

УДК (534.23:541.124)+ 535.378

Г. Н. Фадеев, Н. Н. Кузнецов,
Р. Ю. Герасимов, Е. Ф. Белобородова,
Н. М. Елисеева, В. Н. Тверитинов

АКУСТИЧЕСКИЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Приведен анализ результатов работ в области акустической химии, проводимых на кафедре “Химия” НУК “Фундаментальные науки” МГТУ им. Н.Э. Баумана совместно с рядом кафедр МГТУ им. Н.Э. Баумана.

Ключевые слова: химические реакции, акустические воздействия, гомогенные реакции, топохимические процессы, микрогетерогенные системы.

Глубокие исследования действия акустических колебаний на физико-химические процессы начаты на кафедре химии МВТУ им. Н.Э. Баумана в 80-х годах прошлого столетия [1, 2] по инициативе профессора Л.А. Николаева и ректора МВТУ им. Н.Э. Баумана академика АН СС-СР Г.А. Николаева. Основное внимание было направлено на изучение эффектов, возникающих при воздействии на вещества и физико-химические процессы акустических колебаний разного уровня — от инфразвуковых до ультразвуковых и СВЧ-диапазона.

Особый интерес представляют результаты работ в области инфразвукового диапазона акустических колебаний. Дело в том, что до некоторого времени [1, 3, 4] ни в нашей стране, ни за рубежом на влияние низкочастотных акустических колебаний на химические реакции внимания не обращалось. При проведении экспериментов оказалось, что применение акустических воздействий создает весьма благоприятные возможности для изучения целого ряда физико-химических [5, 6] и биохимических процессов [7–10].

Принципиально важно отметить, что большинство экспериментов проводилось на установке [2], действующей по принципу известного резонатора Гельмгольца, который представляет собой колебательную систему, характеризующуюся массой, упругостью и сопротивлением потерь. Наиболее простым примером резонатора Гельмгольца может служить длинный сосуд (типа амфоры) с коротким и узким горлом. При воздействии звуковой волны воздух в горле “амфоры” колеблется как поршень, а в объеме сосуда создается необходимая упругость.

Близкой принципиальной аналогией резонатора Гельмгольца является линейный колебательный контур [11]. Основными характеристиками резонатора являются добротность Q , коэффициент усиления N , частота резонанса ω_0 , при которой коэффициент усиления N максимально приближается к добротности (табл. 1). Подробный обзор установок и их особенностей приведен в работах [2, 7].

Параметры экспериментальной установки на основе резонатора Гельмгольца

Добротность Q	Коэффициент усиления N	Частота резонанса ω_0 , Гц	Интервал частот ω , Гц	Удельная мощность W , Вт/см ²	Амплитуда колебаний A , мм
30	7–10	42,8	1–1000	3–7	2,2–0,2

Эксперименты проводили и на ультразвуковой установке, предоставленной старшим научным сотрудником МГУ им. М.В. Ломоносова А.Л. Николаевым. Кроме того, в ряде опытов использовали электромагнитный возбудитель низкочастотных колебаний кафедры “Электротехника и промышленная электроника” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Параметры этих установок приведены в табл. 2.

Таблица 2

Параметры экспериментальных установок

Параметр	Тип экспериментальной установки	
	Ультразвуковой генератор	Электромагнитный возбудитель колебаний
Удельная мощность W , Вт/см ²	10 ³	3–9
Частота колебаний ω , Гц	(16–21)·10 ³	6–14
Амплитуда A , мм	—	1–10

Было выделено три основных направления исследований процессов в поле акустических колебаний.

Гомогенные химические реакции в воде и водно-органических средах. Примером такого процесса послужила модельная реакция диспропорционирования иода [1, 2] в водном растворе.

Гетерогенные топохимические процессы. В частности, исследование воздействия колебаний на образцы меди и железа [12, 15] составами травления, близкими к технологическим.

Микрогетерогенные системы, состоящие из высокомолекулярных соединений и их клатратных комплексов. Такие системы могут служить моделями биохимических систем [9], на которые, как известно [10], оказывают специфическое действие акустические колебания инфразвукового диапазона.

