

Лекция 3.

Физико-химическое действие УЗ. Основной действующий фактор УЗ воздействия

3.1. УЗ кавитация

УЗ кавитация - основной инициатор физико-химических процессов, возникающих в жидкости под действием УЗ. Она образуется за счет трансформации низкой плотности энергии УЗ в высокую плотность вблизи и внутри газового пузырька.

Как происходит процесс образования кавитации в жидкости?

Рассмотрим возникновение эффекта и протекание по стадиям:

1. Действуем на жидкость УЗ колебаниями малой интенсивности. Как известно, УЗ волна, проходя через жидкость создает зоны сжатия и зоны разряжения, меняющиеся местами в каждый полупериод волны. Возникающее при этом знакопеременное давление можно подсчитать по формуле:

$$P = \sqrt{\rho \cdot C \cdot I} \cdot 4,6 \cdot 10^{-3},$$

где ρ [г/см³] - плотность, C - скорость распространения УЗ [м/с], I - интенсивность УЗ [Вт/см²].

При этом частицы среды колеблются с малыми амплитудами (доли микрометра) и громадными ускорениями, порядка $10^5 \cdot g$.

2. Увеличиваем интенсивность до 1 Вт/см². Появится нарушение однородности жидкости. Что же происходит? В фазу разряжения (пониженного давления) в наиболее слабых местах начинается выделение растворенных газов с образованием одного долгоживущего пузырька.

При этом, образующийся пузырек стабилизируется монослоем органических веществ и линейно колеблется с частотой УЗ относительно своего равновесного R . Очевидно, что максимальная амплитуда A у резонансных для данной частоты f пузырьков.

3. Дальнейшее повышение интенсивности I до 1,5 Вт/см² приводит к нарушению линейности колебаний стенок пузырьков. Начинается стадия стабильной кавитации. Пузырек сам становится источником УЗ колебаний: гармоник, с частотой $n \cdot f$, субгармоник, с частотой n/f . На его поверхности возникают волны, микротоки, электрические разряды.

4. Четвертая стадия называется стадией нестабильной кавитации. Возникает при дальнейшем увеличении интенсивности $I > 2,5$ Вт/см². Она характеризуется образованием быстрорастущих парогазовых пузырьков, которые в фазу сжатия мгновенно сокращаются в объеме и схлопываются, т.е. наступает коллапс.

Для разных жидкостей, значения давления, при котором образуется кавитация, находится в пределах от 1,0 до 3,9 атм.

Примеры: вода-1 атм., касторовое масло-3,2 атм., керосин-3,9 атм., четыреххлористый углерод - 1,75 атм.

Чем характеризуется кавитационный процесс?

а) В пузырьке происходит разогрев парогазовой смеси до 8.000 - 12.000 °К

б) Колебания пузырька характеризуются высокой радиальной скоростью стенок, большей скорости звука (340 м/с).

в) В пузырьке создаются большие давления, превышающие 10.000 атм.

Теоретически эти цифры могут быть превышены и при определенных условиях можно достичь значений, при которых наступят термоядерные реакции.

5. Что происходит далее, когда газовый пузырек захлопывается

а) На месте исчезнувшего пузырька образуется ударная волна

б) Если пузырек при сжатии имел линзообразную форму, между сближающимися стенками возникает микроточечный электрический разряд высокого напряжения (десятки миллионов вольт).

В результате развития в среде всех стадий кавитационного процесса возникает сложная гидродинамическая обстановка, влияющая на структуру жидкости. Чем она обусловлена?

1. Осцилирующие пузырьки - образуют волны давления Р в среде.
2. Захлопывающиеся области образуют ударные волны.
3. Существует общее акустическое давление УЗ волны.

Накладываясь друг на друга, на пузырьки газа, и твердые частицы, эти факторы в объеме образуют неоднородность давлений Р, что порождает быстрые микропотоки и общие течения.

На что способны эти течения? Они способны:

1. Изменить пространственную ориентацию, свойства молекул;
2. Деформировать, рвать межмолекулярные цепочки на отдельные фрагменты;

В этом отношении звукохимические явления являются одним из видов механохимических реакций.

Как проявляются механохимические реакции?

1. Как проявление механохимических реакций в среде могут наблюдаться люминисценция, эрозия, появление активных радикалов, диссоцирование молекул.

2. Очень часто наблюдается появление надперикисей, перикисей водорода, ионов азотной и азотистой кислот, комплексов типа : $(H_2O \cdot O_2)(OH \cdot O_2)$, гидротированных электронов.

3. Образуемые вещества могут дать начало звукохимическим реакциям в парогазовой среде кавитационной области или даже в жидко среде, тогда образуемые продукты диффундируют в жидкость и там вступают в реакции 4. Под действием УЗ ускоряются реакции механохимического происхождения, имевшие место в неозвученной среде.

5. Одновременно инициируются специфические реакции, которые без УЗ не могут быть осуществлены, и в основе которых лежит механизм разрыва химических связей.

Таким образом, возникновение кавитации приводит к началу химической реакции. Особенно это проявляется в воде и полярных растворителях.

Основным типом протекающих здесь реакций являются окислительно-восстановительные реакции.

