsnog numeričkog eksperimenta).

Ovako definisani postupak je primenjen na model oscilatorne reakcije Bray-Liebhafsky, M(1-8), sa 11 reakcija i 5 internih vrsta:

Model 4.1 Polazni model M(1-8)



čime je ovaj model detaljno okarakterisan. Utvrđena je mogućnost pojave višestrukih stacionarnih stanja u modelu M(1-8) i određeni su uslovi pod kojima do ove pojave dolazi. Određene su sve ekstremne struje ovog modela, kao i uslovi za pojavu nestabilnosti. Izračunate su i nulklina modela, a urađena je i analiza ekstremnih struja koje dominiraju procesom na nulklinama.

Dalja analiza modela M(1-8) uključuje redukciju modela. Primenjeni su različiti postupci redukcije: isključivanje brzih ravnoteža, isključivanje ekstremnih struja, isključivanje protočnih vrsta i opšti Clarke-ov postupak redukcije.

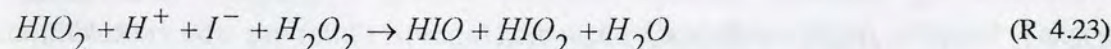
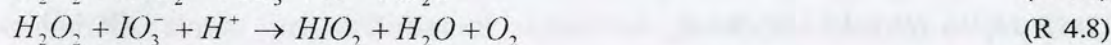
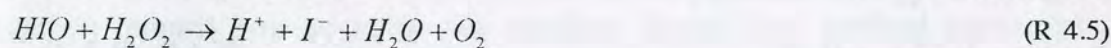
Isključivanjem brzih ravnoteža, dobijeni su modeli S1, S2, S3 i S4. Analizom ovih modela, utvrđen je karakter stabilnosti njihovih stacionarnih stanja.

Isključivanjem struja, dobijeni su modeli M(1-6), M(2-8) i M(2-6). Ovi modeli su detaljno analizirani i upoređeni sa polaznim modelom. Određeni su kriterijumi stabilnosti i nulklina ovako dobijenih modela.

Isključivanjem protočnih vrsta dobijeni su modeli FTR1, FTR2 i FTR3. Analizom ovih modela utvrđeni su kriterijumi pod kojima se u njima javlja nestabilnost.

Najznačajnije pojednostavljenje polaznog modela M(1-8) je postignuto opštim Clarke-ovim postupkom redukcije. Ovim postupkom je dobijen model RM, sa 10 reakcija i 4 interne vrste, koji ne sadrži vrstu I_2O :

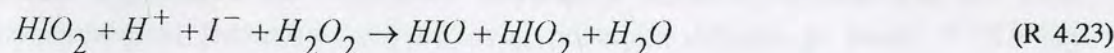
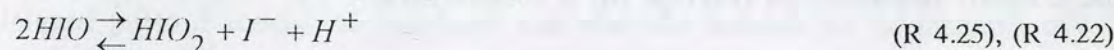
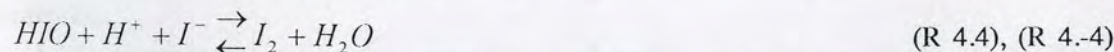
Model 4.9 Redukovani model RM



Kao i na polaznom modelu i na ostalim redukovanim modelima, detaljna analiza, postupkom 1-9, je primenjena i na modelu RM. Identifikovani su uslovi stabilnosti, i nulcline redukovanog modela RM. Pokazano je da ovaj model bez vrste I_2O zadržava mogućnost da simulira oscilatornu evoluciju reakcionog sistema, BL.

Model RM je dalje redukovan eliminacijom autoinhibicionog koraka, čime je dobijen model RRM:

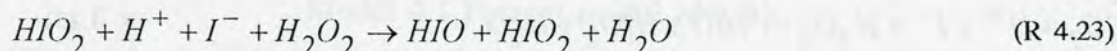
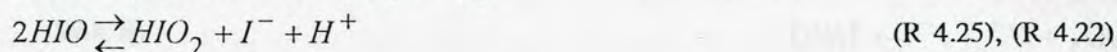
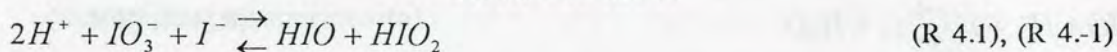
Model 4.10 Dodatno redukovani model RRM



Model RRM, kao i model RM, ima 10 reakcija i 4 interne vrste, ali za razliku od modela RM koji ima 8 ekstremnih struja model RRM ima jednu struju manje. Detaljna analiza modela RRM urađena je kao i za sve prethodne modele. Dobijeni su uslovi stabilnosti i nulcline modela.

