

<https://doi.org/10.26160/2572-4347-2020-9-26-39>

## ГИСТЕРЕЗИС В ПЕРИОДИЧЕСКИХ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ С ПОЗИЦИИ НЕРАВНОВЕСНОЙ ТЕРМОДИНАМИКИ

*Цегельский В.Г.*

**Ключевые слова:** гистерезис, неравновесная термодинамика, гомогенный катализ, гетерогенный катализ, реакция Белоусова–Жаботинского.

**Аннотация.** Приведено сопоставление процессов, протекающих в периодических химических реакциях и гетерогенном катализе. Показано, что все эти процессы с позиции термодинамики подчиняются общим закономерностям изменения состояний неравновесных термодинамических систем, выявленным ранее для физических процессов. В них переходы из стационарного состояния с меньшим производством энтропии в стационарное состояние с большим производством энтропии и в обратном направлении демонстрируют гистерезис. Эти переходы происходят достаточно резко, скачкообразно, посредством реализации нестационарных состояний с неустойчивой структурой.

## HYSTERESIS IN PERIODIC CHEMICAL REACTIONS FROM THE PERSPECTIVE OF NON-EQUILIBRIUM THERMODYNAMICS

*Tsegelskiy V.G.*

**Keywords:** hysteresis, non-equilibrium thermodynamics, homogeneous catalysis, heterogeneous catalysis.

**Abstract.** A comparison of the processes occurring in periodic chemical reactions and heterogeneous catalysis is presented. It is shown that all these processes from the standpoint of thermodynamics obey the general laws of states change of the non-equilibrium thermodynamic systems. These laws were previously identified for physical processes. In such systems transitions from a stationary state with a lower entropy production to a stationary state with a larger entropy production and in the opposite direction exhibit hysteresis. These transitions occur rather abruptly through the realization of unsteady intermediate states with an unstable structure.

Гистерезисные явления наблюдаются в разных физико-химических процессах. В работах [1-4] расчетным и экспериментальным путем показано, что гистерезис в гидрогазодинамике, тепломассообмене, аэродинамике, магнетизме и других процессах обусловлен прямым и обратным переходами между двумя квазистационарными состояниями неравновесной термодинамической системы, обладающими разными значениями производства энтропии. В этих же работах сформулированы общие закономерности эволюции неравновесных термодинамических систем.

Ценность использованного при анализе термодинамического метода исследования состоит в том, что он позволяет распространить выявленный ранее ряд общих закономерностей на различные макроскопические неравновесные термодинамические системы, в которых протекают разные природные физико-химические процессы.

Рассматриваемая статья является продолжением работы [5], в которой с позиции неравновесной термодинамики анализируются результаты экспериментальных исследований концентрационного гистерезиса в реакции низкотемпературного окисления метана на дисперсном катализаторе

Pt/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Испытания проводили на проточно-циркуляционной установке, блок-схема которой и результаты эксперимента приведены в работе [6].

На рис. 1 представлена экспериментальная зависимость степени превращения метана  $X$  при последовательном снижении и повышении концентрации кислорода в исходной реакционной смеси (ИРС) [6]. Степень превращения определялась отношением количества реагента (CH<sub>4</sub>), который вступил в реакцию, к его исходному количеству. Видно, что зависимость, представленная на рис. 1, имеет гистерезисный характер. На нижней ветви гистерезисной петли степень превращения CH<sub>4</sub> остается практически постоянной и равной 28%. На верхней ветви гистерезисной петли степень превращения метана может достигать 99%. При этом переходы с нижней ветви гистерезисной петли на верхнюю ветвь и обратно происходят достаточно быстро, практически «скачкообразно».

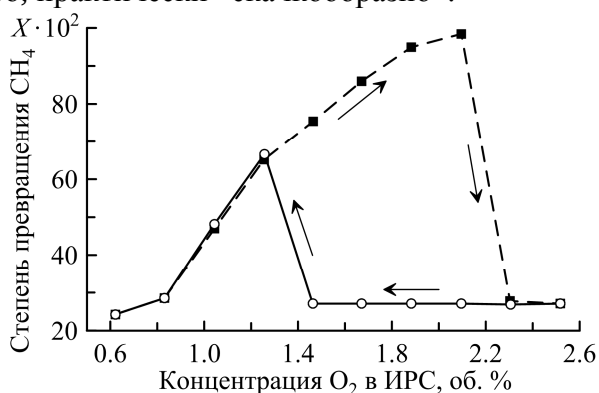
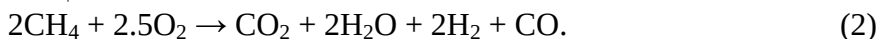


Рис. 1. Изменение степени превращения метана при последовательном снижении и повышении концентрации кислорода в ИРС (концентрация CH<sub>4</sub> в ИРС 1.1 об.%; температура реакции 703 К)

Анализ полного состава конечной реакционной смеси показал, что при переходах кардинально меняется состав продуктов окисления. Одновременно с этим изменяется активность катализатора. Так, на нижней ветви гистерезисной петли при катализаторе в малоактивном состоянии образуются только продукты полного окисления метана CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O, что соответствует протеканию реакции



