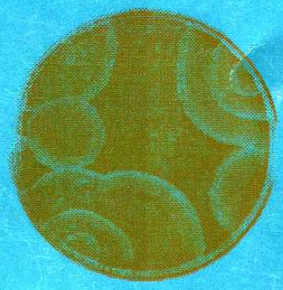
DRUŠTVO
FIZIKOHEMIČARA
SRBIJE

DRUŠTVO
BIOFIZIČARA
SRBIJE

SAMOORGANIZACIJA NERAVNOTEŽNIH PROCESA 95

(Radovi)



8.-9. april 1995.

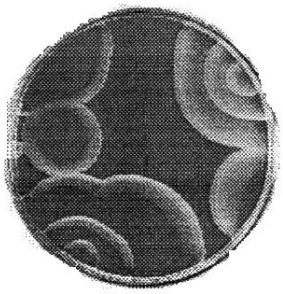
EČKA

DRUŠTVO
FIZIKOHEMIČARA
SRBIJE

DRUŠTVO
BIOFIZIČARA
SRBIJE

SAMOORGANIZACIJA NERAVNOTEŽNIH PROCESA 95

(Radovi)



8.-9. april 1995.

EČKA

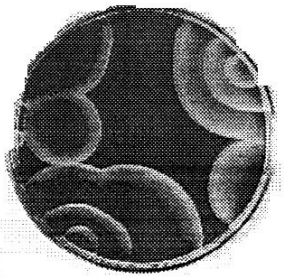
THE SOCIETY OF
PHYSICAL CHEMISTS
OF SERBIA

THE SOCIETY
BIOPHYSICISTS
OF SERBIA

SELFORGANIZATION OF NONEQUILIBRIUM PROCESSES

95

(Papers)



8.-9. April 1995.

EČKA

Organizacioni odbor Simpozijuma

Predsednik:	*S. Anić*
Članovi:	*Ž. Čupić*
	V. Vukojević

Naučni odbor Simpozijuma

Predsednik:	*Č. Radenović*
Članovi:	*Lj. Kolar-Anić*
	Ž. Vučinić

ORGANIZACIJE KOJE SU
POTPOMOGLE SIMPOZIJUM

Institut za kukuruz ZEMUN POLJE

IHTM, Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Savezno ministarstvo za razvoj, nauku i zaštitu sredine

Republičko ministarstvo za nauku i tehnologiju

Fakultet za fizičku hemiju

Sadržaj

Lj. Kolar-Anić
Samoorganizacija neravnotežnih procesa. Fenomen i metodologija istraživanja 7

S. Anić
Bray-Liebhafsky reakcija.Neka fenomenološka istraživanja beogradske grupe 11

Lj. Kolar-Anić, S. Anić, Đ. Mišljenović
Modeliranje oscilatornih procesa 14

Đ. Mišljenović
Simplicijalna dekompozicija kompleksa stehiometrijskih model sistema 17

M. Radenković, G. Schmitz
Oksidacija joda vodonik peroksidom u Bray-Liebhafsky reakciji 20

D. Stanisavljev
Energetski efekti u Bray-Liebhafsky oscilatornoj reakciji 23

Ž. Čupić, A. Terlecki-Baričević
Gvožđe (III) imobilisano na polivinil piridinu
kao katalizator za razlaganje H_2O_2 u BL sistemu 26

V. Vukojević
Osnove metode prigušivanja oscilacija 29

N. Vukelić
Elektrohemijske oscilacije u sistemu Pt-Ag-KI 32

A. Spasić
Elektroviskoelastičnost fluida i dvostruki električni sloj 35

T. Grozdić
Formiranje srebro oksida u alkalnom rastvoru. Mehanizam 38

Č. Radenović
Oscilatorni procesi u živim biljnim sistemima: stanje i perspektive 41

K. Radotić, Ž. Vučinić, M. Jeremić
Oscilatorne reakcije u model-sistemima enzimske i
fotohemijske polimerizacije fenolnih alkohola 44

B. Živanović, Ž. Vučinić
Kontrola oscilatornim mehanizmom fotoperiodske indukcije cvetanja
Chenopodium Rubrum L. 47

S. Veljović-Jovanović, Z. Cerović, Ž. Vučinić
Oscilacije u fotosintezi 50

Indeks autora 53

Contents

Lj. Kolar-Anić
Selforganization of Nonequilibrium Processes.
Phenomenon and Methodology of Examinations 10

S. Anić
The Bray-Liebhafsky Reaction. Phenomenological
Investigations of the Belgrade's Research Group 13

Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić
The Modelling of Oscillatory Processes 16

Đ. Mišljenović
Simplitial Decomposition of Complex for Stoichiometric Models 19

M. Radenković, G. Schmitz
The Iodine Oxidation by Hydrogen Peroxide in the Bray-Liebhafsky Reaction 22

D. Stanisavljev
Energetical Effects in the Bray-Liebhafsky Oscillatory Reaction 25

Ž. Čupić, A. Terlecki-Baričević
Polyvinilpyridine Supported Iron (III) Catalyst
for H_2O_2 Decompozition in BL Reaction Medium 28

V. Vukojević
Basics of the Quenching Method 31

N. Vukelić
Electrochemical Oscillation in the System Pt-Ag-KI 34

A. Spasić
Electroviscoelasticity of Fluids and Double Electrical Layer 37

T. Grozdić
Silver Oxide Formation in Alkaline Electolyte. Mechanism 40

Č. Radenović
Oscillatory Processes in Living Plant Systems:
Present Situation and Prospectives 43

K. Radotić, Ž. Vučinić, M. Jeremić
Oscillatory Reactions in Model-Systems of Enzymic and
Photochemical Polimerization of Phenolic Alcohols 46

B. Živanović, Ž. Vučinić
Photoperiodic Induction of Flowering in *Chenopodium Rubrum* L.
Controlled by an Oscillatory Mechanism 49

S. Veljović-Jovanović, Z. Cerović, Ž. Vučinić
Oscillations in Photosynthesis 52

Author Index 53

SAMOORGANIZACIJA NERAVNOTEŽNIH PROCESA. FENOMEN I METODOLOGIJA ISTRAŽIVANJA

Ljiljana Kolar-Anić
Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu,
P.O.Box 137, YU-11001 Beograd

Sistemi izvedeni iz ravnoteže se mogu organizovati na načine nesvojstvene polaznom stanju[1]. Ova samoorganizacija zavisi od dinamičkog stanja sistema. "Tako se pokazuje da neravnoteža može postati izvor reda i da nepovratni procesi mogu voditi novom tipu dinamičkih stanja materije koji se nazivaju "disipativne strukture"" .

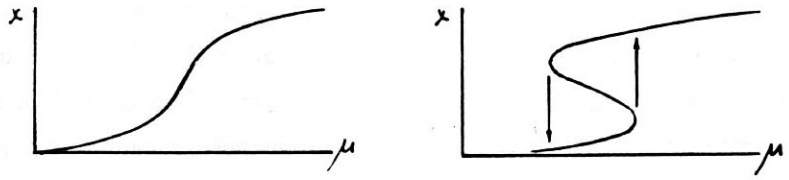
U stvari, sistem izveden iz ravnoteže prvo zauzima stanja koja spontano teže povratku u prvobitno. Ova stanja su opisana zakonitostima linearne neravnotežne termodinamike.

Postoje sistemi koji su linearni neovisno od stepena udaljenosti od ravnoteže. Međutim, češći su oni koji su u suštini opisani nelinearnim zakonitostima, a linearni su samo u okolini ravnotežnog stanja.[1,2]

Nelinearnim dinamičkim sistemima pripadaju skoro sve hemijske reakcije. Brzina hemijske reakcije je obično nelinearna funkcija promenljivih, pa može imati i više od jednog rešenja, s tim što jedno od njih odgovara zahtevima ravnoteže. Ako posmatramo koncentraciju jedne od vrsta koja karakteriše dati hemijski sistem u funkciji nekog od parametara koji reprezentuje stepen udaljenosti sistema od ravnoteže (Slika), onda ovo rešenje pripada tzv. "termodinamičkoj grani", kada se sistem može naći u jednom od neravnotežnih stacionarnih stanja koja se ne razlikuju mnogo od ravnotežnog. Daljim

*Citat iz apstrakta predavanja: Ilya Prigogine "Time, Structure and Fluctuations", Nobel lecture in Chemistry, 1977.

udaljavanjem sistema od ravnoteže on može izaći iz oblasti stabilnosti termodinamičke grane i preći u nova stanja okarakterisana potpuno drugačijim makroskopskim strukturama. U ovakvim sistemima može doći i do pojave multistabilnosti, kada za isti skup konstanti brzina, reakcija ima na raspolaganju više od jednog neravnotežnog stacionarnog stanja.



Ispitivanje neravnotežnih procesa je veoma složeno, pa često uobičajene metode analize klasične kinetike nisu zadovoljavajuće. I eksperimentalna i teorijska analiza bi trebalo da budu izvedene na način koji omogućava posmatranje evolucije sistema u vremenu. Uticaj primenjene metode na tačnost rezultata bi trebalo da bude zanemarljiv ili nikakav. Broj eksperimentalnih tehnika koje zadovoljavaju ove uslove nije veliki. Problemi su prisutni i u teorijskoj analizi, pošto sistem diferencijalnih jednačina kojim se opisuje kinetika celokupnog procesa, može biti rešen analitički samo u malom broju slučajeva. Zbog toga je obično neophodno ispitivati posmatrani sistem u ustaljenim stanjima i uraditi odgovarajuću numeričku simulaciju procesa.

U komplikovanijim slučajevima, kao što su oscilatorni procesi, potrebno je uraditi i analizu stabilnosti. Naime, u tim slučajevima, postoje domeni nestabilnosti zavisni od koncentracija reaktanata i konstanti brzina unutar kojih koncentracije prisutnih intermedijera osciluju oko nestabilnog ustaljenog stanja.

Hemijski i biološki sistemi upravo ovakvih karakteristika predstavljaju predmet naših interesovanja.[3,4]

Reference

1. G.Nicolis, I.Prigogine: "Self-organization in Nonequilibrium Systems", John Willey and Sons, New York, 1977.

2. P.G.Drazin: "Nonlinear systems", University Press, Cambridge 1992.

3. S.Veljković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, 1981, **46**, 711; S.Anić, D.Mitić, Lj.Kolar-Anić, *J. Serb. Chem. Soc.* 1985, **50**, 53; S.Anić, D.Mitić, D.Veselinović, Lj.Kolar-Anić, *ibid*, 1985, **50**, 529; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 1986, **90**, 539; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *ibid*, 1986, **90**, 1084; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *ibid*, 1987, **91**, 1010; S.Anić, D.Mitić, M.Čurčija, *J.Serb.Chem.Soc.*, 1987, **52**, 575; S.Anić, D.Mitić, *ibid.*, 1988, **53**, 371; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, 1988, **84**, 3413; S.Anić, V.Vukojević, M.Radenković, Lj.Kolar-Anić, *J.Serb.Chem.Soc.*, 1989, **54**, 521; S.Anić, D.Stanisavljev, G.Krnajski Belovljev, Lj.Kolar-Anić, *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.*, 1989, **93**, 488; Lj.Kolar-Anić, D.Stanisavljev, G.Krnajski Belovljev, Ph.Peeters, S.Anić *Computers Chem.*, 1990, **14**, 345; Lj.Kolar-Anić, Đ.Mišljenović, D.Stanisavljev, S.Anić, *J.Phys.Chem.*, 1990, **94**, 8144; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, D.Stanisavljev, N.Begović, D.Mitić, *React.Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **43**, 155; Lj.Kolar-Anić, G.Schmitz, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, 1992, **88**, 2343; V.Vukojević, P.Graae Sørensen, F.Hynne, *J.Phys.Chem.*, 1993, **97**, 4091; S.Anić, D.Veselinović, V.Vukojević, M.Radenković, *J.Serb.Chem.Soc.*, 1994, **59**, 457; Lj.Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S.Anić, G.Nicolis, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 1995, **54**, 35; Ž.Čupić, S.Anić, A.Terlecki-Baričević, Lj.Kolar-Anić, *ibid*, 1995, **54**, 43.

