

Univerzitet u Beogradu
Fakultet za fizičku hemiju

Maja C. Milenković

Ispitivanje kinetike i modeliranje reakcije
kalijum-jodida i vodonik-peroksida
u kiselj sredini

doktorska disertacija

Beograd, 2013.

University of Belgrade
Faculty of Physical Chemistry

Maja C. Milenković

The Kinetic Investigations and Modeling
of Potassium Iodide and Hydrogen
Peroxide Reaction in Acidic Medium

doctoral dissertation

Belgrade, 2013.

Mentori:

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu – Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

Članovi komisije:

dr Dragomir Stanisavljev, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Ljiljana Kolar-Anić, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Vera Dondur, redovni profesor
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

dr Željko Čupić, naučni savetnik
Univerzitet u Beogradu – Institut za hemiju, tehnologiju i metalurgiju

dr Miloš Mojović, docent
Univerzitet u Beogradu – Fakultet za fizičku hemiju

Datum odbrane

Zahvaljujem se prof. dr Dragomiru Stanisavljevu za naučeni temeljni eksperimentalni pristup. Nije bilo uvek lako. Takođe, zahvaljujem se i na pomnom praćenju svake istraživačke faze, pristupačnosti i pomoći prilikom prevazilaženja mnogih eksperimentalnih problema.

Veliku zahvalnost dugujem dr Zeljku Čupiću i prof. dr Ljiljani Kolar-Anić na pažljivom čitanju ove disertacije i primedbama koje su je još više obogatile.

Bez prof. dr Vere Dondur disertacija ne bi imala sadašnji oblik. Hvala joj što mi je skrenula pažnju i pomogla da prevaziđem poteškoće prilikom pisanja određenih delova.

Zahvaljujem se docentu dr Milošu Mojoviću na korektnom čitanju teze. Takođe, zahvaljujem se docentima dr Milošu Mojoviću i dr Ani Popović-Bijelić na prijatnoj radnoj atmosferi prilikom detekcije radikala u ispitivanoj reakciji. Pravo je zadovoljstvo raditi sa vama. Ani Popović-Bijelić hvala i za pružanje podrške u ključnom momentu.

Zahvaljujem se i dr Tomislavu Grozdiću na korisnim savetima, podršci i gotovo roditeljskoj brizi.

Hvala dr Miroslavu Kuzmanoviću i kolegama iz 050, jer sam imala utisak da jednim okom uvek motre na mene i daju mi podršku.

Hvala mojim dragim kolegama iz laboratorija 373 i 375.

Ovaj rad posvećujem mojim najmilijima.

Naslov disertacije

Ispitivanje kinetike i modeliranje reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini

Rezime

Ispitivanje kinetike i modeliranje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida izvršeno je u kiseloj sredini (pH= 3,03) na sobnoj temperaturi.

Korišćenjem EPR spin trap tehnike i upotrebom spinskih hvatača BMPO i DEPMPO, u ovom radu, su detektovane reaktivne kiseonične radikalske vrste ($\text{HO}\cdot$ i $\text{HOO}\cdot$) u kalijum-jodid – vodonik-peroksid sistemu. Detekcija radikala čini dobru osnovu za postavku novog detaljnijeg, radikalskog modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

Postavljanjem eksperimenta za istovremeno praćenje četiri reakcione vrste, $\text{I}\cdot$, I_2 , I_3^- i O_2 i konstrukcijom odgovarajućih kinetičkih krivih omogućena je provera postuliranog radikalskog modela. Postulirani radikalski model ima neradikalsko jezgro, koga čine četiri hemijske jednačine (6 reakcija računajući i povratne), literaturno neraskidivo povezane sa ispitivanim sistemom. Radikalski model ima 18 reakcija (12 radikalskih + 6 neradikalskih) od čega je čak 15 konstanti brzina preuzeto iz literature, a preostale tri su optimizovane u ovom radu. Dobijeni rezultati pokazuju da uvođenje radikalskih vrsta u modeliranje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida značajno povećava slaganje eksperimentalnih i simuliranih kinetičkih krivih, prvenstveno za kiseonik. Iako na početku prisutne u maloj koncentraciji, reaktivne vrste radikala mogu da iniciraju i povezuju različite reakcione puteve i time utiču na tok reakcije.

U reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na sobnoj temperaturi, doprinos slobodnih radikala se direktno ogleda u količini izdvojenog kiseonika (jodne vrste se solidno simuliraju i neradikalskim modelom, tj. neradikalskim jezgrom). Uvođenje radikalskih reakcija omogućuje detaljniji uvid u odvijanje ispitivanog procesa i njegovu kontrolu, a budući da je ispitivana reakcija deo mnogo složenijih sistema otvaraju se novi pravci u modeliranju njihove kinetike.

Ključne reči: kalijum-jodid, vodonik-peroksid, EPR, reaktivne kiseonične vrste, hidroksil radikal, hidroperoksil radikal, oscilatorni sistemi, jodatni oscilatori

Naučna oblast: Fizička hemija

Uža naučna oblast: Fizička hemija - Dinamika nelinearnih procesa

UDK : 543.637

Title

The Investigation of Kinetics and Modeling of Potassium Iodide and Hydrogen Peroxide Reaction in Acidic Medium

Abstract

The investigation and modeling of reaction between potassium iodide and hydrogen peroxide is performed at room temperature in acidic medium (pH= 3,03).

Reactive oxygen species ($\text{HO}\cdot$ and $\text{HOO}\cdot$) were directly detected in iodide-hydrogen peroxide reaction system by using EPR spin-trap technique with BMPO and DEPMO spin trap. Free radical detection is the most important part in this dissertation because it gives good starting point for new radical model of the reaction between potassium iodide and hydrogen peroxide.

The postulated radical model was successfully tested by using experimental monitoring for reaction species I^- , I_2 , I_3^- and O_2 , and by the construction of the kinetic curves for these species. Postulated radical model has non-radical core formed from four chemical reactions which are strongly connected with the investigated system as well as with literature. The radical model has 18 reactions and the values of rate constants for 15 of them were obtained from the literature, but the values of rate constants for other 3 reactions were estimated by optimization process during simulations in this dissertation. The experimentally obtained results demonstrate that introduction of radical species in the modelling of potassium iodide – hydrogen peroxide reaction significantly increases agreement between experimental and simulated results for oxygen (iodine species are well simulated without radicals). While free radicals are present in small amount at the beginning of the reaction, their concentration as well as their influence on the reaction course can be significantly increased through radical loops and propagation steps.

In the reaction between potassium iodide and hydrogen peroxide in acidic medium at room temperature, the contribution of radical species can be noticed by the amount of the created oxygen (simulation of the iodine species can be performed very

well by the non-radical model or in other words non-radical core). The introduction of the radical reactions provide detailed insight into the investigated process and its control, furthermore the analyzed reaction represents one part of the very complex chemical systems and new directions in modeling are opened.

Keywords: potassium iodide, hydrogen peroxide, EPR, reactive oxygen species, hydroxyl radical, hydroperoxyl radical, oscillatory systems, iodate oscillators

Scientific field: Physical Chemistry

Field of research: Physical Chemistry – Nonlinear Dynamics

UDK: 543.637

SADRŽAJ

1. Uvod u problematiku.....	1
1.1. Oksidaciona stanja joda	2
1.1.1. Oksidacioni broj -1	3
1.1.2. Oksijodne kiseline i njihove soli	4
1.1.3. Oksidacioni broj +1	5
1.1.4. Oksidacioni broj +3	7
1.1.5. Oksidacioni broj +5	7
1.1.6. Oksidacioni broj +7	9
1.1.7. Radikali joda.....	9
1.2. Vodonik-peroksid	12
1.2.1. Reakcije vodonik-peroksida.....	13
1.3. Oksidacija i redukcija	14
1.3.1. Latimerov dijagram za jodne i kiseonične vrste.....	16
1.3.2. Mehanizmi prenosa elektrona	19
1.4. Jodatni oscilatori.....	23
1.4.1. Podela halogenih oscilatora.....	23
1.4.2. Bray-Liebhafsky (BL) reakcija.....	25
1.4.3. Briggs-Raucsher (BR) oscilatorna reakcija.....	27
1.5. Reakcija između jodida i vodonik-peroksida	30
2. Cilj rada	39
3. Eksperiment i numerički računi	41
3.1. Hemikalije	41

3.2.	Eksperimentalna postavka i procedura	42
3.2.1.	Eksperimentalna postavka i procedura A	42
3.2.2.	Eksperimentalna postavka i procedura B.....	44
3.3.	Upoređivanje izmerenih vrednosti pritiska kiseonika sa numeričkim simulacijama	47
3.4.	Metode ispitivanja i uslovi merenja.....	53
3.4.1.	EPR spektroskopija.....	53
3.4.2.	UV-VIS spektrofotometrija.....	53
3.5.	Računske metode	54
3.5.1.	Simulacija EPR spektara.....	54
3.5.2.	Numerička simulacija modela za reakciju između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.....	55
4.	Rezultati i diskusija	56
4.1.	Detekcija radikala u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida EPR metodom.....	56
4.1.1.	Spinski hvatač BMPO i reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida	58
4.1.2.	Spinski hvatač DEPMPO i reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.....	61
4.2.	Eksperimentalni rezultati istovremenog kinetičkog praćenja četiri reakcione vrste: O ₂ , I [•] , I ₂ , I ₃ ⁻	67
4.3.	Postavka radikalskog modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.....	70
4.3.1.	Baza modela	70
4.3.2.	Opšte karakteristike radikalskih reakcionih sistema.....	71
4.3.3.	Faza inicijacije u modelu reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.....	75

4.3.4. Predloženi set jednačina radikalskog modela (postuliran radikalski model)	77
4.4. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih numeričkom integracijom neradikalskog i radikalskog modela	83
4.4.1. Numerička integracija neradikalskog i radikalskog modela	83
4.4.2. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih simulacijom neradikalskog modela.....	94
4.4.3. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih simulacijom radikalskog modela	97
4.4.4. Poređenje radikalskog i neradikalskog modela	102
5. Zaključak	104
6. Literatura.....	106
7. Prilozi	117
Prilog A. Kalibracije i proračuni.....	117
Prilog A1. Kalibracija radne (AgI) jon selektivne elektrode.....	117
Prilog A2. Kalibracija senzora za pritisak	119
Prilog A3. Kalibracioni dijagram za I_2 i I_3^-	121
Prilog A4. Računanje koncentracije I_3^- i I_2 u reakcionom sistemu	125
Prilog A5. Određivanje koncentracije H^+ jona	127
Prilog A6. Kalibracija radne mešalice.....	128
Prilog B. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze	130
Prilog C. Biografija	131
Izjava o autorstvu	132
Izjava o istovetnosti štampane i elektronske verzije	133
Izjava o korišćenju	134

1. Uvod u problematiku

Izučavanje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida je deo opšte hemije joda. Ispitivana reakcija je složen proces i sastoji se od niza elementarnih stupnjeva. Reakcije kalijum-jodid – vodonik-peroksid sistema su deo mnogo kompleksnijih jodnih sistema koji su od važnosti u hemiji životne sredine, pre svega u hemiji mora^{1,2} i atmosferskoj hemiji³⁻⁷. Jod je jedan od važnijih produkata fisije i poznavanje radiohemije joda bitan je činilac u predviđanjima evolucije radioaktivnih jodnih vrsta u slučaju nuklearnih nezgoda⁸⁻¹⁰. Poznato je da jod ima bitnu ulogu i u živim organizmima¹¹⁻¹⁵. Jodne vrste učestvuju u jodatnim i perjodatnim hemijskim oscilatorima¹⁶⁻¹⁹ čiji se mehanizam još uvek intenzivno istražuje. U tom smislu, karakterizacija kinetike reakcija koje se odvijaju u procesu oksidacije jodida vodonik-peroksidom umnogome doprinosi predviđanju vremenske evolucije složenih sistema i generalnom poznavanju hemije joda.

U uvodnom delu ovog rada, velika se pažnja obraća na dosadašnja saznanja opšte hemije joda. Da bi se ispitalo ponašanje kalijum-jodid – vodonik-peroksid sistema, potrebno je razmotriti moguća oksidaciona stanja koja ova hemijska vrsta može da zauzme u reakciji sa vodonikperoksidom. Za opisivanje i predviđanje ponašanja reakcija ispitivanog sistema neophodno je kombinovati i termodinamički²⁰ i kinetički pristup²¹. Termodinamički pristup govori o spontanosti određenih procesa, dok se kinetički bavi njihovom brzinom.

S obzirom da je reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida podsistem mnogo složenijih jodatnih oscilatora,²²⁻²⁶ deo čitaocu pažnje biće usmeren i na karakterizaciju dva najpoznatija jodatna oscilatora.

1.1. Oksidaciona stanja joda

Zbog izrazite reaktivnosti halogena,²⁷⁻²⁹ jod stupa u reakcije sa gotovo svim elementima. U prirodi se javlja samo u vidu jedinjenja.^{30;31} Jod se može naći u jedinjenjima sa pozitivnim oksidacionim brojem i u jedinjenjima sa negativnom stupnjem oksidacije, kao jodid-jon. Zbog mogućnosti postojanja više oksidacionih stanja od -1 do +7, hemija joda je jako složena.

Zbog lakoće prelaska iz jednog u drugo oksidaciono stanje, prisustvo joda usložnjava procese u reakcionim sistemima. Da bi se ispitala kinetika reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, neophodno je razmotriti sva oksidaciona stanja koja mogu da zauzmu pomenute hemijske vrste.

Postojanje više oksidacionih stanja joda od -1 do +7, omogućava da jod sa drugim elementima gradi niz molekulskih, jonskih i jako reaktivnih radikalskih vrsta.²⁹⁻
³¹ Tako na primer, u kiseloj sredini, jod u kombinaciji sa samo dva elementa vodonikom i kiseonikom (tipičnim za vodonik-peroksid), može graditi čitav niz hemijskih vrsta: HI, I⁻, I₃⁻, I₂, I₂H₂O, I₂OH⁻, I₂O²⁻, I₅⁺, I₃⁺, I₂⁺, I⁺, H₂OI⁺, HOI, OI⁻, I₂O₂, HIO₂, IO₂⁻, I₂O₄, HIO₃, IO₃⁻, IO₂⁻, I₂O₅, HIO₄, IO₄⁻, HIO₅²⁻, IO₅³⁻, I•, I₂^{-•}, IO•, IO₂[•] itd.³²

Molekuli u kojima je jod u neparnom oksidacionom stanju +1, +3, +5 i +7 imaju paran broj elektrona, odnosno sve sparene elektrone. Ovo će u znatnoj meri uticati na stabilnost određenih jodih vrsta. Pod pojmom stabilan podrazumeva se da se jedinjenja joda mogu sintetisati i izolovati u određenoj količini. Vrste sa parnim stupnjem oksidacije kao što su I•, I₂^{-•}, IO•, IO₂[•] imaju neparan broj elektrona i nestabilne su.³³ Poznato je da radikali mogu da sprežu različite reakcione puteve i stoga bitno utiču na tok ukupnog procesa.³⁴ Zbog svoje velike reaktivnosti, vrste jodnih radikala predstavljaju bitan činilac u ispitivanju kinetike joda, a između ostalog i reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

1.1.1. Oksidacioni broj –1

Polazno jedinjenje u ispitivanju reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida je jedinjenje joda sa najnižim stupnjem oksidacije, tj. -1. Zbog toga, prvo će biti reči o jedinjenjima joda sa ovim oksidacionim brojem.

Stupanj oksidacije -1 predstavlja najstabilnije stanje joda. Odgovarajuće soli – jodidi, dobijaju se iz jodovodonične (jodidne) kiseline. Ova kiselina nastaje uvođenjem gasovitog jodovodonika u vodu. Rastvaranje jodovodonika je jako egzoterman proces.³⁰ U vodenom rastvoru jodidna kiselina je jaka kiselina ($K_a \approx 10^3$) i najjača je od svih halogenidnih kiselina, pri čemu dominantan uticaj na jačinu kiseline ima smanjenje energije H-X veze. Jodidni jon je jako redukciono sredstvo (Tabela 1.), pa se reakcija oksidacije sa kiseonikom dešava lako, pogotovo pod uticajem svetlosti. Zbog toga se HI mora čuvati u tamnim bocama. Koncentrovana jodovodonična kiselina se može komercijalno naći sa sledećim sadržajem 47 mas. % HI ($\rho=1.70 \text{ g/cm}^3$).³¹

Jodovodonk se po pravilu dobija dejstvom kiselina na soli koje sadrže jodidni jon, najčešće kalijum-jodid (KI). Za proizvodnju HI_(g) koristi se neka neoksidujuća kiselina, tj. kiselina koja neće nastali produkt prevesti u viša oksidaciona stanja. Najpogodnija je fosforna kiselina, H₃PO₄.

Skoro svi metali grade jodide. U takvim jedinjenjima i veze mogu biti različite od potpuno jonskih do kovalentnih, veoma slabo polarnih. Stoga, jodidi imaju vrlo različita fizičko-hemijska svojstva. Većina jonskih jodida je dobro rastvorna u vodi. Slabo su rastvorljivi jodidi koji sadrže katjone Pb²⁺, Ag⁺ i Hg₂²⁺.

Jon I ima četiri elektronska para, pa se može ponašati kao ligand, gradeći najčešće tetraedarske komplekse. Međutim, ligandno polje ovih jona je slabo, kompleksi su uglavnom nestabilni. Zbog prisustva više elektronskih parova, jodidni joni mogu imati ulogu mosta između dva centralna jona, čime ulaze u sastav binuklearnih ili polinuklearnih kompleksa.²⁷⁻³¹

Jodovonik, jodidna kiselina, kao i njene soli - jodidi imaju veliku i raznovrsnu primenu u industriji, laboratoriji i svakodnevnom životu.

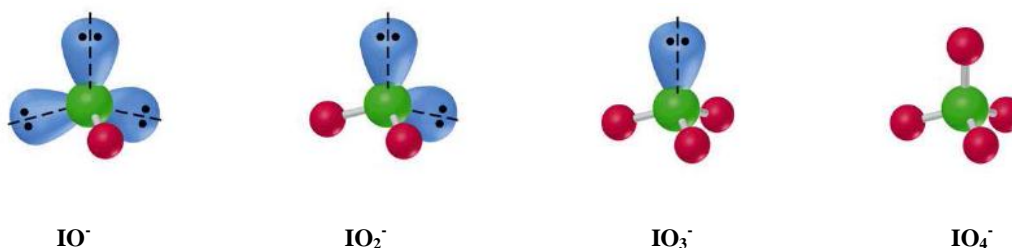
1.1.2. Oksijodne kiseline i njihove soli

U prisustvu jakih oksidacionih sredstava jodidi mogu graditi jedinjenja sa višim oksidacionim stanjem joda. U jedinjenja joda sa pozitivnim stupnjem oksidacije spadaju oksijodne kiseline, kao i njihove soli. Zbog parnog broja valentnih elektrona karakteristični oksidacioni brojevi su +1, +3, +5 i +7. U tabeli 1. date su formule najpoznatijih oksijodnih kiselina, njihova nomenklatura i nazivi odgovarajućih soli. Samo manji broj kiselina je dobijen u čistom obliku, ostale se razlažu pri pokušaju koncentrisanja rastvora.

Tabela 1. Pregled oksijodnih kiselina i njihovih soli (* su označene nestabilne vrste)³⁰

Oksidacioni br.	Oksijodna kiselina		So
	hemijska formula	naziv	
+1	HIO*	<i>hipojodasta</i>	<i>hipojoditi</i>
+3	HIO ₂ *	<i>jodasta</i>	<i>joditi</i>
+5	HIO ₃	<i>jodna</i>	<i>jodati</i>
+7	HIO ₄	<i>metaperjodna</i>	<i>metaperjodati</i>
	H ₅ IO ₆	<i>ortoperjodna</i>	<i>ortoperjodati</i>

Svi joni tipa IO⁻, IO₂⁻, IO₃⁻ i IO₄⁻ imaju približno tetraedarski raspored atoma kiseonika i slobodnih elektronskih parova oko atoma joda. To znači ako se posmatra samo oblik molekula, jon IO₂⁻ ima ugaonu geometriju sličnu molekulu vode, jon IO₃⁻ ima oblik piramide (kao NH₃), dok je jon IO₄⁻ tetraedarski (Slika 1.). Zbog velikog radijusa, oko atoma joda ima mesta za više od četiri kiseonika. Stoga se jedinjenja joda sa oksidacionim brojem +7 javljaju u dva oblika (Tabela 1.).²⁷⁻³¹



Slika 1. Strukture i formule anjona oksikiselina joda²⁷

Prema Paulingovom pravilu jačina oksikiseline proporcionalna je razlici između broja atoma O i broja atoma H u formuli kiseline. Ako se kiselina prikaže opštom formulom H_nIO_m onda se približna vrednost konstante jonizacije može proceniti na osnovu sledeće tabele³⁰:

Tabela 2. Procena jačine oksikiseline H_nIO_m po Paulingovom pravilu³⁰

m-n	Jačina kiseline
3	vrlo jaka ($K_a > 10^3$)
2	jaka ($K_a > 10^{-2}$)
1	slaba ($10^{-2} > K_a > 10^{-7}$)
0	vrlo slaba ($K_a < 10^{-7}$)

Kiseline navedene u tabeli 1. ponašaju se u skladu sa ovim pravilom, što znači da njihove konstante jonizacija rastu sa porastom oksidacionog broja, a perjodna kiselina spada u vrlo jake kiseline.³⁰

Sva jedinjenja joda sa pozitivnim oksidacionim brojem su izrazita oksidaciona sredstva. Jasno je da je broj mogućih reakcija veliki. Biće predstavljene samo najvažnije.

1.1.3. Oksidacioni broj +1

Najpoznatije jedinjenje ove grupe je hipojodasta kiselina, HIO (Tabela 1.). Ova kiselina može nastati oksidacijom jodnih jedinjenja sa oksidacionim stanjem -1 (kao što je jodid početno prisutan u jodid-peroksid sistemu) ili redukcijom vrsta u kojima je oksidacioni broj joda veći od +1. Jedan od najranije uočenih načina za dobijanje hipojodaste kiseline je disproporcionisanje molekulskog joda.^{27;30;31}

Disproporcionisanjem molekulskog joda u vodi dobija se hipojodasta kiselina^{35;36}:

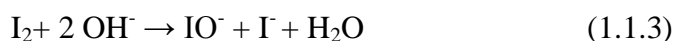


Konstanta ravnoteže za ovu reakciju je manja od $1 \cdot 10^{-4}$. Dodatkom alkalija (tj. uklonjenjem H^+ jona) stanje ravnoteže se lako pomera u desnu stranu. Situacija se dodatno komplikuje zbog izražene tendencije hipojodaste kiseline (HIO) da dalje disproporcioniše pogotovo u alkalnoj sredini:



Odigraivanje ove reakcije je energijski veoma povoljno, što daje i velike vrednosti za konstantu ravnoteže. Interesantno, pogotovo za oscilatornu Bray-Liebhafsky reakciju ($T = 60 \text{ }^\circ\text{C}$)^{22;23}, da se ove reakcije pod određenim uslovima odigravaju relativno brzo na povišenim temperaturama.

U nekim slučajevima prisustvo I^- jona ne ometa primenu hipojodastog jona, pa se IO^- može dobiti jednostavnim uvođenjem I_2 u rastvor baze:²⁷⁻³¹



Hipojodasta kiselina neuporedivo je slabija od svojih analoga, hipohloraste i hipobromaste kiseline. To znači da je hipojodasti jon jaka baza i njegova reakcija sa vodom, može se prikazati jednačinom:³⁵



Hidroliza ovog jona je toliko jaka da se i u hladnim rastvorima stvara dovoljno hipojodaste kiseline koja oksiduje višak IO^- do jodata. Nađeno je da se čak 30% hladnog rastvora kalijum-hipojodita nakon jednog sata oksidovalo do jodata. Poređenja radi, 50% hladnog rastvora natrijum-hipohlorita oksiduje se u hlorat ali tek nakon tri godine!^{30;31} Zbog ovog, je nemoguće čuvati hipojodastu kiselinu i njene soli u dužem vremenskom periodu. Primena oksidacionih svojstava ovih jedinjenja je više nego ograničena, takođe ograničeno je i ispitivanje kinetike reakcija hipojodaste kiseline.³¹ Hipojodasta kiselina ima bitnu ulogu u složenim oscilatornim reakcijama, kao što je Bray-Liebhafski i Briggs-Rauscher reakcija.^{22-26;37;38} Ispitivanje procesa oksidacije hipojodaste kiseline u ovim procesima je od ključne važnosti za razumevanje njihove dinamike. Takođe, HIO je jedan od inicijalnih intermedijera i u reakciji oksidacije jodida vodonik-peroksidom koja je predmet ovog rada.³⁹⁻⁴¹ Na pronalaženju senzora koji bi detektovali HIO u reakcionom sistemu, intenzivno se traga.⁴²⁻⁴⁴ Takođe, traže se

i adekvatni postupci pripreme čiste HIO koji bi omogućili ispitivanje kinetike ove jodne vrste.^{37;44}

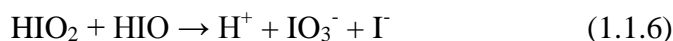
1.1.4. Oksidacioni broj +3

Jedinjenja u kojima jod ima oksidacioni broj +3 su najmanje stabilna jedinjenja. Jod u +3 oksidacionom stanju se delimično može stabilizovati u koncentrovanoj sumpornoj kiselini rastvaranjem određene količine molekuskog joda (I₂) i kalijum jodata (KIO₃). Za ovu stabilizaciju neophodan je veliki višak jodata (odnos KIO₃ i I₂, mora biti veći od 4:1), pri čemu nastaje (IO)₂SO₄.³¹

U čistom obliku, jodasta kiselina HIO₂ nije sintetisana zbog mogućeg disproporcionisanja (1.1.5), ali i brzih reakcija sa komponentama početno prisutnim u sistemu:²⁷⁻³¹



Nastali HIO može da disproporcioniše po (1.1.2), ali i da reaguje sa HIO₂:



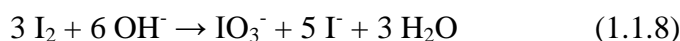
Takođe, u literaturi³⁷ postoji veoma brza reakcija HIO₂ sa jodidima:



Broj mogućih reakcija u kojima učestvuje HIO₂ je veliki, što dodatno onemogućuje sintetisanja jodaste kiseline u čistom obliku. Takođe, pošto su reakcije koje se žele ispitati praćene (ili maskirane) dugim procesima, ovo jako otežava dobijanje kinetičkih parametara (konstanti brzina, brzina, energija aktivacije) reakcija u kojima se javlja HIO₂.

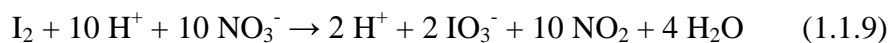
1.1.5. Oksidacioni broj +5

Jedinjenja joda sa stupnjem oksidacije +5 najlakše dobijamo uvođenjem molekuskog joda u vrela rastvora baza:



Metoda je industrijski neefikasna jer se na jedan jon IO_3^- dobija 5 jona I^- .³⁰

Jedinjenja joda sa oksidacionim brojem +5 mogu se dobiti i oksidacijom I_2 pomoću vrlo jakih oksidacionih sredstava: konc. HNO_3 , H_2O_2 ili O_2 :



Jodati su u kiseljoj sredini, slabija oksidaciona sredstva od hlorata, pa mogu nastati i oksidacijom joda pomoću hlorata.

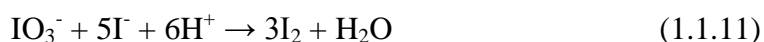
Za razliku od svojih analoga bromne i hlorne kiseline, jodatna (jodna) kiselina, HIO_3 je mnogo slabija. Može se dobiti u čvrstom stanju, a zagrevanjem gubi vodu i prelazi u jod(V)-oksid, I_2O_5 . Ovaj oksid je do sada jedini sigurno okarakterisan oksid joda:



Po jednoj pretpostavci, smatra se da su ostali oksidi joda koji se često navode u literaturi kao I_2O_4 i I_2O_9 najverovatnije jodati koji reaguju sa IO^+ i I^{3+} , pa bi se formule ovih jedinjenja mogle pisati i kao IO^+IO_3^- i $\text{I}^{3+}(\text{IO}_3^-)_3$.³¹ Takođe, u literaturi⁴⁵ se može naći i da su ostali oksidi joda, nastali terminacijom određenih jodnih radikala.

Jodatna kiselina se dobro rastvara u vodi. U razblaženim vodenim rastvorima disosuje na H^+ i IO_3^- jone i jak je elektrolit. Interesantno je napomenuti da jodatna kiselina u koncentrovanijim rastvorima ima tendenciju polimerizacije. Zbog mogućnosti polimerizacije postoji čitava serija kiselih jodata opšteg tipa $\text{MIO}_3 \cdot n(\text{HIO}_3)$, npr. $\text{KIO}_3 \cdot \text{HIO}_3$ ili $\text{KIO}_3 \cdot 2\text{HIO}_3$.^{30;31}

U kiseljoj sredini joni IO_3^- su prilično jaka oksidaciona sredstva i mogu da oksiduju odgovarajuće jodid-jone:



Ove reakcije se koriste u analitičkoj hemiji, a takođe i za dobijanje elementarnog I_2 .²⁷⁻³¹ Reakcija (1.1.11) se sastoji iz više stupnjeva, naziva se i Dushmanova reakcija⁴⁶⁻⁴⁸ i podsistem je oscilatorne Bray-Liebhafsky reakcije.^{49;50} Razlaganje vodonik-peroksida, u prisustvu jodata u kiseljoj sredini, ili Bray-Liebhafsky (BL) reakcija, obiluje stabilnim

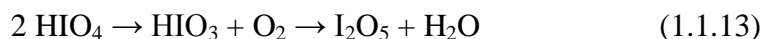
IO_3^- , I_2 , I , I_3^- i mnoštvom nestabilnih, jako reaktivnih HIO , HIO_2 , I_2O , IO_2^\bullet , HOO^\bullet itd. jodnih i kiseoničnih vrsta.

1.1.6. Oksidacioni broj +7

Sa stupnjem oksidacije +7 jod gradi perjodate. Perjodna (perjodatna) kiselina se, zbog veličine atoma joda i mogućnosti da bude okružen sa više kiseoničnih atoma, javlja u dva oblika: metaperjodatna, HIO_4 i ortoperjodatna, H_5IO_6 (Tabela 2.).²⁷⁻³¹Metaperjodatna kiselina je znatno jača od ortoperjodatne koja je slaba kiselina ($K_1=5,1 \cdot 10^{-4}$). Ravnoteža između ova dva oblika kiseline je određena reakcijom hidratacije:³¹

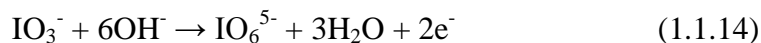


Zagrevanjem, ortoperjodatna prelazi u metaperjodatnu kiselinu. Meta-oblik daljim zagrevanjem otpušta kiseonik i prelazi u jodatnu kiselinu HIO_3 , koja po reakciji (1.1.10) gradi I_2O_5 :



Ortoperjodatna kiselina je petoprotonska kiselina i u zavisnosti od broja supstituisanih vodonikovih atoma metalom, može graditi različite soli.

Ortoperjodati se mogu dobiti elektrohemijском oksidacijom jodata u baznoj sredini:



Perjodati su jaka oksidaciona sredstva (pogotovo u kiseljoj sredini), pri čemu se redukuju u jodate.³⁰

1.1.7. Radikali joda

Slobodni radikali su hemijske vrste koje sadrže jedan ili više nesparenih elektrona. U ove sisteme spadaju atomi, molekuli, joni, različiti tačkasti defekti u kristalima, itd. Radikali mogu postojati u tri oblika, kao neutralni (nenaelektrisani),

pozitivno nalelektrisani (radikalni katjoni) ili negativno nalelektrisani (radikalni anjoni).⁵¹

Velika je zabluda da su svi slobodni radikali izrazito reaktivne vrste. Reaktivnost radikala varira u širokom opsegu, dok određeni radikali pokazuju trenutnu reakciju, tj. jako su reaktivne vrste (kao što su HO•, I•), postoje i stabilne radikalne vrste koje ne reaguju dugo (npr. *4-okso-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-N-oksil* ili TEMPON, *di(fenil)-(2,4,6-trinitrofenil)iminoazanium* ili DPPH radikal).⁵¹⁻⁵⁵ Stabilnosti određenih organskih radikalnih vrsta doprinose sterični i elektronski efekti.⁵⁶

Jasno je da prisustvo nesparenih elektrona ukazuje na postojanje slobodnog radikala, međutim, postavlja se pitanje kako oni nastaju? Jedan od najčešćih načina za dobijanje slobodnih radikala je homoliza kovalentne veze. Uz odgovarajuću energiju u obliku svetlosnog kvanta (hv) ili toplote, dolazi do pucaanja kovalentne veze i zajednički elektronski par biva podeljen. Energija koju je neophodno dovesti sistemu, mora biti veća od energije veze da bi do homolize došlo.⁵¹ S obzirom da je homolitičko cepanje inicijalni način za dobijanje slobodnih radikala, za razumevanje kinetike ovih vrsta važno je poznavanje energije veze i faktora koji utiču na reaktivnost radikala.

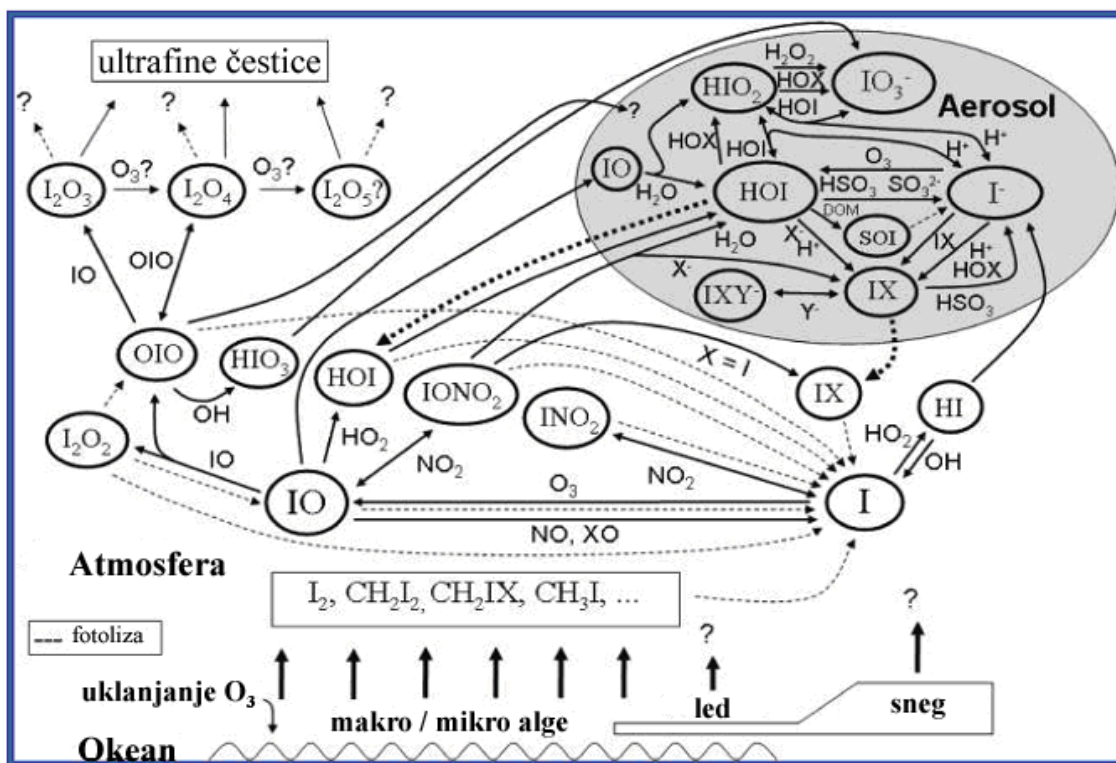
Jod, u jedinjenjima, može da bude sa parnim stupnjem oksidacije, tj. da ima nesporen broj elektrona, ovakve vrste nazivamo radikali joda.^{52:57} Ove hemijske vrste se odlikuju izrazitom reaktivnošću. Međutim, ne treba ih isključiti kao vrste koje potencijalno kratko egzistiraju u jodid-peroksid sistemu, jer zbog velike reaktivnosti mogu bitno da utiču na kinetiku ove reakcije.

Tokom poslednje decenije, obraća se velika pažnja na reaktivne jodne vrste (RIS) I•, IO•, IO₂•, pogotovo od kad su detektovane u atmosferi u geografskim oblastima u kojima su jodna jedinjenja prisutna kao rezultat metaboličkih ili industrijskih procesa.^{3:7:45} Ove vrste smatraju se važnim u razgradnji ozona^{6:58-61} (O₃) i poznavanje njihove kinetike je imperativ savremene atmosfere hemije.

Smatra se da jedan deo jodnih vrsta u atmosferi potiče iz različitih morskih algi.^{45, 62} Polazne hemijske vrste za nastanak jodnog radikala I•, mogu biti različite, od molekuskog joda, I₂ do organo-jodida, CH₃I, CH₂I₂, CH₂ClI, CH₂BrI

različitog vremena života i koncentracije u atmosferi. Iz ovih vrsta pod dejstvom svetlosti (fotolizom) nastaje I•, a iz njega i ostale oksijodne vrste (Slika 2.).

Na slici 2., prikazana je uprošćena šema mogućih reakcija jodnih vrsta u priobalju mora, zasnovana na dosadašnjim saznanjima. Nedavno izmerene značajne količine, jodnog monoksida, IO• iznad okeanskih površina, ukazala su na važnost ovog jodnog radikala u troposferi. Smatra se da IO• radikal nastaje iz jodnog radikala i ozona, i da učestvuje u ciklusu razgradnje ozona.⁴⁵



Slika 2. Reakcije jodnih vrsta u priobalju mora⁴⁵

Da bi se uticalo na ciklus razgradnje ozona, pored atmosferskih merenja, neophodna su laboratorijska ispitivanja kinetike, tj. pronalženje konstanti brzina određenih procesa, kvantno-mehanički proračuni, kao i dobro poznavanje fotohemije i opšte hemije jodnih vrsta. Intenzivno se traga i na rasvetljavanju uloge viših jodnih oksida I₂O_x, x=2-5. Za više jodne okside, I₂O₂, I₂O₃ i I₂O₄ smatra se da nastaju rekombinacijom IO• i IO₂• radikala. Jod(II) oksid, I₂O₂ nastaje rekombinacijom dva IO•, I₂O₃ rekombinacijom IO• i IO₂•, a I₂O₄ čine dva IO₂•. Reakcije nastanka ovih jodnih oksida su egzotermne.⁶³ Termodinamički podaci za standardne entalpije

formiranja jodnih oksida, dobijeni su eksperimentalno samo za $\text{IO}\cdot$ i $\text{IO}_2\cdot$, ostale entalpije formiranja izračunate su korišćenjem kvantno-mehaničke teorije^{45;63} i uključuju spin-orbitno kuplovanje joda. Ovo ujedno ukazuje i na nedostatak eksperimentalno dobijenih podataka.

Veliki izazov je ispitivanje uloge joda u česticama aerosola i transformacija (kondenzacija) u vodenu fazu, tokom ciklusa kruženja vode u prirodi. Jodne vrste koje mogu biti prisutne u aerosolu su I^- , HIO , I_2 , ICl , IBr , IO_3^- (Slika 2.). Međutim, s obzirom na veliku reaktivnost HIO , kao i na činjenicu da su I_2 , ICl , IBr slabo rastvorni u vodi (a i fotohemijski aktivni) jedine vrste koje bi mogle da se akumuliraju u aerosolu su jodidi, I^- i jodati, IO_3^- .^{45, 64} Međutim, postoji problem određivanja koja od ovih jodnih vrsta se dominantno akumulira jer je sadržaj jodida i jodata u padavinama promenljiv i varira u velikom opsegu.⁶⁵

Globalno gledajući, i dalje postoji raskorak u razumevanju jodnih reakcija u tečnoj vodenoj fazi, česticama aerosola, kiši i snegu, koja su takođe očigledna i u nedostacima predviđanja postojećih modela.^{45;64;65} Takođe, neophodno je povezivanje reakcija u aeroslu i na granicama faza, sa postojećim znanjem o atmosferskoj hemiji reaktivnih neorganskih i organskih jodnih vrsta.

S obzirom na postojanje vodonik-peroksida u česticama aerosola^{45;66;67} (prisustvo vodonik-peroksida je posledica zagađenja vazduha, značajne koncentracije $\text{H}_2\text{O}_2 \sim 0,1 \text{ mM}$ su izmerene u kišnici), kao i na nerasvetljenu ulogu akumuliranog jodida u istim, ispitivanje kinetike reakcije između jodida i vodonik-peroksida, koja je predmet ovog rada, obogaćuje saznanja o mogućim reakcijama u aerosolu.

1.2. Vodonik-peroksid

Vodonik-peroksid (H_2O_2) je drugi reaktant u ispitivanoj reakciji. Poznavanje opštih karakteristika, oksido-redukcione sposobnosti, kao i vrsta koje se mogu formirati iz vodonik-peroksida, olakšava razumevanje ispitivane reakcije između jodida i vodonik-peroksida.

