

ФІЗИКА ТА ХІМІЯ

УДК 546.212;538.6

Кочмарський В. З., к.ф.-м.н., професор (Національний університет водного господарства та природокористування, Фізико-технологічна лабораторія водних систем, м. Рівне)
E-mail: orest-kr@ukr.net

ВПЛИВ МАГНІТНОГО ПОЛЯ НА РЕАКЦІЇ У ВОДНИХ РОЗЧИНАХ

Аналізуються умови, за яких можливий вплив магнітного поля на реакції у рідинах. Магнітних ефектів у хімічних реакціях, зв'язаних зі спіновими моментами, можна очікувати в реакціях за участю радикальних пар, які мають великі Δg або з великим значенням енергії НТВ та достатньо повільною молекулярною динамікою. Наводяться результати [2] син глет-триплетної еволюції пари в комірці реакції під дією поля та її вплив на хід реакцій з участю радикалів. Вплив магнітного поля на кристалізацію CaCO_3 можна пояснити утворенням перехідного комплексу внаслідок радикального механізму депротонізації іона $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$.

Ключові слова: магнітні ефекти, спінові моменти, син глет- триплетна еволюція радикальної пари, радикальний механізм депротонізації іона HCO_3^- .

Магнітні властивості водних розчинів визначаються елементарними магнітними моментами електронів та ядер, що входять у склад їх структурних одиниць, а також магнітними моментами завислих колоїдних частинок у феромагнітному та суперпарамагнітному станах. Суттєвий вплив на магнітні ефекти в хімічних реакціях має молекулярна динаміка компонентів, яка на макрорівні характеризується в'язкістю середовища.

Основний ефект дії магнітного поля на процеси, що можуть відбуватися у фізико – хімічних системах, пов'язаний з пониженням симетрії простору від сферичної до аксіальної і дії магнітного поля на анізотропні системи, якими є мікроскопічні та макроскопічні магнітні моменти. Нижче розглядаються конкретні механізми дії магнітного поля на процеси у водних розчинах.

1. Мікроскопічні магнітні моменти та їх роль в реакціях

Відомо [1], що електрони та нуклони володіють власним механічним моментом імпульсу – спіном. Наприклад, спін електрона та протона такий

$$S = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \quad \hbar = \frac{h}{2\pi}, \quad (1)$$

s – спінове квантове число, для електрона та протона воно рівне $1/2$; h – стала Планка.

Для ядер спінове квантове число може змінюватися від 0 до $N/2$, N – число нуклонів у ядрі, приймаючи як цілі, так і дробові значення. Проекція спіну на виділений напрям (наприклад, зовнішнього магнітного поля) теж дискретна

$$S_z = \hbar m, \quad (2)$$

для електронів та протонів $m = \pm 1/2$. Отже, спін не фіксується у просторі, а прецесує, див. рис. 1, відносно виділеного напрямку (аксіальна симетрія) з кутом прецесії

$$\cos \theta = \frac{S_z}{S}. \quad (3)$$

Для електронів та протонів існують дві проекції спіну – вздовж і проти напрямку поля, кажуть, що мультиплетність таких частинок рівна двом (допустимі два стани з різними проекціями спіну на виділений напрям). Взагалі ж мультиплетність іонів чи молекул дається виразом

$$M = 2S + 1. \quad (4)$$

Наприклад, молекули кисню мають $S = 1$, відповідно їх мультиплетність рівна 3 , а магнітне квантове число $m = 0, 1, -1$. Такий набір станів називають **триплетом**. Якщо частинка має спін $S = 3/2$, то набір її 4 -х станів називають **квартетним**.

Сумарний спін двох радикалів може бути рівним 0 та 1 . Отже, спіновий стан радикальної пари може бути триплетним ($S = 1$) чи синглетним ($S = 0$). Сумарний спін молекули кисню та радикала може бути рівним $1/2$ або $3/2$. Тобто система їх станів може бути дублетом або квартетом. З механічним моментом частинок пов'язаний магнітний момент. Для електрона

$$\mu_e = -g(\mu_B/\hbar)S, \quad (5)$$

μ_B – магнетон Бора, g – **гіромагнітне відношення** (відношення магнітного моменту до механічного).

