

АКТИВАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ В СТАТИЧЕСКИХ ПОЛЯХ

Я. О. ШАБЛОВСКИЙ

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

Дан обзор возможностей управления состоянием реагентов и протеканием химических реакций посредством статических электрических и магнитных воздействий на реакцию смесь. Такие воздействия могут изменять знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым обращая направление протекания реакции. Термодинамически запрещённая реакция может оказаться принципиально возможной при внесении реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле, и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции.

Многие химические реакции, несмотря на незначительный активационный энергетический порог, требуют специфической нехимической активации [1, 2]. Особое значение имеет то обстоятельство, что нехимические факторы химического синтеза могут как способствовать процессу ("нехимический катализ" [3]), так и подавлять его [4, 5]. Соответственно, контролируя такие факторы, можно эффективно управлять химическим процессом.

Пути управления быстропротекающими реакциями в газовых смесях проанализированы в обзоре [6]. В обзоре [7] были обобщены результаты исследований низкотемпературных твёрдофазных превращений, индуцированных упругими волнами. Настоящий обзор посвящён химическим процессам в реакционных смесях, подвергаемых воздействиям электрического и магнитного полей.

Теоретический анализ

В работах [8, 9] показано, что приращения молярной энергии Гиббса G , создаваемые электрическим полем напряжённостью E и магнитным полем напряжённостью h , выражаются равенствами

$$\Delta_e G = p_e V, \quad (1)$$

$$\Delta_m G = p_m V, \quad (2)$$

где

$$p_e = LE^2 \quad (3)$$

– электрострикционное давление;

$$p_m = \frac{\chi h^2}{2} \quad (4)$$

– магнестрикционное давление;

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

V – молярный объём; ε – диэлектрическая проницаемость; χ – магнитная восприимчивость.

Газовым фазам соответствует тривиальный вариант $\varepsilon \approx 1$, $L \rightarrow 0$. Основной практический интерес представляют два случая:

$$0 < L \leq 0,0397 \text{ при } 1 < \varepsilon \leq 25; \quad (5)$$

$$0,0397 < L \leq 0,0398 \text{ при } 25 < \varepsilon < \infty. \quad (6)$$

Случай (5) охватывает неполярные и слабо полярные жидкости, аморфные вещества и не обладающие диморфизмом кристаллические фазы. Перечисленные вещества объединяет не только указанный в (5) диапазон значений диэлектрической проницаемости, но и очень слабая выраженность её температурной зависимости. Случаю (6) соответствуют сильно полярные жидкости, а также обладающие диморфизмом кристаллические фазы. Последним свойственна отчётливо выраженная зависимость диэлектрической проницаемости от температуры, которая однако не влияет на величину L , поскольку при $\varepsilon > 25$ имеем $L \approx (8\pi)^{-1} \approx 0,0398$.

Величина χ представляет собой молярный коэффициент взаимной индуктивности молекулярных токов и макроскопического тока, создающего магнитное поле. Поэтому выражение (2) верно только для неферромагнитных веществ, допускающих однозначное разделение кало-

рической и стрикционной составляющих характеристических функций вещества в магнитном поле. Приближённую термохимическую оценку влияния магнитного поля на ферромагнетик можно получить вдали от точки Кюри T_c , т.е. при не слишком малых значениях параметра $\mathfrak{S} = (T_c - T)/T_c$, применив линеаризацию молярной энтропии S в виде

$$S = S_0 + \left(\frac{\partial S}{\partial h} \right)_T h = S_0 + \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_h h, \quad (7)$$