Vodonik-peroksid (H_2O_2) je plavičasto, u razblaženoj formi bezbojno, tečno jedinjenje vodonika i kiseonika. Molekul vodonik-peroksida je nelinearan, neplanarne strukture i odlukuje se C_2 simetrijom.⁶⁸ Uglovi veze, mogu da variraju pod uticajem vodoničnih veza između molekula H_2O_2 . S obzirom da su molekuli u gasu dovoljno udaljeni i ne formiraju vodonične veze, molekulska struktura gasovitog, tečnog i kristalnog vodonik-peroksida se razlikuje.^{20;27;28}

U vodenim rastvorima vodonik-peroksid pokazuje različito ponašanje u odnosu na čist H_2O_2 . Različito ponašanje uslovljeno je uticajem vodoničnih veza između molekula vode i vodonik-peroksida. Čist vodonik-peroksid ima $\text{pH} = 6,2$, tj. ponaša se kao slaba kiselina, dok u razblaženim vodenim rastvorima pH može pasti i ispod 4,5.

1.2.1. Reakcije vodonik-peroksida

Jedna od značajnih reakcija, kao i vučna sila mnogih složenih procesa, je razlaganje vodonik-peroksida na vodu i kiseonik:



Tokom ovog procesa jedan molekul vodonik-peroksida se oksiduje do kiseonika, dok se drugi redukuje do vode. Dekompozicija vodonik-peroksida je izrazito termodinamički povoljna ($\Delta H^0 = -98,2 \text{ kJ mol}^{-1}$, a $\Delta S^0 = 70,5 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$).⁶⁹ Brzina razlaganja zavisi od koncentracije vodonik-peroksida, od temperature (na nižim temperaturama proces je usporen), pH rastvora, kao i prisustva nečistoća i stabilizatora. Razlaganje vodonik-peroksida se brže odvija u baznoj sredini, pa se često kiseline dodaju kao stabilizatori. Supstance koje najviše katališu razlaganje su prelazni metali i njihova jedinjenja.⁷⁰ U živim organizmima reakcija (1.2.1) je katalizovana enzimom katalaza, pronađenim u jetri. Tokom katalizovanja procesa, dekompozicije H_2O_2 , mogu nastati izrazito reaktivni slobodni radikali $\text{HO}\cdot$ (hidroksil) i $\text{HOO}\cdot$ (hidroperoksil).⁷¹

U kiseloj sredini, H_2O_2 je jedan od najjačih oksidacionih sredstava, jači je i od hlora, hlordioksida i kalijumpermanganata! Zbog svoje izrazite oksidacione sposobnosti H_2O_2 spada u reaktivne kiseonične vrste, zajedno sa hidroksilnim $\text{HO}\cdot$ i hidroperoksilnim $\text{HOO}\cdot$ radikalima. Pored toga što je jako oksidaciono sredstvo,

vodonik-peroksid se može koristiti i kao redukciono sredstvo. U vodenim rastvorima može da oksiduje ili redukuje različite neorganske jone. Kada deluje kao redukciono sredstvo, reakcija se odvija uz izdvajanje gasovitog kiseonika (O₂).⁷²

Mnoge reakcije koje uključuju vodonik-peroksid povezane su sa raskidanjem relativno slabe jednostruke O-O veze,⁷³ pri čemu nastaje hidroksilni radikal HO•. Ovaj radikal je neutralan oblik hidroksilnog jona (HO⁻), izrazito je reaktivan i stoga kratkoživeći. Bez obzira na kratko vreme života, HO• čini važan deo hemije radikala i prekursor je mnogih atmosferskih^{74;75} i biohemijskih procesa^{76;77}.

Reakcije u kojima učestvuje vodonik-peroksid, pored izdvajanja molekulskog kiseonika, vode i HO• radikala, može da prati i formiranje hidroperoksilnog radikala (HOO•). Ovaj radikal može nastati transferom atoma vodonika na molekulski kiseonik, zatim, transferom atoma kiseonika na hidroksil radikal (HO•), ali i protonovanjem superoksidnog anjona (O₂⁻•). Superoksidni anjon (radikal) nastaje oksidacijom vodonik-peroksida u jednoelektronskom aktu. Superoksidni radikal O₂⁻•, i hidroperoksilni radikal HOO• se u vodenom rastvoru nalaze u ravnoteži (1.2.2), pK_a = 4,88:⁷⁸



Što znači da u vodenim rastvorima egzistiraju oba oblika O₂⁻• / HOO•, a u zavisnosti od pH sredine, ravnoteža je pomerenjena u levu ili desnu stranu. U kiseloj sredini dominantan je hidroperoksilni oblik.

1.3. Oksidacija i redukcija

Jod je element koji se može naći u različitim oksido-redukcionim stanjima. Zbog mogućnosti prelaska iz jednog u drugo stanje, prisustvo joda usložnjava procese u reakcionim sistemima. Složenost mogućih reakcija je utoliko veća ukoliko u sistemu postoji neka oksido-redukciona vrsta, kao što je vodonik-peroksid. Reakcije u kojima učestvuju jodne i kiseonične vrste su oksido-redukcione ili redoks reakcije, s obzirom da dolazi do promene oksidacionog broja joda u njima. Akcenat ovog poglavlja biće na

termodinamičkim i kinetičkim uslovima odigravanja redoks reakcija. Da li je neka reakcija termodinamički povoljna ili ne, od velikog je značaja za razumevanje i predviđanje ponašanja mnogih hemijskih vrsta, pa između ostalog i kalijum-jodid - vodonik-peroksid sistema. Takođe, ovaj pristup daje načine za kombinovanje različitih jodnih i peroksidnih vrsta, kao i mogućnost predviđanja njihove međusobne reaktivnosti.^{20;79;80}

Za ispitivanje složene reakcije, reakcije koja se sastoji iz više elementarnih stupnjeva, kakva je reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, posebnu pažnju treba posvetiti uslovima pri kojima su određeni elementarni hemijski procesi spontani (termodinamički povoljni). Hemijske reakcije mogu imati prirodnu tendenciju da se odvijaju ili ne. Određeni hemijski proces može biti spontan, a i ne mora. Od čega će zavisiti spontanost nekog hemijskog procesa? Da bi se reakcija odvijala spontano ukupna Gibsova slobodna energija (ΔG) reakcije (na određenom pritisku i temperaturi) mora biti negativna. Ukoliko je ΔG pozitivno, reakcija se neće odvijati u pretpostavljenom smeru, odnosno ima veću tendenciju da se odvija u suprotnom smeru. Ukoliko je $\Delta G=0$, znači da se reakcija nalazi u stanju termodinamičke ravnoteže.^{20;79;79;81;82}

Pored veličine ΔG , za proučavanje redoks osobina nekog jedinjenja često se koristi relativno lako merljiva elektrohemijska veličina - redukcionni potencijal. Standardni redukcionni potencijal E^0 kao i ΔG^0 ($\Delta G^0 = - nFE^0$, gde je n broj elektrona koji se razmenjuju u oksido-redukcionim reakcijama, a F Faradejeva konstanta, $F = 96\,500$ C/mol) ukazuje na spontanost hemijskih procesa pri standardnim uslovima. Standardni uslovi podrazumevaju, jediničnu aktivnost svih učesnika u reakciji, pritisak od 1 bar, a za reakcije koje uključuju i H^+ jone, standardni uslovi odgovaraju i $pH=0$ (aproksimativno 1M kiselini).^{20;83} Pozitivna vrednost standardnog elektrodnog potencijala ukazivaće na spontanost hemijskog procesa pri standardnim uslovima.⁸³

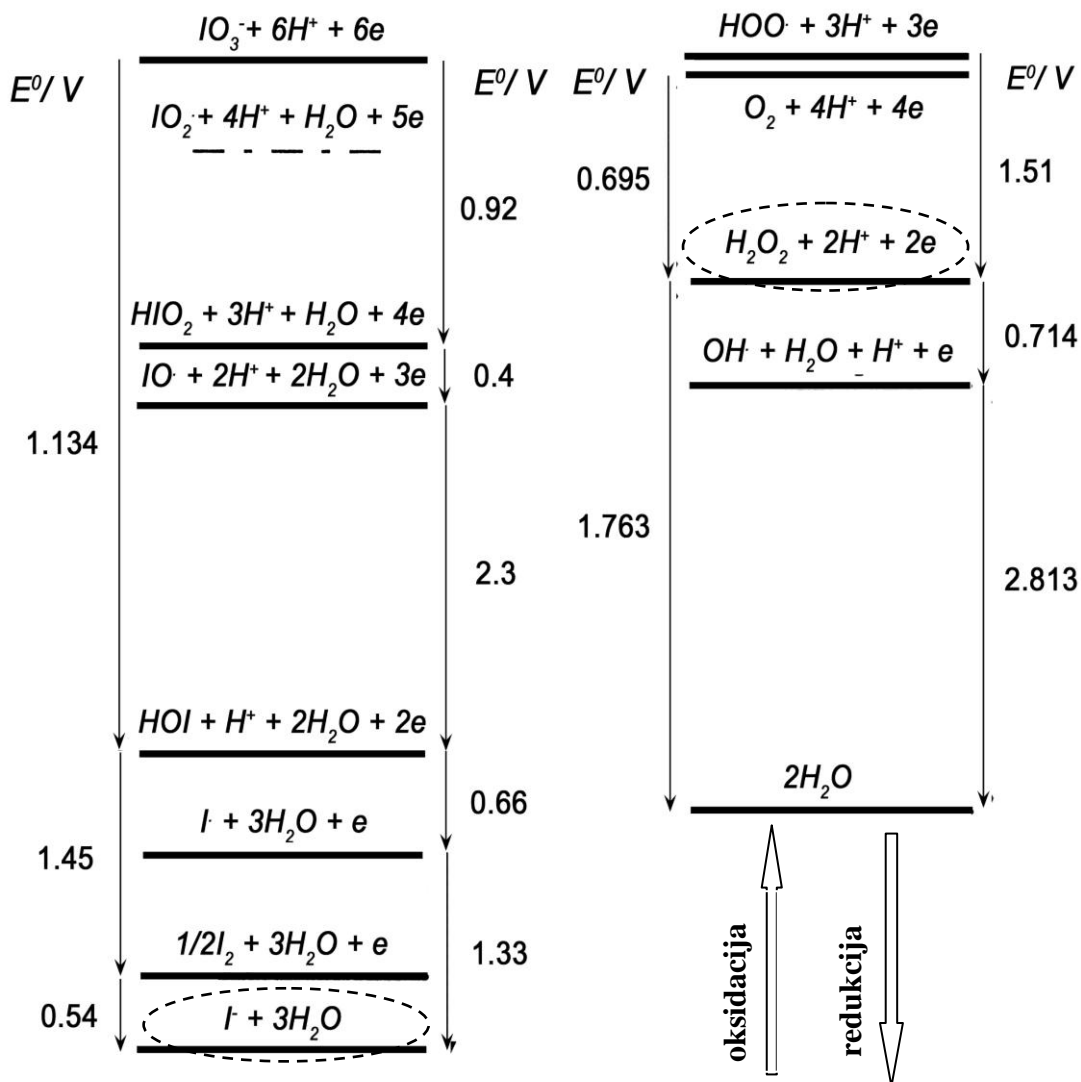
Međutim, jasno je da uslovi u kojima se odigrava većina reakcija nisu standardni. Da bi smo mogli odrediti spontanost nekog procesa, potrebno je odrediti vrednosti E i ΔG za date nestandardne uslove. U opštem slučaju (nestandardni uslovi), elektrodnii potencijal se može predstaviti Nernstovom jednačinom.^{81;82}

Za poređenje redoks osobina pojedinih oksido-redukcionih parova koriste se isključivo standardni redukcionni potencijali E^0 , jer se svi učesnici nalaze u istim uslovima tj. standardnim stanjima sa jediničnim aktivnostima.

1.3.1. Latimerov dijagram za jodne i kiseonične vrste

Broj mogućih redoks reakcija jodnih i kiseoničnih vrsta je veliki i ako se one predstave uobičajenim elektrohemijским polureakcijama^{20;79-82} postaje veoma teško uočiti odnose između pojedinih oksidacionih stanja. Situacija se još više komplikuje ukoliko se želi predvideti stabilnost određenih elemenata u različitim uslovima, npr. na različitim pH rastvora.^{80;82;84;85} U ovakvim slučajevima, za prikazivanje standardnih elektrodnih potencijala i odnosa među pojedinim oksidacionim stanjima, najpogodnije je koristiti grafički prikaz u obliku *Latimerovog dijagrama*.^{20;80;83}

Latimerov dijagram sadrži samo reakcije između vrsta (molekula, jona, radikala) kod kojih dolazi do promene oksidacionog stanja. U zavisnosti od toga kako se unose hemijske vrste razlikujemo *horizontalni* i *vertikalni Latimerov dijagram*. U horizontalnom Latimerovom dijagramu, proučavane vrste se unose sa leva na desno po opadajućim vrednostima oksidacionih brojeva. Vrste su povezane strelicama (u pravcu redukcije) sa navedenim vrednostima standardnih redukcionih elektrodnih potencijala u voltima.^{20;83} Kod vertikalnog Latimerovog dijagrama, hemijske vrste se unose u vertikali po rastućem oksidacionom broju. Vertikalni Latimerov dijagram daje pregledniji pristup o mogućim redoks reakcijama u jednom sistemu, tj. omogućuje lakše zaključivanje o spontanosti određenog procesa. Takođe, ovaj pristup, dodatno olakšava načine za kombinovanje različitih jodnih i kiseoničnih vrsta, kao i mogućnost predviđanja njihove međusobne reaktivnosti.³³ Zbog ovih prednosti, za prezentaciju termodinamički mogućih (spontanih) reakcija između jodida i vodonik-peroksida izabran je vertikalni Latimerov dijagram (Slika 3.).



Slika 3. Vertikalni Latimerov dijagram za jodne i vodonične vrste u kiseloj sredini $pH=0$.⁸¹ Zaokružene su početne vrste (reaktanti) u jodid-peroksid sistemu, kao i smer oksidacije i redukcije

Specijalni ili kondicionalni Latimerovi dijagrami, kako se zovu oni konstruisani na određenoj vrednosti pH mogu biti u kiseloj, neutralnoj i baznoj sredini. Jasno je da će izbor Latimerovog dijagrama zavisiti od kiselosti ispitivanog rastvora. S obzirom da će reakcija između jodida i vodonik-peroksida biti ispitivana u kiseloj sredini, na slici 3. prikazani su vertikalni Latimerovi dijagrami za jodne (na slici levo) i kiseonične (na slici desno) vrste u kiseloj sredini ($pH=0$). Iz praktičnih razloga, tj. mogućnosti upoređivanja, standardni elektrodni potencijali za kiseonične vrste su dati na desnoj strani (Slika 3.). S obzirom da je za spontanost procesa neophodna negativna vrednost

standardne Gibsove slobodne energije (odnosno pozitivni standardni elektrodni potencijal), $\Delta G^0 = -nFE^0$, na vertikalnim Latimerovim dijagramima dužina strelice odgovara standardnoj Gibsovoj energiji ΔG^0 .^{20;80;83} Na ovaj način spontana redukcija određene vrste u niža oksidaciona stanja intuitivno podseća na spontani pad čestice u gravitacionom polju i pri tome je dužina strelice proporcionalna spontanosti procesa. Ovo vizuelno omogućava još lakše zaključivanje o spontanosti određenih kombinovanih procesa. Na slici 3. jasno se uočava i velika reaktivnost slobonih radikala ($\text{IO}\cdot$ i $\text{HO}\cdot$). Redukcijom (u jednoelektronskom aktu!) ovi radikali oslobađaju čak 221,9 kJ/mol i 270,2 kJ/mol energije, respektivno, što je dovoljno za oksidaciju bilo koje jodne ili kiseonične vrste.

Latimerov dijagram takođe pruža mogućnost da se brzo i jednostavno proceni koje supstancije imaju tendenciju da disproporcionišu. Npr. za posmatranje se izaberu polureakcije oksidacije i redukcije HIO:



Ako se prva reakcija pomnoži sa četiri (zbog razmene istog broj elektrona), i reakcije oksidacije i redukcije HIO se saberu, dobija se sumarna reakcija koja pokazuje disproporcionisanje HIO:



Pošto je vrednost standardnog elektrodnog potencijala veća od nule i promena standardne Gibsove slobodne energije je negativna, što ukazuje da je ovaj proces termodinamički povoljan i da HIO ima tendenciju da disproporcioniše.

Na slici 3. prikazani su elektrodni potencijali za poznate redoks parove i nalaze se na odgovarajućim strelicama koje povezuju date parove. Kako se preračunavaju standardni elektrodni potencijali za kombinaciju takvih procesa npr. redukciju jodata do joda ili peroksida do vode? Očigledno je da standardni potencijal od 1,763 V nije dobijen samo pukim sabiranjem elektrodnih potencijala na strelicama, od H_2O_2 do H_2O . Važno je uočiti da je za generisanje E^0 kombinacije dve redoks reakcije, ukupno ΔG^0 za

dva sukcesivna procesa, $\Delta G^0 = - nFE^0$, pri čemu $n=n_1+n_2$ predstavlja sumu pojedinačnih procesa $\Delta G^0 = - (n_1FE_1^0 + n_2FE_2^0)$, pa izjednačavanjem standardnih energija, dobijamo standardni elektrodni potencijal za kombinaciju dve polureakcije:^{20;83}

$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= - nFE^0 \\ \Delta G^0 &= - (n_1FE_1^0 + n_2FE_2^0) \\ - nFE^0 &= - (n_1FE_1^0 + n_2FE_2^0) \\ E^0 &= (n_1E_1^0 + n_2E_2^0) / (n_1 + n_2) \end{aligned} \quad (1.3.4)$$

Tako za redukciju peroksida do vode dobijamo: $E^0=(1 \times 0,714V + 1 \times 2,813V)/2=1,763V$ (slika 3.).

Jodid je najniže oksidaciono stanje joda, i kao takav može samo da se oksiduje (Slika 3. levo). Što ukazuje da će u reakciji između jodida i vodonik-peroksida (peroksid se nalazi na sredini Latimerovog dijagrama za kiseonične vrste, Slika 3. desno), počeni stupanj moći da bude samo oksidacija jodida, odnosno vodonik-peroksid će morati da se redukuje. Ovo je bitan momenat u ispitivanju reakcije između jodida i vodonik-peroksida. Jodid u prvom stupnju reakcije može da se oksiduje do $\frac{1}{2} I_2$ ili $I \cdot$ u jednoelektronskom procesu, pri čemu se vodonik-peroksid redukuje do izuzetno reaktivnog $HO \cdot$ radikala. Drugi mogući scenario, između jodida i vodonik-peroksida, je oksidacija jodida u dvoelektronskom procesu do hipojodaste kiseline (HIO) i redukcija peroksida do vode (slika 3.). Dvoelektronski stupnjevi su manje verovatni iz kinetičkih razloga o čemu će biti više reči u tekstu koji sledi.

1.3.2. Mehanizmi prenosa elektrona

U oksido-redukcionim reakcijama ili redoks-reakcijama ubrajamo takve hemijske reakcije u kojima se menja oksidaciono stanje (oksidacioni broj) učesnika reakcije. Promena oksidacionog broja učesnika u redoks reakciji je najčešće posledica direktnog prenosa elektrona sa reduktanta na oksidant (elektron transfer), međutim u mnogim redoks reakcijama umesto prenosa elektrona dolazi do prenosa atoma (atom transfer).^{20;79;80}

Do sada smo razmatrali termodinamičke uslove neophodne za odigravanje hemijskih reakcija jodnih vrsta i vodonik-peroksida. Što je ΔG negativnije to je proces spontaniji, međutim spontaniji proces ne znači i kinetički brz proces. Kada se govori o kinetičkom aspektu hemijske reaktivnosti misli se na brzinu reakcije.²¹ Teorijski postoje dva moguća mehanizma, koja kontrolišu brzinu prenosa elektrona sa reduktanta na oksidant, *mehanizam spoljne sfere* i *mehanizam unutrašnje sfere*.^{79;83;86}

Mehanizam spoljne sfere ne zahteva jake interakcije između oksidanta i reduktanta: njihove koordinacione sfere ostaju netaknute, prenos elektrona traje veoma kratko, i po jednoj teoriji tumači se kvantnim „tunel efektom“. Transfer jednog elektrona najčešće se odvija ovim mehanizmom, a redoks reakcije zovu se reakcije spoljne sfere. Transfer elektrona koji se odvija mehanizmom spoljne sfere je veoma brz. Logaritam brzine reakcije (koja se odvija po mehanizmu spoljne sfere) je proporcionalan razlici standardnih elektrodnih potencijala, što je favorizovanija termodinamička ravnoteža, brža je reakcija. Redoks reakcije u kojima vlada ovaj mehanizam karakterišu sledeće činjenice:

- reakcija je prvog reda u odnosu na oksidant i u odnosu na reduktant
- u prelaznom stanju, oksidant i reduktant će sačuvati svoje koordinacione sfere netaknute
- prenos elektrona je brži proces od supstitucije liganada koji mogu, ali ne moraju, da prate redoks reakciju.

Pri kinetičkom proučavanju mehanizma spoljne sfere, može se predvideti da slobodna energija aktivacije sadrži tri klasične barijere: ekscitaciju reaktanata, rad protiv elektrostatičkih sila da bi se joni istog naelektrisanja dovoljno približili i na kraju, treba predvideti potrebu da jedan od reaktanata menja i adaptira svoju elektronsku konfiguraciju prema spinskom multiplicitetu reakcionog partnera. Pored ovih barijera, opisani mehanizam predviđa još jednu kvantno mehaničku barijeru koja se odnosi na sam prenos elektrona „tunel efektom“.^{83;86}

Mehanizam unutrašnje sfere zahteva da oksidant i reduktant grade most koji ih povezuje tokom prenosa elektrona. Kao most može da služi jedan zajednički ligand, koji pripada koordinacionoj sferi i oksidanta i reduktanta, i kroz koji se vrši prenos

elektrona. Kod ovog mehanizma dolazi do promene koordinacione sfere redoks centra. Priroda mehanizma zahteva čitav niz konsektivnih procesa, a sam prenos elektrona ne mora da određuje brzinu reakcije. Redoks reakcije koje se odvijaju po ovom mehanizmu zovu se reakcije unutrašnje sfere.

Jedna od bitnih karakteristika redoks reakcije unutrašnje sfere jeste da veza između reaktanata uspostavljena zajedničkim ligandom (mostom) znatno ograničava translacione, rotacione i vibracione slobode prelaznog stanja u odnosu na početno, kad reaktanti nisu bili spojeni. Posledica je da entropija aktiviranja ima veoma negativnu vrednost, ΔG aktiviranja je oko 100 kJ/mol, sa dominantnim entropijskim članom ($-T\Delta S$), pa ovakve redoks reakcije nisu preterano brze.

Proučavanjem mnogih redoks reakcija došlo se do zaključka da postoji opšti mehanizam unutrašnje sfere koji se uvek može razložiti na tri konsektivne faze:

- prva faza - građenje mosta
- druga faza - prenos elektrona
- treća faza - prekidanje mosta

Poznato je da brzinu konsektivnih reakcija, određuje najsporiji stupanj. U principu, svaka od ovih faza može biti dovoljno spora da određuje ukupnu brzinu redoks-reakcije. U kinetičkim istraživanjima, veliki je izazov pronaći gde leži važna barijera na putu ispitivane reakcije.⁸⁶ Nije uvek lako utvrditi o kom mehanizmu se radi, mehanizmu spoljašnje ili unutrašnje sfere.

Mehanizmi unutrašnje i spoljne sfere predviđaju prenos samo jednog elektrona sa reduktanta na oksidant. Međutim, u mnogim oksido-redukcionim reakcijama razlika u oksidacionim brojevima učesnika reakcije je veća od jedan, npr. I^- do HIO. (Ova reakcija je spomenuta pri objašnjavanju dvoelektronske oksidacije I^- do HIO u reakciji sa H_2O_2 .) Za ovakve redoks reakcije, posmatranjem ukupne promene, može se uslovno govoriti o dvostrukom ili uopšteno *višestrukome prenosu elektrona*.

Treba naglasiti da ovo ne znači da se u jedinstvenom aktu oksido-redukcije zaista odjednom prenose dva ili više elektrona. Npr. malo je verovatno da se mehanizmom spoljne sfere odjednom može preneti više od jednog elektrona. Kod ovog

mehanizma višestruki prenos elektrona može biti samo višestepeni proces, gde svaki stepen mora imati prethodnu fazu ekscitacije. I kod mehanizma unutrašnje sfere proces je najčešće višestepeni, pri čemu se mogu javiti intermedijeri u nestabilnim oksidacionim stanjima. Međutim u nekim reakcijama je utvrđeno da se istovremeno prenose dva elektrona preko mosta. Pod pojmom istovremeno podrazumeva se vremenska nemogućnost razlikovanja jednog elektrona od drugog (usled nedovoljno osetljive metode merenja).⁸⁶

Bez obzira da li se oksido-redukzione reakcije odvijaju jednostepeno ili više stepeno, mogu se podeliti u dve klase *komplementarne* i *nekomplementarne* reakcije. Kod komplementarnih reakcija oksidant i reduktor menjaju svoje oksidacione brojeve za isti broj jedinica. U drugoj klasi, oksidant i reduktant menjaju svoje oksidacione brojeve za različit broj jedinica. Sa gledišta mehanizma, nekomplementarne reakcije su uvek višestepene i teku preko intermedijera čije je oksidaciono stanje nestabilno. Ove reakcije su najčešće spore, prvenstveno zbog nemogućnosti odigravanja reakcije u jednom stupnju, tj. jedno elektronskim transferom već kroz niz stupnjeva. Dovoljno je da samo jedan od ovih stupnjeva bude spor ili da ima nepovoljnu konstantu ravnoteže, uslovljavajući malu koncentraciju esencijalnog intermedijera.^{20;86}

Utvrđivanje mehanizma prenosa elektrona i procesa koji određuje ukupnu brzinu reakcije nije lak posao. Da li postoji neko opšte pravilo koje bi povezalom termodinamički i kinetički aspekt i predviđalo brzinu hemijskih reakcija na osnovu termodinamičkih podataka? S obzirom da je broj faktora koji utiču na brzinu hemijskih reakcija veliki, teško je napraviti uopštenje. Korisno pravilo ipak postoji (ali sa znatnim brojem izuzetaka, pa ga treba prihvatiti sa rezervom). *Redoks-reakcije sa elektrodnim potencijalom koji je pozitivniji od aproksimativno 0,6 V, za jedno-elektronski transfer, odigravaju se veoma brzo.*²⁰ Reakcije jodnih vrsta i vodonik-peroksida su kao što smo videli u prethodnim poglavljima oksido-redukzione reakcije, pa će ovo pravilo dati grubu sliku o brzini pojedinih reakcija.

1.4. Jodatni oscilatori

Za razliku od klasičnih hemijskih reakcija, oscilatorne reakcije se odlikuju kaskadnim opadanjem koncentracije reaktanata i kaskadnim porastom koncentracije produkata. Koncentracije intermedijera periodično rastu i opadaju sa vremenom (u pravilnim vremenskim intervalima), tj. koncentracije intermedijera osciluju u vremenu po čemu su ove reakcije i dobile ime. Sistem u kome se realizuju naziva se hemijski oscilator.^{23;34;87;88} Svi jodatni hemijski oscilatori (čiji se mehanizam još uvek intenzivno istražuje) sadrže kao podsistem reakciju između jodida i vodonik-peroksida. Poznavanje kinetike ovog podsistema direktno doprinosi postavljanju detaljnijih modela oscilatornih procesa.

1.4.1. Podela halogenih oscilatora

Tokom klasičnih hemijskih reakcija koncentracije reaktanata monotonno opadaju dok koncentracije produkata monotonno rastu sve dok se ne dostigne neko ustaljeno stanje, odnosno stanje hemijske ravnoteže. U opštem slučaju, ako se neka složena reakcija odvija uz učešće niza intermedijera (čije su početne koncentracije jednake nuli) njihove koncentracije u vremenu monotonno će rasti i opadati prolazeći kroz samo jedan maksimum.²¹

Razvojem eksperimentalnih metoda za praćenje evolucije neravnotežnih sistema, ustanovljeno je da oscilatorne promene koncentracije intermedijera nisu retkost. Usled povećanog broja novootkrivenih oscilatora, javila se i potreba za grupisanjem oscilatornih reakcionih sistema. Podela se vrši na osnovu sastava oscilatora, tj. prirode reakcionih vrsta (oksihalogenidni, hloritni, bromatni, jodatni, itd.) ili na osnovu broja faza u sistemu (homogeni i heterogeni). Oksihalogenidni homogeni hemijski oscilatori prikazani su u tabeli 3. Takođe, unutar prve grupe moguća je podela na bazi prisustva ili odsustva metalnog katalizatora (Fe, Mn, Ce, itd.). Jasno je da jedan isti oscilator možemo svrstati u više različitih grupa oscilatora.⁸⁷

Tabela 3. Oksihalogenidni homogeni oscilatori (u kiselim vodenim rastvorima) u otvorenom reaktoru⁸⁷

BROMATNI OSCILATOR					
BrO ₃ ⁻ sa metalnim katalizatorom (Mn ²⁺ , Ce ³⁺ itd.)			BrO ₃ ⁻ bez metalnog katalizatora		
sa neorganskim reduktantom (Br ⁻ , I ⁻ , SO ₃ ⁻)	sa organskim reduktantom (malonska kiselina, limunska kiselina)		sa aromatičnim reduktantom (fenol, anilin)	sa I ⁻	sa Br ⁻ + ClO ₂ ⁻ i reduktantom (SO ₃ ⁻ , Fe(CN) ₆ ⁻⁴)
HLORITNI OSCILATOR					
ClO ₂ ⁻ + I ⁻			ClO ₂ ⁻ + S ₂ O ₃ ²⁻		
sa IO ₃ ⁻	sa H ₃ AsO ₃	sa MnO ₄	sa malonskom kis.	sa IO ₃ ⁻	
JODATNI OSCILATOR					
IO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂			IO ₃ ⁻ + H ₂ O ₂ sa malonskom kiselinom		

Reakcije u kojima učestvuje jod, upravo zbog mogućnosti da gradi različite hemijske vrste su vrlo složene. Složenost mogućih reakcija je utoliko veća ukoliko u sistemu postoji neka vrsta koja se jednim komponentama može i oksidovati i redukovati, kao što je na primer vodonik-peroksid. Takav sistem se može samoorganizovati na više načina i proći kroz niz različitih dinamičkih stanja. Takođe, mogu se ispoljiti pojave karakteristične za sisteme udaljene od ravnoteže kao što je multistabilnost, iz koje proizlazi oscilatornost i kaos.⁸⁸⁻⁹²

Reakcija koja je u termodinamičkom smislu vučna sila ovih procesa je razlaganje vodonik-peroksida u kiseloj sredini na vodu i kiseonik.²²



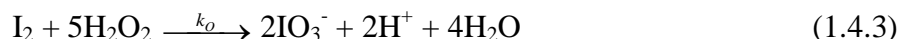
Najpoznatiji oscilatori su Bray-Liebhafsky (BL)^{22;23} i Belousov-Žabotinski (BZ)^{93;94} oscilator. Kombinacijom BL i BZ oscilatora dobijen je Briggs-Raucsher oscilator (BR)^{25;95}. Bray-Liebhafsky i Briggs-Raucsher oscilatori pripadaju klasi jodatnih oscilatora (tabela 8.). Oba oscilatora realizuju se u kiseloj sredini. U BL

oscilatoru se vodonik-peroksid razlaže u prisustvu jodatnih jona kao katalizatora, a BR oscilator pored jodata i vodonik-peroksida sadrži i malonsku kiselinu i metalni jon kao katalizator. S obzirom da jodatni oscilatori sadrže reakciju kalijum-jodida i vodonik-peroksida kao podsistem, o svakom oscilatoru biće ukratko reći.

1.4.2. Bray-Liebhafsky (BL) reakcija

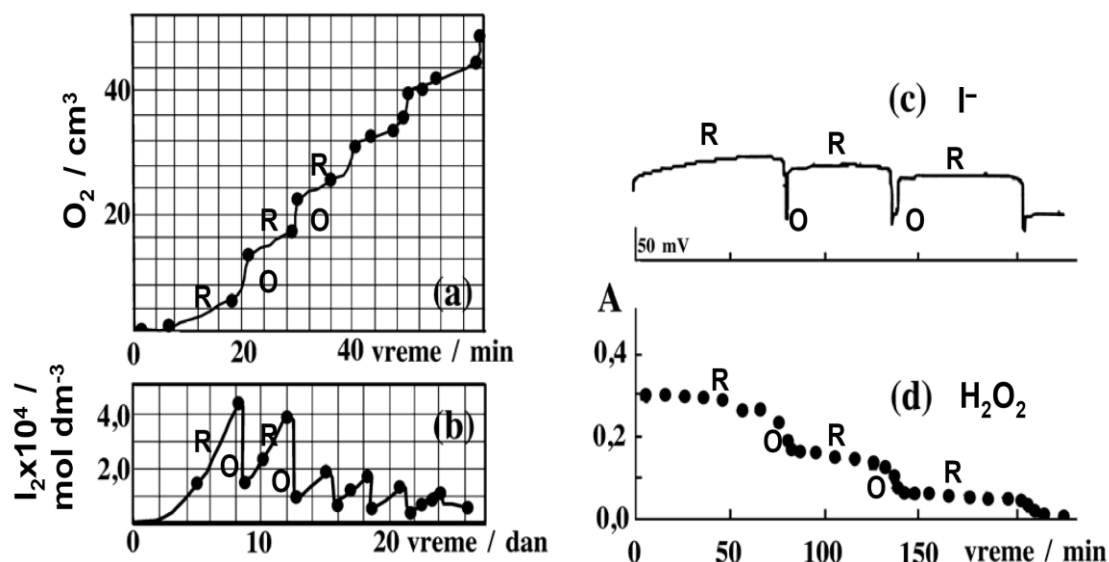
Bray-Liebhafsky reakcija je prva izotermalna ($T= 60\text{ }^{\circ}\text{C}$) hemijska oscilatorna reakcija objavljena u literaturi 1921. godine.²² Od tada pa do danas, na ovu reakciju se obraća mnogo pažnje i posle svih ovih godina obavijena je velom tajne. Prvobitna istraživanja je započeo Bray, a od 1931. god. nastavio Liebhafsky^{23;96}, pa je u njihovu čast, dobila naziv Bray-Liebhafsky ili BL reakcija.

Razlaganje vodonik-peroksida u složenoj BL reakciji (1.4.1) je rezultat dve takođe složene reakcije:



U prvoj (1.4.2) vodonik-peroksid redukuje jodat do joda, dok u drugoj jod oksiduje do jodata. Naizmenično nastajanje joda tokom procesa (1.4.2) i nestajanje tokom (1.4.3) ogleda se u oscilovanju koncentracije I_2 (Slika 4.). Takođe, koncentracija H_2O_2 kaskadno opada, dok koncentracija gasovitog produkta O_2 kaskadno raste, dok I^- kao jedan od reakcionih intermedijera osciluje (Slika 4.).^{22;23;96-104}

Eksperimentalna i teorijska istraživanja BL reakcije pokazuju da u njoj učestvuju skoro sve jodne i peroksidne vrste. Očigledno da, jodat početno prisutan u BL sistemu, može da se kroz niz stupnjeva redukuje do samog jodida (Slika 4c). Samim tim reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida činiće jedan od podsistema ove složene reakcije.



Slika 4. Prikaz kaskadne evolucije za reaktante (d) i produkte (a) i oscilatorne evolucije za intermedijere (b i c) u BL reakciji^{22;104}

Detaljno poznavanje opšte jodne hemije je esencijalno za razumevanje oscilatornih procesa. Nažalost, nerasvetljenost mehanizma oscilatornih procesa je povezano sa nestabilnošću skoro svih jodnih vrsta sem IO_3^- , I_2 , I_3^- i I^- . Kinetički parametri postoje za jako mali broj reakcija u kojima učestvuju jodne vrste. Nepoznavanje konstanti brzina određenih procesa otežava i proveru postojećih modela.^{102;105-107}

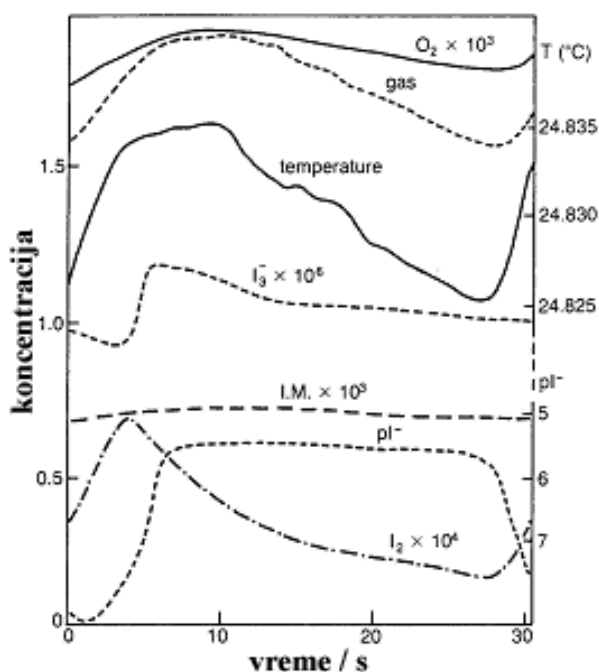
Takođe, nedostatak brzih, selektivnih i dovoljno osetljivih tehnika za detekciju kratkoživećih intermedijera predstavlja veliki problem za ispitivanje Bray-Liebhafsky reakcije.

Iako prisutni u maloj količini, zbog brzih reakcija sa drugim komponentama, evolucija jodida u velikoj meri određuje kinetiku celokupnog BL procesa. Poznavanje kinetike oksidacije najnižeg oksidacionog stanja joda i vodonik-peroksida kao i identifikacija intermedijernih vrsta može da doprinese rasvetljavanju mehanizma BL reakcije.

1.4.3. Briggs-Raucsher (BR) oscilatorna reakcija

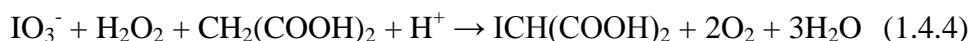
Briggs-Raucsher (BR) reakcija je jedna od vizuelno najimpresivnijih oscilatornih reakcija.^{25;108} Ostvarena je u zatvorenom reaktoru, na sobnoj temperaturi ($T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$) i praćena je naizmeničnom promenom boje reakcionog rastvora od bezbojne, žute do tamno plave. BR oscilator posle kratkog indukcionog perioda, menja boje 5-10 minuta. Kada se reakcija okonča (ne dešavaju se naizmenične promene boje), reakcioni rastvor je tamno plav sa mirisom na jod.^{25;87}

Brigg i Raucsher²⁵ su kombinovali vodonik-peroksid i jodat sa malonskom kiselinom i mangan jonom. U BR sistemu evolucija gasovitog kiseonika i gasovitog ugljen-dioksida, kao i koncentracija joda i jodidnog jona imaju oscilatorni karakter (Slika 5.).



Slika 5. Promene koncentracije jodida, joda, trijodida, kiseonika, tokom jedne oscilacije u BR reakciji³²

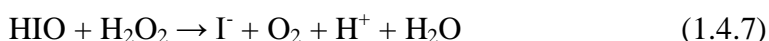
Mehanizam reakcije je istraživao od strane Cooke, Furrowa i Noyesa^{38;95;109-111}. Veći deo predloženog mehanizma je direktna primena Belousov-Zhabotinski reakcije na jodat-vodonik-peroksidni sistem. Predloženi mehanizam je samo osnova onoga što se dešava tokom reakcije u sistemu i ne uzima u obzir proizvodnju CO_2 niti organske proizvode reakcije. Opisani mehanizam nudi objašnjenje porekla oscilacija jodida i joda. Ključna reakcija ovog modela je:



Ova reakcija se javlja kao rezultat reakcija (1.4.5) i (1.4.6):

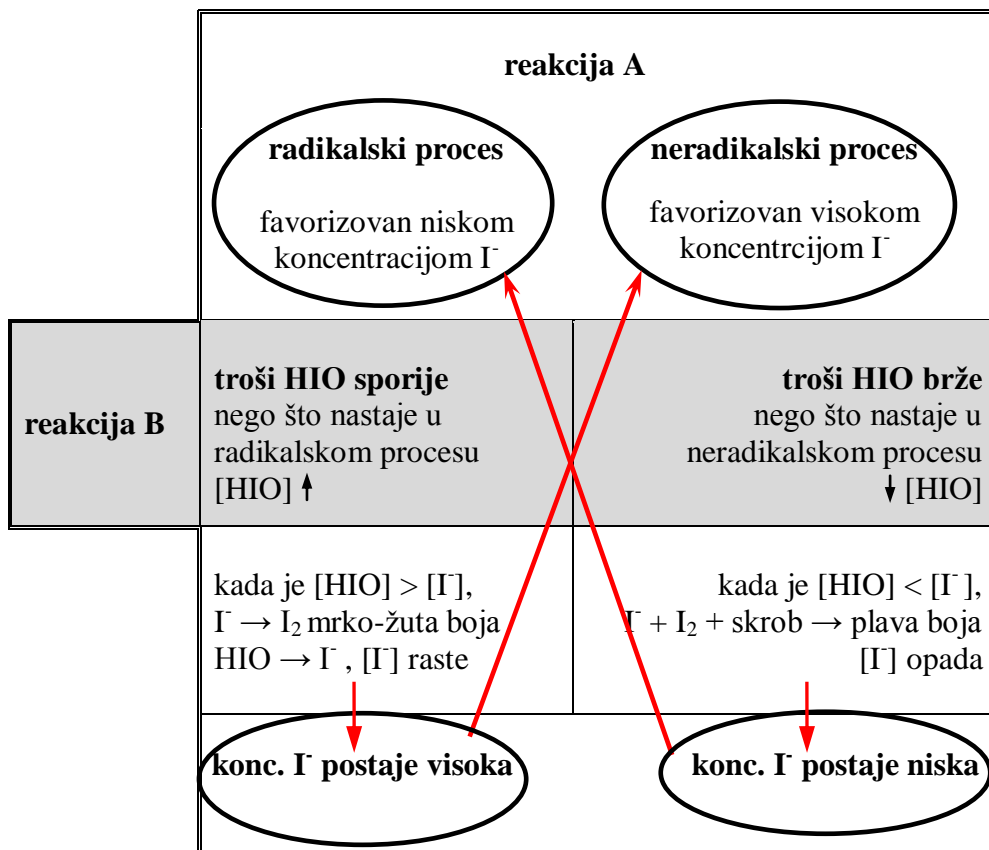


Reakcija (1.4.5) se može odvijati preko dva različita mehanizma, radikalskog i neradikalskog. Koji mehanizam je dominantan, određeno je koncentracijom jodidnog jona u rastvoru. Kada je koncentracija jodida $[\text{I}^-]$ niska, dominira radikalski, a kada je $[\text{I}^-]$ visoka neradikalski proces. Reakcija (1.4.6) povezuje ova dva procesa. Reakcija (1.4.6) troši HIO mnogo sporije nego što se ta vrsta proizvodi radikalskim procesom (kad je dominantan), ali i troši ga mnogo brže nego što se ta vrsta proizvodi neradikalskim procesom. HIO koji ne reaguje sa malonskom kiselinom, redukuje se sa vodonik-peroksidom do jodida (1.4.7):



Uprošćena shema mehanizma BR reakcije prikazana je na slici 6. Kad se HIO proizvodi brzo radikalskim procesom, a reakcija (1.4.6) ga sporo troši, višak HIO se redukuje vodonik-peroksidom do jodida (1.4.7). Povećana proizvodnja jodida dovodi do okončavanja radikalskog procesa i započinjanja sporijeg neradikalskog (jer na većim koncentracijama jodida dominira neradikalski proces). Zatim se preko (1.4.6) HIO tako brzo troši (jer se u neradikalskoj grani sporo stvara) da ga nema dovoljno za proizvodnju jodidnog jona sa vodonik-peroksidom, koji bi održavao neradikalnu granu i započinje radikalski proces (Slika 6.).

