

РЕЛАКСАЦИЯ СОСТОЯНИЙ ЖИДКОЙ ВОДЫ С ИЗМЕНЕННОЙ СТЕХИОМЕТРИЕЙ

Бинги В.Н.

Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, 119991, Россия, Москва, ул. Вавилова, 38.
E-mail: binhi@kapella.gpi.ru

Ныне принято считать, что жидкая вода — это совокупность молекул воды, объединенных водородными связями в единую сеть, обладающую множеством дефектов, нарушающих целостность молекул [1]. В рамках этой картины образец жидкой воды представляет единую молекулу, образованную атомами кислорода и водорода. Большинство из атомов объединены ковалентно в молекулы воды, но существует и часть из «обломков» О, ОН, Н, формирующих различные кислородно-водородные формы, АФК в том числе, и др., например, гидроксил-радикал, всего около 15 форм.

Известно около 40 реакций, реагенты и продукты которых есть исключительно кислородно-водородные формы. Среди них имеются как очень быстрые, так и очень медленные реакции, что объясняет сложность процессов релаксации жидкой воды.

Помимо этих химических превращений постоянно происходит протонный обмен: кислородно-водородные молекулы, имеющие в составе атомы водорода, способны обмениваться ими с другими молекулами. Протоны жидкой воды, поэтому, в значительной мере обобществлены, образуют подсистему, обладающую высокой подвижностью. Существованием этой подсистемы в высокочистой воде определяется ее электропроводность; последняя не может быть объяснена, если считать, что вода — это совокупность инертных молекул воды.

Таким образом, жидкая вода представляет собою не только «бульон» из реагирующих между собой кислородно-водородных молекул, плавающих в материнской матрице химически инертных молекул, но по сути дела является единой субстанцией, постоянно действующим химическим реактором, вовлекающим в реакции и сам «растворитель». Например, скорости реакций кислородно-водородных форм зависят от рН. Все это следствие интенсивного протонного обмена. За исключением относительно стабильных кислородных форм и малоактивного Н₂, остальные молекулы, включая молекулы воды, существуют лишь как виртуальные образования с временем жизни порядка времени диэлектрической релаксации в воде.

Следствием существования в определенном выше смысле независимой протонной или водородной подсистемы в жидкой воде является и предполагаемая возможность изменения ее стехиометрического состава [2].

«Стехиометрия» в широком смысле слова — это пропорции количеств различных атомов, входящих в молекулу или химическое соединение, хотя в химической кинетике термин относят и к пропорциям реагентов, обеспечивающим протекание реакций. Здесь термин использован в его прямом смысле, как указание на то, что вещество жидкой воды может содержать атомы водорода и кислорода в пропорциях, отличающихся от идеальной пропорции 2:1, свойственной отдельной молекуле воды.

Считая образец жидкой воды единой молекулой, ее состав можно изобразить формулой Н_nО_m, где *n*, *m* — большие числа, такие, что $n \approx 2m$. Условно, в пересчете на одну молекулу, состояние образца можно записать в виде



где параметр $x = n/m - 2$ имеет смысл относительного отклонения стехиометрического состава образца от идеальной пропорции 2:1 и, ввиду огромности *n* и *m*, является фактически действительным числом. Отклонение связано либо с избытком протонов, $x > 0$, либо с их недостатком, $x < 0$.

Понятие «стехиометрия воды» в русскоязычной литературе отсутствует, англоязычный же термин water stoichiometry употребляется редко и только для обозначения переменного количества молекул воды в каком-либо соединении. Термин «протонирование воды» употребляется также эпизодически и только в смысле закисления раствора каким-либо сильным химическим донором протонов. Возникает вопрос: является ли понятие стехиометрии воды сколько-нибудь важным для физики и химии воды? — В докладе представлены соображения, указывающие на существенность этого понятия.

На примере электролиза воды в электролизере с полупроницаемой мембраной, разделяющей области катода и анода, рис.1, рассмотрены следующие вопросы. Реально ли

отклонить x от нуля? Что считать существенным отклонением? Каково равновесное значение x ? Можно ли измерить x ? Связаны ли pH и x ?

