

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ТРАНСФОРМАЦИИ ИПРИТА В ЭМУЛЬГИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ

Ю.Ю. Гончаренко

Севастопольский национальный
университет ядерной энергии
и промышленности
г. Севастополь, ул. Курчатова, 7

В работе рассматриваются свойства морской воды и её взаимодействие с поверхностями твердых тел. Показано, что результат взаимодействия – деструкция твердых тел, которая приводит к трансформации иприта в эмульгированное состояние.

Введение. Вопросы предупреждения чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера – одна из составных частей обеспечения национальной безопасности Украины [1]. Решением этой задачи заняты и ученые, и инженеры-экологи, и специалисты служб гражданской защиты и другие административные структуры [2]. Черноморское побережье – это зона массового отдыха украинских и зарубежных граждан, однако на морском дне имеются захоронения боевых отравляющих веществ, а именно иприта. Долгие годы он считался не опасным, так как при температуре ниже четырнадцати градусов находится в твердом агрегатном состоянии. Особенность Черного моря состоит в том, что на глубине более сорока метров располагается холодный промежуточный слой, где температура в течении года не превышает 8-10°C [3]. Тем не менее морская среда является агрессивной и возможны различные сценарии развития чрезвычайных ситуаций при попадании отравляющего вещества кожно-нарывного действия – иприта в морскую воду. В связи с этим исследование вопросов трансформации иприта в морской воде является актуальной научной задачей.

Постановка цели и задач научного исследования. Целью данной работы является исследование закономерностей

трансформации иприта в твердом агрегатном состоянии в морской воде. Для достижения поставленной цели необходимо, во-первых, проанализировать некоторые свойства морской воды, во-вторых, рассмотреть взаимодействие водной среды с поверхностью твердых тел, в частности, иприта.

Свойства морской воды. Вода – соединение с весьма сложными физико-химическими свойствами, которые оказывают главное влияние на её поведение при взаимодействии с другими веществами. Молекула воды состоит из двух одновалентных ионов водорода и одного двухвалентного иона кислорода и представляет собой диполь – тело с двумя полюсами, несущими заряды противоположенного знака. Вследствие этого молекулы воды способны вступать в связь как между собой, притягиваясь один к другому полюсами с зарядами противоположенного знака, так и с другими телами, положительно или отрицательно заряженными ионами. В этом случае принято говорить о так называемой гидратации ионов, которая состоит в том, что дипольные молекулы воды, притянутые ионом, обладающим зарядом того или иного знака, образуют вокруг него водную гидратационную оболочку.

Строго говоря, под гидратацией понимают всю сумму энергетических и структурных изменений, происходящих в системе в процессе перехода газообразных и твердых молекул и ионов в жидкую среду с образованием раствора определенного состава. Наблюдая совокупность изменений при гидратации ионов, можно видеть, что они связаны как с переходом из газообразного или твердого состояния в раствор, так и с различными видами взаимодействий: ион-растворитель, растворитель-растворитель, ион-ион. При этом гидратация рассматривается не как связывание ионами молекул растворителя, а как действие ионов на трансляционное движение ближайших к ним молекул растворителя. Гидратация ионов приведет к образованию вокруг иона равномерной оболочки из молекул воды. Подобная картина может быть только у изотропных одноатомных ионов. Многоатомные ионы в

большинстве случаев являются анизотропными.

Процессы распределения и перераспределения воды в растворах очень сложны (морская вода – это солевой раствор) и непрерывно меняются при изменении концентрации (солености), температуры и других факторов. Имеются экспериментальные данные, что ионы Na^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} и другие способствуют упорядочению структуры воды вокруг иона, другие, например, K^+ , Cl^- , NO_3^- , наоборот, деформируют положение окружающих молекул воды. Тем не менее, все ионы, будучи заряженными частицами, имеют тенденцию притягивать и ориентировать находящиеся вокруг них дипольные молекулы воды. Степень проявления этой тенденции зависит от размера заряда и электронной конфигурации иона. Уже при комнатной температуре молекулы воды образуют динамическую сетку за счет водородных связей, и возникающие здесь межмолекулярные силы намного больше, чем в других жидкостях. Вода также обладает способностью к диссоциации (расщеплению на противоположно заряженные ионы водорода H^+ и гидроксила OH^- , то есть к ионизации). При связывании одного из этих ионов каким-либо другим веществом нейтральная вода может стать кислой (преобладание положительных ионов водорода) или щелочной (преобладание гидроксильных ионов). Если в растворе их одинаковое количество, то он нейтральный.

