

ՀԱՅԱՍՏԱՆԻ ՀԱՆՐԱՊԵՏՈՒԹՅԱՆ ԳԻՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ
ԱԶԳԱՅԻՆ ԱԿԱԴԵՄԻԱ
НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК РЕСПУБЛИКИ АРМЕНИЯ
NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF THE REPUBLIC OF ARMENIA

Հայաստանի քիմիական հանդես
Химический журнал Армении 75, № 3-4, 2022 Chemical Journal of Armenia

DOI: 10.54503/0515-9628-2022.75.3-272

**КОЛЕБАТЕЛЬНЫЕ И АСИМПТОТИЧЕСКИЕ РЕЖИМЫ
КРИОХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

Я.О. ШАБЛОВСКИЙ

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru
Поступило 16.05.2022

Проведённый термодинамический анализ показал, что при сверхнизких температурах химическая эксергия экзотермической реакционной смеси может самокомпенсироваться, в результате чего протекание реакции приобретает асимптотический либо колебательный (автоволновой) характер. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны. При надпороговой термохимической самокомпенсации (критический саморазогрев реакционной зоны) в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации криохимическая реакция протекает в асимптотическом режиме: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Введение

Криохимические процессы позволяют получать вещества с особыми и даже "аномальными" свойствами [1, 2]. Предмет нашего исследования – термодинамические закономерности криохимических реакций.

До настоящего времени термодинамический анализ криохимических реакций не проводился, поскольку устоялось мнение, что такие реакции – кинетически контролируемые. Между тем, многие криохимические реакции необратимы [3]. Более того, экспериментальные исследования показали: температурная зависимость скорости криохимических реакций не-монотонна [3, 4], а сами реакции могут протекать безактивационно [5]. Это, во-первых, актуализирует гипотезу [6] о существовании ненулевого низкотемпературного предела скорости реакции, а во-вторых, означает

возможность перехода криохимических реакций в колебательный (авто-волновой) режим [7]. Рассмотрим затронутые проблемы.

Криохимическая термодинамика

Считая, что изменение состояния вещества с молярной энтропией S и молярным объёмом V определяется варьированием температуры T и давления p , сопоставим множеству возможных состояний этого вещества множества точек термодинамических поверхностей молярной энтальпии $H(S, p)$, молярной энергии Гельмгольца $\phi(T, V)$, молярной внутренней энергии $U(S, V)$ и молярной энергии Гиббса $G(T, p)$. Верны равенства:

$$\frac{\gamma_S}{V^\circ} C_p = \alpha T, \quad (1)$$

$$\beta = \gamma_V \alpha, \quad (2)$$

где

$$\alpha = \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad \beta = - \frac{1}{V^\circ} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T,$$

C_p – изобарная теплоёмкость, V° – молярный объём при стандартных условиях. Обратим внимание на величины

$$\gamma_S = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_p, \quad \gamma_V = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_V = \left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_T.$$

Поскольку $S = -(\partial\phi/\partial T)_V$, $p = -(\partial\phi/\partial V)_T$, величина γ_S определяет траекторию на поверхности $\phi(T, V)$, образующая которой в точках этой траектории имеет в этих точках заданный постоянный наклон к оси T (требование $S = \text{const}$) и к оси V (требование $p = \text{const}$). Аналогично, в силу равенств $V = (\partial H/\partial p)_S$, $T = (\partial H/\partial S)_p$, величина γ_V определяет траекторию на поверхности $H(S, p)$, образующая которой в точках этой траектории имеет в этих точках заданный постоянный наклон к оси p (требование $V = \text{const}$) и к оси S (требование $T = \text{const}$). Сказанное означает, что при $T > 0$

$$\gamma_S = \text{const}, \quad \gamma_V = \text{const}. \quad (3)$$

При $T \rightarrow 0$ в силу равенства $T = (\partial U/\partial S)_V$ имеет место вырождение зависимости молярной внутренней энергии вещества от его энтропии. Поскольку функция $U(S, V)$ однозначна и непрерывна, упомянутое вырождение указывает на неизменяемость молярной энтропии при $T \rightarrow 0$:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T|_{T \rightarrow 0}} \rightarrow 0, \quad \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p|_{T \rightarrow 0}} \rightarrow 0.$$

В принятых здесь обозначениях имеем:

$$\alpha|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \frac{C_p}{T}|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (4)$$

причём последнее можно переписать в виде

$$C_p|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (4')$$

Возвращаясь с учётом (3) и (4) к равенствам (1), (2), заключаем: зависимости $\alpha(C_p/T)$ и $\beta(\alpha)$ суть прямые пропорциональности, исходящие из начал координат, причём этим началам соответствует предел $T \rightarrow 0$. То же верно для зависимости $\beta(C_p/T)$.