4. L.N.Vorobiev, Č.Radenović, Y.A.Khitrov, L.G.Yaglova: *Biofizika AN SSSR* **12**, 1016 (1967); L.N.Vorobiev, Li Su Yunj, Č.Radenović "Регулирование ионого состава и биопотенциалов клеток при изменений их внешности и внотроной среди" в "Физико-химические основы авторегулации в клетках", Наука, Moskva 1968, p.143; Č.Radenović, L.A.Careva, A.M.Sinjuhin: *Biofizika AN SSSR* **13**, 270 (1968); Č.Radenović, M.Penčić: *Physiol. Plantarum* **23**, 697 (1970); Z.Damjanović i Č.Radenović: "Some implications of ringing bioelectrical response in Nitella Cells" in : "Membranes, Transport", Verlog der Wiener Medizinschen Akademie, Wien 1971 p. 441; Ž.Vučinić, Z.Damjanović, Č.Radenović, *Arh.biol.nauka*, **25**, 25 (1973); Č.Radenović: "Klase membranskih oscilacija biopotencijala" u "Bioelektrične pojave biljnih sistema", Nolit, Beograd 1974, p. 161; Č.Radenović, Ž.Vučinić: *Physiol. Plantarum* **37**, 207 (1976); Č.Radenović, Ž.Vučinić & Z.Damjanović In: Electrical phenomena at the biological membrane level (E.Roux, ed.), Elsevier Sci.Pub.Co., Amsterdam (1977), p. 25-32; Ž.Vučinić, Č.Radenović, Z.Damjanović: *Physiol.Plantarum*, **44**, (1978) p. 181; Č.Radenović, Ž.Vučinić, D.Fidler, M.Penčić: *Studia biophysica* **86**, 43 (1981); Č.Radenović: *Физиол. и биохимия культур. растений*, **17**, 523 (1985); Č.Radenović, Ž.Vučinić, Periodicum Biologorum, **87**, 161 (1985); Č.Radenović, M.Jeremić, D.Fidler, D.Marković, Ž.Vučinić, *Periodicum Biologorum*, 1985, **87**, 304; S.Štrbac, M.Jeremić, Č.Radenović, Ž.Vučinić, *Studia Biophysica*, 1985, **108**, 33; M.Vuletić, Č.Radenović, Ž.Vučinić, Gen.Physiol.Biophys. **6**, 203 (1987); K.Radotić, Č.Radenović, M.Jeremić, Ž.Vučinić, *Zbornik matice srpske za prirodne nauke*, 1989, **77**, 39; G.V.Maximov, Č.Radenović, M.Jeremić, M.Schara, L.Sentjurc, *Studia Biophysica*, 1990, **138**, 157; K.Radotić, Č.Radenović, M.Jeremić, Ž.Vučinić, *Studia Biophysica*, 1990, **138**, 189; K.Radotić, C.Radenović, M.Jeremić, Ž.Vučinić, *J.Bioluminescence Chemiluminescence*, 1990 **5**, 221; K.Radotić, Ž.Vučinić, M.Jeremić, Č.Radenović, *Studia Biophysica*, 1990, **138**; T.Veselova, K.Radotić, M.Jeremić, V.Veselovski, Č.Radenović, *Periodicum Biologorum*, 1991, **93**, 341; B.Živanović, Ž.Vučinić, *Periodicum Biologorum*, **93**, 365 (1991) B.Živanović, M.Vuletić & Ž.Vučinić, *Biochem. Phisiol. Pflanzen*, **188**, 211 (1992); K.Radotić, M.Jeremić, Č.Radenović, *Photochem. Photobiol.* 1992, **56**, 83; D.Marković, M.Jeremić, Č.Radenović, M.Schara, *Gen.Physiol.Biophys.*, 1993, **12**, 37; O.R.Koljs, G.V.Maksimov and Č.Radenović: "Биофизика ритмического возбуждения", Московского Университета, Moskva 1993 p. 1-207; K.Radotić, J.Simić-Krstić, M.Jeremić, M.Trifunović, *Biophysical J.*, 1994, **66**, 1763; Č.Radenović, G.V.Maximov, M.Jeremić, M.Filipović, *Savremena poljoprivreda*, 1994, **42**, 5; Č.Radenović, D.Marković, M.Jeremić, *Photosynthetica*, 1994, **30**, 1 (review); Č.Radenović, G.V.Maximov, M.Jeremić, Ž.Vučinić, *Fiziologija rastenij*, in press.

SELFORGANIZATION OF NONEQUILIBRIUM PROCESSES. PHENOMENON AND METHODOLOGY OF EXAMINATIONS

Ljiljana Kolar-Anić

Faculty for Physical Chemistry, University of Belgrade,

P.O.Box 137, YU-11001 Belgrade

Selforganization is phenomenon which may occur in the nonlinear systems far from equilibrium. Such kind of nonequilibrium systems can be found in all natural and social processes, although we are interested here for the chemical and biological systems only.[1,2]

The analysis of the nonequlibrium processes is a very difficult task. It cannot be done by any procedure common in the classical chemical kinetics. The both, the experimental technique and theoretical analysis ought to be performed by the manner permitting us the consideration of the evolution of the system in time. Beside this, the influence of applied methods on accuracy of obtained results ought to be negligible. The number of experimental technics satusfing mentioned conditions is very limited. The problems are present in theoretical analyzis, too, since the system of differential equations describing the kinetics of the overall process can be solved analytically in small number of cases. Therefore, the examination of the considered system in the steady states and numerical simulation of the process are often necessary.

In the more complicate cases, as the oscilatory reactions are, the stability analyze ought to be performed. They posses the instability domains depending on the reactant concentrations and rate constants where the concentrations of their intermediates oscillate around the unstable steady state.

The chemical and biological processes of such kind are subject of our investigations.[3,4]

BRAY-LIEBHAFSKY REAKCIJA.
NEKA FENOMENOLOŠKA ISTRAŽIVANJA BEOGRADSKE GRUPE

Slobodan Anić

Fakultet za Fizičku hemiju, Beogradski univerzitet,

P.O.Box 137, YU-11001 Beograd

The Bray-Liebhafski Reaction.I.Controled Development of Oscillations[1] je prvi članak u seriji publikacija o fenomenološkim i teorijskim istraživanjima oscilatornih procesa[2] Beogradske grupe[3] pretežno posvećenih Bray-Liebhafsky (BL) reakciji[4]

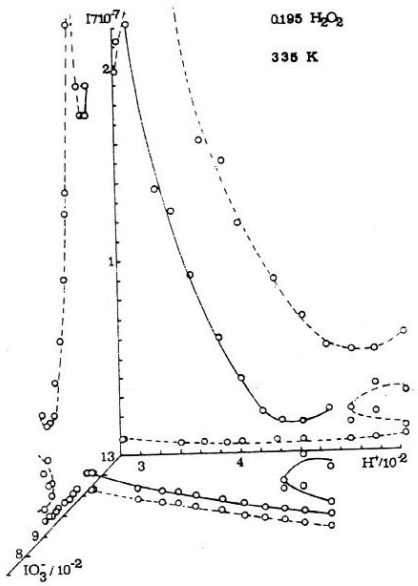
$$2\,H_2O_2 \xrightarrow{H^+,\ IO_3} 2\,H_2O + O_2$$

tokom koje se koncentracije vodonikperoksida i produkata periodično, kaskadno menjaju u vremenu[4,5]. Istovremeno koncetracije intermedijera (I^-, I_2) sinhrono osciluju[1-5].

Malobrojne su eksperimentalne tehnike koje obezbeđuju dovoljnu tačnost relevantnih podataka o toku reakcije (1). Zato su posebno dužna pažnje potenciometrijska istraživanja.

Postizanjem visoke reproduktivnosti eksperimentalnih rezultata mi smo bili u stanju da više i svestranije sagledamo složenu strukturu oscilatornog faznog parametarskog prostora (slika). Tom prilikom mi otkrivamo i definišemo nove podprostore. Takođe, nedvosmisleno utvrđeni determinizam BL reakcije je omogućio data istraživanja formalne kinetike ukupne reakcije (1) kao i jodidne kinetike u oscilacijama. Međutim, mi nalazimo i slučajeve kada BL sistem ispoljava stohastički karakter sličan uređenom haosu.

Postojećim ili nekim novim metodama i u buduće će se nastaviti sa sistematskim istraživanjima faznog oscilatornog prostora, fenomena oscilacijai utvrđivanja i definisanja parametara važnih stepova mehanizma reakcije (1) u cilju izgradnje jedinstvenog modela sposobnog da opiše sve varijante evolucije BL sistema.



Slika. Izgled dela faznog prostora BL sistema početnog sastava (moldm^{-3}): 0,195 H_2O_2; 0,140 KIO_3; 0,0294-0,098 H_2SO_4. $[I^-]_{ss}$ konc. u ustanjenom stanju pre i nakon oscilatornog perioda. BL reakcija izazvana u uslovima stacionarnog mešajućeg reaktora. T=335 K.

Reference

1. S.Anić, D.Mitić, Lj.Kolar-Anić, *J.Serb.Chem.Soc.*, 1985, **50**, 53;

2. S.Veljković, *Glasnik Hem. društva Beograd*, 1981, **46**, 711; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *Ber.Bunsenges. Phys.Chem.*, 1986, **90**, 539; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, 1988, **84**, 3413; 1989, **54**, 521; S.Anić, D.Stanisavljev, G.Krnajski Belovljev, Lj.Kolar-Anić, *Ber. Bunsenges.Phys.Chem.*, 1989, **93**, 488; Lj.Kolar-Anić, D.Stanisavljev, G.Krnajski Belovljev, Ph.Peeters, S.Anić *Computers Chem.*, 1990, **14**, 345; Lj.Kolar-Anić, Đ.Mišljenović, D.Stanisavljev, S.Anić, *J.Phys.Chem.*, 1990, **94**, 8144; S.Anić, Lj.Kolar-Anić, D.Stanisavljev, N.Begović, D.Mitić, *React.Kinet. Catal. Lett.*, 1991, **43**, 155; Lj.Kolar-Anić, G.Schmitz, *J.Chem.Soc.Faraday Trans. I*, 1992, **88**, 2343; Lj.Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S.Anić, G.Nicolis, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 1995, **54**, 35; Ž.Čupić, S.Anić, A.Terlecki-Baričević, Lj.Kolar-Anić, *ibid*, 1995, **54**, 43 and references therein.

3. R.M.Noyes, J.Phys.Chem., 1990, **94**, 4404; L.Treindle, R.M.Noyes, *ibid*, 1993, **97**,

11354 and references therein.
4. W.C.Bray, *J.Am.Chem.Soc.*, 1921, **43**, 1262; W.C.Bray, H.A.Liebhafsky, *ibid*, 1931, **53**, 38 and references therein.
5. K.R.Sharma, R.M.Noyes, *J.Am.Chem.Soc.*, 1976, **98**, 4345; S.D.Furrow: "Chemical Oscillators Based on Iodate Ion and Hydrogen Peroxide" in R.J.Field and M.Burger (Eds.): "Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems", J.Wiley, New York, 1985, p.171; G.Schmitz, *J.Chim.Phys.*, 1987, **84**, 957 and references therein.

THE BRAY-LIEBHAFSKY REACTION. PHENOMENOLOGICAL INVESTIGATIONS OF THE BELGRADE'S RESEARCH GROUP

Slobodan Anić
Faculty for Physical Chemistry, University of Belgrade,
P.O.Box 137, YU-11001 Belgrade

Investigators of the Belgrade's research group are mostly occupied by the examination of the oscillatory phenomena of the Bray-Liebhafsky (BL) reaction.

The complex structure of oscillatory space was established. Also, the new subspaces of oscillatory domains was discovered.

The deterministic nature of the BL reaction made it possible for us to investigate the formal kinetics of overall reaction (1) and the kinetics in the oscillations based on the iodide-ion evolution. However, the domains with deterministic chaos was found.

The further investigations of the oscillatory domains which are still unknown are necessary. Also, the existence of some species and their role in the overall reaction has to be examined.

Acknowledgements The experimental investigations of chemical oscillatory systems in the last three years are partially, but essentially, based on chemicals and equipment obtained by our colleagues prof. Endre Körös, Gregorie Nicolis and Pierre Borckmans.

MODELIRANJE OSCILATORNIH PROCESA

Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić*
Fakultet za Fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu,
P.O.Box 137, YU-11001 Beograd
**Matematički fakultet, Univerzitet u Beogradu,*
P.O.Box 550, YU-11001 Beograd

Modeliranje oscilatornih procesa se sastoji od više faza. Neke od njih su zajedničke svim reakcionim sistemima, pa i najjednostavnijim. Međutim, postoje i one koje su specifične za posmatrane procese.[1,2,3]

Prva faza modeliranja, zajednička za sve reakcione sisteme, obuhvata identifikaciju vrsta prisutnih u njemu. Zatim se sagledavaju moguće reakcije između vrsta, analizira njihov uticaj na celokupni proces i određuju konstante brzina pojedinačnih stupnjeva. Ukoliko se proces ne odvija pri izotermskim uslovima potrebno je definisati njihove energije aktivacije, a ponekad i faktor učestanosti. Za procese koji se odvijaju u prostoru potrebno je znati i difuzione koeficijente.

Druga faza, još uvek nespecifična za oscilatorne sisteme, predpostavlja obrazovanje modela od mogućih reakcija i postavljanje diferencijalnih jednačina za opisivanje toka celokupnog procesa. Za složene procese mora biti ispitana doslednost pretpostavljenog modela. U tu svrhu se pokazala korisnom stehiometrijska mrežna analiza,[4] koja ujedno daje i sve moguće reakcione puteve sistema u ustaljenim stanjima.

Zatim se određuju koncentracije svih intermedijera u ustaljenom stanju, a može se izvršiti i normiranje modela.

Sledeću fazu, karakterističnu za sve sisteme koji mogu biti nestabilni, pa tako i za oscilatorne, obuhvata ispitivanje stabilnosti kinetičkih diferencijalnih jednačina. Za to se uglavnom koriste dve metode.[4] Standardna metoda analize po Liapunovu i ona po Hurovitzu. Na taj način se definiše granica oblasti stabilnosti i nestabilnosti zavisna od konstanti brzina pojedinačnih stupnjeva i

koncentracije reaktanata.