где T – температура, $S_0 = S|_{h=0}$. Общий вид температурной зависимости намагниченности \mathcal{M} ферромагнетиков хорошо известен:

$$\mathcal{M} = \mathcal{L} \mathfrak{S}^\tau. \quad (8)$$

Критический показатель τ является универсальной характеристикой ферромагнетика (см. [10]), тогда как множитель \mathcal{L} определяется предысторией образца (магнитный гистерезис). Используя (7), (8), получаем для ферромагнетиков вдали от точки Кюри

$$\Delta_m G = 2p_m V + \xi h T (T_c - T)^{\tau-1}, \quad (9)$$

где

$$p_m = \frac{\kappa h^5}{2}, \quad (10)$$

$$\xi = \tau \mathcal{L} / T_c^\tau.$$

Электростатика и магнитостатика реакционных смесей

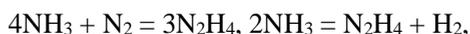
Из формул (1)–(4), (9), (10) следует, что для отдельных компонентов реакционной смеси электро- и магнитоиндуцированные приращения молярной энергии Гиббса положительны; исключение составляют отрицательные магнитоиндуцированные приращения термодинамических функций диамагнитных веществ. Суммарное индуцированное приращение молярной энергии Гиббса в результате реакции может оказаться как положительным, так и отрицательным, т.е. статические электрические и магнитные воздействия могут изменять знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым смещая химическое равновесие. В зависимости от соотношения диэлектрических и магнитных характеристик компонентов реакционной смеси температурный порог реакции повышается либо понижается, так что при внесении реакционной смеси в электростатическое (или магнитостатическое) поле происходит электрическое (или магнитное) подавление реакции ли-

бо, наоборот, термодинамически запрещённая реакция становится возможной.

В свете сказанного показательно взаимодействие оксида алюминия с водой. В обычных условиях реакции $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{AlO}(\text{OH})$ и $\text{Al}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} = 2\text{Al}(\text{OH})_3$ не протекают, т.к. являются термодинамически запрещёнными: соответствующие этим реакциям величины $(\Delta G)_{\Sigma}$ суммарного приращения энергии Гиббса реакционной смеси положительны. Однако, поскольку в данном случае избытки $(\Delta G)_{\Sigma}$ чрезвычайно малы и сопоставимы с величиной погрешности определения молярной энергии Гиббса для отдельных компонентов реакционной смеси, взаимодействие оксида алюминия с водой очень легко индуцировать даже весьма слабыми электрическими либо магнитными полями, что и было недавно обнаружено [11].

Воздействия электростатического и магнитостатического поля на реакционную смесь могут быть сопоставимы по своей практической значимости, если эта реакционная смесь сочетает диэлектрические и сильно парамагнитные компоненты. Так, в равновесной реакционной смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{NO}_2 \rightleftharpoons 2\text{HNO}_2$ вода, обладающая высокой диэлектрической проницаемостью, взаимодействует с сильно парамагнитными оксидами азота. Проведённый нами расчёт^{*)} по формулам (1)–(4), (9), (10) показал, что обсуждаемое равновесие, в обычных условиях смещённое влево, будет смещено вправо при $E > 106.0 \text{ В/см}$ либо при $h > 3.98 \text{ кЭ}$. Аналогично равновесие $\text{H}_2 + \text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{HI}$ можно сместить вправо воздействием электростатического поля напряжённостью $E > 40.85 \text{ В/см}$ либо воздействием магнитостатического поля напряжённостью $h > 40.97 \text{ кЭ}$.

В большинстве случаев какое-либо воздействие – электрическое либо магнитное – имеет явные преимущества. В частности, благодаря сильному диамагнетизму гидразина N_2H_4 возможно его получение в результате реакций



индуцируемых магнитостатическим полем с напряжённостью $h \geq 46.0 \text{ кЭ}$. Электростатическое воздействие на эти реакционные смеси нецелесообразно, т.к. оно индуцирует обратный процесс (разложение гидразина). В то же время статическое электрическое поле способно индуцировать прямое йодирование углеводородов:



^{*)} Здесь и далее при расчётах использованы справочные данные [12-14]; во всех случаях, кроме особо оговоренных, подразумеваются стандартные условия.