На верхней ветви гистерезисной петли, с переходом катализатора в активное состояние, наряду с продуктами полного окисления, появляются еще и продукты парциального окисления метана H<sub>2</sub> и CO, что соответствует протеканию реакции



На рис. 2 приведены для ряда концентраций O<sub>2</sub> в ИРС расчетные зависимости удельных производств энтропии  $II\bar{S}_1$  и  $II\bar{S}_2$ , соответственно для нижней и верхней ветвей гистерезисной петли, представленной на рис. 1 (см. [5]). Удельное производство энтропии представляет собой количество

энтропии, возникшей внутри термодинамической системы за единицу времени в результате протекающих в ней процессов, отнесенное к одному молю исходной реакционной смеси. При этом рассматриваемая термодинамическая система включала катализатор, термостат и реакционную смесь, состав которой изменялся от исходного состояния до конечного за время  $\Delta t$  протекания реакции. При расчете подразумевали данную термодинамическую систему изолированной, так как поток энтропии, поступающей в термодинамическую систему с исходной реакционной смесью, равен потоку энтропии, выходящему из нее с продуктами реакции, в силу одинаковых температур, давлений, теплоемкостей и расходов этих потоков. Из сопоставления рис. 1 и рис. 2 видно, что при переходе с нижней ветви гистерезисной петли на верхнюю производство энтропии в термодинамической системе резко увеличивается, а при обратном переходе резко уменьшается.

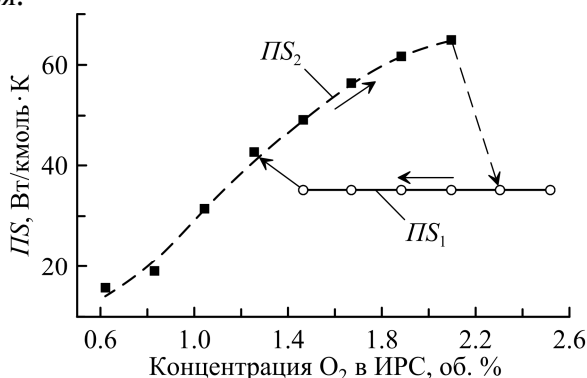


Рис. 2. Зависимость  $PS_1$  и  $PS_2$  от концентрации  $O_2$  в ИРС

В статье [5] было показано, что гистерезис в гетерогенном каталитическом процессе, так же как и в исследованных ранее гистерезисных явлениях других процессов, подчиняется одним и тем же экспериментально подтвержденным общим закономерностям эволюции неравновесных макроскопических термодинамических систем. При этом переход термодинамической системы из состояния с большим производством энтропии в состояние с меньшим производством объясняется аксиомой о совершенстве процессов в природе, экспериментально подтвержденной для различных протекающих в природе физических процессов (см. [1-4]) и сформулированной в [7]: *из всех возможных стационарных состояний неравновесной термодинамической системы, допускаемых действующими в природе законами, термодинамикой необратимых процессов, граничными и другими физически обоснованными условиями, наиболее вероятно состояние с минимально возможным производством энтропии.*

В [5] было показано, что таким обоснованным условием, допускающим реализацию состояния с минимальным производством энтропии  $PS_1$ , является определенное соотношение концентраций  $O_2:CH_4$  в ИРС, при котором создается возможность протекания реакции (1) в рассматриваемой

термодинамической системе. Также экспериментально было показано, что с уменьшением температуры окисления метана уменьшается соотношение концентраций  $O_2:CH_4$  в ИРС, до которого может протекать реакция (1) и с которого термодинамическая система переходит в состояние с большим производством энтропии  $PS_2$ . В процессе этого перехода происходит активация катализатора.

В предыдущих работах [1, 2, 4] также было показано, что диапазон значений определяющего параметра, в котором реализуются состояния термодинамической системы, соответствующие меньшему производству энтропии, может быть изменен при создании определенных условий. Так, например, в цилиндрической трубе с уменьшением вносимых в поток возмущений переход ламинарного режима течения, соответствующего меньшему производству энтропии, в турбулентное течение, соответствующее большему производству, затягивается и может происходить при значениях числа Рейнольдса в десятки раз превышающих его критические значения при обратном переходе. Причем при обратном переходе из состояния с большим производством энтропии в состояние с меньшим производством значение критического числа Рейнольдса остается приблизительно одним и тем же. Или, например, при обтекании воздухом крыла, организуя различными способами турбулизацию пограничного слоя на носке крыла, можно затягивать переход термодинамической системы из состояния, соответствующего меньшему производству энтропии, в состояние с большим производством (см. [4]).

