

4. wikipedia.org/wiki/Белоусов,_Борис_Павлович

ІСТОРІЯ ВІДКРИТТЯ І ВИВЧЕННЯ КОЛИВАЛЬНИХ РЕАКЦІЙ

*І.С. Фурсов
м. Хорол, Україна*

У 2011 р. виповнилося 60 років відкриттю Б.П.Белоусовим автоколивальної хімічної реакції, завдяки якій з'явилася можливість спостерігати періодичні зміни концентрації реагентів і розповсюдження автохвиль в гомогенній хімічній системі [1].

Коливальні реакції — це періодичні процеси, що характеризуються коливаннями концентрацій деяких проміжних продуктів і відповідно швидкостей перетворення. Спостерігаються такі процеси в газовій і рідкій фазах і особливо часто на межі розділу цих фаз з твердою фазою [7]. Коливальними найчастіше бувають редокс-реакції, а також реакції, що супроводжуються появою нової фази речовини. Причиною виникнення коливань концентрації є наявність зворотних зв'язків між окремими стадіями складної реакції: позитивних і негативних.

Коливальними реакціями є циклічні процеси. Циклічним називають процес, який складається з багатократних повторень одного і того ж перетворення. На молекулярному рівні циклічність лежить в основі протікання обширного класу хімічних процесів, у тому числі і каталітичних.

Вперше коливальну хімічну реакцію, що виявляється у вигляді періодичних спалахів при окисленні пари фосфору, спостерігав Роберт Бойль в кінці XVII століття [3]. Ці спалахи, що повторюються, потім неодноразово описували багато дослідників. У XIX столітті були виявлені й інші коливальні реакції. Проте вони не привернули особливої уваги, оскільки хімічна кінетика як наука ще не існувала і ніхто не мав уявлення про те, як повинна йти хімічна реакція. Лише у другій половині XIX століття виникли термодинаміка і хімічна кінетика, що поклали почало специфічному інтересу до коливальних реакцій і методів їх аналізу.

Прогнози можливості коливань в хімічних системах робилися починаючи з 1910 року на основі аналізу системи диференціальних рівнянь в роботах А. Лотки [7], проте перші математичні моделі відповідали нездійсненним і неможливим хімічним реакціям. До того ж всі спроби експериментально виявити коливальні реакції довгий час не давали позитивних результатів.

«Ви дивитесь на стакан з червоно-ліловою рідиною, а він раптом стає яскраво-синім. А потім знову червоно-ліловим. І знову синім. І ви мимоволі починаєте дихати в такт коливанням. А коли рідина налита тонким шаром, в ній розповсюджуються хвилі зміни забарвлення. Утворюються складні узорі, круги, спіралі, вихори, або все набуває абсолютно хаотичного вигляду» — так описує цю гомогенну коливальну хімічну реакцію професор С.Е.Шноль [8], що зіграв далеко не останню роль в порятунку її від незаслуженого забуття.

У 1958 р. в Інституті хімічної фізики АН СРСР проходив семінар. Доповідач, молодий біофізик Шноль, розповідаючи про біоритми, розвивав свою гіпотезу, що біологічним годинником керують хімічні реакції [8]. Для підтвердження цього потрібні були реальні приклади хімічних коливань, і доповідач звернувся до аудиторії з питанням, чи не може хто-небудь їх вказати. Таких прикладів ніхто не привів, більш того, були висловлені деякі міркування про принципову неможливість концентраційних коливань в хімічних реакціях. Питання вирішилося несподіваним чином. Вже після закриття семінару, коли майже всі учасники розійшлися, до доповідача підійшов молодий аспірант і повідомив, що хімічні коливання вивчав його дядько п'ять-шість років тому.

Виявилось, що Шноль давно шукав цю людину. Дядько, а точніше двоюрідний дід аспіранта Бориса Смирнова, Борис Павлович Белоусов ще в 1951 р. [1, 3] (проводячи дослідження циклу Кребса, намагаючись знайти його неорганічний аналог) відкрив коливання концентрацій окисленої і відновленої форм церію в реакції взаємодії лимонної

кислоти з броматом калія, що каталізується іонами церію. Розчин регулярно міняв своє забарвлення від безбарвного до жовтого, обумовленого наявністю церію(IV), потім знову до безбарвного завдяки церію(III) і так далі. Ефект ще помітніший у присутності індикатора ферроїну. Белоусов провів достатньо докладне дослідження цієї реакції і, зокрема, з'ясував, що період коливань істотно зменшується з підвищенням кислотності середовища і температури.