Этот вывод подтвердился при обработке экспериментальных данных: на рисунке 1 координатами точек служили заимствованные из работ [8] – [14] значения α и C_p/T , взятые при одной и той же температуре, а на рисунке 2 выполнено аналогичное сопоставление значений α и β , заимствованных из работ [9] – [16].

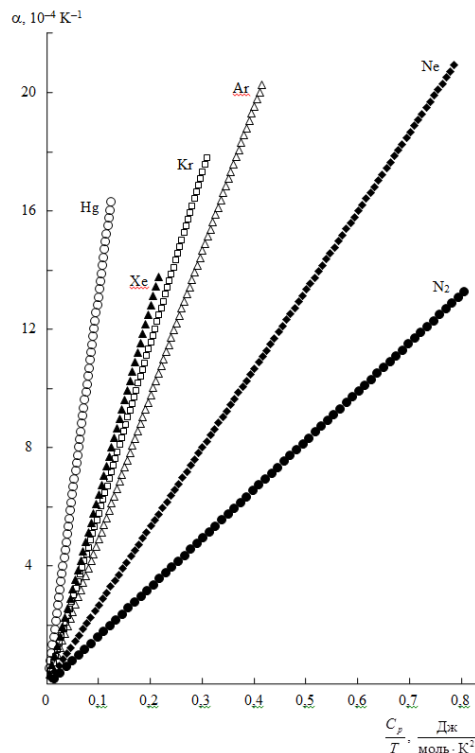


Рис. 1. – Взаимосвязь приведённой изобарной теплоёмкости и коэффициента объёмного теплового расширения кристаллов простых веществ

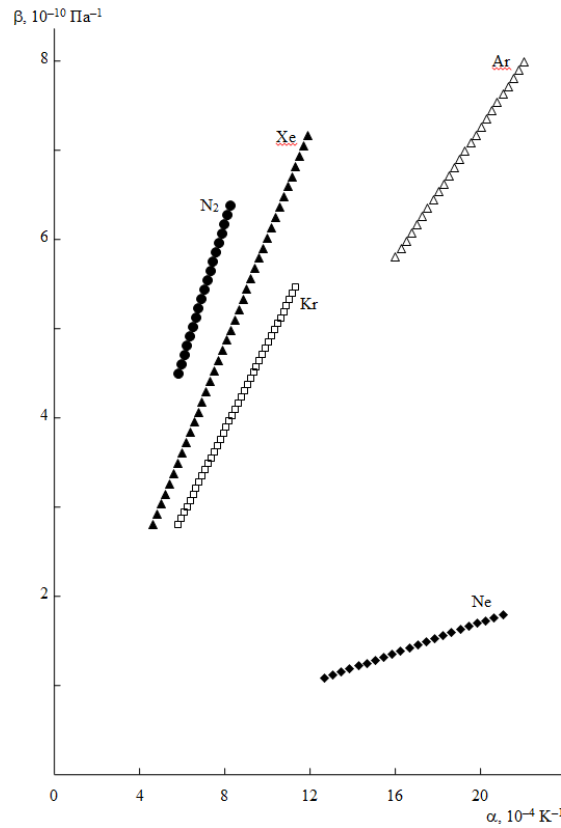


Рис. 2. – Взаимосвязь коэффициента объёмного теплового расширения и объёмной сжимаемости кристаллов простых веществ

Полная (гауссова) кривизна поверхности $G(T, p)$ выражается равенством

$$K_G = \frac{1}{(1 + S^2 + V^2)^2} \begin{vmatrix} \frac{C_p}{T} & \alpha V^\circ \\ \alpha V^\circ & \beta V^\circ \end{vmatrix}. \quad (5)$$