Для вільного електрона $g = 2$, а для радикалів змінюється в межах від 1.9 до 2.2 завдяки домішкам орбітального моменту. Різними значеннями проекцій механічного моменту на напрям зовнішнього магнітного поля відповідають різні проекції магнітного моменту, а саме

$$\mu_{ez} = -g \mu_B m. \quad (6)$$

Відповідно, енергії електрона в магнітному полі теж різні

$$E = \mu_{ez}H.$$

Набір енергій, що відповідає одному мультиплету, називають **зеємановськими енергетичними станами**. Переходи між електронними спіновими станами фіксуються методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР), а між ядерними – ядерного магнітного резонансу (ЯМР).

Зауважимо, що в елементарних актах хімічних реакцій повинні виконуватися **закони збереження енергії, імпульсу та моменту імпульсу**. Наслідком перших двох законів є виникнення проміжного збудженого стану продуктів реакції і передача надлишку енергії та імпульсу третім частинкам для переходу продуктів реакції в основний стан, а дія закону збереження моменту імпульсу полягає у **збереженні повного спіну реагуючих частинок** і відповідною перебудовою електронних оболонок атомів, задіяних у хімічній реакції.

Зокрема, при зустрічі двох радикалів, які сформували стан з $S = 1$ (триплет), неможливе утворення продукту реакції з $S = 0$ (синглет). Такі продукти можуть утворитися лише з синглетних станів. Проте, якщо реакція відбувається у конденсованому середовищі і за час реакції $T = 10^{-13} - 10^{-14}$ с завдяки взаємодії з третіми частинками чи зовнішнім магнітним полем, у парі радикалів відбувається перехід $T \rightarrow S$ (**триплет – синглет**), то така зредукована пара здатна до реакції з утворенням синглетного стану.

Сформулюємо умови [2], при яких спін початкової пари може змінитися в процесі реакції:

1. Перед реакцією **повинен сформуватися стан, у якому сумарний спін може бути різним** (пара в комірці реакції).

2. В парі повинно бути декілька спінових станів, між якими можливі переходи.

3. За **час реакції** в парі повинні бути **магнітні взаємодії**, які можуть викликати **переходи зі зміною спінового стану пари**.

Такими взаємодіями можуть бути спін – орбітальна, дипольна електронна взаємодія, електронна зеєманівська та електронно-ядерна (надтонка) взаємодії.

4. Пара повинна існувати достатньо довго для того, щоб магнітні взаємодії могли викликати переходи між різними спіновими станами. За порядком величини цей час повинен бути співмірним з оберненою величиною до енергії взаємодії, що викликає перехід. Наприклад, для поля з напруженістю 80 А/м час переходу складає $(gH)^{-1} \approx 3 \cdot 10^{-7}$ с, що відповідає часу переходів ЕПР.

5. Важливо, щоб обмінна взаємодія між електронами партнерів пари була слаба, або співмірна з величиною магнітної взаємодії, що індукує переходи у парі. Ця взаємодія визначає рівні енергій спінових станів пари, тобто віддаль між синглетом і триплетом, дублетом і кваттетом і т.д. Так, спінові стани повинні бути майже виродженими, або віддаль між ними не повинна бути набагато більшою, ніж енергія магнітних взаємодій. Інакше ймовірність переходів між спіновими станами мала і кажуть, що обмінна взаємодія «заморожує» спіни.

Якщо перелічені умови виконуються, то спін в реагуючих частинок може змінюватися і це, за певних умов, супроводжується магнітними ефектами в хімічних реакціях.

Розглянемо реакцію $D + D$ (рекомбінація та диспропорціювання радикалів) [2]. Ця реакція вибрана через такі причини:

1. Хімічні реакції за участю радикалів достатньо поширені.
2. В радикальних парах електрон – електронні взаємодії слабкі, тому можна знехтувати спін – орбітальною та дипольною взаємодіями і обмежитися зєманівською та надтонкою взаємодіями.
3. Магнітні ефекти найяскравіше проявляються саме в реакціях за участю радикалів.