Вещества озвучиваемом растворе	в	Влияние газа на скорость реакции (в порядке убывания)	Основные продукты реакции
H ₂ O		Xe>Kr>Ar>O ₂ >воздух	H ₂ O ₂ H ₂
KJ+H ₂ O			J ₂
KJ+CCl ₄ +H ₂ O		воздух	J ₂
FeSO ₄ +H ₂ SO ₄		O ₂ >Ar>He	Fe ⁺³
KMnO ₄ +H ₂ O			Mn(OH) ₂ , MnO ₂
CS ₂ +H ₂ O			S, H ₂ S
CH ₃ -CHNH ₂ -COOH- H ₂ O			HCHO, NH ₃

В кавитационной области

O ₂	O ₃
N ₂ +O ₂	HNO ₃ , HNO ₂
N ₂ +H ₂ , N ₂	NH ₃
CO+N ₂ H ₂ , CO+H ₂	HCN, HCHO, NH ₃
CH ₄ +N ₂	HCN, H ₂
CCl ₄ +H ₂ O	Cl ₂

В фазе захлопывания пузырька происходит электронный пробой. Поэтому при наличии в газовой полости смеси газов CH₄, NH₃, H₂ и водяного пара может образоваться более 20 простых и сложных органических веществ, в том числе глицин, N - метилаланин, β - аланин, мочевина, кислоты : гликолевая, молочная, янтарная, муравьиная и др.

3.2. Зависимость скорости реакций от действия факторов

Образование звукохимических процессов открыто более 60 лет назад, однако до сих пор нет единого мнения о природе первичного акта звукохимического процесса. Однако, основные факторы, влияющие на скорость таких реакций, установлены точно:

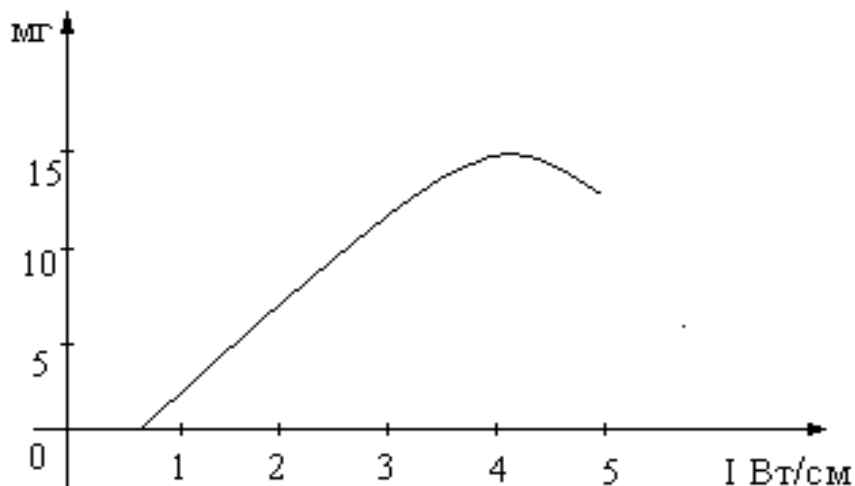
1. Интенсивность УЗ энергии, приходящей на единицу площади излучателя в озвучиваемой среде.
2. Все реакции начинаются с определенного порога интенсивности УЗ колебаний и этот порог всегда совпадает с началом кавитации.
3. При превышении определенного порога интенсивности I скорость реакций резко убывает. Это объясняется тем, что при повышении I начинают образовываться очень мелкие пузырьки, и они не успевают захлопываться за полупериод волны.
4. На низких частотах кавитация начинается при меньших интенсивностях и, соответственно, реакции протекают при меньших I.
5. Скорость химической реакции ω_0 определяется скоростью образования и расходования радикалов R.

$$\omega_0 = \frac{F_r \cdot \eta_{ха}}{100 \cdot N_a} \cdot \frac{\delta^2 \cdot E}{\delta_v \cdot \delta_\tau},$$

где F_r - начальный выход радикалов, $\eta_{ха}$ - химическая активность КПД, E - звуковая энергия, поглощенная в объеме V за время τ , N_a - число Авогадро,

δ^2 - частный дифференциал второго порядка от E по V, частный дифференциал от E (по V и δ).

В качестве примера приведу вам зависимость образования йода из йодида калия от интенсивности УЗ при озвучивании в течение 20 минут.



Из практики известно, что схлопывание одного кавитационного пузырька приводит к образованию 10.000 - 100.000 пар радикалов.

Это много больше, чем образуется при ионизирующих излучениях или при фотолизе.

6. Влияние УЗ колебаний различных частот на скорость реакций.

Сегодня однозначно установлено, что возникновение кавитации в любом диапазоне частот приводит к возникновению химических эффектов.

Рассмотрим еще одно важное явление, возникающее в звукохимии - так называемый эффект защиты.

3.3. Эффект защиты.

Защитными свойствами отличаются такие вещества, которые, проникая в кавитационную полость, создают условия, затрудняющие процесс ее захлопывания. Они могут вводиться и образовываться в процессе протекания реакций. К ним относятся вещества, обладающие высокой упругостью паров (эферы, спирты, альдегиды и др.).

Ингибируют химические реакции появление в озвучиваемом растворе CO_2 , CO , H_2S и др. газообразных продуктов.

Защитными свойствами обладают также вещества, увеличивающие прочность воды.

Пример : обесцвечивание красителей : родамина, бромкрезола зеленого при озвучивании в водных растворах. При этом увеличилась электропроводность и уменьшилось рН озвучиваемого раствора.

Скорость обесцвечивания зависела от начальной концентрации и обесцвечивание носит необратимый характер. Ингибируют процесс обесцвечивания даже очень малые (доли %) количества этилового спирта, эфира, ацетона, предварительно введенные в раствор.