

OSCILLATIONS IN CHEMICAL REACTIONS

with Contributions by
D. Gurel, O. Gurel

Springer-Verlag
Berlin • Heidelberg • New York • Tokyo
1983

Д. Гарел
О. Гарел

Колебательные химические реакции

Перевод с английского
д-ра хим. наук Л. П. ТИХОНОВОЙ

под редакцией
академика АН УССР К. Б. ЯЦИМИРСКОГО

ББК 24
Г20
УДК 54

Гарел Д., Гарел О.

Г20 Колебательные химические реакции: Пер. с
англ. — М.: Мир, 1986. — 148 с., ил.

Книга из серии монографий по теоретической химии. Авторы из США в лаконичной форме излагают современное состояние проблемы колебательных химических реакций и подробно рассматривают новые теоретические подходы к описанию такого сложного явления, как колебания концентраций различных химических соединений в ходе некоторых реакций.

Для научных работников — химиков, биологов, физиков, технологов.

Г $\frac{1805000000-537}{041(01)-86}$ 98—86, ч. 1

ББК 24
54

Редакция литературы по химии

© by Springer-Verlag Berlin Heidelberg
1983. All Rights Reserved. Authorized
translation from English language
edition published by Springer-Verlag
Berlin Heidelberg New York Tokyo
© перевод на русский язык, «Мир», 1986

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Колебательные химические реакции в последние десять — пятнадцать лет привлекают пристальное внимание со стороны представителей различных наук — химиков, физиков и в особенности биофизиков, биологов, технологов и др. Это объясняется необычностью кинетики таких реакций и вытекающими отсюда важными следствиями как для фундаментальных, так и прикладных наук.

Колебательная реакция, открытая Б. П. Белоусовым (публикация 1959 г.), тщательно изученная А. М. Жаботинским, описывается во многих монографиях и учебниках. Во всем мире она называется реакцией Белоусова—Жаботинского. На примере этой реакции иллюстрируются положения термодинамики необратимых процессов. Исследования в области колебательных реакций развиваются весьма интенсивно.

Предлагаемая вниманию читателей небольшая монография О. Гарела и Д. Гарела посвящена именно этой актуальной проблеме — колебательным химическим реакциям. Авторы с единых позиций рассматривают различные колебательные химические реакции — гомогенные, гетерогенно-каталитические, ферментативные. Главное внимание уделяется математическому описанию и моделированию колебательных химических реакций. В лаконичной форме изложено современное состояние вопроса, новые теоретические подходы к описанию такого сложного явления, как колебания концентраций различных химических соединений в процессе некоторых сложных реакций.

Книга состоит из двух частей. В первой части в конспективной форме излагаются фактические данные, относящиеся к весьма разнообразным типам колебательных

химических реакций, и дается краткая характеристика современного математического аппарата, используемого при анализе колебательных процессов. Приведена классификация колебательных химических систем и указаны перспективы дальнейшего развития этой важной области науки.

Во второй части содержатся сведения о работах по изучению колебательных химических реакций, выполненных после 1980 г. Особое внимание уделено реакциям Белоусова — Жаботинского, а также новой технике регистрации колебаний, факторам, влияющим на колебательный процесс, математическим моделям. Рассмотрены все известные типы колебательных реакций, особое внимание уделено колебательным реакциям, открытым в последние годы.

Колебательные реакции представляют большой интерес не только для химиков и физикохимиков в связи с их необычными кинетическими характеристиками, но и для биологов, так как они служат моделями генерации биоритмов, нервных импульсов, мышечного сокращения и т. д. Изучение колебательных химических процессов важно и для технологов, так как эти процессы могут существенно влиять на режим работы промышленных проточных реакторов.

Учитывая актуальность проблемы колебаний в химических процессах, оригинальность и лаконичность изложения материала и его довольно широкий охват, можно полагать, что книга представляет интерес для химиков, физиков (и в особенности биофизиков), биологов и технологов, интересующихся данной проблемой.

К. Б. Яцимирский

Часть I

КОЛЕБАНИЯ В ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

О. Гарел, Д. Гарел

(*Okan Gurel*, Cambridge Scientific Center, IBM Corporation, Cambridge, USA; *Demet Gurel*, Department of Chemistry, New York University, New York, USA)

1. Колебания, основные понятия

Экспериментальные исследования химических реакций — это исследование поведения (т. е. изменения во времени), характеристик протекания реакций (исходные и промежуточные вещества, продукт, их концентрации). Выбор характеристики во многом определяет успех такого исследования. В этом контексте основной интерес представляют *равновесные состояния*, которые при помощи некоторого математического формализма могут быть описаны как *устойчивые состояния* рассматриваемой системы.

Химическую реакцию можно выразить соответствующей *математической моделью*, решения которой должны согласовываться с экспериментально наблюдаемым поведением данной химической системы. Кроме того, если некоторые решения будут описывать поведение системы, не наблюдавшееся до сих пор, необходимо поставить эксперимент так, чтобы получить предсказываемое моделью поведение системы и тем самым подтвердить правильность математической модели реакции. Динамические системы, такие, как химические реакции, моделируются дифференциальными уравнениями. Состояния химического равновесия представляют собой *устойчивые особые точки*, соответствующие решениям системы дифференциальных уравнений, моделирующей реакцию. Решения моделей могут изменяться как угодно в зависимости от вида дифференциальных уравнений. Кроме решений, соответствующих устойчивым состояниям, могут быть и решения периодические. Хотя в реакциях наблюдаются различные виды колебательного поведения, эти

периодические решения соответствуют только *некоторым* из наблюдаемых колебаний.

В свое время исследователи пытались включить колебания в анализ химических реакций. При этом довольно успешно наличие колебаний в химических реакциях было подтверждено и экспериментально. Однако такие экспериментальные открытия и созданные в некоторых случаях соответствующие математические модели составляют лишь малую часть в общем объеме исследований химических реакций, поэтому столь невелики достижения в этой области. Кроме того, всегда существует ограниченность нашего понимания всей сложности и всего многообразия кинетики, описывающей химическую реакцию. Постановка лабораторного эксперимента или компьютерного воспроизведения определенной химической реакции возможна только для определенного фиксированного набора условий, т. е. область исследований заранее ограничена. Теоретические модели, описывающие явления, наблюдаемые в процессе исследования, также объясняют только то поведение реакции, которое характерно для данных условий. Теоретический анализ может быть применен и для описания наблюдаемых явлений, и для объяснения даже небольших отклонений в рассматриваемой системе.

Для того чтобы соединить лабораторные (химические) эксперименты и теоретические (математические) модели, мы предлагаем рассмотреть данные, представленные в табл. 1. Обычно химики-экспериментаторы рассматривают системы, приведенные в колонке I таблицы. Химиков интересуют особенности реагентов и получаемых продуктов реакций, тогда как математиков, т. е. большинство теоретиков, специалистов в области действительных и комплексных переменных и т. д., интересуют особенности переменных. Можно сравнить химиков, раскрывающих механизм реакции на основании изучения ее кинетики, с математиками, исследующими динамику. Наконец, химики, заинтересованные в получении конечных результатов исследования химических реакций, подобны математикам, рассматривающим и классифицирующим критические решения систем. При исследовании химических реакций обычно стремятся к достижению состояния равновесия, т. е. устойчивого стадио-

Таблица 1. Сопоставление химических и математических систем

	I Химические системы	II Математические системы
Элементы	Неизвестные физико-химические объекты	Переменные
	Известные физико-химические объекты	Параметры, константы
Процесс	Реакционные системы (химическая кинетика)	Динамика
	Исследование наблюдаемых состояний	Критические решения в пространстве решений
Результаты	Равновесные состояния	Устойчивые особые точки
	Колебания (колебательные равновесные состояния)	Устойчивые периодические или сложнопериодические решения

нарного состояния. Тем не менее с недавних пор считается, что все *решения* соответствующих моделей, как *устойчивые*, так и *периодические*, представляют интерес и стоят труда, затраченного на их получение.

Устойчивость этих решений (наблюдаемых состояний) зависит от динамики (химической кинетики), положенной в основу модели, следовательно, и сами решения, и их устойчивость мы должны относить к динамике и характеристическим решениям.

В настоящей работе основное внимание уделяется колебаниям в химических реакциях и колебательным (периодическим) решениям соответствующих моделей. Коротко рассматриваются некоторые сведения по теории колебаний, однако только как справочный материал без детального обсуждения. Обсуждается только современное состояние науки в данной области, и поэтому многие публикации, на первый взгляд казалось бы имеющие отношение к делу, но по существу не удовлетворяющие целям настоящей работы, не рассматриваются в данной

части книги. Кроме того, за исключением обзорных статей, вниманию читателей предлагаются только те работы, в которых представлены результаты оригинальных химических исследований или достижения в области теории колебательных реакций. Это пояснение необходимо сделать, так как, например, на тему реакций Белоусова — Жаботинского опубликована масса работ, которые явно посвящены другим сторонам этой реакции и совсем не обязательно рассматривают ее колебательные решения.

Укажем также, что в книге по мере возможности сохраняется терминология, используемая в литературных источниках.

2. Обзорные статьи

В литературе описано слишком мало химических реакций с экспериментально наблюдаемыми колебаниями для того, чтобы это могло вызывать широкие исследования, разрабатывающие модели схем этих реакций или анализирующие малые отклонения от моделей. Хотя колебательные явления в химических реакциях отмечались и в прошлом, только недавно этим явлениям стали уделять значительное внимание. Появился ряд обзорных статей, в которых обобщаются результаты работ разных групп исследователей. Среди обзоров имеются достаточно исчерпывающие, в которых приводятся многочисленные примеры колебательных реакций. Неполный список обзорных статей и некоторые аннотации представлены в табл. 2.

3. Колебательные реакции и их модели

В этом разделе описаны различные химические реакции, в процессе которых наблюдались определенные периодические изменения, и предлагаемые для этих реакций модели. Это необходимо для обобщения уже известных колебательных систем и для выработки понятий, характеризующих типы колебательного поведения и используемых в дальнейшем изложении для описания колебаний и систем, в которых эти колебания проявляют-

Таблица 2. Обзорные статьи по колебательным химическим системам

Реакции	Литература
Брея	29, 76, 78, 79, 99
Бриггса — Раушера	78, 79
Белоусова	29, 76, 78, 79, 39
NFK-модель	39
ППР (т. е. в проточных реакторах с перемешиванием)	76, 100, 108, 58, 87, 43
Гетерогенные каталитические реакции:	108
разложение N_2O	100, 108, 58
окисление H_2	108, 58
окисление CO	100, 108, 58, 43
Гликолиз	29, 48, 76, 44, 40, 39, 52
Модели Хиггинса M64	76, 44, 40
Модели Селькова M68	76, 44, 40
Пероксидазные	29, 48, 76, 44, 40, 39
В работах Ямазаки	29, 40, 39
В работах Дегна	29, 40
Разложение $Na_2S_2O_4$	79
Бимолекулярные	76, 78, 42, 44, 39
Абстрактные модели	99, 52
Химические вещества	
Пероксидаза	29, 40
Бромат	29, 78, 42, 79, 87
Иодат	76, 78, 79, 87
Теоретические представления	
Обратная связь	48, 87
Бифуркации	48, 76, 44, 52, 123

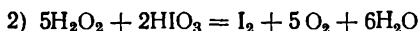
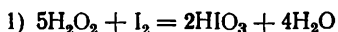
ся. Системы рассматриваются в хронологическом порядке в соответствии с датой первоначального исследования рассматриваемой системы.

3.1. Разложение пероксида водорода,
катализируемое иодатом
(реакция Брея—Либавски)
[12, 17—19, 68, 69]

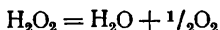
Как указывал Брей в 1921 г. [17], двойственную роль пероксида водорода как окислителя и восстановителя он изучал в сотрудничестве с Колкинсом в 1916 г. Честь открытия в 1911 г. реакций с таким двойственным действием пероксида водорода, по его словам, принадлежит Оже.

Схема реакции [12, 17]. В этом примере двойственная роль пероксида водорода проявляется в: 1) окислении иода I_2 до иодноватой кислоты HIO_3 ; 2) восстановлении иодноватой кислоты до иода.

Хотя эти реакции и были впервые описаны Оже, только Брея [17] в 1921 г. удалось обнаружить в данной системе колебания, имеющие в условиях эксперимента затухающий характер.



Реакция 1 автокаталитическая и протекает с высокой скоростью; скорость реакции 2 относительно невелика. В работе Брея [17] обсуждалась также роль окислительно-восстановительной пары в каталитическом разложении пероксида водорода:



Исследования механизма и компьютерный расчет модели [24, 70, 74, 107, 35]. Почти полвека продолжались попытки опровергнуть открытые Бреем периодические изменения в процессе реакции иодат — пероксид водорода. Однако Дегн [24] в 1967 г. подтвердил наличие колебаний в этой реакции и вместе с сотрудниками [70] предложил модель, основанную на квадратично разветвленной цепной реакции и дающую колебания, подобные экспериментально наблюдаемым.

Дальнейшие исследования механизма реакции, подтверждающие наличие в ней колебаний, были проведены многими исследователями, в частности Либавски с сотрудниками и Нойесом с сотрудниками. В статье Ма-

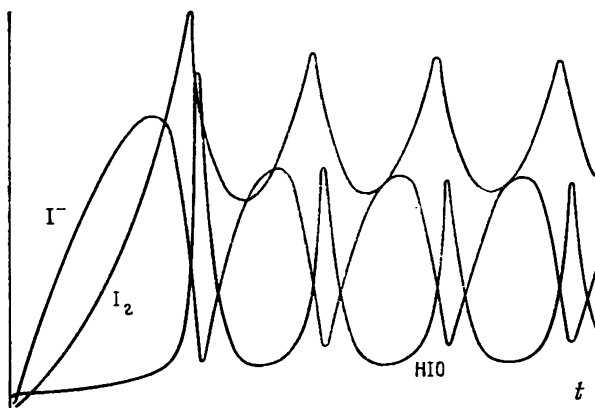


Рис. 1. Длительные незатухающие колебания I_2 , I^- и HIO [74].

цузаки и др. [74], например, приведены результаты машинного расчета математической модели реакции. Показано, что в процессе реакции осуществляются колебания концентрации иодид-ионов I^- , молекулярного иода I_2 и гипоиодистой кислоты HIO (рис. 1). Эти колебания можно рассматривать как колебания типа предельного цикла, хотя в работе и нет прямого указания на предельный цикл. Впрочем, в работе не рассматриваются бифуркации, приводящие к иным типам колебательных решений.

Детальный механизм и модельные расчеты для этой реакции были представлены в работах Нойеса и Шарма в 1976 г. [107] и позже, в 1979 г., в работе Эдельсона [35].

3.2. Периодические иодные часы (реакция Бриггса—Раушера) [21]

Иодными часами была названа реакция, открытая Бриггсом и Раушером в 1973 г. Она несколько похожа на реакцию Брея иодат—пероксид водорода [17] и, кроме того, включает некоторые элементы реакции Белоусова (см. разд. 3.3). В состав реакционной системы входят:

Иодат калия KIO_3
 Пероксид водорода H_2O_2
 Хлорная кислота HClO_4
 (или серная кислота)

Малоновая кислота $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$
 Сульфат марганца(II) MnSO_4
 Крахмал

В процессе этой реакции периодически изменяются концентрации иода I_2 и иодид-ионов I^- . Колебания концентрации иодид-ионов показаны на рис. 2.

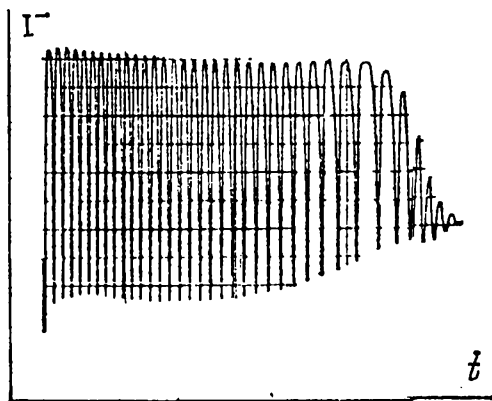
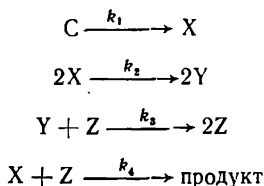


Рис. 2. Колебания концентрации иодид-иона в реакции Бриггса—Раушера [21].

Замена малоновой кислоты ацетилацетоном (2,4-пентандионом) приводит к уменьшению продолжительности колебательного режима, а замена марганца(II) (в качестве катализатора) на ионы церия(III) — к увеличению частоты колебаний.

Схема реакции [15, 30]. При математическом моделировании этой реакции, рассматриваемом ниже, были получены различные решения. Было показано, что для некоторых значений параметров, кроме трех особых решений, двух устойчивых и одного неустойчивого, существует и предельный цикл (множественность решений). Реакция исследовалась несколькими группами ученых. Модель Буассонада [15] состоит из двух частей, первая из которых описывает концентрационные колебания. При этом введение дополнительной схемы привело

к двойным колебаниям, у которых период короче начального периода реакции. Возможность осуществления подобных двойных колебаний в других системах обсуждалась ранее в работах [13, 73, 113а, 3б, 3в] (см. разд. 3.3—3.5). Двойные колебания в системе Бриггса—Раушера были получены в работе Буассонада [15] в соответствии со следующей схемой:



Дифференциальные уравнения [15]. Кинетические уравнения для представленной выше схемы в дифференциальной форме составляют следующую модель:

$$dX/dt = k_1C - 2k_2X^2 - (k_4Z + k_E)X$$

$$dY/dt = 2k_2X^2 - (k_3Z + k_E)Y$$

$$dZ/dt = k_0Y + k_3YZ - (k_4X + k_E)Z$$

Колебания компоненты Y показаны на рис. 3. В работе Буассонада показано также, что данная система имеет либо одну особую точку, либо множество особых точек (три) и один предельный цикл.

В 1975 г. Пакольт с сотр. [82, 83] привели результаты экспериментального исследования реакции Бриггса—Раушера, включая область существования колебания в координатах концентраций KIO_3 , $CH_2(COOH)_2$ и H_2O_2 . Колебания, приведенные в работе Де Кеппера и др. [30] в 1976 г., показаны на рис. 4.

В 1980 г. Буассонад и Де Кеппер [16] опубликовали интересные результаты исследования рассматриваемой реакции: наличие простых и сложных колебаний концентрации молекулярного иода, запись которых представлена на рис. 5 вместе с простым предельным циклом для этой системы.

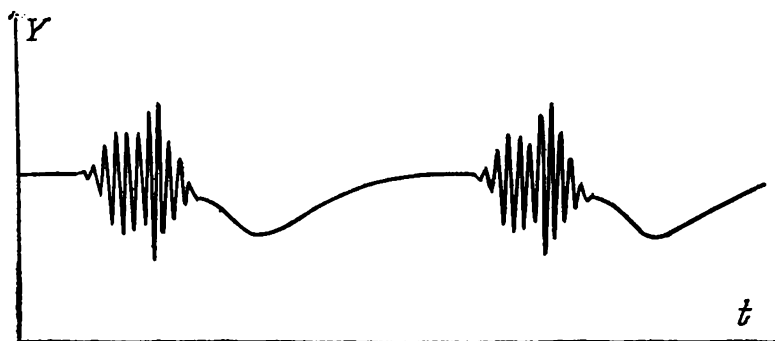


Рис. 3. Двойные колебания в модели для реакции Бриггса—Раушера [15].

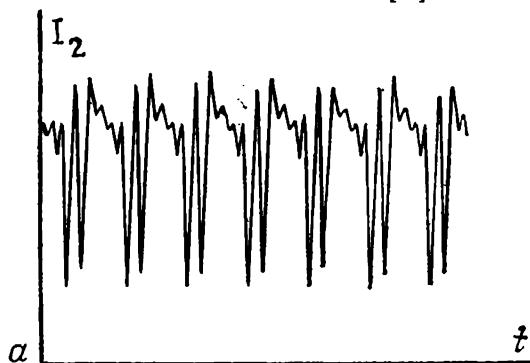


Рис. 4. a — колебания концентрации I_2 ; b — колебания электрического потенциала [30].

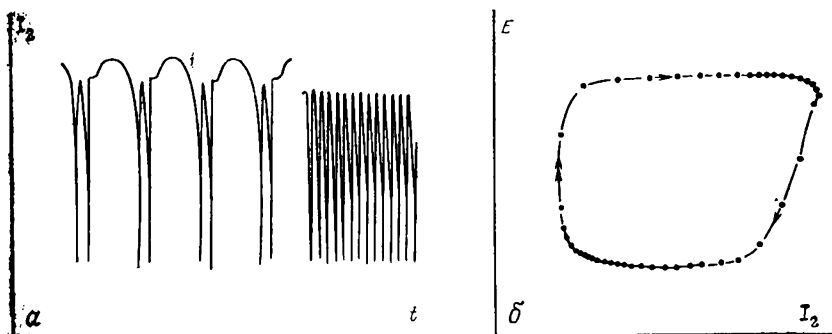
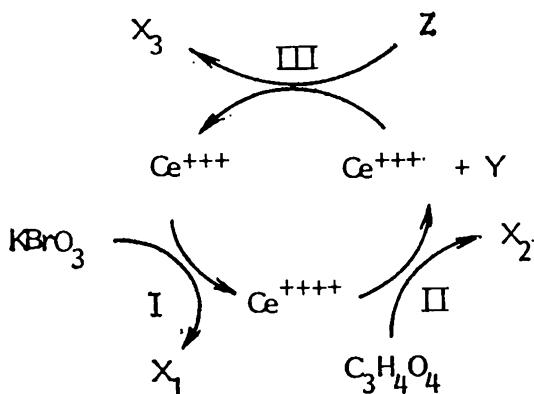


Рис. 5. *а*—простые и сложные колебания концентрации I_2 в реакции Бриггса—Раушера при разных условиях; *б*—предельный цикл в плоскости E и I_2 [16].

3.3. Окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова—Жаботинского) [1, 4, 77, 37, 38; см. также 20]

В 1959 г. Белоусов [1] обнаружил, что в процессе реакции окисления лимонной кислоты броматом, катализируемой ионами церия(III), в сернокислом растворе наблюдаются длительно повторяющиеся колебания отношения концентраций ионов церия(IV) и церия(III) $Ce(IV)/Ce(III)$. В 1964 г. подобные колебания были получены Жаботинским в той же системе, но с участием малоновой кислоты в качестве восстановителя. Впоследствии Жаботинский показал, что колебательная реакция может осуществляться и в том случае, если 1) лимонная кислота будет заменена малоновой или любой другой кислотой с активной метиленовой группировкой, 2) редокс-пара $Ce(IV)/Ce(III)$ будет заменена парой $Mn(II)/Mn(III)$ или ферроин/феррин.

Схема реакции [4]. Первоначально для объяснения реакции Белоусова Жаботинский предложил следующую схему:



где X_1 , X_2 , X_3 и Y — неизвестные химические соединения, Z может означать либо $KBrO_3$, либо промежуточный продукт его превращения. Наблюдаемые колебания оптической плотности окрашенного раствора показаны на рис. 6.

Механизм реакции [77, 37]. В соответствии с предложенным в 1972 г. Нойесом и др. механизмом реакции в кислом водном растворе, содержащем бромат-ион BrO_3^- , малоновую кислоту $CH_2(COOH)_2$ и достаточное количество бромид-ионов Br^- [77], происходящие реакции можно представить в виде двух процессов: *A* и *B*. Процесс *A* состоит из четырех реакций (R1, R2, R3 и R7).

В присутствии H^+ бромат-ион взаимодействует с бромид-ионом с образованием бромистой и гипобромистой кислот:

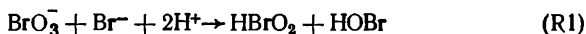
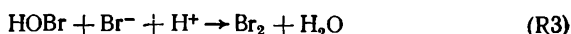


Рис. 6. Колебания окраски раствора в реакции Белоусова [4].

Далее бромистая кислота реагирует с бромид-ионом, образуя гипобромистую кислоту:



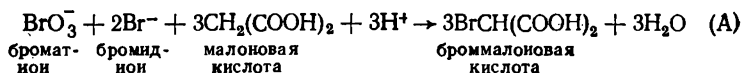
а последняя в свою очередь, взаимодействуя с бромид-ионом, дает свободный бром:



Малоновая кислота бромруется свободным бромом:



Таким образом, процесс А представляет собой суммарную реакцию приведенных выше взаимодействий: (R1) + (R2) + 3(R3) + 3(R7), т. е.

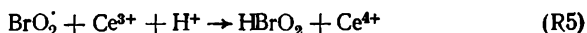


Процесс В состоит из четырех реакций непосредственного взаимодействия бромат-иона с церием(III) и малоновой кислотой при практически полном отсутствии бромид-ионов.

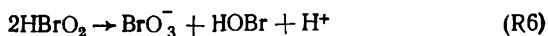
При взаимодействии бромат-иона с бромистой кислотой образуется радикал $\text{BrO}_2^\cdot$:



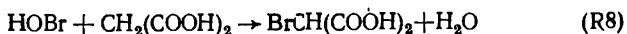
который реагирует с церием(III), окисляя его до церия(IV), и восстанавливается до бромистой кислоты:



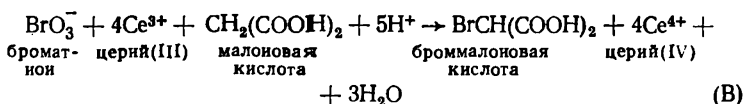
Бромистая кислота распадается на бромат-ион и гипобромистую кислоту:



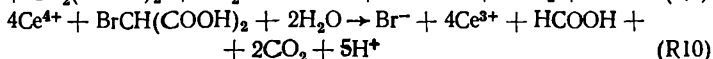
Далее происходит взаимодействие между гипобромистой и малоновой кислотами (бромирование малоновой кислоты гипобромистой кислотой):



Процесс В является суммарной реакцией 2(R4) + 4(R5) + (R6) + (R8):



Кроме того, образующийся в результате процесса В церий(IV) реагирует с органическими компонентами системы по реакциям (R9) и (R10); малоновая и бром-малоновая кислоты окисляются церием (IV):



По мере увеличения концентрации *броммалоновой кислоты* реакция (R10) приобретает особую важность, так как служит источником бромид-ионов. Образующиеся в результате этой реакции *бромид-ионы* расходуются по реакции (R2) до тех пор, пока поддерживается достаточной концентрация *бромистой кислоты* автокаталитически реакциями (R4) + 2(R5). С учетом распада бромистой кислоты по уравнению второго порядка (R6) в процессе В достигается стационарная концентрация бромистой кислоты, выражаемая как

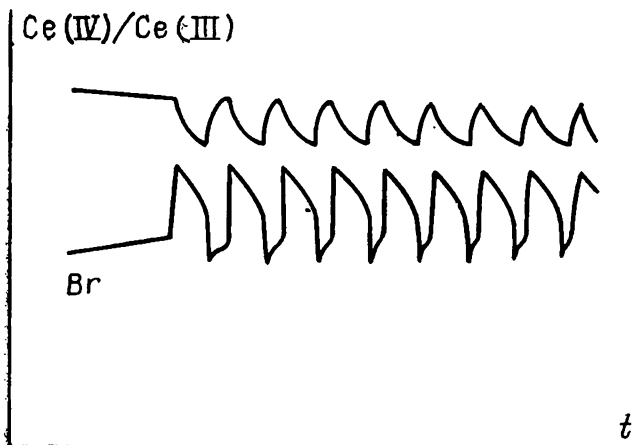
$$(\text{HBrO}_2)_\text{В} = (k_4/2k_6)(\text{BrO}_3^-)(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-4}(\text{BrO}_3^-)(\text{H}^+)$$

Концентрация бромистой кислоты в процессе В более чем в 10^5 раз превышает ее концентрацию, достигаемую в стационарном состоянии в процессе А, для которого эта стационарная концентрация равна

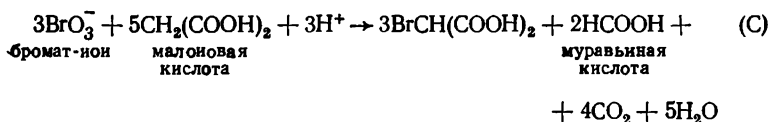
$$(\text{HBrO}_2)_\text{А} = (k_1/k_2)(\text{BrO}_3^-)(\text{H}^+) = 5 \cdot 10^{-10}(\text{BrO}_3^-)(\text{H}^+)$$

При достаточно высокой скорости реакции окисления броммалоновой кислоты (R10) концентрация бромистой кислоты резко падает до значения, равного $(\text{HBrO}_2)_\text{А}$, и процесс В прекращается. Концентрация бромид-ионов быстро увеличивается до тех пор, пока скорость реакции их накопления не будет компенсироваться скоростью реакций их расходования в процессе А, инициируемом реакцией (R1), что приводит вновь к процессу В и переключению циклов колебаний (рис. 7).

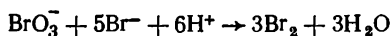
Рассматриваемый механизм реакции включает также процесс С, в котором не учитываются концентрации сое-

Рис. 7. Изменение $\lg(\text{Br}^-)$ и $\lg[\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})]$ [77].

динений церия, достаточно малые по сравнению с концентрациями бромат-иона BrO_3^- и малоновой кислоты $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$. Процесс С представляется как суммарный результат следующих отдельных реакций: $x(\text{A}) + (3 - x)(\text{B}) + (2 - 2x)(\text{R9}) + 2x(\text{R10})$, где x может изменяться от 0 до единицы.

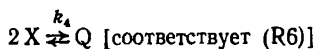
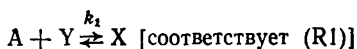


Реакция (R1), как было показано в работе Филда, Кереша и Нойеса в 1972 г. [37], близка к изученной ранее Бреем и Либаевски [20] и Скрабелем и Веберитшем [110] реакции взаимодействия бромата с бромидом в кислой среде с образованием свободного брома:



На основе приведенных десяти реакций был предложен механизм колебательной химической реакции, при этом все реакции, за исключением (R3) — (R5), рассматриваются как необратимые.

Схема реакции. Филд и Нойес [38] предлагают следующий простой набор уравнений для математической модели с использованием комбинации реакций (R1)—(R10):



где X — бромистая кислота HBrO_2 ; Y — бромид Br^- ; Z — церий(IV) Ce(IV) ; $A=B$ — бромат-ион BrO_3^- .

Дифференциальные уравнения. Если реакции в вышеприведенной схеме можно считать необратимыми, то получаются дифференциальные уравнения, соответствующие колебательному процессу:

$$dx/dt = k_1Ay - k_2xy + k_3Bx - 2k_4x^2$$

$$dy/dt = -k_1Ay - k_2xy + fk_5z$$

$$dz/dt = k_3Bx - k_5z$$

Решением этой системы уравнений является предельный цикл колебаний, проекции которого в пространстве координат x , y , z на плоскости в координатах x , y и y , z представлены на рис. 8, а и б соответственно.

Бифуркационный анализ. В работе Филда и Нойеса [38] рассматривается, при каких условиях поведение реакции Белоусова — Жаботинского соответствует поведению типа предельного цикла и когда, в зависимости от переменных математической модели и параметров химической системы, такое соответствие нарушается. Появление и прекращение колебательного процесса в данной реакции и переход от одного колебательного режима к другому обсуждаются также в работе Марека и Свободовой [73], а в работе Бургер и Кереша [22] рассматриваются причины появления колебательного про-

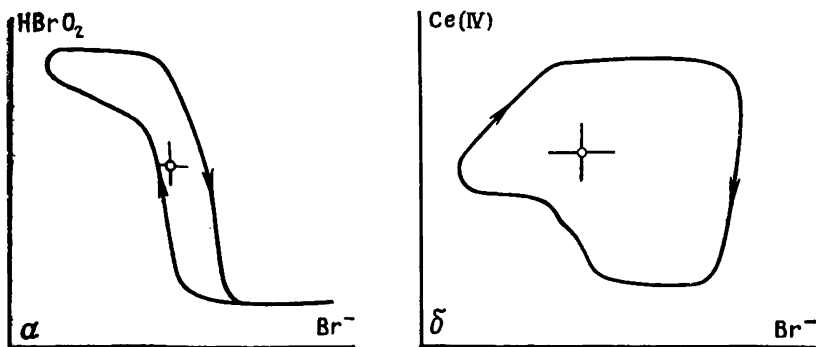


Рис. 8. *а* — поведение предельного цикла в плоскости координат концентраций Br^- и HBrO_2 [38]; *б* — предельный цикл в плоскости координат концентраций Br^- и Ce(IV) [38].

цесса. Все эти исследования проводятся путем несистематического анализа возможности бифуркаций в системе.

Математические решения [5, 113а, 73, 97, 114]. Математические модели рассматриваемой реакции дают различные решения. Приведем некоторые: единственная особая точка, 3 особые точки, колебательный предельный цикл, двойные периодические колебания, хаотические колебания.

Двойные периодические решения модели, ранее отмеченные Буассонадом при исследовании реакции Бриггса — Раушера (разд. 3.3), в математических моделях реакции Белоусова — Жаботинского были найдены Жаботинским с сотр. [113а] и затем Марекком и Свободовой [73] (рис. 9). Двойные колебания, обнаруженные Жаботинским [5, рис. 3], были первым указанием на наличие хаотических колебаний в химических системах. Затем в этой же реакции хаотические колебания электрохимического потенциала были описаны Вегманом и Росслером [114] (рис. 10). Такое хаотическое поведение реакции, по мнению авторов, ссылающихся на свою модель (1976-2) (разд. 3.10), представляет собой пример хаотического решения абстрактной математической модели (рис. 10, б). Те же авторы, Вегман и Росслер, ис-

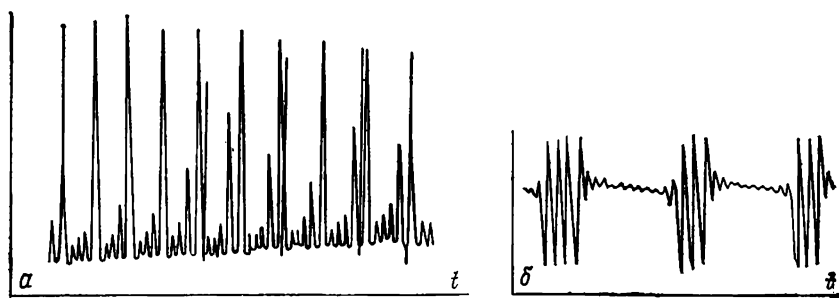


Рис. 9. Двойные периодические колебания: *a* — [5]; *б* — [73].

