

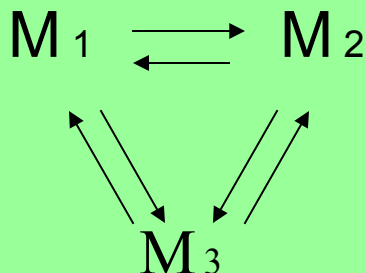
Юліан
Гірняк – український вчений,
відомий у світі і забутий на
батьківщині

До 135-річчя з дня народження фізико-хеміка Ю.Гірняка

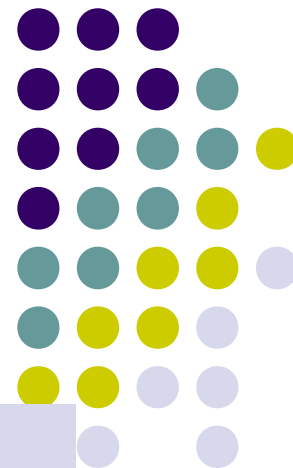
*Дійсний член НТШ у Львові, д-р Володимир
Шевчук,*

Львівський національний університет імені Івана Франка

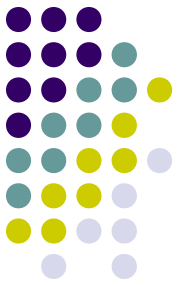
Львів, 1908:



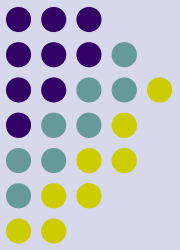
Львів, УКУ
семінар “Обрії науки”
2 березня 2017 р.



Опорні точки



- Вступні зауваги.
- Ю. Гірняк (1881 - 1970).
- Біографічні відомості.
- Огляд наукових та науково-публіцистичних здобутків Ю. Гірняка.
- Монографія, статті у виданнях НТШ та за кордоном.
- Попередники (W. Ostwald, R. Wegscheider ін.).
- A. Lotka - V. Volterra.
- W. Bray - H. Liebhafsky.
- Послідовники.
- 60-70-ті роки ХХ ст. (І. Пригожін, Б. Білоусов, А. Жаботинський, Р. Кучер ін.).
- Зв'язок з фізичним експериментом.
- Висновки і перспективи.



*Професор гімназії, Львівської
політехніки, доктор
технічних наук, фізико-хемік
Юліан (Юліян) Йосипович
Гірняк*

*(08.09.1881, с. Струсів,
Теребовлянський р-н, Терно-
пільська обл., Україна -
05.06.1970,
м. Пассейк, шт. Нью-Джерсі,
похований у Факс-Чейсі, шт.
Пенсильванія, США).*



*Фото 1928 р.,
Струсів на
Теребовлянщині,
Тернопільщина
(ТКМ).*

Деякі важливі дати життя та діяльності



Юліана Гірняка

- 08.09.1881 - народився у с. Струсів (Теребовлян. р. Терноп. обл.)
- 1893-1900 - 4 кл. гімназії і 5-7 кл. реальн. шк., Станіславів.
- 1900-1905 - навч. у Львів. політехн., хем. ф-т, фіз. та хем. в ун-ті.
- 1904-1905 - Прага, в лабораторії проф. д-ра Івана Пулюя.
- 1905 - диплом доктора технічних наук у Львові.
- 1905-1907 - учитель в укр. та поль. гімназіях Станіславова.
- 1907-1908 - студії у Відні та Львові.
- 29.01.1908 - обраний дійсн. чл. НТШ (рек. на МПЛС 15.01.08).
- 1908 - стип. мін. осв., Лейпціг, фіз.-хем. ін-т. Ст. ЗМПЛС.
- з 1911 - викл. в українській гімназ. та ін. с. навч. з. у Львові.
- 1918-19 - г. "Будучина", гімназія для УСС-ів у Львові.
- 1920-ті - проф. Українського таємного ун-ту у Львові.
- 1940 - доц. хем. ф-ту Львівської політехніки.
- (1942-43) - емігр. в Зах. Європу, з початком 50-х - у США.
- 05.06.1970 - помер у м. Пассейк, (Нью-Джерсі), похов. у Факс-Чейсі, (Пенсильванія) США.

Юліан Гірняк у родинному колі



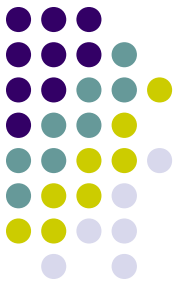
Голова роду
Гірняків – батько,
Йосип Гірняк (1827-1926).
Струсів, 1926 р. (ТКМ).

Родина Гірняків. Струсів, 1928 р.



Ю.Гіняк (4) - в центрі, біля малої дівчинки (15). (ТКМ).

Брати – Гірняки в США, 60-ті рр. XX ст.



Зліва - направо: Володимир, Юліан, Юстин, Никифор, Йосип. (ТКМ).



**Під час зустрічі в Никифора Гірняка. 1955 р. Кліфтон, США.
Зліва - напрао: Юліан, Володимир, Никифор, Йосип. (ТКМ).**

“Фабрика здоров’я” у Львові



Попередники. Розвиток хемічної кінетики.



Jacobus Henricus
van 't Hoff
1852 Rotterdam,
Netherlands
1912 Steglitz near Berlin
Нобелівська премія з хемії
1901 р. «на знак визнання
величезної важливості
відкриття законів хемічної
динаміки і осмотичного
тиску в розчинах»



Friedrich Wilhelm Ostwald,
(1853 – 1932)
was a German chemist
Нобелівська премія з хемії
1909 р.

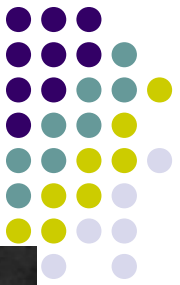


Оствальд В., Лютер Р., Друкер К. Физико-химические измерения. В 2-х ч. перев. с 5-го нем. изд. 1931 г.- с. 614.



Rudolf Franz Johann
Wegscheider
(1859 - 1935)
Wien, war ein
österreichischer
Chemiker

Фізико-хеміки, математики, сучасники Юліана Гірняка



А. В. Раковський
(1879 – 1941)



A. Skrabal
(1877 – 1957)



A. J. Lotka
(1880 – 1949)



V. Volterra
(1860 –
1940)

1907: **Rakowski A.** Kinetik der Folgereaktionen erster Ordnung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1907, Bd 57, s. 321-340.

1910: **Lotka A.** Zur Theorie der periodischen Reaktion. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 1910, Bd 72, s. 508-511.

1920: **Lotka A. J.** Undamped oscillations derived from the law of mass action. *J. Am. Chem. Soc.*, 1920, v. 42, p. 1595-1599.

