УДК 628.16; 546.21: 628.19.

КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

KINETIC FEATURES OF MECHANOCHEMICAL DISSOCIATION OF WATER

В. Д. Шантарин, М. Ю. Земенкова
V. D. Shantarin, M.Yu. Zemenkova

Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень

Ключевые слова: структура воды; диссоциация воды; механохимическая диссоциация; кластерообразование; бидистиллят
Key words: structure of water; water dissociation; mechanochemical dissociation; cluster formation; double-distilled water

При механическом перемешивании воды существенно изменяются ее физико-химические свойства. В первую очередь существенно изменяется концентрация ионов H^+ и OH^-, что нашло отражение не только в изменении pH, но и электропроводимости бидистиллята [1, 2].

Интенсифицирующие факторы и эффекты влияния перемешивания на структуру воды нельзя объяснить лишь механическим разрушением кластерной структуры воды.

В работах Слесарева В. И., Шаброва А. В., Зенина С. В., Вязьмина С. Ю., Попова А. С. [3, 4] отмечалось, что изменение физико-химических свойств воды без добавления каких-либо реагентов только за счет физических факторов (температуры, давления и различных воздействий) невозможно было объяснить только энергетическим фактором. Было показано, что существенное отличие структуры водных клатратов, содержащих ионы (H^+, OH^-) или радикалы ($H^\bullet$, $OH^\bullet$), энергетика их кислотно-основных или окислительно-восстановительных реакций не зависит от структуры и размера клатрата, то есть взаимные превращения с изменением структуры водных кластеров, содержащих более 10–12 молекул, не требуют заметных энергетических затрат и могут совершаться самопроизвольно в условиях открытой диссипативной самоорганизующейся системы, которой является вода. Изменение кислотно-основных свойств воды было объяснено образованием протонофильных и гидроксофильных кластеров и их взаимодейст-вием с ионами H^+ и OH^-, а возникновение радикалофильных кластеров по отношению к радикалам $H^\bullet$ или $OH^\bullet$ и образованию соответствующих клатратов будет приводить к изменению окислительно-восстановительных свойств воды. Сформулированная концепция подтверждена экспериментально в работах Слесарева В. И. и Шаброва А. В. [3].

Механохимическая активация воды [5] и возможный механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду [6] получили развитие в работах Домрачева Г. А., Родыгина Ю. Л., Селивановского Д. А. [5].

Исследования кинетических особенностей кластерообразования в бидистилляте воды [1, 2] показало изменение времени разрушения (τ_P) и восстановления (τ_B) кластерной структуры воды (рис. 1). Это фиксировалось по изменению значений водородного показателя (pH), равновесного водородного потенциала (E_h) и удельной электропроводимости (χ) воды и интерпретировалось как фазовый переход 2-ого рода (переход гексагональной структуры воды в кубическую), то есть характер восстановления «льдоподобной» структуры резко менялся и характеризовал скорость такого процесса, как изменение среднего количества Н-связей, существующих в ней при данной температуре.

Показано, что температурная зависимость имеет характер неравномерного изменения этих показателей в разных температурных диапазонах. Экспериментальные данные (см. рис. 1), характеризующие температурную зависимость времени разрушения (**$\tau_\text{Р}$**) и восстановления (**$\tau_\text{В}$**) в работе объяснены изменением кластерной структуры воды.

Следует отметить различный характер этих зависимостей в разных температурных диапазонах, которые описываются уравнениями:

$$T = 0\ ^{0}\text{C},\ \tau_\text{В}\ (\tau_\text{Р}) = 0{,}078\ \tau_\text{Р}^{\ 1{,}392} + 49{,}866,$$

$$T = 4\ ^{0}\text{C},\ \tau_\text{В}\ (\tau_\text{Р}) = 3{,}252\ \tau_\text{Р}^{\ 2{,}443} + 12{,}869,$$

$$T = 9\ ^{0}\text{C},\ \tau_\text{В}\ (\tau_\text{Р}) = 32{,}305\ \ell\text{n}(\tau_\text{Р} + 5{,}523) - 66{,}367,$$

$$T = 15\ ^{0}\text{C},\ \tau_\text{В}\ (\tau_\text{Р}) = 39{,}02\ \ell\text{n}(\tau_\text{Р} - 1{,}728) - 1{,}493.$$