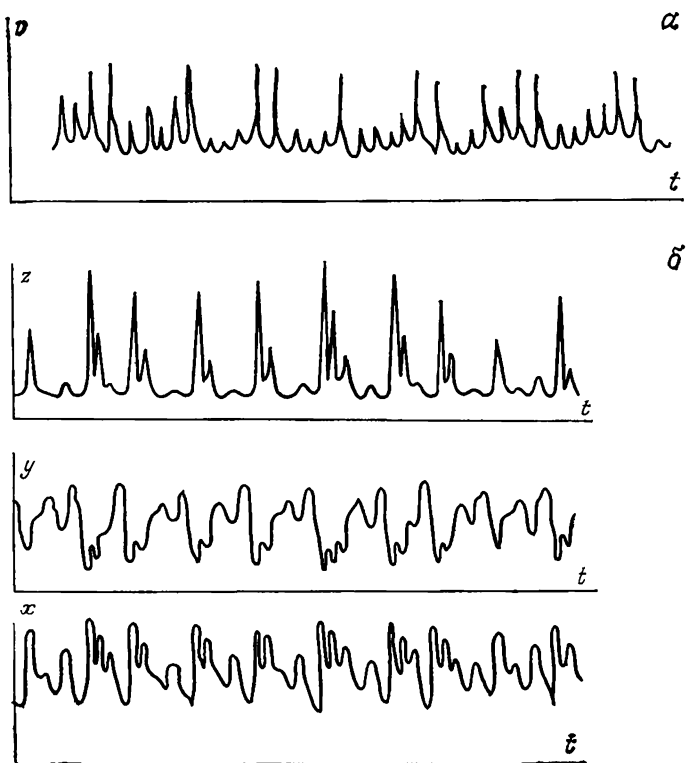


Рис. 10. *a* — колебания электрохимического потенциала; *б* — колебания в модели (1976-2) [114].

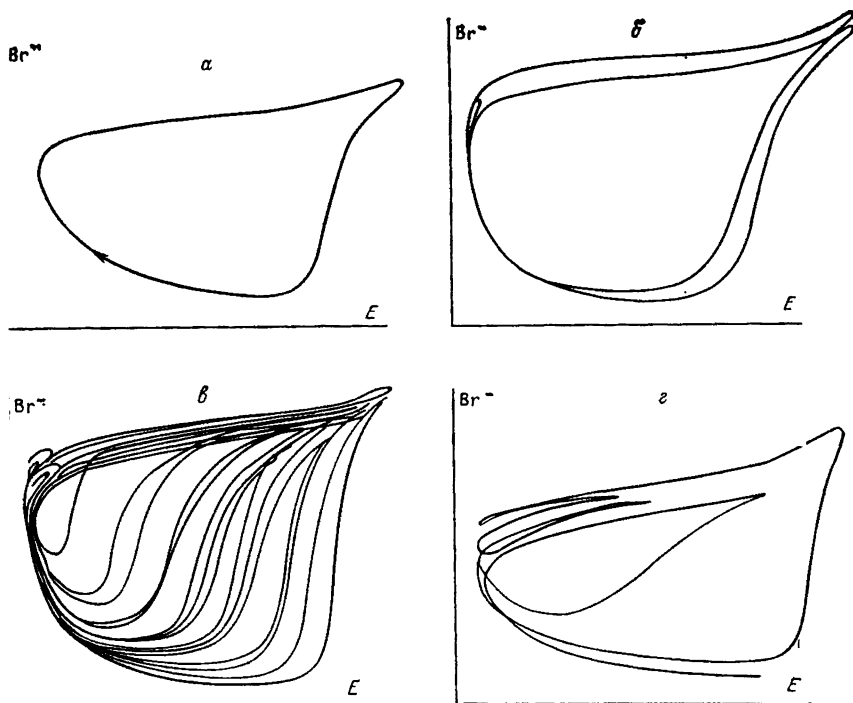


Рис. 11. Типы экспериментально наблюдаемых изменений. На оси абсцисс — величина электрохимического потенциала, на оси ординат — потенциала бромид-селективного электрода [114]. *a* — предельный цикл; *б* — двойной предельный цикл; *в* — эндогенный хаос; *г* — хаос типа винта.

следуя экспериментально реакцию, получили колебания, соответствующие: предельному циклу, двойному предельному циклу, эндогенному хаосу и хаосу типа «винта» (см. рис. 11, *a*—*г* соответственно).

3.4. Проточный реактор с перемешиванием (ППР) [7, 14, 11, 47]

ППР 1 [14]. Многочисленные особые точки и предельный цикл, ответственные за наличие колебаний в химических реакциях, осуществляемых в проточном реакторе с перемешиванием, впервые были приведены в работе

Сальникова [7], на которую впоследствии ссылались Билоус и Амундсон [14] *. Эти исследователи показали, что реакция $A \rightarrow B$ в ППР необратима, экзотермична и подчиняется кинетическому уравнению первого порядка. В стационарном состоянии накопление тепла равно его расходованию. Тогда из уравнений баланса массы и тепла можно получить следующее выражение:

$$qcr(T - T_0) - U(T' - T) = -V(\Delta H)pe^{-E/RT} qA_0 / (q + Vpe^{-E/RT})$$

где q — объемная скорость потока входящего реагента, c — удельная теплота, r — плотность, A_0 — концентрация A во входящем потоке, T — температура, T_0 — температура входящего потока, U — произведение площади сечения потока на коэффициент переноса теплоты, T' — средняя температура охлаждающей смеси в змеевике холодильника внутри реактора, V — объем реактора, H — теплота реакции ($-\Delta H > 0$, экзотермическая реакция), p — частотный фактор константы скорости реакции, E — энергия активации, $k = pe^{-E/RT} > 0$ — константа скорости реакции.

Дифференциальные уравнения [14]. Два дифференциальных уравнения для концентрации A и температуры T могут быть написаны в следующем виде:

$$dA/dt = a_1 - b_1A - c_1Ae^{-E/RT}$$

$$dT/dt = a_2 - b_2T + c_2Ae^{-E/RT}$$

где $a_i, b_i, c > 0$.

Математические решения. Билоус и Амундсон обсуждают *множественные решения* системы и при этом рассматривают следующие три возможности в плоскости решений: единственная особая точка, две особые точки и три особые точки. Рассмотрена устойчивость этих осо-

* Периодические явления, наблюдающиеся в процессе окисления углеводородов в проточных реакторах с перемешиванием были ранее описаны и изучены в работах Д. А. Франк-Каменецкого и его школы, см. обзорные статьи: Франк-Каменецкий Д. А. — Успехи химии, 1941, т. 10, с. 373—415; Франк-Каменецкий Д. А. — В кн.: Колебательные процессы в биологических и химических системах, М., Наука, 1967, с. 171—180. — *Прим. перев.*

бых точек и обсуждены устойчивые периодические решения, соответствующие незатухающим колебаниям. В работе также обсуждается анализ устойчивости особых точек по Ляпунову (второй метод).

ППР 2 [11]. Арис и Амундсон [11] исследовали математическую модель, несколько отличную от предыдущей. Дифференциальные уравнения имеют вид

$$\begin{aligned} dx/dt &= 1 - x - P(x, y) \\ dy/dt &= a_2 - b_2 y - c_2(y - d_2)(y - e_2) - P(x, y) \end{aligned}$$

где $P(x, y) = x \exp(d_2 - f_2 y^{-1})$

Решения математической модели. Здесь также были получены *множественные решения*, включая устойчивый и неустойчивый предельные циклы. Особый интерес в этом случае представляет возможность прекращения колебаний, т. е. контроля поведения системы. Кроме того, в данной работе авторы, ссылаясь на *теорию бифуркаций* Пуанкаре, показывают, что параметр c_2 играет в системе роль бифуркационного параметра.

ППР 3 [47]. Дальнейшие изменения рассматриваемая математическая модель реакции в ППР претерпела в работе Гарела и Лapidуса [47], которые приводят следующие дифференциальные уравнения:

$$\begin{aligned} dx/dt &= -x + b_1[(1 - x)^{b_1} \exp(b_3 y/(y - 1)) - 1] \\ dy/dt &= -b_4 y - b_5[(1 - x)^{b_2} \exp(b_3 y/(y - 1)) - 1] - b_6 y(b_7 - y) \end{aligned}$$

Решения и бифуркационный анализ системы в ППР. Плоский предельный цикл, полученный решением этой модели, устойчив как в собственной области, так и за ее пределами (рис. 12).

Бифуркационный анализ системы [112, 113, 87]. Для того чтобы найти все решения, включая периодические, для математической модели системы в ППР, Уппал и др. [112] применили теорию бифуркаций. Для этого были использованы упрощенные формы уравнений, изучаемых Гарелом и Лapidусом [47]; в частности, коэффициенты b_2 и b_3 были приняты равными единице:

$$\begin{aligned} dx_1/dt &= -x_1 + Da(1 - x_1) \exp(x_2/(1 + (x_2/g))) \\ dx_2/dt &= -x_2 + BD(1 - x_1) \exp(x_2/(1 + (x_2/g))) - b(x_2 - x_{2c}) \end{aligned}$$

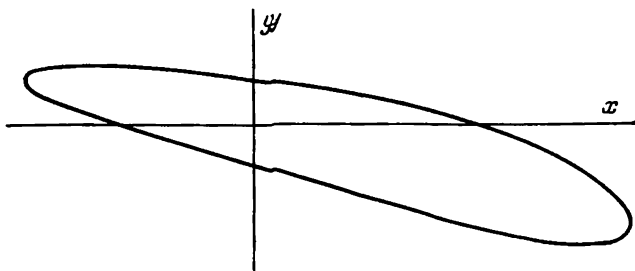


Рис. 12. Предельный цикл экзотермической химической реакции первого порядка в ППР [47].

Бифуркационный анализ этой системы подробно разобран в работе Рея [87]. Решениями системы являются три особые точки и предельные циклы, характеризующие колебательное поведение реакции. Следует отметить, что математическая модель системы гликолиза, изученная Сельковым, дает очень похожие (топологически) на получаемые в модели ППР три особые точки и предельные циклы, хотя и сами системы, и дифференциальные уравнения их моделей весьма различны (см. разд. 3.5).

3.5. Реакции на твердых катализаторах

Каталитическое разложение N_2O . Первыми работами в области колебательных гетерогенных каталитических систем были работы Хьюго [60, 61], описавшего периодические флуктуации параметров при экзотермическом разложении N_2O на катализаторе из оксида меди (II).

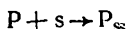
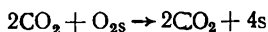
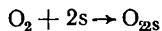
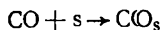
Каталитическое окисление CO . В 1972 г. была опубликована работа Хьюго и Якубца [62] (см. также [61]), в которой изложены результаты исследования окисления CO в изотермических условиях на катализаторе, представляющем собой решетку из платиновой проволоки; процесс сопровождался незатухающими колебаниями. В работе был приведен сложный механизм реакции, включающий концентрации активированных молекул и объясняющий наличие концентрационных колебаний, однако дальнейшего развития это исследование не получило.



Рис. 13. Колебания температуры T и концентрации CO_2 [13].

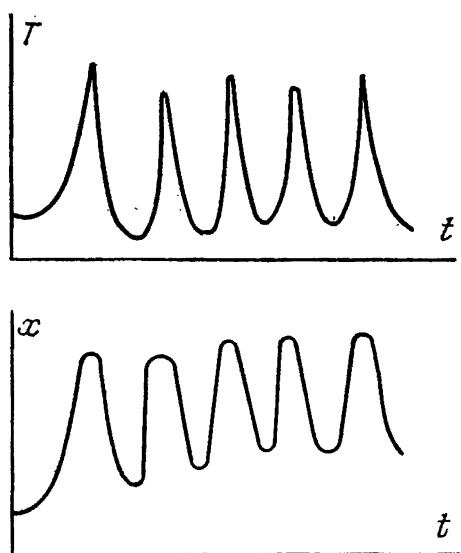
В работе Беша и др. [13] описаны колебания концентрации CO_2 в процессе реакции окисления CO (рис. 13).

Механизм реакции. Данные работы Беша [13] послужили основой для предложенного Эйгенбергером [36] механизма реакции, объясняющего появление колебаний.



где P — ингибитор реакции. На основе только кинетических уравнений без учета физических процессов транспорта была создана математическая модель, в дифференциальные уравнения которой в качестве переменных включены концентрации CO и P . Решение математической модели представляет собой *предельный цикл* на плоскости координат CO и P .

Эккертом с сотрудниками опубликована серия статей [33, 34] по окислению оксида углерода. В первой из них описаны колебания температуры подложки катализатора и концентрации CO в процессе его окисления чистым кислородом на пористом катализаторе типа CuO на Al_2O_3 , осуществляемого в лабораторном дифференциальном рециркуляционном реакторе. Уравнения баланса в безразмерных величинах имеют вид

Рис. 14. Экспериментально наблюдаемые колебания x и T [34].

$$dx/dt = -x + Da(1-x)E(T)$$

$$dT/dt = -mT + Da(1-x)E(T)$$

где $E(T) = \exp(-T/(1+T/g) + b)^{-1}$, Da — число Дамкёлера, T — безразмерная температура, x — концентрация CO , m — параметр, g — безразмерная энергия активации.

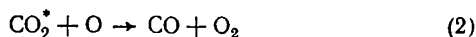
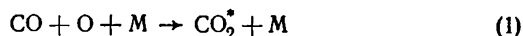
Экспериментально фиксируемые колебания показаны на рис. 14. Дифференциальные уравнения для двухкомпонентной вводимой в реактор смеси записываются как

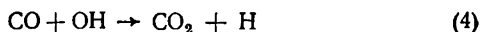
$$dx/dt = -x + Da(1-x)^{k_2}x^{k_3}E(T)$$

$$dT/dt = -mT + Da B(1-x)^{k_2}x^{k_3}E(T)$$

Модель окисления CO в гомогенной системе

Янгом [118] предложена следующая схема реакции:





На основании схемы реакции предложена система дифференциальных уравнений:

$$dx/dt = k_5w - k_1x - k_2xy - k_6x - k_8x$$

$$dy/dt = k_1x - k_2xy - k_3y$$

$$dz/dt - \text{линейная функция только от } w, z \text{ и } x$$

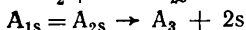
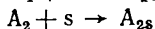
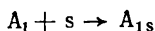
$$dw/dt - \text{линейная функция только от } z \text{ и } w$$

где x, y, z, w — концентрации $\text{O}, \text{CO}_2^*, \text{OH}$ и H соответственно. Результаты расчета этой модели представляют собой колебания типа *предельного цикла*, показанного на рис. 15.

Каталитическое окисление водорода. При исследовании каталитического окисления водорода Беляевым [2] было найдено, что продукты реакции являются ее катализаторами, и таким образом обнаружено явление *обратной связи*. Было установлено несколько стационарных состояний для реакций каталитического окисления водорода на никелевой фольге, а также для реакции взаимодействия водорода с CO , и описаны устойчивые автоколебания скорости окисления водорода на никелевой фольге в изотермических условиях (рис. 16).

В этой же реакции Горак и Жиращек [59] наблюдали три стационарных состояния и показали, что устойчивость этих состояний зависит от отношения объема реактора к концентрации катализатора.

Механизм реакции. Пикиос и Лусс [84] предложили следующую схему механизма реакции:



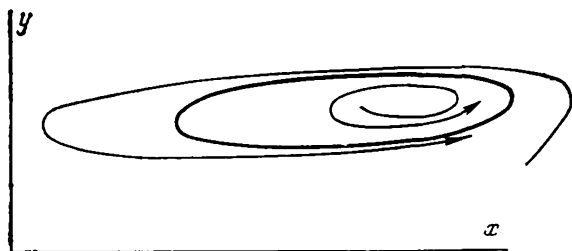


Рис. 15. Колебания предельного цикла в плоскости x, y [118].

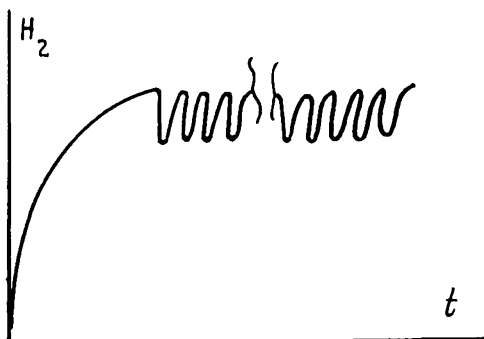
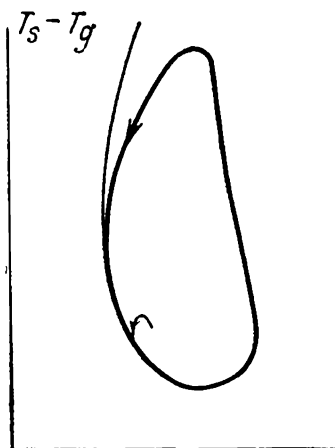


Рис. 16. Экспериментально наблюдаемые колебания H_2 [2].

На основе этой схемы были составлены уравнения баланса, анализ которых показал наличие колебаний типа *предельного цикла*.

Изучая каталитическое окисление водорода, Горак и Жиращек [59] обнаружили каталитическую экзотермическую реакцию между водородом и кислородом. В рециркуляционной петле был использован реактор в виде шарика, внешний резервуар которого мог изменять объем. За счет изменения объема внешнего резервуара при фиксированном количестве катализатора можно было варьировать отношение между теплоемкостью и количеством массы. При изменении объема резервуара авторы смогли зарегистрировать в этой реакции колебательное поведение типа *предельного цикла* (рис. 17).

Рис. 17. Колебания предельного цикла, полученные как результат влияния объема реактора V на устойчивость стационарных состояний [58].



3.6. Колебания в гликолизе

Колебания в гликолитической системе наблюдались многочисленными исследователями, наиболее ранней (1957 г.) является работа Дайсенса и Амеца [32]. Было найдено, что при добавлении глюкозы (GLU) в гликолитической системе возникают колебания концентрации восстановленного фосфопиридинового нуклеотида (NADH). Подобные колебания концентрации NADH в клеточном экстракте были обнаружены позднее Чансом и др. [23], а затем Гош и Чанс [41] описали в той же системе колебания концентраций фруктозо-1,6-дифосфата FDP и глюкозо-6-фосфата G6P (рис. 18).

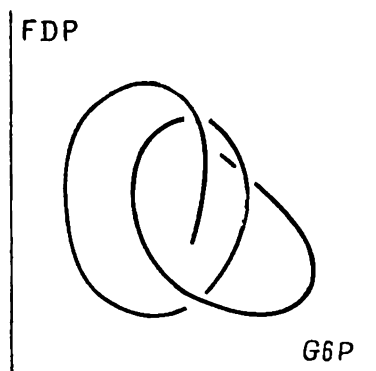
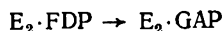
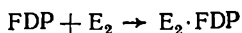
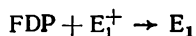
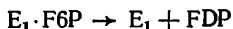
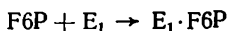
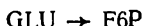
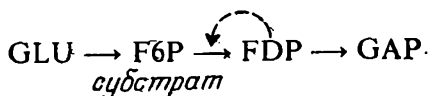


Рис. 18. Колебания концентраций FDP и G6P [41].

Механизм реакции. Общий химический механизм, используемый для объяснения гликолитических колебаний, был сформулирован Хиггинсом [56] на основе уже известной химии фосфофруктокиназы и связанных с нею гликолитических интермедиатов:



где E_1 — фосфофруктокиназа (фермент); F6P — фруктозо-6-фосфат (субстрат); FDP — фруктозо-1,6-дифосфат (продукт); E_2 — смесь альдолазы и изомеразы триазофосфата (фермент); GAP — глицеральдегидфосфат (продукт). Этот же механизм может быть записан в общем виде как



Колебания типа предельного цикла в основном относятся к колебаниям концентрации пары F6P — FDP . Кроме того, периодически меняется концентрация глюкозы, превращающейся в фруктозо-6-фосфат F6P на первой стадии по реакции первого порядка. На второй стадии активированная форма фосфофруктокиназы действует как фермент, а фруктозо-1,6-дифосфат FDP проявляет на этой стадии активирующее действие. Конечным продуктом реакции является глицеральдегидфосфат GAP .

Модели колебательных реакций в гликолизе

Модель 1. Модель обратной активации. В 1967 г. Хиггинс [57] предложил несколько моделей для гликолитической системы, основанные на механизмах *обратной*

связи по типу обратной активации, обратного ингибирования, прямой активации и прямого ингибирования. Мы рассмотрим здесь модель, в основе которой лежит механизм обратной связи по типу *обратного активирования*. В этом случае реакция может быть представлена уравнениями

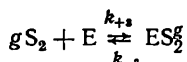
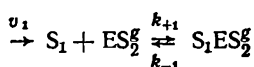
$$dx/dt = k - axy/[y(b+x) + c]$$

$$dy/dt = axy/[y(b+x) + c] - dy/(e+y)$$

где $x = \text{F6P}$, а $y = \text{FDP}^*$.

Решением этой модели является устойчивая особая точка, в которой проявляются бифуркации, приводящие к появлению устойчивого предельного цикла.

Модель 2. Предложенная Сельковым [103] модель гликолитической системы основана на превращениях фосфофруктокиназы:



где S_1 — это АТФ, поставляемый со скоростью v_1 и необратимо превращающийся в S_2 ; S_2 — это АДФ, продукт, который выводится со скоростью v_2 ; E — (неактивный) свободный фермент фосфофруктокиназа ПФК. E становится активным в сочетании с несколькими молекулами продукта, $g(\text{ADP})$, образуя комплекс ES_2^g ; g — степень активации ПФК гликолитическими интермедиатами АДФ и АМР.

Если обозначить $x_1 = ES_2^g$, $x_2 = S_1 ES_2^g$, $e = E$, $s_1 = S_1$, $s_2 = S_2$, можно получить следующие дифференциальные уравнения:

$$ds_1/dt = v_1 - k_1 s_1 x_1 + k_{-1} x_2$$

$$ds_2/dt = k_2 x_2 - k_3 s_2^g e + k_{-3} x_1 - k_2 s_2$$

* Для простоты авторы опускают скобки, обозначающие концентрацию. — *Прим. перев.*

$$dx_1/dt = -k_1s_1x_1 + (k_{-1} + k_2)x_2 + k_3s_2^g e - k_{-3}x_1$$

$$dx_2/dt = k_1s_1x_1 - (k_{-1} + k_2)x_2$$

$$de/dt = -k_3s_2^g e + k_{-1}x_1$$

Учитывая, что пределы изменений последних трех производных малы, модель можно упростить, сведя ее от пяти к двум уравнениям. Произведя замену

$$x = s_1 = k_1s_1/(k_{-1} + k_2) = ATP$$

$$y = s_2 = (k_3/k_{-3})^{1/g} s_2 = ADP$$

получаем новые дифференциальные уравнения:

$$dx/dt = v_1 - xy^g/[1 + y^g(1 + x)]$$

$$dy/dt = a(xy^g/[1 + y^g(1 + x)] - by)$$

Если скорость гликолитических изменений очень мала ($v_1 \ll 1$), эти уравнения еще более упрощаются:

$$dx/dt = 1 - xy^g$$

$$dy/dt = ay(xy^{g-1} - 1)$$

и для некоторых значений параметров модель соответствует устойчивому предельному циклу (рис. 19).

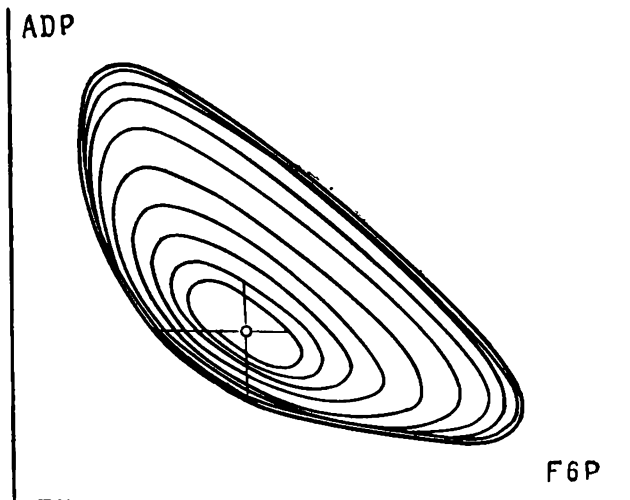


Рис. 19. Предельный цикл модели Селькова [103].

Модель 3. Предыдущая математическая модель гликолитической системы в 1968 г. была проанализирована и проверена Сельковым [9], в результате чего им была создана новая модель:

$$dx/dt = n - B$$

$$dy/dt = b(B - cy)$$

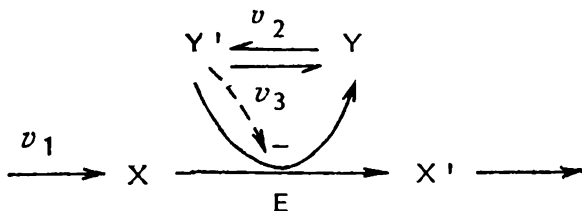
где $x = \text{F6P}$, $y = \text{ADP}$, $B = x(m + y^g) / [1 + ax + y^g(1 + x)]$.

Несколько измененный в 1973 г. Сельковым совместно с Бетцем [105] вариант этой модели по-прежнему дает решение в виде только одной устойчивой особой точки и устойчивый предельный цикл, соответствующий колебательному характеру реакции.

Тогда как в ранних моделях Селькова существует единственный предельный цикл, более поздние его модели имеют множественность решений как колебательных, так и неколебательных. И эти последние математические модели чрезвычайно интересны, так как это самые ранние модели биохимических колебаний, которые четко показывают наличие решений более сложных, чем простой предельный цикл. Такие решения характерны для большинства химических колебательных реакций, за исключением систем в моделях ППР.

Модель 4. Множественные особые точки и множественные предельные циклы.

а) Одна из ранних моделей Селькова [104] основана на реакции $X + Y' \rightarrow X' + Y$, катализируемой ферментом E, действие которого в свою очередь ингибируется активной формой кофермента Y' .



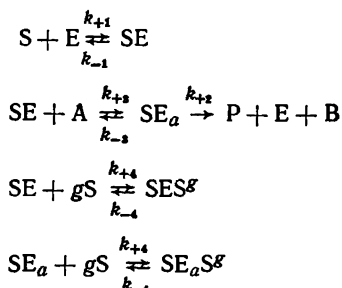
Схеме соответствуют дифференциальные уравнения

$$dx/dt = v_1 - v$$

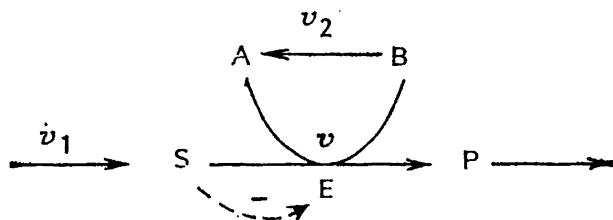
$$mdy/dt = d - y' - v$$

где $v = xy' / [z + y' (1 - ay's)]$, $v_1 = v_m - bx$. В зависимости от изменения параметров эта модель может давать различные решения: 1) единственную особую точку; 2) три особые точки в области устойчивого предельного цикла; 3) те же решения, что и в случае 2, с дополнительным неустойчивым предельным циклом.

б) *Схема открытой ферментативной реакции.* Эта схема, предложенная Сельковым и Каймачниковым [6], представляет собой вариант предыдущей модели Селькова.



где S — субстрат, ингибирующий действие фермента E; A, B — формы ферментов; P — продукт.



Здесь v_1 — скорость образования S, v_2 — скорость превращения неактивной формы B в реагирующую форму, v — скорость реакции $S + A \rightarrow P + B$.

Заменяя S и A на x и y соответственно, можно получить дифференциальные уравнения в виде

$$dx/dt = v_0 - b_1 x - v$$

$$dy/dt = 1 - y - v$$

где $v = axy / [(1 + dy)(c + x(1 + x^g))]$. При решении этой системы уравнений получаются множественные предель-

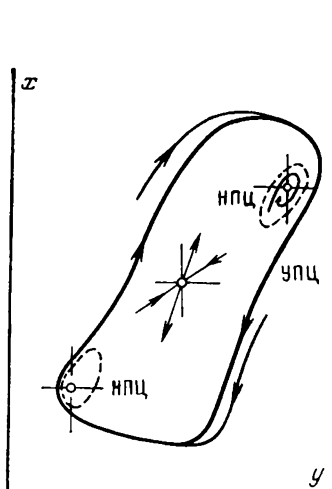


Рис. 20. Множественные предельные циклы: один устойчивый (УПЦ) и два неустойчивых (НПЦ), а также множественные особые точки: два устойчивых фокуса и одна особая седловая точка [6].

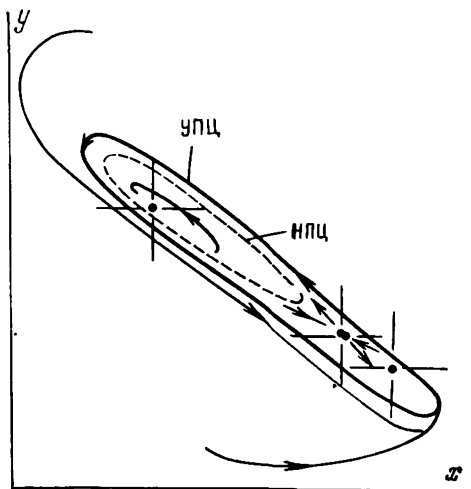
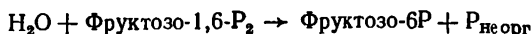
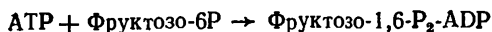


Рис. 21. Один неустойчивый предельный цикл вокруг устойчивой особой точки и один устойчивый предельный цикл вокруг особой точки и неустойчивого предельного цикла [10].

ные циклы и множественные особые точки, как показано на рис. 20.

в) Еще одна модель с множественными решениями была предложена в 1979 г. Сельковым с сотр. [10]. В этой модели схема реакции представлена в следующем виде:



Фруктозодифосфатаза
(ФВРаз)

Схеме соответствуют дифференциальные уравнения

$$dx/dt = v_{1m} - k_1x - v$$

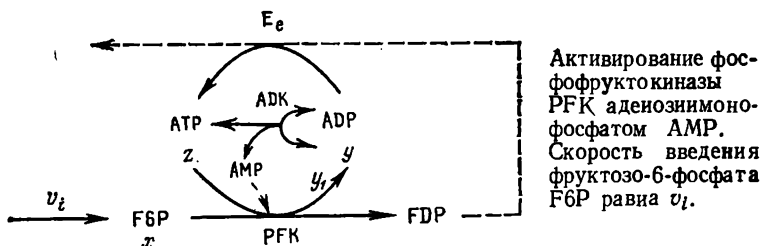
$$edy/dt = v_{2m} - k_2y + v$$

где $x = \text{F6P}$, $y = \text{FBP}$ и $v = x/(1+sx) - y/[c+y(1+y_d)]$.

В этой модели устойчивые особые точки расположены внутри устойчивого предельного цикла и отделены от него неустойчивым предельным циклом (рис. 21).

Модель 5. Сосуществование устойчивого предельного цикла и устойчивой особой точки. В этой модели Дынника, Селькова и Семашко [3а] рассматриваются гликолитические стадии, включающие реакции, катализируемые фосфофруктокиназой (PFK), аденилаткиназой (ADK) и обобщенным ферментом E_e .

Схема реакции:



Рассматриваются различные реакции:

1) Фосфорилирование фруктозо-6-фосфата F6P, катализируемое фосфофруктокиназой PFK.

2) Обратимое фосфорилирование ADP, катализируемое аденилаткиназой ADK.

3) Фосфорилирование ADP, катализируемое ферментом E_e , действие которого эквивалентно общему эффекту на гликолитических стадиях и стадиях окислительного фосфорилирования.

Дифференциальные уравнения для этой схемы имеют вид

$$dx/dt = v_i - v$$

$$dy_1/dt = v_a/a$$

$$dy_2/dt = -2v_a/a + v - y_2$$

$$dz/dt = v_a/a - v + y_2$$

$$\text{где } v = x \frac{z}{b+z} \frac{c+y_1}{d+y_1}$$

При подстановке $y = y_1 + y_2/2$ дифференциальные уравнения принимают следующий вид:

$$dx/dt = v_1 - v$$

$$dy/dt = v - y_2$$

$$ady_1/dt = v_1$$

и если $a \rightarrow 0$, то

$$dx/dt = v_1 - v^*(x, y)$$

$$dy/dt = v^*(x, y) - y_2$$

где v^* рассчитано из предыдущего выражения для v . Решения этих уравнений указывают на существование двух стационарных состояний S_1 и S_2 : одно отвечает устойчивому (или неустойчивому) фокусу, другое — седловой точке. Получены следующие решения (рис. 22).

1. Нет ни одного особого решения в конечной области.
2. Единственное особое решение.
3. Два особых решения, одно седло (S_2), один неустойчивый фокус (S_1) и устойчивый предельный цикл.
4. S_1 устойчиво, S_2 — седло, S_1 окружено неустойчивым предельным циклом.
5. S_1 устойчиво, S_2 — седло, S_1 окружено неустойчивым предельным циклом, который также окружен устойчивым предельным циклом.
6. S_1 неустойчиво, S_2 — седло.

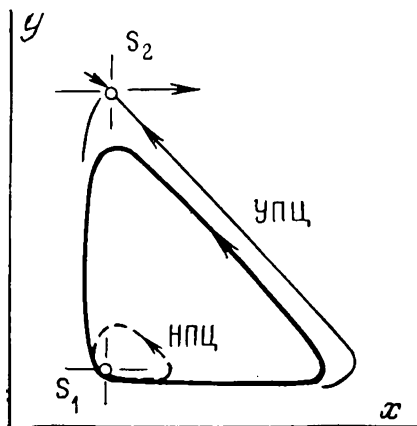
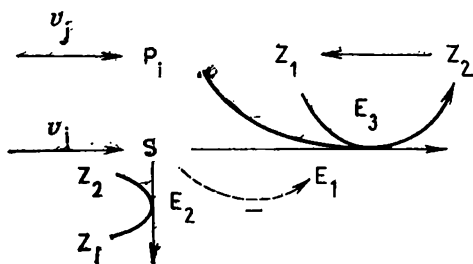


Рис. 22. Сосуществование устойчивого предельного цикла и устойчивой особой точки, окруженных неустойчивым предельным циклом [3а].

Модель 6 [36]

Кинетическая схема



S — глицеральдегидфосфат GAP; P_i — неорганический фосфат; Z_1, Z_2 — коферменты NAD^+ и $NADH$; v_j — константа скорости введения P_i ; $v_i = V_m - K_0 S$ — скорость введения S; V_m и K_0 — соответственно максимальная скорость введения и константа скорости протекания (просачивания) S.