Для конкретності, слідуючи [2], розглянемо радикальну пару, в якій один з радикалів R_1 має лише одне магнітне ядро (протон), а

другий радикал R_2 не має таких ядер. Енергія першого радикалу в магнітному полі рівна $E_1 = g_1\mu_B H$, а другого $E_2 = g_2\mu_B H$. Нехай у першому радикалі є надтонка взаємодія електрона з протоном, з енергією $E_{HT} = a \cdot m$, a – константа надтонкої взаємодії (НТВ), m – проекція спіну на напрям магнітного поля. Схема орієнтації спінів показана на рис. 1. Зміст позначень на рис. 1 очевидний. Енергетичні рівні S та T – станів представлені на рис. 2. В сильному полі рівні T_+ , T_- та T_0 віддалені, в слабкому – майже вироджені. Обмінна енергія, тобто синглет-триплетне розщеплення $2J$, мусить бути малою, оскільки це зумовлює ефек-

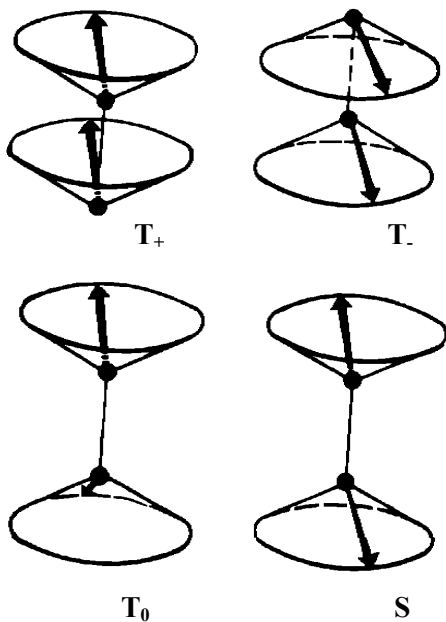


Рис. 1. Схема орієнтації електронних спінів у радикальній парі

тивну триплет – синглетну еволюцію пари (в радикальних парах ця умова виконується).

Ймовірність триплет-синглетного переходу p_{T-S} пропорційна до квадрату матричного елемента, розрахованого на спінових функціях S і T станів зі спін – гамільтоніаном H,

$$p_{T-S} \sim |\langle T|H|S \rangle|^2, \quad (8)$$

гамільтоніан H складається з енергій зеєманівської, обмінної та надтонкої взаємодій

$$H = g_1\mu_B H + g_2\mu_B H - J(1/2 + 2S_1 \cdot S_2) + aI \cdot S_1, \quad (9)$$

S_1, S_2 – спіни неспарених електронів першого та другого радикалів; I – спін протона; a – константа НТВ.

Результат розрахунку матричних елементів такий

$$\langle T_0|H|S \rangle = 1/2 \cdot (\Delta g\mu_B H + a \cdot m), \quad (10)$$

$$\Delta g = g_1 - g_2, \quad m = \pm 1/2 \text{ (для протона)}.$$

$$\langle T_+(-1/2)|H|S(+1/2) \rangle = -(1/8)^{1/2} a, \quad (11)$$

$$\langle T_-(+1/2)|H|S(-1/2) \rangle = (1/8)^{1/2} a. \quad (12)$$

З (11) та (12) бачимо, що **триплет-синглетні переходи** дозволені лише при існуванні НТВ і супроводжуються **переорієнтацією ядерного спіну** (завдяки виконання закону збереження проекції моменту імпульсу в електронно-ядерній системі).

Якщо радикальна пара взаємодіє з декількома ядрами, то спін – гамільтоніан має вигляд:

$$H = g_1\mu_B H + g_2\mu_B H - J(1/2 + 2S_1 S_2) + \sum a_i I_i S_i + \sum a_j I_j S_j. \quad (13)$$

I_i, I_j – спіни відповідних ядер в першому та другому радикалах. Відповідно, матричні елементи такі:

$$\langle T_0|H|S \rangle = 1/2 \cdot (\Delta g\mu_B H + \sum a_i m_i^a - \sum a_j m_j^b), \quad (14)$$

m_i^a, m_j^b – проекції ядерних спінів першого та другого радикалів.