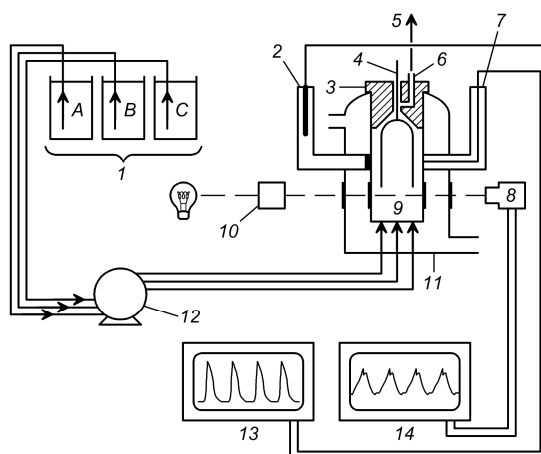
В [5] также было показано, что выявленные ранее общие закономерности изменения состояний неравновесных термодинамических систем, приведенных в [1, 2], применимы и к неравновесным термодинамическим системам, в которых протекают химические процессы. А именно, *переход системы из стационарного (квазистационарного) состояния с большим производством энтропии в стационарное состояние с меньшим производством энтропии осуществляется тогда, когда в процессе эволюции системы разность между производствами энтропии этих двух состояний достигает определенного положительного значения. Переход же термодинамической системы из стационарного состояния с меньшим производством энтропии в стационарное состояние с большим производством энтропии осуществляется только в случае нарушения в процессе ее эволюции физически (в рассматриваемом случае химически) обоснованного условия, при невыполнении которого исходное состояние не может существовать. Прямой и обратный переходы между двумя стационарными состояниями термодинамической системы демонстрируют гистерезис. При этих переходах изменяются как структуры, соответствующие состояниям (в рассматриваемом случае составы и концентрации реакционной смеси), так термодинамические и другие параметры.*

Кроме того, в процессе перехода термодинамической системы из одного стационарного состояния в другое стационарное образуются нестационарные (неустойчивые) структуры, которые могут представлять хаотически изменяющиеся по времени и в пространстве различные комбинации из стационарных структур начала и конца процесса. Однако могут образовываться и нестационарные структуры, отличающиеся от стационарных структур. В рассматриваемом случае предполагалось, что в процессе переходов хаотически меняются, как по времени, так и в пространстве, состав и концентрация продуктов реакционной смеси.

Концентрационные гистерезисы экспериментально наблюдаются и при гомогенном катализе. Для систематического изучения периодических химических реакций используется проточный реактор постоянного перемешивания (ПРПП), схема которого приведена на рис. 3. В резервуар реактора 9 насосами 12 постоянно подают реагенты. В резервуаре они интенсивно перемешиваются с помощью мешалки 4 со всем объемом реакционной смеси и вступают в реакцию. На таком реакторе исследуется влияние ряда параметров на происходящие в реакционной зоне химические превращения, а именно: начальных концентраций реагентов  $[A_i]_0$ ; температуры реакции  $T$ , поддерживаемой с помощью термостата; времени обновления  $\tau$ , равного отношению суммарного расхода входящих в реактор реагентов к объему резервуара реактора, и других параметров.

При реализации в реакторе стационарного состояния суммарный расход реагентов, поступающих в резервуар реактора, равен расходу вытекающих из него продуктов реакции. При этом остаются постоянными как начальные концентрации в смеси реагентов, поступивших в резервуар реактора до начала реакций, так и концентрации веществ в реакционной среде, вытекающей из реактора.

В работе [8] с использованием ПРПП исследовалась реакция Белоусова–Жаботинского, которая протекала в водном растворе следующих реагентов: малоновая  $\text{CH}_2(\text{COOH})_2$  и серная  $\text{H}_2\text{SO}_4$  кислоты, бромат натрия  $\text{NaBrO}_3$  и сульфат церия  $\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3$ . В этой реакции малоновая кислота окисляется ионами бромата в присутствии каталитической пары  $\text{Ce}^{3+}/\text{Ce}^{4+}$ . В процессе проведения эксперимента поддерживались постоянными следующие параметры: температура реакции  $T = 40^\circ\text{C}$ , время обновления  $\tau = 4$  мин, нормальное атмосферное давление, объемные расходы втекающих в резервуар реактора реагентов. Причем в эксперименте расходы реагентов выбирались таким образом, чтобы в смеси, образующейся в начальный момент до реакции, оставались постоянными следующие концентрации:  $[\text{CH}_2(\text{COOH})_2]_0 = 0.1$  моль/л,  $[\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3]_0 = 0.002$  моль/л,  $[\text{H}_2\text{SO}_4]_0 = 3\text{н}$ . При этом начальная концентрация  $[\text{NaBrO}_3]_0$  в смеси реагентов до начала реакций изменялась в соответствии с экспериментальными точками, приведенными на рис. 4.