Smatra se da je uzrok oscilatornosti BR reakcije naizmenična promena dominantnosti neradikalske i radikalske grane reakcije (1.4.5) u vremenu. Svaka od ovih grana stvara uslove za favorizovanje one druge i smatra se da BR sistem osciluje između ova dva procesa. Stoga je, razumevanje neradikalskog i radikalskog mehanizma, kao i prekidača između njih, esencijalno za pojavu oscilacija u Briggs-Rauscher sistemu.



Slika 6. Uprošćena šema složenog BR procesa. Reakcija A odgovara reakciji (1.4.5), a reakcija B odgovara (1.4.6)

Briggs-Rauscher reakcija je jedan jako složen sistem. S obzirom da je nastao kombinacijom dva takođe složena sistema Bray-Liebhaufsky i Belousov-Zhabotinsky, čiji se mehanizmi i uzroci oscilatornosti i dalje intenzivno istražuju, najverovatnije da će se na rasvetljavanje mehanizma BR reakcije sačekati još malo. Svakako da prisustvo organskih vrsta, kao i nerazjašnjen uticaj gasovitih proizvoda CO_2 i O_2 ni malo ne olakšava posao. Takođe, veliki problem, kao i kod BL reakcije, predstavlja nedostatak brzih, selektivnih i dovoljno osetljivih eksperimentalnih tehnika koje bi detektovale i pratile reakcione intermedijere. Detekcija i praćenje reakcionih intermedijera omogućila bi bolji uvid u kinetiku sistema, a time i efikasniju postavku i proveru reakcionih modela. Takođe, neosporno je da su jodidi važni intermedijeri, prekidači, skretnice radikalne i neradikalne grane u Briggs-Rauscher reakciji. Stoga je poznavanje kinetike reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseljoj sredini korisno za ispitivanje i ovog jodatnog oscilatornog sistema.

1.5. Reakcija između jodida i vodonik-peroksida

Napomenuto je da je reakcija između jodida i vodonik-peroksida sastavni deo atmosfere hemije priobalja mora (odjeljak 1.1.), a predstavlja i jednu od značajnih reakcija u česticama aerosla, pogotovo u industrijskim zonama gde je koncentracija vodonik-peroksida znatna. Mnogi procesi, neraskidivo povezani sa atmosferskom hemijom joda, tiču se njegove biohemijske oksidacije u samim ćelijama različitih morskih organizama.^{62;112} Zbog toga je ispitivana reakcija predmet mnogih biohemijskih istraživanja, pre svega u sistemima bogatim jodidima kakvi su morski, pri čemu se najčešće razmatra transport jodida kroz ćelijsku membranu algi i oksidacija jodida vodonik-peroksidom, dok su reakcije u citoplazmi i dalje velika nepoznanica. Zbog toga bi detaljnije ispitivanje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida dalo finiju sliku mnogih biohemijskih i hemijskih procesa morskih ekosistema.

Reakcija između jodida i vodonik-peroksida našla je praktičnu primenu u dozimetriji. Naime, reakcija između vodonik-peroksida i kalijum-jodida prisutna je u sonohemiji, za određivanje snage ultrazvučnog izvora. Radikali ($\text{HO}\cdot$ ili $\text{HOO}\cdot$) nastali pod dejstvom ultrazvuka, oksiduju KI do I_3^- . Nastali I_3^- se može pratiti spektrofotometrijski, a na osnovu njegove absorbancije zaključuje se o koncentraciji radikalskih vrsta i snazi ulatrazvučnog izvora. Na ovom principu je zasnovan rad KI dozimetara.^{113;114}

Jodid – vodonik-peroksid reakcija je sastavni deo svih jodatnih oscilatora.³⁴ Jodatni oscilatorni sistemi razmatraju razlaganje vodonik-peroksida na vodu i kiseonik u prisustvu vodoničnog jona kao katalizatora. Do sada smo videli da naizgled jednostavno razlaganje vodonik-peroksida, u prisustvu jodata u kiselj sredini, obiluje stabilnim (IO_3^- , I_2 , I^- , I_3^-) i mnoštvom nestabilnih, jako reaktivnih (HIO , HIO_2 , I_2O , $\text{IO}_2\cdot$, $\text{HOO}\cdot$ itd.) jodnih i kiseoničnih vrsta. Prisustvo joda usložnjava procese u reakcionim sistemima, pa pojedine vrste i elementarni reakcioni koraci teško mogu da se prate eksperimentalno. Stoga se za proučavanje oscilatornih sistema primenjuje nekoliko indirektnih pristupa.

Nedostatak eksperimentalnih podataka može biti kompenzovan teorijskim proračunima. Teorijski proračuni mogu da budu kvantno mehanički i odnose se na preračunavanje energije veze određenih jedinjenja, strukturu pretpostavljenih novih intermedijernih vrsta, strukturu aktiviranih kompleksa u pretpostavljenim reakcijama kao i njihove kinetičke parametre.^{32;115} Druga vrsta teorijskih proračuna vezana je za stehiometrijsku mrežnu analizu (SNA)^{116;117} koja može da odredi dominaciju određenih reakcionih puteva u ukupnom mehanizmu, kao i stabilnost rešenja diferencijalnih jednačina u blizini stacionarnog stanja.^{118;119} Ponašanje složenog dinamičkog sistema u okolini bifurkacione tačke (tačka prelazaka sistema iz jednog evolutivnog oblika u drugi, pri promeni kontrolnog parametra) određuje se bifurkacionom analizom.^{87;88;120-122}

Takođe, za indirektno ispitivanje oscilatornih sistema koristi se metoda perturbacione analize, koja analizira odgovor reakcionog sistema na spoljnu pobudu u cilju dobijanja podataka o osobinama ispitivanog sistema.¹²³⁻¹²⁵

Jedan od pristupa izučavanju jodatnih oscilatora je i ispitivanje kinetike podsistema koji se mogu dobiti:

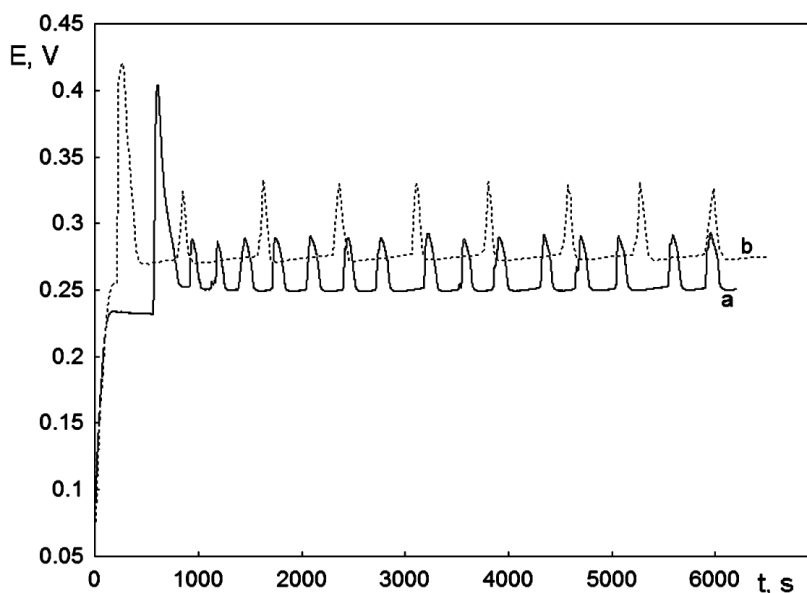
- međusobnim kombinovanjem dovoljno stabilnih jodnih vrsta,
- kombinovanjem dovoljno stabilnih jodnih vrsta sa nekim drugim stabilnim učesnikom oscilatorne reakcije koji ne pripada jodnim vrstama (npr. vodonik-peroksid ili malonska kiselina),
- međusobnim kombinovanjem stabilnih nejodnih vrsta.

Iako početni udeo ovih podistema u odvijanju ukupne dinamike može biti mali (zbog male početne koncentracije odgovarajućih komponenti u realnom oscilatornom sistemu), kratkoživeći reaktivni intermedijeri koji nastaju tokom ovih procesa mogu da sprežu procese različitih podistema i bitno utiču na tok ukupnog procesa.³⁴ Reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini predstavljaće jedan ovakav podsystem. Izučavanje ovog, takođe složenog podistema, daće važan doprinos poznavanju kako jodatnih oscilatornih hemijskih procesa, tako i generalno jodne hemije.

U Bray-Liebhafski reakciji, jodat se kroz niz stupnjeva redukuje do jodida. Iako prisutni u maloj količini, zbog brzih reakcija sa drugim komponentama, evolucija jodida

u velikoj meri određuje kinetiku celog procesa. Poznavanje kinetike oksidacije najnižeg oksidacionog stanja joda i vodonik-peroksida kao i identifikacija intermedijernih vrsta može da doprinese rasvetljavanju mehanizma BL reakcije. Takođe, neosporno je da su jodidi važni intermedijeri, prekidači, skretnice radikalske i neradikalske grane u Briggs-Rauscher reakciji. Stoga je poznavanje kinetike reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini korisno za ispitivanje mehanizama jodatnih oscilatora koji se takođe realizuju u kiseloj sredini.

Najnovija istraživanja, slovačke grupe naučnika na čelu sa Treindl-om, pokazuju da reakcija koja početno sadrži samo jodide i vodonik-peroksid u kiseloj sredini na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, takođe pokazuje oscilatornu evoluciju (Slika 7.).¹²⁶ Ova grupa naziva reakciju između jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini, modifikovanom Bray-Liebhafski reakcijom. Na visokoj temperaturi ($T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$) jodidi se oksiduju do jodata, a jodati su primarni reaktanti u BL sistemu. Ova grupa naučnika intenzivno traga za mehanizmom reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$.



Slika 7. Oscilatorna evolucija kalijum-jodid – vodonik-peroksid reakcije, $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{HClO}_4]_0=0,12\text{ M}$, $[\text{H}_2\text{O}_2]_0=0,1\text{ M}$ i $[\text{NaI}]_0=5\cdot 10^{-3}\text{ M}$, bez mešanja, reakciona ćelija izložena svetlu a) i u mraku b)¹²⁶

Važnost ispitivanja kinetike reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, za razumevanje reakcionog mehanizma Bray-Liebhafsky reakcije zapazio je i Liebhafsky.³⁹

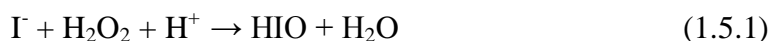
Liebhafsky primećuje da je brzina razlaganja vodonik-peroksida jednaka brzini izdvajanja gasovitog kiseonika $+ dO_2/dt = k [H_2O_2]$ ili $- dH_2O_2/dt = k [H_2O_2]$. Konstanta ove srazmernosti predstavljaće konstantu brzine katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida, ali i konstantu brzine odlučujućeg stupnja reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida. Mereći brzinu izdvajanja gasovitog kiseonika, korišćenjem gasne birete, za različite početne koncentracije H_2O_2 , i deljenjem dobijene brzine nastanka kiseonika sa početnom koncentracijom vodonik-peroksida (jer se za dato vreme ispitivanja reakcije koncentracija vodonik-peroksida nije značajno promenila), Liebhafsky dobija konstantu brzine odlučujućeg stupnja ispitivane reakcije. Za odlučujući stupanj pretpostavlja dvoelektronsku oksidaciju jodida do HIO . Vrednost ove konstante brzine u neutralnoj sredini, na $T = 25\ ^\circ C$ je $0,0115\ M^{-1}s^{-1}$.³⁹ Za koncentracije jodida veće od $10^{-2}\ M$, Liebhafsky primećuje neregularnost u konstanti brzine odlučujućeg stupnja, pripisujući je supersaturaciji rastvora kiseonikom.

Mnogo godina kasnije, Hansen je ponovio ispitivanja Liebhafsky-og, korišćenjem metode početnih brzina, i za konstantu brzine odlučujućeg stupnja (u neutralnoj sredini) dobija vrednost $0,0173\ M^{-1}s^{-1}$, koja je u dobroj saglasnosti sa prethodno izmerenom.¹²⁷ Hansen koristi savremeni merač pritiska, povezan sa računarem koji direktno prati vremensku zavisnost pritiska kiseonika. Osnovna ideja ostaje ista, brzina nastanka kiseonika je srazmerna koncentraciji kalijum-jodida i vodonik-peroksida, dok je konstanta srazmernosti tražena konstanta odlučujućeg stupnja. Hansen, kroz jednostavan set studentskih eksperimenata (pri konstantnim početnim koncentracijama vodonik-peroksida, dok se koncentracija kalijum-jodida menja), meri pritisak kiseonika sa vremenom. Iz početnog nagiba dobijene krive, tj. korišćenjem metode početnih brzina, nalazi vrednost brzine izdvajanja kiseonika. Konstruisanjem grafika zavisnosti brzine za različite početne koncentracije jodida, a istu početnu koncentraciju H_2O_2 iz nagiba dobija vrednost konstante brzine odlučujućeg stupnja (uz napomenu da se konstanta brzine dobija deljenjem dobijenog nagiba krive sa konstantnom početnom koncentracijom vodonik-peroksida, jer je $d(pO_2)/dt = k$

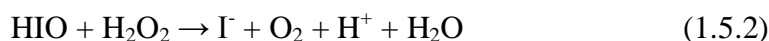
[H₂O₂][I⁻]). Takođe, Hansen potvrđuje i da je reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida prvog reda u odnosu na jodid i prvog reda u odnosu na vodonik-peroksid.¹²⁷

Brzina reakcije između jodida i vodonik-peroksida proporcionalna je početnoj koncentraciji peroksida i jodida, ali primećeno je da na brzinu reakcije utiče i dodatak kiseline. U kiselj sredini reakcija se odigrava brže, stoga je Liebafsky pored ispitivanja kinetike ovog složenog procesa u neutralnoj sredini,³⁹ sproveo ispitivanja i u kiselj sredini.⁴¹

Primenom eksperimentalnih uslova pri kojima se koncentracija jodida održava približno konstantnom tokom vremena (mala količina vodonik-peroksida), i za uporedive koncentracije H⁺ i I⁻ jona, Liebafsky postulira formalnu konstantu brzine, $k_1 = k_1^0 + k_1' [H^+]$, odlučujućeg stupnja reakcije između jodida i vodonik-peroksida u kiselj sredini. Uz pretpostavku da je brzina nastajanja trijodidnog kompleksa jednaka brzini trošenja peroksida, mereći brzinu nastajanja trijodidnog kompleksa (titracijom sa natrijum tiosulfatom u različitim vremenskim intervalima) i uz pretpostavku da su koncentracije jodida i vodoničnog jona približno konstantne za date eksperimentalne uslove, potvrđuje linearanu zavisnost formalne konstante brzine od koncentracije H⁺ jona i predstavlja je sledećim oblikom $k_1 = 0,0115 + 0,175 [H^+]$.⁴¹



Odlučujući stupanj (1.5.1) je praćen mnogo bržim procesom. Ovaj proces podrazumeva reakciju nastalog HIO u prvom-odlučujućem stupnju, i neizreagovanog vodonik-peroksida:



Tokom drugog stupnja (1.5.2), nastaju jodidi uz izdvajanje kiseonika. Pošto se izregovali jodidi u (1.5.1) vraćaju u sistem reakcijom (1.5.2) često se ove reakcije posmatraju i kao katalitičko razlaganje vodonik-peroksida jodidima. Liebafsky procenjuje konstantu brzine ovog procesa, $k_2 = 37 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$, mereći brzinu izdvajanja kiseonika v_2 ($v_2 = k_2 [HIO][H_2O_2]$), uz izračunate koncentracije HIO i H₂O₂.⁴⁰ Izreagovani vodonik-peroksid direktno je srazmeran količini nastalog kiseonika. Zbog velike reaktivnosti i teškoća pri eksperimentalnom praćenju HIO, Liebafsky

koncentraciju hipojodaste kiseline procenjuje iz konstante ravnoteže jodne hidrolize $[HIO]=K_h[I_2]/([I^-][H^+])$. Za izračunavanje koncentracije HIO, neophodno je poznavanje koncentracija I_2 , I^- i H^+ jona. Da bi omogućio izračunavanje koncentracije HIO, Liebhafsky u reakcionu smešu koja inicijalno sadrži H^+ , veliki višak I_2 i H_2O_2 dodaje talijumnitrat ($TiNO_3$) u višku koji taloži TiI_2 , pri čemu je koncentracija jodida u sistemu određena proizvodom rastvorljivosti ove soli, $P(TiI_2)= 5,52 \cdot 10^{-8}$. Takođe, zbog velikog viška joda, koncentracija joda je dominantno određena rastvorljivošću I_2 u vodi. I na kraju, Liebhafsky zbog spore evolucije kiseonika, pretpostavlja da nema drastičnih promena u koncentracijama Ti^+ i H^+ . Zbog male koncentracije jodida, zanemareno je građenje trijodidnog kompleksa.³⁹

Furrow je, takođe, vršio ispitivanje kinetike reakcije (1.5.2) između HIO, nastalog hidrolizom joda, i H_2O_2 ($k_2 = 3 \pm 2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), uz pretpostavku da se čitav sistem nalazi u stacionarnom stanju, zbog male promene koncentracija I_2 i I_3^- , praćenih spektrofotometrijski.³⁷ Pretpostavka njegovog proračuna je određivanje koncentracije jodida iz konstante građenja trijodidnog kompleksa, $I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$, dok se koncentracija HIO određuje iz konstante ravnoteže jodne hidrolize. Vrednost konstante brzine procesa (1.5.2) preračunate na ovaj način razlikuje se za red veličine od vrednosti koju je dobio Liebhafsky. Furrow, takođe upozorava da se pravo stacionarno stanje nikad ne dostiže, pa treba biti obazriv sa aproksimacijama.³⁷

Za određivanje konstante brzine između HIO i H_2O_2 , primenjeno dosta grubih aproksimacija, međutim, u novije vreme nije bilo detaljnijeg eksperimentalnog revidiranja ove konstante.

Iako je dosta truda uloženo za određivanje konstanti brzina procesa (1.5.1) i (1.5.2)^{37;39-41} u literaturi nije predložen mehanizam reakcije između jodida i vodonik-peroksida, ali postoji čitav sistem jednačina koje se povezuju sa ovim procesom.^{24;26;50;102;106;128;129} Svi predloženi stupnjevi su neredikalnski.

Reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, pored (1.5.1) i (1.5.2) u literaturi je neraskidivo povezana sa procesom hidrolize joda^{36;37;130;131}:



Hidroliza joda zauzima posebno mesto, jer bitno utiče na kinetiku reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida. Reakcija jodne hidrolize je jako složen proces i zavisi od pH sredine. U tabeli 4. je prikazan čitav niz mogućih stupnjeva reakcije (1.5.3) u zavisnosti od pH sredine.^{36;131} U opsegu pH od 3 do 7, mehanizam hidrolize se opisuje reakcijama br. 2-5 (tabela 4.). Ispod pH 2, protonizacija HIO je značajna i treba je uzeti u obzir pri visokim kiselostima sistema (reakcija 8 u tabeli 4). Za pH vrednosti iznad 7, jod počinje značajno da opada i gradi se I_2OH^- .³⁶

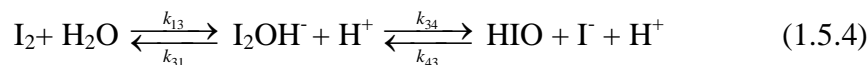
Važno je napomenuti da su reakcije prikazane u tabeli 4. date iz istorijskih razloga i nisu neposredno korišćene za modeliranje reakcije između kalijumjodida i vodonik-peroksida u kiseljoj sredini. Za opisivanje ravnotežne reakcije (1.5.3), korišćen je formalan izraz za konstantu brzine procesa hidrolize joda izveden od strane Furrow-a.³⁷ Osnovne ideje i izvođenje izraza biće prikazani u pasusima koji slede.

Tabela 4. Složen proces hidrolize joda^{36;131}

Br.	Reakcija	Konstanta ravnoteže
1	$I_2 + H_2O \leftrightarrow HIO + I^- + H^+$	$K_1 = 5,4 \cdot 10^{-13} M$
2	$I_2 + H_2O \leftrightarrow I_2OH^- + H^+$	$K_2 = 1,6 \cdot 10^{-10} M$
3	$I_2 + OH^- \leftrightarrow I_2OH^-$	$K_3 = 1,6 \cdot 10^4 M^{-1}$
4	$I_2OH^- \leftrightarrow HIO + I^-$	$K_4 = 3,34 \cdot 10^{-3} M$
5	$I_2 + I^- \leftrightarrow I_3^-$	$K_5 = 698 M^{-1}$
6	$H_2OI^+ \leftrightarrow HIO + H^+$	$K_6 = 0,045 M$
7	$HIO \leftrightarrow IO^- + H^+$	$K_7 = 2,3 \cdot 10^{-11} M$
8	$I_2 + H_2O \leftrightarrow H_2OI^+ + I^-$	$K_8 = 1,2 \cdot 10^{-11} M$
9	$IO^- + I^- + H_2O \leftrightarrow I_2OH^- + OH^-$	$K_9 = 0,13$

Ravnoteža između protonizovanog H_2OI^+ i nenaelektrisanog molekulskog oblika HIO se brzo uspostavlja. Standardni elektrodni potencijal u kiseljoj sredini za redukciju H_2OI^+ do I^- je 1,03 V, i veoma je blizak odgovarajućem potencijalu za redukciju HIO do I^- (0,98 V).⁸⁰ Zbog toga je teško napraviti razliku između protonovanog i neprotonovanog oblika HIO. Za opisivanje jodne hidrolize u kiseljoj sredini, koristi se

formalna konstanta brzine ($k = 0,0018 \text{ M s}^{-1} / [\text{H}^+]$) koja dobro oponaša sistem za različite početne koncentracije joda.³⁷ Da bi dobio formalnu konstantu jodne hidrolize, Furrow pretpostavlja da se I_2OH^- nalazi u stacionarnom stanju:



Primenom metode stacionarnog stanja za I_2OH^- dobija se:

$$\frac{d[\text{I}_2\text{OH}^-]_{ss}}{dt} = 0$$

$$k_{13} [\text{I}_2] - k_{31} [\text{I}_2\text{OH}^-]_{ss} [\text{H}^+] - k_{34} [\text{I}_2\text{OH}^-]_{ss} + k_{43} [\text{HIO}] [\text{I}^-] = 0$$

$$[\text{I}_2\text{OH}^-]_{ss} = \frac{k_{43} [\text{HIO}] [\text{I}^-] + k_{13} [\text{I}_2]}{k_{31} [\text{H}^+] + k_{34}}$$

Ako se stacionarna koncentracija I_2OH^- uključi u izraz za brzinu po jodu, dobija se izraz za brzinu jodne hidrolize:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -k_{13} [\text{I}_2] + k_{31} [\text{I}_2\text{OH}^-]_{ss} [\text{H}^+]$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = -k_{13} [\text{I}_2] + k_{31} [\text{H}^+] \frac{k_{43} [\text{HIO}] [\text{I}^-] + k_{13} [\text{I}_2]}{k_{31} [\text{H}^+] + k_{34}}$$

Svođenjem na isti imenilac i daljim sređivanjem gornjeg izraza dobija se:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = \frac{k_{31} k_{43} [\text{HIO}] [\text{I}^-] [\text{H}^+]}{k_{31} [\text{H}^+] + k_{34}} + \frac{-k_{13} k_{34} [\text{I}_2]}{k_{31} [\text{H}^+] + k_{34}}$$

$k_{31} [\text{H}^+] \gg k_{34}$, pa Furrow zanemaruje konstantu brzine k_{34} u imeniocu:

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_{43} [\text{HIO}] [\text{I}^-] - \frac{k_{13} k_{34} [\text{I}_2]}{k_{31} [\text{H}^+]}$$

$$\frac{d[\text{I}_2]}{dt} = k_1 [\text{HIO}] [\text{I}^-] - k_{-1} [\text{I}_2]$$

pri čemu $k_1 = k_{43}$, i predstavlja konstantu brzine reakcije ukupnog procesa, nastanka joda iz HIO i jodida. Složena konstanta hidrolize joda postaje $k_{-1} = \frac{k_{13}k_{34}}{k_{31}[H^+]}$. Zamenom odgovarajućih brojnih vrednosti³⁷, za konstante brzine pojedinih stupnjeva k_{13} , k_{34} i k_{31} , dobija se poznat Furrow-ov izraz za konstantu brzine jodne hidrolize $k_{-1} = \frac{0,0018}{[H^+]}$.

U svakom sistemu u kom postoji jod i jodid, postoji i trijodidni kompleks^{27;30;31;132;133}, pa je i ova reakcija sastavni deo I^- / H_2O_2 sistema:



Zbog velike molarne apsorptivnosti trijodidi se lako prate spektrofotometrijski i često uzimaju kao indikatori promene u ravnoteži hidrolize joda.

Ove četiri (1.5.1)-(1.5.3) i (1.5.5), literaturno opšte prihvaćene reakcije, čine bazu za modeliranje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini.

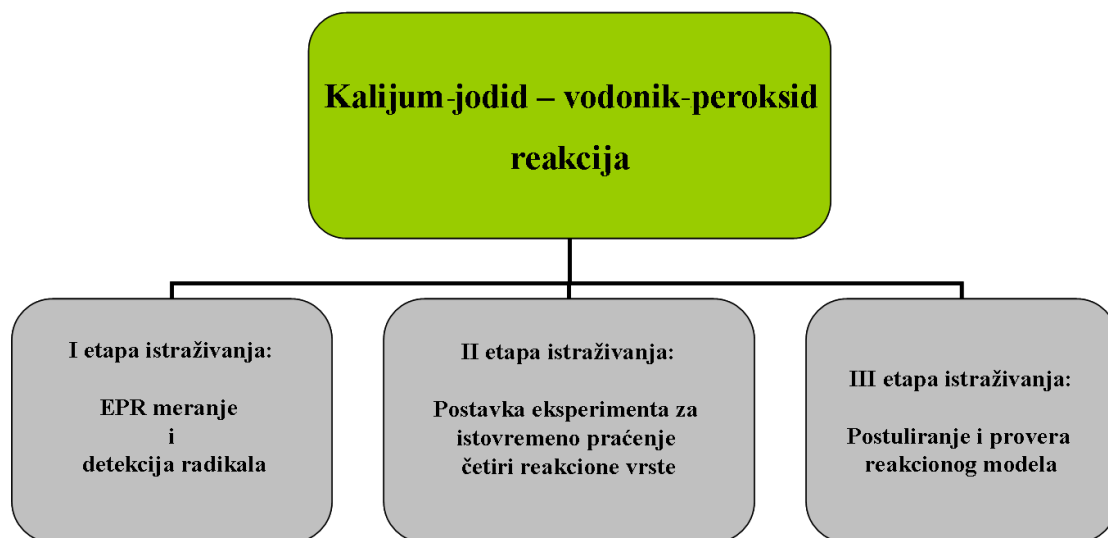
2. Cilj rada

Vodonik-peroksid je jako oksidaciono sredstvo u kiseloj sredini, kao takav može da oksiduje jodid. U jednoelektronskom aktu redukcijom vodonik-peroksida nastaje hidroksil radikal ($\text{HO}\bullet$). Hipoteza ovog rada je da će se proces oksidacije jodida vodonik-peroksidom u kiseloj sredini, odvijati u jednoelektronskom aktu, tj. preko jako reaktivnog $\text{HO}\bullet$ radikala. Za potvrdu ove pretpostavke, neophodno je izvršiti detekciju pomenutog radikala u ispitivanoj reakciji.

Da bismo proverili postojeći model, tj. opšte prihvaćeni set hemijskih jednačina neraskidivo povezanih sa reakcijom između jodida i vodonik-peroksida, neophodno je raspolagati sa što većim brojem eksperimentalno praćenih vrsta. U postojećoj literaturi^{24;26;37;39-41;50;102;106;128;129}, uglavnom se prate jedna ili dve reakcione vrste. Postavljanje eksperimenta koji bi istovremeno pratio četiri reakcione vrste (I^- , I_2 , I_3^- , O_2), obezbedilo bi dovoljan broj parametara za uporednu analizu eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih numeričkom integracijom modela ispitivane reakcije.

Kako je cilj rada objašnjenje mehanizma reakcije između jodida i vodonik-peroksida, potrebno je postaviti odgovarajući model. Postojeći set jednačina povezanih sa jodid-vodonik-peroksid sistemom je neradikalni. Detektovanje radikala, uslovljava ispitivanje njihove uloge u modelu ispitivane reakcije. S obzirom da su radikali jako reaktivne vrste i da sprežu mnoge procese, pri čemu utiču na tok ukupne reakcije, pretpostavka je da su neizostavni činioци modela.

Da bi se proverile date hipoteze, ispitivanje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini, na sobnoj temperaturi, odvija se u tri glavne etape (Slika 8.).



Slika 8. *Etape istraživanja reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida, primenjene u ovom radu*

Prva etapa istraživanja odnosi se na EPR merenja i detekciju radikalskih vrsta u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

Postavka složenog eksperimenta za istovremeno praćenje koncentracije I^- , I_2 , I_3^- i pritiska izdvojenog gasovitog O_2 i konstruisanje odgovarajućih kinetičkih krivih deo je druge etapa istraživanja. Važno je napomenuti, da postavka ovog eksperimenta takođe originalni naučni doprinos, jer omogućuje eksperimentalno praćenje četiri reakcione vrste.

Treća etapa istraživanja je sveobuhvatna i odnosi se na postavku i proveru modela mehanizma reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, na osnovu rezultata dobijenih iz prethodnih etapa.

3. Eksperiment i numerički računi

Ovaj deo obuhvata eksperimentalnu postavku i proceduru, kao i uslove ispitivanja jodid - vodonik-peroksid reakcije u kiselj sredini. Računski deo odnosi se na primenu koršćenih računarskih programa.

3.1. Hemikalije

Sve supstance, koje su neposredno korišćene za ispitivanje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiselj sredini, bile su p.a. čistoće i nisu naknadno prečišćavane.

Osnovni reagensi su:

- kalijum-jodid, KI, *Merck*, Dermstadt
- vodonikperokid, H₂O₂, *Merck*, Dermstadt
- sumporna kiselina, H₂SO₄, *Fluka AG*, Buchs

Reagensi neophodni za EPR merenja su:

- BMPO (5-(terc-butoksikarbonil)-5-metil-1-pirolin N-oksid), *Alexsis Biochemicals*
- DEPMPO (5-dietoksifosforil-5-metil-1-pirolin N-oksid), *Enzo Life Sciences*
- gvožđe(II)sulfat, FeSO₄, *Merck*, Dermstadt
- kalijum-heksacijanoferat(III), K₃[Fe(CN)₆], *Merck*, Dermstadt

Za pripremu rastvora, korišćena je dejonizovana voda (Milli-Q, Millipore, Belford, MA, USA) specifične otpornosti 18 MΩ cm.

3.2. Eksperimentalna postavka i procedura

Eksperimentalni rezultati prikazani u radu, dobijeni su u uslovima zatvorenog reaktora.⁸⁷ Eksperimentalna postavka je prilagođena dobijanju određene vrste podataka o ispitivanoj reakciji. Postavka eksperimenta i procedura za EPR merenja je označena kao A, dok je za dobijanje vremenske evolucije četiri praćene reakcione vrste korišćena kompleksnija postavka i procedura B.

3.2.1. Eksperimentalna postavka i procedura A

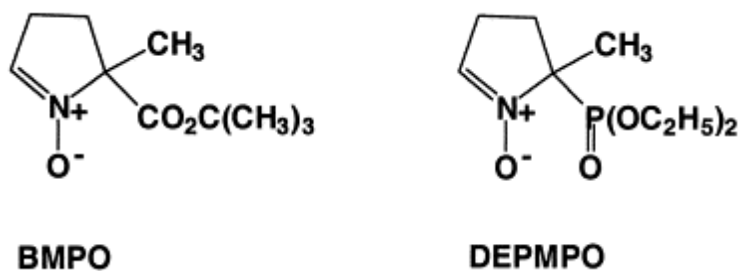
Ova postavka je znatno pojednostavljena, zbog prirode samog eksperimenta. Potrebno je detektovati radikale, a ne i kontinualno pratiti njihovu vremensku evoluciju, pa eksperimentalna postavka A uključuje samo magnetnu mešalicu, staklenu posudu i termometar. Sistem nije dodatno termostatiran i temperatura rastvora je sobna, $T_{\text{exp}} = 22$ °C.

Procedura za detekciju radikala elektron peramagnetnom rezonantnom (EPR) metodom¹³⁴ sastoji se od:

- provere čistoće spinskog hvatača
- kalibracije EPR signala pomoću HO· radikala generisanog korišćenjem Fentonove reakcije
- pripreme reakcione smeše sa hvatačima radikala i EPR analize uzoraka.

Provera čistoće spinskog hvatača je deo standardne EPR procedure. Naime, zbog mogućnosti postojanja nečistoća u spinskim hvatačima, njihove oksidacije u ispitivanim sistemima i davanja lažnog EPR signala, potrebno je proveriti čistoću hvatača pre upotrebe. Provera se vrši umereno jakim oksidacionim sredstvom, najčešće se upotrebljava kalijum-heksacijanoferat(III), $K_3[Fe(CN)_6]$. Ukoliko dejstvo $K_3[Fe(CN)_6]$ na spinski hvatač izazove EPR signal, hvatač je neophodno prečistiti kako bi se koristio za dalja merenja. Stoga je prvi korak eksperimentalne procedure A, eliminisanje lažnog EPR signala uzrokovanog nečistoćom korišćenog spinskog hvatača, u ovom slučaju BMPO ili DEPMPO.⁵⁴ Na slici 9. prikazane su hemijske strukture korišćenih spinskih

hvatača. Ovi hvatači imaju karakterističnu nitro grupu, koja sa kiseoničnim radikalskim vrstama pravi (relativno) dugo živeću novu radikalsku komponentu u kojoj je slobodni elektron pozicioniran na kiseonikovom atomu.



Slika 9. Hemijska struktura spinskih hvatača BMPO i DEPMPO ⁵⁴

Fentonova reakcija je reakcija katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida u prisustvu određenih metala, npr. gvožđa uz izdvajanje jako reaktivnog hidroksi (HO•) radikala.⁷¹ Optimalni pH uslovi za izvođenje ove reakcije su pH od 3 do 6, a kiselu sredinu obezbeđuje sumporna kiselina. U okviru ove eksperimentalne procedure, Fentonov sistem čini 0,2 m mol dm⁻³ FeSO₄, 50 m mol dm⁻³ spinski hvatač (BMPO ili DEPMPO) i 1,5 m mol dm⁻³ H₂O₂. Generisani hidroksil radikali formiraju karakterističan EPR signal BMPO/OH ili DEPMO/OH adukt u zavisnosti od korišćenog hvatača. EPR signal Fentonove reakcije, generisan pri istim uslovima snimanja (jačini mikrotalasnog polja, modulacionoj amplitudi, frekvenci mikrotalasnog polja, itd.) se kasnije koristi za uporednu analizu i simuliranje EPR spektara dobijenih iz ispitivane reakcije, u ovom slučaju reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseljoj sredini.

Tokom eksperimentalne procedure A reaktanti se dodaju sledećim redom: KI, H₂SO₄, spinski hvatač BMPO (ili DEPMPO), i na kraju inicijator reakcije H₂O₂. Tokom prvog seta EPR eksperimenata spinski hvatač je BMPO, [BMPO]₀ = 50 m mol dm⁻³, dok je drugi set eksperimenata urađen korišćenjem spinskog hvatača DEPMPO, [DEPMPO]₀ = 50 m mol dm⁻³. U oba slučaja reakciona smeša sadrži istu početnu koncentraciju kalijum-jodida, sumporne kiseline i vodonik-peroksida: [KI]₀ = 0,2 mol dm⁻³, [H₂SO₄]₀ = 48 m mol dm⁻³ i [H₂O₂]₀ = 0,2 mol dm⁻³.

Dodatkom vodonik-peroksida inicira se reakcija u staklenoj posudi i na svakih 5 minuta do 20-og minuta uzima se alikvot od 60 μl reakcione smeše. Alikvot od 60 μl se prebacuje u 10 cm dugačku teflonsku tubu (Zeus Industries, Raritan, NJ), neophodnu za EPR snimanje.

Primenjeni eksperimentalni uslovi (visoka koncentracija KI i H_2SO_4 u odnosu na eksperimentalnu proceduru B) pokazali su se kao najadekvatniji za EPR merenja i rezultat su optimizacije procesa za ovu vrstu merenja. Naime, potrebno je pronaći takav odnos KI i H_2O_2 pri kome će se radikali formirati u dovoljnoj količini i uspešno detektovati stabilni radikalski adukt EPR-om.

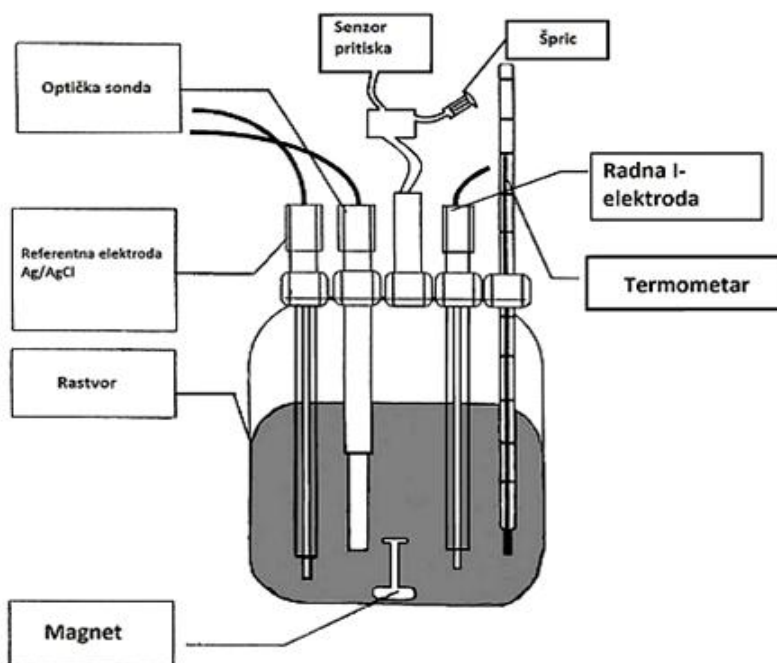
3.2.2. Eksperimentalna postavka i procedura B

Eksperiment dizajniran za istovremeno praćenje koncentracija I^- , I_2 , I_3^- i pritisak O_2 označen je kao eksperimentalna postavka i procedura B i daleko je kompleksnija jer zahteva primenu više mernih senzora kao i višekanalno prikupljanje podataka (Slika 10.).

Za merenje koncentracije jodida koriste se potenciometrijska elektrohemijska merenja, jodid-osetljivom elektrodom (Metrohm 6.0502.160) u odnosu na Ag/AgCl (Metrohm 6.0726.100) referentnu elektrodu. Izdvojeni gasoviti produkt - kiseonik meri se senzorom za pritisak (MPX2010 DP senzor pritiska „Merni instrumenti Budimir and Co“). Kako bi bila sprečena supersaturacija rastvora kiseonikom, rastvor se meša magnetnom mešalicom, $\omega = 900 \text{ obrt min}^{-1}$. Praćenje koncentracija joda, I_2 i trijodidnog kompleksa, I_3^- vrši se uronjavajućom optičkom sondom (Hellma 662.000-UV, Z.12) povezanom sa spektrofotometrom (Agilent 8345 UV-VIS).

