УДК 544.32

# РАСЧЕТ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИХ И МАГНИТОСТАТИЧЕСКИХ ЭФФЕКТОВ В РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЯХ

© 2020 г. Я.О.Шабловский\*

Гомельский государственный технический университет им. П.О. Сухого, Гомель, Республика Беларусь \*e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru Поступила в редакцию 22.10.2018 г.

После доработки 10.02.2020 г. Принята к публикации 10.02.2020 г.

Дано аналитическое описание влияния электростатических и магнитостатических полей на состояние реагентов и на протекание химических реакций. Получены выражения для электро- и магнитоиндуцированных приращений характеристических функций. Показано, что статические электрические и магнитные воздействия, во-первых, повышают либо понижают температурный порог реакции, а во-вторых, могут изменять знак теплового эффекта реакции и знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси. Внесение реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле может инициировать термодинамически запрещенную реакцию, и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции.

*Ключевые слова:* реакционная способность, инициирование реакции, подавление реакции, температурный порог реакции, электростатическое поле, магнитостатическое поле

DOI: 10.31857/S0040357120040156

## введение

Оптимальный выбор физического метода активации химической реакции способен по своей эффективности существенно превзойти оптимальный выбор катализатора [1, 2]. По этой причине все больше внимания уделяется поиску нетрадиционных путей инициирования химических реакций [3, 4]. Предмет нашего исследования — электростатическое и магнитостатическое управление реакционной способностью веществ.

Идея такого управления была выдвинута еще в работе [5]. Однако в дальнейшем какого-либо развития не получила ни сама идея, ни предложенный авторами [5] критерий оценки влияния статического поля на состояние реакционной смеси. Принято считать, что при необходимости такой оценки достаточно применить стандартную методологическую схему из учебника химической термодинамики или электромагнетизма (например, [6, 7]). К сожалению, этот стандартный подход излагают и используют без учета тех ограничений, которые наклалывает лежашая в его основе концепция электрической и магнитной индукции. Между тем указанная концепция справедлива только для переменных полей. Ее формальное применение в электро- и магнитостатике приводит к грубым ошибкам, причем не только количественным, но и качественным. В частности, неправомерное использование методологии [6, 7] для анализа воздействий постоянного магнитного поля привело к формированию стойкого убеждения, что такое поле может влиять исключительно на спин-селективные радикальные реакции [8].

Теория химических реакций в электростатических полях [9], не использовавшая концепцию электрической индукции, опиралась на естественное, на первый взгляд, предположение, что протекание таких реакций определяется динамикой ионизованных или сильно поляризованных молекул. Однако эксперимент [10] доказал, что для конденсированных реагентов это неверно. Впоследствии проведение химических реакций в постоянном электрическом поле вообще не рассматривалось<sup>1</sup>, и лишь недавно [13] было предложено использовать электростатическое поле для управления реакцией Дильса—Альдера.

В действительности к воздействию электростатического поля чувствительны не только реакции диенового синтеза. Аналогично магнитостатическое поле способно управлять не только спин-селективными реакциями. Возможности применения статических полей в химико-технологической практике недооценены в силу отсутствия аналитического формализма, описывающего термодина-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Исключение составляют исследования В.И. Крашенинина с соавторами [11, 12].

мические эффекты, индуцируемые такими полями. Цель настоящей работы — аналитическое описание влияния электростатического и магнитостатического полей на реакционные смеси.

## ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Полагаем, что электростатическое поле E создается свободными электрическими зарядами, распределенными в пространстве с объемной плотностью  $\rho_0$ :

$$\nabla \mathbf{E} = 4\pi \rho_0. \tag{1}$$

При воздействии поля E на диэлектрик часть энергии поля затрачивается на электрическую поляризацию диэлектрика, количественной характеристикой которой является электрический момент P единицы объема вещества. Электрический потенциал ф совокупности связанных зарядов поляризованного диэлектрика объемом v выражается равенством [14]

$$\phi = \int_{\upsilon} \frac{\Pr}{r^3} d\upsilon, \qquad (2)$$

где *r* – радиус-вектор. Поскольку

$$\frac{\Pr}{r^3} = \Pr \left(\frac{1}{r}\right) = \nabla \left(\frac{\Pr}{r}\right) - \frac{\nabla \Pr}{r},$$