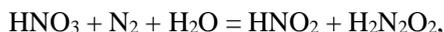
и т.д. Реакция (I) будет протекать при $E > 183.2 \text{ В/см}$, реакция (II) – при $E > 195.6 \text{ В/см}$, реакция (III) – при $E > 195.9 \text{ В/см}$, реакция (IV) – при $E > 198.1 \text{ В/см}$, реакция (V) – при $E > 71.5 \text{ В/см}$.

Электростатическое воздействие при $E > 119.6 \text{ В/см}$ позволяет осуществить реакцию



Благодаря этому можно без потерь преобразовать оксид рения(IV), образующийся при разложении термически неустойчивого перрената аммония (прекурсора промышленного получения металлического рения (см. [15]) в технологически значимый оксид рения(VII).

Важное технологическое значение также имеют процессы с участием гемиоксида азота N_2O , который является перспективным источником атомарного кислорода для одностадийного получения фенола и метанола путём гидроксирования бензола и метана, соответственно [16]. Гемиоксид азота получают термическим разложением сухого нитрата аммония либо нагреванием сульфата аммония с нитратом натрия или калия. В обоих случаях получение гемиоксида азота осложняется побочными процессами [17]: термическое разложение нитрата аммония происходит одновременно тремя различными путями, а сульфат аммония при нагревании отщепляет аммиак, превращаясь в гидросульфат. В связи с этим предпочтительно получение гемиоксида азота разложением азотноватистой кислоты ($\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 = \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$), образующейся в ходе реакции



индуцируемой статическим электрическим полем при $E > 476.7 \text{ В/см}$.

Реакции



принято считать типичными фотохимическими процессами. В электростатическом поле реакция (VI) будет протекать без освещения при $E > 650.2 \text{ В/см}$, реакция (VII) – при $E > 332.6 \text{ В/см}$, а реакция (VIII) – при $E > 201.9 \text{ В/см}$. Примечательно, что на формально аналогичный реакциям (VI) и (VII) фотохимический процесс $2\text{AgCl} = 2\text{Ag} + \text{Cl}_2$ элект-

ростатическое поле оказывает прямо противоположное (подавляющее) действие.

Способность статического электрического поля подавлять некоторые реакции можно эффективно использовать для стабилизации неустойчивых веществ. Так, триоксид хлора ClO_3 склонен к димеризации: $2\text{ClO}_3 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_6$. Расчёты показали, что этот процесс будет подавлен в статическом электрическом поле напряжённостью $E > 375.9 \text{ В/см}$.

Помимо возможностей эффективного использования статического электрического поля, во-первых, для синтеза стабильных веществ альтернативными путями, а во-вторых, для стабилизации некоторых неустойчивых веществ, следует также отметить влияние электростатического поля на температурный порог реакций. Так, хорошо известно, что бром, кадмий и сурьма не взаимодействуют с холодной водой. Реакцию



обычно индуцируют кипячением, а для осуществления реакций



используют перегретый водяной пар. Вместо этого можно воздействовать на реакционную смесь электростатическим полем: при стандартных условиях реакция (IX) становится возможной при $E > 225.8 \text{ В/см}$, реакция (X) – при $E > 307.3 \text{ В/см}$, а реакция (XI) – при $E > 844.5 \text{ В/см}$. В то же время магнитостатическое поле оказывает на реакции (IX) – (XI) противоположное (подавляющее) действие.

Наглядной иллюстрацией такого действия магнитостатического поля также может служить инактивация марганца по отношению к галогенам. Фторирование, хлорирование, бромирование и йодирование марганца будут подавлены магнитостатическим полем напряжённостью $h > 15.80 \text{ кЭ}$, $h > 10.03 \text{ кЭ}$, $h > 9.34 \text{ кЭ}$ и $h > 7.73 \text{ кЭ}$, соответственно.

