

Генерация акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах

А. Н. Смирнов

АЛЕКСАНДР НИКОЛАЕВИЧ СМИРНОВ — кандидат химических наук, старший научный сотрудник Государственного института физико-технических проблем. Область научных интересов: композиционные материалы, источники энергии, физика воды.

119034 Москва, Пречистенка 13/7, тел. (095)248-82-57, факс (095)201-24-94.

В данной работе выдвигается идея, подтвержденная экспериментально, о возникновении акустических колебаний в ходе химических реакций и физико-химических процессов в гомогенных жидких средах. Обнаруженное явление говорит о дискретности, «квантованности» протекания реакций. Индивидуальный спектр акустических сигналов определяется природой субстратов реакций. Прикладная значимость этого явления весьма существенна. Измерение параметров акустических колебаний в химических системах позволяет, в частности, исследовать кинетику химических реакций.

Генерация акустических колебаний под воздействием внешних возбуждающих факторов в различных системах — достаточно хорошо известное явление. Оно широко используется в технике. В частности, на генерации упругих колебаний ультразвукового диапазона основан акустико-эмиссионный метод неразрушающего контроля материалов [1, 2]. Под акустической эмиссией (АЭ) понимают процесс излучения веществом упругих волн, вызванных локальной динамической перестройкой его внутренней структуры.

В промышленности метод акустической эмиссии используется для раннего распознавания трещин в металлах и сплавах, для выявления скрытых дефектов на стадиях их зарождения, для исследования коррозии металлов под напряжением, изучения кинетики развития трещин в сварных швах и др. Методом акустической эмиссии можно регистрировать в металлических материалах фазовые переходы мартенситного типа, особенно эффективно возбуждение таких переходов импульсами лазерного излучения [3]. Наглядной иллюстрацией акустической эмиссии в металлах, регистрируемой без использования каких либо приборов, является хорошо слышимые характерные щелчки при изгибании палочки белого олова — так называемый «крик олова», что связано с двойникованием кристаллов.

С развитием экспериментальной техники и применением компьютерных технологий возможности метода значительно возросли. С учетом того, что метод АЭ универсален и отличается очень высокой чувствительностью, нам представлялось интересным и полезным выявить возможности этого метода для исследования химических реакций и физико-химических процессов.

Постановка данной задачи предполагает возбуждение в химических и физико-химических системах акустических колебаний определенного диапазона частот.

По понятным причинам из рассмотрения исключаются взрывные процессы, сопровождающиеся чрезвычайно быстрым превращением вещества и выделением

большого количества энергии. Быстрое выделение энергии приводит к разогреву и движению продуктов взрыва, а также окружающей среды, к возникновению интенсивного скачка давления. В результате во внешней среде образуется и распространяется особого рода возмущение — ударная волна, которая затем трансформируется в акустические колебания. Закономерности этих процессов изложены в многочисленных монографиях (см., например, [4, 5]).

Не рассматриваются также процессы в газовой среде, сопровождающиеся акустическими эффектами, которые связаны с тепло- и массопереносом, например, горение и взрывы. Эти процессы описываются газодинамическими закономерностями [6—9].

Переходя к вопросу об акустических колебаниях в химических реакциях и физико-химических процессах, отметим исходные данные и предпосылки для наших исследований.

Акустическая эмиссия имеет импульсный характер; длительность импульса может составлять 10^{-8} — 10^{-4} с, а энергия отдельного импульса от 10^{-9} до 10^{-5} Дж. Частотный спектр акустической эмиссии весьма широк — он простирается от области частот слышимого звука до десятков и сотен МГц. Интенсивность сигналов эмиссии зависит от объема зоны, в пределах которой структура вещества подвергается изменению. Если акустическая эмиссия имеет квазистационарный характер, то параметром, дающим информацию о состоянии материала и о происходящих в нем процессах, может служить частотный спектр колебаний.

Поскольку любая химическая реакция сопровождается выделением или поглощением энергии, то это должно приводить к возникновению волн упругости (напряжения) в реакционной среде, которые можно обнаружить, используя датчики, обеспечивающие прием слабых сигналов на фоне собственных шумов. К возникновению акустических сигналов в химических реакциях должно приводить также изменение объема продуктов реакции по сравнению с объемом субстратов.

