

УДК 544.431.6

**ТЕРМОХИМИЯ ГОМОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ,
ПРОТЕКАЮЩИХ В ОБХОД РАВНОВЕСИЯ**

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

Возможность протекания реакции в обход равновесия обеспечивается тем, что состояние устойчивого (статического) равновесия безусловно имеется только у изолированных реакционных систем. Закрытая реакционная система, во-первых, может эволюционировать при отсутствии таких состояний, что имеет место при протекании сопряжённых реакций, а во-вторых, может обладать унимодальным неустойчивым равновесием и/или парциальными равновесиями, что делает возможным протекание реакции в автоколебательном режиме либо в режиме свободных колебаний. Исследованы эксергетические компенсационные эффекты, обеспечивающие автоколебания горения и криополимеризации. Знак химической эксергии определяет теплообмен, необходимый для протекания реакции, а величина количественно характеризует происходящее при этом перераспределение связанной энергии. Самопроизвольное протекание реакции может быть термодинамически запрещено не только из-за недостатка энергии, но и из-за избытка эксергии. Показано, что если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти, осуществляя в том же реакционном объёме сопряжённую реакцию – гомофазную реакцию, расходующую вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов целевой реакции. Дано аналитическое выражение, детерминирующее кинетику протекания термодинамически запрещённой реакции за счёт химической индукции.

Ключевые слова: автоколебания реакции, температурные автоволны, пространственные автоволны, сопряжённые реакции, химическая индукция.

THERMOCHEMISTRY OF HOMOPHASE REACTIONS PROCEEDING BEYOND AN EQUILIBRIUM

Ya.O. Shablovsky

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

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

Some reactions proceed continuously toward completion with exhibiting either a unimodal unstable equilibrium or the multiplicity of equilibrium states (partial equilibria) or the total absence of the equilibrium. The unimodal unstable equilibrium and the multiplicity of equilibrium states refer correspondingly to auto-oscillations (self-oscillations) and to free oscillations of the reaction. The total absence of the equilibrium is inherent in conjugate reactions, i.e. in couples of chemical reactions, one of which (the induced reaction) is impossible in the absence of the other one (the inducing reaction) because of being thermodynamically prohibited. Thermochemical regularities of such reactions are revealed, and it is shown that they are determined neither by positive or negative feedback nor by autocatalytic phenomena. To sum up, the reactions that proceed beyond the equilibrium have two common features. First, a non-degenerate stable equilibrium in the reaction system is unachievable. Second, the achievable equilibrium in the reaction system is non-unimodal. Special attention is paid to autowave regimes of combustion and cryopolymerization.

Keywords: auto-oscillatory reaction, температурные автоволны реакции, thermal autowaves, spatial autowaves, conjugate reactions, chemical induction.

Введение

Сопряжение химических процессов [1] может приводить не только к самоускорению/самозамедлению реакции (положительная/отрицательная обратная связь), но и к её протеканию в обход равновесия. В технологической практике с таким протеканием реакции обычно сталкиваются при её переходе в автоколебательный режим. Контролируемое колебательное проведение реакции в ряде случаев предпочтительнее непрерывного режима. Эти преимущества весьма значимы при осуществлении некоторых деликатных процессов пищевой

и фармацевтической химии (см., например, [2, 3]). Вместе с тем, химические автоколебания могут возникать спонтанно, что является серьёзной проблемой.

Так, форма осцилляций гидратационного тепловыделения при твердении бетонной смеси указывает на автоколебательный характер поглощения катионов Ca^{2+} поликремниевой кислотой [4], но химизм этих автоколебаний до сих пор не ясен [5]. Другой пример – спонтанные автоколебания реакций окисления углеводов. Эти автоколебания обуславливают одно из самых страшных техногенных явлений – вибрационное горение. Его теория далека от завершения, но хорошо известно, что вибрационное горение можно осуществить в особой установке – трубе Рийке [6]. Форсированные автоколебаниями горение позволяет сжигать отходы, которые в обычных утилизационных печах сгорают с низкой полнотой или не горят вовсе.