вместо (2) имеем

$$\phi = \int_{\upsilon} \nabla \left(\frac{\mathbf{P}}{r}\right) d\upsilon - \int_{\upsilon} \frac{\nabla \mathbf{P}}{r} d\upsilon = \int_{\Omega} \frac{P_n}{r} d\Omega - \int_{\upsilon} \frac{\nabla \mathbf{P}}{r} d\upsilon, \quad (3)$$

где  $\Omega$  – замкнутая поверхность, ограничивающая объем  $\upsilon$ ,  $P_n$  – составляющая вектора P в точках поверхности  $\Omega$ , определяемая в направлении нормали к этой поверхности. По своей математической структуре выражение (3) идентично вытекающему из уравнения Пуассона общему выражению

$$\varphi = \int_{\Omega} \frac{\sigma}{r} d\Omega + \int_{\upsilon} \frac{\varsigma + \rho_0}{r} d\upsilon$$
 (4)

для результирующего потенциала  $\varphi$  электростатического поля, создаваемого свободными электрическими зарядами [уравнение (1)], двумерной системой зарядов, распределенных на поверхности  $\Omega$  с плотностью  $\sigma$ , и трехмерной системой связанных зарядов, распределенных в объеме  $\upsilon$  с плотностью  $\varsigma$ . Однако поверхностные заряды могут стабильно сохраняться только на границе с вакуумом, тогда как в любой реальной среде неизбежно достигается термодинамически равновесное состояние  $\sigma = 0$ . Следовательно,  $P_n = 0$ ;  $\varsigma = -\nabla P$ . Тогда из (1), (3), (4) вытекает, что напряженность электрического поля в объеме диэлектрика определяется вектором

$$\mathscr{C} = \mathbf{E} - 4\pi \mathbf{P},\tag{5}$$

который удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \mathscr{E} = 4\pi\rho,\tag{6}$$

$$\mathscr{E} = \frac{E}{\varepsilon},\tag{7}$$

где  $\rho = \varsigma + \rho_0$ ;  $\varepsilon$  – диэлектрическая проницаемость.

Энергия электростатического поля есть энергия взаимодействия зарядов, создающих это поле. Поэтому энергия электростатического поля Eв свободном пространстве объемом  $\upsilon$  равна

$$U_{\rm e} = \frac{1}{2} \int_{\mathcal{V}} \varphi \rho_0 d\nu. \tag{8}$$

Воспользовавшись универсальным соотношением  $E = -\nabla \phi$ , уравнением Пуассона и известной из векторного анализа теоремой Грина, нетрудно получить следующее равенство:

$$\int_{\upsilon} [-4\pi \varphi \rho_0 + E^2] d\upsilon = \int_{\Omega} \left[ \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial \ell} \right] d\Omega, \tag{9}$$

где  $\ell$  — нормаль к поверхности  $\Omega$ . С помощью известных приемов [14] можно показать, что поверхностный интеграл в правой части этого равенства пропорционален плотности двумерного заряда на поверхности  $\Omega$ . Исходное соотношение (1) подразумевает отсутствие такого заряда, поэтому из (8) и (9) следует, что при наличии электростатического поля **E** в объеме  $\upsilon$  свободного пространства сосредоточена энергия

$$U_{\rm e}(E) = \frac{1}{8\pi} \int_{v} E^2 dv.$$

При внесении в поле *E* диэлектрика пространственное распределение напряженности в его объеме определится соотношениями (5) и (6). Это означает, что в формулах (8) и (9) величину  $\rho_0$  следует заменить на  $\rho$ , а вектор *E* должен быть заменен вектором *E*. Благодаря тому, что эти замены – аддитивные переопределения соответствующих величин, итоговое выражение для энергии электростатического поля в диэлектрике будет иметь вид, аналогичный вышеприведенному:

$$U_{\rm e}(\mathscr{E}) = \frac{1}{8\pi} \int_{\mathcal{V}} \mathscr{E}^2 d\mathcal{V}.$$

Энергетическое состояние, характеризуемое этой величиной, возникает при электрической поляризации диэлектрика, т.е. при смещениях его связанных зарядов под действием поля **E**. Следовательно, в результате воздействия электростатического поля внутренняя энергия U диэлектрика получает приращение ("работа поляризации")

 $\Delta_e U = U_e(E) - U_e(\mathscr{C}).$ 

#### ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020

С учетом (7) для одного моля однородного диэлектрика будем иметь

$$\Delta_{\rm e}U = VLE^2, \tag{10}$$

где

$$L = \frac{\varepsilon^2 - 1}{8\pi\varepsilon^2},\tag{11}$$

*V*-молярный объем.

