

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 544.431.8

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ КРИТЕРИЗАЦИЯ ГОМОФАЗНЫХ КОЛЕБАТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет
им. П.О. Сухого, Белоруссия, 246746, г. Гомель, просп. Октября, 48*

Адрес для переписки: Шабловский Ярослав Олегович, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru

Исследован колебательный режим протекания гомофазных реакций. Первостепенное внимание уделено свободным концентрационным колебаниям при гомогенных гомофазных реакциях в закрытых системах. Найдены термодинамические условия возникновения таких колебаний, а также выявлена их взаимосвязь с температурными волнами реакции. Показано, что при колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. При колебательном протекании гетерогенных гомофазных реакций их пространственные волны могут сопровождаться ритмически регулярным выделением осадка с образованием структур Лизеганга. Установлено, что анизотропия пространственной конфигурации слоёв Лизеганга однозначно определяется группой предельной симметрии, соответствующей спонтанному либо индуцированному нарушению изотропии в данной реакционной системе. Дано аналитическое описание динамической пространственно-временной ритмичности слоёв Лизеганга. Для базового случая одномерного осадкообразования определены основные геометрические характеристики образующихся слоёв. В целом проведённый теоретический анализ позволяет констатировать, что химические колебания – универсальное явление, и поэтому правильнее говорить не о колебательных реакциях, а о колебательном режиме их протекания. При этом перевести реакцию в колебательный режим при прочих равных условиях тем проще, чем больше в реакционной системе затруднено достижение стационарного состояния.

Ключевые слова: колебательная реакция, химические колебания, концентрационные колебания, концентрационные волны, пространственные волны, структуры Лизеганга, слои Лизеганга.

THERMODYNAMICAL CRITERIZATION OF HOMOPHASE OSCILLATING REACTIONS

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, prosp. Oktyabrya, 48, Gomel, 246746, Belorussia

Corresponding author: Yaroslav O. Shablovsky, E-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

In an oscillating chemical reaction, the concentrations of some components of the reaction mixture pass repeatedly through the same value, but the reaction proceeds continuously toward completion. Thermodynamical mechanism of such reactions is revealed, along with the phenomenology that these reactional systems exhibit, from single-frequency chemical oscillations to concentrational waves and Liesegang patterns. Special attention is paid to the fact that chemical oscillations arise not only due to positive or negative feedback. The oscillations in a reaction are driven by the decrease in free energy of the reaction mixture, and this decrease is the driving factor of all chemical reactions, but not all chemical reactions exhibit oscillations. Chemical oscillations have at least three common features. First, the reaction mixture is far from stable equilibrium. Second, the reaction is to be able to follow two different pathways. Third, one of these pathways produces a certain intermediate, while another pathway consumes it, and the concentration of this intermediate acts as a trigger that switches the reaction repeatedly from one pathway to the other.

Keywords: oscillating chemical reaction, chemical oscillations, concentrational oscillations, concentrational waves, spatial waves, Liesegang patterns, Liesegang layers.

Введение

Колебательные реакции, имеющие по сравнению с "обычными" реакциями больше качественно различных аналитических сигналов, способны служить вспомогательными (реперными) модельными процессами для решения ряда задач аналитической химии [1]. Данный методологический подход сопряжён с

Фурье-преобразованием временных рядов аналитических сигналов и на современном этапе представляется весьма перспективным в свете внедрения в аналитическую практику информационных технологий [2].

Ещё одно перспективное направление – контролируемый перевод технологического процесса в колебательный режим. Циклическое альтернирование преобладающей реакции при осуществлении некоторых процессов в колебательном режиме способно значительно повысить их продуктивность. Такая возможность была продемонстрирована в нашей предшествующей работе [3]. Данная работа является её продолжением.

Ещё в начале прошлого века было известно много колебательных реакций [4], но их продолжали считать экзотикой даже после того, как В.Н. Вернигорова [5] экспериментально доказала колебательный характер поглощения катионов Ca^{2+} поликремниевой кислотой при твердении бетонной смеси.* Имеются весокие основания полагать, что правильнее говорить не о колебательной реакции, а о колебательном режиме протекания реакции. Цель данной работы – выявление условий перехода гомофазных реакций в колебательный режим.