Матричні елементи, що стосуються переходів $T \rightarrow S$ з гамільтоніаном (13) мають такий вигляд:

$$\langle T_+, m_i - 1|H|S, m_i \rangle = -(1/8)^{1/2} a_i [l_i(l_i + 1) - m_i(m_i - 1)], \quad (15)$$

$$\langle T_-, m_i + 1|H|S, m_i \rangle = (1/8)^{1/2} a_i [l_i(l_i + 1) - m_i(m_i + 1)], \quad (16)$$

з формул (15) та (16) випливає, що $T_{\pm} \rightarrow S$ переходи супроводжуються переорієнтацією ядерних спінів, при $T_- \rightarrow S$ переході ядерний спін зменшується ($m_i + 1 \rightarrow m_i$), а при $T_+ \rightarrow S$ переході зростає ($m_i - 1 \rightarrow m_i$).

Отже, ймовірність триплет – синглетного переходу залежить

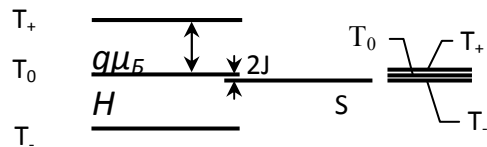


Рис. 2. Схема енергетичних рівнів радикальної пари. Зліва – сильне поле, справа – слабе

від наступних факторів:

1. Орієнтації ядерних спінів, тобто від величин m_i^a та m_j^b .

2. Енергії НТВ a і, відповідно, магнітного моменту ядра, оскільки

$$a = 8\pi/3\mu_e\mu_n|\psi(0)|^2,$$

μ_e , μ_n – магнітні моменти електрона та ядра, $|\psi(0)|^2$ – густина електронного спіну на ядрі.

3. Різниці зєєманівських енергій електронів $\Delta g\mu_B H$, тобто напруженості зовнішнього магнітного поля.

Перераховані фактори визначають фізичну суть та зміст магнітних ефектів в хімічних реакціях.

Можна показати [2; 4], що ймовірність народження молекул з **триплетних пар** становить $10^{-3} - 10^{-2}$, а для **синглетних 0.6-0.9**. Це значить, що у звичайній хімічній кінетиці можна знехтувати вкладом триплетних пар.

Отже в класичній кінетиці магнітні ефекти незначні і можна вважати, що спін в хімічних реакціях зберігається.

2. Вплив магнітного поля на радикаль

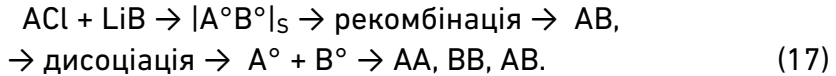
Раніше показано, що ймовірність народження синглетних пар внаслідок триплет-синглетної еволюції незначна порівняно з стандартним механізмом синглет-синглетної генерації молекул з реагуючих радикальних пар. Проте у випадку **конкуренції реакцій рекомбінації та дисоціації радикальних пар**, навіть незначна зміна швидкості прямої чи зворотної реакцій, може мати макроскопічні наслідки і приводити до експериментально значимих результатів.

Магнітне поле може впливати на $T \rightarrow S$ еволюцію радикальної пари двома каналами:

1. Завдяки різниці g-факторів радикалів, див. (10) та (14), член $\Delta g\mu_B H$.

2. У слабких полях $T \rightarrow S$ еволюція відбувається за участю всіх синглетних станів (T_+ , T_- , T_0), а в сильних полях стани T_+ , та T_- виключаються з $T \rightarrow S$ еволюції. Саме цей факт і є другим каналом впливу поля на швидкість реакції. Він працює лише тоді, коли переходи зі станів T_+ та T_- в S стан є важливими для синглет-триплетної еволюції, а це має місце у випадку сильної НТВ в радикалах, оскільки вона є причиною таких переходів, див. (11), (12) та (15) і (16).