1921: **Bray W. C.** A periodc reaction in homogeneous solution and its relation to catalysis. *J. Am. Chem. Soc.* 1921, v. 43, p. 1262-1267.

Про періодичні хемічні реакції.

НАПИСАВ

Др. Юліян Гірняк.

(Реферовано на засіданю мат.-прир.-лік. секції дня 10. вересня 1908).

В отсїй розвідці хочу звернути увагу на одну консеквенцію, що дає ся випровадити незвичайно легко з рівнань хемічної кінетики. Приглядаючи ся величезному заінтересованю для питань сеї области фізикальної хемії, треба сконстатувати, що праці ідуть виключно в напрямі експериментальнім, та що досліди ведені до роогою математичної аналізи*) являють ся в літературі майже виїмково. Зіставляючи до того прямо чи посередно, а досять часто виражувані опінії про сумнівну вартість математичної аналізи в хемії, приходить ся мені не дивувати, що на деякі питання можуть розповсюднювати ся цілком хибні погляди, хоч простий і легкий рахунок може річ неоспоримо вияснити. Маю тут на думці факт, що на однім, недавно опублікованім місци, періодичність хемічного процесу уважає ся характеристичним знаменем каталізи. Як рахунком низше викажу, періодичність може виступати при процесах, в яких зовсім нема каталізи, значить, вона не стоїть в ніякій причиновій звязи з каталізою, хоч і при сїй послідній можна таке явище обсервувати.

*) R. Wegscheider — Chemische Kinetik homogener Systeme — Monatshefte für Chemie. B. XXI. 1900. стр. 693.



ЗМІСТ

НТШ,

1908,

т. 12,

с. 1-8.

UKRAINISCHE ŠEVČENKO-GESELLSCHAFT DER WISSENSCHAFTEN
IN LEMBERG.

Mathematisch-naturwissenschaftlich-ärztliche Sektion.

Beiträge zur chemischen Kinetik. I.

(In zwei Teilen).

Von

JULIUS HIRNIAK.

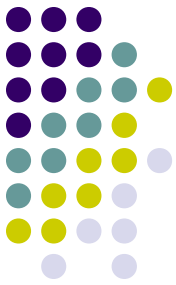
*Herausgegeben von der Ševčenko-Gesellschaft der Wissenschaften
in Lemberg.*

LEMBERG, 1911.

Aus der Druckerei und in Kommission bei der Buchhandlung der Ševčenko-Gesellschaft
in Lemberg (Galizien) Ringplatz 10.

**Титульна
сторінка
монографії**

**Юліана
Гірняка,
видана у
Львові за
сприяння
НТШ
1911 р.**





Zur Frage der periodischen Reaktionen.

Von
Julius Hirniak.

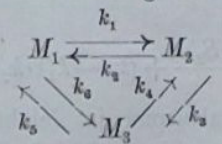
(Eingegangen am 22. 11. 10.)

Herr A. Lotka hat im Aprilheft des 72. Bandes dieser Zeitschrift einen Artikel unter dem Titel: „Zur Theorie der periodischen Reaktionen“, veröffentlicht. Ich habe erst vor kurzem diese Publikation gelesen und komme infolgedessen erst jetzt dazu, darauf hinzuweisen, dass ich bereits vor einiger Zeit mich mit derselben Frage beschäftigt habe; meine erste diesbezügliche Notiz ist in der „Sammlung der math.-naturwiss.-med. Sektion“¹⁾, Bd. XII, 1908, der Ševčenko-Gesellschaft der Wissenschaften in Lemberg in ruthenischer Sprache unter dem Titel: „Die periodischen chemischen Reaktionen“, erschienen. Im Bd. XIII derselben Sammlung habe ich später in meinen „Bemerkungen zu den Gleichungen der mono- und bimolekularen chemischen Kinetik“ die Frage gelegentlich abermals berührt.

Da meine Arbeiten in andern Sprachen bisher nicht referiert worden sind, dürften sie wohl allgemein unbekannt geblieben sein. Es zeigt sich aber, dass die Frage unabhängig von verschiedenen Seiten in Angriff genommen wird, was vielleicht etwas für ihre Aktualität spricht.

Ich halte es nun für zweckmässig, meine erstgenannte Publikation hier zunächst ausführlich zu referieren, um dann einige Worte über die Arbeit des Herrn A. Lotka hinzuzufügen.

Auf die Möglichkeit (sogar Notwendigkeit) einer periodischen chemischen Reaktion habe ich loc. cit. an dem Beispiele einer monomolekularen gegenseitigen Umwandlung dreier Isomeren



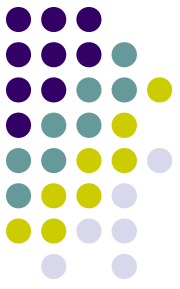
hingewiesen. Das kinetische System der Differentialgleichungen wurde für diesen Fall schon längst von Prof. Wegscheider integriert²⁾.

¹⁾ Zbirnyk mat.-pryr.-lik. Sekcyji.

²⁾ „Über simultane Gleichgewichte usw.“, Zeitschr. f. physik. Chemie 39, 268

Перша сторінка статті
Ю.Гірняка в журналі
“Zeitschrift für Physikalische
Chemie” (Leipzig).
1911. - Bd. 75, Heft 6.
S. 675-680.

Д-р Володимир Левицький на засіданні МПЛС НТШ 10 вересня 1908 р.:



Періодичні хемічні реакції в неоднорідних системах стверджено експериментально в численних випадках. Наскільки не розходиться про чистий процес розпускання кристалів металу у квасах (див. W.Ostwald, Z. f. Ph. Ch., Bd. 35 і дальші), то в них маємо по найбільшій часті типове до певного степеня періодичне повстання “болонки”, як продукту реакції, що на переміну зникає, то знов являє ся близько границі двох реагуючих фаз.

Це довело до погляду, що таке явище характеристичне для *контактно-каталітичних процесів*. Автор уважає сей погляд хибним, бо рахунком можна показати в дуже багатьох випадках, що *періодичні реакції могли би бути передвиджені* при процесах, зовсім вільних від каталізи. Як само собою розуміється [...], такі реакції можливі передовсім в однорідних системах, що по розумінню автора виходило би на доволі виразну іновацію в погляді (наскільки до тепер не сконстатовано на жаднім місци).

В розвідці передискутований просторо примір реакції між трьома ізомерами, при чім автор виходить з рівнянь, поданих Prof. Dr. R. Wegscheider'ом, та через відповідну трансформацію **выводить** з них теоретично періодичний харатер процесу.

Хроніка НТШ, 1908, ч. 36, вип. 4, с. 17-18.
Chronik ... , 1908, № 36, Heft 4, s. 23-24.