В общем случае возможность генерации акустических колебаний в любых химических реакциях и физико-химических процессах вытекает из объединенного уравнения первого и второго законов термодинамики [10]:

$$dG = pdV - TdS + \sum \mu_i dn_i + \phi dq + \sigma ds + \dots$$

где G — энергия Гиббса; S — энтропия; T — температура; V — объем; p — давление; σ — поверхностное натяжение; s — площадь поверхности; μ_i — химический потенциал компонента; n_i — количество молей компо-

нента; ϕ — электрический потенциал; q — электрический заряд.

Таким образом, наряду с широко известными процессами прямого превращения химической энергии в электрическую (ϕdq), тепловую (TdS) и электромагнитную, должно происходить непосредственное превращение ее в механическую энергию (pdV). Так как трудно представить, что сокращение объема субстратов произойдет во всей системе в виде единичного изменения (импульса), то можно полагать, что в системе будут возбуждаться акустические колебания. Более того, логично предположить, что даже при мгновенном смешении реагирующих компонентов химические реакции будут протекать в небольших микрообъемах и сопровождаться генерацией серий акустических импульсов.

Действительно, эффект возникновения акустических колебаний в гетерогенных реакциях и при фазовых переходах известен уже довольно давно. Например, в работе [11] обнаружена генерация акустических колебаний при кристаллизации воды, бензола и гипосульфита. Процессы плавления и кристаллизации этих веществ сопровождаются возникновением импульсов, лежащих в интервале частот 0,5—2000 кГц. Отмечено, что частота повторения звуковых сигналов связана со степенью переохлаждения системы. Ранее также сообщалось о

возникновении акустических волн в реакционной среде при протекании некоторых химических реакций [12].

В настоящей работе нас интересовала возможность возникновения сигналов акустической эмиссии при протекании процессов в гомогенных жидких средах. Для проведения соответствующих исследований была создана экспериментальная установка, состоящая из датчика акустических колебаний, изготовленного из пьезокерамики ЦТС-19 (полоса пропускания от 0,1 кГц до 1 МГц, чувствительность $\sim 10^{-16}$ Вт/см²), маломощного усилителя с входными фильтрами (коэффициент усиления до 60 дБ), АЦП LCard (L-305) и компьютера с программой обработки сигналов НПП «Мера», позволяющей производить спектральную и другие виды обработки сигналов. Удобным модельным объектом для настройки установки является гидроперит (комплексное соединение $\text{CO}(\text{NH}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2$), растворение которого в воде сопровождается испусканием мощных импульсов акустической эмиссии. На рис. 1а представлены сигналы акустической эмиссии, а на рис. 1б их спектры, полученные при спектральной обработке временных сигналов.

Для получения акустической эмиссии, сопровождающей процессы в гомогенных средах, были выбраны и исследованы процессы растворения серной кислоты и

