

Uticaj početne koncentracije malonske kiseline na vremensku i prostornu evoluciju jedne varijante sistema Belousov-Žabotinski

Praćena je vremenska i prostorna evolucija jedne varijante oscilatorne reakcije Belousov-Žabotinski. Ispitivanje je rađeno metodom vizuelnog praćenja putujućih trigger talasa izazvanih u Petrijevoj šolji. Kao reprezent periodičnosti uzet je period između pojave dva izabrana talasa ($\Delta\tau$), a propagacije talasa brzina linijskog kretanja talasnog fronta (v). Ispitivanje je rađeno pri uslovima: $[H_2SO_4]_0 = 0.350 \text{ mol/dm}^3$, $[KBrO_3]_0 = 0.280 \text{ mol/dm}^3$, $[KBr]_0 = 0.081 \text{ mol/dm}^3$, $T = 297.4 \pm 2.1 \text{ K}$ uz indikator i katalizator feroin. $[CH_2(COOH)_2]_0$ je varirana od 0.046 mol/dm^3 do 0.175 mol/dm^3 (ukupno četrnaest tačaka). Nađeno je da postoje dva različita kinetička područja BŽ reakcije omeđena početnom vrednošću malonske kiseline u okolini $0,075 \text{ mol/dm}^3$. Takođe je nađeno da brzina propagacije linearno opada sa povećanjem koncentracije malonske kiseline.

Uvod

Raznovrsni oblici vremenske i prostorne organizovanosti neravnotežnih sistema se mogu javiti u svim pojavnim oblicima materije, pa tako i u slučaju njene uređenosti od molekulskog do ekološkog nivoa. Tako, u datim uslovima, može doći i do takozvane samoorganizacije sistema kada se odigravanjem neravnotežnih procesa obezbeđuje stabilnost dinamičkog sistema. Vremenska i prostorna samoorganizacija neravnotežnih, dinamičkih, sistema je predmet interesa mnogih nauka (hemije, fizike, fizičke hemije, biologije, biohemije, ekologije, sociologije, ekonomije itd.). Svi uočeni fenomeni samoorganizacije imaju osnove u neravnotežnoj termodinamici, koje je definisao Ilya Prigogine, koji je za to dobio i Nobelovu nagradu 1977. godine.

Ovaj rad ima za predmet ispitivanje nekih osobina samoorganizacije oscilatornog sistema Belousov-Žabotinski. Bliže, ispitivan je uticaj početne koncentracije malonske kiseline na period oscilovanja i propagaciju hemijskih talasa jedne varijante sistema Belousov-Žabotinski ($CH_2(COOH)_2$, $KBrO_3$, KBr , H_2SO_4 , feroin).

Vladimir Petrović
(1978) Apatin, Branka Čopića 26, učenik 3. razreda Gimnazije „Nikola Tesla“ u Apatinu

MENTOR:
Dr Slobodan Anić,
Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

NEPOSREDNO
RUKOVODSTVO:
Mr Vladana Vukojević, Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu

Teorijski deo

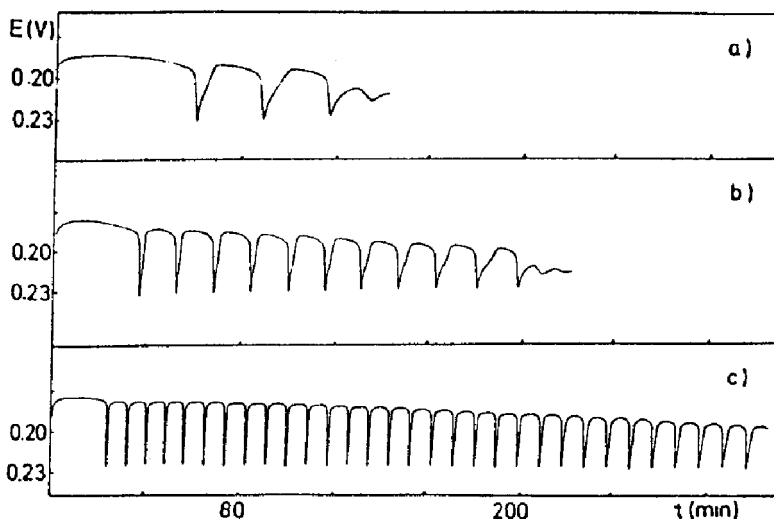
Nelinearni i oscilatorni procesi

Nelinearni procesi su procesi koji se mogu opisati sistemom kinetičkih izraza od kojih je bar jedan nelinearnog oblika. Posebna vrsta nelinearnih procesa su oscilatorni procesi. Tako, procesi autokatalize ili autoinhibicije mogu biti generatori oscilatornih fenomena (oscilovanje populacije ili koncentracije neke vrste u vremenu sl. 1. i 2).

Oscilatorni procesi se mogu javiti tokom gorenja fosfora, rastvaranja gvozdene žice u koncentrovanoj azotnoj kiselini („železni nerv“) ili tokom razlaganja H_2O_2 na površini metalne žive („živino srce“). U toku hemijskih reakcija osciluju koncentracije intermedijera. Prostorne i vremenske periodičnosti se takođe javljaju kod takozvanih hladnih plamenova, kao i tokom stvaranja neorganskih percipitata (Ag_2CrO_4, PbI_2) u odgovarajućim uslovima (Lizegangovi (Liesegang) prstenovi).

Oscilatorni procesi se javljaju i u biološkim sistemima, na primer tokom rada srca, prenošenja moždanih talasa i nervnih impulsa. Ove pojave se objašnjavaju autotalasima o kojima će kasnije biti reči. Takođe, oscilacije se javljaju tokom rasta i u populaciji ćelija, u tkivima (kontrakcija mišića) i tokom različitih ćelijskih i međućelijskih međudejstava (ciklične promene koncentracije AMP u ćelijama Dictyostelium-a i periodična međućelijska komunikacija u Dictyostelium discoideum-u, a takođe i u prenošenju jona kroz mitohondrijsku membranu).