Reakcija se sprovodi u prilagođenoj Metrohm-ovoj posudi – ćeliji sa specijalno dizajniranom reakcionom kapom – poklopcem, koji sadrži pet otvora različitih dijametara (4+1) u cilju istovremenog praćenja pritiska O_2 i koncentracija I^- , I_2 , I_3^- . Poklopac hermetički zatvara samu ćeliju, a kroz otvore se uvede: radna i referentna elektroda, optička sonda, termometar i stakleni uvodnik za vezu sa senzorom pritiska. Ove otvore je potrebno dodatno zaštititi od curenja gasovitog kiseonika i obezbediti

hermetički zatvoren sistem. Sposobnost reakcionog sistema da ne ispušta vazduh je i dodatno ispitana pre početka svakog eksperimenta.



Slika 10. Eksperimentalna postavka B

Reakcioni sistem se termostatira cirkulacionim termostatom (U-8 VEB MLW). Temperatura rastvora se tokom eksperimenta održava konstantnom, $T_{\text{exp}} = (25,0 \pm 0,5)$ °C i direktno se proverava uronjenim živinim termometrom.

Nakon formiranja aparature za eksperiment (Slika 10.), reakcioni sud se puni vodenim rastvorima KI i H_2SO_4 . Reakciona smeša se potom termostatira 15 minuta do ustaljivanja temperature u sistemu $T_{\text{exp}} = (25,0 \pm 0,5)$ °C. Kalijum-jodid i sumprona kiselina ne reaguju međusobno, ali čine najveći deo zapremine cele reakcione smeše. Njihovo prethodno termostatiranje obezbeđuje lakše održavanje temperature po započinjaju hemijskog procesa. Pošto se temperatura sistema ustali, pre svakog eksperimenta ispituje se mogućnost sistema da održava konstantan nadpritisak, tj. vrši se proverava na isticanje vazduha iz sistema. Zbog oslobađanja gasovitog kiseonika, tokom reakcije između jodida i vodonikperoksida, i merenja pritiska O_2 , neophodno je obezbediti hermetički zatvoren sistem, jer ukoliko bi dolazilo do gubitaka, dobijeni rezultati za kiseonik ne bi bili validni. Zbog toga se pritiskom na klip šprica, koji je sastvani deo eksperimentalne postavke, u reakcionoj ćeliji stvara nadpritisak, čija se

konstantnost proverava i prati tokom 30 min očitavanjem napona na senzoru za pritisak. Konstantnost napona senzora za pritisak pri ovim uslovima je pokazatelj da sistem ne ispušta vazduh i da je „spreman” za dodavanje vodonik-peroksida. Međutim, ukoliko se potencijal ne održava stalnim, proveravaju se mogući uzroci gubitka i vrši ponovno zaptivanje svih spojeva.

Nakon utvrđivanja da sistem ne gubi gasne komponente, dodaje se $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$ u reakcioni sud, čime se započinje ispitivana reakcija i praćenje vrsta od interesa (I^- , I_2 , I_3^- , O_2). Procedura B izvodi se pri različitim eksperimentalnim uslovima, tj. početnim koncentracijama kalijum-jodida i vodonik-peroksida, dok je koncentracija sumporne kiseline u svim eksperimentima ista, $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Ukupna zapremina reakcione smeše je konstantna, $V_{\text{teč. faze}} = 100 \text{ cm}^3$, a promena počenih koncentracija u različitim eksperimentima se postiže menjanjem zapreminskih udela kalijum-jodida i vode. Važno je naglasiti da je u svim eksperimentima zapremina slobodne faze isnad rastvora bila ista, tako da je porast pritiska u sistemu bio posledica samo izdvojenog kiseonika u reakciji. Eksperimentalni uslovi, korišćeni u radu, sumirani su u Tabeli 5.

Tabela 5. Početne koncentracije KI i H_2O_2 u reakcionoj smeši.

$$[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, T_{\text{exp}} = 25,0 \text{ }^\circ\text{C}, V_{\text{teč. faze}} = 100 \text{ cm}^3$$

Exp N ^o	$[\text{H}_2\text{O}_2]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$[\text{KI}]_0 / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$
1	0,05	7,94
2	0,08	13,80
3	0,10	3,27
4	0,10	6,38
5	0,10	8,46
6	0,10	10,76
7	0,12	13,28

Izabrani eksperimentalni uslovi su strogo diktirani i uslovljeni osetljivošću primenjenih instrumentalnih tehnika, tj. potrebno je naći takve eksperimentalne uslove koji će davati „odziv”, odnosno vidljive promene tokom određenog vremenskog intervala za sve četiri ispitivane hemijske vrste (I^- , I_2 , I_3^- i O_2).

Kalibracioni dijagrami za jodid-osetljivu elektrodu,^{81;82} senzor za pritisak,¹³⁵ apsorbanciju joda i trijodida,^{52;136-138} kao i proračuni za I₂ i I₃⁻,^{52;136-138} neophodni za prevođenje eksperimentalno dobijenih signala u odgovarajuće koncentracije (I⁻, I₂, I₃⁻) i pritisak O₂ detaljno su objašnjeni u Prilogu A (A1-A6). Takođe, u Prilogu A. je i preračunata koncentracija H⁺ jona, iz korišćene dvoprotonske sumporne kiseline, neophodna za numeričku simulaciju modela jodid-vodonik-peroksid reakcije.^{139;140}

3.3. Upoređivanje izmerenih vrednosti pritiska kiseonika sa numeričkim simulacijama

U eksperimentalnoj postavci i proceduri B, naznačeno je da se prati pritisak izdvojenog gasovitog kiseonika. Međutim, kada se žele uporediti rezultati za kiseonik dobijeni numeričkom simulacijom modela kalijum-jodid - vodonikperoksid reakcije i eksperimentalni, potrebno je izvršiti određenu konverziju. Naime, simulacija modela daje predviđanje evolucije svih koncentracija (mol dm⁻³) reakcionih vrsta, pa i kiseonika, u tačnoj fazi tokom reakcije, a eksperimentalno se meri pritisak (Pa) izdvojenog gasovitog kiseonika iznad rastvora. Kako bi bilo moguće uporediti eksperimentalne rezultate sa onima dobijenim numeričkom simulacijom modela, potrebno je koncentraciju kiseonika koja se odnosi na rastvor, preračunati u pritisak gasne faze. Ovo je moguće ako se pretpostavi da, zbog brzog mešanja rastvora ($\omega = 900$ obrt min⁻¹), relativno male rastvorljivosti kiseonika u vodi i prethodne zasićenosti svih vodenih rastvora kiseonikom, sav kiseonik nastao u reakciji između jodida i vodonik-peroksida, iz rastvora prelazi u gasnu fazu (iznad rastvora).

Već je rečeno da je za upoređivanje eksperimentalnih rezultata za kiseonik sa onima koje predviđa simulacija modela, potrebno koncentraciju kiseonika (u rastvoru) dobijenu simulacijom, preračunati u pritisak. Preračunavanje se vrši pomoću jednačine idealnog gasnog stanja⁷⁹:

$$PV = nRT \quad (3.3.1)$$

gde je P pritisak, n broj molova, R univerzalna gasna konstanta, T apsolutna temperatura sistema, i V zapremina gasne faze, V_g , reakcionog sistema. Odavde se može izraziti pritisak:

$$P = c_g RT \quad (3.3.2)$$

gde je c_g koncentracija kiseonika, i to u gasnoj fazi. Prema prethodnoj diskusiji, broj nastalih molova kiseonika koji iz rastvora prelaze u gasovitu fazu, tj. $n(O_2) = c_g V_g = c_t V_t$. Iz ove relacije, može se izračunati koncentracija kiseonika u gasnoj fazi po formuli:

$$c_g = c_t \frac{V_t}{V_g} \quad (3.3.3)$$

gde je c_g označena koncentracija u gasnoj fazi, c_t koncentracija u tečnoj fazi direktno dobijena numeričkim simulacijama modela, a V_t i V_g , zapremine tečne faze i gasne faze iznad reakcionog rastvora, respektivno. Zapremina tečne faze je konstantna veličina tokom svih eksperimenata i iznosi $V_t = 100 \text{ cm}^3$ (eksperimentalna procedura B). Za preračunavanje koncentracije kiseonika u gasnoj fazi, jednačina (3.3.3), a potom i pritiska $P(O_2) = c_g RT$, potrebno je poznavanje slobodne zapremine „gasne faze” iznad tečnog rastvora prikazanog na slici 10. U pasusima koji slede, biće detaljno opisan postupak merenja slobodne zapremine.

Određivanje slobodne zapremine iznad rastvora je zahtevna procedura i nije je moguće odrediti iz geometrijskih parametara same reakcione posude iz nekoliko razloga. Nivo tečnosti u sudu će se podići usled određene zapremine svih uronjenih mernih elektroda, termometra i sonde u rastvor. Slobodna zapremina će biti umanjena i usled delova ovih mernih instrumenata koji zauzimaju deo gasne faze. Pored nepravilnog oblika ovih sondi, na određivanje slobodne zapreminu iznad rastvora uticaće i nepravilni oblik samog poklopca reakcione posude. Takođe, u slobodnu zapreminu (u koju se raspodeljuje izdvojeni kiseonik) ulazi i zapremina svih plastičnih creva, slavina i adaptera koji su korišćeni za povezivanje sa senzorom pritiska. Zbog toga je, u ovom radu, razvijena posebna procedura za određivanje slobodne zapremine sistema na osnovu povećanja pritiska koju izaziva „ubacivanje” određene zapremine vazduha u potpuno formiran sistem sa 100 cm^3 čiste vode.

Postupak merenja zapremine gasne faze je sledeći. Graduisani cilindar sa pokretnim klipom (od 0 do 10 cm³) se poveže sa reakcionom ćelijom pomoću staklene dvokrake olive (jedan krak je rezervisan za senzor, drugi krak za cilindar) (Slika 10.). Ćelija se ispuni rastvorom KI, vode i H₂SO₄ do 99 cm³ u željenom koncentracionom odnosu prema proceduri B. Zatim se urone elektrode, termometar i optička sonda i čitav sistem hermetički zatvori. Potiskivanjem klipa cilindra (klip cilindra je u početku postavljen u nulti položaj pri kome je zapremina cilindra bila maksimalnih 10 cm³) slobodna zapremina reakcionog sistema se smanjuje, u dva maha, i pri tom se meri odziv senzora za pritisak. Klip bi prvo bio potisnut do 5 cm³, a potom do 10 cm³, dakle, slobodna zapremina bi prvo bila smanjena za 5 cm³, a potom za još 5 cm³, $\Delta V_s = 5 \text{ cm}^3$. Broj molova vazduha, tokom potiskivanja ostaje nepromenjen, ono što se menja je pritisak vazduha usled promenjene zapremine. Do vrednosti zapremine gasne faze, dolazi se iz jednačine idealnog gasnog stanja, koja se može smatrati važećom, pri datim eksperimentalnim uslovima (nizak pritisak). Polazne jednačine su:

$$(V_g - \Delta V_s) P_I = nRT \quad (3.3.4)$$

$$(V_g - 2\Delta V_s) P_{II} = nRT \quad (3.3.5)$$

Oduzimanjem jednačine (3.3.4) od (3.3.5) i njihovom daljom transformacijom, dolazi se do jednačine za računanje slobodne zapremine reakcionog sistema iznad rastvora:

$$V_g = \Delta V_s \frac{2P_{II} - P_I}{P_{II} - P_I} \quad (3.3.6)$$

ΔV_s je smanjenje zapremine uzrokovano potiskivanjem klipa šprica, i iznosi, $\Delta V_s = 5 \text{ cm}^3$. Senzor pritiska meri razliku između pritiska u sistemu i atmosferskog pritiska ($p_{\text{atm}} = 101\,325 \text{ Pa}$), pritisci u reakcionom sistemu su: $P_I = p_1 + p_{\text{atm}}$ i $P_{II} = p_2 + p_{\text{atm}}$. p_1 i p_2 su vrednosti pritiska koje daje senzor pritiska, nakon prvog, i nakon drugog potiskivanja klipa šprica, respektivno. Zamenom odgovarajućih izraza za P_I i P_{II} u jednačinu (3.3.6) dobija se izraz (3.3.7) koji na osnovu vrednosti p_1 i p_2 omogućuje izračunavanje slobodne zapremine:

$$V_g = \Delta V_s \frac{2p_1 - p_2 - p_{\text{atm}}}{p_2 - p_1} \quad (3.3.7)$$

Tabela 6. Signali senzora U_1 i U_2 u mV, p_1 i p_2 preračunati korišćenjem kalibracionog dijagrama za senzor i slobodna zapremina reakcionog sistema, V_g

U_1 / mV	p_1 / Pa	U_2 / mV	p_2 / Pa	V_g / cm ³	V_g korigov. /cm ³
313,3	3092,4	685,0	6764,8	156,5	145,5
324,0	3198,1	702,2	6934,3	154,2	143,2
317,6	3134,5	696,0	6873,1	154,0	143,0
305,9	3019,3	656,0	6478,3	165,5	154,5
311	3069.68	670,6	6622,5	161,4	150,4
317	3128.96	700,0	6913,0	152,3	141,3
321,9	3177,4	705,5	6967,3	152,1	141,1
319,4	3152,7	696,7	6880,2	154,4	143,4
326,5	3223,2	698,1	6894,2	156,8	145,8
330.82	3265,5	709,2	7003,9	154,2	143,2
325,3	3210,6	703,4	6946,6	154,2	143,2
328,0	3237,6	697,0	6883,4	157,8	146,8
320,0	3158,6	694,0	6853,7	155,7	144,7
317,0	3129,0	690,2	6816,2	156,0	145,0
328,0	3237,8	709,7	7008,8	152,9	141,9
327,2	3229,7	705,6	6968,3	154,1	143,1
321,2	3170,9	697,6	6888,9	154,8	143,8
327,4	3231,7	705,0	6962,4	154,4	144,4
331,3	3270,2	705,7	6969,3	155,7	144,7
328,0	3237,6	700,4	6917,0	156,5	145,5
330,8	3265,3	712,9	7040,5	152,8	141,8
332,5	3282,1	715,8	7069,1	152,4	142,4
303,4	2994,6	658,0	6498,0	163,5	152,5

U tabeli 6. prikazane su očitane vrednosti senzora za pritisak U_1 i U_2 u mV, preračunate vrednosti za pritisak p_1 i p_2 korišćenjem kalibracione krive, kao i izračunata slobodna zapremina po jednačini (3.3.7), pri $p_{atm}=101325$ Pa. U_1 i U_2 odgovaraju vrednostima potencijala senzora za pomenen klipa šprica od 10 cm^3 do 5 cm^3 i od 5 cm^3 do 0 cm^3 , respektivno. Zbog dobijanja što preciznije vrednosti za slobodnu zapreminu, urađen je veliki broj merenja, u tabeli 6. je prikazan samo deo ovih merenja. Takođe, zapremina je proveravana i neposredno pre svakog eksperimenta. Za prevođenje koncentracije izdvojenog kiseonika u pritisak, korišćena je srednja vrednost slobodne zapremine.

Srednja vrednost slobodne zapremine reakcionog sistema iz ovih merenja je: $V_g=155,6 \cdot 10^{-6}\text{ m}^3$.

Slobodna zapremina je određena više puta da bi se statistički procenila greška merene veličine. Korišćenjem Studentove t raspodele, dolazi se do opsega za interval pouzdanosti srednjih vrednosti merenih veličina od 95%. Formula za izračunavanje ovog opsega je: $t \frac{S}{\sqrt{N}}$, gde je t koeficijent za odgovarajući interval pouzdanosti i broj merenja (N-1), koji se uzima iz "t tabele". S je varijansa uzorka:

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum (X_i - \bar{X})^2, \quad (3.3.8)$$

pri čemu je N broj merenja.

Opseg u kome bi se našla srednja vrednost merenja sa 95% verovatnoće je:

$$\left(\bar{X} - t \frac{S}{\sqrt{N}}, \bar{X} + t \frac{S}{\sqrt{N}} \right) \quad (3.3.9)$$

U ovom slučaju, statistički određena greška, ekvivalentna članu $t \frac{S}{\sqrt{N}}$, je: $\Delta V = \pm 9,8\text{ cm}^3$, tj. $V_g = (156 \pm 10) \cdot 10^{-6}\text{ m}^3$.

Na kraju, potrebno je izvršiti još dve korekcije (poslednja kolona u tabeli 6.) na ovako dobijenu zapreminu. Korekcije se tiču same eksperimentalne procedure B.

Pošto su merenja vršena u reakcionom sistemu u koji su dodati rastvor KI, voda i H_2SO_4 , ali ne i rastvor H_2O_2 , potrebno je umanjiti izračunatu vrednost slobodne zapremine reakcionog sistema, za zapreminu dodatog H_2O_2 . Reakcija je uvek inicirana dodatkom $1 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$, a željena koncentracija u sistemu se postiže različitom koncentracijom dodatog vodonik-peroksida. Ukupna zapremina tečne faze reakcionog sistema je pri svakom eksperimentu morala biti 100 cm^3 , zajedno sa 1 cm^3 zapremine H_2O_2 , kojim je inicirana reakcija. Oduzimanje zapremine peroksida, $V(\text{H}_2\text{O}_2)=1 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$, od preračunate zapremine gasne faze čini prvu korekciju zapremine.

Druga korekcija koju treba izvršiti, odnosi se na zapreminu cilindra sa klipom. Prilikom merenja slobodne zapremine, zapremina cilindra od 10 cm^3 je takodje doprinosila slobodnoj zapremini reakcionog sistema. Za vreme kinetičkih merenja, cela konfiguracija sa ovim pomoćnim cilindrom je zadržana da se ne bi pokvarilo zaptivanje spojeva, ali je klip cilindra potpuno sabijen, tako da zapremina šprica od 10 cm^3 nije učestvovala u zapremini slobodne gasne faze. Zbog toga treba umanjiti slobodnu zapreminu reakcionog sistema, i za zapreminu cilindra (koja iznosi $1 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3$).

Zapremina gasne faze, nakon uvršćenih korekcija, ima sledeći oblik:

$$V_g = \Delta V_s \frac{2P_{II} - P_I}{P_{II} - P_I} \text{ m}^3 - V(\text{H}_2\text{O}_2) \text{ m}^3 - V(\text{cilindra}) \text{ m}^3 \quad (3.3.10)$$

Preračunata korigovana srednja slobodna zapremina (poslednja kolona u tabeli 6.) iznosi:

$$V_g = (144 \pm 10) \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \quad (3.3.11)$$

Slobodna zapremina je neophodan član u jednačini (3.3.3), za prevođenje koncentracije kiseonika iz tečne faze, dobijene simulacijom postavljenog modela za kalijum-jodid-vodonik-peroksid reakciju, u pritisak gasne faze. Ova konverzija (jednačine (3.3.12) i (3.3.13)) je neizostavan deo poređenja rezultata dobijenih numeričkom simulacijom modela sa izmerenim eksperimentalnim za pritisak kiseonika.

$$p(\text{O}_2) = \frac{V_{\text{rastvora}} \cdot R \cdot T}{V_g} [\text{O}_2]. \quad (3.3.12)$$

Za ekperimentalne uslove u ovom radu sledi:

$$p(\text{O}_2) = \frac{0,1 \cdot 8,314 \cdot 298}{144 \cdot 10^{-6}} [\text{O}_2] \quad (3.3.13).$$

3.4. Metode ispitivanja i uslovi merenja

3.4.1. EPR spektroskopija

Metoda koja se koristi za detektovanje kratkoživećih radikalskih vrsta, naziva se EPR „spin trapping“ metoda. Princip ove metode zasniva se na reakciji spinskog hvatača sa slobodnim radikalima, pri čemu kao produkt nastaje stabilnije EPR aktivno jedinjenje (tzv. adukt) koje se može detektovati standardnom EPR metodom.⁵⁶

Za ispitivanje prisustva radikala u reakciji jodida i vodonik-peroksida, u ovom radu koriste se nitronski spinski hvatači: BMPO i DEPMPO (Slika 9.). Snimanje EPR spektara spinskim hvatačem BMPO vršeno je na Varian E104-A X-band EPR spektrometru, pri sledećim uslovima: centar polja 3410 G, skenirajući opseg 100G, mikrotalasna frakvencija (MT) 100 kHz, modulaciona amplituda 1 G, snaga mikrotalasnog izvora 10 mW, vremenska konstanta 0,032 s. U nastavku istraživanja, koristi se spinski hvatač DEPMPO čiji radikalski adukti imaju karakterističnije EPR spektre od spinskog hvatača BMPO. EPR spektri su snimani pod istim uslovima, jedina razlika je skenirajući opseg od 200 G i modulaciona amplituda od 2 G. Spektri su, u oba slučaja, generisani na sobnoj temperaturi $T_{\text{exp}} = 22 \text{ }^\circ\text{C}$.

3.4.2. UV-VIS spektrofotometrija

Za merenje elektronskih apsorpcionih spektara joda i trijodidnog kompleksa, koristi se jednozračni Agilent 8345 UV-VIS apsorpcioni spektrofotometar. Vremenska evolucija I_3^- i I_2 prati se pomoću optičke sonde uronjene u rastvor i povezane sa spektrofotometrom. Korišćenje optičke sonde omogućuje direktno praćenje komponenata u sistemu bez vađenja alivkota za analizu. Merenja se vrše na talasnoj dužini maksimuma apsorpcije za trijodidni kompleks $\lambda(\text{I}_3^-) = 353 \text{ nm}$ i dvoatomski

molekul joda $\lambda(I_2) = 460 \text{ nm}$ u radnom režimu „*Kinetics*“. Zahvaljujući detektorskom sistemu dioda, ovaj režim omogućuje vremensko praćenje vrsta na više talasnih dužina. Dužina trajanja svakog eksperimenta je 3600 s (1h).

Pre ispitivanja kinetike reakcije između jodida i vodonik-peroksida i vremenskog praćenja apsorpcije joda i trijodidnog kompleksa, proverena važnje *Lambert-Beer*-ov zakona za date eksperimentalne uslove kako je opisano u Prilogu 1. Bazna linija za kalibracione dijagrame joda i trijodida je dejonizovana voda (rastvarač) u kojoj su napravljeni kalibracioni rastvori, dok baznu liniju za eksperimentalna snimanja čini rastvor sumprone kiseline koncentracije $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

3.5. Računske metode

3.5.1. Simulacija EPR spektara

Za simulaciju EPR spektara koristi se SimFonia softver.¹⁴¹ Ovaj softver spada u grupu brzih i jednostavnih softvera za rukovanje, a odlikuje se i nizom prednosti. SimFonia softver omogućuje simulacije EPR spektara dobijenih iz praškastih i tečnih uzoraka. Simulirani spektri se lako obrađuju, a takođe postoji mogućnost upoređivanja simuliranih EPR spektara sa eksperimentalnim.

Simulacioni algoritam se zasniva na perturbacionoj teoriji. Perturbaciona teorija se koristi, prvenstveno, zbog brzog proračuna. To je aproksimativna tehnika za pronalaženje sopstvenih vrednosti energije i sopstvenih vektora spinskog hamiltonijana (jednačina koje se koriste za opisivanje EPR spektra uzorka). Glavna pretpostavka ove teorije je da postoji dominantna interakcija. Što je ova interakcija veća u odnosu na ostale interakcije, to je primenjena aproksimacija tačnija. SimFonija softver za simuliranje EPR spektara u tečnim uzorcima razmatra tri interakcije, to su: elektronska Zemanova interakcija, nuklearna hiperfina interakcija i nuklearna Zemanova interakcija, pri čemu je elektronska Zemanova interakcija dominantna.

Za generisanje EPR spektara SimFonia softver koristi Furijeovu transformaciju, koja složene EPR signale simulira veoma brzo, a pri tom ne zahteva mnogo kompjuterske memorije.

3.5.2. Numerička simulacija modela za reakciju između kalijum-jodida i vodonik-peroksida

Sve simulacije modela mehanizma reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida urađene su u programu „E-Z Solve“.¹⁴² Ovaj program se koristi za rešavanje sistema algebarskih i diferencijalnih jednačina. U radni prostor programa, potrebno je upisati odgovarajuće diferencijalne jednačine (brzine nastanka i nestanka svih komponenata u modelu), vrednosti svih konstanti brzina reakcija, kao i početne vrednosti svih promenljivih, granice integracije (početni i krajnji trenutak) i broj tačaka u kojima će biti prikazana dobijena rešenja. Ukoliko vrsta nije početno prisutna u sistemu (sve intermedijerne vrste), za početnu vrednost njene koncentracije se unosi 10^{-9} mol dm⁻³, kako bi se izbeglo deljenje nulom pri numeričkim programskim operacijama.

Takođe, u programu postoji i mogućnost biranja metode numeričke integracije za rešavanje sistema diferencijalnih jednačina. Korišćeni metod numeričke integracije u ovom radu, je „backward“ diferencijalna formula (BDF). Ovo je linearni višekoračni metod, koji za datu funkciju i vreme, aproksimativno traži prvi izvod funkcije korišćenjem prethodno izračunatih tačaka i time povećava tačnost aproksimacije. BDF metod se posebno koristi za rešavanje krutih diferencijalnih sistema kakav je i ispitivani model u ovom radu, s obzirom na velike razlike (i do deset redova veličina) u vrednosti pojedinih konstanti brzina.

4. Rezultati i diskusija

Ovo poglavlje je podeljeno na četiri glavna dela. Prvi deo odnosi se na detekciju radikalskih vrsta u reakciji između jodida i vodonik-peroksida. Drugi deo prezentuje evoluciju četiri eksperimentalno praćene reakcione vrste I , I_2 , I_3^- i O_2 . U trećem delu, na osnovu detektovanih radikalskih vrsta i opšte hemije joda, postavlja se model ispitivane reakcije. Provera postuliranog modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini, tj. poređenje eksperimentalno dobijenih krivih i rezultata dobijenih numeričkom integracijom modela predmet je četvrtog dela ovog poglavlja.

4.1. Detekcija radikala u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida EPR metodom

Reakcija između jodida i vodonikperoksida je važan deo hemije joda uopšte, kao što je već rečeno (poglavlje 1.1.), a predstavlja i jedan podsistem svih jodatnih oscilatora (poglavlje 1.4.). U prikazivanju reakcionih mehanizama (ili modeliranju) jodnih oscilatora postoje dva opšta pristupa, neradikalski i radikalski.

Neradikalski pristup^{24;24;50;102;103;105;106;128;129} samo ime kaže, za opisivanje reakcionih mehanizama ne koristi radikalske vrste. Ovaj pristup, sam po sebi, ne isključuje prisustvo radikala u reakcionim sistemima, ali smatra da su radikali kratkoživeće prolazne vrste, koje su samo intermedijeri između stabilnijih reakcionih komponenti (npr. $A \rightarrow R\cdot \rightarrow B$). Iz svega navedenog, neradikalski pristup smatra da radikali mogu biti isključeni iz razmatranja reakcionog mehanizma što značajno pojednostavljuje kinetičke modele.

Radikalski pristup,^{16;34;95;107;109;126;143-148} pridaje mnogo više važnosti slobodnim radikalskim vrstama. Prema ovom pristupu radikali su važne komponente u prebacivanju sa jedne na drugu reakcionu granu, tj. radikali mogu biti posrednici

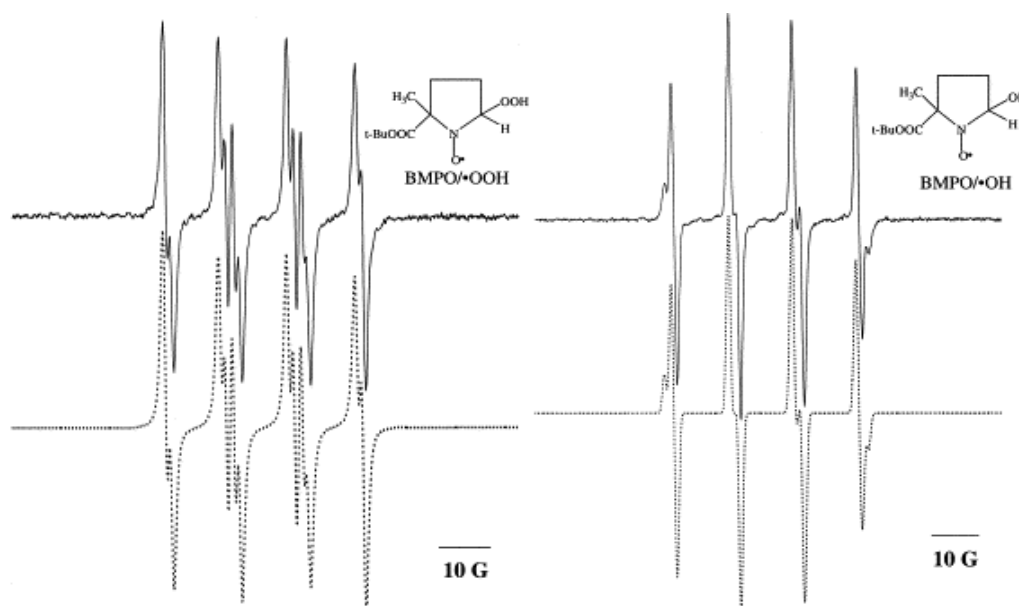
između različitih reakcionih puteva. Prema ovom pristupu, radikali kao jako reaktivne komponente mogu inicirati i umrežavati mnoge procese i time uticati na tok ukupne reakcije.

Iako su prisutni u nekim reakcionim modelima^{95;145}, hemijski izvor slobodnih radikala u jodatnim oscilatorima, nije direktno ustanovljen. Naime, prisustvo (ili odsustvo) slobodnih radikala u nekim jodnim sistemima^{126;145} indirektno je dokazano na osnovu uticaja hvatača radikala na reakcionu dinamiku. Izbor hvatača diktirao je i uticaj, pa tako, po nekom hvataču u ispitivanom sistemu ima radikala, dok bi drugi hvatač za isti sistem pokazao da nema radikala, jer nije bitno uticao na reakcionu dinamiku. Takođe, sa obzirom na bogatstvo reakcionih vrsta u sistemima koji sadrže jod i vodonik-peroksid, nije isključeno ni hemijsko reagovanje ovih hvatača sa komponentama sistema koje nisu radikalske prirode. Ovakve reakcije odrazile bi se na reakcionu dinamiku sistema, dajući lažnu sliku o radikalskim vrstama. Sasvim realno, nameće se i pitanje količine hvatača koji se dodaje u reakcioni sistem. Koja količina je dovoljna? Svakako da će „prekomerna“ koncentracija hvatača narušiti dinamiku sistema, bez obzira na radikalsku ili neradikalsku prirodu mehanizma.

Zbog pomenutih mogućih komplikacija vezanih za upotrebu hvatača, najpouzdaniju sliku o prisustvu ili odsustvu radikalskih vrsta daju jedino, EPR spektri. Kako reakcija između kaljumjodida i vodonik-peroksida može biti potencijalni izvor radikala u mnogim sistemima, prvo su izvršna EPR merenja u cilju detekcije ovih reaktivnih vrsta. Najadekvatnija za detekciju kratkoživećih radikala je EPR spin trap tehnika. Kao što je napomenuto (odjeljak 3), princip ove tehnike se zasniva na reakciji spinskog hvatača i slobodnog radikala pri čemu nastaje stabilan, radikalski adukt koji može da se detektuje standardnom EPR metodom. Za akumuliranje (hvatanje) slobodnih radikala u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida korišćena su dva komercijalna hvatača BMPO i DEPMPO. Kako je glavni cilj ove vrste istraživanja detekcija radikala, „cena“ koja se mora platiti je gubitak informacija o reakcinoj dinamici.

4.1.1. Spinski hvatač BMPO i reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida

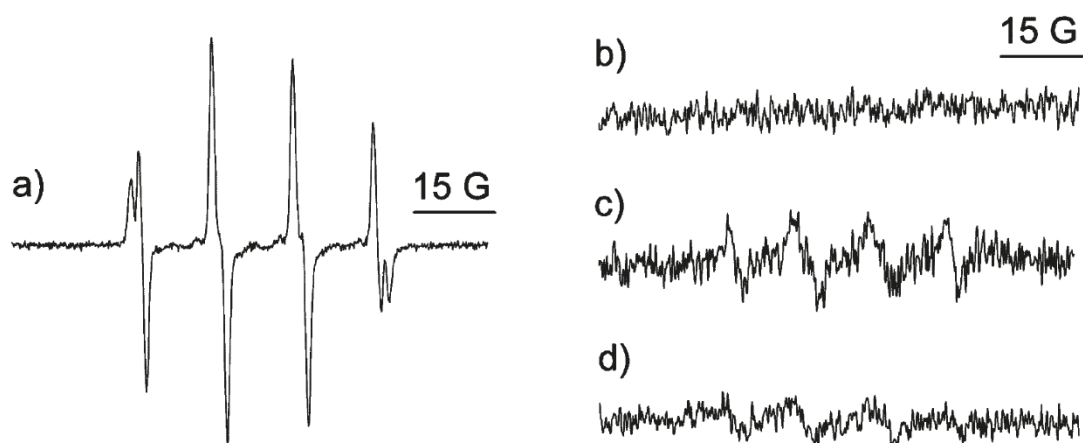
EPR spin trap tehnika je jedna od najpouzdanijih tehnika za detekciju jako reaktivnih, kratkoživećih radikala. BMPO (5-(terc-butoksikarbonil)-5-metil-1-pirolin N-oksid) je spinski hvatač koji može da detektuje i hidroksil (HO•) i superoksidne (HOO•) radikale generisane u sistemu *in vivo* i *in vitro*. Ovi radikali se u literaturi skraćeno zovu i reaktivne kiseonične vrste (reactive oxygen species ROS). BMPO/hidroperoksilni adukt pokazuje mnogo veće vreme polu-života ($t_{1/2} = 23$ min) u odnosu na druge komercijalne spinske hvatače. Takođe, BMPO adukti su stabilni i imaju reproduktivne i jednostavne EPR spektre (Slika 11.). Na slici 11. prikazan je izgled BMPO/OH i BMPO/OOH adukta, isprekidanom linijom označeni su simulirani spektri na osnovu kojih je i moguće uraditi analizu prisutnosti ROS u ispitivanim sistemima.⁵⁴ Uočava se da EPR spektri BMPO spinskog hvatača sa reaktivnim kiseoničnim radikalima imaju osam linija i da se dobro reprodukuju standardnim simulacionim parametrima. Takođe, bitna odlika BMPO adukata sa reaktivnim kiseoničnim vrstama je odsustvo konverzije superoksidnog u hidroksil adukt ali i dosta slični položaji linija koje u prisustvu šuma mogu otežati analizu spektara u konkretnim uslovima.^{54;149}



Slika 18. Izgled BMPO/OOH i BMPO/OH adukta. Isprekidanom linijom su označeni spektri dobijeni simulacijom⁵⁴

BMPO je zbog svoje velike rastvorljivosti u vodi, idealan za primenu na hidrofilne biološke uzorke, ali i vodene rastvore, kakva je i reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini.

Primenom eksperimentalne postavke A, detektovano je prisustvo radikala u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini (Slika 12.).¹⁵⁰



Slika 12. a) EPR spektar BMPO/OH adukta dobijenog u Fentonovoj reakciji (0,2 mM $FeSO_4$, 50 mM BMPO i 1,5 mM H_2O_2), b) provera čistoće BMPO-a u reakciji sa $K_3Fe(CN)_6$, c) EPR spektar BMPO/radikalnog adukta formiran tokom reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida (0,2 M KI, 48 mM H_2SO_4 , 50 mM BMPO i 0,2 M H_2O_2) snimljen posle 5 min, d) posle 10 min. $T_{exp}=22\ ^\circ C$.¹⁵⁰

Fentonova reakcija⁷¹ je snažan izvor $HO\cdot$ radikala koji formiraju stabilan adukt sa BMPO spinskim hvatačem. Karakteristični EPR spektar BMPO/OH adukta generisanog u standardnoj Fentonovoj reakciji prikazan je na slici 19 a). Ovo je ujedno provera funkcionalnosti spinskog hvatača BMPO, ali i neophodan spektar za kasnije poređenje, s obzirom na činjenicu da je sniman pod istim instrumentalnim uslovima kao i BMPO u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

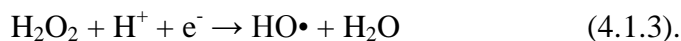
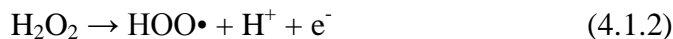
Provera čistoće BMPO spinskog hvatača sa umereno jakim oksidacionim sredstvom $K_3[Fe(CN)_6]$, je deo standardne eksperimentalne EPR procedure (slika 12 b). Odsustvo EPR signala, ukazuje da prečišćavanje spinskog hvatača nije potrebno i da se BMPO može direktno koristiti za merenja od interesa.

EPR spektri dobijeni vađenjem 60 μ l alikvota iz kisele reakcione smeše kalijum-jodida i vodonik-peroksida na $T_{\text{exp}}=22\text{ }^{\circ}\text{C}$, posle 5 min i 10 min prikazani su na slici 12 c) i d), redom. Postojanje EPR signala (iako slabog) nedvosmisleno detektuje prisustvo reaktivnog kiseoničnog radikala ($\text{HO}\cdot$ ili $\text{HOO}\cdot$, ili oba) u ovoj reakciji. Vremensko smanjenje spektralnih linija ukazuje na razlaganje formiranog BMPO/radikalnog adukta (posle 10 min od iniciranja reakcije).

Formiranje radikalskih adukata je rezultat ukupne reakcije razlaganja vodonikperoksida praćene izdvajanjem kiseonika:



Ova reakcija se može smatrati i reakcijom disproporcionisanja, pri čemu se jedan molekul vodonik-peroksida kroz dvoelektronski proces oksiduje do O_2 , a drugi dvoelektronskim procesom redukuje do H_2O . Zbog mehanizma prenosa elektrona i smanjene verovatnoće dvo-elektronskih procesa, proces (4.1.1) se može odvijati u jedno-elektronskim koracima (4.1.2) i (4.1.3):



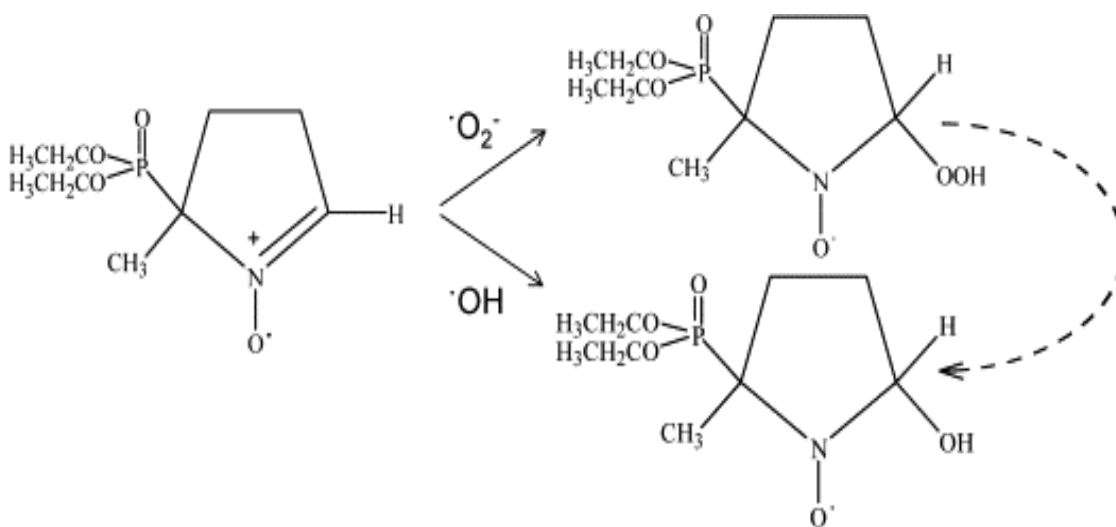
Ovi koraci generišu reaktivne kiseonične vrste: superoksidne ($\text{HOO}\cdot$) i hidroksil ($\text{HO}\cdot$) radikale. U kombinaciji sa drugim vrstama npr. jodnim, reakcije (4.1.2) i (4.1.3) mogu biti potencijalni izvori slobodnih radikala u reakciji između jodida i vodonik-peroksida. S obzirom da je dekompozicija vodonik-peroksida sastavni deo različitih oscilatornih sistema, reakcije (4.1.2) i (4.1.3) su potencijalni izvori reaktivnih kiseoničnih vrsta i u složenim oscilatornim sistemima.¹⁵⁰

EPR spektar snimljen u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida (Slika 12. c i d), je spektar neke reaktivne kiseonične vrste ($\text{HO}\cdot$ ili $\text{HOO}\cdot$), čime je dokazano prisustvo radikala u ispitivanoj reakciji. Snimljeni EPR spektar ima četiri glavna pika kao BMPO/OH i BMPO/OOH adukt prikazan na slici 11. i 12. a). Međutim, zbog malog intenziteta, a zatim i velikog šuma i proširenosti spektralnih linija, kao posledice burnog izdvajanja kiseonika, nije moguće doneti precizan zaključak o kojoj

radikalnoj vrsti je reč. Takođe, ne doprinosi ni činjenica o sličnosti BMPO/OH i BMPO/OOH adukata (Slika 12.). Oba EPR spektra imaju po osam linija koje zbog velikog šuma nje moguće precizno identifikovati. Da bi se izvršila detaljnija analiza i ustanovilo prisustvo hidroksilnog ili hidroperoksilnog radikala, u nastavku istraživanja, koristi se spinski hvatač DEPMPO.

