

Водонаполненные ВВ более простые в изготовлении, для большинства компонентов не требуется особая подготовка сырья. Наличие воды во взрывчатой смеси обеспечивает безопасность их изготовления и низкую чувствительность их к механическим воздействиям. Существенным преимуществом водонаполненных взрывчатых систем является их низкая способность к поджиганию и горению.

Однако необходимо провести дополнительные исследования с целью определения количества продуктов взрыва и их состава для обеспечения экологической безопасности работающих.

Литература

1. Поздняков З.Г., Росси Б.Д. Справочник по промышленным взрывчатым веществам и средствам взрывания. — Изд. 2, перераб. — М.: Недра, 1997. — 253 с.
2. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. — 3-е изд. Перераб. и доп. — М.: Недра, 1988. — 358 с.
3. Кутузова Б.Н., Абсатаров С.Х., Гончаров А.Г. Опыт применения водосодержащих ВВ местного изготовления // Горный журнал, 1996. — № 3. — С. 22–25.
4. Подозерский Д.С., Едигарев С.А., Вяткин Н.Л. Совершенствование составов взрывчатых веществ // Горный журнал, 1997. — № 9. — С. 24–27.
5. Кук М. Наука о промышленных взрывчатых веществах. — М.: Недра, 1980. — 455 с.

О Буда Н.Ю., Галиакберова Ф.Н., Манжос Ю.В., 2007

УДК 556.013

Базаянц Г.В., Николаева Ю.А. (АДИ ДонНТУ)

ОЦЕНКА КИНЕТИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ ВОДЫ

Выведены параметры уравнения Аррениуса для процессов самопроизвольной электролитической диссоциации молекул воды и рекомбинации образующихся ионов и оценена величина температурного коэффициента скорости этих процессов.

Воду образуют два химических элемента — водород и кислород. Экспериментально это впервые установили Кавендиш и Лавуазье в 1780 г. Через 25 лет Гей-Люссак и Гумбольдт определили, что при образовании воды два объема водорода взаимодействуют с одним объемом кислорода, а в 1842 г. Дumas обнаружил, что весовое соотношение водорода и кислорода в этом веществе составляет 2:16. В такой хронологической последовательности стала известна химическая формула молекулы воды — H_2O . Однако после открытия в 1929 г. изотопов кислорода (в настоящее время их насчитывается шесть — от ^{14}O до ^{19}O [1]), а несколько позднее — и двух изотопов водорода (дейтерия D и трития T) стало ясно, что любая природная вода является смесью нескольких ее видов, существенно отличающихся не только молярной массой, но и физико-химическими свойствами. К настоящему времени установлено, что основную долю природной воды составляет вещество $H_2^{16}O$. Доля других видов очень мала: 0,20% $H_2^{18}O$; 0,04% $H_2^{17}O$; 0,03% HDO и т.д. Поскольку их фракционное разделение технически трудноосуществимо, то все экспериментальные

исследования проводились на веществе, предположительно состоящим только из молекул H_2O , где кислород — изотоп ^{16}O .

Сведения о структуре и свойствах воды в широком диапазоне температур и давлений наиболее полно систематизированы в [2]. На основании многочисленных экспериментальных данных и теоретических исследований зарубежных авторов в этой работе оценены значения энергий активации процессов диэлектрической релаксации, самодиффузии и вязкого течения воды, а также влияния на эти характеристики различных факторов. Отмечено также, что при самопроизвольной электролитической диссоциации молекул воды по схеме

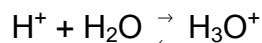


экспериментально установленное значение константы диссоциации при 298K равно $1,8214 \cdot 10^{-16}$ моль/л. Концентрация молекул H_2O оценена величиной 55,34 моль/л, константа скорости диссоциации при той же температуре — значением $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$, а энергия разрыва связи $\text{H}-\text{OH}$ в молекуле воды — величиной 493,2 кДж/моль.

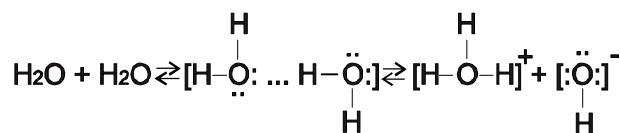
Однако, несмотря на обилие информации, попыток оценить величину энергий активации прямого и обратного процессов по уравнению (1) в работе [2] не сделано. Возможным объяснением этому являются значительные трудности экспериментального определения констант скорости этих процессов при разных температурах, что, как известно [3], служит основой последующего расчета энергии активации. Между тем знание величин энергии активации указанных процессов представляется важным для расчета их кинетических характеристик во всем температурном интервале существования воды, а также при ее принудительной диссоциации, например, в результате электролиза, и при последующей рекомбинации образовавшихся ионов.