Магнитное поле, в отличие от электрического, создается только движущимися зарядами, т.е. электрическими токами. Согласно общепринятым представлениям, воздействие магнитного поля на вещество заключается в упорядочении молекулярных токов — движений заряда внутри ионов и молекул. Результатом такого упорядочения является намагничивание вещества, создаваемое суперпозицией его молекулярных токов.

Намагничивание характеризуется вектором намагничения  $\mathcal{M}$  — магнитным моментом единицы объема. По формальным признакам такой вектор аналогичен вектору поляризации **P**, однако эта аналогия — неполная. В отличие от электрической поляризации, намагничивание не сопровождается совершением работы. Поэтому термодинамический результат воздействия магнитного поля на вещество будет определяться величиной потенциальной функции системы молекулярных токов в магнитном поле.

Для произвольной системы токов такая функция выражается равенством [14]

$$U_{\rm m} = -\frac{1}{8\pi} \int_{\nu} \mathcal{A} \mathbf{j} d\nu, \qquad (12)$$

где **j** — вектор плотности тока. Чтобы найти векторный потенциал поля молекулярных токов

$$\mathcal{A} = \int_{\upsilon} \frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^3} d\upsilon,$$

воспользуемся тем, что

$$\frac{[\mathcal{M} \times \mathbf{r}]}{r^{3}} = -[\mathcal{M} \times \nabla r^{-1}] =$$

$$= [\nabla \times (r^{-1}\mathcal{M})] - r^{-1}[\nabla \times \mathcal{M}], \qquad (13)$$

$$\Im \equiv \int_{\mathcal{V}} [\nabla \times (r^{-1}\mathcal{M})] d\mathcal{V} = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega.$$

Рассечем трехмерную область объема  $\upsilon$  на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси *OX*, тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины  $\Im$  интегрирование по поверхности  $\Omega$  интегрированием по боковым поверхностям этих слоев. Без ограничения общности можно считать, что вектор  $\mathcal{M}$  сонаправлен координатной оси *OZ*. Тогда в выражениях для компонент вектора  $\mathcal{N} = [\ell \times \mathcal{M}]$  будем иметь  $\ell_x = 0$ ,  $\mathcal{M}_x = \mathcal{M}_y = 0$ , вследствие чего  $\mathcal{N}_y = \mathcal{N}_z = 0$ .

В предельном случае бесконечно тонких плоскопараллельных слоев интегрирование по боковой поверхности слоя сведется к циркуляции век-

тора  $r^{-1}\mathcal{N}$  по соответствующему замкнутому контуру. По теореме Стокса такая циркуляция равна потоку ротора этого вектора через поверхность, опирающуюся на контур. Непосредственное вычисление позволяет убедиться, что указанный поток тождественно равен нулю, т.е.  $\mathfrak{I} \equiv 0$ . Тогда с учетом (13) будем иметь

$$\mathcal{A} = -\int_{\upsilon} \frac{[\nabla \times \mathcal{M}]}{r} d\upsilon$$

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов определяется равенством

$$\mathcal{A} = \frac{1}{4\pi} \int_{\upsilon} \frac{\mathbf{j}}{r} d\upsilon,$$

следовательно, вектор плотности молекулярных токов

$$\mathbf{j} = -4\pi [\nabla \times \mathcal{M}]. \tag{14}$$

С учетом (14) выражение (12) приобретает вид

$$U_{\rm m} = \frac{1}{2} \int_{v} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) dv.$$
 (15)

Примем во внимание соотношения

$$\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}] = \mathcal{M} \cdot [\nabla \times \mathcal{A}] + \nabla [\mathcal{M} \times \mathcal{A}],$$
$$\mathbf{h} = [\nabla \times \mathcal{A}],$$

где **h** — напряженность магнитного поля. Применив теорему Гаусса для перехода от объемного интеграла к поверхностному, вместо (15) получим

$$U_{\rm m} = \frac{1}{2} \int_{\upsilon} \mathcal{M} \mathbf{h} d\upsilon + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega$$