Теоретический анализ

Теоретические исследования химических колебаний обычно сводятся к качественному либо количественному анализу дифференциальных уравнений математических моделей этих колебаний (см. критический обзор [7]). Указанный подход привлекает возможностью использовать мощный математический аппарат, однако условия возникновения химических колебаний до сих пор не выяснены [7, 8].

Обычно, следуя [9], *a priori* полагают, что первичная предпосылка возникновения химических колебаний – протекание процесса вдали от равновесия, но мера такой удалённости остаётся неопределённой. Распространено убеждение [10, 11], что для возникновения химических колебаний необходимо наличие обратной связи. Последнее справедливо, когда речь идёт о гетерофазных

*1) Недавно [6] эти экспериментальные результаты были дополнены.

реакциях. Если ход реакции предопределяется процессами на фазовой границе, то при её протекании неизбежно возникнет хемомеханическая, электрокинетическая и т.п. обратная связь. Вследствие этого осцилляции реакций на макроскопической фазовой границе представляют собой автоколебания. В общем случае наличие обратной связи для колебательного протекания реакции не обязательно ввиду того, что химические колебания могут быть свободными. В первую очередь это относится к рассматриваемым здесь гомофазным реакциям.

Главенствующим фактором любого процесса является его энергетическая обеспеченность, поэтому мы 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. Стандартная методология эксергетического анализа, применяемая до сих пор (см. обзор [12]), опирается на априорные реакции "энергетического обесценивания". Выбор таких реакций заведомо неоднозначен и потому уже более полувека является предметом непримиримых дискуссий. Чтобы обойти это затруднение, мы применим понятие химической эксергии не к компоненту реакционной смеси, а к процессу в данной смеси.

Примем следующие обозначения: T – температура, S – молярная энтропия, H – молярная энтальпия, G – молярная энергия Гиббса, Δ_r – изменение соответствующей величины, связанное с протеканием реакции. Общеизвестно, что если протекающая реакция ($\Delta_r G < 0$) является эндотермической ($\Delta_r H > 0$), то для осуществления этой реакции требуется

подвести теплоту

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

Если же реакция – экзотермическая ($\Delta_r H < 0$), то теплота

$$\Delta Q = -\Delta_r H + \Delta_r G = -T \Delta_r S$$

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся во внешнюю среду, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из внешней среды. Эти два фундаментальных равенства показывают, что энергетическую обеспеченность химической реакции можно количественно охарактеризовать величиной химической эксергии

$$\Xi = -T \Delta_r S.$$

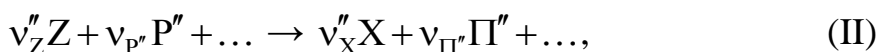
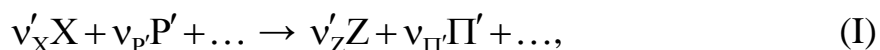
Данное определение удовлетворяет обоим основополагающим требованиям эксергетического анализа: во-первых, оно сочетает энергетический баланс реакционной смеси с балансом её энтропии, а во-вторых,

$$\Xi \Big|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0.$$

Отрицательная величина Ξ равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система поглотит из окружающей среды; если же величина Ξ положительна, то она равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции система отдаст окружающей среде. Эндотермические реакции с положительной химической эксергией невозможны, следовательно, экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы. Последнее имеет принципиальное значение для нашего дальнейшего исследования.

Свободные концентрационные колебания

Рассмотрим закрытую гомогенную реакционную систему



в которой возможно реверсирование $X \leftrightarrow Z$. Обозначим $\Delta_r G'$ и $\Delta_r G''$ изменения молярной энергии Гиббса при протекании полуциклов (I) и (II). Пусть \bar{a}'_X и \bar{a}'_Z – псевдоравновесные значения активностей a_X и a_Z реверсируемых компонентов X и Z , соответствующие остановке протекания полуцикла (I), т.е. состоянию

$$\Delta_r G' = 0, \quad (1)$$

\bar{a}_X'' и \bar{a}_Z'' – псевдоравновесные значения тех же активностей, соответствующие остановке протекания полцикла (II), т.е. состоянию

$$\Delta_r G'' = 0. \quad (2)$$

Циклическое реверсирование $X \leftrightarrow Z$ в режиме свободных колебаний происходит при

$$\begin{cases} (\bar{a}_X')^{v'_X} > (\bar{a}_Z')^{v'_Z}, \\ (\bar{a}_X'')^{v''_X} < (\bar{a}_Z'')^{v''_Z} \end{cases} \quad (3)$$

и требует одновременного выполнения условий

$$\begin{cases} \Delta_r H' < 0, \Xi' < 0; \\ \Delta_r H'' < 0, \Xi'' < 0, \end{cases} \quad (4)$$

где $\Delta_r H'$ и $\Delta_r H''$ – тепловые эффекты реакций (I) и (II), Ξ' и Ξ'' – их химические эксергии.