Тепловые эффекты реакций – ключевой фактор химического сопряжения, когда реакция гомофазна, т.е. реакционное пространство трёхмерно однородно и макроскопически изотропно. При гомофазных реакциях автоколебания представляют собой самосопряжённый процесс, поэтому методологически продуктивно рассматривать их в едином контексте с сопряжёнными реакциями. Данное концептуальное единство отмечалось ещё в работе [7], но идея не получила развития из-за фактического отсутствия теории сопряжённых реакций.^{*)} Цель нашей работы – выявление термохимических закономерностей сопряжения процессов при гомофазных реакциях, протекающих в обход равновесия.

Теоретический анализ

Будем использовать стандартные обозначения: G – энергия Гиббса, T – температура, S – энтропия, H – энтальпия, Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции. В закрытой системе реакция не протекает, если отвечающее ей изменение энергии Гиббса неотрицательно:

^{*)} Как указали авторы обзора [8], отсутствует не только общепринятая теоретическая концепция, но и единая терминология.

$$\Delta_r G \geq 0.$$

В данном выражении неравенство соответствует термодинамическому запрету, а равенство – остановке реакции в состоянии устойчивого (статического) равновесия

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G &= 0, \\ \delta(\Delta_r G) &> 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &> 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Состояние (1) безусловно существует только у изолированных систем. Закрытая система может быть лишена таких состояний: тогда равенству $\Delta_r G = 0$ соответствует

$$\left. \begin{aligned} \delta(\Delta_r G) &\leq 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &\leq 0. \end{aligned} \right\} \quad (2)$$

Ограничение (2) допускает следующие случаи:

$$\Delta_r G \equiv 0 \quad (3)$$

либо

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G &= 0, \\ \delta(\Delta_r G) &< 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &< 0. \end{aligned} \right\} \quad (4)$$

В случае (3) система в целом сохраняет безразличное равновесие безотносительно к парциальным процессам в ней. Это, в частности, имеет место в режиме свободных колебаний, когда протекающие реакции термодинамически альтернативны и циклично чередуются. Такой режим был рассмотрен в нашей предшествующей работе [9].

В случае (4) равновесие унимодально и абсолютно неустойчиво, что свойственно автоколебаниям. Для их возникновения необходима обратная связь, т.е. синхронизированность разнонаправленных преобразований химической энергии. Величина G характеризует однонаправленное преобразование энергии в работу химического превращения, поэтому для количественной оценки энергетической обеспеченности автоколебаний мы будем руководствоваться следующим.

Если реакция – эндотермическая, то при её протекании поглощается теплота

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

а если реакция – экзотермическая, то теплота

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

при $\Delta_r S < 0$ отдаётся внешней среде, а при $\Delta_r S > 0$ поглощается из неё. Эти выражения для теплоты ΔQ дают основания принять следующее определение химической эксергии реакции:

$$\Xi = -T \Delta_r S. \quad (5)$$

Видно, что

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

как того требует общая концепция эксергии.

Определение (5) позволяет совместить баланс энтропии реакционной системы с балансом её связанной энергии. Воспользуемся этим преимуществом.

Термохимия гомофазных автоколебаний

Теплообмен, необходимый для протекания реакции, определяется знаком эксергии этой реакции. В самом деле, согласно (5) отрицательная величина Ξ по модулю равна количеству теплоты, без поглощения которого протекание данной реакции невозможно; если же величина Ξ положительна, то она равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

Осуществимость теплообмена и его продуктивность определяются не химическими, а физико-техническими свойствами реакционной системы. По данной причине химически идентичные реакционные системы, различающиеся гранулометрически, конструктивно и т. п., будут эволюционировать в разных режимах.

В частности, сказанное означает, что потенциально автоколебательной является любая реакция горения. Применительно к газовым и парожидкостным смесям это очевидно, поскольку таким смесям свойственен термоакустический резонанс. В контексте нашего рассмотрения интерес представляет возможность возникновения автоколебаний при горении твёрдого топлива.