Реакція до того ж виявилася зручною для лабораторних досліджень. Коливання можна було легко спостерігати візуально, а їх період знаходився в межах 10–100 с.

Дійсно, сучасна історія досліджень коливальних хімічних реакцій в рідкій фазі почалася в 1951 р. з відкриття Белоусова, хоча для самого автора все проходило далеко не так гладко. Його стаття з описом коливальної реакції двічі відхилялася редакціями академічних хімічних журналів. Лише у 1958 р. її скорочений варіант вийшов в маловідомій «Збірці рефератів по радіаційній медицині» [3]. Згодом ця стаття стала однією з найбільш цитованих в даній області [7].

Скоріше за все основною причиною неприйняття хіміками цього феномена послужила широко поширена думка про те, що далеко від положення рівноваги концентраційні коливання неможливі за другим законом термодинаміки.

У 1955 р. бельгійський фізик і фізико-хімік, лауреат Нобелівської премії 1977 року за роботи по термодинаміці необоротних процесів [7], автор теорії термодинаміки необоротних процесів, І.Р.Пригожин показав, що у відкритій системі біля стаціонарного стану, достатньо віддаленого від хімічної рівноваги, можливі хімічні коливання. Саме він звернув увагу західної наукової громадськості на роботи радянських учених. В результаті деякі коливальні гетерогенні хімічні реакції, відкриті ще в кінці XIX ст., отримали широке визнання. Саме їх стали розглядати як аналоги ряду періодичних процесів, наприклад «біологічного годинника».

Дослідникам стало ясно, що другий закон термодинаміки не порушується в живих системах і не заважає їх складній поведінці і еволюції. Але для існування життя або будь-якого його фізичної або хімічної моделі необхідно, щоб система достатньо довго знаходилася далеко від термодинамічної рівноваги. І гомогенні хімічні системи могли стати зручною моделлю для вивчення таких процесів.

Саме в цей час професор Шноль отримав «рецепт» коливальної реакції у Белоусова і запропонував йому співпрацю, від якої той категорично відмовився, хоча і не заперечував проти продовження цих робіт.

У 1961 р. академік І.Є.Тамм, відомий фізик-теоретик, вирішив «проінспектувати» стан справ на нещодавно створеній кафедрі біофізики фізичного факультету МДУ. Шноль продемонстрував йому реакцію Белоусова. От як розповідає про це сам Шноль: «Ігор Євгенійович побачив і надовго зупинився, насолоджувався. Потім сказав: “Ну, знаєте що, братики, маючи таку реакцію, можете не хвилюватися: на багато років вистачить загадок і роботи”. Слова Ігоря Євгенійовича подіяли на багатьох. Реакцією вирішив зайнятися Анатолій Жаботинський з першого нашого випуску, потомствений, як він сам про себе говорив, фізик» [8].

Шноль підтримав молодого ученого і запропонував аспірантові А.М.Жаботинському почати дослідження механізму реакції Белоусова, якими той з ентузіазмом і зайнявся.

А.М. Жаботинський отримав коливання при використанні як відновника в реакції Белоусова не тільки лимонну, але і малонову, а також яблучну кислоту. А.М. Жаботинський провів докладні дослідження коливань в системі з маленовою кислотою, яка виявилася зручнішим відновником, оскільки протікання реакції не ускладнювалося газовиділенням. Новина про цю дивовижну реакцію обійшла весь світ, і в декількох лабораторіях (у СРСР, США і Західній Європі) почали інтенсивно вивчати реакцію, яка зараз широко відома під назвою "реакція Белоусова—Жаботинського" (БЖ). Коливальні реакції нарешті увійшли до хімічних лабораторій.