Докажем условия (3), (4).

Будем исходить из того, что первичная предпосылка возникновения свободных колебаний – недостижимость невырожденного стационарного состояния – для гомогенной системы соответствует неустойчивости по отношению к диффузии (см. [9]). В силу этого обстоятельства при концентрационных колебаниях достижимы только безразличные либо неустойчивые равновесия. У закрытой гомогенной системы безразличное химическое равновесие неосуществимо, тогда как неустойчивых равновесий может быть несколько: если в этой системе возможно протекание нескольких реакций, то каждой из них в общем случае присуще своё парциальное химическое равновесие.

У системы (I), (II) два парциальных равновесия, определяемых равенствами (1) и (2). Для реакций (I) и (II) соответственно имеем:

$$\Delta_r G' = RT \left(\ln \frac{(a_Z)^{v'_Z} \cdot (a_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(a_X)^{v'_X} \cdot (a_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}_Z')^{v'_Z} \cdot (\bar{a}_{\Pi'})^{v_{\Pi'}} \cdot \dots}{(\bar{a}_X')^{v'_X} \cdot (\bar{a}_{P'})^{v_{P'}} \cdot \dots} \right), \quad (5)$$

$$\Delta_r G'' = RT \left(\ln \frac{(a_X)^{v''_X} \cdot (a_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(a_Z)^{v''_Z} \cdot (a_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} - \ln \frac{(\bar{a}_X'')^{v''_X} \cdot (\bar{a}_{\Pi''})^{v_{\Pi''}} \cdot \dots}{(\bar{a}_Z'')^{v''_Z} \cdot (\bar{a}_{P''})^{v_{P''}} \cdot \dots} \right), \quad (6)$$

где a – активность соответствующего компонента, \bar{a} – её псевдоравновесное значение.

Концентрации остаются неотрицательными даже если их вариации биполярны, поэтому концентрационные колебания асимметричны: амплитуды прироста концентраций отличны от амплитуд их спада. Следовательно, при свободных колебаниях гомогенных реакций должно иметь место циклическое альтернирование преобладающего процесса. Циклическое альтернирование реакций (I) и (II) будет обеспечено, если оба равновесия (1) и (2) неустойчивы, а их положения на оси концентраций (активностей) не совпадают. Применяя эти требования к равенствам (5), (6), окончательно получаем: при свободных концентрационных колебаниях в системе (I), (II) выполняются условия (3).

Очевидно, что число собственных частот колебательной реакции в закрытой гомогенной системе равно числу пар реверсируемых компонентов этой системы. Система (I), (II) содержит одну пару реверсируемых компонентов $X - Z$, поэтому свободные колебания в данной системе являются одночастотными. Изменения концентраций (активностей) всех компонентов замкнутой реакционной системы стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого в одночастотной системе (I), (II) возможны только антифазные изменения активностей a_x и a_z : минимуму величины a_x соответствует максимум величины a_z , и наоборот. Данное ограничение позволяет заключить: полциклы свободных концентрационных колебаний в закрытой гомогенной системе суть необратимые реакции.

Количественно указанное требование выражают неравенства (4), обусловленные тем, что экзотермические реакции с отрицательной химической эксергией необратимы в силу невозможности эндотермической реакции с положительной химической эксергией. На качественном уровне выполнение этого требования можно оценивать, используя правило Бертолле-Михайленко.

В нетермостатированном реакторе из-за термохимических различий полциклов ($\Xi' \neq \Xi''$, $\Delta_r H' \neq \Delta_r H''$) концентрационным колебаниям в реакционной смеси неизбежно будут сопутствовать симбатные либо антибатные темпера-

турные колебания. Благодаря этому при выполнении условий (4) в гомогенной реакционной системе можно посредством температурных колебаний индуцировать концентрационные колебания.