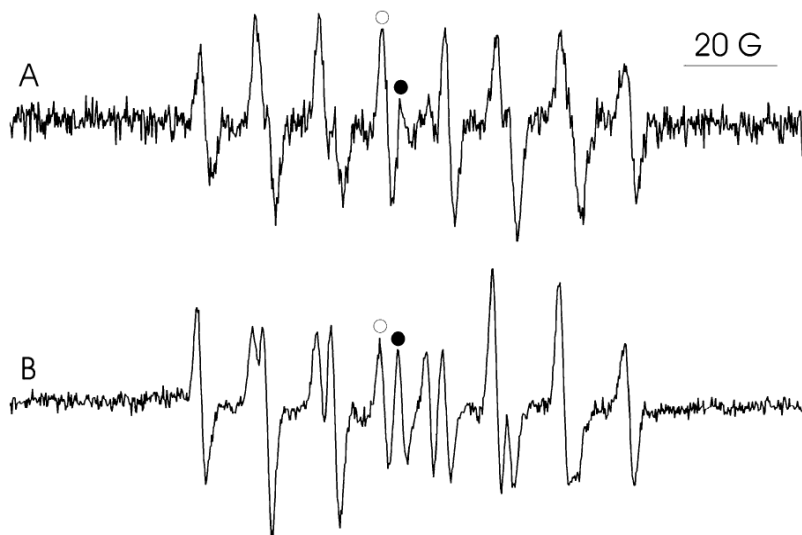
4.1.2. Spinski hvatač DEPMPO i reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida

DEPMPO (5-dietoksifosforil-5-metil-1-pirolin N-oksida) je jedan od najefikasnijih spinskih hvatača, za *in vivo* i *in vitro* detekciju O-, N-, S- i C- centriranih slobodnih radikala.^{55;149;151} Ovaj spinski hvatač pravi značajniju i uočljiviju razliku između hidroksil i superoksidnog radikala i zbog toga je i izabran da se primeni u kalijum-jodid vodonik-peroksid reakciji. Iako ovaj hvatač omogućuje bolje razlikovanje spinskih adukata sa HO• i HOO• (hidroperoksilni i superoksidni radikal O₂• se nalaze u ravnoteži) radikalima primećena je i delimična konverzija superoksidnog radikala u hidroksilni (Slika 13. i 14.) što umanjuje mogućnost kvantitativne analize.¹⁴⁹



Slika 13. DEPMPO spinski hvatač. Reakcija sa slobodnim HO• i O₂• radikalima i mogućnost prelaska DEPMPO/OOH adukta u DEPMPO/OH adukt¹⁴⁹

Konverzija prikazana na slici 13. je vremenski zavisna i ogleda se u promeni izgleda EPR spektra DEPMPO adukta (Slika 14.).¹⁵²

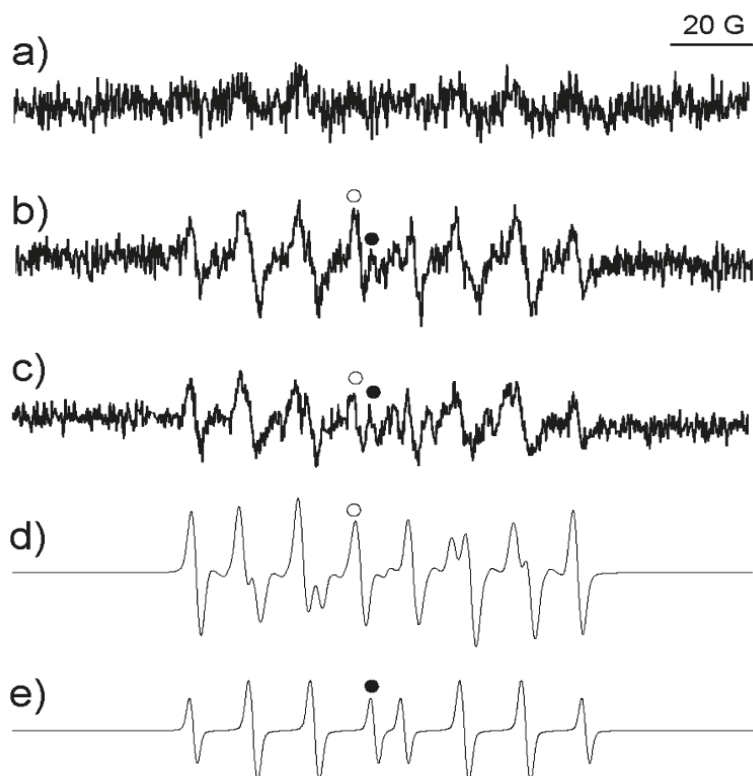


Slika 14. EPR spektar DEPMPPO adukta generisan u hipoksantin/ksantinoksidaza sistemu i atmosferi kiseonika posle 5 min A) i posle 40 min B). Beli kružići reprezentuju DEPMPPO/OOH adukt, a crni DEPMPPO/OH adukt ¹⁵²

EPR spektar DEPMPPO adukta generisan u reakciji hipoksantin/ksantinoksidaza sistemu (HX/XO) je tipičan spektar DEPMPPO/OOH adukta (Slika 14.) i može se lako simulirati primenom standardne procedure, ali samo tokom prvih 10 min reakcije.¹⁵² Nakon ovog perioda, spektar se može simulirati samo ako postoji DEPMPPO/OH adukt. Ovo ukazuje na postojanje konverzije DEPMPPO/OOH adukta u DEPMPPO/OH adukt, s obzirom da reakcija HX/XO ne proizvodi HO• radikal. Shodno tome, vremenska zavisnost intenziteta EPR pika DEPMPPO/OOH adukta ukazuje na kinetiku generisanja slobodnih superoksidnih radikala, dok odnos između DEPMPPO/OH i DEPMPPO/OOH adukata ukazuje na kinetiku konverzije.^{149;152}

EPR spektri reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, dobijeni korišćenjem eksperimentalne postavke i procedure A, tj. u prisustvu DEPMPPO spinskog hvatača, posle 4 min, 14 min i 20 min, prikazani su na slici 15. a-c.¹⁵³ Pri datim eksperimentalnim uslovima, sve do 4 min od iniciranja reakcije nema vidljivog EPR signala. (slika 15 a)). Ovo ukazuje na sporo formiranje slobodnih radikala tokom ovog perioda. Slab EPR signal dobijen nakon 4 min reakcije, raste sa vremenom i razvija se u karakterističan signal DEPMPPO/OOH adukta (Slika 15 b). Ovaj spektar je uporediv sa EPR spektrom na slici 14 a, za reakciju HX/XO i „ličič“ na spektar hidroperoksidnog radikala (HOO•). To potvrđuje i transformacija EPR signala, tj. spontana konverzija

DEPMPO/OOH adukta u DEPMPO/OH adukt (slika 15 c) nakon 20 min od iniciranja reakcije, dodatkom vodonik-peroksida u rastvor sumporne kiseline, jodida i DEPMPO-a.



Slika 15. EPR spektar DEPMPO/OOH adukta snimljen na sobnoj temperaturi, generisan tokom reakcije kalijum-jodida i vodonik-peroksida ($0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ KI}$, $48 \text{ m mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $50 \text{ m mol dm}^{-3} \text{ DEPMPO}$ i $0,2 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{O}_2$) a) posle 4 min, b) 14 min, c) 20 min i spektralne simulacije d) DEPMPO/OOH adukta i e) DEPMPO/OH adukta. Beli kružići reprezentuju EPR pik karakterističan za superoksidni adukt, a crni za hidroksil adukt.¹⁵³

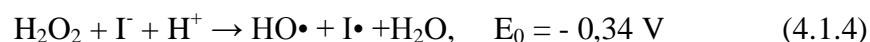
Da bi se nedvosmisleno izvršila identifikacija superoksidnog radikala, potrebno je uraditi simulacije EPR spektara (korišćenjem Simfonia softvera) DEPMPO/OH i DEPMPO/OOH adukta i uporediti ih sa dobijenim spektrima (slika 15. a-c). Korišćeni parametri za simulaciju DEPMPO/OOH adukta su: (izomer I (55%) $a_P = 50,15$, $a_N = 13$, $a_{H\beta}(1) = 11,3$, $a_{H\gamma}(1) = 0,85$, $a_{H\gamma}(2) = 0,35$, $a_{H\gamma}(3) = 0,53$; izomer II (37%) $a_P = 48,68$, $a_N = 13,8$, $a_{H\beta}(1) = 0,88\text{G}$, $a_{H\gamma}(1) = 10,2$, $a_{H\gamma}(2) = 0,41$, $a_{H\gamma}(3) = 0,34$; izomer III (8,5%) $a_P = 40,8$, $a_N = 13,3$, $a_{H\beta}(1) = 1,5$, $a_{H\gamma}(1) = 10$); DEPMPO/OH adukta ($a_P = 46,70$; $a_N = 13,64$; $a_{H\beta} = 12,78$). Dobijeni spektri prikazani su na slici 15 d) i e), za

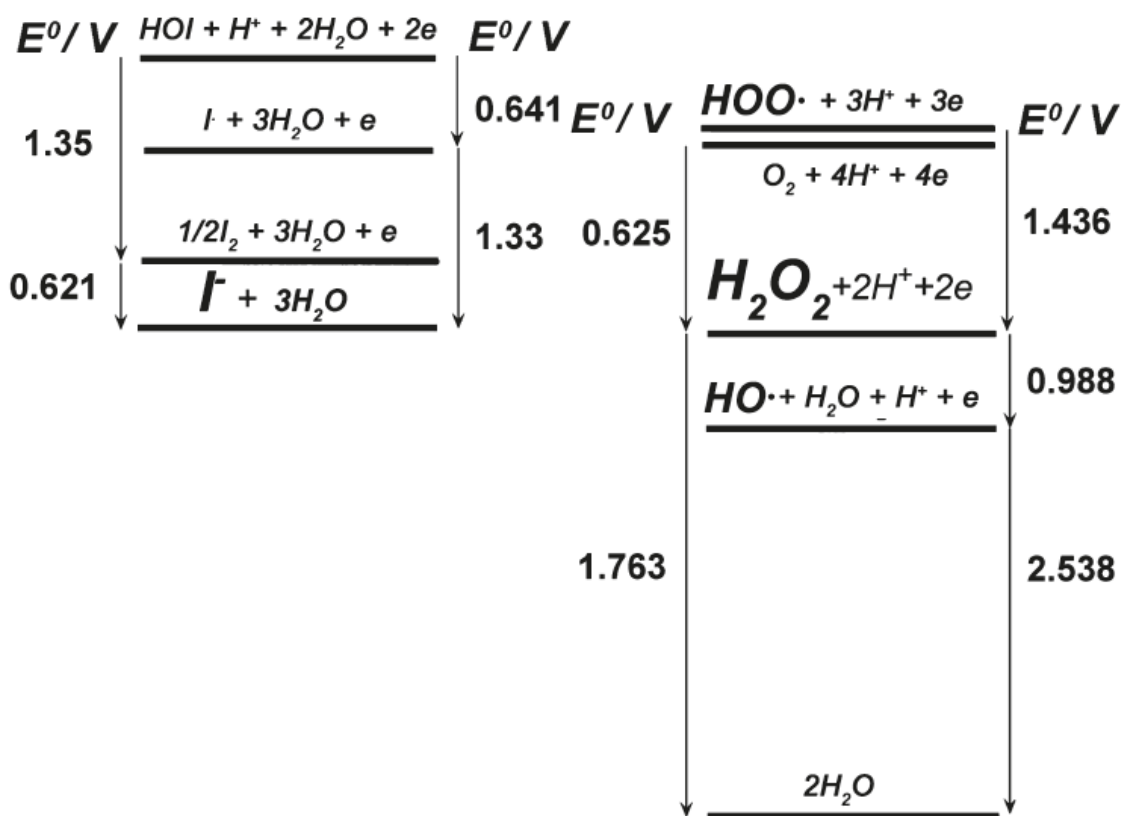
DEPMPO/OOH adukt i DEPMPO/OH adukt, respektivno. Nakon poređenja simuliranih i eksperimentalno dobijenih spektara, nedvosmisleno je identifikovan HOO• radikal u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini. Međutim, na osnovu dobijenih simulacija EPR spektara (Slika 15 c i d) „ostaje prostora“ i za formiranje HO• radikala. Simulacijom je procenjeno da EPR spektar na slici 15. b), sadrži 10% HO• radikala, dok spektar na slici 15 c, sadrži 15 % HO• radikala. Ovaj doprinos delimično je određen hidroksil-radikalima generisanim u ispitivanoj reakciji, ali je i rezultat, već spomenute, transformacije hidroperoksilnog adukta.¹⁵³

Kako se u sistemu koji sadrži najniže oksidaciono stanje joda (I⁻) i vodonik-peroksid, dominantno detektuje produkt oksidacije vodonik-peroksida, tj. HOO• radikal (s obzirom na činjenicu da jodid ne može da se redukuje u niža stanja)? Drugim rečima treba pojasniti kako se H₂O₂ oksiduje (otpušta elektron) ako I⁻ ne može primiti ovaj elektron.

Opisivanje prikazanog ponašanja jodid-peroksid sistema (na sobnoj temperaturi) biće zasnovano na dostupnim termodinamičkim podacima za ovaj sistem. Odgovarajući termodinamički podaci za jodne i kiseonične vrste dati su u formi Latimerovog dijagrama (Slika 16.).

Iz Latimerovog dijagrama je uočljivo da oksidacija vodonik-peroksida do HOO• radikala nije moguća bez prisustva nekog jakog oksidacionog sredstva sa standardnim oksidacionm potencijalom od 1,44 V. Takođe je važno napomenuti da jodid kao najredukovaniya jodna vrsta, ne može da primi elektrone i oksiduje vodonik-peroksid (Slika 16.). Kvantitativno predviđanje mogućih inicijalnih reakcija je veoma teško bez poznavanja koncentracija reaktivnih intermedijernih vrsta. U odsustvu takvih podataka, doprinosi mogućih inicijalnih reakcija se određuju na osnovu poređenja standardnih Gibsovih slobodnih energija (ili standardnih potencijala). Latimerov dijagram pokazuje da su za reakciju između kalijum-jodida i vodonik-peroksida moguća dva inicijalna procesa:





Slika 16. Termodinamički podaci za jodid-peroksid sistem u kiseloj sredini, predstavljeni u formu Latimerovog dijagrama. Svi standardni elektrodni potencijali su preuzeti ili izračunati iz⁸⁰, dok je $E_0(I_{aq}/I) = 1,33 \text{ V}^{154}$

Proces (4.1.4) je iniciranje jedno-elektronskog katalitičkog razlaganja vodonik-peroksida jodidima (do radikalskih vrsta). Proces (4.1.5) je, takođe, jedno-elektronsko disproporcionisanje vodonik-peroksida. Zbog negativnog standardnog redukcionog potencijala E_0 ($\Delta G_0 > 0$, jer $\Delta G_0 = -nFE_0$), oba procesa su energijski nepovoljna, tj. termodinamički nespontana. Za proces (4.1.4) se može reći da je termodinamički povoljniji od procesa (4.1.5), zbog nešto manje negativnog standardnog redukcionog potencijala. Takođe, proces (4.1.5) je manje verovatan zbog stabilnosti čistog vodonik-peroksida (ako isključimo postojanje nečistoća koje bi katalizovale reakciju disproporcionisanja).¹⁵³ Sporo iniciranje radikalskog procesa (4.1.4) je u skladu sa nedostatkom EPR signala do 4 min u ispitivanoj reakciji. Posle ovog, inicijalnog stupnja

koncentracija radikalskih vrsta je određena propagacionim petljama samog reakcionog mehanizma, pri čemu se minimalizira doprinos inicijalnog koraka (4.1.4).

Predloženom reakcijom inicijacije (4.1.4) dobija se hidroksil-radikal, a u sistemu se posle 4 min dominantno detektuje superoksidni radikal, sa najviše 10 % hidroksil radikala. Važno je napomenuti da je HO• radikal jedan od najjačih oksidacionih sredstava sa standardnim redukcionim potencijalom od 2,538 V (Slika 16.). Zbog velike reaktivnosti sa komponentama prisutnim u višku (H_2O_2 i I⁻), koncentracija hidroksil-radikala je jako mala. Mala koncentracija, rezultira i malom akumulacijom sa DEPMPO spinskim hvatačem. Ovo je svakako jedan od razloga zašto je dominantno detektovan HOO• radikal.

Tokom reakcije se burno izdvaja kiseonik. Kao i kod EPR spektra BMPO adukta, i ovde izdvojeni kiseonik u svom osnovnom elektronskom stanju ($^3\Sigma_g^-$), utiče na odnos signal šum, kao i na širinu dobijenih spektralnih linija. Svi prikazani spektri su rezultat delimične optimizacija početnih koncentracija za jodid, kiselinu i peroksid.

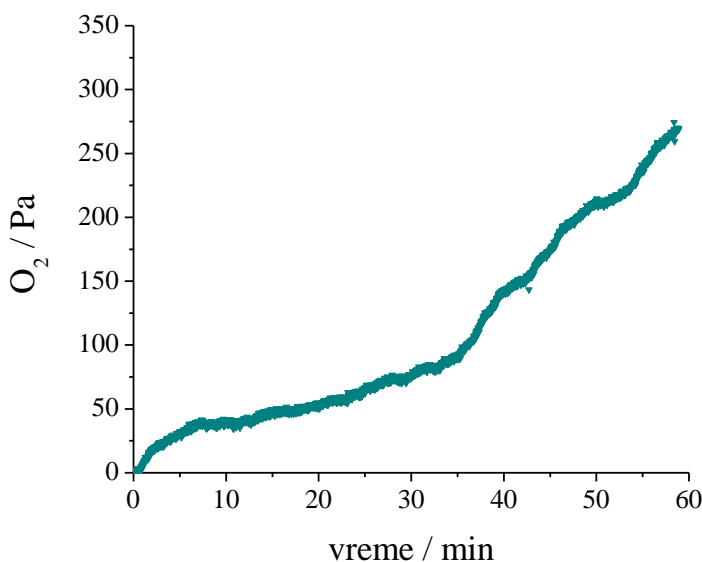
Na osnovu EPR merenja se može zaključiti da reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida sadrži reaktivne kiseonične vrste, od kojih je dominantno detektovan hidroperoksilni radikal (HOO•), dok je hidroksil radikal (HO•) zbog velike reaktivnosti u sistemu prisutan u jako maloj koncentraciji (najverovatnije 10^{-9} mol dm⁻³ i manje). Termodinamičkim razmatranjem može se zaključiti da detekciji superoksidnog radikala, prethodi redukcija vodonik-peroksida i oksidacija jodida, s obzirom da je jodid najredukovaniya jodna vrsta (4.1.4). Takođe, može se zaključiti, da je generisanje radikala spor proces zbog slabog EPR signala dobijenog do 4 min i da je neophodna akumulaciju radikala u dužem vremenskom periodu.¹⁵³

Dobijeni EPR rezultati predstavljaju bazu za modeliranje reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, ali i drugih sistema koji kao podsistem imaju ovu reakciju.

4.2. Eksperimentalni rezultati istovremenog kinetičkog praćenja četiri reakcione vrste: O₂, I⁻, I₂, I₃⁻

Karakteristična vremenska evolucija dobijena za četiri eksperimentalno merene veličine (O₂, I⁻, I₃⁻, I₂, jedan produkt, jedan reaktant i dva reakciona intermedijera) za početni sastav reakcione smeše $[KI]_0 = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_0 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $[H_2SO_4]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, prikazana je na slikama 17-20. Dijagrami su dobijeni primenom eksperimentalne procedure B.

Merenje kiseonika je složen i osetljiv proces, jer je potrebno obezbediti potpuno zatvoren sistem. Izdvojeni kiseonik se direktno meri preko napona odgovarajućeg senzora, a za preračunavanje u jedinice pritiska Pa, koristi se kalibracioni dijagram senzora za pritisak (prilog A.). Eksperimentalna kriva dobijena za kiseonik u ispitivanom sistemu KI-H₂O₂ je prikazana na slici 17.

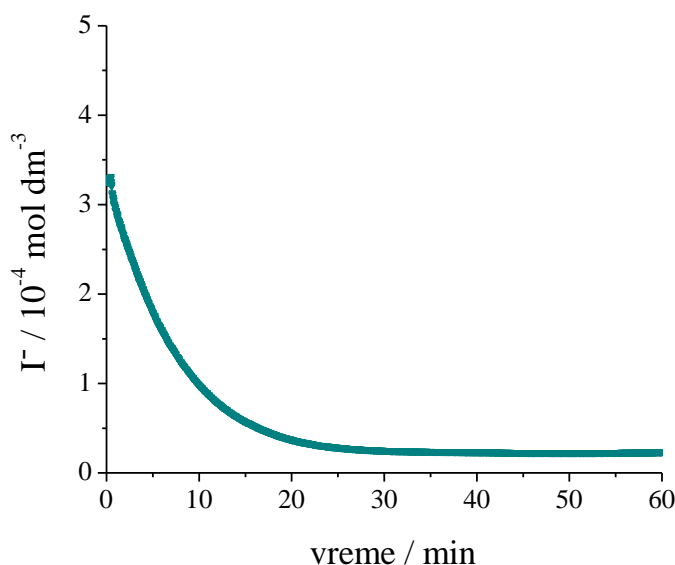


Slika 17. Pritisak izdvojenog gasovitog kiseonika

$$[KI]_0 = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, [H_2O_2]_0 = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ i } [H_2SO_4]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

Pritisak gasovitog produkta, kiseonika, monotono raste za sve eksperimentalne uslove. Prikazana kriva ima dosta šuma s obzirom na malu koncentraciju kalijum-jodida, a zbog toga i malu količinu izdvojenog kiseonika. Šum raste sa primenom manjih ($< 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$) početnih koncentracija kalijum-jodida, pa je ova

koncentracija kalijum-jodida stoga uzeta za minimalnu eksperimentalno praćenu. Takođe, povećana koncentracija jodida katalitički utiče na razlaganje vodonik-peroksida, pri čemu je izdvajanje kiseonika intenzivnije i dobijene eksperimentalne krive su „glatkije“, ali je i koncentracija trijodida povećana iznad oblasti važenja Lambert-Beer-ovog zakona. Isti efekat na kiseonik izaziva i povećanje početne koncentracije vodonik-peroksida.



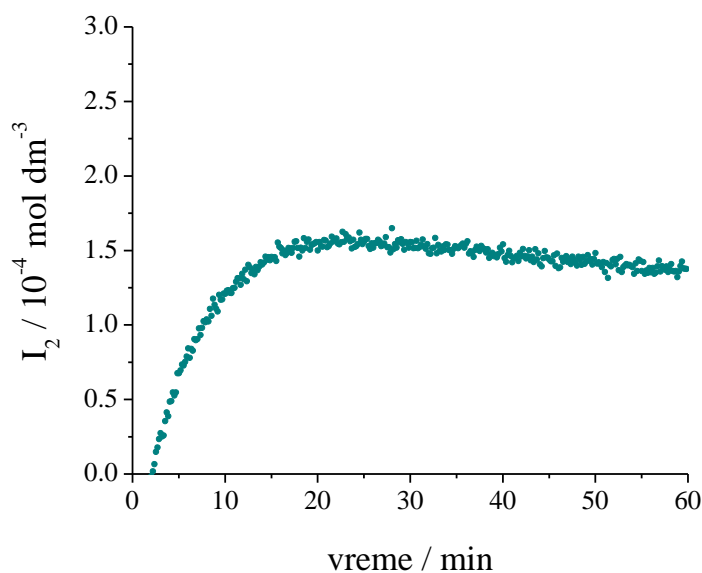
Slika 18. Promena koncentracije I sa vremenom,

$$[KI]_o = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}, [H_2O_2]_o = 0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ i } [H_2SO_4]_o = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$$

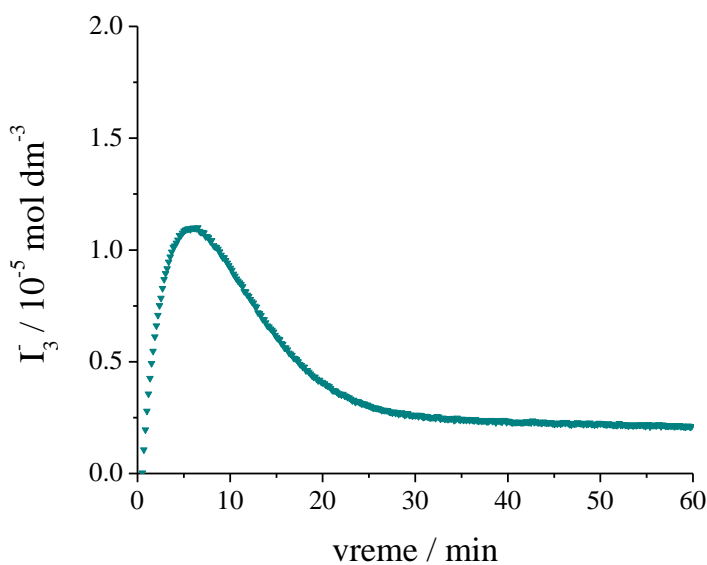
Koncentracija jodida (slika 18.), kao reaktanta, monotono opada za sve eksperimentalne uslove. Koncentracioni profili za ostale intermedijerne jodne vrste, jod i trijodidni kompleks, za date eksperimentalne uslove, prikazani su na slikama 19. i 20.

Interesantno je napomenuti da se pri datim eksperimentalnim uslovima, reakcija između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, duži vremenski period nalazi u ustaljenom stanju sa konstantnim koncentracionim vrednostima za jodide, jod i trijodide. Eksperimentalne krive za promenu koncentracije jodida i joda sa vremenom, monotono dostižu svoje stacionarne vrednosti (slika 18. i 19.), dok krive za trijodidni jon prolaze kroz izraženi maksimum (slika 20.). Koncentracije joda i trijodidnog kompleksa (slike 19. i 20.) su preraćunate korišćenjem *Lambert-Beer*-ovog zakona i pravila o aditivnosti apsorbancije (prilog A.).

Eksperimentalno je primećeno da stacionarna koncentracija I_3^- i I_2 raste sa povećanjem početne koncentracije jodida. Takođe, eksperimentalno je uočen i povećan instrumentalni šum za početne koncentracije jodida veće od $1,5 \cdot 10^{-3}$ M. Ovaj šum je posledica saturacije apsorbancije (Apsorb. > 2) za trijodidni kompleks.



Slika 19. Promena koncentracije I_2 sa vremenom,
 $[KI]_o = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_o = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $[H_2SO_4]_o = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$



Slika 20. Promena koncentracije I_3^- sa vremenom,
 $[KI]_o = 3,27 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $[H_2O_2]_o = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ i $[H_2SO_4]_o = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$

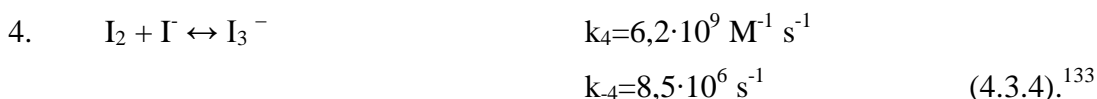
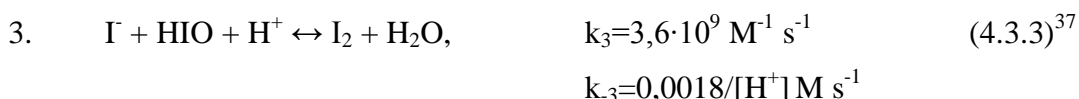
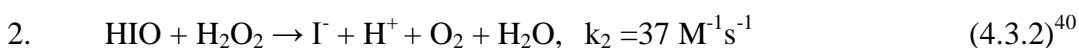
Detekcija radikala u kalijum-jodid-vodonik-peroksid sistemu, kao i simultano praćenje četiri reakcione vrste stvara dobru osnovu za postavku i proveru radikalskog modela.

4.3. Postavka radikalskog modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida

Detekcijom reaktivnih kiseoničnih radikala ($\text{HO}\cdot$ i $\text{HOO}\cdot$) otvorio se novi pravac u modeliranju ispitivane reakcije. U ovom odeljku biće opisane faze postavke radikalskog modela čiju bazu će predstavljati sistem neradikalnih jednačina poznatih iz ranijih istraživanja vezanih za sistem kalijum-jodid – vodonik-peroksid.

4.3.1. Baza modela

Bazu postuliranog modela čine dobro poznate reakcije Liebafsky-og³⁹⁻⁴¹ i Furrow-a³⁷ koje su prikazane u delu o reakciji između jodida i vodonik-peroksida (odeljak 1.5.). Ovde će biti ponovljene i sumirane u tzv. neradikalni model, prvenstveno zbog toga što su sve reakcije u njemu neradikalne. Neradikalni model reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida čine četiri osnovna procesa, od kojih su dva povratna (4.3.1) – (4.3.4):



To su spor proces stvaranja HIO, reakcija nastanka kiseonika, stvaranje joda i građenje trijodidnog kompleksa. Neradikalni model (4.3.1)-(4.3.4) koristiće se i za simuliranje i poređenje sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima za četiri reakcione vrste.

Odgovarjuće brzine procesa 1-4 su:

$$v_1 = k_1[I][H_2O_2]$$

$$v_2 = k_2[HIO][H_2O_2]$$

$$v_3 = k_3[HIO][I^-]$$

i

$$v_{-3} = k_{-3}[I_2]$$

$$v_4 = k_4[I_2][I^-]$$

i

$$v_{-4} = k_{-4}[I_3^-].$$

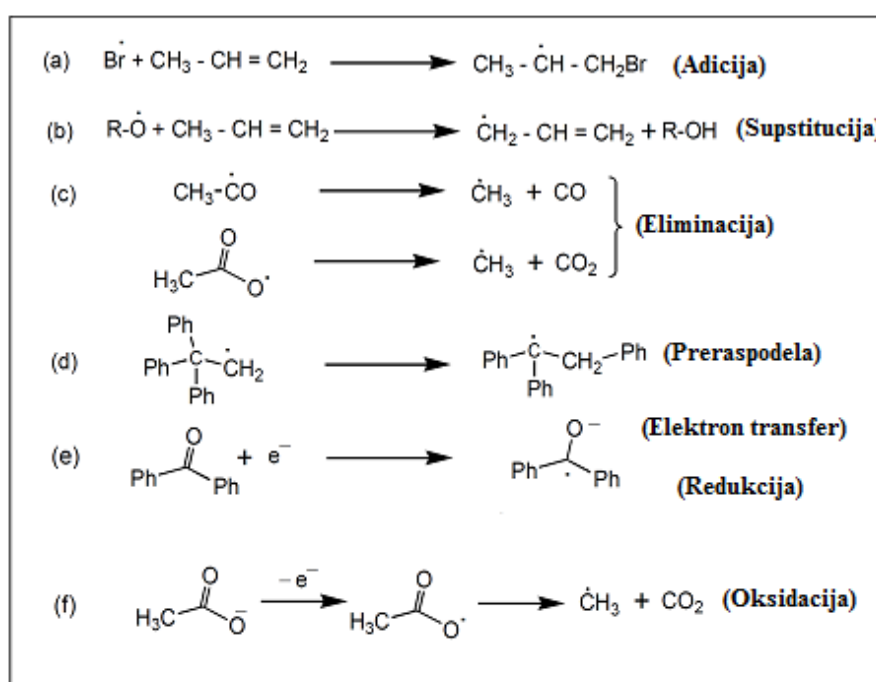
Ukoliko izraz za brzinu procesa ne sadrži eksplicitno vodu ili koncentraciju H^+ jona, koncentracije ovih vrsta su „ušle“ u izraz za konstantu brzine procesa. Važno je napomenuti da je brzina procesa 3, $v_3 = k_3[HIO][I^-]$ nezavisna od koncentracije H^+ jona, ali je zato povratni process, tj. hidroliza joda, $v_{-3} = k_{-3}[I_2] = (0,0018/[H^+])[I_2]$ obrnuto srazmeran koncentraciji vodoničnog jona. Ovaj izraz ustanovljen je empirijski³⁷ i može se primenjivati samo u kiseljoj sredini, međutim donja granica kiselosti do koje se može primenjivati nije određena. Naime, zakon brzine hidrolize joda, u manje kiselim sredinama nije poznat. Sa opadanjem koncentracije H^+ jona (manje kisele sredine, npr. $[H^+] = 10^{-6} \text{ mol dm}^{-3}$), dolazi do naglog porasta formalne konstante brzine k_{-3} (10^6 puta) što simulacije modela čini nepouzdanim. O ovome treba povesti računa pri simuliranju modela, kako neradikalnog, tako i ovde predloženog radikalnog.

4.3.2. Opšte karakteristike radikalnih reakcionih sistema

Da bi se postulirao radikalni model reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, neophodno je poznavanje opštih karakteristika radikalnih reakcionih sistema. Homolitičko raskidanje veze je jedan od glavnih načina dobijanja slobodnih radikala. Takođe, dobro poznavanje energije disocijacije, različitih kovalentnih veza i faktora koji utiču na stabilnost formiranog radikala od ključne su važnosti za razumevanje radikalnih reakcija.

Međutim, homolitičko raskidanje kovalentne veze nije i jedini način za dobijanje slobodnih radikala. Radikali mogu da nastanu i u jednoelektronskim procesima oksidacije ili redukcije atoma ili molekula (Slika 21.). Važna osobina radikalskih reakcionih sistema je da jednom dobijene radikalske vrste mogu same sebe da generišu u procesima sa grananjem ili običnim lančanim reakcijama. Slobodni radikali, uključujući i kiseonik, mogu da reaguju na mnogo načina, intermolekulski ili intramolekulski da bi nastali drugi slobodni radikali. Takođe, slobodni radikali mogu da učestvuju u radikalskoj adiciji ili radikalskoj supstituciji, pri čemu nastaju novi radikalski intermedijeri (Slika 21.). Ovi procesi su sastavni deo radikalskih reakcija.

21;51;56

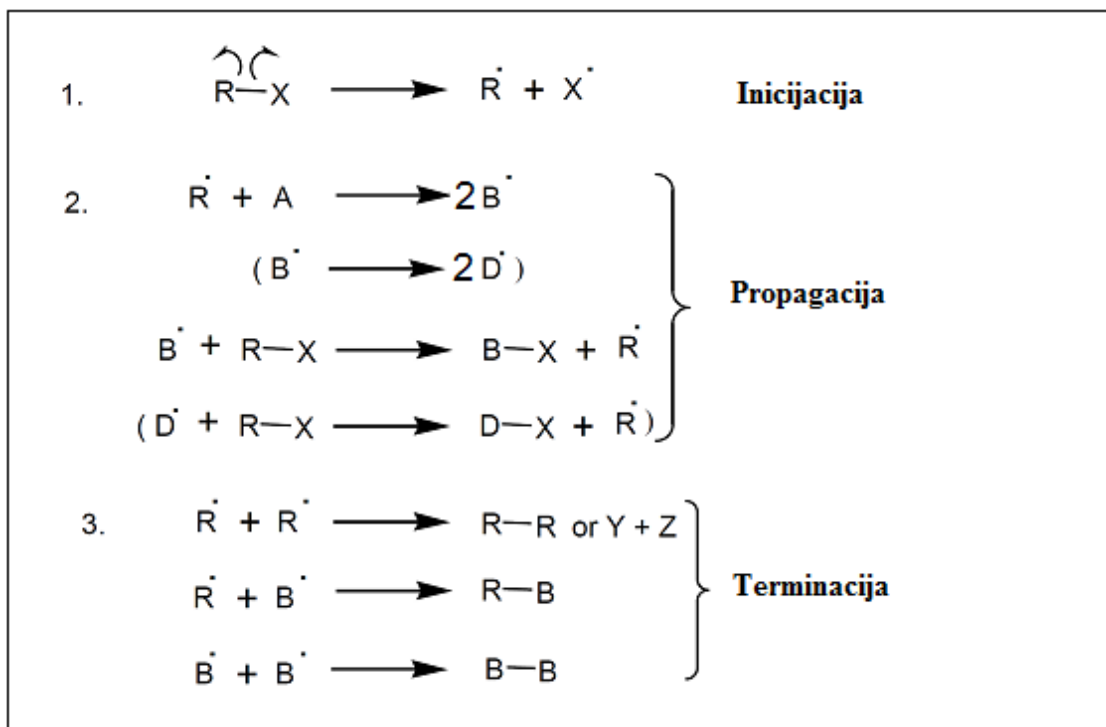


Slika 21. Mogući procesi generisanja radikalskih vrsta⁵¹

Reakcije, u kojima učestvuju slobodni radikali, su podeljene na tri različita procesa (Slika 22.). To su: inicijacija, propagacija i terminacija.^{21;155}

Pod pojmom inicijacije ili iniciranja radikalskih reakcija, podrazumevaju se one reakcije koje započinju radikalski proces. Inicijacija uključuje formiranje slobodnih radikala najčešće iz stabilnih reakcionih vrsta atoma ili molekula (Slika 22., reakcija 1.).

Propagacija je takav set radikalnih jednačina u kojima broj radikalnih vrsta raste (Slika 22). To znači da, inicijalno stvoreni radikali ulaze u reakcije, pri čemu se mogu transformisati u drugi radikal ili može nastati više radikala.



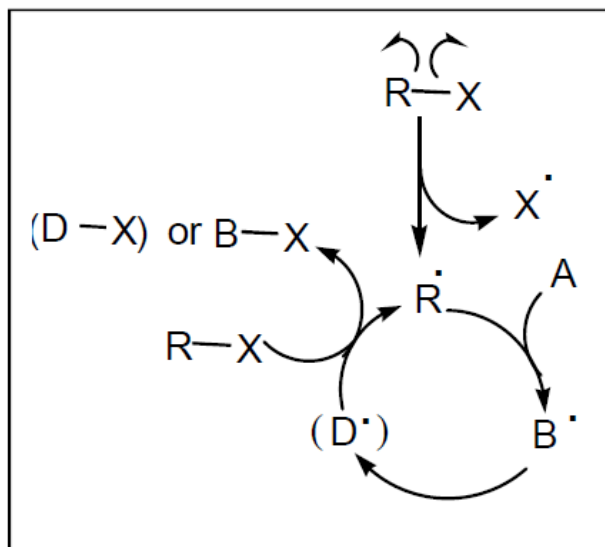
Slika 22. Inicijacija, propagacija i terminacija u radikalnim reakcionim sistemima⁵¹

U procesu terminacije dolazi do rekombinacije radikala i građenja stabilnih reakcionih vrsta (Slika 22.) ili do deaktiviranja radikala na zidovima suda.

Zbog toga što reaktivni radikalni produkt ili međuprodukt prouzrokuje dalje reakcije, niz reakcija u kojima učestvuju radikali zovu se i lančane reakcije. Ukupna brzina nekog reakcionog procesa u kome postoje ova tri karakteristična stupnja: početak lanca (inicijacija), razvoj i grananje (lanac se grana kada jedna reaktivna vrsta daje dve reaktivne vrste) (propagacija), i prekid lanca (terminacija), zavisiće od međusobnog odnosa ovih brzina.¹⁵⁵

Inicijacija se najčešće vrši homolitičkim raskidanjem kovalentne veze, pa ovaj proces zahteva znatnu količinu energije i kinetički je spor. Takođe treba napomenuti, da energija veze između dva kovalentno vezana atoma zavisi od strukture molekula kao

celine, a ne samo od identiteta dva vezana atoma. Što je energija utošena za raskidanje veze veća, to su nastali radikali reaktivniji i obrnuto.



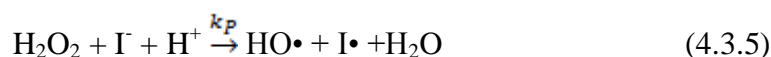
Slika 23. Prikaz radikalne petlje⁵¹

Bez procesa iniciranja, svakako da ne bi ni bilo radikalnih reakcija, ali drugi proces – propagacija je jezgro svakog radikalnog reakcionog sistema. Dobrim razumevanjem ovog procesa može se izvršiti predviđanje krajnjeg toka ukupne reakcije. Ukoliko je moguće kontrolisati propagacioni stupanj moguće je i uticati na tok ukupne reakcije, tj. čitavu reakciju kreirati u željenom smeru. Određeni radikali se propagacijom mogu regenerisati nebrojeno puta (slika 23. radikal R•). Međutim, broj ponavljanja zavisice od početne koncentracije reaktanata, kao i od koncentracije svih radikala u sistemu, tj. od odnosa brzina propagacionog i terminacionog stupnja. Ukoliko dođe do naglog povećanja koncentracije radikala, to će se svakako održiti na koncentraciju ostalih reakcionih vrsta, tj. može doći do naglog porasta ili smanjenja određenih reakcionih vrsta u sistemu. Zbog ove „obnavljajuće“ prirode radikalne reakcije se predstavljaju i u vidu radikalne petlje (Slika 23.). Propagacione reakcije su uglavnom egzotermne reakcije.

4.3.3. Faza inicijacije u modelu reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida

Neradikalski model reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na sobnoj temperaturi, činiće postojeći, literaturno opšte prihvaćen, neradikalski set jednačina. Detekcija radikala HO• i HOO• EPR metodom, uslovljava neminovno proširivanje postojećeg neradikalskog seta jednačina. Naime, detkcija radikala uvodi sasvim novi pristup u modeliranju ove reakcije. S obzirom da detektovani radikali predstavljaju valentno-nezasićene čestice i jako su reaktivne hemijske vrste, njihovo učešće u lančanim reakcijama je neosporno. Stoga, u procesu modeliranja reakcije između jodida i vodonik-peroksida, potrebno je „ispoštovati“ osnovne faze radikalskih reakcionih sistema: inicijaciju, propagaciju i terminaciju.