Считается, что реакции, катализируемые альдолазой (ALD) и триозофосфат-изомеразой, протекают с высокой скоростью и быстро достигается состояние равновесия. Таким образом, концентрации фруктозо-1,6-дифосфата (FDP), глицеральдегидфосфата (GAP) и дигидроксиацетонфосфата (DHAP) изменяются синфазно, что может быть записано как

$$DHAP = R_1(GAP)$$

$$FDP = R_1 R_2 (GAP)^2$$

где R_1 и R_2 — константы равновесия соответствующих реакций. Выведены дифференциальные уравнения

$$dP/dt = v_j - v_2$$

$$dG/dt = v - v_1 - v_2$$

в которых

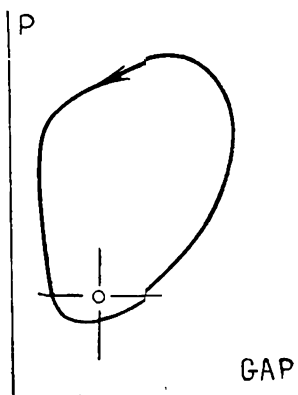
$$P = P_i, \quad G = S = (GAP)$$

$$v_1 = PG/(1 + G + aG^2)$$

$$v_2 = bG$$

Полученный в качестве решения этих уравнений предельный цикл приведен на рис. 23.

Рис. 23. Простой предельный цикл [36].

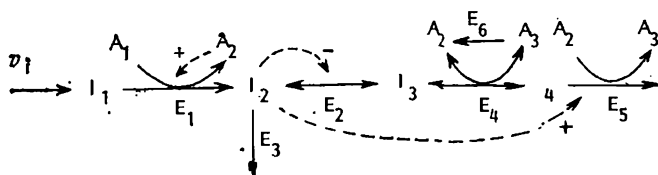


Модель 7. Двойной периодический предельный цикл. При экспериментальном исследовании колебаний концентрации NADH и других гликолитических интермедиатов Паем и Чансом [86] в 1966 г. наблюдались двухчастотные колебания концентрации NADH (рис 24).



Рис. 24. Двойные колебания NADH [86].

Кинетическая схема. К двойным периодическим решениям приводит модель Селькова и Дынника [3в], соответствующая следующей схеме гликолитической реакции:



где $E_1 = \text{PFK}$; E_2 — глицеральдегидфосфат-дегидрогеназа (GAPDH); E_3 — α -глицерофосфат-дегидрогеназа (α GPDH); E_4 — фосфатглицераткиназа (PGK); E_5 — пируваткиназа (PVK); E_6 — обобщенная АТРаза; I_1 — фруктозо-6-фосфат (F6P); I_2 — смесь глицеральдегидфосфата (GAP), дигидроксиацетонфосфата (DHAP) и фруктозо-1,6-дифосфата (FDP); I_3 — 1,3-дифосфоглицерат (1,3-DPG); I_4 — смесь фосфоенолпирувата (PEP), 2-фосфоглицерата (2-PG); и 3-фосфоглицерата (3-PG); A_2 и A_3 — ADP и ATP соответственно. На схеме пунктирными линиями обозначены активация PFK продуктом ADP, активация PVK фруктозо-1,6-дифосфатом FDP и ингибирование GAPDH субстратом GAP.

Математическая модель. Кинетическое уравнение для скорости фосфофруктокиназой (PFK) реакции, предложенное Сельковым и Бетцем [105], имеет вид

$$v_1 = X(S^{G_1} + v_0)/(S^{G_1} + 1)$$

Скорость реакции, катализируемой глицеральдегидфосфатдегидрогеназой GAPDH, Дынник и Сельков [36] представили уравнением

$$v_2 = G/(1 + G + a_1 G^{G_2}) - b_1 Z$$

В той же работе дано уравнение для скорости реакции, катализируемой α -глицерофосфатдегидрогеназой α -GPDH:

$$v_3 = aG$$

Соответственно скорости реакций, катализируемых E_4 , E_5 и E_6 , записываются следующим образом:

$$v_4 = SZ/(S + n) - b_2 Y$$

$$v_5 = b_3 Y S(G^{G_1} + w_0)$$

$$v_6 = d = \text{const}$$

Исключив быструю переменную Z , получаем

$$e dX/dt = v_i - v_1$$

$$e_1 dS/dt = r v_1 - v_2^* - v_5 + v_6$$

$$e_2 dG/dt = 2 r v_1 - v_2^* - v_3$$

$$e_4 dY/dt = v_2^* - v_5$$

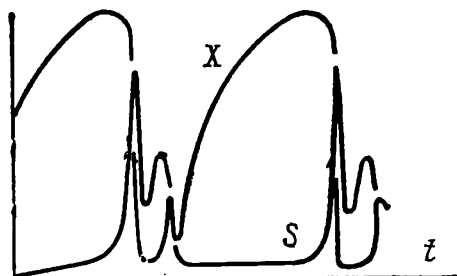
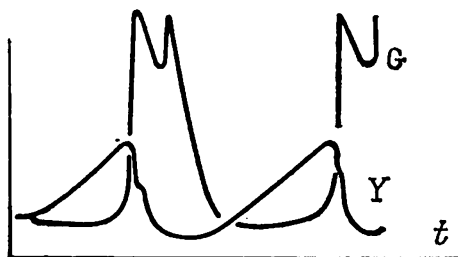


Рис. 25. Двойные колебания F6P, ADP, GAP и PEV [3в].



где $v_2^* = [G/(1 + G + a_1 G^2)](f/b_1) - b_2 Y$, $X = \text{F6P} (=I_1)$, $S = \text{ADP} (=A_2)$, G — смесь GAP, DGAP, FDP ($=I_2$), G — смесь PEP, 2PG, 3PG (PEV) ($=I_4$)

Решения этой математической модели представляют собой двойные колебания, показанные на рис. 25.

Модель 8. Сложное поведение в гликолизе.

а) Шульмейстер и Сельков [102] рассмотрели автоколебательную открытую ферментативную реакцию типа $X + Y \rightarrow X' + Y'$ в сочетании с обратимым «депонированием» субстрата X и предложили следующую математическую модель из трех дифференциальных уравнений:

$$dx/dt = v_1 - v - dv_d$$

$$ndy/dt = v_2 - v$$

$$dz/dt = mdv_d$$

где

$$v_1 = v_{1m} - bx, \quad v_2 = v_{2m} - hy$$

$$v = xy(e + y(1 + ay^c))^{-1}$$

$$v_d = x(g + x)^{-1} - fz(1 - z)^{-1}$$

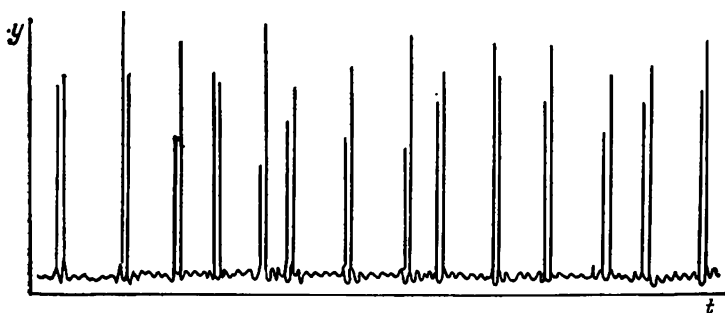


Рис. 27. Хаотическое решение для гликолиза [101].

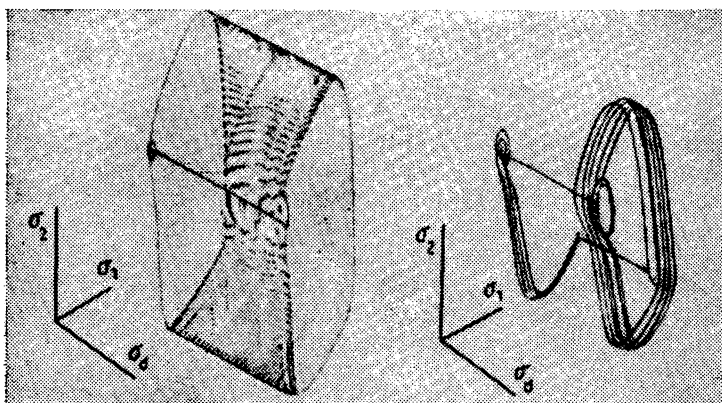


Рис. 28. Сложное поведение в гликолизе [106].

где S — субстрат, P — продукт, P_d — депонированная форма продукта, v_1 и v_2 — скорости введения S и выведения P , v — скорость реакции, v_{+d} и v_{-d} — соответственно скорости прямой и обратной реакции «депонированной» формы субстрата.

Математическая модель

$$dx/dt = v_{1m} - b_1x - v$$

$$dy/dt = v_{2m} - b_2y + v - m(y - z)$$

$$dz/dt = ma(y - z)$$

$$\text{где } v = \frac{x - ky}{1 + (x + y)(1 + cx^g)}$$

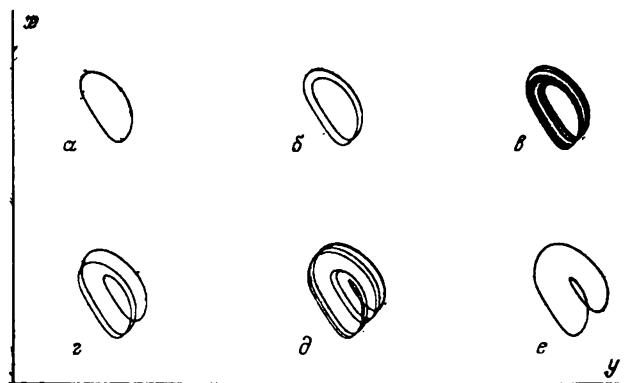


Рис. 29. По данным Каймачникова и Шульмейстера [63].

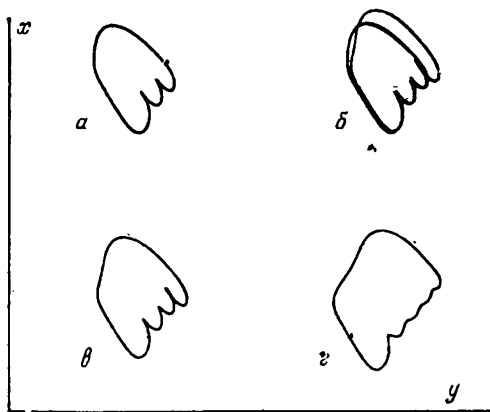


Рис. 30. По данным Каймачникова и Шульмейстера [63].

$x=S$, $y=P$, $z=P_d$, v_m — максимальная скорость реакции.

Фазовые траектории решений модели для $b_1=0,026$, $v_{1m}=0,0659$ представлены на рис. 29, при этом значения m равны а) 0,023; б) 0,0234; в, г) 0,02365; д) 0,025 и е) 0,0254.

Если сравнить рис. 29, б, г—е с мультипериодическими предельными циклами, в общем виде представленными на рис. 54, то близость между решениями данной ма-

тематической модели и возможными типами предельных циклов, полученных в общем виде, становится очевидной.

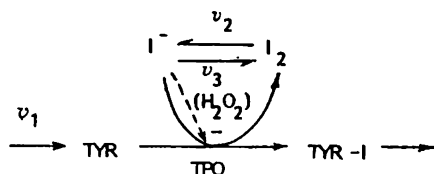
Кроме решений, представленных на рис. 29, Шульмейстером и Каймачниковым [63] был получен набор решений, соответствующих более сложному поведению системы (рис. 30).

3.7. Реакции, катализируемые пероксидазой

Окисление восстановленного пиридиндинуклеотида (NADH), катализируемое пероксидазой хрена. При исследовании окисления NADH кислородом в открытой системе, катализируемого пероксидазой хрена, Ямазак с сотрудниками обнаружили колебания концентрации кислорода [116] и NADH [117]. Впоследствии такие же колебания в аналогичной реакции были зафиксированы Дегном [26, 27]. Теоретический анализ наблюдаемых периодических явлений был проведен в 1969 г. Дегном и Мейером [28], а в 1977 г. Олсеном и Дегном [80] были описаны хаотические колебания, также имеющие место в протекающей в открытой системе реакции окисления NADH кислородом, катализируемой пероксидазой хрена (рис. 31).

Окисление NADPH, катализируемое лактопероксидазой. Окисление NADPH в лактопероксидазной системе, как было показано Накамура с сотр. [75], сопровождается незатухающими колебаниями концентрации кислорода.

Иодирование тироглобулина, катализируемое тироидной пероксидазой. В работе Д. Гарела [44] было показано, что ферментативное иодирование тироглобулина и взаимодействие иодированных тирозильных остатков приводят к образованию тироидного гормона, связанного с протеином. В этой системе есть элементы реакции Брея, и она подобна колебательным реакциям, катализируемым ферментами. Схема реакции иодирования тироглобулина, предложенная Д. Гарелом и сотр. [44—46], основана на модели Селькова и имеет вид



где ТРО — тиреоидная пероксидаза, TYR — тирозильные остатки на тироглобулине, TYR-I — иодированные тирозильные остатки. Прерывистая стрелка означает процесс ингибирования иодидом реакции иодирования, соответствующий эффекту Волфа — Чайкова.

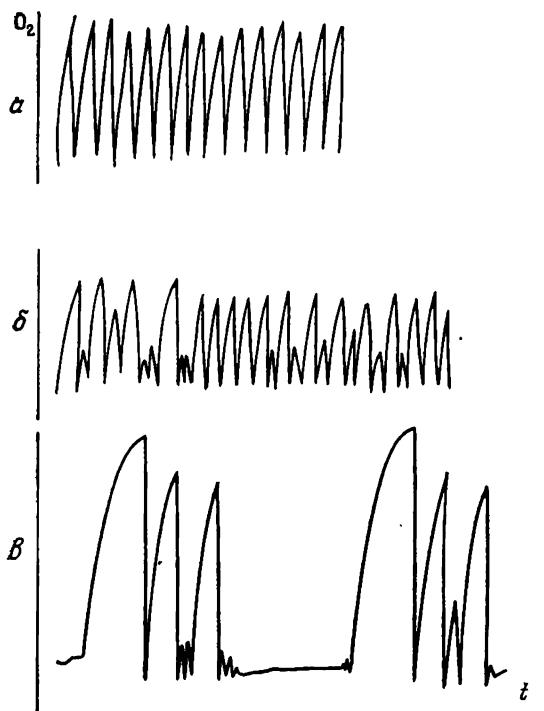
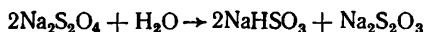


Рис. 31. Хаотические колебания в процессе окисления NADH кислородом, катализируемого пероксидазой хрена [80]. Случай а, б и в отражают уменьшение концентрации пероксидазы.

3.8. Разложение дитионита натрия

Термическое разложение дитионита натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ в водных растворах с образованием гидросульфита натрия Na_2HSO_3 и тиосульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ подчиняется следующей стехиометрии:

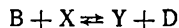


Ринкером с сотр. [88] было показано, что при некоторых температурах наблюдаются колебания концентрации дитионита. В 1974 г. в работе [31] был предложен механизм, включающий автокаталитическую стадию, ответственную за появление колебаний, и разработана математическая модель с нелинейностью произведения, как в случае модели Лотки [71, 72].

3.9. Бимолекулярная модель

В 1968 г. Лефевром [66] была предложена гипотетическая модель, основанная на бимолекулярной реакции. Эта модель для некоторых значений параметров имеет периодическое решение, представляющее собой предельный цикл.

Схема реакции. Схема реакции состоит из следующего набора реакций, включающих два промежуточных компонента (X и Y) [66]:



Дифференциальные уравнения. Кинетические уравнения представляют собой два нелинейных дифференциальных уравнения относительно концентраций X и Y; нелинейность здесь представлена простыми степенными величинами, такими, как

$$dx/dt = k_1A - k_2Bx + k_3x^2y - k_4x$$

$$dy/dt = k_2Bx - k_3x^2y$$

Решения математической модели. Эта модель обладает единственной особой точкой, которая в результате

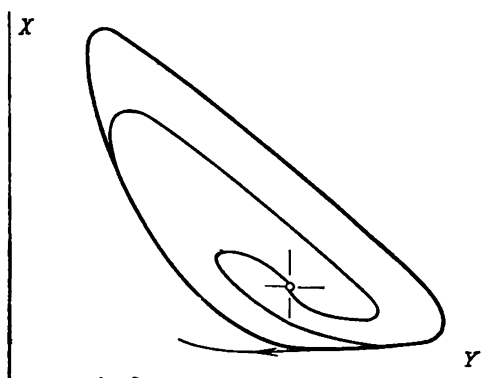


Рис. 32. Предельный цикл модели брюсселятора [67].

бифуркации затем переходит в неустойчивую особую точку и окружающий ее устойчивый предельный цикл (рис. 32) [67].

Бифуркационный анализ. Так как дифференциальные уравнения достаточно просты, они могут быть непосредственно использованы в бифуркационном анализе. Единственная особая точка системы при $A + X^2Y - X - BX = 0$ и $BX - X^2Y = 0$ соответствует значениям $X_0 = A$ и $Y_0 = B/A$.

Матрица коэффициентов для линеаризованных уравнений при X_0 и Y_0 имеет вид

$$\begin{vmatrix} -1 + B & A^2 \\ -B & -A^2 \end{vmatrix}$$

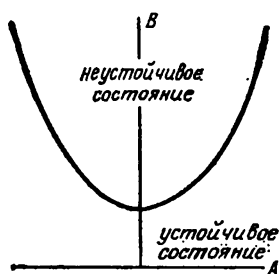
Три условия Пуанкаре, как показано в работе Гарела [53], могут быть сформулированы следующим образом:

1. Детерминант матрицы коэффициентов становится равным нулю, $A^2 = 0$, и, следовательно, это условие выполняется при $A = 0$.

2. Изменение устойчивости соответствует характеристическому уравнению $((-1 + B) - s)(-A^2 - s) + BA^2 = 0$, решение которого дает $2s_{1,2} = B - 1 - A^2 + (или -) ((B - 1 - A^2)^2 - 4A^2)^{1/2}$.

$s = 0$ при $B = 1 + A^2$, т. е. при значениях параметров $A = 0$ и $B = 1$.

3. В действительности два решения, соответствующие особой точке $X=A$ и $Y=B/A$, подвергаются бифуркации; новое решение представляет собой устойчивый предельный цикл. Для точки с величинами параметров $A=1$ и $B=3$, лежащей в плоскости параметров, Лефевр и Николис [67] получили решения, соответствующие предельному циклу и неустойчивой особой точке одновременно.



3.10. Абстрактные системы реакций и их модели

В серии статей Росслера [89—99] предложены абстрактные модели реакций с постепенно усложняющимися колебаниями. Большинство схем этих абстрактных реакций представлены в трех измерениях; при обсуждении поведения системы используются *кинетические уравнения*. В отличие от двумерных систем в трехмерных может быть получено много сложных решений. Это можно проиллюстрировать на абстрактных моделях.

Значение этих моделей, как показано, состоит в том, что усложненные решения получаются даже для простых нелинейных динамических систем. Недавно (1977 г.) некоторые из этих моделей были использованы для объяснения колебаний в экспериментальных системах, например в работе Олсена и Дегна [80]. Классификация абстрактных моделей представлена в табл. 3.

Модель (1975-1) (Росслер [89])

Предложенная абстрактная реакция может быть представлена в виде следующей кинетической схемы:

Прерывистые стрелки показывают регулирование скорости каталитических реакций.

Дифференциальные уравнения. Ки-

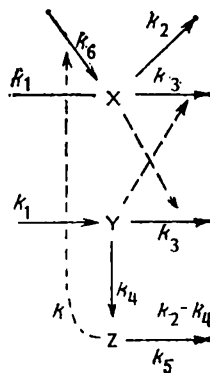


Таблица 3. Классификация абстрактных моделей

Модель	Константа	x	y	z	x^*	y^*	z^*	A	B	C	$D1$
1975-1	$k1$ $k1^*$	$-k2$	$-k2$ $k4$	$k6$ $-k5$				$-k3$	$-k3$		
1976-1	$k1$	$k2$ $k5$ $k7$	$-k6$	$k8$			$-k9$	$-k3$		$-k4$	$-k10$

где $A = xy/(k+x)$, $B = xy/(k+y)$, $C = xz/(k+x)$, $D1 = z/(k^*+z)$.

Модель	Константа	x	y	z	xy	xz	yz	x^*	y^*	z^*	A_1
1976-2	b	1	-1 a	-1 $-c$		1					
1976-4	d	1 b	-1 $-a$	-1 $-c$	-1			1			
1977-4	a	1	-1	-1 $-b$	$-a$						
1979-1		1 b	$-a$ 1	c		-1	-1	1	1		-1
1979-3		1 bc	-1 $-a$	-1 $-b$	-1				1		
1979-4	d	$-a$ -1 f	b	-1 c	-1	e					
1979-5		1	-1 a	-1 $-b$					$-a$		
1981	$a3$ $a2$ $a3$	$a1$	$-a5$	$a4$	-1 1	-1 -1		$-k1^*$	$k2^*$ $-k2^*$		$-k5^*$

где $A_1 = z/(z+d)$.

Продолжение табл. 3

Модель	Константа	x	y	z	A	B	C	D	E	F
1977-1	c	a 1 d	$-b$		-1			-1	$E1$	
1977-2	$k1$	$k2'$ $k5$ $k7$	$-k6$		$-k3$		$-k4$		$E2$	
1977-3	$k1$ $k7$	$k2'$ $k4$	$-k5$		$-k3$					$F1$ $-F1$
1977-5	$-a$	$m1$ $m4$	-1 $m2$ $m5$	$-m3$ $-m6$						$F2$

где $D = yz/(k_1 + y)$, $E1 = e(x^2 + f)z/(z + k_3)$, $F1 = zy^2$
 $E2 = -k_8z/(z + k)$, $F2 = yx^2$

Модель	Константа	x	y	z	xz^2	z^3
1979-2	c	a 1 e	-1	$-b$ $e-1$	-1	-1

Модель	Кон- станта	x	y	z	w	x^2	y^2	z^2	w^2	G	H
1976-3	$k5$ $k5$	$k1^*$ $k3$	$(-k4$ $-D)$ D	$k3$ $k1^*$	D $(-k4$ $-D)$					$-k2$	$-k2$
1976-6		1 a	-1 a	-1 $-b$ $c/2$	-1 $-d$		$-a$	$-c$			

где $G = xy/(k + x)$, $H = zw/(k + z)$.

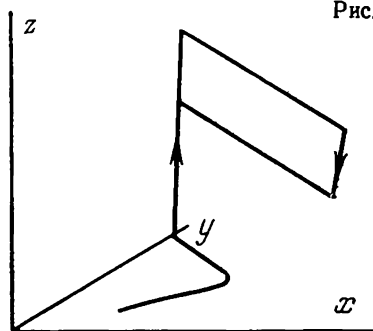
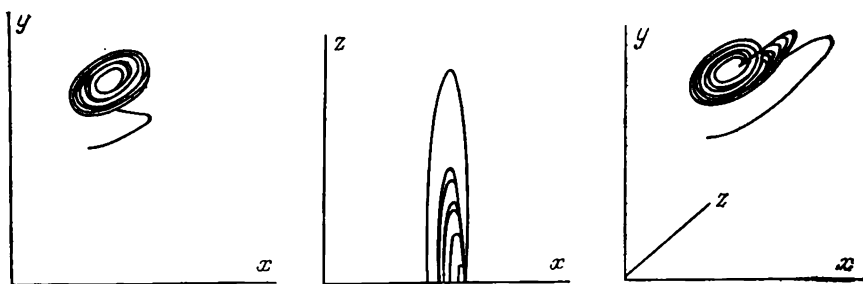


Рис. 33. Решение типа предельного цикла [89].

Рис. 34. Проекция в плоскостях x, y , x, z и изображение колебательного решения в трехмерном пространстве [90].

нетические уравнения представлены следующим образом:

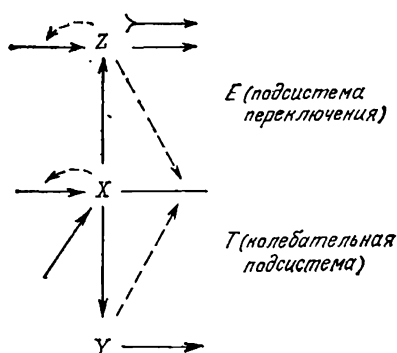
$$dx/dt = -k_2x - k_3y \frac{x}{K+x} + k_1 + k_6z$$

$$dy/dt = -k_2y - k_3x \frac{y}{K+x} + k_1 + b$$

$$dz/dt = k_4y - k_5z$$

Колебательные решения. В этой трехмерной системе колебательным решением является *устойчивый предельный цикл* (рис. 33).

Модель (1976-1) (Росслер [90]; рис. 34)
Схема реакции



Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = k_1 + k_2x - \frac{x(k_3y)}{(k+x)} - \frac{x(k_4z)}{(k+x)}$$

$$dy/dt = k_5x - k_6y$$

$$dz/dt = k_7x + k_8z - k_9c^2 - \frac{k_{10}z}{c+K'}$$

Модель (1976-2) (Росслер [91], Гарел [51];
рис. 35, 36)

Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -y - z$$

$$dy/dt = x + ay$$

$$dz/dt = -cz + xz - b$$

Модель (1976-3) (Росслер [92]; рис. 37)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = k'_1x - k_2 \frac{xy}{x+K} + k_5$$

$$dy/dt = k_3x - k_4y - Dy + Dy'$$

$$dx'/dt = k_3x' + Dy - k_yy' - Dy'$$

$$dy'/dt = k'_1x' - k_2x'y'/(x' + K) + k_5$$

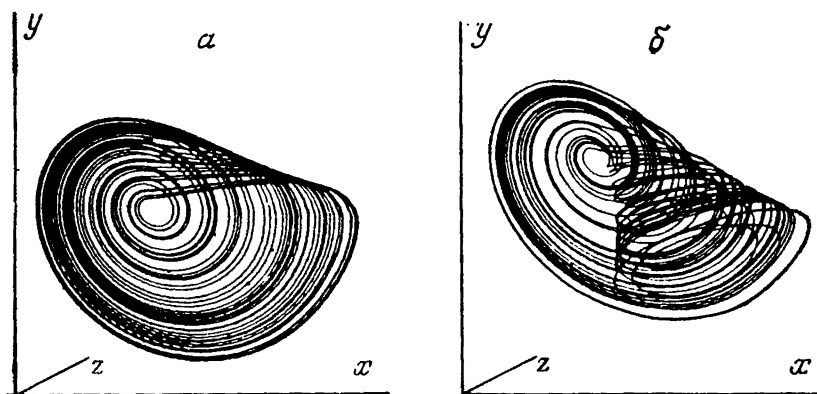


Рис. 35. *a* — спиральное решение [91]; *b* — решение типа винта [96].

Модель (1976-4)
(Росслер [93], Гарел
[52, 55]; рис. 38)
*Дифференциальные
уравнения*

$$dx/dt = x - z - xy.$$

$$dy/dt = -ay + x^2$$

$$dz/dt = bx - cz + d$$

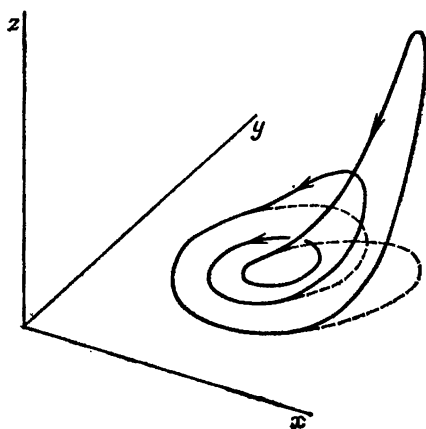
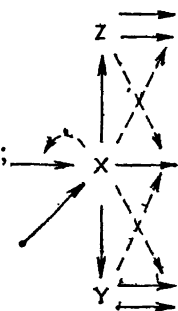


Рис. 36. Предельный узел [51].

Модель (1977-1) (Росслер [94];
рис. 39)

Схема реакции (см. схему справа)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = ax - yx/(x + K_1) + c$$



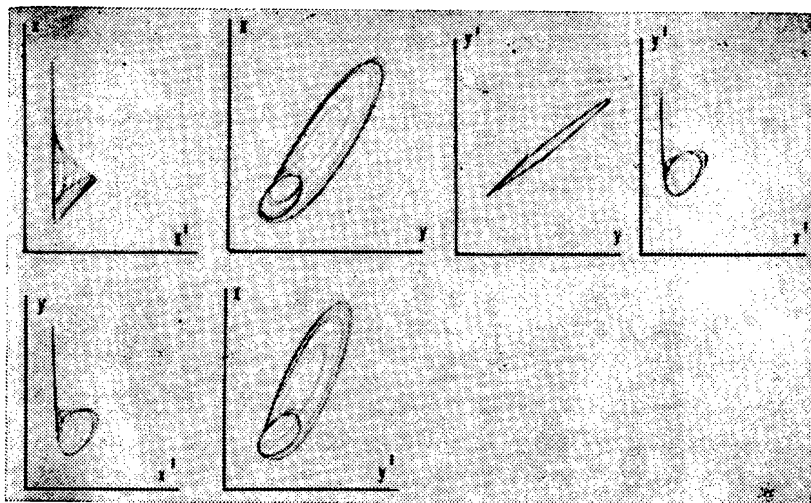


Рис. 37. Шесть различных проекций колебательного решения [92].

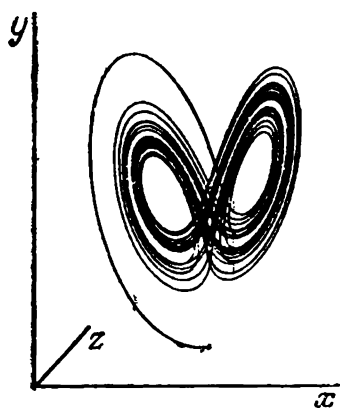


Рис. 38. Колебательное решение типа точки взрыва [93].

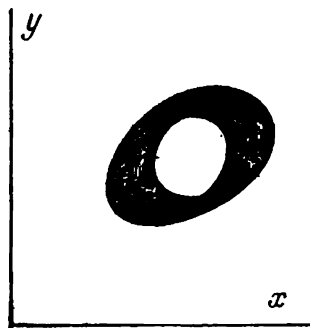


Рис. 39. По данным Россера [94].

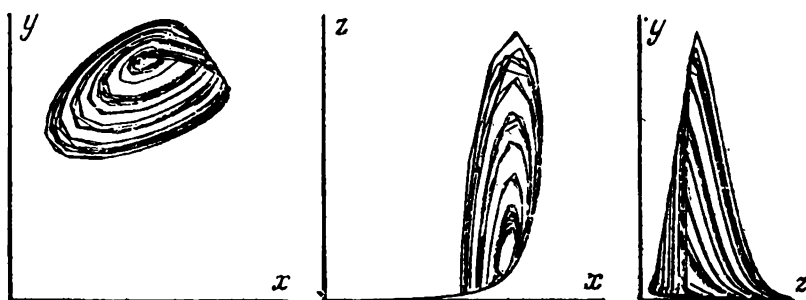


Рис. 40. Хаос типа спирали [95].

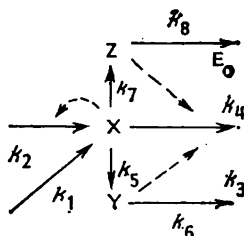
$$dy/dt = x - by - zy/(y + K_2)$$

$$dz/dt = dx - e(x^2 + f)z/(z + K_3)$$

Модель (1977-2) (Росслер [95], Гарел [49])

а) Хаос типа спирали (рис. 40).

Схема реакции



Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = k_1 + k'_2x - (k_3y + k_4z)x/(x + K)$$

$$dy/dt = k_5x - k_6y$$

$$dz/dt = k_7x - k'_8z/(z + K')$$

б) Хаос типа винта (скручивающийся хаос; рис. 41)

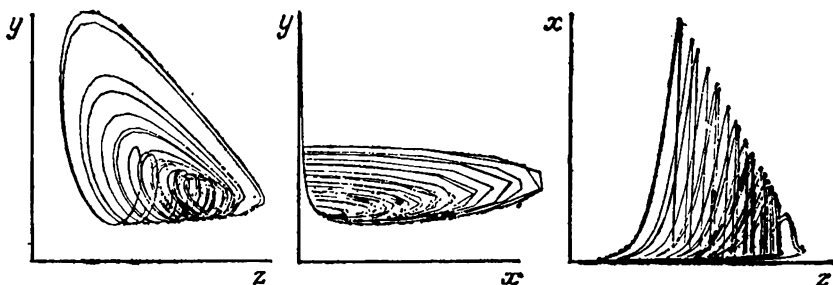


Рис. 41. Хаос типа винта [95].

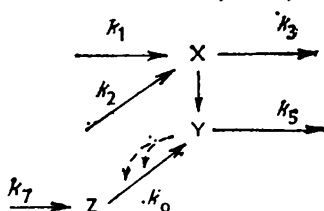
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = k_1 + k_2'x - k_3yx/(x + K)$$

$$dy/dt = k_4x - k_5y + k_6zy^2$$

$$dz/dt = k_7 - k_8zy^2$$

Схема реакции



Модель (1977-4) (Росслер [96]; рис. 42)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -y - z$$

$$dy/dt = x$$

$$dz/dt = a(1 - x^2) - bz$$

Модель (1977-5) (Росслер [96]; рис. 43)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -ax - y(1 - x^2)$$

$$dy/dt = m(y + bz - cz)$$

$$dz/dt = m(x + dy - ez)$$

Модель (1979-1) (Гарел и Росслер [54]; рис. 44)
Дифференциальные уравнения

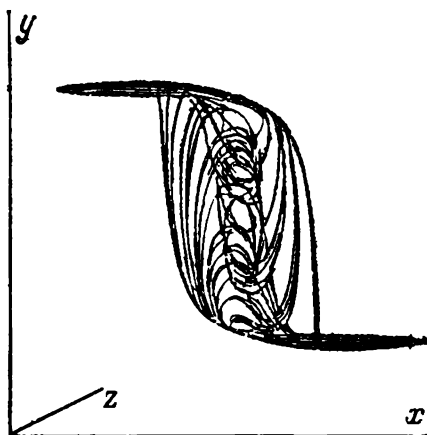
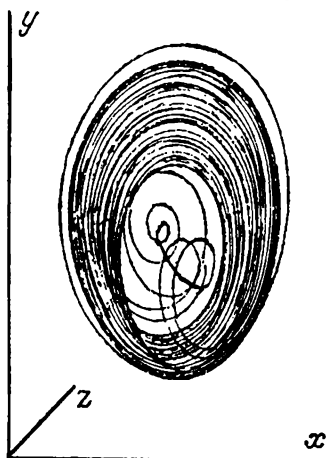


Рис. 42. Хаос типа винта [96].

Рис. 43. Хаос типа винта [96].

