

## Акустическая резонансная частота химических реакций

© Г.Н. Фадеев, В.С. Болдырев, Н.Н. Кузнецов

МГТУ им. Н.Э. Баумана, Москва, 105005, Россия

*К факторам, влияющим на физико-химическое взаимодействие в растворах, относят не только механические (например, перемешивание и трение), но и связанные с действием акустических колебаний: ударные волны, гидродинамические течения и кавитация. В данной работе к числу подобных факторов отнесены низкочастотные колебания. Диапазон частот, при воздействии которых получены обсуждаемые результаты, находился в основном в интервале 1 — 100 Гц.*

**Ключевые слова:** химическая кинетика, инфразвуковые и звуковые акустические колебания, гомогенные и гетерогенные химические реакции, резонансная частота.

На кафедре химии МГТУ им. Н.Э. Баумана проводятся систематические исследования, цель которых — определить особенности воздействия низкочастотных колебаний инфразвукового и звукового диапазонов на системы, содержащие как низкомолекулярные, так и высокомолекулярные компоненты гомогенных, микрогетерогенных и гетерогенных взаимодействий. Использовались экспериментальные установки трех типов (табл. 1). Большинство экспериментов проводилось на установке, действующей по принципу резонатора Гельмгольца. Такой резонатор представляет собой колебательную систему, характеризующуюся массой, упругостью и сопротивлением потерь [6]. Наиболее простым представлением 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 [1]. Более подробно установки и их особенности указаны в [18, 20].

*Таблица 1*

Параметры установок	Резонатор Гельмгольца	Электромагнитный возбудитель колебаний	Ультразвуковой генератор
Удельная мощность $W$ , Вт/см <sup>2</sup>	3 — 7	3 — 9	10 <sup>-3</sup>
Частота колебаний $\nu$ , Гц	1 — 1000	6 — 14	19 · 10 <sup>3</sup>
Амплитуда $A$ , мм	2,2 — 0,2	1 — 10	—

Основными направлениями исследований в поле акустических колебаний стали следующие процессы.

- Гомогенные химические реакции в воде и водно-органических средах. Примером такого процесса послужила модельная реакция [3] диспропорционирования иода в водном растворе.

- Гетерогенные топохимические процессы. В частности, процесс травления металлов [13], например, меди и железа в условиях, близких к технологическим.

- Микрогетерогенные системы, состоящие из высокомолекулярных соединений и их клатратных комплексов. Такие системы могут служить моделями биохимических систем [14], на которые, как известно [15], акустические колебания оказывают специфическое действие.

Во всех исследуемых системах обнаружен эффект воздействия колебаний низкочастотного и звукового акустического диапазона 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.

На основании обнаруженных эффектов, нами высказана гипотеза: для каждой, чувствительной к акустическим воздействиям химической реакции, существует собственная резонансная частота, при которой эффект воздействия акустических колебаний будет максимальным.

Это предположение экспериментально проверено при исследовании различных систем (см. [2 — 5, 14 — 17]). В каждой из них нами обнаружена экстремальная зависимость от частоты воздействующих акустических колебаний (рис. 1 — 4) и определена собственная резонансная частота. Это явление объясняет до некоторой степени механизм влияния низкочастотных колебаний на организм человека [18] и подтверждает актуальность дальнейшего изучения обнаруженных эффектов.

При исследовании гомогенных процессов при помощи акустических воздействий удалось оценить состояние не только взаимодействующих частиц, но и самого растворителя. Особое внимание обращалось на изменение скорости реакции диспропорционирования иода [3] при введении в водный раствор как неорганических (рис. 2), так и органических компонентов.

Вводились органические вещества, одни из которых меняли состояние реагирующих частиц (например, этанол), а другие влияли на состояние самого растворителя — воды (*изо*-пропанол). Введение до 5 объемн. % этанола (в котором иод растворяется лучше, чем в воде) незначительно влияет на скорость превращения иода, лишь слегка замедляя этот процесс. Введение же 1,5 объемн. % *изо*-пропанола резко уменьшает скорость взаимодействия, а при наличии всего 3 объемн. % этого спирта реакция прекращается совсем. Полученные результаты интересны с по-