Во втором слагаемом данного равенства имеем выражение для потока вектора [ $\mathcal{M} \times \mathcal{A}$ ] через поверхность  $\Omega$ . Величину этого потока легко определить, воспользовавшись тем, что в общем случае поток произвольного вектора **a** 

$$\int_{\Omega} a_n d\Omega = \int_{\Omega} a_x dy dz + a_y dx dz + a_z dy dx.$$

Если, как и ранее, направить вектор  $\mathcal{M}$  вдоль координатной оси OZ, то в такой системе координат вектор [ $\mathcal{M} \times \mathcal{A}$ ] будет располагаться в плоскости *XY*. Это означает, что  $\int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega = 0$ . Следовательно, воздействие магнитного поля напря-

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ том 54 № 5 2020

женностью **h** на образец вещества объемом  $\upsilon$  изменяет его внутреннюю энергию U на величину

$$\Delta_{\rm m} U = \frac{1}{2} \int_{\rm v} \mathcal{M} \, \mathbf{h} d \, \mathbf{v}.$$

Для однородного вещества  $\mathcal{M} = \chi \mathbf{h}$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость. Следовательно, для одного моля вещества

$$\Delta_{\rm m} U = \frac{\chi \mathbf{h}^2 V}{2}.$$
 (16)

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Из (10) и (16) вытекает, что давление *p*, отвечающее термодинамическому равновесию образца вещества, определяется равенством

$$p = p_{\circ} + p_{\rm e} + p_{\rm m}, \qquad (17)$$

где

$$p_{\rm e} = LE^2, \quad p_{\rm m} = \frac{\chi h^2}{2},$$
 (18)

 $p_{\circ}$  — давление среды, окружающей образец вещества. Из (17), (18) следует, что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = E^2 \left(\frac{\partial L}{\partial T}\right)_E,$$

где T – температура. Величина  $(\partial L/\partial T)_E$  определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\varepsilon$  [см. (11)]. Подавляющее большинство технологически значимых реагентов не обладает сегнетоэлектрическими свойствами, и температурная зависимость их диэлектрической проницаемости проявляется только при очень низких температурах. Для несегнетоэлектрических реагентов вне области сверхнизких температур  $\varepsilon \approx \text{const}, (\partial L/\partial T)_F \approx 0$ , так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = 0. \tag{19}$$

Поскольку

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{E} = -\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_{T} / \left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{p},$$

равенство (19) будет выполнено, если  $(\partial T/\partial E)_p = \infty$ либо  $(\partial p/\partial E)_T = 0$ . Первая из указанных формальных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{p} = \frac{T}{C_{E}} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{p} - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T} \right] < \infty,$$

где  $C_E$  — молярная теплоемкость при постоянном электрическом поле, S — молярная энтропия. Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial E} \left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = 0,$$
 (20)

где F — молярная свободная энергия. Равенство (20) означает, что свободная энергия несегнетоэлектрического вещества в электрическом поле не изменяется. То же верно для свободной энергии неферромагнитного вещества в магнитном поле. Тогда, поскольку F = U - TS, изобарно-изотермические приращения молярной энтропии S, молярной энтальпии H = U + pV и молярной энергии Гиббса G = F + pV, вызванные воздействиями электрического поля ( $\Delta_e$ ) и магнитного поля ( $\Delta_m$ ), выражаются равенствами

$$\Delta_{\rm e}S = \frac{VLE^2}{T}, \ \Delta_{\rm m}S = \frac{V\chi h^2}{2T}, \tag{21}$$

$$\Delta_{\rm e}H = 2p_{\rm e}V, \ \Delta_{\rm m}H = 2p_{\rm m}V.$$
 (22)

$$\Delta_{\rm e} G = p_{\rm e} V, \ \Delta_{\rm m} G = p_{\rm m} V. \tag{23}$$

Для отдельных компонентов реакционной смеси электро- и магнитоиндуцированные приращения термодинамических функций положительны; исключение составляют отрицательные магнитоиндуцированные приращения термодинамических функций диамагнитных вешеств. Суммарное индуцированное приращение термодинамической функции в результате реакции может оказаться как положительным, так и отрицательным. Благодаря этому электрические и магнитные воздействия могут изменить знак теплового эффекта реакции и знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, а также знак ее химической эксергии (см. [15]). Таким образом, во-первых, статические электрические и магнитные воздействия повышают либо понижают температурный порог реакции, а во-вторых, термодинамически запрещенная реакция может оказаться возможной при внесении реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле, и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции.