Kao biohemijski procesi oscilatorni fenomeni se proučavaju kod razlaganja glukoze, a takođe i polimerizacije fibrinogena i oksidacije



Sl. 1.
Potenciometrijski zapisi jodid-osetljive elektrode u Bray-Liebafsky sistemu (H_2O_2 , KIO_3 , H_2SO_4) na temperaturi 323.2 K, za:

a) $[H_2O_2]_0 = 1.99 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;

b) $[H_2O_2]_0 = 7.00 \cdot 10^{-3} \text{ mol/dm}^3$;

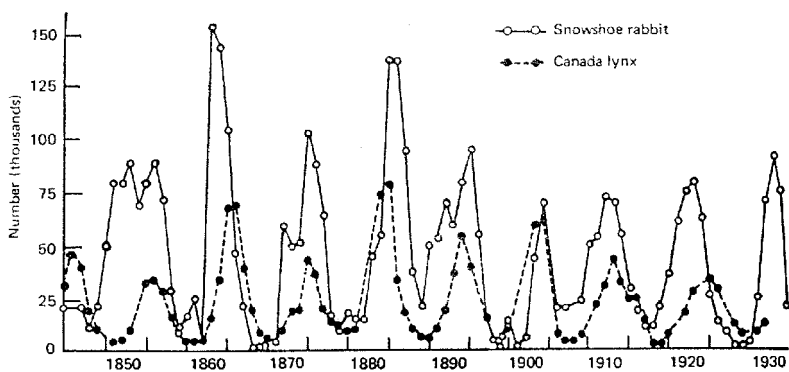
c) $[H_2O_2]_0 = 4.05 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

$[KIO_3]_0 = 7.35 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$,

$[H_2SO_4]_0 = 4.90 \cdot 10^{-2} \text{ mol/dm}^3$

(Anić et al. 1989 b).

Fig. 1.
The potential traces of the Bray-Liebafsky system made using a iodide-selective electrode.



Sl. 2.
Godišnji ciklus
fluktacije populacije
polarnog zeca na
severu Severne
Amerike. Slika je
formirana na osnovu
zapisa o trgovini
polarnog zeca i
kanadskog risa
(Smith, 1980: 498).

Fig. 2.
9- to 10-year cyclic
fluctuation of
snowshoe hare and
lynx population in
northern North
America. This cycle
is illustrated in the
fur returns from both
snowshoe hare and
lynx (Smith 1980:
498).

NADH kiseonikom u prisustvu peroksidaze kao katalizatora. Specifična prostorna organizacija se može ispoljiti u vidu agregacije sluzi budi.

U geologiji se svojevrsna prostorna samoorganizacija ispoljava u vidu stvaranja omotača zemljine kore.

Neke vremenske evolucije ekoloških sistemima se ispoljavaju kao oscilatorni procesi, npr. oscilatorna promena broja jedinki nekih bioloških vrsta (vukova i zečeva, itd.) (sl. 2). Prvi model kojim se opisuje oscilatorni vremenski razvoj ekološkog sistema sa tri vrste (hrana, plen, predator) postavljen je 1910. godine (Lotka). Ovaj model je uticao na dalja istraživanja u oblasti nelinearnih procesa uopšte, a pre svega homogenih hemijskih oscilatornih sistema.

Oscilacije u hemijskim i fizičko-hemijskim sistemima

Početkom dvadesetog veka ispitivane su periodične promene tokom evolucije ugljendioksida u toku dehidrogenacije formijatne kiseline sumpornom kiselinom (Morganova reakcija, 1916.) i tokom razlaganja vodonikperoksida u kiseloj sredini (Bray-Liebhafsky reakcija, 1921.). Takođe su bile poznate već pomenute reakcije „železni nerv” i „živino srce”.

Do sredine šezdesetih godina smatralo se da oscilacije potiču od nehomogenosti reakcionog sistema izazvane zrcima prašine i mehurićima gasa.

1950. je Belousov otkrio novu oscilatornu reakciju, koja je kasnije nazvana po njemu i po Žabotinskom. Naime, Belousov-Žabotinski reakcija je reakcija oksidacije malonske, bromomalonske ili limunske kiseline u kiseloj sredini halogenatnim jonima pomoću metalnih jona koji imaju više oksidacionih stanja (Ce, Fe, Mn itd.) kao katalizatora.

Sedamdesetih godina se definiše takozvana Brigs-Rošerova (Briggs-Rauscher) oscilatorna reakcija, generisana u hibridnom reakcionom sistemu izvedenom iz BŽ i BL oscilatornih sistema.

Od 1980. moguće je dizajnirati hemijske i fizičko-hemijske oscilatore.

Uzrok oscilatornosti

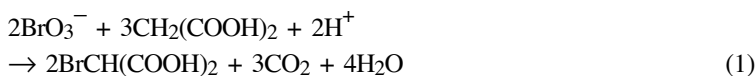
Za nastanak oscilatornih reakcija potrebno je postojanje multistabilnosti reakcionog sistema, odnosno postojanje dva ili više stabilnih stacionarnih stanja koja su podjednako verovatna i koja sistem može naizmenično da zauzima. Te uslove zadovoljavaju sistemi koji sadrže povratnu spregu, odnosno autokatalizu ili autoinhibiciju, a koje mogu biti uzrokovane hemijski ili termički.

Generalno, oscilatorni procesi se izazivaju i proučavaju najčešće u uslovima zatvorenog i otvorenog sistema sa idealnim mešanjem, ali i bez mešanja kada i difuzija postaje kinetički značajna.

U zatvorenom sistemu posle izvesnog vremena, kada se potroši neki od reaktanata, oscilacije prestaju. U protočnim (otvorenim) sistemima, sistemima kod kojih se neprekidno dovode reaktanti, a reakciona zapremina održava stalnom, stanje oscilovanja se može održavati željeno dugo.

Belousov-Žabotinski oscilatorna reakcija

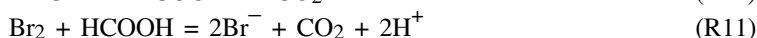
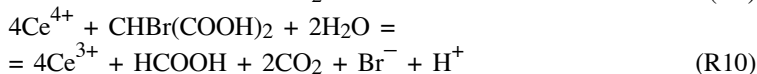
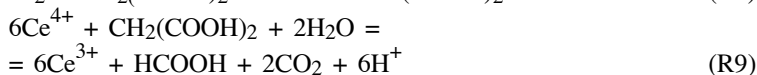
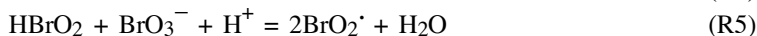
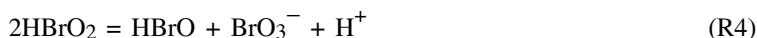
BŽ reakcija se ostvaruje u kiselom vodenom rastvoru. U toku reakcije bromatni jon oksiduje različita organska jedinjenja (limunska kiselina, malonska kiselina) uz pomoć metalnog jona koji ima više oksidacionih stanja (oksidoredukциони parovi: $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$, $\text{Mn}^{2+}/\text{Mn}^{3+}$, feroin/feriin, $\text{Ru}(\text{bipiridil})_3^{2+}/\text{Ru}(\text{bipiridil})_3^{3+}$, itd.), kao katalizatora. Oksidacija metalnog jona je autokatalitička reakcija u kojoj se bromidni jon ponaša kao inhibitor. U zavisnosti od koncentracije bromida sistem može postojati u više kinetičkih stanja. Do promene kinetičkih stanja dolazi u trenutku kada su koncentracije svih učesnika u reakciji u odgovarajućem odnosu koji se naziva kritičnim. Veruje se da se BŽ reakcija može predstaviti ukupnom reakcijom:



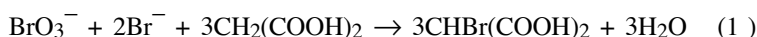
BŽ reakcija je veoma egzotermna (oslobodena energija je 650 ± 10 kJ/mol bromata). Energija aktivacije oscilacija u BŽ sistemu je 65-70 kJ/mol.