Згодом Жаботинським було показано, що автоколивальна реакція може здійснюватися

і у тому випадку, коли лимонна кислота замінена малоновою або будь-якою іншою дикарбоновою кислотою з активним метиленовим угрупованням, а каталітична редокс-пара $\text{Ce(IV)}/\text{Ce(III)}$ замінена парою $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ або ферроїн/ферріїн [4].

Наприклад, при взаємодії Ce^{4+} з малоновою кислотою у присутності бромат-йону розчин періодично забарвлюється то у вишнево-червоний колір, то стає безбарвним. Такий хімічний годинник йтиме до тих пір, поки в системі є бромат і малонова кислота. Тимчасова періодичність може бути переведена і в просторову. Крапля реактиву, нанесена на підкладку з желатину або агар-агару, за рахунок дифузії малює прекрасні кільця, а дві краплі створюють справжню інтерференційну картину.

У 1969 році Жаботинський з колегами виявили, що якщо реагуючу суміш розмістити тонким плоским шаром, в ньому виникають хвилі зміни концентрації, які видно неозброєним оком у присутності індикаторів [4].

«Чудовою особливістю робіт Жаботинського і групи співробітників, що утворилася навколо нього, – згадує Шноль, – було поєднання хімічного експерименту, методів фізичної реєстрації і побудова математичних моделей. У цих моделях – системах диференціальних рівнянь – кінетичні константи підставлялися з експериментальних даних. Після цього можна було порівнювати експериментальні записи коливань з кривими, які виходили при комп'ютерному моделюванні» [8].

Пізніше ці роботи були продовжені в лабораторії фізичної біохімії Інституту біологічної фізики АН СРСР. Згадує доктор фізико-математичних наук В.А.Вавілін: «Перед Жаботинським і мною, студентом-дипломником кафедри біофізики фізичного факультету МДУ, стояло завдання виявити коливання в системі Брея за допомогою безперервної спектрофотометричної реєстрації концентрації йоду. Інтерес викликало і порівняння механізмів реакцій Белоусова і Брея» [2]. Річ у тому, що коливання в рідкофазній хімічній системі відкрив у 1921 р. У.Брей. При розкладі пероксиду водню йодатом калія він виявив періодичне виділення кисню з системи, зафіксувавши декілька періодів сильно затухаючих коливань. Деякі дослідники, посиляючись на інтенсивне газовиділення, висловлювали сумнів у гомогенному характері цієї реакції, тому існування коливальної реакції саме в гомогенному середовищі досліди Брея так і не довели.

Майже півстоліття продовжувалися спроби спростувати відкриті Бреєм періодичні зміни в процесі взаємодії йодат-пероксид водню. Проте в 1967 році було підтверджено наявність коливань в цій реакції і запропонована математична модель, що описує коливання, подібні експериментально до спостережуваних. Йодним годинником була названа реакція, відкрита Бріггсом і Раушером в 1973 році [5].

Між двома періодичними реакціями Брея і Белоусова відразу ж виникла свого роду «конкуренція». Проте легке відтворення результатів і красиві візуальні ефекти, що спостерігалися в реакції Белоусова, сприяли появі великого числа її прихильників, і вона здобула широку популярність (пізніше її назвали реакцією Белоусова–Жаботинського, або БЖ-реакцією, а періодичну реакцію Брея – реакцією Брея–Лібавського). На думку Вавіліна, відкриття і вивчення в ході реакції Белоусова автоколивань і автохвиль С.Е.Шнолем, А.М.Жаботинським, В.І.Крінським, А.Н.Заїкиним, Г.Р.Іваніцким – чи не найвидатніша сторінка фундаментальної вітчизняної науки в післявоєнний період. До речі, Жаботинському належить одна з перших книг в цій області. (Жаботинський А. М. «Концентраційні коливання». М.: Наука, 1974, 179 с.) [4].