Изменение температурного порога реакции можно наглядно проиллюстрировать взаимодействием брома с водой. Хорошо известно, что бром не взаимодействует с холодной водой, поскольку стандартное приращение энергии Гиббса для реакции  $2Br_2 + 2H_2O = 4HBr + 5O_2$  положительно. Обычно эту реакцию индуцируют кипячением или освещением. Вместо этого можно воздействовать на реакционную смесь электрическим полем. Произведя по справочным данным [16, 17] расчет величины  $\Delta_e G$ , нетрудно убедиться, что при стандартных условиях взаимодействие брома с водой становится термодинамически возможным при E > 225.8 В/см. Примечательно, что магнитное поле оказывает на эту реакцию противоположное (подавляющее) действие.<sup>2</sup>

Подавление реакции удобно наблюдать при фотохимических процессах. Так, произведя по справочным данным [16, 17] расчет стандартной величины  $\Delta_e G$  для идущей на свету реакции 2AgCl = 2Ag + Cl<sub>2</sub>, нетрудно убедиться, что эта реакция будет подавлена воздействием электрического поля напряженностью E > 211.1 В/см. Примечательно, что на формально аналогичную фотохимическую реакцию 2AgBr = 2Ag + + Br<sub>2</sub> электростатическое поле оказывает прямо противоположное действие: при стандартных условиях эта реакция возможна в отсутствие освещения при E > 650.2 В/см. То же верно для реакции 2BI<sub>3</sub> = = 2B + 3I<sub>2</sub>: в отсутствие освещения она возможна при E > 201.9 В/см.

При воздействии магнитного поля с напряженностью h > 4.61 кЭ на разлагающийся на свету пентаоксид дииода  $I_2O_5$  можно наблюдать магнитное подавление реакции

$$2I_2O_5 = 2I_2 + 5O_2.$$
 (I)

Еще более выразительно ингибирующее действие магнитного поля можно проиллюстрировать на примере марганцового ангидрида  $Mn_2O_7$ . Известно [19], что от прочих оксидов марганца он отличается тем, что, во-первых, при стандартных условиях находится в жидком состоянии, во-вторых, диамагнитен, а в-третьих, чрезвычайно неустойчив и разлагается со взрывом даже при перемешивании:

$$Mn_2O_7 = Mn_2O_3 + 2O_2.$$
 (II)

Спонтанное разложение  $Mn_2O_7$  можно предотвратить воздействием внешнего магнитного поля. Поскольку величина магнитной восприимчивости марганцового ангидрида не измерялась, мы оценили верхнюю границу значений напряженности стабилизирующего магнитного поля, полагая для  $Mn_2O_7 \chi = 0$ . Расчет показал, что при стандартных условиях марганцовый ангидрид будет стабилен, по крайней мере, при h > 5.67 кЭ.

С формальной точки зрения магнитное подавление реакций (I) и (II) можно рассматривать в контексте общей закономерности, заключающейся в способности магнитного поля активировать парамагнитные реагенты. Чаще всего эта способность проявляется в активации окисления неферромагнитных веществ. Наглядным примером такой активации может служить окисление азота  $N_2 + O_2 = 2NO$ . При стандартных условиях эту реакцию не удается провести даже в электрическом разряде. В магнитном поле эта реакция возможна при h > 26.08 кЭ.

Для сравнения уместно отдельно обсудить реакции

$$2NO + Cl_2 = 2NOCl, \qquad (III)$$

$$2NO + O_2 = 2NO_2, \qquad (IV)$$

в которых монооксид азота NO выступает не продуктом, а реагентом.

Реакция (III) быстро протекает даже на холоде, поэтому активирующее действие, оказываемое магнитным полем на сильно парамагнитный монооксид азота, при наблюдении реакции (III) не проявляется. Реакция (IV) вообще протекает практически мгновенно, а кислород к тому же обладает еще более сильным парамагнетизмом, чем монооксид азота, так что экспериментально оценить воздействие магнитного поля на реакцию (IV) заведомо невозможно. В этой связи вполне закономерны сделанные в работах [20, 21] выводы об отсутствии какого-либо влияния магнитного поля на протекание реакций (III) и (IV). В обзоре [22] эти выводы были расценены как убедительное доказательство принципиальной неспособности магнитного поля оказывать практически значимое влияние на химические реакции вообще, и длительное время эта точка зрения являлась общепринятой. Позднее она была пересмотрена в связи с исследованиями спин-селективных радикальных реакций [23]. В действительности магнитное поле способно эффективно влиять и на "обычные" реакции, например,

$$H_2 + I_2 = 2HI, \qquad (V)$$

$$Bi(NO_3)_3 + 3NO = Bi + 3N_2O_4,$$
 (VI)

$$4NH_3 + N_2 = 3N_2H_4.$$
 (VII)

$$2NH_3 = N_2H_4 + H_2.$$
 (VIII)

