

DOI: 10.15593/2224-9400/2018.3.10

УДК 544.33

**Я.О. Шабловский**

Гомельский государственный технический университет,  
Гомель, Белоруссия

## **ЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ И МАГНИТНАЯ АКТИВАЦИЯ КОНДЕНСИРОВАННЫХ КОМПОНЕНТОВ РЕАКЦИОННЫХ СМЕСЕЙ**

*Электрические и магнитные воздействия на вещество традиционно рассматриваются в свете их влияния на ионы и диполи. Между тем круг химических явлений, индуцируемых электрическими и магнитными полями, намного шире. В частности, практика доказывает высокую активационную эффективность электромагнитных воздействий на реакционные смеси с конденсированными компонентами.*

*Традиционный способ осуществления электромагнитной активации – воздействие на реакционную смесь высокочастотным электромагнитным полем – имеет принципиальные недостатки, не позволяющие эффективно использовать его в технологической практике. В связи с этим предлагается использовать для активации реагентов электрокалорический и магнитокалорический эффекты.*

*В настоящей работе выполнен термодинамический анализ индуцированного калорического отклика конденсированных компонентов реакционных смесей на воздействие электрического и магнитного поля. Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования.*

*Получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и иными факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Для технологической практики наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения интенсивности внешнего поля, так что обращение направления изменения интенсивности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры.*

**Ключевые слова:** *реакционная смесь, конденсированная фаза, реакционная способность, активация реагента, нетермическая активация, электрокалорический эффект, магнитокалорический эффект.*

**Ya.O. Shablovsky**

Gomel State Technical University, Gomel, Republic of Belarus

## **ELECTRIC AND MAGNETIC ACTIVATION OF CONDENSED COMPONENTS IN REACTION MIXTURES**

*Traditionally electric and magnetic effects on substances are considered from the viewpoint of their affecting ions and dipoles. The scope of chemical phenomena in electric and magnetic fields is much wider. Namely, practice has proved high activation efficiency of electromagnetic fields applied to reaction mixtures with condensed components.*

*The usual way of electromagnetic activation via high-frequency electromagnetic processing the reaction mixture has some flaws making it ineffective for technological practice. Activating reagents by means of electrocaloric and magnetocaloric effects is suggested.*

*The paper deals with the induced caloric response of condensed reagents to electric and magnetic fields. To describe this response we determined qualitative characteristics of electrocaloric and magnetocaloric effects. It is shown that both electrocaloric and magnetocaloric effect are universal and inversible. On the one hand, they can be observed in any medium, on the other hand, they can be used either for activating reagents or for disactivating reagents.*

*Analytical expressions for electroinduced and magnetoinduced changes in the temperature of a condensed component. It is shown that the intensity of these thermal effects is subject to external factors that can be easily varied. Of primary importance is the fact that induced temperature changes are proportional to the velocity of the field so that the reversion of the field intensity change inverts the sign of the corresponding temperature change.*

**Keywords:** *reaction mixture, condensed phase, reactivity, reagent activation, non-thermal activation, electrocaloric effect, magnetocaloric effect.*

Воздействие электромагнитного поля на реакционную смесь способно заметно ускорить реакцию, а также существенно упростить ее осуществление. С конца прошлого века эти возможности реализует микроволновая химия [1], прогресс которой имеет не только практическое, но и методологическое значение. В самом деле успехи в применении коротковолновых электромагнитных воздействий на реакционные смеси доказали принципиальную возможность нетермической активации химических реакций, сопоставимой по своей эффективности с термической активацией [2].

Существенно, что для достижения активационного эффекта используют именно коротковолновое электромагнитное воздействие, т.е. поле весьма высокой частоты (СВЧ-диапазон). Из-за этого электромагнитная активация проводится только в лабораторных условиях [3]. В технологической практике высокочастотную электромагнитную обработку реакционных смесей, как правило, не производят по двум при-

чинам. Во-первых, интенсивному СВЧ-облучению нельзя подвергать металлические компоненты реакционных смесей. Во-вторых, высокочастотное электромагнитное поле очень быстро затухает по мере проникновения в конденсированную среду, поэтому объем загрузки микроволнового реактора редко превышает 5 мл [4].

Эти затруднения можно обойти, используя электрокалорический и магнитокалорический эффекты в квазистатических (апериодических) и низкочастотных полях.