Poslednju fazu čini uporedna analiza teorijskih i eksperimentalnih rezultata na bazi numeričke simulacije procesa. Za to je pogodan Gearov integracioni postupak.[5]

Celokupna procedura je pokazana na modelu za razlaganje vodonikperoksida u prisustvu jodata i vodoničnih jona:[6]

$$IO_3^- + I^- + 2H^+ \rightleftharpoons HIO + HIO_2 \qquad (R1, R-1)$$

$$HIO_2 + I^- + H^+ \rightarrow I_2O + H_2O \qquad (R2)$$

$$I_2O + H_2O \rightleftharpoons 2HIO \qquad (R3, R-3)$$

$$HIO + I^- + H^+ \rightleftharpoons I_2 + H_2O \qquad (R4, R-4)$$

$$HIO + H_2O_2 \rightarrow I^- + H^+ + O_2 + H_2O \qquad (R5)$$

$$I_2O + H_2O_2 \rightarrow HIO + HIO_2 \qquad (R6)$$

$$HIO_2 + H_2O_2 \rightarrow IO_3^- + H^+ + H_2O \qquad (R7)$$

$$IO_3^- + H^+ + H_2O_2 \rightarrow HIO_2 + O_2 + H_2O \qquad (R8)$$

Reference

1. G.Nicolis, I.Prigogine: "*Self-organization in Nonequilibrium Systems*", John Willey and Sons, New York, 1977.
2. P.Gray, S.Scott: "*Chemical Oscillations and Instabilities*", Clarendon Press, Oxford, 1990.
3. "*Oscillations and Travelling Waves in Chemical Systems*" edited by R.J.Field and M.Burger, J.Wiley, New York, 1985.
4. B.L.Clarke: "*Stability of Complex Reaction Network*" in I.Prigogine and S.A.Rice (Eds.): "Advances in Chemical Physics", Volume XLIII, John Willey and Sons, New York, 1980, p.1.
5. C.W.Gear,"*Numerical Initial Value Problems in Ordinary Differential Equations*", Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, 1971.
6. Lj.Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S.Anić, G.Nicolis, *React.Kinet.Catal. Lett.*, 1995, **54**, 35.

THE MODELLING OF OSCILLATORY PROCESSES

Lj. Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S. Anić*
Faculty for Physical Chemistry, University of Belgrade,
P.O.Box 137, YU-11001 Belgrade
**Faculty for Mathematics, University of Belgrade,*
P.O.Box 550, YU-11001 Belgrade

The modelling of the oscillatory processes is multi steps. Some of them are common for all reactions, even the simplest ones. However, there are the ones specific for the considered processes.[1,2,3]

The first step, common for all reaction systems, is consisted of experimental investigations where the identification of intermediates and products of overall process has to be done. Then, the possible reactions between species present in the system with corresponding rate constants as well as their role on the overall process, have to be analyzed.

In the second step the model of the most important reactions has to be formed. In complex processes, the selfconsistency of such model ought to be examined. For this purpose the Stoichiometric Network Analysis is useful.[4] It, also, ensures the review of stoichiometric networks in the steady sates.

In this moment, the steady-state concentrations of intermediates can be calculated. Also, the model can be normalized.

The next step, characteristic for all processes which can be unstable, and, in that sense, for the oscillatory ones too, is concerned with stability analysis. That is, the stability analysis by any of known methods[4] ought to be performed. In that way the boundary domains of stability and instability as a function of rate constants and reactant concentrations is defined.

The comparative analysis between theoretical and experimental results by means of numerical simulation of the process, is the last step.[5]

The overall procedure is illustrated on the model for hydrogen peroxide decomposition in the presence of iodate and hydrogen ion[6].

SIMPLICIJALNA DEKOMPOZICIJA KOMPLEKSA STEHIOMETRIJSKIH MODELA SISTEMA

Đuro M. Mišljenović
Matematički fakultet, Beogradski univerzitet,
Studentski trg 16, 11000 Beograd

Dinamički sistemi se često prikazuju skupom stehiometrijskih relacija tipa

$$\sum_{i=1}^{n} \alpha_{ij} A_i = 0, \quad j=1,m$$

gde su α_{ij} celi brojevi a A_i promenljive dinamičkog sistema – koncentracije od n komponenata koje čine sistem od m reakcija.

Ovako reprezentovanom modelu (u hemiji, fizičkoj hemiji, biologiji, ekonomiji) odgovara sistem diferencijalnih jednačina kojim se opisuje evolucija dinamičkih promenljivih.

Dobijeni sistemi diferencijalnih jednačina su nelinearni, sa polinomima malog stepena na desnim stranama, i koeficijentima (konstante brzine odgovarajućih reakcija) koji variraju u širokom opsegu (u hemijskoj kinetici i do dvadeset redova veličina). Ponekad se neki od tih koeficijenata (konstante brzina) a i početne koncentracije ne mogu pouzdano eksperimentalno odrediti. Stoga je pogodno koristiti Clarkovu SNA metodu kod koje su brzine (proizvodi konstanti brzina i koncentracija) parametri sa jasnom geometrijskom interpretacijom.[1]

Svakoj elementarnoj reakciji odgovara jedna (hiper)ravan u n-dimenzionalnom dinamičkom prostoru, odnosno odgovarajući poluprostor dopustivih stanja sistema. Tako, geometrijski, dopustiva stanja sistema čine kompleks – skup ograničen ravnima u prostoru. U praksi, ovi kompleksi su i ograničeni skupovi što je posledica konzervacionih zakona.

Prirodno je odrediti granične tačke ovog kompleksa tzv. E matricu i zatim evoluciju sistema pratiti korišćenjem tih tačaka kao povoljne baze. Te tačke se

nazivaju ekstremne struje i odgovaraju karakterističnim podsistemima modela jer uključuju samo bitne podskupove skupa reakcija (npr. faze oksidacije, redukcije, uravnoteženja nekih komponenti sistema...).

Za praktičan rad ovaj pristup ima jedan nedostatak: tačka u kompleksu (trenutno stanje sistema) ne mora biti jednoznačno određena graničnim tačkama. Stoga je neophodno kompleks razbiti na elementarne delove – simplekse u kojima se ovaj nedostatak ne javlja jer se tačka u simpleksu jednoznačno određuje preko graničnih tačaka.

Da bismo ostvarili simplicijalnu dekompoziciju kompleksa neophodno je odrediti skup svih spoljnih (n-1) dimenzionalnih strana kompleksa. Tada se simplicijalna dekompozicija određuje metodom piramida: izabere se proizvoljna ekstremna tačka i formiraju svi kompleksi koji sadrže izabranu tačku i spoljnu stranu kompleksa koja ne sadrži izabranu tačku. Ukoliko je spoljna strana kompleksa simpleks tada smo dobili jedan simpleks tražene podele; u suprotnom, dobijamo kompleks sa manje graničnih tačaka na koji se rekurzivno primenjuje gornji postupak.

Primetimo da proizvoljna tačka kompleksa (trenutno stanje sistema) pripada većem broju simpleksa što je posledica proizvoljnosti izabrane tačke metode piramida. U praktičnom radu prethodna višeznačnost odgovara različitim interpretacijama trenutnog stanja sistema pomoću dopustivih kombinacija faza procesa.

Navedena simplicijalna dekompozicija kompleksa je prikazana na jednom fizičko-hemijskom oscilatornom sistemu.[2]

Reference

1. B.L.Clarke: "*Stability of Complex Reaction Network*" in I.Prigogine and S.A.Rice (Eds.): "Advances in Chemical Physics", Volume XLIII, John Willey and Sons, New York, 1980, p.1.
2. Lj.Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S.Anić, G.Nicolis, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 1995, **54**, 35.

SIMPLICIAL DECOMPOSITION OF COMPLEX FOR STOICHIOMETRIC MODELS

Đuro M. Mišljenović

Faculty for Mathematics, University of Belgrade,

P.O.Box 550, YU−11001 Belgrade

Stoichiometric models are common in different branch of science (chemistry, physical chemistry, biology, economy). The corresponding system of ordinary differential equations are nonlinear, with polinomials of low degree at the right hand side, and coefficients which varies over wide range (in chemical kinetics even twenty order of magnitude). So, we apply Clarke's Stoichiometric Network Analysis method with clear geometric interpretation.

Each elementary reaction correspond one (hyper)plane in n-dimensional dynamic space i.e. generating half space of admissible states of system.
Thus, geometrically, we obtain complex, the set defined by half planes in the space. In practice, this complex is also bounded as the consequence of conservation conditions.

Now, the new base for the system is obtained by using boundary points of the complex given in the so called matrix E. This points are extreme currents and correspond to the characteristic submodels of the starting model.

In order to practically use this base, one needs to perform decomposition of the complex into simplexes, which are easily trackable.

The presented Simplicila Decomposition Method is applied on one physico-chemical oscillatory system.[2]

OKSIDACIJA JODA VODONIK PEROKSIDOM U BRAY-LIEBHAFSKY REAKCIJI

M.Radenkovic, G.Schmitz[1]

Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.p. 522, YU-11001 Beograd
[1]Faculte des Sciences Appliquees, U.L.B., CP-165, B-1050 Bruxelles

Katalitičko razlaganje vodonikperoksida u prisustvu kiseline i jodata, Bray-Liebhafsky (BL) reakcija,[1] pod određenim uslovima se odvija uz periodične promene koncentracija intermedijera. Pretpostavlja se, pritom, da se u reakcionom sistemu dešavaju složeni procesi:

$$5H_2O_2 + 2IO_3^- + 2H^+ = I_2 + 5O_2 + 6H_2O \quad (1)$$

$$5H_2O_2 + I_2 = 2IO_3^- + 2H^+ + 4H_2O \quad (2)$$

kao i sumarna reakcija:

$$H_2O_2 = 1/2\ O_2 + H_2O \quad (3)$$

Dominantnost procesa (1), (2) ili (3) uslovljena je odnosom brzina njihovih pojedinačnih, elementarnih stupnjeva. Oksidacija joda vodonikperoksidom (2) u BL reakciji interesantna je i značajna zbog svoje neobične kinetike. Naime, konstanta brzine reakcije k_{exp}, raste sa smanjenjem koncentracije jednog od reaktanata, vodonikperoksida, i dostiže maksimalnu vrednost k_{max}, za određenu temperaturu. Vrednost k_{max} ne zavisi od koncentracija kiseline i jodata, u oblasti gde su one realativno visoke.

Kvantitativni rezultati koje je objavio Liebhafsky sa saradnicima[2,3] u saglasnosti su sa eksperimentima koje smo izveli u izotermnom stacionarnom reaktoru, u širokom koncentracionom opsegu reaktanata KIO_3, $HClO_4$, H_2O_2 (nekoliko redova veličine). Opadanje koncentracije joda u toku reakcije oksidacije vodonikperoksidom kontinualno je praćeno spektrofotometrijski, na

apsorpcionom maksimumu 460 nm. Reakcioni rastvori su uvođeni u termostatiranu ćeliju stopped-flow tehnikom. Iz dobijenih krivih određene su maksimalne vrednosti konstante brzine k_{max} za dve temperature i energija aktivacije procesa.[4]

Numerička simulacija BL reakcije, u uslovima kada je dominantna reakcija oksidacije joda vodonikperoksidom, moguća je za nekoliko kinetičkih modela.[5,6] Osnovni model G. Schmitza,[7] pokazao je dobro slaganje numeričkih rezultata sa eksperimentalnim u domenu realnih koncentracija.

Reference

1. W.C.Bray, H.A.Liebhafsky, *J.Am.Chem.Soc.*, **53**, 1931,38-44.
2. H.A.Liebhafsky, *J.Am.Chem.Soc.*, **53**, 1931, 2074.
3. H.A.Liebhafsky,W.C.McGavock,R.J.Reyes,G.M.Roe,S.L.Wu, *J.Am.Chem.Soc.*, **100**, 1978, 87-91.
4. M.Radenković, G.Schmitz, Lj. Kolar-Anić, 1. savetovanje fizikohemičara Srbije "Fizička hemija '92", *Izvodi radova*, 1992, 31.
5. Lj.Kolar-Anic, G.Schmitz, *J.Chem.Soc.Faradey Trans.*,1992., 88, 2343
6. Lj.Kolar-Anić, Đ. Mišljenović, S.Anić, G.Nicolis, *React.Kinet.Catal.Lett.*, 1995, **54**, 35.
7. G.Schmitz, *J.Chim.Phys.*, 1987, 84, 957.

THE IODINE OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE IN THE BRAY-LIEBHAFSKY REACTION

M. Radenkovic[1], G.Schmitz[1]

Institute of Nuclear Sciences "Vinca". P.O. Box 522, YU-11001 Belgrade
[1] Faculte des Sciences Appliquees, U.L.B., CP-165, B-1050 Bruxelles

Bray-Liebhafsky reaction has been observed under conditions, where the oxidation of iodine by hydrogen peroxide is a dominant process. The complex kinetics of the iodine oxidation has been investigated by a stopped-flow spectrophotometric method, at two different temperatures. The unusual behavior of the rate constant and it's dependance on the hydrogen peroxide concentration reaction has been confirmed. Numerical simulations has been undertaken, with reduced, nonradical kinetic model, proposed by G.Schmitz. It can simulate the peroxide effect on the iodine disappearance during the oxidation, in the real concentration domain.

ENERGETSKI EFEKTI U BRAY-LIEBHAFSKY OSCILATORNOJ REAKCIJI

Dragomir Stanisavljev
Fakultet za fizičku hemiju, Studentski trg 12-16,
P.O. Box 187, 11000 Beograd

Reakcija između vodonikperoksida i kalijumjodata u kiseloj sredini poznata je već više decenija pod imenom Bray-Liebhafsky (BL) oscilatorna reakcija.[1-3] Ona je karakteristična po oscilatornoj promeni intermedijernih vrsta u toku vremena. Iako se ukupan proces može opisati dvema sumarnim reakcijama:

$$2\ IO_3^- + 5\ H_2O_2 + 2\ H^+ = I_2 + 5\ O_2 + 6\ H_2O$$
$$I_2 + 5\ H_2O_2 = 2\ IO_3^- + 4\ H_2O + 2H^+$$

Detaljan mehanizam procesa još nije poznat. Dok je reakcija redukcije jodata do joda dosta dobro izučena, reakcija oksidacije joda do jodata predstavlja najveći problem u modeliranju detaljnog mehanizma.