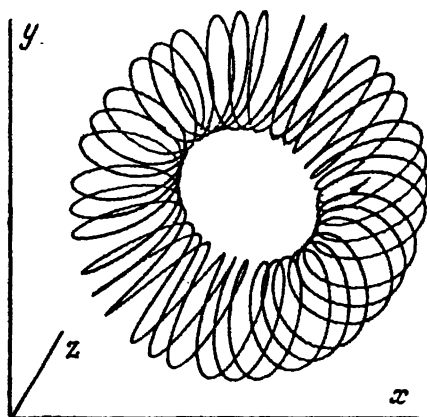


Рис. 44. Образование валика [54].

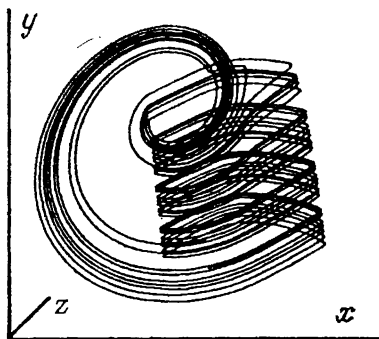
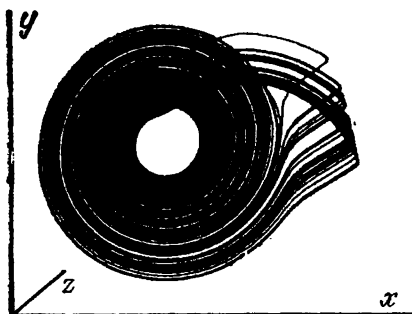


Рис. 45. Хаос типа спирали и типа винта [98, 99].

$$dx/dt = x - ay - xz$$

$$dy/dt = bx + y - yz$$

$$dz/dt = x^2 + y^2 - \frac{z}{z + D}$$

Модель (1979-2) (Росслер [99]; рис. 45)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -y + ax - bz$$

$$dy/dt = x + c$$

$$dz/dt = d(1 - z^2)(x + z) - z$$

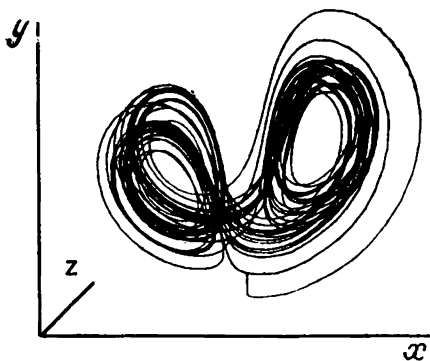


Рис. 46. Хаос типа перевернутой спирали-плюс-седло (хаос Лореица) [98, 99]

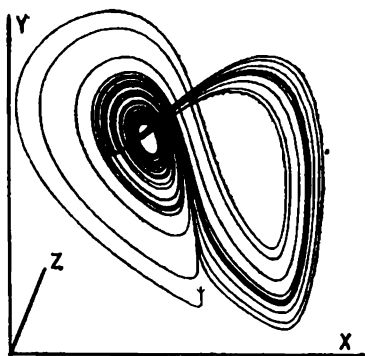


Рис. 47. Хаос типа непрерывной спирали-плюс-седло [99].

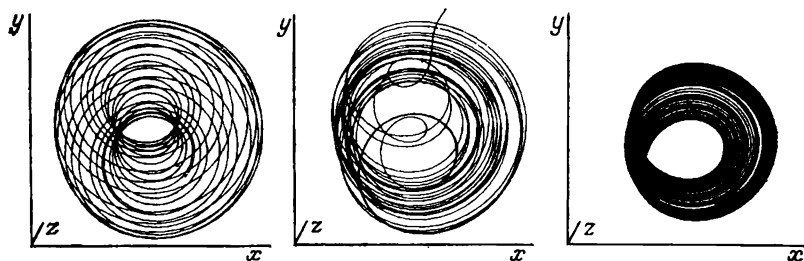


Рис. 48. Торондальное поведение модели [98, 99].

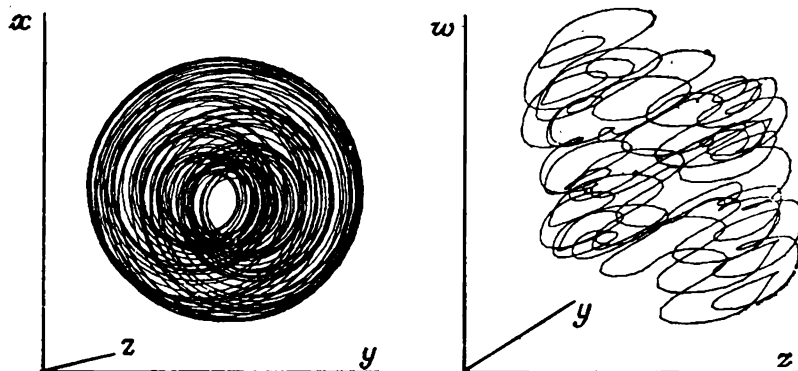


Рис. 49. Гипертондальное поведение модели [98, 99].

Модель (1979-3) (Росслер [98, 99]; рис. 46)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = x - xy - z$$

$$dy/dt = x^2 - ay$$

$$dz/dt = b(cx - z)$$

Модель (1979-4) (Росслер [98, 99]; рис. 47)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -xy - ax - z$$

$$dy/dt = -x + by + cz$$

$$dz/dt = d + exz + fz$$

Модель (1979-5) (Росслер [98, 99]; рис. 48)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -y - z$$

$$dy/dt = x$$

$$dz/dt = a(y - y^2) - bz$$

Модель (1979-6) (Росслер [98, 99]; рис. 49)
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = -y - z - w$$

$$dy/dt = x$$

$$dz/dt = a(y - y^2) - bz$$

$$dw/dt = c(z/2 - z^2) - dw$$

Модель (1980) (Вилламовски и Росслер [115];
 рис. 50)

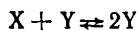
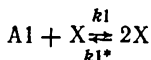
Дифференциальные уравнения

$$dx/dt = x(a_1 - k_1^*x - z - y) + k_2^*y^2 + a_3$$

$$dy/dt = y(x - k_2^*y - a_5) + a_2$$

$$dz/dt = z(a_4 - x - k_3^*z) + a_3$$

Схема реакции



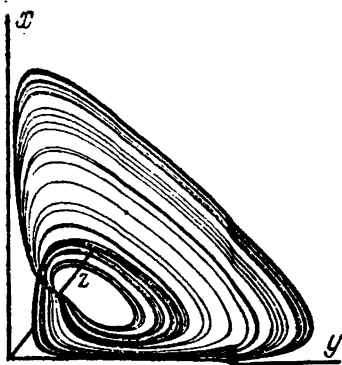
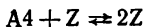
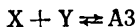
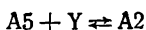


Рис. 50. Хаотические колебания в модели (1980) Росслера.



Для постоянных A получаемая фигура представляет собой предельный цикл.

3.11. Некаталитические реакции

При исследовании реакций некаталитического бромирования ароматических соединений Кереш и Орбан обнаружили концентрационные колебания [64, 65, 81].

3.12. Таблица колебательных реакций

В табл. 4 суммированы все рассмотренные здесь реакции, включая их модели и периодические решения моделей. Для каждой реакции, указанной в левой колонке, приведена литература, которая стимулировала научный поиск колебаний в реакции (вторая колонка), и литература, в которой приведена математическая модель для этой реакции (третья колонка). Класс колебаний указан в четвертой, последней колонке.

Таблица 4. Примеры колебательных реакций и их моделей

Класс реакций	Экспериментальное мотивирование (литература)	Математическая модель (литература)	Класс колебаний ^а
Реакция Брея — Либавски	12 17	74 35	1ПЦ 1ПЦ
свободный иод пероксид водорода обратная связь			
Реакция Бриггса — Раушера	21	15	1ПЦ
молекулярный иод ион марганца(II) малоновая кислота в системе Брея вариант реакции Брея — Либавски			
Реакция Белоусова — Жаботинского	1 4, 5	77 97 114	1ПЦ Хаос Хаос
бромоватая кислота окисление катализ ионами церия(III) или марганца(II)			
ППР (проточный реактор с перемешиванием)		14 11	1ПЦ МПЦ
Гетерогенные каталитические реакции			
разложение N_2O	60		
окисление H_2	13		
окисление CO	61 13	108	ПЦ МПЦ
Гликолиз	32	56	1ПЦ
Гликолитическая ферментная система		103 40	МПЦ 1ПЦ
гомогенность фермент фосфофруктокиназа NADH обратная связь		(обратная связь)	
Пероксидазные реакции	116 26		
Разложение $Na_2S_2O_4$	88 31		
Бимолекулярные реакции		66	1ПЦ
Абстрактные химические модели		89—99	Хаос
Некаталитические реакции	64		

^а 1ПЦ — единственный предельный цикл, МПЦ — множественные предельные циклы.

4. Характеристики колебательных систем

Колебания представляют собой специфические решения динамических систем. Эти решения можно не только получить, но и установить некоторые различия между ними. Одним из факторов, приводящих к различным решениям, является *размерность* системы. (Ниже рассмотрены различные формы основных колебательных решений для разных размерностей.) Показано, что при увеличении размерности увеличиваются также возможности получения разнообразных колебательных решений.

Другим элементом, определяющим возможность появления и вид колебательных решений, является *нелинейность* системы. Далее приводится классификация известных химических моделей, основанная на признаке нелинейности, в которой показано, что модели, описанные в работах различных исследователей, могут быть сгруппированы в определенные классы.

4.1. Размерность системы

Размерность химической системы определяется числом реагентов. Минимальная размерность равна единице, однако с точки зрения рассматриваемого здесь материала более интересны системы по крайней мере с двумя компонентами, т. е. взаимодействие хотя бы между двумя частицами. В математических терминах решение — это линия, представляющая функцию элемента времени $x=x(t)$. Это решение имеет две основные дифференциальные формы, рассматриваемые ниже.

Решение $x(t)$ — это линия в плоскости (x, t) . В пространстве, размерность которого больше единицы, полное решение можно представить в виде линии, включенной в это пространство. В пространствах различной размерности получают отличающиеся решения в связи с различием геометрии этих пространств. Таким образом, мы получаем разнообразные возможности решений в результате увеличения размерности.

Система с размерностью, равной единице (ограниченность решения). Традиционно наблюдаемые колебания

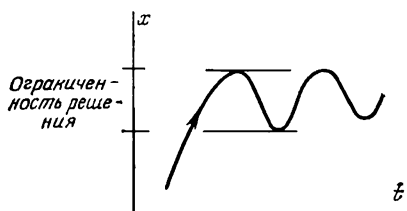


Рис. 51. Колебательное решение в одномерном представлении.

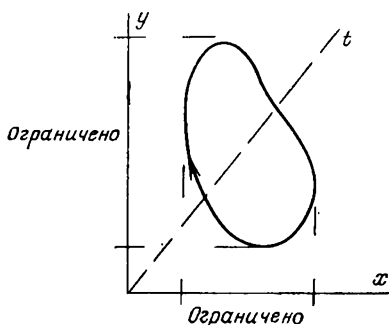


Рис. 52. Предельный цикл; ограниченное решение в плоскости.

представляются линией в одномерном пространстве, что в математических терминах записывается как $x = x(t)$, как показано на рис. 51. Здесь t — элемент времени динамической (кинетической) системы, x — переменная концентрация компонента химической реакции. Такое представление удобно в том случае, если нас интересуют две количественные характеристики: амплитуда (измеренная вдоль оси x) и период (измеренный вдоль оси t). Кроме того, такое представление можно использовать для нескольких переменных, например x и y , откладывая множество графиков для (x, t) , (y, t) , ... Получаемая качественная характеристика системы состоит в том, что x ограничено.

Двумерные системы (ограниченность и замкнутость). Со времени Пуанкаре для получения другой возможности изображения системы было принято исключать t из рассмотрения и принимать во внимание только переменные. Это изображение двумерной системы было названо *фазовой плоскостью* (рис. 52).

Хотя ось t по-прежнему существует, на плоскости представляется только проекция динамики системы, $x(t)$ и $y(t)$. Элемент времени более не является явным, поэтому нельзя измерить период колебаний, однако амплитуда колебаний определяется. Более того, такое представление более удобно для визуализации (качественной харак-

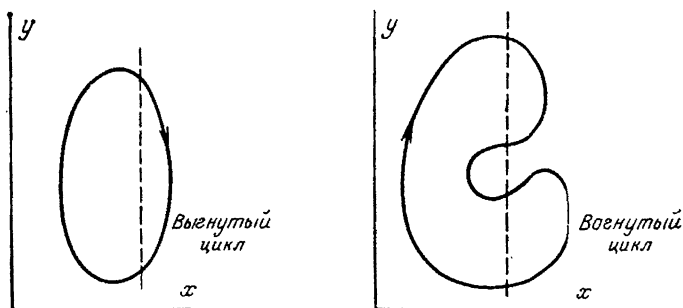


Рис. 53. Площади, ограниченные выгнутым и вогнутым предельными циклами.

теристики) системы, чем для измерения количественных характеристик.

В двумерном пространстве, в плоскости, наиболее поразительное решение — это замкнутая кривая, названная Пуанкаре *предельным циклом*. Предельный цикл ограничен и замкнут и представляет собой периодическое решение рассматриваемых в настоящей книге динамических систем.

Одна из важных качественных характеристик двумерных решений связана с концепцией *выгнутости* пространства, ограниченного замкнутым решением, т. е. предельным циклом. Легко представить изображение $x(t)$ и $y(t)$, в котором для выгнутого предельного цикла будут наблюдаться плавные колебания как x , так и y , а для вогнутого предельного цикла — колебания со множественностью величин периодов (рис. 53). Очевидно, что описанные в разд. 3 «двойные колебания» относятся к последнему типу предельных циклов.

И выгнутый, и вогнутый предельные циклы могут быть преобразованы (растянуты) в круг, и, таким образом, единственным периодическим решением двумерной динамической системы является предельный цикл. Предельный цикл *ограничен* как со стороны оси x , так и со стороны оси y . Кроме того, по определению предельный цикл — это *замкнутая* кривая.

Необходимо также отметить, что в двумерном пространстве могут быть получены и *множественные предель-*

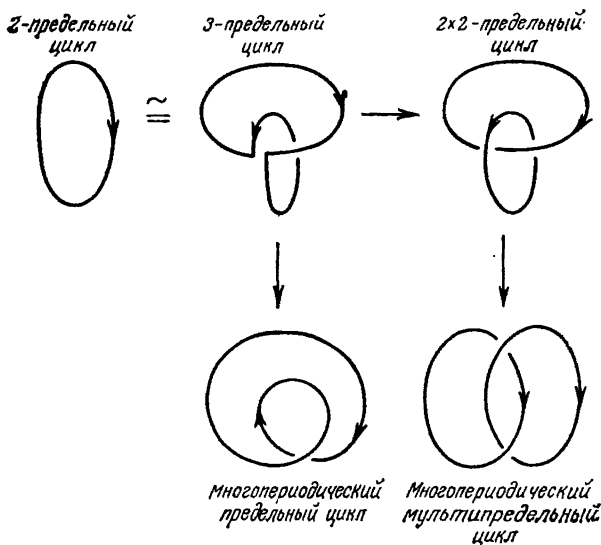


Рис. 54. Общий вид предельных циклов в трехмерном пространстве. Здесь 2-предельный цикл — предельный цикл в плоскости, 3-предельный цикл — предельный цикл в трехмерном пространстве.

ные циклы, например в некоторых моделях гликолиза, предложенных Сельковым.

Примеры двумерных систем: модели ППР, бимолекулярные модели, гликолитические модели.

Трехмерные системы (ограниченность, замкнутость и незамкнутость). Трехмерные системы могут быть охарактеризованы как качественно, так и количественно. Однако качественное представление системы в *фазовом пространстве* открывает такие характеристики системы, которые нельзя получить только при количественном описании ее.

Характеристики системы в трехмерном и двумерном пространстве различаются. Возможные варианты в общем виде показаны на рис. 54.

В этих системах имеются те же основные качественные характеристики, требования к *ограниченности* и *замкнутости*, которые могут быть ослаблены, что может приводить к возможностям новых решений. Рассматри-

вая функциональную размерность (f — размерность) математических решений (см. Гарел [55]), можно выделить *граничные* решения в трехмерном пространстве, имеющие три различные формы:

нуль- f -размерная: (открытая) точка взрыва (ТВ)

одно- f -размерная: (замкнутая) предельный цикл (ПЦ)

двух- f -размерная: (открытая) предельная поверхность (ПП)

Примеры трехмерных систем: системы Бриггса — Раушера; реакция окисления малоновой кислоты; абстрактные модели Росслера.

Системы n -мерные ($n > 3$). Уже для трехмерной системы становится очевидным, что однозначные предельные циклы уступают место множественным периодическим решениям. При высоких размерностях могут встречаться и более запутанные решения. В частности, такими решениями могут быть *гиперповерхности* с различными характеристиками.

Примеры четырехмерных систем: абстрактные модели (1976-3), (1979-6).

4.2. Нелинейность систем

Нелинейность системы отражена в правой части дифференциальных уравнений, составляющих математическую модель в соответствии с кинетикой реакции. Такие дифференциальные уравнения — это *кинетические уравнения*, представляющие математическую модель данной химической схемы. Дифференциальные уравнения не только связывают *константы скорости* отдельных реакций (k), но и показывают, *каким образом* действует *каждый компонент* системы в одной или нескольких реакциях.

Нелинейность системы определяется типом взаимодействия компонентов системы, что в свою очередь приводит к частным типам решений, имеющих как колебательные, так и неколебательные характеристики.

Причиной нелинейности системы может быть взаимодействие продукта одной из стадий реакции с компонентом, контролирующим скорость этой стадии. Полученный

в результате такого взаимодействия тип нелинейности называется нелинейностью *обратной связи*.

Кроме того, математическое выражение правой части дифференциального уравнения определяется формой взаимодействия элементов системы. Используемые в различных моделях формы нелинейности и соответствующие примеры обсуждаются ниже.

Механизм обратной связи, приводящий к нелинейности. В некоторых системах нелинейность обусловлена тем, что продукт реакции возвращается на отдельной стадии в систему и либо *активизирует*, либо *ингибирует* реакцию, определяя формы нелинейности в реакционной схеме. Эти концепции были сформулированы Хиггинсом (1964 г.) в его статье [56].

Явление обратной связи известно; оно описано в химической литературе, например, в случае реакции Брея—Либавски [17], гликолиза [56], каталитического окисления водорода [2] (см. также обзорные статьи Гарела [48] и Франка [39]).

Нелинейность произведения. Этот класс нелинейностей составляют математические модели, включающие нелинейность, вызванную *произведением* переменных типа x^2 , x^3 , xy , yz^2 и т. д. Подобная нелинейность может быть включена в значительное число колебательных реакций, примерами которых являются бимолекулярная модель [66], реакция Бриггса — Раушера [15], реакция Белоусова — Жаботинского [38], окисление СО [118], окисление дитионита натрия [31], абстрактные модели Росслера (1976-2 и 4), (1977-4 и 5), (1979-2 и далее), (1980) [91, 93, 96, 99, 115].

Экспоненциальная нелинейность. В некоторых моделях, в частности моделях, имеющих приложения в химической технологии, нелинейность в уравнениях баланса тепла и массы выражается *экспоненциальной* величиной. Примеры экспоненциальной нелинейности описаны в литературе в связи с исследованием реакций в ППР [14, 11, 47], каталитического разложения N_2O [33, 34], каталитического окисления водорода [84].

Рациональная нелинейность*. Во многих моделях нелинейность вводится в виде рациональных величин. К этому типу нелинейности приводит, например, кинетика реакции, подчиняющейся уравнению Михаэлиса — Ментен, о чем свидетельствуют описанные примеры гликолиза [56, 9, 103], а также абстрактные модели Росслера, не включенные в примеры предыдущего раздела.

4.3. Параметры системы

Для случая динамических систем, приводящих к различным формам решений (например, устойчивым точкам наряду с периодическими решениями), важно в дополнение к переменным и их поведению рассмотреть такие понятия, как *параметры*. Параметрами можно назвать и «переменные», однако по существу роль параметров отличается от роли переменных. Можно считать параметрами коэффициенты величин, входящих в динамическое уравнение, или степень переменной или константы, включенных в уравнения. Параметры при их изменении могут влиять на решения системы, так что в некотором интервале значений параметров поведение системы различно, однако такое влияние параметров на поведение системы не является обязательным.

Наиболее обычным параметром реагирующей химической системы служит *скорость реакции*. Можно провести исследование описанных в литературе моделей, изучая их параметры. В частности, проводя бифуркационный анализ модели реакции, мы рассматриваем изменения параметров и на основе этих изменений можем предсказать появление или исчезновение периодических решений.

Модели для различных величин параметров исследовали Сельков и Росслер (см. разд. 3.6 и 3.10).

4.4. Число решений

В зависимости от типа нелинейности и изменения параметров для колебательных систем могут одновременно существовать как колебательные, так и неколебательные

* Автор, очевидно, имеет в виду нелинейность, обусловленную самим типом реакции. — *Прим. перев.*

решения. Множественность устойчивых решений обсуждалась в работах Билоуса и Амундсона [14], Ариса и Амундсона [11] (см. разд. 3.4). Кроме того, множественные колебательные решения интенсивно изучались Сельковым и сотр. (разд. 3.6).

5. Глобальный анализ

Глобальный анализ — это подход к анализу динамических систем, таких, как химические реакции, с учетом общих характеристик поведения системы. В отличие от локальных характеристик устойчивой точки глобальные характеристики относятся к широкой области, фактически ко всему объему раствора. Исторически так сложилось, что экспериментаторы обычно рассматривали одну переменную в отрыве от полного набора переменных, взаимодействующих в реакции, и, таким образом, исследования имели преимущественно количественный характер. По мере развития теоретических подходов становятся возможными методы изучения системы в общем виде, и *глобальный анализ* помогает совершенствованию наших знаний о столь сложных системах, какими являются химические реакции. Как замечательное средство глобального анализа колебательных химических систем представляется один из методов глобального анализа — теория бифуркаций.

5.1. Соотношение качественного и количественного анализа

Главной характеристикой колебательных реакций, очевидно, являются сами *колебания*. Тогда как в прошлом наиболее значительным и единственным источником информации служили такие *количественные* характеристики, как *амплитуда* и *период* колебаний, то новые открытия в этой области, например *множественная периодичность*, *апериодичность* и *хаотические колебания*, привели к преобладанию *качественных* аспектов исследований над количественными. Трудно делать выводы о поведении колебательного решения, основываясь исключительно на количественных элементах — на периодичности и амплитуде; ведь эти элементы получаются из *проек-*

ций (пространства решений от времени) на (однопеременную от времени) плоскость. Таким образом утрачивается глобальная, общая «картина» этих величин вместе с оставшимися элементами плоскости решений, основанная на учете полного пространства решений. Однако при использовании *глобального* подхода можно получить только качественное описание поведения колебательного решения в глобальном окружении со всей необходимой информацией о системе.

5.2. Бифуркации как способ поиска колебаний

Математический феномен, называемый *бифуркации*, был введен Пуанкаре [85]. Это явление, несмотря на свою специфичность, имеет весьма общие приложения [48]. Так как теория — это исследование получаемых решений при изменении параметров системы, то и появление, и исчезновение колебательных решений могут быть также изучены при помощи теории бифуркаций.

Как уже отмечалось [48], в 1964 г. Хиггинс [56] наблюдал появление и исчезновение предельных циклов в гликолизе, что подразумевало наличие бифуркаций, однако этому нелинейному явлению не было придано особого значения и оно не было особо отмечено.

С другой стороны, еще раньше, в 1958 г., в работе Ариса и Амундсона [11] обсуждалась роль бифуркаций в появлении и исчезновении предельного цикла в процессе реакций в ППР. Бифуркационный анализ этих уравнений был полностью проведен только в 1974 г. в работе Уппала и др. [112].

Перспективные исследования бифуркаций имеются и среди работ, посвященных моделям реакции, открытой Белоусовым. Весьма интересные исследования бифуркаций основаны на моделях, созданных Росслером, благодаря тому, что эти системы дают большое разнообразие решений как колебательных, так и неколебательных, в том числе периодических и неперидических колебательных решений [51, 54].

Параметры системы. В бифуркационном анализе некоторые из параметров системы уравнений являются элементами, влияющими на изменение поведения в про-

странстве решений (см. разд. 4.3). Необходимо определить, какие из параметров служат *бифуркационными* параметрами. Изменение бифуркационных параметров должно приводить к появлению многих возможных решений, таких, как колебательные решения, множественные решения и т. д. (см., например, разд. 3.9).

Устойчивость решений. Важным фактором в динамической системе являются свойства устойчивости решений. В экспериментальном исследовании *наблюдаются* только *устойчивые* решения. Если в системе могут быть *множественные* устойчивые решения, например зависящие от *начальных значений* переменных динамической системы, то данная система переходит от одного устойчивого решения к другому.

Прежде чем найти и подтвердить множественность решений, исследователи рассматривают «наблюдаемые» устойчивые решения: будет ли это особая точка или колебательное решение в качестве «единственного» устойчивого решения системы. Такие заключения во многих случаях корректны, например в случае бимолекулярной модели (1968). Кроме того, исследователи предполагают, что если в одних экспериментальных условиях в системе имеется одна устойчивая особая точка, а в других — устойчивый предельный цикл, то для того, чтобы наблюдался устойчивый предельный цикл, необходимо, чтобы устойчивая особая точка стала неустойчивой. Во многих случаях такое предположение оправдывается, однако имеются примеры, в которых устойчивая особая точка и устойчивый предельный цикл существуют одновременно, разделенные неустойчивым предельным циклом. Очевидно, что теория бифуркаций может показать, что все возможные бифуркации приводят к появлению широкого набора разнообразных комбинаций устойчивых и неустойчивых, колебательных и неколебательных решений. В химической литературе этот факт четко установлен (Гарел [52]); известны также многочисленные подобные примеры в литературе по бифуркациям. Тем не менее даже в 1980 г. еще появлялись в химической литературе исследовательские работы, основанные исключительно на вторичном «открытии» роли бифуркаций (см., например, [111]).

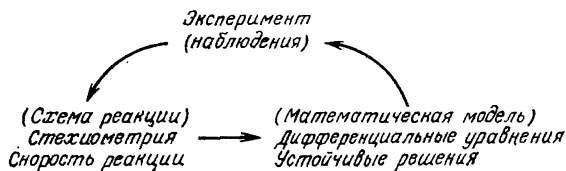
Число решений. В случае нелинейных систем одна из интересных особенностей системы состоит в том, что появляется возможность получения *множественных решений*. В том случае когда система подвергается бифуркации, могут существовать такие интервалы параметров, в которых системе присуще только одно устойчивое решение, представляющее собой *устойчивую особую точку* практически во всех случаях. В ином же интервале параметров при реализации бифуркации системы эта особая точка в результате бифуркации дает множественные решения. Например, в простой двумерной системе Лефевра [66] единственная возможность бифуркации исходной устойчивой особой точки представляется в виде неустойчивой особой точки, окруженной *устойчивым предельным циклом*.

В литературе имеются примеры и более сложных множественных решений. Так, в работе Ариса и Амундсона [11] рассматриваются появляющиеся одновременно в двумерных системах множественные особые решения и множественные предельные циклы.

Еще больше интересных примеров множественных решений можно получить для трехмерных систем. Более того, некоторые из этих систем (моделей) характеризуются разными наборами множественных решений для разных интервалов параметров. Наиболее полный анализ подобных случаев рассмотрен Гарелом и Росслером [54, 123].

Обнаружение колебательных решений. Как уже сказано, явление бифуркаций используется для анализа колебательных систем и их моделей. Если наблюдаются колебания концентраций каких-либо компонентов химических реакций, то можно подразумевать наличие ненаблюдаемых колебаний концентраций других компонентов. Такие экспериментальные наблюдения автоматически означают устойчивость решения соответствующей математической модели. По экспериментальным результатам составляется схема реакции и создается на основе этой схемы математическая модель. Очевидно, что колебательное решение модели соответствует эксперименту в том случае, если схема реакции и модель верно представляют этот эксперимент. Более того, если система со-

держит *параметры*, при которых имеют место *изменение устойчивости* и *множественность решений*, то система может служить примером бифуркаций, так что становится вероятной возможность достижения новых устойчивых колебательных решений, отличающихся от ранее наблюдаемых. Для того чтобы подтвердить правильность этих математических решений, необходимо провести новые дополнительные эксперименты и тем самым показать ценность моделей и полезность теории.



Колебания представляют собой *качественные* характеристики динамической системы; *глобальный анализ* и, в частности, *теория бифуркаций* являются первостепенным способом распознавания таких характеристик динамической системы. С другой стороны, количественные аспекты колебаний, такие, как амплитуда и период, позволяют получить *детальную информацию* о каждом отдельном колебании.

В настоящем обзоре обобщены описанные в литературе колебательные химические реакции, число которых, как показано в табл. 4, ограничено. Некоторые из наиболее изученных реакций уже описаны, включая схемы реакций, на основе которых предложен их механизм. В некоторых случаях были созданы также и математические модели, которые имеют устойчивые колебательные решения. В ходе дальнейшего развития этих работ остается, завершая круг, возвратиться к описаниям эксперимента, демонстрирующего «другие» колебательные решения. Так, появившиеся в литературе начиная с 1975 г. абстрактные модели Росслера демонстрируют различные варианты устойчивых решений, тем самым предоставляя химикам-экспериментаторам разнообразный набор колебаний. Однако фактически имеется лишь одна попытка Олсена и Дегна [80] найти химическую реакцию, хаотические колебания в которой были предсказаны абстрактной моделью (см. рис. 31).

6. Классификация колебаний

При классификации колебаний в химических системах выделены три группы: химические реакции, компоненты реакций и колебательные математические модели. В первой группе рассмотрен перечень различных колебательных реакций, во второй — список компонентов, принимающих участие в колебательных реакциях. Наконец, в третьей группе рассмотрены математические модели, выраженные через кинетические уравнения и классифицированные с использованием известных примеров.

6.1. Типы колебательных реакций

Каталитические реакции

Гомогенные реакции

- 1) Реакции, катализируемые ферментами:
 - а) гликолиз (т. е. катализ фосфофруктокиназой);
 - б) окисление NADH, катализируемое пероксидазой хрена;
 - в) окисление NADH, катализируемое лактопероксидазой;
 - г) иодирование тироглобулина, катализируемое тирозинной пероксидазой.
- 2) Реакции, катализируемые ионами металлов:
 - а) окисление малоновой (лимонной) кислоты;
 - б) бромирование органических кислот с активной метиленовой группировкой.
- 3) Реакции, катализируемые иодатом: разложение пероксида водорода.
- 4) Автокаталитические реакции: разложение дитионита натрия.

Гетерогенные реакции. Реакции на твердых катализаторах:

- а) разложение N_2O ;
- б) окисление CO ;
- в) окисление H_2 .

Некаталитические реакции. Окисление ароматических соединений броматом.

6.2. Типы компонентов колебательных химических реакций

Катализаторы

Ферменты:

а) пероксидазы;

б) аллостерические ферменты (фосфофруктокиназа).

Ионы металлов с высокими положительными степенями окисления, например церий, марганец и т. д.

Каталитическая поверхность: никель, платина и т. д.

Субстраты

а) *Галогены* в положительных степенях окисления, например иод, бром;

б) CO ; в) N_2 ; г) H_2 .

6.3. Типы колебательных математических решений

Колебания физико-химических параметров, таких, как температура, концентрации компонентов реакции и т. д., соответствуют колебательным решениям динамических уравнений (дифференциальных уравнений рассматриваемых систем). Как указывалось выше, различные реакции характеризуются различными типами колебательных математических решений. Хорошо известные *предельные циклы* впервые были исследованы и названы так Пуанкаре сто лет назад. Другие математические решения, хотя и были сформулированы в общем виде Пуанкаре, лишь недавно были исследованы и названы математиками. Так, *аттракторы* и *точки взрыва* в приложении к химическим реакциям были изучены намного позднее, чем предельные циклы.

Предельный цикл. Предельный цикл, в частности для двумерных систем, представляет собой простейшую форму колебательных решений. Как указано в разд. 4.1, решения типа предельного цикла могут осуществляться в двумерных системах и системах с более высокой размерностью. Почти все примеры колебательных решений, описанных в литературе, относятся к типу предельного цикла. Таким примером простого предельного цикла может служить бимолекулярная модель Лефевра. Однако

по мере увеличения размерностей системы не только могут появиться колебательные решения другого типа, но и решения типа предельного цикла становятся более сложными. В трехмерной системе, как показано выше в разд. 4.1, могут быть получены сложные предельные циклы, показанные в общем виде на рис. 54. В качестве возможных проекций предельного цикла характерного вида, представленного на рис. 54, могут служить «двойные колебания» в примерах Беша [13] (рис. 13), Марека и Свободовой [73], Вавилина с сотр. [113a] (рис. 9), Дынника и Селькова [36, в] (рис. 25) и Буассонада [15] (рис. 3 и 4).

Предельный узел. Предельный узел, представленный на примере абстрактной модели (1976-2), является в общем виде также многопериодическим предельным циклом. Для абстрактной модели (1974-4) были также отмечены связанные предельные циклы. Эти связанные предельные циклы служат примерами характерного множественного предельного цикла, представленного на рис. 54.

Так как теоретические модели раскрывают возможности получения предельных циклов различной сложности, экспериментальные исследования зависят от того, насколько принимаются во внимание различные варианты предельных циклов.

Аттракторы. Некоторые из колебательных решений, в частности найденные для абстрактных моделей Росслера, представляют собой *аттракторы*, более того, они *хаотичны*. Эти математические решения интересны тем, что, вероятно, многие экспериментально наблюдаемые колебания имеют ту же природу. Можно теоретически описать реакции, если изучать математические модели, правильно отражающие их поведение. Такие хаотические аттракторы проиллюстрированы примерами, приведенными в разд. 3.9.

Некоторые из хаотических колебаний получены при создании моделей с заданной геометрией. Примеры хаоса типа винта и тороидального хаоса в моделях (1977-3) и (1979-1, 2) получены при химической реализации колебаний типа спирали, предложенных Гарелом [49].

Используя противоположный подход, заключающийся в том, что постановка эксперимента производится на основании решения математической модели, Олсен и Дегн [80] показали, что абстрактные модели могут привести к пониманию колебательных химических реакций, для которых характерны не только колебания типа предельного цикла, но и хаотические колебания типа аттрактора.

Точка взрыва. Как уже было показано, наблюдающиеся в некоторых реакциях колебания не моделируются в виде периодического предельного цикла; фактически на протяжении длительного в разумных пределах интервала времени в этих системах нельзя определить период. Математические решения, не включающие период, могут быть получены для трехмерных математических моделей, например для модели (1976-4). Это решение было названо в общем виде точкой взрыва (Гарел [55]).

Вполне очевидно, что могут быть многочисленные примеры химических реакций, колебания в которых не имеют определенного периода; следовательно, такие реакции могут соответствовать моделям с решением типа точки взрыва. Однако эти утверждения остаются недоказанными.

