

Термодинамика сингулярных состояний криохимических систем

Я.О. Шабловский

*Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого,
Республика Беларусь, г. Гомель*

Выполнен термодинамический анализ сингулярных состояний криохимических систем. Доказано существование ненулевого низкотемпературного предела скорости мономолекулярных реакций. Выявлены термодинамические предпосылки спонтанного перехода криохимической реакции в автоволновой режим.

Ключевые слова: криохимическая реакция, скорость мономолекулярной реакции, низкотемпературный предел скорости, асимптотический режим реакции, колебательный режим реакции.

Химическим системам совершенно разной природы свойственны схожие проявления самоорганизации. В частности, самоорганизация при гелеобразовании [1, 2] формально аналогична самоорганизации в плёнке низкотемпературного конденсата этилена с хлором [3, 4]. Эта аналогия имеет принципиальное значение, т.к. исследования [1–4] продемонстрировали, что один и тот же фактор (в обсуждаемом случае – хемомеханическая обратная связь) предопределяет один и тот же структурный эффект в "классических" условиях и в области гелиевых температур, обычно *a priori* рассматриваемой как область доминирования квантовых эффектов. В силу указанной идейной установки термодинамика криохимических процессов изучена крайне мало. Так, не получила объяснения обнаруженная в работе [4] возможность перехода низкотемпературного структурообразующего процесса в колебательный режим. В настоящей работе мы руководствовались тем, что колебательная эволюция характерна для систем с сингулярными состояниями. При этом наиболее интересные эффекты возникают в случаях, когда сингулярное состояние не реализуемо как стационарное. У криохимических систем одно из таких состояний – абсолютный ноль температуры – общеизвестно: неограниченно приближаясь к этому состоянию, система не может оказаться в нём. В следующих разделах мы детализируем термодинамические предпосылки сингулярностей эволюции криохимических систем.

Теоретический анализ

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:

$$\frac{\gamma_{\phi}}{V^{\circ}} C_p = \alpha T, \quad \beta = \gamma_H \alpha. \quad (1)$$

Здесь

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

C_p – изобарная теплоёмкость, V° – молярный объём при стандартных условиях. Проанализируем величины

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

Поскольку $S = -(\partial \phi / \partial T)_V$, $p = -(\partial \phi / \partial V)_T$, величина γ_{ϕ} определяет траекторию на поверхности $\phi(T,V)$, образуемая 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_H определяет траекторию на поверхности $H(S,p)$, образуемая 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 $T > 0$

$$\gamma_{\phi} = \text{const}, \gamma_H = \text{const}. \quad (2)$$

Полагаем, что на каждой из термодинамических поверхностей $U(S,V)$, $H(S,p)$, $\phi(T,V)$, и $G(T,p)$ существует 0-точка, изображающая состояние вещества при $T=0$. Допустим, что на этих поверхностях имеется более одной 0-точки, и назовём геометрическое место таких точек 0-линией. 0-линии поверхностей $U(S,V)$ и $H(S,p)$ должны находиться в плоскости $S=0$ и одновременно принадлежать цилиндрическим поверхностям с образующими, параллельными оси S . 0-линии поверхностей $\phi(T,V)$ и $G(T,p)$ должны, находясь в плоскости $T=0$, одновременно принадлежать цилиндрическим поверхностям с образующими, параллельными оси T . Сказанное означает, что у всех

четырёх названных поверхностей при $T=0$ полные кривизны должны обращаться в ноль:

$$K^{(U)}\big|_{T=0} = K^{(H)}\big|_{T=0} = K^{(\Phi)}\big|_{T=0} = K^{(G)}\big|_{T=0} = 0.$$

Вопреки этому непосредственное вычисление показывает, что такое равенство термодинамически невозможно. Полученное противоречие позволяет заключить: 0-точка единственна.