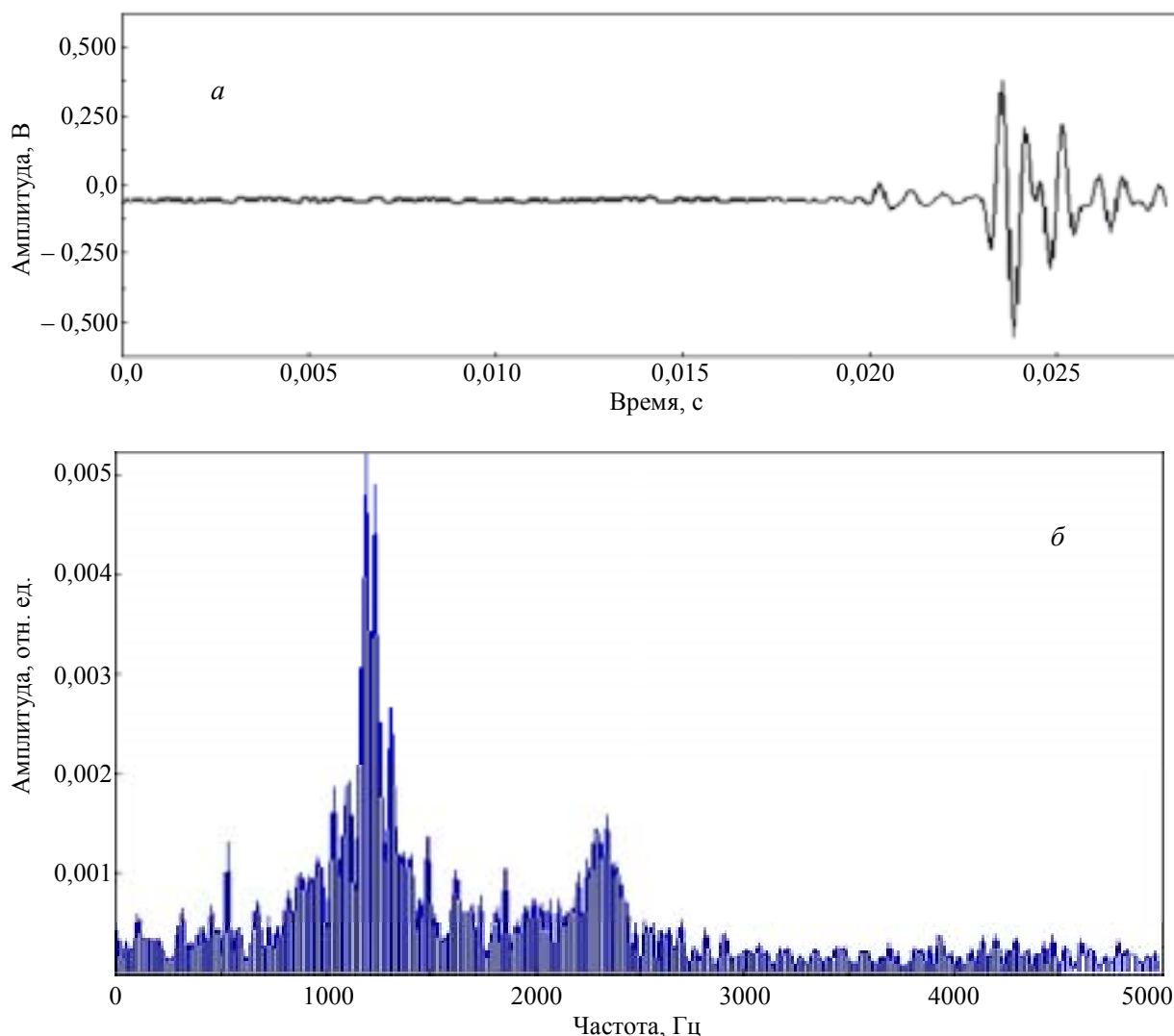


Рис. 1. Акустические колебания при растворении гидроперита в дистиллированной воде:
а — изменение амплитуды колебаний во времени; б — спектр акустических сигналов

этилового спирта в воде. Полученные результаты представлены на рис. 2—3. Как видно из рисунков, растворение жидкости в жидкости сопровождается характерными акустическими сигналами. По предварительным оценкам интенсивность сигналов определяется не только тепловым эффектом реакции гидратации, влияние оказывают и другие факторы. В случае растворения в воде этилового спирта можно высказать следующее предположение. Для конденсированных фаз воды характерна полимерная, поликаркасная структура, построенная за счет водородных связей, которая, вероятно, представляет собой сочетание додекаэдров [13]. Введение в такую систему этилового спирта (EtOH) можно рассматривать как воду, один из протонов в которой заменен на этильный радикал) вызывает деполимеризацию полимерных цепей воды, изменение объема системы и незначительное выделение энергии, что и приводит к возникновению акустических сигналов. Подтверждением высказанной гипотезы является то, что при полном расплавлении льда некоторое время наблюдаются сигналы акустической эмиссии, генерируемые в талой воде. Таким образом, талая вода какое-то время находится в метастабильном, мономерном состоянии, что объясняет ее особые свойства — она является биостимулятором и лучше растворяет некоторые вещества. По нашему мнению, первое объясняется лучшей проницаемостью талой (мономерной) воды через клеточные мембраны в живых организмах, что

ускоряет процессы жизнедеятельности.

Отметим два принципиальных момента, присущих явлению возникновения акустической эмиссии в физико-химических процессах.