Для всех четырех записанных реакций стандартные приращения энергии Гиббса положительны. Однако это неблагоприятное обстоятельство можно нивелировать воздействием внешнего магнитного поля. Расчет величины  $\Delta_m G$  с использованием справочных данных [16, 17] показывает, что при стандартных условиях реакция (V) термодинамически возможна при h > 23.05 кЭ, реакция (VI) при h > 29.8 кЭ, реакция (VII) — при h > 44.2 кЭ, а реакция (VIII) — при h > 46.0 кЭ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнен анализ влияния статических полей на термодинамическое состояние диэлектриче-

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Такое явление — взаимно противоположное влияние электрического и магнитного полей на ход реакции — наблюдалось при изучении разложения азидов серебра и свинца [18]. Авторы [18] предположили, что обнаруженное ими явление обусловлено обратным магнитоэлектрическим эффектом.

ских и неферромагнитных реагентов, получены выражения (10), (21)-(23) для электро- и магнитоиндуцированных приращений их характеристических функций. Показано, что статические электрические и магнитные воздействия могут изменить знак теплового эффекта реакции и знак приращения энергии Гиббса реакционной смеси, а также знак ее химической эксергии. Вследствие этого, во-первых, статические электрические и магнитные воздействия повышают либо понижают температурный порог реакции, а во-вторых, термодинамически запрещенная реакция может оказаться возможной при внесении реакционной смеси в электрическое либо магнитное поле. и наоборот, возможно электрическое либо магнитное подавление реакции.

#### ОБОЗНАЧЕНИЯ

- я векторный потенциал магнитного поля, Bб/м
- Е напряженность внешнего электростатического поля, В/м
- напряженность электрического поля в объеме диэлектрика, В/м
- *F* молярная свободная энергия, Дж/моль
- *G* молярная энергия Гиббса, Дж/моль
- Н молярная энтальпия, Дж/моль
- h напряженность магнитного поля, Э
- **ј** плотность тока, А/м<sup>2</sup>
- $\ell$  нормаль к поверхности  $\Omega$
- *М* магнитный момент единицы объема, Дж/(Тл м<sup>3</sup>)
- Р электрический момент единицы объема, Кл м
- р давление, Па
- **г** радиус-вектор
- *S* молярная энтропия, Дж/(моль K)
- Т температура, К
- *U* молярная внутренняя энергия, Дж/моль
- *V* молярный объем, м<sup>3</sup>/моль
- є диэлектрическая проницаемость
- ς плотность распределения связанных зарядов в объеме υ, Кл/м<sup>3</sup>
- ρ<sub>0</sub> объемная плотность распределения свободных зарядов, Кл/м<sup>3</sup>
- σ плотность распределения зарядов на поверхности Ω, Кл/м<sup>2</sup>
- $\upsilon$  объем образца вещества, м<sup>3</sup>
- электрический потенциал совокупности связанных зарядов, В
- ф результирующий потенциал электростатического поля, В