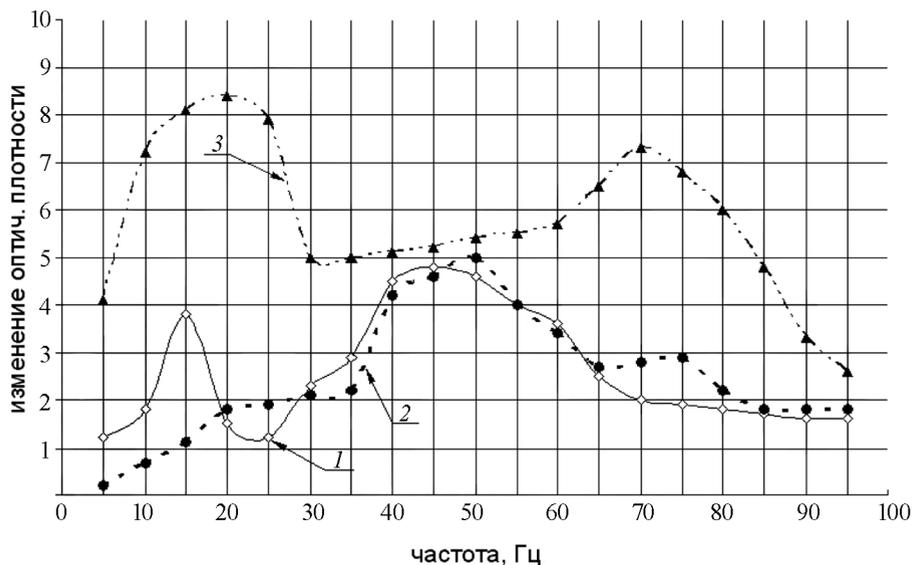


Рис. 1. Зависимость изменения оптической плотности растворов от частоты акустических колебаний: 1 — I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O; 2 — I<sub>2</sub>-KI-H<sub>2</sub>O; 3 — Br<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

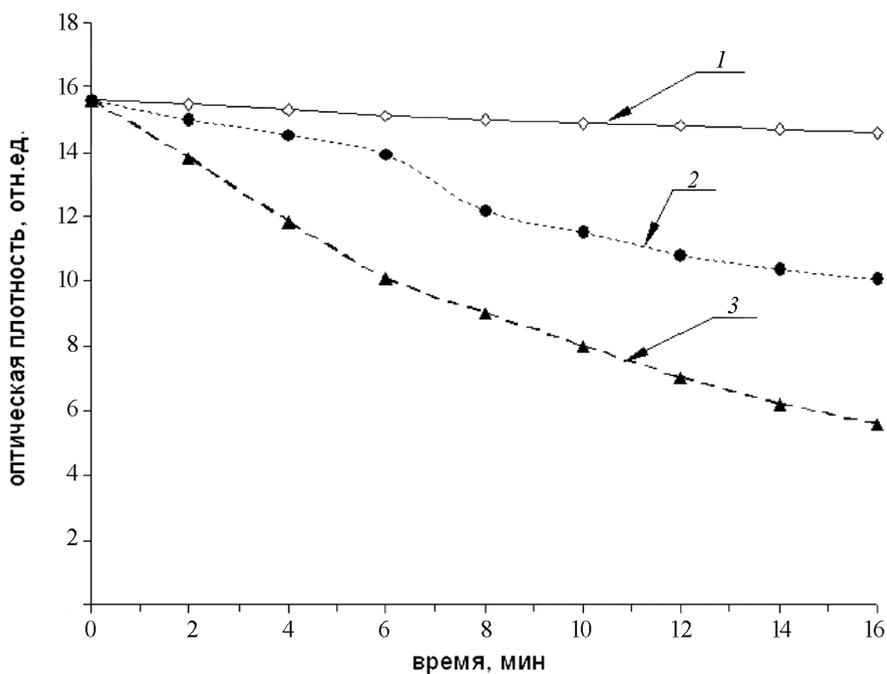


Рис. 2. Изменение оптической плотности растворов по сравнению с раствором при перемешивании (кривая 1) и под действием акустических колебаний частотой 45 Гц: 2 — I<sub>2</sub>-KI-H<sub>2</sub>O; 3 — I<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O

зиций изучения свойств надмолекулярных структур [12] ассоциированной воды. При введении *изо*-пропанола структура воды становится более «жесткой». Энергии воздействующих колебаний уже недостаточно для разрушения сольватных оболочек взаимодействующих компонентов.

Использование воздействия акустических колебаний позволило уточнить особенности топохимических процессов. Для трех режимов — перемешивание, инфразвукового и звукового акустического воздействия — определены кинетические параметры топохимической реакции травления меди, представляющей практический интерес для технологии травления медных печатных плат. Найден общий порядок реакции, который оказался близок к первому, что соответствует литературным данным. Для всех трех изученных режимов рассчитаны: энергия активации  $E$  и константы скоростей  $k$  в пределах технологического интервала температур (табл. 2).