Во-первых, явление носит универсальный характер, т.е. в любой химической реакции и физико-химическом процессе будет происходить генерация акустических колебаний. Опыты с растворением в воде являются лишь частным случаем. Мы наблюдали возникновение акустических сигналов и при растворении металлического натрия в ртути. Неводные органические растворители также не будут исключением из этого.

Во-вторых, импульсный характер акустической эмиссии при химических реакциях и физико-химических процессах свидетельствует о том, что реакция или процесс происходит в небольшом объеме, включающем десятки тысяч молекул реагентов, причем реакция (процесс) осуществляется синхронно (когерентно) во времени в отдельных участках системы, так что имеет место коллективное взаимодействие субстратов. Поэтому можно утверждать, что химические реакции и физико-химические процессы как бы «квантуются», причем отдельные микрообъемы субстратов — «кванты» содержат огромное количество молекул, т.е. процессы протекают на надмолекулярном уровне. Такой характер протекания реакции объясняется, вероятно, тем, что электростатические силы, ответственные за упорядоченные структуры веществ, являются дальнедействующими

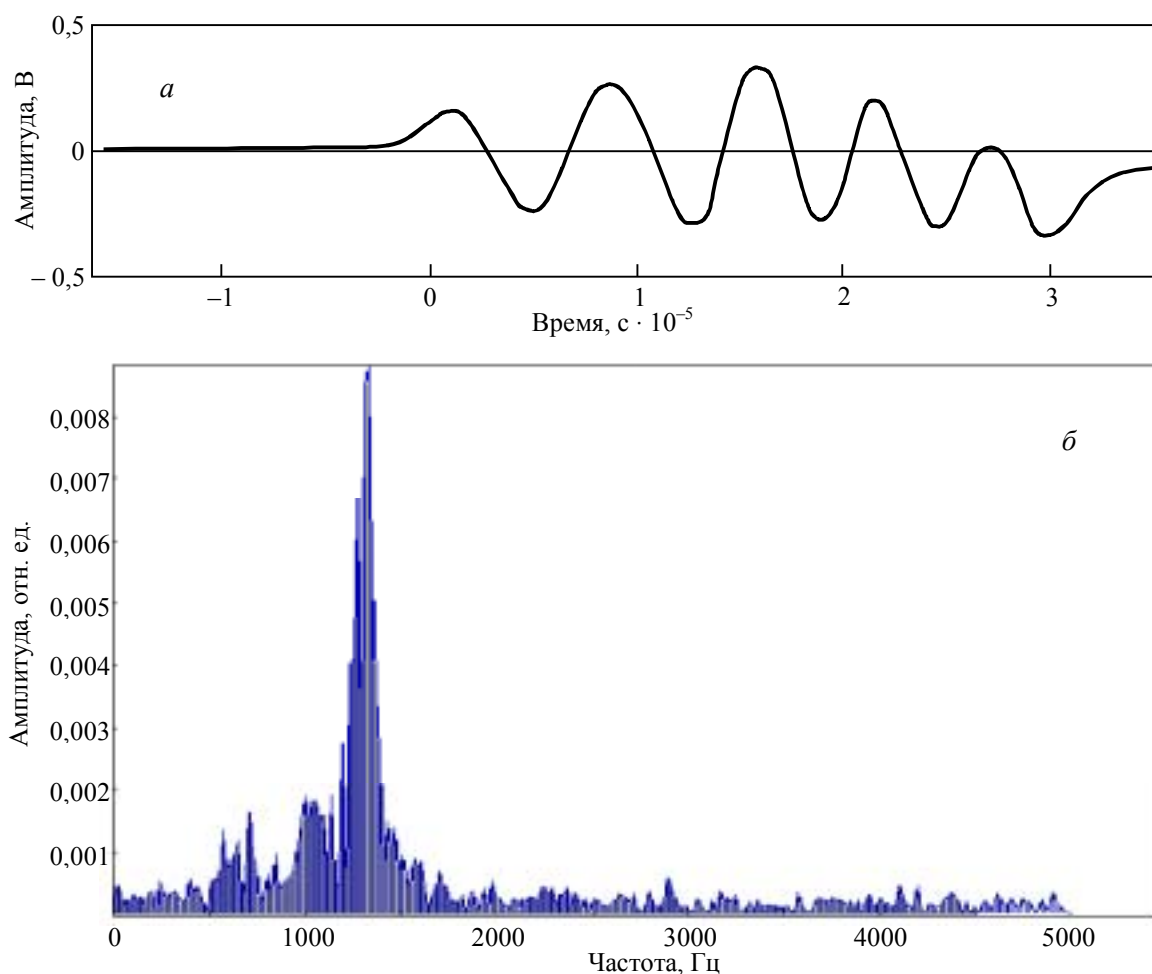


Рис. 2. Акустические колебания в процессе взаимодействия серной кислоты с водой:

a — изменение амплитуды колебаний во времени; *b* — спектр акустических сигналов

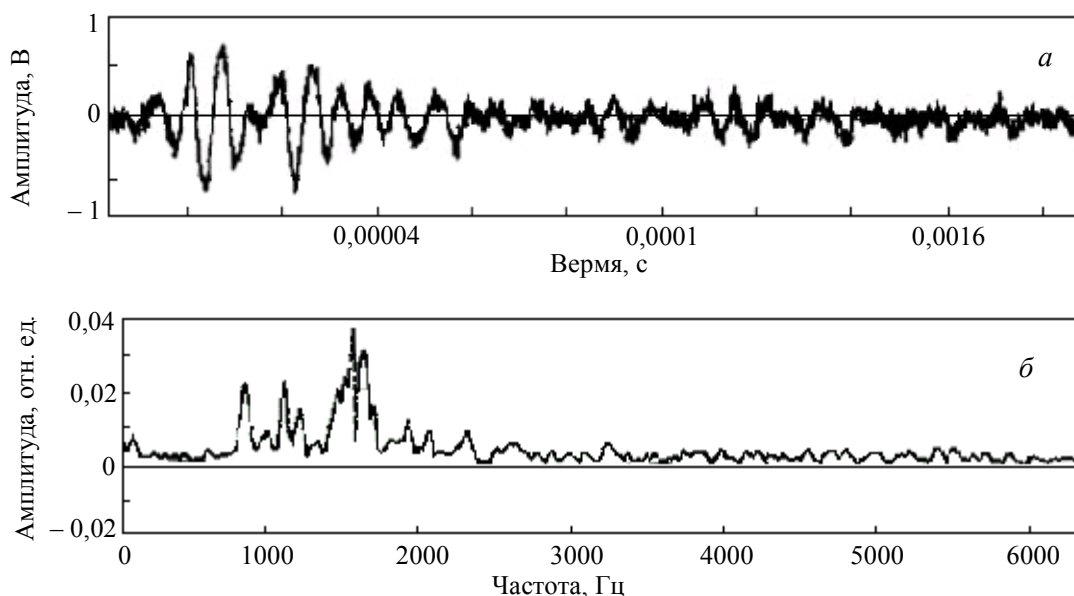


Рис. 3. Акустические колебания при взаимодействии этилового спирта с водой:
 а — изменение амплитуды колебаний во времени; б — спектр акустических сигналов

[14].