Изначально эти эффекты были теоретически предсказаны [5, 6] для кристаллов, структура которых способна к спонтанному электрическому либо магнитному упорядочению, т.е. для сегнетоэлектриков и ферромагнетиков. По этой причине большинство авторов придерживается убеждения, что электрокалорический эффект (ЭКЭ) возможен только в сегнетоэлектриках, а магнитокалорический эффект (МКЭ) – только в ферромагнетиках (см., например, [7–9]). Среди технологически значимых реагентов ферромагнитны только соединения железа, кобальта и никеля, а сегнетоэлектрики вообще не встречаются, поэтому до настоящего времени ЭКЭ и МКЭ не привлекали внимания исследователей. Между тем в действительности ЭКЭ и МКЭ – явления универсальные и притом инвертируемые: они, во-первых, возможны в любой среде, во-вторых, могут использоваться как для активирования реагентов, так и для их дезактивирования. Далее в данной статье мы докажем это.

**Термодинамический анализ индуцированных калорических эффектов.** Количественной характеристикой ЭКЭ является электрокалорический коэффициент  $\Xi_e = (\partial T / \partial E)_S$ , где  $T$  – температура,  $E$  – напряженность электрического поля,  $S$  – молярная энтропия. Количественной характеристикой МКЭ является магнитокалорический коэффициент  $\Xi_m = (\partial T / \partial h)_S$ , где  $h$  – напряженность магнитного поля.

Следуя [5, 6], ЭКЭ обычно рассматривают как эффект, обратный пирозлектрическому эффекту, а МКЭ – как эффект, обратный пиромагнитному эффекту. Между тем в соответствии с общими дифференциальными соотношениями термодинамики [10] имеет место равенство

$$\left( \frac{\partial P}{\partial T} \right)_E = \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T = - \frac{\Xi_e C_E}{T},$$

где  $C_E$  – молярная теплоемкость при постоянном электрическом поле. Величина  $P$  в этом равенстве есть полная электрическая поляризация

вещества, включающая не только спонтанную (пироэлектрическую) поляризацию, характерную только для сегнетоэлектриков, но и индуцированную поляризацию, создаваемую внешним электрическим полем в любой среде. Поскольку спонтанная поляризация определяется температурой вещества, а индуцированная поляризация – напряженностью приложенного электрического поля, ЭКЭ вовсе не является эффектом, обратным пироэффекту. Другими словами, возможность наблюдения ЭКЭ не ограничивается пироэлектрическими (сегнетоэлектрическими) веществами. Аналогичный ход рассуждений позволяет убедиться, что возможность наблюдения МКЭ не ограничивается ферромагнитными веществами.

Из общих термодинамических соотношений

$$\Xi_e = - \left( \frac{\partial S}{\partial E} \right)_T \frac{T}{C_E}, \quad \Xi_m = - \left( \frac{\partial S}{\partial h} \right)_T \frac{T}{C_h}, \quad (1)$$

где  $C_h$  – молярная теплоемкость при постоянной напряженности магнитного поля, следует, что для количественного описания электрокалорического и магнитокалорического эффектов необходимо получить аналитическое выражение для молярной энтропии вещества, помещенного в электрическое или магнитное поле. Принято считать, что стандартную заготовку решения такой термодинамической задачи можно найти в любом учебнике по термодинамике или электромагнетизму (например, [11, 12]).

Однако упомянутый стандартный подход, предложенный Гуггенгеймом [13], неизменно излагают и используют не только без указания первоисточника, но и без учета тех ограничений, которые накладывает лежащая в его основе концепция электрической и магнитной индукции. Ее формальное применение к квазистатическим и низкочастотным полям приводит к грубым ошибкам, причем не только количественным, но и качественным\*. Поэтому в следующем разделе мы дадим термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей, не использующее эту концепцию.