Если же реактор термостатирован, то следует учитывать, что при выполнении условий (4) реакция (I) протекает при

$$T > T' = \frac{\Delta_r H'}{\Delta_r S'}, \quad (7)$$

а реакция (II) – при

$$T > T'' = \frac{\Delta_r H''}{\Delta_r S''}, \quad (8)$$

где $\Delta_r S'$ и $\Delta_r S''$ – соответственно изменения молярной энтропии при протекании реакций (I) и (II). С учётом (7), (8) в термостатированном реакторе свободные концентрационные колебания возможны только при температурах, превышающих большее из двух пороговых значений T' и T'' .

Сделанные выводы подтверждаются имеющимися в литературе экспериментальными данными. Вырождение концентрационных колебаний при переохлаждении реакционной смеси наблюдалось в работе [13]. Прямую регистрацию температурных колебаний гомогенной реакции, сопутствующих её концентрационным колебаниям, произвели авторы [14]. В работе [15] был продемонстрирован обратный эффект – индуцирование колебательной гомогенной реакции температурными волнами.

Пространственные волны реакции

Пусть реакционная система занимает объём V . Выделим внутри неё малый объём $\hat{v} \ll V$, задавая его расположение радиус-вектором \mathbf{r} . Состояние реакционной смеси будем оценивать по величине концентрации c некоторого контролируемого компонента этой смеси в фиксированном объёме \hat{v} . Если колебательная реакция не локализована на стационарной макроскопической фазовой границе, а протекает во всём объёме V , то при любом выборе $\hat{v}(\mathbf{r})$ зависимость $c(t)$ окажется непрерывной функцией времени t . Эти нелокальные коле-

бания концентрации, в свою очередь, вызовут колебания массы $\hat{m} = \rho \hat{v}$ вещества в объёме \hat{v} , а точнее, колебания средней плотности ρ этого вещества:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = \wp \frac{\partial c}{\partial t}, \quad (9)$$

где $\wp = \partial \rho / \partial c$. Практический интерес представляют только периодические колебания. К таким колебаниям применима теорема Фурье, благодаря чему без ущерба для строгости можно записать

$$\frac{\partial c}{\partial t} \sim c(t).$$

С учётом этого из (9) следует: при колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. При распространении фронта реакции, протекающей с чередованием полудиклов (I), (II), возникнет пространственное чередование областей с повышенной концентрацией компонента X и областей с повышенной концентрацией компонента Z.

При колебательном протекании гетерогенных гомофазных реакций наблюдается ритмическая регулярность зон выделения осадка, называемых слоями Лизеганга. Строго говоря, ритмически-слоистое осадкообразование (точнее, его внешнее проявление) известно с древнейших времён: речь идёт о характерном строении минералов осадочного происхождения. Тем не менее, до сих пор химический механизм ритмически-слоистого осадкообразования считается неясным [16]. Основная причина – кажущееся бесконечным многообразие структур Лизеганга: не только минеральные кольца (рис. 1) или геометрически подобные слои (рис. 2а), но и структуры столь причудливые (см., например, рис. 2б), что их считают проявлениями химической самоорганизации [20, с. 262]. Учитывая это, мы проанализировали имеющиеся экспериментальные данные [21] в свете суперпозиционного принципа Кюри. Результаты проведённого анализа позволяют уверенно констатировать: анизотропия пространственной конфигурации слоёв Лизеганга однозначно определяется группой предельной

симметрии, соответствующей спонтанному либо индуцированному нарушению изотропии в данной реакционной системе.

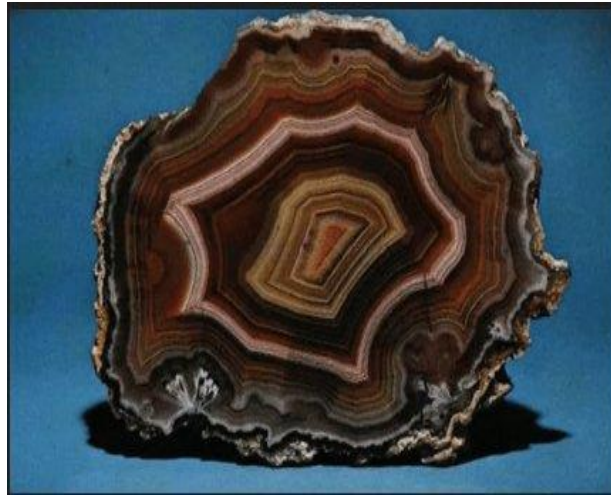


Рис. 1. Кольца Лизеганга на срезе агата [17].



a



б

Рис. 2. Одномерное ритмически-слоистое осадкообразование:
a – в квазиизотропных условиях [18],
б – в условиях продольно-осевой анизотропии [19].