Takođe je pokazano da i model RRM može biti još više redukovan isključivanjem ekstremnih struja. Ovim postupkom su dobijeni modeli RRM1, RRM2 i RRM3. Ovi modeli su analizirani kao i svi prethodni. Određena su stacionarna stanja i ekstremne struje. Ustanovljeni su i kriterijumi nestabilnosti. Određene su i nulcline ovih modela. Za model RRM1, urađena je i kvantitativna analiza nulklina. Pokazalo se da model RRM1, sa 8 reakcija i 4 interne vrste zadržava mogućnost da simulira oscilacije, ali i stehiometriju reakcionog sistema BL u oscilacijama:

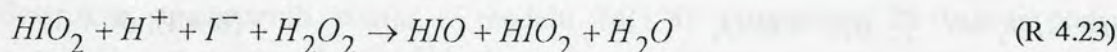
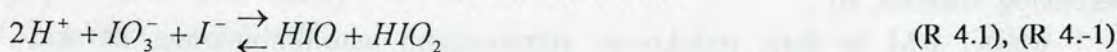
Model 4.11 RRM1



Zato model RRM1 može da se smatra najredukovanim oblikom modela BL reakcije koji je dobijen u ovom radu.

Model RRM3, sa 6 reakcija i 3 interne vrste, predstavlja, do sada maksimalno redukovani model, koji zadržava mogućnost pojave oscilacija:

Model 4.13 RRM3



Mogućnost simulacije oscilacija u modelu RRM3 je zadržana pri nepromenjenim vrednostima konstanti brzina u odnosu na reakcije polaznog modela. Međutim, ovaj model ne sadrži reakciju hidrolize joda, pa zato ne opisuje dobro stehiometriju reakcije BL u oscilacijama.

6 ZAKLJUČAK

Urađena je detaljna analiza postupaka koje bi trebalo primeniti pri analizi svih složenih procesa, a posebno pri modeliranju mehanizama oscilatornih katalitičkih reakcija. Sintezom odabranih metoda sačinjen je sopstveni opšti postupak modeliranja. Ovaj postupak je primenjen za analizu odabranog polaznog modela reakcije BL, a takođe i za analizu redukovanih modela.

Primenom usvojenog postupka potvrđen je niz karakteristika polaznog modela M(1-8) (ekstremne struje, pojava oscilacija u numeričkoj simulaciji, negativni minori) koje su ranije već utvrđene. Pored toga, rezultati analize su dali i sledeće nove karakteristike modela: mogućnost postojanja višestrukih stacionarnih stanja pri definisanim odnosima konstanti brzina, uslove za postojanje bifurkacije sedlaste tačke kao i Hopf-ove bifurkacije, kritične petlje u ekstremnim strujama i glavne nulcline modela. Posebno je istaknuta katalitička priroda povratnih sprega koje upravljaju dinamikom sistema. Tako je dobiven potpuno okarakterisan model kojim može da se opiše širi spektar dinamičkih fenomena.

Redukcijom je pokušano da se polazni model uprosti prevashodno u cilju pronalazjenja oscilatornog jezgra sistema, a potom da se na jednostavnijim redukovanim modelima lakše objasni mehanizam oscilovanja. Model je redukovao primenom različitih metoda: metodom isključenja brzih ravnoteža, eliminacijom struja, isključivanjem FTR, opštim Clark-ovim postupkom. Analizirana je korektnost postupka redukcije u svakom pojedinačnom slučaju, ponavljanjem ustanovljene analitičke procedure, kao i kod polaznog modela, i utvrđeno je da se pojedinačni postupci međusobno odlikuju sledećim osobinama:

Metoda isključenja brzih ravnoteža često daje modele sa komplikovanim izrazima za brzine koji se samo ponekad mogu primeniti za detaljnu analizu dinamike.

Isključivanjem struja se postižu najbitnija pojednostavljenja koja su omogućila da se delimično razdvoje periodi reakcije u kojima dominiraju različite kombinacije struja.