Вплив магнітного поля на реакції такого типу вперше був досліджений Моліним, Сагдєєвим та Саліховим [4] в рідкофазних реакціях фторзаміщених бензилхлоридів з бутиллітієм.



A° – радикали: $\text{C}_6\text{F}_5\text{C}^\circ\text{H}_2$, $n - \text{F} - \text{C}_6\text{H}_4\text{C}^\circ\text{H}_2$, $(\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}^\circ\text{H}$; B° – радикал C_4H_9 . Попередником продуктів є синглетна пара $|\text{A}^\circ\text{B}^\circ|_S$. Співвідношення продуктів рекомбінації в комірці та поза коміркою $[\text{AB}]/[\text{AA}]$ залежить від магнітного поля, див. рис. 3.

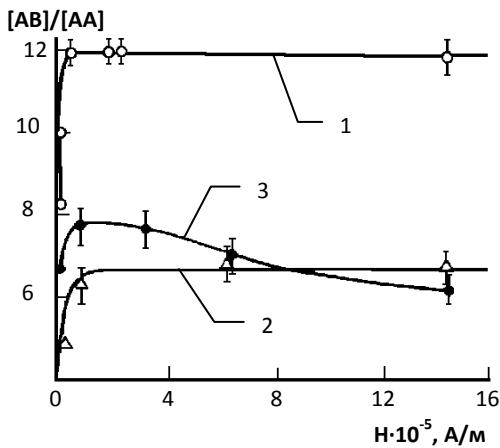


Рис. 3. Залежність відношення концентрацій $[\text{AB}]/[\text{AA}]$ від напруженості магнітного поля в реакції бутилітію з пентафторбензилхлоридом, крива – (1), n – фтор бензилхлоридом – (2) та декафтордифенілхлорметаном – (3), з роботи [4]

З рисунку бачимо, що залежність від поля цього співвідношення повністю узгоджується з висновками теорії $S \rightarrow T$ еволюції. Справді, з ростом напруженості поля канали $S \rightarrow T_+$ та $S \rightarrow T_-$ відключаються і ймовірність перетворення синглетної пари в триплетну зменшується, що збільшує ймовірність конкуруючої реакції рекомбінації з виходом $[\text{AB}]$ -продукту.

Вплив поля значний лише для фторзаміщених бензилхлоридів. В цьому випадку реагують фторзаміщені бензильні радикали у яких велика НТВ з ядрами ^{19}F . В реакції з бензилхлоридом ефект поля відсутній оскільки в радикалі $^\circ\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ енергія НТВ з протонами набагато менша ніж НТВ у фторованих радикалах.

Як видно з рис. 3 (криві 1 та 2), ефект поля досягає границі при низьких напруженостях поля, що зв'язане з тим, що в парі $|\text{A}^\circ\text{B}^\circ|_S$ різниця $\Delta g = 0$ і синглет-триплетна еволюція завдячує лише НТВ, яка виключається, коли рівні T_+ та T_- розходяться (під впливом поля).

Цікавим є хід реакції декафтордифенілхлорметану $[\text{A}^\circ = (\text{C}_6\text{F}_5)_2\text{C}^\circ\text{H}]$, у цьому випадку відношення $[\text{AB}]/[\text{AA}]$ проходить через максимум, див. рис. 3 (крива 3). Механізм такої поведінки такий: спочатку, при рості напруженості поля, відключаються канали $S \rightarrow T_+$ та $S \rightarrow T_-$ еволюції пари, що зменшує ймовірність дисоціації і тому відношення компонент росте. Проте в цій парі $\Delta g \neq 0$ і з ростом поля збільшується швидкість $S \rightarrow T_0$ еволюції через збільшення різниці

зеєманівських енергій $\Delta g_{\mu\text{B}}\text{H}$, що призводить до росту ймовірності дисоціації пари.