Правая часть этого равенства при $T > 0$ положительна, поэтому вне абсолютного нуля соприкасающиеся параболоиды поверхности $G(T, p)$ являются эллиптическими. Полуоси X и x эллипсов изобарических сечений этих параболоидов определяются величинами C_p/T и β . Зависимость $\beta(C_p/T)$ есть прямая пропорциональность [см. выше], следовательно, эти эллипсы геометрически подобны, причём линейная зависимость $X(x)$ исходит из начала координат, соответствующего пределу $T \rightarrow 0$. Сказанное означает, что при сверхнизких температурах с точностью до бесконечно малых третьего порядка

$$\frac{dF}{dT} = \frac{F}{T},$$

где $F = C_p/T$ либо β . Отсюда вытекает, что при сверхнизких температурах

$$\frac{C_p}{T} = AT^Y, \quad (6)$$

$$G = G_0 - \frac{AT^{Y+2}}{(Y+1)(Y+2)}, \quad (7)$$

где

$$G_0 = G|_{T=0} = U_0 + pV_0 > 0, \quad (8)$$

$$U_0 = U|_{T=0}, \quad V_0 = V|_{T=0}, \quad A > 0, \quad Y \geq 1.$$

Автоволновое протекание криохимических реакций

Из (7), (8) следует, что при $T > T_{ci}$ молярная энергия Гиббса отрицательна, а в точке криоинверсии

$$T_{ci} = \left[\frac{G_0(Y+1)(Y+2)}{A} \right]^{\frac{1}{Y+2}} \quad (9)$$

обращается в ноль, после чего при $0 \leq T < T_{ci}$ по мере дальнейшего понижения температуры непрерывно возрастает в области положительных значений. В интервале температур, содержащем точки криоинверсии компонентов реакционной смеси, имеем

$$\Delta_r G \rightarrow 0, \quad (10)$$

здесь и далее Δ_r обозначает изменение соответствующей величины в результате реакции. Из (10) вытекает, что тепловой эффект криохимической реакции способен создать автокаталитическую петлю обратной связи (ср. [7, 17]). А именно, при экзотермической реакции ввиду малости теплоёмкости и теплопроводности криохимической реакционной зоны неизбежен её локальный перегрев. Если при этом будет достигнута температура \tilde{T} , для которой

$$\left. (\Delta_r G) \right|_{T=\tilde{T}} = 0, \quad (11)$$

то реакционный процесс остановится, а затем возобновится после восстановления температуры в реакционной смеси.

Температурные автоволны, формально аналогичные вышеописанным, наблюдала А.О. Тоноян с соавт. [18] при изучении фронтальной полимеризации акриламида. При криополимеризации автоволны реакции могут быть не только температурными, но и пространственными, а именно, хемомеханическими.

В самом деле, криополимеризация, как и всякая радиационно-индуцированная реакция, сопровождается возникновением плотностных градиентов, т.к. радиационная активация обуславливает зарождение дефектов (активных центров) в объёме исходной мономерной твёрдой фазы [1, 19]. Продукт твёрдофазной трансформации реагента наследует все нарушения регулярности строения данного образца этого реагента на мезо- и макроуровне структурной организации (эффект топохимической памяти). В свою очередь, наследование множественных нарушений структурной регулярности обуславливает отрицательные отклонения от правила Келли-Кубашевского, т.е.

$$\Delta_r S < 0. \quad (12)$$

Полимеризация экзотермична ($\Delta_r H < 0$), но абсолютные величины $\Delta_r H$ при криохимических процессах заведомо малы, т.к. при сверхнизких температурах

$$H = G_0 + \frac{AT^{Y+2}}{Y+2}. \quad (13)$$

Из (12) и (13) следует, что при критическом перепаде $\Delta_r S$ на фронте криополимеризации её режим может потерять устойчивость:

$$\Delta_r G = \Delta_r H - T\Delta_r S \rightarrow 0 \quad (14)$$

[ср. (10)]. Скачок молярной энтропии $\Delta_r S$ сопряжён с соответствующим скачком молярного объёма, т.е. с возникновением реакционного напряжения. В идеальном кристалле топохимическая реакция тормозится даже при незначительных реакционных напряжениях. В стеклообразном мономере благодаря отсутствию в его структуре трёхмерной трансляционной инвариантности возможна объёмная релаксация реакционного напряжения, после которой остановленное этим напряжением движение фронта полимеризации возобновится (хемомеханические автоволны).