- χ магнитная восприимчивость
- Ω замкнутая поверхность, ограничивающая объем υ

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Добрынин Д.В., Дорохов М.А. Влияние магнитных полей на образование реакционных областей в кристаллах азида серебра // Хим. технол. 2005. Т. 6. № 12. С. 8.
- Tsivadze A.Y., Fridman A.Y., Sokolova N.P., Morozova E.M., Titova V.N., Novikov A.K., Yavich A.A., Polyakova I.Y., Gorbunov A.M., Bardyshev I.I. Electrosynthesis of ammonia in hydrogen-producing sorptionactive electrochemical matrix // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 2. Р. 151. [Цивадзе А.Ю., Фридман А.Я., Соколова Н.П., Морозова Е.М., Титова В.Н., Новиков А.К., Явич А.А., Полякова И.Я., Горбунов А.М., Бардышев И.И. Электросинтез аммиака в водородпроизоводящей сорбционно активной электрохимической матрице // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 2. С. 149.]
- 3. *Petrenko V.V., Alekseev P.A.* Accelerated electrons as an alternative to natural fuel in aluminum production technologies // Theor. Found. Chem. Eng. 2016. V. 50. № 1. Р. 52. [*Петренко В.В., Алексеев П.А.* Ускоренные электроны как альтернатива природному топливу в технологиях производства алюминия // Теор. осн. хим. технол. 2016. Т. 50. № 1. С. 55.]
- 4. *Khodakov G.S.* A method for converting the low-grade thermal energy of water into electricity // Theor. Found. Chem. Eng. 2017. V. 51. № 1. Р. 118. [*Ходаков Г.С.* Способ конверсии низкопотенциальной тепловой энергии воды в электроэнергию // Теор. осн. хим. технол. 2017. Т. 51. № 1. С. 111.]
- 5. *Bhatnagar S.S., Mathur R.N., Kapur R.N.* The effects of magnetic field on certain chemical reactions // Philos. Mag. 1929. V. 8. № 7. P. 457.
- Physical Chemistry: An Advanced Treatise. V. I: Thermodynamics / Ed. Eyring H., Jost W. New York: Academic, 1971.
- 7. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. М.: Наука, 1982.
- 8. *Rodgers C.T.* Magnetic field effects in chemical systems // Pure Appl. Chem. 2009. V. 81. № 1. P. 19.
- 9. Wisseroth K. Chemical reactions kinetics in strong electric fields // Chem.-Ztg. 1976. V. 100. № 11. P. 380.
- 10. *Mead C.A., Moscowitz A., Wynberg H., Meuwese F.* The influence of an electric and magnetic field in chemical reactions // Tetrahedron Lett. 1977. V. 18. № 12. P. 1063.
- Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Захаров В.Ю. Электрополевое разложение азида серебра: влияние поперечных электрического и магнитного полей // Хим. физ. 1995. Т. 14. № 4. С. 126.
- Крашенинин В.И., Кузьмина Л.В., Захаров В.Ю. Физико-химические процессы, инициированные постоянным электрическим полем в нитевидных кристаллах азида серебра // Журн. прикл. хим. 1996. Т. 69. № 1. С. 21.

- Shaik S., Mandal D., Ramanan R. Oriented electric fields in chemistry // Nat. Chem. 2016. V. 8. № 12. P. 1091.
- 14. *Тамм И.Е.* Основы теории электричества. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2003.
- 15. *Shablovskii Ya.O.* Exergetic analysis of reactions with participation of solid phases // Theor. Found. Chem. Eng. 2013. V. 47. № 5. Р. 577. [Шабловский Я.О. Особенности эксергетического анализа реакций с участием твердых фаз // Теор. осн. хим. технол. 2013. Т. 47. № 5. С. 558.]
- 16. Handbook of Chemistry and Physics / Ed. Lide D.R. New York: CRC, 2010.
- 17. *Speight J.* Lange's Handbook of Chemistry. New York: McGraw-Hill, 2017.
- Захаров В.Ю., Газенаур Е.Г., Гасанов А.И. Медленное разложение азидов серебра и свинца // Боеприпасы. 2001. № 4-5. С. 57.

- Kemmitt R.D.W. Manganese // The Chemistry of Manganese, Technetium and Rhenium (Pergamon Texts in Inorganic Chemistry. V. 22: Chapters 37, 38, and 39 of Comprehensive Inorganic Chemistry) / Eds. Bailar J.C., Emeléus H.J., Nyholm R. Oxford: Pergamon, 1973. Ch. 37. P. 771.
- Henglein F.A. Die Geschwindigkeit der Gasreaktion 2NO + Cl<sub>2</sub> = 2NOCl im magnetischen Felde // Z. Elektrochem. 1926. V. 32. № 4. P. 213.
- 21. Kornfeld G., Klingler E. Die Kinetik der Reaktion 2NO + + O<sub>2</sub> = 2NO<sub>2</sub> bei geringen Drucken und unter der Wirkung eines starken Magnetfeldes // Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.). 1929. V. 4B. № 1. P. 37.
- 22. *Selwood P.* Magnetism and Catalysis // Chem. Rev. 1946. V. 38. № 1. P. 41.
- Бучаченко А.Л. Второе поколение магнитных эффектов в химических реакциях // Усп. хим. 1993. Т. 62. № 12. С. 1139.