**Термодинамическое описание квазистатических и низкочастотных полей.** Полагаем, что электростатическое поле  $E$  создается свободными электрическими зарядами, распределенными в пространстве с объемной плотностью  $\rho_0$ :

---

\* Детальное обсуждение этого вопроса см. в работах [14, 15].

$$\nabla E = 4\pi\rho_0. \quad (2)$$

При воздействии поля  $E$  на диэлектрик часть энергии поля затрачивается на электрическую поляризацию диэлектрика, количественной характеристикой которой является электрический момент  $\mathbf{P}$  единицы объема вещества. Электрический потенциал  $\phi$  совокупности связанных зарядов поляризованного диэлектрика объемом  $v$  выражается равенством [16]

$$\phi = \int_v \frac{\mathbf{P}\mathbf{r}}{r^3} dv,$$

где  $\mathbf{r}$  – радиус-вектор. Поскольку

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

имеем

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

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

$$\phi = \int_{\Omega} \frac{\sigma}{r} d\Omega + \int_v \frac{\zeta + \rho_0}{r} dv \quad (4)$$

для результирующего потенциала  $\phi$  электростатического поля, создаваемого свободными электрическими зарядами [уравнение (2)], двумерной системой зарядов, распределенных на поверхности  $\Omega$  с плотностью  $\sigma$ , и трехмерной системой связанных зарядов, распределенных в объеме  $v$  с плотностью  $\zeta$ . 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,  $P_n = 0$ ;  $\zeta = -\nabla\mathbf{P}$ . Тогда из (2)–(4) вытекает, что напряженность электрического поля в объеме диэлектрика определяется вектором

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \mathbf{E} - 4\pi\mathbf{P}, \quad (5)$$

который удовлетворяет уравнениям

$$\nabla \boldsymbol{\mathcal{E}} = 4\pi\rho, \quad (6)$$

$$\boldsymbol{\mathcal{E}} = \frac{\mathbf{E}}{\varepsilon}, \quad (7)$$

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

Энергия электростатического поля есть энергия взаимодействия зарядов, создающих это поле. Поэтому энергия электростатического поля  $\mathbf{E}$  в свободном пространстве объемом  $\upsilon$  равна

$$U_e = \frac{1}{2} \int_{\upsilon} \varphi \rho_0 d\upsilon. \quad (8)$$

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

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

где  $\ell$  – нормаль к поверхности  $\Omega$ . С помощью известных приемов [16] можно показать, что поверхностный интеграл в правой части этого равенства пропорционален плотности двумерного заряда на поверхности  $\Omega$ . Исходное соотношение (2) подразумевает отсутствие такого заряда, поэтому из (8) и (9) следует, что при наличии электростатического поля  $\mathbf{E}$  в объеме  $\upsilon$  свободного пространства сосредоточена энергия

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_{\upsilon} E^2 d\upsilon.$$

При внесении в поле  $\mathbf{E}$  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  $\mathbf{E}$  должен быть заменен вектором  $\boldsymbol{\mathcal{E}}$ . Благодаря тому, что эти замены суть аддитивные переопределения соответствующих величин, итоговое выражение для энергии электростатического поля в диэлектрике будет иметь вид, аналогичный вышеприведенному:

$$U_e(E) = \frac{1}{8\pi} \int_v E^2 d\upsilon.$$

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

$$\Delta_e U = U_e(E) - U_e(E).$$

С учетом (7) для 1 моль однородного диэлектрика будем иметь

$$\Delta_e U = VLE^2, \quad (10)$$

где

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

$V$  – 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 намагничивания  $\mathcal{M}$  – 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 [16]

$$U_m = -\frac{1}{8\pi} \int_v \mathcal{A} j d\upsilon, \quad (12)$$

где  $j$  – вектор плотности тока. Чтобы найти векторный потенциал поля молекулярных токов  $\mathcal{A} = \int_v \frac{[\mathcal{M} \times r]}{r^3} d\upsilon$ , воспользуемся тем, что

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

$$\mathfrak{I} \equiv \int_{\mathfrak{v}} [\nabla \times (r^{-1} \mathcal{M})] d\mathfrak{v} = \int_{\Omega} \frac{[\ell \times \mathcal{M}]}{r} d\Omega. \quad (13)$$

Рассечем трехмерную область объема  $\mathfrak{v}$  на плоскопараллельные слои, перпендикулярные координатной оси  $OX$ , тем самым заменив в выражении для вспомогательной величины  $\mathfrak{I}$  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 вектора  $r^{-1} \mathcal{N}$  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

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

В общем случае векторный потенциал произвольной системы токов определяется равенством

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

следовательно, вектор плотности молекулярных токов

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

С учетом (14) выражение (12) приобретает вид

$$U_m = \frac{1}{2} \int_{\mathfrak{v}} (\mathcal{A} \cdot [\nabla \times \mathcal{M}]) d\mathfrak{v}. \quad (15)$$