Протекание реакции сопровождается перераспределением связанной энергии, количественно характеризуемым величиной Ξ . Общеизвестно, что воспламенению твёрдого топлива предшествует термолиз его компонентов с образованием летучих веществ и золы. Зола обычно расценивается как балластный побочный продукт горения. Между тем, с термохимической точки зрения золу корректно рассматривать как полноправный продукт первичной реакции. Для оценки температурной зависимости $S_a(T)$ удельной энтропии золы мы воспользовались усреднёнными значениями теплоёмкости золы твёрдых топлив [10]. Обработка этих значений дала следующие выражения:

$$S_a = S_a^\circ + \left(0.853 \ln T + 1.084 \cdot 10^{-4} T + \frac{5968.50}{T^2} \right) \text{кДж/кг К}, \quad 373 < T < 1473 \text{ К};$$

$$S_a = S_a^\circ + \left(1.831 \ln T - 1.379 \cdot 10^{-4} T + \frac{679493.45}{T^2} \right) \text{кДж/кг К}, \quad 1473 < T < 2273 \text{ К},$$

где S_a° – стандартная энтропия золы, на основании [11] принятая нами равной 660 кДж/кг К.

Разные компоненты топлива имеют разную температуру разложения и разную удельную энтропию S_d при этой температуре; для основных компонентов известных твёрдых топлив величины S_d , рассчитанные нами по литературным данным [12 – 16], приведены в таблице. Благодаря данному различию можно для любого природного (т.е. многокомпонентного) топлива указать его компонент, у которого при температуре термолиза удельная связанная энергия TS_d совпадает в пределах технической погрешности с удельной связанной энергией золы TS_a . При таком совпадении термолиз этого компонента выйдет из-под эксергетических ограничений и будет протекать безотносительно к теплообмену в зоне реакции.

Формально схожий компенсационный эффект способен вызвать автоколебания криополимеризации. Исследуем эту возможность.

Криополимеризацию, как и всякую радиационно-индуцированную реакцию, инициируют созданием дефектов (активных центров) в объёме исходной мономерной твёрдой фазы. Их образование сопровождается возникновением плотностных градиентов, из-за которых отклонения от правила Келли-Кубашевского отрицательны, т.е.

$$\Delta_r S < 0. \quad (6)$$

Таблица 1

Удельная энтропия компонентов твёрдых топлив в точке термоллиза

Вещество	S_d , кДж/кг К	Вещество	S_d , кДж/кг К
Мочевина	138,422	Янтарная кислота {Бутандиовая кислота}	256,283
Щавелевая кислота	167,594	Аспарагиновая кислота {(2S)-2-Аминобутандиовая кислота}	269,905
Дицианодиамид {2- Цианогуанидин}	192,398	Креатинин {2-Амино-1- метилимидазолидин-4-он}	252,750
Глицин {2-Аминоуксусная кислота}	160,793	Глицилглицин {2-[(2-Амино- ацетил)амино]уксусная кисло- та}	283,701
Меламин {1,3,5-Триазин-2,4,6-триамин}	270,140	L-Аспарагин {(2S)-2,4- Диамино-4-оксобутановая кислота}	267,676
L-Аланин {(2S)-2-Аминопропановая кислота}	217,261	Креатин {N- [Амино(имино)метил]-N- метилглицин}	300,305
L-Серин {(2S)-2-Амино-3- гидроксипропановая кислота}	224,602	Гипоксантин {1,7-Дигидро-6Н-пурин-6-он}	200,421
Аллоксан {1,3-Диазинан-2,4,5,6-тетрон}	247,842	Ксантин {3,7-Дигидропурин-2,6-дион}	244,719
Малеиновая кислота {(Z)-Бутендиовая кислота}	210,981	Мочевая кислота {7,9-Дигидро-3Н-пурин-2,6,8- трион}	288,846
Фумаровая кислота {2-Бутендиовая кислота}	264,473	Аденин {9Н-Пурин-6-амин}	267,500
Аллантоин {(2,5-Диоксо-4- имидазолидинил)мочевина}	300,598	Гуанин {2-Амино-1,9- дигидро-6Н-пурин-6-он}	287,448
L-пролин {(2S)-Пирролидин- 2-карбоновая кислота}	247,607	L-Цистин {(2R,2'R)-3,3'- Дисульфан-диилбис(2- аминопропановая кислота)}	435,254