U modeliranju BL reakcije postoje dva pristupa. Jedan je neradikalski[4-6] u kome su oscilacije dobijene kombinacijom molekulskih vrsta uz uvođenje I_2O kao ključne vrste. Drugi pristup je radikalski u kome se oksidacija joda opisuje radikalskim mehanizmom.[7-10]

Neradikalski modeli su dali dosta dobru formalnu saglasnost sa eksperimentima i zbog svoje jednostavnosti na njima su dosta ispitivani analitički dobijeni kriterijumi stabilnosti. Radikalski modeli su znatno složeniji zbog potrebe da se objasne i dodatni procesi inicijacije, propagacije i terminacije radikalskih vrsta ali se njihovo uvođenje čini neminovno za opisivanje elementarnih stupnjeva procesa. U prilog ovoj pretpostavci ide i znatan uticaj svetlosti na reakciju.[7,9]

Neradikalski modeli su dali dosta dobru formalnu saglasnost sa eksperimentima, i zbog svoje jednostavnosti, na njima su ispitivani analitički

dobijeni kriterijumi stabilnosti. Radikalski modeli su znatno složeniji zbog potrebe da se objasne i dodatni procesi inicijacije, propagacije i terminacije radikalskih vrsta, ali se njihovo uvođenje čini neminovno za opisivanje elementarnih stupnjeva procesa. U prilog ovoj pretpostavci ide i znatan uticaj svetlosti na reakciju.[7,9]

Da bi se ispitala mogućnost nastanka radikala detaljno su ispitivani tablični termodinamički i elektrohemijski podaci za moguće hemijske vrste u BL reakciji. Takođe su izvršena merenja toplotnog efekta po jednoj oscilaciji.

Korišćenjem preciznog termistora praćene su temperaturske oscilacije u BL reakciji. Izračunati srednji toplotni efekat po oscilaciji iz tri nezavisna eksperimenta iznosi 270 KJ po molu utrošenog peroksida. Ovako, neuobičajeno velika, oslobođena toplota može biti posledica učešća reaktivnih radikalskih vrsta.

Klasifikovanje tabličnih podataka u Latimerov redukcioni dijagram[11] za IO_3^-/I^- par pokazuje veliki energetski procep između HIO vrste i IO·, prve sledeće vrste sa oksidacionim brojem joda većim za jedinicu. Uporedna anaiza Latimerovog dijagrama za H_2O_2/H_2O par, pokazuje da se oksidacija HIO do IO· može izvršiti samo OH· radikalom koji je verovatno i nosilac lančane reakcije oksidacije I_2.

Reference

1. Bray, W.C.; *J. Am. Chem. Soc.* **43**, 1921, 1262.
2. Bray, W.C.; Liebhafsky, H.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **53**, 1931, 38.
3. Anić, S.; Kolar-Anić, Lj.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* **90**, 1986, 1084.
4. Schmitz, G.; *J. Chim. Phys.* **84**, 1987, 957.
5. Kolar-Anić, Lj.; Schmitz, G.; *J. Chem. Soc. Far. Trans.* **88** (16), 1992, 2343.
6. Kolar-Anić, Lj.; Mišlenović, Đ.; Anić, S.; Nicolis, G.; *React. Kinet. Catal. Lett.* **54** (1), 1995, 35.
7. Sharma, K.R.; Noyes, R.M.; *J. Am. Chem. Soc.* **98** (15), 1976, 4345.
8. Edelson, D.; Noyes, R.M.; *J. Phys. Chem.* **88** (2), 1979, 212.
9. Noyes, R.M.; *J. Phys. Chem.* **94**, 1990, 4404.
10. Treindl, L.; Noyes, R.M.; *J. Phys. Chem.* **97**, 1993, 11354.
11. Latimer, W.M.; "*The Oxidation States of the Elements and Their Potentials in Aqueous Solutions*", Prentice-Hall, Inc., 1952.

ENERGETICAL EFFECTS IN THE BRAY-LIEBHAFSKY OSCILLATORY REACTION

Dragomir Stanisavljev

Faculty of Physical chemistry, Studentski trg 12-16,

P.O. Box 187, 11000 Beograd

The reaction between H_2O_2 and IO_3^- in an acidic medium is known as the Bray-Liebhafsky (BL) oscillatory reaction.[1] The main characteristic of this reaction is the oscillatory evolution of intermediates during time.

Although the reduction path from IO_3^- to I_2 is well examined, the oxidation of I_2 back to IO_3^- is a main problem in detailed modeling of the BL reaction.

One approach in modeling of the BL reaction is through nonradical species only.[2,3,4] While the other considers radical species as well.[5,6,7]

Although nonradical models show good formal agreement with experimental results, including radical species seems inevitable for the introducing elementary steps of the BL reaction.

On the account of measured thermal effects and on Latimer diagrams[11] for IO_3^-/I^- and H_2O_2/H_2O redox couples and also on evident influence of light on the BL reaction[8], the radical mechanism seems more probable.

Average heat per one oscillation, measured from three independent experiments is 270 KJ per consumed mole of H_2O_2 indicating involvement of reactive species.

Latimer's diagrams for IO_3^-/I^- and H_2O_2/H_2O redox couples show that only OH· radical is capable to overcome the great energetic barrier between reduced and oxidized components.

GVOŽĐE (III) IMOBILISANO NA POLIVINIL PIRIDINU KAO KATALIZATOR ZA RAZLAGANJE H_2O_2 U BL REAKCIJI

Ž.Čupić, A.Terlecki-Baričević

IHTM Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo

Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade

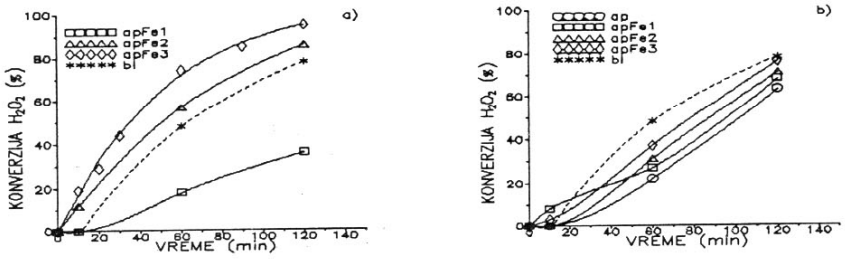
Poslednjih decenija polimeri nalaze sve veću primenu kao reagensi i katalizatori, a takođe i kao nosači reagenasa i katalizatora.

Razvoj polimernih materijala doveo je do sinteze različito funkcionalizovanih polimera (polistiroli, polivinilpiridini itd.) koji se sekundarnim vezivanjem ili razmenom jona mogu prevesti u željene oblike, npr. sulfonovani polistirol, polivinilpiridin u obliku konjugovane kiseline itd. Poslednji oblici polimera našli su primenu u industrijskom obimu kao kiselo-bazni katalizatori.

Polivinilpiridin je posebno zanimljiv kao katalizator za organske sinteze jer se može prihvatiti kao piridin u polimernoj formi, i stoga je otporan na oksidaciju ili elektrofilne supstituciju, kao i sam piridin[1]. Takođe, imobilisana piridinska funkcionalnost poseduje mogućnost stvaranja koordinacionih kompleksa ili kvarternih soli sa različitim metalima. Ova osobina čini makroporozni oblik ovog polimera značajnim za katalizu jer omogućuje dirigovano nanošenje metala na polimer u različitim oblicima.

Prednost vezivanja kompleksa i jona metala na polimer, u odnosu na homogene katalizatore ovog tipa je u tome što se lako izdvajaju iz reakcionog sistema, a pritom zadržavaju aktivnost blisku slobodnim jonima ili kompleksima, verovatno zbog visokog stepena izloženosti aktivnih centara. Međutim, istraživanja sve više ukazuju i na nesumnjiv uticaj polimernog okruženja, odnosno tipa veze sa polimerom, na visoku aktivnost metala nanetih na polimer.

Naša dosadašnja istraživanja[2,3] su obuhvatila nanošenje Fe^{3+} jona u obliku sulfatnog kompleksa na polivinilpiridinijum sulfat i ispitivanje razlaganja H_2O_2 u rastvoru H_2SO_4, i u rastvoru H_2SO_4 sa IO_3^- (Bray-Liebhafsky, BL, sistem). Dobivene aktivnosti su bile upoređene sa aktivnošću homogenog BL sistema.



Slika. Konverzija vodonik peroksida u prisustvu polimernih katalizatora;
a) u rastvoru H_2SO_4 b) u reakcionom sistemu BL; **bl** - homogeni katalitički sistem BL, **ap** - polivinilpiridinijumsulfat, **apFe1-3** - uzorci sa različitim udelima nanetog gvožđa (0.15 - 0.66 - 2.70 mas.% Fe).

U rastvoru H_2SO_4 (0.0654 mol/dm^3), stepen razlaganja H_2O_2 raste sa sadržajem gvožđa i uzorak sa 2.70 mas.% Fe poseduje visoku aktivnost za razlaganje malih količina H_2O_2 ($7.17 \cdot 10^{-3}$ mol/dm^3) na 335K. Ispitivanje razlaganja H_2O_2 na H^+ i Fe^{3+} funkcionalisanim polimerima u uslovima oscilatornog odigravanja BL reakcije, pokazuje da promena koncentracije jodnih vrsta reda veličine od 10^{-3} do 10^{-6} mol/dm^3, usled interakcije sa polimerom ili Fe^{3+} jonom, menja celokupan sistem, odnosno ravnoteže u homogenom delu i prirodu i broj aktivnih centara na polimeru.

Numerička simulacija, zasnovana na poznatom modelu BL reakcije[4], je u zadovoljavajućoj saglasnosti sa eksperimentalnim rezultatima.

POLYVINYLPYRIDINE SUPPORTED IRON(III) CATALYST FOR H_2O_2 DECOMPOSITION IN BL REACTION MEDIUM

Ž.Čupić, A.Terlecki-Baričević
IChTM Department for Catalysis and Chemical Engineering
Njegoševa 12, YU-11000 Belgrade

In last few decades, polymers are widely used as reagents and catalysts as well as supports for catalysts or reagents. Development in polymer tehnology bring up a long sequence of different macroporous polymers, one of which is copolymer of poly-4-vinylpyridine and divinylbenzene, known as REILLEX-425. Polyvinilpyridines have been used as acid scavengers and when in conjugate acid form as proton source. Moreover, immobilized pyridine functionality gives them the ability to form coordination complexes or quarternary salts with diverse metal ions. This property make the macroporous form of polyvinylpyridine an excellent support for metal catalysts.

In our work, the polyvinylpyridines functionalized with H^+ and Fe^{3+} ions are investigated as catalysts for H_2O_2 decomposition at 335K in H_2SO_4 solution and in H_2SO_4 solution of the same concentration to which KIO_3 was added, in view of the fact that the latter system (known as the Bray-Liebhafsky ,BL, oscillatory reaction) is very sensitive to parameters changes, and thus facilitates the better understanding of the reaction mechanism.

In H_2SO_4 ($6.54 \cdot 10^{-2}$ mol/dm^3) solution, the degree of H_2O_2 decomposition increases with increasing iron content. The investigations of H_2O_2 decomposition in conditions of oscillatory proceeding of the BL reaction show that a change in the concentration of iodine species (IO_3^-, I_2 etc.) ranging in an order of magnitude from 10^{-3} to 10^{-6} mol/dm^3, due to interaction with the polymer or Fe^{3+} ion, alters system, namely the equilibria in the homogeneous part and the nature and number of active centers on the polymer.

Reference

1. G.L.Goe, C.R.Marston, E.F.V.Scriven, E.E.Sowers in Catalysis of Organic Reactions (Edited by D.W.Blackburn), p.275 Marcel Dekker, New York, 1990.
2. Ž.Čupić, S.Anić, A.Terlecki-Baričević, Lj.Kolar-Anić: *React. Kin. Catal. Lett.* **54**, 1995, 43.
3. Ž.Čupić, A.Terlecki-Baričević, S.Anić, Lj.Kolar-Anić, S.Anić, S.Ivanović, *Polyvinylpyridine Supported Iron(III) Catalyst in H_2O_2 Decomposition*, u štampi.
4. Lj.Kolar-Anić, Đ.Mišljenović, S.Anić i G.Nicolis, *React.Kinet.Catal.Lett.* **54**, 1995, 35.

OSNOVE METODE PRIGUŠIVANJA OSCILACIJA

Vladana Vukojević
Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu,
P.O.Box 137, YU–11001 Beograd, Jugoslavija

Metoda prigušivanja oscilacija[1–3] je metoda za dobijanje informacija o kinetici složenih oscilatornih procesa u okolini superkritične Hopf-ove bifurkacije.[4] Sastoji se u tome da se stabilne oscilacije koje postoje u okolini ovakve bifurkacione tačke namernim poremećajem sistema – perturbacijom, priguše. Perturbacije sistema se u realnom eksperimentu mogu izvoditi na više načina, a najjednostavnije je dodavanje nekog učesnika u reakciji direktno u reakcionu smešu – osnovne perturbacije. Do potpunog prestanka oscilacija, odnosno do njihovog prigušivanja, doći će samo ako se tačno određena količina neke vrste doda u reakcionu smešu u tačno određenom trenutku. Količina bilo koje vrste koja je potrebna da izazove prigušivanje oscilacija naziva se koncentracijom prigušivanja date vrste (q_j), a fazni ugao koji određuje trenutak kada je potrebno izvršiti dati poremećaj zove se fazom prigušivanja (ϕ_j). Koncentracija i faza prigušivanja nazivaju se parametrima prigušivanja.

