

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ

Харківський національний автомобільно-дорожній університет

С.П. Мовчан, В.К. Жданюк

ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ ТА МЕТОДИ ЇХ ВИЗНАЧЕННЯ

Навчальний посібник

Всі цитати, цифровий,
фактичний матеріал
і бібліографічні відомості
перевірено

Вимогам, запропонованим до
навчально-методичної літератури
відповідає

Автори:
С.П. Мовчан
В.К. Жданюк

До друку і в світ дозволяю

Проректор з навчально-
методичної роботи
Гладкий І.П.

Затверджено на засіданні
кафедри
Протокол № від
Зав. кафедрою
В.К. Жданюк

ХАРКІВ ХНАДУ 2006

Кафедра будівництва та експлуатації автомобільних доріг ім. О.К. Бірюля

С.П. Мовчан, В.К. Жданюк

**ФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОРОЖНЬО-БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ,
МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ**

ЗМІСТ

Вступ	3
1 Температура	6
1.1 Визначення температури. Абсолютна температура	6
1.2 Температурні шкали	10
1.2.1 Ідеально-газова шкала температур. Газовий термометр	10
1.2.2 Термодинамічна шкала температур	12
1.2.3 Практичні температурні шкали	14
1.3 Методи вимірювання температури	15
1.3.1 Рідинні термометри	16
1.3.2 Термометри на зміні електричного опору (термістори)	17
1.3.3 Термопари	19
1.3.4 Пірометрія	21
2 Теплове розширення твердих тіл та рідин	25
2.1 Фізична суть теплового розширення	25
2.2 Експериментальне визначення коефіцієнта лінійного розширення твердих тіл	30
2.2.1 Метод дзеркала та шкали	31
2.2.2 Диференціальний дилатометр	32
3 Теплоємність речовини	35
3.1 Теплоємність газів	35
3.2 Теплоємність рідин	37
3.3 Теплоємність твердих тіл	37
3.4 Визначення температурної залежності теплоємності металів при низьких температурах методом охолодження	43
3.5 Визначення теплоємності твердих тіл методом адіабатичного калориметра	45
3.6 Визначення питомої теплоємності рідин відносним методом	47
3.7 Визначення теплоємності твердих тіл методом Нернста	47
3.8 Визначення відношення теплоємностей газів C_p / C_v методом Клемана-Дезорма	48
4 Теплопровідність речовини	54
4.1 Теплопровідність ідеального газу	55
4.2 Теплопровідність рідин	56
4.3 Теплопровідність діелектриків (ізоляторів)	57
4.4 Теплопровідність металів	59
4.5 Визначення коефіцієнта стаціонарної теплопровідності газів або їх суміші (повітря)	61
4.6 Визначення коефіцієнта стаціонарної теплопровідності твердих діелектриків та провідників	62
4.6.1 Стаціонарні методи	63
4.6.2 Методи порівняння	64

4.7	Визначення коефіцієнта температуропроводності речовин при нестаціонарній теплопровідності	66
5	В'язкість (внутрішнє тертя)	75
5.1	Динамічна та кінематична в'язкість	75
5.2	В'язкість газів	78
5.3	В'язкість рідин	78
5.4	Віскозиметрія	85
5.4.1	Ультразвукові віскозиметри	85
5.4.2	Віскозиметр з падаючою кулькою	86
5.4.3	Капілярні віскозиметри	87
5.4.4	Ротаційні віскозиметри	92
6	Поверхневий натяг	100
6.1	Поверхнева енергія та поверхневий натяг	100
6.2	Залежність поверхневого натягу від температури	104
6.3	Експериментальні методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу рідин	106
6.3.1	Метод максимального тиску в бульбашці	107
6.3.2	Метод вертикальних капілярів	108
6.3.3	Метод відриву краплин. Сталагмометри	109
6.3.4	Метод горизонтального капіляра	110
6.3.5	Метод відриву кільця	111
6.3.6	Метод капілярних-гравітаційних хвиль	112
7	Електричні властивості матеріалів	115
7.1	Види поляризації діелектриків та їх основні характеристики	115
7.1.1	Деформаційна поляризація (поляризація зміщення)	118
7.1.2	Орієнтаційна або дипольна поляризація	120
7.2	Визначення діелектричної сприйнятливості рідких діелектриків методом неоднорідного поля	124
7.3	Визначення діелектричної проникності твердих діелектриків	127
7.4	Визначення діелектричної проникності діелектриків за зміною ємності конденсатора	128
7.5	Визначення діелектричних параметрів ґрунтів за допомогою хвильоводів	131
7.6	Визначення параметрів прозорих діелектриків в оптичному діапазоні	134
8	Вологість та густина	141
8.1	Вологість повітря та методи її контролю	142
8.2	Діелектричні властивості обезводнених будівельних матеріалів та води в діапазоні надвисоких частот	146
8.3	Надвисокочастотна вологометрія ґрунтів та будівельних матеріалів	150
8.4	Природа та основні характеристики гамма-випромінювання (γ - квантів)	156

8.5	Взаємодія ядерного випромінювання з речовиною	158
8.6	Вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання (дозиметри, детектори) та захист від нього	161
8.7	Контроль товщини матеріалів та дорожніх покриттів по поглинанню ядерного випромінювання	164
8.8	Визначення густини та вологості ґрунтів і будівельних матеріалів по поглинанню та розсіюванню ядерного випромінювання	167
9	Магнітні властивості матеріалів	171
9.1	Типи магнетиків та їх основні характеристики	171
9.2	Вимірювання магнітної сприйнятливості та магнітного моменту атома або іона речовин (магнетиків)	176
9.2.1	Магнетик у рідкому стані	177
9.2.2	Твердий парамагнетик або діамагнетик	181
9.3	Квантомеханічна теорія магнітних властивостей речовини	183
9.4	Магнітний резонанс, його різновидності	186
9.5	Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Методи його експериментального спостереження	188
9.6	Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) та методи його експериментального спостереження	192
9.7	Застосування методів магнітного резонансу (ЕПР та ЯМР)	195
	Література	204

ВСТУП

Однією з основних задач науково-технічного прогресу в дорожньо-будівельній галузі є удосконалення існуючих та пошук нових матеріалів з високими експлуатаційними характеристиками, врахування новітніх наукових розробок при реалізації сучасних технологій виготовлення цих матеріалів.

Досягнення зазначеної мети можливе лише на підставі всестороннього поглибленого дослідження фізико-механічних, фізико-хімічних властивостей дорожньо-будівельних матеріалів та ґрунтів (в їх природньому заляганні). Це в свою чергу зумовлює використання широкого класу фізичних методів визначення таких характеристик речовини (в різному агрегатному стані) як температура, теплопровідність, температуропровідність, в'язкість, поверхневий натяг, густина, вологість, електричні та магнітні сприйнятливості тощо.

Зокрема використання сучасних методів дослідження властивостей речовини, на підставі її взаємодії з електромагнітним чи ядерним випромінюванням дозволяє підвищити точність та чутливість, надає можливість забезпечити не тільки якісний та кількісний аналіз матеріалів та суміші з органічними та мінеральними в'язучими, але й дослідження структури сполучень на молекулярному рівні, вивчення кінетики вологообмінних процесів, фазових переходів тощо. При цьому суттєвими перевагами зазначених методів є їх безконтактність (неруйнуючий характер) та мала інерційність процесів вимірювання як надзвичайно малих (до 10^{-15} кг), так і значних мас речовини.

Вибір того чи іншого фізичного методу контролю, його оптимальне використання безумовно потребує знайомства з фізичною суттю явищ (в межах класичних чи квантових підходів), на яких ґрунтуються зазначені методи контролю властивостей матеріалів.

З цією метою в запропонованому навчальному виданні достатня увага приділена теоретичним основам фізичних явищ, які лежать в основі існуючих методів випробування дорожньо-будівельних матеріалів.

Дане навчальне видання призначене для забезпечення навчального процесу (спеціальні курси, науково-дослідницька студентська робота, кваліфікаційні випускні роботи бакалаврів та магістрів) у вищих навчальних закладах, що готують майбутніх фахівців за напрямком „Будівництво”.

Сподіваємося, що це видання стане також в нагоді аспірантам, науковим співробітникам та інженерно-технічним співробітникам, що працюють в дорожньо-будівельній галузі.

1. ТЕМПЕРАТУРА

1.1. Визначення температури. Абсолютна температура

Температура є одним з найважливіших, основних параметрів макросистеми, тобто речовини в будь-якому стані (газ, рідина, тверде тіло). Поняття температури є досить складним і має ряд визначень.

З точки зору термодинаміки температура є величиною, яка характеризує макросистему в стані термодинамічної рівноваги. Температура є мірою нагрітості макросистеми, тобто вона характеризує напрямок теплообміну. Отже при контакті двох тіл з різною температурою кількість теплоти ΔQ , тобто енергія передана шляхом теплообміну, має напрямок переходу потоку енергії від тіла з більш високою температурою до тіла з менш високою температурою.

Замкнена система таких двох тіл поступово наближається до рівноважного стану. При цьому ентропія системи $S = S_1 + S_2$ зростає, оскільки ентропія S як функція стану макросистеми визначається числом мікростанів (статистичною вагою) реалізації певного стану макросистеми.

Стану статистичної рівноваги, найбільш ймовірному макроскопічному стану, відповідає найбільше число можливих мікроскопічних розподілів частинок речовини, тобто саме в цьому стані ентропія S внаслідок зростання досягає максимальної величини (рис. 1.1).

Надзвичайно важливим у фізиці є поняття абсолютної температури T . Саме від абсолютної температури T залежать значення таких характеристик макросистеми як розподіл швидкостей молекул, внутрішня енергія U , випромінювальна здатність тіла, електрична та магнітна сприйнятливості тощо. Отже температура виражає стан внутрішнього руху рівноважної макросистеми, має однакове значення для всіх мікрооб'єктів цієї системи і залежить від енергії та зовнішніх параметрів. З точки зору молекулярно-кінетичних уявлень термодинамічна температура T визначається як фізична величина, яка пропорційна середній кінетичній енергії поступального руху молекул ідеального газу

$$T_w = \frac{2}{3} W_k = \frac{2}{3} \frac{mv^2}{2} = \frac{1}{3} mv^2, \quad (1.1)$$

де W_k – середнє значення кінетичної енергії, яке має еквівалентні визначення: 1) або середнє за значеннями енергії різних частинок речовини (атомів або молекул) в одну й ту ж мить часу, 2) або середнє за значеннями енергії однієї й тієї ж частинки масою m з швидкістю v в різні миті часу.

Отже абсолютна температура цілком визначає внутрішню енергію U одного моля ідеального газу і чисельно дорівнює похідній від внутрішньої енергії U макросистеми по ентропії S , тобто

$$T = \frac{dU}{dS}. \quad (1.2)$$

Оскільки ентропія S є безрозмірною величиною, то температура згідно співвідношенням (1.1) та (1.2) має розмірність енергії (Дж, $1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19}$ Дж тощо).

Безпосереднє вимірювання температури як енергії частинок (атомів або молекул) – надзвичайно складна експериментальна задача. Тому використовують на практиці більш зручну умовну одиницю вимірювання температури – градус, який зокрема може визначатися як одна сота різниці поміж температурами кипіння та замерзання чистої води при нормальному атмосферному тиску P_0 .

Перевідний коефіцієнт k визначає, яка саме частина джоуля міститься в одному градусі. Існує декілька способів експериментального визначення цього коефіцієнту k , який має назву стала Больцмана і за величиною дорівнює

$$k = (1,380622 \pm 0,00044) \cdot 10^{-23} \text{ Дж/град} \approx 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/}^\circ\text{K}. \quad (1.3)$$

Отже один градус або один Кельвін ($^\circ\text{K}$) за шкалою абсолютної температури відповідає енергії $1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж. В свою чергу

$$1\text{eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж} = \frac{1,6 \cdot 10^{-19}}{1,38 \cdot 10^{-23}} \text{ град} = 11600 \text{ град}.$$

Нагадаємо, що градус та Кельвін однакові за розміром.

Температуру, що вимірюється в градусах прийнято позначати літерою T . Тоді температура в енергетичних одиницях буде дорівнювати kT і визначатиметься згідно (1.1) в такому вигляді

$$kT = \frac{2}{3} W_k = \frac{1}{3} m v^2 \text{ або } W_k = \frac{3}{2} kT. \quad (1.4)$$

Оскільки кінетична енергія є додатною величиною, тому і температура T макросистеми є додатною величиною.

Нульовий рівень температури за абсолютною шкалою (шкалою Кельвіна) називається абсолютним нулем ($T = 0$). Йому відповідає температура $-273,15$ $^\circ\text{C}$ за Міжнародною практичною температурною шкалою.

Абсолютний нуль – це межа зниження температури.

Отримати експериментально температуру рівну абсолютному нулю, а тим більш температуру нижчу абсолютного нуля не можливо. Сучасні дослідження дозволили досягти температуру яка лише на $0,0001$ К вища абсолютного нуля.

Абсолютний нуль є температурою, якій відповідає мінімальна внутрішня енергія W будь-якої макросистеми (газ, рідина чи тверде тіло). Для такої макросистеми формулу (1.2) запишемо у вигляді

$$\frac{1}{T} = \frac{dS}{dW}. \quad (1.5)$$

Оскільки ентропія S є зростаючою функцією внутрішньої енергії W (рис. 1.1), бачимо, що при $T = 0$ макросистема (речовина) може знаходитися лише в основному найнижчому квантовому стані W_0 . Температура T при цьому може змінюватися в межах $0 \leq T < \infty$, залишаючись додатною величиною. Хоча згідно (1.2) або (1.5) температура T , як і ентропія S мають статистичний зміст, однак на підставі (1.5) можна з'ясувати „мікроскопічний” зміст температури, подібний до її визначення за формулою (1.1) для ідеального газу.

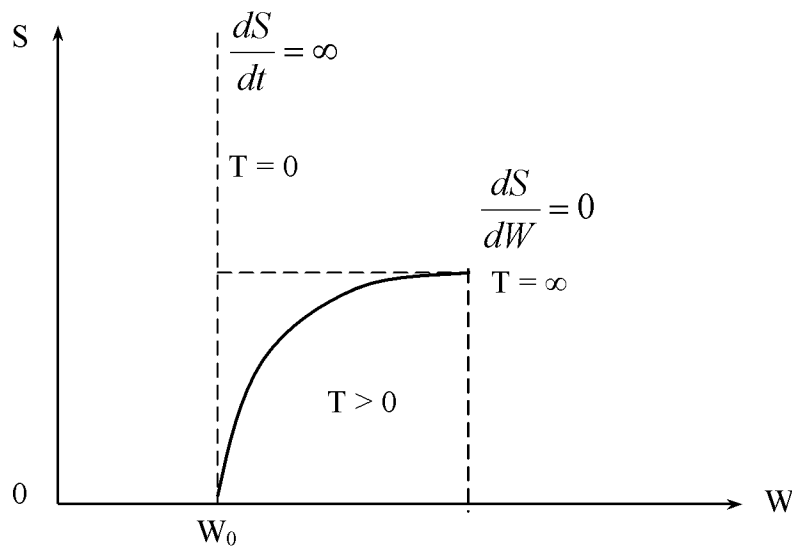


Рис. 1.1. Залежність ентропії S від внутрішньої енергії W макросистеми

Запишемо (1.5) у вигляді

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta W} = \frac{S - S_0}{W - W_0} = \frac{S}{W - W_0}, \quad (1.6)$$

де W_0 – ентропія основного квантового стану макросистеми;
 $S_0 = 0$ – ентропія макросистеми в цьому стані (рис. 1.1).

Внаслідок адитивності ентропії $S = \sum_{i=1}^N S_i$, вона пропорційна загальній кількості мікрооб’єктів в макросистемі тобто $S \sim N$. Тоді на підставі (1.6) маємо

$$T = \frac{W - W_0}{S} \sim \frac{W - W_0}{N} = \langle W \rangle, \quad (1.7)$$

де $\langle W \rangle = W - W_0$ – середнє значення енергії окремого мікрооб'єкту (мікрочастинки) певної макросистеми.

При високих температурах, коли $W \gg W_0$ (класична область енергетичних станів макросистеми) середня кінетична енергія мікрочастинок згідно (1.4) та (1.7) пропорційна абсолютній температурі T (рис. 1.2).

При низьких температурах, близьких до абсолютного нуля $T \leq T_B$, де T_B – температура виродження, проявляються квантові ефекти тотожних мікрооб'єктів. Отже, якщо $W = W_n \sim W_0$ (квантова область), то середня кінетична енергія вже не є лінійною функцією температури і залишається сталою за величиною (рис. 1.2).

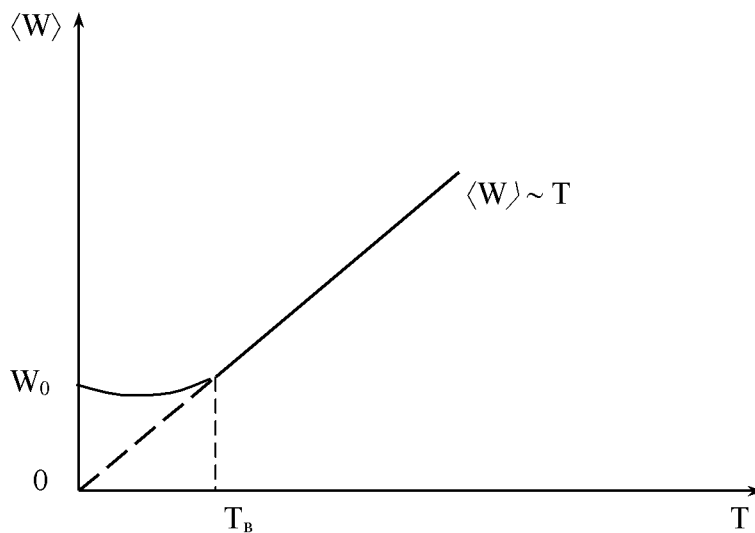


Рис. 1.2. Середня кінетична енергія $\langle W \rangle$ мікрооб'єктів як функція температури T

Для різних макросистем (речовин у трьох станах) маємо різні значення температури виродження, яка для будь-яких мікрооб'єктів (молекул, атомів, електронів, фотонів тощо) пропорційна їх концентрації $n = \frac{N}{V}$ і може бути визначена на підставі законів квантової механіки. Так для такого газу, як гелій при концентрації $n \approx 10^{25} \text{ 1/м}^3$ температура виродження становить всього $T_B \approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ К}$. Для рідкого гелія при $n = 10^{28} \text{ 1/м}^3$ маємо $T_B = 0,2 \text{ К}$, тобто теж досить низька температура.

Проте електронний газ (електропровідність в металах) є виродженим навіть при високих температурах ($T_B \geq 10^4 \text{ К}$) і його властивості суттєво відрізняються від властивостей ідеального газу.

При температурах $T < T_B$ втрачає зміст поняття ідеального газу, при температурі абсолютного нуля ($T = 0$) припиняється не будь-який рух

мікрооб'єктів, а виключно їх тепловий рух. Згідно принципам квантової механіки рух мікрооб'єктів повністю не припиняється ні за яких умов. Навіть при абсолютному нулі існують нульові квантові коливання атомів в молекулах газу чи рідини, коливання атомів в твердому тілі відносно вузлів його кристалевої решітки, „нульовий рух” електронів в атомах.

Отже критерієм застосування класичного чи квантового підходу є „нульове” значення W_0 енергії макросистеми. При $W < W_0$ маємо квантову область, а при $W > W_0$ — класичну.

1.2. Температурні шкали

Температурна шкала являє собою систему відліку числових значень температури речовини (макросистеми) в будь-якому стані (газ, рідина, тверде тіло).

Побудова всіх існуючих температурних шкал ґрунтується на виборі основних термодинамічних станів (так званих реперних точок), величини градуса, термометричної речовини та певної термометричної властивості цієї речовини (температурного параметра), яка змінюється однозначно з температурою.

Температурний параметр повинен монотонно та безперервно змінюватися при зміні температури T , тобто $y = f(T)$ і не повинен мати однакових значень при різних температурах. По зміні температурного параметра $y = f(T)$ обраної термометричної речовини можна визначати і відповідну температурну шкалу.

Якщо в ролі термодинамічної речовини обрано ідеальний газ, тобто газ об'ємом V та взаємодією молекул якого можна нехтувати, то термодинамічними параметрами такого ідеального газу можуть бути і його тиск P , і його об'єм V .

Термодинамічним параметром рідини (спирт, ртуть тощо) є їх об'єм V .

Температурними параметрами термометричної речовини можуть бути величина електричного опору R , термоелектрорушійні сили, інтенсивність теплового випромінювання.

Емпіричні температурні шкали можуть бути визначені на підставі різних термометричних речовин для різних температурних інтервалів. При цьому градування температурних шкал ґрунтується на законах квантової механіки (при низьких температурах), на законах термічного розширення газів близьких до ідеальних (при середніх температурах), на законах теплового випромінювання (при високих температурах).

1.2.1. Ідеально-газова шкала температур. Газовий термометр

Якщо в якості термометричної речовини обрати ідеальний газ, то температурним параметром такого газу є добуток його тиску P на величину

його об'єму V , тобто $y = PV$. Саме цей добуток пропорційний температурі T згідно рівнянню стану ідеального газу

$$PV = N_A kT = RT = f(T) \quad (1.8)$$

або

$$\frac{PV}{T} = N_A k = R = \text{const.} \quad (1.9)$$

Величина градуса температурної шкали визначається як одна сота температурного інтервалу поміж двома реперними точками (точкою розтавання льоду та точкою кипіння дистильованої води при нормальному тиску $P = 101325 \text{ Н/м}^2$).

Отже емпірична температура τ визначається лінійною залежністю $PV = f(\tau)$ і для вибраного інтервалу маємо

$$\tau = \frac{(PV)_\tau - (PV)_0}{PV_{100} - (PV)_0} = 100$$

$$\text{або } (PV)_\tau = (PV)_0 \left\{ 1 + \left[\frac{(PV)_{100}}{100(PV)_0} - \frac{1}{100} \right] \tau \right\}. \quad (1.10)$$

Як свідчать результати експериментальних вимірювань

$$\frac{(PV)_{100}}{(PV)_0} = 1,36608. \quad (1.11)$$

Тоді залежність (1.10) може бути визначена як

$$(PV)_\tau = (PV)_0 (1 + 0,0036608\tau). \quad (1.11)$$

На підставі цього співвідношення, яке вірогідне лиш для ідеального газу, можна отримати температурні коефіцієнти об'єму (при сталому тиску) або тиску (при сталому об'ємі).

Ці коефіцієнти не залежать від температури і кожен з них має однакове числове значення

$$0,0036608 = \frac{1}{273,16}. \quad (1.12)$$

На підставі (2.4) маємо, що при температурі $\tau = -273,16^\circ$ за ідеально-газовою шкалою температурний параметр ідеального газу (добуток PV) повинен дорівнювати нулю. Ця температура і є абсолютним нулем температури ($T_0 = 0$), а ідеально-газова шкала, відлік за якою ведеться від абсолютного нуля називається абсолютною ідеально-газовою шкалою.

Для вимірювання абсолютної температури T використовують газовий термометр (рис. 1.3). Він являє собою балон 1 з газом (водень тощо), який за допомогою прозорої трубки 2 з розширенням та гнучкого гумового шлангу 3, приєднаний до манометричної трубки 4 з ртуттю.

Балон 1 з воднем приводиться у безпосередній контакт з речовиною (газ, рідина, тверде тіло), температуру T_k якого слід визначити.

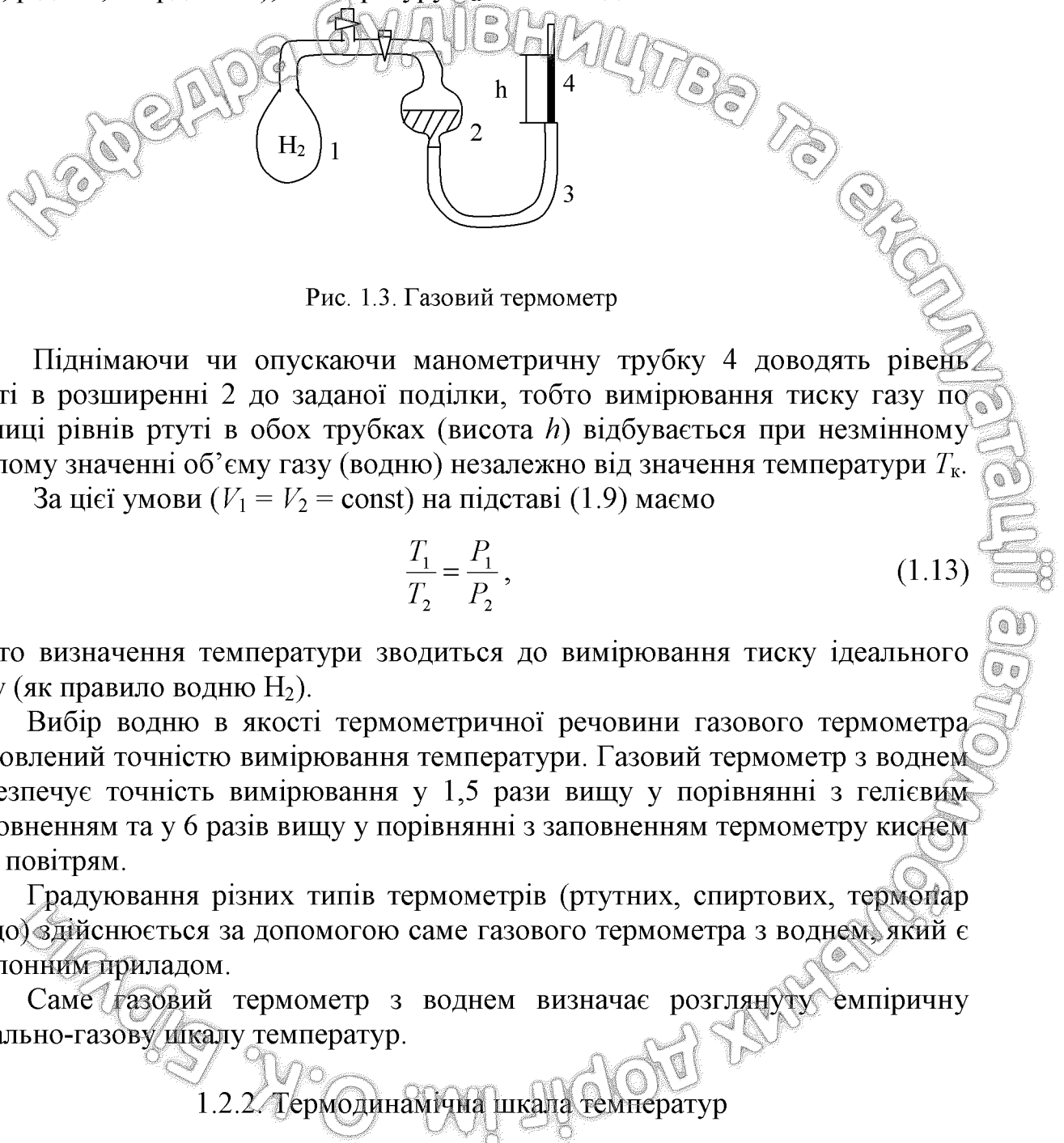


Рис. 1.3. Газовий термометр

Піднімаючи чи опускаючи манометричну трубку 4 доводять рівень ртуті в розширенні 2 до заданої поділки, тобто вимірювання тиску газу по різниці рівнів ртуті в обох трубках (висота h) відбувається при незмінному сталому значенні об'єму газу (водню) незалежно від значення температури T_k .

За цієї умови ($V_1 = V_2 = \text{const}$) на підставі (1.9) маємо

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{P_1}{P_2}, \quad (1.13)$$

тобто визначення температури зводиться до вимірювання тиску ідеального газу (як правило водню H_2).

Вибір водню в якості термометричної речовини газового термометра зумовлений точністю вимірювання температури. Газовий термометр з воднем забезпечує точність вимірювання у 1,5 рази вищу у порівнянні з гелієвим заповненням та у 6 разів вищу у порівнянні з заповненням термометру киснем або повітрям.

Градуювання різних типів термометрів (ртутних, спиртових, термопар тощо) здійснюється за допомогою саме газового термометра з воднем, який є еталонним приладом.

Саме газовий термометр з воднем визначає розглянуту емпіричну ідеально-газову шкалу температур.

1.2.2. Термодинамічна шкала температур

На основі другого принципу термодинаміки можна створити теоретично мислиму термодинамічну школу температур, яка не залежить не тільки від природи будь-якої термометричної речовини, але й від будь-якого обраного температурного параметра.

На підставі теореми Карно для ідеалізованого оборотного циклу, який складається з двох ізотерм ($T = \text{const}$, $PV = \text{const}$) та двох адіабат ($S = \text{const}$, $PV^\gamma = \text{const}$) маємо коефіцієнт корисної дії теплової машини, що працює за таким циклом:

$$\eta = \frac{Q_1 - Q_2}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}. \quad (1.14)$$

Тоді для першого циклу поміж температурами T_1 та T_2 робочого тіла маємо

$$\frac{Q_1}{Q_2} = \frac{T_1}{T_2}, \quad (1.15)$$

для другого циклу поміж температурами T_2 та T_3 цього робочого тіла

$$\frac{Q_2}{Q_3} = \frac{T_2}{T_3}.$$

Аналогічна рівність буде і для подальших циклів, тобто

$$T_1 : T_2 : T_3 \dots = Q_1 : Q_2 : Q_3 \dots$$

Отже термодинамічне визначення абсолютної температури T згідно (2.5), яке було доведено В. Томсоном (лордом Кельвіном) не пов'язане з властивостями робочого тіла (термометричної речовини), як це має місце для будь-якої емпіричної температурної шкали.

Термодинамічне визначення абсолютної температури T не має тієї обмеженості, яка властива молекулярно-кінетичному визначенню (1.1) в області низьких температур.

Наближену реалізацію на практиці розглянутої теоретичної термодинамічної температурної шкали можна здійснити за допомогою газового термометра, якщо термометричною речовиною в такому термометрі буде водень. Ідеально-газова температурна шкала такого газового термометра буде співпадати з термодинамічною шкалою температур при рівності величини їх градусів, що визначається загальноприйнятим числом ста градусів поміж точками кипіння води $T_{\text{кип}}$ та плавлення льоду $T_{\text{пл}}$

$$1 \text{ градус} = \frac{T_{\text{кип}} - T_{\text{пл}}}{100} = 1^\circ \text{K} = 1^\circ \text{C} \quad (1.16)$$

За допомогою газового термометра, що визначає відношення тисків при кипінні та плавленні $\frac{P_{\text{кип}}}{P_{\text{пл}}} = 1,36608$ маємо:

$$\frac{T_{\text{кип}}}{T_{\text{пл}}} = \frac{P_{\text{кип}}}{P_{\text{пл}}} = 1,36608$$

або з врахуванням (1.12)

$$T_{\text{пл}} = 273,16\text{K}; \quad T_{\text{кип}} = T_{\text{пл}} + 100\text{K} = 373,16\text{K}.$$

Абсолютна термодинамічна шкала температур називається шкалою Кельвіна з позначенням температури T °K.

В Міжнародній системі одиниць (СІ) за основну одиницю обрано градус по абсолютній шкалі, який має назву Кельвін (K). Кельвін в СІ визначається як 1/273,16 частина термодинамічної температури потрійної точки води.

Отже першою реперною точкою шкали Кельвіна є мінімальна можлива температура T_0 , яка і була спочатку обрана в якості нульової точки $T_0 = 0$ °K. Другою фіксованою реперною точкою шкали Кельвіна була обрана потрійна точка чистої води, якій приписується температура $T = 273,16$ °K.

Сучасна термодинамічна шкала температур (з 1968 р.) базується лише на одній реперній точці (потрійній точці води), оскільки абсолютний нуль ($T_0 = 0$ °K) має фіксоване положення і не визначається експериментально.

Саме потрійна точка чистої речовини, при якій ця речовина може бути відразу в трьох агрегатних станах (газ, рідина, тверде тіло), є однозначно визначеною сталою для певної речовини. Тому саме така точка може бути прийнята як реперна (фіксована) точка температурної шкали.

1.2.3. Практичні температурні шкали

Для практичних вимірювань температури використовуються різні неабсолютні шкали (шкали Цельсія, Фаренгейта та Реомюра).

Шкала Цельсія. Однією з найбільш розповсюджених шкал є Міжнародна практична температурна шкала (МПТШ-68) запропонована шведом Андерсом Цельсієм (1701-1744).

Реперними точками цієї шкали є точка плавлення льоду, яка в межах існуючої дотепер точності вимірювання дорівнює 0 °C та точка дистильованої води при нормальному атмосферному тиску $P = 1,01325 \cdot 10^5 \text{ Н/м}^2 = 760 \text{ тор}$, яка дорівнює 100 °C. Температурний інтервал поміж цими точками становить 100 градусів.

Нагадаємо, що одиниця різниці температур ΔT (градус, Кельвін, тощо) за розміром однакові

$$[\Delta T] = \text{град} = ^\circ K = ^\circ C = ^\circ R = ^\circ F.$$

Не співпадають лише початкові рівні відліку температури в різних температурних шкалах.

Поміж шкалою Кельвіна та шкалою Цельсія існує співвідношення

$$T(^{\circ}K) = T(^{\circ}C) + 273.15K. \quad (1.18)$$

При розрахунку з точністю до 0,055 % можна вважати, що

$$T(^{\circ}C) = T - 273.$$

Шкала Фаренгейта. Ця шкала, запропонована Габріелем Фаренгейтом (1686-1736) і дотепер використовується в англomовних країнах. Реперними точками цієї шкали є точка плавлення льоду, яка дорівнювала температурі 32 °F та нормальна температура тіла людини, яка дорівнювала температурі 96 °F. У сучасній шкалі Фаренгейта за другу реперну точку обрано точку кипіння води за нормальних умов, яка дорівнює 212 °F. При цьому нормальній температурі тіла людини відповідає 98,6 °F, а не 96 °F, як у перших шкалах Фаренгейта.

Оскільки

$$0^{\circ}C = 32^{\circ}F \text{ та } 100^{\circ}C = 212^{\circ}F,$$

тобто

$$T(^{\circ}F) = \frac{9}{5}T(^{\circ}C) + 32^{\circ}F \quad (1.19)$$

$$T(^{\circ}C) = \frac{5}{9}[T(^{\circ}F) + 32], \quad \Delta T(^{\circ}C) = \frac{5}{9}\Delta T_F(^{\circ}F). \quad (1.20)$$

Шкала Реомюра. У франкомовних країнах найбільш розповсюджена температурна практична шкала, запропонована Р. Реомюром (1683-1757). Перша реперна точка цієї шкали співпадає з точкою за шкалою Цельсія (0 °C = 0 °R), а другій реперній точці (точці кипіння води за нормального тиску) відповідає за цією шкалою 80 °R.

Отже

$$0^{\circ}C = 0^{\circ}R, \quad 100^{\circ}C = 80^{\circ}R,$$

тобто

$$T(^{\circ}R) = \frac{4}{5}T(^{\circ}C) \text{ або } T(^{\circ}C) = \frac{5}{4}T(^{\circ}R). \quad (1.21)$$

1.3. Методи вимірювання температури

При зміні температури термодинамічних речовин в будь якому агрегатному стані відбувається зміна цілого ряду фізичних властивостей кожної з цих речовин.

Отже температурними параметрами речовин можуть бути їх тиск P (газовий термометр), об'єм V (рідинні термометри), електричний опір R

провідників чи напівпровідників (термістори), терморушійна сила ε (термопара), інтенсивність теплового випромінювання J (оптичні пірометри) тощо.

Вибір саме зазначених термопараметрів зумовлений перш за все їх лінійною залежністю від температури в певному температурному інтервалі. Окрім того бажано, щоб зміна цих термопараметрів у різних термодинамічних речовин була пропорційна одна одній при будь-якій температурі.

На рис. 1.4 показана залежність чутливості $\frac{\Delta y}{\Delta T}$ різних термометричних речовин від температури в інтервалі температур від 0 °С до 100 °С. В якості еталонного термометра обрано газовий термометр, де термопараметром є зміна тиску водню ΔP при його сталому об'ємі. Показники всіх інших термометрів, проградуированих по газовому, співпадають в реперних точках 0 °С та 100 °С і відрізняються один від одного при інших значеннях температури в межах 1 % (точка 1,01 на осі чутливості $\frac{\Delta y}{\Delta T}$).