Низкотемпературный предел скорости реакции

В.И. Гольданский высказал предположение [6], что скорость любой реакции имеет ненулевой низкотемпературный предел. Чтобы проверить эту гипотезу, применим эксергетический анализ.

Будем исходить из того, что эксергия есть часть совокупной энергии системы, доступная для преобразования в другие виды энергии, соответственно, химическая эксергия есть энергетическая обеспеченность протекания химической реакции в смеси с заданным соотношением компонентов в заданных термодинамических условиях [20]. Общеизвестно, что если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является эндотермической ($\Delta_r H > 0$), то для осуществления этой реакции требуется подвести энергию

$$\Delta Q = \Delta_r H + (-\Delta_r G) = T \Delta_r S. \quad (15)$$

Если же реакция – экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), то при её протекании высвобождается энергия

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S. \quad (16)$$

При $\Delta_r S < 0$ теплота ΔQ отдаётся во внешнюю среду, а при $\Delta_r S > 0$ – поглощается из внешней среды; это обеспечивает поддержание изотермического состояния реакционной системы в тепловом контакте с внешней средой при температуре T . Из (15) и (16) следует, что мерой энергетической обеспеченности химической реакции служит величина химической эксергии

$$\Xi_{\text{ch}} = -T \Delta_r S. \quad (17)$$

При $\Xi_{\text{ch}} < 0$ указанная величина определяет количество теплоты, которое должно поступить в систему из окружающей среды для протекания данной реакции при данной температуре; если же $\Xi_{\text{ch}} > 0$, то величина Ξ_{ch} равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде. При этом равенство (17) удовлетворяет обоим фундаментальным требованиям эксергетического анализа: во-первых,

$$\Xi_{\text{ch}} \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0,$$

а во-вторых, расчёт химической эксергии по формуле (17) сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии.

Нас интересует исключительный случай, когда в реакционной системе реализуется соотношение (10) либо (14). В этом случае наряду с (17) будем иметь равенство

$$\Xi_{\text{ch}} \approx -\Delta_r H, \quad (18)$$

т.е. в экзотермической реакционной смеси наступит самокомпенсация химической эксергии. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны экзотермической реакции. При надпороговой термохимической самокомпенсации, т.е. при саморазогреве реакционной зоны с достижением в этой зоне автоволновой температурной точки \tilde{T} [см. (11)], в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации, когда автоволновая температурная точка не достигается, с переходом реакционной смеси в состояние (18) в ней устанавливается асимптотический режим: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Термодинамический контроль криохимических реакций

По определению, термодинамический контроль реакции означает, что в реакционной смеси обеспечивается достижение химического равновесия, в результате чего образуется термодинамически устойчивый целевой продукт. При криохимических реакциях такой контроль можно обеспечить, используя криогенные элементы, работа которых основана на электрокалорическом или магнитокалорическом эффекте. Их количественными характеристиками служат соответственно электрокалорический коэффициент $\xi_e = (\partial T / \partial E)_S$ и магнитокалорический коэффициент $\xi_m = (\partial T / \partial h)_S$, где E – напряжённость электрического поля, h – напряжённость магнитного поля. Создаваемые этими полями приращения молярной энтропии выражаются равенствами [21]

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}, \quad (19)$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2},$$

ε – диэлектрическая проницаемость, χ – магнитная восприимчивость; при этом $\varepsilon|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 1$, $\chi|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0$. Применяв формальные термодинамические равенства

$$\xi_e = - \left(\frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_p}; \quad \xi_m = - \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h},$$