Благодаря указанной групповой подчинённости структур Лизеганга их количественный анализ можно свести к рассмотрению одномерной диффузии в

изотропной реакционной среде. При этом рассмотрении мы будем опираться на два положения.

Во-первых, при формировании слоя Лизеганга диффузия ионов внешнего электролита в растворе внутреннего электролита происходит в отсутствие конвекции. Это позволяет использовать для описания пространственно-временного распределения концентрации \check{c} внешнего электролита в растворе внутреннего электролита стандартные приёмы математической теории диффузии [22]:

$$\check{c}(r;t) = \frac{\check{c}_0}{2\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (10)$$

где \check{c}_0 – "входная" концентрация внешнего электролита, D – его коэффициент диффузии.

Во-вторых, ионы внешнего электролита при диффузионном переносе в растворе внутреннего электролита вступают с ним в реакцию и образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой в пределах формируемого ими слоя Лизеганга замещают в данном растворе внешний электролит. Следовательно, коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$D = D - i\Gamma, \quad (11)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимое замещение внешнего электролита в зоне реакции её продуктом, i – мнимая единица.

Равенства (10), (11) дают:

$$\check{c}(r;t) = \check{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{\zeta r^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\varphi}}{2}\right\}, \quad (12)$$

где

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, \quad \tilde{\varphi} = \arctg \frac{\Gamma}{D}, \quad \zeta = \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, \quad \varpi = \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}. \quad (13)$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения $\check{c} < 0$, т.к. частицы взвеси продукта реакции замещают внешний электролит в растворе внутреннего электролита, занимая при своём образовании в объёме этого раствора квазистационарное по-

ложение. С учётом данного неравенства из (12) получаем общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N-3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N-1), \quad (14)$$

где N – порядковый номер слоя.

Из (14) следует, что слой Лизеганга с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)}{2\varpi} t} \quad (15)$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-1)} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \quad (16)$$

Равенства (15) и (16) показывают, что с ростом порядкового номера слоя Лизеганга расстояния между соседними слоями и их толщины изменяются симбатно. Верхний знак в равенствах (15) и (16) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}, \quad (17)$$

обычно реализующемуся на практике. А именно, при выполнении условия (17) расстояния между соседними слоями Лизеганга и их толщины с ростом порядкового номера увеличиваются (см. рис. 2). Нижний знак в равенствах (15) и (16) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \quad (18)$$

При выполнении условия (18) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться. С таким случаем экспериментаторы встречаются очень редко и считают его аномальным (см., например, [23]). В действительности варианты (17) и (18) альтернативны.

Заключение

В закрытой гомогенной реакционной системе свободные концентрационные колебания возникнут при выполнении условий (3), (4). В нетермостатиро-

ванном реакторе концентрационным колебаниям будут сопутствовать симбатные либо антибатные температурные колебания, благодаря чему при выполнении условий (4) в гомогенной реакционной системе можно посредством температурных колебаний индуцировать концентрационные колебания. В термостатированном реакторе свободные концентрационные колебания возможны только при температурах, превышающих большее из двух пороговых значений T' и T'' [см. (7), (8)].

При колебательном протекании гомофазной реакции возникают пространственные волны, обусловленные колебаниями плотности, отстающими по фазе от колебаний концентрации. Колебательный режим гетерогенных гомофазных реакций определяется соотношениями (12) – (18).

Поскольку первичная предпосылка возникновения свободных колебаний – недостижимость невырожденного стационарного состояния, при прочих равных условиях перевести реакцию в колебательный режим тем проще, чем больше в реакционной системе затруднено (в идеальном случае – практически невозможно) достижение стационарного состояния.