Для всех исследуемых систем общим оказался эффект воздействия акустических колебаний на протекающие в них превращения. Это не было ясно *a priori*, так как энергетический эквивалент колебаний звукового и особенно инфразвукового диапазона довольно мал. Влияние проявляется, в первую очередь, в изменении условий химико-физических взаимодействий и позволяет исследовать особенности механизма протекающих реакций.

Нами была высказана гипотеза [8], из которой следует, что для каждой химической реакции существует своя собственная резонансная частота, при которой эффект действия акустических колебаний становится максимальным. Это предположение было экспериментально проверено при проведении исследований различных систем [9, 10, 12, 13]. Для каждой из них установлена экстремальная зависимость от частоты действующих акустических колебаний и обнаружена собственная резонансная частота. Это явление объясняет до некоторой степени механизм влияния низкочастотных колебаний на организм человека [8] и подтверждает актуальность дальнейшего изучения обнаруженных эффектов.

При исследовании гомогенных процессов при помощи акустических воздействий оценено состояние не только взаимодействующих частиц, но и самого растворителя. Особое внимание обращено на изменение скорости реакции диспропорционирования иода [13] при введении в водный раствор органических компонентов. Одни из них меняли состояние реагирующих ионов, а другие влияли на состояние самого растворителя.

Например, введение до 5 об. % этанола (в котором иод растворяется лучше, чем в воде) незначительно влияет на скорость превращения иода, лишь слегка замедляя этот процесс. Введение же 1,5 об. % изопропанола резко уменьшает скорость взаимодействия, а при наличии всего 3 об. % этилового спирта реакция совсем прекращается. Полученные результаты интересны с позиций изучения свойств [14] надмолекулярных структур ассоциированной воды. При введении изопропанола структура воды становится более “жесткой”. Энергии воздействующих колебаний уже недостаточно для разрушения сольватных оболочек взаимодействующих компонентов.

Использование акустических колебаний позволило уточнить особенности топохимических процессов. Во-первых [12], оказалось, что даже в случае разных металлов наблюдаются экстремальные зависимости скорости травления от частоты колебаний. Во-вторых, у каждого металла имеется своя резонансная частота, даже при применении одинакового состава для травления. В-третьих, если для одного и того же металла взяты различные травители, то для каждого состава обнаружена своя резонансная частота. Например, для меди использовались [15] растворы травления, аналогичные применяемым в технологии травления печатных плат (FeCl_3 ; J_2 ; системы $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}_2$ и $\text{KJ}-\text{J}_2$ различного состава), и диапазон резонансных частот составил 30. . . 60 Гц. Это достаточно убедительно свидетельствует о различном состоянии ионов травителя в растворах.

Использование акустических колебаний создает благоприятные возможности для изучения целого ряда физико-химических взаимодействий, имеющих место при топохимических реакциях: диффузии, адсорбции и хемосорбции, гидратации, образования и разрушения поверхностных соединений. Результаты проводимых исследований

важны не только для понимания процессов травления, но и для изучения проблем коррозионной устойчивости металлов. Эти явления обладают сходными внутренними механизмами: и в том, и в другом случае происходят процессы взаимодействия металлов с растворами электролитов.

Однако теории, объясняющей с единых позиций все разнообразные типы коррозии и процессов травления, на сегодняшний день не существует. Наиболее общим является теоретический подход к исследуемым явлениям с позиций электрохимической гипотезы. Она рассматривает такие системы как многоэлектродный гальванический элемент, а сам процесс как гетерогенную химическую реакцию, протекающую в несколько стадий. Использование акустических колебаний позволяет выяснить принципиальные этапы действующего механизма таких процессов. Привлечение к подобному анализу представлений термодинамики [15] позволяет оценить поэтапно особенности и возможности протекания такого сложного процесса.

Наиболее неожиданными оказались результаты изучения поведения систем, включающих в себя высокомолекулярные соединения. Не представлялось возможным заранее предвидеть изменения, происходящие в таких системах. Воздействие акустического поля на полимерные системы обусловлено совместным действием целого комплекса факторов: гидродинамических ударов, тепловых эффектов, механизмом распределения акустической энергии по всей длине молекулы с учетом ее неоднородностей и т.п. Поэтому здесь возможны несколько вариантов “отклика”.