из (19) получаем:

$$\xi_e = - \frac{2VLE}{C_p}. \quad (20)$$

$$\xi_m = - \frac{V\chi h}{C_p}. \quad (21)$$

Из (20) следует: если напряжённость электрического поля изменяется со временем t по закону $E(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура диэлектрика изменится на величину

$$\Delta T_e(\bar{t}) = - \frac{2VL}{C_p} \int_0^{\bar{t}} E(t) \frac{dE}{dt} dt, \quad (22)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости электрического поля. Аналогично, из (21) следует: если напряжённость магнитного поля изменяется со временем по закону $h(t)$, то к моменту $t = \bar{t}$ температура ферромагнитного вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\bar{t}) = - \frac{V\chi}{C_p} \int_0^{\bar{t}} h(t) \frac{dh}{dt} dt, \quad (23)$$

где за начало отсчёта времени принимается момент начала изменения напряжённости магнитного поля.

Электрокалорическая активация позволяет осуществлять весьма высокоинтенсивное преобразование энергии, однако такая активация низкоизбирательна, т.к. вариативность диэлектрических свойств веществ сравнительно узка. Газовым средам соответствует тривиальный вариант $\varepsilon \approx 1$, $L \rightarrow 0$, а конденсированные фазы с электрокалорической точки зрения можно условно разделить на две группы, разграничиваемые следующим образом:

$$0 < L \leq 0,0397 \quad \text{при} \quad 1 < \varepsilon \leq 25; \quad (24)$$

$$0,0397 < L \leq 0,0398 \quad \text{при} \quad 25 < \varepsilon < \infty. \quad (25)$$

Случай (24) охватывает неполярные кристаллы, слабо полярные жидкости и аморфные вещества. Случаю (25) соответствуют полиморфные полярные кристаллы и сильно полярные жидкости. Магнитокалорическая активация по сравнению электрокалорической намного более селективна: у разных веществ магнитные восприимчивости могут различаться в $10^3 \div 10^5$ раз. При этом особо важное практическое значение имеет то обстоятельство, что приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряжённости внешнего поля: обращение направления этого изменения позволяет инвертировать знаки величин ΔT_e и ΔT_m .

Заключение

При сверхнизких температурах молярная энергия Гиббса индивидуальных веществ выражается равенствами (7), (8) и имеет точку криоинверсии (9). В интервале температур, содержащем точки криоинверсии компонентов экзотермической реакционной смеси, её химическая эксергия самокомпенсируется [соотношение (18)], в результате чего протекание реакции приобретает асимптотический либо колебательный (автоволновой) характер. При хемомеханической самокомпенсации (чередование накопления и релаксации реакционного напряжения) в объёме реагента возникают пространственные автоволны экзотермической реакции. При надпороговой термохимической самокомпенсации, т.е. при саморазогреве реакционной зоны с достижением в этой зоне автоволновой температурной точки \tilde{T} [см. (11)], в реакционной смеси возникают температурные автоволны. При подпороговой термохимической самокомпенсации, когда автоволновая температурная точка не достигается, с переходом реакционной смеси в состояние (18) в ней устанавливается асимпто-

тический режим: скорость реакции стабилизируется на ненулевом уровне, не изменяющемся при дальнейшем охлаждении.

Термодинамический контроль криохимических реакций можно обеспечить, используя криогенные элементы, работа которых основана на электрокалорическом или магнитокалорическом эффекте. Калорические приращения температуры ΔT_e и ΔT_m пропорциональны скорости изменения напряжённости внешнего поля [уравнения (22), (23)], а обращение направления этого изменения позволяет инвертировать знаки величин ΔT_e и ΔT_m .

**ԿՐԻՈՔԻՄԻԱԿԱՆ ՌԵԱԿՑԻԱՆԵՐԻ ՏԱՏԱՆՈՂԱԿԱՆ ԵՎ
ԱՍԻՄՊՏՈՏԻԿ ՌԵՃԻՄՆԵՐԸ**

Յ. Օ. ՇԱԲԼՈՎՍԿԻ

Աշխատանքը նվիրված է կրիոքիմիական ռեակցիաների թերմոդինամիկական օրինաչափությունների բացահայտմանը: Կատարված թերմոդինամիկական վերլուծությունը ցույց է տվել, որ ծայրահեղ ցածր ջերմաստիճաններում էկզոթերմ ռեակցիոն խառնուրդի քիմիական էներգիան կարող է լինել ինքնափոխա-տուցվող:

Շեմից բարձր ջերմաքիմիական ինքնափոխափոխափոխման դեպքում (ռեակցիոն գոտու կրիտիկական ինքնատաքացում) ռեակցիոն խառնուրդում առաջանում են ջերմաստիճանային ավտոալիքներ:

Ենթաշեմային ջերմաքիմիական ինքնափոխափոխման դեպքում կրիոքիմիական ռեակցիան ընթանում է ասիմպտոտիկ ռեժիմով. ռեակցիայի արագությունը կայունանում է ոչ զրոյական մակարդակում, որը չի փոխվում հետագա սառեցման ժամանակ:

**OSCILLATORY AND ASYMPTOTIC REGIMES OF CRYOCHEMICAL
REACTIONS**

YA. O. SHABLOVSKY

*Gomel State Technical University,
Byelorussia, 246746, Gomel, October av., 48
E-mail: ya.shablowsky@yandex.ru*

The thermodynamical analysis has shown that at ultralow temperatures the chemical exergy of an exothermic reaction mixture can recover to result in the reaction becoming asymptotic or oscillatory. If the recovery is chemomechanical (alternating accumulation and relaxation of the reaction strain) spatial autowaves arise. If the recovery is thermochemical, then there are two possibilities. Supercritical self-heating in the reaction zone causes temperature autowaves. Subcritical self-heating in the reaction zone makes the reaction run asymptotically: its velocity stabilizes on a non-zero level and does not change with further cooling.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Баркалов И.М., Кирюхин Д.П. // Успехи химии, 1994, т. 63, № 6, с. 514.
- [2] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, № 2, с. 205.
- [3] Лишневский В.А. Низкотемпературные исследования в области химической кинетики: влияние кооперативности, туннелирования и фазовых переходов. Минск, БГУ, 2008. 215 с.
- [4] Григорян Г.Л., Бегларян А.А. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, № 1-2, с. 57.
- [5] Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, № 1, с. 42.
- [6] Goldanskii V.I. // Annual Review of Physical Chemistry, 1976, v. 27, № 1, p. 85.
- [7] Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Давтян С.П. // Обзорный журнал по химии, 2016, т. 6, № 3, с. 218.
- [8] Giauque W.F., Clayton J.O. // Journal of the American Chemical Society, 1933, v. 55, № 12, p. 4875.
- [9] Heberlein D.C. Thermal expansion and isothermal compressibility of solid nitrogen and methane. Sagwan Press. 2018, p. 80.
- [10] Бодряков В.Ю. // Физика твёрдого тела, 2015, т. 57, № 6, с. 1240.
- [11] Бодряков В.Ю. // Физика твёрдого тела, 2014, т. 56, № 11, с. 2279.
- [12] Бодряков В.Ю. // Журнал технической физики, 2015, т. 85, № 3, с. 65.
- [13] Бодряков В.Ю. // Неорганические материалы, 2015, т. 51, № 2, с. 213.
- [14] Gurta N.P., Dayal B. // Physica Status Solidi (b), 1967, v. 21, № 2, p. 661.
- [15] Smith B.L., Pings C.J. // The Journal of Chemical Physics, 1963, v. 38, № 4, p. 825.
- [16] Urvas A.O., Losee D.L., Simmons R.O. // Journal of Physics and Chemistry of Solids, 1967, v. 28, № 11, p. 2269.
- [17] Давтян С.П., Тоноян А.О. Теория и практика адиабатической и фронтальной полимеризации. Saarbrücken: Palmarium Academic Publishing, 2014, 660 с.
- [18] Тоноян А.О., Котикян С.Ю., Минасян А.А., Сиракян М.А., Давтян С.П. // Химический журнал Армении, 2017, т. 70, № 4, с. 565.
- [19] Давтян С.П., Берлин А.А., Тоноян А.О. // Обзорный журнал по химии, 2011, т. 1, № 1, с. 58.
- [20] Шабловский Я.О. // Теоретич. основы химич. технологии, 2013, т. 47, № 5, с. 558.
- [21] Шабловский Я.О. // Хим. ж. Армении, 2020, т. 75, № 2-3, с. 156.