Примем во внимание соотношения

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

Применив теорему Гаусса для перехода от объемного интеграла к поверхностному, вместо (15) получим

$$U_m = \frac{1}{2} \int_v \mathcal{M} h d\upsilon + \frac{1}{2} \int_{\Omega} [\mathcal{M} \times \mathcal{A}]_n d\Omega.$$

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  $\mathbf{a}$

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

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

$$\Delta_m U = \frac{1}{2} \int_v \mathcal{M} h d\upsilon.$$

Для однородного вещества  $\mathcal{M} = \chi h$ , где  $\chi$  – магнитная восприимчивость. Следовательно, для 1 моль вещества

$$\Delta_m U = \frac{\chi h^2 V}{2}. \quad (16)$$

**Результаты и их обсуждение.** Из (10) и (16) вытекает, что изотермические приращения молярной энтропии  $S$ , вызванные воздействиями электрического поля ( $\Delta_e$ ) и магнитного поля ( $\Delta_m$ ), выражаются равенствами

$$\Delta_e S = \frac{VLE^2}{T}, \quad \Delta_m S = \frac{V\chi h^2}{2T}. \quad (17)$$

При этом давление  $p$ , отвечающее термодинамическому равновесию образца вещества, определяется равенством

$$p = p_o + p_e + p_m, \quad (18)$$

где

$$p_e = LE^2, \quad p_m = \frac{\chi h^2}{2}, \quad (19)$$

$p_e$  – давление среды, окружающей образец вещества.

Из (18), (19) следует, что

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

Величина  $(\partial L/\partial T)_E$  определяется температурной зависимостью диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  [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  $\epsilon \approx \text{const}$ ,  $(\partial L/\partial T)_E \approx 0$ , так что

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E = 0. \quad (20)$$

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 (20) будет выполнено, если  $(\partial T/\partial E)_p = \infty$  либо  $(\partial p/\partial E)_T = 0$ .

Первая из указанных возможностей исключена в силу общего термодинамического соотношения

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_p = \frac{T}{C_E} \left[ \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_p - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T \right] < \infty.$$

Следовательно,

$$\left(\frac{\partial p}{\partial E}\right)_T = 0. \quad (21)$$

В силу равенства

$$C_E = C_p - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_E$$

где  $C_p$  – изобарная молярная теплоемкость) из (21) следует, что для несегнетоэлектрических веществ  $C_E = C_p$ . Аналогично доказывается, что для неферромагнитных веществ  $C_h = C_p$ .

Возвращаясь с учетом этого к исходным равенствам (1), с помощью (17) получаем

$$\Xi_e = -\frac{2VLE}{C_p}, \quad \Xi_m = -\frac{V\chi h}{C_p}. \quad (22)$$

Из (22) вытекает следующее.

Если напряженность электрического поля изменяется со временем  $t$  по закону  $E(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_e(\tau) = -\frac{2VL}{C_p} \int_0^\tau E(t) \frac{dE}{dt} dt. \quad (23)$$

Если напряженность магнитного поля изменяется со временем по закону  $h(t)$ , то к моменту  $t = \tau$  температура вещества изменится на величину

$$\Delta T_m(\tau) = -\frac{V\chi}{C_p} \int_0^\tau h(t) \frac{dh}{dt} dt. \quad (24)$$

Приращения температуры  $\Delta T_e$  и  $\Delta T_m$  пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля\*. Благодаря этому знаки величин  $\Delta T_e$  и  $\Delta T_m$  определяются направлением изменения напряженности поля: при нарастании напряженности  $\Delta T_e < 0$ ,  $\Delta T_m < 0$ , а при ее убывании  $\Delta T_e > 0$ ,  $\Delta T_m > 0$ .

Последний вывод имеет особое практическое значение, поскольку означает, что одно и то же техническое решение позволяет как активировать реагенты, так и дезактивировать их. Характер оказываемого воздействия на реакционную смесь будет определяться выбираемым по усмотрению экспериментатора направлением изменения напряженности приложенного поля, что значительно проще осуществить на

---

\* Эффект влияния формы временной развертки электрического поля на интенсивность ЭКЭ экспериментально наблюдался в работе [17].

практике, нежели известный способ нетермического активирования-дезактивирования химических реагентов [18].