При малых интенсивностях и небольших частотах изменения связаны прежде всего с тепловыми явлениями внутри молекулы. При превышении некоторой пороговой мощности возможны вторичные физико-химические эффекты, включая возникновение того или иного вида кавитации. Особый интерес представляет изучение клатратных комплексов, напоминающих по своим основным параметрам биохимические структуры. Они могут служить моделями систем организма, которые чувствительны [9] к воздействию акустических колебаний инфразвукового диапазона.

Установлено [2, 8], что поведение самого высокомолекулярного соединения и его комплекса, образованного по типу клатратного соединения “гость–хозяин” заметно отличаются. Так, значение резонансной частоты превращения молекулы крахмала лежит в пределах 120...140 Гц, а его комплекса с иодом — в области 45 Гц. Так же резко изменяется частота в сторону повышения чувствительности к низкочастотным акустическим воздействиям и для комплекса полимерной молекулы поливинилового спирта с иодом. Здесь резонансная частота “синего иода” (медицинское название этого биоактивного препарата) равна 40 Гц.

Таким образом, поведение сложной системы, состоящей из полимерной молекулы “хозяина” и низкомолекулярной молекулы “гостя”, зависит от природы и размеров молекулы “гостя”. Включенная

тем или иным образом в структуру высокомолекулярного соединения, она может рассматриваться как своего рода “неоднородность”. Эта особенность как раз характерна для активной группы ферментов. Следовательно, меняя низкомолекулярную составляющую клатратного комплекса, можно изменять “отклик” всей биологически активной системы на акустическое воздействие. Величина отклика модифицированной части системы на действие акустического поля по сравнению с остальной (немодифицированной) частью зависит от ее природы, размера и изменения под влиянием акустического воздействия

Анализ состояния веществ в водных и водно-органических растворах обобщает результаты проведенных исследований и позволяет заключить, что они охватывают довольно значительный круг явлений:

— под действием акустических колебаний изменяются значения окислительно-восстановительных потенциалов участников реакций, особенно металлов и их ионов;

— подвергаются изменению сольватные оболочки ионов и молекул, участвующих во взаимодействии на тех или иных стадиях процесса;

— вещества, состоящие из полимерных молекул, под действием акустических колебаний меняют свою структуру и состояние;

— клатратные комплексы, построенные по типу “гость–хозяин”, в поле акустических колебаний изменяют свою активность в зависимости от природы и размера низкомолекулярных компонентов.

Анализ полученных результатов показывает, что частота колебаний является характерным параметром физико-химических взаимодействий. Это может быть использовано в следующих практических приложениях.

Во-первых, могут быть созданы установки, где акустические колебания той или иной частоты или мощности способны играть положительную роль. С их помощью можно осуществлять сдвиг химического кинетического равновесия; использовать для ускорения и повышения качества продукции при процессах травления, химического и механического полирования и фрезерования металлов, сплавов, полупроводников и других конструкционных материалов.

Во-вторых, при разработке конструкций и их эксплуатации следует предотвращать появление частот, способствующих разрушению конструкций, особенно в растворах электролитов.

В-третьих, проведенные исследования приближают нас к пониманию поведения сложных биохимических систем не только в поле акустических колебаний ультразвукового или звукового диапазона, но и неслышимых для человеческого уха инфразвуковых колебаний.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев Л. А., Фадеев Г. Н. // Докл. АН СССР. – 1984. – Т. 276. – № 3. – С. 638–642.
2. Фролова О. К., Елисева Н. М., Фадеев Г. Н. Кинетика реакций в поле звуковых колебаний. – М.: Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1988. – 12 с.