7. Состояние исследований и дальнейшие направления их развития

В настоящей части книги мы рассмотрели развитие исследований колебательных химических реакций, в особенности исследований, проводимых в последнее десятилетие. Это развитие можно охарактеризовать следующим образом:

1. Ряд колебательных реакций был найден в начале XX в. Некоторые из них подверглись переоценке.

2. Благодаря достижениям в математике колебательных решений химические колебания были проанализированы с учетом этих новых математических концепций. Кроме того, необычное поведение некоторых химических реакций вызвало к жизни ряд математических исследований.

3. Были предложены и разработаны новые схемы реакций и новые математические модели для известных реакций с колебательным поведением. В табл. 4 представлено развитие исследований как в теоретической, так и в экспериментальной областях.

Применение новейших математических открытий для пересмотра химических реакций (как в случае эксперимента Олсена и Дегна [80]) в качестве нового способа исследований свидетельствует о крутом повороте в исследованиях колебательных реакций.

В недалеком будущем нужно ожидать осуществления попыток интерпретации поведения даже весьма сложных химических реакций, а типы колебаний будут классифицированы более систематически. В этом контексте, вероятно, будут пересмотрены некоторые из ранних работ. Так как колебательные реакции со всей очевидностью близки к биологическим системам, подчиняющимся кинетике ферментативных реакций, химические реакции в дальнейшем будут исследоваться не только в условиях стационарных состояний, но и с точки зрения их динамики с поиском решений (как устойчивых, так и неустойчивых).

Прошрое десятилетие, для которого был характерен взрыв интереса к колебаниям, можно назвать периодом ренессанса в области исследований колебательных химических реакций.

Литература

1. Белоусов Б. П. — В кн.: Сб. рефератов по радиационной медицине. — М.: Медгиз, 1959, 145—148.
2. Беляев В. Д., Слинько М. М., Тимошенко В. И., Слинько М. Г. — Кинетика и катализ, 1973, т. 14, № 3, с. 810—811.
- 3а. Duppé V. V., Sel'kov E. E., Semashko L. R., *Studia Biophysica*, 41, 193—214, 1973.
- 3б. Дынный В. В., Сельков Е. Е. — Биофизика, 1975, т. 20, с. 288—292.
- 3в. Дынный В. В., Сельков Е. Е. — Биофизика, 1975, т. 20, № 3, с. 293—297.
4. Жаботинский А. М. — Биофизика, 1964, № 4, с. 306—311.
5. Жаботинский А. М. — Докл. АН СССР, 1964, т. 157, № 2, с. 392—395.

6. Каймачников Н. П., Сельков Е. Е. — Биофизика, 1975, № 4, с. 703—708.
7. Сальников И. Е. — Докл. АН СССР, 1948, т. 60, № 3, с. 405—408.
8. Сальников И. Е. — Ж. физ. химии, 1949, т. 23, № 3, с. 258—272.
9. Сельков Е. Е. — Молек. биология, 1968, т. 2, с. 252—266.
10. Сельков Е. Е., Дынник С. Н., Кирста Ю. Б. — Биофизика, 1979, т. 24, № 5, с. 431—437.
11. Aris R., Amundson N. R. Chem. Eng. Sci., 7, 132—147 (1958).
12. Auger V. Compt. rendus., 153, 1005—1007 (1911).
13. Beusch H., Fieguth P., Wicke E. Chem. Ing. Techn., 44, 445—451 (1972); In: Chemical Reaction Engineering Reviews, Advances in Chemistry Series (ed. Gould R. F.) 109, American Chemical Society, Washington, D. C., 615—621 (1972).
14. Bilous O., Amundson N. R. A. I. Ch. E. Journal, 1, 513—521 (1955).
15. Boissonade J., J. Chimie de Physique, 73, 540—544 (1976).
16. Boissonade J., De Kepper P., J. Phys. Chem., 84, 501—506 (1980).
17. Bray W. C., J. Amer. Chem. Soc., 43, 1262—1267 (1921).
18. Bray W. C., Caulkins A. L., J. Amer. Chem. Soc., 53, 44—48 (1931).
19. Bray W. C., Liebhafsky H. A., J. Amer. Chem. Soc., 53, 38—44 (1931).
20. Bray W. C., Liebhafsky H. A., J. Amer. Chem. Soc., 57, 51—56 (1935).
21. Briggs T. S., Rauscher W. C., J. Chemical Education, 50, 496 (1973).
22. Burger M., Körös E., J. Phys. Chem., 84, 496—500 (1980).
23. Chance B., Hess B., Betz A., Biochem. and Biophys. Res. Commun., 16, 182—187 (1964).
24. Degn H., Acta Chem. Scand., 21, 1057—1066 (1967).
25. Degn H., Nature, 213, 589—590 (1967).
26. Degn H., Nature, 217, 1047—1050 (1968).
27. Degn J., Biochem. Biophysica Acta, 180, 271—290 (1969).
28. Degn H., Mayer D., Biochimica et Biophysica Acta, 180, 291—301 (1969).
29. Degn H., J. Chem. Education, 49, № 5, 302—307 (1972).
30. De Kepper P., Pacault A., Rossi A., C. R. Acad. Sci. Paris, Ser. C., 282, 199—204 (1976).
31. DePoy P. E., Mason D. M., In: Faraday Symposia of the Chemical Society, № 9, Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena, 47—54 (1974).
32. Duysens L. N., Amesz M. J., Biochem. Biophys. Acta, 24, 19—26 (1957).
33. Eckert E., Hlavacek V., Marek M., Chem. Eng. Comm., 1, 89—94, 95—102 (1973).
34. Eckert E., Hlavacek V., Kubicek M., Sinkule J., Chem. Ing. Techn., 45, 83—88 (1973).

35. *Edelson D., Noyes R. M.*, J. Phys. Chem., **83**, 212—220 (1979).
36. *Eigenberger G.*, Kinetic Instabilities in Catalytic Reactions — A Modeling Approach, 4th Int. Symp. on Chem. Reaction Engineering, Heidelberg, 1976, p. 290—299.
37. *Field R. J., Körös E., Noyes R. M.*, Oscillations in Chemical Systems II. Thorough Analysis of Temporal Oscillations in the Bromate—Cerium—Malonic Acid System., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 8649—8664 (1972).
38. *Field R. J., Noyes R. M.*, J. Chem. Phys., **60**, 1877—1884 (1974).
39. *Franck V. F.*, Angew. Chem., **90**, 1—16 (1978). [International Edition in English, **17**, 1—15 (1978).] (Обзорная статья.)
40. *Goldbeter A., Caplan S. R.*, Ann. Rev. of Biophys. and Bioeng., **5**, 449—476 (1976).
41. *Gosh A., Chance B.* Biochem. Biophys. Res. Commun., **16**, 174—181 (1964).
42. *Gray B. F., Aarons L. J.* In: Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena, Symposium of the Faraday Society, № 9, Faraday Division, Chemical Society, London, 129—136 (1974). (Обзорная статья.)
43. *Gray B. F.*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, **84**, № 4, 309—315 (1980). (Обзорная статья.)
44. *Gurel Demet*, Dynamics of Thyroglobulin Iodination, 5th Int. Biophysics Congress, Copenhagen, Abstract, P-438, 1975, p. 124.
45. *Gurel Demet, Gans P. J.*, Kinetics of Enzymatic Thyroid Iodination, NIH NIAMD 1F32 AM05373 (Unpublished work, 1976).
46. *Gurel Demet, McNelis E.*, Oscillating Reactions in the Iodination of Thyroglobulin, NIH NIAMD 1RO1 AM20850 (Unpublished work, 1977).
47. *Gurel O., Lapidus L.*, Chem. Eng. Symposium Series, **61**, № 55, 78—87 (1965).
48. *Gurel O.* In: Analysis and Simulation of Biochemical Systems (Hemker H. C., Hess B., eds.) FEBS vol. 25, North-Holland, Amsterdam, 81—85 (1972). (Обзорная статья.)
49. *Gurel O.*, Int. J. Neuroscience, **6**, 165—179 (1973).
50. *Gurel O.*, Limit Cycles and Bifurcations in Biochemical Dynamics Biosystems, **7**, 83—91 (1975). (Обзорная статья.)
51. *Gurel O.*, Physics Letter, **61A**, 219—223 (1977).
52. *Gurel O.*, Some New Types of Oscillations, Kinetics of Physicochemical Oscillations, Discussion Meeting held by Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie, Aachen, vol. II, 486—494 (1979). (Обзорная статья.)
53. *Gurel O.*, Poincare Bifurcation Analysis. См. [123, с. 5—22].
54. *Gurel O., Rossler O. E.*, Math. Japonica, **23**, 491—507 (1979).
55. *Gurel O.*, Z. Naturforsch., **36A**, 72—75 (1981).
56. *Higgins J.*, Proc. N. A. S. (USA), **51**, 989—994 (1964).
57. *Higgins J.*, J. Ind. Eng. Chem., **59**, № 5, 18—62 (1967).
58. *Hlavacek V., Votruba J.*, Advances in Catalysis, **27**, 59—96 (1978).

59. Horak J., Jiracek F., Chem. React. Eng., Proc. 5th Europ. Symp., **B8**, 1—12 (1972).
60. Hugo P., Chem. React. Eng., Proc. 4th Eur. Symp. Pergamon Press, Oxford, England, 1971, p. 459—472.
61. Hugo P., Ber. Bunsengesellschaft, Phys. Chem., **74**, 121—127 (1970).
62. Hugo P., Jakubith M., Chem.-Ing.-Techn., **44**, 383—387 (1972).
63. Kaimachnikov N. P., Schulmeister T., Studia Biophysica, **75**, Heft 1, 41—50 (1979).
64. Körös E., Orban M., Nature, **273**, 371—372 (1978).
65. Körös E., Orban M., Habon J., J. Phys. Chem., **84**, 559—560 (1980).
66. Lefever R., Acad. Royal des Science de Belgique, Class des Sciences, Bulletin, **54**, 712—719 (1968).
67. Lefever K., Nicolis G., J. theor. biol., **30**, 267—284 (1971).
68. Liebhaftsky H. A., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 896—911 (1931).
69. Liebhaftsky H. A., J. Amer. Chem. Soc., **53**, 2074—2090 (1931).
70. Lindblad P., Degn H., Acta. Chem. Scand., **21**, 791—800 (1967).
71. Lotka A., J. Phys. Chem., **14**, 271—274 (1910).
72. Lotka A., J. Phys. Chem., **14** (1910).
73. Marek M., Svobodova E., Biophysical Chemistry, **3**, 263—273 (1975).
74. Matsuzaki J., Nakajima T., Liebhaftsky H. A., Chem. Letters (Japan) 1463—1466 (1974).
75. Nakamura S., Yokota K., Jamazaki I., Nature, **222**, 794 (1969).
76. Nicolis G., Portnow J., Chem. Reviews, **73**, № 4, 365—384 (1973). (Обзорная статья.)
77. Noyes R. M., Field R. J., Koros E., J. Amer. Chem. Soc., **94**, 1394—1395 (1972).
78. Noyes R. M., Field R. J., Ann. Rev. Phys. Chem., **25**, 95—119 (1974). (Обзорная статья.)
79. Noyes R. M., Field R. J., Acc. Chem. Res., **10**, 273—280 (1977). (Обзорная статья.)
80. Olsen L. F., Degn H., Nature, **267**, 177—178 (1977).
81. Orban M., Körös E., J. Phys. Chem., **82**, 1672—1674 (1978).
82. Pacault A., de Kepper P., Hanusse P., C. R. Acad. Sci. Paris, **280 B**, 157—161 (1975).
83. Pacault A., de Kepper P., Hanusse P., Rossi A., C. R. Acad. Sci. Paris, **281 C**, 215—220 (1975).
84. Pikios C. A., Luss D., Chem. Eng. Sci., **32**, 191—194 (1977).
85. Poincare H., Acta Mathematica, **7**, 259—380 (1885). См. также: Oeuvres, Gauthier-Villars, Paris, 1952, vol. 7, p. 40—140.
86. Pye K., Chance B., Proc. N. A. S. (USA), **55**, 888—894 (1966).
87. Ray H. W. In: Applications of Bifurcation Theory (P. H. Rabinowitz, ed.), Academic Press, 1977, p. 285—315. (Обзорная статья.)
88. Rinker R. G., Lynn S., Mason D. M., Corcoran W. H., Ind. Eng. Chem. Fundmtls., **4**, 282—288 (1965).

89. *Rossler O. E.*, Bull. Math. Biol., **37**, 181—192 (1975).
90. *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch., **31a**, 259—264 (1976).
91. *Rossler O. E.*, Physics Letters, **57a**, 397—398 (1976).
92. *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch., **31a**, 1168—1172 (1976).
93. *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch., **31a**, 1664—1670 (1976).
94. *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch., **32a**, 299—301 (1977).
95. *Rossler O. E.*, Bull. Math. Biol., **39**, 275—289 (1977).
96. *Rossler O. E.* In: Synergetics: A Workshop (H. Haken, ed.), Noted in Physics, Springer-Verlag, 1977, p. 184—199.
97. *Rossler O. E.*, *Wegmann K.*, Nature, **271**, 89—90 (1978).
98. *Rossler O. E.* — В кн.: [123, с. 376—392].
99. *Rossler O. E.*, Chaos and Strange Attractors in Chemical Kinetics, Springer Series in Synergetics, 1979, v. 3, p. 107—113. (Обзорная статья.)
100. *Schmitz R. A.*, Multiplicity, Stability and Sensitivity of States in Chemically Reacting Systems. In: Chemical Reaction Engineering Reviews (ed. Hulburt H. H.), Advances in Chemistry Series, 148. American Chemical Society, Washington, D. C., 1975, p. 156—211. (Обзорная статья.)
101. *Schulmeister Th.*, Studia Biophysica, **72**, 205—206 (1978).
102. *Schulmeister Th.*, *Sel'kov E. E.*, Studia Biophysica, **72**, 111—112 (1978).
103. *Sel'kov E. E.*, Eur. J. Biochem., **4**, 79—86 (1968).
104. *Sel'kov E. E.*, In: Analysis and Simulation of Biochemical Systems (Hemker H. C., Hess B. eds.), FEBS 25, North-Holland, Amsterdam, 1972, p. 145—161.
105. *Sel'kov E. E.*, *Beltz A.*, In: Biological and Biochemical Oscillations (Chance, et al., eds.) Academic Press, 1973, p. 197—220.
106. *Sel'kov E. E.*, Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie, **84**, № 4, 399—406 (1980).
107. *Sharma K. R.*, *Noyes R. M.*, J. Amer. Chem. Soc., **98**, 4345—4361 (1976).
108. *Sheintuch M.*, *Schmitz R. A.*, Catalysis Reviews, **15**, 107—172 (1977). (Обзорная статья.)
109. *Skrabal A.*, Monat. Chemie, **32**, 815—903 (1911).
110. *Skrabal A.*, *Weberitsch S. R.*, Monat. Chemie, **36**, 211—235, 237—256 (1915).
111. *Tockstein A.*, *Komers K.*, Collection Czechoslovak Chem.-Commun., **45**, 2135—2142 (1980).
112. *Uppal A.*, *Ray W. H.*, *Poore A. B.*, Chem. Eng. Sci., **29**, 967—985 (1974).
113. *Uppal A.*, *Ray W. H.*, *Poore A. B.*, Chem. Eng. Sci., **31**, 205—214 (1976).
- 113a. *Вавилин В. А.*, *Жаботинский А. М.*, *Занкин А. Н.* — В кн. [120], с. 71—79.
114. *Wegmann K.*, *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch. A, **33A**, № 10, 1170—1183 (1978).
115. *Willamowski*, *Rossler O. E.*, Z. Naturforsch., **35a**, 317—318 (1980).
116. *Yamazaki L.*, *Yokota K.*, *Nakajima R.*, Biochem. Biophys. Res. Commun., **21**, 582—586 (1965).

-
117. Yamazaki J., Yokota K., Biochem. Biophys. Acta, **132**, 310—320 (1967).
 118. Yang C. H., Combustion and Flame, **23**, 97—108 (1974).
 119. Young H. A., Bray W. C., J. Amer. Chem. Soc., **54**, 4284—4296 (1932).
 - 119a. Заикин А. Н., Жаботинский А. М. — В кн. [120], с. 81—88.
 120. Biological and Biochemical Oscillators (Chance B., Chosh A. K., Pye E. K., Hess B., eds.), Academic Press, New York, 1973.
 121. Physical Chemistry of Oscillatory Phenomena, Symposia of the Faraday Society, № 9, The Faraday Division, Chemical Society, London, 1974.
 122. Synergetics, Far from Equilibrium, Pacault A., Vidal C. (eds.), Springer-Verlag Series in Synergetics, vol. 3, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1979.
 123. Bifurcation Theory and Applications in Scientific Disciplines (Gurel O., Rossler O. E., eds.), N. Y. Acad. of Sciences, Annals, № 316, 1979.

Часть II

РАЗВИТИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ ХИМИЧЕСКИХ КОЛЕБАНИЙ В ПОСЛЕДНЕЕ ВРЕМЯ

Д. Гарел, О. Гарел

(Demet Gurel, Department of Chemistry, New York University, New York, USA; Okan Gurel, Cambridge Scientific Center, IBM Corporation, Cambridge, USA)

1. Введение

Целью первой части настоящей монографии было представить читателю в систематизированном виде область исследований колебательных химических реакций. В результате тщательного анализа обширной литературы были отобраны для обсуждения только оригинальные и наиболее важные работы.

Во второй части книги сделана попытка отразить суть новых публикаций, рассматривающих колебания в аспекте динамики химических реакций. В этой части книги мы сохранили то же построение материала, что и в предыдущей части. Кроме того, в разд. 3.12—3.14 включены отдельные недавно опубликованные работы, которые также относятся к рассматриваемой области исследований.

2. Обзорные статьи

С тех пор как была подготовлена первая часть этой книги, в литературе появились многочисленные обзорные статьи, посвященные некоторым колебательным реакциям. Список этих обзорных статей и рассматриваемых в них реакций представлен в табл. 5. Данные таблицы свидетельствуют о том, что колебательные химические реакции, несмотря на узость самой области исследований, привлекают к себе внимание ученых многих стран.

3. Реакции и модели, проявляющие колебания

Реакции, в которых наблюдаются или предсказываются колебания, все более привлекают внимание исследователей.

Таблица 5. Обзорные статьи по колебательным химическим реакциям

Литература	Реакция ^a												Число ссылок	Язык
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
Буато и др. [33] Бриссет [38] Клоновски [115] Нойес [149] Русофф [175] Сено, Ивamoto [183] Слинько М. Г., Слинько М. М. [16] Тараненко [17] Цуда [206] Жаботинский [223] Жаботинский [224]	×	×	×		×	×	×	×	×		×		66 14 19 84 31 22 69	Английский Французский Польский Английский Норвежский Японский Русский
			×			×							39 40 68 54	Русский Японский Английский Венгерский

^a Обозначения реакций совпадают с порядковыми номерами соответствующих подразделов в разд. 3 данной части книги: 1 — разложение пероксида водорода, катализируемое иодатом (реакция Брея — Либавски); 2 — колебательные иодные часы (реакция Бриггса — Раушера); 3 — окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова — Жаботинского); 4 — реакция в проточном реакторе с перемешиванием; 5 — реакция на твердых катализаторах; 6 — колебания в глицерине; 7 — разложение дитионита натрия; 8 — реакция, катализируемые пероксидазами; 9 — бимолекулярная модель; 10 — абстрактные системы реакций; 11 — некаталитические реакции; 12 — окисление хлората.

дователей. Большинство новых исследований направлено на изучение механизма известных колебательных явлений. Имеются также работы, в которых основное внимание уделено влиянию изменения параметров и других переменных реакций на колебательное поведение рассматриваемых систем. Вкратце рассматриваются последние работы, посвященные уже описанным в предыдущей части книги типам реакций и моделей, а также некоторым новым предлагаемым реакциям. Эти публикации сгруппированы, насколько возможно, в соответствующих подразделах.

3.1. Разложение пероксида водорода, катализируемое иодатом (реакция Брея—Либавски)

Несмотря на то что среди колебательных систем реакция Брея — Либавски начала исследоваться намного раньше других, нельзя считать ее полностью изученной. Между тем полное понимание этой реакции может пролить свет на периодическое взаимодействие пероксида водорода и иодид-ионов в биологических системах. Ниже в этом подразделе сгруппированы последние исследования указанной реакции.

3.1.1. Исследования механизма реакции. При воспроизведении первоначального исследования колебательной реакции в работе Либавски и др. [123] рассмотрен механизм, объясняющий в основном неколебательное поведение реакции, так называемый «плавный катализ» разложения пероксида водорода. Анализ модели с использованием компьютерной техники показал, однако, что вслед за плавным катализом после длительного отрезка времени появляются колебания в катализе.

В работе Петренко и др. [14] предложен механизм реакции иодата IO_3^- с пероксидом водорода в кислых растворах, включающий девять стадий с участием четырех интермедиатов (HIO_2 , I^- , HOI , I_2). На основе определения кинетических параметров авторы получили и описали колебания концентраций всех четырех интермедиатов [151].

3.1.2. Некоторые изменения в системе и их действие. Влияние Cu (II) и хлорид-ионов на поведение реакции

пероксид водорода — иодат в присутствии и в отсутствие $Mn(II)$ было изучено в работе Кука [46], который впервые исследовал системы пероксид водорода — иодноватая кислота — $Mn(II)$ — органические соединения [47], относя их к реакциям: 1) Брея — Либавски ($H_2O_2 - H^+ - IO_3^-$) и 2) Белоусова — Жаботинского ($Ce(III) - BrO_3^- - H^+ - CH_2(CO_2H)_2$).

Была исследована зависимость колебаний редокс-потенциала от концентраций пероксида водорода, иодат-ионов, ионов марганца (II), ацетона и серной кислоты, а также взаимосвязь между колебаниями редокс-потенциала и колебаниями концентрации молекулярного иода. Реакция иодат — пероксид водорода ингибируется хлорид-ионами и ионами меди (II), тогда как ионы марганца (II) катализируют ключевую стадию реакции — реакцию накопления иода.

При исследовании колебательной реакции пероксид водорода — иодат калия при повышенных температурах в токе кислорода было показано [212], что колебания, регистрируемые потенциометрически по изменению концентрации иодид-ионов, явно ускоряются.

В работах Зуевой и Протопопова [3, 4] было найдено, что в присутствии некоторых анионов увеличивается амплитуда колебаний в окислительно-восстановительной реакции иодат калия — пероксид водорода — солянокислый цистеин — серная кислота [3], а увеличение концентрации цистеина приводит к изменению режима колебаний в той же системе [4].

Изменения колебаний потенциала иодид-селективного электрода наблюдаются [152] при добавлении пероксида водорода к умеренно кислому раствору иодата калия в хлорной кислоте при температуре $50^\circ C$. По мере увеличения концентрации H_2O_2 и H^+ наблюдалось появление колебаний потенциала иодид-селективного электрода с различными периодами.

3.2. Колебательные иодные часы (реакция Бриггса—Раушера)

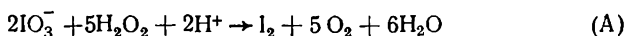
Работы по исследованию этой реакции можно сгруппировать следующим образом: изучение механизма реакции, исследование реакции с различными субстратами

и в различных средах (табл. 6) и работы, посвященные методам исследования.

Таблица 6. Новые субстраты и среды в реакции Бриггса — Раушер

Субстрат	Среда	Литература
Ацетоуксусный эфир	Фосфорная или серная кислота	Датт и Банерджи [58]
	Соляная или фосфорная кислота	Датт и Банерджи [59]
Ацетон		Датт и Банерджи [60]
Ацетилацетон		
Этилацетоацетат		
Метилмалоновая кислота		Фарроу [72]
Кротоновая кислота		Фарроу [73]
Фенол		Фарроу и Нойес [75]
Акриламид		
Щавелевая кислота		

3.2.1. Исследования механизма реакции. Фарроу и Нойес [74] рассмотрели подсистему иодат — пероксид водорода (работа Либавски 1931 г.) (в этой системе колебания впервые наблюдались Бреем в 1921 г.) как сочетание двух реакций:



Был детально обсужден механизм некаталитической реакции А и механизм той же реакции, катализируемой марганцем(II). При этом показано, что каталитическая реакция осуществляется в 10^3 раз быстрее, чем некаталитическая.

В дальнейшем теми же авторами [151] для всей системы ($\text{IO}_3^- - \text{H}_2\text{O}_2 - \text{Mn(II)} - \text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$) была предложена подробная модель механизма, включающая 30 псевдоэлементарных стадий, 11 из которых определяют наблюдаемую колебательную реакцию: для семи из них определены экспериментально константы скорости, а для оставшихся четырех предложены величины, при использовании которых может быть правильно описано

поведение колебательной реакции. Этот механизм отличается от механизма других известных осцилляторов тем, что и радикальный, и нерадикальный путь оба приводят к одинаковому химическому изменению.

Де Кеппер и Эпштейн [53] выделили десять реакций в механизме для системы Бриггса — Раушера ($B \rightarrow R$), которые частично перекрываются с предложенными Нойесом и Фарроу [151] и Куком [47]. Были определены пределы начальных концентраций I_2 и IO_3^- , в которых осуществляются колебания, и проведен их расчет цифровым методом.

Реакция Бриггса — Раушера в связи с участием в ней молекулярного иода весьма чувствительна к свету. На основании измерений в проточном реакторе с перемешиванием (ППР) оптической плотности системы относительно средней интенсивности падающего света было найдено [97], что для правильного описания химических реакций необходимо учитывать влияние света, при котором проведена реакция.

3.2.2. Эксперименты с различными субстратами и средами. В качестве нового субстрата для реакции Бриггса — Раушера, осуществляемой в фосфорной или серной кислоте, был предложен ацетоуксусный эфир $MeCOCH_2CO_2Et$ (Датт и Банерджи [58]); при этом были определены пределы концентраций каждого компонента, при которых осуществляется реакция. Рассматриваемый механизм реакции аналогичен предложенному Нойесом с сотр. (см. [78] в списке литературы к ч. I книги) для реакции Белоусова — Жаботинского. Те же авторы (Датт и Банерджи [59]) сумели осуществить колебательную реакцию в среде хлорной кислоты и в среде фосфорной кислоты, содержащей хлорид-ионы Cl^-/H_3PO_4 . При увеличении концентрации хлорид-ионов увеличивается продолжительность индукционного периода, а при достижении 0,04 М концентрации хлорид-ионов колебания прекращаются (см. также [47a]).

В работах Датта и Банерджи [60] приведены результаты исследования влияния температуры в диапазоне 280—320 К на поведение реакции Бриггса — Раушера, в которой в качестве органических субстратов использованы малоновая кислота, ацетилацетон (ацетилацетон

впервые был использован в этой реакции в их работе 1980 г. [57]) и этилацетоацетат. Увеличение температуры приводило к увеличению частоты колебаний.

При использовании в реакции Бриггса — Раушера метилмалоновой кислоты было найдено [71], что увеличение концентрации IO_3^- и H^+ приводит к увеличению периода колебаний, а увеличение концентрации H_2O_2 , метилмалоновой кислоты и марганца (II) — к уменьшению его. Тем же автором [73] исследовалась подсистема реакции Бриггса — Раушера (Б—Р) без малоновой кислоты, в которой накопление иода осуществляется за счет введения кротоновой (*транс*-2-бутеновой) кислоты, и хотя в этой системе и не наблюдались колебания, само исследование безусловно полезно для понимания механизма колебаний в реакции Бриггса — Раушера.

Фарроу и Нойес [75] исследовали действие различных органических и неорганических реагентов, способствующих выводу из системы иода, присутствующего в ней в виде I_2 и HOI . Было найдено, например, что реагенты, эффективно выводящие HOI , имеют вполне определенное влияние на подсистему иодат — пероксид водорода — Mn(II) , из которой почти совсем не удаляют иодид-ионы и молекулярный иод. Исходя из этого, авторы заключили, что HOI — важный промежуточный продукт катализируемой марганцем (II) реакции А. В этом исследовании в качестве добавочных реагентов использовались малоновая кислота $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, метилмалоновая кислота $\text{CH}_3\text{CH}(\text{COOH})_2$, кротоновая кислота *транс*- $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCO}_2\text{H}$, фенол $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$, акриламид $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$, щавелевая кислота $(\text{CO}_2\text{H})_2$, пирофосфат $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$, ион серебра Ag^+ , бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и хлорид-ион.

3.2.3. Экспериментальная техника. Для исследования реакции Бриггса — Раушера Бетеридж с сотр. [32] применили метод акустического излучения и описали изменение акустической энергии системы. Было показано, что наряду с колебаниями окраски раствора между голубой и бесцветной имеют место колебания изменения акустической энергии.

3.3. Окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова—Жаботинского)

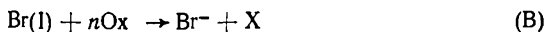
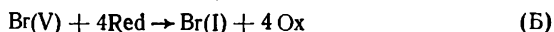
Со времени открытия реакции Белоусова — Жаботинского (Б—Ж) многочисленные исследователи изучали различные варианты этой реакции. Теоретические и экспериментальные исследования этой реакции по своему объему и числу превосходят то, что сделано в отношении любой другой колебательной реакции. Причина этого состоит в том, что динамическое поведение реакции Белоусова — Жаботинского чрезвычайно разнообразно, а число ее вариантов весьма велико. В этом разделе кратко рассматриваются исследования реакции в период 1980 — 1982 гг.

В начале этого трехлетнего периода Нойес [150] представил обобщенный механизм, объясняющий колебания, наблюдающиеся в процессе реакции Б—Ж. Были детально рассмотрены термодинамические и кинетические требования и ограничения этого механизма. Обсуждались следующие реакции: 1) оригинальная реакция Б—Ж, в которой енольная форма органического субстрата каталитически бромится и при взаимодействии органического бромата с окисленной формой катализатора выделяется бромид-ион (см. первую часть настоящей книги); 2) реакция Б—Ж с участием фенолов и анилинов* в качестве субстратов [159a]; 3) реакция Б—Ж со смешанными субстратами: винная кислота/ацетон [168a], щавелевая кислота/ацетон [144a]; 4) реакция Б—Ж с участием церия(III) в качестве катализатора и щавелевой кислоты в качестве субстрата [145a]; 5) реакция Б—Ж с добавлением нитрата серебра [144b], при этом колебания потенциала бромид-селективного электрода подавляются, а колебания потенциала платинового электрода сохраняются.

В первых четырех реакциях происходят колебания концентрации бромид-ионов от относительно большой величины до очень малой, переключение колебаний определяется достижением критической концентрации бромид-ионов $[Br^-]$. Однако в реакции 5 веществом, контро-

* Эта реакция не является реакцией Б—Ж, так как не содержит ионов металлов. — *Прим. перев.*

лирующим переключение фаз колебаний, является, по-видимому, HOBr , а не Br^- . Подробный механизм, объясняющий реакции 1—4, представляет собой модификацию моделей первой и второй реакций и состоит из четырех стехиометрических процессов, от А до Г. Эти четыре процесса можно записать следующим образом, обозначив HOBr , HBrO_2^* , BrO_2^* и BrO_3^- как Br(I) , Br(III) , Br(IV) и Br(V) соответственно:



Здесь Red — восстановленная форма иона металла катализатора (в случае реакции 2 обозначает органический восстановитель); X соответствует смеси соединений.

Ниже в этом подразделе мы обобщили последние достижения в области исследования реакции Б—Ж: сначала рассмотрены общие положения механизма реакции, затем — математические модели и методы, эксперименты с различными субстратами, *гораццевы колебания*. Последний термин был предложен недавно взамен термина *хаотические колебания* *.

3.3.1. Общие обсуждения механизма и методы исследований. При общем обсуждении механизмов мы объединили разные исследования по следующим группам работы, в которых исследовались: 1) роль перемешивания и одновременное осуществление двух реакций, 2) действие бромид-ионов и их роль в реакции, 3) влияние таких факторов, как диффузия, теплообмен, добавка иодид-ионов и, наконец, 4) основная техника эксперимента.

Исследования перемешивания и одновременного действия двух колебательных реакций. В работе Орбана и др. [156] было найдено, что при осуществлении реакции

* В связи с тем, что в научной литературе термин «гораццевы колебания» используется крайне редко, далее в переводе книги употреблен общепринятый термин «хаотические колебания». — *Прим. перев.*

в проточном реакторе с перемешиванием (ППР) в очень ограниченном диапазоне скорости потока и вводимых концентраций в системе, состоящей из BrO_3^- , Br^- и Mn(II) или Ce(III) , наблюдаются колебания потенциала как платинового, так и бромид-селективного электродов. Наличие этих колебаний было предсказано результатами расчета модели (Бар-Эли — в кн. [215, с. 228—239]). Если добавить к этой основной системе соединения, осуществляющие обратную связь и таким образом расширяющие область критических величин, при которых осуществляются колебания, получают такие броматные осцилляторы, как реакция Б—Ж.

В работе Гейзелера [82] было исследовано автокаталитическое окисление марганца(II) броматом в кислой среде и при этом были обнаружены колебания концентрации бромид-ионов.

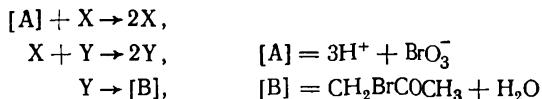
Основываясь на ранней работе Марека и Стахла [126a], описавших колебания отношения концентраций ионов $\text{Ce(III)}/\text{Ce(IV)}$ в проточном реакторе с перемешиванием, Накашима и Савада [141] изучили взаимодействие двух спаренных колебательных систем, включающих компоненты реакции Б—Ж (H_2SO_4 , $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$, KBrO_3 , малоновую кислоту и раствор ферроина) в двух соединенных ППР. Экспериментальным методом они получили диаграмму, которая связывает отношение ω_2/ω_1 (отношение исходных частот колебаний в двух реакторах перед их соединением) с размером площади отверстия между двумя спаренными реакторами, выражающим степень взаимодействия двух систем. В соответствии с изменением отношения частот они измерили и описали различные типы изменений разности потенциалов между двумя платиновыми электродами. В некоторых областях карты наблюдаемое изменение разности потенциалов имеет характер хаотических колебаний, подобно области, для которой Томита и Каи [198a] предсказали хаотические изменения сигнала для двух спаренных систем, одна из которых находится под значительным внешним воздействием.