Metoda FTR se u složenim i jako spregnutim sistemima, kao što je odabrani polazni model, ne pokazuje kao naročito korisna jer se primena ove metode ograničava na mogućnost eliminacije slabo spregnutih internih vrsta. Ipak, analizom jedne od varijanti ovog postupka dobijen je model FTR3 koji pokazuje mogućnost egzistencije novih oblika nestabilnosti, koji se ne javljaju u polaznom modelu.

Opšti Clark-ov postupak daje bitna pojednostavljenja u pogledu broja intermedijera. Ovaj postupak kojim se eliminišu bilo koje vrste u modelu primenjen je na I₂O vrstu, koja do sada nije eksperimentalno potvrđena.

Sledeći korak je bio da se model RM dalje pojednostavi eliminacijom malo verovatnog autoinhibicionog stupnja. Transformacijom modela RM dobijen je model RRM koji ne uključuje autoinhibiciju kao ni vrstu I_2O , čime je dobijen potpuno novi kvalitet a postupkom transformacije, broj struja je smanjen za jedan iako se broj reakcija u odnosu na model RM nije promenio. Dobijeni model takode osciluje i ima povratne sprege veoma slične onima koje se javljaju kod polaznog modela, što potvrđuje ispravnost odabranog postupka redukcije.

Urađena je dalja redukcija modela RRM. Za redukciju modela RRM korišćen je samo postupak isključivanja struja koji je na primeru polaznog modela doveo do izraženijih pojednostavljenja. Ovako dobijeni uprošćeni modeli i dalje omogućuju pojavu oscilacija, a dovoljno su jednostavni da omoguće i kvantitativnu analizu uslova nestabilnosti i nulklina. Time je ilustrovana veoma slična katalitička priroda nestabilnosti u polaznom i redukovanom modelu.

Primenjena analitička procedura daje uvid u ulogu pojedinih delova reakcionog mehanizma u celokupnom procesu i naročito u mehanizmu oscilovanja. Samo ovako potpuna analiza omogućava da se do kraja sagledaju mogućnosti nekog modela u opisivanju kompleksnih dinamičkih fenomena kao što su oscilatorne reakcije.

LITERATURA

- 1 P.Erdi and J.Toth, *Mathematical Models of chemical reactions*, Manchester University Press, 1989.
- 2 J.A.Christiansen, *The Elucidation of Reaction Mechanisms by the method of Intermediates in Quasi-Stationary Concentrations*, in *Advances in Catalysis* 5 (1953), 311, edited by W.G.Frankenburg, E.K.Rideal and V.I.Komarewsky.
- 3 B.L.Clarke, *Stability of Complex Reaction Networks*, in *Advances in Chemical Physics*, 1980, 1-215, edited by I.Prigogine and S.A.Rice.
- 4 R.Thom, *Structural Stability and Morphogenesis*, Benjamin, Reading, Massachusetts, 1975.
- 5 P.Gray and S.Scott, *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press, Oxford, 1990.
- 6 S.Anić, Lj.Kolar-Anić and Endre Koros, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 61(1997)111-116.
- 7 G.Ertl, P.R.Norton, J.Rustug, *Phys.Rev.Lett.*, 49, (1982),177-185.
- 8 M.Sheinutch and R.A.Schmitz, *Oscillations in Catalytic Reactions*, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 15(1977)107-172.
- 9 B.L.Clarke, *Cell Biophysics*, 12, (1988), 237-253.
- 10 J.Horiuti and T.Nakamura, *On the Theory of Heterogeneous Catalysis in Advances in Catalysis* 17 (1967), 1, edited by D.D.Eley, H.Pines and P.B.Weisz.
- 11 B.L.Clarke, *J.Chem.Phys.*, 62 (1975), 3726-3738.
- 12 B.L.Clarke, *J.Chem.Phys.*, 97 (1992), 4066-4071.
- 13 W.C.Bray, *J.Am.Chem.Soc.* 43 (1921), 1262.
- 14 T.S.Briggs, W.C.Rauscher, *J.Chem.Educ.*, 50, (1973), 496.
- 15 B.D.Aguda, R.Larter, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 42, 339-342.
- 16 J.J.Berzelius, *Jahresber. Chem.* 15 (1836), 237.
- 17 J.H.Baxendale, *Decomposition of Hydrogen Peroxide by Catalysts in Homogeneous Aqueous Solution*, in *Advances in Catalysis* 4 (1952), 31, edited by W.G.Frankenburg, E.K.Rideal and V.I.Komarewsky.
- 18 Ž.Čupić, S.Anić, A.Terlecki-Baričević and Lj.Kolar-Anić, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 54, (1994), 35.
- 19 A.Terlecki-Baričević, Ž.Čupić, S.Anić, Lj.Kolar-Anić, S.Mitrovski and S.Ivanović, *J.Serb.Chem.Soc.* 60 (1995), 969-979.
- 20 G.Schmitz, *J.Chim. Phys.* 84(1987),957.
- 21 Lj.Kolar-Anić, G.Schmitz, *J.Chem.Soc.Far.Trans* 88 (1992), 2343.