3. Маргулис М. А., Грундель Л. М. // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56. – № 6. – С. 1445–1449.
4. Маргулис М. А., Грундель Л. М. // Журн. физ. химии. – 1982. – Т. 56. – № 8. – С. 1941–1945.
5. Маргулис М. А. Звукохимические реакции и сонолюминесценция. – М.: Химия. – 1986. – 288 с.
6. Николаев Л. А., Фролова О. К., Фадеев Г. Н. // Межвузовский сб. научн. тр. – М.: МИИТ. 1989. – Вып. 820. – С. 29–31.
7. Фадеев Г. Н., Ермолаева В. И. // Вопросы оборонной техники. – 2004. – Сер. 16. – Вып. 1–2. – С. 28–34.
8. Фадеев Г. Н., Ермолаева В. И., Фролова О. К., Елисеева Н. М. // Тр. 2-й Всерос. конф. Необратимые процессы в природе и технике. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2003. – С. 163–175.
9. Фадеев Г. Н., Ермолаева В. И., Николаев А. А., Николаев А. Л., Мелихов И. В. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. – 2007. – № 3. – С. 1–5.
10. Fadeev G., Ermolaeva V. Modelling the effect of non-lethal weapons // Proc. of 2nd European Symp. on Non-Lethal Weapons. – Ettlingen (Germany). May 13–14, 2003.
11. Атабеков Г. И. Основы теории цепей. – М.: Энергия, 1969. – 424 с.
12. Соколова Е. Ф. // Сб. тр. 3-й науч.-методич. конф. аспирантов и молодых исследователей. Актуальные проблемы фундаментальных наук. – М.: НИИ РЛ МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2009. – С. 117–123.
13. Кузнецов Н. Н. // Сб. тр. 3-й науч.-метод. конф. аспирантов и молодых исследователей. Актуальные проблемы фундаментальных наук. – М.: НИИ РЛ МГТУ им. Н.Э. Баумана. – 2009. – С. 105–109.
14. Стехин А. А., Яковлева Г. В. Структурированная вода. Нелинейные эффекты. – М.: Изд-во ЛКИ, 2008. – 129 с.
15. Фадеев Г. Н., Белобородова Е. Ф. // Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. “Естественные науки”. – 2009. – № 1. – С. 98–104.
16. Белобородова Е. Ф., Фадеев Г. Н. // Тр. 5-й Всерос. конф. Необратимые процессы в природе и технике. – М.: Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2009. Ч. 3. – С. 163–165.

Статья поступила в редакцию 27.04.2009

Герман Николаевич Фадеев родился в 1940 г., окончил в 1962 г. МГУ им. М.В. Ломоносова. Д-р педагог. наук, профессор кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 120 научных работ в области кинетики химических процессов в поле акустических колебаний.

G.N. Fadeev (b. 1940) graduated from the Lomonosov Moscow State University in 1962. D. Sc. (Pedagog.), professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 120 publications in the field of chemical kinetics processes under conditions of acoustic oscillations.



Николай Николаевич Кузнецов родился в 1980 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2006 г. Аспирант кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор пяти научных работ в области энергетических воздействий на физико-химические процессы в растворах.

N.N. Kuznetsov (b. 1980) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2006. Post-graduate of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 5 publications in the field of energy actions on physical and chemical processes in solutions.

Ростислав Юрьевич Герасимов родился в 1985 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2007 г. Аспирант кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор четырех научных работ в области разработки методик определения физико-химических параметров при идентификации веществ, дефектоскопии и дефектометрии в сложных системах и конструкциях.

R.Yu. Gerasimov (b. 1985) graduated from the Bauman Moscow State Technical University in 2007. Post-graduate of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of 4 publications in the field of development of techniques to determine physical and chemical parameters in substances identification, defectoscopy and defectometry in complex systems and constructions.



Елена Федоровна Белобородова родилась в 1985 г., окончила МГТУ им. Н.Э. Баумана. Аспирантка кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана, специализируется в области влияния акустических колебаний на физико-химические системы. Автор двух научных работ в области промышленной технологии.

Ye.F. Beloborodova (b. 1985) graduated from the Bauman Moscow State Technical University. Post-graduate of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Specializes in the field of study of influence of acoustic oscillations on physical and chemical systems. Author of 2 publications in the field of industrial technology.



Нелли Михайловна Елисеева родилась в 1937 г., окончила МГУ им. М.В. Ломоносова. Доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 30 научных работ в области кинетики и термодинамики высокоэнергетических процессов.

N.M. Yeliseeva (b. 1937) graduated from the Lomonosov Moscow State University. Assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 30 publications in the field of kinetics and thermodynamics of high-energy processes.



Валерий Николаевич Тверитинов родился в 1938 г., окончил МГУ им. М.В. Ломоносова. Канд. биолог. наук, доцент кафедры “Химия” МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 30 научных работ в области кинетики и биокатализа.

V.N. Tveritinov (b. 1938) graduated from the Lomonosov Moscow State University. Ph. D. (Biolog.), assoc. professor of “Chemistry” department of the Bauman Moscow State Technical University. Author of more than 30 publications in the field of kinetics and biocatalysis.