Kao i kod svih oscilatornih procesa, još je nepoznat mehanizam BŽ reakcije. Tako postoji više modela reakcije. Najpoznatiji je radikalski mehanizam reakcije koji su predložili Fild, Kereš i Nojes 1972. (FKN mehanizam). FKN mehanizam pretpostavlja postojanje sledećeg seta reakcija:

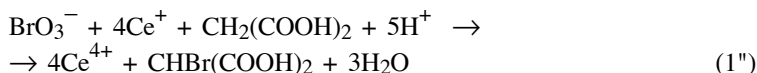




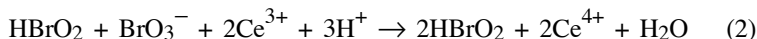
FKN mehanizam se uobičajeno deli na više podcelina, blokova reakcija, koji u datim okolnostima bivaju dominantni deo mehanizma reakcije (1). Tako se po jednom pristupu smatra da je pri visokim koncentracijama bromida moguća ukupna reakcija:



a pri niskim koncentracijama bromida:



FKN mehanizam zadovoljava uslov za pojavu oscilacija jer se kombinacijom reakcija (R5)+2(R6) dobija autokatalitički proces:



Na primeru jednačine (2) se vidi da je autokataliza uvek posledica nekog mehanizma i da se ona ne može posmatrati kao elementaran, prost, proces.

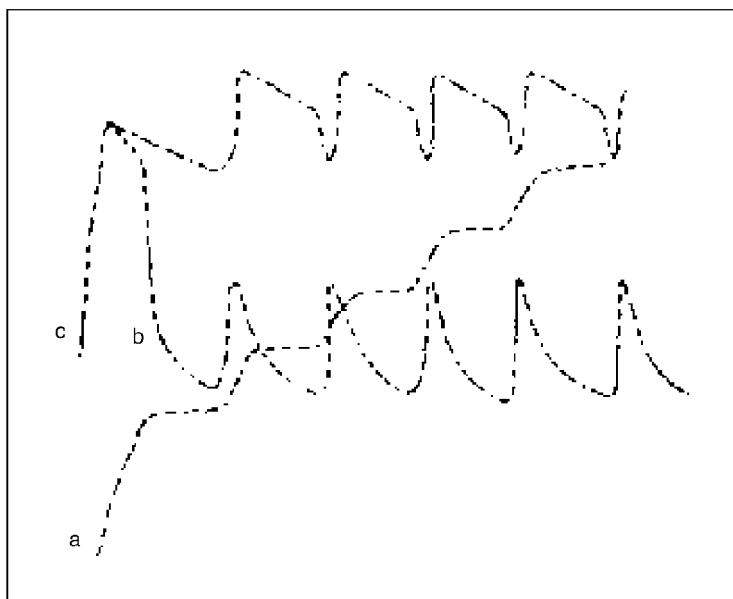
Vrste u BŽ reakciji se mogu svrstati u tri grupe:

1. reaktanti
2. međuproizvodi (intermedijeri)
3. proizvodi

Kod BŽ reakcije reaktant je malonska ili limunska kiselina. Intermedijeri su Br^- , BrO_2^\cdot , HBrO_2 , Ce^{4+} itd. Proizvodi su ugljendioksid, bromomalonska kiselina i voda.

Na sl. 3 su prikazane evolucije proizvoda BŽ reakcije i Br^- intermedijera, kao i promena temperature u vremenu. Oksido-redukcionom Pt-elektrodom se mogu pratiti redoks parovi katalizatora $\text{Ce}^{4+}/\text{Ce}^{3+}$, $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{2+}$ itd., a Br^- osetljivom elektrodom $\lg[\text{Br}^-]$. Spektrofotometrijski se može pratiti $[\text{Br}_2]$, a CO_2 masenim floumetrom itd.

Kao i ostale oscilatorne reakcije, reakcija BŽ je veoma osetljiva na perturbacije u sistemu. Male promene koncentracija mogu izazvati velike



Sl. 3.
Evolucija (a) CO_2 ili bromomalonske kiseline ili temperature (b) redoks potencijala (c) $\lg[\text{Br}^-]$ u Belousov-Žabotinski sistemu (Körös and Nagy 1979: 449)

Fig. 3.
The evolution of a) CO_2 or bromomalonic acid or temperature b) redox-potential c) $\lg[\text{Br}^-]$ (Körös and Nagy 1979: 449)

promene u kinetici reakcije. Takođe, dodavanje nekih jona bitno menja kinetiku reakcije (I^- , Ag^+ , itd.). Jon srebra utiče tako što vezuje bromidne jone, a jodidni jon tako što otvara nove puteve obnavljanja međuproizvoda. γ -zračenje ^{60}Co takođe utiče na kinetiku reakcije (utiče na stvaranje vrsta koje utiču na funkciju katalizatora).

U sistemu BŽ u određenim uslovima mogu nastati složene oscilacije, a sistem takođe može preći u stanje haosa.

Autotalasi

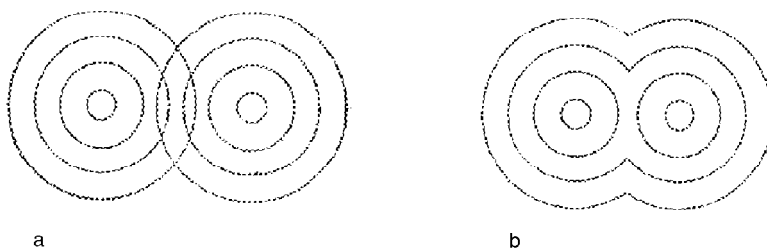
Autotalasi su vrsta talasa koja se javlja u „aktivnim sredinama“. „Aktivne sredine“ su sastavljene od elemenata sposobnih da obezbede tri stanja:

1. mirno stanje
2. ekscitovano stanje
3. stanje povratka u mirno stanje

Prelazi između ovih stanja ostvaruju se skokovima koji se pokoravaju određenim zakonitostima.

Od pojave prvog matematičkog modela koji opisuje aktivne sredine (Viner, Rozenblot 1946), pa do danas, obavljena su mnoga ispitivanja, najviše kod nervnih impulsa, moždanih talasa, ritma otkucaja srca i autotalasa koji se mogu javiti kod hemijskih reakcija.