Публікації Юліана Гірняка з проблем періодичності хемічних реакцій (1908 - 1911)

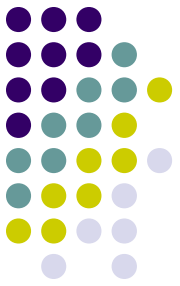


- 1). Др Юліян Гірняк. Про періодичні хемічні реакції // ЗМПЛС. - 1908. - т. 12. - С. 1-8. *(Представлено на МПЛС НТШ 10.09.1908; реферати статті в Хроніці - Chronik НТШ укр. і нім. мовами відповідно).*
- 2). Julius Hirnjak. Zur Frage der periodischen Reaktionen // Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig). - 1911. - Bd. 75, Heft 6. - S. 675-680. *(Подано в редакцію 22.11.1910).*
- 3). von Julius Hirniak. Bajträge zur chemische Kinetik. I. (In zwei Teilen). - Lemberg: Ukrainische Schevchenko-Gesellschaft der Wissenschaften in Lemberg / Mathematische-naturwissenschaftlich-ärztliche Sektion, 1911. - 101 s. *(Реферати видання в Хроніці-Chronik НТШ, фахових реферативних журналах Європи та США).*



Загалом - понад 30 н. публікацій; н.-популярні статті; публіцистика в періодиці; 2 підручники для учнів старших класів гімназій (попередник - Михайло Полянський, Вісн. НТШ, 2008, ч. 40).

Теорія Пригожина



І. Л. Пригожин

Бельгійський фізик і фізико-хімік
Нобелівський лауреат 1977 р.

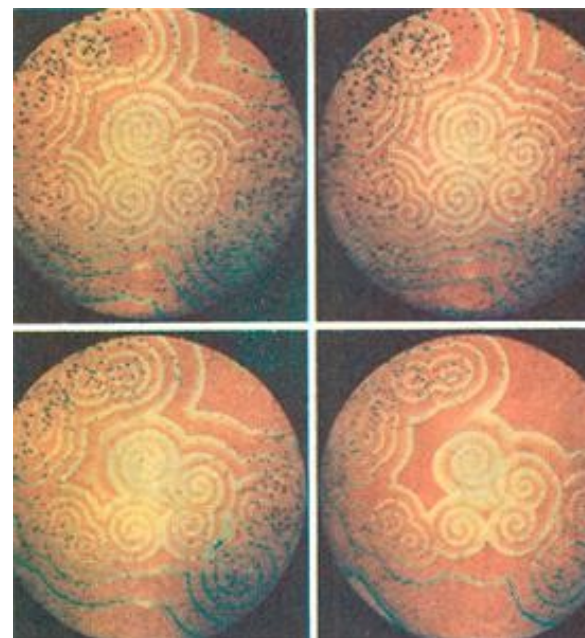
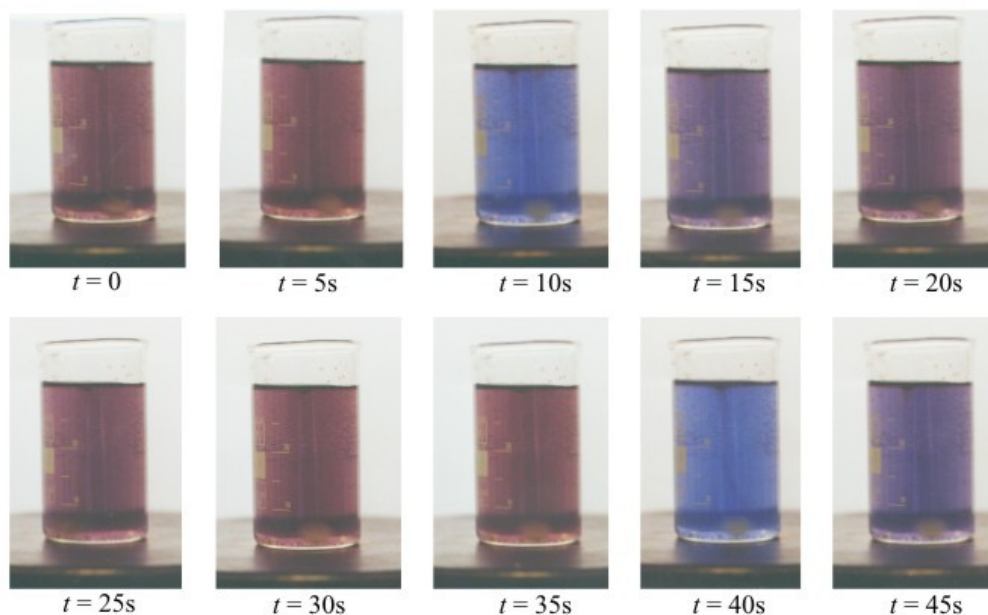
Теорія дисипативних систем,
необоротних процесів;
самоорганізація.

(1917 - 2003)

1955: У відкритій системі близько стаціонарного стану, достатньо віддаленого від хемічної рівноваги, **МОЖЛИВІ ХЕМІЧНІ КОЛИВАННЯ.**

Реакція Білоусова-Жаботинського

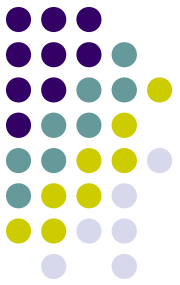
Білоусов Б. П. - 1951-59 рр.;
Жаботинський А. М. - 1964 р.



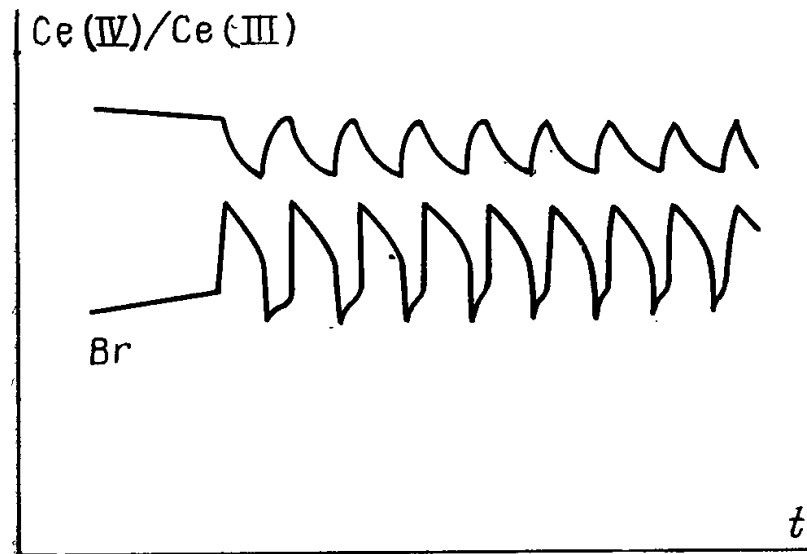
Зміна забарвлення суміші реагентів з часом