1 – резервуары с реагентами; 2 – электрод сравнения; 4 – мешалка; 5 – отвод реакционной смеси; 6 – трубка отвода; 7 – селективный электрод; 8 – фотоумножитель; 9 – резервуар реактора; 10 – монохроматор; 11 – термостатируемая рубашка; 12 – насос; 13 – редокс-потенциал; 14 – регистратор  
Рис. 3. Схема проточного реактора постоянного перемешивания

Контроль за ходом протекания реакции проводился как путем измерения в верхней части реактора оптической плотности ОП реакционной смеси на длине волны  $\lambda = 365$  нм, так и измерением электрохимического потенциала  $E$  этой смеси. При этом, как отмечено в работе [9], в рассматриваемом случае замеряемая оптическая плотность пропорциональна концентрации промежуточного вещества реакции –  $\text{Ce}^{4+}$ , а электрохимический потенциал обладает селективной чувствительностью к бромид-иону  $[\text{Br}^-]$ , образуемому в процессе реакции. После каждого изменения начальной концентрации  $[\text{NaBrO}_3]_0$  в течение определенного времени устанавливался стационарный режим, при котором измеряемые значения ОП и  $E$  оставались практически постоянными.

На рис. 4 приведены экспериментальные кривые изменения  $E$  (📐, 📐) и ОП (📐, 📐) в зависимости от концентрации  $[\text{NaBrO}_3]_0$ . Видно, что если на первом этапе уменьшать концентрацию  $[\text{NaBrO}_3]_0$  от  $2.5 \cdot 10^{-3}$  моль/л до  $1.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л, то состояние реакционной смеси будет изменяться в соответствии с кривыми А (📐, 📐 – экспериментальные значения замеряемых параметров). Между концентрациями  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 1.25 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л появляется разрыв в оптической плотности и особенно значимый в электрохимическом потенциале. При  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 1.0 \cdot 10^{-3}$  моль/л реакционная смесь приобретает другой химический состав, значительно отличающийся от состава, который она имела на кривой А. Причем при переходе химический состав реакционной смеси изменяется достаточно резко, практически скачкообразно. При

дальнейшем увеличении значений  $[\text{NaBrO}_3]_0$  состояние реакционной смеси будет изменяться в соответствии с кривыми В (□, ▢ – экспериментальные значения измеряемых параметров) до  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 1.75 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Между концентрациями  $[\text{NaBrO}_3]_0 = 1.75 \cdot 10^{-3}$  моль/л и  $2 \cdot 10^{-3}$  моль/л появляются снова разрывы в ОП и E, и реакционная смесь резко приобретает химический состав, который она имела на кривой А. Таким образом, изменение химического состава реакционной смеси происходит через гистерезис, как это наблюдалось в приведенном выше гетерогенном катализе.

При этом в точке начала перехода из состояния А в состояние В концентрация  $[\text{Br}^-]$  в реакционной смеси достигает значений порядка  $5.4 \cdot 10^{-7}$  моль/л. В точке начала беспорядочного возврата из состояния В в состояние А (при  $[\text{NaBrO}_3]_0 \approx 1.75 \cdot 10^{-3}$  моль/л) концентрация  $[\text{Ce}^{4+}]$  в реакционной смеси достигает значений порядка  $8 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Между точками перехода стационарные состояния А или В могут сохраняться сколь угодно долго.

Гистерезисные явления могут возникать только в открытых или закрытых термодинамических системах, так как ни одно из стационарных состояний, реализуемых при гистерезисе, не является термодинамически равновесным. Если рассматривать, как и в работе [5], в качестве термодинамической системы находящуюся в резервуаре реакционную смесь и термостат, то неравновесие этой системы поддерживается постоянной подачей в резервуар исходных реагентов и удалением из него продуктов реакции. В рассмотренном ранее гетерогенном каталитическом процессе (см. [5]) поток энтропии, поступающей с реагентами в термодинамическую систему, был практически равен потоку энтропии, выходящему из нее с продуктами реакции, в силу одинаковых температур, давлений, теплоемкостей и расходов этих потоков. Поэтому при расчете производств энтропии стационарных состояний неравновесной термодинамической системы (см. рис. 2) они не учитывались.

В работе [8] состав продуктов реакции на выходе из термодинамической системы, так же как и температура потока на входе в нее, не определены. Поэтому невозможно расчетным путем определить, аналогично работе [5], удельные производства энтропии для двух стационарных состояний термодинамической системы, соответствующих кривым А и В на рис. 4. Однако, на основании изложенного выше и сопоставления рис. 1 и рис. 4 следует, что при гомогенном катализе, так же как и при гетерогенном, при определенных условиях могут реализоваться два стационарных (стабильных) состояния термодинамической системы, отличающихся структурами (в данном случае кардинально разными составами продуктов реакции), а переходы между ними реализуются через гистерезис. Эти переходы осуществляются достаточно резко, скачкообразно и в их процессе образуются нестационарные, сложные структуры. Поэтому зависимости изменения

удельных производств энтропии для рассматриваемого случая будут аналогичны зависимостям, приведенным на рис. 2 для гетерогенного катализа.