Согласно представлениям классической химии, изменение свойств системы при протекании химических процессов происходит непрерывно и сопровождается выделением или поглощением тепловой энергии, количество которой определяется природой реагирующих веществ и их физическим состоянием. Реакции осуществляются только при столкновении молекул реагентов и, согласно классическим представлениям, имеет место непрерывное изменение концентрации реагирующих веществ и, следовательно, происходит монотонное изменение физических параметров системы.

Обычно при изучении химических и физико-химических процессов исследуются тепловые эффекты. Однако принципиальных запретов на то, чтобы энергия в ходе химических реакций и физико-химических процессов выделялась в виде механического движения, электромагнитного излучения и других форм, не существует. Поскольку химические реакции связаны с изменением геометрии молекул, изменением степени упорядоченности вещества, а иногда сопровождаются и фазовыми переходами, то в реакционной среде неизбежно должны генерироваться акустические сигналы. Так как любые реальные реагирующие системы (жидкости, стекла, кристаллы) имеют определенную внутреннюю структуру [15], то при протекании химических реакций и физико-химических процессов последняя неизбежно должна меняться. Причем этот переход происходит в небольших объемах вещества и должен сопровождаться скачками в изменении физических параметров. Таким образом, вместо непрерывных кинетических кривых, которыми традиционно описываются реакционные системы, на самом деле любой химической и физико-химической процесс должен характеризоваться ступенчатым изменением температуры, концентрации и других параметров. Величина этих ступенек (скачков) чрезвычайно мала и она определяется надмолекулярной структурой вещества, а поскольку в кинетике обычно измеряются интегральные характеристики, то и получаются плавные кривые. Как следует из изящных экспериментов, выполненных в последнее время [16], квант теплоты имеет очень малую величину, равную