Поверхневі концентраційні хвилі
осциляторної хемічної системи

Реакція Білоусова-Жаботинського

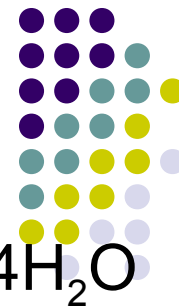
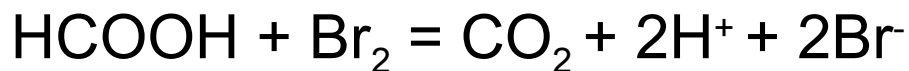
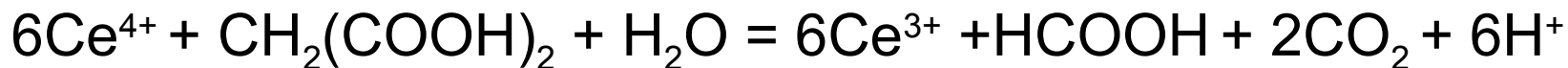
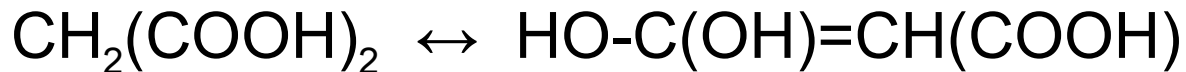
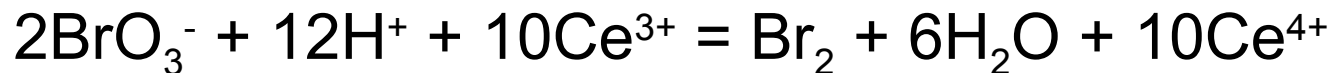


Коливання забарвлення розчину в реакції Білоусова



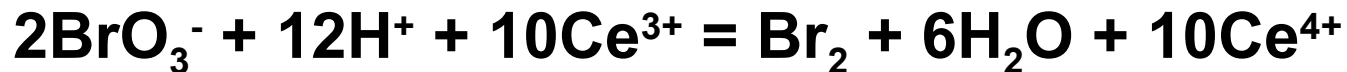
Зміна $\lg(\text{Br}^-)$ та $\lg[\text{Ce}(\text{IV})/\text{Ce}(\text{III})]$ з часом у реакції Білоусова

Реакція Білоусова-Жаботинського

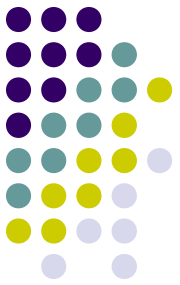
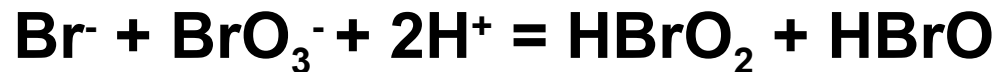


Реакція Білоусова-Жаботинського

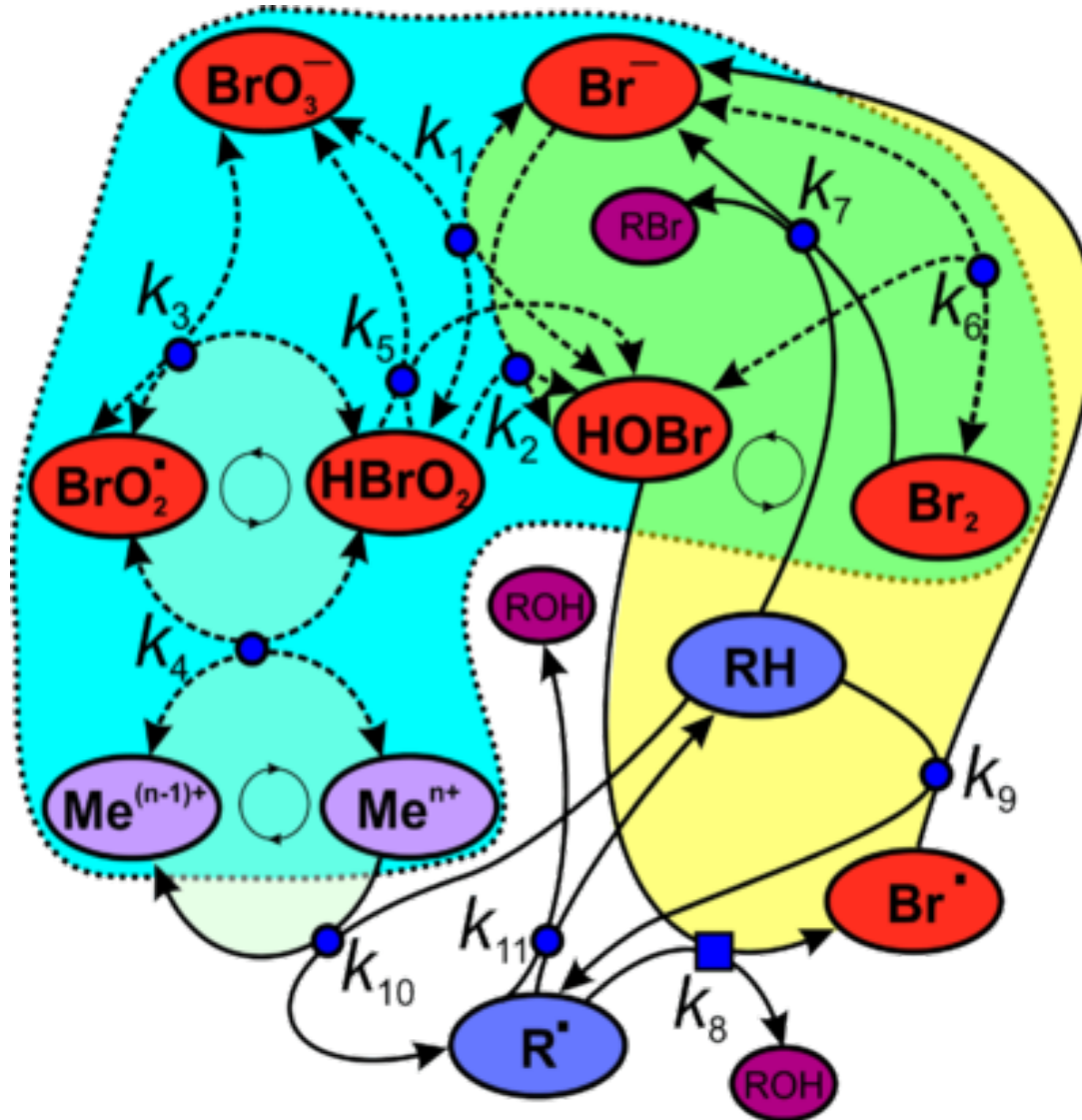
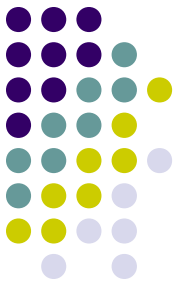
Бромід-іони починають конкурувати з іонами Ce^{3+}
у процесі відновлення бромату