Из единственности 0-точки вытекает невозможность какой бы то ни было эволюции отображаемого этой точкой состояния вещества при $T=0$. Следовательно,

$$\alpha|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad \beta|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0, \quad (3)$$

что с учётом (1) и (2) даёт

$$\frac{C_p}{T}\bigg|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (4)$$

Из равенства $T = (\partial U / \partial S)_V$ вытекает, что состояние $T=0$ отображается экстремумом (более точно – минимумом) изохорной зависимости $U(S)$. Поверхность внутренней энергии образована эллиптическими точками, вследствие чего положительная величина

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial S^2} \right)_V = \frac{T}{C_V}$$

[где C_V – изохорная теплоёмкость] при $T \rightarrow 0$ должна оставаться конечной. Это возможно лишь в том случае, если

$$C_V|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (5)$$

С помощью известного соотношения

$$C_p = C_V + \frac{V^0 T \alpha^2}{\beta}$$

из (3) – (5) получаем:

$$C_p|_{T \rightarrow 0} \rightarrow 0. \quad (6)$$

Данный вывод антиподально дополняет вышеупомянутую невозможность эволюции состояния вещества при $T=0$ как термодинамически обратный эффект. А именно, предельные соотношения (5) и (6) выражают калорическую недостижимость абсолютного нуля температуры.

Асимптотика мономолекулярных реакций

Опираясь на вышесказанное, проанализируем выражение

$$G = G_0 - \int_0^T \left[\int_0^T \frac{C_p}{T} dT \right] dT, \quad (7)$$

где $G_0 = G|_{T=0}$. Поскольку $C_p|_{T \geq 0} \geq 0$ [см. (6)], равенство

$$H = H_0 + \int_0^T C_p dT, \quad (8)$$

где $H_0 = H|_{T=0}$, с учётом определения $H = U + pV$ показывает, что $H_0 > 0$. В силу фундаментального соотношения $G = H - TS$ имеем равенство $G_0 = H_0$, следовательно,

$$G_0 > 0. \quad (9)$$

Ввиду (4) из (7), (9) вытекает, что молярная энергия Гиббса имеет точку криоинверсии T^* :

$$\left. \begin{aligned} G|_{T=T^*} &= 0; \\ G|_{T>T^*} &< 0; \quad G|_{T<T^*} > 0. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Существование точки криоинверсии (10) оказывает определяющее влияние на протекание мономолекулярных криохимических реакций. В самом деле, при мономолекулярных реакциях работа химического превращения совершается над единственным – исходным – веществом. Энергия, могущая быть преобразована в работу изобарно-изотермического химического превращения, есть энергия Гиббса G . В подавляющем большинстве случаев реакции осуществляются выше точек криоинверсии, т.е. при $G < 0$. В указанных условиях мономолекулярным реакциям требуется активация. Если же исходное вещество мономолекулярной реакции охладить ниже его точки криоинверсии, то такое охлаждение переведёт данное вещество в состояние $G > 0$. Благодаря этому при $T < T^*$ реакция приобретёт безактивационный характер и будет протекать в асимптотическом режиме: скорость реакции стабилизируется на ненулевом платообразном уровне.

Асимптотический режим протекания мономолекулярной реакции, проявляющийся на опыте выраженным ненулевым низкотемпературным пределом её скорости, неоднократно наблюдался в 70-е г.г. прошлого века при осуществлении криополимеризации [5]. Эти наблюдения были истолкованы как результат квантового туннелирования, в связи с чем устоялось мнение [6], что такой предел свойственен всякой реакционной системе, в которой возможно туннелирование. В действительности, как показано выше, асимптотический режим и ненулевой низкотемпературный предел скорости существуют только у мономолекулярных реакций. При этом

данный предел не связан с квантовыми эффектами; последнее было убедительно продемонстрировано экспериментально [7].

Важно, что переход реакции в асимптотический режим в работе [7] наблюдался при проведении фотохлорирования метана, т.е. в процессе, который ранее [8] удалось осуществить в колебательном режиме. Это побуждает предположить: химические колебания не специфичны, и феномен заключается не в существовании колебательных реакций, а в существовании колебательного режима протекания реакций. Подтвердим это предположение термодинамическим анализом.