Таблица 2

### Кинетические параметры топохимического взаимодействия

Режим	$\nu$ , Гц	$E$ , кДж/моль	$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup> 10 °С	$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup> 20 °С	$k \cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup> 30 °С
Перемешивание	0	19,5	3,17	4,00	4,44
Инфразвуковой	17	13,3	3,33	4,40	5,26
Звуковой	50	11,8	3,61	4,62	5,41

Обнаружены следующие особенности топохимических процессов в поле акустических и гидродинамических воздействий.

- Для всех исследованных металлов наблюдаются [13] экстремальные зависимости скорости травления от воздействующей частоты колебаний.

- При применении одного и того же состава для травления у разных металлов имеется своя резонансная частота (рис. 3).

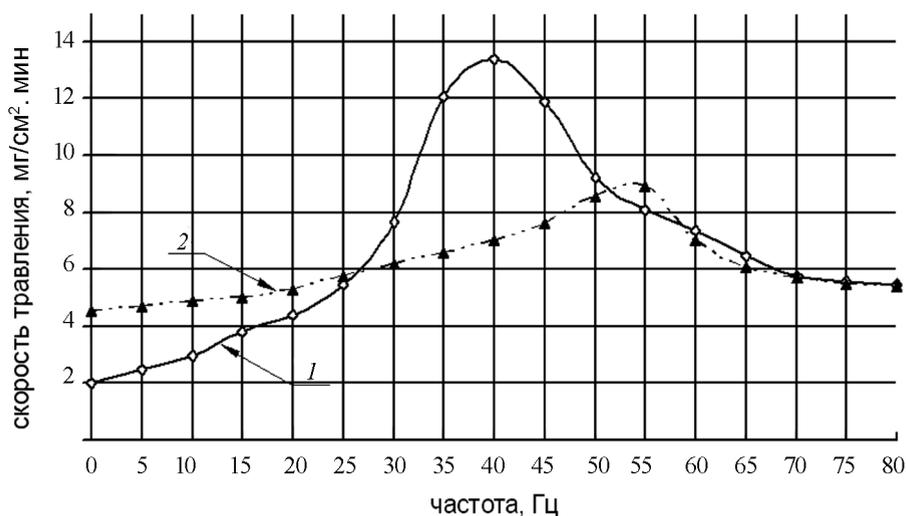
- Для одного и того же металла при различных составах для травления обнаружена своя резонансная частота для каждого из действующих растворов.

Например, при использовании для травления меди различных растворов, применяемых в технологии травления печатных плат, для каждого из них (табл. 3) получены свои характерные резонансные частоты.

Таблица 3

### Резонансные частоты для различных растворов при травлении меди

Растворы травления	FeCl <sub>3</sub>	J <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O	HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 : 1	HCl-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 1 : 2	KJ-J <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> O
Резонансная частота, Гц	50	30	40 — 45	55 — 60	35



**Рис. 3.** Зависимость скорости травления металлов водным раствором хлорида железа (III) от частоты воздействующих колебаний: 1 — Cu; 2 — Fe

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 нами 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.

На сегодняшний день теории, объясняющей с единых позиций все разнообразные типы коррозии и процессов травления, не существует. Наиболее общим является теоретический подход [10] 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 воздействия акустических колебаний позволяет выяснить принципиальные этапы действующего механизма таких процессов. Привлечение к подобному анализу представлений термодинамики [13] позволяет оценить поэтапно особенности и возможности протекания такого весьма 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 макромолекулы 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 макромолекулы. 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 тех систем организма, которые чувствительны [14] к воздействию акустических колебаний инфразвукового диапазона.

Ранее было установлено [18 — 20], что поведение высокомолекулярного соединения и его комплекса, образованного по типу клатратного соединения «гость-хозяин» заметно различаются (рис. 4). Так величина резонансной частоты превращения молекулы крахмала лежит в области 120 — 140 Гц, а его комплекса с иодом при 45 Гц (рис. 4, 2). Так же резко изменяется частота в сторону повышения чувствительности к низкочастотным акустическим воздействиям и для комплекса полимерной молекулы поливинилового спирта с иодом (рис. 4, 3).