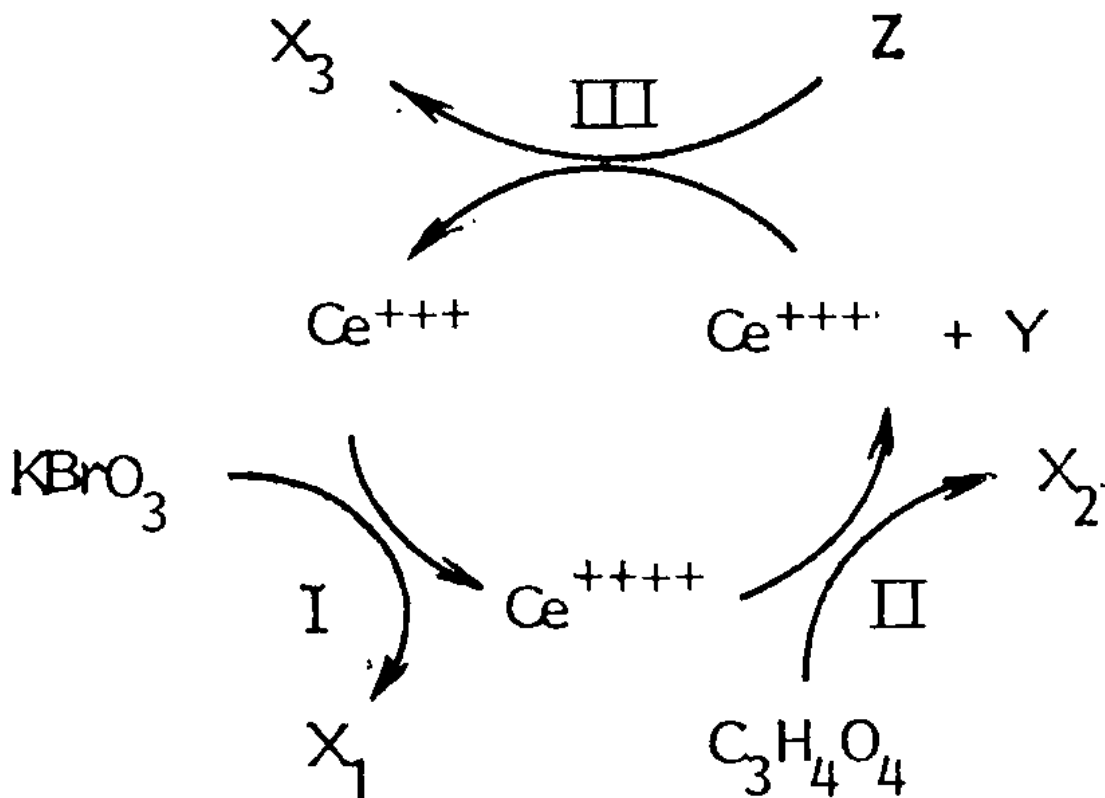
Обидві реакції не є елементарними:



Схематичне представлення механізму реакції Білоусова-Жаботинського

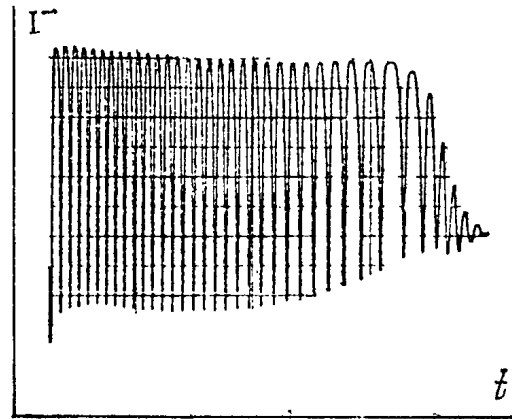
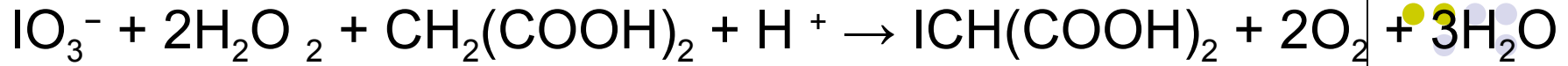


