

УДК 544.431.6
DOI 10.26456/vtchem2026.1.7

Термодинамика безравновесных гомофазных реакций в полимерных и гелевых системах

Я.О. Шабловский

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

Выявлены термодинамические предпосылки обхода равновесия в гомогенных химических системах. Определены условия безравновесного протекания гомофазных реакций в следующих случаях: автоколебательная криополимеризация, асимптотическая термокинетика криохимических реакций, циклические реакции, ритмическое осадкообразование в гелях, индукционно сопряжённые реакции.

Ключевые слова: безравновесная реакция, химическая эксергия, концентрационные колебания, слои Лизеганга, сопряжённые реакции, химическая индукция, гомофазная реакция, криополимеризация, гель.

Введение

Химическая кинетика гелей и полимеров определяется диффузией в отсутствие конвекции [1]. Благодаря этому использование гелевых и полимерных систем в качестве реакционных сред позволяет решать нетривиальные практические задачи.

В первую очередь в данном контексте следует упомянуть почти забытое к настоящему времени получение в гелях гранулометрически однородных осадков [2]. Во-вторых, гель полимера легко перевести в ксерогель [3], и столь же малозатратно получение криогелей – оптимальных сред для ускорения гомофазной реакции за счёт криоконцентрирования [4]. В-третьих, наличие у полимерных гелей альтернативных реологических состояний [5, 6] позволяет создать катализаторы динамического типа [7], а также осуществить предсказанное в работе [8] альтернирование режима протекания гомофазной реакции. Последнее имеет особое методологическое значение, т.к. в полимерных и в гелевых средах возможны безравновесные реакции, которые и являются предметом нашего исследования.

Обычно безравновесные системы отождествляют с неравновесными открытыми системами, связывая недостижимость равновесия с наличием внешнего массообмена [9]. Между тем, самоорганизация – самое наглядное проявление безравновесности –

наблюдается и в закрытых системах, в первую очередь, в гелевых [10, 11]. Далее мы проанализируем обход равновесия в криохимических системах (в том числе при криополимеризации), при циклическом протекании реакций и при химической индукции.

Обход криохимического равновесия

Будем использовать стандартные обозначения: G – энергия Гиббса, T – температура, S – энтропия, H – энтальпия, Δ_r – изменение соответствующей величины при протекании реакции.

Общеизвестно, что 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. Записанные выражения для теплоты ΔQ побуждают принять следующее определение эксергии реакции:

$$\Xi = -T \Delta_r S. \quad (1)$$

Согласно (1) эксергия реакции – количественная мера связанной энергии, перераспределяемой при протекании данной реакции. Знак эксергии детерминирует характер необходимого теплообмена: отрицательная величина Ξ равна по модулю количеству теплоты, без поглощения которого данная реакция не протекает, а положительная величина Ξ равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

Данная эксергетическая критеризация должна учитываться в криохимической практике, т. к. тепловыделение/теплопоглощение в реакционной зоне создаёт термические обратные связи – термохимическую и термокинетическую.

Эффект, производимый термохимической обратной связью, определяется вносимым ею изменением баланса

$$\Delta_r G = \Delta_r H + \Xi. \quad (2)$$

Из (2) следует, что отрицательное приращение эксергии способно инициировать протекание реакции (положительная обратная связь), а положительное приращение эксергии – остановить реакцию (отрицательная обратная связь).

Термокинетическая обратная связь замедляет либо ускоряет протекающие реакции без изменения термохимического баланса (2). Среди обуславливаемых ею эффектов особый интерес представляет твёрдофазный криогенный взрыв.