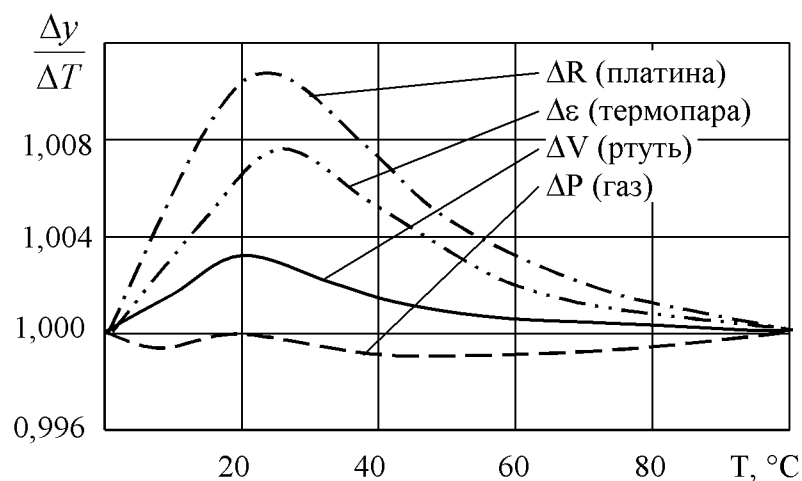


Рис. 1.4. Чутливість різних термометричних речовин

Вибір того чи іншого типу термометра визначається величиною інтервалу температур ΔT та необхідною точністю вимірювання значення температури.

1.3.1. Рідинні термометри

Термометричною речовиною таких термометрів є рідина (ртуть, зафарблений спирт, толуол). Термопараметром рідини є її об'єм V , який змінюється в інтервалі температур ΔT згідно (2.3) на величину

$$\Delta V = \beta V \Delta T,$$

де β – коефіцієнт об'ємного розширення рідини.

Значення коефіцієнтів лінійного α та об'ємного розширення різних речовин наведені в таблицях 2.1-2.3 наступного параграфу, де розглядається детально механізм теплового розширення.

Зазначимо, що для ртуті, яка застосовується у медичних та лабораторних термометрах згідно табл. 2.2 $\beta = 0,181 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$, тобто видима зміна об'єму ртуті, а отже і висота стовпчика ртуті в трубці змінюються всього на 1,8 % при зміні температури ΔT на 100 градусів, що дуже складно зафіксувати.

Застосування капілярів, тобто циліндричних трубок малого радіусу, дозволяє в десятки разів збільшити вказану зміну висоти Δh стовпчика ртуті або іншої рідини в рідинних термометрах.

Такі термометри призначені для вимірювання в інтервалі температур від точки замерзання T_1 , обраної термометричної рідини до температури T_2 , нижчою за точку замерзання цієї рідини.

1.3.2. Термометри на зміні електричного опору (термістори)

Електричний опір однорідного провідника довжиною l , площею перерізу S з питомим опором ρ визначається як

$$R = \rho_e \frac{l}{S}. \quad (1.22)$$

Для омичних провідників (металів), які мають лінійну вольт-амперну характеристику $U = f(I)$ маємо $R = \frac{U}{I} = \text{const}$.

Для неомичних провідників (гази, напівпровідники) $R \neq \text{const}$, оскільки їх вольт-амперна характеристика – нелінійна.

Питомий ρ_0 та повний опір R залежать від виду речовини та її температури. У певному інтервалі температур $\Delta t \text{ } ^\circ\text{C} = 273 + \Delta T$, ця залежність для металів є лінійною (рис. 1.5) і описується формулами

$$R = R_0(1 + \alpha t \text{ } ^\circ\text{C}), \quad \rho = \rho_0(1 + \alpha t \text{ } ^\circ\text{C}), \quad (1.23)$$

де R_0, ρ_0 – значення при $0 \text{ } ^\circ\text{C}$;

R та ρ – значення при $t \text{ } ^\circ\text{C}$;

$\alpha = \frac{1}{\rho} \frac{d\rho}{dt \text{ } ^\circ\text{C}}$ – температурний коефіцієнт опору, який залежить від значення температури.

Для металів такою залежністю можна знехтувати для певного інтервалу температур і користуватися формулою (1.23), де середній температурний коефіцієнт всіх чистих металів становить $\alpha = \frac{1}{273} \text{град}^{-1} \approx 0,04 \text{град}^{-1} > 0$, тобто близький за значенням до температурного коефіцієнта розширення газів. Для електролітів та графіту $\alpha < 0$, тобто їх опір зменшується при підвищенні температури.

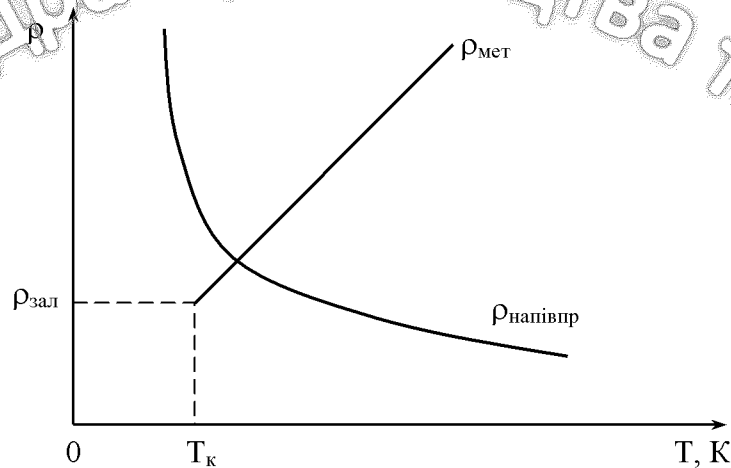


Рис. 1.5. Залежність питомого опору провідників та напівпровідників від температури

При надзвичайно низьких температурах $T \rightarrow 0$ ($T \approx T_k$) для чистих речовин маємо явище надпровідності ($\rho \rightarrow 0$, $R \rightarrow 0$). У металів з домішками за наявності механічних напруг ($1-8 \text{ }^\circ\text{K}$) при таких температурах маємо залишковий питомий опір $\rho_{\text{зал}} \approx 10^{-9} \text{ Ом}\cdot\text{м}$ (рис. 1.5).

Термометр опору, який широко використовується для регулювання струму в автоматичних пристроях та вимірювальних приладах, являє собою тонкий провід (платина, тощо), намотаний на термостійкий ізолятор, який приводять в контакт з тілом, температуру якого і визначають по значенню опору провідника.

Для пластини, яка має стабільні характеристики, інтервал вимірюваної температури становить від $-260 \text{ }^\circ\text{C}$ до $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Для електролітів, графіту та напівпровідників температурний коефіцієнт опору – від’ємний ($\alpha < 0$), тобто їх опір зменшується при підвищенні температури.

Залежність α від температури T для таких напівпровідникових матеріалів як суміші MgO , MgO , ZnO , Fe_3O_4 та інші описується формулою

$$\alpha = -\frac{W_a}{2kT^2}, \quad (1.24)$$

де W_a – енергія активації напівпровідника;
 k – стала Больцмана.

При цьому величина температурного коефіцієнту α для напівпровідників значно більша у порівнянні з температурним коефіцієнтом металів. Зокрема для цинка $\alpha = 5 \cdot 10^{-3} \text{ град}^{-1}$, а для напівпровідника Ag_2S за тих же умов $\alpha = -5 \cdot 10^{-2} \text{ град}^{-1}$.

Хоча чутливість напівпровідникових термісторів вища у порівнянні з термометрами опору металів, проте останні більш стабільні на протязі значних інтервалів часу.

Виготовляються термістори на основі напівпровідників у формі кульок, дисків, брусків тощо, з попереднього термообробкою робочої суміші при високих температурах.

Саме такі термістори широко використовуються для вимірювання з точністю до 0,1 градуса температури ґрунтів у польових умовах.

1.3.3. Термопари

Для замкнутого ланцюжка N різнорідних металів ($N \geq 2$), контакти яких мають однакову температуру, згідно з законом Вольта струм та електрорушійна сила (е. р. с) – відсутні.

Якщо ж значення температур T у місцях контактів відрізняються за величиною, то виникає термоелектричний струм внаслідок наявності термоелектрорушійної сили (явище Зеебека). Ланцюжок з двох різних металів або напівпровідників різного типу провідності при різних температурах спаїв $T_I > T_{II}$ утворює просту термопару (рис. 1.6 а).

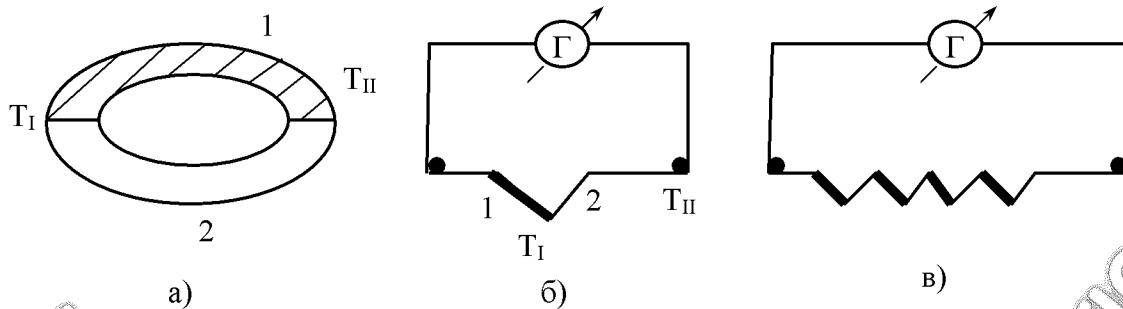


Рис. 1.6. Термопара та термостовпчик

Термоелектрорушійна сила (т. е. р. с) такої термопари пропорційна різниці температур $(T_I - T_{II})$ обох спаїв

$$\varepsilon_{\text{т.е.р.с}} = (T_I - T_{II}) \frac{k}{e} \ln \left(\frac{n_1}{n_2} \right) = \alpha (T_I - T_{II}), \quad (1.25)$$

причому коефіцієнт т. е. р. с (диференціальна т. е. р. с)

$$\alpha = \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{k}{e} \ln \frac{n_1}{n_2} \quad (1.26)$$

є сталою для повної пари металів, оскільки визначається відношенням $\left(\frac{n_1}{n_2} \right)$

концентрацій електронів з зарядом e у контактуючих металах.

Для кожної пари металів існує певний інтервал температур, у якому залежність $\varepsilon = f(T)$ має лінійний характер. Наприклад, для пари залізо-константан (60 % Cu + 40 % Ni) при $\alpha = 5,2 \cdot 10^{-5} \frac{B}{K}$ такий інтервал становить $\Delta T = (73-1273)K$.

Використовуючи різні комбінації металів можна за допомогою термопар вимірювати температуру в інтервалі від -250 °C до 2000 °C. Здебільшого при відносно низьких температурах (< 100 °C) використовується термопара мідь-константан, залежність т. е. р. с якої (в мВ) від температури наведена в таблиці 1.1.

Таблиця 1.1

Термоелектрорушійна сила термопар мідь-константан

t, °C	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90	100
-0	0	0,38	0,75	1,11	1,46	1,80	2,16	2,46	2,76	3,06	3,35
-100	3,35	3,62	3,89	4,14	4,38	4,60	4,82	5,02	5,21	5,38	5,54

При відносно високих температурах (> 100 °C) нагрітого слою використовуються термопари з платини (Pt) та різних металів.

Значення т. е. р. с в мілівольтах для таких термопар наведені в таблиці 1.2.

Таблиця 1.2

Термоелектрорушійна сила різних термопар

t, °C	т. е. р. с ε, мВ				
	Pt - Fe	Pt - Cu	Pt - константан	Pt - хромель	Pt - алюмель
100	+ 1,89	+ 0,76	- 3,51	+ 2,81	- 1,29
300	+ 4,85	+ 3,15	- 11,71	+ 9,32	- 2,89
500	+ 6,79	+ 6,41	- 20,79	+ 16,21	- 4,43
700	+ 9,12	+ 10,49	- 30,18	+ 22,96	- 6,18
1000	+ 14,30	+ 18,20	- 43,92	+ 32,52	- 8,79

Чутливість термопар може бути значно підвищена за рахунок послідовного з'єднання декількох термопар ($N \geq 2$) у термостовпчик (рис. 1.6 в). При цьому чутливість термостовпчика може досягти 10^{-6} градуса при його підключенні до дзеркального гальванометра або компенсаційної схеми.

Суттєвою перевагою термопар є їх невеликий розмір та можливість дистанційного вимірювання температури всередині речовини. Проте необхідність мати джерело постійної температури та відносно значна маса датчика, яка впливає на тепловий режим ґрунтів, обмежують можливості контролю за допомогою термопар температури ґрунтів у польових умовах.

1.3.4. Пірометрія

Це сукупність методів безконтактного вимірювання температури самоосвітніх та нагрітих тіл. Принцип дії пірометрів ґрунтується на залежності від температури T основних параметрів випромінювання.

Згідно закону Стефана-Больцмана інтегральна випромінювальна здатність R для реального тіла

$$R = \int_{\lambda}^{\lambda_{\tau}} r(\lambda, T) d\lambda = \frac{dW}{dt \cdot dS} = a\sigma T^4, \quad (1.27)$$

де $r(\lambda, T)$ – спектральна випромінювальна здатність;

$\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8}$ Дж/м² с. К⁴ – стала Стефана-Больцмана;

$a = \frac{r(\lambda, T)}{r_0(\lambda, T)} < 1$ – коефіцієнт поглинання нечорного тіла.

Для абсолютного чорного тіла ($a = 1$) спектральна випромінювальна здатність

$$r_0(\lambda, T) = \frac{2\pi c^2 h}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{kT\lambda}\right) - 1 \right]^{-1}, \quad (1.29)$$

де λ – довжина хвилі випромінювання тіла з температурою T .

До основних методів оптичної параметрії слід віднести радіаційний, яскравісний та кольоровий.

Радіаційні пірометри (рис. 1.7) вимірюють радіаційну температуру T_p , нагрітого тіла площею dS всіхвильове випромінювання (радіація) від якого падає на приймач (Π_p), зачорнену платинову фольгу, у яку вмонтовані термостовпчик (ряд термопар) або болометр. Термострум приймача пропорційний величині сумарної випромінювальної здатності, отже $a\sigma T^4 = \sigma T_{\text{рад}}^4$.

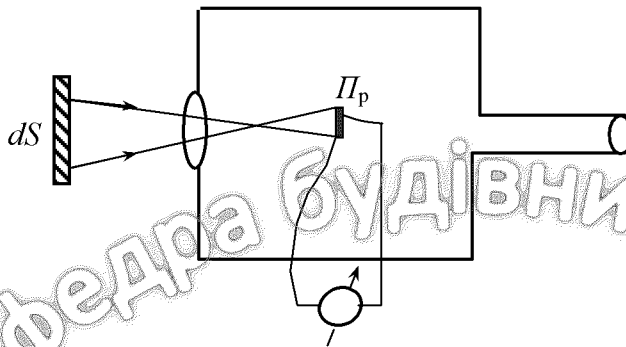


Рис. 1.7. Радіаційний пірометр

Пірометр попередньо градується за випромінюванням абсолютно чорного тіла ($a = 1$) з температурою $T_{\text{рад}}$.

Дійсну температуру нечорного тіла ($a = 0,04$ для срібла, $a = 0,32$ для вольфраму, $a = 0,89$ для окислу заліза) визначають по формулі

$$T = \frac{T_{\text{рад}}}{\sqrt[4]{a}}. \quad (1.30)$$

При відносній похибці вимірювання енергії теплового випромінювання $\frac{\Delta W}{W} = 4\%$ досягається похибка вимірювання температури $\frac{\Delta T}{T} = 1\%$.

Яскравісний метод вимірювання температури T нечорного тіла ґрунтується на порівнянні спектральної випромінювальної здатності $r(\lambda, \tau)$ цього тіла з такою ж здатністю абсолютно-чорного тіла $r_0(\lambda, \tau)$ в спектральній області $\lambda = 0,66$ мкм, яку забезпечує спеціальний фільтр Φ (рис. 1.8).

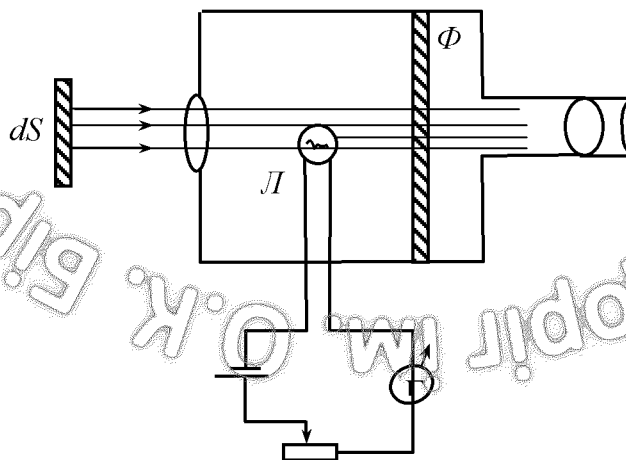


Рис. 1.8. Яскравісний пірометр

Яскравість нитки розжарення лампи L регулюється реостатом у колі її живлення і порівнюється з яскравістю конкретного тіла випромінювання B , яка

$$B = \frac{R}{\pi} = \frac{r(\lambda, T)}{\pi}. \quad (1.31)$$

Шкалу гальванометра градуюють (10°C або $^\circ\text{K}$) за випромінюванням абсолютно чорного тіла.

На підставі (1.28) та (1.29) маємо

$$a(\lambda, T) = \frac{\exp\left(\frac{hc}{5kT_y} - 1\right)}{\exp\left(\frac{hc}{5kT} - 1\right)}. \quad (1.32)$$

При $T_y \approx 3000^\circ\text{K}$ та $\lambda = 0,66$ мкм маємо $\frac{hc}{k\lambda T} \approx 7$, тобто $e^7 \gg 1$ і нехтуючи одиницю в формулі (1.32) отримуємо взаємозв'язок поміж дійсною T та яскравісною T_y температурами тіла

$$T = \frac{T_y}{1 + \left[\frac{k\lambda}{hc} \ln a(\lambda, T) \right] T_y}. \quad (1.33)$$

Оскільки $\ln a(\lambda, T) < 0$ дійсна температура $T > T_y$.

Кольоровий метод вимірювання температури T нагрітого тіла ґрунтується на розподілі енергії в спектрі випромінювання тіла, яке для абсолютно чорного тіла визначається законом Віна

$$\lambda_{\max} \cdot T_{\text{кол}} = \epsilon = 2887 \text{ мкм} \cdot \text{K}. \quad (1.34)$$

Порівнюють інтенсивність випромінювання при двох хвилях λ_1 та λ_2 (синій та червоний світлофільтри), які пропорційні показанням гальванометра радіаційного пірометра (з двома світлофільтрами) або фотоелектричного пірометра.

При цьому

$$\frac{r(\lambda_1, T)}{r(\lambda_2, T)} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)^5 \frac{\left[\exp\left(\frac{hc}{5kT\lambda_2} - 1\right) \right]}{\left[\exp\left(\frac{hc}{5kT\lambda_1} - 1\right) \right]}. \quad (1.35)$$

Нехтуючи одиницю отримуємо після логарифмування

$$\ln \left[\frac{r(\lambda_1, T)}{r(\lambda_2, T)} \right] = 5 \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right) + \frac{hc}{kT} \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right),$$

тобто кольорова температура речовини

$$T_{\text{кол}} = \frac{\left(\frac{hc}{5k} \right) \left(\frac{1}{\lambda_2} - \frac{1}{\lambda_1} \right)}{\ln \left[\frac{r(\lambda_1, T)}{r(\lambda_2, T)} \right] - 5 \ln \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1} \right)}. \quad (1.36)$$

Недоліками описаних пірометричних методів є їх відносно невисока точність вимірювання температури та неможливість їх застосування для вимірювання при низьких температурах.

Проте саме ці методи забезпечують можливість дистанційного безконтактного вимірювання дуже високих температура (плавлення металів, плазма, Сонце тощо).

Контрольні запитання:

1. Як визначається абсолютна температура?
2. Які фізичні величини є температурними параметрами термометричних речовин?
3. Як визначаються реперні точки для температурних шкал Кальвіна, Цельсія, Фаренгейта та Реомюра?
4. Яким чином можна підвищити чутливість термопар?
5. Які основні переваги та недоліки пірометрів?

2. ТЕПЛОВЕ РОЗШИРЕННЯ ТВЕРДИХ ТІЛ ТА РІДИН

2.1 Фізична суть теплового розширення

Експеримент свідчить, що лінійні розміри та об'єм твердих тіл та рідин зростають при підвищенні їх температури. Розглянемо якісно внаслідок чого відбувається зазначене теплове розширення, як твердих тіл так і рідин, виходячи з того, що на механізм такого розширення не впливає відмінність речовини в твердому та рідкому станах за структурою та певними властивостями.

При заданій температурі T молекули речовини (в твердому чи рідкому станах) знаходяться на певних відстанях одна від одної і здійснюють теплові коливання відносно положення речовини.

Для з'ясування чинника теплового розширення речовини розглянемо криву залежності потенціальної енергії $W_n(r)$ взаємодії частинок речовини (молекул, атомів чи іонів) від відстані r поміж ними (рис. 2.1)

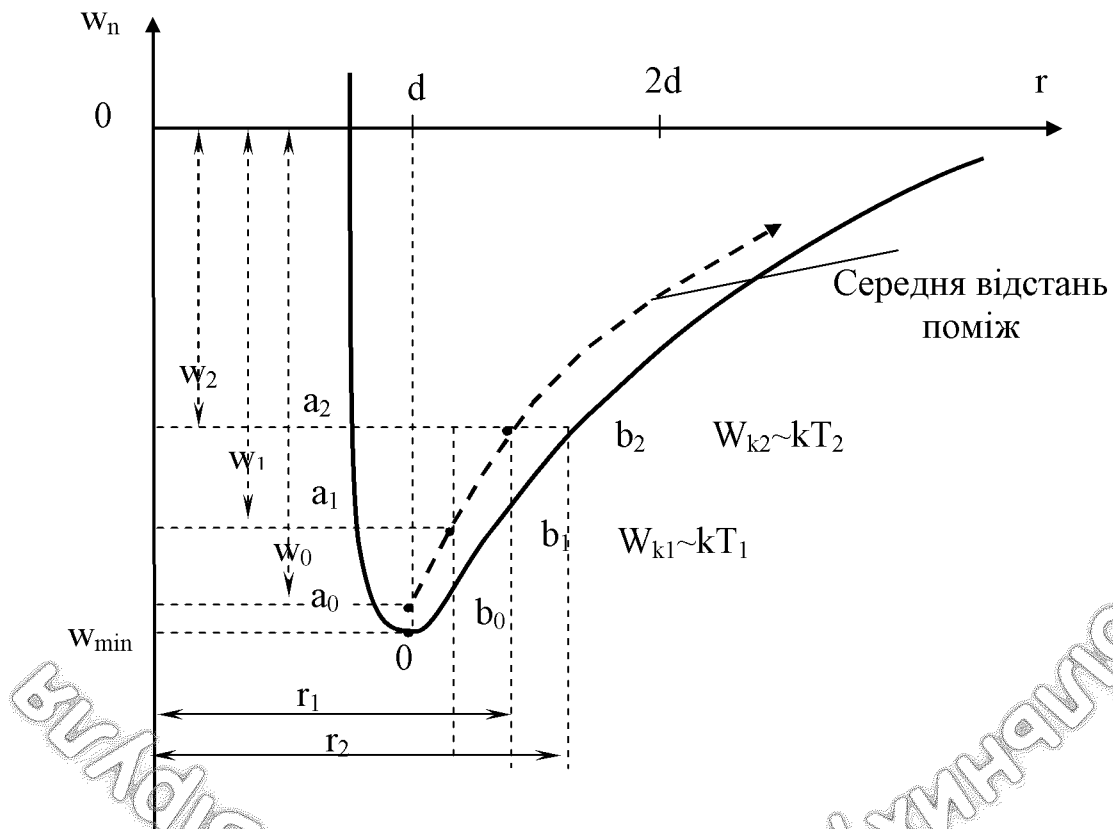


Рис. 2.1. Потенціальна енергія взаємодії мікрооб'єктів речовини при різних температурах

Положення $W_0 = 0$ (мінімальна енергія взаємодії поміж частинами відповідає відстані $r = d$, коли рівнодіюча сила взаємодії дорівнює нулю, тобто положення спокою).

При $r < d$ з'являються сили відштовхування поміж частинками $F_{\text{відш}} = +\text{const}/r^{13}$ і потенціальна крива нахилена відносно осі абсцис під тупим кутом, бо $\vec{F}_{\text{вз}} = -\text{grad}W_{n(r)}$. При $r > d$ діють сили притягання $F_{\text{пр}} = -\text{const}/r^7$ і потенціальна крива нахилена відносно осі абсцис під гострим кутом.

Оскільки сили відштовхування змінюються з відстанню значно сильніше у порівнянні з силами притягання потенціальна крива має несиметричну форму, тобто ліворуч точки d , при $r < d$ вона спадає дуже круто, а праворуч точки мінімуму вона зростає по більш пологій кривій, наближаючись до нуля при $r \geq 2d$.

При абсолютному нулі температури $T = 0$ маємо нульову енергію W_0 так званих нульових коливань частинок речовини поміж точками a_0 та b_0 , що відповідає положенню рівноваги $r = d$.

При температурі $T_1 > 0$ частинки набувають кінетичну енергію $W_{\text{кл}} \sim kT_1$ коливання відбувається поміж точками a_1 та b_1 з новим положенням рівноваги r_1 на більш високому рівні W_1 . При цьому точки дотику прямої a_1b_1 з кривою потенціальної енергії взаємодії визначають крайні положення, які приймає частинка при коливаннях. Зокрема, в положенні a_1 кінетична енергія частинки дорівнює потенціальній енергії відштовхування, а в положенні b_2 – потенціальній енергії притягання.

При підвищенні температури до $T_2 > T_1$, тобто при кінетичній енергії $W_{\text{к2}} \sim kT_2$ частинка переходить на більш високий рівень W_2 і коливається поміж точками a_2 та b_2 . положенню рівноваги частинки при $T_2 > T_1$ відповідає середині відрізка a_2b_2 , тобто відстань r_2 .

Враховуючи, що потенціальна крива має несиметричну форму, крайні праві точки b_1 та b_2 зміщуються праворуч значно сильніше, ніж точки a_1 та a_2 ліворуч.

Це приводить до того, що при підвищенні температури T положення рівноваги r_1 при T_1 , r_2 при T_2 теж зміщується праворуч.

Отже збільшується середина відстані між частинами речовини (міжатомна відстань в кристалічних твердих тілах, відстань між молекулами у рідині).

Нагадаємо, що у речовин в твердому стані енергія теплових коливань kT , значно менша у порівнянні з потенціальною енергією взаємодії частинок поміж собою ($kT \ll U_{\text{мін}}$). Так при $T \approx 300$ К амплітуди теплових коливань становить $\sim (10^{-11} - 2 \cdot 10^{-11})$ м, тобто десь одну десяту міжатомної відстані.

У рідин $kT \leq U_{\text{мін}}$, що досягається підвищенням температури речовин для переходу її з твердого стану у рідкий.

Чинником збільшення лінійних розмірів речовин в твердому та рідкому стану при підвищенні температури є не збільшення амплітуди теплових коливань, а збільшення міжатомних відстаней $a_2b_2 > a_1b_1 > a_0b_0$ внаслідок

несиметричності форми потенціальної кривої взаємодії цих частинок. Як свідчить експеримент в певному інтервалі температур ΔT спостерігається лінійний закон теплового розширення

$$\frac{\Delta l}{l} = \alpha \Delta T \text{ або } l_2 = l_1 (1 + \alpha \Delta T), \quad (2.1)$$

де α – коефіцієнт лінійного розширення, який характеризує відносне видовження $\frac{\Delta l}{l}$ речовини при збільшенні її температури на $\Delta T = 1\text{K}$.

Для більшості твердих тіл (табл.) коефіцієнт лінійного розширення становить $(10^{-5} - 10^{-6}) \text{K}^{-1}$.

Внаслідок анізотропії, характерної для кристалів, головні коефіцієнти розширення $\alpha_1, \alpha_2 = \alpha_3$ вздовж кристалографічних осей (прямих ліній при розширенні) відрізняються за величиною. Так для кварцу $\alpha_x = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$, а $\alpha_y = \alpha_z = 1,42 \cdot 10^{-5} \text{K}^{-1}$. Коефіцієнт лінійного розширення α дуже слабо залежить від температури. Значення α наведені в таблиці 2.1 для різних речовин з досить малою похибкою в інтервалі температур від 0° до 100°C .

Двомірне розширення, тобто теплове лінійне розширення в двох напрямках, приводить до зміни площі тіла на величину $\Delta S = S_2 - S_1$ тобто

$$\begin{aligned} \Delta S &= l_2^2 - l_1^2 = l_1^2 (1 + \alpha \Delta T)^2 - l_1^2 = l_1^2 [1 + 2\alpha \Delta T + \alpha^2 (\Delta T)^2] - l_1^2 \approx \\ &\approx l_1^2 (1 + 2\alpha \Delta T) - l_1^2 = l_1^2 2\alpha \Delta T = S_1 2\alpha \Delta T, \end{aligned}$$

де доданком $\alpha^2 (\Delta T)^2$ можна знехтувати.

Отже площа S_2 після нагрівання до температури T_2 дорівнює

$$S_2 = S_1 (1 + 2\alpha \Delta T) \quad (2.1)$$

Об'ємне розширення при розрахунках можна розглядати як лінійне розширення в трьох напрямках з головними коефіцієнтами α_1, α_2 та α_3 .

Для ізотропних речовин (аморфні тверді тіла, кристали з кубічною симетрією, рідини) $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \alpha$, тобто коефіцієнт об'ємного розширення для них $\beta = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = 3\alpha$.

Доведемо це, враховуючи, що $V_2 = l_2^3$ та $V_1 = l_1^3$

$$\Delta V = V_2 - V_1 = l_2^3 - l_1^3 = l_1^3 (1 + \alpha \Delta T)^3 - l_1^3 = l_1^3 [1 + 3\alpha \Delta T + 3\alpha^2 (\Delta T)^2 + \alpha^3 (\Delta T)^3] - l_1^3$$

Нехтуючи доданками другого та третього порядків при малих значеннях α в інтервалі температур $< 100^\circ\text{C}$ маємо

$$\Delta V = l_1^3 (1 + 3\alpha\Delta T) - l_1^3 = l_1^3 3\alpha\Delta T = V_1 \beta \Delta T.$$

$$\text{Отже } \frac{\Delta V}{V_1} = \beta \Delta T \text{ або } V_2 = V_1 (1 + \beta \Delta T), \quad (2.3)$$

де $\beta = 3\alpha$ – коефіцієнт об'ємного розширення речовини в твердому чи рідкому станах.

При зміні температури на ΔT змінюється не тільки об'єм, але й густина речовини

$$\rho_2 = \frac{\rho_1}{1 + \beta \Delta T}. \quad (2.4)$$

(При нагріванні $\Delta T > 0$, а при охолодженні - $\Delta T < 0$).

Кожний матеріал має своє значення коефіцієнта об'ємного розширення, які несуттєво залежать від температури і наведені в таблиці 2.2 з досить малою похибкою.

Винятком є вода, для якої коефіцієнт β суттєво залежить від температури і в інтервалі від 0°C до 40°C приймає від'ємні значення (табл. 2.3). Отже вода при $t^\circ\text{C} = 3,98^\circ\text{C}$ (точка роси) має максимальну густину і при охолодженні нижче 4°C вона починає розширятися до точки замерзання (аномальні властивості води).

Поблизу абсолютного нуля теплове розширення відсутнє для всіх речовин як у рідкому, так і у твердому станах.

Теплове розширення речовин в будь-якому стані слід враховувати при конструюванні споруд, пристроїв, деталей машин, підборі компонент суміші дорожньо-будівельних матеріалів, експлуатація яких відбувається в умовах різкого перепаду температур внаслідок нагрівання та охолодження.

Таблиця 2.1

Коефіцієнт лінійного теплового розширення α твердих тіл

Речовина	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$	Речовина	$\Delta t, ^\circ\text{C}$	$\alpha, 10^{-6} K^{-1}$
Метали			Будівельні матеріали		
1	2	3	4	5	6
Алюміній	0-600	27,9	Азбоцемент	20	6
Вісмут	0-100	13,4	Бетон	20	10-14
Вольфрам	0-200	4,5	Граніт	20	6-9
	0-2100	5,8	Дуб: вздовж волокон	2-34	4,9
Залізо	0-100	12,2	поперек волокон	2-35	54,4
	0-800	14,8	Дерево: вздовж волокон	20	3-5
Золото	0-200	14,5	поперек волокон	20	35-60
	0-1000	16,8	Мармур	20	3-15
Іридій	0-800	7,7	Сосна вздовж волокон	2-34	5,4
Магній	0-600	31,7		2-34	34
Марганець	0-100	23	Скло	20-200	9,5
Мідь	0-200	17,4	Цемент	20	10-14
	0-1000	20,3	Шифер	20	6-12
Молібден	0-100	5,2	Інші матеріали		
Нейзильбер	0-100	18,0	Алмаз	0-100	1,2
Нікель	0-800	16,1	Бакеліт	20-60	22
Олово	0-200	31,6	Віск	10-25	230
Платина	0-1100	10,4	Графіт	0-100	7,9
Свинець	0-300	31,3	Ебоніт	20	70
Срібло	0-900	22,4	Крига, лід	Від -20 до 0	51
Титан	0-700	10,4	Каучук	17-25	77,0
Хром	0-700	9,4	Парафін	0-38	130,3
Цинк	0-400	38,0	Піщаник	20	7,1
Сплави металів			Полістирол	0-100	75
Бронза	20-300	18,2	Поліетилен	0-100	200
Дуралюмін	20	22,6	Полівініл - хлорид	0-100	80
Інвар	20-100	1,6	Поліамід	0-100	110
Константан	20-100	15,2	Скло кварцове	20-200	0,6
Латунь	20-100	17,8	Фарфор	0-100	3,0
Ніхром	20-100	14,5		20-700	3,4-4,1
Платина - іридій	20-100	8,8			
Сталь (звич.)	20	11			
Сталь (нерж.)	20-200	11,1			
	20-700	12,8			
Чавун (звич.) сірий	20-500	10,5			
	20-800	14,0			

Таблиця 2.2

Коефіцієнт об'ємного теплового розширення β рідин (при 20 °C)

Рідина	$\beta, 10^{-3} K^{-1}$	Рідина	$\beta, 10^{-3} K^{-1}$
Авіабензин	1,1	Кислота азотна (50 %)	0,91
Азотна кислота	1,24	Кислота сірчана (96 %)	0,55
Азот (від -250 °C до -18 °C)	5,88	Розчин солі NaCl (26 %)	0,4366
Ацетон	1,43	Ртуть	0,181
Бензин	1,00	Скипидар	0,94
Бензол	1,237	Спирт етиловий	1,10
Бром	1,113	Спирт метиловий	1,25
Вода	0,18-0,208	Пальне для реактивних літаків: T-1 T-2	0,94 0,98
Гас	0,96	Трансформаторне масло	0,6
Гліцерин	0,59-0,6	Хлороформ	1,273
Зкраплене повітря від -259 °C до -253 °C	12,6		
Ефір етиловий	1,66		

Таблиця 2.3

Коефіцієнт об'ємного розширення β води та криги

t, °C	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$	t, °C	$\beta, 10^{-5} K^{-1}$
Крига, лід		Вода	
-20	12,3	0	- 6,7
-10	17,1	1	- 4,9
-5	21,3	2	- 3,1
0	27,6	3	- 1,5
		4	0,00
		5	+ 1,7
		10	+ 8,9
		20	+ 20,8

2.2. Експериментальне визначення коефіцієнта лінійного розширення твердих тіл

Враховуючи, що для більшості речовин коефіцієнт лінійного розширення α зростає з підвищенням температури будемо визначити середнє значення коефіцієнта $\langle \alpha \rangle$ в інтервалі температур від T_1 до T_2 на підставі формули

$$\langle \alpha \rangle = \frac{l_2 - l_1}{l_1 T_2 - l_2 T_1} = \frac{\Delta l}{l_1 T_2 - l_2 T_1}, \quad (2.5)$$

де l_1 – початкова довжина тіла при температурі T_1 (кімнатній температурі, яка визначається безпосередньо за допомогою масштабної лінійки та термометра, з точністю до $0,5^\circ \text{C}$; $l_2 = l_1 + \Delta l$ – кінцева довжина тіла при температурі T_2 (температура кипіння води $T_2 = 273,15 \text{ K}$ при нормальному атмосферному тиску).