Список литературы

1. Ren J. The application of oscillating chemical reactions to analytical determinations // *Central European Journal of Chemistry*. 2013. Vol. 11, № 7. P. 1023–1031.
2. Рудакова Л.В., Рудаков О.Б. Информационные технологии в аналитическом контроле биологически активных веществ. СПб.: Лань, 2015. 364 с.
3. Шабловский Я.О. Микроволновая активация растворения кислотоупорных компонентов минерального сырья // *Химия, физика и механика материалов*. 2024. Т. 41, № 2. С. 117–138.
4. Hedges E. S., Myers J. E. The problem of physico-chemical periodicity. New York, London: Longmans, Green & Co.; E. Arnold & Co., 1926. 95 p.

5. Вернигорова В.Н., Таубе П.Р. Концентрационные автоколебания в системе $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ // Журнал физ. химии. 1979. Т. 53. № 4. С. 966–969.
6. Вернигорова В.Н., Саденко С.М. О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси // Строительные материалы. 2017. № 1-2. С. 86–89.
7. Поваров В. Г. О некоторых издержках современного моделирования колебательных химических процессов // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4: Химия. 2007. № 3. С. 75–87.
8. Кольцов Н. И. Автоколебания химических реакций в закрытой изотермической системе // Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва). 2023. Т. LXVII, № 2. С. 21–27.
9. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London, New York: John Wiley & Sons Ltd, 1971. 306 p.
10. Taylor, A. F. Mechanism and phenomenology of an oscillating chemical reaction // Progress in reaction kinetics and mechanism. 2002. Vol. 27, № 4. P. 247–325.
11. Vîlcu R., Bala D. Chemical oscillations in homogeneous systems. 1. Essential thermodynamic and kinetic conditions for the occurrence of oscillations. Analele Universității din București: Chimie, Anul XII (Serie nouă). 2003. Vol. I-II. P. 303–308.
12. Michalakis Ch., Fouillou J., Lupton R. C. Calculating the chemical exergy of materials // Journal of Industrial Ecology. 2021. Vol. 25, № 2. P. 274–287.
13. Vukojević V. B., Pejić N. D., Stanisavljev D. R., Anić S. R., Kolar-Anić L. Z. Determination of Cl^- , Br^- , I^- , Mn^{2+} , malonic acid and quercetin by perturbation of a non-equilibrium stationary state in the Bray–Liebhafsky reaction // The Analyst. 1999. Vol. 124, № 2. P. 147–152.
14. Ito Y., Nogawa M., Yoshida R. Temperature control of the Belousov-Zhabotinsky reaction // Langmuir. 2003. Vol. 19, № 23. P. 9577–9579.

15. Novak J., Thompson B. W., Wilson M. C. T., Taylor A. F., Britton M. M. Low frequency temperature forcing of chemical oscillations // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. Vol. 13, № 26. P. 12321–12327.
16. Nabika H., Itatani M., Lagzi I. Pattern formation in precipitation reactions: The Liesegang phenomenon // *Langmuir*. 2020. Vol. 36, № 2. P. 481–497.
17. Götze J., Möckel R. Mineralogy, geochemistry and genesis of agate – A review // *Minerals*. 2020. Vol. 10, № 11. P. 1037-1–1037-51.
18. Vyšinka M. Growth and characteristics of Liesegang rings // *Proceedings of the 20th Annual Conference of Doctoral Students – Week of Doctoral Students 2011. Part III – Physics* (Eds. J. Safrankova and J. Pavlu). Prague: Matfyzpress, 2011. P. 147–154.
19. Chernavskii D.S., Polezhaev A.A., Müller S.C. A model of pattern formation by precipitation // *Physica D: Nonlinear Phenomena*. 1991. Vol. 54, № 1-2. P. 160–170.
20. Полак Л.С., Михайлов А.С. Самоорганизация в неравновесных физико-химических системах. М.: Наука, 1983. 286 с.
21. Beneke K. Liesegang named in literature (Published 1826–2005). – Kiel: Christian-Albrechts Univ., 2006. 145 p.
22. Bird R. B. Theory of diffusion // *Advances in Chemical Engineering*. 1956. Volume 1. P. 155–239.
23. Flicker M., Ross J. Mechanism of chemical instability for periodic precipitation phenomena // *The Journal of Chemical Physics*. 1974. Vol. 60, № 9. P. 3458–3465.