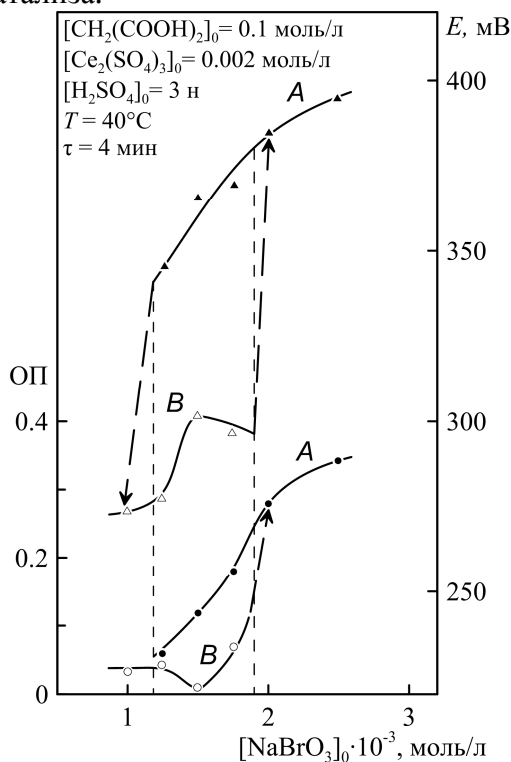


Рис. 4. Зависимость  $E$  (▲, ▽) и  $OP$  (●, ○) от начальной концентрации бромата натрия

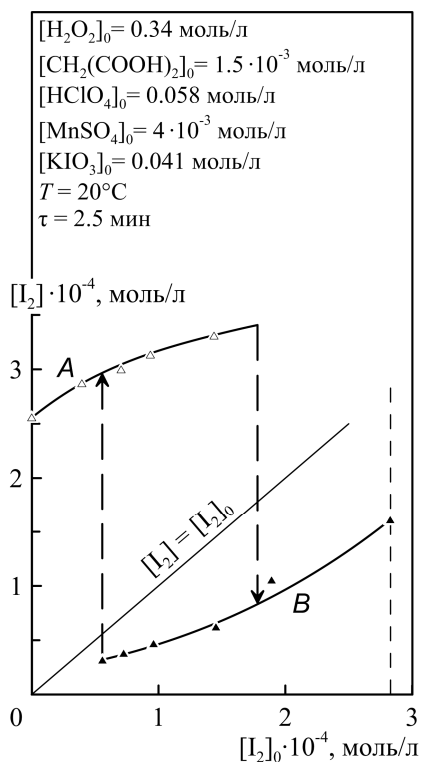


Рис. 5. Зависимость  $[I_2]$  в реакционной смеси от начальной концентрации  $[I_2]_0$

В подтверждение вышеизложенного рассмотрим периодические химические реакции между веществами  $H_2O_2$ ,  $KIO_3$ ,  $CH_2(COOH)_2$ ,  $MnSO_4$ ,  $HClO_4$ ,  $I_2$ , подробно приведенные в работе [10]. Концентрационные гистерезисы экспериментально наблюдались при проведении реакций в описанном выше реакторе ПРПП, питаемом водными растворами приведенных выше химических веществ. При проведении экспериментов изменялась начальная концентрация одного из химических веществ, подаваемых в реактор. При этом поддерживались постоянными температура  $T$ , давление  $P = 1$  атм, время обновления  $\tau$  и начальные концентрации после смешения остальных химических веществ, поступивших в реактор до начала реакций. На рис. 5 представлена зависимость концентрации йода  $[I_2]$  в реакционной смеси на выходе из реактора в зависимости от начальной его концентрации  $[I_2]_0$  в смеси до начала реакций. Значения начальных концентраций остальных химических веществ, а также параметров  $T$  и  $\tau$ , остававшихся постоянными, указаны на рисунке.

Из рис. 5 видно, что при увеличении начальной концентрации йода  $[I_2]_0$  увеличивается его концентрация  $[I_2]$  в реакционной смеси. Это состояние А реакционной смеси является стационарным, и при этом каждому начальному значению  $[I_2]_0$  соответствует свое значение  $[I_2]$  в реакционной смеси. Состояние А сохраняется до критического значения  $[I_2]_0 = 1.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л, при котором происходит резкий переход к новому стационарному состоянию В. При этом переходе концентрация йода в реакционной смеси резко (практически скачкообразно) падает с  $3.4 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $0.9 \cdot 10^{-3}$  моль/л. Состояние В сохраняется при дальнейшем увеличении  $[I_2]_0$  и ограничивается сверху растворимостью йода (пунктирная линия). При уменьшении  $[I_2]_0$  стационарное состояние В существует до второго критического значения  $[I_2]_0 = 0.58 \cdot 10^{-4}$  моль/л, при котором оно практически скачкообразно переходит в состояние А. При этом концентрация  $[I_2]_0$  в реакционной смеси резко повышается почти в 10 раз.

В диапазоне  $0.58 \cdot 10^{-4}$  моль/л  $< [I_2]_0 < 1.8 \cdot 10^{-4}$  моль/л существуют два стационарных (стабильных) состояния реакционной смеси А и В при одном и том же значении  $[I_2]_0$ . Реализация каждого из состояний зависит от предыстории изменений начальной концентрации  $[I_2]_0$ . Переход между этими состояниями происходит достаточно резко (скачкообразно) и при этом наблюдается гистерезис. Из рис. 5 видно, что при нахождении реакционной смеси в состоянии А, увеличение  $[I_2]_0$  приводит к переходу реакционной смеси в состояние В, в котором концентрация йода  $[I_2]$  всегда меньше его начальной  $[I_2]_0$ , и наоборот, при нахождении реакционной смеси в состоянии В уменьшение  $[I_2]_0$  приводит к переходу реакционной смеси в состояние А, в котором концентрация  $[I_2]_0$  всегда больше  $[I_2]$ .