Po nekim osobinama autotalasi se razlikuju od talasa koji se javljaju u linearnim sredinama (zvučni, elektromagnetni i dr.). Kod autotalasa ne



Sl. 4.
a) interferencija
običnih talasa
b) anihilacija
autotalasa
(Krinskij i Mihajlov
1984).

postoji očuvanje energije, ali zato postoji očuvanje forme i amplitude jer su forma, amplituda i brzina (propagacija) određene svojstvima aktivne sredine. Kod autotalasa ne dolazi do interferencije i odbijanja, ali zato dolazi do anihilacije dva talasa (sl. 4). Pojava difrakcije je moguća kod obe vrste talasa.

Još jedna pojava je karakteristična za autotalase. To je pojava da izvor sa najvećom frekvencijom oscilovanja „guši“ ostale izvore, pa posle nekog vremena ceo sistem osciluje istom frekvencijom (sinhronizacija).

Kod oscilatorne reakcije Belousov-Žabotinski autotalasi nastaju u sistemima bez mešanja. U ovakvim sistemima javljaju se reakcioni centri (izvori talasa) oko kojih se uspostavljaju zone različitih kinetičkih stanja i rastvor postaje prostorno nehomogen. U ovakvim slučajevima moguće je razlikovati fazne, podsticajne (engl. trigger), rotirajuće, spiralne i uvijene talase.

Fazni talasi nastaju npr. kada se reaktanti izmešaju u epruveti bez sumporne kiseline, pa se sumporna kiselina dodaje tako da se uspostavlja njen koncentracioni gradijent (sl. 5).

Trigger talasi se pojavljuju npr. u Petrijevoj šolji u tankom sloju kao posledica kombinovanja brzine hemijske reakcije i difuzije (sl. 6).

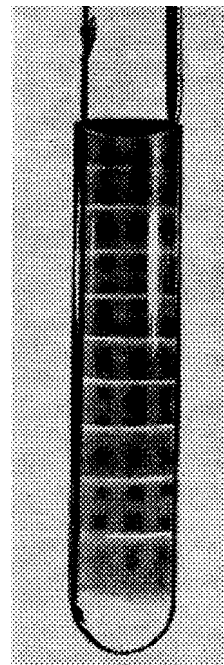
Rotirajući talasi se mogu javiti u otvorenim sistemima u Petrijevoj šolji, npr. kada se u centru povećava koncentracija malonske kiseline i feroina, a sa spoljašnjih strana se dovodi bromat u kiselom rastvoru (Noszticius i saradnici). Spiralni talasi se javljaju kada se poremeti front putujućeg talasa, npr. blagim duvanjem vazduha kroz pipetu na površinu reagujućeg sistema (sl. 7). Uvijeni talasi se mogu posmatrati u debljim slojevima, kada se ne može zanemariti zapreminski efekat (sl. 8).

Trigger talasi

Ova vrsta autotalasa se javlja u Petrijevoj šolji, u tankom sloju rastvora, bez mešanja. U tom slučaju se iz reakcionih centara šire zone različitog kinetičkog stanja koje se manifestuju kao putujući talasi.

Nađeno je da su dužina vremenske evolucije, oblik oscilacija, početak, razvoj i dužina indukcionog (pojava indukcionog perioda je

Fig. 4.
a) interference of
common waves
b) annihilation of
autowaves
(Krinskij and
Mikhailov 1984)



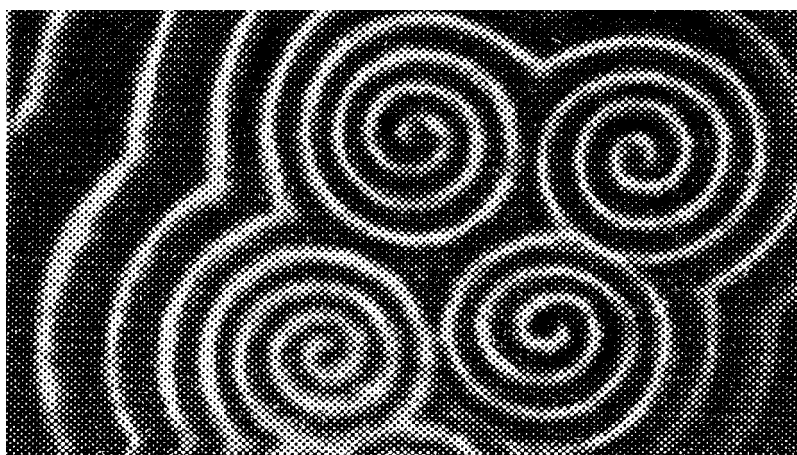
Sl. 5.
Fazni talasi (Nikolis
and Prigogine 1979).

Fig. 5.
Phase waves (Nikolis
and Prigogine 1979).



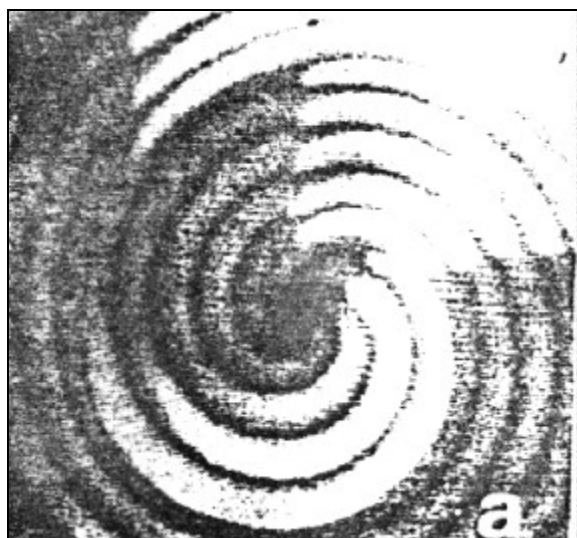
Sl. 6.
Trigger talasi
(Radenković 1990).

Fig. 6.
Trigger waves
(Radenković 1990).



Sl. 7.
Spiralni talas (Nikolis
and Prigogine 1979).

Fig. 7.
Spiral waves (Nikolis
and Prigogine 1979).



Sl. 8.
Uvijeni talasi
(Plesser 1990).

Rotating waves
(Plesser 1990).

karakteristična za oscilatorne reakcije) i oscilatornih perioda kao i broj oscilacija funkcije početnog stanja sistema.

Uopšte, vremenski interval između pojave dva reakciona fronta ($\Delta\tau$) za date uslove zavisi od početne koncentracije malonske ($[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$) kiseline kao i brzine difuzije (D):

$$\Delta\tau = f([\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0, D)$$

Ukoliko brzina difuzije bitno ne zavisi od koncentracije malonske kiseline, tada možemo smatrati da $\Delta\tau$ primarno zavisi od $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$, pa to pogoduje proceni kinetike procesa i određivanju opšteg zakona brzine. Gornje pretpostavke su polazne osnove za razmatranje rezultata ovog istraživanja.