Šta će biti reakcija inicijacije u radikalskom modelu? Osnovna pretpostavka ovog rada je da je izvor radikala ujedno, i odlučujući stupanj reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, tj. reakcija (4.3.1) ili prva reakcija neradikalskog modela.¹⁵³ Na ovo ukazuje slab EPR signal dobijen do 4 min reakcije, tj. na osnovu EPR merenja zaključuje se da se radikali sporo generišu u prvim minutima reakcije. Takođe, kinetički spor proces je i termodinamički nepovoljan, dok obrnut slučaj ne mora da važi. Ako pogledamo reakciju (4.3.1.) stvaranja hipojodaste kiseline, HIO, dvoelektronskom oksidacijom jodida, standardni redukcionni potencijal ove reakcije je $E_0 > 0,77$ V što ukazuje na termodinamički povoljan proces a pošto je $E_0 > 0,6$ V, može se očekivati da je ovo i kinetički brz proces (odjeljak 1.3), a ipak reakcija se odvija sporo i po nalazima Liebhafskog⁴¹ i Hansena¹²⁷ To jasno pokazuje da je dvoelektronski proces oksidacije jodida do HIO (4.3.1), iniciran pretpostavljenim sporim jednoelektronskim procesom (4.3.5) (Slika 16. Latimerov dijagram):

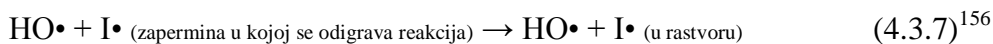


Ova reakcija je već razmatarana kao jedan od mogućih inicijalnih procesa kalijum-jodid – vodonik-peroksid reakcije (4.1.4.), a ovde je prihvaćena za reakciju inicijacije. Negativna vrednost standardnog redukcionog potencijala ukazuje da je ova reakcija termodinamički nepovoljna ($E_0 = -0,34$ V) i stoga spora.

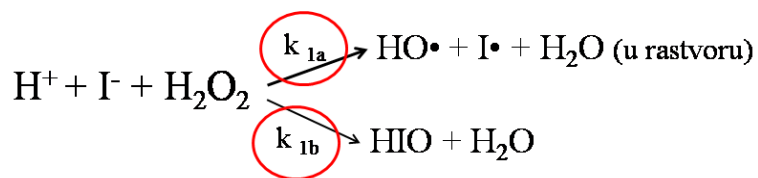
Važno je napomenuti da proces (4.3.5) određuje inicijalnu brzinu gubljenja reaktanata, k_p . Hidroksil radikali, nastali tokom procesa inicijacije, su jako reaktivne vrste $E_0(\text{HO}\cdot/\text{H}_2\text{O}) = 2.813 \text{ V}$ (Slika 16.). Radikal $\text{HO}\cdot$ se formira istovremeno sa $\text{I}\cdot$ radikalom u maloj zapremini određenoj dijametrom sudara dobijenih radikalskih vrsta. Zbog male zapremine, a velike reaktivnosti $\text{HO}\cdot$, u ovom radu se pretpostavlja da će deo nastalih $\text{HO}\cdot$ radikala momentalno oksidovati $\text{I}\cdot$ radikal do HIO ($E_0(\text{HIO}/\text{I}\cdot) = 0.66 \text{ V}$) (4.3.6):



Međutim, deo $\text{HO}\cdot$ i $\text{I}\cdot$ radikala će u pravcu koncentracionog gradijenta, kao vučne sile, napustiti zapreminu u kojoj se odvija reakcija i ući u ostatak rastvora (4.3.7). Ovaj mali broj radikala koji napusti deo zapremine u kojoj se odvija reakcija, reaguje sa komponentama prisutnim u rastvoru i obezbeđuje dalje propagacionu fazu.



Odlučujući stupanj (4.3.1) reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, pronađen od strane Liebhafskog, određuje početnu brzinu gubljenja reaktanata i konstantu brzine odlučujućeg stupnja $k_p = 0,0115 + 0,175 [\text{H}^+]$, ali proizvod ove reakcije nije samo HIO , već i deo $\text{I}\cdot$ i $\text{HO}\cdot$ radikla koji napuste zapreminu odigravanja reakcije. Što znači da se odlučujući stupanj ispitivane reakcije, odvija kroz dva paralelna procesa (slika 27.) u jednom nastaje HIO (4.3.6), a u drugom slobodni radikali $\text{HO}\cdot$ i $\text{I}\cdot$ u rastvoru (4.3.7).¹⁵⁶



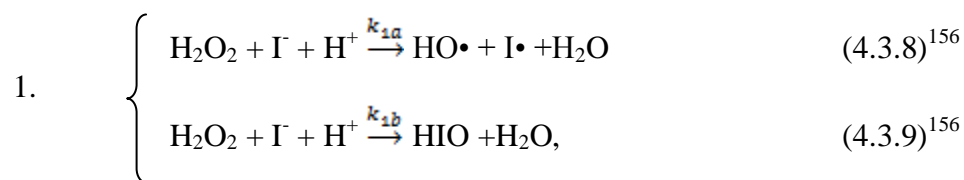
Slika 27. Podela odlučujućeg stupnja ispitivane reakcije na dva paralelna procesa, u jednom nastaje HIO , a u drugom se dobijaju slobodni radikali $\text{HO}\cdot$ i $\text{I}\cdot$.

Formalni opis ovakvog paralelnog odvijanja reakcije (4.3.1) se može uvesti preko odgovarajućih udela, gde Y i X reprezentuju frakciju reaktanata koja prelazi u HIO po jednoj grani i HO• i I• radikale u rastvor po drugoj grani. Tada će zbir ovih frakcija biti normiran na 1, tj. X+Y=1, a formalne konstante brzine procesa $k_{1b} = Y(0,0115 + 0,175 [H^+])$ i $k_{1a} = X(0,0115 + 0,175 [H^+])$, odgovarajući umnožci konstante brzine odlučujućeg stupnja. To znači da formalne konstante brzine paralelnih procesa ne mogu prevazići konstantu brzine odlučujućeg stupnja (4.3.1) koju je izmerio Liebhafsky, ($k_1 = k_p = 0,0115 + 0,175 [H^+]$) pa je $k_1 = k_{1a} + k_{1b}$. Ovim je takođe, očuvana početna brzina čitavog procesa $v_0 = k_1 [I^-][H_2O_2]$, ali i ustanovljeni redovi reakcija¹²⁷ u odnosu na jodid i vodonik-peroksid $v_0 = (k_{1a} + k_{1b})[I^-][H_2O_2]$.

Nov kinetički pristup predstavljen u ovoj tezi je objavljen u radu.¹⁵⁶ Ovaj pristup uvodi dve nove formalne konstante k_{1a} i k_{1b} , koje se optimizuju do najboljih poklapanja sa dobijenim eksperimentalnim rezultatima za četiri eksperimentalno praćene reakcione vrste. Tokom simuliranja radikalskog modela, zbog linearne zavisnosti formalnih konstanti paralelnih procesa, $k_{1b} = k_1 - k_{1a}$, i $X=1-Y$, efektivno se fituje samo jedna konstanta.

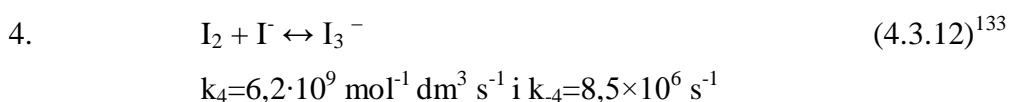
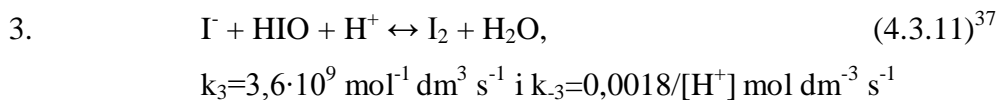
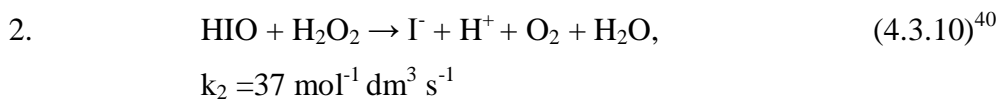
4.3.4. Predloženi set jednačina radikalskog modela (postuliran radikalski model)

Do sada smo pokazali da u sastav radikalskog modela reakcije između kalijum-jodid i vodonik-peroksida u kiseloj sredini, ulazi reakcija odlučujućeg stupnja podeljena na dva paralelna procesa (4.3.8) i (4.3.9)¹⁵⁶:

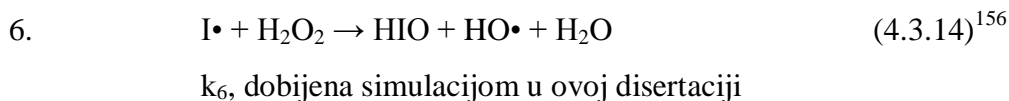
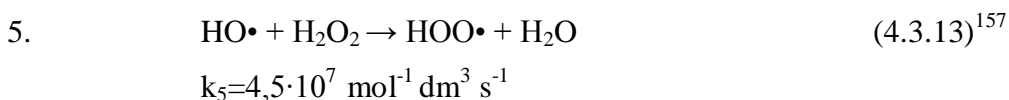


$$k_{1b} = (0,0115 + 0,175 [H^+]) - k_{1a}$$

Takođe, bazu predloženog radikalskog modela čine neradikalske jednačine blisko povezane sa ovim procesom (4.3.2)-(4.3.4), koje će zbog preglednosti radikalskog modela ovde biti ponovljene:



Reakcija (4.3.8) je reakcija inicijacije, kojom nastaju HO• i I• radikalske vrste. Šta se dešava dalje sa ovim radikalima? Prisustvo radikalskih vrsta neizbežno komplikuje modeliranje realnog reakcionog mehanizma. Prvenstveno zbog toga što slobodni radikali pokazuju veliku reaktivnost i reaguju gotovo sa svakom hemijskom vrstom na koju bi u sistemu „naišli“. Takođe, prisustvo slobodnih radikala, ima za posledicu i veliku verovatnoću ukrštanja različitih reakcionih tokova i procesa. Zbog svega rečenog, za dalji razvoj minimalnog radikalskog modela (sa akcentom na minimalni), predloženo je da radikali generisani u reakciji 1a (4.3.8), dominantno reaguju sa komponentama prisutnim u velikom višku (ove komponente su, svakako, vodonik-peroksid, kalijum-jodid i jod). Takođe, izbor ovih reakcija je zavisio i od brzine odgovarajućih stupnjeva, pa su u obzir uzete samo radikalske reakcije sa komponentama u višku i sa velikom brzinom, reakcije sa rednim brojem 5-11 u modelu koji sledi ili (4.3.13)-(4.3.19).^{69;154;157-160} Ove reakcije čine propagacionu fazu, radikalskog lančanog mehanizma.



7. $\text{H}^+ + \text{HO}\cdot + \text{I}^- \rightarrow \text{I}\cdot + \text{H}_2\text{O}$ (4.3.15)¹⁵⁴
 $k_7 = 1 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
8. $\text{HO}\cdot + \text{I}_2 \rightarrow \text{HIO} + \text{I}\cdot$ (4.3.16)¹⁵⁴
 $k_8 = 1,1 \cdot 10^{10} \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
9. $\text{HOO}\cdot + \text{I}_2 \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{I}_2\cdot^-$ (4.3.17)¹⁵⁴
 $k_9 = 1,8 \cdot 10^7 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
10. $\text{I}\cdot + \text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2\cdot^-$ (4.3.18)¹⁵⁸
 $k_{10} = 8,8 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
 $k_{-10} = 8,8 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 / 1,28 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1} = 6,88 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$
11. $\text{I}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{HOO}\cdot + 2\text{I}^- + \text{H}^+$ (4.3.19)^{159;160}
 $k_{11} = 1 \cdot 10^2 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$

Iako (4.3.9), reakcija 11. u modelu, ima malu konstantu brzine u odnosu na druge radikalne reakcije, ona doprinosi radikalnoj petlji i fazi propagacije, jer uklanja $\text{I}_2\cdot^-$ iz sistema, pri čemu nastaje detektovani superoksidni radikal, koji ulazi u radikalnu petlju i stvara više kiseonika (reakcija 9 u modelu).

Važno je napomenuti, pri postavljanju minimalnog radikalnog modela i bitnih propagacionih petlji, zanemarena su viša oksidaciona stanja jodnih vrsta ($\text{IO}\cdot$, HIO_2 , $\text{IO}_2\cdot$, IO_3^- , ...). Opravdanje se nalazi u sledećim činjenicama:

- a) velika početna koncentracija jodida utiče na brzu redukciju formiranog HIO do I_2 , (4.3.11) reakcija 3. u modelu, tj. nastali HIO brzo prelazi u jod, pa ga nema u dovoljnoj količini (ne akumulira se), da bi se u znatnoj meri oksidovao do viših jodnih stanja.

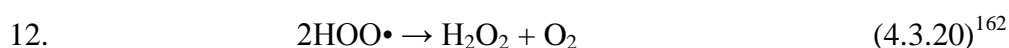
- b) takođe, na kraju observacionog vremena $t = 3600$ s, može se proceniti na osnovu eksperimetalnih podataka da je količina jodida koja je transformisana u viša oksidaciona stanja veoma mala.

$$[\text{I}^-]_0 - [\text{I}^-]_t - 2[\text{I}_2]_t - 3[\text{I}_3^-]_t = [\text{HIO}]_t + [\text{viša oksidaciona stanja joda}]$$

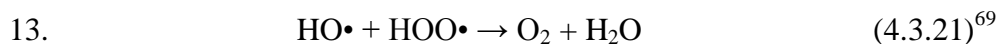
$$[\text{HIO}]_t + [\text{viša oksidaciona stanja joda}] < 9 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}, \text{ }^{156;161}$$

- c) Za date uslove: eksperimentalnu temperaturu $T_{\text{exp}} = 25$ °C, početne koncentracije kalijum-jodida i vodonik-peroksida, kao i za dato vreme posmatranja, kalijum-jodid – vodonik-peroksid sistem pokazuje samo monotonu evoluciju, tj. registruje se neoscilatorna dinamika. Oscilatorna dinamika (koja uključuje viša oksidaciona stanja joda) pojavljuje se pri različitom sastavu kalijum-jodid – vodonik-peroksid sistema, ali i na mnogo višim temperaturama, $T_{\text{osc}} = 60$ °C. ¹⁴⁶

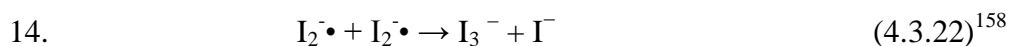
I na kraju, svaki radikalski model mora da sadrži reakcije terminacije radikalskih vrsta (reakcije 12-14). Postulirani minimalni radikalski model razmatra samo brze reakcije uklanjanja radikala iz propagacionih radikalskih petlji (4.3.20)-(4.3.22)^{145,146,150}:



$$k_{12} = 7,6 \cdot 10^5 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{13} = 6,6 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$



$$k_{14} = 2,3 \cdot 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

U reakciji 12. i 13. po literaturi,^{145;146} moguće je dobijanje singletnog kiseonika. Nastali singletni kiseonik bi produžio propagacionu fazu i formirao više radikala.¹⁶³ Međutim njegovo prisustvo u predloženom radikalskom modelu, nije mnogo menjalo izgled dobijenih simuliranih krivih, pa su zbog konstrukcije minimalnog radikalskog modela reakcije sa singletnim kiseonikom zanemarene. Takođe, singletni kiseonik se

lako energijski deaktivira u interakciji sa okružujućom vodom i prelazi u svoje osnovno tripletno stanje, dok voda „upija“ višak energije. ¹⁶³

Radi lakše preglednosti, predloženi radikalski model sumiran je i tabelarno. Iz tabele 7. jasno se uočava da se radikalski model sastoji iz 18 reakcija (računajući i povratne). Takođe, od 18 prisutnih konstanti brzina, 15 konstanti je preuzeto iz literature, a samo su tri konstante (k_{1a} , k_{1b} , k_6 pri čemu su k_{1a} i k_{1b} linearno zavisne) procenjene u optimizacionom procesu tokom simulacija.

Odgovarajuće brzine procesa (1a-14) su:

$$v_{1a}=k_{1a}[I][H_2O_2] \quad \text{i} \quad v_{1b}=k_{1b}[I\cdot][H_2O_2]$$

$$v_2=k_2[HIO][H_2O_2]$$

$$v_3=k_3[I][HIO] \quad \text{i} \quad v_{-3}=k_{-3}[I_2]$$

$$v_4=k_4[I][I_2] \quad \text{i} \quad v_{-4}=k_{-4}[I_3^-]$$

$$v_5=k_5[HO\cdot][H_2O_2]$$

$$v_6=k_6[I][HO\cdot]$$

$$v_7=k_7[I_2][HO\cdot]$$

$$v_8=k_8[I_2][HOO\cdot]$$

$$v_9=k_9[I_2][I\cdot] \quad \text{i} \quad v_{-9}=k_{-9}[I_2\cdot^-]$$

$$v_{10}=k_{10}[I_2][HO\cdot]$$

$$v_{11}=k_{11}[HOO\cdot]^2$$

$$v_{12}=k_{12}[HOO\cdot][HO\cdot]$$

$$v_{13}=k_{13}[I_2\cdot^-]^2.$$

Konstante brzina reakcija neradikalskog i radikalskog modela su neophodni parametri za simuliranje procesa.

Tabela 7. Reakcije radikalskog modela

$H^+ + \Gamma + H_2O_2 \rightarrow I\cdot + HO\cdot + H_2O$	$k_{1a}=\text{dobijeno u ovom radu}$	(1a)
$H^+ + \Gamma + H_2O_2 \rightarrow HIO + H_2O$	$k_{1b}=(0.0115+0.175[H^+])\cdot k_{1a} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(1b)
$HIO + H_2O_2 \rightarrow \Gamma + H^+ + O_2 + H_2O$	$k_2 = 37 \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$	(2)
$\Gamma + HIO + H^+ \leftrightarrow I_2 + H_2O$	$k_3=3,6\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-3}=0,0018/H^+ \text{ M s}^{-1}$	(3)
$I_2 + \Gamma \leftrightarrow I_3^-$	$k_4=6,2\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-4}=8,5\cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$	(4)
$HO\cdot + H_2O_2 \rightarrow HOO\cdot + H_2O$	$k_5=4,5\cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(5)
$I\cdot + H_2O_2 \rightarrow HIO + HO\cdot$	$k_6=\text{dobijeno u ovom radu}$	(6)
$HO\cdot + \Gamma + H^+ \rightarrow I\cdot + H_2O$	$k_7=1\cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(7)
$HO\cdot + I_2 \rightarrow HIO + I\cdot$	$k_8=1,1\cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(8)
$HOO\cdot + I_2 \rightarrow O_2 + H^+ + I_2\cdot$	$k_9=1,8\cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(9)
$I\cdot + \Gamma \leftrightarrow I_2\cdot$	$k_{10}=8,8\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ $k_{-10}=6,88\cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(10)
$I_2\cdot + H_2O_2 \rightarrow HOO\cdot + 2\Gamma + H^+$	$k_{11}=10^2 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(11)
$2HOO\cdot \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$k_{12}=7,6\cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(12)
$HO\cdot + HOO\cdot \rightarrow O_2 + H_2O$	$k_{13}=6,6\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(13)
$I_2\cdot + I_2\cdot \rightarrow I_3^- + \Gamma$	$k_{14}=2,3\cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$	(14)

4.4. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih numeričkom integracijom neradikalskog i radikalskog modela

4.4.1. Numerička integracija neradikalskog i radikalskog modela

Pored izraza za brzinu reakcija i odgovarajućih konstanti brzina, neophodan je sistem odgovarajućih diferencijalnih jednačina kojima se opisuje dinamičko stanje sistema. Ove diferencijalne jednačine predstavljaju promenu koncentracije svake reakcione hemijske vrste sa vremenom. Ukoliko, određena komponenta u datom stupnju nastaje, brzina promene njene koncentracije je pozitivna, a ukoliko nestaje (troši se), brzina promene njene koncentracije po važećoj konvenciji označava se znakom minus.

Kinetičke (diferencijalne) jednačine na osnovu kojih se dobija vremenska evolucija svih komponentata neradikalskog modela (1-4) su:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -v_1 + v_2 - v_3 + v_{-3} - v_4 + v_{-4}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -v_1 - v_2$$

$$\frac{d[HIO]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 + v_{-3}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = v_2$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 + v_{-4}$$

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = v_4 - v_{-4}$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -v_1 + v_2 - v_3 + v_{-3}$$

Neophodne diferencijalne jednačine čijim rešavanjem se dobija vremenska evolucija svih komponentata postuliranog radikalskog modela (1a-14) su:

$$\frac{d[I^-]}{dt} = -v_{1a} - v_{1b} + v_2 - v_3 + v_{-3} - v_4 + v_{-4} - v_7 - v_{10} + v_{-10} + 2v_{11} + v_{14}$$

$$\frac{d[H^+]}{dt} = -v_{1a} - v_{1b} + v_2 - v_3 + v_{-3} - v_7 + v_9 + v_{11}$$

$$\frac{d[H_2O_2]}{dt} = -v_{1a} - v_{1b} - v_2 - v_5 - v_6 + v_{12} - v_{11}$$

$$\frac{d[HIO]}{dt} = v_{1b} - v_2 - v_3 + v_{-3} + v_6 + v_8$$

$$\frac{d[I^\bullet]}{dt} = v_{1a} - v_6 + v_7 + v_8 - v_{10} + v_{-10}$$

$$\frac{d[HO^\bullet]}{dt} = v_{1a} - v_5 + v_6 - v_7 - v_8 - v_{13}$$

$$\frac{d[O_2]}{dt} = v_2 + v_9 + v_{12} + v_{13}$$

$$\frac{d[I_2]}{dt} = v_3 - v_{-3} - v_4 + v_{-4} - v_8 - v_9$$

$$\frac{d[I_3^-]}{dt} = v_4 - v_{-4} + v_{14}$$

$$\frac{d[HOO^\bullet]}{dt} = v_5 - v_9 + v_{11} - 2v_{12} - v_{13}$$

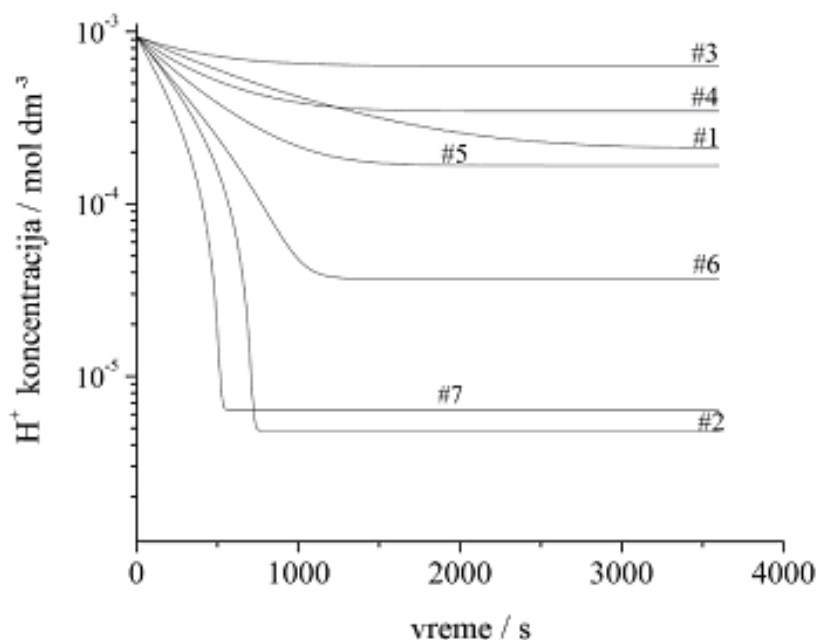
$$\frac{d[I_2^{-\bullet}]}{dt} = v_9 + v_{10} - v_{-10} - v_{11} - 2v_{14}$$

Ove jednačine se rešavaju numerički. Iako se numeričkom integracijom dobija vremenska evolucija svih komponenta prisutnih u modelu, zbog toga što se eksperimentalno prate I^- , I_2 , I_3^- i O_2 biće prikazane, upoređivane i diskutovane samo ove hemijske vrste. U literaturi je uobičajeno da se poređenja numeričkih simulacija rade samo za I^- i /ili I_2 koji se relativno lako eksperimentalno prate. Poređenje sa još dva dodatna parametra u ovom radu daje dodatnu "težinu" prikazanom pristupu.

Već je napomenuto, da pažnju treba obratiti na koncentraciju H^+ jona tokom simuliranja, jer preko formalne konstante jodne hidrolize utiče na brzinu procesa. Ako koncentracija H^+ jona naglo padne u sistemu dolazi do drastičnog porasta konstante brzine k_3 (i u neradikalnom i u radikalnom modelu) jer je obrnuto srazmerna koncentraciji H^+ ($k_3=0,0018/[H^+]$ mol dm⁻³ s⁻¹). S obzirom da donja granica primene Furrow-ovog izraza za konstantu brzine hidrolize, nije ustanovljena, pad kiselosti može da unese nepouzdanost u simulirane rezultate. Ako se uzme u obzir da je početna koncentracija jodida ($\approx 10^{-3}$ mol dm⁻³) u eksperimentima, prikazanim u ovom radu, bliska početnoj koncentraciji H^+ jona, ($[H^+]_0 = 9,38 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³), nastanak velike količine joda ($v_1 + v_3 \rightarrow 2H^+ + 2I^- + H_2O_2 \rightarrow I_2 + 2H_2O$) može da potroši znatnu količinu vodoničnog jona, a time i veštački ubrza hidrolizu joda. Promene koncentracije vodoničnog jona, dobijene integracijom neradikalnog modela, za date eksperimentalne uslove (tabela 8.), prikazane su na slici 24.

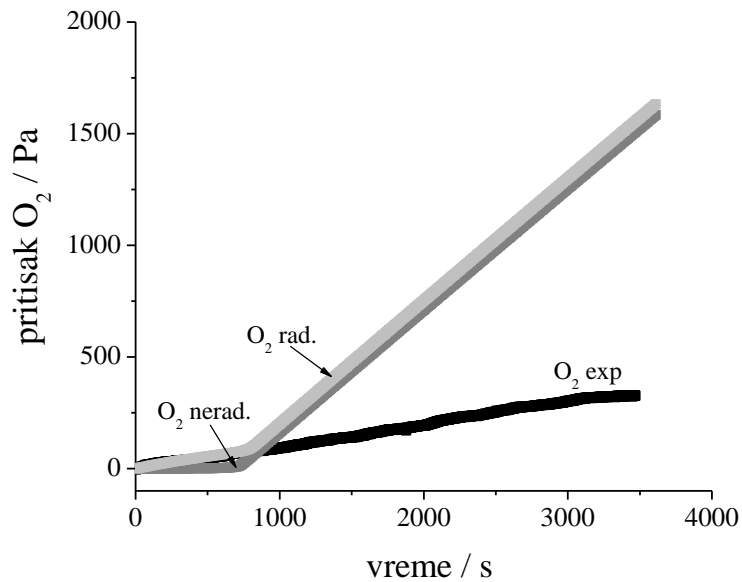
Tabela 8. Uslovi korišćeni za eksperimentalno praćenje četiri reakcione vrste i simuliranje neradikalnog i radikalnog modela, realna $[H^+]_0=9,38 \cdot 10^{-4}$ mol dm⁻³, dobijena je disocijacijom sumporne kiseline (prilog A.) i ista je za sve eksperimente #1-7.

Eksp. #	$[H_2O_2]_0 / \text{mol dm}^{-3}$	$[KI]_0 / 10^{-4} \text{mol dm}^{-3}$
1	0,05	7,94
2	0,08	13,80
3	0,1	3,27
4	0,1	6,38
5	0,1	8,46
6	0,1	10,76
7	0,12	13,28

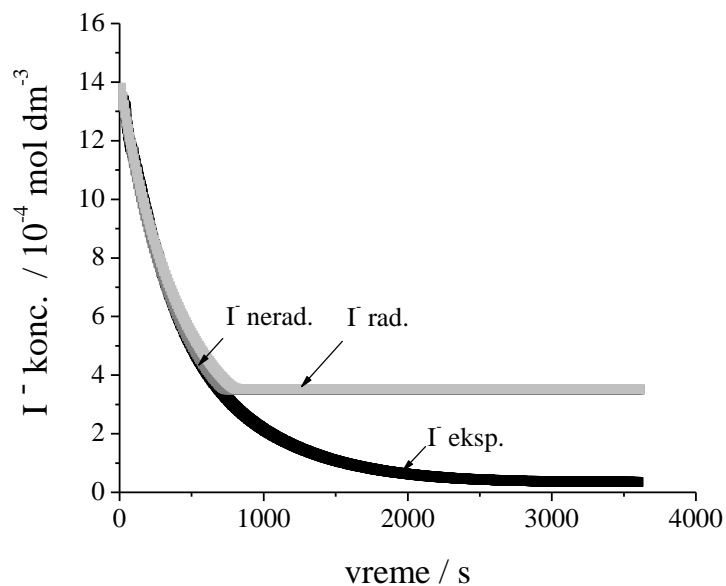


Slika 24. Promena koncentracije vodoničnog jona, dobijena simulacijom neradikalskog modela za eksperimente #1-7. Eksperimenti #2 i #7 ukazuju na devijaciju modela prouzrokovanu veštačkim povećanjem hidrolize joda

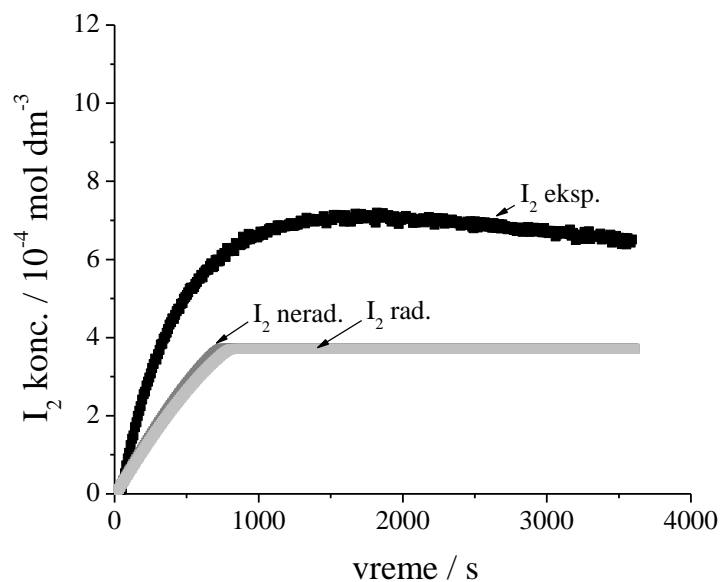
Strm pad je zaista primećen za najveće koncentracije jodida (#2 i #7). Ovakav pad koncentracije vodoničnih jona prati i veliko odstupanje za pritisak kiseonika, koncentraciju jodida, joda i trijodida (Slike 25.-28.), ukazujući na ograničenu upotrebu konstante brzine jodne hidrolize prilikom simuliranja kako neradikalskog, tako i radikalskog modela za postavljene eksperimentalne uslove #2 i #7. Na slikama 25.-28. predstavljeni su eksperimentalni rezultati, ali i rezultati dobijeni numeričkom integracijom i neradikalskog i radikalskog modela za uslove primenjene u eksperimentu #2, za četiri eksperimentalno praćene vrste O_2 , I , I_2 i I_3^- . Integracija radikalskog modela za eksperiment #2 izvršena je za $Y=0,9862$, $k_6=10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$.



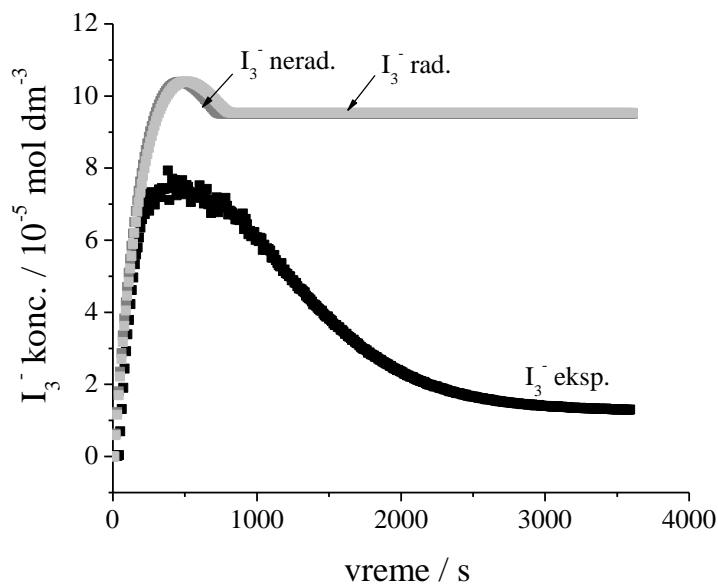
Slika 25. Pritisak kiseonika dobijen u eksperimentu #2 i rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalnog i radikalnog modela. Uočljiv nagli skok pritiska O_2 kod oba modela kao posledica smanjenja $[H^+]$ jona i veštački ubrzane hidrolize joda



Slika 26. Promena koncentracije jodida u eksperimentu #2 i rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalnog i radikalnog modela. Uočljiv nagli pregib konc. I^- kod oba modela kao posledica veštački ubrzane hidrolize joda



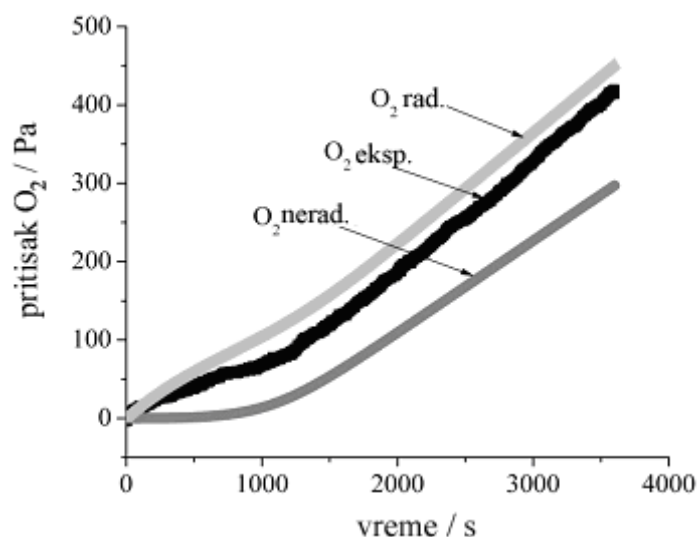
Slika 27. Promena koncentracije joda u eksperimentu #2 i rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalskog i radikalskog modela. Uočljiv nagli pregib konc. I_2 kod oba modela kao posledica veštački ubrzanе hidrolize joda



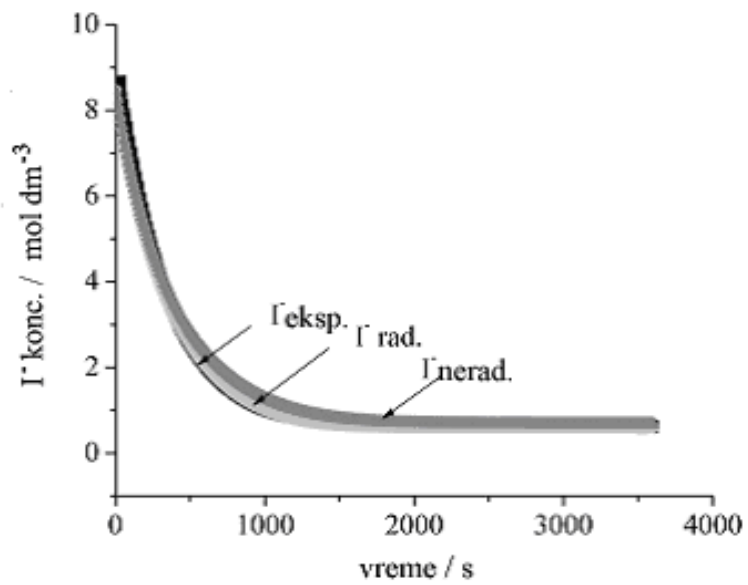
Slika 28. Promena koncentracije trijodida u eksperimentu #2 i rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalskog i radikalskog modela. Uočljiv nagli pregib konc. I_3^- kod oba modela kao posledica veštački ubrzanе hidrolize joda

Dobijeni rezultati, osim što isključuju eksperimente #2 i #7 iz numeričke integracije neradikalskog i radikalskog modela, takođe sugerišu i grnicu za primenu izraza za brzinu jodne hidrolize do $[H^+] \approx 4 \cdot 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$ (slika 24.), ali i pokazuju da vremenska evolucija H^+ jona zavisi od početne koncentracije reakcione smeše. Uticaj H^+ jona na jodnu hidrolizu je manje izražen u jako kiselim sredinama, prevashodno zbog “puferskog efekta” pri velikim koncentracijama ovog jona. U daljim simulacijama koristiće se samo eksperimentalni uslovi čija početna koncentracija jodida nije veća od $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, tj. rezultati integracije neradikalskog i radikalskog modela će biti upoređeni sa eksperimentima #1, #3, #4, #5 i #6 (tabela 8.).

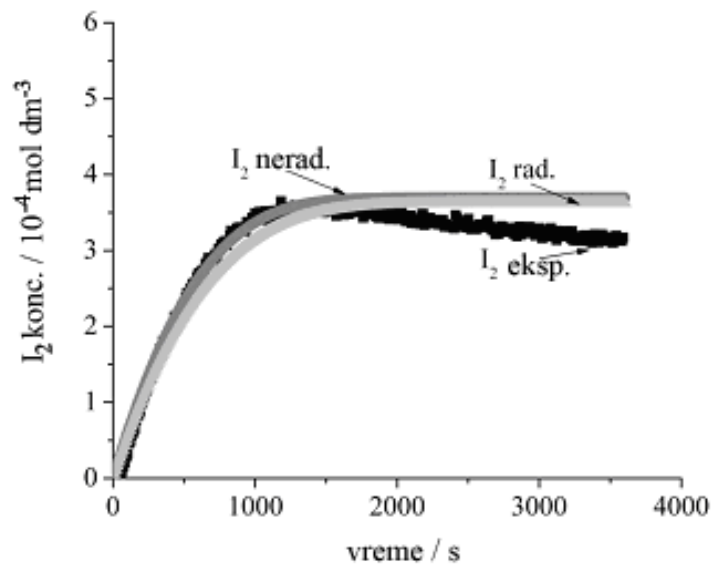
Radi lakšeg poređenja, na istim slikama su predstavljeni rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalskog i radikalskog modela, kao i karakteristična vremenska evolucija za O_2 , I^- , I_2 i I_3^- tokom eksperimenata #5 (slike 29.-32.).



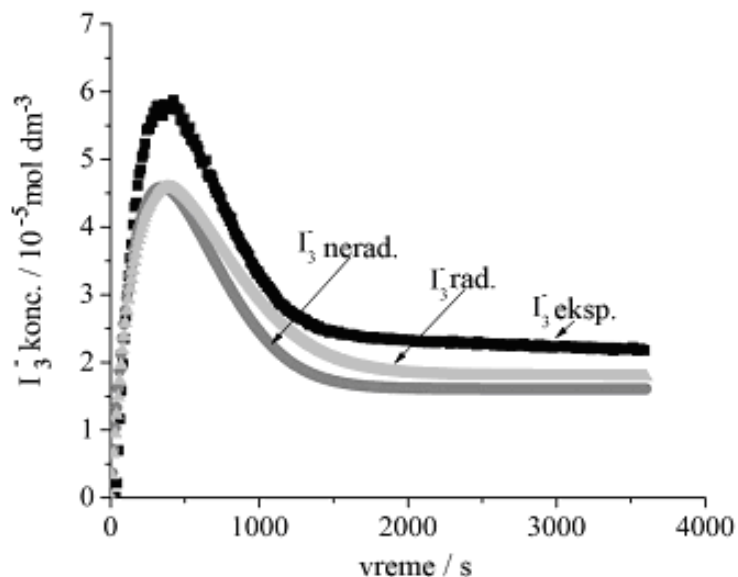
Slika 29. Pritisak kiseonika u eksperimentu #5 i rezultati dobijeni simulacijom neradikalskog i radikalskog modela



Slika 30. Promena koncentracije jodida u eksperimentu #5 i rezultati dobijeni simulacijom neradikalskog i radikalskog modela

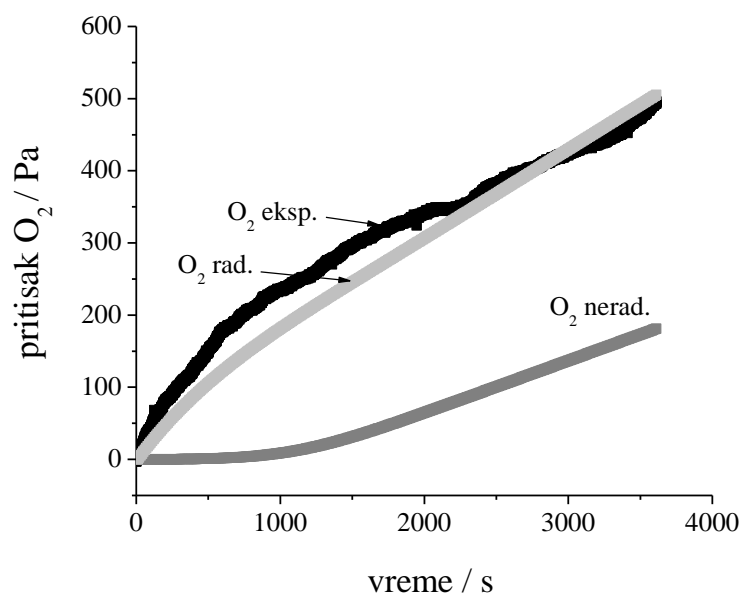


Slika 31. Promena koncentracije joda u eksperimentu #5 i rezultati dobijeni simulacijom neradikalskog i radikalskog modela

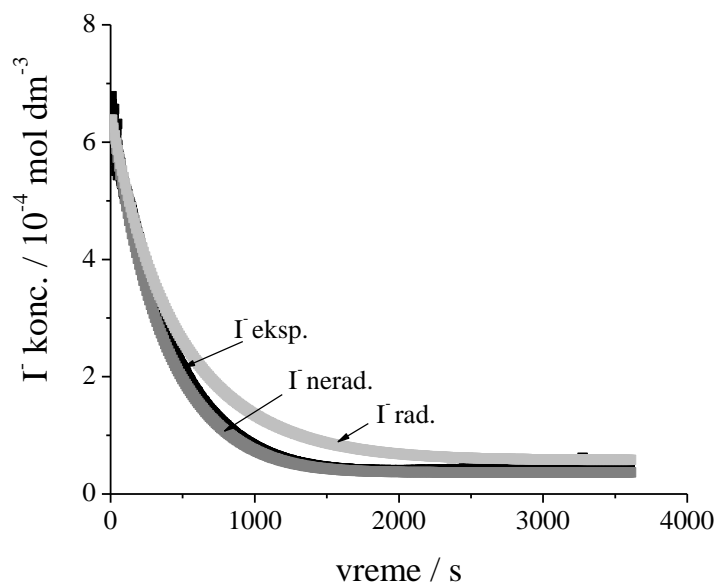


Slika 32. Promena koncentracije trijodida u eksperimentu #5 i rezultati dobijeni simuliranjem neradikaliskog i radikaliskog modela

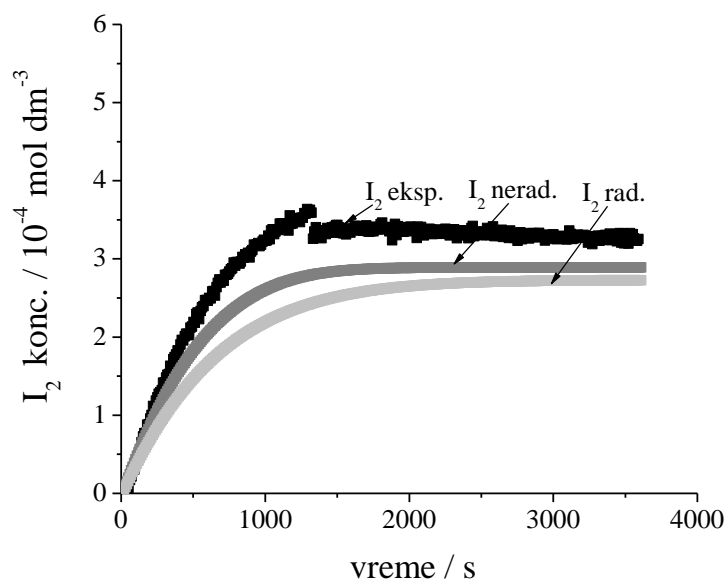
Eksperimentalni porast pritiska O_2 do 1000 s (slika 29.), može ukazati na postojanje određenog inducionog perioda (koji se bolje opusuje neradikaliskim modelom). Međutim, postojanje ovog perioda nije posledica kinetike, već smanjene osetljivosti senzora na niskim pritiscima (do 100 Pa) i nije primećen za sve eksperimente. Da bi se stvorio bolji uvid, prikazani su kinetički profili, kao i rezultati dobijeni simuliranjem radikaliskog i neradikaliskog modela za eksperiment #4 (Slike 33.-36.).