Математичний опис цих процесів виявився достатньо складним. Він привів до несподіваних результатів. З'ясувалося, що одна з простих хімічних схем, що описують коливання в системі двох послідовних автокаталітичних реакцій, математично тотожна рівнянням, які італійський учений В.Вольтер [3] на початку 1930-х рр. використовував для опису екологічних процесів. В даний час це відома модель Лотки–Вольтера, яка описує періодичні зміни чисельності «жертви» і «хижака» в екологічних системах. С.П.Муштакова [7], професор Саратовського державного університету імені Н.Г.Чернишевського, розглядає коливальну реакцію як взаємодію двох систем, одна з яких

черпає необхідну їй для розвитку енергію, речовину або інші компоненти з іншої. Така екологічна задача називається задачею про хижаків і жертв [3].

До 1963 р. основний якісний етап вивчення реакції Белоусова був завершений. Учений про це знав, але включатися в роботу він так і не захотів. У 1966 р., в березні, був скликаний 1-й Всесоюзний симпозіум по коливальних процесах в хімії і біохімії. Центральне місце займали доповіді Жаботинського і його співавторів – М.Д.Корзухіна, В.А.Вавіліна. Белоусов від участі в симпозіумі відмовився [7].

Значно пізніше, в 1974 р., професором хімії і біології університету Арізони (США) А.Т.Уінфрі були відкриті просторово-часові структури в неперемішуваній БЖ-системі, що виникають і існують у вигляді різних дво- і тривимірних просторових малюнків (наприклад, концентричних кілець, спіралей, хвильових фронтів і т. п.). З тих пір інтерес до таких систем постійно росте, указуючи на перспективність досліджень в даному напрямі [5].

Реакція Белоусова — Жаботинського стала однією з найвідоміших в науці хімічних реакцій, її дослідженнями займаються безліч учених і груп різних наукових дисциплін і напрямів у всьому світі: математиці, хімії, фізиці, біології. Виявлені її численні аналоги в різних хімічних системах. Опубліковані тисячі статей і книг, захищена безліч кандидатських і докторських дисертацій. Відкриття реакції фактично дало поштовх до розвитку таких розділів сучасної науки, як синергетика, теорія динамічних систем і детермінованого хаосу. Роботу Жаботинського з дослідження механізму реакції Белоусова було визнано як наукове відкриття і занесено в «Государственный реестр открытий СССР» під №174 [6].

Розглядаючи перспективи можливого застосування коливальних хімічних процесів, відмітимо, що особливістю таких режимів, відміченою ще в кінці минулого століття Пуанкаре, є їх висока чутливість до щонайменших зовнішніх впливів. Чутливість хімічної реакції до незначних змін умов проведення експерименту відмічена в реакції Белоусова—Жаботинського. Так, було показано, що переходи між різними режимами можуть здійснюватися за рахунок зміни концентрації мікродомішок, що містяться в малонової кислоті. Проведення досліджень в цій області відкриває величезні перспективи по створенню принципово нових методик аналізу мікрокількостей речовин.

Кількісною основою для аналітичного визначення різних мікродомішок (і слабких зовнішніх впливів) може бути залежність частоти (періоду) коливань від концентрації реагентів або каталізатора. Оскільки вимірювання частоти коливань — одна з найбільш простих і точно виконуваних операцій, то автоколивальні хімічні реакції можна використовувати в аналітичних цілях. При проведенні такого аналізу необхідна стабілізація температури і інших параметрів, що впливають на швидкість хімічної реакції. Разом з тим період коливань можна зміряти значно простіше і з меншими похибками, ніж швидкість реакції. Так, коливальна реакція окислення малонової кислоти броматом, що каталізується йонами церію(IV) використана для визначення бромата (чутливість методу 170 мкг/мл) і малонової кислоти (чутливість 300 мкг/мл). При менших концентраціях коливання не виникають [7].

Незабаром після відкриття коливальних реакцій вдалося встановити, що подібні процеси достатньо поширені. В результаті була розроблена загальна теорія коливальних процесів, до яких відносять деякі газофазні реакції (наприклад, окислення вуглеводнів), гетерофазне окислення монооксиду вуглецю, водню, аміаку, етилену на металевих каталізаторах, ряд процесів полімеризацій. Коливальні реакції визначають протікання деяких найважливіших біологічних процесів: генерації нервових імпульсів і механізму м'язового скорочення.