Проведенный анализ и сопоставление его результатов с данными экспериментов по электролизу воды в электролизерах с мембраной, показывает, что x является самостоятельной величиной, а pH может с ней коррелировать. На это же указывает и наблюдаемый разброс в значениях pH дистиллированной и других видов высокочистой воды, который не имеет ясного происхождения. Так, стандартами высокочистой воды регламентируется ее удельная электропроводность, а не pH, измеряемый альтернативным образом.

Нарушение стехиометрии воды происходит за счет сложных процессов ионизации на мембране и выделения газов H_2 и O_2 на катоде и аноде.

В отсутствие мембраны ионы гидроксидов OH^- движутся к аноду, гидроксония H_3O^+ — к катоду. В силу специфического эстафетного механизма движения гидроксидов и гидроксония фактически имеет место лишь поток протонов H^+ к катоду. Он компенсирует потерю протонов на катоде в виде молекулярного водорода. Уход протонов из аналита компенсируется выделением соответствующего количества молекулярного кислорода на аноде. Нарушений стехиометрии не возникает.

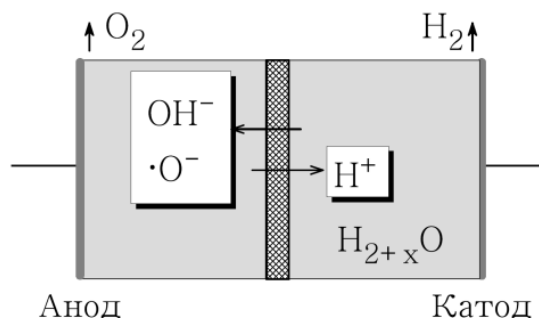


Рис.1. Образование метастабильных состояний воды с измененной стехиометрией в электролизере с мембраной

Наличие полупроницаемой мембраны меняет ситуацию. Поток протонов, который бы поддерживал пропорцию 2:1 в отсутствие мембраны, уменьшен за счет того, что теперь часть заряда переносится ионами кислорода, электронами и ионами гидроксидов, возникающими вследствие процессов ионизации в мембране. Теперь поток протонов не может полностью компенсировать потерю водорода на катоде и катодит постепенно обедняется протонами, т.е. $x_c < 0$. Соответственно, анолит протонами обогащается. Быстрое выделение газов на электродах не способно компенсировать разбаланс, поскольку это единая электрохимическая реакция. Она обеспечивает выделение в виде газов по одной молекуле воды на каждые два прошедших электрона, т.е. сохраняет стехиометрию только суммарного объема фракций. Оценки требуют вклад газообразования на мембране.

Нестехиометрическая вода имеет особенность релаксации к состоянию $x = 0$, или к состоянию с близким к нулю равновесным значением x — особенность, связанную с тем, что для этого требуется перенос массы. Полная релаксация метастабильного состояния к равновесному значению x затруднена, так как может осуществляться только за счет газообмена на поверхности воды. В закрытом сосуде скорость релаксации определяется проницаемостью стенок сосуда для водорода.

Рассмотрены стехиометрический состав и характер релаксации анолитной и катодитной фракций воды, способы экспериментального обнаружения предполагаемых нарушений стехиометрического состава воды, возможное влияние x на pH и водородный потенциал, возможные магнитные эффекты [3].

RELAXATION OF WATER STATES WITH ALTERED STOICHIOMETRY

V.N. Binhi

A.M. Prokhorov General Physics Institute RAS, 119991, Russian Federation, Moscow, 38 Vavilov St. E-mail: binhi@kapella.gpi.ru

Литература

1. Маленков Г.Г. Структура и динамика жидкой воды. Журнал структурной химии, 47, №S, S5–S35, 2006.
2. Бинги В.Н. Дефекты структуры жидкой воды в магнитном и электрическом полях. Биомедицинская радиоэлектроника, №2, 7–16, 1998.
3. Бинги В.Н. Принципы электромагнитной биофизики. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2011. 592 стр.