Колебания криохимических реакций

Всякий циклический процесс инициируется в одном и том же направлении эволюции системы из одного и того же реперного состояния. Реакционные процессы подчинены фундаментальному требованию $\Delta_r G < 0$ [здесь и далее Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции], поэтому для невынужденных химических колебаний необходимо, чтобы в реакционной системе стационарное состояние

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

могло быть достигнуто только при вырождении реакционного процесса (израсходование реагента и т.п.).

Недостижимость стационарных состояний при колебательном протекании реакции означает, что в таком режиме равенство $\Delta_r G = 0$ возможно только при

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

Это ограничение допускает следующие случаи:

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G &= 0, \\ \delta(\Delta_r G) &\leq 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &= 0; \end{aligned} \right\} \quad (11)$$

$$\left. \begin{aligned} \Delta_r G &= 0, \\ \delta(\Delta_r G) &< 0, \\ \delta^2(\Delta_r G) &< 0. \end{aligned} \right\} \quad (12)$$

В случае (11) химическое равновесие – безразличное, что для закрытой реакционной системы означает наличие у неё парциальных

химических равновесий. Случай (11) соответствует протеканию реакции в режиме свободных колебаний.

В контексте данного исследования интерес представляет случай (12): химическое равновесие унимодально и абсолютно неустойчиво. Это характерно для невынужденных автоколебаний, а применительно к закрытым реакционным системам соответствует протеканию реакции в автоволновом режиме.

В интервале температур, содержащем точки криоинверсии двух или более компонентов реакционной системы, имеет место равенство

$$\Delta_r G = \pm 0; \quad (13)$$

здесь и далее $+0$ и -0 обозначают положительную и отрицательную малую величину в окрестности нулевого значения. Из-за низкой теплоёмкости криохимической реакционной зоны даже небольшой тепловой эффект способен вызвать в ней значимое изменение температуры $\tilde{T}$, релаксацию которого затруднит низкая теплопроводность реакционной зоны. Вследствие этого приращение $\tilde{T}$ может привести к достижению температуры $\tilde{T}$, для которой

$$\left(\Delta_r G \right) \Big|_{T=\tilde{T}} = 0. \quad (14)$$

Тогда реакция остановится, а после восстановления температуры возобновится. Таким образом, будет иметь место самоподдерживающийся циклический процесс – термокинетические автоволны реакции.

Волны фотоиндуцированных и радиационно-индуцированных криохимических реакций могут быть не только температурными, но и пространственными. Общеизвестно, что криополимеризацию обычно проводят после предварительной активации, создающей в объёме исходной аморфной мономерной фазы дефекты, служащие реакционными центрами. Вследствие этого при криополимеризации отклонения от правила Келли-Кубашевского могут оказаться отрицательными: $\Delta_r S < 0$. При полимеризации всегда $\Delta_r H < 0$, но при криохимических процессах абсолютные величины $\Delta_r S$ и $\Delta_r H$ в силу (4), (6) – (8) заведомо малы. В таких условиях

$$\Delta_r H - T \Delta_r S = \pm 0, \quad (15)$$

что идентично равенству (13). Существенно, что скачку $\Delta_r S$ сопутствует скачок молярного объёма, создающий реакционное напряжение – источник хемомеханической обратной связи. Благодаря отсутствию у структуры аморфного реагента трансляционной инвариантности в его объёме возможна свободная релаксация реакционного напряжения, после которой остановленное этим

напряжением движение фронта полимеризации возобновится. Таким образом, процесс будет иметь характер хемомеханических автоволн.

Заключение

Выполнен термодинамический анализ сингулярных состояний криохимических систем [соотношения (1) – (6)]. Доказано существование ненулевого низкотемпературного предела скорости мономолекулярных реакций, обусловленного наличием у молярной энергии Гиббса точки криоинверсии (10).