Eksperimentalni deo. Metoda

Izazivani su i praćeni trigger talasi u BŽ sistemima različitih početnih koncentracija malonske kiseline u izotermnim uslovima. Vizuelno je praćeno nastajanje i propagacija putujućih talasa. Tako su za opisivanje i analizu kinetičkih stanja BŽ sistema korišćeni vremenski interval između pojave dva reakciona fronta i brzina kretanja (propagacije) reakcionog fronta. Kao indikator stanja sistema koji je omogućavao uočavanje pojave reakcionih centara i egzistencije reakcionog fronta je korišćen feroin, kompleks 1,10-fenantrolin gvožđa(II), koji je crveno-mrke boje.

Reakciona smeša je bila crvenomrka (od redukovanog oblika indikatora-feroin), a reakcioni centri su bili plavi (od oksidovanog oblika indikatora-feriin). Iz reakcionih centara su se širili plavi talasni frontovi iza kojih je sledila faza razvoja sistema sa crvenomrkom bojom (naizmenično).

Slika 9 na kojoj su prikazani koncentracioni profili reakcionog fronta ilustruje relativne odnose koncentracija vrsta u njemu i van njega.

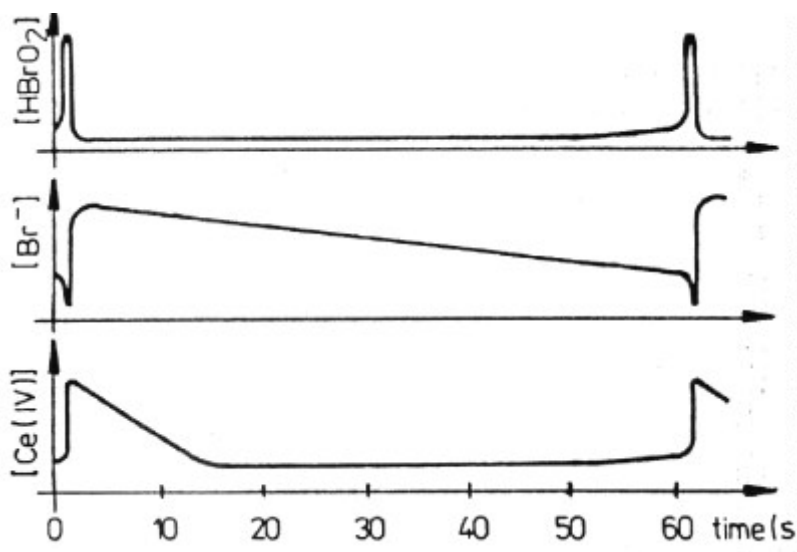
Na slici 10 je shematski prikazana propagacija reakcionog fronta u BŽ sistemu.

Reakciona smeša se nalazila u Petrijevoj šolji ispod koje se nalazio milimetarski papir. Trenutku pojave reakcionog centra iz koga se šire putujućí talasi pripisivano je vreme $t_0 = 0$. Svaki put kada se pojavi novi reakcioni front, beleženo je vreme t_n i razmak od prethodnog talasnog fronta (Δs). Razmak između talasnih frontova meren je u milimetarskoj skali.

Vremenski interval između dve pojave iste faze razvoja reakcije, tj. dve uzastopne pojave istog osidacionog stanja indikatora, se definiše na sledeći način:

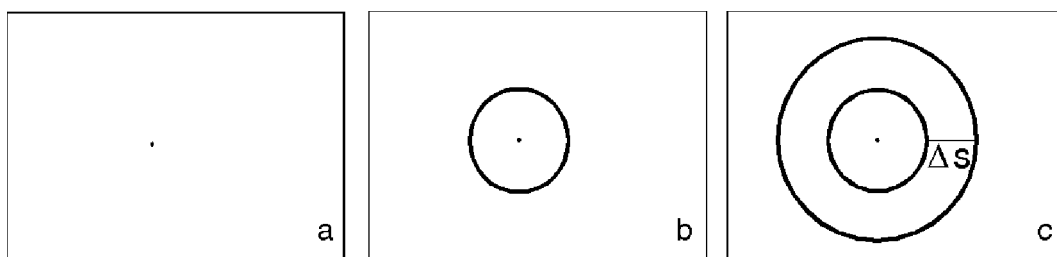
$$\Delta\tau = t_n - t_0$$

a brzina propagacije:



Sl. 9.
Koncentracioni profil
reakcionog fronta
putujućih talasa u BŽ
sistemu (Körös 1972).

Fig. 9.
The time evolution of
three important
intermediars of the
Belousov-Zhabotinsky
reaction obtained
from the Oregonator
model. (Körös 1972).



$$v = \frac{\Delta s}{\Delta \tau}$$

Početna koncentracija malonske kiseline je varirana u opsegu utvrđenom tokom preliminarnog istraživanja na Fakultetu za fizičku hemiju u Beogradu. Za izvedena ispitivanja je odabrano četrnaest koncentracija u opsegu od 0.046 mol/dm^3 do 0.175 mol/dm^3 . Početne koncentracije malonske bile kiseline su sledeće:

$$\begin{aligned} c_1 &= 0.046 \text{ mol/dm}^3 \\ c_2 &= 0.059 \text{ mol/dm}^3 \\ c_3 &= 0.072 \text{ mol/dm}^3 \\ c_4 &= 0.079 \text{ mol/dm}^3 \\ c_5 &= 0.092 \text{ mol/dm}^3 \\ c_6 &= 0.098 \text{ mol/dm}^3 \\ c_7 &= 0.104 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} c_8 &= 0.111 \text{ mol/dm}^3 \\ c_9 &= 0.118 \text{ mol/dm}^3 \\ c_{10} &= 0.124 \text{ mol/dm}^3 \\ c_{11} &= 0.131 \text{ mol/dm}^3 \\ c_{12} &= 0.146 \text{ mol/dm}^3 \\ c_{13} &= 0.163 \text{ mol/dm}^3 \\ c_{14} &= 0.175 \text{ mol/dm}^3 \end{aligned}$$

Sl. 10.
Shematski prikaz
propagacije
reakcionog fronta u
BŽ sistemu. Linijama
su predstavljene
delovi sistema u istoj
fazi razvoja BŽ
reakcije:
a) u trenutku t_0
b) u trenutku t_1
c) u trenutku t_2 .

Fig. 10.
Schematic presentation
of the BZ reaction
front propagation.

Za svaku koncentraciju eksperiment se ponavljao najmanje tri puta pri čemu je praćeno nekoliko reakcionih centara (jedan do tri). Poćetne koncentracije ostalih vrsta su bile stalne: $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.280 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.350 \text{ mol/dm}^3$, $[\text{KBr}]_0 = 0.081 \text{ mol/dm}^3$. Svi eksperimenti su raćeni na temperaturi $297.4 \pm 2.1 \text{ K}$. Reakcija je uvek izazivana u istoj Petrijevoj Őolji. Sve supstance su bile p. a. ćistoće. Debljina rastvora je uvek bila pribliŐno 2 mm.