Два спаренных проточных реактора с перемешиванием, содержащие Ce(III) , BrO_3^- и Br^- в среде серной кислоты, были использованы Бар-Эли и Гейзелером [31] для изучения колебательных реакций и перехода от од-

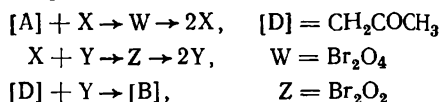
ного стационарного состояния к другому. Эти реакторы были соединены двумя способами — параллельно и последовательно. Показано, что при определенных конфигурациях соединения двух реакторов и при определенном давлении колебания не наблюдаются. Было впервые найдено и описано Гейзелером [81] наличие колебаний типа предельного цикла при окислении церия(III) кислым броматом в режиме перемешиваемого потока. Кроме того, области существования колебаний в системе были изучены в плоскости координат: входящие концентрации BrO_3^- и Br^- — малоновая кислота, при этом отмечены колебания концентрации Ce(IV) .

Исследования ионов бромат/бромид. При исследовании роли броммалоновой кислоты во время индукционного периода системы Б—Ж Бургер и Кереш [39, 40] установили, что колебания в реакции начинаются после достижения некоторой величины концентрации броммалоновой кислоты. Достижение этой «решающей» величины в свою очередь зависит от кислотности среды.

Считая, что осуществление обратной связи за счет бромид-ионов, постулируемое в предварительных схемах механизма, не объясняет последних экспериментальных данных, Ностициус и Бодисс [145] для реакции Б—Ж со смешанным субстратом щавелевая кислота/ацетон предложили в качестве модели систему Лотки — Вольтерра, записываемую в виде



где $X = \text{HBrO}_2$, $Y = \text{HOBr}$. Хотя эта схема соответствует колебательной реакции, она не дает периодических решений типа предельного цикла. Впоследствии эта схема была преобразована в модели Лотки — Вольтерра для четырех переменных:



Эта модель имеет периодическое решение. Проводя исследования с использованием бромид-селективного элек-

трода, Ностициус [144] показал, что сигнал бромид-селективного электрода в этой системе соответствует концентрации гипобромистой кислоты и не дает никакой информации о концентрации бромид-ионов, которые могли бы образовываться в процессе реакции. В дальнейшем была подтверждена возможность приложения модели Лотки—Вольтерра к реакциям Б—Ж с участием других субстратов [147].

С другой стороны, рассмотрев всю совокупность экспериментального материала, Ганапатисубрамания и Нойес [77, 78]* подтвердили, что результаты, полученные при помощи измерения колебаний концентрации бромид-ионов, корректны и соответствующие интерпретации механизма справедливы.

При исследовании реакции в ППР в потоке BrO_3^- , Ce(III) и Br^- с добавлением или без добавления броммалоновой кислоты и со спектрофотометрической регистрацией концентрации церия(IV) Жаботинский [1] установил, что накопление бромид-ионов не пропорционально концентрации броммалоновой кислоты, и предложил радикальный механизм для реакции восстановления бромата.

В работах Коваленко и др. [7, 8] установлены области существования колебаний для пределов концентраций бромата и малоновой кислоты в реакциях $\text{BrO}_3^- - \text{CH}_2(\text{COOH})_2 - \text{Mn(II)}$ (или ферроин). Были также определены колебания концентрации марганца(III) в зависимости от а) содержания малоновой кислоты при разных концентрациях бромата и б) содержания бромата при разных концентрациях малоновой кислоты.

Факторы, влияющие на колебания. Было найдено, что добавки иодид-ионов к системе влияют на колебания потенциала в реакции Б—Ж. Эти изменения были отмечены Керешем и Варга [116] при увеличении concentra-

* Впервые возможность использования бромид-селективного электрода на основе количественных экспериментов была показана в работе: Коваленко А. С., Тихонова Л. П. Особенности применения бромид-селективного электрода для исследования автоколебательных химических систем. — Теорет. и эксперим. химия, 1978, т. 14, № 4, с. 558—563. — *Прим. перев.*

ции добавляемых иодид-ионов; при этом найдено, что обычным колебаниям в данной реакции предшествуют колебания с большой частотой. Такие же колебания были получены при добавлении к системе Б—Ж моноиодмалоновой кислоты.

Видал и др. [214] исследовали качественное и количественное влияние теплообмена в реакции Б—Ж в ППР и пришли к выводу, что колебания не чувствительны к теплообмену.

В работе Джорна [110] было подтверждено установленное ранее другими исследователями заключение, что распространение триггерной волны в реакции Б—Ж, катализируемой ферроином, вызвано сочетанием автокаталитического механизма реакции и диффузии.

Ганапатисубраманиян и Нойес [79] показали при исследовании реакции Б—Ж, что в этой реакции имеются не поддающиеся объяснению особенности поведения реакции, однако они не влияют на основной механизм реакции.

Техника эксперимента. Адамчикова и Трейнл [28] в процессе реакции Б—Ж регистрировали изменение во времени предельного диффузионного тока ионов катализатора $Mn(II)/Mn(III)$ на полярографе с вращающимся платиновым электродом. Результаты этого кинетического исследования были обсуждены в свете модели реакции Б—Ж (см. первую часть книги).

В работе Коваленко и Тихоновой [7] была показана корреляция между колебаниями потенциалов инертных электродов в процессе реакции и концентрациями компонентов реакции Б—Ж. Для измерения отношения концентраций редокс-форм катализатора были использованы графитовые и стеклоуглеродные электроды, а для измерения концентрации продуктов восстановления бромат-ионов — инертный платиновый электрод.

Используя реакцию Б—Ж как модельную, Ботре и др. [36] исследовали изменения энергии системы в различных экспериментальных условиях при помощи измерения электрических потенциалов.

В работе Кештели и др. [114] для исследования реакции типа Б—Ж (система $HNO_3/KBrO_3/[Fe(phen)_3]^{2+}$ /малоновая кислота) был применен метод рентгеновского

микроанализа. Однако этот метод, требующий высушивания образцов, может приводить к результатам, относящимся к образцам с измененным составом.

При исследовании реакции окисления малоновой кислоты броматом в присутствии $Mn(II)/Mn(III)$ в качестве катализатора для регистрации колебаний в системе в работе [180] был выбран метод титрования с использованием ядерной магнитной релаксации. Были зарегистрированы и описаны колебания амплитуды сигнала и колебания скорости магнитной релаксации ядер протонов в водных растворах.

3.3.2. Математические методы и модели. Помимо интенсивных экспериментальных исследований реакции Б—Ж рассматриваются и математические модели, представленные либо как часть экспериментальных результатов, либо как исследования общего плана, отражающие имеющиеся в литературе результаты [2]. Некоторые из таких работ рассматриваются в этом подразделе.

Преобразовав четырехмерную схему, приведенную в работе [144], в трехмерную, Ностициус и Фаркаш [146] предложили следующую схему дифференциальных уравнений для реакции Б—Ж:

$$dx/dt = a + bx - xy$$

$$dy/dt = cx + 2dx - xy - ey$$

$$dz/dt = xy - dz$$

Эта система уравнений дает в качестве решения предельный цикл, и она основана на схеме механизма, в которой бромид-ион не играет никакой роли.

Другая трехмерная модель с использованием величин $X=[HBrO_2]$, $Y=[Br^-]$, $Z=[2Ce(IV)]$, включающая шесть параметров, зависящих от скорости отдельных реакций, была предложена Де Кеппером и Буассонадом [52]. Результаты расчета сравнивались с экспериментальными преимущественно для условий ППР.

В работе Гейзелера и Бар-Эли [83] была создана усовершенствованная форма ранних моделей. Было продемонстрировано приложение этой модели к системе $BrO_3^-—Ce(III) —$ малоновая кислота — H_2SO_4 в ППР. Была изучена область колебаний в плоскости параметров

концентраций BrO_3^- и Br^- в потоке и концентрации малоновой кислоты. В этом исследовании регистрировались колебания концентрации Ce(IV) .

Используя две концентрации X_k и Y_k для k -й системы, Накашима и Савада [142] предложили математическую модель для спаренной системы ($k = 1, 2$), изученной ими ранее, и интерпретировали ранее полученные экспериментальные результаты (см. выше в разд. 3.3).

Для того чтобы объяснить хаотические колебания в реакции Б—Ж в хорошо перемешиваемом проточном реакторе, описанные в работе [181], Ивамото и Сено [103] предложили в качестве модели реакции двумерную математическую модель.

Сакануэ и Эндо [176] показали, что решение математической модели реакции Б—Ж дает сосуществование устойчивого и неустойчивого предельных циклов. Наличие устойчивого решения между двумя неустойчивыми было предсказано еще десять лет назад при компьютерном расчете уравнений Ходжкина — Хаксли [89a].

Используя технику цифрового анализа, Эделсон [62] изучил взаимосвязь между периодом колебаний и константами скорости отдельных реакций или начальными условиями реакции. При помощи цифрового анализа было подтверждено, что главные стадии, определяющие скорость процесса, — это реакции енолизации и бромирования малоновой кислоты.

3.3.3. Эксперименты с различными субстратами. Значительная часть исследований посвящена вариантам реакции Б—Ж, в которых малоновая кислота заменена другим органическим (или неорганическим) субстратом. Эти исследования обобщены ниже и сведены в табл. 7 (см. также [166]).

Колебания редокс-потенциала были отмечены в работе Фаража и Джаника [64] при исследовании реакции Б—Ж, в которой происходило окисление циклогексанона или цикlopentanона броматом в присутствии ионов церия в кислот (H₂SO₄) среде, а затем те же авторы сравнили изменения колебаний в этих двух системах для различных концентраций компонентов реакций [65]. Кроме того, Фараж и Джаник [66] показали, что в реакции Б—Ж системы BrO_3^- — Ce(IV) — $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$ коле-

Таблица 7. Реакция Белоусова — Жаботинского с различными субстратами

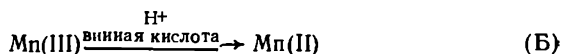
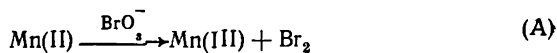
Органический субстрат	Неорганиче- ский суб- страт	Катализа- тор	Литература
Малоновая кислота } Лимонная кислота } Малеиновая кислота } Яблочная кислота } Дибромаяблочная } кислота } Бромаяблочная ки- } слота }		Ce(III, IV)	Жаботинский (первая работа) Касперек и др. (рабо- та 1971 г.)
Ацетилендикарбоновая кислота Ациклические и цикли- ческие кетоны Фенол, анилин и их производные Винная кислота/аце- тон Щавелевая или гли- оксальная кислота Щавелевоуксусная кислота		Mn(II, III)	Бек и Варади [31a] Струт и др. [189a] Орбан и Кереш [159a] Растоги и др. [168a] Ностициус и Бодисс [145a] Маселко [129]
Щавелевая кислота Винная кислота Щавелевая кислота/ ацетон Циклогексанон } Циклопентанон } Ацетилацетон }		{ Ce(II) Mn(II) Mn(II)	Шевчик и Адамчикова [184] { Адамчикова и Шев- чик [26] { Ностициус и Бодисс [145]
Фосфорноуксусная кислота α -Кетоглутаровая кис- лота Салициловая кис- лота } 5-Сульфосалицило- } вая кислота }		Ce(IV) Mn(II, III)	Фараж и др. [64, 65] Растоги Р., Растоги П. [168]
		Ce(IV)	Хебаши-Крайнбул и др. [90]
		Ce(III, IV)	Трейндл и Доровки [202, 203]
		Ферроин	Гупта и Сринивасулу [89]
2,4-Пентандион			{ Трейндл и Фабиан [204] { Трейндл и Каплан [205]
Пирагаллол		Mn(II)	Габои и Кереш [91]
	NaH_2PO_2 (гипофосфит)	Mn(II)	Адамчикова и Шевчик [27]

бания ингибируются кислородом, а механическое перемешивание в атмосфере азота не оказывает заметного влияния на характеристики колебаний. Однако в системах с участием циклогексанона или цикlopентанона в определенных условиях перемешивание играет решающую роль для появления и осуществления колебаний, а кислород заметно не влияет на колебания. Патонаи и Ностициус [160] подтвердили обнаруженный в работах Фаража и Джаника [64, 65] эффект значительного уменьшения числа колебаний в реакции Б—Ж под влиянием перемешивания.

Колебания редокс-потенциала были отмечены и при замене малоновой кислоты в реакции Б—Ж фосфорноуксусной (РАА) [90], при этом было изучено влияние различных концентраций реагентов (РАА, Ce(IV) , BrO_3^- и H_2SO_4) на продолжительность индукционного периода, величину периода колебаний редокс-потенциала и общее число колебаний.

Растоги Р. и Растоги П. [168] описали колебания концентрации бромид-ионов, отношения $\text{Mn(III)}/\text{Mn(II)}$ и скорости повышения температуры в процессе реакции в системе ацетилацетон/ $\text{KBrO}_3/\text{Mn(III)}/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Каталитическое окисление щавелевой кислоты броматом в постоянном токе азота было изучено Шевчиком и Адамчиковой [184]. Полярографическим методом регистрировали изменение концентраций катализатора, Br_2 и BrO_3^- . В качестве катализаторов в реакции могут быть использованы как Ce(III) , так и Mn(II) . Сравнивалось поведение колебательных реакций с участием малоновой и щавелевой кислот в условиях гетерогенности процесса. В более поздней работе тех же авторов [26] было показано, что в присутствии в качестве катализаторов ионов Mn(II) колебания могут наблюдаться, если в качестве субстрата используется винная кислота. Колебательный цикл, вероятно, состоит из двух процессов:



Показано также, что восстановленная форма катализатора, Mn(II) , регенерируемая в результате реакции Б,

возвращается в реакцию А. В присутствии Ce(III) колебательная реакция не осуществляется из-за медленной стадии его регенерации. Помимо этого Адамчикова и Шевчик [27] показали, что колебания типа колебаний в реакции Б—Ж могут иметь место, если вместо органического субстрата использовать гипофосфит NaH_2PO_2 . В этом случае были полярографически зафиксированы колебания выделения молекулярного брома.

Трейндел и Фабиан [204] исследовали влияние кислорода на параметры реакции Б—Ж с использованием в качестве субстрата — малоновой кислоты, лимонной кислоты или 2,4-пентадиона. Они пришли к выводу, что влияние кислорода состоит в его каталитическом действии в реакции окисления субстрата церием(IV). В результате такого действия кислорода уменьшаются число колебаний, продолжительность индукционного периода и период первого колебания.

Полярографический метод с вращающимся платиновым электродом был использован для одновременной регистрации временных колебаний концентраций Ce(IV) и Br_2 в реакции Б—Ж с α -кетоглутаровой кислотой в качестве органического субстрата (Трейндел и Доровки [202, 203]).

Кинетика реакции окисления 2,4-пентадиона церием(IV) была изучена Трейнделом и Капланом [205]. Оказалось, что в реакции Б—Ж с участием 2,4-пентадиона в качестве субстрата даже в отсутствие перемешивания наблюдаются колебания с увеличивающейся во времени амплитудой.

При исследовании реакции Б—Ж со смешанным субстратом щавелевая кислота/ацетон Ностициус и Бодисс [145] рассмотрели роль бромид-ионов как ключевого вещества.

В работе Габона и Кереша [91] было найдено, что в катализируемой Mn(II) реакции Б—Ж субстратом может быть пирогаллол. При этом были определены критические концентрации бромид-ионов, влияние ингибиторов, таких, как кислород и свет.

При исследовании колебательной реакции бромат/церий(IV)/лимонная кислота Зуева и Сиперштейн [5] определили изменения амплитуды колебаний концентрации бромид-ионов и других компонентов в зависимости

от изменения соотношения исходных концентраций церия(IV), бромата и лимонной кислоты. Кроме того, в работе [6] этих авторов было изучено влияние вторичного бутанола на возникновение колебаний в системах Б—Ж с участием щавелевой, янтарной или винной кислоты и его влияние на параметры колебаний в системах с участием малоновой или лимонной кислоты. Это влияние проявляется по-разному в зависимости от отношения концентраций вторичного бутанола и субстрата реакции Б—Ж; более того, это влияние зависит и от порядка введения в реакционную систему субстрата, окислителя и дополнительного агента.

3.3.4. Эксперименты с различными катализаторами. Исследований, посвященных реакциям Б—Ж с различными катализаторами (см. табл. 8), так же много, как и исследований этих реакций с различными субстратами.

Впервые колебания хемилюминесценции в процессе реакции Б—Ж были описаны в работе Болетта и Бальцани [34]. Ими были зафиксированы колебания хемилюминесценции в реакции с участием *транс*-дипиридилрутения(II) $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ (эта реакция описана впервые в работе [56a]).

Д'Альба и Серравалле [49], используя электрохимический метод исследования, сравнили поведение колебательных реакций Б—Ж, в которых участвовали различные катализаторы: $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, ферроин и FeSO_4 в различных комбинациях. Были измерены для разных случаев и сведены в таблицах общее количество колебаний, их средняя частота и продолжительность реакции.

Гупта и Сринивасулу [89] помимо некаталитических реакций (см. разд. 3.11) исследовали те же реакции в присутствии ферроина в качестве катализатора.

При сравнении кинетики реакций Б—Ж в присутствии $\text{Ce}(\text{III})$ или $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ как катализаторов Йошида и Ушики [220] нашли существенную разницу в константах скорости соответствующих реакций. Аналогичным образом Йошикава [221] в результате исследования влияния температуры на частоту колебаний показал, что реакция, катализируемая $\text{Ce}(\text{III})$, имеет определенную область (предел) энергии активации, тогда как в реакции, катализируемой $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ или $\text{Fe}(\text{bpy})_3^{2+}$, вели-

Таблица 8. Реакции Белоусова — Жаботинского с различными катализаторами

Органиче- ский субстрат	Катализатор	Литература
Малоно- вая кис- лота	$[\text{Ag}(\text{bpy})_2]^+ / [\text{Ag}(\text{bpy})_2]^{2+}$ $[\text{Os}(\text{bpy})_3]\text{SO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Cr-дипиридил $\left\{ \begin{array}{l} \text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \\ \text{Ферроии} \\ \text{FeSO}_4 \text{ и их комбинации} \end{array} \right.$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{3+}, [\text{Fe}(\text{bpy})_3]^{2+}$ $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}$ Комплексы $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$ с <i>o</i> -фенантролином, 2,2-дипиридилем, <i>n</i> -фениленди- амином, 8-гидроксихиолином, анилином Тетраазамакроциклические ком- плексы $\text{Ni}(\text{II})$ (необходим азот) Смесь $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{IV})$ и фер- роина Смесь $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$ Смесь $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$	Кюнерт и Пехл [117] Кюнерт и Пехл [118] Д'Альба и др. [49] $\left\{ \begin{array}{l} \text{Йошида и Ушики [220]} \\ \text{Ровинский и Жаботин-} \\ \text{ский [174a]} \end{array} \right.$ Йошикава [221] $\left\{ \begin{array}{l} \text{Тихонова и Заяц [18]} \\ \text{Болетта и Бальцани [34]} \\ \text{Демас и Диементе [56a]} \end{array} \right.$ Гандлирова и Токштейн [92] Яцимирский и др. [24] $\left\{ \begin{array}{l} \text{Коваленко и др. [9]} \\ \text{Яцимирский и др. [25]} \end{array} \right.$ Тихонова и др. [19]
Яблочная кислота	Смесь $\text{Ce}(\text{III})$, $\text{Ce}(\text{IV})$ и $\text{Mn}(\text{II})$, $\text{Mn}(\text{III})$	Рамасвами и др. [167]

чина кажущейся энергии активации зависит от концентрации катализатора.

Тихонова и Заяц [18] исследовали систему $\text{Ru}(\text{bpy})_3^{2+}/\text{KBrO}_3/\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{H})_2$; колебания в этой системе они сравнивали с колебаниями в аналогичной системе с участием $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$.

В работе Кюнерта и Пехла [117] было найдено, что катализатором реакции Б—Ж (с малоновой кислотой в качестве субстрата) могут служить бисдипиридные комплексы серебра. В связи с нерастворимостью соли серебра реакция осуществляется в гетерогенной среде. Колебания не наблюдаются, если заменить малоновую кислоту на лимонную, 2,4-пентандион, этилацетоацетат

или рацемическую яблочную кислоту. Те же авторы наблюдали колебания в реакции Б—Ж, катализируемой комплексными соединениями осмия и хрома с 2,2-дипиридилем [118].

Гандлирова и Токштейн [92] исследовали колебательную реакцию Б—Ж в присутствии комплексов Co(II) , Ni(II) и Cu(II) с *о*-фенантролином, 2,2-дипиридилем, *л*-фенилендиамином, 8-гидроксихинолином и анилином и показали, что некоторые из этих комплексов обладают каталитическим действием в реакции Б—Ж.

При исследовании взаимного действия Ce(III, IV) и ферроина в колебательной реакции в системе бромат/малоновая кислота/ H_2SO_4 с различным отношением концентраций ферроина к церию(III) Коваленко и др. [9] описали различные типы колебаний и определили интервалы отношений исходных концентраций катализаторов, при которых наблюдается близость параметров колебаний к соответствующим величинам, характерных для систем с каждым из катализаторов в отдельности.

В работе Тихоновой и др. [19] в результате исследования взаимного каталитического действия Ce(III, IV) и Mn(II, III) при измерении потенциала бромид-селективного электрода было показано независимое действие обоих катализаторов. Подобная работа была проведена Рамасвами и др. [167] применительно к реакции с участием яблочной кислоты в качестве субстрата. Здесь взаимное влияние каталитических редокс-пар Ce(III)/Ce(IV) и Mn(II)/Mn(III) исследовалось при помощи измерения колебаний потенциала платинового электрода.

Реакция Б—Ж с различными комбинациями концентраций катализаторов [ферроин/ферриин, Ce(IV)/Ce(III)] были изучены в работе Яцимирского и др. [25], в которой отмечены изменения амплитуды колебаний концентрации бромид-ионов.

В работе Яцимирского и др. [24] было показано, что в качестве катализатора реакции Б—Ж могут служить тетраазамакроциклические комплексы никеля(II); при этом для протекания колебательной реакции необходимо пропускать через реакционную смесь ток азота.

3.3.5. Хаотические колебания при окислении броматом. Система Б—Ж была изучена Маселко [127] в ППР с

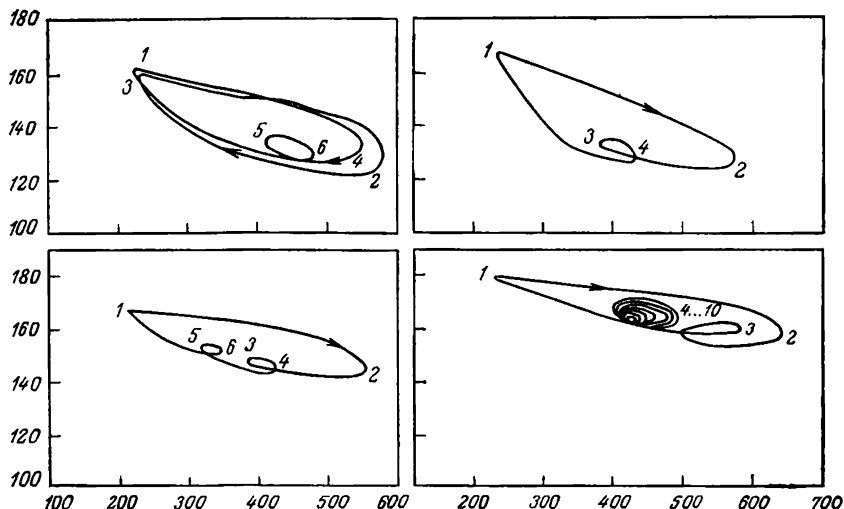


Рис. 55. Зависимость концентрации Br^- от концентрации Mn(III) , отражающая многопетлевые колебания типа предельных циклов, имеющих петли.

использованием регистрации потенциалов платинового и бромид-селективного электродов. При этом было найдено, что в зависимости от концентрации реагентов во вводимом потоке и от времени задержки могут быть получены различные типы предельных циклов в плоскости координат концентраций $\text{Mn(III)}-\text{Br}^-$. Колебания множественными пиками приводят к образованию петель в предельном цикле (рис. 55). В работе обсуждаются понятия, характеризующие хаотические колебания. В других работах Маселко были использованы как субстраты лимонная кислота [128], щавелевая кислота [129] и яблочная кислота [130]. В плоскости параметров концентраций лимонная кислота (или яблочная кислота) — бромат калия были построены бифуркационные диаграммы и идентифицированы области с различным колебательным и неколебательным поведением изученных систем.

Хаотические колебания были получены и описаны в работе Хадсона и Манкина [99] в экспериментах с реакцией Б—Ж в ППР с различным временем нахождения в реакторе при одних и тех же значениях концентраций

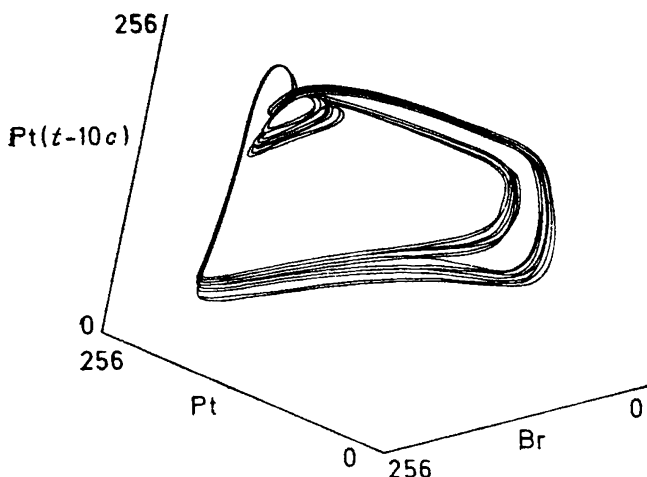


Рис. 56. Хаотическое решение для реакции Белоусова—Жаботинского; переменные: Pt, Br, Pt($t-10$ с) [99].

вводимых реагентов и температуры; регистрация колебаний проводилась путем измерения потенциалов платинового и бромид-селективного электродов. Рассчитав производную по времени потенциала платинового электрода, или время запаздывания (задержки) Pt($t-10$), авторы построили трехмерное фазовое пространство (рис. 56).

Ганапатисубрамания и Нойес [80] составили для этой реакции модель из семи дифференциальных уравнений, однако решения этих уравнений, полученные цифровым методом, не коррелируют с хаотическими колебаниями, описанными в предыдущей работе.

Для объяснения хаотических колебаний в реакции Б—Ж в ППР предлагалась модель Ивамото и Сено [103] (см. выше в разд. 3.3).

Хаотические колебания были получены в определенной области диаграммы, построенной в работе Накашима и Савада [141] на основе результатов экспериментов с двумя спаренными ППР (см. выше). Хаотические колебания в системе из двух спаренных реакций Б—Ж были изучены в работе [71] на основе модели реакции Б—Ж.

Различные типы колебаний наблюдал Нагашима [134] при исследовании реакции Б—Ж с участием смеси катализаторов, Ce(III) и Fe(II) в ППР. При определенных концентрациях Fe(II) наблюдались периодические и хаотические колебания попеременно: для области низких концентраций наблюдались колебания со множеством пиков, а для высоких — только периодические колебания. Позже тем же автором [135] были описаны хаотические колебания в реакции, полученные в результате внешних возмущений.

При проведении исследований реакции Б—Ж в ППР и увеличении времени выдержки Тернер и др. [207] обнаружили набор следующих друг за другом периодических и хаотических колебаний. Та же последовательность колебаний была предсказана при цифровом анализе математической модели, описывающей начальные стадии реакции и включающей четыре переменные. Эти же явления с изменением режимов колебаний изучал Пиковский [161].

При исследовании системы церий/бромат/малоновая кислота в ППР Видал и др. [214—217] отметили при увеличении скорости потока бифуркацию регулярного одночастотного режима к квазипериодическому с двумя независимыми частотами. Однако подтвердить, проверить длительные квазипериодические колебания авторы не смогли. Позднее Видал и др. [213] описали регулярно сменяющиеся периодические и хаотические колебания в этой системе при увеличении скорости потока через реактор.

В работе [162] был рассмотрен пульсирующий переход к хаотическому поведению в реакции Б—Ж. Для различных времен пребывания реакционной смеси в реакторе были зарегистрированы колебания концентрации церия (IV) и получено достаточное количество экспериментальных результатов, согласующихся с пульсирующим переходом к хаотическим колебаниям. О хаотических колебаниях в ППР см. также [198—200].

3.4. Проточный реактор с перемешиванием

Несмотря на то что колебательные режимы в проточных реакторах с перемешиванием рассматривались в

технологии задолго до исследований гомогенных химических систем, проводимых в настоящее время (см. первую часть настоящей книги), только недавно были установлены значение перемешивания для реакции Б—Ж и ей подобных, а также важность проведения этих реакций в ППР. В настоящее время эти исследования широко развиваются.

3.4.1. Реакция Белоусова — Жаботинского в ППР. Хаотические колебания в процессе реакции Б—Ж в условиях ППР были экспериментально обнаружены Маселко [127] (см. разд. 3.3). Позднее в работах того же автора [128, 130] экспериментальным разделением областей были изучены бифуркации. Аналогичным образом были проведены эксперименты в ППР в работе Видала и др. [213—217] для исследования хаотического поведения реакции (см. разд. 3.3).

В работе Орбана и др. [156] (см. разд. 3.3) было показано, что в очень ограниченных пределах скорости потока и концентраций вводимых компонентов системы Б—Ж с участием в качестве катализаторов $Mn(II)$ или $Ce(III)$ наблюдаются колебания потенциалов как платинового, так и бромид-селективного электродов.

Исследования реакции Б—Ж в ППР проводились также Бар-Эли и Гейзелером [31, 81—83], Де Кеппером и Буассонадом [52], Хадсоном и Манкином [99], а модель, предложенная Ивамото и Сено [103], основана на результатах исследований реакции Б—Ж в ППР.

Эксперименты Накашима и Савада [141] были проведены с двумя спаренными ППР.

3.4.2. Окисление хлоритом в ППР. Для осуществления колебательных режимов в этих реакциях необходимы условия, осуществляемые в ППР; поэтому все реакции окисления хлоритом были исследованы в таких реакторах.

3.4.3. Другие эксперименты в ППР. Крук и др. [48] обсудили процесс ферментации и роста дрожжей в ППР, содержащем питательную среду, которая состояла из глюкозы, витаминов и неорганических веществ. Обозначив концентрацию клеток X , концентрацию субстрата

(питательной среды) S , авторы составили модель из двух нелинейных дифференциальных уравнений первого порядка, решения которых дают длительные колебания как X , так и S . В частности, были показаны случаи одного и двух предельных циклов.

В работе Вайенаса и др. [209] приведены результаты экспериментального исследования реакции окисления этилена на поликристаллической пленке платины в ППР, а затем была предложена модель, объясняющая экспериментально наблюдаемые колебательные явления [210]. Описаны также колебания в процессе окисления пропана в ППР [124].

Колебательные изменения в процессе реакции каталитического разложения пероксида водорода в присутствии $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ в азотнокислом растворе, происходящей в ППР, были изучены в работе Виргеса [219] и определены критические значения скорости реакции, которые приводят к колебаниям температуры и конверсии. Сравнение экспериментальных значений с результатами расчетов показывают большие отклонения рассчитанных величин амплитуды колебаний температуры от экспериментальных. Лучшее совпадение теории с экспериментом было получено при использовании более совершенной модели, учитывающей выпаривание воды. Хьюго и Виргес [98] провели цифровой анализ изменений температуры и конверсии, исходя из уравнений баланса энергии и массы в безразмерных величинах, и определили колебательный характер изменения амплитуды температуры.

Мортон и Гудман [132, 133] исследовали окисление CO в ППР (см. разд. 3.5.1 и 3.5.10).

Кахлерт с сотр. [111] предложили упрощенную модель для нестехиометрической реакции в ППР, демонстрирующей хаотические колебания.

3.5. Реакции на твердых катализаторах

Исследование реакций, катализируемых твердыми катализаторами (гетерогенный катализ), развивались без особого взаимодействия с широко проводимыми исследованиями гомогенных реакций, таких, как система Б—Ж. Эти реакции обобщены в табл. 9 и сгруппированы

Реакция	Катализатор	Литература
Окисление CO Периодические колебания	Pt Pt Pt Pt/ γ -Al ₂ O ₃ Pt Pt Pt, Pd Pd Pd, Ir	Бойд и др. [35] Буайон и др. [37] Кейл и Вике [113] Лайо и Вольф [122] Мортон и Гудман [133] Заиг [225] Сэйлс и др. [177] Раджагопалан [165] Тернер и др. [208]
Хаотические колебания	Pt Pt/Al ₂ O ₃ Pd/ α -Al ₂ O ₃ Pd	Ратуски и др. [171] Ратуски и Главачек [169, 170] Главачек и Ратуски [96] Йонсен и Рей [105] Раджагопалан [165]
Окисление H₂ Периодические колебания	Pt Pt Pt, Pd Pd	Касемо и др. [112] Вике и др. [218] Раджагопалан [165] Раджагопалан и др. [164]
Хаотические колебания	Ni Ni Ni [Me]	Куртанек и др. [119, 120] Солт и Масел [179] Шмиц и др. [181] Чумаков и др. [22] Йенсен и Рей [105, 106]
Восстановление NO Периодические колебания Хаотические колебания	Pt Pt	Гегедус и др. [94] Адлок и др. [29]
Окисление метанола	Pd	Егер и др. [104]
Окисление этилена	Pt	Вайенас и др. [209]
Гидрирование этилена	Ni—Al ₂ O ₃	Нияма и Сузуки [143]
Окисление пропилена Хаотические колебания	Pt	Шейнтух и Лусс [187]
Окисление бутана Периодические колебания Хаотические колебания		Каприо и др. [41] Йенсен и Рей [105, 106]
Окисление циклогексана Периодические колебания Хаотические колебания	Цеолит KY	Ухарский и др. [21] Йенсен и Рей [105, 106]

в настоящем разделе по типу субстрата, участвующего в колебательной реакции.

3.5.1. Окисление монооксида углерода. Теоретическое и экспериментальное исследование реакции окисления СО было проведено в работе Бонда и др. [35]. Было обнаружено поведение типа предельного цикла, соответствующее модели Янга [219a], и проведена экспериментальная регистрация интенсивности света колебаний пламени смеси сухого СО и O_2 .

В работе Буайона и др. [37] реакция окисления СО на Pt изучалась как возможная экспериментальная иллюстрация модели Такудиси и др. [191] (см. разд. 3.5.10). Результаты расчета этой модели способом Монте-Карло сравнивались с результатами расчета цифровым методом.

Эртл и др. [63] выявили, что на колебательное поведение реакции каталитического окисления СО на поверхности Pt влияет обратимое изменение поверхности катализатора.

Колебания в реакции окисления СО на платиновом катализаторе в трубчатом реакторе при изотермических условиях были изучены Кейлом и сотр. [218]; было показано, что при малых и больших содержаниях СО кинетика реакции может быть однозначно описана соотношением Ленгмюра — Хиншельвуда.