Целью работы является оценка основных кинетических характеристик процесса самопроизвольной электролитической диссоциации молекул воды и рекомбинации образующихся ионов.

Современные представления о механизме процесса самопроизвольной электролитической диссоциации воды сводятся к следующему [4]. Молекулы жидкости образуют комплексы $(\text{H}_2\text{O})_n$ благодаря наличию водородных связей. В результате теплового движения и столкновения молекул друг с другом связь $\text{H}-\text{OH}$ в одной из них может быть ослаблена и разрушена. Это сопровождается переходом иона H^+ к другой молекуле и превращением водородной связи в донорно-акцепторную:



Можно предположить, что реакция проходит через активированный комплекс



активированный
комплекс

Упрощено, без учета активированного комплекса, этот процесс представлен схемой



где оба образующихся иона сильно гидратированы. Отмечено [2], например, что ионы оксония гидратируются в комплексы $\text{H}^+ \cdot n\text{H}_2\text{O}$, у которых $n = 1-4$ (преимущественно H_9O_4^+).

В соответствии с теорией бинарных столкновений процесс (2) может быть реализован только для тех молекул, которые обладают достаточно высокой энергией и которые при соударении благоприятно ориентированы относительно друг друга. Считается, что в этом случае они способны преодолеть некий энергетический барьер E_A , называемый энергией активации. Поскольку в стандартных условиях энергия молекул невелика, преодолеть этот барьер способно весьма ограниченное их количество (примерно две из каждого миллиарда [2]). Столь малая доля диссоциированных молекул указывает на то, что энергия активации прямой реакции по уравнению (2) достаточно велика. С повышением температуры системы количество таких активных молекул существенно возрастает и степень диссоциации увеличивается.

Энергия активации — важная характеристика кинетики протекания любого химического процесса. Зная ее величину можно рассчитать константу скорости k этого процесса при любой температуре. В этих целях используется классическое уравнение Аррениуса

$$k = A \exp\left[-\frac{E_A}{RT}\right], \quad (3)$$

где A — предэкспоненциальный множитель;

R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К);

T — абсолютная температура, К.

Наиболее отработанным способом оценки величины E_A любого химического процесса является экспериментальное определение значений констант скорости k_2 и k_1 при температурах T_2 и T_1 соответственно с последующим использованием зависимости

$$E_A = \frac{R \cdot T_1 \cdot T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1} \quad (4)$$

Применительно к самопроизвольной электролитической диссоциации воды такой прием, однако, технически трудноосуществим. Поэтому для оценки величин k_2 и k_1 прямой и обратной реакций по уравнению (2) и последующего расчета значений E_A и A этих процессов нами предпринята попытка использовать уже имеющиеся в [2] данные для их обработки на основе общих положений теории химической кинетики.

Рассмотрим систему (2), находящуюся в стандартных условиях в состоянии равновесия. Считая прямой и обратный процессы реакциями второго порядка, запишем их скорости в виде

$$\vec{v} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2; \quad (5)$$

$$\overset{\leftarrow}{v} = \overset{\leftarrow}{k} \cdot [\text{H}_3\text{O}^+] \cdot [\text{OH}^-] = \overset{\leftarrow}{k} \cdot K_w, \quad (6)$$

где \vec{k} и $\overset{\leftarrow}{k}$ — константы скорости прямой и обратной реакций по уравнению (2) соответственно, л/(моль·с); $[\text{H}_2\text{O}]$, $[\text{H}_3\text{O}^+]$, $[\text{OH}^-]$ — молярные концентрации соответствующих веществ, моль/л; K_w — ионное произведение воды, моль²/л².

Поскольку в состоянии равновесия $\vec{v} = \overset{\leftarrow}{v}$, получаем

$$\vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2 = \overset{\leftarrow}{k} \cdot K_w,$$

откуда

$$\vec{k} = \frac{\overset{\leftarrow}{k} \cdot K_w}{[\text{H}_2\text{O}]^2}$$

Учитывая, что при стандартной температуре $K_w = 1,0 \cdot 10^{-14}$ моль²/л², $[\text{H}_2\text{O}] = 55,34$ моль/л и $\overset{\leftarrow}{k} = 1,4 \cdot 10^{11}$ л/(моль·с) [2], получаем $\vec{k} = 4,6 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с).