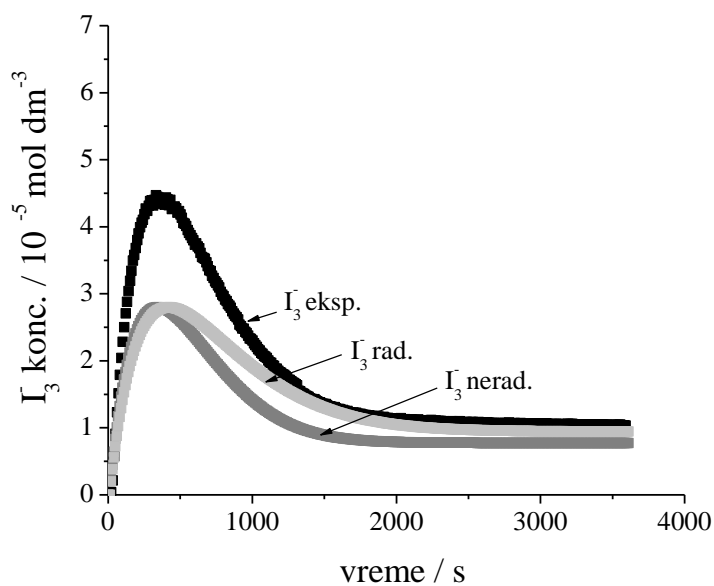
Slika 33. Pritisak kiseonika u eksperimentu #4 i rezultati dobijeni simulacijom neradikaliskog i radikaliskog modela



Slika 34. Promena koncentracije jodida u eksperimentu #4 i rezultati dobijeni simulacijom neradikaliskog i radikaliskog modela



Slika 35. Promena koncentracije joda u eksperimentu #4 i rezultati dobijeni simulacijom neradikalskog i radikalskog modela



Slika 36. Promena koncentracije trijodida u eksperimentu #5 i rezultati dobijeni simuliranjem neradikalskog i radikalskog modela

Šta se može zaključiti iz dobijenih krivih? Prvo ćemo uporediti eksperimentalne rezultate sa rezultatima numeričke integracije neradikalnog modela, potom eksperimentalne rezultate sa rezultatima dobijenim simulacijom radikalnog modela i na kraju napraviti paralelu između ova dva modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na sobnoj temperaturi.

4.4.2. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih simulacijom neradikalnog modela

Na slikama 29.-36. predstavljene su karakteristične krive za eksperiment #5 i #4 i rezultati dobijeni numeričkom integracijom neradikalnog modela (1-4) ili (4.3.1) – (4.3.4). Konstante brzine korišćene u neradikalnom modelu, su upotpunosti preuzete iz literature i nijedna konstanta tokom simuliranja ovog modela nije korigovana. Ispitivani neradikalni model, dobro simulira ponašanje jodida, joda i trijodida (Slike 30.-32. i Slike 34.-36.), ali izdvojeni kiseonik je značajno ispod eksperimentalne vrednosti (Slike 29. i 33.). Ovaj trend je očuvan u svim eksperimentima (Tabela 9.).

Pored kiseonika u tabeli 9., su predstavljene i koncentracije za jodid, jod i trijodid i upoređene sa dobijenim eksperimentalnim u poslednjoj sekundi posmatranja reakcije. Da bi se uočila razlika u izdvojenom gasovitom kiseoniku i kiseoniku dobijenom simulacijom neradikalnog modela (za prevođenje kiseonika iz koncentracionih jedinica, dobijenih simulacijom modela, u paskale korišćena je kalibracija senzora i izmerena zapremina gasne faze) napravljan je i relativan odnos pritisaka, $pO_2(\text{nerad}) / pO_2(\text{eksp})$ u $t = 3600$ s (Tabela 10).

Tabela 9. Eksperimentalni (eksp.) i simulirani rezultati dobijeni korišćenjem neradikalnog (nerad.) i radikalnog (rad.) modela za pritisak kiseonika, koncentraciju jodida, joda i trijodida na kraju observacionog vremena, $t = 3600$ s

		$p(\text{O}_2)_{3600\text{s}} / \text{Pa}$	$[\text{I}]_{3600\text{s}} / 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_2]_{3600\text{s}} / 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$	$[\text{I}_3^-]_{3600\text{s}} / 10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$
#1	eksp.	353	9,18	3,45	3,30
	nerad.	73	5,35	3,50	1,37
	rad.	290	6,48	3,73	1,61
#3	eksp.	270	2,46	1,02	0,23
	nerad.	99	1,95	1,50	0,21
	rad.	285	2,20	1,48	0,24
#4	eksp.	494	4,90	3,27	1,03
	nerad.	181	3,66	2,89	0,77
	rad.	438	4,59	2,82	0,94
#5	eksp.	418	6,20	3,17	2,18
	nerad.	297	5,96	3,70	1,61
	rad.	450	6,77	3,60	1,79
#6	eksp.	1309	17,00	5,52	5,35
	nerad.	713	13,00	4,10	4,01
	rad.	1149	15,00	4,02	4,24

Tabela 10. *Realtivan odnos eksperimentalno dobijenog pritiska kiseonika ($p_{O_2 \text{ eksp}}$) i pritiska dobijenog simulacijom neradikalskog i radikalskog modela u $t = 3600 \text{ s}$*

Exp #	$p_{O_2 \text{ nerad}} / p_{O_2 \text{ eksp}}$	$p_{O_2 \text{ rad}} / p_{O_2 \text{ eksp}}$
1	0,21	0,82
2	nije simuliran zbog jodne hidrolize $[I]_o > 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	
3	0,37	1,06
4	0,37	0,89
5	0,71	1,08
6	0,54	0,88
7	nije simuliran zbog jodne hidrolize $[I]_o > 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$	

Poređenjem odnosa pritiska dobijenog simulacijom neradikalskog modela i eksperimentalno izmerenog na kraju observacionog vremena ispitivane reakcije (u $t = 3600 \text{ s}$), može se zaključiti da je potrebno modifikovati neradikalški model (tabela 10.). Ova modifikacija se može izvesti na nekoliko načina: ili će reakcija nastanka kiseonika (reakcija 2 u neradikalškom modelu) imati veću konstantu brzine i time omogućiti veću količinu izdvojenog kiseonika, ili se neradikalški model mora proširiti reakcijama koje će obezbediti dodatan izvor kiseonika, ili i jedno i drugo. Prema tome, uprkos zahtevnim eksperimentalnim merenjima, pritisak kiseonika postaje vredan parametar za procenu validnosti modela. S obzirom da je konstanta brzine nastanka kiseonika iz

hipojodaste kiseline, poznata već dugi niz godina i potvrđena od strane više različitih istraživača^{37;40;129}, menjanje ove konstante brzine da bi se rešio problem „manjka“ kiseonika nije realno. Šta više, ako se poveća ova konstanta, naruše se dobre simulirane vrednosti za jodne vrste. Naime, jodidi se usled brzog nastanka (reakcija 2) mnogo sporije troše nego u eksperimentu, dok su trijodidi daleko ispod eksperimentalne krive, jer usled nedostatka HIO (koji se sada dominantno troši reakcijom 2), nema mnogo joda (reakcija 3), koji bi sa viškom jodida nagradio trijodidni kompleks (reakcija 4). Zbog svega rečenog, ideja o povećanju konstante brzine procesa koji proizvodi kiseonik, je napuštena. Naravno, tome doprinose i detektovane radikalske vrste koje su sastavni deo kalijum-jodid-vodonik-peroksid sistema, pa je proširivanje modela radikalskim vrstama, logičan sled, koji je i ovde naišao na potvrdu.

4.4.3. Poređenje eksperimentalnih rezultata i rezultata dobijenih simulacijom radikalskog modela

Osnovna ideja radikalskog modela je da će dati model, zahvaljujući (prethodno detektovanim) radikalima koji ulaze u lančane reakcije i radikalske petlje, stvoriti više kiseonika, a time doneti i realniju sliku o mehanizmu reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

Postulirani radikalski model (tabela 7.) sastoji se od 18 reakcija (računajući i povratne). Od 18 konstanti brzina reakcija, 15 konstanti je pruzeto iz literature, a samo su tri konstante (k_{1a} , k_{1b} i k_6) procenjene u procesu optimizacije tokom simuliranja. Rezultati dobijeni simulacijom radikalskog modela, takođe su predstavljeni na slikama 29-36, i prikazani u tabeli 9. i 10. Može se zaključiti da se primenom radikalskog modela, dobijaju zadovoljavajuća slaganja za sve četiri eksperimentalno praćene vrste (O_2 , I , I_2 , I_3^-), uključujući i kiseonik (slike 29. i 33., tabele 9. i 10.), a da su pri tom, dobra slaganja zadržana za sve jodne vrste (slike 30.-32. i 34.-36., tabela 9.). Dobijeno poboljšanje se jasnije uočava u tabeli 10., gde su prikazani odnosi pritiska kiseonika dobijenog simulacijom radikalskog modela i eksperimentalno dobijenog. Radikalski model je unapredio slaganje u odnosu na neradikalski minimalno za 30% (eksperiment

#5) i maksimalno za čak 60% (eksperiment #1). Dobijeni rezultat još više iznenađuje, ako se uzme u obzir da je 15 konstanti brzina (od 18) preuzeto iz literature i to sa nepoznatom tačnošću. Konstante brzina (k_{1a} , k_{1b} i k_6) optimizovane su za pet eksperimenata #1, #3, #4, #5, #6, različitog početnog sastava reakcione smeše na konstantnoj temperaturi $T_{\text{eksp}} = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ (tabela 11).¹⁵⁶ Optimizacija podrazumeva pronalaženje parametara (X , Y i k_6), tako da poklapanje simuliranih krivih sa eksperimentalno dobijenim krivama bude najbolje moguće.

Tabela 11. Optimizacija reakcionih frakcija X , Y i konstante brzine k_6 , korišćenjem radikalskog modela¹⁵⁶

Exp. #	X	Y	$k_6 / 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$
1	0,0670	0,9330	9
3	0,0100	0,9900	6
4	0,0267	0,9733	4
5	0,0133	0,9867	2
6	0,0667	0,9333	9

Srednje vrednosti fitovanih parametara, prikazane sa greškom, dobijenom studentovom t raspodelom za interval od 95% pouzdanosti su:

$$Y = 0,96 \pm 0,03$$

$$X = 0,04 \pm 0,03$$

$$k_6 = (6 \pm 4) \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

Ako uzimemo u obzir, veliki broj konstanti brzina sa nepoznatom tačnošću, optimizovani parametri pokazuju dobro slaganje za svih pet eksperimenata. Simulirane krive za radikalski model prikazane na slikama 29-36, rezultat su optimizacije za svaki

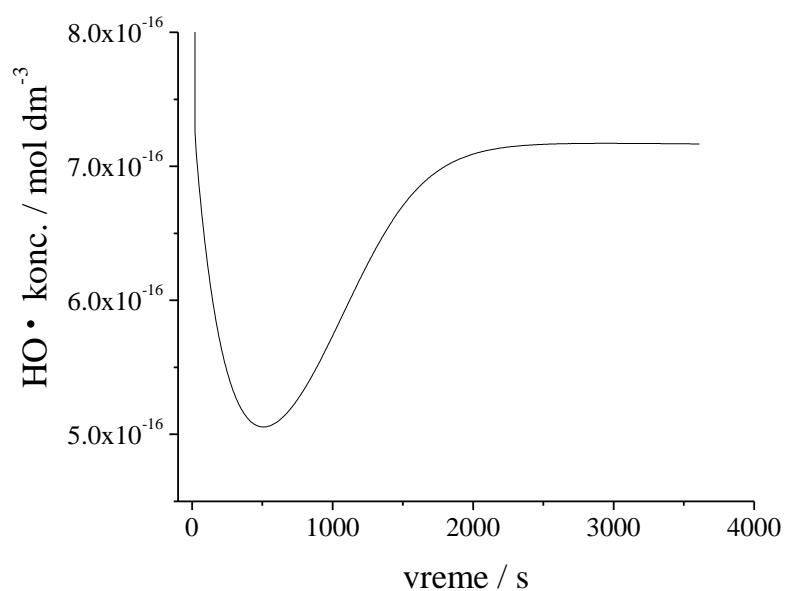
pojedinačni eksperiment (tabela 11.), tj. nisu korišćene srednje vrednosti za X i Y. Formalne konstante brzina k_{1a} i k_{1b} preračunate iz datih srednjih vrednosti X i Y su:

$$k_{1a} = (4,6 \cdot 10^{-4} + 7 \cdot 10^{-3} [\text{H}^+]) \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}$$

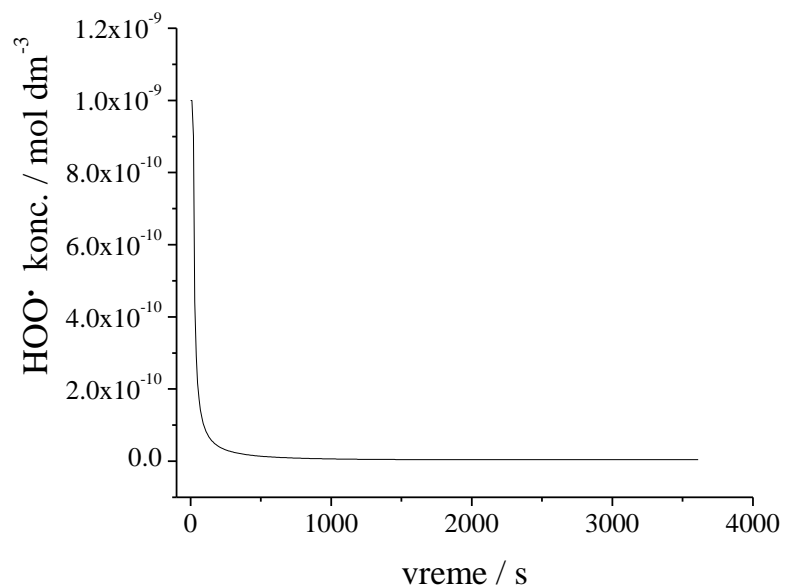
$$k_{1b} = (0,011 + 0,168 [\text{H}^+]) \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Za eksperimentalne uslove prezentovane u ovom radu, doprinos drugog sabirka u izrazu za formalnu konstantu (zbog male koncentracije H^+ jona), konstantama k_{1a} i k_{1b} je manji od 1,5 %. Dobijeni rezultati ukazuju da se samo mali deo (4%) reaktanata prevodi u radikale ($\text{HO}\cdot$ i $\text{I}\cdot$), tj. da samo mali broj radikala uspe da napusti zapreminu u kojoj se odvija reakcija i ne prevedu se u HIO. Međutim, važno je napomenuti da je i ovako mali početni broj radikala dovoljan da kroz radikalske petlje i reakcije propagacije, stvori „više kiseonika“ i adekvatno opiše sve eksperimentalno praćene veličine. Ovaj zaključak je u saglasnosti i sa eksperimentalno dobijenim EPR rezultatima, koji ukazuju na detekciju radikala tek u kasnijim fazama reakcije (slab EPR signal 4 min od iniciranja reakcije vodonik-peroksidom).

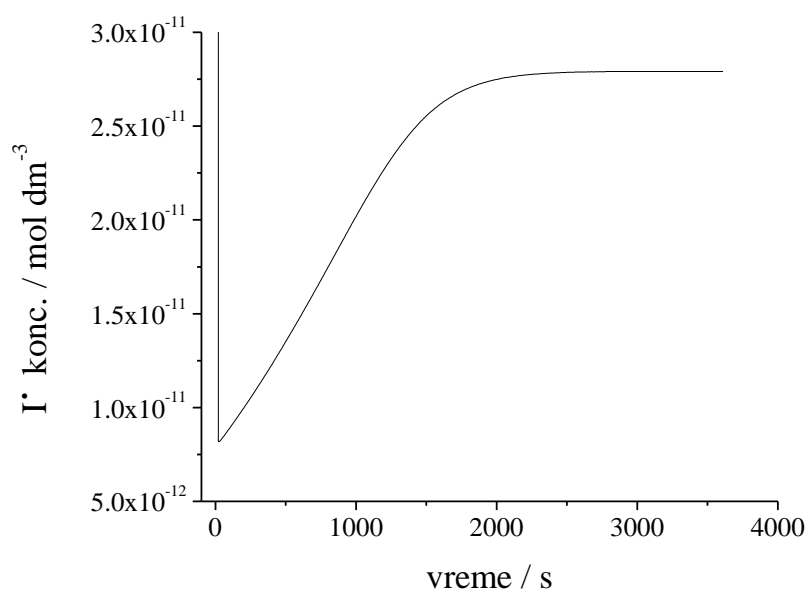
Promene koncentracija svih radikalskih vrsta ($\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{I}\cdot$, $\text{I}_2^-\cdot$), dobijene simulacijom radikalskog modela za uslove eksperimenata #5, prikazane su na slikama 37.-40. Početne koncentracije vrsta koje nisu inicijalno prisutne u sistemu su $10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$. Prikazani kinetički profili za $\text{HO}\cdot$, $\text{HOO}\cdot$, $\text{I}\cdot$, $\text{I}_2^-\cdot$, nemaju eksperimentalnu potvrdu, jer koncentracija radikala nije praćena u vremenu, tj. radikali su detektovani, ali nisu i kvantitativno određivani. Prezentovane simulirane krive služe za proveru modela, jer nijedna od uključenih radikalskih vrsta na kraju ispitivanog vremenskog intervala nema veliku koncentraciju u odnosu na manje reaktivne vrste, stabilne vrste ili reaktante. Ovo ukazuje na dobro predviđanje radikalskog modela, tj. model predviđa veliku reaktivnost uključenih radikala, odnosno njihovu malu koncentraciju u sistemu $[\text{HO}\cdot] \approx 10^{-16} \text{ mol dm}^{-3}$, za $[\text{HOO}\cdot] \approx 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{I}\cdot] \approx 10^{-11} \text{ mol dm}^{-3}$, $[\text{I}_2^-\cdot] \approx 10^{-10} \text{ mol dm}^{-3}$. Najreaktivniji je $\text{HO}\cdot$ radikal i njegova koncentracija u sistemu je najmanja. Vremenom, u sistemu se stvara više radikala kroz radikalske petlje, ali se ta količina i momentalno troši na brze radikalske reakcije, što se i ogleda u koncentracijama dobijenih simuliranih krivih (Slike 37.-40.).



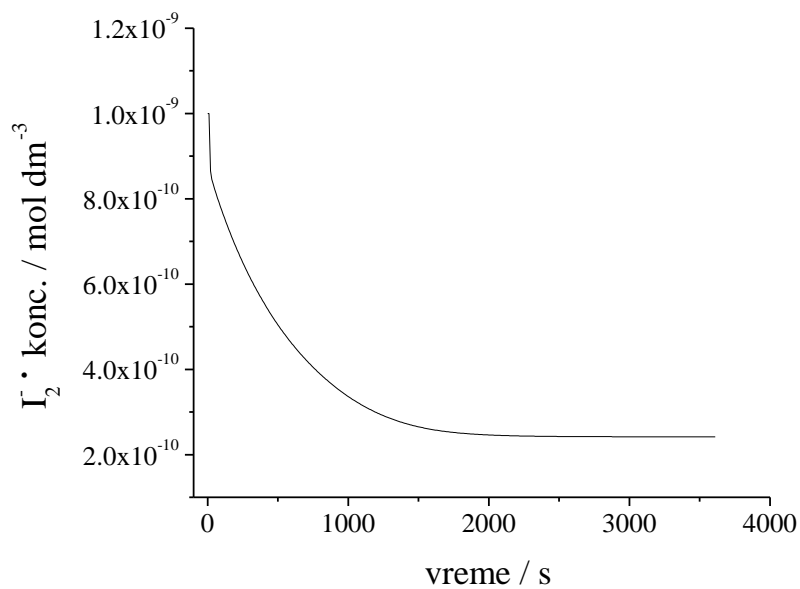
Slika 37. *Koncentracija HO• radikala dobijena simulacijom radikalskog modela za uslove #5*



Slika 38. *Koncentracija HOO• radikala dobijena simulacijom radikalskog modela za uslove #5*



Slika 39. *Koncentracija I• radikala dobijena simulacijom radikalskog modela za uslove#5*



Slika 40. *Koncentracija I₂• radikala dobijena simulacijom radikalskog modela za uslove#5*

Predloženi radikalski model, je termodinamički i kinetički zasnovan, ali svakako da je podložan promeni. Bolje poznavanje konstanti brzina radikalskih procesa, tj. sa većom tačnošću, kao i proširivanje modela eventualnim reakcijama radikalskih vrsta sa komponentama prisutnim u manjoj koncentraciji u sistemu (ovde zanemarenih zbog konstrukcije minimalnog radikalskog modela), svakako da će poboljšati predloženi model. Međutim, osnovna ideja ostaje ista, prisustvo radikala (iako na početku prisutni u maloj koncentraciji) kroz propagacione reakcije i radikalske petlje utiče na tok reakcije i daje svoj doprinos. U reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na sobnoj temperaturi, taj doprinos se direktno ogleda u količini izdvojenog kiseonika. Svakako da to nije jedini doprinos prisutnih radikalskih vrsta, budući da je ispitivana reakcija deo mnogo složenijih sistema.^{22;25;26;62;64;67} Predložene radikalske reakcije mogu biti od velike važnosti za detaljnije modeliranje ovih složenih sistema.

4.4.4. Poređenje radikalskog i neradikalskog modela

Neradikalski model od samo četiri jednačine se pokazao zadovoljavajući za opis jodnih vrsta ali je za opis kiseonika pokazao znatna odstupanja od dobijenih eksperimentalnih rezultata. Važno je naglasiti da neradikalski model, u ovom radu, nije optimizovan, tj. nijedna konstanta nije menjana tokom simuliranja različitih eksperimentalnih uslova. Razlog za ovo su konstante brzina koje su dobro poznate u literaturi. Menjanje konstante brzine reakcije direktno odgovorne za proizvodnju kiseonika, tj. reakcije između hipojodaste kiseline i vodonik-peroksida narušavalo je dobro eksperimentalno slaganje za jodne vrste, a detektovanje radikala dalo je dobru osnovu za proširivanje modela.

Radikalski model ima za bazu neradikalski set jednačina i proširen je odgovarajućim radikalskim jednačinama u skladu sa detektovanim radikalima ($\text{HO}\cdot$ i $\text{HOO}\cdot$). Na prvi pogled reklo bi se da su to slični modeli, radikalski je ustvari dobro prošireni neradikalski model. Međutim, ova dva modela se razlikuju u kinetičkom pristupu.

Radikalski model od 18 konstanti brzina, 15 prihvaćenih direktno iz literature i sa samo tri optimizovane konstante, dobro simulira eksperimentalne rezultate uz zadržavanje dobrih osobina neradikalskog modeliranja. Iako se može reći da je radikalski model proširenje i poboljšanje neradikalskog modela (bez promena literaturnih vrednosti konstanti brzina), ovaj model se odlikuje drugačijim termodinamičkim i kinetičkim pristupom. Uvedeni radikali kroz procese inicijacije, propagacije i terminacije, vrše neophodnu dodatnu produkciju kiseonika, a time postaju i bitne komponente modela.

5. Zaključak

U reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, po prvi put su detektovani hidroksil ($\text{HO}\bullet$) i hidroperoksil ($\text{HOO}\bullet$) radikali. Detekcija pomenutih radikala je izvršena, u ovom radu, korišćenjem EPR metode uz pomoć spinskih hvatača BMPO i DEPMPO.

Postavljen je zahtevan eksperiment i izvršeno je istovremeno praćenje četiri reakcione vrste Γ , I_2 , I_3^- i O_2 . U literaturi je uobičajeno merenje Γ i/ili I_2 , koji se relativno lako eksperimentalno prate. S obzirom, da se najčešće prate samo dve reakcione vrste i poređenja numeričkih simulacija vrše se samo za Γ i I_2 . Poređenje sa još dva dodatna parametra, u ovom radu, daje „težinu“ prikazanom pristupu.

Urađena je provera postojećeg neradikalskog seta jednačina za reakciju između kalijum-jodida i vodonik-peroksida u kiseloj sredini na sobnoj temperaturi. Provera je izvršena upoređivanjem eksperimentalnih rezultata za četiri reakcione vrste (Γ , I_2 , I_3^- i O_2) i rezultata dobijenih numeričkom integracijom neradikalskog modela.

Zaključeno je da neradikalski model dobro opisuje jodne vrste, ali su odstupanja za pritisak izdvojenog kiseonika znatna, tj. pritisak kiseonika dobijen simulacijom neradikalskog modela je značajno ispod eksperimentalno dobijenog. Primenjeni eksperimentalni pristup (praćenje četiri reakcione vrste), uvodi pritisak kiseonika kao bitan parametar za procenu validnosti modela.

Postavljen je radikalski model reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida, u skladu sa detektovanim reaktivnim kiseoničnim radikalima ($\text{HO}\bullet$) i ($\text{HOO}\bullet$). Radikalski model sadrži (nepromenjen) neradikalski set jednačina, a proširen je odgovarajućim radikalskim reakcijama inicijacije, propagacije i terminacije. Važno je napomenuti da je od 18 konstanti brzina radikalskog modela, 15 preuzeto direktno iz literature, dok su tri konstante optimizovane za svaki pojedinačni eksperiment. Provera radikalskog modela izvršena je upoređivanjem eksperimentalnih rezultata za Γ , I_2 , I_3^- i

O₂, sa rezultatima dobijenim numeričkom integracijom predloženog radikalskog modela.

Zaključeno je da postulirani radikalski model, zadržava dobre osobine neradikalskog modela, tj. dobro simulira jodne vrste, a pokazuje i bolje slaganje za kiseonik. Iako na početku prisutni u maloj koncentraciji (oko 4%), reaktivni radikali kroz radikalske petlje i reakcije propagacije, omogućuju dodatnu produkciju kiseonika. Ovo navodi na zaključak da su radikali bitne komponente modela reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida.

6. Literatura

1. Wong, G. T. F.; Brewer, P. G. *Geochemica et Cosmochimica Acta* **1977**, *41*, 151.
2. Harvey, G. R. *Marine Chemistry* **1980**, *8*, 327.
3. Kolb, C. E. *Nature* **2002**, 597.
4. Glasow, R. V. *Environmental Chemistry* **2005**, *2*, 243.
5. Figgans, G.; Plane, J.; Allan, B.; Carpenter, L. *Journal of Geophysical Research* **2000**, *105*, 14371.
6. Vogt, R.; Sander, R.; Glasgow, R.; Crutzen, P. *Journal of Atmospheric Chemistry* **1999**, *32*, 375.
7. Gilsedder, BS.; Chance, R.; Dettmann, U.; Lai, SC.; Baner, AR. *Anal. Bioanal. Chem.* **2010**, *1*, 519.
8. Stacey, W. M. *NUCLEAR REACTOR PHYSICS*, John Wiley and Sons: 2001.
9. Evans, G. J.; Jervis, R. V. *J. Radioanal. Nucl. Ch.* **1992**, *161*, 121.
10. Ishigure, K.; Shiraishi, H.; Onuda, H. *Int. J. Radiat. Appl. Instrum. C. Radiat. Phys. Chem.* **1988**, *32*, 593.
11. Brown, T. R.; Sundick, R. S.; Dhar, A.; Sheth, D.; Bagchi, N. *J. Clin. Invest.* **1991**, *1*, 106.
12. Zaichick, V.; Zaichick, S. *Science of the Total Environment* **1997**, *206*, 39.

13. Fernandez-Sanchez, M. L.; Bermejo-Barrera, P.; Fraga-Bermudez, M. J.; Szpunar, J.; Lobinski, R. *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology* **2007**, *21*, 10.
14. Plaskett, L. G.; Barnaby, C. F.; Loyd, G. I. *Biochem. J.* **1963**, *89*, 479.
15. Goldbeter, A. *Bio chemical Oscillations and Celular Rhytms*, Cambridge university press: Cambridge, 2002.
16. Sharma, R.; Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 4345.
17. De Kepper, P.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 2133.
18. Gray, P.; Scott, S. K. *Chemical Oscillations and Instabilities: Nonlinear Chemical Kinetics*, Oxford University Press: Oxford, 1990.
19. Eiswirth, M.; Freund, A.; Ross, J. *Adv. Chem. Phys.* **1991**, *80*, 127.
20. Shriver, D.; Atkins, P. *Inorganic Chemistry*, 4th edition ed.; Oxford University Press: Oxford, 2006.
21. Laidler, K. *Chemical Kinetics*, Harper & Row: New York, 1989; 112.
22. Bray, W. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 1262.
23. Bray, W. C.; Liebhafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 38.
24. Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 6605.
25. Briggs, T. S.; Rauscher, W. S. *J. Chem. Educ.* **1973**, *50*, 496.
26. Schmitz, G.; Furrow, S. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 5711.
27. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements*, Pergamon press: Oxford, 1984.
28. Holleman, A.; Wiberg, E.; Wiberg, N. *Inorganic Chemistry*, Academic Press, New Yourk: 2001.

29. *Inorganic Reactions and Methods: The Formation of Bonds to Halogens*, Zuckerman, J.; Hagen, A. ed.; VCH Publisher: 1989.
30. Poleti, D. *Opšta hemija II deo*, TMF: Beograd, 2000.
31. Filipović, I.; Lipanović, S. *Opća i neorganska kemija II*, Školska knjiga: Zagreb, 2013.
32. Begović, N. Analiza elementarnih reakcija oksijodnih vrsta i vodonikperoksida u kiselj sredini, Magistarska teza, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2005.
33. Stanisavljev, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 1036.
34. Epstein, I. R.; Pojman, J. A. *An Introduction to Nonlinear Chemical Dynamics*, Oxford University Press: New York, 1998.
35. Eigen, M.; Kustin, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 1355.
36. Lengyel, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5880.
37. Furrow, S. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2129.
38. Noyes, R. M.; Furrow, S. D. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 45.
39. Liebhafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1792.
40. Liebhafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 3504.
41. Liebhafsky, H. A.; Mohammad, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3977.
42. Noszticzius, Z.; Noszticzius, E.; Schelly, Z. A. *J. Phys. Chem.* **1982**, *104*, 6194.
43. Noszticzius, Z.; Noszticzius, E.; Schelly, Z. A. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 510.
44. Muntean, N.; Thuy, B.; Kály-Kullai, K.; Wittmann, M.; Noszticzius, Z.; Onel, L.; Furrow, S. D. *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 6630.

45. Saiz-Lopez, A.; Plane, J.; Carpenter, L.; Glasow, R.; McFiggans, G.; Saunders, R. *Chem. Rev.* **2011**, *112*, 1773.
46. Dushman, S. *J. Phys. Chem.* **1904**, *8*, 453.
47. Matsuzaki, I.; Simic, R.; Liebhafsky, H. A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1972**, *45*, 3367.
48. Kölbla, A.; Desplantesb, L.; Grundemannb, L.; Schollb, S. *Chemical Engineering Science* **2013**, *93*, 47.
49. Liebhafsky, H. A.; Roe, G. M. *Int. J. Chem. Kinet.* **1979**, *11*, 693.
50. Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 4041.
51. Nagendrappa, G. *An Appreciation of Free Radicals*, Bangalore University, India: Bangalore, 2005.
52. Antić-Jovanović, A. *Molekulska spektroskopija, Spektrohemijski aspekt*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, Beograd, 2002.
53. Lauricella, R.; Allouch, A.; Roubaud, V.; Bouteiller, J.; Tuccio, B. *Org. Biomol. Chem.* **2004**, *2*, 1304.
54. Zhao, H.; Joseph, J.; Zhang, H.; Karoui, H.; Kalyanaraman, B. *Free Radic. Biol. Med.* **2001**, *31*, 599.
55. Frejaville, C.; Karoui, H.; Tuccio, B.; Le Moigne, F.; Culcasi, M.; Tordo, P.; Pietri, S. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1793.
56. Burtner, G. *Oxygen Society Annual Meeting, RTP, NC* **2001**.
57. *EPR spectroscopy: Applications in Chemistry and Biology (Topics in Current Chemistry)*, Springer: New Yourk, 2012.
58. Chameides, W. L.; Davis, D. J. *Geophys. Res.* **1980**, *85*, 7383.

59. McFiggans, G.; Plane, J.; Allan, J.; Carpenter, J.; Coe, H.; O'Dowd, C. *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 14371.
60. Calvert, J. G.; Lindberg, S. E. *Atmos. Environ.* **2004**, 5087.
61. Solomon, S.; García, R. R.; Ravishankara, A. R. *J. Geophys. Res.* **1994**, *99*, 20491.
62. Leblanc, C.; et al. *Biochimie* **2006**, *88*, 1773.
63. Kaltsoyannis, N.; Plane, J. M. C. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 1723.
64. Baker, A. R. *Environ. Chem.* **2005**, *2*, 295.
65. Pechtl, S.; Schmitz, G.; Glasow, R. *Atmos. Chem. Phys.* **2007**, *7*, 1381.
66. Jenkin, M.; Cox, A.; Mellouki, A.; Bras, G.; Poulet, G. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 2927.
67. Paulson, S.; Hasson, A. *J. Aerosol. Sci.* **2003**, *34*, 459.
68. Lee, K. W.; Dong-Chan, K.; Jae Won, H.; Kyung-Hoon, J. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 1427.
69. National Institute of Standards and Technology (NIST). Standard Reference Database 17. [7.0 (Web Version)]. 2002.
70. Petrucci, R. H. *General Chemistry: Principles & Modern Applications*, 9th ed. ed.; Prentice Hall.: Downingtown, PA, U.S.A, 2007.
71. Fenton, H. J. H. *J. Chem. Soc. Trans.* **1894**, *65*, 899.
72. Bancroft, W.; Murphy, N. *J. Phys. Chem.* **1935**, *39*, 377.
73. Grunewald, A. U.; Gericke, K.H.; Comes, F.J. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 5709.
74. Aloisio, S.; Francisco, J. *J. Phys. Chem.* **2000**, *1014*, 3211.

75. Sandhiya, L. ; Kolandaivel, P.; Senthilkumar, K. *J. Phys. Chem.* **2013**, *117*, 4611.
76. Prousek, J. *Pure Appl. Chem.* **2007**, *79*, 2325.
77. Cadenas, E. ; Davies, KJ. *Free Radic. Biol. Med.* **2000**, 222.
78. Benon, H. J.; Bielski, B. H. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, *14*, 1041.
79. Atkins, P. W. *Physical Chemistry*, fourth ed.; Oxford University Press: 1990.
80. Bard, A. J.; Parsons, R.; Jordan, J. *Standard Potentials in aqueous solution*, Dekker: New York, 1985.
81. Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochemical Methods*; John Wiley&Sons, Inc.: New York, 1980; Chapter 9, p. 316.
82. Mentus S. *Elektrohemija*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2001.
83. Verma, R. *Inorganic Chemistry*, Magadh University: 2006.
84. Bratsch, S. G. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1989**, *18*, 1.
85. Milazzo, G.; Caroli, S.; Sharma, V. K. *Tables of Standard Electrode Potentials*, Wiley: Chichester, 1978.
86. Gal, I. *Mehanizmi neorganskih reakcija*, Naučna knjiga: Beograd, 1979.
87. Kolar-Anić, Lj.; Anić, S.; Vukojević, V. *Dinamika nelinearnih procesa*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 2011.
88. Gray, P.; Scott, S. K. *Chemical Oscillations and Instabilities*, Clarendon Press: Oxford, 1990.
89. Faria, R.; Lengyel, I.; Epstein, I. R.; Kustin, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 1164.
90. Epstein, I.; Showalter, K. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 13132.

91. Burger, M.; Field, R. J. *Nature* **1984**, *307*, 720.
92. Field, R. J.; Burger, M. *Oscillations and Traveling Waves in Chemical Systems*, Russian translate, Mir: Moscow, 1988.
93. Belousov P. B. Izd-vo GGU: Gorkij, 1951.
94. Belousov, B. P. *Sb. Ref. Radiats. Med.* **1959**, *1*, 145.
95. Furow, S.; Noyes, R. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 38.
96. Liebhafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 2074.
97. Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A. *Anal. Chem.* **1969**, *41*, 1894.
98. Liebhafsky, H. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, *53*, 896.
99. Matsuzaki, I.; Woodson, J. H.; Liebhafsky, H. A. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1970**, *43*, 3317.
100. Anić, S.; Kolar-Anić, Lj. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1988**, *84*, 3413.
101. Anić, S.; Stanisavljev, D.; Krnajski Belovljev, G.; Kolar-Anić, Lj. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 488.
102. Kolar-Anić, Lj.; Schmitz, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1992**, *88*, 2343.
103. Kolar-Anić, Lj.; Mišljenović, Dj.; Anić, S.; Nicolis, G. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1995**, *54*, 35.
104. Ćirić, J.; Anić, S.; Čupić, Ž.; Kolar-Anić, Lj. *Science of Sintering* **2000**, *32*, 187.
105. Schmitz, G. *J. Chim. Phys.* **1987**, *84*, 957.
106. Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1999**, *1*, 1909.
107. Noyes, R. M. *J. Chem. Educ.* **1989**, *66*, 190.
108. Shakhshiri, B. Z. The University of Wisconsin Press: Wisconsin, US, 1985.

109. Muntean, N.; Szabo, G.; Wittmann, M.; Lawson, T.; Fulop, J.; Noszticzius, Z.; Onel, L. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 9102.
110. Kepper, P.; Epstein, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 49.
111. Cook, D. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1975**, *3*, 377.
112. Amachi, S.; et al. *Appl Environ Microbiol.* **2007**, *73*, 7536.
113. Iida, Y.; Yasui, K.; Tuziuti, T.; Sivakumar, M. *Microchemical Journal* **2005**, *80*, 159.
114. Merouani, S.; Hamdaoui, O.; Saoudi, F.; Chiha, M. *Journal of Hazardous Materials* **2010**, *178*, 1007.
115. Anić, S.; Kolar-Anić, Lj.; Stanisavljev, D.; Begović, N.; Mitić, D. *React. Kinet. Catal. Lett.* **1991**, *43*, 155.
116. Clarke, B. L. *Advances in Chemical Physics*, Wiley and Sons: New York, 1980.
117. Clarke, B. L. *Cell Biophys.* **1988**, *12*, 237.
118. Kolar-Anić, Lj.; Stanisavljev, D.; Krnaiski Belovljev, G.; Peeters, Ph. *Computers Chemistry* **1990**, *14*, 345.
119. Kolar-Anić, Lj.; Čupić, Ž.; Anić, S.; Schmitz, G. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 2147.
120. Seydel, R. *From Equilibrium to chaos: practical bifurcation and stability analysis*, Elsevier: New York, 1988.
121. Vukojević, V.; Anić, S.; Kolar-Anić, Lj. *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10731.
122. Vukojević, V. Bifurkaciona i perturbaciona analiza Bray Liebafsky reakcije, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2000.
123. Jimenez-Prieto, R.; Silva, M.; Perez-Bendito, D. *Anal. Chem.* **1995**, *67*, 729.