При исследовании окисления СО на катализаторе Pt/ γ - Al_2O_3 в работе Лайо и Вольфа [122] показано, что на колебания влияют температура и отношение концентраций O_2 /СО. При этом наблюдаются различные эффекты для свежего, бывшего в употреблении и отравленного катализатора.

Для исследования окисления СО в работе Мортон и Гудмана [133] была выбрана система, состоящая из СО, кислорода и бутена. Исследования проводились в ППР, содержащем платиновый катализатор. Экспериментально были определены пределы температуры и подаваемой концентрации бутена, соответствующей различной скорости потока, а также области существования колебаний. Для фиксированных температуры ($150^\circ C$) и концентрации подаваемого бутена (1%) были описаны различные типы колебаний концентраций СО, O_2 и CO_2 в зависимо-

сти от увеличения скорости потока. Была предложена математическая модель, состоящая из четырех нелинейных уравнений, соответствующая различным комбинациям параметров. Решение модели дает колебания типа предельного цикла.

Модель была использована как для обнаружения колебаний, полученных в эксперименте, так и для объяснения некоторых наблюдений, описанных в литературе.

В результате исследования окисления СО на платиновой ленте в работе Занга [225] было сделано заключение, что колебания появляются в результате наличия гетерогенных примесей.

В работе Сэйлса и др. [177] была проверена гипотеза, состоящая в том, что колебания скорости накопления СО₂ частично являются причиной попеременного окисления и восстановления поверхностного слоя платины или палладия.

Тернер и др. [208] исследовали скорость образования СО₂ на палладиевом и иридиевом катализаторах аналогично более раннему исследованию этой реакции на платиновом катализаторе. При изменении температуры газа были зарегистрированы изменения колебаний в окислении СО по изменению температуры катализатора.

При исследовании окисления СО на палладиевой проволоке и Н₂ на платиновой и палладиевой проволоке (Раджагопалан [165]) были обнаружены колебания с одним пиком и со множеством пиков в каждом цикле, а также хаотические колебания. Было показано, что для окисления СО характерны короткие периоды порядка секунд, тогда как периоды окисления водорода изменялись от минут до часов. Предложенная авторами математическая модель дает результаты, очень близкие к экспериментальным.

Реакцию окисления СО исследовали Йенсен и Рей [105], Раджагопалан [165], Ратуски и др. [171], Ратуски и Главачек [96, 169, 170]; во всех исследованиях наблюдались хаотические колебания (см. разд. 3.5.11).

3.5.2. Окисление водорода. Касемо и др. [112] описали экспериментальную систему, используемую для исследования каталитических реакций, в которой изучалось поведение газа в непосредственной близости от катализа-

тора. Этим способом было изучено окисление водорода на поликристаллическом платиновом катализаторе; были зафиксированы колебания концентрации H_2 .

Раджагопалан и др. [164], основываясь на данных Куртанека [119, 120], подтвердили наличие колебаний скорости реакции в процессе окисления водорода на проволоке, при этом температура катализатора сохранялась постоянной. Был сделан вывод, что колебания скорости реакции окисления водорода на металлическом катализаторе связаны с попеременным окислением и восстановлением поверхности катализатора, как это ранее предполагал Куртанек [119, 120] (см. разд. 3.5.11). О работе Раджагопалана [165] по изучению окисления H_2 см. разд. 3.5.1.

Результаты исследования колебаний в процессе окисления водорода на платиновом катализаторе представлены в работе Вике и др. [218]. Было показано, что колебания температуры катализатора при различных концентрациях кислорода отличаются друг от друга. Продолжая обсуждение механизма колебаний, авторы провели сравнение результатов исследований окисления H_2 с исследованиями окисления CO.

Хаотические колебания в процессе окисления водорода были описаны в работах Куртанека [119], Солта и Масела [179], Шмица и др. [181], Чумакова и др. [22], Йенсена и Рея [105, 105] (см. разд. 3.5.11).

3.5.3. Восстановление оксида азота монооксидом углерода. В работе Гегедуса и др. [94] в подаваемом над платиновоглиноземным катализатором потоке смеси NO, CO и O_2 периодически изменялось стехиометрическое соотношение компонентов, так что происходило переключение условий от окислительных к восстановительным и обратно. В процессе исследования измерялись концентрации веществ на поверхности катализатора и было найдено, что они изменяются в колебательном режиме. Эти результаты рассматривались авторами как доказательство того, что явления, происходящие на поверхности катализатора, определяют соответствующие изменения характеристик системы.

В работе Адлока и др. [29] были исследованы хаотические колебания (см. разд. 3.5.11).

3.5.4. Окисление метанола. Окисление метанола до CO_2 и H_2O на нанесенном палладиевом катализаторе сопровождается колебаниями. Егер и др. [104] измеряли температуру катализатора в различные промежутки времени; они описали периодические и сложные колебания температуры.

3.5.5. Окисление этилена. Окисление этилена на поликристаллической платине в ППР было изучено экспериментально в работе Вайенаса и др. [209]; предложена математическая модель для объяснения наличия колебательного поведения системы [210]. Чанг и Алуко [42] полагают, что эти результаты неправильны, однако Вайенас и сотр. [211] устранили указанное противоречие на основе анализа совокупности теоретических и физических доказательств.

3.5.6. Гидрирование этилена. При исследовании гидрирования этилена над катализатором $\text{Ni—Al}_2\text{O}_3$ Нияма и Сузуки [143] обнаружили колебания температуры частиц. Обнаружены также колебания температуры подложки катализатора и колебания конверсии при исследовании системы из множества частиц в проточном реакторе с уплотненной подложкой катализатора.

3.5.7. Окисление пропилена. Хаотические колебания обнаружены в реакции окисления пропилена в работе Шейнтуха и Лусса [187] (см. разд. 3.5.11).

3.5.8. Окисление бутана. В работе Каприо и др. [41] рассмотрена зависимость окисления бутана от температуры и времени пребывания в ППР. При этом отмечены различные колебания. В этой же реакции Йенсен и Рей [105, 106] исследовали хаотические колебания (см. разд. 3.5.11).

3.5.9. Окисление циклогексана. Ухарский и сотр. [21] описали колебания концентрации CO_2 при окислении циклогексана на цеолите KУ. В этой же реакции обнаружены хаотические колебания (Йенсен и Рей [105, 106]; см. разд. 3.5.11).

3.5.10. Теоретические модели. Рассматривая модели, основанные на механизмах Ленгмюра — Хиншельвуда

(эти механизмы предполагают наличие адсорбированных соединений, действующих как буфер), Линч и Ванке [126] указали на различия между предсказаниями общей модели и ранее предложенных ее упрощенных вариантов. Они показали, что упрощения в значительной степени искажают предсказания.

Для того чтобы изучить класс механизмов гетерогенно-каталитических изотермических реакций в ППР, Мортон и Гудман [132] провели анализ устойчивости и бифуркаций простых моделей. Было найдено, что уравнения баланса массы согласуются с решениями типа предельного цикла. Показано, что при определенных значениях параметров модель элементарной стадии со стехиометрией окисления СО обладает колебательным поведением.

В развитие методов исследования бифуркационного поведения в трубчатых реакторах Йенсен и Рей [108] рассмотрели детально эти методы и описали получаемые при бифуркационном анализе периодические колебательные решения.

Такудис и др. [191] предложили модель для бимолекулярной реакции Ленгмюра — Хиншельвуда с появляющимися на отдельной стадии реакции двумя свободными местами на поверхности. Предполагается, что имеет место конкуренция при адсорбции поверхностью двух хемисорбирующихся соединений. Было найдено, что в случае двумерной модели, в которой в качестве параметров использованы скорости реакций, обнаруживаются колебания в системе. Рассмотрены также бифуркации этой модели. Такудис и др. [192] описали метод получения необходимых и достаточных условий для наличия колебательных решений в реакциях на поверхности при постоянной температуре и разработали аналитический метод для бифуркационного анализа периодических решений.

Простая физическая модель для объяснения колебательных явлений при окислении СО над Pt, Pd и Ir катализаторами была представлена в работе Сэйлса и др. [178]. Эта модель основана на кинетической схеме, включающей для реакции механизм Ленгмюра — Хиншельвуда и попеременное окисление и восстановление катализатора. Показано, что результаты расчета модели,

состоящей из системы этих трех дифференциальных уравнений (окисление СО), согласуются с экспериментальными наблюдениями.

В работе Сахла [196] предложена модель, состоящая из трех дифференциальных уравнений и учитывающая два различных места для адсорбции кислорода.

Шейнтух [185] проанализировал кинетический механизм колебаний, включающий в качестве переменных концентрации поверхностного оксида и реагентов в газовой фазе. Было показано, что в зависимости от условий может быть достигнуто асимметричное состояние поверхности оксида. Было установлено, что это асимметричное состояние устойчиво, кроме области вблизи точки бифуркации, где возможны колебательные решения. Была создана математическая модель. Шейнтух и Писмен [188] изучали наличие негомогенных состояний поверхности для трех колебательных кинетических моделей, т. е. автокаталитической переменной газовой фазы, автокаталитической переменной поверхности и двух переменных поверхности. В работе Шейнтуха [186] также проанализирован кинетический механизм колебаний, использующий в качестве переменных две поверхностные концентрации, проведены расчет предлагаемой модели механизма и его обсуждение.

Математическая модель окисления СО и H_2 была представлена в работе Раджагопалана [165] (см. разд. 3.5.1).

Модель, состоящая из трех дифференциальных уравнений, рассмотрена в работе Зюдаса [226], который получил как периодические, так и хаотические колебания (см. разд. 3.5.11).

При исследовании хаотических колебаний предложены математические модели для реакции окисления водорода в работах Чумакова и др. [22], Шмица и др. [181] (см. разд. 3.5.11).

3.5.11. Хаотические колебания в реакциях на твердых катализаторах. При исследовании окисления СО в трех различных устройствах (наполненный платиной рециркуляционный реактор, трубчатый реактор с уплотненной подложкой и решетчатая матрица) Ратуски и др. [171]

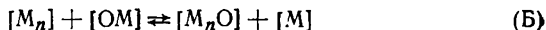
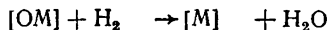
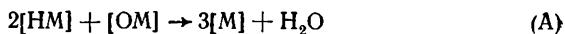
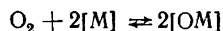
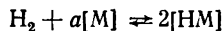
наблюдали хаотические изменения высоких температур вводимого потока.

Ратуски и Главачек [169] представили две математические модели для того, чтобы показать, что влияние адсорбированных соединений на скорость изометрической каталитической реакции может привести к сложной динамической схеме поведения, включающей множественность стационарных состояний и колебательные состояния. Из этих моделей невозможно рассчитать множественные и хаотические колебания. Позже те же авторы исследовали окисление СО на катализаторе Pt/Al₂O₃ и при этом наблюдали изменения колебаний, соответствующие изменению температуры входящего потока [170]. В ограниченной области они наблюдали хаотические колебания. Эксперимент показывает, что причиной хаотических колебаний является взаимодействие двух колебательных процессов.

Главачек и Ратуски [96] исследовали окисление СО на решетчатой матрице α -Al₂O₃, импрегнированной палладием. Измеряя температуру катализатора и конверсию на выходе в широкой области температур и концентраций СО на входе, они наблюдали колебания конверсии на выходе, включая и хаотические. При высоких температурах на входе хаотические колебания становились все более «симметричными» и исчезали.

Куртанек и др. [119, 120] наблюдали хаотические колебания постоянной разности потенциалов и концентрации O₂ при окислении водорода на никелевой фольге в ППР. Они предположили, что колебания вызываются циклическим окислением и восстановлением поверхности.

Чумаков и др. [22] исследовали реакцию окисления H₂ на металлическом катализаторе [M]. Схема реакции была представлена в следующем виде:



где [M_n] — ближайший слой поверхности катализатора.

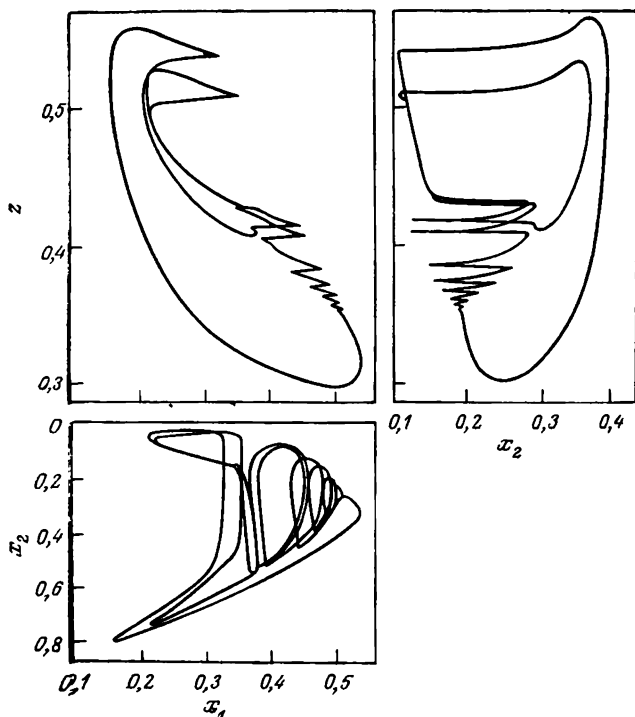


Рис. 57. Сложный предельный цикл модели Чумакова, Слинько, Беляева [22].

Математическая модель, соответствующая схеме реакции, имеет вид

$$dx/dt = k_1(1 - x - y)^2 - k_{-1}x^2 - 2k_3x^2y$$

$$dy/dt = k_2(1 - x - y)^2 - k_4y - k_3x^2y$$

$$dz/dt = e(y(1 - z) - az(1 - x - y))$$

Авторы пришли к выводу, что наличие хаотических колебаний указывает на то, что кинетическая модель каталитической системы включает уравнения более высокого, чем второй, порядка (рис. 57).

Солт и Масел [179] измеряли хаотические колебания температуры при окислении водорода на никелевой фольге. Исследовано влияние предварительной обработ-

ки поверхности прокаливанием, что приводит к самоподдерживающимся колебаниям (автоколебаниям).

Адлок и др. [29] рассматривали восстановление NO монооксидом углерода на поликристаллической платиновой ленте в открытой системе. Авторы пришли к выводу, что колебания (даже хаотические) являются результатом взаимодействия адсорбированных газов поверхностью.

Шейнтух и Лусс [187] изучили изотермическое окисление пропилена на платиновой проволоке и обнаружили хаотические колебания.

Хаотические колебания в процессе реакций окисления бутана, циклогексана, водорода и монооксида углерода были описаны в работе Йенсена и Рея [105]. Была предложена [106] и впоследствии изучена [107] новая модель, на основании которой эти колебания могут быть предсказаны.

Хаотические колебания наблюдал также Раджагопалан [165] при окислении CO и H_2 (см. разд. 3.5.1).

При исследовании окисления водорода на никелевом катализаторе Шмиц и др. [181] обнаружили колебания, в том числе периодические со множеством пиков и хаотические.

В работе Зюдаса [226] исследовалось динамическое поведение газовых реакций на твердых катализаторах. Предложена модель, состоящая из трех обычных дифференциальных уравнений, в результате анализа которой получены колебания со многими пиками и хаотические колебания. Хаотические колебания получаются в конце бифуркаций одного пика к 2, 3, 4 и 8 пикам.

3.6. Колебания в гликолизе

Учитывая известные экспериментальные исследования активирования и ингибирования ферментов метаболитами, Термониа и Росс [194, 195] усовершенствовали схему реакции гидролиза, объединяющую фосфофруктокиназную и пируваткиназную реакцию. Используя цифровой анализ кинетических уравнений, они подтвердили наличие колебаний концентраций фруктозо-6-фосфата, пирувата, фосфоенолпирувата, фруктозо-1,6-дифосфата и ADP.

Развивая механизм Хиггинса фосфофруктокиназной реакции в гликолитическом цикле, в котором реализуется периодическое поступление значительного количества фруктозо-6-фосфата, Термониа и Росс [196] создали математическую модель и расчетным путем получили подходящее решение.

В нескольких работах было показано значение (действенность) диссипативной химической энергии. Рихтер и Росс [172] рассмотрели в качестве главного гликолитического механизма фосфофруктокиназную реакцию, преобразующую фруктозо-6-фосфат во фруктозо-1,6-дифосфат. Исходя из модели гликолиза Селькова (см. первую часть настоящей книги), Рихтер и сотр. [174] пришли к выводу, что гликолитическая система эффективна для преобразования химической энергии. В работе [173] Рихтер и Росс вновь высказали предположение, что механизм, генерирующий колебания в гликолизе, может эволюционировать так, что будет уменьшаться диссипация свободной энергии.

Голдбеттер и Вениератос [85] провели анализ влияния кооперативности действия ферментов в математической модели колебательной гликолитической реакции с активированием продуктом. Ими было установлено соотношение между неустойчивостью и значением коэффициента Хилла в аллостерической модели для фосфофруктокиназы.

Малкова и др. [11] провели моделирование открытой двухсубстратной реакции, катализируемой фосфофруктокиназой *E. coli*, и определили параметры, при которых наблюдаются колебания.

В качестве модели, объясняющей колебания в ферментативной реакции, в работе Чая [43] была предложена модель, основанная на механизме обратной связи градиента протонов, проникающих сквозь мембрану. Активность ключевого фермента в реакции зависит от pH во внутреннем отделении. Были обнаружены предсказываемые моделью колебания значения pH, а также активности фермента и концентрации субстрата. В работе Чая и Чо [44] эта концепция была расширена и расчетным путем были получены подобные экспериментальным колебания компонентов ферментативных реакций.

3.6.1. Хаотические колебания в гликолизе. Рассмотрев раннюю модель Селькова (см. первую часть книги) и предположив, что в системе осуществляется постоянное перемешивание, Томита и Даидо [201] получили хаотическое поведение системы.

3.7. Реакции, катализируемые пероксидазой

При анализе колебаний в катализируемом пероксидазой аэробном окислении NADH Федькина и др. [70] экспериментально зарегистрировали колебания концентрации пероксидазного соединения Co(III) , O_2 и NADH. Они исследовали, как изменяются колебания под действием температуры.

3.8. Разложение дитионита натрия

Для этих реакций, по-видимому, в последнее время нет публикаций.

3.9. Бимолекулярная модель

Для бимолекулярной модели Гиллеспи и Мангел [84] предложили вероятностную формулировку кинетики и представили объяснение для предельного цикла.

Джха и Прасад [109] провели анализ устойчивости этой реакции и пришли к известным результатам (см. ч. I).

3.10. Абстрактные системы реакций

Приложения этих моделей (см. ч. I) многочисленны как в теоретических, так и экспериментальных исследованиях (см. разд. 3.3.5, 3.4.3, 3.5.11 и 3.6.1).

3.11. Некаталитические реакции

Некаталитические реакции со времени их открытия в конце семидесятых годов (см. первую часть книги) стали объектом многочисленных исследований. Были проведены эксперименты с несколькими системами с различными субстратами. Эти реакции обобщены в табл. 10.

Таблица 10. Некаталитические реакции

Субстрат	Литература
Пирогаллол	Амета и Кандиа [30]
Различные органические соединения	Шопен-Дюма [45]
1,4-Циклогексантион (тетрагидрохинон)	Фараж и Джаник [67—69]
Натриевая соль 3-ализариисульфоновой кислоты	Гупта и др. [88]
Салициловая кислота	Гупта и Сринивасулу [89]
5-Сульфосалициловая кислота	
3,4-Диметоксибензальдегид	{ Миттал и др. [131]
Гидрохинон	{ Наир и др. [140]
Динатриевая соль 4,5-дигидрокси-1,3-бензолдисульфоновой кислоты (тайрон)	Наир и др. [13, 136]
Пирокатехин	Наир и др. [137]
Гидрохинон и нитрофенолы	Наир и др. [138]
(Me ₆ [14]- <i>цис</i> -диен-N ₄ (ClO ₄) ₂ [комплекс с Cu(II)])	Наир и др. [139]
	{ Яцимирский и др. [23]
	{ Кольчинский и Яцимирский [10]

Амета и Кандиа [30] исследовали кинетические колебания в системе пирогаллол — KBrO_3 — H_2SO_4 при 20°C в зависимости от концентраций реагентов. Было отмечено, что индукционный период увеличивается при увеличении концентрации пирогаллола и уменьшается при увеличении концентрации бромата калия или серной кислоты.

Шопен-Дюма [45] предложил два критерия выбора субстратов для некаталитических колебательных реакций. Эти два критерия основаны на величинах потенциалов анодного окисления и различных механизмах окисления. Исходя из этих двух критериев, были отобраны и обобщены в таблицах многие органические соединения.

Колебания концентрации бромид-ионов и величины редокс-потенциала в процессе реакций некаталитического окисления 1,4-циклогексантиона броматом в растворах серной, азотной [67], хлорной и ортофосфорной [68] кислот были зарегистрированы в работе Фаража и Джаника. В этих системах нет необходимости в катализаторах, таких, как редокс-пара Ce(IV)/Ce(III) или Mn(III)/

/Mn(II) в реакции Б — Ж. При исследовании этих систем Фараж и Джаник [69] показали, что частота и амплитуда колебаний зависят от температуры, перемешивания и кислорода.

Исследование колебаний редокс-потенциала в каталитической и некаталитической реакции окисления натрия соли 3-ализаринсульфоновой кислоты броматом калия в H_2SO_4 было проведено Гупта и др. [88], ими также предложен механизм реакции. Гупта и Сринивасулу [89] описали результаты сравнительного исследования колебательного поведения в системе, состоящей из салициловой кислоты или 5-сульфосалициловой кислоты, бромата и серной кислоты в присутствии и в отсутствие катализаторов. Показано, что используемый в качестве катализатора ферроин (железо(II)-1,10-фенантролин-сульфат) в значительной степени усиливает колебания концентрации 5-сульфосалициловой кислоты.

Миттал и др. [131] описали новую реакцию, которая представляет собой некаталитическое окисление 3,4-диметоксибензальдегида броматом в кислой среде, в процессе которого имеют место колебания редокс-потенциала. В 1982 г. Наир и сотр. [140] также обнаружили колебания в некаталитической реакции окисления 3,4-диметоксибензальдегида броматом в водной кислой среде.

Наир и сотр. [13, 136] зарегистрировали колебания потенциала в перемешиваемой закрытой системе, состоящей из гидрохинона и бромата в разбавленной H_2SO_4 , в присутствии (реакция Б — Ж) и в отсутствие (некаталитическая реакция) катализатора (Mn(II), Ce(III) или ферроина). Даны оптимальные концентрации компонентов для осуществления колебаний и предложен возможный механизм. В работе Наира и др. [137] исследована также некаталитическая колебательная реакция в системе динатриевая соль 4,5-дигидрокси-1,3-бензолдисульфоновой кислоты (тайрон)/ BrO_3^-/H_2SO_4 . Реакция была воспроизведена в присутствии катализатора (реакция Б — Ж), и было найдено, что при введении в систему катализатора могут вновь появиться колебания после окончания некаталитической колебательной реакции. Наир и др. [138] описали колебания редокс-потенциала при окислении пирокатехина броматом калия в среде H_2SO_4 . Однако эти колебания осуществляются только в ограни-

ченных пределах концентраций компонентов и после длительного индукционного периода. Затем Наир и др. [139] описали колебания в некаталитических реакциях окисления броматом гидрохинона и нитрофенолов. Введение в систему катализаторов реакции Б—Ж приводит к увеличению общего числа колебаний и сокращению индукционного периода. С другой стороны, эти реакции прекращаются при перемешивании.

Яцимирский и др. [23] и Кольчинский и Яцимирский [10] обнаружили колебания при некаталитическом окислении комплекса меди с макроциклическим лигандом Me_6 [14]-*цис*-диен- N_4 , т. е. комплекса $\text{Cu}(\text{cd})(\text{ClO}_4)_2$; зарегистрированы колебания окислительно-восстановительного потенциала и концентрации бромид-ионов, измеренной при помощи бромид-селективного электрода. Хотя были зафиксированы колебания в системе $\text{KBrO}_3/\text{Cu}(\text{cd})(\text{ClO}_4)_2$, в системах с участием $\text{Cu}(\text{td})(\text{ClO}_4)_2$ и $\text{Cu}(\text{teta})(\text{ClO}_4)_2$, где (td) и (teta) — макроциклические лиганды Me_6 [14]-*транс*-диен- N_4 и *мезо*- Me_6 [14]-ан- N_4 соответственно, колебания не обнаружены.

3.12. Окисление хлоритом

В последние годы проведено много работ, целью которых было систематическое обозначение гомогенных осцилляторов. Так же как другие осцилляторы названы иодатными (реакции Брея — Либавски и Бриггса — Раушера) и броматными (реакции Белоусова — Жаботинского), новые реакции названы хлоритными осцилляторами. Предварительная классификация хлоритных осцилляторов дана в работе Орбана и др. [153].

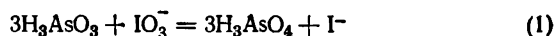
В этой главе новые реакции разделены на группы в соответствии с названиями подразделов, см. также табл. 11.

3.12.1. Окисление арсенита. Де Кеппер и др. [54] описали гомогенную колебательную реакцию в ППР, объединяющую автокаталитическое окисление арсенита иодатом IO_3^- с автокаталитической реакцией $\text{ClO}_2^- \rightarrow \text{IO}_3^-$. Наблюдаются колебания концентраций как I_2 , так и I^- , причем концентрация последнего в каждом цикле меняется более чем в 10^5 раз. Эта арсенит-иодат-хлоритная система получена из двух отдельных реакций. Окисление

Таблица 11. Окисление хлоритом

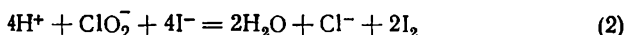
Система	Компоненты		Литература
H_3AsO_3	IO_3^-	ClO_2^-	Де Кеппер и др. [54, 55] Грибшюу и др. [87]
I_2		ClO_2^-	Грант и др. [86]
I^-		ClO_2^-	Датео и др. [50]
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ («пакетиные» колебания)	IO_3^-		Де Кеппер и др. [56]
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	IO_3^-	ClO_2^-	Орбан и др. [154]
SO_3^{2-}	IO_3^-	ClO_2^-	То же
Аскорбиновая кислота	IO_3^-	ClO_2^-	»
$\text{CH}_2\text{O} \cdot \text{HSO}_2\text{Na}$	IO_3^-	ClO_2^-	»
$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	IO_3^-	ClO_2^-	»
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$	I^-	ClO_2^-	Орбан и др. [156]
$\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$	I_2	ClO_2^-	То же
SO_3^{2-}	I_2	ClO_2^-	»
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	I_2	ClO_2^-	»
MnO_4^-	IO_3^-	ClO_2^-	»
$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	Без иода	ClO_2^-	Орбан и др. [155]
Хаотические колебания			Орбан и Эпштейн [158]
$\text{Fe}(\text{II})$ (нет колебаний)		Неката- литиче- ская реакция	Орбан и Эпштейн [159]

арсенита иодатом, реакция автокаталитическая по иодиду, имеет вид

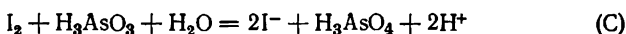
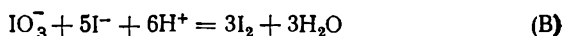
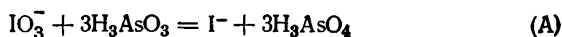


Это бистабильная система. Она объединяется со второй

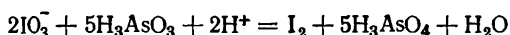
реакцией, автокаталитической по молекулярному иоду и осуществляющей обратную связь:



Следовательно, хлорит вводят в систему для того, чтобы индуцировать колебания. Для определенной области начальных концентраций KIO_3 , NaClO_2 и As_2O_3 были зафиксированы колебания концентрации иодид-ионов. Обсуждение системы арсенит — иодат — хлорит было в дальнейшем проведено в работе Де Кеппера и др. [55]. Согласно данным работы [62а], окисление арсенита иодатом в кислой среде включает три необратимых процесса:



Общая стехиометрия равна $2(\text{B}) + 5(\text{C})$ или $\text{A} + \text{B} + 2(\text{C})$:



Уравнения модели даны в виде

$$dx_1/dt = -r_A - r_B + k_0(x_{10} - x_1)$$

$$dx_2/dt = r_A - 5r_B + 2r_C + k_0(\alpha x_{10} - x_2)$$

$$dx_3/dt = 3r_A - r_C - (k_s + k_0)x_3$$

$$dx_4/dt = -3r_A - r_C + k_0(x_{40} - x_4)$$

где $x_1 = \text{IO}_3^-$, $x_2 = \text{I}^-$, $x_3 = \text{I}_2$, $x_4 = \text{H}_3\text{AsO}_3$, а скорости реакций равны

$$r_A = k_A x_1 x_4$$

$$r_B = k_{B1} [\text{H}^+]^2 x_1 x_2 + K_{B2} [\text{H}^+]^2 x_1 x_2^2$$

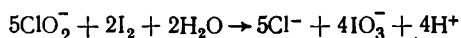
$$r_C = k_C x_4 x_3 / [\text{H}^+] x_2$$

Здесь k_0 — величина, обратная времени осуществления реакции τ , а α — это фракция иодида, находящаяся в виде примеси к иоду. Константа скорости k_C — константа скорости ассоциации первого порядка (скорости убыва-

ния иода). Шесть независимых параметров представлены в виде k_A , k_{B1} , k_{B2} , k_C , k_s , α , а зависимые параметры — это k_0 , x_{10} , x_{40} и $[H^+]$.

Грибшюу и др. [87] изучали химические волны в реакции окисления арсенита иодатом в кислой среде.

3.12.2. Окисление молекулярного иода. Грант и др. [86] исследовали реакцию окисления молекулярного иода хлоритом и установили, что стехиометрия реакции между ClO_2^- и I_2 при pH 2—5 и низкой концентрации I^- выражается уравнением



Кинетика этой реакции исследовалась методом струйной спектрометрии при постоянной ионной силе. Механизм реакции включает образование ключевого интермедиата $IClO_2$ в результате реакции между ClO_2^- и I_2 , I_2OH^- и IOH_2^+ . Для реакции $I_2 + H_2O \rightarrow IOH_2^+ + I^-$ определены константы скорости.

3.12.3. Новые восстановители. Орбан и др. [154] исследовали реакции, для которых общим является наличие *хлорита и иодата*. Однако вместо *арсенита* в этих реакциях могут быть использованы другие различные *восстановители* или субстраты. В ППР с $NaClO_2$ и KIO_3 могут взаимодействовать и одноэлектронные (ферроцианид) и двухэлектронные (тиосульфат) восстановители. Кроме H_3AsO_3 субстратами, участие которых в этих системах приводит к колебаниям, могут быть аскорбиновая кислота, $K_4[Fe(CN)_6]$, Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, $CH_2O \cdot HSO_2Na$ и малоновая кислота с KI . В этих системах наблюдались колебания концентрации иодид-ионов и редокс-потенциала.

3.12.4. Гетерогенная система (бромат — водород — платина — кислота). В реакции типа реакции Б—Ж, органический субстрат в которой заменен водородом, а катализатор — платиной, Орбан и Эпштейн [157] зафиксировали колебания потенциала. Однако колебательный процесс имеет место только на поверхности платинового катализатора аналогично тому, как это происходит в реакциях окисления монооксида углерода [113] или этилена [209] на платиновой поверхности. Компоненты сис-

темы: H_2SO_4 , KBrO_3 (или KIO_3 , или NaClO_2). Были зафиксированы колебания потенциала в таких случаях: 1) при выключении перемешивания, 2) при добавлении Ce(IV) в качестве инициатора, 3) при добавлении ванадия (IV) в качестве инициатора.

В системе иодат — водород — платина — кислота область колебаний, как было найдено, очень ограничена и чувствительна к физическим параметрам. В тех же условиях колебания не наблюдаются, если использовать в качестве инициаторов такие анионы, как $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ и MnO_4^- .

3.12.5. Автокаталитическая реакция хлорит — иодат в ППР. Датео и др. [50] исследовали реакцию между хлоритом и иодатом в кислом растворе в ППР в широкой области значений скорости потока, pH, вводимых концентраций хлорита и иодида. Было найдено, что система обладает бистабильностью и при высоких концентрациях $[\text{ClO}_2^-]$ и $[\text{I}^-]$ ее поведение характеризуется устойчивыми колебаниями. Реакция $\text{ClO}_2^- + 4\text{I}^- + 4\text{H}^+ = \text{Cl}^- + 2\text{I}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$ является ключевой и приводит к наблюдаемым явлениям. Эта реакция автокаталитическая по молекулярному иоду и ингибируется иодидом. Буассонад и Де Кеппер (1980 г.) показали наличие бистабильности и колебаний в этой системе при помощи модели «фазовой диаграммы крестообразной формы» и обсудили возможные топологические конфигурации для различных скоростей потока и k_0 .

3.12.6. Реакция хлорит — тиосульфат без соединений иода. Орбан и др. [155] показали, что реакция между хлоритом и тиосульфатом в ППР сопровождается колебаниями. Были зарегистрированы колебания потенциала платинового электрода. При изменении вводимых концентраций хлорита и тиосульфата и pH раствора (между 2 и 5) и при изменении скорости потока эти периодические колебания меняют форму.

Орбан и Эпштейн [158] исследовали ту же систему и показали, что для различных областей в плоскости концентраций хлорита и тиосульфата наблюдаются хаотические колебания потенциала.

3.12.7. «Пакетные» периодические колебания. Де Кепер и др. [56] обнаружили «пакетные» периодические колебания (колебания редокс-потенциала и потенциала иодид-селективного электрода в отсутствие проточной системы) в реакциях в следующих системах:

Компоненты реакции	Среда
1) ClO_2^- , IO_3^- , I^- , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	
2) ClO_2^- , I^- , $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	H_2SO_4
3) ClO_2^- , IO_3^- , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$	H_2SO_4

Они также описали распространение пространственных волн в реакции с участием $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$, NaI , NaClO_2 , H_2SO_4 и крахмала.

3.12.8. Дополнительные исследования. Орбан и Эпштейн [158] исследовали автокаталитическую реакцию окисления Fe(II) в азотной кислоте в ППР. В этой предварительной работе они не смогли зафиксировать колебания, хотя возможность осуществления колебаний в этой системе не лишена вероятности.

3.13. Разноплановые исследования

Хатами [93] исследовал динамическое поведение системы полного сгорания в условиях появления пламени и его отсутствия и представил технику соответствующего эксперимента. Теоретические расчеты были подтверждены экспериментально. Было найдено, что в зависимости от параметра рециркуляции, объема газовой камеры и времени запаздывания неустойчивость системы проявляется в изменении колебательного поведения давления.

Тоби и Ульрих [197] исследовали окисление CO озоном и для некоторых экспериментальных условий отметили незатухающие колебания хемилюминесценции.