Считается [12], что такой взрыв происходит при критической концентрации радикалов. Между тем, на опыте [13, 14] криогенный твёрдофазный взрыв наблюдается при особо низких температурах ($T < 60$ К), что побуждает усомниться в определяющей роли генерации радикалов. Будем исходить из того, что в криогенных условиях теплопроводность и деформируемость исчезающе малы. В идеальном случае теплообмен реакционной зоны с внешней средой исключает кумуляцию теплового эффекта реакции, так что в произвольный момент времени t

$$\frac{1}{T_r} \int_0^t \left(\frac{\partial T}{\partial t} \right)_p dt \rightarrow 0,$$

где T_r – температура, выбранная для проведения реакции. В криогенных условиях интенсивность объёмного тепловыделения гомофазной реакции может превысить интенсивность физически доступного теплоотвода. Тогда неизбежна термохимическая кумуляция, причём её влияние тем значительнее, чем меньше теплоёмкости компонентов реакционной системы, т.е. чем ближе T_r к абсолютному нулю. В его окрестности даже малое удельное тепловыделение в реакционной системе создаст значимые приращения температуры, т.е. значимые термические обратные связи. Наряду с ними в макроскопическом образце исходного вещества возникнет хемомеханическая обратная связь. Если этот образец неоднороден (имеет дефекты либо механически напряжён), то хемомеханическая обратная связь положительна [15]. Симбатная ей термокинетическая обратная связь вызовет самоускорение реакции и, соответственно, лавинообразное нарастание объёмной плотности энергии реакционных напряжений, что в условиях криогенного подавления деформируемости приведёт к взрывному саморазрушению образца.

В силу того, что рассмотренные эффекты химической обратной связи имеют объёмный характер и проявляются только в макроскопических образцах, при измельчении последних эти эффекты вырождаются. Простейший пример – дихотомия термокинетической обратной связи при криополимеризации, скорость которой при измельчении мономерных кристаллов может как увеличиваться (акриламид [16]), так и уменьшаться (формальдегид [17]).

Обратим внимание на изменение реакционного процесса при криогенном вырождении термохимической обратной связи. В области особо низких температур удельные энтропии малы и результирующее приращение энтропии в реакционном процессе может оказаться ничтожным:

$$\Delta_r S \approx 0, \quad \Delta_r G \approx \Delta_r H. \quad (3)$$

Первое равенство означает, что реакция будет протекать безотносительно к условиям теплообмена [см. (1)], а из второго равенства следует, что при химическом превращении будет совершаться только работа деформации. Таким образом в условиях криогенного вырождения термохимического баланса [соотношения (3)] реакция будет протекать в безравновесном самоподдерживающемся (автоколебательном) режиме.

В большинстве известных случаев такой режим наблюдался при криополимеризации [18]. Исключение составляют опыты В. А. Титова, который осуществил одни и те же криохимические реакции в двух режимах: в колебательном [19] и в асимптотическом [20, 21]. Выявим условия возникновения асимптотического режима.

Обозначим $G_0 = G|_{T=0}$, $H_0 = H|_{T=0}$ и примем во внимание, что

$$H_0 = \lim_{T \rightarrow 0} (U + pV) > 0,$$

где U – молярная внутренняя энергия, p – давление, V – молярный объём. Поскольку из фундаментального соотношения $G = H - TS$ вытекает равенство $G_0 = H_0$, имеем

$$G_0 > 0.$$

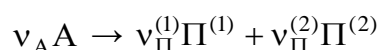
Тогда из общего выражения

$$G = G_0 - \int_0^T SdT$$

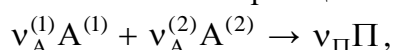
следует, что у энергии Гиббса индивидуального вещества существует температура криоинверсии \hat{T} :

$$G|_{T=\hat{T}} = 0, \quad G|_{T>\hat{T}} < 0, \quad G|_{T<\hat{T}} > 0. (4)$$

Отталкиваясь от этого факта, рассмотрим мономолекулярную реакцию



и её формальную противоположность – реакцию синтеза



подразумевая их термодинамически разрешёнными ($\Delta_r G|_{T>0} < 0$).