Дополнительным преимуществом предложенного здесь способа нетермического активирования-дезактивирования реагентов является возможность его применения к реакционным смесям с металлическими компонентами. Для металлов  $\varepsilon = \infty$ ,  $L = 0$ ,  $\Xi_e = 0$ . С учетом этого для нетермической активации-дезактивации металлических компонентов следует либо использовать МКЭ, либо (при необходимости применения электрического поля) размещать металлические компоненты на диэлектрических подложках.

**Закключение.** На основании проведенного в работе термодинамического анализа электрокалорического и магнитокалорического эффектов предложено использовать эти эффекты для нетермической активации химических реагентов. Показано, что электрокалорический эффект и магнитокалорический эффект – явления универсальные и притом инвертируемые.

Определены количественные характеристики электрокалорического и магнитокалорического эффектов, получены аналитические выражения для электроиндуцированных и магнитоиндуцированных приращений температуры конденсированной фазы. Показано, что интенсивность проявления этих температурных эффектов в веществе определяется не только его собственными характеристиками, но и внешними факторами, которые поддаются варьированию в широких пределах. Наиболее существенно то, что индуцированные приращения температуры пропорциональны скорости изменения напряженности внешнего поля, так что обращение направления изменения напряженности поля вызывает обращение знака соответствующего приращения температуры. Благодаря этому электрокалорический и магнитокалорический эффекты могут использоваться не только для активирования реагентов, но и для их дезактивирования.

### Список литературы

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications / ed. by H. Kingston & S. Haswell; American Chemical Society. – Washington, D.C., 1997. – 772 p.
2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry / ed. by N.E. Leadbeater. – CRC Press, Boca Raton, 2010. – 278 p.

3. Кубракова И.В. Микроволновое излучение в аналитической химии: возможности и перспективы использования // Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 327–340.
4. Реактор для проведения эндотермических процессов под действием СВЧ-излучения / Р.Р. Даминев, А.В. Бахонин, И.Р. Кузеев, И.Х. Бикбулатов, Д.Л. Рахманкулов, Н.С. Шулаев, Е.И. Бахонина // Башкирский химический журнал. – 2002. – Т. 9, № 1. – С. 57–62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898. – P. 215–218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle // Nachrichten von der Königlich Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. – 1902. – Bd. 314, № 9. – P. 94–114.
7. Архипов М.А. Описание и прогнозирование величины электрокалорического эффекта в сегнетоэлектриках // Неорганические материалы. – 1995. – Т. 31, № 6. – С. 823–826.
8. Флеров И.Н. Калорические эффекты в твердых телах и перспективы их практического использования // Известия Санкт-Петербургского университета низкотемпературных и пищевых технологий. – 2008. – Вып. 1. – С. 41–63.
9. Митюк В.И., Говор Г.А., Будзински М. Фазовые переходы и магнитокалорический эффект в монокристаллах MnAs // Неорганические материалы. – 2013. – Т. 49, № 1. – С. 17–21.
10. Сычев В.В. Дифференциальные уравнения термодинамики. – М.: Изд-во МЭИ, 2010. – 256 с.
11. Physical chemistry: An advanced treatise / ed. by H. Eyring & W. Jost. – Vol. I: Thermodynamics. – N.Y.: Academic Press, 1971. – 684 p.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. – М.: Наука, 1982. – 621 с.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy // Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences. – 1936. – Vol. 155, № 884. – P. 49–70.
14. Чуев А.С. Полевые электромагнитные величины // Законодательная и прикладная метрология. – 2012. – № 3. – С. 71–75.
15. Чуев А.С. Магнитное поле // Законодательная и прикладная метрология. – 2012. – № 6. – С. 45–48.
16. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Физматлит, 2003. – 616 с.
17. Старков А.С., Пахомов О.В., Старков И.А. Параметрическое усиление электрокалорического эффекта при периодическом изменении электрического поля // Письма в ЖТФ. – 2011. – Т. 37, № 23. – С. 125–131.
18. Пат. 2334553 Рос. Федерация. Способ нетермического активирования-деактивирования химических реагентов / Шипунов Б.П., Стась И.Е. – Оpubл. 27.09.2008.