Реакція Білоусова-Жаботинського

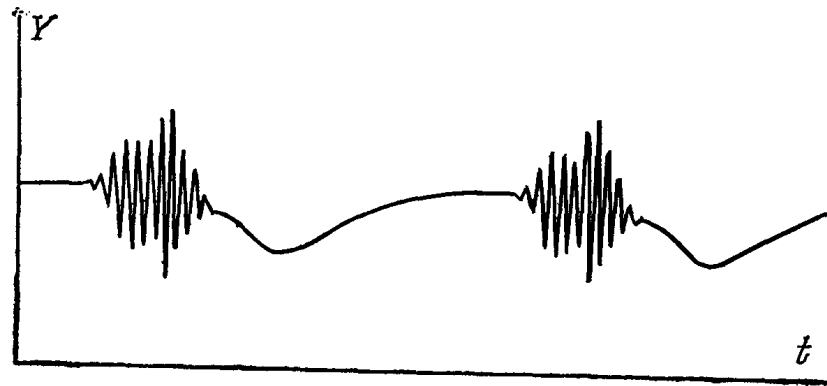


Схематичне зображення каталітичного циклу реакції

Реакція Бриггса-Раушера

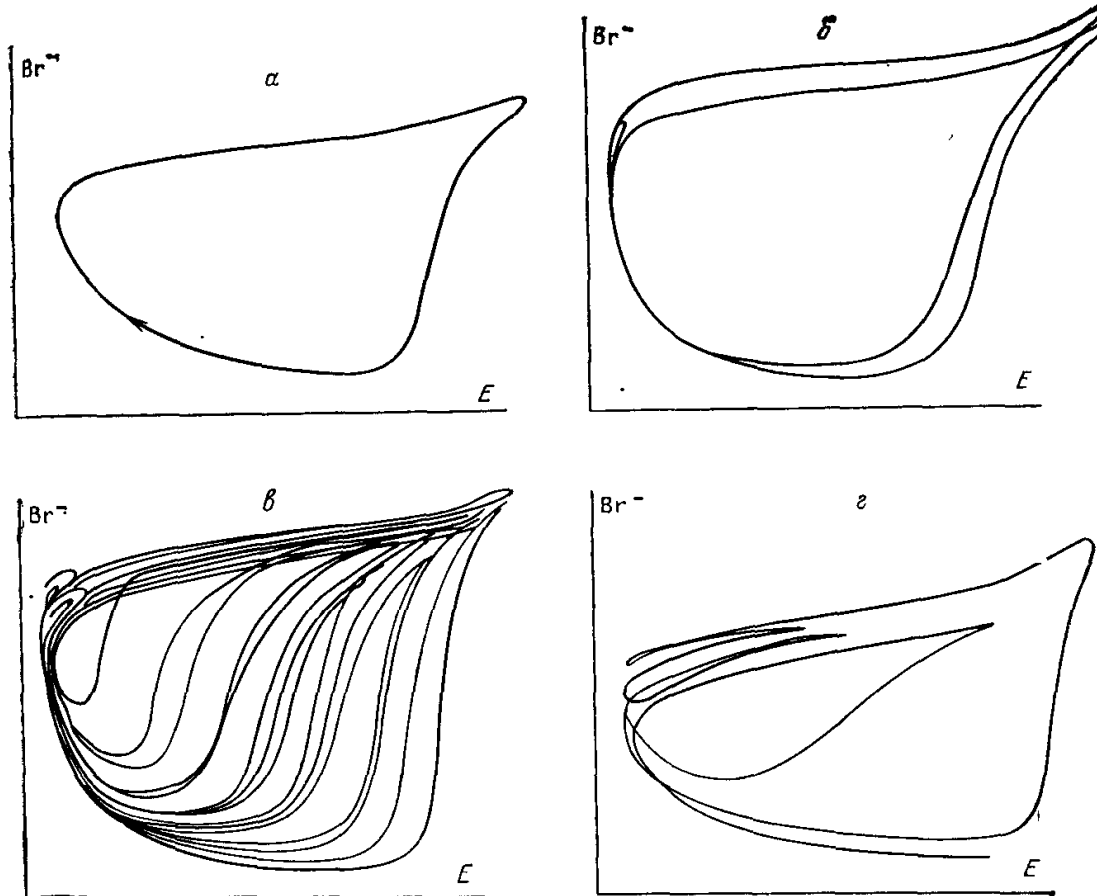
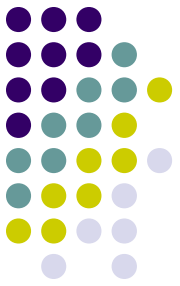


Коливання концентрації йодид-іонів у реакції Бриггса-Раушера



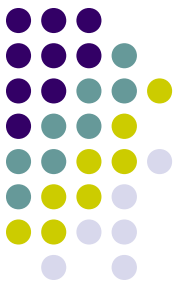
Подвійні коливання в моделі для реакції Бриггса-Раушера

Деякі типи концентраційних змін у коливальних реакціях



По осі абсцис – величина електрохімічного потенціалу, по осі ординат – потенціалу бромід-селективного електроду; (а) граничний цикл; (б) подвійний граничний цикл; (в) ендогенний хаос; (г) хаос типу гвинта

Часові залежності концентрацій для процесів різного порядку ($m, n = 0, 1, 2$)



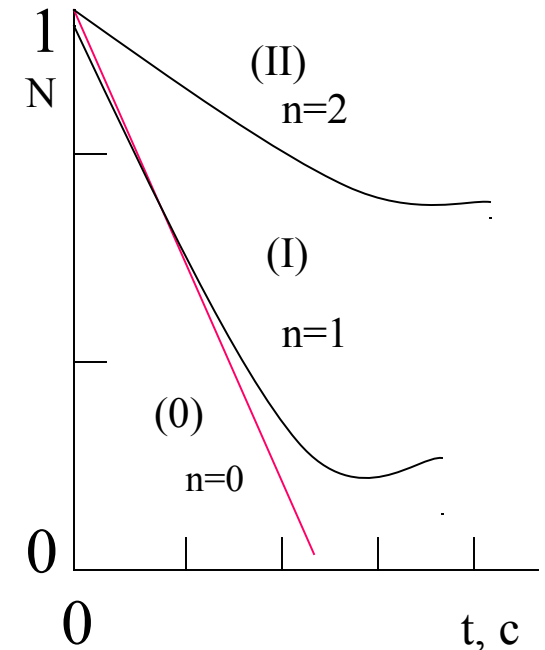
Для реакції: $aA + bB \longrightarrow cC + dD$

$$dN/dt = k[A]^m [B]^n$$

N - концентрація,

k - константа реакції,

m, n - порядок реакції.



Теоретичне підтвердження висновків Ю.Гірняка



Акад. Р.Кучер
(1925-1991)

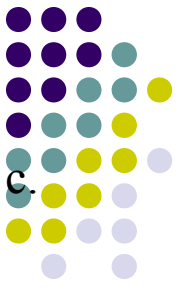
(I) **Р. В. Кучер**, академік АН УРСР, Александрова С. Я., к. х. н., Донецьке відділення інституту фізичної хімії АН УРСР. Деякі застосування математичних методів у хімічній кінетиці. Вісник АН УРСР, 1973.

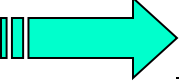
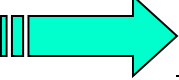
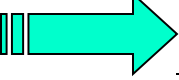
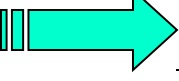
(II) **Р. В. Кучер**, Александрова С. Я. К математическому моделированию изотермических реакций первого порядка. Теоретическая и экспериментальная химия, 1973.

- Показано, що наявність циклу другого порядку на кінетичному графі сумісна як з коливальним, так і з монотонним ходом реакції, тобто зміни концентрацій у ході хемічних перетворень.
- Встановлена еквівалентність умови коливальності зміни концентрацій у часі і умови знакозмінності хоча б однієї різниці концентрацій на будь-якому проміжку часу.