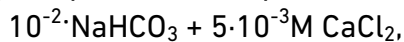
Зауваження. Особливістю щойно розглянутих реакцій є утворення комплексів радикалів з асоціатами бутиллітія (гексамерів та тетраметрів). Закомплексовані радикали мають низьку молекулярну рухливість і, відповідно, повільну молекулярну динаміку, що сприяє більш повній $S \rightarrow T$ – еволюції і збільшує магнітні ефекти. Аналогічно повинна впливати в'язкість розчинника. Це знайшло своє експериментальне підтвердження – у нев'язких розчинниках вплив поля не помітний. Проте у дуже в'язких розчинниках час життя пари стає довгим, а $S \rightarrow T$ еволюція періодичною і зворотною.

Отже, магнітних ефектів у хімічних реакціях завдяки мікроскопічним магнітним моментам можна очікувати в реакціях з участю радикальних пар, що мають великі Δg , або з великим значенням енергії НТВ та повільною (але не дуже) молекулярною динамікою.

Вплив макроскопічних магнітних явищ (сил Лоренца, магнітної анізотропії колоїдних часток та процесів їх агрегації в магнітному полі) на фізико-хімічні процеси в рідкофазних середовищах розглянуто в роботі [5], і тому тут не аналізуються.

3. Вплив магнітного поля на кристалізацію CaCO_3

В роботі [6] досліджувався вплив магнітного поля на процес кристалізації CaCO_3 з перенасичених розчинів



приготованих на деіонізованій воді, які насичувалися перед початком експерименту діоксидом вуглецю (CO_2) до $\text{pH} = 6.0$. Умови експерименту див. в [6].

Для отримання перенасичення у вимірну комірку дозувався розчин $0,5\text{M NaOH}$. В процесі вимірювання в комірці підтримувалася стала температура $(25 \pm 0.1)^\circ \text{C}$. Почергово через вимірну комірку пропускалися омагнічений та неомагнічений розчини. В діапазоні $\text{pH} = 7,8 \div 8,0$ відбувалася масова кристалізація CaCO_3 , що супроводжувалася ростом концентрації іонів водню та зміною Eh системи. Зміни параметрів системи фіксувалися з дискретністю $\Delta t = 17\text{c}$ автоматизованим комплексом АКВА. Загалом виконано декілька серій по 10 дослідів з омагніченою та неомагніченою системою.

Результати, усереднені по 10-ти вимірюваннях як з омагніченою, так з неомагніченою системами, показані на рис. 5 і 7. Зокрема порівняння концентрацій іонів водню в омагніченому Hm^+ та неомагніченому H^+ розчинах представлені на рис. 5.

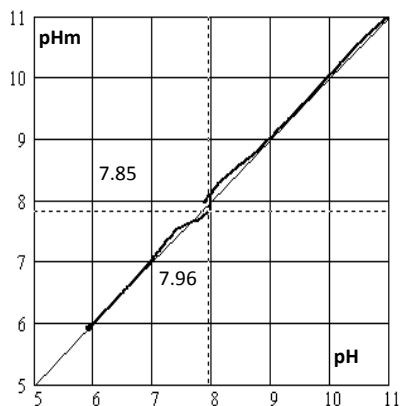


Рис. 4. Діаграма "pHm - pH".
Цифри відповідають даним
рН у точці перетину ліній

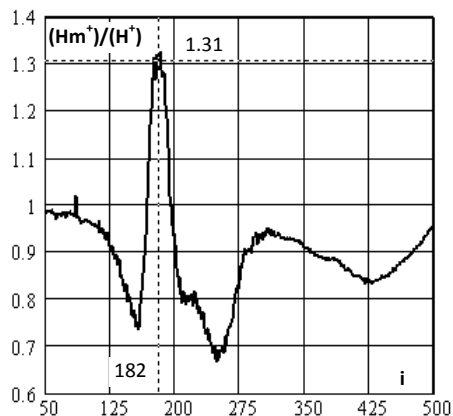


Рис. 5. Відношення концентрацій
протонів омагніченої та неомагні-
ченої маточних систем залежно
від номеру виміру