Рассмотрим теперь реакции



сопровождающиеся образованием озона. Для протекания реакции (XII) необходимо воздействие магнитного поля, имеющего напряжённость $h > 12.38 \text{ кЭ}$, для реакции (XIII) – $h > 14.77 \text{ кЭ}$, а для реакции (XIV) – $h > 17.22 \text{ кЭ}$. В обычных условиях озон неустойчив, однако его самопроизвольное превращение в кислород можно подавить воздействием магнитного поля с напряжённостью $h > 9.99 \text{ кЭ}$. Указанная величина мень-

ше пороговых значений напряжённости магнитного поля, индуцирующей реакции (XII)-(XIV), благодаря чему образующийся в ходе этих реакций озон будет стабильным. Идея стабилизации озона магнитным полем уже выдвигалась [18], однако из-за неудачного выбора вспомогательной теоретической модели авторы [18] не смогли дать конкретные рекомендации по осуществлению такой стабилизации.

Как правило, стабилизация неустойчивых продуктов реакции в магнитостатическом поле возможна, если стабилизируемое вещество – диамагнетик либо слабый парамагнетик, а хотя бы один из продуктов его распада обладает сильными парамагнитными свойствами. Ярким примером может служить реакция



для осуществления которой необходимо магнитостатическое поле напряжённостью $h > 14,59$ кЭ. Его наличие стабилизирует диамагнитный пероксид водорода, однако основной эффект обеспечивается сильным парамагнетизмом кислорода. Протекание реакции (XV) в магнитном поле было обнаружено ещё в работе [19], однако это интересное наблюдение осталось незамеченным другими исследователями.

Благодаря сильному парамагнетизму кислорода магнитное поле также способно эффективно влиять на обратимый процесс $2\text{CaO} + 2\text{SO}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{CaSO}_4$. При умеренных температурах это равновесие смещено вправо. При $T > 1723^\circ$ К инициируется обратный процесс (термолиз сульфата кальция), который однако легко подавить воздействием магнитостатического поля.

Ещё более наглядно наложение термоиндуцированного и магнитоиндуцированного сдвигов химического равновесия способен проиллюстрировать диоксид азота NO_2 , димеризация которого сопровождается обесцвечиванием. В обычных условиях процесс димеризации $2\text{NO}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_4$ возможен только при температурах, не превышающих 408° К [17]. При $T > 408^\circ$ К этот процесс можно индуцировать магнитным полем с напряжённостью $h = (9.095 + 0.0223T \ln T - 0.156T)^{1/2}$ кЭ.

Известно, что пентаоксид дииода разлагается на свету, оксид ртути, триоксид и пентаоксид диазота – при слабом нагревании, а марганцовый ангидрид разлагается со взрывом даже при перемешивании:



Эти процессы можно предотвратить воздействием магнитостатического поля: реакция (XVI) будет подавлена при $h > 5.79$ кЭ, реакция (XVII) – при $h > 7.29$ кЭ, реакция (XVIII) – при $h > 2.17$ кЭ, реакция (XIX) – при $h > 4.12$ кЭ, а реакция (XX) – при $h > 7.12$ кЭ.

Завершающей иллюстрацией возможностей изменения хода реакции воздействием магнитного поля может служить получение селена. В промышленности селен извлекают из шламов электролитического рафинирования цветных металлов. Применяемые для этой цели технологии [20] предусматривают получение водного раствора селенистой кислоты H_2SeO_3 прямым взаимодействием диоксида селена с водой. Далее на водный раствор селенистой кислоты воздействуют 40% раствором гидросульфита натрия $NaHSO_3$, однако в этом случае процесс восстановления селена сопровождается его "спеканием" и образованием крупных агрегатов, промывка которых от маточного раствора крайне затруднена [21]. В качестве восстановителя можно использовать диоксид серы, но при этом получается селен низкого качества – селеновый концентрат. Существенно, что в обоих случаях селеновый продукт находится в красной (аморфной) форме, тогда как для применения в полупроводниковых приборах необходим серый ("металлический") селен. Между тем, серую модификацию селена достаточно просто получить, осуществляя реакцию $3H_2SeO_3 + 4NO = 3Se\downarrow + 4HNO_3 + H_2O$, которая возможна при воздействии на реакцию смесь постоянного магнитного поля, а именно, при $h > 18.8$ кЭ.