Возможность существования двух или более стационарных состояний в неравновесной термодинамической системе, а значит и возможность реализации гистерезисной петли при их переходах, обусловлено, как было отмечено в предыдущих работах, некоторыми определенными условиями. Если, например, при входе жидкости в трубу и по ее длине создавать значительные возмущения в потоке, то ламинарный режим течения не будет реализовываться, а значит не будет и гистерезиса, вызванного переходом ламинарного течения в турбулентный и обратно (см. [1, 2]). Также и для указанного выше гетерогенного каталитического процесса (см. [5]), если, например, поднять в эксперименте температуру реакции выше 750 К, то гистерезис не реализуется, а значит при этой температуре существует только одно стационарное состояние неравновесной термодинамической системы.

Существование приведенной на рис. 5 гистерезисной петли и ее протяженность (размеры) также должны зависеть от некоторых условий. В качестве одного из таких условий может быть начальная концентрация  $[\text{KIO}_3]_0$ . На рис. 6 приведены результаты экспериментов, полученные для нескольких значений начальной концентрации  $[\text{KIO}_3]_0$ , отложенных по оси ординат. Начальные концентрации остальных химических веществ оставались такими же, как и в эксперименте, представленном на рис. 5. Линиями на рис. 6 разграничиваются области существования трех состояний реакционной смеси А, В и С. Зона бистабильности, в которой могут реализоваться стационарные состояния А или В, на рисунках заштрихована. Из рис. 6 видно, что диапазон значений  $[\text{I}_2]_0$ , в котором реализуется гистерезис, уменьшается с уменьшением концентрации  $[\text{KIO}_3]_0$ . Так, например, при  $[\text{KIO}_3]_0 = 0.03$  моль/л в диапазоне  $[\text{I}_2]_0$  от  $0.1 \cdot 10^{-4}$  моль/л до  $0.5 \cdot 10^{-4}$  моль/л оба состояния А и В становятся нестационарными. Их одновременная неустойчивость, как отмечено в [10], вероятно порождает колебательное состояние С.

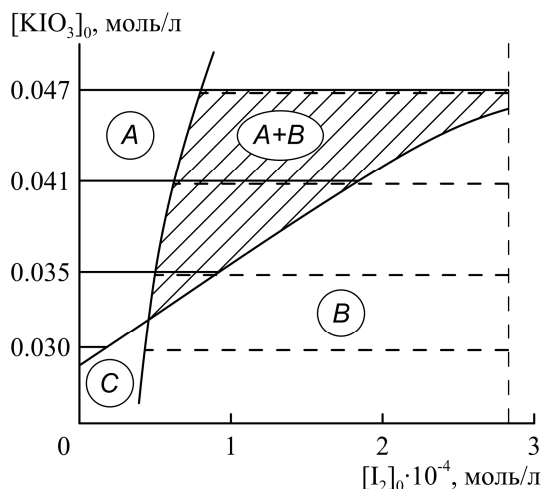


Рис. 6. Область существования трех состояний реакционной смеси

Концентрационный гистерезис экспериментально наблюдается и при изменении начальной концентрации  $[\text{KIO}_3]_0$  с сохранением при этом начальных концентраций всех других химических веществ и параметров  $T$  и  $\tau$ , значения которых указаны на рис. 7. При начальной концентрации  $[\text{KIO}_3]_0 = 3 \cdot 10^{-2}$  моль/л реализуется стационарное состояние III реакционной смеси, которое сохраняется до критического значения  $[\text{KIO}_3]_0 = 6.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В этом случае с увеличением  $[\text{KIO}_3]_0$  плавно увеличивается концентрация йода  $[\text{I}_2]$  в реакционной смеси. Квазистационарность

состояния III подтверждается и замеренной оптической плотностью реакционной смеси на длине волны 460 нм (см. рис. 8). При критическом значении  $[KIO_3]_0 = 6.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л осуществляется резкий переход стационарного состояния III в состояние I. Состояние I характеризуется колебанием с определенным периодом концентрации йода в реакционной смеси. Амплитуда колебаний достигает больших величин (вертикальные тонкие пунктирные линии на рис. 7 между двумя пунктирными линиями). На рис. 8 представлена оптическая плотность реакционной смеси в функции времени для  $[KIO_3]_0 = 6 \cdot 10^{-2}$  моль/л, позволяющая отчетливо различать нестационарное состояние I реакционной смеси от стационарного состояния III.