Пусть у исходных веществ данных реакций молярные энергии Гиббса G_A и $G_A^{(n)}$ имеют температуры криоинверсии \hat{T}_A и $\hat{T}_A^{(n)}$, а у продуктов молярные энергии Гиббса $G_{\Pi}^{(n)}$ и G_{Π} имеют температуры криоинверсии $\hat{T}_{\Pi}^{(n)}$ и \hat{T}_{Π} . Здесь $n = 1$ или 2 , и интерес представляют случаи, когда для одного из n

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hat{T}_{\Pi}^{(n)}}{\hat{T}_A} &\sim 1, \\ \frac{|\hat{T}_{\Pi}^{(n)} - \hat{T}_A|}{\hat{T}_A} &\ll 1 \end{aligned} \right\} (5)$$

либо

$$\left. \begin{aligned} \frac{\hat{T}_A^{(n)}}{\hat{T}_{\Pi}} &\sim 1, \\ \frac{|\hat{T}_A^{(n)} - \hat{T}_{\Pi}|}{\hat{T}_{\Pi}} &\ll 1. \end{aligned} \right\} (6)$$

Тогда у мономолекулярной реакции в области $0 < T \lesssim \hat{T}_A$ величины G_A и $G_{\Pi}^{(n)}$, а у реакции синтеза в области $0 < T \lesssim \hat{T}_{\Pi}$ величины $G_A^{(n)}$ и G_{Π} вследствие криоинверсии приобретут положительные значения одного порядка, в результате чего будем иметь

$$\begin{aligned} v_{\Pi}^{(1)} G_{\Pi}^{(1)} + v_{\Pi}^{(2)} G_{\Pi}^{(2)} - v_A G_A &\lesssim 0, \\ v_{\Pi} G_{\Pi} - v_A^{(1)} G_A^{(1)} - v_A^{(2)} G_A^{(2)} &\lesssim 0. \end{aligned}$$

Соотношение $\Delta_r G \lesssim 0$ указывает на то, что энергия, преобразуемая в работу химического превращения, незначительна. Благодаря этому энергетический порог активации превращения тоже пренебрежимо мал:

$$E_a \rightarrow 0. \quad (7)$$

Подставив (7) в стандартное выражение температурной зависимости константы скорости реакции

$$k = \mathcal{A} \exp(-E_a/RT)$$

[здесь R – универсальная газовая постоянная], легко убедиться, что с переводом мономолекулярной реакции в область $0 < T \lesssim \hat{T}_A$, а реакции синтеза – в область $0 < T \lesssim \hat{T}_{\Pi}$ зависимость $k(T)$ платообразно стабилизируется на ненулевом уровне:

$$\lim_{T \rightarrow 0} k = \mathcal{A}. \quad (8)$$

Поскольку предэкспоненциальный множитель $\mathcal{A} > 0$, при таком переводе будет достигнут ненулевой низкотемпературный предел скорости реакции, термокинетика которой приобретёт асимптотический характер (см. таблицу).

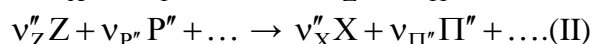
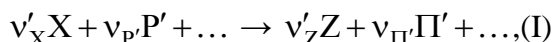
Таблица

Верхняя граница асимптотического режима некоторых
криохимических реакций

Реакция	Оценка верхней границы асимптотического режима, К
Хлорирование метана [20]	51
Бромирование этана [21]	53 ÷ 60
Полимеризация формальдегида [22]	10
Хлорирование хлорбутана [22]	70
Изомеризация диметилглиоксима [23]	50
Цепное гидробромирование этилена [24]	60

Циклические гомофазные реакции

Пусть в закрытой гомогенной системе самопроизвольно циклично чередуются реакции



Такое альтернирование протекающей реакции приводит к взаимному рециклированию компонентов X и Z – регулярному чередованию состояния с преобладанием компонента X и состояния с преобладанием компонента Z. Обозначим $\Delta_r \tilde{G}'$ и $\Delta_r \tilde{G}''$ изменения энергии Гиббса при протекании реакций (I) и (II), \bar{a}'_X и \bar{a}'_Z – значения активностей a_X и a_Z компонентов X и Z, соответствующие остановке реакции (I), т.е. парциальному равновесию $\Delta_r \tilde{G}' = 0$, \bar{a}''_X и \bar{a}''_Z – значения тех же активностей, соответствующие остановке реакции (II), т.е. парциальному равновесию $\Delta_r \tilde{G}'' = 0$. В общем случае