Специфические магнитоиндуцированные эффекты в реакционных смесях

Выше мы обсудили "ординарные" эффекты, индуцируемые статическими полями в реакционных смесях. Наряду с этим, известная специфика воздействия магнитного поля на вещество (см. [22]) служит предпосылкой для нескольких дополнительных ("атипичных") эффектов, обусловленных наложением действия магнитного поля на иные явления.

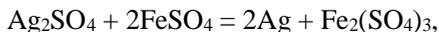
В первую очередь в этом контексте следует обратиться к обозначенной в работе [23] проблеме управления детонационной устойчивостью, тесно взаимосвязанной с затронутым выше эффектом магнитной стабилизации малоустойчивых веществ. Формальным аналогом реакции (XX) является столь же бурно протекающий процесс



Закономерности влияния магнитных полей на реакцию (XXI) весьма схожи с вышеописанными явлениями в реакционных смесях. Однако это сходство является лишь внешним. В отличие от реакционных

процессов, рассмотренных в предыдущем разделе, прямое магнитостатическое воздействие на разложение азида серебра AgN_3 незначительно, т.к. диамагнитные эффекты у реагента и у продуктов реакции (XXI) не только слабы сами по себе, но ещё и взаимно компенсируют друг друга. Свойственное азиду серебра нетривиальное поведение в магнитном поле (см. [24]) обусловлено аномально большим магнитопластическим эффектом.

Особо важное практическое значение имеют магнитоиндуцированные реакции окисления/восстановления металлов. Простейший пример – реакция



индуцируемая магнитным полем с напряжённостью $h \geq 32.64$ кЭ. В общем случае при $h \neq 0$ уравнение изотермы реакции

$$v_1 A_1 + v_2 A_2 = v_3 A_3 + v_4 A_4 \quad (11)$$

принимает вид

$$\Delta_r G = RT \{ \ln \gamma - \ln(bK) \}, \quad (12)$$

где

$$\ln b = - \frac{p_m V}{RT}. \quad (13)$$

Здесь обозначено

$$\gamma = \frac{a_3^{v_3} a_4^{v_4}}{a_1^{v_1} a_2^{v_2}},$$

a – активность соответствующего компонента, K – константа скорости реакции при $h=0$. Как известно, $\Delta_r G = -zFE$, где z – число электронов, участвующих в реакции (11); E – эдс соответствующей электрохимической цепи; F – постоянная Фарадея. Поскольку активности чистых твёрдых веществ принимают равными единице, в стандартных условиях при $h \neq 0$ из (12) с учётом (2), (4) получим:

$$E^\circ = E_0^\circ - \psi h^2, \quad (14)$$

где

$$\psi = \frac{\chi V}{2zF}$$

– магнитоэлектрический коэффициент; $E_0^\circ = E^\circ \Big|_{h=0}$. Исходя из величин

стандартного электродного потенциала E° , принято различать:

- 1) нестабильные металлы ($E^\circ < -0.414$ В);
- 2) металлы низкой стабильности (-0.414 В $< E^\circ < 0$ В);
- 3) металлы средней стабильности (0 В $< E^\circ < 0.814$ В);
- 4) металлы высокой стабильности (0.814 В $< E^\circ < 1.229$ В);
- 5) металлы высшей стабильности ($E^\circ > 1.229$ В).

Из (14) следует, что магнитостатическое поле, изменяя величину E° , способно тем самым существенно влиять на химическую активность металлов вплоть до изменения уровня его химической стабильности. Количественной характеристикой этой способности служит магнитоэлектрический коэффициент ψ (см. таблицу).