Вещество	S_d , кДж/кгК	Вещество	S_d , кДж/кгК
L-Глутаминовая кислота {(2S)-2-Аминоглутаровая кислота}	293,842	α -D-Глюкоза {(2S,3R,4S,5S,6R)-6- (Гидроксиметил)оксан-2 ,3,4,5-тетрол}	399,049
DL-Аланилглицин {2-(2- Аминопро- паноиламино)уксусная кисло- та}	320,416	L-Сорбоза {(3S,4R,5S)- 1,3,4,5,6- Пентагидроксигексан-2-он}	460,361
L-Глютамин {(2S) -2,5- Диамино-5-оксопентановая кислота}	283,969	L-лейцин {(2S)-2-Амино-4- метилпентановая кислота}	349,342
L-Валин {(2S)-2-Амино-3- метилбутановая кислота}	300,591	L-Изолейцин {(2S,3S)-2- Амино-3-метилпентановая кислота}	333,974
Метионин {(2S)-2-Амино-4- (метилсульфанил)бутановая кислота}	424,316	Бензойная кислота	286,055
1,2-Динитробензол	362,386	2-Нитробензойная кислота	298,898
1,3-Динитробензол	358,408	3-Нитробензойная кислота	306,637
Фенол	204,653	4-Нитробензойная кислота	317,678
Катехол {Бензол-1,2-диол}	234,241	<i>o</i> -Гидроксibenзойная кислота {2-Гидроксibenзойная кисло- та}	293,900
Резорцин {Бензол-1,3-диол}	236,322	<i>m</i> -Гидроксibenзойная кисло- та {3-Гидроксibenзойная кисло- та}	298,198
Гидрохинон {Бензол-1,4- диол}	228,515	<i>p</i> -Гидроксibenзойная кислота {4-Гидроксibenзойная кисло- та}	260,277
Ангидрид фталевой кислоты {2-Бензофуран-1,3-дион}	287,336	Дифенил эфир {1,1'- Оксидибензол}	369,039
<i>o</i> -Фталевая кислота {Бензол-1,2-дикарбоновая кислота}	306,750	Дифениламин {N- Фениланилин}	448,595
Гиппуровая кислота {2-Бензамидоуксусная кисло- та}	367,447	Гексаметилбензол {1,2,3,4,5,6- Гексаметилбензол}	462,053
L-Фенилаланин {(2S)-2- Амино-3-фенилпропановая кислота}	344,539	Сахароза { β -D- Фруктофуранозил α -D- глюкопиранозид}	603,326
L-Тирозин {(2S)-2-Амино-3- (4-гидроксифенил)пропановая кислота}	364,705	Бензофенон {Дифенилмета- нон}	409,109
Нафталин	338,668	Дифенилкарбинол {Дифе- нилметанол}	409,195
2-Метилнафталин	336,255	Антрацен	367,786

Вещество	S_d , кДж/кгК	Вещество	S_d , кДж/кгК
L-Триптофан {(2S)-2-Амино-3-(1H-индол-3-ил)пропановая кислота}	408,752	Фенантрен	382,971
Дурол {1,2,4,5-Тетраметилбензол}	349,990	1,2-Дифенилэтилен {1,1'-(Этилен-1,2-диил)дифензол}	415,653
Гиппурилглицин {2-[(2-Бензамидо-ацетил)амино]уксусная кислота}	631,866	Дибензил {1,1'-Этан-1,2-диилдифензол}	440,162
Пентаметилбензол {1,2,3,4,5-Пентаметилбензол}	414,859	Пирен	421,650
Бифенил {1,1'-Бифенил}	332,018	Флуорантен	421,026
1,4-Дифенил-2-бутен-1,4-дион	549,979	1,3,5-Трифенилбензол	712,416
1,4-Дифенил-1,4-бутандион	575,542	Перилен	536,325
Гексадекановая кислота	803,426	Коронен	599,806
1-Гексадеканол {Гексадекан-1-ол}	775,669	Тетрацен {2,3-Бензантрацен}	428,926
Трифенилен	484,336	Тетракозан	1263,394
Трифенилметан	545,692	Тетрафенилметан {1,1',1'',1'''-Метантетраилтетрабензол}	700,879
Трифенилметанол	581,737	Пентакозан	1327,594
Трифениламин {N,N-Дифениланилин}	533,436	Дотриаконтан	1678,328
Трифенилэтилен {1,2-Дифенилэтиленбензол}	579,349	Тритриаконтан	1736,151