Детальне вивчення взаємодії коливань, що розповсюджуються від двох просторово віддалених центрів, допомогло розібратися в різних видах аритмій, що виникають в серцевому м'язі. В даний час кінетика коливальних реакцій — галузь знань, що бурхливо розвивається, виникла на стику хімії, біології, медицини, фізики, математики. В даний час показано, що хаотичні режими спостерігаються в багатьох областях біології (у біохімії, біофізиці, вченні про біоритми, при вивченні динаміки популяцій, міграції організмів і т.д.),

екології і в найширшому розумінні цього поняття деяких соціальних процесах (зміна народонаселення, розвиток економіки). У багатьох випадках порівняно прості динамічні хімічні системи із строго контрольованими концентраційними змінами початкових і проміжних хімічних речовин можуть виявитися вельми відповідними функціональними моделями при вивченні хаотичних процесів в інших галузях знань: науці про Землю та інші планети, фізиці твердого тіла, ядерній фізиці і фізиці елементарних частинок, інженерній механіці та ін.

Література

1. Б. П. Белоусов. Периодически действующая реакция и её механизм. Сборник рефератов по радиационной медицине за 1958 г. -М: Медгиз, 1959 с.145.
2. Вавилин В.А. Автоколебания в жидкофазных химических системах. Природа, 2000, № 5, с. 19–25.
3. Вольтер Б.В. Легенда и быль о химических колебаниях. Знание – сила, 1988, № 4, с. 33–37;
4. Жаботинский А. М. «Концентрационные колебания». М.: Наука, 1974, 179 с.
5. Колебания и бегущие волны в химических системах. Ред. Р.Филд и М. Бургер. М., «Мир», 1988 /Oscillations and traveling waves in chemical systems. Ed. by R.J.Field and M.Burger. 1985 by John Wiley and Sons, Inc. (Engl)/
6. Научные открытия России. Научное открытие № 174 «Явление образования концентрационных автоволн в гомогенной активной химической среде».
7. Муштакова С.П. Колебательные реакции в химии. Соросовский образовательный журнал, 1997, № 7, с. 31–37;
8. Шноль С.Э. Герои, злодеи, конформисты российской науки. М.: Крон-Пресс, 2001, 875 с.; Відеозапис реакції Белоусова-Жаботинського можна переглянути за посиланням: <http://www.youtube.com/watch?v=3JAqrRnKFHo>

ОПЫТ ПРОВЕДЕНИЯ ЗАНЯТИЙ В РАМКАХ МЕТОДИКИ НОВОГО ОБРАЗОВАНИЯ ВЗРОСЛЫХ NALM

*Т.А. Христофорова, Т.В. Мельник
м. Харків, Україна*

Уже несколько десятков лет в Европе действует движение NALM (New Adult Learning Movement)[1]. В основе нового подхода к обучению взрослых лежат рекомендации Рудольфа Штайнера [2]- основателя также и школьной вальдорфской педагогики, признанной ЮНЕСКО педагогией XXI века.

На базе Харьковского НТУ «ХПИ» в рамках факультета повышения квалификации действует обучающая методике NALM программа «Личностно-ориентированная система формирования творческих способностей человека в системе высшего образования», благодаря чему у преподавателей города появилась возможность проведения занятий со студентами по новому методу [3].

Важность перехода на новый принцип обучения заключается в том, что новый подход позволяет формировать не только новые навыки, но и новые способности в студентах. Рассматривая человека как гармонично развитое триединство мышления, чувств и воли, новое образование взрослых отдает приоритет чувствам: от чувств к мышлению, от чувств к воле. Обращение на занятиях *к чувствам* вызывает душевное соучастие предмету обучения, живой интерес, эмоции, без которых невозможно творчество. Так как любые его проявления, будь то проведение урока, научная работа, живопись, музыка или творение рук человеческих, берут начало в чувствах человека. Стимулирование наблюдательности и концентрации внимания активизирует *мышление*. Новый подход к обучению взрослых одновременно оживляет активность студентов, пробуждая их *волю*, отсутствие которой является серьезной проблемой для современного студенчества во всем мире [1]. Кроме того, познание в процессе занятия своих реакций в мышлении, чувствах и воле как учеником,