



Изучение состояния электрохимически активированной воды по реакции активации тетраакводихлорида хрома (III)

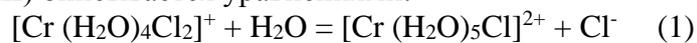
О.С. Плакатина, В.Ф. Борбат, В.А. Мухин

Омский государственный университет, кафедра неорганической химии
644077, Омск, пр. Мира, 55А

Behavior of the electrochemically activated water can be determined from the tetraaquadichloride chromium activation reaction. Completion time of the reaction and electroconductivity of the solution at the moment are the controlled variables.

При электрохимической активации воды и водных растворов происходит изменение ряда их свойств, таких как рН, окислительно-восстановительный потенциал, поверхностное натяжение, электропроводность [1]. Это объясняется изменением газо-солевого состава растворов после их электрохимической активации, а также увеличением подвижности молекул воды. Но различие в подвижности молекул неактивированной и активированной воды в большинстве работ отмечается на качественном уровне. Отсутствие количественной оценки, вероятно, связано с тем, что сравниваемые свойства позволяют оценить их изменение косвенно.

При изучении структуры водно-спиртовых растворов с помощью реакции активации хлорида хрома (III) авторы [2] характеризуют данную реакцию как структурно-чувствительную. Реакция активации хлорида хрома (III) описывается уравнениями:



В результате реакции активации в растворе изменяется концентрация свободных хлорид ионов, что ведет к изменению электропроводности и окраски раствора. В связи с тем, что в данной реакции участвуют молекулы воды, целью работы являлось изучение кондуктометрическим методом состояния электрохимически активированной при разных условиях дистиллированной воды с помощью реакции активации хлорида хрома (III).

Для определения оптимального времени фиксирования изменения электропроводности раствора соли аргентометрическим методом определена концентрация свободных хлорид ионов через 1 час и 24 часа с момента приготовления раствора. Установлено, что за первый час с момента приготовления раствора соли, концентрация свободных хлорид ионов увеличивается на 4 %, а за последующие 23 часа – лишь на 2 %, что согласуется с литературными данными [3]. Поэтому измерение электропроводности раствора хлорида хрома (III), термостатированного при 25⁰ С, следует проводить в течение первого часа с момента приготовления раствора.

Скорость реакции активации хлорида хрома (III) в растворах на неактивированной и электрохимически активированной при разных условиях воде в соответствии с литературными рекомендациями определялась по времени достижения постоянного значения электропроводности растворов, что практически соответствовало завершению реакции [2]. Также учитывалось изменение электропроводности растворов к этому моменту времени, так как в разбавленных растворах электропроводность зависит не только от концентрации электролита, но в большей степени от подвижности ионов.

Концентрация растворов соли, приготовленных на неактивированной и электрохимически активированной дистиллированной воде, была одинаковой и равной 0,01 моль-экв/л. Электрохимическая активация проводилась в диафрагменном электролизере с электродами из титанового сплава марки ВТ-1 с целью уменьшения влияния на эффект активации электрохимических превращений в течение 5 – 30 минут при малых постоянных плотностях тока (0,02-0,08 мА/см²).

В ходе эксперимента установлено, что в растворе хлорида хрома (III) на неактивированной дистиллированной воде через 40 минут с момента его приготовления электропроводность достигает постоянной величины и ее изменение за это время составляет 0,037 См/м. По данным о времени завершения реакции активации хлорида хрома (III) в растворах на неактивированной и электрохимически активированной при разных условиях воде, значениям электропроводностей, соответствующих этому времени, рассчитаны их относительные величины:

$$\Delta\tau = [\tau(\text{H}_2\text{O}) - \tau_i] / \tau(\text{H}_2\text{O}); \quad \Delta\kappa = [\kappa(\text{H}_2\text{O}) - \kappa_i] / \kappa(\text{H}_2\text{O}), \text{ где}$$

τ_i и κ_i – время завершения реакции в растворе на активированной воде и его электропроводность;

$\tau(\text{H}_2\text{O})$ и $\kappa(\text{H}_2\text{O})$ - время завершения реакции в растворе на неактивированной воде и его электропроводность.