Поскольку

$$\Delta_r G = \Delta_r H + \Xi, \quad (7)$$

из (5) – (7) следует, что при критическом перепаде $\Delta_r S$ на фронте криополимеризации возможно $\Delta_r G \rightarrow 0$. Для нашего рассмотрения существенно, что 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 напря-

жением движение фронта полимеризации возобновится (хемомеханические автоволны).

Автоволны криополимеризации могут быть не только пространственными, но и температурными. В самом деле, полимеризация экзотермична, поэтому ввиду малости теплоёмкости и теплопроводности криохимической реакционной зоны неизбежен её локальный перегрев. Если при этом будет достигнута температура \tilde{T} , для которой

$$\left(\Delta_r G\right)\Big|_{T=\tilde{T}} = 0, \quad (8)$$

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

Химическая индукция гомофазных реакций

Обычно для преодоления термодинамического запрета реакции ищут возможности подвода энергии к реакционной системе. Между тем, из равенства

$$\Delta_r G = \Delta_r H + \Xi \quad (9)$$

следует: самопроизвольное протекание реакции может быть термодинамически запрещено не только из-за недостатка энергии, но и из-за её избытка, а точнее, из-за избытка эксергии, т.к. экзотермические реакции неосуществимы при

$$\Xi > -\Delta_r H > 0, \quad (10)$$

а эндотермические реакции неосуществимы при

$$\frac{\Xi}{\Delta_r H} > -1. \quad (11)$$

Если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти с помощью химической индукции. Покажем это.

Рассмотрим закрытый объём V , содержащий вещества A и L. Пусть гомофазная гомогенная реакция



термодинамически запрещена, т.к. соответствующее приращение энергии Гиббса

$$\Delta_r G(I) = \Delta_r H(I) + \Xi(I) > 0.$$

В таком случае в закрытой реакционной системе (I) невозможно самопроизвольное изменение её энергии Гиббса:

$$\frac{dG(I)}{dt} \equiv 0,$$

т.е.

$$\mu_A \varsigma_A + \mu_L \varsigma_L + \mu_J \varsigma_J + \mu_R \varsigma_R \equiv 0, \quad (12)$$

где

$$\varsigma = \frac{dn}{dt},$$

n – число молей компонента, μ – его химический потенциал, t – время. Очевидно, что

$$\varsigma_A \leq 0, \quad \varsigma_L \leq 0, \quad (13)$$

а если реакция (I) не протекает, то

$$\varsigma_A = \varsigma_L = \varsigma_J = \varsigma_R = 0. \quad (14)$$

Теперь положим, что имеет место сопряжение реакций: в объёме V протекает гомофазная реакция



расходуемая вещьество R, идентичное одному из ожидаемых продуктов реакции (I). Тогда процесс (II) создаст стационарное отклонение

$$\varsigma_R < 0,$$

и в объёме V статическое равновесие (14) станет невозможным, в то время как требование (12) и очевидное ограничение (13) останутся в силе. Вследствие этого в условиях сопряжения реакций (I) и (II)

$$\varsigma_J > 0,$$

т.е. реакция (II) индуцирует протекание реакции (I) в режиме, кинетика которого подчинена требованию (12).

Протекание сопряжённых реакций (I) и (II) в одном и том же объёме обеспечивает антибатную и стехиометрически соразмерную компенсацию не только у приращений сопрягающего компонента R, но и у соответствующих термодинамических эффектов. Если $\Delta_r H(I) < 0$, то для индуцирования реакции (I) достаточно компенсировать её избыточную положительную эксергию $\Xi(I)$, т.е. выполнить требование

$$-\Xi'' > \Xi' > 0, \quad (15)$$

где

$$\Xi' = \frac{\Xi(I)}{v'_R}, \quad \Xi'' = \frac{\Xi(II)}{v''_R},$$

$\Xi(II)$ – эксергия реакции (II). Если же $\Delta_r H(I) > 0$, то термодинамический запрет реакции (I) будет обойдён при её сопряжении с реакцией (II), у которой

$$-\Xi'' > G' > 0, \quad (16)$$

где

$$G' = \frac{\Delta_r G(I)}{v'_R}.$$

Требование материального (мольного) баланса при этом выполняется автоматически благодаря рациональности стехиометрического соотношения между $\zeta_R < 0$ для индуцирующей реакции (II) и $\zeta_R > 0$ для индуцированной реакции (I).