Eksperimentalni deo analize sistema metodom prigušivanja oscilacija je izvršen kada se za sve reakcione vrste odrede parametri prigušivanja. Dalja analiza karakteristika sistema vezana je za specifične osobine superkritične Hopf-ove bifurkacije. Naime, opisivanje vremenske evolucije, tj. dinamike, sistema posle nekog poremećaja moguće je rešavanjem svojstvenog problema Jakobijana **J**. Za superkritičnu Hopf-ovu bifurkaciju karakteristično je da u bifurkacionoj tački postoji par čisto imaginarnih, konjugovano-kompleksnih svojstvenih vrednosti, $\pm i\omega$, takvih da je:

$$\mathbf{e}^{\pm}\cdot\mathbf{J} = \pm i\omega\mathbf{e}^{\pm} \qquad i \qquad \mathbf{J}\cdot\mathbf{e}_{\pm} = \pm i\omega\mathbf{e}_{\pm} \ .$$

(ω je ugaona frekvencija oscilacija koje nastaju u bifurkacionoj tački.) Svojstveni vektori $\mathbf{e}^{\pm}$ i $\mathbf{e}_{\pm}$ su uzajamno ortogonalni i normirani, tako da je:

$$e^{+}\cdot e_{+} = 1 \quad , \quad e^{-}\cdot e_{-} = 1 \quad , \quad e^{+}\cdot e_{-} = 0 \quad , \quad e^{-}\cdot e_{+} = 0 \quad .$$

Svojstveni vektori $\mathbf{e}^{\pm}$ potpuno su definisani parametrima prigušivanja, dok svojstveni vektori $\mathbf{e}_{\pm}$ opisuju oscilatornu evoluciju sistema:

$$(e_j^{-}) = -\exp\frac{(-i\phi_j)}{q_j} \qquad i \qquad (e_{-k}) = -a_k \exp\frac{(-i\theta_k)}{q_k}$$

Sa a_k je označena amplituda oscilacija reakcione vrste k, a θ_k je fazni pomeraj oscilacija reakcione vrste k u odnosu na referentnu vrstu.

Osim iz osnovnih perturbacija podaci o osobinama sistema mogu se dobiti i na osnovu prigušivanja oscilacija razblaživanjem. Na osnovu prigušivanja oscilacija razblaživanjem mogu se dobiti podaci o koncentracijama reakcionih vrsta u trenutku razblaživanja. Veza između parametara prigušivanja razblaživanjem i trenutnih koncentracija reakcionih vrsta data je sledećom jednačinom:

$$d\, e^{-}\cdot (c^{(s)} - c) = (d - 1)\exp(-i\phi_d)$$

Dakle, svojstveni vektori $\mathbf{e}^{\pm}$ potpuno su definisani parametrima prigušivanja i mogu se odrediti eksperimentalno, dok se svojstveni vektori $\mathbf{e}_{\pm}$, koji opisuju oscilatornu evoluciju sistema, mogu rekonstruisati. Rekonstrukcija oscilacija – određivanje amplitude i faznog pomeraja oscilacija date vrste u odnosu na referentnu vrstu, vrši se na osnovu podataka dobijenih iz tzv. osnovnih perturbacija, a na osnovu prigušivanja oscilacija razblaživanjem mogu se dobiti podaci o trenutnim koncentracijama reakcionih vrsta. Ako su amplitude oscilacija male, trenutne koncentracije reakcionih vrsta bliske su vrednostima koncentracija u stacionarnom stanju.

Reference

1. Hynne, F.; Graae Sørensen, P.; Nielsen, K.; *J. Chem. Phys.*, **92**, 1990, 1747.
2. Graae Sørensen, P.; Hunne, F.; Nielsen, K.; *J. Chem. Phys.*, **92**, 1990, 4778.
3. Vukojević, V.; Graae Sørensen, P.; Hunne, F.; *J. Phys. Chem.*, **97**, 1993, 4091.
4. B.D. Hassard, N.C. Kasarinoff, Y.H. Wan, *Theory and Application of Hopf Bifurcation*, Cambridge University Press, New York, 1981.

BASICS OF THE QUENCHING THEORY

Vladana Vukojević
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade,
P.O.Box 137, YU–11001 Belgrade, Yugoslavia

A quenching is a perturbation of an oscillating chemical system by which limit cycle oscillations are temporarily suspended. Quenching experiments are best made near a supercritical Hopf bifurcation. The result of an experimental quenching analysis is a set of quenching concentrations (q_j) and quenching phases (ϕ_j) for each species. Such set of data is closely related to an important dynamical property of the system at the operating point. Namely, at the bifurcation point the Jacobi matrix **J** has a pair of complex conjugate, purely imaginary, eigenvalues $\pm i\omega$:

$$\mathbf{e}^{\pm}\cdot\mathbf{J} = \pm i\omega\mathbf{e}^{\pm} \qquad and \qquad \mathbf{J}\cdot\mathbf{e}_{\pm} = \pm i\omega\mathbf{e}_{\pm} \ .$$

(ω is the angular frequency of the small limit cycle oscillations that emerge at the bifurcation.) The eigenvectors $\mathbf{e}^{\pm}$ and $\mathbf{e}_{\pm}$ satisfy biorthogonality relations, and we normalize them. After appropriate normalization of the eigenvectors we derive:

$$(e_j^-) = -\exp\frac{(-i\phi_j)}{q_j} \qquad and \qquad (e_{-k}) = -a_k\exp\frac{(-i\theta_k)}{q_k}$$

Thus when, say, $\mathbf{e}^-$ is known from the quenching experiments the eigenvector $\mathbf{e}_-$, describing the concentration oscillations (a_k is the amplitude and θ_k the phase of the oscillatory concentration of species k) can be reconstructed.

In addition, by performing quenching by dilution information about the average concentration vector **c**, can also be obtained.

ELEKTROHEMIJSKE OSCILACIJE U SISTEMU Pt-Ag-KI

Nikola Vukelić
Fakultet za fizičku hemiju,
P.O. Box 137, 11000 Beograd, Yugoslavia

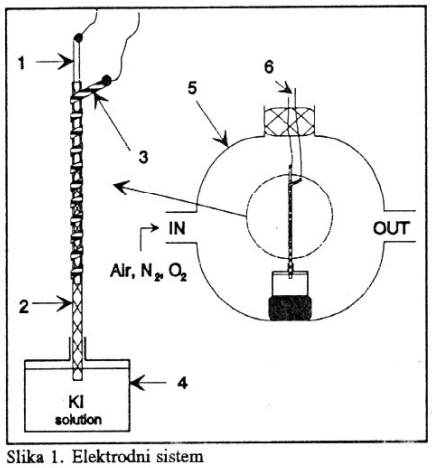
Još je Hedges[1] 1926. zapazio odredjene periodične pojave na anodama od bakra i srebra. Danas elektrohemijske reakcije imaju važnu ulogu u proučavanju nelinearne dinamike u hemijskoj kinetici. Redukcija In(III) na živi u prisustvu tiocijanata[2] je samo jedan od sličnih sistema koji pokazuju ponašanje koje je daleko od ravnoteže. Karakteristike takvih sistema su multistabilnost i oscilacije - periodične, kvaziperiodične, multiperiodične itd.

U pokušaju rešavanja praktičnog problema - konstrukcije senzora za hlor u vazduhu, konstruisan je poseban elektrodni sistem, opisan niže, koji je pod odredjenim eksperimentalnim uslovima pokazao strujne oscilacije. Osnovni uslov pod kojim se u takvom elektrodnom sistemu javlja nestabilnost, je da se nalazi u struji gasa u kom ima kiseonika.

Za realizaciju oscilatornog sistema potreban je izvor konstantnog potencijala, sistem za kontinulani zapis struje, elektrodni sistem i pogodan stakleni balon kroz koji je moguće ostvariti protok gasa.

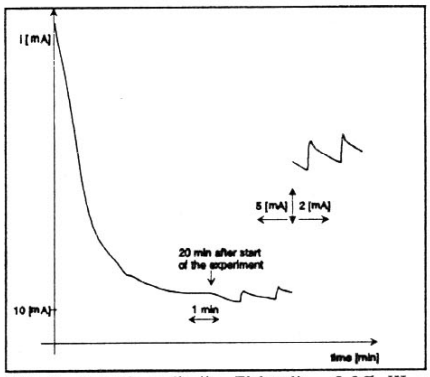
Probano je nekoliko pufera u kojima je rastvaran KI i najbolji rezultati su dobiveni sa fosfatnim puferom pH=6.89. Da bi se izbegao, koliko je to moguće, uticaj ostalih jona puferi su pravljeni u bidestilovanoj vodi provodljivosti manje od 2μS. Puferi ostalih ispitivanih pH vrednosti dobijani su dodatkom H_3PO_4 ili NaOH u prethodni pufer. Protok gasnog fluida kroz stakleni balon kontrolisan je floumetrom. Gasni fluidi su filtrirani kroz teflonski filtar od 0.22μm.

Elektrodni sistem (slika 1.) sastoji se od Ag-žice (**1**) prečnika 1mm i dužine 8cm, na koju je navučena izolacija od staklenih vlakana (**2**). Oko izolacije je spiralno omotana Pt-folija (**3**), širine 2mm i debljine 0.2mm. Jedan kraj izolacije je uronjen u rezervoar sa puferisanim KI (**4**). Kompletan elektrodni sistem smešten je u stakleni balon zapremine oko 2L (**5**) kroz koji struji gasni fluid. Kontakt sa potenciostatom (**6**) je ostvaren kroz poseban otvor.



Slika 1. Elektrodni sistem

Izgled dobijene krive struja-vreme na potencijalu od 410mV pri protoku vazduha od 1L/min prikazan je na slici 2. Ponašanje sistema ispitano je na nekoliko potencijala i nadjeno je da se oscilacije javljaju na oko 400 i 600, ali ne na oko 300 i 500 mV. Oscilacije se javljaju 20-60min od početka eksperimenta sa frekvencom od oko 1osc/min i amplitudom od oko 1μA u oblasti pH od 4-6. Ako kroz sistem struji N_2 ili vlažan vazduh oscilacije se ne javljaju, a javljaju se u slučaju vazduha ili kiseonika.



Slika 2. Početak oscilacija. Elektrolit - 0.3% KI u fosfatnom puferu; vazduh - 1L/min; sobna temperatura; napon 410 mV.

Reference

1. E.S.Hedges, J.Chem.Soc., (1926), 1533.
2. M.Orban at all, J.Am.Chem.Soc., **103**, (1981), 3723.

ELECTROCHEMICAL OSCILLATION IN THE SYSTEM Pt-Ag-KI

Nikola Vukelić
Faculty of Physical Chemistry, University of Belgrade,
P.O. Box 137, 11000 Beograd, Yugoslavia

The current oscillations are found on the specially constructed electrochemical potentiostatic system consisted of a silver wire (anode) insulated with glass fibbers and of a Pt foil (cathode), tightly spirally wound around glass fibbers. At one end the glass fibbers insulation is immersed into KI buffe solution. The complete electrode system is placed into a round glass vessel witl circulating gaseous fluid.

ELEKTROVISKOELASTIČNOST FLUIDA I DVOSTRUKI ELEKTRIČNI SLOJ

Aleksandar M. Spasić
Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih mineralnih sirovina, Franše Deperea 86, YU–1100 Beograd

Rad je iniciran u nameri da se primenom principa mehanike, elektrotehnike i termodinamike objasni fizička priroda strukture naelektrisanih tečno-tečnih medjupovršina. Predložen je novi pristup analizi specijalnih fenomena prostiranja poremećaja i problema medjupovršinskih nestabilnosti na graničnoj površini izmedju dve nemešljive tečnosti.[1–7]

Postojanje finih disperznih sistema zavisi od hidrodinamičkih, elektrodinamičkih i termodinamičkih nestabilnosti koje se dešavaju na medjupovršini i od reoloških osobina medjupovršinskih slojeva. Niz teorija koje opisuju ponašanje različitih disperznih sistema je razvijen i primenjen (Stocks, Reiner-Rivelin, Ericksen, Einstein, Smoluchowski, Kynch, ...).

Klasični deterministički pristup predpostavlja postojanje disperznog sistema kroz tri oblika "nestabilnosti": sedimentacija, flokulacija i koalescencija - slika 1. Dogadjaji se posmatraju kao interakcija faza koje čine sistem.[5] Za sedimentaciju i flokulaciju su odgovorne gravitacione i Van der Waals-ove privlačne sile, respektivno. Sile odgovorne za koalescenciju nisu dovoljno poznate, mada su date izvesne sugestije u bliskoj prošlosti.[3]

Cilj rada je postavljanje osnova za razvoj jedinstvene i konzistentne teorije elektroviskoelastičnosti ili teorije postojanja finih disperznih sistema sastavljenih od elektroviskoelastičnih faza.