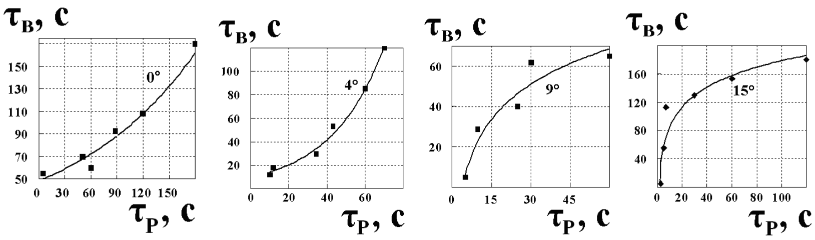

Рис. 1. ***Кинетические характеристики времени разрушения ($\tau_\text{Р}$) и восстановления ($\tau_\text{В}$) исходных значений φ и χ бидистиллята при температурах: 0, 4, 9 и 15 ^{0}С (механическое перемешивание)***

На рис. 2. представлен рисунок 1 в трехразмерном виде.

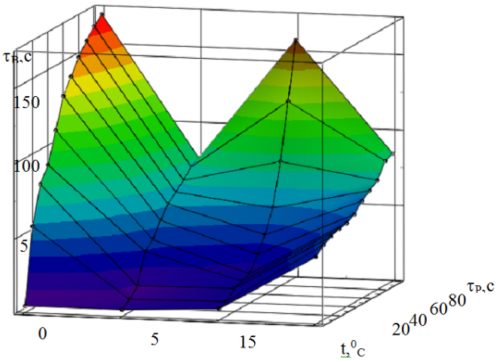

Рис. 2. ***Кинетические характеристики времени разрушения ($\tau_\text{Р}$) и восстановления ($\tau_\text{В}$) исходных значений φ и χ бидистиллята при температурах: 0, 4, 9 и 15 °С (механическое перемешивание) в трехмерном пространстве***

Изучение температурной зависимости кинетических особенностей разрушения и восстановления кластерной структуры воды и представление этих данных в трехмерном пространстве позволило оценить степень образования тех или иных структур по окрашиванию (наподобие муаровых полос в металловедении при изучении напряженности в деталях при их нагрузке).

Степень структурирования, то есть степень образования тех или иных структур, характеризуется окрашиванием. Чем прочнее образующиеся структуры, тем светлее фон с переходом от темно-синего до оранжевого (от 0,76 до 0,4 мкм).

Если сопоставить эту картину с изменением свободной энергии Гиббса, то можно охарактеризовать кинетику структурообразования с фазовыми переходами 2-ого рода. Достаточно наглядный пример.

Вполне очевидно, что объяснение изменения pH бидистиллята возможно не только с точки зрения разрушения кластерной структуры воды, но изменением концентрации ионов H^{+} и OH^{-} в процессе такого перемешивания.

В работах Домрачева Г. А., Родыгина Ю. Л., Селивановского Д. А. [5], Витенько Т. Н., Гумницкого Я. М. [6] показано, что воздействие механического поля приводит к разрыву связи Н-ОН с образованием ионов H^+ и OH^- и их радикалов: $H^{\cdot}$, $OH^{\cdot}$, компо-нен-тов: H_2O, H_2O_2 и продуктов их взаимодействия.

Целью данной работы явилась проверка и сопоставление полученных данных по кинетическим особенностям кластерообразования в бидистилляте воды и проявлениям структуры воды в механических полях. Для этого в работе проведены исследования по определению концентрации радикалов $OH.^{\cdot}$ В качестве «метки» механохимической диссоциации воды использовалось образование радикалов $OH^{\cdot}$**.**

Известно, что щавелевая кислота окисляется только радикалами ОН·, следовательно, количество расходуемых ионов COO^- при концентрации щавелевой кислоты не менее 0,05 моль/дм^3 эквивалента можно принять за выход радикалов. Для определения радикалов $OH^{\cdot}$ в бидистилляте, обработанного в механическом поле при 0, 4, 9 и 15 ^{0}С , применялась стандартная методика.

Бидистиллят объемом 200 мл перемешивали механической стеклянной мешалкой (DIOPTRA n.p. TURNOV (зав. № 5942) (90 об/мин, 220 В, 50 Гц, W = 55 Вт) до максимального отклонения значений pH.