2.2.1. Метод дзеркала та шкали

Цей метод дозволяє визначити абсолютне видовження тіла Δl при зміні його температури. Стержень AB з досліджуваного матеріалу закріплюється, щоб правий його кінець B був нерухомим (рис. 2.2).

Поблизу лівого рухомого кінця A закріплюється тонка пластина, яка в точці C спирається в нижній кінець рамки плоского вертикального розташованого дзеркальця D . Дзеркальце може обертатися відносно горизонтальної осі O , яка перпендикулярна площині рисунка.

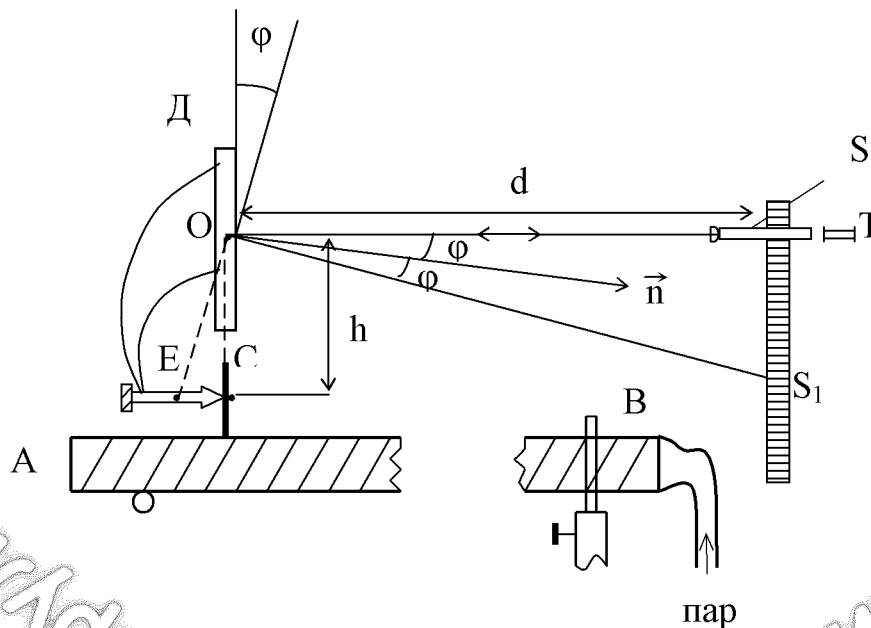


Рис. 2.2. Визначення видовження тіла методом дзеркала та шкали

На дзеркало вздовж відстані d падає перпендикулярний світловий промінь SO , який після відбиття від дзеркала попадає в об'єктив труби T , що дає змогу зафіксувати поділку S , яка співпадає з візирною лінією окуляра.

Після лінійного розширення завдяки нагріванню стержня AB до температури T_2 , точка C дзеркальця переміститься в положення E , а дзеркальце повернеться на кут $\varphi = \angle COE$. Внаслідок цього в напрямку OS буде відбиватися промінь, який падає в точку O від поділки S_1 , отже з візирною лінією окуляра T буде співпадати саме ця поділка S_1 , тобто різниця поділок $S_1S = N$.

Абсолютне видовження матеріалу Δl визначається

$$\Delta l = CE = CO \cdot \operatorname{tg} \varphi = h \operatorname{tg} \varphi,$$

$$\text{де } \operatorname{tg} 2\varphi = \frac{SS_1}{OS} = \frac{N}{d} \text{ або } \operatorname{tg} \varphi = \frac{1}{2} \operatorname{tg} 2\varphi = \frac{1}{2} \frac{N}{d}. \quad (2.6)$$

Отже

$$\Delta l = \frac{hN}{2d} \quad (2.7)$$

і довжина стержня після видовження $l_2 = l_1 + \Delta l = l_1 + \frac{hN}{2d}$.

Формула (2.5) набуває вигляду

$$\alpha = \frac{hN / 2d}{l_1 T_2 - (l_1 + \frac{hN}{2d}) T_1} = \frac{hN}{2d \left[l_1 (T_2 - T_1) - \frac{hN}{2d} T_1 \right]}.$$

Враховуючи, що $\frac{hN}{2d} T_1 \ll l_1 (T_2 - T_1)$ маємо розрахункову формулу для визначення коефіцієнта лінійного розширення досліджуваного матеріалу

$$\alpha = \frac{hN}{2dl_1(T_2 - T_1)}. \quad (2.8)$$

2.2.2. Диференціальний дилатометр

До складу дилатометра (рис. 2.3) входять дві однакові скляні циліндри Π та Π_1 , в дно яких впираються:

а) еталонний зразок з плавленого кварцу, який має коефіцієнт лінійного розширення $\alpha_{\text{ет}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$;

б) зразок досліджуваної речовини з коефіцієнтом лінійного розширення α_x .

Згори ці зразки затискуються скляними стержнями 1 та 2, на ковпачках, яких 3 та 4 закріплюється дзеркальце Дз з важелем 5 та його опорою 6. Важіль жорстко зв'язаний з віссю дзеркальця.

Зміною лінійних розмірів самого дилатометра можна знехтувати, оскільки всі його скляні частини виготовлені з скла одного виду. При нагріванні зразків з початковою довжиною l_0 за допомогою циліндричної печі від температури T до температури T_2 відбувається абсолютне видовження еталонного зразка $\Delta l_{\text{ет}} = l_0 \alpha_{\text{ет}} (T_2 - T_1)$ яке розраховується, бо відоме значення $\alpha_{\text{ет}} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{K}$. Абсолютне видовження досліджуваного матеріалу $\Delta l_x = l_0 \alpha_x (T_2 - T_1)$ визначається експериментально за допомогою метода дзеркальця та шкали.

Різниця абсолютних видовжень за цим методом

$$\Delta l = \Delta l_x - \Delta l_{\text{ет}} = l_0 (\alpha_x - \alpha_{\text{ет}}) \Delta T = \frac{hN}{2d}, \quad (2.9)$$

де h - довжина важеля;

d – відстань від дзеркальця Дз до шкали;

$N = SS_1$ – кількість поділок, на які переміщується по шкалі світлова пляма внаслідок повороту дзеркальця на кут φ відносно горизонтальної осі.

Температура зразків визначається за допомогою відповідної для обраного інтервалу температур ΔT проградуированої термопари.

Треба побудувати графік залежності видовження зразка від температури. Тоді тангенс кута нахилу до цієї кривої в будь-якій точці (при будь-якій температурі) до осі температур визначає величину $\frac{dl}{dT}$ в цій точці, а отже і значення коефіцієнта α в цій точці

$$\alpha_x = \frac{1}{l} \frac{dl_x}{dT}. \quad (2.10)$$

Аналогічно визначається і середнє значення α в інтервалі температур від T_1 до T_2 .

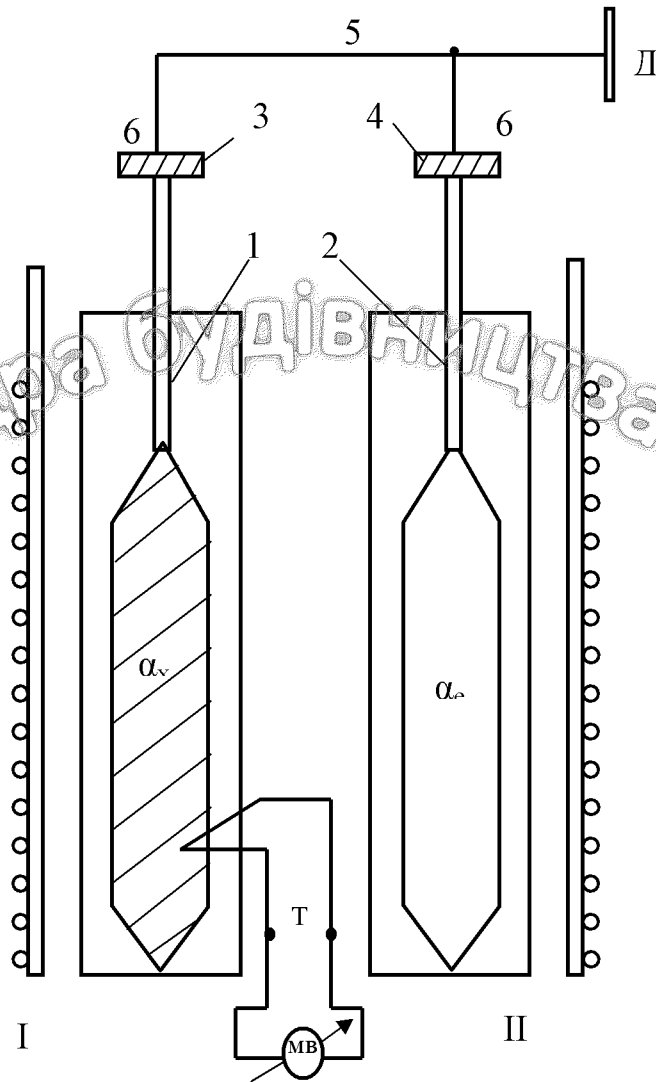


Рис. 2.3. Диференціальний дилатометр

Контрольні запитання:

1. Що є чинником теплового розширення речовини?
2. У яких випадках слід обов'язково враховувати теплове розширення?
3. Який взаємозв'язок між коефіцієнтами об'ємного та лінійного розширення для ізотропних та анізотропних матеріалів?
4. Завдяки чому можна знехтувати зміною лінійних розмірів самого дилатометра?

3. ТЕПЛОЄМНІСТЬ РЕЧОВИНИ

Теплоємність будь-якої системи (тіла) у різних агрегатних станах визначається відношенням кількості теплоти ΔQ , наданої системі до підвищення температури ΔT , яке при цьому відбувається

$$C = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\delta Q}{dT} \quad (3.1)$$

Розрізняють питому теплоємність (відношення до одиниці маси M речовини)

$$C_{\text{пит}} = \frac{1}{M} \frac{\Delta Q}{\Delta T}, \quad \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \quad (3.2)$$

та молярну C_μ (віднесену до маси 1 моль, тобто $\frac{M}{\mu} = 1(\text{моль})$)

$$C_\mu = C = \frac{\Delta Q}{\frac{M}{\mu} \Delta T} = \mu C_{\text{пит}}, \quad (3.3)$$

де μ - маса моль речовини.

3.1. Теплоємність газів

Згідно першому принципу термодинаміки

$$\Delta Q = dU + \Delta A, \text{ або } \delta Q = dU + \delta A \quad (3.4)$$

кількість теплоти ΔQ залежить не лише від природи речовини, але й від характеру процесу переходу системи (тіла) з одного стану в інший (від способу нагрівання). Тому розрізняють теплоємність однієї і тієї ж речовини, зокрема ідеального чи реального газу при ізобарному ($P = \text{const}$) та ізохорному ($V = \text{const}$) процесах.

У випадку ізобарного процесу для ідеальних газів

$$C_p = \frac{\delta Q}{dt} = \frac{dU_p + PdV}{dt} = \frac{dU_p}{dT} + P \frac{dV}{dT} \quad (3.5)$$

або, враховуючи, що для моль ідеального газу $PdV = RdT$ маємо

$$C_p dT = dU_p + RdT. \quad (3.6)$$

При ізохорному процесі ($dV = 0$, $\delta A = PdV = 0$)

$$C_v = \frac{\delta Q}{dT} = \frac{dU_v}{dT} = \left(\frac{\partial U_v}{\partial T} \right)_v \quad (3.7)$$

або $C_v dT = dU_v$. Отже для будь-якої кількості молів ідеального газу його внутрішня енергія є лише функцією температури

$$dU_v = \frac{M}{\mu} C_v dT; \quad U = \frac{M}{\mu} C_v T \quad (3.8)$$

Оскільки температурний інтервал dT для розглянутих двох процесів однаковий за величиною, тому $dU_p = dU_v$ тобто на підставі співвідношень (3.6) та (3.8) маємо для 1 молу ідеального газу рівняння Майєра

$$C_p = C_v + R \quad \text{або} \quad C_p - C_v = R \quad (3.9)$$

Нерівність $C_p > C_v$ зумовлена тим, що час ізобарного нагрівання ідеального газу теплота витрачається не лише на підвищення температури, як під час ізохорного процесу, але ще й на здійснення роботи.

В залежності від умов нагрівання ідеального газу його теплоємність може приймати поряд з значенням C_p та C_v і будь-які інші, від мінус нескінченності до плюс нескінченності.

Так при ізотермічному процесі $T = \text{const}$, $dT = 0$, тобто $C = \infty$; при адіабатному (ізоентропійному $S = \text{const}$) маємо $\delta Q = TdS = CdT = 0$, тобто $C = 0$; при політропному процесі теплоємність від'ємна.

У випадку реальних газів різниця теплоємностей ($C_p - C_v$) значно відрізняється від універсальної газової сталої R , оскільки внутрішня енергія реальних газів завдяки взаємодії молекул залежить не лише від температури T , але й від об'єму газу.

Для реальних газів

$$\begin{aligned} C_p &= \left(\frac{dU}{dT} \right)_v + \left(\frac{dU}{dV} \right)_T \frac{dV}{dT} + P \frac{dV}{dT} = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v + \left[\left(\frac{dU}{dV} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} = \\ &= C_v + \left[\left(\frac{dU}{dV} \right)_T + P \right] \frac{dV}{dT} = \frac{3}{2}R + \frac{R^2 T}{(V-b) \left(P - \frac{a}{V^2} + \frac{2ab}{V^3} \right)}, \end{aligned} \quad (3.10)$$

де $C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = \frac{3}{2}R$, оскільки при $V = \text{const}$ маємо $\frac{dU}{dT} = 0$;

a та b – поправки на тиск та об'єм у рівнянні Ван-дер-Ваальса [2].

Отже теплоємність системи у будь-якому агрегатному стані (газ, рідина, тверде тіло) визначається внутрішньою енергією U системи (сумою кінетичної енергії теплового руху та потенціальної енергії взаємодії молекул системи):

$$C = \frac{dQ}{dT} = \frac{TdS}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_P + P \left(\frac{dV}{dT} \right)_P,$$

де P, V, T, S - тиск, об'єм, температура та ентропія системи

3.2. Теплоємність рідин

Вичерпної теорії теплоємності та теплопровідності рідин доки ще не існує, тому обмежимося деякими експериментальними висновками.

Так для рідин різниця теплоємностей при ізобарному $C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ та при ізохорному $C_v = T \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ процесах на відміну від ідеальних газів становить

$$C_p - C_v = \alpha p r V \neq R, \quad (3.11)$$

де α – коефіцієнт теплового розширення рідини з густиною ρ та питомою теплотою випарювання r .

Підкреслимо, що різниця ($C_p - C_v$) для рідин, як і для газів, визначається роботою розширення одного моля речовини за рахунок його нагрівання на один градус ($\Delta T = 1K$). При температурах, близьких до точки плавлення, теплоємність рідин практично співпадає з теплоємністю твердого тіла.

3.3. Теплоємність твердих тіл

В межах класичної теорії основним рухом структурних частинок (іонів, атомів, молекул), що знаходяться у вузлах кристалічної ґратки, є коливальний рух в трьох взаємно перпендикулярних напрямках відносно положення вузла (положення рівноваги).

Отже кожна структурна частинка має три ступені вільності коливного руху, на кожен з яких припадає енергія

$$\langle W \rangle = \langle W_k \rangle + \langle W_n \rangle = \frac{1}{2} kT + \frac{1}{2} kT = kT,$$

де середні значення кінетичної та потенціальної енергій однакові за величиною внаслідок їх безперервного взаємоперетворення при коливальному русі.

Тому повне значення середньої внутрішньої енергії теплових коливань кожної частини становить $3kT$, а для N_A вузлів, тобто для $3 N_A$ ступенів вільності, повна внутрішня енергія одного молю простої речовини у твердому стані.

$$dU = 3N_A kT = 3RdT$$

де N_A – число Авогадро, $kN_A = R$ – молярна газова стала.

Нагадаємо, що співпадання числа структурних часток (вузлів) в одному молі речовини з сталою Авогадро N_A спостерігається лише для хімічно простих речовин, які утворюють в твердому стані атомні або металеві кристали. При цьому молярна (атомна) теплоємність для всіх хімічно простих тіл є однаковою за величиною згідно закону Дюлонга та Пті

$$C_\mu = C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = 3R \approx 24,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \quad (3.12)$$

і не залежить не тільки від природи речовини, але й від її температури T .

Питома теплоємність визначається відношенням молярної маси до атомної маси A хімічного елемента

$$C_{\text{пит}} = \frac{3R}{A} = \frac{3kN_A}{Na \cdot m} = \frac{k}{m}, \quad (3.13)$$

де m – маса одного атома.

Зверніть увагу, що у випадку твердих тіл значення теплоємностей при сталому тиску C_p та сталому об'ємі C_v практично не відрізняються, і їх різниця становить $(C_p - C_v) \approx (2 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-1}) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$, тобто значно менша

газової сталої R . Причиною цього є незначна зміна об'єму твердих тіл (на відміну від газів) при нагріванні завдяки малому значенню коефіцієнта теплового розширення твердих тіл.

Для більш складних хімічних сполук (NaCl , тощо) молярна теплоємність визначається сумою атомних теплоємностей всіх складових елементів, які утворюють ту чи іншу сполуку:

$$C_v = 3knN_A = 3nR, \quad (3.14)$$

де n – кількість атомів у молекулі; nN_A – кількість структурних частинок у одному молі.

Отже для двохатомних сполук $C_v = 6R$, для трьохатомних – $C_v = 9R$, тощо.

В таблиці 3.1 наведені значення молярної теплоємності для простих та складних речовин при кімнатній температурі.

Таблиця 3.1

Молярна теплоємність речовин при кімнатній температурі

Речовина	C_μ	Сполука	C_μ
Алюміній	$3,07R$	PbO	$5,78R$
Залізо	$3,18R$	KCl	$6,19R$
Кремній	$2,34R$	AgCl	$6,28R$
Кадмій	$3,05R$	CaCl ₂	$9,1R$
Мідь	$2,95R$	PbCl ₂	$9,51R$

На рис. 3.1 наведена експериментальна залежність теплоємності деяких твердих тіл від температури. Дослід свідчить, що класична теорія (закон Дюлонга та Пті) достовірна лише при досить високих температурах (вище кімнатної для переважної більшості твердих тіл) і не в змозі пояснити зменшення теплоємності твердих тіл при низьких температурах, яка пояснюється лише на основі квантової теорії теплоємності П. Дебая та А. Ейнштейна, основною ідеєю якої є квантування енергії атомів чи молекул твердого тіла.

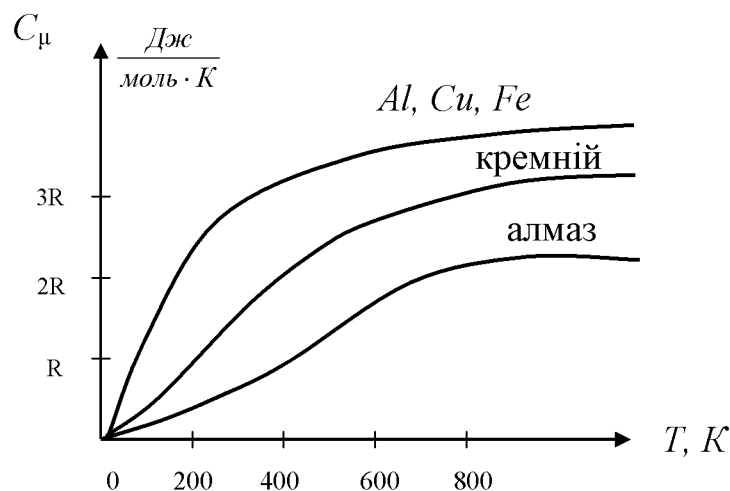


Рис. 3.1. Залежність теплоємності твердих тіл від температури

Згідно квантової теорії А. Ейнштейна сукупність атомів твердого тіла замінюється сукупністю осциляторів, які коливаються незалежно один від одного з однаковою частотою ν .

Тоді внутрішня енергія твердого тіла, що складається з N_A незалежних осциляторів (атомів) при трьох ступенях вільності дорівнює

$$U = 3N_A \langle \varepsilon_\nu \rangle + U_0 = 3N_A \left[\frac{h\nu}{(\ell^{h\nu/kT} - 1)} \right] + U_0, \quad (3.15)$$

де $N_A = \frac{R}{K}$ – стала Авогадро;

U_0 – енергія при абсолютному нулі;

$\langle \varepsilon_\nu \rangle$ середнє значення енергії коливального руху осциляторів (атомів) з частотою ν при температурі T , тобто

$$\langle \varepsilon_\nu \rangle = h\nu / [\exp(h\nu/kT) - 1] \quad (3.16)$$

Питома теплоємність твердого тіла

$$C_\nu = \left(\frac{dU}{dT} \right)_\nu = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right)}{\left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^2}. \quad (3.17)$$

Наведемо аналіз цього співвідношення при різних значеннях температури.

За наявності високих температур $kT \gg h\nu$ справедливе наближення $\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 = 1 + \frac{h\nu}{kT} + \dots$, тобто маємо

$$C_\nu = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \frac{\left(1 + \frac{h\nu}{kT} \right)}{\left[1 + \frac{h\nu}{kT} - 1 \right]^2} = 3R, \quad (3.18)$$

що співпадає з результатами класичної теорії теплоємності твердих тіл.

При низьких температурах $kT \ll h\nu$ маємо

$$C_\nu = 3R \left(\frac{h\nu}{kT} \right)^2 \exp\left(-\frac{h\nu}{kT}\right), \quad (3.19)$$

тобто $C_\nu \rightarrow 0$ при $T \rightarrow 0$, що узгоджується з теоремою Нернста та якісно не протиречить досліду (рис. 3.2).

Значно краще співпадання з експериментом в області низьких температур (нижчих за кімнатну) дає квантова теорія теплоємності твердих тіл, запропонована Л. Дебаєм.

Згідно цій теорії коливання окремих атомів у вузлах ґратки не є незалежними з однаковою частотою ν , тобто слід поставити осцилятори у відповідність не окремим атомам, а окремим власним коливанням решітки твердого тіла як коливанням пружного однорідного середовища з частотами від $\nu_{\min}$ до $\nu_{\max}$.

Кількість таких коливань в інтервалі $(\nu, \nu + d\nu)$ становить $Z_\nu d\nu$ при чому

$$Z_v = \frac{2\pi\nu^3}{u_0^3}, \quad (3.20)$$

де u_0 – швидкість розповсюдження власних коливань в кристалі.

При цьому внутрішня енергія твердого тіла $U = \int \langle \varepsilon_v \rangle z_v d\nu$.

Наявність максимальної частоти $\nu_{\max}$ власних коливань зумовлене тим, що відповідна їй довжина пружної хвилі в кристалевій ґратці не може бути меншою у порівнянні з просторовою сталою цієї ґратки.

Для визначення $\nu_{\max}$ вважаємо, що число незалежних власних коливань дорівнює числу ступенів свободи усіх N атомів твердого тіла, тобто $3N$.

Тоді внутрішня енергія твердого тіла визначається у вигляді

$$U = \frac{12\pi \cdot h}{u_0^2} \int_0^{\nu_{\max}} \nu^2 \left[\exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) - 1 \right]^{-1} d\nu \quad (3.21)$$

Важливу роль в цій теорії має так звана характеристична температура

Дебая: $\theta = \frac{h\nu_{\max}}{k},$

де $\nu_{\max}$ – частота найбільш швидких з усіх $3N$ коливань, яка згідно вимірюванням за допомогою оптичних методів для свинцю $1,9 \cdot 10^{12} \text{ Гц}$ ($\theta = 90 \text{ К}$), для алмазу $3,9 \cdot 10^{13} \text{ Гц}$ ($\theta = 1860 \text{ К}$).

Зверніть увагу, що температура Дебая θ не є сталою оскільки вона визначається пружними властивостями твердого тіла, які змінюються залежно від температури речовини T .

Якщо ввести позначення $x = \frac{h\nu}{kT}$ та $x_{\max} = \frac{h\nu_{\max}}{kT} = \frac{\theta}{T}$, то при будь-якій температурі внутрішня енергія твердого тіла

$$U = 9Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{e^x - 1} \quad (3.22)$$

і відповідно після диференціювання цього співвідношення по температурі маємо значення теплоємності твердого тіла:

$$C_v = \left(\frac{dU}{dT} \right)_v = 9Nk \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^4 e^x dx}{(e^x - 1)^2}, \quad (3.23)$$

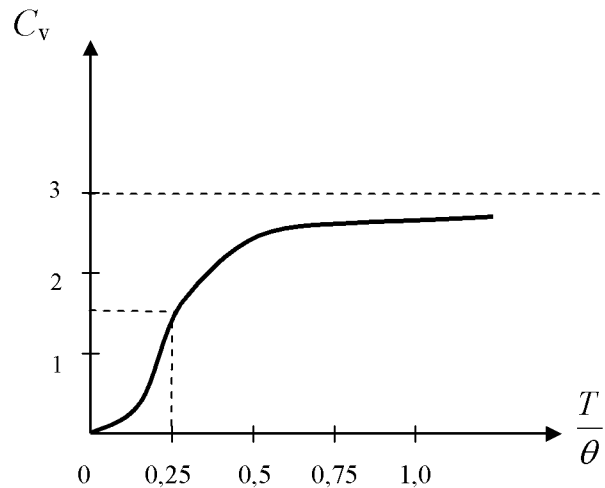
яка залежить від (T/θ) . Ця залежність однакова для всіх твердих тіл представлена на рис. 3.2 для $C_v R = f(T/\theta)$ та у таблиці 3.2 для $C_v = f(T/\theta)$.

Таблиця 3.2

Залежність теплоємності твердого тіла C_v від $\frac{T}{\theta}$

$\frac{T}{\theta}$	$C_v, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{T}{\theta}$	$C_v, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$	$\frac{T}{\theta}$	$C_v, \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$
0,16	7,1	0,34	17,3	0,66	22,4
0,21	10,9	0,38	18,6	0,76	23,0
0,25	13,5	0,47	20,2	0,86	23,4
0,30	15,8	0,56	21,6	0,91	23,6

При високих температурах ($T \gg \theta$) маємо $e^x - 1 \approx x$, тобто внутрішня енергія U співпадає з результатами класичної теорії. (законом Дюлонга та Пті).

Рис. 3.2. Залежність теплоємності C_v твердого тіла від T/θ

При дуже низьких температурах ($T < \theta$), близьких до абсолютного нуля маємо для внутрішньої енергії $U = \frac{3\pi^4 NkT^4}{5\theta^3}$ та для теплоємності кристалічного тіла (закон кубів Дебая)

$$C_v = \frac{dU}{dT} = \frac{12\pi^4 Nk}{5} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \quad (3.24)$$

Для визначення теплоємності C твердих тіл поміж низькими та високими температурами потрібно визначити характер розподілу частот коливань осциляторів у спектрі від ν до $\nu + d\nu$, тому навіть квантова теорія П.

Дебая лише наближено узгоджується з експериментом у зазначеному інтервалі проміжних температур.

Крім того, ця теорія розглядає лише граткову теплоємність (теплові коливання осциляторів у вузлах ґратки). Проте у реальних випадках, особливо для металевих кристалів, слід обов'язково враховувати внесок у загальну теплоємність, який дають вільні електрони.

3.4. Визначення температурної залежності теплоємності металів при низьких температурах методом охолодження

Незважаючи на відносно невисоку точність результатів метод охолодження вигідно відрізняється своєю простотою процесу вимірювання у порівнянні з іншими методами визначення температурної залежності теплоємності твердих тіл, як при низьких, так і при високих температурах [6].

Розглянемо суть методу на прикладі охолодження металевого зразка невеликих розмірів з площею поверхні S та масою m , який після попереднього нагрівання до температури T , охолоджується в середовищі з більш низькою температурою T_0 .

При цьому за час Δt металевий зразок втрачає кількість теплоти

$$\Delta Q = -Cm \left(\frac{dT}{dt} \right) \Delta t, \quad (3.25)$$

яка згідно закону Ньютона дорівнює

$$\Delta Q = \alpha (T - T_0) S \cdot \Delta t. \quad (3.26)$$

Отже питома теплоємність металевого зразка

$$C = \frac{\alpha (T - T_0) \cdot S}{m(-dT/dt)}, \quad (3.27)$$

де α – коефіцієнт тепловіддачі.

Якщо вимірювання величини dT/dt легко здійснити, то визначення температурної залежності α при низьких температурах являє собою досить складну експериментальну проблему, оскільки α залежить не тільки від температури, але й від стану поверхні S металевого зразка, умов охолодження.

Тому не можна використовувати табличні значення α при заданих конкретних умовах, якщо навіть вони відомі.

Уникнути зазначене ускладнення можна, якщо за допомогою електронагрівної спіралі, розташованої всередині металевого зразка, підводити до нього кількість теплоти, яка за величиною дорівнює кількості теплоти, що віддається зразком в оточуюче середовище з температурою T_0 .

За цих умов

$$-Cm = \frac{dT}{dt} + IU = \alpha(T - T_0) \cdot S, \quad (3.28)$$

де IU – потужність, яка виділяється струмом I на спіралі, приєднаної до джерела струму з напругою U .

Завдяки зміні I або U може підібрати таку потужність при якій температура зразка не змінюється ($dT/dt = 0$) при заданій різниці $(T - T_0)$.

При цьому величина коефіцієнта тепловіддачі α визначається безпосередньо $\alpha = IU / (T - T_0) \cdot S$.

Схема установки для вимірювання наведена на рис. 3.3

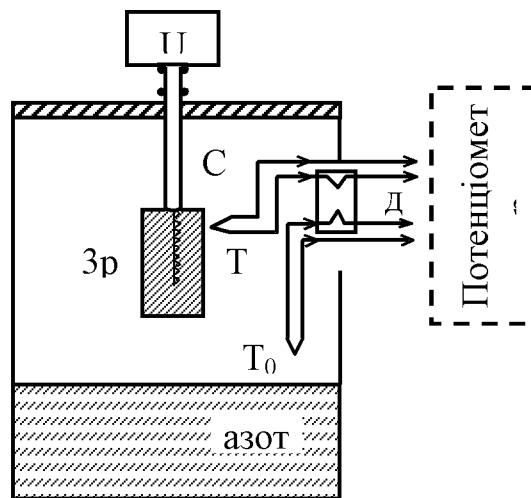


Рис. 3.3. Установка для вимірювання температурної залежності теплоємності металів

Металевий зразок $3p$ у формі циліндра ($l = 50 \div 60$ мм, $d = 5 - 6$ мм) підвішується на проводах від джерела струму з напругою U , по яким до спіралі C , змонтованої всередині зразка, підводиться струм величиною I .

До бічної поверхні металевих зразка закріплюється спай мідь - константової термопар для вимірювання його температури T . Спай другої такої ж термопар забезпечує вимірювання температури оточуючого середовища T_0 , яка задається охолоджуючою рідиною в дюарі (скраплений азот тощо). Другі спаї обох термопар розміщуються в дюарі D з талою кригою.

Термоелектрорушійні сили, які виникають на кінцях обох термопар T та T_0 фіксуються на стрічці потенціометру в безперервному режимі на весь час вимірювання.

По кутовому коефіцієнту dT/dt кривої $T(t)$, яка фіксується на стрічці потенціометра, в точках де ΔT змінює знак (умова досягнення теплової

рівноваги) визначається за формулою (3.27) питома теплоємність твердого тіла.

3.5. Визначення питомої теплоємності твердих тіл методом адіабатичного калориметра

Велика різноманітність калориметричних методів вимірювання теплоємностей твердих та рідких речовин, які запропоновані Ріхманом в 1750 р., ґрунтується на рівнянні теплового балансу, тобто зумовлює необхідність уникнення теплових втрат при нагріванні досліджуваної речовини.

З цією метою у так званих калориметрах з ізотермічною оболонкою вводиться експериментальна чи розрахункова поправка на радіаційні втрати.

Поряд з цим суттєво зменшити теплові втрати можна за рахунок зменшення тривалості процесу вимірювання (імпульсний метод вимірювання теплоємності) завдяки високій швидкості нагрівання зразка $\frac{dT}{dt} \geq 10^4 \frac{\text{град}}{\text{с}}$ при якій теплові втрати значно поступаються за величиною загальній кількості теплоти, наданій речовини.

Суттєве зменшення теплових втрат можна досягти також за умови введення високої теплоізоляції.

Одним з найбільш розповсюджених методів визначення теплоємності твердих тіл є метод адіабатичного калориметра, який поряд з високою точністю дає можливість вимірювання теплоємності твердих тіл в широкому температурному інтервалі, що особливо важливо за умов, коли речовини мають фазові перетворення.

Ускладнення, зумовлені необхідністю врахування теплових втрат, в адіабатичних калориметрах усуваються завдяки тому, що вимірювання теплоємності відбувається в умовах співпадання за величиною температури досліджуваного зразка 1 (рис. 3.4) та мідного блоку 2, в якому розміщується зразок. Зразок 1 з блоком 2 розміщується в електропечі 3. При нагріванні температури зразка 1 та блоку 2 підвищуються, хоча температура зразка залишається нижчою у порівнянні з температурою блоку 2.

Рівність температур зразка та блоку досягається за рахунок електронагрівача 4, розміщеного всередині зразка 1. Цей внутрішній нагрівач періодично вмикається та вимикається, щоб різниця температур ΔT зразка 1 та блоку 2 весь час змінювала свій знак. Ця різниця ΔT вимірюється диференціальною термопарою L_2 приєднаної до дзеркального гальванометра Г, положення нуля якого періодично перевіряється.

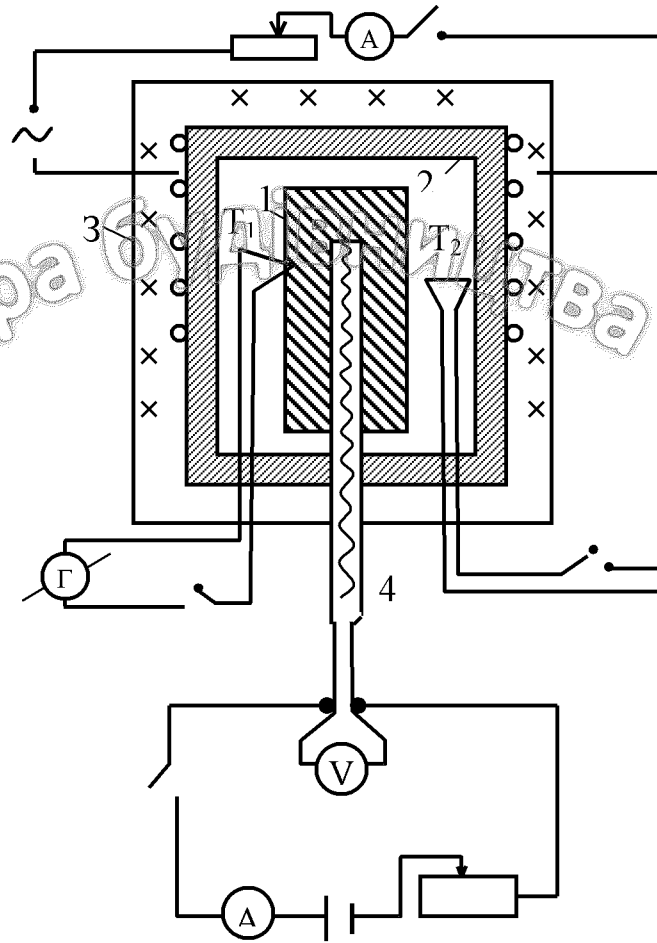


Рис. 3.4.

В ту мить, коли $\Delta T = 0$ (при ввімкненому внутрішньому нагрівачі 4) теплообмін між зразком 1 та блоком 2 відсутній, тобто вся кількість теплоти ΔQ від внутрішнього нагрівача $\Delta Q = IU\Delta t$ витрачається виключно на нагрівання зразка $\Delta Q = cm\Delta T$. Отже питома теплоємність C зразка масою m визначається у вигляді

$$C = \frac{IU}{m dT / dt} \quad (3.29)$$

Температура зразка контролюється термopарою T_1 на підставі її градуированої кривої. За результатами вимірювання визначається графічно залежності T та ΔT від часу. По куту нахилу ($\text{tg} \alpha = \frac{dT}{dt}$) залежності $T(t)$, в точці, де ΔT змінює свій знак, підраховується за формулою (3.29) питома теплоємність досліджуваної речовини (зразка).

3.6. Визначення питомої теплоємності рідин відносним методом

Досліджувана рідина з невідомою питомою теплоємністю C_x заповнює один з двох однакових калориметрів, а рідина з відомою теплоємністю C (дистильована вода тощо) – другий калориметр.