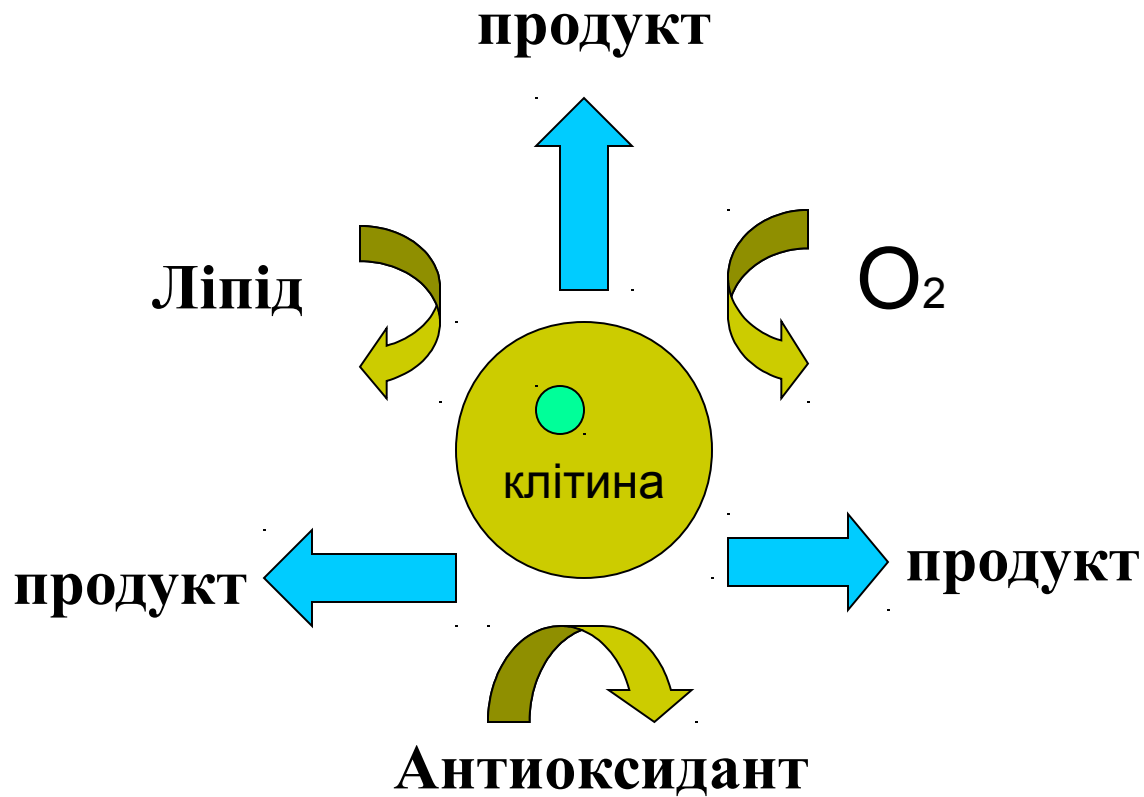


P. S.:

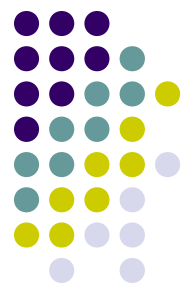


- 1). **Жаботинский А. М.** *Концентрационные автоколебания*. М.: Наука, 1974. 179 с.
 (с. 78): Можливість концентраційних коливань була вперше досліджена на прикладі системи при $n=3$ (Hirniak, 1910; Christiansen, 1961; Vak, 1963).
- 2). [Red.]. **Preface**. *J. exp. Biol.*, (1979), 8r, 3-5. *Printed in Great Britain*.
 (с. 3): [...] Раніше в експериментальних повідомленнях про періодичні хемічні реакції довго ігнорувалися теоретичні праці (Hirniak, 1910; Lotka, 1910, 1920). [...].
- 3). Von **Bruckner E.** Die ersten theoretischen Modelle für oszillatorisches Verhalten in der Chemie von J. Hirniak and A. J. Lotka - zwei Publikationen in der Zeitschrift für physikalische Chemie aus den Jahre 1910/11. *Z. phys. Chemie - Leipzig*, (1987), 258, 1217-1222.
 (с. 1217): Стаття Лотки (Lotka) поступила в редакцію der Zeitschrift 31.1.1910, 22.11.1910 прийшла стаття Гірняка (Hirniak) [...]. [Автор зауважив, що ...] перші нотатки були висвітлені в “Записках МПЛС НТШ у Львові”, т. 12, т. 13, 1908 українською мовою (ruthenischer Sprache).
- 4). **Печенкин А. А.** *Philosophy of Science and Technology*, (2016), 21, 118-131.
 (с. 118-119): [...] мова йтиметься про те, яким чином дослідницька ситуація в науці впливає на виклад її історії.