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

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

В рассматриваемом нами случае взаимное рециклирование $X \rightleftharpoons Z$ сопровождается образованием сопутствующих продуктов и стехиометрически соразмерным расходом реагентов, так что у обеих альтернируемых реакций каждый очередной запуск происходит при новом соотношении активностей нерециклируемых компонентов. Это

соотношение, таким образом, не влияет ни на инициацию полциклов колебательной реакции, ни на их остановку. Следовательно,

$$\begin{cases} \frac{(\bar{a}'_Z)^{v'_Z}}{(\bar{a}'_X)^{v'_X}} \gg 1, \\ \frac{(\bar{a}''_X)^{v''_X}}{(\bar{a}''_Z)^{v''_Z}} \gg 1. \end{cases} \quad (9)$$

Очевидно, что число собственных частот свободных колебаний концентраций (активностей) равно числу пар рециклируемых компонентов. Система (I), (II) – одночастотная, поэтому колебания активностей a_X и a_Z в ней – противофазные: минимум величины a_X соответствует максимуму величины a_Z , и наоборот. В закрытой гомогенной системе изменения концентраций (активностей) стехиометрически взаимосвязаны, причём такие взаимосвязи строго линейны. Вследствие этого противофазные колебания активностей a_X и a_Z возможны только в том случае, когда оба полцикла колебательной реакции протекают необратимо.

Таким образом, в гомогенной реакционной свободной системе концентрационные колебания могут возникнуть, если оба полцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (9).

В дополнение к этим двум необходимым условиям свободных концентрационных колебаний отметим наличие у таких колебаний нижнего температурного порога. Реакции (I) и (II) термодинамически разрешены соответственно при

$$T > T' = \frac{\Delta_r \tilde{H}'}{\Delta_r \tilde{S}'}, T > T'' = \frac{\Delta_r \tilde{H}''}{\Delta_r \tilde{S}''}, \quad (10)$$

где $\Delta_r \tilde{S}'$ и $\Delta_r \tilde{S}''$ – изменения молярной энтропии при протекании реакций (I) и (II), $\Delta_r \tilde{H}'$ и $\Delta_r \tilde{H}''$ – их тепловые эффекты. Из (10) следует, что в гомогенной реакционной системе одночастотные свободные колебания возможны только при температуре, превышающей T' и T'' .

Для наблюдения концентрационных колебаний предпочтительны реакции с термодинамически симпатичными полциклами:

$$\begin{cases} \Delta_r \tilde{H}' < 0, \tilde{\Xi}' < 0; \\ \Delta_r \tilde{H}'' < 0, \tilde{\Xi}'' < 0, \end{cases} \quad (11)$$

где $\tilde{\Xi}'$ и $\tilde{\Xi}''$ – эксергии реакций (I) и (II). Если же условие (11) не выполняется, то необходимо

$$\left| \frac{\Delta_r \tilde{G}' - \Delta_r \tilde{G}''}{\Delta_r \tilde{G}' + \Delta_r \tilde{G}''} \right| \ll 1. \quad (12)$$

Ограничение (12) формально аналогично известному условию сохранения устойчивости автоколебаний в присутствии случайных возмущений (см. [25]) и нацелено на предотвращение нестационарных концентрационных биений.

Циклическое осадкообразование в гелях

В гелях колебания гетерогенной гомофазной реакции визуализируются структурами Лизеганга [26, p. 116–175]. Пространственная конфигурация этих структур определяется кинетической размерностью реакционной системы. Основным практическим интересом представляет образование слоёв Лизеганга (кинетически одномерная реакционная среда).