Не менее интересно воздействие магнитного поля на технологические характеристики воды. Физико-химическая сущность магнитной водоподготовки хорошо известна [25]: выделяющийся в результате реакции $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 \downarrow + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_2\text{O}$ карбонат кальция при $h \neq 0$ кристаллизуется не в форме кальцита, образующего плотную и трудноудаляемую накипь, а в форме арагонита, остающегося во взвешенном состоянии либо образующего легкоудаляемые отложения. Термодинамически запрещённая при стандартных условиях реакция разложения $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ становится возможной при $T > 343^\circ$ К. Образование арагонита при этом остаётся термодинамически запрещённым, CaCO_3 осаждается в форме кальцита. Однако "запрещающий" образование арагонита избыток $(\Delta G)_\Sigma$ весьма мал ($1 \div 2$ кДж/моль) и легко компенсируется воздействием магнитного поля. В условиях, когда благодаря магнитному воздействию термодинамически разрешено образование обеих структурных модификаций CaCO_3 , определяющим фактором становится феномен редких фёдоровских групп – неравномерность распределения кристаллических структур по группам пространственной симметрии.

Эта кристаллохимическая проблема потребовала отдельного исследования [26, 27], результаты которого позволили оценить взаимное соотношение частотностей реализации структур арагонита (пр.гр. $Pnma$) и кальцита (пр.гр. $R\bar{3}c$). Проведённые нами расчёты показали, что вероятности реализации такой симметрии в кристаллических структурах находятся в соотношении $Pnma : R\bar{3}c = 49.36 : 1$. Это означает, что в отсутствие термодинамического запрета на формирование структуры арагонита такая структура является кристаллохимически приоритетной. Вследствие этого при $h \neq 0$ вместо кальцита в жёсткой воде кристаллизуется арагонит, который, благодаря приоритетности его структуры, образуется не только как первичный кристаллизант (т.е. как

продукт разложения растворённого гидрокарбоната кальция), но и в результате рекристаллизации присутствующего в реакционной системе кальцита, что внешне проявляется как удаление уже существующей накипи.