Результаты расчетов представлены в таблице. Из них следует, что во всех рассматриваемых системах реакция активации в большинстве случаев завершается за разное время. Это может указывать на различие свойств исследуемых растворителей.

Таблица

Сравнение времени завершения реакции активации хлорида хрома (III) и изменения электропроводности в растворах на неактивированной и активированной воде.

Условия активации		Относительное изменение времени $\Delta\tau$, %		Относительное изменение электропроводности $\Delta\kappa$, %	
i , мА/см ²	τ , мин	катодит	анодит	катодит	анодит
0,02	5	0	0	-19	-13
	15	12,5	12,5	-5,0	-11
	30	12,5	12,5	-5,0	-5,0
0,04	5	37,5	12,5	4,0	7,0
	15	25,0	12,5	4,0	3,0
	30	25,0	25,0	19	8,0
0,08	5	25,0	12,5	0	0
	15	0	0	-5,0	-5,0
	30	0	12,5	-16	-5,0

Для тех ситуаций, при которых $\Delta\tau$ равно 0, что соответствует одинаковой скорости реакций в этих растворах, величина $\Delta\kappa$ имеет иное значение. Отличие $\Delta\kappa$ от нуля также соответствует разным свойствам исследуемых систем. Следовательно, при идентификации состояния активированной воды необходимо учитывать две величины – $\Delta\tau$ и $\Delta\kappa$. Величину $\Delta\tau$ можно рассматривать в качестве показателя изменения количества свободных молекул воды в растворах на основе неактивированного и активированного растворителей. Величина $\Delta\kappa$ может характеризовать изменение соотношения между количеством свободных и связанных в ассоциаты молекул воды в сравниваемых системах.

Сравнение $\Delta\tau$ и $\Delta\kappa$ показало, что данные характеристики совпадают в двух случаях: для растворов на основе катодита и анодита, полученных при плотности тока 0,02 мА/см² в течение 30 минут, а также при плотности тока 0,08 мА/см² в течение 15 минут. Это может свидетельствовать о совпадении свойств катодита и анодита, полученных при одинаковых условиях активации.

Проанализировав динамику изменения времени завершения реакции активации хлорида хрома (III) на активированной при разных условиях воде можно отметить такую закономерность: скорость реакции активации изменяется неоднозначно условиям электрохимической активации (таблица).

В растворах, приготовленных на активированной при малых плотностях тока воде, скорость реакции активации возрастает по сравнению со скоростью в растворах на неактивированной воде. Быстрее всего ($\Delta\tau=37,5$ %) завершается реакция активации в растворе на катодите, полученном при плотности тока 0,04 мА/см² в течение 5 минут. В растворе на анодите, полученном при плотности тока 0,04 мА/см² в течение 30 минут, достигается наибольшая скорость активации хлорида хрома (III) ($\Delta\tau=25,0$ %). В растворах, приготовленных на активированной при более высоких плотностях тока воде, скорость реакции начинает убывать. Реакция активации хлорида хрома (III) в растворах

на католите, полученном при плотности тока $0,08 \text{ мА/см}^2$ в течение 15 и 30 минут, и анолите (плотность тока $0,08 \text{ мА/см}^2$, время активации 15 минут) завершается за одинаковое время с растворами на неактивированной воде ($\Delta\tau=0 \%$).

Причина различий в скорости протекания реакции, вероятно, связана с увеличением доли свободных молекул воды в результате изменения ее структуры при активации. Свободные молекулы воды более подвижны по сравнению с молекулами, связанными водородными связями в ассоциаты. Это подтверждается значениями электропроводности растворов на активированной воде к моменту окончания реакции. В растворах, приготовленных на воде, активированной токами малой плотности ($0,02 \text{ мА/см}^2$), увеличение подвижности молекул воды в результате «разрыхления» ее структуры увеличивает одновременно как скорость реакции, так и электропроводность растворов (таблица). Но дальнейшее увеличение количества свободных молекул воды при активации токами более высокой плотности приводит к более плотной их упаковке. Это приводит к уменьшению электропроводности таких растворов. В растворах, приготовленных на активированной при плотности тока $0,08 \text{ мА/см}^2$ в течение 5-30 минут воде, свободные молекулы настолько уплотняют ее структуру по сравнению с активированной при малых плотностях тока водой, что скорость реакции активации уменьшается. В тоже время структурно разрыхляющий эффект хлорид ионов приводит к увеличению электропроводности растворов.