Отметим, что константа скорости самопроизвольной диссоциации воды при 298К, определенная в [2], равна $2,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹. Таким образом, и по величине, и размерностью она отличается от значения \vec{k} , установленного нами. Это обусловлено различием в предполагаемом механизме протекания одного и того же процесса: согласно [2], это реакция первого порядка по уравнению (1), в то время как в нашем исследовании это реакция второго порядка по уравнению (2), что соответствует фундаментальным положениям классической теории активных столкновений. Кстати, сами скорости этих процессов, рассчитанные по формулам $\vec{v} = \vec{k}_1 \cdot [\text{H}_2\text{O}]$ для процесса (1) при $\vec{k}_1 = 2,5 \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ и $\vec{v} = \vec{k} \cdot [\text{H}_2\text{O}]^2$ для процесса (2) при $\vec{k} = 4,6 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с), дают один и тот же результат: $1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с).

Для расчета констант скорости прямой и обратной реакций по уравнению (2) при любой температуре жидкости служит формула (3), если известны величины A и E_A . Для приближенной их оценки воспользуемся правилом Вант-Гоффа:

$$\vec{v}'' = \vec{v}' \cdot \gamma^{\frac{T''-T'}{10}}, \quad (7)$$

где \vec{v}' и \vec{v}'' — скорости реакций, моль/(л·с), соответственно при температурах T' и T'' ; γ — температурный коэффициент скорости, для большинства гомогенных реакций находящийся в пределах от 2 до 4 [3].

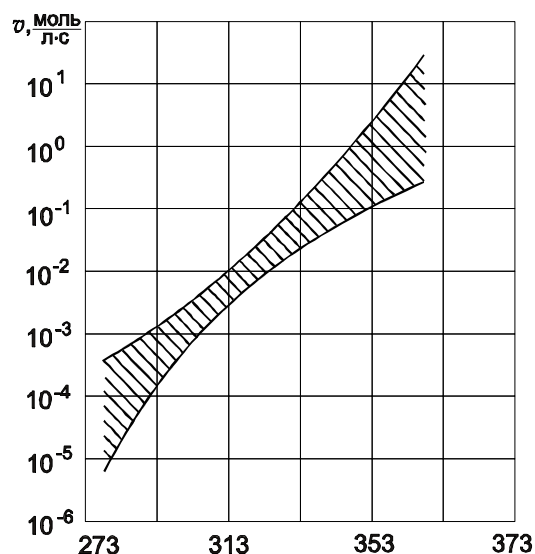


Рис.1. Верхняя и нижняя границы скорости прямой и обратной реакции по (2) в состоянии равновесия.

Далее, используя формулу (5) при $\vec{k} = 4,6 \cdot 10^{-7}$ л/(моль·с) и $[H_2O] = 55,34$ моль/л, рассчитаем скорость прямой реакции по уравнению (2) при стандартной температуре. Она оказывается равной $\vec{v}' = 1,4 \cdot 10^{-3}$ моль/(л·с). Скорость же \vec{v}'' этого процесса при $T'' = 328K$, например, рассчитанная по (7), ограничивается значениями от $\vec{v}''_{\min} = 1,1 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·с) при $\gamma = 2$ до $\vec{v}''_{\max} = 9,0 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·с) при $\gamma = 4$. Аналогично рассчитав интервал значений скорости прямой реакции при несколько температурах, отличных от стандартной, строим график температурной зависимости вероятного интервала значений скорости этого процесса (рис. 1). При этом оказывается, что скорость,

соответствующая стандартной температуре, совпадает с верхней границей анализируемого интервала. Это свидетельствует о том, что наиболее вероятным значением температурного коэффициента скорости процессов самопроизвольной электролитической диссоциации молекул воды и рекомбинации ионов H_3O^+ и OH^- по уравнению (2) является $\gamma = 4$.