Таблица

Магнитоэлектрические коэффициенты металлов

Электрод	$\psi, \text{мкВ}/(\text{кЭ})^2$	Электрод	$\psi, \text{мкВ}/(\text{кЭ})^2$
$\text{Ag}^+ \text{Ag}$	- 63.9912	$\text{Nd}^{3+} \text{Nd}$	6486.6293
$\text{Al}^{3+} \text{Al}$	18.049	$\text{Np}^{3+} \text{Np}$	628.9733
$\text{Au}^+ \text{Au}$	- 91.8848	$\text{Os}^{2+} \text{Os}$	18.0488
$\text{Au}^{3+} \text{Au}$	- 30.6283	$\text{Pd}^{2+} \text{Pd}$	886.0320
$\text{Ba}^{2+} \text{Ba}$	33.8005	$\text{Pb}^{2+} \text{Pb}$	- 37.7384
$\text{Be}^{2+} \text{Be}$	- 14.7612	$\text{Pb}^{4+} \text{Pb}$	- 18.8692
$\text{Bi}^{3+} \text{Bi}$	- 306.3921	$\text{Pm}^{3+} \text{Pm}$	5480.2720
$\text{Ca}^{2+} \text{Ca}$	65.6320	$\text{Pr}^{3+} \text{Pr}$	6049.0827
$\text{Cd}^{2+} \text{Cd}$	- 32.3238	$\text{Pt}^{2+} \text{Pt}$	316.6744
$\text{Ce}^{3+} \text{Ce}$	2734.6666	$\text{Pu}^{3+} \text{Pu}$	574.280
$\text{Cr}^{2+} \text{Cr}$	274.0136	$\text{Rb}^+ \text{Rb}$	55.7872
$\text{Cr}^{3+} \text{Cr}$	182.6757	$\text{Re}^{3+} \text{Re}$	73.2908
$\text{Cs}^+ \text{Cs}$	95.1664	$\text{Rh}^{3+} \text{Rh}$	111.5744
$\text{Cu}^+ \text{Cu}$	- 17.9175	$\text{Ru}^{2+} \text{Ru}$	63.9912
$\text{Cu}^{2+} \text{Cu}$	- 8.9588	$\text{Ru}^{3+} \text{Ru}$	42.6608
$\text{Er}^{3+} \text{Er}$	52505.60	$\text{Sc}^{3+} \text{Sc}$	322.9094
$\text{Eu}^{2+} \text{Eu}$	50700.720	$\text{Sm}^{3+} \text{Sm}$	1397.9616
$\text{Eu}^{3+} \text{Eu}$	33800.480	$\text{Sn}^{2+} \text{Sn}$	- 61.3659
$\text{Ga}^{3+} \text{Ga}$	- 23.6275	$\text{Sr}^{2+} \text{Sr}$	150.9536
$\text{Ge}^{2+} \text{Ge}$	- 19.033	$\text{Ta}^{5+} \text{Ta}$	101.0733
$\text{Hf}^{4+} \text{Hf}$	58.2484	$\text{Tc}^{2+} \text{Tc}$	188.692
$\text{Hg}^{2+} \text{Hg}$	- 54.9668	$\text{Th}^{3+} \text{Th}$	106.1051
$\text{Ho}^{3+} \text{Ho}$	79742.880	$\text{Th}^{4+} \text{Th}$	79.5788
$\text{In}^+ \text{In}$	- 33.4723	$\text{Ti}^{2+} \text{Ti}$	247.7608
$\text{In}^{3+} \text{In}$	- 11.1574	$\text{Ti}^{4+} \text{Ti}$	123.8804
$\text{Ir}^{3+} \text{Ir}$	27.3466	$\text{Tl}^{3+} \text{Tl}$	- 54.6933
$\text{K}^+ \text{K}$	68.2573	$\text{Tm}^{3+} \text{Tm}$	27893.6120
$\text{La}^{3+} \text{La}$	104.9018	$\text{U}^{3+} \text{U}$	447.3914
$\text{Li}^+ \text{Li}$	46.5987	$\text{U}^{4+} \text{U}$	335.5436
$\text{Lu}^{3+} \text{Lu}$	200.0682	$\text{V}^{2+} \text{V}$	467.6280
$\text{Mg}^{2+} \text{Mg}$	21.4945	$\text{V}^{3+} \text{V}$	311.7520
$\text{Mn}^{2+} \text{Mn}$	838.4488	$\text{Y}^{3+} \text{Y}$	205.3188
$\text{Mo}^{3+} \text{Mo}$	78.7584	$\text{Yb}^{3+} \text{Yb}$	73.2891
$\text{Na}^+ \text{Na}$	52.5056	$\text{Zn}^{2+} \text{Zn}$	- 15.0133
$\text{Nb}^{3+} \text{Nb}$	227.5243	$\text{Zr}^{4+} \text{Zr}$	98.4480

В заключение отметим, что статические электрические и магнитные воздействия могут изменять знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, тем самым обращая направление протекания реакции, а также повышать или понижать температурный порог осуществления реакции. В результате термодинамически запрещённая реакция может оказаться возможной при внесении реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле, и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции. При этом магнитостатическое поле, изменяя величину стандартного электродного потенциала, способно существенно влиять на химическую активность металлов вплоть до изменения уровня его химической стабильности. Количественной характеристикой этой способности служит магнитоэлектрический коэффициент ψ (см. таблицу).