Сопоставление $\Delta\epsilon$ растворов хлорида хрома на активированной при разных условиях воде показывает, что эта величина имеет положительный знак для растворов, приготовленных при плотности тока $0,04 \text{ мА/см}^2$ в течение 5-30 минут. В остальных случаях она принимает отрицательные значения. Учитывая высказанное выше предположение о структурных состояниях активированной при разных условиях воды, динамику $\Delta\epsilon$ можно рассматривать, как подтверждение данного предположения. Хлорид ион, имеющий небольшую плотность электрического заряда, относят к структурно разрыхляющим ионам, что определяется характером его взаимодействия с молекулами воды в процессе гидратации [4]. Положительное значение $\Delta\epsilon$ в растворах на активированной при плотности тока $0,04 \text{ мА/см}^2$ воде, вероятно, соответствует изменению характера взаимодействия хлорид ионов с молекулами растворителя: хлорид ионы уменьшают подвижность молекул воды, окружающих эти ионы.

Таким образом, при «мягком» энергетическом воздействии на воду увеличение доли и подвижности свободных молекул воды обуславливает «разрыхление» структуры. Более «жесткое» энергетическое воздействие, увеличивая количество свободных молекул растворителя, приводит к более плотной их упаковке, что подтверждается литературными данными [5]. Вода, электрохимически активированная при плотности тока $0,04 \text{ мА/см}^2$, имеет переходную структуру. Это предположение о характере структурных изменений воды в зависимости от условий электрохимической активации хорошо согласуется с ранее полученными нами данными [6].

Согласно закону действующих масс скорость реакции пропорциональна концентрации вещества или произведению концентраций. Так как растворы хлорида хрома (III) на неактивированной и активированной при разных условиях воде готовились одинаковой концентрации, следовательно, скорость реакции активации пропорциональна концентрации свободных молекул воды (уравнение 1). Поэтому можно предположить, что при электрохимической активации дистиллированной воды токами малой плотности показателем количества свободных молекул воды по сравнению с неактивированной может служить относительное время завершения реакции активации. Так, например, в католите, полученном при активации воды током плотностью $0,04 \text{ мА/см}^2$ в течение 5 минут, увеличение относительной доли свободных молекул по сравнению с неактивированной водой, вероятно, составляет около 37,5 %, в анолите – 12,5 %. При индикации состояния воды, электрохимически активированной при большей плотности тока ($0,08 \text{ мА/см}^2$), следует учитывать изменение электропроводности растворов соли по сравнению с растворами на неактивированной воде.

Таким образом, для оценки структурных изменений электрохимически активированной воды по реакции активации хлорида хрома (III) в зависимости от условий активации следует использовать две величины: относительное изменение времени завершения активации и относительное изменение электропроводности раствора на момент завершения реакции.

- [1] Бахир В.М., Ликумович А.Г., Кирпичников П.А. и др. Физическая природа явлений активации веществ // Известия АН УзбССР, серия технические науки, 5, № 1 (1983). С. 60-63.
- [2] Лобанова О.А., Потапова К.Б. Изучение реакции активации тетраакводихлорида хрома (III) в водно-спиртовых растворах // ЖФХ, 186, № 5 (1969). С. 1119-1121.
- [3] Назаренко Ю.П. Определение состава зеленого хлорида хрома аргентометрическим методом // ЖНХ, IV, вып. 8 (1959). С. 1829-1834.
- [4] Черняк А.С., Ясько Т.Н. Избранные главы неорганической химии. Иркутск: изд-во Иркут. ун-та, 1988. С. 153-184.
- [5] Яшкичев В.И. Вода, движение молекул, структура, межфазные процессы и отклик на внешнее воздействие. М.: Агар, 1996. 87 с.
- [6] Плакатина О.С., Борбат В.Ф., Мухин В.А. Изучение зависимости времени релаксации к исходному состоянию электрохимически активированной дистиллированной воды от условий обработки // Динамика систем, механизмов и машин: Матер. V междунар. науч.-технич. конф. , 16-18 нояб. 2004 г. Омск: Омский гос. тех. ун-т, 2004, кн. 3. С. 66-67.