Взаимодействие водной среды с поверхностью твердых тел. Существует водородный показатель pH для определения кислотности и щелочности воды или раствора. Если pH равно 7 (семи), то раствор нейтрален. Величина pH оказывает значительное влияние на форму существования ионов в растворе. Например, при pH 7,6 бериллий может находиться в растворе в виде ионов Be^{2+} и $\text{Be}(\text{OH})^+$, а при pH 8,2 – преимущественно в виде молекулы $\text{Be}(\text{OH})_2$. В зависимости от формы элементов в растворе меняется степень их гидратации, а вместе с ней интенсивность взаимодействия с молекулами воды. Экспериментально установлено, что pH раствора на границе раздела (раствора и твердого тела) мо-

жет отличаться от значения pH в объеме раствора. Он может отличаться на 1-2 единицы, то есть различие в концентрации водородных ионов может достигать двух порядков. При абсорбции воды на поверхности ионных твердых тел образуются гидроксильные группы OH . На чистой поверхности (однородной) большинства твердых тел после формирования первого ионного слоя начинается притяжение воды. Поверхность ионного твердого тела покрывается слоем полярных молекул, которые могут ориентироваться таким образом, чтобы нейтрализовать поверхностные электрические поля.

Установлено, что вода вблизи поверхности ионного твердого тела отличается по своим свойствам от объемной жидкости: растворяющей способностью, температурой замерзания, электрической проницаемостью, теплопроводностью и др.

В микроскопическом подходе необходимо знать вид потенциальной энергии взаимодействия между молекулами. Когда молекулы расходятся на большие расстояния, они не взаимодействуют, а потенциальная энергия, как и сила взаимодействия между молекулами, стремится к нулю. При сближении молекул их электронные облака искажаются таким образом, что полная энергия уменьшается, в результате чего возникает сила притяжения, заставляющая молекулы сближаться. Если же расстояние между ними составит порядка одного молекулярного диаметра, вследствие перекрывания электронных облаков между ними начинают действовать силы отталкивания. Равновесие с минимальной энергией также достигается в том случае, когда силы притяжения и отталкивания уравновешены. Следовательно, функция потенциальной энергии имеет только одну точку минимума энергии. Объясняется это тем, что система многих молекул не является простой механической системой, а их энергия – не единственная величина, влияющая на свойства системы. Система молекул подчиняется законам статистической физики, для которых важную роль играет температура и мера беспорядка системы – энтропия.

Простая механическая система, такая как шар, скатившийся со склона горы, постоянно занимает состояние с минимальной энергией, называемое дном долины. Аналогично этому две изолированные молекулы всегда стараются принять положение с минимальной потенциальной энергией. Термодинамическая система, однако, приближается к состоянию с минимумом потенциальной энергии. Свободная энергия A равна разнице между энергией E и температурой T , умноженной на энтропию Ξ_h , то есть термодинамическая система управляет уравнением:

$$A = E - T \cdot \Xi_h. \quad (1)$$

Таким образом, при малых температурах потенциальная энергия молекул вносит большой вклад в свободную энергию, что соответствует твердому телу. При более высоких температурах доминирующее влияние оказывает энтропия системы. Это необходимо для описания жидкостей в рамках микроскопического подхода, когда, с одной стороны, молекулы отличаются относительной беспорядочностью расположения, а с другой — высокие плотности обуславливают сильное молекулярное взаимодействие. Схема взаимодействия между поверхностью твердого тела и водной средой проиллюстрирована на примере модели ограниченного объема воды (рис. 1).