Rezultati

U tabeli su prikazani dobijeni rezultati za vremenski interval $\Delta\tau$ i brzinu propagacije v odrećenu iz pojave 1. i 2; 3. i 4; 5. i 6.; i 8. i 9. talasnog fronta (vidi tabelu).

Vrednosti $\Delta\tau$ i v su izraćenog stohastićkog karaktera. Za obradu su uzete srednje vrednosti i obraćene metodom najmanjih kvadrata. Naćena je zavisnost $\Delta\tau$ od poćetne koncentracije malonske kiseline i odrećena je vrednost poćetne koncentracije malonske kiseline pri kojoj je vrednost vremenskog intervala izmeću pojave dva talasa najveća.

Brzina kretanja talasnog fronta v ($\Delta s/\Delta\tau$) u funkciji poćetne koncentracije malonske kiseline je prikazana na slici 12.

Diskusija rezultata

Iako su vrednosti perioda oscilovanja ($\Delta\tau$) i brzine kretanja talasnog fronta izraćenog stohastićkog karaktera, zahvaljujući obradi njihovih srednjih vrednosti metodom najmanjih kvadrata, uoćena je njihova globalna zavisnost od poćetne koncentracije malonske kiseline.

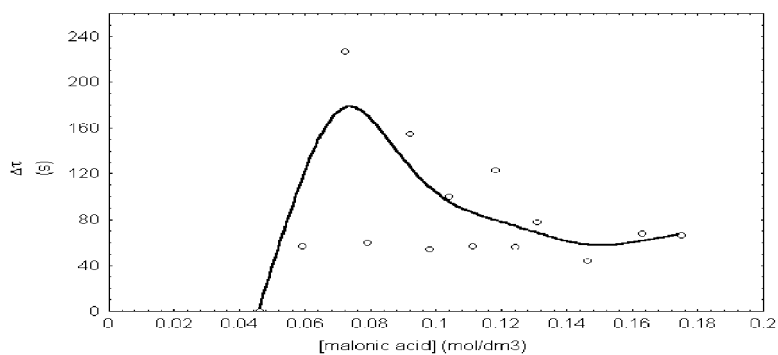
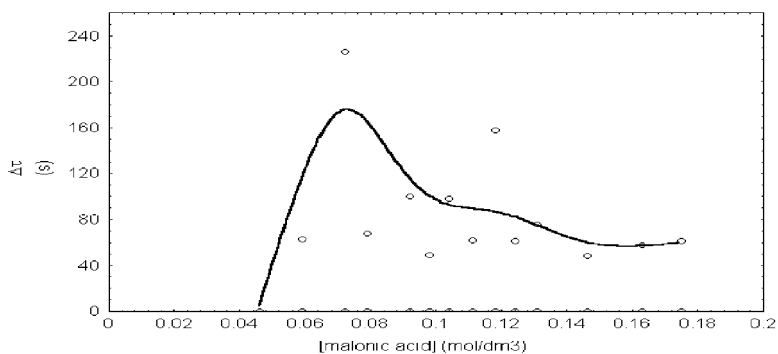
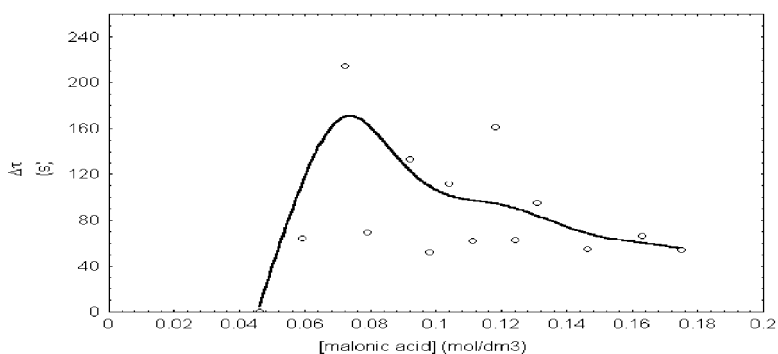
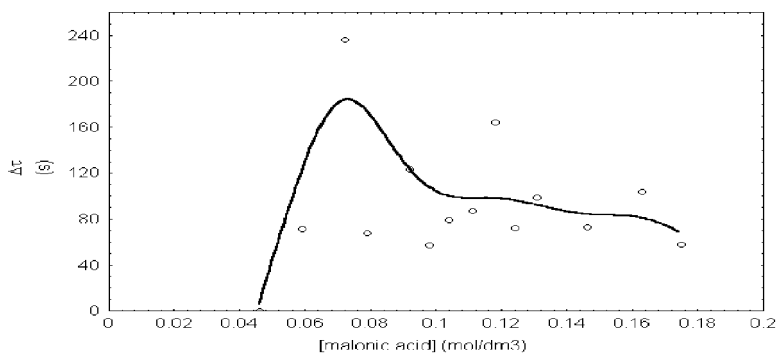
U ovim razmatranjima se polazi od stanoviŐta da je zadrŐavanje konstantnosti poćetnih koncentracija KBrO_3 , KBr , H_2SO_4 i temperature kao i geometrije reakcionog rastvora obezbećen osnovni preduslov: izolacija dejstva vrednosti poćetne koncentracije malonske kiseline na karakteristike izazvanih trigger putujućih talasa.

Druga vaŐna pretpostavka je da je tokom trajanja punog ciklusa reakcije, tokom vremena uspostavljanja dva uzastopna ista kinetićka stanja sistema u datom elementu reakcione zapremine, doprinos difuzije vrsta uvek isti tako da se period oscilovanja moŐe smatrati funkcijom poćetne koncentracije malonske kiseline.

Nedvosmisleno je uoćena je zavisnost vremenskog perioda izmeću pojave dva reakciona fronta od poćetne koncentracije malonske kiseline. Pri vrednosti poćetne koncentracije malonske kiseline od 0.075 mol/dm^3 vrednost $\Delta\tau$ je bila najveća. U oblasti niskih poćetnih koncentracija malonske kiseline reakcija je bila veoma burna (obilno su se izdvajali mehurići

Vremenski interval i brzina propagacija određeni iz pojave 1. i 2, 3. i 4, 5. i 6. i 8. i 9. talasnog fronta.