Оценив скорости прямой и обратной реакций по уравнению (2) и используя формулы (5) и (6), рассчитываем значения констант скорости \vec{k} и \overleftarrow{k} , а по ним — величины энергий активации E_A этих процессов по формуле (4) в интервале от $T_1 = 278$ К до $T_2 = 298$ К и значения предэкспоненциальных множителей A по формуле (3). Результаты расчетов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Исходные данные и результаты расчета значений энергии активации и предэкспоненциального множителей

Процесс	Константы k_1 и k_2 , л/(моль·с), при температурах, К		$\frac{k_2}{k_1}$	Энергия активации E_A , Дж/моль	Предэкспоненциальный множитель A , с ⁻¹
	278	298			
Диссоциация молекул	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$4,6 \cdot 10^{-7}$	4,18	49100	$1,86 \cdot 10^2$
Рекомбинация ионов	$1,2 \cdot 10^{11}$	$1,4 \cdot 10^{11}$	1,17	5500	$1,3 \cdot 10^{12}$

Уравнения Аррениуса для расчета констант скорости прямой и обратной реакций, протекающих по уравнению (2), имеют вид:

$$\vec{k} = 1,86 \cdot 10^2 \exp\left(-\frac{5900}{T}\right); \quad (11)$$

$$\overleftarrow{k} = 1,3 \cdot 10^{12} \exp\left(-\frac{660}{T}\right). \quad (12)$$

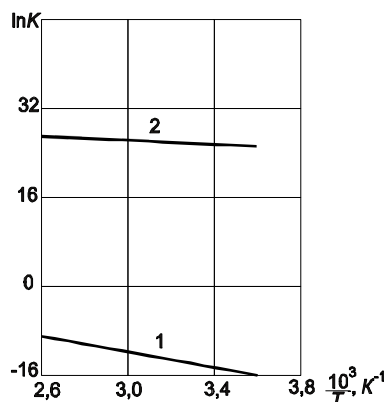


Рис.2. Температурная зависимость константы скорости:
1 — прямой реакции по (2);
2 — обратной реакции по (2).

Логарифмирование (11) и (12) приводит к следующим зависимостям:

$$\ln \overrightarrow{k} = 5,226 - 5900 \cdot \frac{1}{T}$$

$$\ln \overleftarrow{k} = 27,9 - 660 \cdot \frac{1}{T}$$

Поэтому в координатах $\ln K - \frac{1}{T}$ обе эти зависимости представляют собой прямые линии типа $y = a - bx$ (рис. 2). Исходные данные для их графического изображения и расчетные значения констант скорости прямой и обратной реакций по уравнению (2) приведены в табл. 2.

Таблица 2. Исходные данные и результаты расчета констант скорости

T, K	$\frac{1}{T} \cdot 10^3, K^{-1}$	$\overrightarrow{k}, л/(моль \cdot с)$	$\ln \overrightarrow{k}$	$\overleftarrow{k} \cdot 10^{-11} л/(моль \cdot с)$	$\ln \overleftarrow{k}$
278	3,60	$1,13 \cdot 10^{-7}$	-16,00	1,25	25,55
298	3,36	$4,65 \cdot 10^{-7}$	-14,58	1,40	25,66
323	3,10	$2,17 \cdot 10^{-6}$	-13,04	1,74	25,88
353	2,83	$1,03 \cdot 10^{-5}$	-11,22	2,06	26,05
373	2,68	$2,51 \cdot 10^{-5}$	-10,59	2,28	26,15

Выводы

Оценены значения температурного коэффициента скорости и энергий активации процессов самопроизвольной электролитической диссоциации молекул H_2O и рекомбинации ионов H_3O^+ и OH^- и выведены параметры уравнений Аррениуса, позволяющие рассчитывать скорость протекания этих процессов во всем диапазоне температур жидкой фазы воды.

Литература

1. Шатенштейн А.И., Яковлева Е.А., Звягинцева Е.Н. и др. Изотопный анализ воды. — М.: Изд. АН СССР, 1957. — 236 с.
2. Эйзенберг Д., Кауфман В. Структура и свойства воды / Под ред. В.В. Богородского: Пер. с англ. — Л.: Гидрометеиздат, 1975. — 280 с.
3. Рэмсден Э.Н. Начала современной химии / Под ред. В.И. Барановского, А.А. Белюстина, А.И. Ефимова и А.А. Потехина: Пер. с англ. — Л.: Химия, 1989. — 784 с.
4. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: Учеб. для вузов: 3-е изд., перераб. и доп. — М.: Высшая школа, 1988. — 383 с.

О Базаянц Г.В., Николаева Ю.А., 2007