- 22 W.C. Bray, H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.* 53 (1931), 38.
- 23 H.A. Liebhafsky, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, (1931), 2074.; *Ibid*, 53, (1931), 896.; *Ibid*, 54, (1932), 1792.; *Ibid*, 54, (1932), 3499.; *Ibid*, 54, (1932), 3504.; *Ibid*, 56, (1934), 2369.; H.A. Liebhafsky, A. Mohammad, *J. Am. Chem. Soc.*, 55, (1933), 3977.;
- 24 M.G. Peard, C.F. Cullis, *Trans. Faraday Soc.*, 47, (1951), 616.
- 25 S. Anić, *Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonikperoksida (doktorska teza)* PMF, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 1987.
- 26 Lj. Kolar-Anić, Ž. Čupić, S. Anić and G. Schmitz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* 93 (1997), 2147-2152.
- 27 K.R. Sharma, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.*, 98, (1976), 4345.
- 28 D. Edelson, R.M. Noyes, *J. Phys. Chem.*, 83, (1979), 212.
- 29 G. Schmitz, *J. Chim. Phys.*, 88, (1991), 15-25.
- 30 Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić, G. Nicolis, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54, (1994), 35.
- 31 G. Schmitz, *Stationarite et Reactions Periodiques*, Thesis, Universite Libre de Bruxelles, 1983.
- 32 B.L. Clarke, *J. Chem. Phys.*, 64, (1976), 4165-4178.
- 33 G.B. Cook, P. Gray, D.G. Knapp and S.K. Scott, *J. Phys. Chem.* 93 (1989), 2749-2755.
- 34 E.I. Spitalsky, *Z. Phys. Chem.* 122 (1926), 257.
- 35 P. Gray, S.K. Scott, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, (1986), 985-996.
- 36 J.M. Smith, *Chemical Engineering Kinetics*, McGraw-Hill, New York, 1956.
- 37 W. Ostwald, *Z. Physik* 3 (1902), 313.
- 38 Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units -- Appendix II Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry Part II: Heterogeneous Catalysis, in *Advances in Catalysis* 26 (1977), 351, edited by D.D. Eley, H. Pines and P.B. Weisz.
- 39 P.G. Ashmore, *Catalysis and Inhibition of Chemical Reactions*, Butterworths & Co. (Publishers) Limited, London (1963), str. 10.
- 40 Paul H. Emmett Ed., *Catalysis Volume I Fundamental Principles (Part 1)*, Book Division Reinhold Publishing corporation, New York, 1954.
- 41 P. Mars and D.W. van Krevelen, *Special Supplement to Chem. Eng. Sci.*, 3(1954) 41.
- 42 L. Michaelis, M.L. Menten, *Biochem. Z.* 49 (1913), 333.
- 43 B.P. Belousov, *Sb. Ref. Radiats. Med. za 1958, Medgiz*, 1, (1959), 145-147.
- 44 A.N. Zaikin, A.M. Zhabotinsky, *Nature*, 225, (1970), 535-537.
- 45 R.J. Field, E. Koros, R.M. Noyes, *J. Am. Chem. Soc.* 94, (1972), 8649-8664.
- 46 R.J. Field, R.M. Noyes, *J. Chem. Phys.*, 60, (1974), 1877-1884.