124. Vukojević, V.; Pejić, N.; Stanisavljev, D.; Anić, S.; Kolar-Anić, Lj. *Analyst* **1999**, 147.
125. Pejić, N. Razvoj kvantitativnih analitičkih metoda u otvorenom reaktoru na bazi interakcije analita i Bray-Liebhafsky oscilatora, Doktorska disertacija, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu, 2005.
126. Treindl, L.; Noyes, R. M. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 11354.
127. Hansen, J. C. *J. Chem. Educ.* **1996**, 73, 728.
128. Schmitz, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, 3, 4741.
129. Schmitz, G. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2009**, 83, 1447.
130. Palmer, A. D.; van Eldik, R. *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 928.
131. Epstein, I.; Kustin, K. *J. Phys. Chem.* **1985**, 89, 2275.
132. Palmer, A. D.; Ramette, R. W.; Mesmer, R. E. *J. Solution Chem.* **1984**, 42, 195.
133. Turner, D.; Flynn, G.; Beitz, J. *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 1554.
134. Struve, W. *Fundamentals of Molecular Spectroscopy*, Jonh Wiley and Sons: New York, 1989.
135. Skoog, D.; Holler, F.; Crouch, S. *Principles of Instrumental Analysis*, 6th ed. ed.; Cengage Learning: 2007.
136. Cluster, J. J.; Natelson, S. *Anal. Chem.* **1949**, 21, 1005.
137. Awtrey, A. D.; Connich, R. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, 73, 1842.
138. Lide, D. A. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 84th Eddition ed.; CRC Press: 2003.
139. Savić, J.; Savić, M. *Osnovi analitičke hemije*, Svjetlost, Zavod za udžbenike i nastvana sredstva: Sarajevo, 1981.

140. Atkins, P.; De Paula, J. *Physical Chemistry*, 8th ed. ed.; Oxford University Press: Oxford, 2006.
141. Weber, R. T. *Win-EPR SimFonija Manuel*, Bruker Instruments, Inc.: Billerica, MA USA, 1995.
142. E-Z Solve: The Egeineer's Equation Solving and Analysis Tool. [Version 1.0]. 1998. Intellipro, Inc.
143. Degn, H. *Acta Chem. Scand.* **1967**, *21*, 1057.
144. Degn, H. *J. Chem. Ed.* **1972**, *49*, 302.
145. Olexova, A.; Mrakavova, M.; Melichercik, M.; Treindl, L. *Collect. Czech. Chem. Commun.* **2006**, *71*, 91.
146. Olexova, A.; Mrakavova, M.; Melichercik, M.; Treindl, L. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7026.
147. Edelson, D.; Noyes, R. M. *J. Phys. Chem.* **1979**, *83*, 212.
148. Odutola, J. A.; Bohlander, C. A.; Noyes, R. M. *J. Phys. Chem.* **1982**, *86*, 818.
149. Bačić, G.; Spasojević, I.; Šećerov, B.; Mojović, M. *Spectrochimica Acta Part A* **2008**, *69*, 1354.
150. Stanisavljev, D.; Milenković, M.; Mojović, M.; Popović-Bijelić A. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 2247.
151. Jackson, S.; Liu, K.; Liu, M.; Timmins, S. *Free Rad. Biol. Med.* **2002**, *32*, 228.
152. Mojović, M.; Vuletić, M.; Bačić, G. *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **2005**, *1048*, 471.
153. Stanisavljev, D.; Milenković, M.; Mojović, M.; Popović-Bijelić, A. *J. Phys. Chem.* **2011**, *115*, 7955.
154. Schwarz, H. A.; Bielski, B. H. *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 1445.

155. Dondur, V. *Hemijska kinetika*, Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu: Beograd, 1992.
156. Milenković, M.; Stanisavljev, D. *J. Phys. Chem.* **2012**, *116*, 5541.
157. Schwarz, H. A. *J. Phys. Chem.* **1962**, *66*, 255.
158. Elliot, A. J. *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 1658.
159. Hasegawa, K.; Neta, P. *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 854.
160. Langmuir, M. E.; Hayon, E. *J. Phys. Chem.* **1967**, *71*, 3808.
161. Milenković, M.; Stanisavljev, D. *Russian Journal of Physical Chemistry A* **2011**, *85*, 35.
162. Behar, D.; Czapski, G.; Dorfman, L. M.; Schwartz, H. A. *J. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 3209.
163. Braathen, G.; Chou, P.; Frei, H. *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 6610.

7. Prilozi

Prilog A. Kalibracije i proračuni

Prilog A1. Kalibracija radne (AgI) jon selektivne elektrode

Korišćena (AgI) radna elektroda spada u grupu jon selektivnih (membranskih) elektroda. Ove elektrode odlikuju se minimalnom rastvorljivošću (membrane su izgrađene od molekula ili agregata, nerastvornih neorganskih soli - AgX), kao i električnom provodljivošću (naelektrisani joni migriraju kroz membranu u zavisnosti od ravnoteže koja se uspostavlja na granici sa rastvorom i menjaju potencijal membrane). Jon selektivne elektrode su postojane i čvrste (otporne su na mehaničke udare) i mogu se koristiti za određivanje i katjona i anjona. One rade u potenciometrijskom režimu što znači da kroz njih protiče minimalna struja i time se ne utiče na sastav rastvora. Takođe, velika prednost ovih elektroda je rad u širokom temperaturnom intervalu (elektode sa kristalnom membranom 0-80 °C).

Mehanizam nastanka potencijala membranskih elektroda razlikuje se od metalnih. Membranski potencijal javlja se kroz membranu od srebro halogenida koja je u dodiru sa analiziranim rastvorom. U zavisnosti od količine halogenida u ispitivanom rastvoru na površini se stvara višak ili manjak srebrnih jona koji difunduju kroz membranu i time stvaraju razliku potencijala koja se može meriti. Granica detekcije jodidne elektrode određena je proizvodom rastvorljivosti $\text{AgI} \rightleftharpoons \text{I}^- + \text{Ag}^+$.

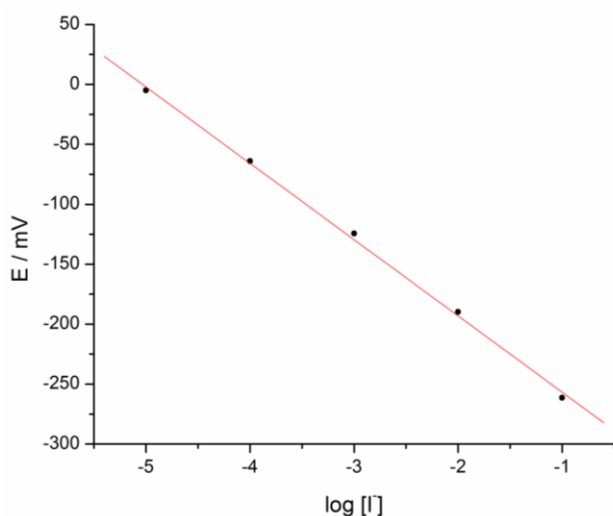
Potencijal korišćene jon selektivne - jodidne elektrode, meri se u odnosu na referentu Ag/AgCl elektrodu sa dvostrukim elektrolitičkim mostom. Unutrašnjost referentne Ag/AgCl elektrode je ispunjena rastvorom KCl koncentracije 3 M, dok spoljašnji elektrolit čini zasićeni rastvor K_2SO_4 . Zasićeni rastvor kalijum sulfata pored uloge elektrolitičkog mosta, sprečava i prodiranje Cl^- jona u reakcioni rastvor i njegove neželjene reakcije.

Membrana jodidne elektrode je izgrađena od polikristala srebro jodida, pomešanim sa srebro sulfidom, u odnosu 1:1. Potencijal jodidne elektrode se pokorava Nernst-ovom zakonu:

$$E = E_0 - 2,303 \frac{RT}{zF} \log[I] \quad (\text{A1.1})$$

E_0 predstavlja konstantu, koja sadrži razliku standardnih potencijala radne i referentne elektrode kao i odgovarajuće koeficijente aktivnosti pri datoj jonskoj jačini rastvora, R je univerzalna gasna konstanta, $R = 8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$, T je apsolutna temperatura sistema u toku elektrohemijskog procesa, F je Faradejeva konstanta, $F=96\,485 \text{ C mol}^{-1}$, a z predstavlja broj razmenjenih elektrona u elektrodnoj reakciji.

Za ispitivane eksperimentalne uslove (eksperimentalna procedura B), konstruisana je kalibraciona kriva koja daje zavisnost potencijala radne elektrode od logaritma koncentracije I jona (Slika 41.). Kalibracioni dijagrami su dobijeni snimanjem ravnotežnog potencijala jodidne elektrode u odnosu na referentnu Ag/AgCl elektrodu, za pet rastvora KI različite koncentracije ($10^{-5} \text{ mol dm}^{-3}$, $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, $10^{-2} \text{ mol dm}^{-3}$ i $10^{-1} \text{ mol dm}^{-3}$). Rastvori jodida korišćeni za kalibraciju napravljeni su u sumpornoj kiselini koncentracije $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Ova koncentracija H_2SO_4 je odabrana tako da bude identična onoj korišćenoj u ispitivanoj reakciji.



Slika 41. Kalibracija jon selektivne - jodidne elektrode, izvršena pri sledećim eksperimentalnim uslovima: $[\text{H}_2\text{SO}_4]_o = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, $T_{exp} = 25,0 \text{ } ^\circ\text{C}$, brzina mešanja $\omega = 900 \text{ obrt min}^{-1}$. Jednačina dobijene kalibracione prave je: $E = -321 - 64 \log [I]$.

Nagib eksperimentalno dobijene kalibracione krive - $RT/F = (-64 \pm 2)$ mV u dobroj je saglasnosti sa teorijskim nagibom od 59,1 mV, izračunatom iz Nernst-ove jednačine (A1.1) za $z=1$ i $T_{\text{exp}} = 25,0$ °C. Dobra linearnost podataka ukazuje da se elektroda pri datim uslovima može koristiti za kvantitativna određivanja koncentracije jodidnih jona u rastvoru.

Prilog A2. Kalibracija senzora za pritisak

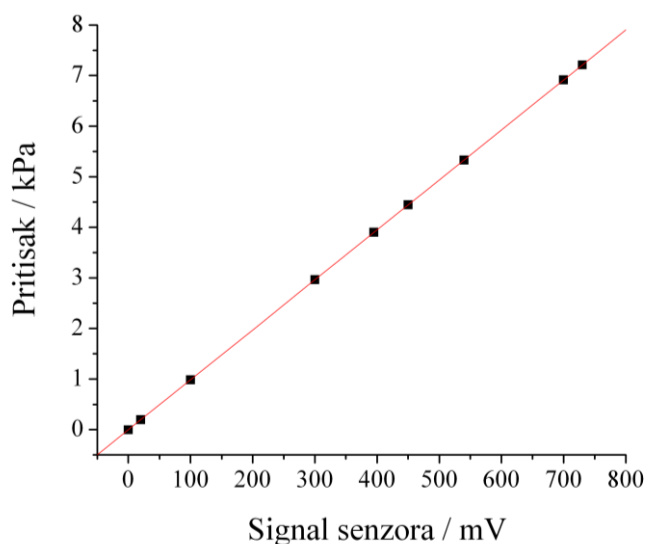
Za praćenje količine izdvojenog gasovitog kiseonika tokom reakcije između kalijum-jodida i vodonik-peroksida koristi se senzor za pritisak. Rad ovog senzora zasniva se na piezoelektričnom efektu. Piezoelektricitet je naelektrisanje koje se akumulira u nekim čvrstim materijalima (najčešće kristalima, keramici, itd.) kao odgovor na mehanički pritisak. Rad korišćenog senzora (MPX2010 DP senzor pritiska) zasniva se na piezoelektričnim deformacijama osetljive membrane, koje formiraju pad potencijala kroz samu membranu. Dobijene potencijalske razlike se pojačavaju odgovarajućim naponskim pojačivačima i predstavljaju izlazni merni signal. Da bi se dobile vrednosti pritiska, u jedinicama za pritisak (Pa), neophodno je izvršiti kalibraciju senzora pri dobro definisanom pritisku.

Kalibracija je urađena korišćenjem staklene „U“ cevi ispunjene vodom. Pritisak je računat na osnovu razlike nivoa vode u krakovima „U“ cevi, po formuli: $P_{\text{hid}} = \rho gh$, gde je ρ gustina vode na datoj temperaturi ($\rho = 997,92998$ kg/m³), g ubrzanje zemljine teže ($g = 9.8094$ m/s²), a h razlika nivoa vode u krakovima „U“ cevi. Povećanje pritiska sa jedne strane „U“ cevi se postiže preko graduisanog cilindra sa pokretnim klipom. Istovremeno sa potiskivanjem klipa, senzor pokazuje naponski signal (u mV), što omogućuje konstrukciju kalibracionog dijagrama $P_{\text{hid}} = f(U)$, gde je sa P_{hid} označen hidrostatički pritisak, a sa U signal senzora dat u mV. U tabeli 12., date su vrednosti hidrostatičkog pritiska izmerenog korišćenjem „U“ cevi, i naponskog odziva senzora za pritisak, na osnovu kojih se vrši kalibracija senzora.

Tabela 12. Razlika nivoa stubova „U” cevi h , hidrostatički pritisak $P_{hid}=\rho gh$ ($\rho=997,92998 \text{ kgm}^{-3}$ i $g=9.8094 \text{ ms}^{-2}$) i naponski signal senzora za pritisak U

h / cm	pritisak / kPa	U / mV
9,1	0,89	91,06
19,2	1,88	190,00
31,9	3,12	317,72
40,0	3,92	394,00
45,1	4,42	447,02
54,4	5,32	539,90
71,3	6,98	707,40
73,4	7,19	727,42

Na slici 42. prikazan je odgovarajući kalibracioni dijagram senzora za pritisak.



Slika 42. Kalibracioni dijagram senzora za pritisak

Jednačina kalibracione prave, prikazane na slici 42. je: $P = 9,88 \cdot U - 3$, vrednosti nagiba i odsečka sa greškom su $(9,88 \pm 0,02) \text{ Pa} / \text{mV}$ i $(-3 \pm 8) \text{ Pa}$.

Senzor za pritisak meri razliku između pritiska u sistemu i atmosferskog pritiska. Jedan izvod senzora je slobodan i otvoren ka „atmosfera“, dok se drugi izvod priključuje na reakcionu ćeliju.

Prilog A3. Kalibracioni dijagram za I_2 i I_3^-

Optička sonda povezana sa UV-VIS spektrofotometrom i uronjena direktno u reakcionu smešu, koristi se za praćenje koncentracije joda i trijodidnog kompleksa. Snimanje se započinje paralelno sa dodatkom vodonikperoksida, a vremanski se prati apsorbancija na dve talasne dužine 353 nm i 460 nm. Apsorpcioni pik na 353 nm odgovara piku trijodidnog kompleksa, dok je apsorpcioni maksimum na 460 nm rezervisan za jod. Da bi se eksperimentalno praćena apsorbancija prevela u koncentraciju joda i trijodida, konstruisani su odgovarajući kalibracioni dijagrami.

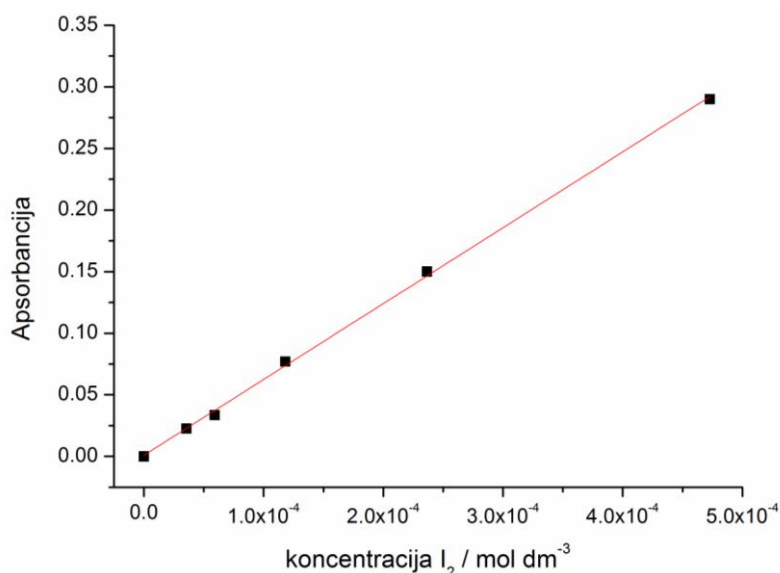
Veličina apsorpcije u eksperimentu meri se smanjenjem intenziteta upadnog zračenja date talasne dužine pri prolasku kroz sloj apsorbujuće sredine debljine, $b=1$ cm. Relacija koja opisuje smanjenje intenziteta upadnog zračenja pri prolasku kroz apsorbujuću sredinu, poznata je kao *Lambert-Beer-ov* zakon. Ovaj zakon opisuje se jednostavnim izrazom⁵²:

$$A = abc \quad (A3.1)$$

pri čemu je:

- A apsorbancija definisana kao $A = -\log T = -\log I/I_0$ (T je transparentija, I intenzitet zračenja nakon prolaska kroz apsorbujuću sredinu, a I_0 intenzitet upadnog zračenja). Apsorbancija nema jedinice.
- a je molarna apsorptivnost ili molarni apsorpcioni koeficijent i izražava se u $\text{dm}^3 \text{mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$. Ova veličina ima konstantnu vrednost na datoj talasnoj dužini i nezavisna je od koncentracije apsorbujuće vrste.
- b je debljina apsorpcionog sloja i za date eksperimentalne uslove iznosi $b = 1$ cm
- c je koncentracija apsorbujuće vrste izražena u mol dm^{-3} .

Na osnovu *Lambert-Beer*-ovog zakona (A3.1) i linearnosti između apsorbancije i koncentracije apsorbujuće vrste konstruisani su kalibracioni dijagrami za I_2 i I_3^- (Slike 43. i 44.). Takođe, treba napomenuti da ova linearnost postoji samo pri određenim uslovima,⁵² pa je ispitano da li linearnost apsorbancije važi i pri eksperimentalnim uslovima korišćenim u ovom radu.

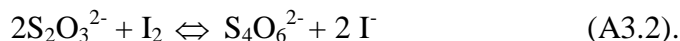


Slika 43. Kalibracioni dijagram za I_2 , $A = 616 [I_2] + 9 \cdot 10^{-4}$

Rastvor joda korišćen za kalibraciju napravljen je rastvaranjem velikog viška kristalnog joda u vodi (rastvor je ostavljen par dana da odstoji u zatvorenoj posudi kako bi se uspostavila termodinamička ravnoteža). Na osnovu rastvorljivosti joda u vodi $R = 0,03$ g, preračunata je koncentracija zasićenog rastvora joda $c_{\text{zasić.jod}} = 1,182 \cdot 10^{-3}$ mol dm^{-3} . Od ovog rastvora, napravljene su željene koncentracije joda ($3,546 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} ; $5,910 \cdot 10^{-5}$ mol dm^{-3} ; $1,182 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} ; $2,364 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3} ; $4,728 \cdot 10^{-4}$ mol dm^{-3}) i konstruisan kalibracioni dijagram, merenjem apsorbancije na 460 nm. Jednačina kalibracione prave za I_2 je: $A = 616[I_2] + 9 \cdot 10^{-4}$, greška nagiba je ± 10 , a odskečka ± 0.02 (Slika 43.).

Rastvor I_3^- napravljen je mešanjem 0,6345 g I_2 i 2,0750 g KI u normalni sud od 250 ml i dopunjen vodom do crte. U ovako napravljenom rastvoru, koncentracija joda je $[I_2] \approx 0,01$ mol dm^{-3} , a kalijum-jodida $[KI] \approx 0,05$ mol dm^{-3} koji je u višku da bi se

reakciona ravnoteža pomerila u stranu stvaranja trijodida. Rastvor je potom titrovan 0,1 M standardnim rastvornim natrijum tiosulfata $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ prema jednačini da bi odredio ukupni jod u sistemu:



Titracija se vrši na sledeći način: 10 ml rastvora I_3^- odmeri se u elnermajer i razblaži vodom do 20 ml; potom se dodaje 1ml, $0,15 \text{ mol dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$ i odmah titruje $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ standardnim rastvorom $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ sve dok rastvor na postane svetlo žut, tad se dodaje 2 ml skroba i nastavlja titracijsa do obezbojenja plave boje rastvora. Hemijskim proračunom (vodeći računa da dva mola tiosulfata reaguju sa jednim molom joda) na osnovu utrošene zapremine $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, dobija se koncentracija rastvora I_2 u KI. Preračunata koncentracija je $[\text{I}_2] = 9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3}$, a razblaženjem ovog rastvora, prave se odgovarajući rastvori za kalibraciju. S obzirom da sav jod prelazi u trijodidni kompleks pretpostavljeno je da je ovo i koncentracija trijodidnog jona.

Poznato je da se sistem I_2 , I^- i I_3^- nalazi u ravnoteži:



S obzirom na veliku količinu I^- , u odnosu na I_2 , (u početnom rastvoru $\sim 0,05 \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}^-$ i $9,8 \cdot 10^{-3} \text{ mol dm}^{-3} \text{ I}_2$) očekivalo bi se da se sav jod prevodi u I_3^- . Međutim, preračunavanjem reakcionog prinosa ξ ($n = n_0 + v\xi$) za I_3^- na osnovu dobro poznate konstante ravnoteže procesa:²¹

$$K = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}^-] \cdot [\text{I}_2]} = \frac{\frac{\xi}{V}}{\frac{n_0(\text{I}^-) - \xi}{V} \cdot \frac{n_0(\text{I}_2) - \xi}{V}} \quad (\text{A3.4})$$

pri čemu je:

K konstanta ravnoteže trijodidnog kompleksa, $K=698$ za 298 K

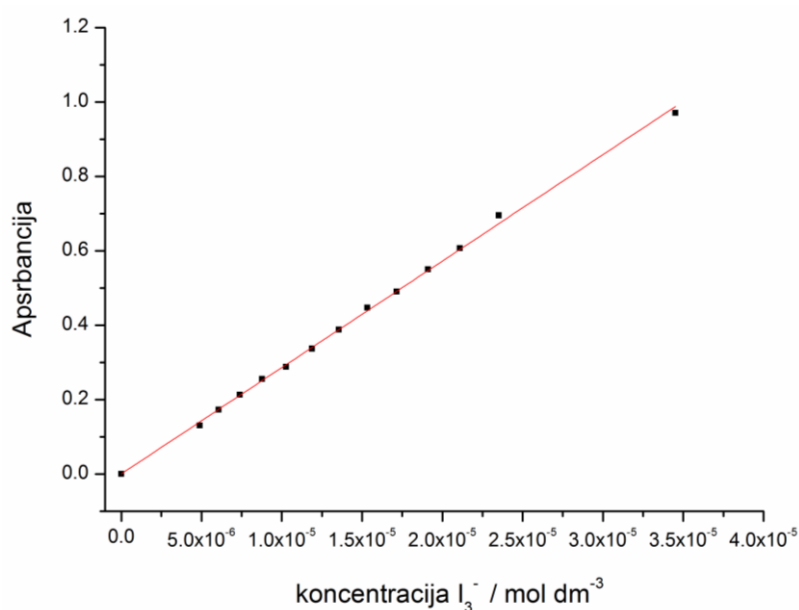
n trenutni broj molova date vrste u sistemu,

n_0 početni broj molova date vrste u sistemu,

v stehiometrijski koeficijent,

ξ reakcioni prinos,

sav jod se nije preveo u trijodidni kompleks, već postoji određena razlika u molovima ($\sim 1 \cdot 10^{-4}$ mol) između ove dve vrste. Stoga se, koncentracije početnog joda i krajnjeg trijodida ne mogu izjednačiti, već je potrebno preračunati reakcioni prinos $\xi(I_3^-)$ (a iz njega i koncentraciju trijodida za datu zapreminu), svakog razblaženog rastvora korišćenog za kalibraciju. Reakcioni prinos, $\xi(I_3^-)$ se preračunava rešavanjem kvadratne jednačine (A3.4). Za poznate zapremine, preračunate su koncentracije I_3^- i unešene u kalibracioni dijagram za trijodide prikazan na slici 44. Jednačina kalibracione prave je: $A=27200[I_3^-]+0,01$, greška nagiba je $\pm 300 \text{ mol}^{-1}\text{dm}^3$, a odsečka $\pm 0,004$.



Slika 44. Kalibracioni dijagram za I_3^- , $A=27200 [I_3^-]+0,01$

Dobijena linerana zavisnost apsorbancije u funkciji koncentracije i za jod i za trijodidni kompleks (slike 43. i 44.) je važna jer, ukazuje da je za eksperimentalne uslove, korišćene u ovom radu, moguće primeniti *Lambert-Beer*-ov zakon. Stoga će, preračunavanje koncentracije joda i trijodida na osnovu eksperimentalno merne apsorbancije biti direktna primena ovog zakona.

Prilog A4. Računanje koncentracije I_3^- i I_2 u reakcionom sistemu

Jedna od osobina apsorpcije je aditivnost. Apsoorbancija rastvora koji sadrži više komponenata koje apsorbuju zračenja date talasne dužine, a međusobno ne reaguju, jednaka je zbiru apsorpcija svih komponenata na toj talasnoj dužini⁵²:

$$A = \sum A_i \quad (\text{A4.1})$$

U prilogu A3. prikazani su kalibracioni dijagrami za jod i trijodidni kompleks, međutim u reakcionom sistemu, ove dve vrste se nalaze zajedno i zbog aditivnosti apsorpcije, mogu da doprinesu povećanju međusobnih apsorpcija. Povećanje apsorpcije i jedne i druge komponente (zbog međusobnog uticaja na UV-VIS spektre i bliskih apsorpcionih maksimuma), prouzrokuje i „lažno” eksperimentalno povećanje koncentracija ovih vrsta u sistemu. Zbog toga se mora oduzeti doprinos apsorpcije joda na $\lambda_{\max}(I_3^-)=353$ nm, tj. maksimumu apsorpcije trijodidnog kompleksa, ali i doprinos trijodidnog kompleksa apsorpciji joda na $\lambda_{\max}(I_2)=460$ nm. Zbog različitih molarnih apsorpcionih koeficijenata ovaj doprinos nije isti i mora da se preračuna za svaku vrstu posebno. Treba napomenuti da UV-VIS spektar trijodidnog kompleksa ima dva izražena pika jedan na 287,5 nm a drugi (ispitivan u ovom radu) na 353 nm. Prvi pik zbog moguće superpozicije sa teško merljivim vrstama u sistemu (HIO , HIO_2) nije izabran za posmatranje. Hipojodastu i jodastu kiselinu je nemoguće sintetisati u čistom obliku, pa je nemoguće napraviti njihove kalibracione krive i tačno odrediti njihov udeo na talasnoj dužini od 287,5 nm. Zbog ovog razloga vremenski se prati pik trijodida samo na 353 nm.

Primenom jed. (A4.1) i *Lambert-Beer*-ovog zakona za apsorpcije na talasnim dužinama 353 nm i 460 nm dobijamo^{136;137}:

$$A_{353}=a(I_3^-)_{353} b c(I_3^-)+ a(I_2)_{353} b c(I_2) \quad (\text{A4.2})$$

$$A_{460}=a(I_3^-)_{460} b c(I_3^-)+ a(I_2)_{460} b c(I_2) \quad (\text{A4.3})$$

pri čemu su: $a(I_3^-)_{353}$, $a(I_3^-)_{460}$ molarni apsrpcioni koeficijenti za trijodidni kompleks, a $a(I_2)_{353}$ i $a(I_2)_{460}$ molarni apsrpcioni koeficijenti za jod na datim talasnim dužinama (Tabela 13.)¹³⁶⁻¹³⁸ a b debljina apsorbujućeg sloja, u ovom slučaju 1 cm.

Tabela 13. Vrednosti molarnih apsrpcionih koeficijenata za trijodidni kompleks i jod na 353 nm i 460 nm¹³⁶⁻¹³⁸

λ / nm	$a(I_3^-) / \text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$a(I_2) / \text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$
353	26 400	18
460	975	746

Iz tabele 13. uočljivo je da zbog većeg molarnog apsrpcionog koeficijenta trijodidni kompleks apsorbcijom više utiče na koncentraciju joda nego I_2 na I_3^- . Jasno je da se, za malorni apsrpcioni koeficijent na maksimumu apsorbcije za I_3^- i I_2 , umesto literaturnih podataka¹³⁶⁻¹³⁸, mogao uzeti i nagib odgovarajućih kalibracionih krivih. Slaganja eksperimentalno dobijenih kalibracionih nagiba $a(I_2)_{460} = 616 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ i $a(I_3^-)_{353} = 27200 \text{ dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ sa literaturnim, datim u tabeli 10., su sasvim prihvatljiva (u okviru 15 %) a dobra linearnost grafika (Slike 43. i 44.) ukazuje da za izračunavanje koncentracije u ispitivanoj reakciji moguće koristiti *Lambert-Beer-ov* zakon. Literaturni podaci (tabela 13.) su opšte prihvaćeni i rezultat su sistematskog proučavanja apsorbcije I_2 i I_3^- . Stoga, su u cilju dobijanja što preciznijih vrednosti, za koncentraciju joda i trijodida, korišćena su za dalja preračunavanja.

Da bi dobili koncentraciju joda i trijodida potrebno je rešiti sistem jednačina (A4.4) i (A4.5). Rešenjem ovog sistema, za optički put, $b = 1 \text{ cm}$, dobijamo:

$$c(I_3^-) = \frac{A_{353} - \xi(I_2)_{353} c(I_2)}{\xi(I_3^-)_{353}} \quad (\text{A4.4})$$

$$c(I_2) = \frac{A_{460} - \xi(I_3^-)_{353} - A_{353} \xi(I_3^-)_{460}}{\xi(I_3^-)_{353} \xi(I_2)_{460} - \xi(I_2)_{353} \xi(I_3^-)_{460}} \quad (\text{A4.5})$$

zamenom $c(I_2)$ (A4.5) u izraz za $c(I_3)$ (A4.4) i sređivanjem izraza dobijamo koncentraciju trijodida nezavisnu od $c(I_2)$:

$$c(I_3^-) = \frac{A_{353}}{\xi(I_3^-)_{353}} - \frac{\xi(I_2)_{353}}{\xi(I_3^-)_{353}} \cdot \frac{(\xi(I_3^-)_{353} A_{460} - \xi(I_3^-)_{460} A_{353})}{(\xi(I_2)_{460} \xi(I_3^-)_{353} - \xi(I_3^-)_{460} \xi(I_2)_{353})} \quad (A4.6)$$

A_{353} i A_{460} su eksperimentalno dobijene apsorbancije za trijodid i jod. Izrazi (A4.5), (A4.4) i (A4.6) se koriste za izračunavanje koncentracije trijodida i joda u eksperimentima.

Prilog A5. Određivanje koncentracije H^+ jona

U eksperimentima je korišćena dvobazna sumporna kiselina, H_2SO_4 sa dve dosta različite konstante disocijacije u oba stupnja. Da bi se izračunala koncentracija H^+ jona, potrebno je primeniti jednačine bilansa masa, i bilansa naelektrisanja.¹³⁹

Disocijacija H_2SO_4 se odvija u dva stupnja:



Jednačina bilansa mase je: $C_a = [H_2SO_4]_o = [H_2SO_4] + [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$, a jednačina bilansa naelektrisanja: $[HSO_4^-] + 2[SO_4^{2-}] + \frac{K_w}{H^+} = [H^+]$.

C_a predstavlja polaznu koncentraciju kiseline,

u uglastim zagradama su predstavljene trenutne koncentracije odgovarajućih vrsta,

K_w predstavlja proizvod koncentracija vodoničnog i hidroksidnog jona u čistoj vodi, tj. jonski proizvod vode $K_w = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14}$,

član $\frac{K_w}{H^+}$ se može zanemariti zbog daleko manje vrednosti od ostalih članova jednačine.

Pored navedenih jednačina, za izračunavanje koncentracije H^+ jona, potrebne su i jednačine konstanti ravnoteže pojedinačnih stupnjeva disocijacije kiseline. Jednačina konstante ravnoteže prvog stupnja disocijacije je:

$$K_1 = \frac{[H^+][HSO_4^-]}{[H_2SO_4]} \quad (A5.3)$$

Jednačina konstante ravnoteže drugog stupnja disocijacije je:

$$K_2 = \frac{[H^+][SO_4^{2-}]}{[HSO_4^-]} \quad (A5.4)$$

Rešavanjem sistema jednačina bilansa masa, bilansa naelektrisanja, kao i (A5.3), (A5.4) i daljim preuređivanjem dobija se:

$$[H^+]^3 + K_1[H^+]^2 + [H^+](K_1K_2 - K_1C_a) - 2 K_1K_2 C_a = 0 \quad (A5.5)$$

Konstante disocijacije sumporne kiseline su: $K_1 = 1 \cdot 10^{-2}$; i $K_2 = 1 \cdot 10^{-2}$.¹⁴⁰

Jednačina (A5.5) je jednačina trećeg stepena i rešena je numerički, u programu „*Mathematica 5.1*“. Koncentracija H^+ jona, za početnu koncentraciju sumporne kiseline korišćenu u ovom radu (eksperimentalna procedura B) $[H_2SO_4]_0 = 4,9 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$, je $[H^+] = 9,38 \cdot 10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$. Izračunata koncentracija vodoničnog jona potvrđuje visok stepen (96%) konverzije H_2SO_4 u H^+ u prvom i drugom stupnju disocijacije. Početni pH rastvora, prilikom simultanog praćenja četiri reakcione vrste, je 3,03.

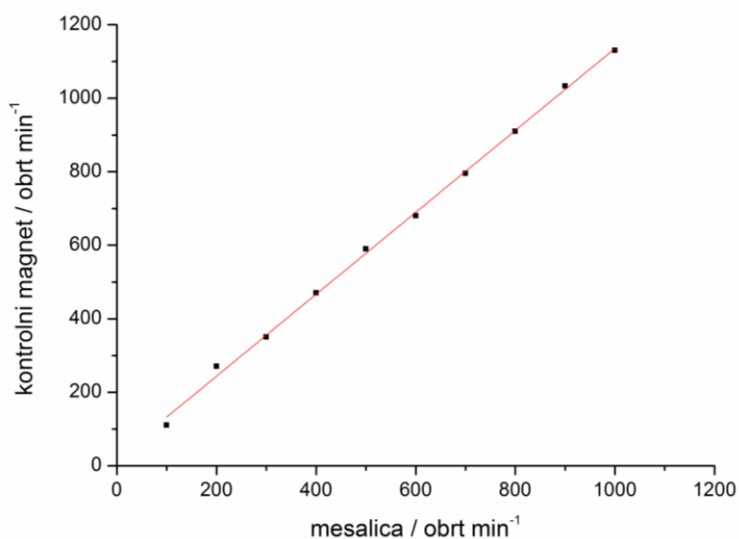
Brzine mnogih hemijskih stupnjeva u reakciji između kalijum-jodida i vodonik-peroksida zavise od kiselosti sredine. Izračunata koncentracija H^+ jona je neophodan član u izrazima za brzinu (ili složenu konstantu brzine), tokom postavke i simuliranja modela ispitivane reakcije.

Prilog A6. Kalibracija radne mešalice

Količina izdvojenog gasovitog kiseonika zavisi i od brzine mešanja reakcione smeše. Mešanje sprečava moguću supersaturaciju rastvora kiseonikom, smanjuje

temperaturski gradijent, omogućujući bolju konverziju energije. Takođe, mešanje otklanja nastale mehurove kiseonika, koji blokiraju površinu elektroda i optičke sonde, obezbeđujući manji eksperimentalni šum.

Brzina mešanja je bitan eksperimentalan parametar ω , u ovom radu, konstantna je za sve eksperimentalne procedure, $\omega = 900 \text{ obr min}^{-1}$. Radi reproduktivnosti eksperimentalnih rezultata (u slučaju različitih vrsta mešalica) urađena je i kalibracija radne magnetne mešalice (Slika 45.). Funkciju kontrolnog magneta ima prenosivi magnetni merač obrtaja ω u odnosu na njega se proverava broj obrtaja različitih laboratorijskih mešalica. Različite vrste mešalica, mogu da variraju broj obrtaja ω do $200 \text{ obrt min}^{-1}$, što znatno utiče na krajnji rezultat jako osetljivih merenja.



Slika 45. Kalibracija radne mešalice (Iskra)

Jednačina kalibracione prave je: $\omega_{\text{kon.mag.}} = 1,11 \omega_{\text{mešalice}} + 21$. Greška nagiba je $1,11 \pm 0,02$, dok je greška odsečka $21 \pm 10 \text{ obr min}^{-1}$.

Prilog B. Objavljeni naučni radovi iz oblasti teze

Radovi u vrhunskim međunarodnim časopisima (M21=8):

1. Dragomir R. Stanisavljev, **Maja C. Milenković**, Miloš D. Mojović, Ana D. Popović-Bijelić, A Potential Source of Free Radicals in Iodine-Based Chemical Oscillators, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 2247.
2. Dragomir R. Stanisavljev, **Maja C. Milenković**, Miloš D. Mojović, Ana D. Popović-Bijelić, Oxygen Centered Radicals in Iodine Chemical Oscillators, *J. Phys. Chem. A*, **2011**, *115*, 7955.
3. **Maja C. Milenković**, Dragomir R. Stanisavljev, The Role of Free Radicals in Modeling Iodide-Peroxide Reaction Mechanism, *J. Phys. Chem. A*, **2012**, 5541.

Radovi u međunarodnim časopisima (M23=3):

1. **Milenkovic Maja C.**, Stanisavljev Dragomir R., The kinetics of iodide oxidation by hydrogen peroxide in acid solution, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, **2011**, *85*, 2279.

Saopštenja na skupovima međunarodnog značaja štampana u celini (M33=1)

1. **M. C. Milenković**, D. R. Stanisavljev, T. M. Mudrinić, M. J. Vujković, The Kinetics of Reaction between Iodide and Hydrogen Peroxide in Acid Solution, in *Physical Chemistry 2010*, S. Anić and Ž. Čupić (eds.), Society of Physical Chemists of Serbia, Belgrade **2010**, 242.
2. **M. C. Milenković**, D. R. Stanisavljev, The response of iodide peroxide reaction model to constant system acidity, *Proceedings of 11th International Conference on fundamental and applied aspects of Physical chemistry*, Beograd, Serbia (2012), September 24 - 28, **2012**, 276.

Prilog C. Biografija

Maja C. Milenković rođena je 21.01.1983. godine u Sarajevu. Osnovno obrazovanje završava u Gaju, a gimanziju "Branko Radičević" u Kovinu. Fakultet za fizičku hemiju Univerziteta u Beogradu, završila je 2008. godine sa prosečnom ocenom 9,63. Diplomski rad pod naslovom „Matriks efekat u induktivno spregnutoj plazmi“ odbranila je sa ocenom 10 na katedri za spektrohemiju i fizičku hemiju plazme, mentor vanredni prof. dr Miroslav Kuzmanović.

Januara 2009. zaposlena je na Fakultetu za fizičku hemiju, Univerziteta u Beogradu na projektima koje je finansiralo Ministarstvo prosvete, nauke i tehnološkog razvoja, projekat 142015, rukovodilac prof. dr Liljana Kolar-Anić, kao istraživač pripravnik, a od novembra 2011. ima zvanje istraživač saradnik. Doktorske studije na Fakultetu za fizičku hemiju upisala je 2009. godine.

Dosadašnja istraživanja spadaju u oblasti hemijske kinetike i dinamike nelinearnih procesa. Akcenat je na ispitivanju mehanizama složenih hemijskih sistema, kao što su jodatni oscilatori.

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

Прилог 1.

Изјава о ауторству

Потписани-а Маја Миленковић

број индекса 316/08

Изјављујем

да је докторска дисертација под насловом

Испитивање кинетике и моделирање реакције калијум-јодида и водоник-пероксида у киселој средини

- резултат сопственог истраживачког рада,
- да предложена дисертација у целини ни у деловима није била предложена за добијање било које дипломе према студијским програмима других високошколских установа,
- да су резултати коректно наведени и
- да нисам кршио/ла ауторска права и користио интелектуалну својину других лица.

Потпис докторанда

У Београду, 14.10.2013.

Маја Миленковић

Прилог 2.

Изјава о истоветности штампане и електронске верзије докторског рада

Име и презиме аутора Маја Миленковић

Број индекса 316/08

Студијски програм _____

Наслов рада Испитивање кинетике и моделирање реакције калијум-Јодида
и водоник-пероксида у киселој средини

Ментор др Драгомир Станисављевић, редовни професор и др Жељко Чупић,
научни саветник

Потписани/а Маја Миленковић

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

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 14.10.2013.

Маја Миленковић

Изјава о коришћењу

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

Испитивање кинетике и моделирање реакције калијум-јодида и водоник-пероксида у киселој средини

која је моје ауторско дело.

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

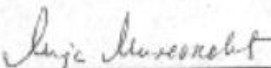
Моју докторску дисертацију похрањену у Дигитални репозиторијум Универзитета у Београду могу да користе сви који поштују одредбе садржане у одабраном типу лиценце Креативне заједнице (Creative Commons) за коју сам се одлучио/ла.

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

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

Потпис докторанда

У Београду, 14.10.2013.


Ljiljana Marković

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