$\pi^2 k^2 T / (3h)$. Изменение состояния системы на одну ступеньку обязательно должно сопровождаться акустическими колебаниями (излучением волн напряжений, акустической эмиссией) и другими эффектами. Это должно происходить при протекании процессов и в гомогенных системах, в частности, в жидких растворах, поскольку жидкости имеют ближний порядок в расположении структурных элементов.

В природе явление генерации акустических колебаний широко распространено и реализуется, например, при таянии льда, снега и замерзании воды, при образовании растворов минеральных веществ, при плавлении и кристаллизации различных минералов и во многих других процессах.

Это явление позволяет по-новому взглянуть на известные факты и дать логическое объяснение некоторым ранее непонятым экспериментальным данным. Например, Н. А. Козырев наблюдал изменение хода времени вблизи сосуда Дьюара, в котором находилась горячая вода, или когда в воде растворялся сахар или другое вещество. По нашему мнению, поскольку такие процессы сопровождаются акустическими импульсами, а они влекут за собой возникновение электромагнитных излучений, то вместе взятые (акустические и электромагнитные колебания) будут воздействовать на кварцевые часы, установленные вблизи реакционного сосуда, что приведет к изменению их хода, т.е. время как таковое не меняется, а меняются показания прибора (часов) в пределах того промежутка времени, когда реакционная система находится в метастабильном состоянии.

Другой пример — эффект, наблюдаемый при выращивании кристаллов из растворов: если на одной грани кристалла растут дендриты, то симметрично появляются такие же образования на противоположной грани кристалла. В рамках развиваемых нами представлений это явление можно объяснить тем, что при кристаллизации возникают упругие колебания, которые в силу преимущественного нормального распространения их по растущему кристаллу значительно ускоряют осаждение вещества из маточного раствора на противоположной грани.

Огромное значение акустическая эмиссия имеет в биологии. Известно, что даже очень слабые акустические колебания стимулируют и ускоряют процессы жизнедеятельности живых организмов. Звуковое воздействие на растения значительно повышает их урожайность. Зоопланктон наиболее интенсивно развивается у кромки арктических льдов. Одной из причин этого может быть ускорение процессов метаболизма под действием акустических колебаний, возникающих в морской воде при таянии льдов.

Генерацией акустических колебаний при развитии или гибели живых организмов может быть объяснен эффект В.П. Казначеева, выражающийся в дистанционном влиянии одной развивающейся колонии бактерий на другую. Акустические колебания, возникающие при гибели колонии микроорганизмов, помещенных в одну часть сосуда и отделенных кварцевой перегородкой от другой части, где находятся те же микроорганизмы, навязывают свой патологический ритм жизнедеятельности, что и приводит к гибели микроорганизмов, не находящихся в непосредственном контакте с гибнущей колонией. Использование именно кварцевой перегородки объясняется тем, что кварц имеет идеальные упругие свойства, и акустические колебания в нем имеют очень малое затухание. Этот опыт не удается при использовании перегородки, выполненной из обычного стекла, так как в стекле очень велики потери энергии.

Обнаруженное явление генерации акустических колебаний в химических реакциях и физико-химических процессах может найти широкое применение, как прикладное, так и для проведения научных исследований. Например, при удачном выборе системы можно создать устройство, аналогичное лазеру, но излучающее акустические колебания. Явление генерации акустических колебаний при протекании химических реакций и физико-химических процессов может успешно использовать-

ся для исследования кинетики процессов, поскольку количество акустических импульсов в единицу времени характеризует скорость реакции. Данное явление может найти применение для создания приборов контроля за ходом реакции, при этом отпадает необходимость отбирать пробы реакционной среды для анализа.