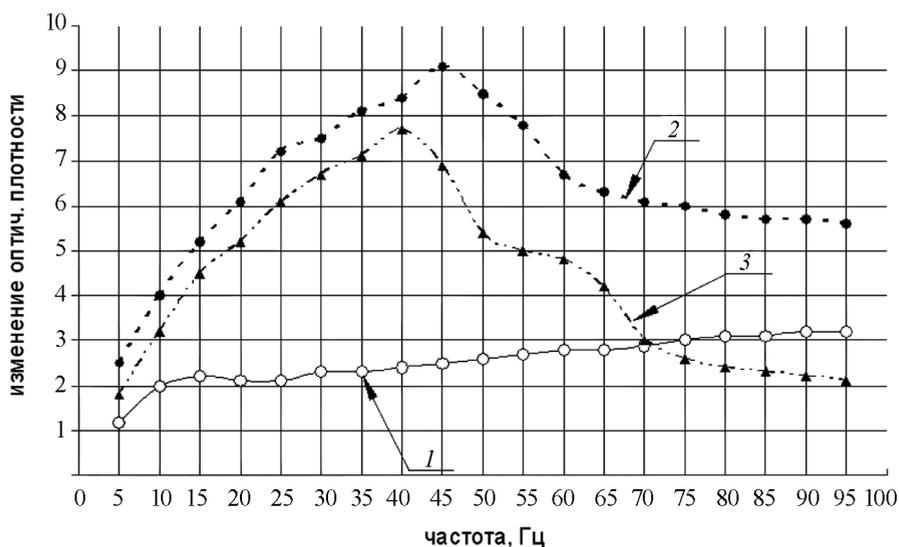


Рис. 4. Зависимость изменения оптической плотности растворов от частоты акустических колебаний: 1 — крахмал; 2 — I<sub>2</sub>-крахмал; 3 — I<sub>2</sub>-поливиниловый спирт (иодиол)

Резонансная частота «иодиола» (такое на медицинском жаргоне 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 природы, размера и ее изменения под влиянием акустического воздействия.

Обобщая результаты проведенных исследований, следует заметить, что они включают в себя анализ состояния веществ в водных и водно-органических растворах:

- под воздействием акустических колебаний изменяются величины окислительно-восстановительных потенциалов участников реакций, особенно ионов металлов;
- подвергаются изменению сольватные оболочки ионов и молекул, участвующих во взаимодействии на тех или иных стадиях процесса;
- вещества, состоящие из полимерных молекул, под воздействием акустических колебаний меняют свою структуру и состояние;
- активность клатратных комплексов, построенных по типу «гость-хозяин», в поле акустических колебаний изменяется в зависимости от природы и размера низкомолекулярных компонентов.

Анализ полученных нами результатов позволяет сделать вывод, что частота колебаний является характерным параметром физико-химических взаимодействий.

## ЛИТЕРАТУРА

- [1] Атабеков Г.И. *Основы теории цепей*. Москва, Энергия, 1969, 424 с.
- [2] Болдырев В.С. Иодсодержащие клатраты в поле низкочастотных акустических воздействий. *Тр. седьмой всеросс. конф. «Необратимые процессы в науке и технике»*. Ч. I, Москва, Изд-во МГТУ им. Н.Э. Баумана, 2013, с. 57 — 60.
- [3] Болдырев В.С., Синкевич В.В., Поварнина К.В. Звухимическая реакция гидролиза иода [Электронный ресурс]. *Молодежный научно-технический вестник*, 2013, № 2. URL: <http://sntbul.bmstu.ru/doc/555220.html> (дата обращения 30.06.13).
- [4] Болдырев В.С., Фадеев Г.Н. Клатратные комплексы иод-крахмал в поле низкочастотных акустических воздействий. *Тезисы докладов VI конф. молодых ученых «Теор. и эксп. хим. жидкофазных систем»*. Иваново, 2011, с. 18.