Будем исходить из того, что слой Лизеганга образуется при диффузии в отсутствие конвекции. Для такого случая общая теория [27] даёт следующее выражение пространственно-временного распределения концентрации \check{c} внешнего электролита в растворе внутреннего электролита:

$$\check{c}(r;t) = \frac{\check{c}_0}{2\sqrt{\pi D t}} \exp\left(-\frac{r^2}{4Dt}\right), \quad (13)$$

где \check{c}_0 – "входная" концентрация внешнего электролита, D – его коэффициент диффузии, r – модуль радиус-вектора. Ионы внешнего электролита, диффундирующие в растворе внутреннего электролита и вступающие с ним в необратимую реакцию, образуют седиментационно устойчивую взвесь, частицы которой замещают доставленные диффузией ионы внешнего электролита. С учётом этой особенности коэффициент диффузии внешнего электролита в растворе внутреннего электролита должен рассматриваться как комплексная величина:

$$D = D - i\Gamma, \quad (14)$$

где D – вещественная часть, характеризующая приток внешнего электролита в зону реакции, Γ – мнимая часть, характеризующая необратимую убыль внешнего электролита в ходе реакции, i – мнимая единица.

Подставляя (14) в (13), получаем:

$$\check{c}(r;t) = \check{c}_0 \sqrt{\frac{\tilde{D}}{\pi t}} \exp\left(-\frac{zr^2}{t}\right) \cos\left\{\frac{\varpi r^2}{t} - \frac{\tilde{\Phi}}{2}\right\}, \quad (15)$$

где

$$\tilde{D} = \frac{1}{4\sqrt{D^2 + \Gamma^2}}, \tilde{\varphi} = \arctg \frac{\Gamma}{D},$$

$$z = \tilde{D} \cos \tilde{\varphi}, \varpi = \tilde{D} \sin \tilde{\varphi}.$$

Слоям Лизеганга соответствуют значения

$$\tilde{c} < 0, \tag{16}$$

т.к. в этих слоях доставленный диффузией внешний электролит замещён частицами взвеси продукта реакции. Из (15), (16) вытекает общее соотношение, определяющее пространственно-временную ритмичность слоёв Лизеганга:

$$\pi(4N-3) \leq \left| \frac{2\varpi r^2}{t} - \tilde{\varphi} \right| \leq \pi(4N-1), \tag{17}$$

где N – порядковый номер слоя.

Из (17) следует, что слой Лизеганга с порядковым номером N образуется на расстоянии

$$r_N = \sqrt{\frac{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)t}{2\varpi}} \tag{18}$$

и имеет толщину

$$\delta_N = \left| \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-1)} - \sqrt{\tilde{\varphi} \pm \pi(4N-3)} \right| \cdot \sqrt{\frac{t}{2\varpi}}. \tag{19}$$

Верхний знак в равенствах (18) и (19) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} > \tilde{\varphi}. \tag{20}$$

При выполнении условия (20) расстояния между соседними слоями Лизеганга и их толщины увеличиваются с ростом порядкового номера, что обычно и наблюдается на практике (расходящиеся слои Лизеганга).

Нижний знак в равенствах (18) и (19) соответствует случаю

$$\frac{2\varpi r^2}{t} < \tilde{\varphi}. \tag{21}$$

При выполнении условия (21) толщины слоёв и расстояния между ними с ростом порядкового номера будут уменьшаться (сходящиеся слои Лизеганга).

Варианты (20) и (21) формально равноценны, поэтому колебания гетерогенной гомофазной реакции могут с течением времени непрерывно перейти из режима (20) в режим (21), либо наоборот. В переходной зоне слои Лизеганга будут располагаться эквидистантно.

Если реакционная система кинетически одномерна, то величины D и Γ суть скаляры, а структуры Лизеганга имеют слоёвое строение [формулы (17) – (21)]. Если же реакционная система не является кинетически одномерной, то величины D и Γ в выражении (14)

окажутся векторами соответствующей размерности. Вследствие этого в общем случае структура Лизеганга периодична по модулю радиус-вектора, а также по зенитному и по азимутальному углам.