## References

1. Microwave-Enhanced Chemistry. Fundamentals, Sample Preparation and Applications. Ed. by H. Kingston & S. Haswell. American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 772 p.
2. Microwave Heating as a Tool for Sustainable Chemistry. Ed. N.E. Leadbeater. CRC Press, Boca Raton, 2010, 278 p.
3. Kubrakova I.V. Mikrovolnovoe izluchenie v analiticheskoi khimii: vozmozhnosti i perspektivy ispol'zovaniia [Microwave radiation in analytical chemistry: the scope and prospects for application]. *Russian chemical review*, 2002, vol. 71, no 4, pp. 283-294.
4. Daminev R.R., Bakhonin A.V., Kuzeev I.R., Bikbulatov I.Kh., Rakhmankulov D.L., Shulaev N.S., Bakhonina E.I. Reaktor dlia provedeniia endotermicheskikh protsessov pod deistviem SVCh-izlucheniia [A reactor for endothermic processes in UHF-radiation]. *Bashkirskii khimicheskii zhurnal*, 2002, vol. 9, no. 1, pp. 57-62.
5. Voigt W. Die fundamentalen physikalischen Eigenschaften der Krystalle. – Leipzig: Verlag von Veit & Co, 1898, pp. 215-218.
6. Voigt W. Ueber Pyro- und Piezomagnetismus der Krystalle. *Nachrichten von der Königlichen Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen*. – 1902. – Bd. 314, no. 9, pp. 94-114.
7. Arkhipov M.A. Opisanie i prognozirovanie velichiny elektrokaloicheskogo efekta v segnetoelektrikakh [Describing and predicting electrocaloric effect in ferroelectrics]. *Neorganicheskie materialy*, 1995, vol. 31, no. 6, pp. 823–826.
8. Flerov I.N. Kaloricheskie efekty v tverdykh telakh i perspektivy ikh prakticheskogo ispol'zovaniia [Caloric effects in solids and the prospect of their application]. *Izvestiia Sankt-Peterburgskogo universiteta nizkotemperaturnykh i pishchevykh tekhnologii*, 2008, no. 1, pp. 41-63.
9. Mitiuk V.I., Govor G.A., Budzinski M. Fazovye perekhody i magnitokaloricheskii effekt v monokrystallakh MnAs [Phase transitions and magnetocaloric effect in single crystals MnAs]. *Neorganicheskie materialy*, 2013, vol. 49, no 1, pp. 17-21.
10. Sychev V.V. Differentsial'nye uravneniia termodinamiki. [Differential equations of thermodynamics]. Moscow, MEI, 2010, 256 p.
11. Physical chemistry: An advanced treatise. Ed. by H. Eyring & W. Jost. Vol. I: Thermodynamics. N.Y.: Academic Press, 1971, 684 p.
12. Landau L.D., Lifshits E.M. Elektrodinamika sploshnykh sred [Electrodynamics of continuous media]. Moscow, Nauka, 1982, 621 p.
13. Guggenheim E. On Magnetic and Electrostatic Energy. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*. 1936, vol. 155, no. 884, pp. 49-70.
14. Chuev A.S. Polevye elektromagnitnye velichiny [Field electromagnetic quantities]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 3, pp. 71-75.
15. Chuev A.S. Magnitnoe pole [Magnetic field]. *Zakonodatel'naia i prikladnaia metrologiia*, 2012, no 6, pp. 45-48.
16. Tamm I.E. Osnovy teorii elektrichestva [The principles of electricity]. Moscow, FIZMATLIT, 2003, 616 p.
17. Starkov A.S., Pakhomov O.V., Starkov I.A. Parametricheskoe usilenie elektrokaloicheskogo efekta pri periodicheskom izmenenii elektricheskogo polia [Para-

metric amplification of electrocaloric effect at periodical changes of electric field]. *Pis'ma v ZhTF*, 2011, vol. 37, no 23, pp. 125-131.

18. Shipunov B.P., Stas' I.E. Sposob netermicheskogo aktivirovaniya-dezaktivirovaniya himicheskikh reagentov [A means of non-thermal activation-deactivation of reagents]. Patent Rossiiskaia Federatsiia no. 2334553 (2008).

Получено 11.07.2018

### **Об авторе**

**Шабловский Ярослав Олегович** (Гомель, Белоруссия) – кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник НИЧ Гомельского государственного технического университета (246746, г. Гомель, пр. Октября, 48, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).

### **About the author**

**Yaroslav O. Shablovsky** (Gomel, Republic of Belarus) – Ph.D. of Phys.-Math. Sciences, Senior Researcher of the Scientific Department, Gomel State Technical University (48, October av., Gomel, 246746, e-mail: ya.shablowsky@yandex.ru).