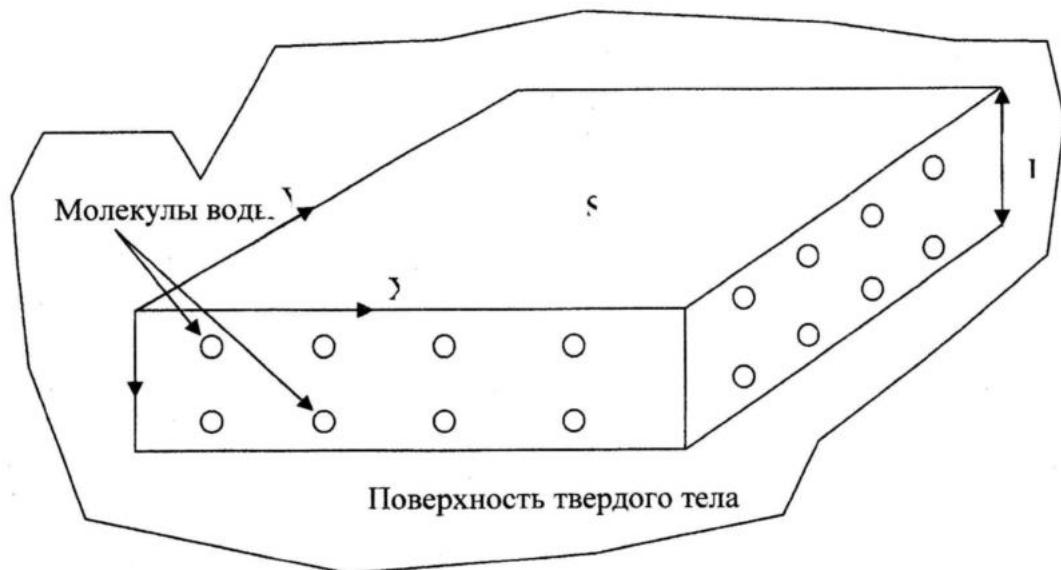
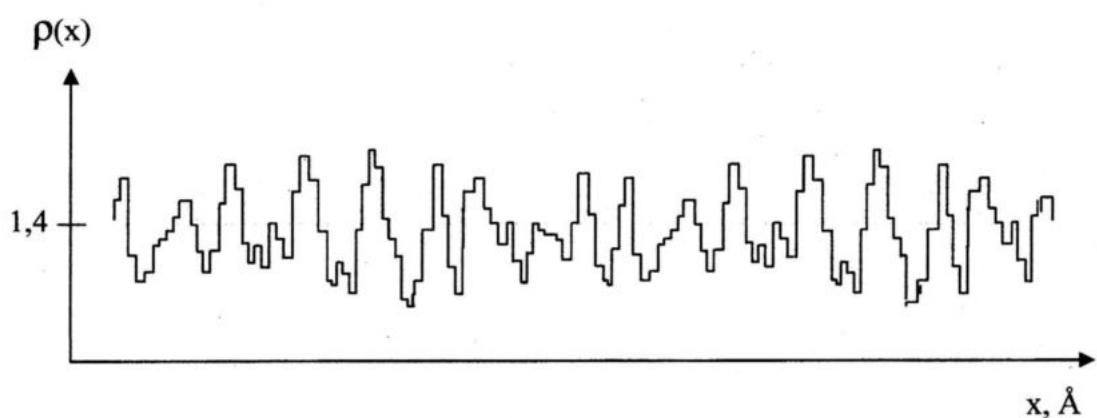
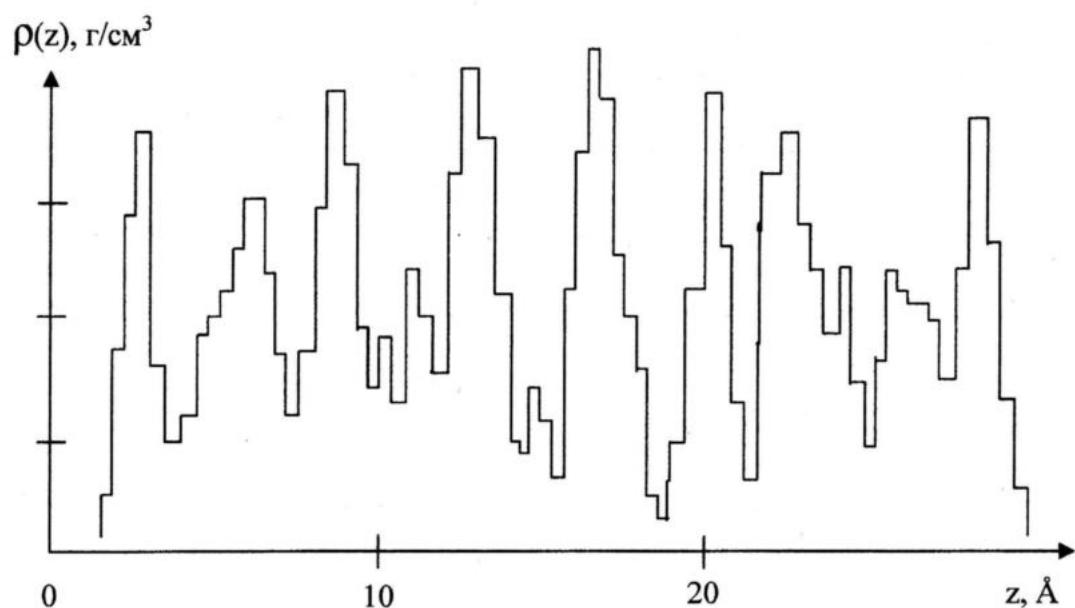