Химическая индукция гомофазных реакций

В закрытой системе реакция не протекает, если отвечающее ей изменение энергии Гиббса неотрицательно: $\Delta_r G \geq 0$. Обычно для преодоления этого запрета ищут возможности подвода энергии к реакционной системе. Между тем, из равенства (2) следует, что термодинамический запрет реакции может быть обусловлен не недостатком энергии, а её избытком, более точно – избытком эксергии: экзотермические реакции запрещены при

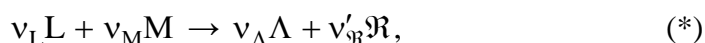
$$\Xi > -\Delta_r H > 0, \quad (22)$$

а эндотермические реакции запрещены при

$$\frac{\Xi}{\Delta_r H} > -1. \quad (23)$$

Выявим пути обхода этих запретов.

Пусть термодинамически запрещена гомофазная гомогенная реакция



у которой протеканию в прямом направлении соответствует приращение энергии Гиббса

$$\Delta_r G^* = \Delta_r H^* + \Xi^* > 0.$$

Полагаем, что объём \mathcal{V} , содержащий исходные вещества реакции (*), закрыт для притока этих веществ:

$$\xi_L \leq 0, \xi_M \leq 0; \quad (24)$$

здесь $\xi = \frac{d\mathcal{N}}{dt}$, \mathcal{N} – число молей компонента. При указанных ограничениях в реакционной системе (*) самопроизвольное изменение её энергии Гиббса невозможно:

$$\frac{dG^*}{dt} \equiv 0,$$

т.е.

$$\mu_L \xi_L + \mu_M \xi_M + \mu_A \xi_A + \mu_{\mathcal{R}} \xi_{\mathcal{R}} \equiv 0, \quad (25)$$

где μ – химический потенциал компонента.

Практический интерес представляет случай, когда в объёме \mathcal{V} протекает гомофазная реакция



расходующая вещество \mathfrak{R} , идентичное одному из ожидаемых продуктов реакции (*). Тогда в реакционной системе создаётся состояние

$$\xi_{\mathfrak{R}} < 0, \quad (26)$$

вследствие чего относимые к одному и тому же гомогенному реакционному объёму V соотношения (24) – (26) совместны при

$$\xi_{\Lambda} > 0. \quad (27)$$

Неравенство (27) выражает возможность химической индукции: реакция (**) индуцирует протекание термодинамически запрещённой реакции (*) в обход статического равновесия

$$\xi_L = \xi_M = \xi_{\Lambda} = \xi_{\mathfrak{R}} = 0$$

в кинетическом режиме, подчинённом требованию (25).

Указанная возможность осуществится при нивелировании запрета реакции (*) за счёт динамической компенсации эксергетической составляющей этого запрета [см. (22), (23)]. При $\Delta_r H^* < 0$ для индуцирования реакции (*) необходимо компенсировать её избыточную положительную эксергию Ξ^* : сопряжённая реакция (**) должна иметь стехиометрически соразмерную отрицательную эксергию Ξ^{**} , удовлетворяющую требованию

$$-\Xi'' > \Xi' > 0, \quad (28)$$

где

$$\Xi' = \frac{\Xi^*}{\nu'_{\mathfrak{R}}}, \quad \Xi'' = \frac{\Xi^{**}}{\nu''_{\mathfrak{R}}},$$

Если же $\Delta_r H^* > 0$, то термодинамический запрет реакции (*) будет обойдён при её сопряжении с реакцией (**), у которой

$$-\Xi'' \geq G', \quad (29)$$

где

$$G' = \frac{\Delta_r G^*}{\nu'_{\mathfrak{R}}}.$$

Требование материального (мольного) баланса при этом выполняется автоматически благодаря рациональности стехиометрического соотношения между $\xi_{\mathfrak{R}} < 0$ для индуцирующей реакции (**) и $\xi_{\mathfrak{R}} > 0$ для индуцированной реакции (*).