- 47 J. Higgins, *Dynamics and Control in Cellular Reactions*, in *Control of Energy Metabolism*, Chap.1 Academic Press, New York, 1965
- 48 J. Maselko, K. Showalter *React.Kinet.Catal.Lett.*, 42, 263-274.
- 49 L.F. Razon, R.A. Schmitz *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, 28, (1986), 89-164.
- 50 A. Lotka, *Zur Theorie der periodischen Reaktionen*, in *Zeitschrift für Physikalische Chemie, Stochiometrie und Verwandtschaftslehre*, 72 (1910), 508-511, edited by Willh Ostwald and J.H.van't Hoff.
- 51 A.J. Lotka, *J.Am.Chem.Soc.*, 42, (1920), 1595-1599.
- 52 I. Prigogine and R. Lefever, *J.Chem.Phys.*, 48(1968)1695-1700.
- 53 P. Gray, S.K. Scott, *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 87, (1983), 379-382.
- 54 P. Gray, S.K. Scott, *J.Phys.Chem.*, 87,(1983),1835-1838.
- 55 P. Gray, S.K. Scott, *Chem.Engng.Sci.*, 39, 1087-1097.
- 56 P. Gray, *Proc.R.Soc.Lond.A*, 415, (1988), 1-34
- 57 B. Peng, S.K. Scott, K. Showalter, *J.Phys.Chem.*, 94, (1990), 5243-5246.
- 58 P.G. Drazin, *Nonlinear Systems*, Cambridge University Press, 1994, Glasgow UK.
- 59 J. Egert, L. Hok, G.-M. Švab, *Udžbenik fizičke hemije*, Naučna knjiga, Beograd, 1966.
- 60 I. Prigogine, *Introduction to the Thermodynamics of Irreversible Processes*, John Wiley and Sons, New York, 1961.
- 61 G. Nicolis and I. Prigogine, *Self-organization in nonequilibrium systems*, Wiley-Interscience, London, 1977.
- 62 R.E. O'Malley, *Introduction to Singular Perturbations I*, Academic Press, New York, 1974.
- 63 B.V. Vol'ter, I.E. Sal'nikov, *Ustoichivost' rezhimov raboty khimicheskikh reaktorov*, Khimiya, Moskva, 1972.
- 64 L. Glass, *Global Analysis of Nonlinear Chemical Kinetics*, in B.J. Berne Ed., *Modern Theoretical Chemistry 6 Statistical Mechanics, Part B: Time-Dependent Processes*, Plenum Press, New York and London, 1977.
- 65 B.L. Clarke and W. Jiang, *J.Chem.Phys.*, 99(1993)4464-4478.
- 66 J. Higgins, *Ind.Eng.Chem.*, 59, (1967), 19-62.
- 67 B.L. Clarke, *J.Chem.Phys.*, 60, (1974), 1481-1492.
- 68 B.L. Clarke, *J.Chem.Phys.*, 64, (1976), 4165-4178.
- 69 K. Binder, ed. *Monte Carlo method in statistical physics*, Springer Verlag, 1979.
- 70 P. Pejović, *Numerička analiza*, Naučna knjiga, Beograd, 1983.
- 71 C.W. Gear, *Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 1971.

- 72 B.V.Njekrasov, *Opšta hemija, V izdanje*, Naučna knjiga, Beograd, 1971, str.206.
- 73 Lj.Kolar-Anić, Đ.Mišljenović, D.Stanisavljev and S.Anić, *J.Phys.Chem.*, 94, (1990), 8144-8146.
- 74 M.Radenković, G.Schmitz and Lj.Kolar-Anić, *J.Serb.Chem.Soc.*, 62, (1997), 367-369.
- 75 Lj.Kolar-Anić, N.Vukelić, Đ.Mišljenović and S.Anić, *J.Serb.Chem.Soc.*, 60, (1995), 1005-1013.
- 76 L.Triendl and R.M.Noyes, *The Journal of Physical Chemistry*, 97(1993)11354-11362.
- 77 K.R.Sharma and R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 97(1975)202; K.R.Sharma and R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 98(1976)4345;
- 78 G.Schmitz, *Thermodynamic Consistency of Reactions Mechanisms*, in press.
- 79 H.W.Turnbull, *Theory of Equations*, Fifth edition, Oliver and Boyd, Edinburgh and London, 1952.
- 80 ref. 3, str. 128.



Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Чупић Жељко

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Моделирање механизма осцилаторних каталитичких процеса, са применом на реакцију разлагања водоникпероксида

- 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

У Београду, 05.03.2014.

Џељко Чупић

Прилог 2.

Изјава о коришћењу

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

Моделирање механизма осцилаторних каталитичких процеса, са применом на реакцију разлагања водоникпероксида

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 (*Цреативе Цоммонс*) 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

У Београду, 05.03.2014.

Željko Čurčić