У калориметрах розміщені послідовно з'єднані між собою спіралі з однаковими значеннями електричного опору $R_1 = R_2 = R$, які приєднані до джерела струму.

Оскільки за цієї умови кількість теплоти у першому калориметрі

$$Q_1 = (C_x m_1 + K_1) \Delta T_1$$

та другому калориметрі

$$Q_2 = (C m_2 + K_2) \Delta T_2$$

однакові, то маємо розрахункову формулу для C_x у вигляді

$$C_x = \frac{1}{m_1} \left[(C m_2 + K_2) \frac{\Delta T_2}{\Delta T_1} - K_2 \right], \quad (3.30)$$

де m_1 та m_2 – маси рідин в калориметрах;

K_1 та K_2 – теплові еквіваленти калориметрів;

ΔT_1 та ΔT_2 – різниця температур рідин у калориметрах.

Підвищення точності визначення C_x досягається за умови, що ці різниці ΔT_1 та ΔT_2 приблизно однакові за величиною (в межах 3-4 °К).

Це забезпечується підбором величини мас рідин m_1 та m_2 в залежності від співвідношення значень теплоємностей C_x та C , тобто наближенням до умови $C_x m_1 \approx C m_2$.

3.7. Визначення теплоємності твердих тіл методом Нернста

Це досить сучасний метод, який забезпечує можливість вимірювання з малою похибкою не тільки теплоємностей речовин у твердому стані, але й теплот фазових перетворень, теплот абсорбцій тощо.

Поверх досліджуваної речовини намотується платиновий провід і ця речовина з проводом, запаюється в подвійній скляній посудині, з якої відкачується повітря (рис. 3.5).

Зразок досліджуваної речовини масою m нагрівається, отримуючи за час Δt від платинового нагрівача опором R при величині струму I кількість теплоти

$$\Delta Q = I^2 R \Delta t = C m \Delta T, \quad (3.31)$$

де C – питома теплоємність.

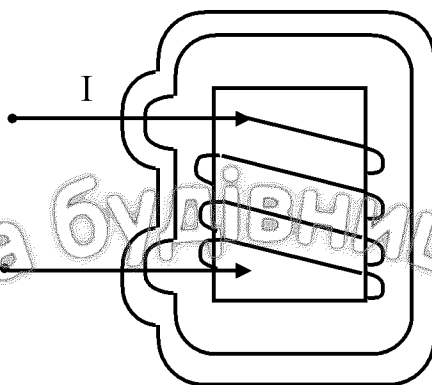


Рис. 3.5. Вимірювання теплоємності речовин методом Нернста

Збільшення температури ΔT визначається електричним термометром опору, яким є платиновий провід нагрівача з температурним коефіцієнтом опору α .

Опір платинового нагрівача до нагрівання R_{T1} та після нагрівання R_{T2} вимірюється за допомогою мостової схеми і визначається у вигляді

$$R_{T2} = R_{T1}(1 + \alpha\Delta T),$$

$$\text{тобто } \Delta T = \frac{R_{T2} - R_{T1}}{\alpha}.$$

Знаючи ΔT та кількість теплоти $\Delta Q = I^2 R \Delta t$ можна визначити за формулою (3.31) питому теплоємність досліджуваної речовини.

3.8. Визначення теплоємностей газів $\frac{C_p}{C_v}$ методом Клемана-Дезорма

Величина молярної теплоємності газів, тобто енергія, яка потрібна для нагрівання одного молю газу на один градус, залежить в значній мірі від способу нагрівання газів.

Зокрема для 1 молю ідеального газу теплоємність при сталому об'ємі C_v та при сталому тиску C_p відрізняються на величину R (рівняння Майєра):

$$C_p - C_v = R,$$

$$\text{де } C_v = \frac{i}{2} R,$$

R – універсальна газова стала;

i – кількість ступенів свободи ($i = 3$ – для одноатомного газу, $i = 5$ – для двохатомного та $i = 6$ – для газу, молекули, якого мають три та більше атомів).

З цих двох теплоємностей газів з досить малою похибкою можна виміряти лише теплоємність при сталому тиску C_p . Для цього певну масу нагрітого газу під сталим тиском пропускають крізь змійовик, занурений в калориметр.

Вимірюючи температури газу на вході та на виході змійовика, масу пропущеного газу, підвищення температури у водяному калориметрі та його водяний еквівалент, визначають теплоємність газу C_p .

Теплоємність газу при сталому об'ємі C_v безпосередньо визначити надзвичайно важко, оскільки маса газу, яку можна розмістити в посудині для нагрівання, значно менша за величину маси калориметра. Це призводить до великої похибки вимірювань.

Тому знаючи величину C_p експериментально визначають її відношення до C_v , тобто $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, а потім вже знаходять величину C_v .

Найбільш поширений метод визначення $\frac{C_p}{C_v}$ газів, запропонований Клеманом та Дезормом, який ґрунтується на застосуванні рівнянь двох ізопрцесів в ідеальному газі.

а) ізотермічного – $PV = \text{const}$,

б) адіабатичного – $PV^\gamma = \text{const}$, або $TV^{\gamma-1} = \text{const}$, де $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{i+2}{i} > 1$

(коефіцієнт Пуассона).

Розглянемо схему вимірювання $\frac{C_p}{C_v}$ за цим методом.

В скляному балоні, з'єднаному з манометром M , міститься певний об'єм повітря при тиску P_0 (рис. 3.6).

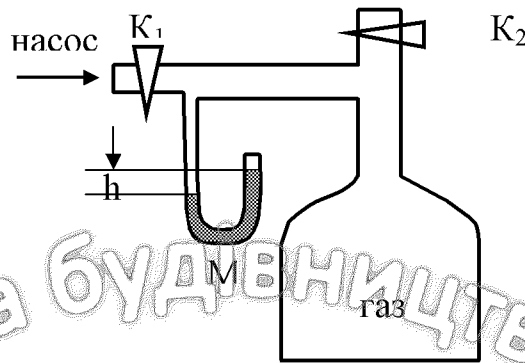


Рис. 3.6. Схема вимірювання C_p/C_v газів за методом Клемана-Дезорма

При відкритому крані K_1 від насоса швидко нагнітається повітря, тобто маємо перший стан повітря в балоні з параметрами $V_1, T_1, P_1 = P_0 + h_1$, де h_1 – різниця рівнів рідини в манометрі ($h = 10-12$ см) після закриття крану K_1 та вирівнювання температури повітря в балоні до температури оточуючого середовища.

Швидко відкриваючи та закриваючи кран K_2 маємо зниження тиску газу до атмосферного та зменшення його температури до $T_2 < T_1$ внаслідок адіабатного розширення (явище Джоуля - Томсона). Отже маємо другий стан повітря з параметрами – $V_2, T_2, P_2 = P_0$.

Перехід з першого стану в другий стан описується рівнянням

$$\frac{P_1}{P_0} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^\gamma \quad (3.32)$$

Після переходу в другий стан, повітря в балоні нагрівається при сталому об'ємі до кімнатної початкової температури T_1 , а тиск стає більше атмосферного P_0 на величину h_2 . Отже в третьому стані газ має параметри – $V_2, T, P_2 = P_0 + h_2$.

Очевидно, що за описаних умов, процес переходу повітря в балоні з першого стану в третій був ізотермічним, тобто

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{V_2}{V_1} \quad (3.33)$$

На підставі рівнянь (3.32) та (3.33) знаходимо

$$\frac{C_p}{C_v} = \gamma = \frac{\ln\left(\frac{P_0 + h_1}{P_0 + h_2}\right)}{\ln\left(1 + \frac{h_1}{P_0}\right) - \ln\left(1 + \frac{h_2}{P_0}\right)} = \frac{\ln\left(1 + \frac{h_1}{P_0}\right)}{\ln\left(1 + \frac{h_1}{P_0}\right) - \ln\left(1 + \frac{h_2}{P_0}\right)}. \quad (3.34)$$

Враховуючи, що відношення $\frac{h_1}{P_0}$ та $\frac{h_2}{P_0}$ малі, маємо

$\ln\left(1 + \frac{h_1}{P_0}\right) \approx \frac{h_1}{P_0}$ та $\ln\left(1 + \frac{h_2}{P_0}\right) \approx \frac{h_2}{P_0}$, тобто формулу для розрахунку $\frac{C_p}{C_v}$ у вигляді $\gamma = \frac{C_p}{C_v} = \frac{h_1}{h_1 - h_2}$.

З багатьох чинників результати окремих вимірювань можуть значно відрізнятися. Тому слід дослід провести не менше 10 разів і на підставі отриманих результатів визначити середнє значення $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$ для газів.

Таблиця 3.3

Питома теплоємність газів, водяної пари та їх теплопровідність χ при нормальному тиску ($P_0 = 101325 \text{ Па}$)

Газ або пара	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
Азот	0-20	1,038	0,745	0,024
Водень	10-200	14,47	10,13	0,170
Водяна пара	100	2,13	-	0,024
Двоокис вуглецю (CO_2)	15	0,846-0,88	0,653	-
Гелій	0-600	5,238	3,161	0,140
Кисень	13-200	0,91-0,99	0,653	0,024
Метан	10-200	2,48	-	-
Окис вуглецю (CO)	26-200	1,047	0,754	0,023
Повітря	0-100	1,01	0,720	0,024-0,026

Таблиця 3.4

Питома теплоємність C та теплопровідність χ рідин

Рідина	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
Ацетон	20	2,16-2,18	0,516	0,15-0,17
Бензин	20	2,09	0,50	0,15
Бензол	20	1,705	-	0,138-0,126
Вода	20	4,19-4,22	1,0-1,006	0,60
Гас	20	2,21	0,53	0,15
Гліцерин	15-50	2,43	0,58	0,283
Ефір етиловий	18	2,34-2,39	0,56-0,57	-
Кров	20	3,89	0,93	-
Масло машинне	20	1,67	0,40	-
Масло трансформаторне	20	2,09	0,50	-
Молоко	20	3,94	0,94	-
Нафта	20	1,67-2,09	0,40-0,50	-
Паливо для реактивних літаків	20	1,97-2,01	0,47-0,48	-
Пентан	20	2,18	0,52	-
Ртуть	20	0,138-0,14	0,033	7,90
Скипидар	18	1,76	0,42	-
Спирт етиловий	15-30	2,39-2,51	0,57-0,60	0,18
Спирт метиловий	20	2,47	0,59	0,2
Толуол	20	1,72	0,41	0,142-0,12

Таблиця 3.5

Питома теплоємність C та теплопровідність χ твердих тіл

Речовина	$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$\chi, \frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}}$
1	2	3	4	5
Алюміній	16-100	0,896	0,214	200,6-211
Бетон	0,18	0,92	0,22	0,84-1,30
Бронза	14-98	0,38	0,09	47-58
Вольфрам	20-100	0,13	0,03	-
Графіт	0-20	0,46-0,71	0,11-0,17	-
Дерево: дуб	0-100	2,40	0,57	0,13-0,42
сосна	0-100	2,70	0,65	0,1-0,2
Ебоніт	20-100	1,38	0,38	0,17
Залізо чисте	18-100	0,465	0,11	58,5-71,0
Золото	0-100	0,13	0,031	293-308
Кам'яна сіль	0-100	0,92	0,22	7,1
Каміння	-	0,84	0,20	-

Кварцове скло	20	0,729	0,174	1,36
Кремній	0-99	0,71	0,17	-
1	2	3	4	5
Латунь	20-100	0,38	0,09	112
Лід	-40-0	2,09	0,50	2,22-2,3
Магній	17-100	1,05	0,25	-
Марганець	20-100	0,50	0,12	-
Мідь	18-100	0,38	0,09	385-390
Молібден	20	0,251	0,060	-
Нафталін	20	1,30	0,31	-
Нікель, нікелін	18-100	0,46	0,107	-
Ніхром	20	0,46	0,11	-
Олово	18-100	0,20	0,052	65
Парафін	18	3,20	0,77	0,21
Пісок	20-100	0,79	0,19	~2,0
Політелен	18	1,05	0,48	0,24
Пробка (корок)	18	2,05	0,49	0,035
Свинець	18-100	0,13	0,031	35
Срібло	15-100	0,234	0,056	407-419
Сталь (1,25 % С)	10-13	0,5	0,12	46
Сталь (~0,1 % С)	0-100	0,46	0,11	48
Скло	10-50	0,67-0,83	0,16-0,20	0,59-0,75
Фарфор	15-200	0,75-0,8	0,18-0,19	~ 1,4
Цинк	0-20	0,38-0,389	0,09-0,093	-
Чавун сірий	0-100	0,54	0,13	50
Шамот	20	0,84	0,20	0,04
Цегла	18	0,75-0,92	0,18-0,22	0,63-0,84

Контрольні запитання:

1. Який взаємозв'язок між питомою та молярною теплоємностями?
2. Чим визначається теплоємність речовини у будь-якому її агрегатному стані?
3. Чому не вимірюють безпосередньо теплоємність газів при сталому об'ємі C_v , а визначають її по відношенню C_p/C_v ?
4. Який взаємозв'язок між C_p та C_v для ідеальних та реальних газів?

4. ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ РЕЧОВИНИ

Теплопровідність є одним з явищ переносу (період з дифузією та в'язкістю) і зводиться до переносу теплоти ΔQ поміж двома тілами або частинами одного й того ж тіла (макросистеми), які мають різну температуру, тобто за наявності градієнта температури.

Процес передачі теплоти ΔQ в газах, рідинах та твердих діелектриках зумовлений передачею кінетичної енергії хаотичного руху одних молекул до сусідніх молекул.

Згідно експерименту для одновимірного випадку, коли температура речовини залежить виключно від координати x , тобто $T = T(x)$, кількість теплоти ΔQ , що переноситься за час Δt через поверхню площею ΔS , перпендикулярну градієнту температури $\frac{\Delta T}{\Delta x}$, визначається законом теплопровідності Фур'є, який для твердих тіл у стаціонарному режимі має вигляд:

$$\Delta Q = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x} \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

або

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} = -\chi \frac{dT}{dx} dS, \quad (4.1)$$

де $\Phi = \frac{dQ}{dt}$ - тепловий потік;

χ – коефіцієнт теплопровідності, який характеризує швидкість передачі теплоти від більш нагрітих ділянок речовини до її менш нагрітих ділянок. Коефіцієнт теплопровідності

$$\chi = \frac{dQ}{dt \cdot dS} \frac{\partial x}{\partial T} = q \frac{\partial x}{\partial T} \quad (4.2)$$

дорівнює поверхневій густині теплового потоку q , Вт/м² при градієнті температури $\frac{\partial T}{\partial x} = 1$ К/м і визначається в основному фізичними властивостями речовини та її станом (газ, рідина чи тверде тіло).

Знак мінус в рівняннях (4.1) чи (4.2) підкреслює, що енергія переноситься в напрямку зменшення температури, тобто в напрямку, протилежному до зміни градієнта температури.

При стаціонарній теплопровідності тепловий потік не залежить від координати. При нестаціонарній теплопровідності тепловий потік є функцією

координати, тобто $\Phi = \Phi(x)$, а температура кожної точки речовини залежить від часу $T = f(t)$.

4.1. Теплопровідність ідеального газу

Розглянемо механізм стаціонарної теплопровідності для ідеального газу, тобто газу при незначних значеннях тиску ($P \leq 1_{\text{атм}} = 10^5 \text{ Н/м}^2$).

При цьому теплопровідність має атомно-молекулярний характер, завдяки безпосередній передачі кінетичної енергії W_k від одних атомів до інших (сусідніх).

Якщо температура ідеального газу, який має N молекул (атомів) зменшується вздовж осі x на відстані довжини вільного пробігу молекул $\langle l \rangle$ на величину ΔT , то відбувається перенесення кінетичної енергії $W_k = \frac{i}{2} kT$ кожною молекулою газу з числом ступенів вільності i ($i = 3, 5$ або 6 залежно від кількості атомів в молекулі). Чинником такого перенесення є тепловий, хаотичний рух молекул з середньою швидкістю $\langle v \rangle$.

Порівнюючи узагальне рівняння перенесення теплоти

$$\Delta Q = \Delta(NW_k) = -\frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle n \frac{i}{2} kT \frac{\Delta T}{\Delta x} \Delta S \cdot \Delta t$$

з експериментальним законом теплопровідності (4.1) маємо для ідеального газу

$$\chi = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho C_v = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle m \cdot n \cdot C_v, \quad (4.3)$$

де $C_v = \frac{i}{2} \frac{R}{\mu}$ - питома теплоємність газу з молярною масою μ при сталому об'ємі;

$\rho = nm = \frac{M}{V} = \frac{mN}{V}$ - густина газу з концентрацією молекул $n = \frac{N}{V}$.

Враховуючи, що

$$\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}, \langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d^2 n} = \frac{kT}{\pi d^2 P} \approx \frac{1}{P} \quad (4.4)$$

та

$$\rho = \frac{mN}{V} = \frac{P\mu}{RT} \approx P \quad (4.5)$$

бачимо, що коефіцієнт теплопровідності газів (4.3) не залежить від величини тиску P до тих значень, доки величина $\langle l \rangle$ не досягає того ж порядку, що й лінійні розміри макросистеми (ідеального газу).

Подстановка (4.4) та (4.5) у формулу (4.3) приводить її до виду

$$\chi = \frac{i}{\sqrt{m}} \sqrt{T}, \quad (4.6)$$

яке свідчить, що коефіцієнт теплопровідності газу залежить від таких параметрів газу, як маса m його атомів чи молекул, кількості атомів в молекулі (число ступенів вільності), а також від температури T газу. При цьому з підвищенням температури газу χ зростає дещо швидше, ніж $\sqrt{T}$.

У випадку нестационарної теплопровідності, без підведення зовнішньої енергії, температура такого ідеального газу, замкненого сам на себе, вирівнюється з часом за експоненціальним законом

$$\Delta T(t) = \Delta T_0 \exp\left(\frac{-\chi St}{\langle l \rangle \rho C_v V}\right), \quad (4.7)$$

де ΔT_0 – різниця температур у початковий мить ($t = 0$);

$K_T = \frac{\chi}{C_v \rho}$ – коефіцієнт температуропроводності газу, який характеризує

швидкість вирівнювання температури і залежить як і χ (таблиця 3.3), від природи газу.

4.2. Теплопровідність рідин

Вичерпної теорії навіть стаціонарної теплопровідності реальних газів та рідин доки що не створено. Механізм теплопровідності рідин різко відрізняється від описаного механізму теплопровідності для газів і подібний до механізму теплопровідності твердих тіл.

Пояснюється це тим, що основним видом теплового руху молекул рідини (як і мікрооб'єктів твердого тіла) є їх коливання відносно тимчасових положень рівноваги.

За таких припущень перенесення теплоти у рідинах є наслідком обміну енергією при безпосередньому зіткненні молекул, які коливаються з частотою ν .

При цьому коефіцієнт теплопровідності рідин

$$\chi = \frac{\eta C_v}{r_0}, \quad (4.8)$$

де r_0 – відстань між молекулами.

Досить задовільне співпадання з експериментом дає теорія теплопровідності рідин на підставі фонного уявлення, згідно якій передача теплоти відбувається за рахунок звукових квантів (фононів).

При цьому

$$\chi = \frac{1}{3} C_v \rho \langle u \rangle \langle l \rangle, \quad (4.9)$$

де ρ – густина рідини;

$\langle u \rangle$ – швидкість розповсюдження звуку (фонону);

$\langle l \rangle$ – середня довжина вільного пробігу молекул рідини.

Значення теплопровідності χ деяких рідин наведені в таблиці 3.4.

4.3. Теплопровідність діелектриків (ізоляторів)

Діелектрики на відміну від провідників (металів) не містять вільних електриків, тому перенос теплоти зумовлений виключно решітчною теплопровідністю, тобто характером теплового руху частинок, які утворюють кристалічну решітку (гратку). Завдяки міжатомним силам зв'язку поміж цими частинками, енергія теплових коливань від одних вузлів кристалічної ґратки переноситься до інших вузлів.

Розглянемо два сусідніх прошарки атомів з відстанню d поміж ними (відстанню поміж вузлами кристалічної ґратки d , що мають температури T_1 та $T_2 = T_1 - \Delta T$ з середніми значеннями енергії частинок в цих прошарках $\langle W_1 \rangle = 3 k T_1$ та $\langle W_2 \rangle = 3 k T_2 = 3k(T_1 - \Delta T)$).

Внаслідок різниці енергій (температур) коливання частинок в прошарках мають різну інтенсивність.

Відбувається передача енергії з одного прошарку діелектрика площею S в сусідній, кожен з яких містить N частинок, причому

$$N = \frac{S}{d^2},$$

де d – міжатомна відстань (просторовий період або стала кристалічної ґратки).

Кількість теплоти

$$\Delta Q = N \cdot \Delta \langle W \rangle = \frac{S}{d^2} (-3k\Delta T)$$

та тепловий потік

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta t} = -\frac{3k}{d^2} \frac{\Delta T}{\Delta t} = -\frac{3k}{d^2} \left(\frac{\Delta x}{\Delta t} \right) \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} = -\frac{3k u}{d^2} \frac{\Delta T}{\Delta x} = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x}, \quad (4.10)$$

де $u = \frac{\Delta x}{\Delta t}$ – швидкість передачі теплових коливань або швидкість розповсюдження фононів, яка в принципі не відрізняється від швидкості передачі пружних коливань другого типу, скажімо, звукових.

Отже коефіцієнт теплопровідності

$$\chi = \frac{3ku}{d^2} = C_{\text{пнт}} \cdot u \cdot d, \quad (4.11)$$

де $C_{\text{пнт}}$ – теплоємність одиниці об'єму речовини.

Наведена спрощена теорія теплопровідності діелектриків дає задовільне співпадання з експериментом для рідин, аморфних тіл та пластмас, про що свідчить наведена нижче таблиця 4.1.

Таблиця 4.1

Теплопровідність діелектриків χ з сталою ґратки d

Речовина	d , нм	U , км/с	$\chi_{\text{теор}} = \frac{3ku}{d^2}$	$\chi_{\text{експ}}$, Вт/м·К
Ацетон (25 °С)	0,5	1,17	0,19	0,16
Вода (20 °С)	0,31	1,47	0,64	0,61
Пластмаси	0,5	2,0-2,6	0,3	0,1 ÷ 0,4
Скло	0,5	4,3 ÷ 5,7	0,7 ÷ 0,9	0,8 ÷ 1,0
Хлористий натрій (сіль)	0,282	4,75	2,4	7,1
Крига (-5 °С)	0,32	3,23	1,3	2,2

Проте для діелектриків з кристалічною структурою (крига, хлористий натрій тощо) така спрощена теорія дає значення теплопровідності χ_t , які в декілька разів менші експериментальних $\chi_{\text{експ}}$.

Згідно теорії П. Дебая теплові коливання в діелектриках мають дуже високу частоту $\nu \cong (10^{10} - 10^{19})$ Гц, тобто гіперзвуки. Довжина λ ультракоротких хвиль, породжених такими високочастотними тепловими коливаннями частинок, має величину на рівні міжатомних відстаней d , тобто $\lambda \cong (10^{-10} - 10^{-9})$ м.

Такі ультракороткі пружні хвилі, на відміну від низькочастотних акустичних хвиль, інтенсивно розсіюються та послабляються внаслідок взаємодії з частинками кристалічної ґратки, що здійснюють теплові коливання.

Подібним чином відбувається розсіювання та поглинання світла в анізотропних середовищах.

Чим інтенсивніше іде процес розсіювання таких високочастотних звукових хвиль або квантів звукового поля (фононів), тим повільніше

відбувається процес переносу теплоти, тобто тим менша теплопровідність, яка визначається у вигляді

$$\chi_g = \frac{1}{3} C \cdot u \langle \lambda \rangle,$$

де $\langle \lambda \rangle \cong 3d$ – середня довжина вільного пробігу фонона, тобто середня відстань, яку звукова хвиля проходить без розсіювання.

В рідинах та аморфних тілах, які мають ближній порядок упакування частинок, а отже і більшу кількість дефектів, маємо малу теплопровідність.

В кристалах (сіль, крига тощо), які мають більш високий порядок упакування частинок та відповідно меншу кількість дефектів, теплопровідність значно вища, оскільки гіперзвукова хвиля (фонон) проходить без розсіювання значно більшу відстань.

При 0 °С маємо для NaCl значення $\langle \lambda \rangle \cong 8d \cong 2,3$ нм, для кварцу вздовж оптичної осі $\langle \lambda \rangle \cong 13d \cong 4,0$ нм. З ростом температури діелектрика збільшується амплітуда теплових коливань частинок у вузлах кристалічної ґратки (решітки), тобто зменшується відстань $\langle \lambda \rangle$, яку звукові хвилі проходять без розсіювання, що й призводить до зменшення теплопровідності кристалічних діелектриків при відносно високих значеннях їх температури.

При низьких температурах теплопровідність χ зменшується завдяки різкому зменшенню теплоємності кристалічних діелектриків.

Значення теплопровідності χ твердих тіл наведені в таблиці 3.5.

4.4. Теплопровідність металів

Механізм теплопровідності металів якісно відрізняється від розглянутого вище механізму решітчастої теплопровідності діелектриків. Метали, завдяки наявності вільних електронів з концентраціями $n_e \sim 10^{28}$ 1/м³

мають дуже високу електропровідність $\gamma = \frac{1}{\rho_e}$ та теплопровідність χ , які

зокрема для міді та алюмінію наведені в таблиці 4.2, а дляразу інших металів значення теплопровідності вказані в таблиці 3.5.

Таблиця 4.2

Теплопровідність χ та електропровідність χ_e металів

Речовина	χ_e , 1/ом·м	$\chi_{\text{експ}}$, Вт/м·К	χ / γ
Алюміній	$4,08 \cdot 10^7$	228	$2,1 \cdot 10^{-8}$
Мідь	$6,41 \cdot 10^7$	385	$2,2 \cdot 10^{-8}$

Коефіцієнт теплопровідності чистих металів за величиною значно вищий у порівнянні з діелектриками ($\chi_{\text{срібло}} \cong 10^3 \chi_{\text{скла}}$), бо теплопровідність

яка здійснюється кристалічною решіткою значно поступається у металах за величиною їх електричній провідності. Нагадаємо, що у сплавах та металах з домішками, внесок теплопровідності решітки є більш суттєвим, а для чистих металів саме вільні електрони з концентрацією n_e відіграють вирішальну роль у процесі переносу теплоти ΔQ від більш нагрітих прошарків металу до менш нагрітих.

При середній швидкості теплового руху електронів $\langle v \rangle$ за час $\tau = \frac{\langle l \rangle}{\langle v \rangle}$

з прошарку металу, товщина якого дорівнює середній довжині вільного пробігу електронів $\langle l \rangle$ у сусідній прошарок такої ж товщини з температурою $T_2 < T_1$ переноситься енергія $W_1 = N \cdot \frac{3}{2} k T_1 = \frac{1}{6} n_e S \langle l \rangle \cdot \frac{3}{2} k T_1$.

Відповідно в протилежному напрямку маємо перенос енергії

$$W_2 = N \cdot \frac{3}{2} k T_2 = \frac{1}{6} n_e S \langle l \rangle \cdot \frac{3}{2} k T_2.$$

Тепловий потік

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta t} = \frac{W_1 - W_2}{S \Delta t} = \frac{1}{4} n_e \langle l \rangle k \frac{(T_1 - T_2)(x_2 - x_1)}{(x_2 - x_1) \Delta t},$$

оскільки

$$x_2 - x_1 = 2 \langle l \rangle = 2 \langle v \rangle \cdot \Delta t,$$

маємо

$$\frac{\Delta Q}{S \Delta t} = -\frac{1}{2} n_e \langle l \rangle \langle v \rangle k \frac{\Delta T}{\Delta x} = -\chi \frac{\Delta T}{\Delta x}.$$

Отже коефіцієнт теплопровідності металів

$$\chi = \frac{1}{2} k n_e \langle l \rangle \langle v \rangle, \quad (4.12)$$

а коефіцієнт їх електропровідності

$$\gamma = \frac{e^2 n_e \langle l \rangle}{2 m_e \langle v \rangle},$$

де e та m_e – заряд та маса вільних електронів.

Відношення теплопровідності χ металів до їх питомої електропровідності γ_e при одній і тій же температурі для всіх металів одне й те ж (закон Відемана-Франца).

$$\frac{\chi}{\gamma} = \frac{km \langle v^2 \rangle}{e^2} = \frac{3k^2 T}{e^2} = 2,23 \cdot 10^{-8} T. \quad (4.13)$$

Така класична теорія, що ґрунтується на порівнянні „електронного газу” з одноатомним ідеальним газом $\left(\frac{m \langle v^2 \rangle}{2} = \frac{3}{2} kT \right)$ пояснює механізм теплопровідності, дає значення χ близькі до експериментальних.

4.5. Визначення коефіцієнта стаціонарної теплопровідності газів або їх суміші (повітря)

Досліджуваний газ або суміш газів заповнює трубку радіусом r_2 довжиною l , причому $l \gg r_0$ (рис. 4.1).

Температура трубки T_2 співпадає з температурою оточуючого середовища, залишається сталою і контролюється термометром.

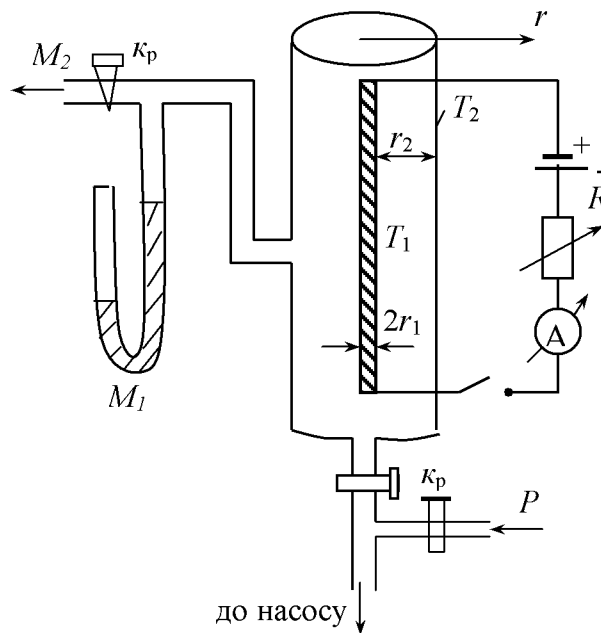


Рис. 4.1. Схема вимірювання залежності теплопровідності χ газів від їх тиску

Вздовж осі трубки проходить тонкий дріт радіусом r_1 , по якому протікає електричний струм I від джерела струму і забезпечує температуру дроту $T_1 > T_2$.

Тепловий потік при стаціонарному стані, який передається через циліндричну поверхню з площею $S = \pi \cdot r \cdot l$ дорівнює потужності нагрівача $N = \frac{\Delta W}{\Delta t}$, тобто

$$\frac{\Delta Q}{\Delta t} = \frac{\Delta W}{\Delta t} = N = -\chi \cdot 2\pi r \cdot l \frac{dT}{dr}, \quad (4.14)$$

де $\frac{dT}{dr}$ – градієнт температури вздовж радіуса r .

$$\text{Отже } dT = -\frac{N}{2\pi\chi l} \frac{dr}{r}$$

Після інтегрування за умов, що при $r = r_1$ маємо $T = T_1$, а при $r = r_2$ маємо $T = T_2$ знаходимо

$$\Delta T = T_1 - T_2 = \frac{N}{2\pi l \chi} \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)$$

або

$$\chi = \frac{N \cdot \ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{2\pi l (T_1 - T_2)} = \frac{\ln \left(\frac{r_2}{r_1} \right)}{2\pi l} \frac{J^2 \alpha_r R_1 R_2}{(R_1 - R_2)(1 + \alpha t_2^\circ C)}, \quad (4.15)$$

де $R_1 = R_0(1 + \alpha t_1^\circ C)$ та $R_2 = R_0(1 + \alpha t_2^\circ C)$;

α_r – температурний коефіцієнт опору для матеріалу дроту-нагрівача (ніхром, вольфрам тощо).

Потужність N визначається як

$$N = I^2 R - N_0 \cong I^2 R,$$

де N_0 – потужність випромінювання, яка при порівняно невисоких температурах значно менша N ($N_0 \ll N$).

Змінюючи тиск газу у циліндричній трубці за допомогою насоса, можна контролювати значення тиску P газу за допомогою різних манометрів (ртутного M_1 для великих тисків або манометру M_2 для малих тисків газу).

Таким чином можна експериментально визначити залежність коефіцієнта теплопровідності χ будь-якого газу або суміші газів від тиску P в широкому інтервалі (від атмосферного P_0) до такого тиску, при якому середня довжина вільного пробігу $\langle l \rangle$ молекул газу стає порівняною з лінійними розмірами циліндру.

4.6. Визначення коефіцієнта стаціонарної теплопровідності твердих діелектриків та провідників

Точне визначення χ безпосередньо пов'язане з необхідністю визначення з малою похибкою кількості теплоти ΔQ , що є досить складною експериментальною задачею.

Розглянемо деякі з методів вимірювання коефіцієнта теплопровідності χ дорожньо-будівельних матеріалів.

4.6.1. Стаціонарні методи

Безпосереднє вимірювання всіх фізичних величин, необхідних для визначення коефіцієнта теплопровідності χ дорожньо-будівельних матеріалів (сипких чи у вигляді пластин) можливе за допомогою ламбдакалориметра Геращенко (рис. 4.2).

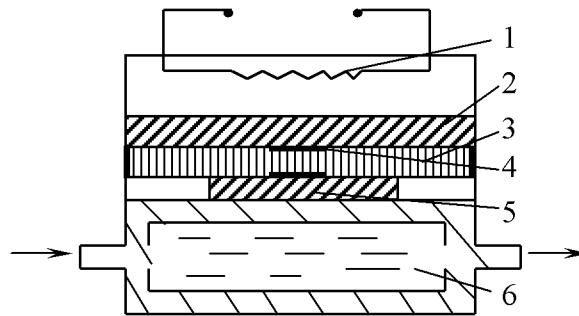


Рис. 4.2. Ламбдакалориметр Геращенко

Тепловий потік $q = \frac{dQ}{dt \cdot ds}$, Вт/м², створюється електронагрівачем 1 і

через вирівнюючу пластину 2 з високою теплопровідністю надходить до досліджуваного матеріалу 3 (сипкого чи у вигляді пластини). Товщина цього матеріалу Δx вимірюється з точністю до 10^{-5} м, вмонтованим індикатором. Різниця температур $\Delta T = T_n - T_x$ між нагрівачем та холодильником 6 (з проточною термостатованою рідиною) вимірюється диференціальною хромель-алюмелевою термопарою, спаї 4 якої зачekanено з обох боків досліджуваного зразка 3.

Датчик 4 забезпечує вимірювання теплового потоку $q = \varepsilon_g K_g$, де ε_g – сигнал датчика, мВ, а K_g наведений у паспорті коефіцієнт датчика, Вт/м²·мВ.

Датчик має невисокий термічний опір, тобто не вносить суттєві зміни поля теплового потоку і не потребує додаткових конструктивних ускладнень для забезпечення одновимірності теплового потоку q .

Коефіцієнт теплопровідності, Вт/м·К визначається співвідношенням

$$\chi = \frac{q dx}{dT} = \frac{\varepsilon_g K_g}{dT} \cdot dx. \quad (4.16)$$

До стаціонарних методів вимірювання коефіцієнта теплопровідності речовин відноситься і метод запропонований Кольраушем (рис. 4.3). При цьому методі теплота виділяється безпосередньо в досліджуваному матеріалі 1 (провідник у вигляді стержня з питомим опором ρ_e) внаслідок проходження через нього електричного струму від зовнішнього джерела 2 з напругою U .

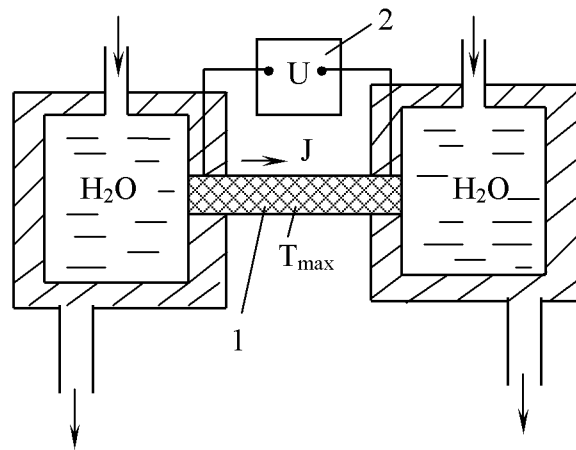


Рис. 4.3. Метод Кольрауша

На кінцях стержня підтримується постійне значення температури за рахунок двох камер з проточною термостатованою водою, тобто забезпечується стаціонарний перепад температур ΔT поміж серединою стержня з максимальною температурою $T_{\max}$ та кінцями стержня.