Predloženi deterministički pristup predpostavlja postojanje disperznog sistema kroz tri oblika "nestabilnosti": rigidnost, elastičnost i plastičnost - slika 2. Dogadjaji se posmatraju kao interakcije imanentnih (unutrašnjih) i incidentnih (spoljašnjih) periodičnih fizičkih polja.[1,2] U kapi ili kap-film strukturi kao dispergovanoj fazi su prisutna polja električno/ elektromagnetno i mehaničko pa se smatraju unutrašnjim. Ultrazvučno, temperaturno ili bilo koje drugo primenjeno periodično fizičko polje se smatra spoljašnjim. Rigidnost

podrazumeva mogućnost prostiranja poremećaja u dva smera ili dinamičke ravnoteže. Elastičnost podrazumeva mogućnost ireverzibilnih prostiranja poremećaja, sa histerezisom ili bez njega. Plastičnost podrazumeva mogućnost ireverzibilnih prostiranja poremećaja, sa malim ili velikim intenzitetom uticaja izmedju dva entiteta (entitet je: diferencijalni element mase, fonon kao kvant akustične energije, informacija, foton ili elektron). Disperzni sistem (mikro, nano ili ato) se sastoji od dve faze "kontinualne" i dispergovane. "Kontinualna" faza se sastoji od beskonačno velikog broja harmonijskih elektro-mehaničkih oscilatora sa malim intenzitetom uticaja medju njima. Dispergovana faza je makrokolektiv koji se sastoji od konačnog broja mikrokolektiva/ harmonijskih elektro-mehaničkih oscilatora (klastera) sa velikim intenzitetom uticaja medju njima. Mikrokolektiv se sastoji od elemenata: rigidni element (atom ili molekul), elastični element (dipol ili jon koji može da se rekombinuje) i entitet kao najmanji element.

Slika 1. Klasičan pristup postojanju finih disperznih sistema.
Figure 1. Classical approach to the existence of a fine dispersed systems.

Slika 2. Novi predloženi pristup postojanju finih disperznih sistema.
Figure 2. A new approach to the existence of a fine dispersed systems.

Reference

1. Spasic, M.A., Jokanovic,V.,Krstic,D.N., *187th Meeting, The Electrochemical Society, Inc.*, Reno, Nevada, May 21-26, 1995.
2. Spasic, M.A., Jokanovic, V., *J. Colloid Interface Sci.*, **170**, 1995, in press.
3. Spasic, M.A., *Chem. Eng. Sci.*, **47**, 1992, 3949.
4. Spasic, M.A., *The Chem. Eng. J.*, 1994, accepted.
5. Osipov, I.L., *"Surface Chemistry" Reinhold Publ. Co.*, New York, 1964.
6. Srejic, R., *Inst. of Gen. & Phys. Chem.*, Belgrade, Personal comunication.
7. Spasic, M.A., Djokovic, N.N., Babic, D.M., Jovanovic, N.G., *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **5**, 1991, 35.

ELECTROVISCOELASTICITY OF FLUIDS AND DOUBLE ELECTRICAL LAYER

Aleksandar M. Spasić
Institute for Technology of Nuclear and Other Mineral Raw Materials, Franše Deperea 86, YU−11000 Belgrade

A new approach is proposed for the analysis of the physical nature of the structure of electrified liquid/liquid interfaces. The structure of the interfaces at the secondary liquid/liquid droplets or droplet-film structures in polydispersed systems is discussed. Three postulated interrelated forms of "instabilities" are: rigidity, elasticity,and plasticity-figure 2. These events are understood as interactions between the internal and external periodical physical fields.

To achieve this, experimental technique were required which could reliably register the presence of the double electrical layer (DEL) at the interface and determine its main physical-chemical properties. Based on experience gained in studies on the interfacial effects and formation of the DEL at the boundary surface/interface of two immiscible liquids (1-7), it was noted that the most valuable information on the interface structure is provided by measuring the interfacial electrical potential (IEP). Therefore, another objective of this study was to develop the required method and apparatus.

The secondary liquid/liquid droplet structure is considered as a macroscopic system with the internal structure determined by the way of tuning (structuring) of the molecules (ions) into the primary components of a cluster configuration. The way of tuning/structuring is dependent on the involved physical fields, potential (elastic forces) and nonpotential (resistance forces). All these microelements of the primary structure may be considered as a sort of electro-mechanical oscillators assembled into groups, so that the excitation by external physical fields may cause oscillations at the resonant (characteristic) frequency of the system itself (coupling at the characteristic frequency).

In order to determine the resonant (characteristic) frequency, the NMR spectrometer was used as a reactor for the energetic analysis.

The experimental results were in fair agreement with postulated theory.

FORMIRANJE SREBRO OKSIDA U ALKALNOM RASTVORU. MEHANIZAM

Tomislav Grozdić
Institut Bezbednosti MUP Srbije,
Kraljice Ane b.b. YU–11000 Beograd

U akumulatorima srebro-cink elektrode se prazne velikom jačinom struje i duže vreme. To je moguće postići ako je elektroda porozna, ima malu otpornost i veliki kapacitet. Veći kapacitet elektrode moguće je postići poboljšanjem formiranja oksida srebra. Srebro(I)oksid je poluprovodan dodatkom malih količina aditiva kao legirne komponente verovatno može da se poboljša formiranje srebrooksida.

Iz tog razloga srebro je legirano sa talijumom i olovom. Ispitan je efekat i dat je predlog mehanizma formiranja oksida srebra na elektrodi u toku anodne polarizacije u alkalnom elektrolitu.

Priprema elektrode vrši se na uobičajen način.[1] Posle 6-7 ciklusa, krive pražnjenja pokazuju zadovoljavajuću reproduktivnost.

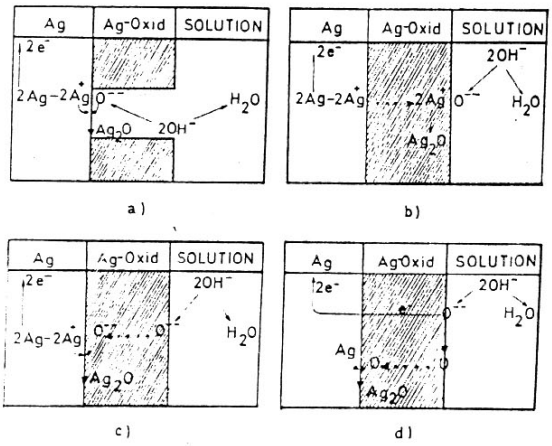
Elektrode su punjene i pražnjene konstantnom strujom koja odgovara režimu pražnjenja I=Q, kao i u slučaju poroznih elektroda u akumulatoru. Legiranjem srebra nastaje efekat povećanja kapaciteta elektrode za oko 150%. Legirana komponenta smanjuje veličinu zrna i izdvaja se po granicama zrna.[2] Tokom formiranja oksida legirna komponenta se oksidiše, a zatim rastvara, zbog čega se površina elektrode znatno povećava. Povećanjem površine elektrode, povećava se količina oksida, a smanjuje stvarna gustina struje. Pretpostavlja se da legirna komponenta i povećan broj tačkastih defekata i da na taj način, dodatno utiča na povećanje kapaciteta elektrode.

Da bi povećali broj tačkastih defekata, elektroda od čistog srebra je ozračena gama zracima sve vreme tokom punjenja i pražnjenja. Posle isvesnog vremena ozračivanja kapacitet elektrode postigao je maksimalno povećanje od 150%. Ima slično povećanje kapaciteta kao elektroda koja je legirana.

Mehanizam formiranja srebro(I)oksida može biti opisan shemom vidi sl.1. Na ne blokiranim mestima se vrši rastvaranje-taloženje (oksidiše se srebro) što je prikazano shemom sl.1.a. U sloju srebro(I)oksida može da se vrši i reakcija u čvrstom stanju, transportom srebrovih katjona (vidi sl.1.b) ili putem kiseonika (vidi sl. 1.c i d). Kod sheme c, kiseonikov jon nastao iz hidroksilnog jona

elektrolita, prolazi kroz oksidni sloj reaguje sa jonizovanim srebrom i stvara srebro(I)oksid. U slučaju sheme d, kiseonikov jon iz elektrolita je oksidisan do neutralnog atoma na granici srebro oksid/elektrolit, da bi zatim prošao kroz sloj oksida i u hemijskoj reakciji sa Ag stvorio srebro(I)oksid. Međutim, difuzija kiseonika kroz sloj oksida nije tako brza kao kod srebrnog jona, te je iz tog razloga varijanta b najverovatnija.[1]

Usled toga reakcija formiranja srebrooksida predstavlja zbir brzina reakcije rastvaranje-taloženja i brzine reakcije u čvrstom stanju. Ukoliko bi brzina reakcije u čvrstom stanju bila sporija od brzine reakcije rastvaranja-taloženja. U tom slučaju brzina reakcije bi bila jednaka brzini reakcije rastvaranja-taloženja.



Slika 1. Shematski prikaz formiranja oksida

Reference

1. T.D. Grozdić, *Charge carriers in layer of silver oxide, International Conf. of Chemistry and Phys. of Electrochem. iterfaces*, Bologna, 1988, 230.
2. J. Garche, T.D. Grozdić, K. Wiesener, J. Mrha, *Srebrooksidna elektroda na bazi legure*, 2509, 1986, DD-252 926 A1.

SILVER OXIDE FORMATION IN ALKALINE ELECTROLYTE. MECHANISM

Tomislav Grozdić
Institute of Security, Kraljice Ane b.b. YU–11000 Beograd

Interest in the electrochemistry of the silver oxide has been genereted by the development of the silver-zinc and silver-cadmium alkaline batteries. Despite the use and ivestigation of silver oxide electrode there still exists no completelly satisfactory fundamental understanding of its beheviour. Metals as silver form thick layers of oxides on electrode surface. Beacouse, such an oxide film may act as a non-condacting insulator an electronically conducting semicoudactor or an ionically conducting defect structure, the electrochemical properti of such a system are more complicated than those encountered in the noble systems.

For this reasons and in order to uderstand bettar and to get more information about silver, electrode is improved by addition of forign ions. It is well known that a trace of particular metals can change the characteristics of semiconductors. According to analogy mention above the following metal are used as alloying components with silver: Pb and Tl.

On the basis of experiment and electrolyte concentrations which also make an effect to reaction rate one can propose mechanism for silveroxide formation (Fig.1)

The reaction rate of silver oxide formation is reaction rate of dissolution-precipitation plus reaction rate of solid state. If reaction rate of solid state is very slow than reaction rate of dissolution-precipitation formation of silver oxide will be direct consequence of dissolution-precipitation rate.

During formation of oxide alloying component is disolved by electrochemical reaction. Therfore, electrode become more porouse and real surface increase.Alloying silver make an effect of increase electrode capacity for more then 150% than for pure silver. As a consequnce of increase electrode real surface formation of silveroxide increase and current density is decrease. Probably, alloing components make point deffects in metal structure what can in addition impruve formation of silver oxide.

OSCILATORNI PROCESI U ŽIVIM BILJNIM SISTEMIMA: STANJE I PERSPEKTIVE

Čedomir Radenović

Institut za kukuruz "Zemun Polje", Biofizička laboratorija, Slobodana Bajića 1, YU–11000 Beograd.

Hronološki su data istraživanja o oscilatornim procesima, koja su vršena poslednjih 30 godina na živim sistemima, pretežno u biljnim ćelijskim membranama[1-16].

Pažnja je usmerena na vrste membranskih oscilacija biopotencijala, uslova njihovog nastanka i uticaja koncentracija ispitivanih jona: Na^+, K^+, (Na^+ + K^+), Ca^{2+}, (Na^+ + Ca^{2+}), (K^+ + Ca^{2+}), (Na^+ + K^+ + Ca^{2+}), Mg^{2+}, (Na^+ + Mg^{2+}), (K^+ + Mg^{2+}), NH_4^+, Li^+, Rb^+, Cs^+, H^+, Al^{3+}, Cl^-, NO_3^-, CO_3^{2-}, HCO_3^-, HSO_4^- i drugi. U određenom obimu, razmatrana je i kinetika oscilatornih procesa kao i mogući mehanizmi transporta jona kroz membranu.

Oscilatorni procesi su sve više predmet naučnog interesa. Ova konstatacija može biti potkrepljena nizom naučnih skupova nacionalnog i međunarodnog značaja, posvećenih različitim aspektima oscilatornih procesa.

Buduća istraživanja oscilatornih procesa će po svemu sudeći uključiti uticaje značajnih vrsta kao što su H^+, OH^-, Ca^{2+}, i drugih na karakter i brzine posmatranih procesa, mehanizme procesa, kao i transportnih fenomena u membranama koji su nesumnjivo u uskoj vezi sa energetskim, regulacionim, konformacionim, komunikacionim i drugim fenomenima.

Proučavanja oscilatornih porocesa se uklapaju u savremenu strategiju naučnih programa u pogledu međuzavisnosti osnovnih i primenjenih istraživanja. Naime, šira, raznovrsnija, kompleksnija i celovitija proučavanja

oscilatornih procesa moraju se dovoditi u tesnu zavisnost od karakteristika pobuđenih stanja, pre svega, ćelijske membrane, žive ćelije, organa i organizma. Pored toga, moraju se uzimati u obzir bitne karakteristike pobuđenih stanja membrane, njene složene konformacione promene i promene funkcionalne zavisnosti koje iz toga proizilaze. Ovakva integralna slika svih nivoa pobuđenih stanja proučavanog biljnog sistema može uspešno da doprinese razjašnjenju stanja stresa, pred-stresa i posle-stresa. Ovakva međuzavisnost između oscilatornih procesa, pobuđenog stanja i stanja stresa spada u nezaobilazna i perspektivna proučavanja.