Экспериментальные данные приведены в таблице.

Значения экспериментальных данных по концентрации радикалов $C_{OH}^{\cdot}$
(K_{KMnO_4} — поправка к нормальности раствора $KMnO_4$ составляла от 1,0010
при 0 ^{0}С до 1,0070 при 15 ^{0}С)

t, ^{0}C	τ$_P$, с	АНИОН -7050			Средний объем 3-х параллельных определений		**С$_{OH}$**$^{\cdot}$, *ммоль/дм^3*
		t, ^{0}C	pH	φ, мВ	X$_{хол.}$, см^3	X$_{пробы}$, см^3	
0	0 180	0,0 0,1	6,44 5,74	+50 +75	9,98	9,80	**0,03938**
4	0 70	4,0 4,0	6,61 5,69	+42 +89	9,98	9,78	0,05111
4	0 70	4,3 4,1	6,38 5,93	+53 +72	9,70	9,53	0,04620 **0,04866**
9	0 60	10,5 9,3	6,58 6,14	+44 +48	9,88	9,73	0,04110
9	0 60	9,3 9,2	6,27 5,97	+59 +89	9,88	9,67	0,05266 **0,04688**
15	0 120	15,3 15,3	6,20 5,47	+64 +105	9,93	9,77	0,03817
15	0 120	14,9 14,7	6,12 5,18	+68 +119	9,93	9,85	0,02036
15	0 600	15,0 14,8	6,19 15,18	+64 +118	9,93	9,82	0,02714 **0,02856**

Жирным шрифтом выделены средние значения концентрации радикалов.

Таким образом, опыты показали значительное увеличение концентрации радикалов $OH^{\cdot}$**,** а следовательно, и изменение концентрации ионов H^+ и OH^- в процессе такого перемешивания, что и нашло подтверждение в изменении pH и электропроводимости в результате механохимического разложения воды.

Список литературы

1. Аширбакиева Г. С. Исследование кинетических особенностей кластерообразования в бидистилляте воды / Г. С. Аширбакиева, В. Д..Шантарин// 13-ая Международная научно-практическая конференция «Природные и интеллектуальные ресурсы Сибири (СИБРЕСУРС-13-2007)», 1–3 октября 2007 г. – Кемерово: ТомГУ. – С. 44-46.

2. Аширбакиева Г. С. Проявление структуры воды в механических полях // Известия высших учебных заведений. Нефть и газ. – 2008. – № 3. – С. 111-117.

3. Слесарев В. И., Шабров А. В. Структурно-информационное свойство воды и явление аквакоммуникации / В. И. Слесарев, А. В. Шабров // Вестник Санкт-Петербургской государственной медицинской академии им. И. И. Мечникова. – 2001. – № 4. – С. 135-138.

4. Зенин С. В. Анализ воды как пятого состояния вещества: шестой Международный конгресс «Вода: экология и технология» ЭкваТэк-2004. – М.: ЗАО «Фирма СИБИКО Интернэшнл», 1-4 июня 2004 г. – Ч.11. – С. 973.

5. Домрачев Г. А., Родыгин Ю. Л., Селивановский Д. А. Механохимически активированное разложение воды в жидкой фазе / Г. А. Домрачев, Ю. Л. Родыгин, Д. А. Селивановский //ДАН. – 1993. Том 329. – № 2. – С.186-188.

6. Витенько Т. Н., Гумницкий Я. М. Механизм активирующего действия гидродинамической кавитации на воду // Химия и технология воды. – 2007. – № 5. – С. 422-432.

Сведения об авторах

Шантарин Владислав Дмитриевич, *д. т. н., профессор, Тюменский индустриальный университет, г. Тюмень, e-mail: shantarin33@mail.ru*

Земенкова Мария Юрьевна, *к. т. н., доцент кафедры «Транспорт углеводородных ресурсов», Тюменский индустриальный университет,г. Тюмень, тел. 891919433533, e-mail: muzemenkova@mail.ru*

Information about the authors

Shantarin V. D., *Doctor of Engineering, professor, Industrial University of Tyumen, e-mail: shantarin33@mail.ru*

Zemenkova M. Yu., *Candidate of Science of Engineering, associate professor of the chair «Pipeline transport», Industrial University of Tyumen, Tyumen, phone: 891919433533, e-mail: muzemenkova@mail.ru*