Коефіцієнт теплопровідності χ визначається за формулою

$$\chi = \frac{1}{8\rho_e} \left(\frac{U}{\Delta T} \right)^2 \quad (4.17)$$

за умови внесення необхідних поправок на залежність питомого опору ρ_e та χ від температури. Окрім того слід враховувати і теплові втрати.

4.6.2. Методи порівняння

Уникнути необхідність безпосереднього експериментального вимірювання ΔQ для визначення χ можна завдяки використанню метода порівняння.

При цьому здійснюється порівняння теплопровідності χ досліджуваного діелектрика товщиною $\Delta x = l$ з теплопровідністю $\chi_{\text{ет}}$ іншого еталонного

діелектрика з товщиною $\Delta x_{\text{ет}} = l_{\text{ет}}$. Значення $\chi_{\text{ет}}$ задається з високою точністю (довідкові таблиці).

Дві пластинки (рис. 4.4) з різних діелектриків (досліджуваного та еталонного) з товщинами l та $l_{\text{ет}}$ затискуються поміж двома стінками з різними температурами $T_2 > T_x$, причому різниця цих температур підтримується сталою $\Delta T = T_2 - T_x \neq f(t)$ у процесі вимірювання.

Якщо товщини пластин l та $l_{\text{ет}}$ значно менші лінійних розмірів їх поверхонь, в центральній області цих пластин тепловий потік, що протікає від гарячої стінки T_2 до холодної T_x , перпендикулярний до поверхні ΔS і не залежить від наявності бокових границь (країв двох діелектричних пластинок).

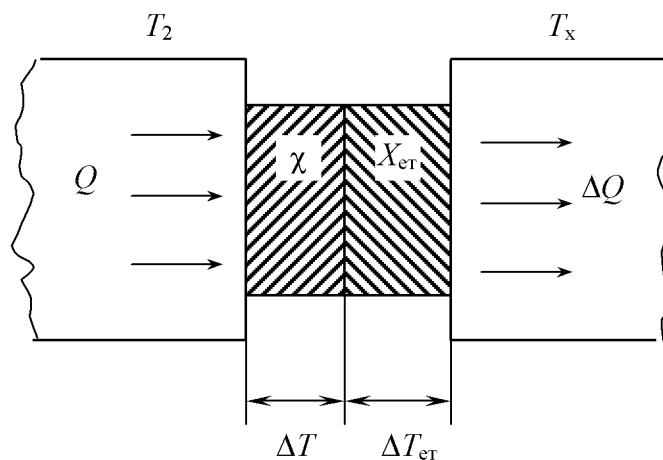


Рис. 4.4. Метод порівняння теплопровідностей діелектриків

Для досить тонких діелектричних пластинок площа області незбуреного теплового потоку $\frac{dQ}{dt} = \Phi$ майже співпадає з повною площею ΔS цих пластинок.

Отже

$$\chi \Delta S \frac{\Delta T}{\Delta x} = \chi_{\text{ет}} \Delta S \frac{\Delta T_{\text{ет}}}{\Delta x_{\text{ет}}},$$

або

$$\chi = \chi_{\text{ет}} \frac{\Delta T_{\text{ет}}}{\Delta T} \frac{l}{l_{\text{ет}}}, \quad (4.18)$$

де ΔT та $\Delta T_{\text{ет}}$ – перепади температур на пластинах товщиною $\Delta x = l$ та $\Delta x_{\text{ет}} = l_{\text{ет}}$ відповідно.

До складу експериментальної установки (рис. 4.5) входять нагрівач (бачок Г) з температурою T_2 , яка підтримується постійною за рахунок термостата і контролюється його термометром. Стабілізація температури T_x холодильника (бачок Х) забезпечується проточною водою з водопроводу.

Поміж нагрівачем та холодильником гвинтовим пресом затискуються пластинки з двох діелектриків досліджуваного та еталонного, в якості якого здебільшого використовується ебоніт з коефіцієнтом теплопровідності $\chi_{\text{ет}} = 0,17 \text{ Дж/м}\cdot\text{с}$.

Для забезпечення надійного теплового контакту між поверхнями двох діелектричних пластин слід використати еластичні гумові прокладки 1, 2, 3.

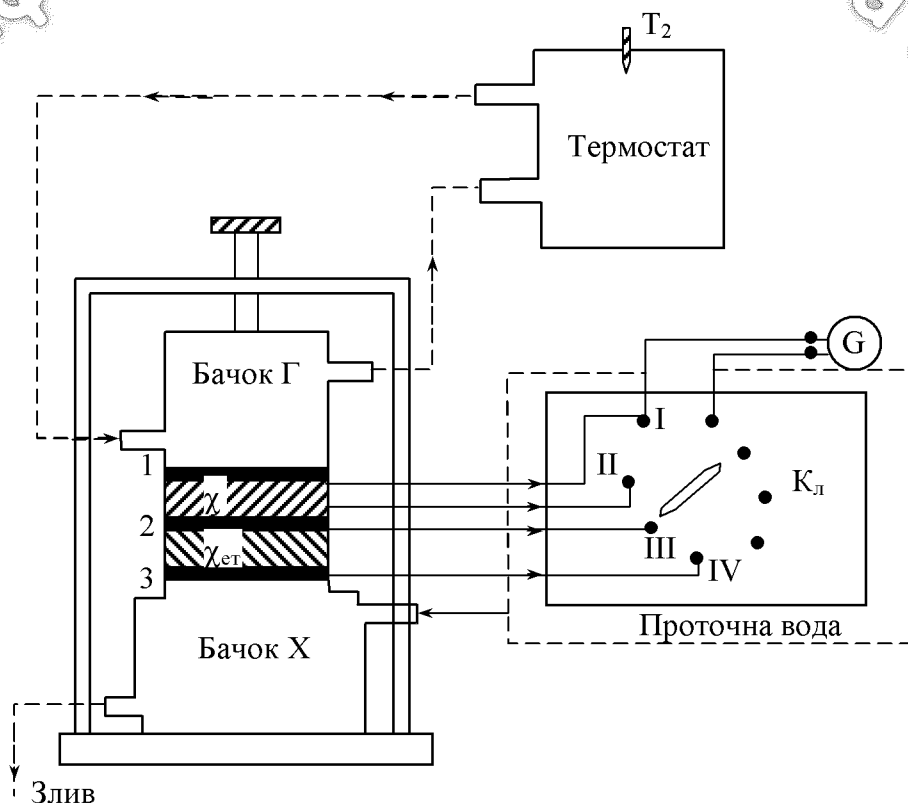


Рис. 4.5. Установка для визначення теплопровідності діелектриків методом порівняння

Розподіл температур ΔT та $\Delta T_{\text{ет}}$ визначається за допомогою термопар. Робочі спаї двох термопар (I та II) притискуються гумовими прокладками 1 та 2 до обох сторін досліджуваного діелектрика з теплопровідністю χ , а робочі спаї двох термопар (III та IV) відповідно до обох сторін еталонного діелектрика з теплопровідністю $\chi_{\text{ет}}$. При цьому робочі спаї термопар розміщують посередині діелектричних пластин. Холодні спаї всіх чотирьох термопар занурено в бачок з проточною водою, температура якої T_x контролюється термометром.

За допомогою контактного перемикача K_L термопари по чергові приєднуються до дзеркального гальванометру, показники якого пропорційні

різниці температур робочого та холодного спайів усіх термопар за умови відповідного попереднього їх градування.

Всі вимірювання слід проводити після досягнення рівноважного теплового потоку в системі, тобто за умови наявності стаціонарної теплопровідності.

4.7. Визначення коефіцієнта температуропроводності речовин при нестационарній теплопровідності

У випадку нестационарної теплопровідності тепловий потік є функцією координати $\Phi = \Phi(x)$ та температура кожної точки речовини залежить від часу. Саме з'ясування залежності зміни температури з часом $\frac{dT}{dt}$ для кожної точки середовища є узагальненою задачею для випадків нестационарної теплопровідності, нестационарної дифузії тощо.

Наведемо рівняння Фур'є-Кірхгофа, одне з найважливіших рівнянь фізики, яке описує зазначені нестационарні процеси переносу для одномірного випадку, тобто коли температура T є функцією координати x [6].

Розглянемо певний об'єм речовини у вигляді циліндра з висотою dx та площею перетину ΔS (рис. 4.6).

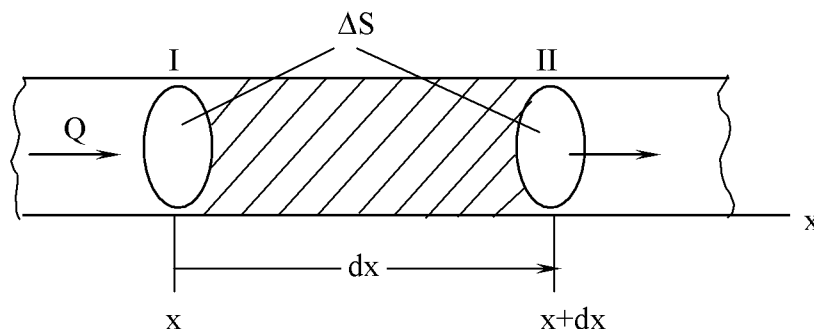


Рис. 4.6. Нестационарна теплопровідність у випадку циліндричного зразка

Кількість теплоти dQ , що надходить в циліндричний об'єм через перетин I за час dt становить

$$dQ(x) = \Phi(x)dt = -\chi \frac{dT}{dx} \Delta S \cdot dt.$$

При цьому частина цієї теплоти витрачається на нагрівання циліндричного зразка, отже тепловий потік через перетин II циліндру буде меншим.

Різниця теплових потоків за час dt і визначає кількість теплоти, витрачену на нагрівання циліндричного об'єму речовини:

$$[\Phi(x) - \Phi(x + dx)]\Delta S \cdot dt = -\frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot dx \cdot \Delta S \cdot \Delta t$$

або

$$-\frac{\partial \Phi}{\partial x} \cdot dx \cdot \Delta S \cdot \Delta t = C_v \rho \cdot \Delta S \cdot dx \cdot \Delta t, \quad (4.19)$$

де dT – підвищення температури в циліндричному об'ємі $\Delta S \cdot dx$ речовини густиною ρ та питомою теплоємністю C_v .

Отже зміна температури з часом

$$\frac{\partial \Phi}{\partial x} = \frac{1}{C_v \rho} \cdot \frac{\partial \Phi}{\partial x}$$

або враховуючи (4.19)

$$\frac{\partial T}{\partial t} = +\frac{1}{C_v \rho} \cdot \frac{\partial}{\partial x} \left(\chi \frac{\partial T}{\partial x} \right) \Delta S. \quad (4.20)$$

Для однорідного діелектрика, тобто якщо коефіцієнт теплопровідності χ не залежить від координати x , маємо для $\Delta S = 1 \text{ м}^2$:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\chi}{C_v \rho} \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} = K \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (4.21)$$

$$\text{де } K = \frac{\chi}{\rho C_v} \quad (4.22)$$

коефіцієнт температуропроводності речовини з густиною ρ та питомою теплоємністю C_v .

Чим більша величина K , тим швидше відбувається вирівнювання температури T в різних точках речовини. Отже коефіцієнт температуропроводності K визначає теплоінерційні властивості речовини і є поряд з χ та C_v важливою теплофізичною характеристикою речовини, її теплоізоляційних властивостей.

В загальному випадку, коли тепловий потік Φ залежить від трьох координат x, y, z певної точки середовища маємо рівняння Фур'є-Кірхгофа, яке описує швидкість встановлення температури у вигляді

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \right). \quad (4.23)$$

Конкретні рішення цього рівняння визначаються певними початковими та граничними умовами і наводяться [4].

Наведемо рішення цього рівняння для випадку, коли діелектрик має форму паралелепіпеда, розміри ребер якого мають один порядок (рис. 4.7).

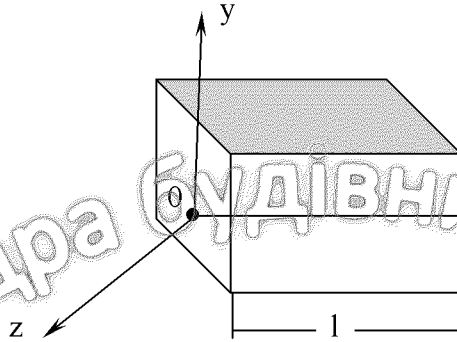


Рис. 4.7. Нестационарна теплопровідність кубічного зразка

Довжина діелектрика вздовж x дорівнює l . В початковий момент часу температура всіх точок діелектрика дорівнює T_0 , а температура точок його грані з координатою $x = l$ становить T_1 . Вважаємо, що ця температура T_1 , як температура T_0 всіх точок грані з координатою $x = 0$ є сталими, тобто не змінюються з часом.

Тоді початкові умови при $t = 0$ мають вигляд

$$T(x,0) = T_0; \quad T(l,0) = T_1, \quad (4.24)$$

а граничні умови можна записати таким чином

$$T(0,t) = T_0; \quad T(l,t) = T_1.$$

При врахуванні цих умов рішення рівняння (4.21) являє собою нескінченний ряд

$$T(x,t) = T_0 + (T_1 - T_0) \left\{ \frac{x}{l} + \frac{2}{\pi} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n} \exp \left[- \left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Kt \right] \sin \frac{n\pi}{l} x \right\}. \quad (4.25)$$

Якщо $\left(\frac{n\pi}{l} \right)^2 Kt \gg 1$, то члени цього ряду дуже швидко з ростом n . Отже можна обмежитися лише першим членом ($n = 1$) такого ряду. Тоді залежність зміни температури $T_{\text{від}}$ часу t в будь-якій точці речовини з координатою ($0 < x < l$) визначається як

$$T(x,t) = T_0 + (T_1 - T_0) \left\{ \frac{x}{l} - \frac{2}{\pi} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 Kt \right] \sin \frac{\pi x}{l} \right\}. \quad (4.26)$$

Зокрема для точки з координатою $x = \frac{l}{2}$, де буде визначатися температура за умови, що

$$\Delta T = T(x, t) - T_0 \text{ та } T_1 - T_0 = \Delta T_1$$

маємо рівняння (4.26) у вигляді

$$\Delta T\left(\frac{l}{2}, t\right) = \Delta T_1 \left\{ \frac{1}{2} - \frac{2}{\pi} \exp \left[- \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 K t \right] \right\},$$

яке після перетворень приводить до формули

$$\ln \left(1 - \frac{2 \Delta T}{\Delta T_1} \right) = \ln \frac{4}{\pi} - \left(\frac{\pi}{l} \right)^2 K t, \quad (4.27)$$

яка і може бути використана для експериментального визначення коефіцієнта температуропроводності K речовини [6].

Зокрема авторами роботи була запропонована схема вимірювання температуропроводності K речовини, наведена на рис. 4.8.

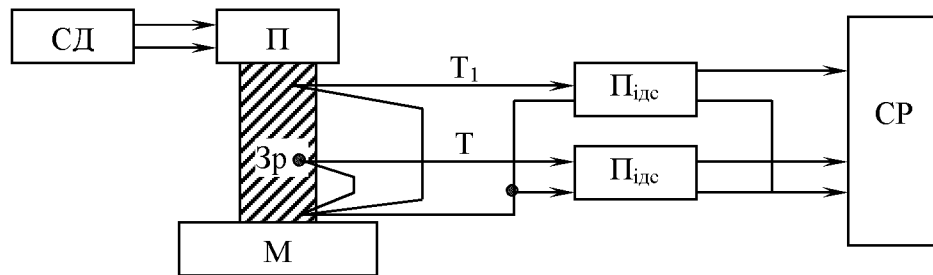


Рис. 4.8. Схема вимірювання коефіцієнта температуропроводності речовини

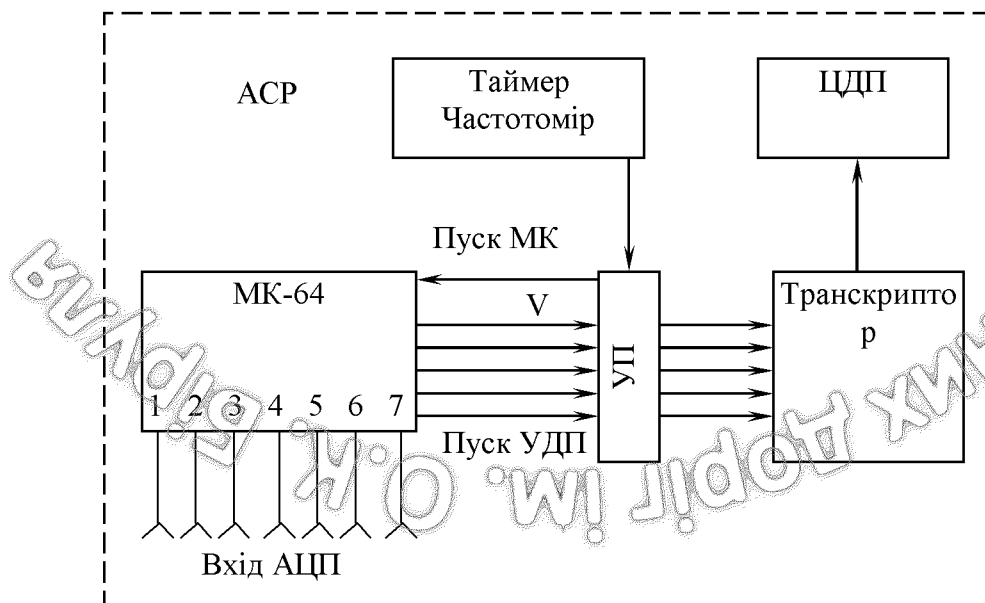


Рис. 4.9. Автоматична система реєстрації та обробки результатів вимірювання

Поміж піччю П та масивною металевою плитою М виставляється зразок (діелектрик) у формі паралелепіпеда. Верхня грань зразка має температуру близько 200 °С, яка підтримується стабілізованим джерелом СД, від якого живиться піч П.

Диференціальна термопара T_1 вимірює різницю температур ΔT_1 поміж верхньою та нижньою гранями зразка Z_p . Після того як ця різниця температур ΔT_1 стабілізується з часом, починають вимірювання за допомогою термопар T різниці температур ΔT поміж точками середини зразка $\left(x = \frac{l}{2}\right)$ та точками нижньої грані поблизу металевої плити М. Сигнали з термопар (порядку декількох мілівольт) через підсилювачі подаються на систему реєстрації СР.

Вимірювання проводять на протязі часу існування в досліджуваному зразку нестационарної теплопровідності, доки $\Delta T = T(x, t) - T_0 = f(t) \neq \text{const}$, тобто до тих пір, поки ΔT змінюється з часом.

При цьому періодично слід контролювати різницю температур $\Delta T = T_1 - T_0$.

Результати слід оформити у вигляді графіка, де по осі ординат відкладають величину $\ln\left(1 - \frac{2\Delta T}{\Delta T_1}\right)$, а по осі абсцис – час t .

За тангенсом кута нахилу φ прямої відносно осі абсцис (осі часу t) визначають коефіцієнт температуропроводності

$$K = \left(\frac{l}{\pi}\right)^2 \operatorname{tg} \varphi, \quad (4.28)$$

де l – довжина ребра досліджуваного зразка.

Автори практикуму [6] детально описують розроблену ними автоматичну систему реєстрації АСР (рис. 4.9), яка дозволяє провести автоматичний збір результатів вимірювання, обробку їх за допомогою мікрокалькулятора МК-64 та виведення результатів після математичної обробки через транскриптор на цифродрукуючий пристрій ЦДП.

Коефіцієнт температуропроводності K визначає швидкість вирівнювання температури в речовині, тобто її прогрівання чи охолодження (теплоізоляційні властивості).

Зокрема для твердих теплоізоляційних дисперсних речовин (до яких відноситься значна частина дорожньо-будівельних матеріалів) коефіцієнт температуропроводності здебільшого визначають методами регулярного режиму [5].

Для цього дисперсний досліджуваний матеріал з коефіцієнтом форми κ розміщують в металевій оболонці 2 (акалориметрі), який знаходиться в

термостатній рідині 3 (рис.4.10), тобто середовищі зі сталою температурою $T_c = \text{const}$. Цю температуру контролюють термометром 5.

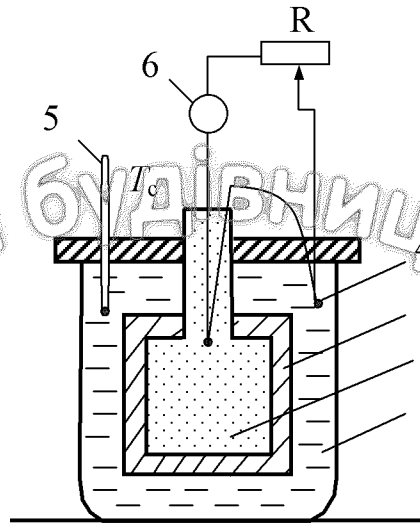


Рис. 4.10. Установка для вимірювання теплопровідності дисперсних речовин

При нагріванні чи охолодженні у цьому середовищі досліджувана речовина приходить послідовно такі три стадії:

- 1) нестационарного режиму, при якому на теплообмін між середовищем та речовиною впливають початкові нерівномірності температурного поля в об'ємі досліджуваної дисперсної речовини;
- 2) регулярного режиму, тобто впорядкованого нагрівання речовини, при якому розподіл температур однаковий для будь-яких точок досліджуваної речовини, не залежить від початкового розподілу температури T в цій речовині, а визначається теплофізичними характеристиками речовини, її формою та розмірами, а також граничними умовами теплообміну;
- 3) стаціонарного режиму, тобто повного вирівнювання температури T в об'ємі досліджуваної речовини.

Температурне поле в речовині у будь-який обраний момент часу теплообміну між речовиною і середовищем з температурою $T_c = \text{const}$ описується простою експонентою.

При цьому темп зміни температури T речовини теж однаковий з величиною для всіх точок речовини

$$-\frac{\partial(T_c - T)}{\partial T} = \text{const} \quad (4.29)$$

Враховуючи, що згідно теорії першої стадії регулярного режиму температура поверхні речовини $T_{\text{п}}$ дорівнює температурі середовища T_c ,

маємо формулу для визначення коефіцієнта теплопровідності досліджуваної речовини.

$$K = \kappa \left[- \frac{\partial(T_c - T)}{\partial t} \right], \quad (4.30)$$

де κ – коефіцієнт форми дисперсної речовини (акалориметра 2)

Швидкість зміни різниці температур $(T_c - T)$ вимірюють за допомогою диференціальної термопари 4, значення термо, е.р.с. якої у певну мить часу t за показниками дзеркального гальванометра (цифрового вольтметра) 6.

Для уникнення температурного поля в речовині слід розміщати спай термопари в цій речовині на відстані від стінок акалориметра не більший 10-15 мм.

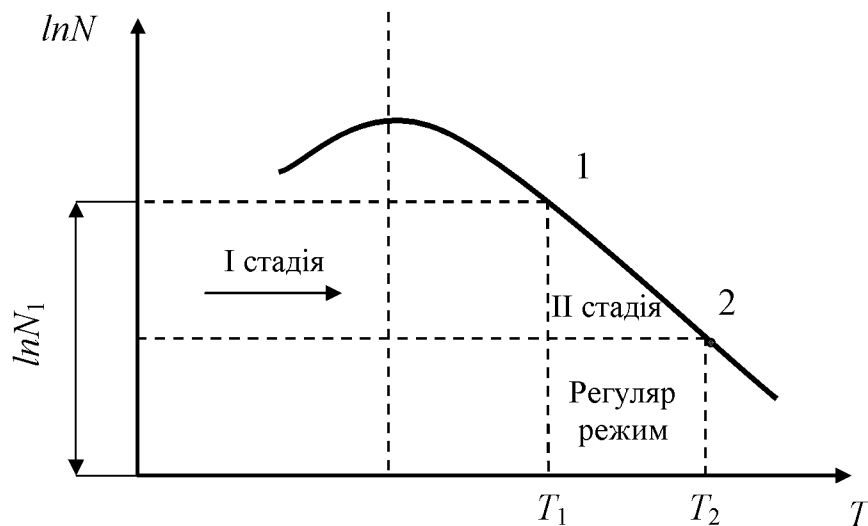


Рис. 4.11. Напівлогарифмічний графік охолодження дисперсної речовини

Оскільки показання гальванометра (чи цифрового вольтметра) N_1 та N_2 в різні моменти часу t_1 та t_2 пропорційні різниці температур $(T_c - T)$, то можна побудувати на підставі даних експерименту напівлогарифмічний графік охолодження досліджуваної речовини $\ln N = \ln(T - T_c) = f(t)$. Частина 1-2 цього графіку буде прямолінійною, бо описує регулярний режим охолодження речовини з темпом охолодження, який визначається тангенсом кута нахилу прямолінійного відрізка 1-2 до осі абсцис (осі температур).

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\ln N_1 - \ln N_2}{t_2 - t_1} = \frac{\partial(T - T_c)}{\partial t} \quad (4.31)$$

Отже коефіцієнт температуропроводності дисперсних речовин визначається

$$K = k \left(\frac{\ln N_1 - \ln N_2}{t_2 - t_1} \right) = k \frac{\ln \left(\frac{N_1}{N_2} \right)}{t_2 - t_1}, \frac{m^2}{c} \quad (4.32)$$

Контрольні запитання:

1. Чим принципово відрізняються механізми теплопровідності газів та рідин, твердих тіл?
2. Чим відрізняється механізм теплопровідності діелектриків та металів?
3. Які переваги має метод порівняння для експериментального аналізу стаціонарної теплопровідності?
4. Який взаємозв'язок поміж коефіцієнтом теплопровідності та коефіцієнтом температуропроводності K речовини?

5. В'ЯЗКІСТЬ (ВНУТРІШНЄ ТЕРТЯ)

5.1. Динамічна та кінематична в'язкість

Важливою фізико-хімічною характеристикою речовини в різних станах (газ, рідина чи інші конденсовані системи) є в'язкість або внутрішнє тертя, яке проявляється в протидії цих речовин текучості або залишковій деформації.

Значення в'язкості обов'язково враховують в гідродинаміці, при перекачуванні газів та рідин по трубах (газопроводи, нафтопроводи). В'язкість масел обов'язково оцінюють при розрахунку змащення деталей машин та механізмів.

В'язкість розплавлених металів та шлаків суттєва для роботи домен та мартенів у ливарному виробництві.

Процес виробництва скла базується зокрема на його в'язкості в розплавленому стані.

Отже у багатьох випадках в'язкість визначає не тільки готовність, але й якість продуктів виробництва, оскільки саме в'язкість тісно пов'язана з структурою речовини, впливає на кінетику хімічних реакцій, в'язкість відображає фізико-хімічні зміни матеріалів, які з ними відбувалися під час технологічних процесів.

Зокрема надзвичайно важливе визначення в'язкості складових полімерно-в'язких полімерів для розробки ефективних дорожньо-будівельних матеріалів.

В'язкість або внутрішнє тертя – це властивість речовин, яка проявляється в їх протидії текучості або залишковій деформації. На відміну від звичайного тертя, яке виникає в місці зтикання двох тіл, в'язкість або внутрішнє тертя має місце всередині рухомого середовища поміж його шарами з різними швидкостями руху.

В рідинах внутрішнє тертя зумовлене взаємодією молекул. Розглянемо ламіна́рну течію рідини, тобто з врахуванням в'язкості, але без утворення завихрень. В'язкість і визначає сили, які виникають при течії в'язкої рідини при ламінарному русі.

Напруга зсуву $\frac{F}{S}$ шару площею S (площа стикання пластини з рідиною

на рис. 5.1) пропорційна градієнту швидкості $\frac{dv}{dy} = \frac{v}{h}$.

Отже

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{\Delta v}{\Delta y} = \eta \frac{v}{h}. \quad (5.1)$$

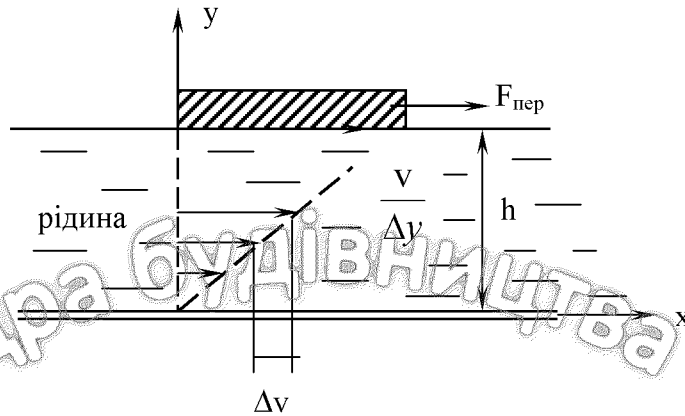


Рис. 5.1. Ламінарна течія в'язкої рідини

Для проміжних шарів рідини товщиною $\Delta y < h$ маємо градієнт швидкості якщо $\frac{\Delta v}{\Delta y} \neq \text{const}$, тобто v змінюється нелінійно відносно y тоді маємо

$$\frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dy} \quad \text{або} \quad \eta = \frac{F}{S} \frac{dy}{dv}, \quad (5.2)$$

тобто динамічна в'язкість η кількісно дорівнює діючій силі F внутрішнього тертя, яку треба прикласти до одиниці площі S зсувної поверхні шару, щоб підтримати в ньому ламінарний рух із сталою швидкістю відносного зсуву рівного одиниці ($\frac{dv}{dy} = 1 \frac{1}{c}$).

Одиницею динамічної в'язкості є

$$[\eta] = \frac{\text{Па}}{\frac{1}{c}} = \text{Па} \cdot c = \frac{H \cdot c}{m^2} = \frac{\text{кг}}{m \cdot c}.$$

Нагадаємо, що до 1980 р. в'язкість η вимірювалась в пуазах (П), причому

$$1 \text{ Пуаз} = 0,1 \text{ Па} \cdot c = 0,1 \text{ кг/м} \cdot c, \quad 1 \text{ сПз} = 10^3 \text{ Па} \cdot c.$$

Розглянемо в рідині невеликий прямокутний паралелепіпед з сторонами Δy , Δx та Δz грані якого паралельні ламінарному потоку. Тоді сили внутрішнього тертя (в'язкості) в рідині пропорційні швидкості зміни деформацій зсуву:

$$\frac{\Delta F}{\Delta S} = \eta \left(\frac{\partial v_x}{\partial y} + \frac{\partial v_y}{\partial x} \right). \quad (5.3)$$

Отже в узагальненому випадку динамічна в'язкість визначається законом Ньютона

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S} \right)_{ii} = -p + 2\eta e_{ii} - \left(\frac{2}{3}\eta - \eta' \right) \tau \text{ для } i = j, \quad (5.4)$$

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S} \right)_{ij} = 2\eta e_{ij} \text{ для } i \neq j, \quad (5.5)$$

де $\left(\frac{F}{S} \right)_{ij}$ – тензор напруг:

P – тиск;

e_{ij} – тензор швидкостей деформації;

τ – швидкість об'ємної деформації;

i та j – індекси від 1 до 3.

Коефіцієнт в'язкості η пов'язаний з швидкістю деформації зсуву, а η' – коефіцієнт в'язкості, пов'язаний з швидкістю об'ємної деформації рідин, тобто у випадку нестисливих рідин $\eta' = 0$.

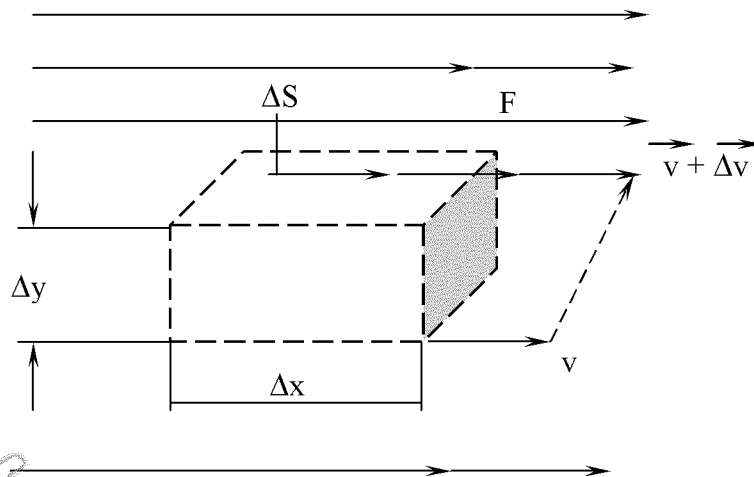


Рис. 5.2. Тензор напруг при деформації зсуву

5.2. В'язкість газів

В'язкість газів зумовлена хаотичним тепловим рухом молекул, відстань між якими значно більша радіуса дії молекулярних сил. Внаслідок такого руху молекул відбувається постійний обмін молекулами з різним імпульсом поміж шарами газу, що рухаються один відносно сусіднього.

В'язкість газів не залежить від його густини ρ або тиску P , оскільки при стисненні газів загальна кількість молекул, які переходять з одного шару в інший, збільшується, але при цьому згідно закону Максвелла, кожна з молекул проникає в сусідній шар на меншу глибину і переносить менший за величиною імпульс $\vec{p} = m\vec{v}$.

В'язкість ідеальних газів визначається у вигляді

$$\eta = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle \rho = \frac{1}{3} D m n, \quad (5.6)$$

де $\langle v \rangle = \sqrt{\frac{8kT}{\pi m}}$ – середня швидкість молекул з масою m при температурі T ;

k – стала Больцмана;

$n = \frac{N}{V} = \frac{P}{kT}$ – концентрація молекул газу;

$\rho = n \cdot m$ – густина газу;

$\langle l \rangle$ – середня довжина пробігу молекул газу з діаметром d , що визначається як

$$\langle l \rangle = \frac{1}{\sqrt{2} \pi d^2 n}, \quad (5.7)$$

$D = \frac{1}{3} \langle v \rangle \langle l \rangle$ – коефіцієнт дифузії у газах тобто переносу концентрації n або маси газу.

При нагріванні в'язкість η газів збільшується пропорційно $\sqrt{T}$, завдяки зміні з температурою T таких параметрів як $\langle v \rangle$ та $\langle l \rangle$.

5.3. В'язкість рідин

В'язкість рідин зумовлена в перше чергу силами міжмолекулярної взаємодії, оскільки відстань поміж молекулами рідини значно менша у порівнянні з газами.

Міжмолекулярна взаємодія обмежує рухливість молекул рідини, тому молекула може проникнути у сусідній прошарок рідини лише за умови утворення в ньому порожнини, достатньої для переходу в неї молекули. На таке „розрихлення” рідини, тобто на утворення порожнин витрачається

енергія активації E_a в'язкої течії рідини. Ця енергія зменшується з підвищенням температури T рідини і зниженням величини тиску P .

Це і є одним із головних чинників різкого зниження в'язкості рідин з підвищенням температури та збільшення в'язкості рідин в десятки та сотні разів при підвищенні тиску P до декількох тисяч атмосфер.

Завершеної вичерпної теорії в'язкості рідини, як до речі і строгої теорії самої рідини або реальних газів, поки що не існує. На практиці, у віскозиметрії, широке розповсюдження мають декілька емпіричних та напівемпіричних формул, які досить задовільно описують залежність в'язкості η рідин та розчинів від їх хімічного складу, температури T та тиску P . Наведемо ці формули.

Явища переносу імпульсу $\vec{p}$ (кількості руху) від одного шару рідини до середнього (в'язкість або внутрішнє тертя) та переносу маси або концентрації $n = N/V$ (дифузія) у рідинах за своїм механізмом відрізняються від відповідних явищ переносу у газах, де вони визначалися середньою довжиною пробігу $\langle l \rangle$ молекул.

Ця відмінність зумовлена різним характером теплового руху молекул газу та молекул рідини, розмір яких є співрозмірним з довжиною вільного пробігу $\langle l \rangle$.

Динамічна в'язкість η рідин визначається рухливістю молекул рідин в будь-якому її шарі, тобто відношенням швидкості v , якої набуває молекула внаслідок дії сили F до величини цієї сили

$$v = \frac{v}{F}. \quad (5.8)$$

Текучість ϕ рідини пропорційна рухливості та обернена динамічній в'язкості

$$\phi = \frac{1}{\eta} = C_1 \frac{v}{F} - C_1 v, \quad (5.9)$$

де C_1 – коефіцієнт пропорційності, емпірична стала.