	[MA] _o param.	c ₁	c ₂	c ₃	c ₄	c ₅	c ₆	c ₇	c ₈	c ₉	c ₁₀	c ₁₁	c ₁₂	c ₁₃	c ₁₄
1. i 2.	$\Delta\tau$ [s]	<1	71±42	236±38	68±52	123±34	57±32	79±33	87±53	164±72	72±18	99±62	73±55	104±72	58±22
	v [cm/s]	–	0.012 ±0.002	0.011 ±0.002	0.013 ±0.002	0.010 ±0.001	0.012 ±0.001	0.012	0.010 ±0.001	0.006 ±0.002	0.010		0.008 ±0.002	0.010 ±0.002	0.009 ±0.004
3. i 4.	$\Delta\tau$ [s]	<1	64±43	215±46	69±54	133±61	52±28	112±42	62±28	161±65	63±54	95±44	55±33	66±31	54±35
	v [cm/s]	–	0.010 ±0.001	0.012 ±0.003	0.011 ±0.003	0.010 ±0.003	0.011 ±0.002	0.010 ±0.002	0.009 ±0.003	0.005	0.013 ±0.015	0.010 ±0.001	0.007 ±0.003	0.008 ±0.003	0.011 ±0.010
5. i 6.	$\Delta\tau$ [s]	<1	63±38	226±69	68±50	100±89	49±33	98±14	62±32	158±44	61±38	76±14	48±35	58±17	61±28
	v [cm/s]	–	0.010 ±0.001	0.010 ±0.002	0.009 ±0.002	0.008 ±0.001	0.010 ±0.002	0.009 ±0.005	0.010 ±0.001		0.012 ±0.010	0.009 0.001	0.008 ±0.002	0.007 ±0.002	0.009 ±0.006
8. i 9.	$\Delta\tau$ [s]	<1	57±44	227±79	60±51	155±91	54±27	100±26	57±36	123±41	56±95	78±20	44±31	68±23	66±32
	v [cm/s]	–	0.009 ±0.002	0.009 ±0.002	0.010 ±0.003	0.009 ±0.001	0.006 ±0.002	0.011 ±0.001	0.011 ±0.001		0.012 ±0.017	0.009 ±0.002	0.009 ±0.002	0.006 ±0.001	0.008 ±0.006



Sl. 11.
Grafički prikaz vremenskog intervala u funkciji početne koncentracije malonske kiseline između:

- a) 1. i 2.
- b) 3. i 4.
- c) 5. i 6.
- d) 8. i 9.

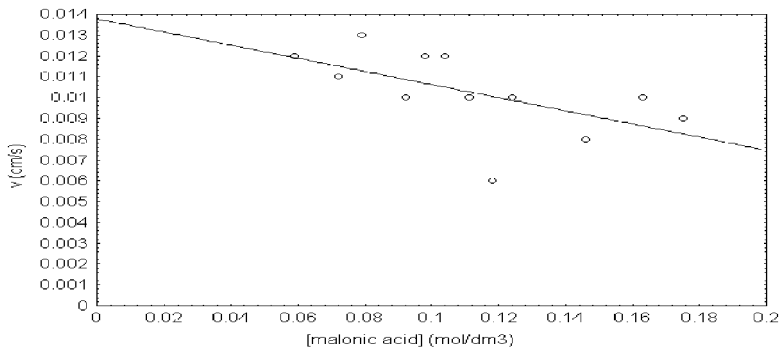
talasnog fronta.

Pojava maksimuma je uočena u okolini $c_{max} = 0.075 \text{ mol/dm}^3$.

Fig. 11.
The period as a function of the initial concentration of malonic acid between;

- a) 1. and 2.
- b) 3. and 4.
- c) 5. and 6.
- d) 8. and 9.

wave front. The maximum occurred near the initial concentration of 0.075 mol/dm^3 .



Sl. 12.
Linearna brzina talasnog fronta kao funkcija početne koncentracije malonske kiseline između:
a) 1. i 2.
b) 3. i 4.
c) 5. i 6.
d) 8. i 9.
talasnog fronta.

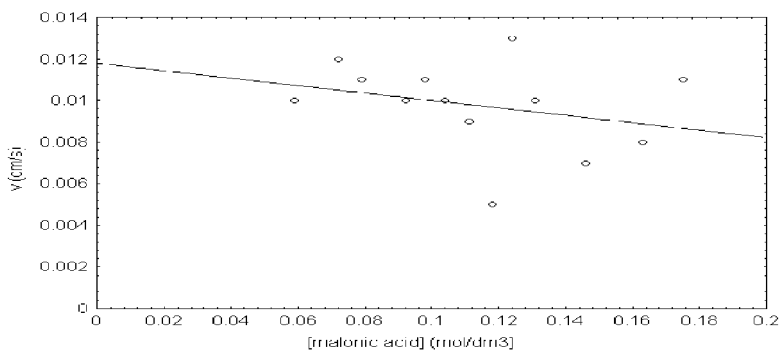
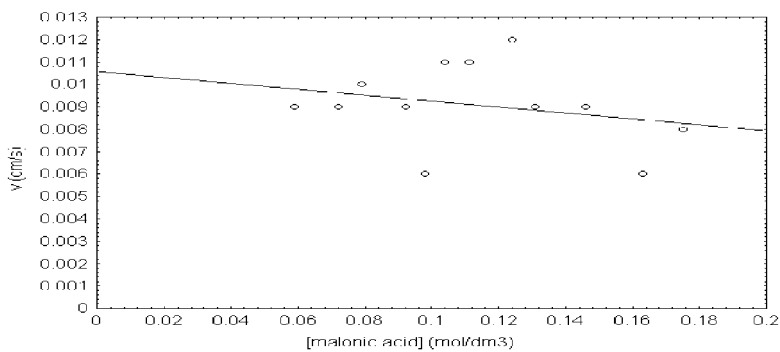
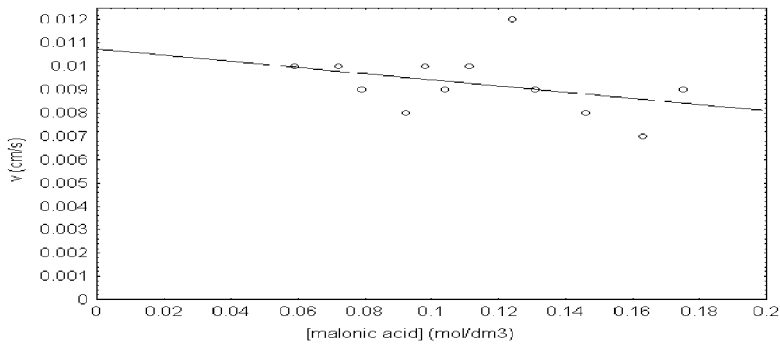


Fig. 12.
The linear wave front velocity as a function of the initial malonic acid concentration between;
a) 1. and 2.
b) 3. and 4.
c) 5. and 6.
d) 8. and 9.
wave front.



ugljen-dioksida), pojavilo se mnoštvo reakcionih centara, period je bio veoma mali, kao i vrednost koncentracije intermedijera u talasnom frontu (intenzitet plave boje je bio veoma slab, pa ako se pretpostavi da je plava boja mera koncentracije oksidovanog oblika indikatora (feriina), može se zaključiti da je vrednost koncentracije intermedijera u talasnom frontu bila manja u odnosu na vrednost koncentracije intermedijera u talasnom frontu pri većim početnim koncentracijama malonske kiseline.)