Reference

1. L.N.Vorobiev, Č.Radenović, Y.A.Khitrov, L.G.Yaglova: *Biofizika AN SSSR* **12**, 1016 (1967).
2. L.N.Vorobiev, Li Su Yunj, Č.Radenović "Регулирование ионого состава и биопотенциалов клеток при изменений их внешности и внотроной среди" в "Физико-химические основы авторегулации в клетках", Наука, Moskva 1968, p.143.
3. Č.Radenović, L.A.Careva, A.M.Sinjuhin: *Biofizika AN SSSR* **13**, 270 (1968).
4. Č.Radenović, M.Penčić: *Physiol. Plantarum* **23**, 697 (1970).
5. Z.Damjanović i Č.Radenović: "Some implications of ringing bioelectrical response in Nitella Cells" in : "Membranes, Transport", Verlog der Wiener Medizinschen Akademie, Wien 1971 p. 441
6. Č.Radenović: "Klase membranskih oscilacija biopotencijala" u "Bioelektrične pojave biljnih sistema", Nolit, Beograd 1974, p. 161.
7. Č.Radenović, Ž.Vučinić: *Physiol. Plantarum* **37**, 207 (1976).
8. Č.Radenović, Ž.Vučinić & Z.Damjanović In: Electrical phenomena at the biological membrane level (E.Roux, ed.), Elsevier Sci.Pub.Co., Amsterdam (1977), p. 25-32.
9. Ž.Vučinić, Č.Radenović, Z.Damjanović: *Physiol.Plantarum*, **44**, (1978) p. 181.
10. Č.Radenović, Ž.Vučinić, D.Fidler, M.Penčić: *Studia biophysica* **86**, 43 (1981).
11. Č.Radenović: *Физиол. и биохимия культур. растений*, **17**, 523 (1985).
12. Č.Radenović: "Karakteristike nekih klasa oscilacija membranskog potencijala", Zbornik radova iz elektrohemije, Dubrovnik (1985) p.78.
13. Č.Radenović, Ž.Vučinić, Periodicum Biologorum, **87**, 161 (1985).
14. M.Vuletić, Č.Radenović, Ž.Vučinić, Gen.Physiol.Biophys. **6**, 203 (1987). 15. G.V.Maximov, Č.Radenović, M.Jeremić, M.Schara and M.Šentjurc: *Studia bophysica* **138**, 141 (1990)
16. O.R.Koljs, G.V.Maksimov and Č.Radenović: "Биофизика ритмического возбуждения", Московского Университета, Moskva 1993 p. 1-207.

OSCILLATORY PROCESSES IN LIVING PLANT SYSTEMS: SITUATION AND PROSPEKTIVES

Čedomir RadenoviĆ
Maize Research Institute "Zemun Polje", Laboratory for Biophysics, Slobodana Bajića 1, YU–11000 Belgrade

Results of investigation of oscillatory processes in living systems, mainly cell membranes of plant origin, during the last 30 years are presented chronologically.[1–16]

Certain classes of membranous oscillations of biopotentials are especially described. Conditions, under which oscillatory processes were initiated, are distinguished within this analysis. Mechanisms of ion oscillatory transport through the membrane were, to a certain extent, discussed.

Investigation of oscillatory processes are more and more scientifically actual. The future investigations of these processes will include the effects of significant species such as: H^+, OH^-, Ca^{2+}, and others, on them and their mechanism, as well as on transport phenomena through membranes which are related with energetic, regulation, conformational, and comunicational phenomena.

In respect to interrelationships between basic and applied studies oscillatory processes fit into the scheme of contemporary scientific programs. Namely, broader, more comprehensive, more complex and more complete studies on oscillatory processes have to be closely related to characteristics of excited states, first of all of cell membranes, living cell, organ and organism. Besides, essential characteristics of excited states of the membrane, their complex conformational changes and alternations of functional dependance resulting from these changes have to be taken in consideration. Such integral representation of all levels of excited states of studied plant systems could successfully contribute to clarification of stress state, pre-stress state, and post-stress states. Such interrelationship between oscillatory processes, excited states of membranes, and stress state belongs to unavoidable and prospective studies.

OSCILATORNE REAKCIJE U MODEL-SISTEMIMA ENZIMSKE I FOTOHEMIJSKE POLIMERIZACIJE FENOLNIH ALKOHOLA

K. Radotić[1], Ž. Vučinić[1], M. Jeremić[2]
[1]Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu,
S. Penezića-Krcuna 35, Yu−11000 Beograd;
[2]Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu,
P.O.Box 137, Yu−11001 Beograd

Fenolni alkoholi enzimskom ili fotohemijskom polimerizacijom izgradjuju makromolekul lignin, važnu strukturnu i funkcionalnu komponentu biljnog ćelijskog zida. Enzimsku polimerizaciju katalizuju peroksidaze. Uopšte se smatra se da se peroksidazna reakcija odvija slobodnoradikalskim mehanizmom, u toku kojeg pod odredjenim uslovima dolazi do oscilatornih promena koncentracije slobodnih radikala kiseonika i neaktivne forme enzima. Ovo je prva oscilatorna reakcija otkrivena za jedan enzimski sistem. Ispitivanja peroksidazne polimerizacije fenolnih alkohola u *in vitro* sistemu treba da pokažu učešće slobodnih radikala koniferil alkohola i kinetiku oslobadjanja kiseoničnih slobodnih radikala u ovom procesu.

Ispitivanja polimerizacije koniferil alkohola indukovane UV ozračivanjem u *in vitro* sistemu dobijaju značaj u uslovima povećanja koncentracije UV zračenja u Zemljinoj atmosferi. Nisu registrovani slobodni radikali koniferil alkohola pri njegovom ozračivanju u puferu na temperaturi +23°C, -60°C i -120°C, u odsustvu i prisustvu spinske zamke PBN. Promene apsorpcionih i NMR spektara koniferil alkohola pri njegovom ozračivanju mogu se objasniti formiranjem, u fotohemijskoj reakciji, medjuproizvoda sa apsorpcionim maksimumom na 350 nm i formiranim signalima u NMR spektru na 3.75, 3.79 i $\delta\epsilon$(5,5.7) ppm. Ostali formirani apsorpcioni maksimumi na 204, 240 i 280 nm i odgovarajući NMR signali potiču od krajnjeg proizvoda reakcije. Ispitivanja

pH zavisnosti fotohemijskih reakcija koniferil alkohola, kao i uticaja alkohola i DMSO, ukazuju da protonska sredina stimuliše ove reakcije. Prema promenama apsorpcionih, ^1H NMR spektara, i promenama redoks potencijala može se zaključiti da pri UV ozračivanju koniferil alkohola nastaje hinon-metid kao medjuproizvod, koji ima apsorpcioni maksimum na 350 nm i oko 230 nm. Najverovatnija reakcija hinon-metida u ispitivanom sistemu je elektrofilna aromatična supstitucija na 5C atomu prstena, pri čemu nastaje dimer hinon-metida sa apsorpcionim maksimumima na oko 220 i 350 nm. Ovi dimeri dalje polimerizuju u oligomere, koji su krajnji proizvodi ozračivanja. Od njih potiču apsorpcioni maksimumi na 280 i 202-206 nm.

Ispitivanja oksidativne depolimerizacije lignina u model-sistemima imaju važan ekolo{ki aspekt. U toku oksidacije lignina kiseonikom ili H_2O_2, kao i njegovog zagrevanja od 20-170°C u alkalnoj sredini nastaju peroksi-radikali fenolnih jedinjenja koja su gradivne jedinice lignina. Ovi procesi su praćeni hemiluminiscencijom čiji intenzitet zavisi od koncentracije lignina, temperature, koncentracije oksidanasa i inhibitora. Maksimumi luminiscencije odgovaraju dezaktivaciji tripletnih stanja karbonilnih grupa (λ = 560 nm) i singletnog kiseonika (λ = 634, 703 i 762nm). Najverovatnije singletni kiseonik nastaje prenosom energije na kiseonik sa pobudjenih karbonilnih grupa obrazovanih rekombinacijom peroksi-radikala. Neka ispitivanja pokazuju da je oksidacija lignina razgranata lančana slobodnoradikalska reakcija. Luminiscencija ima oscilatorni karakter u temperaturskom opsegu 60-120°C, pri koncentracijama lignina većim od 250 mg/l u baznoj sredini. Istovremeno se registruje oscilovanje redoks potencijala i optičke gustine dodatih indikatorskih jedinjenja. Pretpostavlja se da singletni kiseonik nastao kao medjuproizvod oksidacije lignina indukuje oscilovanje luminiscencije. Intenzitet i amplituda svetljenja, kao i brzina gašenja oscilacija zavise od parcijalnog pritiska kiseonika. Kiseonik u odredjenoj koncentraciji pospešuje povratne reakcije u toku oksidacije lignina, dok u slučaju njegovog viška preovladava nepovratni proces destrukcije lignina do niskomolekulskih jedinjenja (dvobazne kiseline i CO_2).

OSCILLATORY REACTIONS IN MODEL-SYSTEMS OF ENZYMIC AND PHOTOCHEMICAL POLYMERIZATION OF PHENOLIC ALCOHOLS

K. Radotić[1], Ž. Vučinić[1], M. Jeremić[2]

[1]*Center for multidi sciplinary studies, University of Belgrade, S. Penezića-Krcuna 35, YU−11000 Belgrade;*
[2]*Faculty of physical chemistry, University of Belgrade, P.O.Box 137, YU−11001 Belgrade*

Lignin, an important constitutive and functional component of plant cell walls, is formed by enzymic or photochemical polymerization of phenolic alcohols. Enzymic polymerization is catalyzed by peroxidases. A study of peroxidase-mediated polymerization of phenolic alcohols in an *in vitro* system should demonstrate the involvement of phenolic alcohol free radicals in this process, as well as to elucidate the kinetics of oxygen free radicals generation.

Study of UV radiation induced polymerization of coniferyl alcohol in an *in vitro* system has shown that in a photochemical reaction an intermediate product and one or more end products are formed. pH dependence and solution dependence of photochemical reaction rates show that the intermediate product is quinone-methide and the end products are oligomers and a polymer.

Study of oxidative depolymerization of lignin in model-systems has shown the formation of peroxy-radicals of phenolic compounds, the basic building units of lignin. Chemiluminescence arising from these processes is proposed to be emitted by deexcitation of triplet states of carbonyl groups and singlet oxygen. Some experiments have shown that lignin oxidation is a branched chain free radical reaction. Under some conditions luminescence has an oscillatory character. Singlet oxygen ($^1O_2$) formed as an intermediate product of lignin oxidation, is supposed to induce luminescence oscillations. Certain O_2 concentrations stimulate reverse reactions during lignin oxidation, whilst at additional O_2 concentrations irreversible process of lignin destruction prevails.

KONTROLA OSCILATORNIM MEHANIZMOM FOTOPERIODSKE INDUKCIJE CVETANJA *CHENOPODIUM RUBRUM* L.

B. Živanović, Ž. Vučinić

Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu,

S. Penezića-Krcuna 35, YU–11000 Beograd

Fotoperiodska adaptacija biljaka na sezonske promene u okolini verovatno uključuje prelaz iz metaboličkog stanja orijentisanog ka vegetativnom rastu u neko novo metaboličko stanje karakteristično za reproduktivno razviće, kako bi se obezbedilo preživljavanje populacije. Interakcija svetlosti i membranski-vezanog fotoreceptora fitohroma predstavlja čin primarne transdukcije signala u lancu događaja. Fotoperiodska indukcija cvetanja se odvija u listu kao rezultat fotoreceptorne sprege sa cirkadianim ritmom. Informacija iz lista se prenosi do apeksa usmeravajući ga ka reproduktivnom razviću. Iako su urađene detaljne hemijske analize eksudata indukovanih biljaka, još uvek nije uspešno izolovana supstanca, koja bi mogla biti kandidat za hipotetični hormon cvetanja.

Mi radima o na ispitivanju mogućnosti postojanja sprege između prenosa električnih signala i oscilacija, i fotoperiodske indukcije cvetanja u *Chenopodium rubrum* L.. Biljke su gajene u fitotronu na neprekidnoj beloj svetlosti (10 $W \cdot m^{-2}$) 6 dana, posle čega su postavljane u kolo merne linije smeštene u Faradejev kavez. Razlika električnog potencijala duž intaktnih biljaka neprekidno je merena 10 dana. Veličina ove razlike potencijala se kretala od -10 do -50 mV. U toku merenja biljke su izlagane neindukcionom ili indukcionom fotoperiodskom režimu. Uključivanje bele svetlosti (10 $W \cdot m^{-2}$) dovodilo je do generisanja prolaznih promena razlike potencijala čija je maksimalna amplituda iznosila u proseku oko 26 mV.