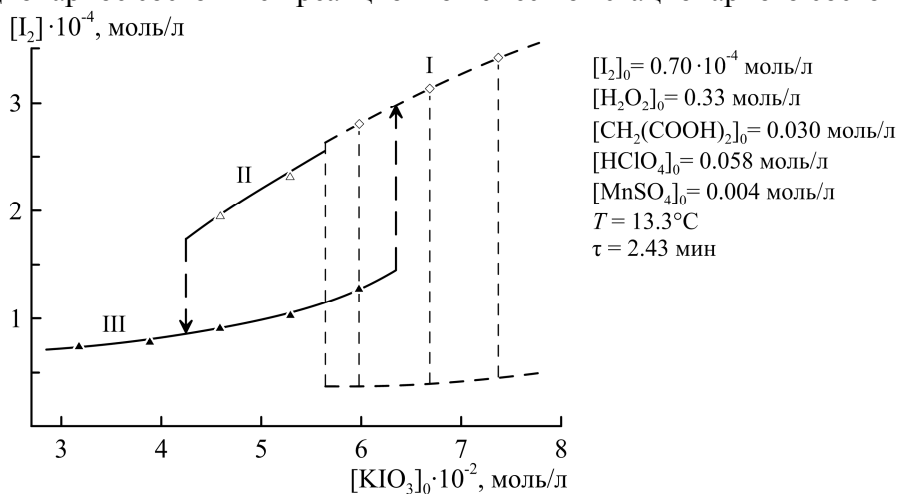


Рис. 7. Зависимость  $[I_2]$  в реакционной смеси от начальной концентрации

$$[KIO_3]_0$$

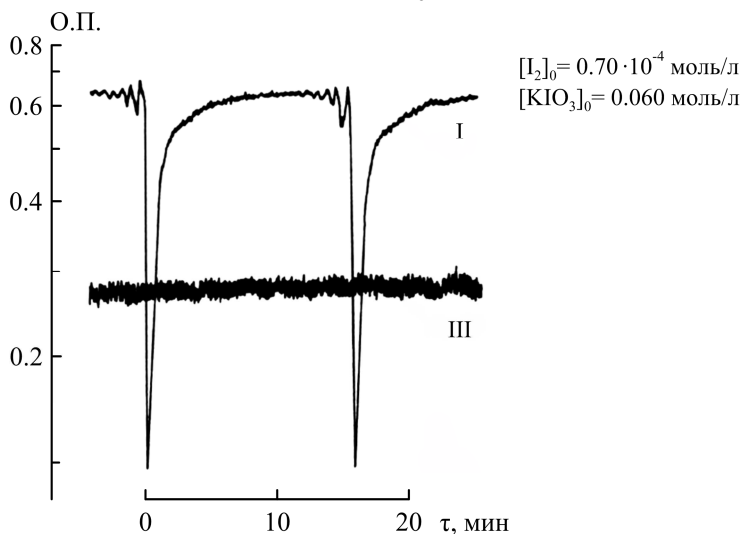


Рис. 8. Изменение оптической плотности от времени для состояний I и III на рис. 7

Состояние I экспериментально наблюдалось в следующем диапазоне изменения концентраций  $7.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л  $> [\text{KIO}_3]_0 > 5.7 \cdot 10^{-2}$  моль/л. Когда  $[\text{KIO}_3]_0 = 5.7 \cdot 10^{-2}$  моль/л колебания прекращаются, и устанавливается стационарное состояние II. Переходы из состояния I в II и обратно из II в I происходят за счет изменения значения  $[\text{KIO}_3]_0$  в узком диапазоне. Стационарное состояние II сохраняется до значения  $[\text{KIO}_3]_0 = 4.3 \cdot 10^{-2}$  моль/л, при котором происходит резкий переход реакционной смеси в стационарное состояние III. При этом резко, скачкообразно изменяется концентрация  $[\text{I}_2]$  в реакционной смеси.

Таким образом, и в данном случае, как и в предыдущих, наблюдается концентрационный гистерезис. Однако, если переход реакционной смеси из стационарного состояния II в стационарное состояние III происходит достаточно резко, то обратный переход из состояния III в стационарное состояние II происходит через устойчивое колебательное состояние I реакционной смеси. Сначала при  $[\text{KIO}_3]_0 = 6.4 \cdot 10^{-2}$  моль/л состояние III переходит в состояние I, а затем при снижении концентрации до  $[\text{KIO}_3]_0 = 0.57 \cdot 10^{-2}$  моль/л реализуется стационарное состояние II. Этим этот гистерезис отличается от рассмотренных выше в статье. Переход из одного стационарного состояния неравновесной термодинамической системы в другое стационарное, осуществляемый через устойчивые колебательные состояния системы, наблюдался и в процессе некоторых переходов при исследовании конвекции Рэлея-Бенара, возникающей в горизонтальном слое жидкости с вертикальным градиентом температуры [11].

На основании вышеизложенного следует, что при периодических химических реакциях, так же как при гетерогенном катализе и других физических процессах, могут реализоваться несколько стационарных состояний термодинамической системы, каждому из которых соответствует своя структура, отличающаяся для рассматриваемого случая составом продуктов реакции. При этом процессы перехода между стационарными структурами демонстрируют гистерезис. В процессе перехода образуются нестационарные структуры, которые могут отличаться от стационарных составом продуктов реакционной смеси на выходе из реактора.