Рис. 1. Схема ограниченного объема

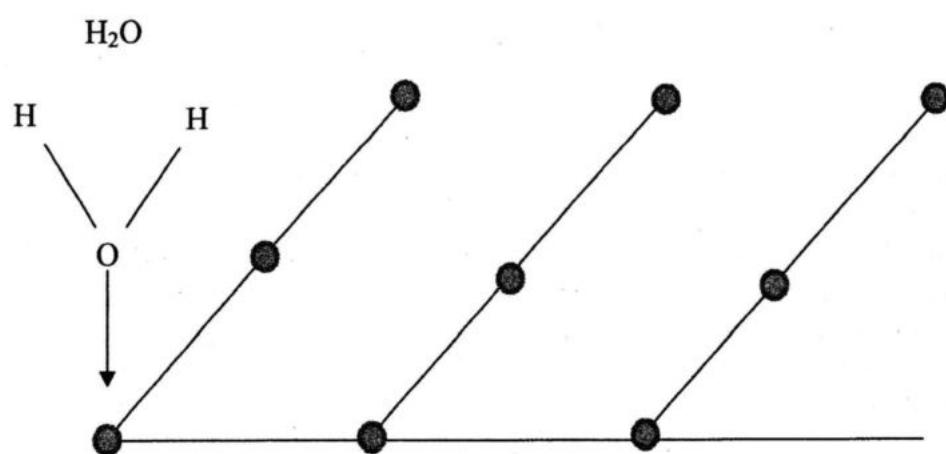
Здесь схематично показан участок соприкосновения поверхности твердого тела площадью S с водной средой. Толщина слоя соприкосновения гораздо меньше расстояний по осям X и Y , определяющим площадь участка соприкосновения. В связи с дискретностью строения жидкости, описанной ранее, структура микроплотности в пленке воды определяется силами отталкивания и

представляет собой осциллирующие (колеблющиеся) функции плотности, затухающие на некотором расстоянии от твердой подложки (рис. 2).

Исходя из этого, водный слой, соприкасающийся с поверхностью твердого тела, можно представить в виде ячеистой структуры, узлы которой определяются положением молекул воды, как показано на рис. 3.



Р и с. 2. Локальная плотность молекул водной пленки:
 (а) – вдоль ограниченного направления, (б) – фон по неограниченному направлению.



Р и с. 3. Схема ячеистой структуры слоя соприкосновения

Подобная структура приводит к эффекту, который называют всаливанием других молекул водными растворами, содержащими ионы больших размеров. Органические ионы, например, сливочного масла или маргарина, способны разрушать не только первоначальную структуру воды, но и гидратные оболочки неорганических ионов, создавая новую структуру раствора, при этом, как показывают экспериментальные исследования, каждые 10^{-12} - 10^{-11} сек. в воде чередуются поступательные и вращательные движения, что приводит к обмену молекул воды в пограничном слое и их гидратных оболочек с ионами твердого вещества, которые отрываются от него. Скорость этого обмена составляет порядка 10^{-4} - 10^{-6} сек. Такой промежуток времени может показаться слишком коротким, однако в масштабе молекулярных событий он достаточно велик, поскольку в миллиард раз превышает период колебаний нормальной молекулы. В дальнейшем поверхность твердого тела становится пористой. Это приводит к эффекту расклинивания давлением, которое вызывает отделение частиц твердого вещества с поверхности. Подобная картина наблюдается и с кристаллическими, и с аморфными твердыми веществами. В первом случае это можно проиллюстрировать на процессе коррозии металлов. Находясь в воде, металлическая поверхность становится шероховатой, затем под эффектом расклинивания становится хрупкой (разъедается снаружи и изнутри). Во втором случае, когда вода взаимодействует с аморфным твердым веществом, например, маргарином, то его поверхность также становится шероховатой, затем оно расклинивается (распадается) на мелкие составляющие. Безусловно, во втором случае процесс деструкции проходит гораздо быстрее (примерно в 10^2 - 10^3 раз).

Все выше описанные процессы происходят в ограниченном объеме водной

среды. В реальных условиях добавляется механическое воздействие водной среды, вызванное динамическими процессами, протекающими в ее толще, например, мелкомасштабная турбулентность, внутренние волны, акустическое воздействие, вызванное шумами проходящих мимо судов и т.д., что ускоряет процесс коррозии кристаллических и распад аморфных твердых веществ. Необходимо также отметить, что мелкие (даже микроскопические) составляющие твердого аморфного вещества при динамическом воздействии приходят в хаотическое движение, и муть, поднятая со дна, образует динамическую эмульсию.

В открытых источниках результаты исследований процесса деструкции иприта в твердой фазе, к сожалению, отсутствуют. Но поскольку он является аморфным твердым веществом, с большой степенью достоверности можно допустить, что процессы протекают также, как и с другими аморфными твердыми веществами.

Вывод. Одним из главных свойств морской воды является возможность деструкции (разрушения) твердых тел, которая протекает быстрее под действием динамических процессов, происходящих в море. Иприт в твердой фазе является твердым аморфным веществом и при взаимодействии с морской водой распадается на мелкие и микроскопические составляющие, которые при динамическом воздействии образуют эмульсию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дивизинюк М.М. Акустические поля Черного моря. – Севастополь: Гос. Океанариум, 1998. – 352 с.
2. Шлейкин В.В. Физика моря. – М.: наука, 1968. – 1083 с.
3. Физика океана / Под ред. Ю.П. Доронина. – Л.: Гидрометеоиздат, 1978. – 296 с.