- [5] Болдырев В.С., Фадеев Г.Н., Маргулис М.А., Назаренко Б.П. Кинетика превращений иодсодержащих клатратов при акустических воздействиях. *Журнал физ. хим.*, 2013, т. 87, № 9, с. 1608 — 1611.
- [6] Лепендин А.Ф. *Акустика*. Москва, Высшая школа, 1979, с. 64.
- [7] Маргулис М.А. *Основы звукохимии*. Москва, Высшая школа, 1984, 272 с.
- [8] Маргулис М.А. *Звукохимические реакции и сонолюминесценция*. Москва, Химия, 1986, 288 с.
- [9] Маргулис М.А., Грундель Л.М. Исследование физико-химических процессов, проходящих под действием низкочастотных акустических колебаний. *Журнал физ. химии*, 1982, т. 56, № 6, с. 1445 — 1449.
- [10] Маргулис М.А. Маргулис И.М. Современное состояние теории локальной электризации. *Журнал физ. химии*, 2007, т. 81, № 1, с. 136 — 148.
- [11] Николаев Л.А., Фадеев Г.Н. Действие акустических колебаний на окислительно-восстановительное диспропорционирование иода в растворе. *Доклады АН СССР*, 1984, т. 256, с. 638 — 642.
- [12] 12. Стехин А.А., Яковлева Г.В. *Структурированная вода: Нелинейные эффекты*. Москва, Изд-во ЛКИ, 2008, 320 с.
- [13] Фадеев Г.Н., Белобородова Е.Ф. Особенности травления металлов в поле низкочастотных колебаний. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2009, № 1, с. 98 — 109.
- [14] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И. Биологически активные клатраты амилоиодид и амилопектоидид в поле действия низкочастотных акустических колебаний. *Доклады РАН*, 2012, т. 446, № 4, с. 638 — 642.
- [15] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Тверитинов В.Н. Молекулярные аспекты действия нелетального акустического оружия. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Естественные науки*, 2012, № 4, с. 52 — 62.
- [16] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Тверитинов В.Н., Пашкова Л.И. Клатраты иода — прототипы антидотов против акустического нелетального оружия. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана, Сер. Естественные науки*, 2013, № 1, с. 82 — 88.
- [17] Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Ермолаева В.И., Елисеева Н.М. Клатратные комплексы иод-крахмал в поле низкочастотных акустических воздействий. *Журнал физ. химии*, 2013, т. 87, № 1, с. 40 — 46.
- [18] Фадеев Г.Н., Ермолаева В.И. Моделирование действия нелетального оружия. *Вопр. оборон. техн.*, 2004, сер. 16, № 1-2, с. 28 — 34.
- [19] Фадеев Г.Н., Ермолаева В.И., Николаев А.А., Николаев А.Л., Мелихов И.В. Механизм акустического воздействия на модели биохимических систем. *Вестник МГТУ им. Н.Э. Баумана. Сер. Естественные науки*, 2007, № 3, с. 83 — 88.
- [20] Фролова О.К., Елисеева Н.М., Фадеев Г.Н. *Кинетика реакций в поле звуковых колебаний*. Москва, Изд-во МВТУ им. Н.Э. Баумана, 1988, 12 с.
- [21] Хачатурян М.А., Николаев Л.А. Действие гидродинамических колебаний на водные растворы белков, подвергнутых термической обработке. *Журнал физ. химии*, 1982, т. 56, № 10, с. 2580 — 2582.

Статья поступила в редакцию 26.06.2013

Ссылку на эту статью просим оформлять следующим образом:

Фадеев Г.Н., Болдырев В.С., Кузнецов Н.Н. Акустическая резонансная частота химических реакций. *Инженерный журнал: наука и инновации*, 2013, вып. 6. URL: <http://engjournal.ru/catalog/fundamentals/chem/787.html>

**Фадеев Герман Николаевич** — доктор педагогических наук, кандидат химических наук, профессор кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 160 научных работ в области кинетики химических процессов в поле акустических воздействий. e-mail: [gerfad@mail.ru](mailto:gerfad@mail.ru)

**Болдырев Вениамин Станиславович** родился в 1987 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана факультет «Биомедицинская техника» по специальности «Биотехнические и медицинские аппараты и системы» в 2010 г., получил второе высшее образование на кафедре юриспруденции, интеллектуальной собственности и судебной экспертизы по специальности «Судебные инженерно-технические экспертизы» в 2013 г. С 2010 г. аспирант кафедры «Химия», инженер кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор более 20 научных работ в области воздействия низкочастотных акустических колебаний на биологические системы. e-mail: [Veniamin\\_bk@mail.ru](mailto:Veniamin_bk@mail.ru); [boldyrev.v.s@bmstu.ru](mailto:boldyrev.v.s@bmstu.ru)

**Кузнецов Николай Николаевич** родился в 1980 г., окончил МГТУ им. Н.Э. Баумана в 2006 г. Инженер кафедры «Химия» МГТУ им. Н.Э. Баумана. Автор 10 научных работ в области энергетических воздействий на физико-химические процессы в растворах. e-mail: [h.j.larnsworth@mail.ru](mailto:h.j.larnsworth@mail.ru)