ACTIVATION OF CHEMICAL REACTIONS IN STATIC FIELDS

Ya. O. SHABLOVSKY

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

The review deals with static electric and magnetic fields and provides analytical description of their effect on the reaction mixtures and on chemical processes in them. The expressions for electro- and magneto-induced increments of characteristic thermodynamical functions are obtained. For individual components of a reaction mixture these increments are positive with the exception of negative magneto-induced increments of thermodynamical functions for diamagnetic substances. The resulting increment of a thermodynamical function in a reaction can have any sign. This fact means that static electric and magnetic fields can enhance or diminish reaction thresholds as well as change both the sign of the reaction thermal effect and the sign of the increment of the Gibbs energy of the reaction mixture. A thermodynamically forbidden reaction can turn out to be realizable when placing the reaction mixture in the static electric or magnetic field and vice versa electric and/or magnetic suppressing of the reaction is possible. The former opportunity provides the possibility of implementing new ways of chemical synthesis. The latter opportunity provides stabilizing metastable and even unstable substances by static electric and magnetic fields. We also carried out a series of calculations illustrating all the new possibilities we mentioned.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Григорян Г.Г., Бейлерян Н.М., Товмасын М.Р., Мхитарян А.А. // Хим. ж. Армении, 2001, т. 54, №1-2, с. 79.
- [2] Ханамирова А.А., Адимосян А.Р., Апресян Л.П. // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №3-4, с. 339.
- [3] Руденко А.П. Теория саморазвития открытых каталитических систем. М., МГУ, 1969, 277 с.
- [4] Саргсян Г.Н. // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №4, с. 56.

- [5] *Приходько Н.Г.* // Хим. ж. Армении, 2010, т. 63, №1, с. 9.
- [6] *Азатян В.В.* // Хим. ж. Армении, 2009, т. 62, №5, с. 564.
- [7] *Мхитарян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2006, т. 59, №1, с. 42.
- [8] *Шабловский Я.О.* // Химическая технология и биотехнология, 2018, №3, с. 113.
- [9] *Шабловский Я.О.* // Химия, физика и механика материалов, 2019, т. 23, №4, с. 93.
- [10] *Шабловский Я.О.* // Журнал физической химии, 2001, т. 75, №7, с. 1217.
- [11] *Коржов А.В., Рябухин А.Г.* // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Химия, 2013, т. 5, №1, с. 40.
- [12] *Pedley J.V.* Thermochemical Data and Structures of Organic Compounds. Texas A & M University, College Station, Texas, USA: Thermodynamics Research Center, 1994, 576 p.
- [13] Handbook of chemistry and physics / Ed.: D.R. Lide. 90th ed. N.Y.: CRC Press LLC, 2010, 2758 p.
- [14] *Speight J.* Lange's Handbook of Chemistry. N.Y.: McGraw-Hill Education, 2017, 1291 p.
- [15] *Peacock R.D.* Rhenium // The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. v. I 3. Chapter 39, p. 905.
- [16] *Харитонов А.С., Соболев В.И., Панов Г.И.* // Успехи химии, 1992, т. 61, №11, с. 2062.
- [17] *Jones K.* Nitrogen // The Chemistry of Nitrogen. Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. Volume II. Chapter 19. P. 364.
- [18] *Безруких Е.Г., Долгополов Б.Б.* Патент РФ № 2095307 от 10.11.1997.
- [19] *Ершова Г.Ф., Чураев Н.В.* // Журнал физической химии, 1979, т. 53, №9, с. 2392.
- [20] *Wang C., Li S., Wang H.* // Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 2016, v. 116, № 6, p. 593.
- [21] *Володин В.Н., Требухов С.А.* Дистилляционные процессы извлечения и рафинирования селена. Алматы, Институт металлургии и обогащения, 2017, 220 с.
- [22] *Камалян О.А., Степанян А.В.* // Хим. ж. Армении, 2013, т. 66, №4, с. 674.
- [23] *Мхитарян А.А.* // Хим. ж. Армении, 2000, т. 53, №3-4, с. 10.
- [24] *Кузьмина Л.В.* Физико-химические процессы, протекающие в кристаллах азидов серебра и свинца под действием магнитного поля. Автореф. дисс. д-ра физ.-мат. наук: 02.00.04: Кемерово, 2012. 359 с.
- [25] *Alabi A., Chiesa M., Garlisi C., Palmisano G.* // Environmental Science: Water Research & Technology, 2015, v. 1, №4, p. 408.
- [26] *Шабловский Я.О.* // Минералогия, 2019, т. 5, №2, с. 3.