Кінематична в'язкість як відношення динамічної в'язкості η до густини ρ рідини

$$v = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{C_1 \rho}. \quad (5.10)$$

Одиницею кінематичної в'язкості є $\text{м}^2/\text{с}$, тобто

$$[v] = \text{н}/\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot \text{м}^3/\text{кг} = \text{м}^2/\text{с},$$

хоча до 1980 р. ця в'язкість вимірювалась у стоксах

$$1 \text{ стокс (1 ст.)} = 10^{-4} \text{ м}^2/\text{с}, 1 \text{ с СТ} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с} = 1 \text{ мм}^2/\text{с}$$

Якщо згідно (5.6) та (5.7) в'язкість газів η зростає з ростом температури T , до в'язкості рідин (динамічна η чи кінематична ν) визначаються рухливістю молекул і обернено пропорційні коефіцієнту D самодифузії

$$\eta = \frac{1}{C_1 \nu} = \frac{1}{C_2 D} \quad (5.11)$$

та

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} = \frac{1}{C_1 \rho \nu} = \frac{1}{C_2 \rho D} \quad (5.12)$$

Співвідношення Стокса-Ейнштейна визначає коефіцієнт пропорційності C_2 (емпіричну сталу) у вигляді

$$C_2 = \frac{6\pi r}{kT}, \quad (5.13)$$

тобто коефіцієнт дифузії D у рідинах

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}, \quad (5.14)$$

де k – стала Больцмана;

r – радіус молекули рідини;

T – температура рідини.

З підвищенням температури T рідини зростають коефіцієнт дифузії D (дифузія відбувається швидше), а також рухливість ν та текучість ϕ рідин

$$\phi = \frac{1}{\eta} = C_1 \frac{\nu}{F} = C_1 \nu = C_2 D. \quad (5.15)$$

В свою чергу динамічна в'язкість η рідин різко зменшується за експоненціальним законом з підвищенням температури T рідини

$$\eta = \text{const} \exp\left(\frac{E_a}{kT}\right), \quad (5.16)$$

де E_a – енергія активації, тобто енергія необхідна для переходу у новий стан, для утворення порожнини в сусідньому прошарку рідини.

Залежність дифузії та в'язкості від зовнішнього тиску P має протилежний характер, а саме: з підвищенням тиску в'язкість η рідин збільшується, а коефіцієнт дифузії D зменшується.

Отже добуток цих параметрів ηD залишається сталим, не залежить від величини зовнішнього тиску, що свідчить не тільки про тісний взаємозв'язок таких явищ переносу у рідинах як в'язкість та дифузія, але й про схожість механізму цих двох процесів переносу.

Енергія активації E_a зменшується при збільшенні температури T рідин і зменшенні тиску P . Це є одним з головних чинників збільшення в'язкості η рідин при високих тисках та різкого її зменшення з підвищенням температури. На рис. 5.3 наведена залежність в'язкості η мастильних масел від температури, де 1 – машинне мастило; 2 – автол 10; 3 – автол 18.

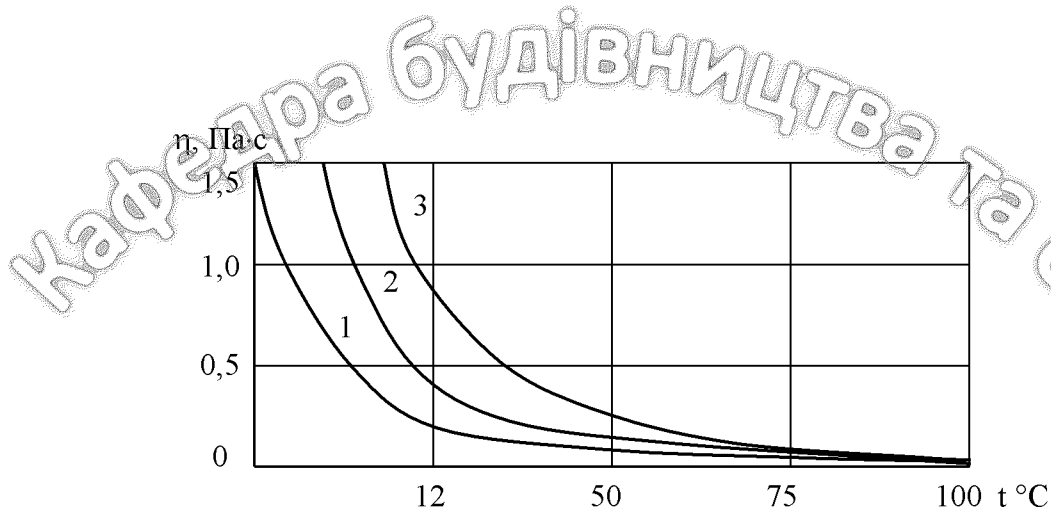


Рис. 5.3. В'язкість різних мастильних масел при зміні їх температури

Для рідин поряд з динамічною в'язкістю η та кінематичною (питомою) в'язкістю $\nu = \eta / \rho$ широко використовується поняття відносної в'язкості як відношення динамічної в'язкості η речовини до η води при тих самих умовах. Значення відносної в'язкості рідин та газу при 20 °C наведені в таблиці 5.1.

Таблиця 5.1

Відносна в'язкість η / η_v при 20 °C

Рідина	η / η_v	Рідина	η / η_v
Вода	1	Кров	4,5
Ацетон	0,33	Масло льняне	51
Бензин	0,53	Масло касторове	970
Ртуть	1,6	Гліцерин	1500
Газ	1,8	Патока	27000

Залежність в'язкості води η_v від температури наведена в таблиці 5.2.

Таблиця 5.2

В'язкість води η_v при різних температурах

$t, ^\circ\text{C}$	0	10	20	30	40	50
$\eta, \text{мк Па}\cdot\text{с}$	1797	1307	1004	803	655	551
$t, ^\circ\text{C}$	60	70	80	90	100	110
$\eta, \text{мк Па}\cdot\text{с}$	470	407	357	317	284	256

Для води поблизу точки замерзання 0 °С в'язкість зростає в 1,8 рази у порівнянні з в'язкістю η при 20 °С.

Величина питомої в'язкості η / ρ при 20 °С для води та повітря відрізняються у 15 разів $\text{H}_2\text{O} - \frac{\eta}{\rho} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, повітря - $\frac{\eta}{\rho} = 15 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, що видно з таблиці 5.2, 5.3, 5.4.

Динамічна в'язкість η газів при різних температурах та тисках наведена у таблиці 5.3, де η у мк Па·с.

Таблиця 5.3

Динамічна в'язкість η газів

Газ	t, °С	Тиск P, МПа			
		5,07	10,1	30,4	81,0
Азот	25	18,1	19,9	26,8	45,8
	75	20,5	21,5	26,6	41,6
Повітря (суміш газів)	0	18,2	19,7	28,6	-
	25	19,2	20,6	28,0	-
	100	22,4	23,4	28,1	-

Динамічна в'язкість η деяких рідин та твердих тіл наведена також у таблиці 5.4.

Таблиця 5.4

Динамічна в'язкість η рідин та твердих тіл

Речовина	t, °С	η , мк Па·с	Речовина	t, °С	η , мк Па·с
Азот (рідкий)	-196	158	Масло машинне (легке)	18	$11,3 \cdot 10^4$
Бензин	20	530-640	Масло машинне (важке)	18	$66 \cdot 10^4$
Бензол	20	648	Масло циліндрове (очищене)	40	$1,09 \cdot 10^3$
Вода	20	1000	Масло циліндрове (темне)	18	$24 \cdot 10^4$
Водень (скрапи)	-258	23,4	Молоко	20	1800
Кисень (скрап)	-219	873	Ртуть	-20	1850
Повітря (скрапи)	-183	167		0	1680
Гліцерин	-20	$134 \cdot 10^6$		20	1550
	0	$121 \cdot 10^5$	Смола	20	$3 \cdot 10^{13}$
	20	$150 \cdot 10^4$	Спирт (етил)	20	1190
Кислота (оцтова)	18	1270	Спирт (мет)	20	590
	20	$2,2 \cdot 10^4$	Скипидар	20	1490
Кислота сірчана	20		Хлороформ	18	580
Ксилол мета	20	615	Тверді тіла		
Ксилол пара	20	643	Алюміній	9	$7,5 \cdot 10^{18}$
Речовина	t, °С	η , мк Па·с	Речовина	t, °С	η , мк Па·с
Ксилол орта	20	807	Крига (лід)	0	$1,0 \cdot 10^{16}$

Масло касторове	10	$242 \cdot 10^4$	Свинець	9	$4,7 \cdot 10^{14}$
	18	$120 \cdot 10^2$			

Залежність в'язкості η деяких розплавлених металів від їх температури наведена на рис. 5.4.

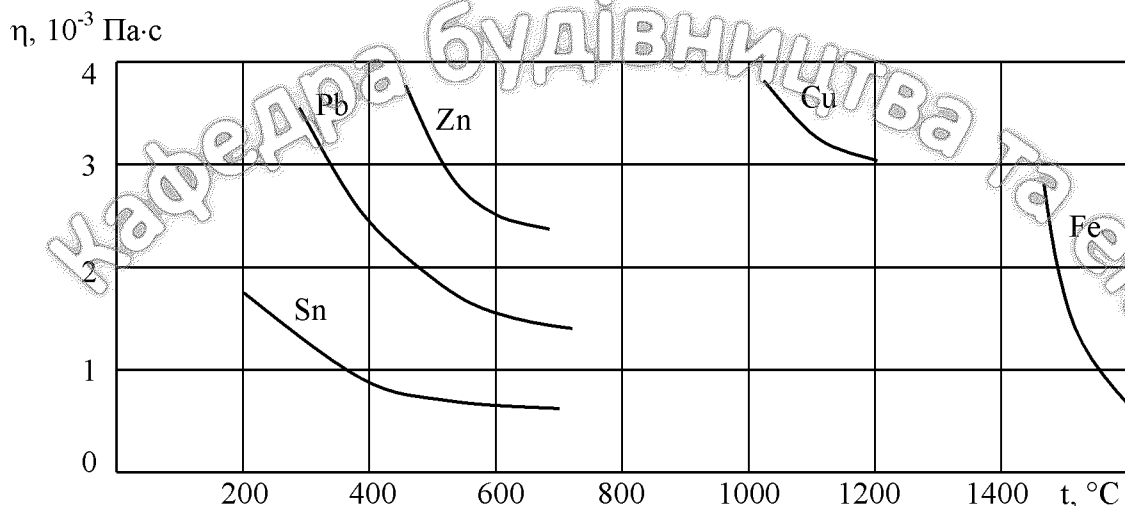


Рис. 5.4. Залежність в'язкості η розплавлених металів від їх температури

В'язкість рідин чи розчинів залежить від хімічної структури молекул. Для класів подібних хімічних з'єднань (спирти, органічні кислоти тощо) в'язкість збільшується при зростанні молекулярної маси.

Зокрема висока в'язкість η мастильних масел (табл. 5.4) є наслідком того, що вони містять циклічні молекули.

Суміш рідин, які не реагують одна з одною, але мають різні в'язкості, характеризується значенням середньої в'язкості $\langle \eta \rangle$.

Для активних сумішей, з утворенням нового хімічного з'єднання, в'язкість суміші може зрости в десятки разів у порівнянні з в'язкостями рідин які як компоненти увійшли до складу такої суміші.

На цій різниці в'язкості розчинів рідких сумішей ґрунтується один з методів їх фізико-хімічного аналізу.

Ще більш різке зростання в'язкості η спостерігається у розчинах полімерів та в дисперсних системах, тобто структурах, які утворюються внаслідок зчеплення макромолекул чи частинок. Це пояснюється тим, що при течії такої „структурованої” рідини робота зовнішньої сили витрачається не тільки на подолання сили внутрішнього тертя, тобто ньютонівської дійсної в'язкості, розглянутої вище, але й в значній мірі на зруйнування структур полімерів та дисперсних систем.

Для структурованих дисперсних систем (водоносні ґрунти, розчини глини на нафтобурових роботах, фарби, мастильні матеріали) характерна тиксотропія, тобто тимчасове зниження ефективної в'язкості пластичної або

в'язкотекучої системи внаслідок її деформування незалежно від фізичної суті процесів змін, що відбувається при цьому в таких системах.

Тиксотропія проявляється в розрідженні таких систем при їх інтенсивному механічному перемішуванні та їх згущенні при відсутності такого механічного впливу. Отже тиксотропія відтворення структури являє собою механічно обернений ізотермічний процес, який може бути відтворений багато разів.

Саме такі тиксотропні матеріали мають практичне застосування (технологія силікатів, пластичних мас, харчових продуктів та ряду біологічних продуктів). Зокрема в'язкість біологічних середовищ у більшості випадків визначається структурною аномальною в'язкістю, тобто помітним характером залежності кількості рідини в одиницю часу $Q = \frac{\Delta m}{\Delta t}$, що протікає

в капілярах, від перепаду тиску $\Delta P = P - P_0$ (рис. 5.5). Отже, на відміну від ньютонівських нормальних рідин для яких ця залежність $Q = f(\Delta P)$ згідно закону Пуазейля є лінійною, тобто характеризується сталим значенням в'язкості η , структуровані рідини, розчини є аномальними з різним за величиною, не сталим значенням коефіцієнта в'язкості.

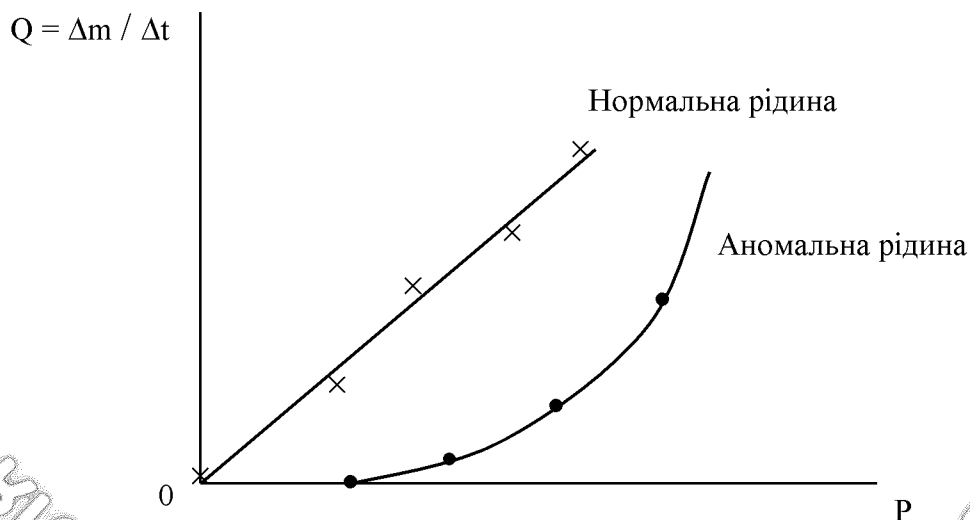


Рис. 5.5. Залежність кількості рідини Q від перепаду тиску на кінцях капілярів

Зокрема до аномальних неньютонівських рідин відноситься кров, хоча лімфа та плазма крові є нормальними ньютонівськими рідинами, тобто їх в'язкість може бути визначена на підставі закону Пуазейля за допомогою капілярних або циліндричних віскозиметрів, до опису яких ми й переходимо.

5.4. Віскозиметрія

Це розділ фізики, в якому розглядаються методи вимірювання динамічної η або кінематичної $\nu = \eta / \rho$ в'язкості речовини з густиною ρ , що перебуває в різних станах (газ, рідина).

Як видно з таблиць 5.1 – 5.4 величина динамічної в'язкості η змінюється в досить широкому інтервалі (від 10^{-5} Па·с у газів до 10^{12} Па·с у більшості полімерів). Окрім того значення в'язкості в значній мірі залежить і від зовнішніх умов: значення тиску та температури T (водяна пара при високих тисках, розплавлені метали, полімери при перепаді температур тощо).

Все це зумовлює різноманітність методів та конструкцій приладів для вимірювання в'язкості – віскозиметрів.

Так методи вимірювання мікрров'язкості (в'язкості в малих об'ємах) ґрунтуються на спостереженні броунівського руху, рухомості іонів речовини.

Але найбільш розповсюдженими є такі методи вимірювання в'язкості газів та рідин:

1) ультразвуковий; 2) падаючої кульки; 3) капілярний; 4) ротаційний.

Розглянемо детальніше ці методи, тобто конструкції відповідних віскозиметрів та принцип їх дії, діапазон вимірювання в'язкості та точність (відносну похибку).

Із різних чинників ми не зупиняємося на описі віскозиметрів які вимірюють в'язкість рідин не в Па·с, а в умовних одиницях. Так, наприклад, віскозиметри ВЗ-1 – ВЗ-4 для лаків та фарб являють собою калібровану стічну трубу. В'язкість визначається в секундах, тобто за часом стікання певного об'єму рідини.

У віскозиметрах Енглера для нафтопродуктів їх в'язкість вимірюється в кутах Енглера.

Перевести такі умовні одиниці в'язкості як кути Енглера чи секунди в одиниці η чи η / ρ (Н·с/м² та м²/с) можливй, але з значною неточністю (похибкою).

5.4.1. Ультразвукові віскозиметри

Вони призначені для вимірювання в'язкості в діапазоні $\eta = (10^{-3} \div 5 \cdot 10^2)$ Па·с з відотною похибкою $\Delta\eta / \eta \leq 5\%$.

Принцип дії ультразвукових віскозиметрів ґрунтується на вимірюванні швидкості затухання коливань в пластинці з магнітострикційного матеріалу (Fe, Ni, Co, феррити, сплави), яка занурена в речовину, що досліджується.

Коливання в пластинці виникають під дією коротких імпульсів струму тривалістю $\Delta\tau = (10-30)$ мкс в котушці, намотаній на пластину. Внаслідок

коливань пластинки в цій же котушці наводиться електрорушійна сила, яка затухає з швидкістю, що залежить від в'язкості середовища.

При зменшенні е.р.с. до певного порогового значення до котушки надходить новий черговий імпульс збудження.

В'язкість середовища визначають по частоті надходження таких збуджуючих імпульсів.

5.4.2. Віскозиметр з падаючою кулькою

Віскозиметри цього типу призначені для вимірювання динамічної в'язкості речовин в межах $\eta = (6 \cdot 10^{-4} \div 250)$ Па·с з відносною похибкою $\Delta\eta / \eta = \pm 1 - 3 \%$.

Принцип дії таких віскозиметрів ґрунтується на законі Стокса, тобто в'язкість визначається по швидкості проходження кульки 1 в досліджуваній рідині поміж двома мітками (рисками) на трубці 2. Трубка з рідиною знаходиться в термостаті 3 при контролі температури (термометр 4).

Саме таку конструкцію має універсальний віскозиметр Гепплера зі „ковзаючою” кулькою (рис. 5.6).

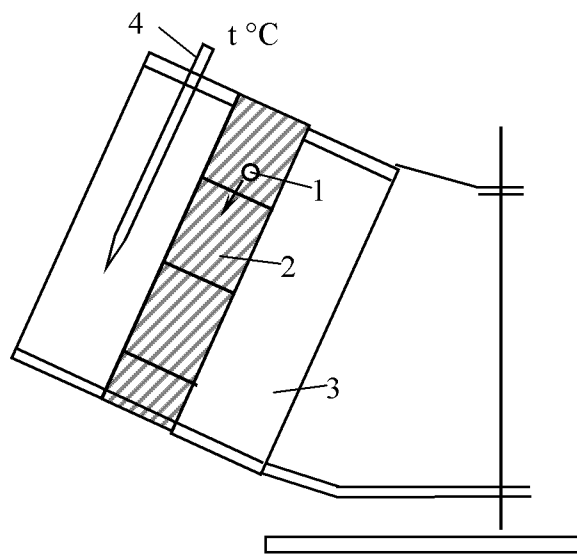


Рис. 5.6. Універсальний віскозиметр Гепплера

Сила, що діє на тверде тіло (кулька тощо), якт рухається у в'язкому середовищі, є силою опору середовища. Ця сила протилежна швидкості v і пропорційна величині швидкості руху при відсутності завихрень під час руху (для випадку ламінарної течії).

Зокрема для кульки радіусом r , яка рухається з швидкістю v у середовищі з в'язкістю η сила опору середовища визначається законом Стокса

$$\vec{F} = -6\pi\eta r \vec{v}. \quad (5.17)$$

Рівномірне падіння з швидкістю $v_0 = \frac{\Delta l}{\Delta t}$ кульки радіусом r з густиною ρ у необмеженій за розмірами в'язкій рідині з густиною ρ_p визначається за умови

$$\frac{4}{3}\pi r^3 \rho g - \frac{4}{3}\pi r^3 \rho_p g - 6\pi\eta r \frac{\Delta l}{\Delta t} = 0, \quad (5.18)$$

де Δl – відстань поміж мітками;

Δt – час руху кульки.

Отже динамічна в'язкість визначається формулою

$$\eta = \frac{2r^2 g \Delta t}{9\Delta l} (\rho - \rho_p). \quad (5.19)$$

Якщо кулька діаметром $d = 2r$ рухається в обмеженому середовищі (циліндричному посуді з діаметром $D \gg d$) тоді маємо

$$\eta = \frac{(\rho - \rho_p) g \cdot d^2 \Delta t}{18 \left(1 + 2,4 \frac{d}{D}\right) \Delta l}. \quad (5.20)$$

5.4.3. Капілярні віскозиметри

За допомогою віскозиметрів цього типу вимірюють в'язкість η газів та рідин в інтервалі від $\eta = 10^{-5}$ Па·с (гази) до $\eta = 10^4$ Па·с (консистентні змазки) з робочою відносною похибкою $\Delta\eta / \eta = \pm 0,5 - 2,5$ %. Відносна погрішність зразкових капілярних віскозиметрів значно менша і становить $\Delta\eta / \eta = \pm 0,1 - 0,3$ %.

Розрізняють ряд типів капілярних віскозиметрів для прозорих чи непрозорих рідин, а також в ручному чи автоматичному (безперервному) режимі роботи. Але в усіх типах таких віскозиметрів вимірюється час проходження Δt рідини в капілярі 2 поміж мітками M_1 та M_2 , тобто час випорожнення вимірювального резервуару 1. Потім рідина надходить до приймального резервуару 3 (рис. 5.7).

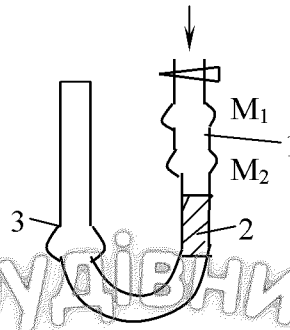


Рис. 5.7. Капілярний віскозиметр

Перепад тисків ΔP на капілярі (в автоматичному режимі він забезпечується насосом постійної продуктивності) вимірюється манометром і для нормальних рідин згідно закону Пуазейля пропорційний динамічній в'язкості η .

Доведемо це для потоку в'язкої рідини в циліндричному трубопроводі (капілярі) радіуса R та довжиною l (рис. 5.8). Градієнт швидкості $\frac{dv^2}{dy}$ різних прошарків рідини визначається рівнянням (5.2), яке може бути записано через потік повного імпульсу $\bar{\Pi}$.

$$F = \frac{d(mv)}{dt} = -\eta \frac{dv}{dy} \Delta S \text{ або } \Pi = -\eta \frac{dv}{dy}, \quad (5.21)$$

де $\frac{dv}{dy} < 0$, $\Pi = \frac{\Delta N \cdot mv}{\Delta S \Delta t}$ – потік повного імпульсу крізь $\Delta S = 1 \text{ м}^2$ за $\Delta t = 1 \text{ с}$.

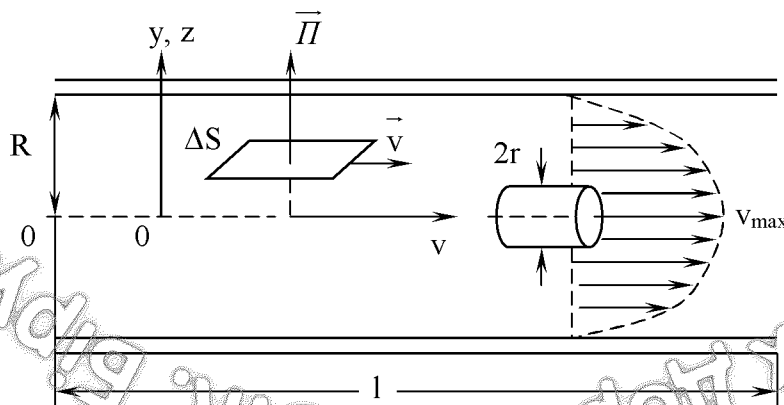


Рис. 5.8. Потік в'язкої рідини в циліндричному трубопроводі

Повний потік Π через бічну поверхню циліндра довжиною l та радіусом r ($S_6 = 2\pi r \cdot l$) визначає силу тертя на об'єм (прошарок рідини) з боку оточуючої рідини.

$$F_{\text{тер}} = 2\pi r \cdot l \cdot \Pi = -2\pi r \cdot l \left(\eta \frac{dv}{dr} \right). \quad (5.22)$$

Перепад тисків ΔP на торцях циліндричної трубки площею переріза $S = \pi r^2$ забезпечує силу

$$F_p = S \cdot \Delta P = \pi r^2 \cdot \Delta P. \quad (5.23)$$

Умовою стаціонарної течії є $F_{\text{тер}} = F_p$, тобто

$$-2\pi r \cdot l \cdot \eta \frac{dv}{dr} = \pi r^2 \Delta P$$

$$\text{звідки } \frac{dv}{dr} = -\frac{\Delta P}{2l \cdot \eta} r \text{ або } dv = -\frac{\Delta P}{2l \cdot \eta} r dr. \quad (5.24)$$

Отже

$$v(r) = \int_0^r dv = -\frac{\Delta P}{2l \cdot \eta} \int r dr = -\frac{\Delta P}{2l \cdot \eta} \left(\frac{r^2}{2} \right) + \text{const}. \quad (5.25)$$

Якщо $r = R$ маємо $v = 0$, тобто $\text{const} = \frac{\Delta P}{4l \cdot \eta} R^2$. Отже швидкість змінюється відносно радіуса r капіляра за параболічним законом

$$v(r) = \frac{\Delta P}{4l \cdot \eta} (R^2 - r^2). \quad (5.26)$$

При $r = 0$, тобто вздовж осі швидкість має максимальне значення, а саме

$$v_{\text{max}} = \frac{\Delta P}{4l \cdot \eta} R^2.$$

Визначимо масу рідини $\frac{\Delta m}{\Delta t}$ або її об'єм $\rho \frac{\Delta V}{\Delta t}$, що витікає з циліндричної труби (капіляра) за одиницю часу

$$\frac{dm}{dt} = \rho \frac{dV}{dt} = \rho V(r),$$

де $V(r) = V(r) \cdot dS$, $dS = 2\pi r dr$ – площа кільця.

Тоді з підстановкою (5.26) маємо

$$dV(r) = \frac{\Delta P}{4l \cdot \eta} (R^2 - r^2) \cdot 2\pi r dr = \frac{\pi \Delta P}{4l \cdot \eta} (R^2 - r^2) d(r^2).$$

Отже

$$V(r) = \int dV(r) = \frac{\pi \Delta P}{4l \cdot \eta} \left(R^2 r^2 - \frac{r^4}{2} \right).$$

При $r = R$ повний об'єм рідини (газу) за $\Delta t = 1$ с становить

$$V(R) = \frac{\pi \Delta P}{4l \cdot \eta} \left(R^4 - \frac{R^4}{2} \right) = \frac{\pi \Delta P}{4l \cdot \eta} \frac{R^4}{2} \quad (5.27)$$

$$\text{та } \frac{\Delta m}{\Delta t} = \rho V(R) = \frac{\pi \Delta P}{8l} \frac{\rho}{\eta} R^4 = \frac{\pi \Delta P}{8l \cdot \nu} R^4, \quad (5.28)$$

де $\nu = \frac{\eta}{\rho}$ – кінематична в'язкість;

η – динамічна в'язкість.

Отже формула Пуазейля

$$\frac{\Delta V}{\Delta t} = \frac{\pi \Delta P}{8l \cdot \eta} R^4 \quad \text{або} \quad \Delta V = \frac{\pi \Delta P \cdot \Delta t}{8l \cdot \eta} R^4. \quad (5.29)$$

Ця формула у вигляді

$$\eta = \frac{\pi R^4 \cdot \Delta P}{8V \cdot l} \Delta t \quad (5.30)$$

дозволяє визначати динамічну в'язкість η газів, сумішей газів та рідин в широкому інтервалі при значних змінах температури.

Слід підкреслити, що формула Пуазейля (5.30) може бути використана лише за умови, що стисливість газу чи рідини можна знехтувати. А це досягається при малому перепаді тиску ΔP на кінцях трубки довжиною l та при ламінарній течії газу чи рідини при сталій температурі.

Про характер течії свідчить значення числа Рейнольдса

$$Re = \frac{\rho \langle v \rangle R}{\eta},$$

де ρ – густина газу чи рідини;

$\langle v \rangle$ – середня швидкість їх течії;

R – радіус трубки (капіляра).

Якщо $Re < 10^3$ – маємо ламінарну течію, при $Re > 10^3$ – течія стає турбулентною.

Саме при виконанні зазначених умов модуль градієнту тиску $\left| \frac{dP}{dx} \right|$

можна прирівняти відношенню модуля різниці тисків ΔP на кінцях трубки до її довжини

$$\frac{dP}{dx} = \frac{dP}{l} = \frac{|P_1 - P_2|}{l},$$

де $P_2 \approx P_{\text{атм}}$, $\Delta P = |P_1 - P_2| < P_{\text{атм}}$.

Один з варіантів капілярного віскозиметру газів показаний на рис. 5.9.

При виливанні води з посудини знижується тиск, тобто через капіляр I засмоктується повітря. Внаслідок в'язкості (внутрішнього тертя) на кінцях капіляру виникає різниця тисків, яка вимірюється масляним манометром II і становить

$$\Delta P = |P_1 - P_2| = \rho g \Delta h,$$

де ρ – густина рідини в манометрі;

Δh – різниця рівнів цієї рідини в манометрі.

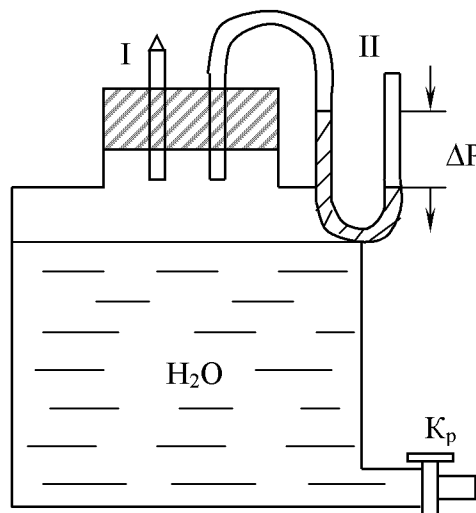


Рис. 5.9. Капілярний віскозиметр газів

Об'єм повітря V , що проходить на протязі часу t через капіляр дорівнює об'єму рідини, яка витікає за цей час з посудини.

Вимірюючи R , l , t , V та ρ можна визначити не тільки коефіцієнт в'язкості будь-яких однорідних газів за розрахунковою формулою

$$\eta = \frac{\pi R^4 t}{8V \cdot l} \rho g \Delta h, \quad (5.31)$$

але й ефективний діаметр $d_{\text{еф}}$ молекул такого газу, які згідно молекулярно-кінетичній теорії газів мають такий взаємозв'язок

$$\eta = 0,176 \frac{\sqrt{k N_A T \mu}}{N_A d_{\text{еф}}^2}, \quad (5.32)$$

де N_A – число Авогадро;

k – стала Больцмана;

μ – молярна маса газу;

T – абсолютна температура.

Більш розповсюдженим є капілярний віскозиметр Освальда, який забезпечує точність відносних вимірювань в межах 0,1 % - 1 %.

За методом Освальда порівнюється час витікання $\Delta t_{\text{ет}}$ та Δt_x рівних за об'ємом рідин – еталонної (вода) та досліджуваної через капіляр одного радіусу та довжини.

Тоді на підставі закону Пуазейля (5.30) маємо

$$\frac{\eta_{\text{ет}}}{\eta_x} = \frac{\Delta P_{\text{ет}}}{\Delta P_x} \cdot \frac{\Delta t_{\text{ет}}}{\Delta t_x} = \frac{\rho_{\text{ет}}}{\rho_x} \cdot \frac{\Delta t_{\text{ет}}}{\Delta t_x}.$$

Відношення перепадів тисків $\Delta P / \Delta P_x$ замінили на відношення густин $\rho_{\text{ет}} / \rho_x$ двох рідин, оскільки їх витікання з капіляру відбувається внаслідок сили тяжіння.

Отже динамічна в'язкість досліджуваної рідини визначається як

$$\eta_x = \eta_{\text{ет}} \frac{\rho_x}{\rho_{\text{ет}}} \frac{\Delta t_x}{\Delta t_{\text{ет}}}. \quad (5.33)$$

Для більш точних вимірювань застосовують віскозиметри з висячим рівнем, у яких усувається похибка, яка пов'язана з різним поверхневим натягом двох рідин: еталонної (води) та досліджуваної.

Для води при $t \text{ } ^\circ\text{C} = 20 \text{ } ^\circ\text{C}$ маємо $\rho_{\text{ет}} = 10^2 \text{ Па}\cdot\text{с}$, $\frac{\eta_{\text{ет}}}{\rho_{\text{ет}}} = 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$. Треба враховувати, що величина в'язкості залежить в значній мірі від температури. Наприклад, для води поблизу точки замерзання відношення $\frac{\eta_{\text{ет}}}{\rho_{\text{ет}}} = 1,8 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$, тобто майже вдвічі більше.

5.4.4. Ротаційні віскозиметри

Такі віскозиметри застосовують для вимірювання в'язкості високов'язких рідин, лаків, клеїв, фарб, мастильних матеріалів (при

температурах до $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$), глинистих розчинів, розплавлених металів та силікатів (до $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$) тощо.

Відносна похибка ротаційних віскозиметрів становить 3-5 %. Так ротаційний віскозиметр Воларовича РВ-7 забезпечує інтервал вимірювання в'язкості η від 1 до 10^5 Па·с з похибкою $\pm 3\%$.

В ротаційних віскозиметрах досліджувана в'язка речовина знаходиться в проміжку поміж двома соосними тілами (сфери, конуси, циліндри тощо). При цьому одне з цих тіл (ротор) обертається, а друге тіло залишається нерухомим.

Доведемо, що в'язкість η може бути визначена по кутовій швидкості ω при заданому обертальному моменті M або по обертальному моменту M при фіксованій заданій кутовій швидкості.

Згідно закону Ньютона маємо для паралелепіпеда рідини тензор напруг

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{xy} = \eta \left(\frac{\partial v_y}{\partial x} + \frac{\partial v_x}{\partial y} \right).$$

Аналогічні співвідношення можна записати і для $\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{yz}$ та $\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{zx}$. у випадку рівномірного обертання рідини напруги відсутні

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{xy} = 0, \text{ тобто } \frac{\partial v_x}{\partial y} = -\frac{\partial v_y}{\partial x}. \quad (5.34)$$

Розглянемо обертальний рух рідин поміж двома коаксіальними циліндрами (ротаційний віскозиметр) і визначимо розподіл швидкостей прошарків рідини поміж циліндрами (рис. 5.10). Припустимо, що внутрішній циліндр радіусу R_1 , має швидкість v_{R_1} , а зовнішній з радіусом R_2 – швидкість v_{R_2} . Оскільки задача симетрична, та припускаємо, що потік рідини завжди тангенціальний, тобто величина в'язкого зсуву в рідині на відстані r від осі залежить лише від r , тобто $v = v(r)$.