Vreme potrebno za dostizanje maksimalne amplitude je prosečno iznosilo 6 minuta. U generisanju ovih odgovora na uključivanje svetlosti najveći doprinos ostvaruje fotosinteza sa spregnutim jonskim prenosom i izmenama preko brojnih membrana u listu. Pored ovih tranzienata dolazilo je do pojavljivanja spontanog oscilovanja razlike potencijala pretežno na svetlosti, koje je prekidano isključivanjem svetlosti. Pojedinačne spontane oscilacije na svetlosti su ličile po obliku na prolazne promene razlike potencijala izazvane svetlošću. Prosečno trajanje jedne spontane oscilacije iznosilo je 30 minuta, dok se amplituda primarne depolarizacije kretala od 6 do 7 mV. Trajanje spontane oscilacije je pokazivalo tendenciju ka produžavanju ukoliko su biljke izlagane neprekinoj svetlosti nekoliko dana. Frekvencija pojave spontanih oscilacija razlike potencijala se povećavala sa starošću biljaka, dostižući prosečno po 4 oscilacije na sat kod nekih indukovanih biljaka. Vreme pojave maksimalnog broja spontanih oscilacija se poklapalo sa maksimalnim procentom cvetajućih biljaka. U slučaju indukovanih biljaka spontane oscilacije su bile uređenije i veće frekvencije u poređenju sa neindukovanim biljkama. Isključivanje svetlosti iniciralo je takođe bifazni odgovor, samo suprotnog znaka od odgovora na uključivanje svetlosti. Kinetika ovih svetlost/mrak tranzienata ukazuje na postojanje brze komponente trajanja do nekoliko minuta, i spore komponente od 30 do 90 minuta. Trajanje ovih komponenata je direktno zavisno od intenziteta svetlosti.

Dobijeni rezultati govore u prilog postojanja frekventno-kontrolisanog oscilatornog bioelektričnog mehanizma fotoperiodske indukcije cvetanja umesto hipotetičnog hormona cvetanja.

PHOTOPERIODIC INDUCTION OF FLOWERING IN *CHENOPODIUM RUBRUM* L. IS CONTROLLED BY AN OSCILLATORY MECHANISM

B. Živanović, Ž. Vučinić
Center for multidisciplinary studies, University of Belgrade,
S. Penezića-Krcuna 35, 11000 Belgrade, Yugoslavia

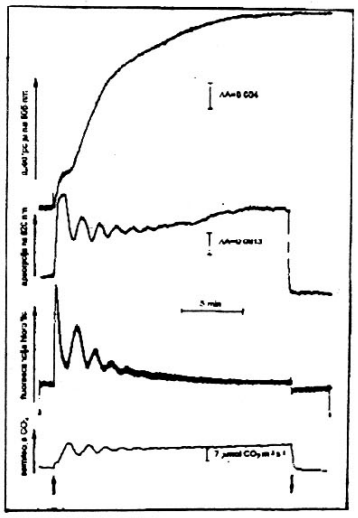
Photoperiodic induction of flowering takes place in the leaf as a result of photoreceptor(s) coupling with circadian rhythm. According to the "Florigen hypothesis" a floral stimulus is transported from the induced leaves to the apex *via* interorgan communication causing a shift from vegetative to reproductive pattern of development. One of the presumptions is that *florigen* may be a part of the multi-component system. Thus, the transduction of signals plays the central role in the control of flowering, although the exact molecular and chemical mechanisms remain undefined. We studied the possibility of transfer of electrical signals and oscillations through the plant and its coupling to photoperiodic induction of flowering. We performed long-term recordings of bioelectric potential difference across intact *Chenopodium* plants by subjecting them to different conditions for flowering during 10 days. Switching the light-on/off caused transient changes of the potential difference. Besides these transients, self-sustained oscillations of the potential difference were also observed, the spikes appearing predominantly in the light-on period. The form of the individual spikes was similar to the light-induced transients lasting about 30 minutes with average amplitude of 6 - 7 mV. As the age of the plant increases the frequency of the oscillations increased to more than 4 spikes per hour for some of the induced plants. In the case of induced plants the oscillations were more ordered and of higher frequency. The results obtained point to the possibility that instead of searching for the hormonal initiator of flowering, one should focus attention to the investigation of frequency controlled oscillatory bioelectric mechanism as the physiological basis for flowering control.

OSCILACIJE U FOTOSINTEZI

S. Veljović-Jovanović, Z. G. Cerović, Ž. Vučinić
Centar za multidisciplinarne studije Univerziteta u Beogradu,
S. Penezića-Krcuna 35, YU–11000 Beograd

U osnovi oscilacija leži mehanizam povratne sprege i kao i za druge biološke procese i u fotosintezi on ima regulatornu ulogu. Oscilacije brzine fotosinteze (aktivnosti) mogu biti izazvane u određenim uslovima, kao što su visok intezitet svetlosti i visoka koncentracija CO_2, prekidanjem osvetljenosti kratkim periodom mraka (slika 1) ili promenama koncentracije CO_2 ili O_2 u gasnoj fazi oko lista. Oscilacije brzine asimilacije CO_2 i inteziteta fluorescencije hlorofila izazvane prekidanjem svetlosti su pokazane i opisane još 1949[1]. Od tada mnogi autori istražuju poreklo oscilacija u fotosintezi.[2–5] Izneto je nekoliko hipoteza koje objašnjavaju poreklo i biohemijski mehanizam koji leži u osnovi ovog fenomena. Walker[5] je predložio tkz. "hipotezu dve kinaze". U Calvinovom ciklusu funkcionišu dve kinaze, PGA kinaza i Ru5P kinaza, čija aktivnost mora biti usklađena u toku ustaljene fotosinteze, s obzirom da obe troše ATP koji je proizvod fotofosforilacije. Poremećaj brzine fotosinteze, povećanjem koncentracije CO_2 ili inteziteta svetlosti, će se odražiti na Calvinov ciklus tako da će prolazno povećanje koncentracije PGA trošiti više ATP. Srazmerno povećanje koncentracije Ru5P uticaće na još veću potrošnju ATP, tako da će odgovarajuće povećanje koncentracije ADP uticati na smanjenje regeneracije RuBP. Istovremeno osciliranje protonskog gradijenta kroz tilakoidnu membranu, koji predstavlja izvor slobodne energije za sintezu ATP u fotosintezi, sa istom frekvencijom kao i oslobađanje O_2 i asimilacija CO_2, pri čemu smanjenje protonskog gradijenta prethodi smanjenju brzine oslobađanja O_2, ukazuje na primarnu ulogu odnosa ATP/ADP i potvrđuje Walker–ovu hipotezu. Prigušivanje oscilacija sa Pi se objašnjava razblaživanjem koncentracije intermedijera u stromi hloroplasta, do čega dolazi prilikom ulaska Pi u

hloroplast preko fosfatnog translokatora. Druga hipoteza daje značajnu ulogu u izazivanju oscilacija u fotosintezi sistemu za sintezu saharoze u citoplazmi.[4] Veza sa stromom hloroplasta se ostvaruje preko neorganskog fosfata, čija je koncentracija u citoplazmi određena aktivnošću sistema za sintezu saharoze. Rezultati koji pokazuju da koncentracija F−2,6Pi u citoplazmi, regulatornog metabolita u sintezi saharoze, oscilira antiparalelno sa brzinom oslobađanja O_2, ide u prilog ideji da je fotosinteza ograničena aktivnošću sistema za sintezu saharoze. To bi značilo da se inicijator oscilacija nalazi u citoplazmi. Međutim, simulacija fotosinteze u nekoliko matematičkih modela ipak ukazuju na to da se inicijator oscilacija nalazi u hloroplastu.[8,9] Takođe je i eksperimentalno dokazano da se oscilacije u fotosintezi mogu izazvati u izolovanim hloroplastima.[10−13] To sve ukazuje da je hloroplast mesto gde se nalazi "oscilatorni centar".



Slika 1. Osciliranje brzine asimilacije CO_2, fluorescencije chl, redoks stanja fotosistema I (apsorpcija na 830 nm katjon radikala P_{700}^+) i sinteza zeaksantina u tilakoidima (apsorpcija na 505 nm). List spanaća (*Spinacea oleracea*) je bio na svetlosti do dostizanja ustaljene brzine, zatim je svetlost ugašena (30 min) i najzad je list osvetljen belom svetlošću (600 W m^{-1}) u atmosferi (21% O_2, 0.1% CO_2, N_2). Preuzeto iz Doktorske disertacije S. Veljović−Jovanović.

OSCILLATIONS IN PHOTOSYNTHESIS

S. Veljović-Jovanović, Z. G. Cerović, Ž. Vučinić
Center for multidisciplinary studies, University of Belgrade,
S. Penezića-Krcuna 35, 11000 Belgrade, Yugoslavia

In certain circumstances like high light intensity and high CO_2 concentration major oscillations in photosynthetic rate can be observed if steady state photosynthesis is interrupted by a dark interval or strongly perturbed by changes in the CO_2 or O_2 concentrations in the gas phase surrounding the leaf. Walker proposed an explanation based on the "two kinases" hypothesis. The observation that the proton gradient across the thylakoid membrane also oscillates with the same frequency as rate of O_2 evolution and CO_2 assimilation and that fall in the proton gradient precedes the fall in carbon assimilation indicate a primary role for the ATP/ADP ratio and are consistent with the two kinase hypothesis. The other hypothesis proposed that the activity and regulation of the system for sucrose synthesis, located in the cytosol, generates oscillations through its effect on the rate of phosphate recycling to chloroplasts. Simulations of oscillations in photosynthesis using several mathematical models argued, however, in favor of an "oscillatory center" inherent to chloroplasts what is confirmed by induction of oscillations in photosynthesis in intact isolated chloroplasts.

References

1. Van der Veen, R.; *Physiol. Plant.* **2**, 1949, 287.
2. Walker, D.A.; Horton, P.; Sivak, M.N.; Quick, W.P.; *Photobiochem. Photobiophys.* **5**, 1983, 35.
3. Quick, W.P.; Horton, P.; *Proc. R. Soc. Lond.* **B 220**, 1984, 361.
4. Stitt, M.; Grosse, H.; Woo, K.-C.; *J. Plant Physiol.* **133**, 1988, 138.
5. Walker, D.A.; *Planta* 153, 1981, 273.
8. Giersch, C.; *Arch. Biochem. Biophys.* **245**, 1986, 263.
9. Laisk, A.; Walker, D.A.; *Proc. R. Soc. Lond. B*, 1986, **227**, 281.
10. Plesnicar,M.; Cerovic, Z.-G.; *Proc. R. Soc. London Ser. B* **226**, 1984, 237.
11. Fejzo, J.; Plesnicar, M.; Cerovic, Z.-G.; *Proc. R. Soc. London Ser. B* **228**, 1986, 471.
12. Nakamoto, H.; Sivak, M.N.; Walker, D.A.; *Photosynth. Res.* **11**, 1987, 119.
13. Veljović-Jovanović, S.; Cerovic, Z.G.; *Planta* **185**, 1991, 397.

Indeks autora

Author Index

Anić, S. 11, 14
Cerović, G. 50
Čupić, Ž. 26
Grozdić, T. 38
Jeremić, M. 41
Kolar-Anić, Lj. 7, 14
Mišljenović, Đ. 14, 17
Radotić, K. 41
Radenković, M. 20
Radenović, Č. 41
Schmitz, G. 20
Spasić, A. 35
Stanisavljev, D. 23
Terlecki-Baričević, A. 26
Veljović-Jovanović, S. 50
Vučinić, Ž. 44, 47, 50
Vukelić, N. 32
Vukojević, V. 29
Živanović, B. 47

Radne organizacije autora

Centar za multidisciplinarne studije, Univerzitet u Beogradu,
S. Penezića-Krcuna 35, YU–11000 Beograd

Faculte des Sciences Appliques, U.L.B., CP–165, B–1050 Bruxelles

Fakultet za fizičku hemiju, Univerzitet u Beogradu,
Studentski trg 12-16, YU–11001 Beograd

Institut bezbednosti, Kraljice Ane b.b., YU–11000 Beograd

IHTM Centar za katalizu i hemijsko inženjerstvo,
Njegoševa 12, YU–11001 Beograd

Institut za kukuruz "Zemun Polje"
Slobodana Bajića 1, YU–11000 Beograd

Institut za nuklearne nauke "Vinča", P.p. 552, YU–11001 Beograd

Institut za tehnologiju nuklearnih i drugih sirovina,
Franše Deperea 86, YU–11000 Beograd

Naslov: ***Samoorganizacija neravnotežnih procesa (Radovi)***

Izdavač: ***Društvo fizikohemičara Srbije***

Urednici: ***Č. Radenović, S. Anić, Društvo fizikohemičara Srbije***

Tehnička obrada: ***V. Vukojević, Ž. Čupić, N. Vukelić***

ISBN 86−82475−02−2

Štampa: ***Društvo fizikohemičara Srbije***

Studentski trg 12-16, P.P.137, YU−11001 Beograd

tel: 011−187−133

Tiraž: 50 primeraka

Štampa završena aprila 1995.

CIP - Каталогизација у публикацији
Народна библиотека Србије, Београд

536.755(082)

SAMOORGANIZACIJA neravnotežnih procesa 95 : (radovi) / [organizatori] Društvo fizikohemičara Srbije ; Društvo biofizičara Srbije, 8.-9. april 1995 ; [urednici Č.[Čedomir] Radenović, S.[Slobodan] Anić]. - Beograd : Društvo fizikohemičara Srbije, 1995 (Beograd : Društvo fizikohemičara Srbije). - 53 str. : graf. prikazi ; 24 cm

Tiraž 50. - Na spor. nasl. str.: Selforganization of Nonequilibrium Processes. - Uporedni tekst na srp. i eng. jeziku. - Reference uz sve radove.
1. Усп. ств. насл. 2. Раденовић, Чедомир
541.128(082) 541.12(082) 577.3(082)
51-7:5(082) 541.13(082)
a) Термодинамика неповратних процеса - Зборници b) Катализа - Зборници c) Физичкохемијске реакције - Кинетика - Зборници d) Биофизика - Зборници e) Математички модели - Зборници f) Електрохемија - Зборници
ID=36648204