Янг и др. [222] при изучении окисления аскорбиновой кислоты (АА) кислородом в присутствии в качестве катализатора Cu(II) обнаружили колебания АА. Для этой реакции была предложена математическая модель.

Ганапатисубраманиян и Нойес [76] при исследовании разложения пероксида водорода использовали следующие системы:

1) H_2O_2 , H_2SO_4 и Fe(III) (в виде сульфата)

2) H_2O_2 , H_2SO_4 и Fe(II) (в виде сульфата)

и обнаружили колебания давления O_2 .

Лапланте и Потлер [121] наблюдали колебания флуоресценции при постоянном облучении системы 9,10-диметилантрацен/хлороформ. Было найдено, что колебания флуоресценции появляются сразу же после начала реакции. Однако начальные колебания всегда имеют форму хаотических, а периодические колебания получаются после начального периода хаотических колебаний. В некоторых случаях периодические колебания невоспроизводимы даже при воспроизводимости хаотических. Были проведены эксперименты по определению влияния длины волны возбуждения, концентрации субстрата и его особенностей. Механизм возникновения колебаний пока не выяснен.

Обычно колебания в химических системах регистрируются при помощи ион-селективных электродов. В некоторых случаях интерпретации результатов измерений потенциалов противоречивы. Ностициус и др. [148] исследовали величины потенциалов галогенид-селективных электродов в экспериментальных условиях нескольких известных колебательных систем. Они пришли к выводу, что в присутствии гипогалогенитных кислот величина потенциала при концентрации галогенид-ионов ниже пределов растворимости их соли * соответствует концентрации гипогалогенит-ионов независимо от того, присутствуют галогенид-ионы или нет.

При исследовании гидролиза пептидов Слободяникова и др. [189] пришли к выводу, что в этом процессе должны наблюдаться колебания. Найдено, что отношение концентраций субстрат/катализатор должно влиять на характер таких колебаний. Зарегистрированы колебания концентрации аминного азота в процессе гидролиза пептидов и смеси аминокислот.

* Имеется в виду растворимость AgBr . — Прим. перев.

Линч и Эллиот [125] исследовали реакцию CaS в окислительной атмосфере. Шарики сульфида кальция реагировали с кислородом в смеси $\text{Ag}-\text{O}_2$. При некоторых значениях температур и парциального давления окисление CaS в CaO и разложение CaSO_4 приводят к колебаниям.

Томашов и др. [20] при исследовании сплавов хрома с Ru , Os и Ir отметили колебания электрического потенциала.

3.14. Общие модели и математические методы

3.14.1. Двумерные модели. Алексеев и Кольцов [29a] проанализировали трехстадийную каталитическую реакцию, в которой предполагается участие двух интермедиа-тов (x , y). Была предложена модель из трех дифференциальных уравнений с нелинейностью произведения x и y .

Иванов и др. [100] провели моделирование класса реакций Ленгмюра — Хиншельвуда. При анализе математической модели, проведенном в двух измерениях, они получили колебания типа предельного цикла и показали, что влияние адсорбированных соединений на скорость каталитической реакции может проявиться в появлении периодических колебаний.

Назаренко и Сельков [12] предложили двумерную модель для открытой ферментативной реакции, в которой фермент подвергается постоянному синтезу и разложению. Кроме того, Сельков и Назаренко [15] предложили модель с внешним возмущением и получили (графическим путем) колебательные решения.

3.14.2. Трехмерные модели. В работе Тараненко [193], исходя из трехмерной модели, было проанализировано периодическое поведение системы при изменении параметров и было показано наличие колебаний с двойным периодом и хаотических колебаний.

Ивамото и Сено [102] предложили трехмерную математическую модель и проанализировали ее в условиях влияния величин внешних флуктуаций. В 1982 г. Ивамото и др. [101] предложили трехмерную модель для объ-

яснения наблюдаемых в реакциях колебаний с большой и малой амплитудами.

Декроли и Голдбетер [51] разработали модель ферментативной реакции с двумя положительными обратными связями в виде дифференциальных уравнений трехмерной модели и для различных значений параметра K_s — константы скорости первого порядка; они получали один или два предельных цикла, а также хаотическое решение.

3.14.3. Дополнительные исследования. Гейнеман и Пооре [95] усовершенствовали цифровой метод анализа систем в цилиндрических реакторах.

Прокопакис и Сейдер [163] также провели исследование методов цифрового анализа жестких дифференциальных уравнений химических реакций, включая в качестве примера реакцию Б—Ж.

Линч и Ванке [126] показали, что упрощающие допущения в моделях приводят к отклонениям от истинного поведения моделируемой системы.

Селеньи и Винсент [182] рассмотрели четырехферментную систему и предложили для подобных систем формальный анализ.

Теоретические исследования систем Б—Ж и реакций на твердых катализаторах включены в разд. 3.3.2 и 3.5.10 соответственно.

Литература

1. Жаботинский А. М., Заикин А. Н., Ровинский А. Б. — Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, № 2, с. 161—165.
2. Жаботинский А. М., Ровинский А. Б. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 3, с. 386—389.
3. Зуева Т. С., Протопопов Е. В. — Теорет. и эксперим. химия, 1982, т. 18, № 3, с. 364—367.
4. Зуева Т. С., Протопопов Е. В. — Изв. высш. учебн. завед., Химия и хим. технол., 1982, т. 25, № 1, с. 8—10.
5. Зуева Т. С., Сиперштейн И. Н. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 4, с. 550—553.
6. Зуева Т. С., Сиперштейн И. Н. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 2, с. 277—281.
7. Коваленко А. С., Тихонова Л. П. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 3, с. 409—415.

8. Коваленко А. С., Тихонова Л. П., Ройзман О. М., Протопопов Е. В. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 1, с. 46—52.
9. Коваленко А. С., Тихонова Л. П., Яцимирский К. Б. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 4, с. 493—499.
10. Кольчинский А. Г., Яцимирский К. Б. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 4, с. 525—529.
11. Малкова И. А., Попова С. В., Сельков Е. Е. — Биофизика, 1980, т. 25, № 3, с. 503—507.
12. Назаренко В. Г., Сельков Е. Е. — Биофизика, 1981, т. 26, № 3, с. 428—433.
13. Наир П. К. Р., Миттел Э., Сринивасулу К. — Изв. АН СССР, сер. хим., 1980, № 11, с. 1620—1623.
14. Петренко О. Е., Гринчук А. В. — Кинетика и катализ, 1982, т. 23, № 1, с. 22—25.
15. Сельков Е. Е., Назаренко В. Г. — Биофизика, 1981, т. 26, № 1, с. 17—21.
16. Слинько М. Г., Слинько М. М. — Успехи химии, 1980, т. 49, № 4, с. 561—587. (Обзорная статья.)
17. Тараненко А. М. — Деп. ВИНТИ, 1980. (Обзорная статья.)
18. Тихонова Л. П., Заяц В. Я. — Теорет. и эксперим. химия, 1980, т. 16, № 4, с. 548—551.
19. Тихонова Л. П., Коваленко А. С., Яцимирский К. Б. — Теорет. и эксперим. химия, 1981, т. 17, № 3, с. 348—355.
20. Томашов Н. Д., Устинский Е. Н., Чернова Г. П. — Электрохимия, 1981, т. 17, № 7, с. 969—976.
21. Ухарский А. А., Слинько М. М., Берман А. Д., Крылов О. В. — Кинетика и катализ, 1981, т. 22, № 5, с. 1353—1354.
22. Чумаков Г. А., Слинько М. Г., Беляев В. Д. — Докл. АН СССР, 1980, т. 253, № 3, с. 653—656.
23. Яцимирский К. Б., Закревская Л. Н., Кольчинский А. Г., Тихонова Л. П. — Докл. АН СССР, 1980, т. 251, № 1, с. 132—134.
24. Яцимирский К. Б., Тихонова Л. П., Закревская Л. Н., Лампека Я. Д. — Докл. АН СССР, 1981, т. 261, № 3, с. 647—649.
25. Яцимирский К. Б., Тихонова Л. П., Коваленко А. С. — Докл. АН СССР, т. 258, № 4, с. 218—223.
26. Adamcikova L., Sevcik P., Collect. Czech. Chem. Commun., 47, 2333—2335 (1982).
27. Adamcikova L., Sevcik P., Int. J. Chem. Kinet., 14 (7), 735—738 (1982).
28. Adamcikova L., Treindl L., Collect. Czech. Chem. Commun., 41, 3521—3527 (1976).
29. Adlhoch W., Lintz H. G., Weisker T., Surf. Sci., 103, 576—585 (1981).
- 29a. Alekseev B. V., Kol'tsov N. I., React. Kinet. Catal. Lett., 19 (1—2), 15—21 (1982).
30. Ameta S. C., Khandia B. L., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 263, 410—412 (1982).
31. Bar-Eli K., Geiseler W., J. Phys. Chem., 85 (23), 3461—3468 (1981).

- 31a. Beck M. T., Várady Z. B., *Mag. Chem. Foly*, **81**, 519 (1975).
32. Betteridge D., Joslin M. T., Lilley T., *Anal. Chem.* (Wash.), **53** (7), 1064—1073 (1981).
33. Boiteux A., Hess B., Sel'kov E. E., *Curr. Top. Cell. Regul.* (B. L. Horecker and E. R. Stadtman, eds.), **17**, 171—203 (1980). (Обзорная статья.)
34. Bolletta F., Balzani V., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (15), 4250—4251 (1982).
35. Bond J. R., Gray P., Griffiths J. F., Scott S. K., *Proc. R. Soc. London (Ser.)*, **A 381**, 293—314 (1982).
36. Botre C., Lucarini C., Memoli A., *Bioelectrochem. Bioenerg.*, **8**, 201—212 (1981). (A section of *J. Electroanal. Chem.* v. 128.)
37. Bouillon M., Dagonnier R., Dufour P., Dumont M., *Surf.*, **115** (2), L111—L116 (1982).
38. Brisset J. L., *Bull. Union Physiciens*, **75** (629), 371—382 (1980). (Обзорная статья.)
39. Burger M., Körös E., *Magy. Kem. Foly*, **86**, 8—14 (1980).
40. Burger M., Körös E., *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **84** (4), 363—366 (1980).
41. Caprio V., Insola A., Lignola P. G., *Combust. Flame*, **43** (1), 23—33 (1981).
42. Chang H. C., Aluko M., *J. Catal.*, **73** (1), 198—200 (1982).
43. Chay T. R., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **78**, 2204—2207 (1981).
44. Chay T. R., Cho S. H., *Biophys. Chem.*, **15** (1), 9—13 (1982).
45. Chopin-Dumas J., *J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol.*, **78** (5), 461—469 (1981).
46. Cooke D. O., *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 671—681 (1980).
47. Cooke D. O., *Int. J. Chem. Kinet.*, **12**, 683—698 (1980).
47a. Cooke D. O., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **3**, 377 (1975).
48. Crooke P. S., Wei C. J., Tanner R. D., *Chem. Eng. Commun.*, **6** (6), 333—347 (1980).
49. D'Alba F., Serravalle G., *J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol.*, **78**, 131—134 (1981).
50. Dateo C. E., Orban M., De Kepper P., Epstein I. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (2), 504—509 (1982).
51. Decroly O., Goldbeter A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, **79**, 6917—6921 (1982).
52. De Kepper P., Boissonade J., *J. Chem. Phys.*, **75**, 189—195 (1981).
53. De Kepper P., Epstein I. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **104** (1), 49—55 (1982).
54. De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 2133—2134 (1981).
55. De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K., *J. Am. Chem. Soc.*, **103**, 6121—6127 (1981).
56. De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K., Orban M., *J. Phys. Chem.*, **86** (2), 170—171 (1982).
56a. Demas, Diemente, *J. Chem. Ed.*, **50**, 357 (1973).
57. Dutt A. K., Banerjee R. S., *J. Indian Chem. Soc.*, **57**, 751—753 (1980).

58. Dutt A. K., Banerjee R. S., J. Indian Chem. Soc., **58**, 546—549 (1981).
59. Dutt A. K., Banerjee R. S., J. Indian Chem. Soc., **58**, 717—719 (1981).
60. Dutt A. K., Banerjee R. S., Z. Phys. Chem. (Leipzig), **263**, 298—304 (1982).
61. Modelling of Chemical Reaction Systems. Ebert K. H., Deuflihand P., Jager W. (eds.), Proc. an Intern. Workshop, Heidelberg. Fed. Rep. Germany, September 1—5, 1980, Springer Series in Chemical Physics, v. 18 (1981).
62. Edelson D., Int. J. Chem. Kinet., **13**, 1175—1189 (1981).
- 62a. Eggert J., Scharnow B. Z., Elektrochem. Z., **27**, 455—470 (1921).
63. Ertl G., Norton P. R., Ruestig J., Phys. Rev. Lett., **49**, 177—180 (1982).
64. Farage V. J., Janjic D., React. Kinet. Catal. Lett., **15**, 487—491 (1980).
65. Farage V. J., Janjic D., Helvetica Chimia Acta, **63**, 433—437 (1980).
66. Farage V. J., Janjic D., Chimia, **35**, 289—291 (1981).
67. Farage V. J., Janjic D., Chem. Phys. Lett., **88** (3), 301—304 (1982).
68. Farage V. J., Janjic D., Inorg. Chem. Acta Lett., **65** (2), L33—L34 (1982).
69. Farage V. J., Janjic D., Chem. Phys. Lett., **93** (6), 621—624 (1982).
70. Fed'kina V. R., Bronnikova T. V., Ataulakhanov F. I., Stud. Biophys., **82** (3), 159—164 (1981).
71. Fujisaka H., Yamada T., Z. Phys. B, **37**, 265—275 (1980).
72. Furrow S. D., J. Phys. Chem., **85**, 2026—2031 (1981).
73. Furrow S. D., J. Phys. Chem., **86**, 3089—3094 (1982).
74. Furrow S. D., Noyes R. M., J. Am. Chem. Soc., **104** (1), 38—42 (1982).
75. Furrow S. D., Noyes R. M., Richard M., J. Am. Chem. Soc., **104** (1), 42—45 (1982).
76. Ganapathisubramanian N., Noyes R. M., J. Phys. Chem., **85**, 1103—1105 (1981).
77. Ganapathisubramanian N., Noyes R. M., J. Phys. Chem., **86** (16), 3217—3222 (1982).
78. Ganapathisubramanian N., Noyes R. M., J. Phys. Chem., **86**, 5155—5157 (1982).
79. Ganapathisubramanian N., Noyes R. M., J. Phys. Chem., **86**, 5158—5162 (1982).
80. Ganapathisubramanian N., Noyes R. M., J. Chem. Phys., **76**, 1170—1174 (1982).
81. Geiseler W., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **86**, 721—724 (1982).
82. Geiseler W., J. Phys. Chem., **86** (22), 4394—4399 (1982).
83. Geiseler W., Bar-Eli K., Springer Ser. Chem. Phys., **18**, 268—274 (1981).

84. Gillespie D. T., Mangel M., J. Chem. Phys., **75** (2), 704—709 (1981).
85. Goldbetter A., Venieratos D., J. Mol. Biol., **138**, 137—144 (1980).
86. Grant J. L., De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K., Orban M., Inorganic Chem., **21**(6), 2192—2196 (1982).
87. Gribshaw T. A., Showalter K., Banville D. L., Epstein I. R., J. Chem. Phys., **85**, 2152—2155 (1981).
88. Gupta V. K., Nair P. K. R., Srinivasulu K., React. Kinet. Catal. Lett., **18**(1—2), 45—49 (1981).
89. Gupta V. K., Srinivasulu K., React. Kinet. Catal. Lett., **19**(1—2), 193—196 (1981).
- 89a. Gurel, Int. J. Neurosc., **5**, 281 (1973).
90. Hebashi-Kragenbuhl D., Janjic D., Chimia, **36**(3), 123—124 (1982).
91. Habon I., Körös E., Ann. Univ. Sci. Budap. Rolando Eotvos Nominatae, Sect. Chim., **15**, 23—29 (1979).
92. Handlirova M., Tockstein A., Collect. Czech. Chem. Commun., **45**(10), 2621—2623 (1980).
93. Hatami R., Chem. Eng. H. (Lausanne), **22**(1), 1—14 (1981).
94. Hegedus L. L., Chang C. C., McEwen David J., Sloan E. M., Ind. Eng. Chem. Fundam., **19** (4), 367—373 (1980).
95. Heinemann R. F., Poore A. B., Chem. Eng. Sci., **36**(8), 1411—1419 (1981).
96. Hlavacek V., Rathousky J., Chem. Eng. Sci., **37**, 375—380 (1982).
97. Horsthemke W., In: Dynamics of Synergetic Systems, H. Haken (ed.), Springer Ser. Synergetics, **6**, 67—77 (1980).
98. Hugo P., Wirges H. P., Ind. Eng. Chem. Fund., **19**(4), 428—435 (1980).
99. Hudson J. L., Mankin J. C., J. Chem. Phys., **74**, 6171—6177 (1981).
100. Ivanov E. A., Chumakov G. A., Slinko M. G., Bruns D. D., Luss D., Chem. Eng., **35**, 795—803 (1980).
101. Iwamoto K., Kawauchi S., Sawada K., Seno M., Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 423—426 (1982).
102. Iwamoto K., Seno M., J. Chem. Phys., **72**, 4235—4241 (1980).
103. Iwamoto K., Seno M., Bull. Chem. Soc. Japan, **54**, 669—673 (1981).
104. Jaeger N. I., Plath P. J., van Raaij E., Z. Naturforsch., **36A**(4), 395—402 (1981).
105. Jensen K. F., Ray W. H., Chem. Eng. Sci., **35**(12), 2439—2457 (1980).
106. Jensen K. F., Ray W. H., Chem. Eng. Sci. **35**(1—2), Chem. React. Eng. V. 1 Contributed Papers, Int. Symp. on Chem. React. Eng. 6th Nice, France March 25—27, 1980, p. 241—248.
107. Jensen K. F., Ray W. H., U. of Wisconsin MRC Techn. Report No. 2338 (1982).
108. Jensen K. F., Ray W. H., Chem. Eng. Sci., **37**, 199—222 (1982).

109. Jha P. N., Prasad E. K., J. Indian Chem. Soc., 58, 377—381 (1981).
110. Jorne J., J. Am. Chem. Soc., 102, 6196—6198 (1980).
111. Kahlert C., Rössler O. E., Varma A. См. [61, с. 355—365].
112. Kasemo B., Keck K. E., Hoegberg T., J. Catal., 66(2), 441—450 (1980).
113. Keil W., Wicke E., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84, 377—383 (1980).
114. Keszthelyi C. P., Soos J., Janossy A. G. S., Kovacs K., Bull. Chem. Soc. Japan, 54, 321—322 (1981).
115. Klonowski W., Zagadnienia Biofis. Wspolczesnej, 5, 199—230 (1980).
116. Körös E., Varga M., J. Phys. Chem., 86, 4839—4843 (1982).
117. Kuhnert L., Pehl K. W., Chem. Phys. Lett., 84(1), 155—158 (1981).
118. Kuhnert L., Pehl K. W., Chem. Phys. Lett., 84(1), 159—162 (1981).
119. Kurtanek Z., Sheintuch M., Luss D., J. Catal., 66, 11—27 (1980).
120. Kurtanek Z., Sheintuch M., Luss D., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84(4), 374—377 (1980).
121. Laplante J. P., Pottler R. H., J. Phys. Chem., 86, 4759—4766 (1982).
122. Liao P. C., Wolf E. E., Chem. Eng. Commun., 13(4—6), 315—326 (1982).
123. Liebafsky H. A., Furuichi R., Roe G. M., J. Am. Chem. Soc., 103, 51—56 (1981).
124. Lignola P. G., Caprio V., Insola A., Mondini G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 84(4), 369—373 (1980).
125. Lynch D. C., Elliott J. F., Metall. Trans. B, 11B(3), 415—425 (1980).
126. Lynch D. T., Wanke S. E., Can. J. Chem. Eng., 59(6), 766—770 (1981).
- 126a. Marek M., Stuchl, Biophys. Chem., 3, 241—248 (1975).
127. Maselko J., Chem. Phys., 51(3), 473—480 (1980).
128. Maselko J., React. Kinet. Catal. Lett., 15, 197—201 (1980).
129. Maselko J., Chem. Phys. Lett., 73, 194—198 (1980).
130. Maselko J., Chem. Phys., 67(1), 17—26 (1982).
131. Mittal A., Nair P. K. R., Srinivasulu K., Int. J. Chem. Kinet., 13(3) 321—322 (1981).
132. Morton W., Goodman M. G., Trans. Inst. Chem. Eng., 59(4), 253—259 (1981).
133. Morton W., Goodman M. G. In: Modelling of Chemical Reaction Systems, K. H. Ebert, P. Deuflhard, W. Jager (eds.), Springer Ser. Chem. Phys., 18, 253—260 (1981).
134. Nagashima H., J. Phys. Soc. Japan, 49, 2477—2478 (1980).
135. Nagashima H., J. Phys. Soc. Japan, 51, 21—22 (1982).
136. Nair P. K. R., Mittal A., Srinivasulu K., Z. Phys. Chem. (Leipzig), 261(4), 799—801 (1980).
137. Nair P. K. R., Mittal A., Srinivasulu K., Ann. Chim. (Rome), 71, 263—267 (1981).

138. *Nair P. K. R., Mittal A., Srinivasulu K.*, Bull. Chem. Soc. (Japan), **54**, 317—318 (1981).
139. *Nair P. K. B., Mittal A., Srinivasulu K.*, Reaction Kinet. Catal. Lett., **16**, 399—402 (1981).
140. *Nair P. K. R., Mittal A., Kadamne S., Srinivasulu K.*, React. Kinet. Catal. Lett., **19**(1—2), 201—205 (1982).
141. *Nakajima K., Sawada Y.*, J. Chem. Phys., **72**(4), 2231—2234 (1980).
142. *Nakajima K., Sawada Y.*, J. Phys. Soc. Japan, **50**, 687—695 (1981).
143. *Niiyama H., Suzuki Y.*, Chem. Eng. Comm., **14**, 145—149 (1982).
144. *Noszticzius Z.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **106**(4), 347—357 (1981).
- 144a. *Noszticzius Z.*, Mag. Kem. Foly., **89**, 330 (1979).
- 144b. *Noszticzius Z., Bodiss J.*, J. Am. Chem. Soc., **101** 3660 (1979).
145. *Noszticzius Z., Bodiss J.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**, 366—369 (1980).
- 145a. *Noszticzius Z., Bodiss J.*, J. Am. Chem. Soc., **101**, 3177 (1979).
146. *Noszticzius Z., Farkas H.*, — В кн. [61, с. 275—281].
147. *Noszticzius Z., Feller A.*, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., **110**(3), 261—275 (1982).
148. *Noszticzius Z., Noszticzius E., Schelly Z. A.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 6194—6199 (1981).
149. *Noyes R. M.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**(4), 295—303 (1980). (Обзорная статья.)
150. *Noyes R. M.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 4644—4649 (1980).
151. *Noyes R. M., Furrow S. D.*, J. Am. Chem. Soc., **104** (1), 45—48 (1982).
152. *Odutola J. A., Bohlander C. A., Noyes R. M.*, J. Phys. Chem., **86** (5), 818—824 (1982).
153. *Orban M., Daleo C., De Kepper P., Epstein I. R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5911—5918 (1982).
154. *Orban M., De Kepper P., Epstein I. R., Kustin K.*, Nature (London), **292**, 816—818 (1981).
155. *Orban M., De Kepper P., Epstein I. R.*, J. Phys. Chem., **86**, 431—433 (1982).
156. *Orban M., De Kepper P., Epstein I. R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**(9), 2657—2658 (1982).
157. *Orban M., Epstein I. R.*, J. Am. Chem. Soc., **103**, 3723—3727 (1981).
158. *Orban M., Epstein I. R.*, J. Phys. Chem., **86**, 3907—3910 (1982).
159. *Orban M., Epstein I. R.*, J. Am. Chem. Soc., **104**, 5918—5922 (1982).
- 159a. *Orban M., Körös E., Noyes R. M.*, J. Phys. Chem., **82**, 1672 (1978).
160. *Patonay G., Noszticzius Z.*, React. Kinet. Catal. Lett., **17**, 187—189 (1981).
161. *Pikovskii A. S.*, Phys. Lett., **85A**, 13—16 (1981).

162. *Pomeau Y., Roux J. C., Rossi A., Bachelart S., Vidal C.*, J. Phys. (Paris) Lett., **42**(3), 271—273 (1981).
163. *Prokopakis G. J., Seider W. D.*, Ind. Eng. Chem. Fundam., **20**(3), 255—266 (1981).
164. *Rajagopalan K., Sheintuch M., Luss D.*, Chem. Eng. Commun., **7**(6), 335—343 (1980).
165. *Rajagopalan K.*, U. Microfilms. Order 8202104, Diss. Abstr. nt., **B 42**(8), 3348 (1981).
166. *Ramanathan S., Ramaswamy R.*, Trans. SAEST, **16**(4), 241—247 (1981).
167. *Ramaswamy R., Jaya S., Ganapathisubramanian N.*, Proc. — Indian Acad. Sci. (Ser.): Chem. Sci., **89**, 65—68 (1980).
168. *Rastogi R. P., Rastogi P.*, Indian J. Chem., **19A**, 1—6 (1980).
- 168a. *Rastogi R. P., Singh H. J.*, Kinetics of Physicochemical Oscillations, Preprints of Submitted Papers. Aachen Discussion Meeting of «Deutsche Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie», 1979, p. 98—107.
169. *Rathousky J., Hlavacek V.*, J. Chem. Phys., **75**, 749—756 (1981).
170. *Rathousky J., Hlavacek V.*, J. Catal., **75**, 122—133 (1982).
171. *Rathousky J., Puszynski J., Hlavacek V.*, Z. Naturforsch., **35A** (11), 1238—1244 (1980).
172. *Richter P. H., Ross J.*, Biophys. Chem., **12**, 285—297 (1980).
173. *Richter P. H., Ross J.*, Science, **211** (4403), 715—717 (1981).
174. *Richter P. H., Rehmus P., Ross J.*, Prog. Theor. Phys., **66**, 385—405 (1981).
- 174a. *Rovinsky A. B., Zhabotinskii A. M.*, Theor. Expr. Chem., **15**, 17 (1978).
175. *Ruoff P.*, Kjemi, **6**, 26—27 (1981). (Обзорная статья.)
176. *Sakanoue S., Endo M.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 1406—1409 (1982).
177. *Sales B. C., Turner J. E., Maple M. B.*, Surf. Sci., **112**, 272—280 (1981).
178. *Sales B. C., Turner J. E., Maple M. B.*, Surf. Sci., **114**, 381—394 (1982).
179. *Sault A. G., Masel R. T.*, J. Catal., **73**, 294—308 (1982).
180. *Schlueter A., Weiss A.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **85**, 306—309.
181. *Schmitz R. A., Renola G. T., Zioudas A. P.*, Publ. Math. Res. Cent. Univ. Wis. Madison, **44**, (Dynamical Model. — Reaction Systems) 177—193 (1980).
182. *Selegny E., Vincent J. C.*, J. Chim. Phys., Phys. Chim. Biol., **77**, 1083—1091 (1980).
183. *Seno M., Iwamoto K., Kazaku* (Kyoto), **36**, 228—231 (1981). (Обзорная статья.)
184. *Sevcik P., Adamcikova L. U.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **47**, 891—898 (1982).
185. *Sheintuch M.*, Chem. Eng. Sci., **36**(5), 893—900 (1982).
186. *Sheintuch M.*, Chem. Eng. Sci., **37**(4), 591—599 (1982).
187. *Sheintuch M., Luss D.*, J. Catal., **68**, 245—248 (1981).

188. *Sheintuch M., Pismen L. M.*, Chem. Eng. Sci., **36**(3), 489—497 (1981).
189. *Slobodyanikova L. S., Latov V. K., Paskonova E. A., Vitt S. V., Belikov V. M.*, J. Mol. Catal., **9**(4), 435—444 (1980).
- 189a. *Stroot, Janjic*, Helv. Chim. Acta, **58**, 116 (1976).
190. *Suhl H.*, Surface Sci., **107**, 88—100 (1981).
191. *Takoudis C. G., Schmidt L. R., Aris R.*, Surf. Sci., **105**(1), 325—333 (1981).
192. *Takoudis C. G., Schmidt L. R., Aris R.*, Chem. Eng. Sci., **37** (1) 69—76 (1982).
193. *Taranenko A. M.*, Stud. Biophys., **83**, 19—26 (1981).
194. *Termonia Y., Ross J.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA., **78**, 2952—2956 (1981).
195. *Termonia Y., Ross J.*, Proc. Natl. Acad. Sci. USA., **78**, 3563—3568 (1981).
196. *Termonia Y., Ross J.*, J. Chem. Phys., **74**, 2339—2345 (1981).
197. *Toby S., Ulrich E.*, Int. J. Chem. Kinet., **12**, 535—546 (1980).
198. *Tomita K., Tsuda I.*, Phys. Lett., **71A**, 489—492 (1979).
- 198a. *Tomita K., Kai T.*, Phys. Lett. A, **66**, 91—93 (1978); Progress Theor. Phys., **61**, 54—73 (1979).
199. *Tomita K., Tsuda I.*, Bussei Kenkyu, **33**(1), 1—22 (1979).
200. *Tomita K., Tsuda I.*, Progress in Theor. Phys., **64**(4), 1138—1160 (1980).
201. *Tomita K., Daido H.*, Phys. Lett., **79A**, 133—137 (1980).
202. *Treindl L. U., Dorovsky V.*, Z. Phys. Chem., **126**, 129—131 (1981).
203. *Treindl L. U., Dorovsky V.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **47**, 2831—2837 (1982).
204. *Treindl L. U., Fabian P.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **45**, 1168—1172 (1980).
205. *Treindl L., Kaplan P.*, Collect. Czech. Chem. Commun., **46**, 1734—1739 (1981).
206. *Tsuda I.*, Bussei Kenkyu, **35**, 257—300 (1981). (Обзорная статья.)
207. *Turner J. S., Roux J. C., McCormick W. D., Swinney H. L.*, Phys. Lett., **85A**, 9—12 (1981).
208. *Turner J. E., Sales B. C., Maple M. B.*, Surf. Sci., **10**, 591—604 (1981).
209. *Vayenas C. G., Lee B., Michaels J.*, J. Catal., **66**, 36—48 (1980).
210. *Vayenas C. G., Georgakis C., Michaels J., Tormo J.*, J. Catal., **67**, 348—361 (1981).
211. *Vayenas C. G., Georgakis C., Michaels J., Tormo J.*, J. Catal., **73**, 201—204 (1982).
212. *Veljkovic-Slobodanka R.*, Glas. Hem. Drus., Beograd, **46**(11), 711—714 (1981).
213. *Vidal C., Bachelart S., Rossi A.*, J. Phys., **43**(1), 7—14 (1982).
214. *Vidal C., Noyau A.*, J. Am. Chem. Soc., **102**, 6666—6671 (1980).
215. Nonlinear Phenomena in Chemical Dynamics, *Vidal C., Pacault A.* (eds.), Springer Series in Synergetics, v. 12, 1981.
216. *Vidal C., Roux J. C., Rossi A.*, J. Amer. Chem. Soc., **102**, 1241—1245 (1980).
217. *Vidal C., Roux J. C., Bachelart S., Rossi A.*, In: Nonlinear Dynamics (R. H. G. Helleman, ed.), Annals N. Y. Acad. Sci., **357**, 377—396 (1981).

-
218. *Wicks E., Kummann P., Kell W., Schiefler J.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**(4), 315—323 (1980).
219. *Wirges H. P.*, Chem. Eng. Sci., **35**(10), 2141—2146 (1980).
- 219a. *Yang C. H.*, Combust. Flame, **23**, 97 (1974).
220. *Yoshida T., Ushiki Y.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 1772—1776 (1982).
221. *Yoshikawa K.*, Bull. Chem. Soc. Japan, **55**, 2042—2045 (1982).
222. *Young J., Franzus B., Huang T. T. S.*, Int. J. Chem. Kinet., **14**, 749—759 (1982).
223. *Zhabotinskii A. M.*, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., **84**(4), 303—308 (1980).
224. *Zhabotinskii A. M.*, Kem. Kozl., **57**, 23—25 (1982). (Обзорная статья.)
225. *Zhang S. X. M.*, Diss. Abstracts Int., **B 41**(11), 4200 (1980).
226. *Zioudas A. P.*, Diss. Abstracts Int., **B 41**(11) 4200 (1980).

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие редактора перевода	5
Часть I. Колебания в химических реакциях	7
1. Колебания, основные понятия	7
2. Обзорные статьи	10
3. Колебательные реакции и их модели	10
3.1. Разложение пероксида водорода, катализируемое иодатом (реакция Брея—Либавски)	12
3.2. Периодические иодные часы (реакция Бриггса—Раушера)	13
3.3. Окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова—Жаботинского)	17
3.4. Проточный реактор с перемешиванием (ППР)	25
3.5. Реакции на твердых катализаторах	28
3.6. Колебания в гликолизе	33
3.7. Реакции, катализируемые пероксидазой	49
3.8. Разложение дитионита натрия	51
3.9. Бимолекулярная модель	51
3.10. Абстрактные системы реакций и их модели	53
3.11. Некаталитические реакции	65
3.12. Таблица колебательных реакций	65
4. Характеристики колебательных систем	67
4.1. Размерность систем	67
4.2. Нелинейность систем	71
4.3. Параметры системы	73
4.4. Число решений	73
5. Глобальный анализ	74
5.1. Соотношение качественного и количественного анализа	74
5.2. Бифуркации как способ поиска колебаний	75
6. Классификация колебаний	79
6.1. Типы колебательных реакций	79
6.2. Типы компонентов колебательных химических реакций	80
6.3. Типы колебательных математических решений	80
7. Состояние исследований и дальнейшие направления их развития	82
Литература	83

Часть II. Развитие исследований химических колебаний в последнее время	89
1. Введение	89
2. Обзорные статьи	89
3. Реакции и модели, проявляющие колебания	89
3.1. Разложение пероксида водорода, катализируемое иодатом (реакция Брея—Либавски)	91
3.2. Колебательные иодные часы (реакция Бриггса—Раушера)	92
3.3. Окисление малоновой кислоты броматом (реакция Белоусова—Жаботинского)	96
3.4. Проточный реактор с перемешиванием	112
3.5. Реакции на твердых катализаторах	114
3.6. Колебания в гликолизе	124
3.7. Реакции, катализируемые пероксидазой	126
3.8. Разложение дитионита натрия	126
3.9. Бимолекулярная модель	126
3.10. Абстрактные системы реакций	126
3.11. Некаталитические реакции	126
3.12. Окисление хлоритом	129
3.13. Разноплановые исследования	134
3.14. Общие модели и математические методы	136
Литература	137