Перспективно использование обнаруженного явления для контроля за развитием различных микробиологических процессов. На рис. 4. приведен спектр акустических колебаний, возникающих в процессе жизнедеятельности и роста дрожжей. Возможно, в характер спектра вносит свой вклад газовыделение, обусловленное жизнедеятельностью дрожжей, однако отличие этого спектра от спектра распада пероксида водорода, а также от других биологических культур позволяет утверждать, что развитие каждой микробиологической культуры сопровождается акустическими колебаниями с характерным спектром.

Наиболее широкой и важной областью использования эффекта генерации акустических колебаний является исследование метастабильных состояний веществ. Известными физико-химическими методами в большинстве случаев невозможно получить информацию о том, как далеко данная система находится от состояния равновесия и с какой скоростью будет происходить процесс перехода в равновесное состояние. Поскольку характер акустических сигналов зависит от структурных особенностей среды, в которой протекают процессы, то на этом основании могут быть разработаны средства для структурных исследований. При этом, что существенно, можно контролировать мутные непрозрачные среды, содержащие большое количество разнообразных компонентов, без предварительного разделения пробы на фракции.

Как было отмечено выше, методом, использующим генерацию акустических колебаний, можно исследовать

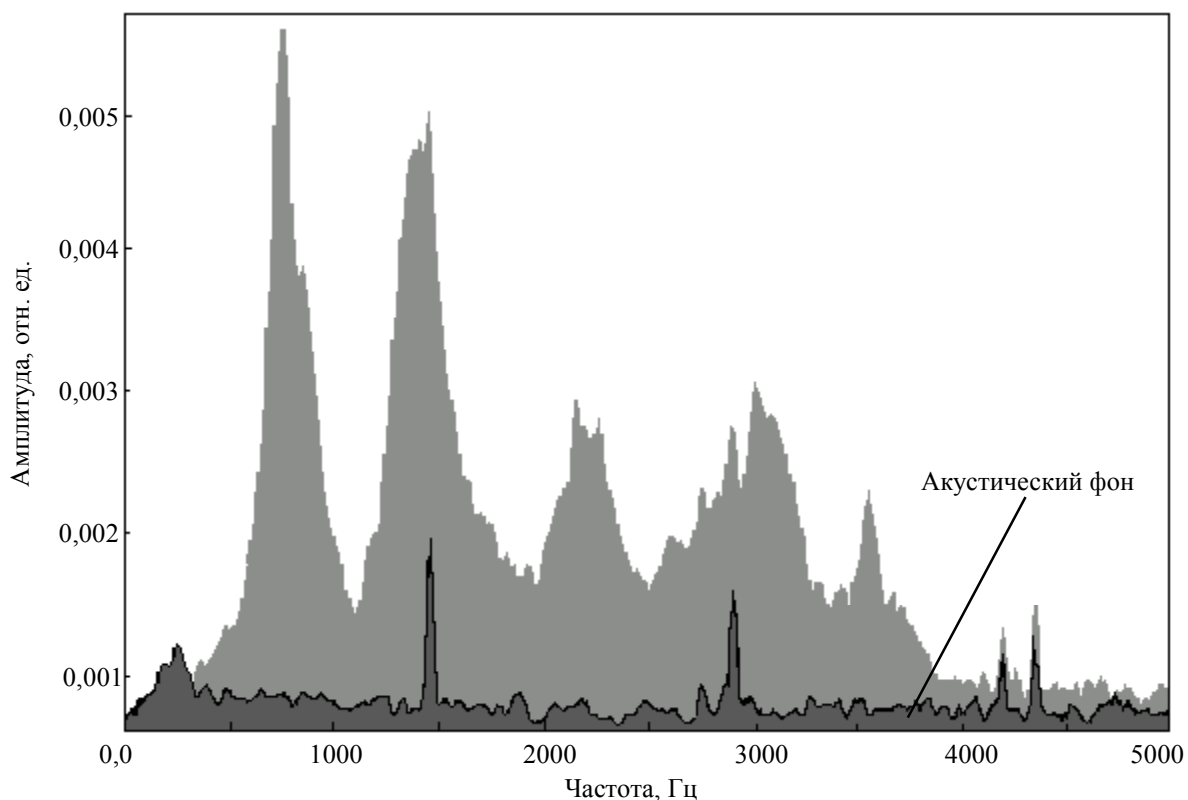


Рис. 4. Спектр акустических колебаний в процессе развития дрожжевой культуры

талую и омагниченную воду. В талой воде быстрее прорастают семена растений, при ее использовании быстрее развиваются животные и растения [17]. Надо сказать, что разные методы исследований талой воды дают в ряде случаев противоречивые результаты. Например, вязкость обычной и талой воды, измеренная с помощью ротационного вискозиметра, имеет отличия, в то время как при использовании капиллярного вискозиметра различий не наблюдается. По нашему мнению, различие между талой и обычной водой связано с особенностями структуры воды в этих случаях. При плавлении льда объем образующейся воды уменьшается примерно на 11% по сравнению с исходным объемом твердой фазы. Процесс уменьшения объема происходит во времени постепенно. Переход от структуры льда к структуре «стабильной» воды с увеличением координационного числа протекает через промежуточное метастабильное состояние, в котором значительна доля мономерных молекул H_2O . Процесс образования стабильной жидкой фазы в результате структурных превращений с участием водородных связей сопровождается довольно значительным выделением энергии и акустической эмиссией.