Na osnovu ovoga se može zaključiti da je pri niskim vrednostima početne koncentracije malonske kiseline reakcioni sistem izrazitije katalizovan, a kritični odnos koncentracija se relativno brzo uspostavlja po celom reakcionom rastvoru a priori. Tako, generalno BŽ sistem ekstremno intenzivno teži prostornoj homogenizaciji kada počinje da usled burnog izdvajanja gasnih proizvoda biva mešan čime se umanjuje kinetički efekat difuzije, a time i nastanak i uočavanje pojave i propagacije talasnog fronta.

Kvantitativna razmatranja kinetike reakcije su izostala zbog izraženog stohastičkog karaktera rezultata. Međutim, ipak se zapažaju dve razdvojene, različite kinetičke oblasti, omeđene vrednošću početne koncentracije malonske kiseline c_{max} (sl. 11).

Primećen je relativno mali, ali uočljivi, uticaj početne koncentracije malonske kiseline na brzinu kretanja talasnog fronta (sl. 12). Kroz tačke na grafiku se može provući prava negativnog nagiba od oko $14 \cdot 10^{-6} \text{ dm}^4/\text{mol} \cdot \text{s}$. Mali uticaj linearne zavisnosti početne koncentracije malonske kiseline na brzinu kretanja talasnog fronta bi se možda mogao objasniti malim promenama fizičko-hemijskih karakteristika reakcionog rastvora sa promenom početne koncentracije malonske kiseline.

Zaključak

Uočena je globalna zavisnost perioda oscilovanja i brzine propagacije putujućih talasa u BŽ oscilatornom sistemu v od početne koncentracije malonske kiseline a koja ujedno predstavlja vrednost koncentracije malonske kiseline pri kojoj dolazi do promene mehanizma BŽ reakcije. Takođe, utvrđeno je da je brzina propagacije putujućih trigger talasa linearna opadajuća funkcija kiselosti BŽ sistema.

Pokazano je da se metoda vizuelnog praćenja talasnih frontova može koristiti za opisivanje stanja sistema iako je po svojoj prirodi uzrok stohastičkog karaktera određivanih vrednosti datih veličina. Tako, jednostavni eksperimenti mogu biti korisni u edukativnom smislu u istraživanjima veoma složenih oscilatornih fenomena.

Literatura

- [1] Körös, E. 1974. Monomolecular Treatment of chemical oscillation, *Nature*, **251**: 703
- [2] Anić, S.R. 1977. Relation between Number of Oscillations and „Activation Energies of Oscillatory process, *J. Serb. Chem. Soc.*, **62**: 65.
- [3] Anić, S., Kolar-Anić, Lj. and Körös, E. methods to determine activation energies for the two kinetic states of the oscillatory Bray-Liebhafsky reaction. *Kinet. Cat. Lett.*
- [4] Anić, S. and Kolar-Anić, Lj. 1988. kinetic aspects of the Bray-Liebhafsky oscillatory reaction. *J. Chem. Soc. Faraday I*, **84**: 3413.
- [5] Anić, S. 1987. *Usmeravanje razvoja oscilatornog razlaganja vodonik-peroksida*. Beograd: PMF, Beogradski univerzitet.
- [6] Žabotinski, A. M. 1978. *Oscilacije i talasi u homogenim hemijskim sistemima*. Moskva: Himija. (na ruskom).
- [7] Prigogine, I., Nikolis, G. 1979. *Samoorganizacija u neravnotežnim sistemima*. Moskva: Mir (na ruskom).
- [8] Winfree, A. T. 1984. The Prehistory of the Belousov-Zhabotinsky oscillator, *J. Chem. Ed.* **61**: 661.
- [9] Atkins, P. W. 1984. *Physical Chemistry*. Oxford: Oxford University Press.
- [10] Veljković, S. 1984. Oscilatorne hemijske reakcije. *Glasnik srpskog hemijskog društva Beograd*, **49**.
- [11] Field, R. J. and Burger, M. (Eds). 1985. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*. New York: Wiley.
- [12] Nicolis, G. and Prigogine, I. 1989. *Exploring Complexity*. N. Y: Freeman.
- [13] Anić, S. R. 1989 a. Hemijske oscilacije u homogenim sistemima. Izvod rada sa savetovanja hemičara SR Srbije. Beograd.
- [14] Radenković, M. 1990. Ispitivanje eksperimentalnih uslova za odvijanje oscilatorne hemijske reakcije Belousov-Zhabotinsky. Diplomski rad na Fakultetu za fizičku hemiju, Beograd.
- [15] Plesser, Th. et al. 1990. Propagating chemical waves and their relation to hydrodynamic flow. *Proceedings in Nonlinear Science*. Manchester: Manchester University Press.
- [16] Belić, M. R. 1990. *Deterministički kaos*. Beograd: Institut za fiziku.
- [17] Körös, E. Oscillations, Waves and Spirals in Chemical Systems. Lična komunikacija sa Anić, S.
- [18] Stanislavljev, D. Teorijska analiza uloge intermedijera u hemijskim oscilatornim reakcijama. *Srpski hemijski glasnik*.
- [19] Krinskij, V. I. i Mihajlov, A. S. 1984. *Autotalasi*. Moskva: Znanje (rus.).
- [20] Anić, S., Stanislavljev, D., Krnjski Belovjev, G., Kolar-Anić, Lj. 1989 b. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **93**
- [21] Körös, E., Nagy, Z. 1979. Calorimetric studies on the Belousov-Zhabotinsky oscillatory chemical reaction. *Acta Chem. Acad. Sci. Hung.* **100**: 449.

Vladimir Petrović

The effect of initial malonic acid concentration on temporal and spatial evolution of one variant of Belousov-Zhabotinsky system

Temporal and spatial evolution of oscillatory chemical reaction Belousov-Zhabotinsky was observed. For the observation was used the method of visual tracking of trigger waves invitated in Petri-dish. As a represent of the periodicity was chosen the period between the occurrence of two consecutive waves ($\Delta\tau$), and as a represent of the propagation, the linear velocity of the wave front (v). The research was carried out under the following conditions: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 0.350\text{mol/dm}^3$, $[\text{KBrO}_3]_0 = 0.280\text{mol/dm}^3$ and $T = 297.4 \pm 2.1\text{ K}$ with ferroin as the indicator and the catalyst. $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0$ was varied from 0.046 mol/dm^3 to 0.175 mol/dm^3 (fourteen concentration in total).

Two different kinetic regions of BZ reaction with boundary near the inital malonic acid concentration of 0.075 mol/dm^3 . It was also found that the velocity of the trigger waves propagation linearly declines with increasing the inital malonic acid concentration.