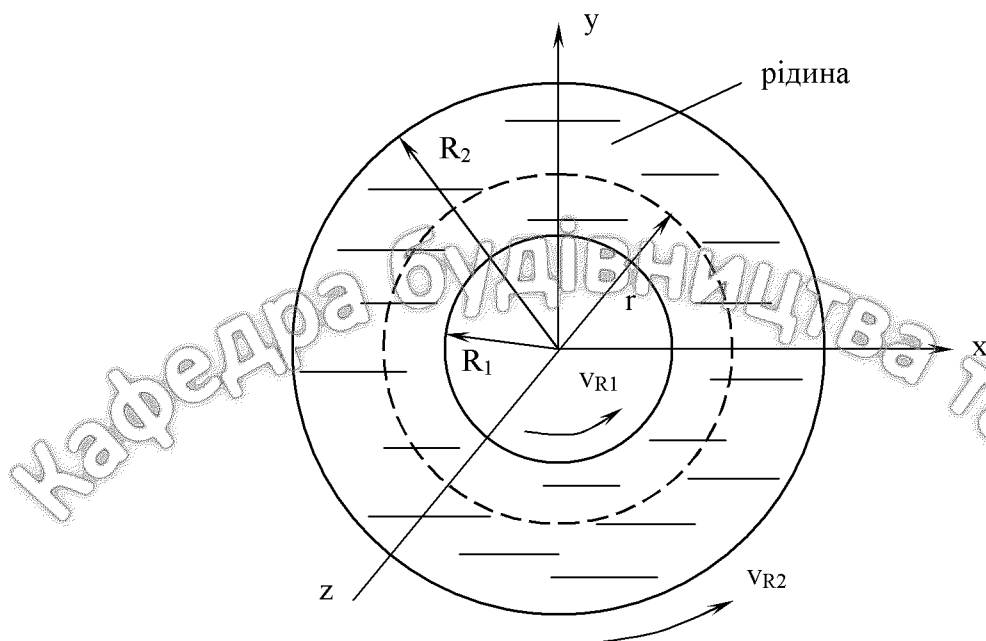


Рис. 5.10. Розподіл швидкостей прошарків в'язкої рідини

Координати будь-якої частинки у рідині, що знаходиться на відстані r від осі (рис. 5.10) визначаються кутовою швидкістю $\omega = \frac{\pi}{z}$ у вигляді

$$x(t) = r \cos \omega t; \quad y(t) = r \sin \omega t. \quad (5.35)$$

Отже компоненти лінійної швидкості

$$\left. \begin{aligned} v_x &= \frac{dx}{dt} = -r\omega \sin \omega t = -\omega y(t) \\ v_y &= \frac{dy}{dt} = r\omega \cos \omega t = \omega x(t). \end{aligned} \right\} \quad (5.36)$$

На підставі (5.35) та (5.36) запишемо тензор напруг [3]

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S} \right)_{xy} = \eta \left[\frac{\partial}{\partial x} (\omega x) - \frac{\partial}{\partial y} (\omega y) \right] = \eta \left[x \frac{\partial \omega}{\partial x} - y \frac{\partial \omega}{\partial y} \right]. \quad (5.37)$$

Для усіх точок на осі x , тобто $y = 0$ маємо

$$y \frac{\partial \omega}{\partial y} = 0 \quad \text{та} \quad x \frac{\partial \omega}{\partial x} = r \left(\frac{d\omega}{dr} \right) \quad (5.38)$$

Отже в цих точках

$$\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{x_0} = \eta r \frac{d\omega}{dr}. \quad (5.39)$$

Таким чином величина $\left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)$ залежить від $\frac{d\omega}{dr}$. Якщо кутова швидкість ω не змінюється з r , тобто рідина знаходиться в стані рівномірного обертання $\left(\frac{d\omega}{dr} = 0\right)$, напруги в такій рідині не виникають.

Момент сили, який діє на циліндричну поверхню радіусом r і площею $2\pi r l$ визначається добутком напруги тангенціального зсуву, який однаковий в будь-якій точці навколо циліндра, на плече імпульсу r та на площу

$$M_\tau = 2\pi r^2 l \left(\frac{\Delta F}{\Delta S}\right)_{x_0} = 2\pi \eta l r^3 \frac{d\omega}{dr}. \quad (5.40)$$

При стаціонарному русі рідини, тобто при відсутності кутового прискорення $\left(\varepsilon = \frac{d\omega}{dt} = 0\right)$, повний момент, що діє на будь-яку циліндричну поверхню рідини поміж радіусами r та $r + dr$ повинен дорівнювати нулю ($M_\tau = 0$). Це означає, що момент сил на відстані r урівноважується протилежно спрямованим моментам сил на відстані $r + dr$.

Отже момент сил не повинен залежати від r , тобто

$$r^3 \frac{d\omega}{dr} = \text{const} \quad \text{або} \quad \frac{d\omega}{dr} = \frac{A}{r^3}, \quad \text{де } A = \text{const}.$$

Після інтегрування знаходимо

$$\omega(r) = -\frac{A}{2r^2} + B, \quad \text{де } B = \text{const}. \quad (5.41)$$

Сталі A та B знаходимо на підставі умов: а) $\omega = \omega_{R_1}$ при $r = R_1$ та б) $\omega = \omega_{R_2}$ при $r = R_2$ у вигляді

$$A = \frac{2R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} (\omega_{R_2} - \omega_{R_1}); \quad B = \frac{R_2^2 \omega_{R_2} - R_1^2 \omega_{R_1}}{R_2^2 - R_1^2}. \quad (5.42)$$

Отже залежність кутової швидкості від r :

$$\omega(r) = \frac{R_2^2 \omega_{R_2} - R_1^2 \omega_{R_1}}{R_2^2 - R_1^2} - \frac{2R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \frac{(\omega_{R_2} - \omega_{R_1})}{2r^2}. \quad (5.43)$$

Відповідно відома і залежність лінійної швидкості від r , тобто $v(r) = \omega(r) \cdot r$.

Момент сил визначаємо з співвідношень (5.40), (5.41) та (5.43) у вигляді

$$M_\tau = 2\pi l \eta A$$

або

$$M_\tau = \eta \frac{4\pi R_1^2 R_2^2}{(R_2^2 - R_1^2)} (\omega_{R_2} - \omega_{R_1}), \quad (5.44)$$

тобто він пропорційний відносній кутовій швидкості $(\omega_{R_2} - \omega_{R_1})$ двох соосних циліндрів з радіусами R_1 та R_2 .

Якщо внутрішній циліндр обертається з сталою фіксованою кутовою швидкістю ω_{R_1} , а зовнішній коаксіальний циліндр утримується в нерухомому стані ($\omega_{R_2} = 0$) пружинним динамометром (рис. 5.11), який дозволяє виміряти обертальний момент M , тоді динамічна в'язкість речовин визначається як

$$\eta = \frac{M(R_2^2 - R_1^2)}{4\pi l R_1^2 R_2^2 \omega_{R_1}}. \quad (5.45)$$

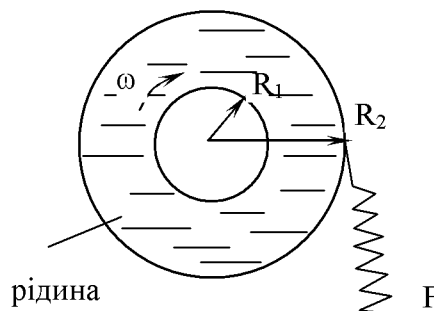


Рис. 5.11. Ротаційний віскозиметр

В ротаційному віскозиметрі РВ-7 (рис. 5.12) задається обертальний момент M_τ , а кутова швидкість обертання ω_R шків (внутрішнього циліндра) визначається по швидкості опускання вантажу, який обертає цей шків. Обидва циліндри з в'язкою речовиною поміж ними розміщені в термостаті. Значення температури контролюється термопарами.

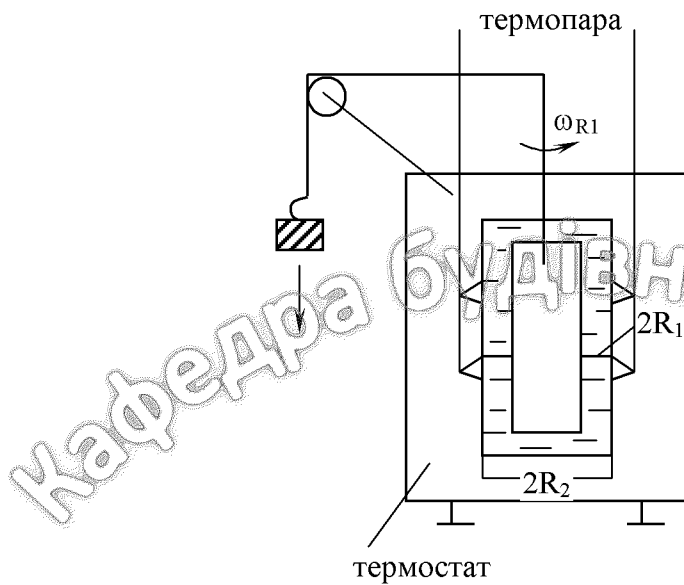


Рис. 5.12. Ротаційний віскозиметр РВ-7

У ротаційному віскозиметрі Воларовича (рис. 5.13) дно двох коаксіальних циліндрів має форму півсфер з радіусами R_1 та R_2 (внутрішні та зовнішні циліндри та сфери).

У зазорі поміж циліндрами знаходиться досліджувана рідина, висота h циліндричного шару якої визначається за міліметровою шкалою на поверхні внутрішнього циліндра. Цей циліндр обертається в підшипниках під дією двох тягарців. Протидіючими силами натягу підвісів з тягарцями є сили тертя в підшипнику, ниток в блоках та сила внутрішнього тертя рідини циліндричної та сферичної поверхонь.

Для визначення сили тертя в підшипниках та підвісів з блоками поступово збільшують сумарну масу тягарців m_0 , при якій внутрішній циліндр починає обертатися. Заповнюючи зазор між циліндрами досліджуваною рідиною до висоти $h = 70-89$ мм визначають сумарну масу тягарців m при зупинці циліндру.

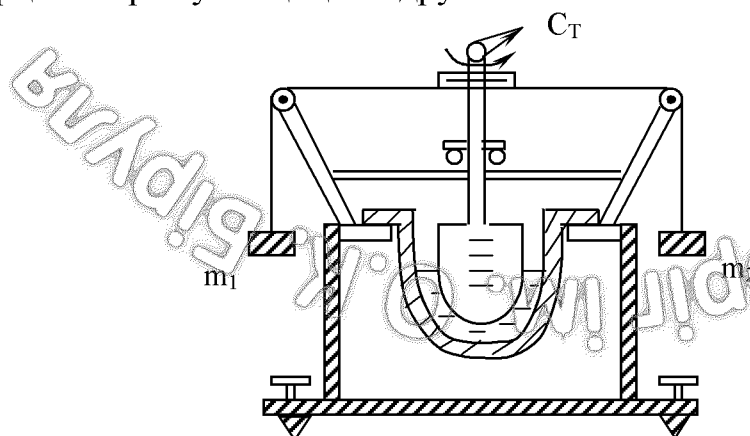


Рис. 5.13. Ротаційний віскозиметр Воларовича

Час повного оберту циліндру становить як правило $\Delta t = (20-100)\text{с}$ і вимірюється секундоміром.

Коефіцієнт в'язкості η визначається у вигляді

$$\eta = \frac{(m - m_0)g}{\nu} \frac{r}{8\pi^2} \left[\frac{(h+1)R_1^2 R_2^2}{R_2^2 - R_1^2} \right], \quad (5.46)$$

де $\nu = \frac{1}{\Delta t}, \frac{1}{\text{с}}$ – частота обертів (кількість обертів за 1 с);

r – радіус шківів.

Зазначені вимірювання слід провести для декількох різних значень сумарної маси тягарців: m_1, m_2, m_3 тощо і визначити середнє значення коефіцієнта динамічної в'язкості η досліджуваної рідини при певній її температурі.

Пластичну в'язкість η та граничне динамічне напруження τ_0 в'язкопластичних рідин можна визначити за допомогою ротаційного віскозиметру типу ВСН-3 на підставі формул

$$\eta = A \frac{(\varphi_2 - \varphi_1)}{(\nu_2 - \nu_1)}, \text{ Па} \cdot \text{с} \quad (5.47)$$

та

$$\tau_0 = \frac{A}{B} \left[\varphi_2 - \frac{\nu_2}{(\nu_2 - \nu_1)} (\varphi_2 - \varphi_1) \right], \text{ Н/м}^2, \quad (5.48)$$

де A та B – константи приладу, які наведені в паспорті;

φ_2 та φ_1 – кути повороту шкали при більшій та меншій швидкостях її обертання.

Зокрема привід віскозиметра ВСН-3 (рис. 5.14) складається з шестерень Ш, електродвигуна Дв і забезпечує такі значення швидкостей обертання: 0,2; 200; 300; 400; 600 об/хв.

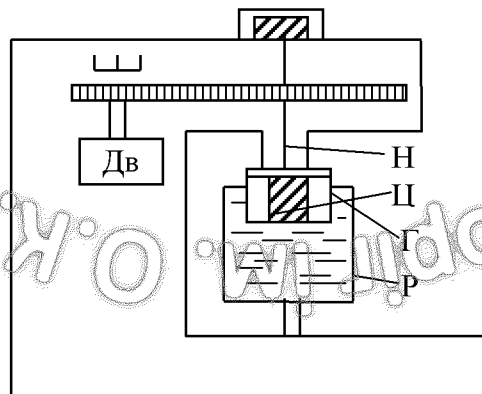


Рис. 5.14. Ротаційний віскозиметр ВСН-3

Принцип дії віскозиметра базується на вимірюванні різниці напружень у досліджуваній речовині Р, яка знаходиться між вимірювальним циліндром Ц та обертаючою зовнішньою гільзою Г при їх зануренні в досліджувану речовину (рідину, розчин тощо). Цю речовину з метою зруйнування її структури переміщують з швидкістю 600 об/хв. = 10 1/с, потім фіксують при різних швидкостях обертання стійкі покази кутів закручення нитки Н за шкалою приладу. До таких кутів відносяться виключено ті, величина яких не змінюється при обертанні гільзи Г протягом 200-300 с

За результатами вимірювань будується графік залежності кута повороту шкали φ від швидкості обертання ν гільзи Г, який для в'язкопластичних рідин має вигляд кривої (рис. 5.15).

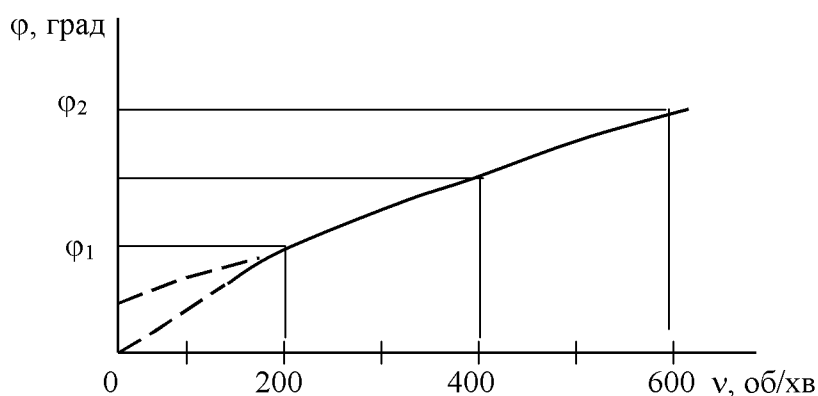


Рис.5.15. Залежність кута повороту φ шкали від швидкості ν гільзи

За нахилом прямолінійної частини залежності визначають пластичну в'язкість η ($\eta = \varphi_2 - \varphi_1$ при $\nu_2 = 600$ об/хв. та $\nu_1 = 300$ об/хв.) та граничний динамічний опір зсуву τ_0 . За відрізком осі ординат, який відсікається продовженням прямолінійної ділянки $\varphi = f(\nu)$. При зазначених частотах 600 об/хв. та 300 об/хв. $\tau = 3(\varphi_1 - \eta)$.

Контрольні запитання:

1. Який фізичний зміст має динамічна в'язкість η ?
2. Як залежить динамічна в'язкість газів та рідин від їх температури?
3. Який взаємозв'язок між динамічною та кінематичною в'язкостями рідини?
4. Чим зумовлена різноманітність методів вимірювання в'язкості газів та рідин?
5. За яких умов може бути використана формула Пуазейля?
6. Чим визначається вибір певного типу віскозиметра?

6. ПОВЕРХНЕВИЙ НАТЯГ

6.1. Поверхнева енергія та поверхневий натяг

Поверхнева енергія в термодинаміці визначається як надлишок енергії у тонкому прошарку речовини поблизу поверхні дотику (розподілу) двох фаз однієї речовини або двох речовин у порівнянні з енергією всередині речовини. Вона зумовлена різницею міжмолекулярних взаємодій в обох фазах.

Всередині рідини частинка оточена z найближчими сусідними ($z \sim 11$), а в поверхневому прошарку кількість цих сусідів вдвоє менша.

Отже надлишок енергії однієї частинки у поверхневому прошарку $W_{\text{пов}} = \frac{1}{2} Z U_0$ та енергії частинки всередині рідини $W_{\text{ви}} = Z U_0$ визначається як

$$\Delta W_{\text{пов}} = W_{\text{пов}} - W_{\text{ви}} \approx -\frac{1}{2} Z U_0 \approx \frac{1}{2} Z |U_0|, \quad (6.1)$$

де U_0 – глибина потенціальної ями молекулярної взаємодії.

На рис. 6.1 наведена потенціальна енергія зв'язку для молекули води всередині рідини (а) та поблизу поверхні (б).

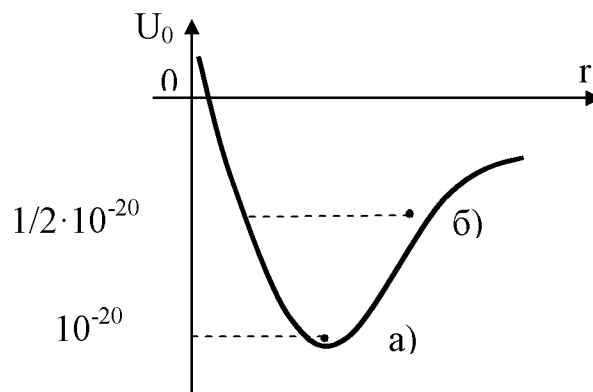


Рис. 6.1. Енергія зв'язку молекули води: а) всередині рідини; б) поблизу поверхні рідини

Якщо на поверхні площею S маємо n частинок, тоді поверхневий шар має надлишок енергії

$$W_{\text{пов}} = n S \Delta W_{\text{пов}} \approx \frac{1}{2} z n S |U_0| = \sigma S, \quad (6.2)$$

де

$$\sigma = \frac{W_{\text{пов}}}{S} = \frac{1}{2} zn|U_0| = \frac{1}{2} \frac{zU_0}{d^2} \quad (6.3)$$

- стала поверхневого натягу (поверхнева енергія одиниці площі) речовини з ефективним діаметром молекули d .

Оцінімо якісно величину сили, яка потрібна для того, щоб витягти одну молекулу води с діаметром $d \approx \Delta x = 3 \cdot 10^{-10}$ м з потенціальної ями (положення a) в поверхневий шар (положення b).

$$\vec{F} = -\text{grad}W_{\text{пот}}(r) \text{ або } f_1 = \frac{\Delta U}{\Delta x} = \frac{0.5 \cdot 10^{-20} \frac{\text{Дж}}{\text{молек}}}{3 \cdot 10^{-10} \text{ м}},$$
$$\text{тобто } f_1 = 0,16 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Н}}{\text{молек}}.$$

На довжині $l = 1$ м маємо $3,3 \cdot 10^{11}$ молекул, отже для води поверхневий натяг $\sigma = 0,16 \cdot 10^{-10} \frac{\text{Н}}{\text{молек}} \cdot \frac{3,3 \cdot 10^{11} \text{ молек}}{\text{м}} \approx 0,06 \frac{\text{Н}}{\text{м}}$, що за порядком величини досить добре співпадає з табличним значенням σ для води при $t^\circ\text{C} = (60-90)^\circ\text{C}$.

Короткодійучі сили міжмолекулярної взаємодії зумовлюють зменшення площі поверхні рідини (плівки, краплини тощо). Збільшення площі поверхні рідини супроводжується зменшенням кінетичної енергії молекул, що переходять у поверхневий прошарок, тобто охолодженням рідин в цілому.

У випадку адіабатного збільшення поверхні ($\Delta Q = 0$) маємо $\Delta A = -dU$, тобто робота по зміні площі поверхні на ΔS дорівнює зміні внутрішньої енергії рідини dU , яка відбувається як за рахунок прирісту її поверхневої енергії, так і за рахунок охолодження рідини.

Для того, щоб внутрішня енергія рідини змінювалася виключно за рахунок збільшення поверхневої енергії, процес зміни (збільшення чи зменшення поверхні з відповідним нагріванням) площі рідини на величину ΔS повинен бути ізотермічним.

Ту частину внутрішньої енергії, яка при такому ізотермічному процесі може бути перетворена в роботу називають вільною енергією. отже додаткова потенціальна енергія поверхні рідини і є вільною енергією цієї поверхні: $\Delta W_n = \Delta A$.

Величина ΔA називається вільною енергією тому, що при зміні поверхні рідини на ΔS вона подібно потенціальній енергії переходить в інші форми енергії або витрачається на роботу переміщення рідини.

Тоді коефіцієнт поверхневого натягу

$$\sigma = \frac{\Delta A}{\Delta S}, \quad \frac{Дж}{м^2} = \frac{Н}{м},$$

це величина вільної енергії одиниці поверхні $\Delta S = 1 \text{ м}^2$ рідини, точніше питома вільна енергія або робота в розрахунку на одиницю площі поверхні в оборотному ізотермічному процесі.

Повна питома енергія визначається в термодинаміці рівнянням Гіббса-Гельмгольца

$$U = \sigma + q = \sigma - T \frac{d\sigma}{dT}, \quad (6.4)$$

де σ – питома вільна поверхнева енергія (поверхневий натяг для рухомих рідин),

q – прихована теплота утворення одиниці площі поверхні поділу фаз в абсолютному ізотермічному процесі при абсолютній температурі T ;

$\frac{d\sigma}{dT}$ – питома поверхнева ентропія (здебільшого це від'ємна величина).

Вільна поверхнева енергія лінійно зменшується при збільшенні температури, в той час, як повна поверхнева енергія немолярних рідин залишається сталою при зміні температури, тобто є температурним інваріантом.

Однак для полярних рідин повна поверхнева енергія дещо збільшується при зростанні температури внаслідок дисоціації. Наприклад для води при температурах 0, 20, 100 °С значення поверхневої енергії відповідно становлять 117, 120 та 129 мДж/м².

Поблизу критичної температури $T = T_{кр}$ різниця в складі та властивостях двох сусідніх контактуючих об'ємних фаз зтирається і при критичній температурі речовини її поверхнева енергія зникає.

Поверхнева енергія впливає на цілий ряд фізико-хімічних властивостей як рідин, так і твердих тіл.

Особливо зростає роль поверхневої енергії для вискодисперсних колоїдних систем завдяки значному збільшенню поверхні розподілу сусідніх контактуючих фаз.

У випадку багатокомпонентних систем згідно рівнянню Гіббса при адсорбції спостерігається зміна поверхневого натягу (зменшення σ при додатній адсорбції):

$$-d\sigma = \Gamma_1 du_1 + \Gamma_2 du_2 + \dots,$$

де $\Gamma_1, \Gamma_2, \dots$ – поверхневі надлишки відповідних компонентів 1, 2 ..., тобто різниця їх концентрацій в поверхневому прошарку та в об'ємі розчину (або сумішей газів);

$du_1, du_2, \dots$ – зміна хімічних потенціалів відповідних компонентів.

Саме різницею у поверхневому натягу чистих рідин та рідин, покритих адсорбційним монопрошарком визначається поверхневий тиск.

Поняття поверхневої енергії та поверхневого натягу для твердих тіл (на відміну від рідин) не є тотожними.

Таблиця 6.1

Поверхневий натяг σ рідин на межі розподілу „рідина - повітря”
(при 20 °С)

Рідина	σ , мН/м	Рідина	σ , мН/м
Амілацетат	24,7	Нафта	26,0
Алюміній розплавлений (при 700 °С)	840	Нафталін (при 80 °С)	32,3
Ацетон	23,3-24,0	Нітробензол	43,9
Бензин	22-29,0	Олово розплавлене при 300 °С при 400 °С при 500 °С	526 518 510
Бензол	28,9	Парафін (при 54 °С)	30,6
Білок курячого яйця	53,0	Платина розплавлена (при 2100 °С)	1820
Вода при 0 °С при 5 °С при 20 °С при 50 °С при 100°С	75,6 74,92 72,7 67,9 58,8	Розчин мила	40,0
Гас при 0°С при 20 °С	28,9 26,0	Ртуть при 0 °С при 20 °С при 100 °С	479,5 472 456
Гліцерин	63-65,7	Свинець розплавлений (при 330 °С)	410
Ефір етиловий	16,9	Скипидар	27-28,8
Золото розплавлене (при 1130 °С)	1102	Спирт етиловий	22,8
Кислота азотна	41	Спирт метиловий	22,6
Кислота оцтова	27,8	Спирт тротиловий	23,8
Кислота сірчана	55		
Кров	60		
Масло касторове	36,4		
Масло оливкове	33		
Молоко	42-46		

Таблиця 6.2

Залежність поверхневого натягу σ води та спирту від температури
(σ , мН/м)

Рідина	Температура, t °C									
	0	30	60	90	120	150	180	210	240	300
Вода	75,6	71,2	66,2	60,7	54,9	48,6	42,2	35,4	28,6	14,4
Спирт етиловий	24,4	21,9	19,2	16,4	13,4	10,1	6,7	3,3	0,1	-

6.2. Залежність поверхневого натягу від температури

Як видно з таблиць 6.1 та 6.2 коефіцієнт поверхневого натягу рідин та розплавлених металів зменшується при підвищенні їх температури T .

Для переважної більшості рідин ця залежність $\sigma = f(T)$ є лінійною і описується у вигляді

$$\sigma = \frac{\kappa}{V_{\text{мол}}^{2/3}} (T_{\text{кр}} - T), \quad (6.5)$$

де κ - стала, яка для недисоційованих рідин становить 2.1;

$V_{\text{мол}}$ - молярний об'єм речовини.

Визначимо, цю залежність $\sigma = f(T)$ на підставі другого принципу термодинаміки, розглядаючи процес зміни площі поверхні S чистої рідини з поверхневим натягом σ .

Початковий стан такої плівки при температурі T позначимо в координатах σS точкою A (рис. 6.2)

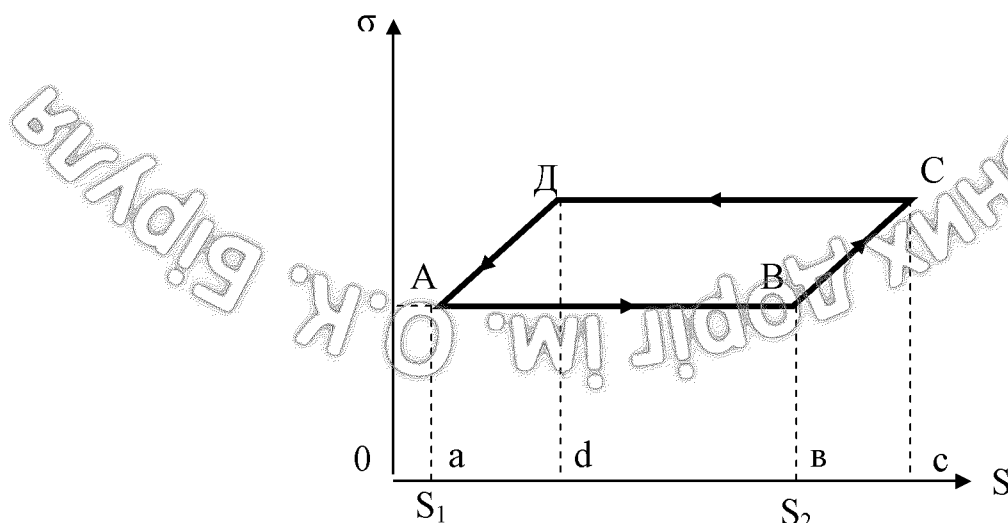


Рис. 6.2. Залежність поверхневого натягу σ від температури

При ізотермічному розтягуванні плівки за рахунок теплоти ΔQ маємо збільшення площі плівки на $\Delta S = S_2 - S_1$, а величина поверхневого натягу залишається незмінною.

При переході в новий стан (точка B) з площею S здійснилася робота $\Delta A = \sigma \Delta S$, яка на діаграмі σ - S дорівнює чисельно площі прямокутника $AB\sigma a$.

Із стану B в стан C розтягаємо плівку адіабатно (ізоентропійно), тобто без теплообміну ($\Delta Q = 0$).

При нескінченно малому розтягу плівки температура її понижується на величину dT , а коефіцієнт поверхневого натягу збільшується на величину $d\sigma$. Робота такого адіабатного розтягу плівки чисельно дорівнює площі $BC\sigma b$.

Потім за рахунок ізотермічного (з стану C в стан D) та адіабатного (з стану D в початковий стан A) скорочення площі плівки, вона повертається в початкове положення, здійснивши замкнений цикл.

Робота такого циклу визначається площею ромба $ABCD$ по різниці роботи при зтягуванні та розтягуванні плівки внаслідок чотирьох зазначених процесів.

Коефіцієнт корисної дії η циклу

$$\eta = \frac{\Delta A}{\Delta Q} = - \frac{(S_2 - S_1)d\sigma}{\Delta Q} = - \frac{\Delta S \cdot d\sigma}{\Delta Q}, \quad (6.6)$$

де ΔQ - кількість тепла від нагрівача.

При $\Delta Q > 0$ маємо від'ємну роботу розтягування плівки, в свою чергу додатна робота скорочування площі поверхні супроводжується виділенням тепла $\Delta Q < 0$.

Вважаючи описаний цикл ідеальним та оборотнім як цикл Карно маємо

$$\eta = - \frac{\Delta S \cdot d\sigma}{\Delta Q} = \frac{dT}{T},$$

де $dT = T_1 - T_2$.

Отже залежність σ від T описується у вигляді

$$\frac{d\sigma}{dT} = - \frac{(\Delta Q / \Delta S)}{T}, \quad (6.7)$$

де $\frac{\Delta Q}{\Delta S}$ - кількість теплоти, яка потрібна на утворення одиниці площі поверхні плівки.

Таким чином згідно (6.5) та (6.7) з підвищенням температури T рідини величина коефіцієнта поверхневого натягу σ зменшується і в критичній точці $T = T_{кр}$ стає рівною нулю.

Дійсно, враховуючи, що на підставі рівнянь термодинаміки при ізотермічному процесі

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T}\right)_S = -\frac{1}{T} \left(\frac{\partial Q}{\partial S}\right)_T = -\frac{r}{T}, \quad (6.8)$$

де $|r| = \frac{\partial Q}{\partial S}$ - прихована теплота зростання поверхні, тобто кількість теплоти, що поглинається при ізотермічному збільшенні площі поверхні s на одиницю.

Після інтегрування (6.8) маємо залежність поверхневого натягу σ рідини від температури T у вигляді

$$\sigma = r \ln \frac{T_{кр}}{T} = r \ln(T_{кр} - T)$$

6.3. Експериментальні методи визначення коефіцієнта поверхневого натягу

Величина поверхневого натягу різних рідин та розплавлених металів змінюється в досить широкому інтервалі значень: від 10^{-3} Н/м у клітинах живих організмів до $1820 \cdot 10^{-3}$ Н/м для розпавленої платини (табл. 6.1).

Зверніть увагу, що для двох рідин, які не вступають у хімічну реакцію та змішуються, поверхневий натяг на межі розподілу цих рідин, суттєво відрізняється від поверхневого натягу кожної з цих рідин.

Поряд з цим на величину поверхневого натягу σ впливає не тільки температура речовини (розглянута вище), але й наявність поверхнево-активних речовин, які зменшують величину поверхневого натягу.

Експериментальне визначення поверхневого натягу твердих тіл значно ускладнено тим, що їх молекули або атоми позбавлені можливості вільного переміщення. Винятком є пластична течія розплавлених металів при температурах близьких до точки плавлення. Окрім того слід враховувати, що внаслідок анізотропії кристалічної структури твердих тіл величина поверхневого натягу σ на різних гранях кристала має різні значення.

Величина поверхневого натягу σ не залежить від форми та величини поверхні за умови, що об'єми контактуючих фаз значно перевищують розміри молекул.

Розглянемо експериментальні методи визначення поверхневого натягу σ на легко рухомих границях розподілу рідина – газ (пара) або рідина – рідина.

До таких методів належать визначення коефіцієнта поверхневого натягу:

- 1) за формою краплини, що лежить на поверхні;
- 2) за величиною максимального тиску, необхідного для протискування у рідину бульбашки газу (пари);

- 3) за масою краплини, що відривається від кінця вертикальної трубки (сталагмометри);
- 4) по відриву кільця від поверхні рідини;
- 5) за різницею рівнів рідини в капілярах;
- 6) за формою меніска рідини в горизонтальному капілярі, тощо.

Розглянемо детальніше деякі з цих методів

6.3.1. Метод максимального тиску в бульбашці

Якщо занурити капіляр у рідину і видувати на його кінці повітряну бульбашку, то радіус кривизни поверхні бульбашки R спочатку зменшується досягаючи мінімального значення $R_{\min} = r$, яка рівне радіусу капіляра r , а потім знову збільшується (рис. 6.3)

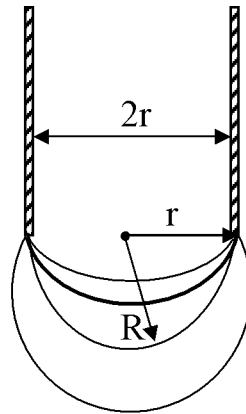


Рис. 6.3. Повітряна бульбашка на кінці капіляра, зануреного в рідину

Таким чином максимальний (надлишковий у порівнянні з атмосферним) тиск у бульбашці становить

$$P_{\max} = P - P_0 = \rho gh + \frac{2\sigma}{r}, \quad (6.8)$$

де $P = P_0 + \rho gh + \frac{2\sigma}{r}$ - тиск у газовій бульбашці, яка знаходиться на глибині h у рідині густиною ρ з коефіцієнтом поверхневого натягу σ .

У посудині I з досліджуваною рідиною встановлюється через пробку капіляр K таким чином, щоб його кінець торкався поверхні рідини (рис. 6.4). Зміну тиску в посудині забезпечує аспіратор II, бо при зниженні рівня рідини в аспіраторі зменшується тиск в посудині I і надлишок атмосферного повітря проштовхує бульбашку повітря. За величиною максимального тиску,

необхідного для зазначеного проштовхування, визначається коефіцієнт поверхневого натягу σ рідини

$$\sigma = \frac{P_{\max} \cdot r}{2} = \frac{\rho g \Delta l}{2} r, \quad (6.9)$$

де $P_{\max} = \rho g \Delta l$ - показники масляного манометра M з різницею рівнів Δl .

Початковий атмосферний тиск у посудині I забезпечується відкриттям кінця III розгалужування.

При зміні температури рідини в I через кожні 5-10 градусів за допомогою нагрівача та термостата IV можна визначити залежність $\sigma = f(T)$.

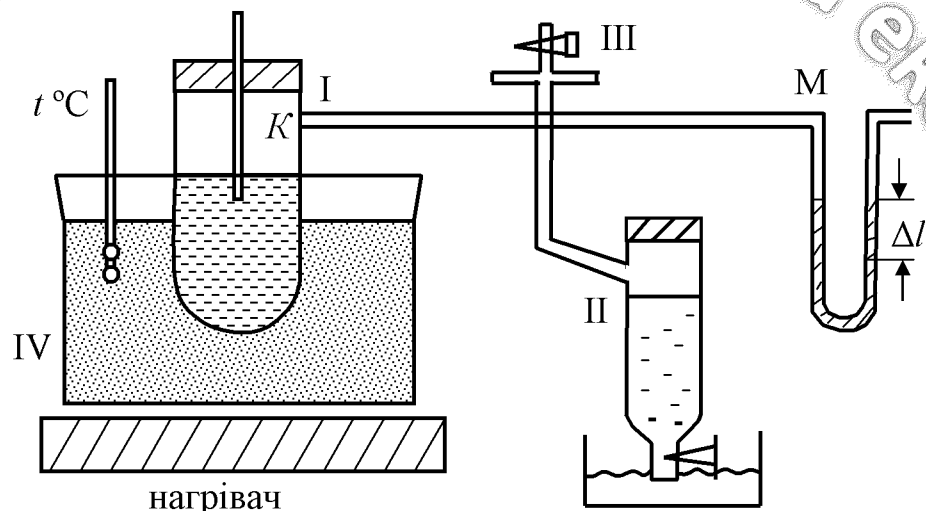


Рис. 6.4. Визначення поверхневого натягу σ за величиною максимального тиску

6.3.2. Метод вертикальних капілярів

В капілярах з різними радіусами r_1 та r_2 ($r_2 > r_1$) змочувальна рідина (рис. 6.5) згідно формулі Жюрена піднімається на різну висоту:

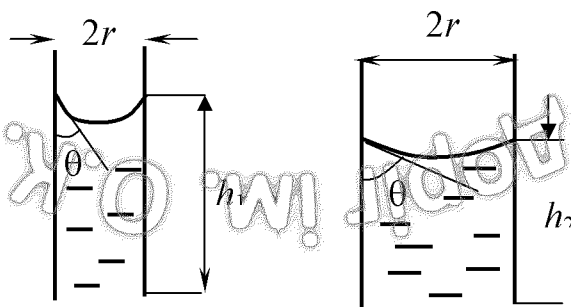


Рис. 6.5. Змочувальна рідина у вертикальних капілярах з різними радіусами

$$h_1 = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r_1} \quad \text{і} \quad h_2 = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r_2},$$

де ρ - густина рідини,

σ – коефіцієнт поверхневого натягу,

θ – крайовий кут змочування, який при повному змочуванні дорівнює нулю.