Заключение

I. Возможность протекания реакции в обход равновесия обеспечивается тем, что состояние устойчивого (статического) равновесия безусловно существует только у изолированных систем, тогда как закрытая система может эволюционировать, вовсе не имея таких состояний либо имея унимодальное неустойчивое равновесие и/или парциальные равновесия [условия (3), (4)].

II. Равенства (9) – (11) показывают, что самопроизвольное протекание реакции может быть термодинамически запрещено не только из-за недостатка

энергии, но и из-за избытка эксергии Ξ , знаком которой определяется характер теплообмена, необходимого для протекания реакции. Отрицательная эксергия реакции по модулю равна количеству теплоты, без поглощения которого протекание данной реакции невозможно, а положительная эксергия реакции равна количеству теплоты, которое должно быть отведено вовне.

III. Величина Ξ количественно характеризует перераспределение связанной энергии при протекании данной реакции. Для любого природного твёрдого топлива можно указать его компонент [см. таблицу], у которого при температуре термолiza удельная связанная энергия совпадает с удельной связанной энергией золы. При таком совпадении термолиз этого компонента выйдет из-под эксергетических ограничений и будет протекать безотносительно к теплообмену в зоне реакции, т.е. в обход статического равновесия. Формально схожий компенсационный эффект способен вызывать температурные и пространственные автоволны криополимеризации [соотношения (6) – (8)].

IV. Если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти, осуществляя в том же реакционном объёме сопряжённую реакцию – гомофазную реакцию (II), расходующую вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов целевой реакции (I). Тогда при выполнении требования (15) [либо альтернативного требования (16)] термодинамически запрещённая реакция будет протекать в режиме, кинетика которого подчинена ограничению (12).

Список литературы

1. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London, New York: John Wiley & Sons Ltd, 1971. 306 p.
2. Рудаков О.Б., Королькова Н.В., Полянский К.К., Рудакова Л.В., Котик О.А. Технохимический контроль в технологии жиров и жирозаменителей. Санкт-Петербург: "Лань", 2020. 576 с.

3. Селеменев В.Ф., Рудакова Л.В., Рудаков О.Б., Беланова Н.А., Мироненко Н.В. Витамины как объекты пищевой химии и фармакологии. Воронеж: "Научная книга", 2022. 212 с.
4. 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.
5. Вернигорова В.Н., Саденко С.М. О нестационарности физико-химических процессов, протекающих в бетонной смеси // Строительные материалы. 2017. № 1-2. С. 86–89.
6. Rijke P.L. Notiz über eine neue Art, die in einer an beiden Enden offenen Röhre enthaltene Luft in Schwingungen zu versetzen // Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. 1859. Bd. 183. H. 6. S. 339–343.
7. Keizer J. Thermodynamic coupling in chemical reactions // Journal of Theoretical Biology. 1975. Vol. 49, № 2. P. 323–335.
8. Брук Л.Г., Тёмкин О.Н. Сопряжённые реакции: новые возможности старой идеи // Кинетика и катализ. 2016. Т. 57, № 3. С. 275–295.
9. Шабловский, Я.О. Термодинамическая критеризация гомофазных колебательных реакций // Химия, физика и механика материалов. 2024. № 3. С. 4–18.
10. Равич М.Б. Топливо и эффективность его использования. М.: Наука, 1971. С. 85.
11. Yang Zh., Yuanhui J., Hongliang Q. Progress in thermodynamic simulation and system optimization of pyrolysis and gasification of biomass // Green Chemical Engineering. 2021. Vol. 2, № 3. P. 266-283.
12. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. Thermochemical Data of Organic Compounds. 2nd Ed. London: Chapman & Hall, 1986. 792 p.
13. Pedley J.B. Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Thermodynamics Research Center: College Station, Texas. 1994. 579 p.
14. Dolmalski E.S., Evans W.H., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase // Journ. Phys. Chem. Reference Data. 1984. Vol. 13, Suppl. 1. 284 p.