Схематичне зображення кільцевої реакції пероксидації ліпідів у живій клітині

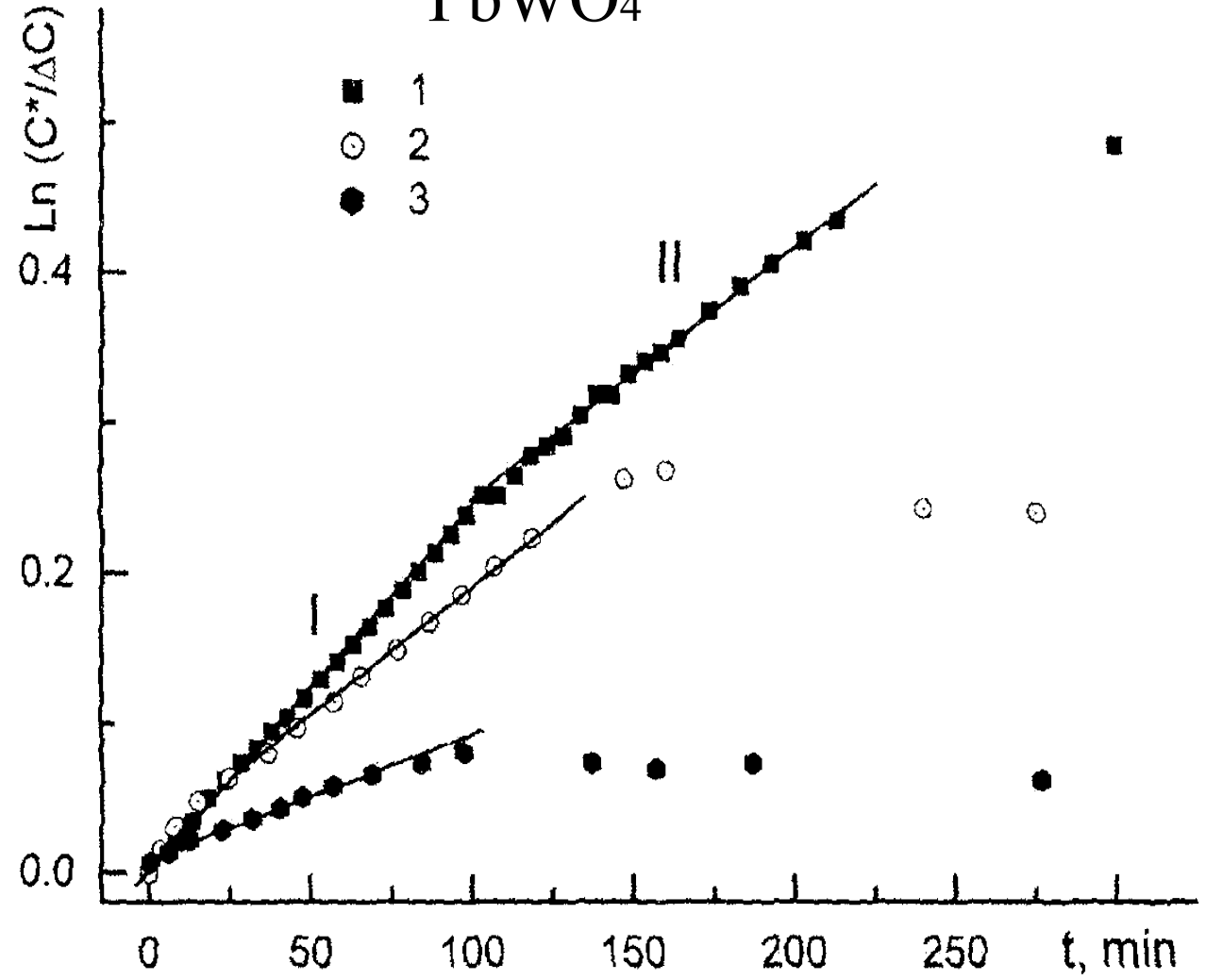


2002 р.: Кінетика зміни електричних характеристик



PbWO₄

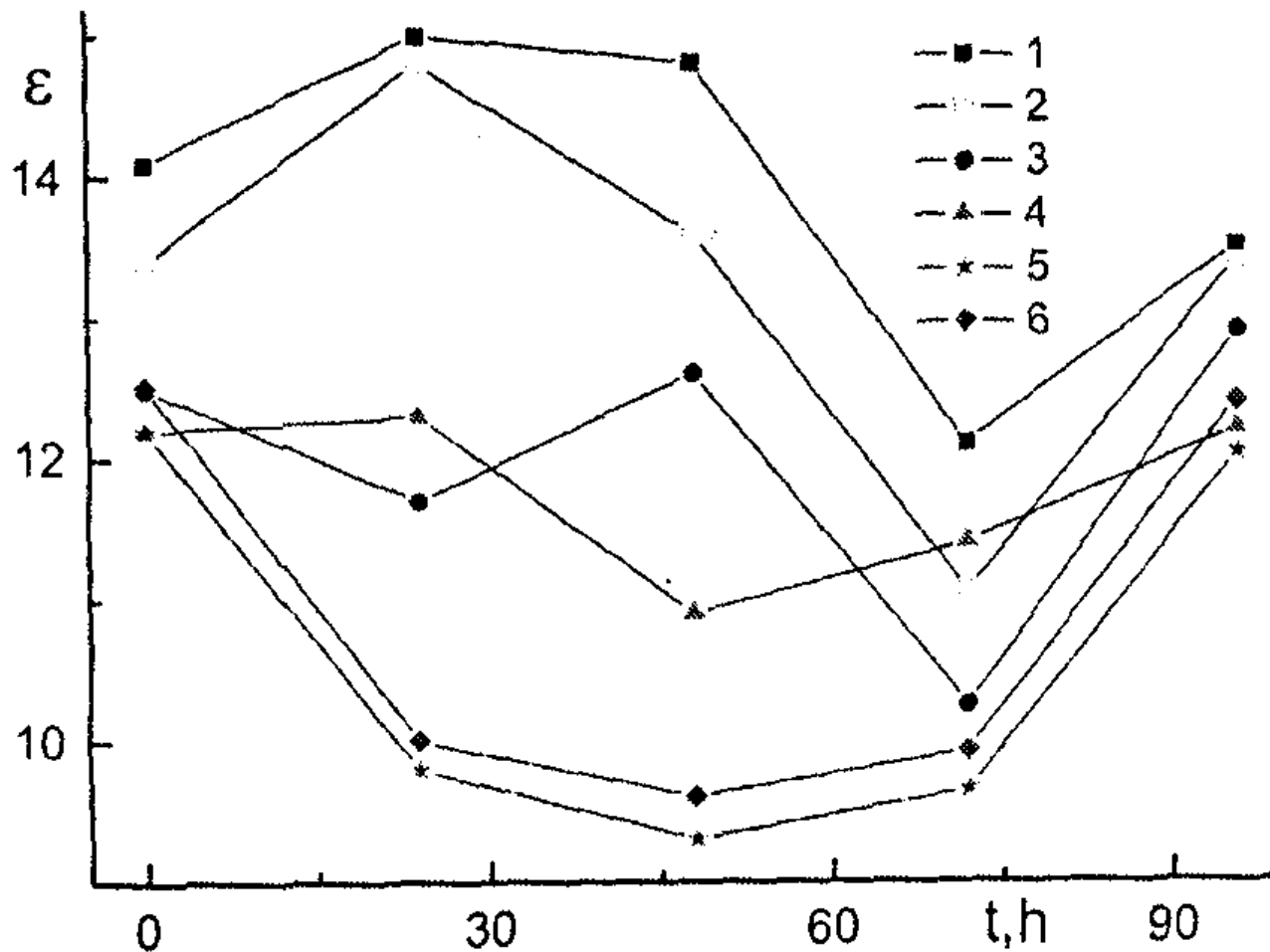
В.Шевчук,
І.Каюн



$$- dC/dt = kC; \quad C = C_1 + C_t [1 - \exp(-t/\tau)]$$

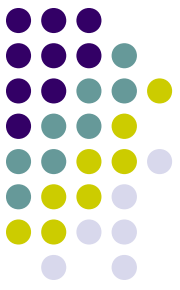
2010 р.: Зв'язок періодичності з фізичним експериментом

В.Шевчук,
І.Каюн



Часова еволюція значень ϵ , виміряних при різних температурах:
300, 310, 320, 345, 400, 500 К.

Коливні процеси та деякі важливіші новітні дослідження: *осцилюючі реакції - більше, ніж лабораторний курйоз*



- Сучасна висока хемічна технологія, індустріальні процеси, складні хемічні перетворення у замкнених системах;
- Каталітичні/автокаталітичні системи;
- Самоорганізація матерії (порядок і хаос); кінетика фізико-хемічних процесів; дифузія;
- Нелінійні процеси та біфуркаційні явища;
- Невпорядковані системи з хаотичною організацією;
- Хвилі і динамічні структури в реакційно-дифузійних системах;
- Біофізика, біохемія та жива природа;
- Екологія, управління в екологічних системах;



**Дякую
за увагу!**