Рассмотренные выше процессы протекания периодических химических реакций облегчат понимание явлений, встречающихся в более сложных системах, с большим количеством переменных, например, таких как биологические системы.

В заключении можно предположить, что если одна и та же парадигма применима ко всем макроскопическим неравновесным термодинамическим системам природы, то выявленные закономерности гистерезисного процесса эволюции в физико-химических системах должны распространяться и на биологические системы, которые еще недостаточно изучены.

### Список литературы

1. Цегельский В.Г. О применении неравновесной термодинамики в решении гидродинамических задач и в определении воздействия жизнедеятельности человека на климат Земли // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2017. Issue 6. P. 23-47.
2. Tsegelskiy V.G. Thermodynamic analysis of the impact of world energy and other aspects of human activity on the approach of the ice age on Earth // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2018. Issue 9-1. P. 5-20.
3. Цегельский В.Г. Гистерезис в магнетизме с позиции неравновесной термодинамики // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2018. Issue 10-1. P. 28-38.
4. Tsegelskiy V.G., Krylovskiy A.E. Aerodynamic hysteresis from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2019. Issue 14-1. P. 45-57. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-14-45-57.
5. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in catalytic process from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2019. Issue 15. P. 68-76. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-15-68-76.
6. Пахаруков И.Ю., Бекк И.Э., Матросова М.М., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. Концентрационный гистерезис в реакции окисления метана на наноразмерных частицах платины // *Доклады Академии наук*. 2011. Т.439, № 2. С. 211-214.
7. Цегельский В.Г. О применении термодинамики необратимых процессов в расчетах режимов работы сверхзвукового эжектора // *Известия вузов, Машиностроение*. 2015. № 6. С. 26-45.
8. P. De Kepper, A. Rossi, A. Pacault. Étude expérimentale d'une réaction chimique périodique. Diagramme d'état de la réaction de Belousov-Zhabotinskii // *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 283 (27 October 1976). P. 371-375.
9. Видадь К. Динамические неустойчивости, наблюдаемые в системе Белоусова-Жаботинского // *Синергетика: пер. с англ.* М.: Мир, 1984. С. 109-126.
10. P. De Kepper, A. Pacault. Les réactions chimiques périodiques: bistabilité et régulation, tristabilité // *C.R. Acad. Sci. Paris*, t. 286 (24 April 1978). P. 437-441.
11. Гетлинг А.В. Конвекция Рэлея-Бенара: М.: Эдиториал УРСС, 1999. 248 с.

### References

1. Tsegelskiy V.G. On application of non-equilibrium thermodynamics for solving of hydrodynamic problems and definition of human activity influence on Earth climate // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2017. Issue 6. P. 23-47.
2. Tsegelskiy V.G. Thermodynamic analysis of the impact of world energy and other aspects of human activity on the approach of the ice age on Earth // *Journal of Advanced Research in Technical Science*. 2018. Issue 9-1. P. 5-20.

3. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in magnetics from a position of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2018. Issue 10-1. P. 28-38.
4. Tsegelskiy V.G., Krylovskiy A.E. Aerodynamic hysteresis from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2019. Issue 14-1. P. 45-57. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-14-45-57.
5. Tsegelskiy V.G. Hysteresis in catalytic process from the perspective of non-equilibrium thermodynamics // Journal of Advanced Research in Technical Science. 2019. Issue 15. P. 68-76. DOI: 10.26160/2474-5901-2019-15-68-76.
6. Pakharukov I.Yu., Bekk I.E., Matrosova M.M., Bukhtiyarov V.I., Parmon V.N. Concentration hysteresis in the oxidation of methane on nanoscale platinum particles // Reports of the Academy of Sciences. 2011. V.439, No 2. P. 211-214.
7. Tsegelskiy V.G. On the application of irreversible thermodynamics processes for the calculation of a supersonic ejector operating modes // News of higher educational institutions. Mechanical engineering. 2015. No 6. P. 26-45.
8. P. De Kepper, A. Rossi, A. Pacault. Étude expérimentale d'une réaction chimique périodique. Diagramme d'état de la réaction de Belousov-Zhabotinskii // C.R. Acad. Sci. Paris, t. 283 (27 October 1976). P. 371-375.
9. Vidal K. Dynamic instabilities observed in the Belousov-Zhabotinsky system // Synergetics. M.: Mir, 1984. P. 109-126.
10. P. De Kepper, A. Pacault. Les réactions chimiques périodiques: bistabilité et régulation, tristabilité // C.R. Acad. Sci. Paris, t. 286 (24 April 1978). P. 437-441.
11. Getling A.V. Rayleigh-Benard convection. M.: Editorial URSS, 1999. 248 p.

**Цегельский Валерий Григорьевич** – доктор технических наук, главный научный сотрудник Московского государственного технического университета им. Н.Э. Баумана, г. Москва, Российская Федерация, user46@post.ru

**Tsegelskiy Valery Grigorievich** – Doctor habilitatus, Chief Scientist of Bauman Moscow State Technical University, Moscow, Russian Federation, user46@post.ru

*Received 26.12.2019*