15. Dolmalski E.S., Evans W.H., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume II // Journ. Phys. Chem. Reference Data. 1990. Vol. 19. № 4. P. 881–1047.

16. Domalski E.S., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III // Journ. Phys. Chem. Reference Data. 1996. Vol. 25. № 1. P. 1–524.

References

1. Glansdorff P., Prigogine I. Thermodynamic theory of structure, stability and fluctuations. London, New York: John Wiley & Sons Ltd, 1971. 306 p.

2. Rudakov O.B., Korol'kova N.V., Poljanskij K.K., Rudakova L.V., Kotik O.A. Tehnohimicheskij kontrol' v tehnologii zhirov i zhirozamenitelej. Sankt-Peterburg: "Lan", 2020. 576 p. (in Russian)

3. Selemenov V.F., Rudakova L.V., Rudakov O.B., Belanova N.A., Mironenko N.V. Vitaminy kak obyekty pishhevoj himii i farmakologii. Voronezh, "Nauchnaja kniga", 2022. 212 p. (in Russian)

4. Vernigorova V.N., Taube P.R. Koncentracionnye avtokolebanija v sisteme $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$. Zhurnal fiz. himii, 1979, vol. 53, no. 4, pp. 966–969. (in Russian)

5. Vernigorova V.N., Sadenko S.M. O nestacionarnosti fiziko-himicheskikh processov, protekajushhih v betonnoj smesi. Stroitel'nye materialy, 2017, no. 1-2, pp. 86–89. (in Russian)

6. Rijke P.L. Notiz über eine neue Art, die in einer an beiden Enden offenen Röhre enthaltene Luft in Schwingungen zu versetzen // Poggendorffs Annalen der Physik und Chemie. 1859. Bd. 183. H. 6. S. 339–343.

7. Keizer J. Thermodynamic coupling in chemical reactions // Journal of Theoretical Biology. 1975. Vol. 49, № 2. P. 323–335.

8. Bruk L.G., Temkin O.N. Conjugate reactions: new potentials of an old idea // Kinetics and Catalysis. 2016. V. 57. № 3. pp. 277-296.

9. Shablovsky Ya.O. Thermodynamical criterization of homophase oscillating reactions. *Himija, fizika i mehanika materialov*, 2024, no. 3, pp. 4–18. (in Russian)
10. Ravich M.B. *Toplivo i jeffektivnost' ego ispol'zovanija*. M.: Nauka, 1971. С. 85.
11. Yang Zh., Yuanhui J., Hongliang Q. Progress in thermodynamic simulation and system optimization of pyrolysis and gasification of biomass // *Green Chemical Engineering*. 2021. Vol. 2, № 3. P. 266-283.
12. Pedley J.B., Naylor R.D., Kirby S.P. *Thermochemical Data of Organic Compounds*. 2nd Ed. London: Chapman & Hall, 1986. 792 p.
13. Pedley J.B. *Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds*. Thermodynamics Research Center: College Station, Texas. 1994. 579 p.
14. Dolmalski E.S., Evans W.H., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase // *Journ. Phys. Chem. Reference Data*. 1984. Vol. 13, Suppl. 1. 284 p.
15. Dolmalski E.S., Evans W.H., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume II // *Journ. Phys. Chem. Reference Data*. 1990. Vol. 19. № 4. P. 881–1047.
16. Domalski E.S., Hearing E.D. Heat Capacities and Entropies of Organic Compounds in the Condensed Phase. Volume III // *Journ. Phys. Chem. Reference Data*. 1996. Vol. 25. № 1. P. 1–524.

Шабловский Ярослав Олегович – канд. физ.-мат. наук, доцент энергетического факультета Гомельского государственного технического университета им. П.О. Сухого