В гелевых реакционных средах возможности химической индукции расширяются благодаря способности таких сред к альтернированию их химико-кинетических свойств (см. **Введение**). Эта способность позволяет осуществлять совместно термодинамическое и кинетическое сопряжение реакций, т.е. одними и теми же средствами обеспечивать термодинамический и кинетический контроль индуцируемой реакции.

Заключение

I. Эксергия реакции [равенство (1)] – количественная мера связанной энергии, перераспределяемой при протекании данной реакции. Отрицательная эксергия равна по модулю количеству теплоты, без поглощения которого данная реакция не протекает; положительная эксергия равна количеству теплоты, которое при протекании данной реакции должно быть отведено вовне.

II. В криогенных условиях термохимический баланс (2) может вырождаться [соотношения (3)]. Тогда термодинамически разрешённая криохимическая реакция будет протекать в самоподдерживающемся (автоколебательном) режиме.

III. Энергия Гиббса индивидуального вещества имеет точку криоинверсии [соотношения (4)]. Вследствие этого константа скорости реакции ограничена снизу ненулевым пределом (8): у мономолекулярных реакций – при выполнении условия (5), а у реакций синтеза – при выполнении условия (6).

IV. В гомогенной реакционной системе свободные концентрационные колебания могут возникнуть, если оба полуцикла реакции: 1) ведут к образованию сложного иона либо недиссоциирующего вещества; 2) удовлетворяют требованию (9). Такие колебания имеют нижний температурный порог (10).

V. Пространственно-временная ритмичность слоёв Лизеганга в гелях задаётся соотношением (17). Геометрические параметры этих слоёв и их пространственное расположение определяются равенствами (18) – (21).

VI. Если целевая реакция гомофазна и притом гомогенна, то её термодинамический запрет можно обойти с помощью химической индукции, осуществляя в том же реакционном объёме сопряжённую реакцию – гомофазную реакцию, расходующую вещество, идентичное одному из ожидаемых продуктов целевой реакции, и удовлетворяющую требованию (28) либо (29). Кинетический режим индуцированной реакции подчинён требованию (25).

Список литературы

1. Пахомов П.М. Основы физики и химии полимеров. Тверь: ТвГУ, 2010. 164 с.
2. Гениш Г. Выращивание кристаллов в гелях. М.: Мир, 1973. 112 с.
3. Пахомов П.М., Ройтер Г., Хижняк С.Д., Чмель А.Е. Структурный переход от геля полиэтилена к ксерогелю // Доклады Академии наук. 2003. Т. 391. № 2. С. 215–218.
4. Лозинский В.И. Криогели на основе природных и синтетических полимеров: получение, свойства и применения // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 6. С. 559–585.

5. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Лавриенко М.В., Малахаев И.В. Реология гелеобразующих систем // Инженерно-физический журнал. 2005. Т. 78. № 5. С. 118–122.
6. Пахомов П.М., Хижняк С.Д. Два экстремальных случая реологического поведения полимерных гелей // Сборник материалов XXXI Симпозиума по реологии, Москва, 12–15 ноября 2024 года. Москва: Ин-т нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 2024. С. 17–18.
7. Wang G., Kuroda K., Grosberg A. Gel catalysts that switch on and off // Proceedings of the National Academy of Sciences. 2000. Vol. 97, № 18. P. 9861–9864.
8. Треушников В.М., Семёнов В.В. О химических реакциях, скорости которых зависят от вязкости в реакционных средах по типу критических явлений // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия. – 2023. – Т. 15, № 1. – С. 105–130.
9. Armor J. N. Overcoming equilibrium limitations in chemical processes // Applied Catalysis A: General. 2001. Vol. 222, № 1-2. P. 91–99.
10. Пахомов П.М., Хижняк С.Д., Овчинников М.М., Комаров П.В. Супрамолекулярные гели. Тверь: ТвГУ, 2011. 270 с.
11. 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.
12. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. Автокаталитические явления в низкотемпературных химических реакциях // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. № 5. С. 1079–1090.
13. Бендерский В.А., Мисочко Е.Я., Овчинников А.А., Филиппов П.Г. Обнаружение температурного предела воспламенения в низкотемпературных твёрдофазных реакциях // Письма ЖЭТФ. 1980. Т. 32. № 6. С. 429–432.
14. Занин А.М., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Явление автоускорения и волновые процессы в низкотемпературных химических реакциях при механическом разрушении твёрдых образцов // Химическая физика. 1982. Т. 1, № 2. С. 265–275.
15. Чижик С.А., Сидельников А.А. Кинетика твёрдофазных реакций с положительной обратной связью между реакцией и разрушением // Изв. РАН. Сер. хим. 1998. № 4. С. 626–631.
16. Ivanov R.V., Babushkina T.A., Lozinskii V.I. Specifics of acrylamide cryopolymerization at temperatures above and below the eutectic point of the frozen reaction system // Polymer Science. Series A. 2005. Vol. 47, № 8. P. 791–799.
17. Кирюхин Д.П., Баркалов И.М., Гольданский В.И. Влияние размеров кристаллов формальдегида на их полимеризационную способность при низких температурах // Доклады АН СССР 1978. Т. 241. № 1. С. 134–136.