Выявлены термодинамические предпосылки спонтанного перехода криохимической реакции в автоволновой режим [соотношения (11) – (15)]. При их анализе мы руководствовались тем, что колебательная эволюция характерна для систем с сингулярными состояниями. Режимы, представляющие особый практический интерес, возникают в случаях, когда сингулярное состояние реакционной системы не реализуемо как стационарное: случай (11) соответствует протеканию реакции в режиме свободных колебаний, а случай (12) – протеканию реакции в автоволновом режиме.

Обратим внимание, что кинетика рассмотренных нами низкотемпературных процессов определяется диффузией в отсутствие конвекции. Конвекция может быть подавлена не только низкотемпературным режимом, но и собственными кинетическими ограничениями в системе, как это имеет место при протекании реакций в гелях. В последнем случае, очевидно, при подборе компонентного состава реакционной среды и условий осуществления процесса можно ограничить его скорость как "снизу", так и "сверху". Весомым свидетельством в пользу данной гипотезы представляются результаты экспериментальных исследований [9, 10].

Список литературы:

1. Адамян А.Н., Иванова А.И., Малышев М.Д., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Влияние дневного света на характер самоорганизации в L-цистеин-серебряном растворе // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. Т. 71. № 2. С. 292–297.
2. Ершов Н.А., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. Процессы самосборки и гелеобразования в водных растворах L-цистеина, нитрата серебра и полисахарида каррагинан // Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия. 2024. № 3 (57). С. 24–38.
3. Титов, В. А. Механические напряжения и структурная самоорганизация в плёнке конденсата этилена с хлором при гелиевых температурах // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1: Мат. Физ. 2012. № 1 (16). С. 81–89.

4. Титов, В. А. Сравнение твёрдофазной самоорганизации в возмущённых молекулярных системах метан–хлор и этилен–хлор // Вестн. Волгогр. гос. ун-та. Сер. 1: Мат. Физ. 2012. № 1 (16). – С. 74–80.
5. Гольданский, В.И. Явление низкотемпературного предела скорости химических реакций // Успехи химии. 1975. Т. 44, № 12. С. 2121–2149.
6. Гольданский В.И., Трахтенберг Л.И., Флёргов В.Н. Туннельные явления в химической физике. – М.: Наука, 1986. 296 с.
7. Титов В.А. Два примера влияния структурной неравновесности твёрдофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций // Вестник ВолГУ. Серия 1. – 2007–2008. Вып. 11. С. 190–195.
8. Бендерский В.А., Титов В.А., Филиппов П.Г. Влияние структурной релаксации на кинетику низкотемпературной реакции фотохлорирования метана // Хим. физика. 1988. Т. 7, № 3. С. 327–334.
9. Овчинников М.М., Хижняк С.Д., Пахомов П.М. Структурирование в цистеин-серебряной системе в присутствии веществ, регулирующих процесс гелеобразования // Физико-химия полимеров: синтез, свойства и применение. 2006. № 12. С. 215–221.
10. Зеников Г.Р., Хижняк С.Д., Иванова А.И., Пахомов П.М. Процессы самоорганизации и гелеобразования в цистеин-серебряном растворе с участием хитозана и электролита // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 3. С. 317–328.

Об авторах:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, доцент, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого (246029, Гомель, пр-т. Октября 48, Гомель, Беларусь); e-mail: ya.shablovsky@yandex.ru

Singular-state thermodynamics of cryochemical systems

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Republic of Belarus, Gomel

Singular states of cryochemical systems are analyzed thermodynamically. The existence of the non-zero low-temperature limit of the velocity of monomolecular reactions is proved. Thermodynamical conditions for spontaneous arising of autowave regime of a cryochemical reaction are revealed.

Keywords: cryochemical reaction, velocity of a monomolecular reaction, low-temperature limit of the reaction velocity, asymptotic regime, oscillatory regime.

Дата поступления в редакцию: 21.04.2025.

Дата принятия в печать: 28.04.2025.