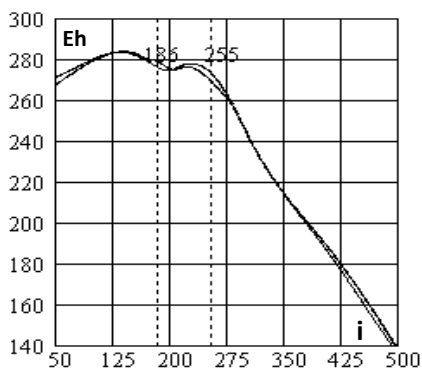


Рис. 6. Залежність Eh від номе-
ра (часу) виміру для омагніче-
ного та неомагніченого розчи-
нів. Точки $i = 185$ та 255 відпо-
відають максимальній різниці Eh
для цих розчинів

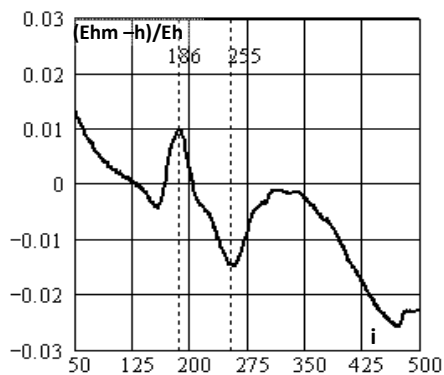
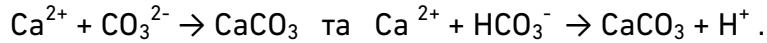


Рис. 7. Відносна зміна Eh омагні-
ченого та неомагніченого роз-
чинів у процесі кристалізації

На рис. 7 показана відносна зміна $(Ehm - Eh)/Eh$. Бачимо, що відносна зміна завдяки омагніченню концентрації іонів водню в діапазоні $pH = 7,8 \div 8,0$ де протікає масова кристалізація, досягає 31%, а відносна зміна Eh – 15%. Як зміна рН, так і Eh характерні двома мак-

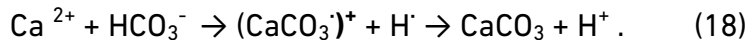
симумами, при $i = 182-186$ та $i = 305$.

Вплив магнітного поля на кристалізацію CaCO_3 гіпотетично можна пояснити так. Відомо [7-11], що в процесі кристалізації CaCO_3 важливі дві реакції:



Перша – відповідальна за утворення кристалічних зародків (КЗ), друга – за їх ріст. У другій реакції відбувається поляризаційна депротонізація бікарбонатного аніона в полі катіона кальцію.

Представимо другу реакцію, припустивши, що при її протіканні в комірці реакції виникає проміжний радикальний комплекс



Утворення комплексу $(\text{CaCO}_3)^{\cdot+}$ можна вважати **ймовірним через значно меншу енергію депротонізації бікарбонатного іона HCO_3^- у вигляді нейтрального радикала водню, ніж позитивного протона.**

Якщо така гіпотеза правильна, то вплив магнітного поля на реакцію (18) відповідає $T \rightarrow S$ та $S \rightarrow T$ еволюції радикальної пари в магнітному полі.

Підтвердженням кінетики (18) могло б бути дослідження поляризації протонів, які утворюються при кристалізації CaCO_3 в магнітному полі, методами ЯМР.

Висновки

1. В реагуючій парі в клітині реакції повинно бути декілька спінових станів, щоб за **час реакції** в ній відбувалися **магнітні взаємодії**, які можуть викликати **переходи зі зміною спінового стану пари**.

2. Магнітних ефектів у хімічних реакціях, пов'язаних зі спіновими моментами, можна очікувати в реакціях за участю радикальних пар, які мають великі Δg , або з великими енергіями НТВ та достатньо повільною молекулярною динамікою.

3. Вплив магнітного поля на кристалізацію CaCO_3 можна пояснити утворенням перехідного комплексу внаслідок радикального механізму депротонізації іона $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}^{\cdot-}$.