18. Баркалов И. М., Кирюхин Д. П. Криополимеризация // *Успехи химии*. 1994. Т. 63, № 6. С. 514–529.
19. Титов В.А. Сравнение твёрдофазной самоорганизации в системах метан–хлор и этилен–хлор // *Вестник ВолГУ. Серия 1*. 2012. № 1 (16). С. 75–80.
20. 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.
21. Титов В.А. Влияние структурной неравновесности твёрдофазных образцов на низкотемпературный предел скорости фотохимических реакций // *Журнал физической химии*. 2011. Т. 85, № 11. С. 2169–2175.
22. Гольданский В.И. Явление низкотемпературного предела скорости химических реакций // *Успехи химии*. 1975. Т. 44, № 12. С. 2121–2149.
23. Goldanskii V. Facts and hypotheses of molecular chemical tunnelling // *Nature*. 1979. Vol. 279, Issue 5709. P. 109–115.
24. Barkalov I.M., Goldanskii V.I., Kiryukhin D.P., Zanin A.M. Kinetics and mechanism of the low-temperature chain hydrobromination of ethylene // *Chemical Physics Letters*. 1980. Vol. 73, № 2. P. 273–277.
25. Крупенин, В. Л. Автоколебательные процессы в сильно нелинейных системах в присутствии случайных возмущений // *Вестник научно-технического развития*. 2008. Т. 14, № 10. С. 54–59.
26. Henisch H. Crystals in gels and Liesegang rings. Cambridge: Cambridge University Press, 1988. 212 p.
27. Bird R. B. Theory of diffusion // *Advances in Chemical Engineering*. 1956. Volume 1. P. 155–239.

Об авторе:

ШАБЛОВСКИЙ Ярослав Олегович – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник научно-исследовательского сектора Гомельского государственного технического университета имени П.О. Сухого (246746, Республика Беларусь, г. Гомель, пр-т Октября, 48), e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru. ORCID: 0000-0003-4464-4230, SPIN-код: 1234-9400, РИНЦ AuthorID: 942517.

Thermodynamics of equilibriumless homophase reactions in polymer and gel media

Ya.O. Shablovsky

Gomel State Technical University, Gomel, Belarus

Thermodynamic prerequisites for circumventing equilibrium in homogeneous chemical systems are revealed. Conditions for equilibriumless running of homophase reactions are determined for the following cases: auto-oscillatory cryopolymerization, asymptotical thermokinetics of cryochemical reactions, cyclic reactions, rhythmic sedimentation in gels, inductively conjugate reactions.

Keywords: *equilibriumless reaction, chemical exergy, concentrational oscillations, Liesegang patterns, conjugate reactions, chemical induction, homophase reaction, cryopolymerization, gel.*

Дата поступления в редакцию: 14.01.2026.

Дата принятия в печать: 21.01.2026.