* * *

Таким образом, обнаруженное явление указывает на дискретность протекания химических реакций и физико-химических процессов, при этом под дискретностью понимается протекание процесса не на молекулярном уровне, а более сложные кооперативные взаимодействия с участием надмолекулярных образований, кластеров, микрообъемов, упорядоченных группировок и др. Поскольку в ходе реакции изменяются все параметры среды (плотность, вязкость, диэлектрическая проницаемость, объём и др.) и эти изменения происходят скачкообразно, то химические реакции и физико-химические процессы неизбежно должны сопровождаться генерацией электромагнитных и акустических колебаний в широком интервале частот, зависящих от параметров среды и природы реагентов. То есть, в хи-

мических реакциях и физико-химических процессах происходит взаимодействие не отдельных молекул, а кооперативное взаимодействие фрагментов среды и реагентов, включающих тысячи и десятки тысяч структурных единиц. Дальнейшие исследования в этом направлении позволят уточнить теоретические закономерности кинетики химических реакций.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Грешников В.А., Дробот Ю.Б.* Акустическая эмиссия. М.: изд-во Стандартов, 1976.
2. *Баранов В.И.* Акустико-эмиссионные приборы ядерной энергетики. М.: Атомиздат, 1980.
3. *Будников Г.А. и др.* Акустический журнал, 1983, т. 29, вып. 4, с. 561—562.
4. *Андреев К.К.* Термическое разложение и горение взрывчатых веществ. М.: Химия, 1957.
5. Физика взрыва. Станюкович К.П. и др. М.: Химия, 1975.
6. *Кондратьев В.Н.* Кинетика химических газовых реакций. М.: Химия, 1958.
7. *Хитрин Л.Н.* Физика горения и взрыва. М.: Химия, 1957.
8. *Зельдович Я.Б.* Теория горения и детонации взрывов. М.-Л.: Физмат, 1947.
9. *Садовский М.А.* Механическое действие воздушных ударных волн. Физика взрыва, 1952, №1.
10. *Мелвин-Хьюз Э.А.* Физическая химия. Т. 1. М.: Издательство, 1962, с. 263.
11. *Задумкин С.Н. и др.* Ж. эксперим. и теор. Физики, 1975, т. 68, вып. 4, с. 1316—1319.
12. *Смирнов А.Н., Дементьев А.Н.* Ж. физ. химии, 1985, т. 59, вып. 7, с. 1719—1721.
13. *Зенин С.В.* Докл. АН, 1993, т. 323, вып. 3, с. 328.
14. *Марч Н., Паринелло М.* Коллективные эффекты в твердых телах и жидкостях. М.: Мир, 1986, с. 39.
15. Физика простых жидкостей. М.: Мир, 1989.
16. *Schwab K. e. a.* Nature, 2000, v. 404, p. 974.
17. *Новиков Ю.В., Сайфутдинов М.М.* Вода и жизнь на Земле. М.: Наука, 1981.