1. Вонсовский С. В. Магнетизм / С. В. Вонсовский. – М. : Наука, 1971. – 1032 с.
2. Бучаченко А. Л. Магнитные взаимодействия в химических реакциях / Бучаченко А. Л. // Физическая химия, современные проблемы. – Москва : Химия, 1980. – Ст. 7–49.
3. Noyes R. Progress in reaction kinetics. 1961, v.1, p. 131.
4. Сагдеев Р. З., Салихов К. М., Молин Ю. Н. // Успехи химии. – 1977. – Т. 46. – С. 569.
5. Kochmarsky V. Magnetic Treatment of Water: possible Mechanisms and Conditions for Applications. Magnetic and Electrical Separation, 1996, v. 7, pp. 77–107.
6. Дослідження впливу магнітного поля на

процес кристалізації CaCO_3 з гідрокарбонатних систем (ГКС) / Кочмарський В. З., Гаєвський В. Р., Кочмарський О. В., Нечипорук С. Г. // Вісник НУВГП. – Рівне : 2009. – Вип. 2(46). – С. 234–245. **7.** Plummer L. X, Vigley T. M. L., and Parkhurst D. L. The Kinetics of Calcite Dissolution in CO_2 – Water Systems at 5° to 60° C and 0.0 to 1.0 atm CO_2 . // American Journal of Science, vol. 278, 1978, p.179–216. **8.** Reddy M. M., Plummer L. N., Busenberg E. Crystal Growth of Calcite from Calcium Bicarbonate Solutions at Constant $p\text{CO}_2$ and 25° C: A Test of a Calcite Dissolution Model // Geochim. Cosmochim. Acta. V. 45, 1981, p. 2181–2189. **9.** Reddy, M. M. Kinetics of calcium carbonate formation: Verh. Internat. Verein. Limnol., vol. 19, 1975, p. 429–438. **10.** Гаєвський В. Р. Кристалізація CaCO_3 з гідрокарбонатних розчинів / В. Р. Гаєвський // Вісник РДТУ. – Рівне, 2000. – С. 233–242. **11.** Кочмарський В. З. Кристалізація CaCO_3 з водних систем. Динамічна модель / В. З. Кочмарський // Вода і водні технології. Науково-технічні вісті. – Вип. 2. – Київ, 2010. – С. 14–27.

Рецензент: д.т.н., професор Рябенко О. А. (НУВГП)

Kochmarskyi V. Z., Candidate of Physico-Mathematical Sciences, Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Physics and Technologic Laboratory of Water Systems, Rivne),
E-mail: orest-kr@ukr.net

INFLUENCE OF MAGNETIC FIELD UPON REACTIONS IN WATER SOLUTIONS

The conditions of possible influence of magnetic field upon reactions in solutions are analyzed. Magnetic effects in chemical reactions connected with spin moments may be expected in reactions with radical pairs that have large Δg or with large values super fine interaction energy and quite slow molecular dynamics. Result [2] of singlet-triplet pair evolution in the reactions cell under the influence of field and its effect upon results of reactions with radicals are given. The influence of magnetic field upon CaCO_3 crystallization may be explained by formation of transitive complex due to radical mechanism of $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{\cdot-} + \text{H}^\cdot$ ion deprotonization.

Keywords: magnetic effect, spin moments, singlet-triplet evolution of radical pair, radical mechanism of HCO_3^- ion deprotonization.

Кочмарский В. З., к.ф.-м.н., профессор (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, Физико-технологическая лаборатория водных систем, г. Ровно)
E-mail: orest-kr@ukr.net

ВЛИЯНИЕ МАГНИТНОГО ПОЛЯ НА РЕАКЦИИ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

Анализируются условия, при которых возможно влияние магнитного поля на реакции в жидкостях. Магнитных эффектов в химических реакциях, связанных со спиновыми моментами, можно ожидать в реакциях с участием радикальных пар, имеющих большие Δg , или с большой энергией СТВ и достаточно медленной молекулярной динамикой. Приводятся результаты [2] синглет-триплетной эволюции пары в ячейке реакции под влиянием поля и ее влияние на ход реакций с участием радикалов. Влияние магнитного поля на кристаллизацию CaCO_3 можно объяснить образованием переходного комплекса вследствие радикального механизма депротонизации иона $\text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^\cdot$.

Ключевые слова: магнитные эффекты, спиновые моменты, синглет-триплетная эволюция радикальной пары, радикальный механизм депротонизации иона HCO_3^- .