Отже

$$\sigma = \frac{(h_1 - h_2) \rho g}{2} \frac{r_1 r_2}{(r_2 - r_1)} \quad (6.10)$$

Таким чином для визначення σ слід за допомогою мікроскопа визначити радіуси каплярів r_1 та r_2 та різницю рівнів $(h_1 - h_2)$ рідини в цих каплях.

6.3.3 Метод відриву краплини. Сталагмометри

В мить відриву краплини досліджуваної рідини від бюретки (рис. 6.6) вага краплини урівноважується силою поверхневого натягу

$$mg = \sigma \pi d,$$

де d – діаметр шийки краплини при відриві, який визначається за допомогою мікроскопа.

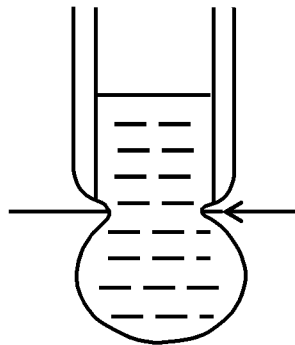


Рис. 6.6. Метод відриву краплини

Отже коефіцієнт поверхневого натягу рідини густиною ρ визначається

$$\sigma = \frac{\rho V g}{\pi d}, \quad (6.11)$$

де V - об'єм однієї краплини рідини, який визначається по різниці рівнів рідини в бюретці $(h_2 - h_1)/100$ після відриву ста краплин (не більше 5-10 краплин за хвилину)

6.3.4. Метод горизонтального капіляра

Якщо в горизонтально розташований капіляр ввести змочувальну рідину, то на торцях стовпчика рідини обидва меніска будуть мати увігнуту форму (рис.6.7 а).

Отже маємо для викривленої поверхні рідини додатковий лапласівський тиск ΔP , зумовлений кривизною поверхні

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right),$$

де σ – коефіцієнт поверхневого натягу

R_1 та R_2 - радіуси кривизни поверхні рідини.

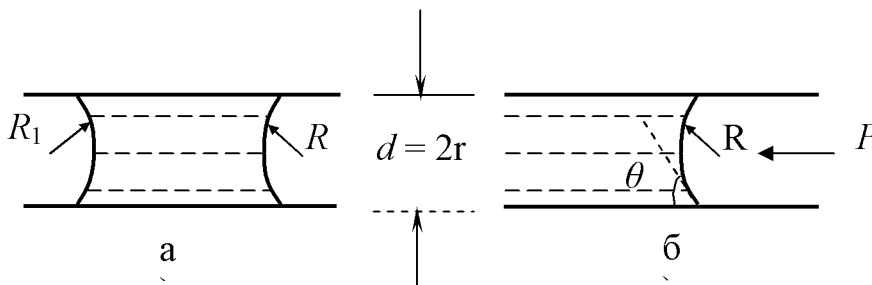


Рис. 6.7. Змочувальна рідина у горизонтальному капілярі

Підвищивши тиск з одного боку (праворуч на рис 6.7 б) можна підвести стовпчик рідини до лівого кінця горизонтального капіляра діаметром $d = 2r$, тобто досягти того, що лівий торець рідини буде мати плоску поверхню

($\frac{1}{R_1} \rightarrow 0$).

Різниця тисків з обох боків стовпчика рідини може бути визначена за допомогою U - подібного манометру статичного тиску

$$P_{CT} = \rho_{ет} gh,$$

де $\rho_{ет}$ – густина етелонної рідини в манометрі;

h – різниця висот рівнів цієї рідини в манометрі.

Отже на підставі формули Жюрена $h = \frac{2\sigma \cos \sigma}{\rho g r}$ маємо

$$\sigma = \frac{r}{2} \rho g h = \frac{d}{4} \rho_{ет} gh,$$

де $\cos \theta = 1$ для повного змочування ($\theta = 0^\circ$).

Якщо переріз капіляру має форму еліпса з напівосями A та B , тоді

$$\sigma = \frac{\rho gh}{\left(\frac{1}{A} + \frac{1}{B}\right)} \quad (6.12)$$

Зміна тиску в горизонтальному капілярі L (рис. 6.8) досягається за рахунок підйому чи опускання посудини I з водою, яка з'єднується з другою посудиною II також наповненою водою.

Положення посудини I при якому лівий меніск рідини стає плоским фіксується за допомогою мікроскопа (OK) невеликого збільшення. При плоскій поверхні меніска досліджуваної рідини в капілярі, меніск стає рівномірно освітленим (відшліфований лівий кінець капіляра L освітлюється лампочкою S).

Діаметр капіляра d або його головні осі A та B (при еліптичній формі) визначають теж за допомогою мікроскопа, попередньо визначивши ціну поділки його шкали.

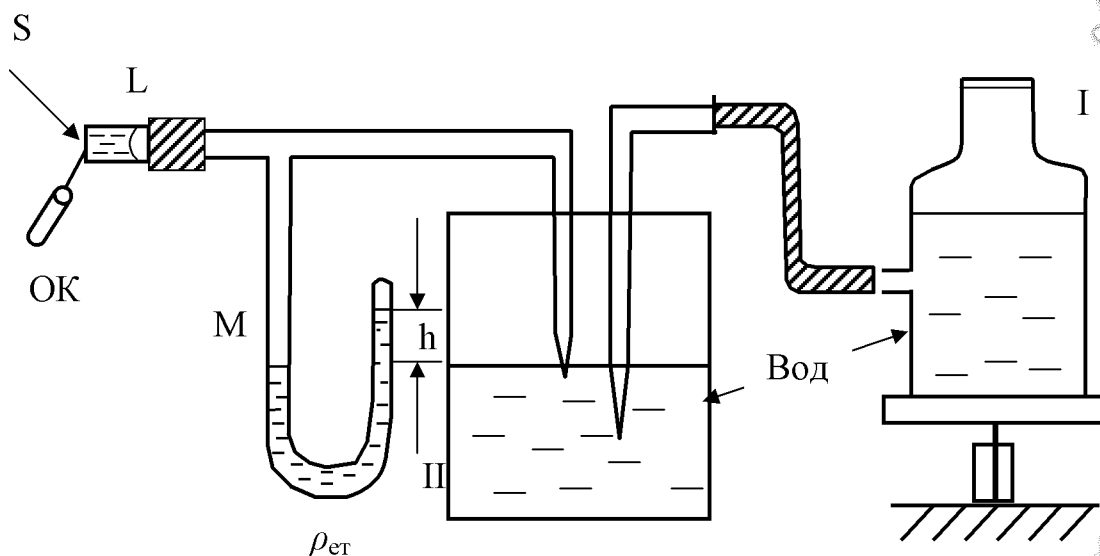


Рис. 6.8. Визначення поверхневого потоку м етодом горизонтального капіляра I

6.3.5. Метод відриву кільця

Металеве кільце K з довжиною внутрішнього контуру $l_1 = \pi d_1$ та довжиною зовнішнього контуру $l_2 = \pi d_2$ підвищується на пружинному динамометрі (рис. 6.9.).

Досліджувану рідину приводять в дотик з кільцем. Потім дуже повільно опускають посудину з рідиною (або випускають рідину з посудини за допомогою крану K_p).

Металеве кільце масою m утримується силами поверхневого натягу рідини $F = \sigma L = \sigma(\pi d_1 + \pi d_2)$, що приводить до розтягу пружини $F_{пр}$. В момент

відриву кільця сили поверхневого натягу стає рівною силі розтягу пружини F , яка фіксується в мить відриву по положенню індикатора пружини на вертикальній дзеркальній шкалі пружинного динамометра.

Отже

$$\sigma = \frac{F - mg}{\pi(d_1 - d_2)}, \quad (6.3)$$

де m – маса кільця.

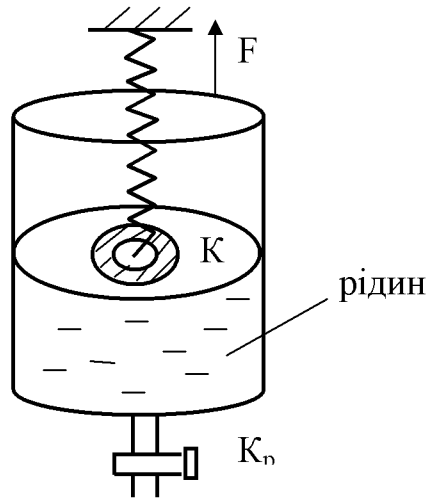


Рис. 6.9. Метод відриву кільця для визначення поверхневого натягу рідин

Слід пам'ятати, що величина σ зменшується з підвищенням температури рідини $t^{\circ}\text{C}$. Для багатьох рідин це залежність є лінійною (табл. 6.2) і описується формулою

$$\sigma_{t^{\circ}\text{C}} = \sigma_0 (1 - \beta t^{\circ}\text{C}),$$

де σ_0 – коефіцієнт поверхневого натягу при $t^{\circ}\text{C} = 0^{\circ}\text{C}$;

β – коефіцієнт об'ємного теплового розширення рідини.

Значення β для різних рідин наведені у таблицях 2.2 та 2.3.

6.3.6. Метод капілярних-гравітаційних хвиль

Внаслідок зовнішнього впливу (механічний вібратор тощо) на поверхні рідини виникають хвилі різної форми.

Зокрема під дією сил тяжіння та сил поверхневого натягу на поверхні рідини розповсюджуються капілярно-гравітаційні хвилі з фазовою швидкістю

$$v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi} + \frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho}}, \quad (6.14)$$

де λ – довжина хвилі;

ρ та σ – густина та коефіцієнт поверхневого натягу рідини.

Сумісна дія сил тяжіння та сил поверхневого натягу спрямована на зменшення площі поверхні рідини.

При досить великих значеннях довжини хвилі $\left(\frac{g\lambda}{2\pi} \gg \frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho}\right)$ внеском сил поверхневого натягу можна знехтувати, тобто маємо гравітаційні хвилі з фазовою швидкістю поширення

$$v = \sqrt{\frac{g\lambda}{2\pi}}.$$

При малих за величиною значеннях довжини хвилі $\lambda = v/v$ де $v = 1/T$ – частота хвилі внеском гравітаційних сил можна знехтувати $\left(\frac{g\lambda}{2\pi} \ll \frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho}\right)$ тобто маємо капілярні хвилі з фазовою швидкістю

$$v = \sqrt{\frac{2\pi\sigma}{\lambda\rho}} \quad (6.15)$$

Отже коефіцієнт поверхневого натягу рідини визначається на підставі (6.14) та (6.15) таким співвідношенням

$$\sigma = \frac{\lambda^3 v^2 \rho}{2\pi}. \quad (6.16)$$

Капілярні хвилі збуджуються вібратором (металевою кулькою на стержні, приєднаною до мембрани телефону T). Частота цих хвиль v задається звуковим генератором в діапазоні $\Delta v \approx (360-350)\text{Гц}$. Довжину капілярної хвилі λ визначають за допомогою мікроскопа M (рис. 6.10) з окулярним мікрометром, вимірюючи відстань l між N впадинами чи гребнями хвиль ($N = 4-6$).

При кутовому збільшенні γ окуляр-мікроскопа маємо

$$\lambda = \frac{l}{N\gamma} \quad (6.17)$$

При цьому забезпечується синхронізація стробоскопічного освітлювача (строботометр типу СТ - 5) поверхні рідини зі звуковим генератором 3Г.

Можливий варіант визначення поверхневого натягу за тангенсом кута нахилу прямолінійній залежності $\lambda^3 = f(1/\nu^2)$ при різних значеннях частоти ν звукового генератора.

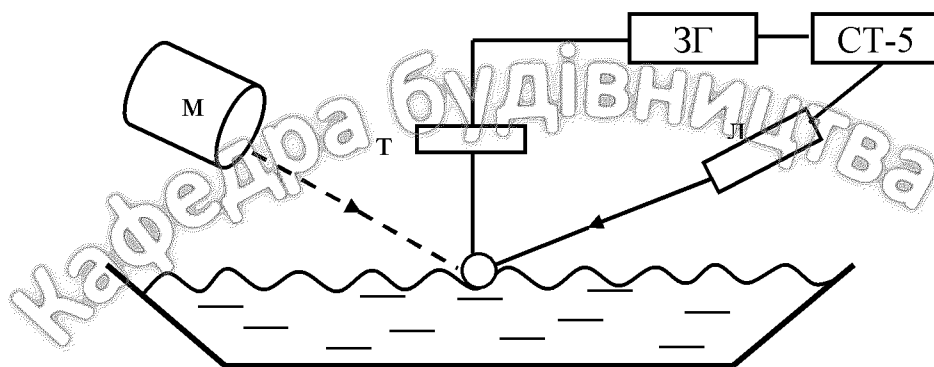


Рис. 6.10 Схема вимірювання поверхневого натягу

Контрольні запитання:

1. Як визначається поверхнева енергія? Чим вона зумовлена?
2. Як залежить коефіцієнт поверхневого натягу рідин від їх температури?
3. Як відрізняються за величиною крайового кута змочування θ змочувальні та не змочувальні рідини?
4. Чим визначається вибір певного методу визначення коефіцієнта поверхневого натягу?

7. ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

7.1. Види поляризації діелектриків та їх основні характеристики

Значна кількість дорожньо-будівельних матеріалів відноситься до ізоляторів, тобто речовин, які за нормальних умов практично не проводять електричний струм. Їх електропровідність у 10^{20} разів гірша за електропровідність провідників (металів тощо). Зумовлене це тим, що на відміну від провідників, ізолятори не мають „вільних” зарядів, здатних переміщуватися під впливом зовнішнього електричного поля з напруженістю $\vec{E}$ по всьому об’єму речовини.

У ізоляторів заряди, що входять до складу атомів чи молекул, міцно пов’язані між собою і здатні пересуватися лише в межах власної молекули, тобто на відстані $(10^{-10} - 10^{-9})$ м. Отже електронейтральна молекула за певних умов еквівалентна мікроскопічному диполу з електричним дипольним моментом

$$|\vec{P}_e|_i = ql = (10^{-29} - 10^{-30}) K_{л.м.}$$

Під впливом зовнішнього електричного поля $\vec{E}_0$ або для вакууму $\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E}_0$, де $\vec{D}$ – вектор електричного зміщення (вектор електричної індукції) відбувається поляризація ізолятора, тобто така зміна його стану, внаслідок якої він набуває електричного моменту.

Кількісною характеристикою ступені поляризації є вектор поляризації $\vec{P}_e$ (поляризованість), який визначається векторною сумою дипольних моментів $\vec{p}_{ei}$ для всіх ΔN молекул, які містяться в фізично нескінченно малому об’ємі ΔV ізолятора

$$\vec{P}_e = \frac{\sum_{i=1}^{\Delta N} \vec{p}_i}{\Delta V}. \quad (7.1)$$

При цьому величина об’єму ΔV повинна бути з одного боку настільки малою, щоб в його межах навіть неоднорідне зовнішнє поле $\vec{E}_0$ було практично однорідним, а з другого боку – достатньою для наявності значної кількості молекул ΔN .

Отже поле в ізоляторі зумовлене двома чинниками: зовнішнім полем E_0 та поляризованістю $\vec{P}_e$, тобто функцією $\vec{D} = f(\vec{E})$, яка і визначає електричні властивості ізоляторів.

Розподіл ізоляторів на діелектрики, піроелектрики та сегнетоелектрики визначається саме видом та температурною залежністю функції $\vec{D} = f(\vec{E})$.

Експериментально ця залежність $\vec{D} = f(\vec{E})$ для ізотропного ізолятора може бути зокрема визначена при його розміщенні поміж пластинами плоского конденсатора, на які подана напруга $U = E \cdot d$, де d – відстань поміж пластинами площею S (рис. 7.1). При цьому $E = \frac{U}{d}$ та $D = \frac{q}{S} = \frac{CU}{S}$, де C – ємність конденсатора.

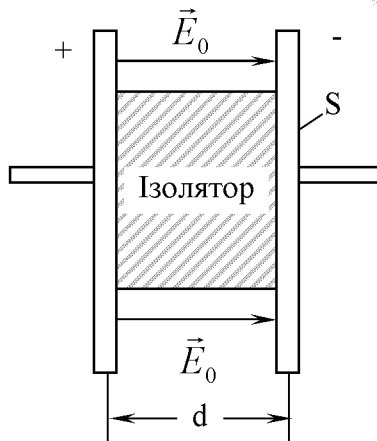


Рис. 7.1. Визначення залежності $D = f(E)$ для ізотропного ізолятора

Для переважної більшості дорожньо-будівельних матеріалів як ізоляторів ця залежність при будь-якій температурі є лінійною

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}_e = \varepsilon_0 (1 + \chi_0) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon \vec{E}, \quad (7.2)$$

оскільки лінійною є залежність поляризованості $\vec{P}_e$ від напруженості поля $\vec{E}$ в діелектрику

$$\vec{P}_e = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}, \quad (7.3)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м – електрична константа, завдяки якій χ_e – діелектрична сприйнятливості ізоляторів є безрозмірним коефіцієнтом поляризації.

Безрозмірною є діелектрична проникність ізоляторів

$$\varepsilon = \frac{E_0}{E} = 1 + \chi_e \geq 1, \quad \chi_e = \varepsilon - 1 \geq 0, \quad (7.4)$$

яка визначає у скільки разів напруженість поля E в ізоляторі менша напруженості поля E_0 у формулі.

Ізолятори для яких виконуються співвідношення (7.2) – (7.4) називаються діелектриками.

Для ізотропних діелектриків χ_e та ε – скалярні величини, для анізотропних діелектриків – тензори.

Внесення діелектрика в зовнішнє поле $E_0 = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0}$ з поверхневою

густиною σ_0 сторонніх зарядів приводить до появи внаслідок поляризації діелектрика зв'язаних зарядів на внутрішніх його гранях, які мають поверхневу густину σ і створюють усередині діелектрика поле $E' = \frac{\sigma}{\epsilon_0}$, яке за напрямом протилежне зовнішньому полю E_0 .

Отже згідно з принципом суперпозиції в діелектрику виникає результуюче макроскопічне поле (просторово усереднене по нескінченному об'єму мікрополя)

$$E = \vec{E}_0 + \vec{E}' \text{ або } E = E_0 - E' = \frac{\sigma_0}{\epsilon_0} - \frac{\sigma}{\epsilon_0}. \quad (7.5)$$

Доведемо, що поверхнева густина зв'язаних зарядів σ дорівнює за величиною нормальній компоненті $P_n = P \cos \theta$ вектора поляризації.

Загальний дипольний момент зв'язаних зарядів на відстані l один від одного в діелектрику об'ємом $V = S \cdot l$ дорівнює

$$\left| \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right| = ql = \sigma \cdot S \cdot l \quad (7.6)$$

та згідно (7.1) маємо

$$\left| \sum_{i=1}^N \vec{p}_i \right| = |\vec{P}_0| \cdot V = P_e \cdot S \cdot l. \quad (7.7)$$

Порівнюючи (7.6) та (7.7) маємо

$$\sigma = P_n = P \cdot \cos \theta. \quad (7.8)$$

Отже середнє поле E згідно (7.5) та (7.3) пов'язане з зовнішнім полем E_0 та поляризованістю діелектрика

$$E = E_0 - \frac{P_n}{\epsilon_0} \quad (7.9)$$

і враховує не тільки зовнішнє поле E_0 , але й поле всіх молекул, враховуючи разом з полем обраної молекули. Середнє поле E визначається в об'ємі, який значно перевищує розміри молекули, атома чи іона.

Локальне поле $E_{\text{лок}}$ – це поле, яке діє на окрему молекулу (атом, іон) і яке залежить від структури діелектрика, тобто від механізму (виду) поляризації.

Існують декілька видів поляризації діелектриків: поляризація електронного та іонного зміщення, пружна релаксація, дипольна (орієнтаційна), залишкова тощо. Розглянемо детальніше два найбільш поширені види поляризації діелектриків [9].

7.1.1. Деформаційна поляризація (поляризація зміщення)

Спостерігається для всіх діелектриків, але є визначальною для діелектриків з неполярними молекулами (H_2 , O_2 , CO_2 , CH_4 , CCl_4 у газовому та рідкому станах, тощо), тобто молекулами, які завдяки своїй просторовій симетрії („центри ваги” додатних та від’ємних зарядів збігаються) не мають власного дипольного моменту $\vec{p}_{ei}$ при відсутності зовнішнього поля $\vec{E}_0$.

Під дією зовнішнього поля $\vec{E}$, тобто сили $\vec{F} = q\vec{E}$ відбувається деформація неполярних молекул (поляризація електронного зміщення), зумовлена зміщенням за час $10^{-16} - 10^{-14}$ с центра ваги електронної оболочки атома (іона, молекули) відносно ядра.

Подібна поляризація (поляризація іонного зміщення) має місце і для кристалічних іонних діелектриків ($NaCl$, KCl тощо), де спостерігається пружне зміщення (за час $10^{-13} - 10^{-12}$ с) іонів відносно положення рівноваги (додатних за напрямом поля $\vec{E}_0$, від’ємних – у протилежному напрямку).

Отже у неполярних діелектриках атоми (іони, молекули) поляризуються, здобуваючи наведений дипольний електричний момент $\vec{p}_e$, величина якого пропорційна локальному полю $\vec{E}_{лок}$

$$\vec{p}_{ei} = \varepsilon_0 \cdot \alpha \cdot \vec{E}_{лок}, \quad (7.10)$$

де α – поляризованість молекули (атома, іона).

Поляризованість α неполярної молекули можна оцінити на підставі рівноваги зовнішньої сили $\vec{F} = q\vec{E}$ та квазіпружної сили $\vec{F}_{пр} = -k_{пр}\vec{l}$ в межах молекули:

$$qE = k_{пр}l, \quad \vec{l} = \frac{q}{k_{пр}}\vec{E}, \quad \vec{p}_{ei} = q\vec{l} = \frac{q^2}{k_{пр}}\vec{E}, \quad (7.11)$$

отже

$$\alpha = \frac{q^2}{k_{пр}} = \frac{(Ze)^2}{k_{пр}}$$

де $k_{пр}$ – коефіцієнт пружності, який визначається на підставі квантової теорії.

Одиницею поляризованості $\alpha \in 1\text{Ф}\cdot\text{м}^2 = 1\text{Кл} \cdot \text{м}/\text{В} = 9 \cdot 10^{15} \text{ см}^3$. Значення α для інертних газів (He, Na, Xe) становлять від $0,2 \cdot 10^{-40} \text{ Ф}\cdot\text{м}^2$ до $3,5 \cdot 10^{-40} \text{ Ф}\cdot\text{м}^2$, для CCl_4 маємо $\alpha = 10 \cdot 10^{-40} \text{ Ф}\cdot\text{м}^2$.

У випадку неполярних діелектриків, які містять N частинок (атомів, іонів чи молекул) в об'ємі V , всі наведені дипольні моменти $\vec{p}_{ei}$ (7.10) однакові за величиною. Отже вектор поляризації $\vec{P}_e$ згідно (7.1) визначається у вигляді

$$\vec{P}_e = \frac{N}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_{ei} = \frac{N}{V} \langle \vec{p}_{ei} \rangle = \frac{N}{V} \alpha \cdot \epsilon \cdot \vec{E}_{\text{лок}}, \quad (7.12)$$

де $\frac{N}{V}$ – концентрація частинок (атомів, іонів, молекул).

Для розрахунку $E_{\text{лок}}$ вибирають ізотропний діелектрик у формі еліпсоїда, який розміщують у зовнішньому електричному полі таким чином, щоб одна з осей еліпсоїда була паралельна вектору напруженості $\vec{E}_0$ цього поля.

Якщо в такому діелектрику з поляризованістю $\vec{P}_e$ уявно виділити сферичну порожнину, яка при радіусі r має елемент внутрішньої поверхні $dS = r^2 \sin \theta d\theta d\varphi$ (у сферичних координатах), тоді внутрішнє поле зв'язаних зразків з густиною σ на площі dS (поля Лоренца) в центрі сфери

$$E_{r,dS} = \frac{|\sigma| dS}{4\pi\epsilon_0 r^2} = P \cdot \cos \theta \cdot \sin \theta \cdot d\theta \cdot d\varphi, \quad (7.13)$$

де враховано співвідношення (7.8).

Поле в центрі сфери, яке створюється половиною сфери з додатнім поверхневим зарядом, дорівнює полю, яке створюється половиною сфери з від'ємним зв'язаним зарядом.

Отже внутрішнє поле (поле Лоренца)

$$\vec{E}_{\text{вн}} = 2 \left(\frac{\vec{P} \cdot \cos^2 \theta \cdot \sin \theta}{4\pi\epsilon_0} \right) \cdot \int_0^{\pi/2} d\theta \int_0^{2\pi} dx = \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}, \quad (7.14)$$

де складова поля (7.13) вздовж полярної осі, тобто та, що співпадає за напрямком з вектором $\vec{P}$, дорівнює $E_r \cos \theta$.

Для неполярних газів, рідин та кубічних іонних кристалів локальне поле

$$\vec{E}_{\text{лок}} = \vec{E} + \vec{E}_{\text{вн}} = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3\epsilon_0}, \quad (7.15)$$

де $\vec{E}$ – середнє поле, яке пов'язане з зовнішнім $\vec{E}_0$ співвідношенням (7.9).

Оскільки згідно (7.3) для більшості діелектриків P пропорційно E маємо для однорідного зовнішнього поля E_0 з врахуванням (7.9), (7.12) та (7.15) дипольний момент одиниці об'єму неполярного діелектрику

$$\vec{P} = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}} \epsilon_0 \vec{E} = \chi_e \epsilon_0 \vec{E}. \quad (7.16)$$

Отже діелектрична сприйнятливість неполярних діелектриків

$$\chi_e = \frac{n\alpha}{1 - \frac{n\alpha}{3}}, \quad (7.17)$$

а їх діелектрична проникність $\epsilon = 1 + \chi_e$ задовольняє рівнянню Клаузіуса – Моссоті

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} = \frac{1}{3} \alpha n = \frac{\alpha N}{3V} \quad (7.18)$$

або

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon - 2} \frac{\mu}{\rho} = \frac{1}{3} \alpha N_A, \quad (7.19)$$

де $\mu = mN_A$ – маса кіломолю діелектрика з густиною $\rho = \frac{mN}{V}$;

N_A – число Авогадро.

7.1.2. Орієнтаційна або дипольна поляризація

Цей вид поляризації властивий полярним діелектрикам (CO , NH_3 , вода H_2O , соляна кислота HCl , бензол C_6H_6 тощо), молекули яких просторово несиметричні („центри ваги” зарядів протилежного знаку не збігаються), внаслідок чого вони мають власний дипольний електричний момент $\vec{p} = q\vec{l}$.

Якщо зовнішнє поле однорідне $\vec{E} = \text{const}$, то на кожен з цих елементарних диполів $\vec{p}_e$ діє пар сил $\vec{F}_+ = q_+ \vec{E}$ та $\vec{F}_- = q_- \vec{E}$, тобто обертальний момент

$$M = [\vec{r}_+ \vec{F}_+] + [\vec{r}_- \vec{F}_-] = q[\vec{l}, \vec{E}] = [\vec{p}_e \vec{E}], \quad (7.20)$$

який за величиною дорівнює

$$|\vec{M}| = qlE \sin \beta = pE \sin \beta.$$

Цей момент пари сили змінює орієнтацію кожного з мікроскопічних диполів $\vec{p}_i$ таким чином, щоб дипольний $\vec{p}$ зорієнтувався уздовж поля ($\vec{p} \uparrow \vec{E}, \beta = 0$), тобто зайняв положення стійкої рівноваги (рис. 7.2).

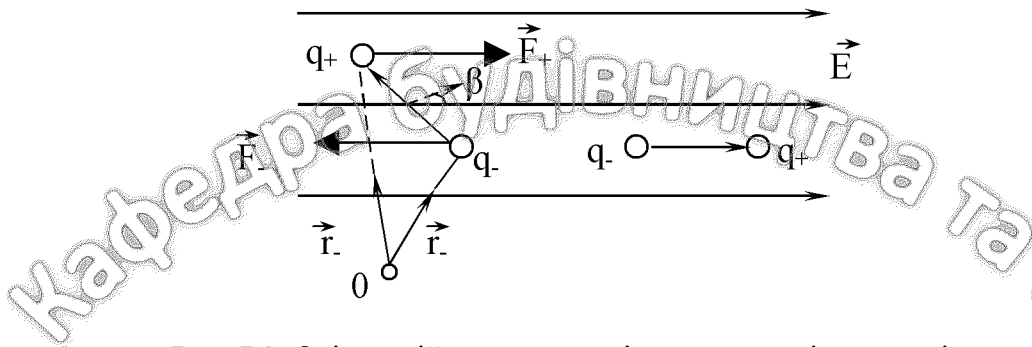


Рис. 7.2. Орієнтаційна поляризація полярних діелектриків

Дійсно при повороті диполя $\vec{p}_e$ на кут α змінюється його потенціальна енергія

$$\Delta W_n = \Delta A = \int_0^\beta M d\beta = -pE \cos\beta \Big|_0^\beta = pE(1 - \cos\beta). \quad (7.21)$$

Отже енергія диполя в зовнішньому полі

$$W_n = -\vec{p}_n \vec{E} = -p_e E \cos(\vec{p}_e \vec{E})$$

приймає мінімальне значення саме у положенні рівноваги.

Зміні орієнтації диполів заважає тепловий рух з енергією для кожного диполя порядку κT , де T – температура діелектрика. В результаті досягається часткова орієнтація N полярних моментів з дипольми $\vec{p}_i$, тобто результуючий електричний момент $\vec{P}_e$ (вектор поляризації) діелектрика з об'ємом V буде відрізнятися від нуля і буде орієнтований в напрямку зовнішнього поля $\vec{E}_0$.

Вплив теплового руху на орієнтаційну поляризованість діелектриків з полярними молекулами визначається методами статистичної фізики, зокрема розподілом Больцмана. В сферичних координатах енергія W_n диполя в зовнішньому полі $\vec{E} = \{0, 0, E_z\}$ залежить виключно від кута θ , тобто

$$W_n = -pE \cos\theta,$$

а поляризованість P_z в напрямку поля

$$P_e = \frac{1}{N} \left(\sum_i^N p_i \right) z = \frac{N}{V} p_e \langle \cos\theta \rangle = \frac{N}{V} p_e L(x), \quad (7.22)$$

де середнє значення $\langle \cos\theta \rangle$ визначається функцією Ланжевена

$L(x) = Cthx - \frac{1}{x}$, графік якої наведено на рис. 7.3.

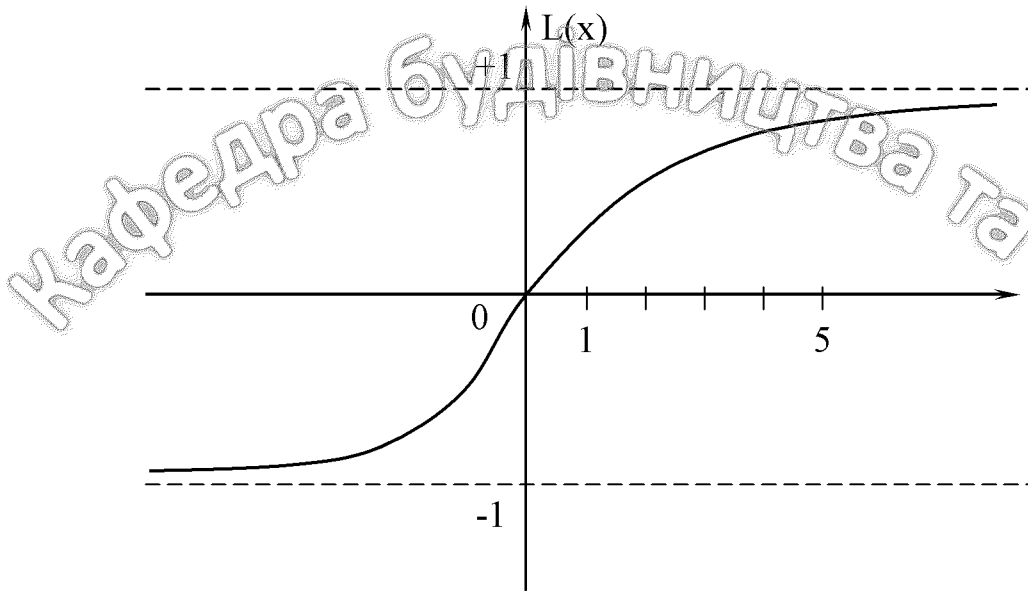


Рис. 7.3. Графік функції Ланжевена $L(x)$

При $x = \frac{p_e E}{kT} \ll 1$ маємо

$$L(x) = \frac{x}{3} \approx \frac{1}{3} \frac{p_e E}{kT},$$

тобто середнє значення проекції електричного дипольного моменту $\langle p_e \cos \theta \rangle$ полярної молекули, що знаходиться в електричному полі, на напрямок цього поля визначається у вигляді

$$\langle p \cos \theta \rangle = \frac{p^2 E_{\text{лок}}}{3kT}.$$

Отже при дуже низьких температурах T (близьких до кімнатної) та у не сильних електричних полях $\vec{E}$

$$P_z = x \varepsilon_0 \vec{E}_{\text{лок}} = \frac{N}{V} \langle p_e \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} \frac{p_e^2 \varepsilon_0}{3kT} E_{\text{лок}}, \quad (7.23)$$

тобто електрична сприйнятливість χ_e полярних орієнтаційних діелектриків та їх діелектрична проникність $\varepsilon = 1 + \chi_e$ обернено пропорційні температурі T таких діелектриків.

Зокрема діелектрична проникність полярних діелектриків у рідкому стані (без домішок) змінюється в інтервалі температур від 0 °С до 50 °С таким чином: для ацетону ϵ зменшується від 23,5 до 18,7; для води – відповідно спостерігається зменшення ϵ від 87,83 до 69,73.

Для неполярних діелектриків величина χ_e , а отже і ϵ , не залежать від температури T при досить значній її зміні ΔT .

Діелектричні сприйнятливості χ_e та проникність ϵ визначаються типом діелектрика (його густиною ρ та внутрішньою структурою). Чисельне значення $\epsilon = 1 + \chi_e$ діелектриків різного типу у газоподібному, рідкому та твердому станах наведено в табл. 7.1. Для газів $\epsilon \approx 1$, тобто $\chi_e \ll 1$, оскільки гази мають виключно поляризацію електронного зміщення.

В іонних кубічних кристалах NaCl, KCl тощо на електронну поляризацію накладається більш суттєва поляризація іонного зміщення і діелектрична проникність досягає значень $\epsilon \approx 10$. У діелектриків з полярними молекулами на поляризацію електронного зміщення накладається орієнтаційна теплова поляризація, завдяки якій діелектрична проникність полярних рідин досягає $\epsilon \approx 100$, а дипольних кристалів - $\epsilon \approx 300$.

Таблиця 7.1

Діелектрична проникність ϵ речовин (при 20 °С)

Речовина	$\epsilon = 1 + \chi_e$	Речовина	$\epsilon = 1 + \chi_e$
Гази		Тверді тіла	
Азот	1,00060	Гума (м'яка)	2,6 – 3,0
Водень	1,00027	Дерево	2,2 – 5,0
Вуглекислий газ	1,00096	Ебоніт	2,5 – 4,0
Кисень	1,00055	Ескапон	2,7 – 3,0
Пара води	1,00078	Каніфоль	3,0 – 3,5
Повітря	1,00058	Капрон	3,6 – 5,0
Рідини		Каучук	2,5 – 3,0
Ацетон	21,4	Кераміка спеціальна	до 10000
Бензин	1,9 – 2,0	Мармур	8 – 10,0
Бензол	2,2 – 2,3	Парафін	2,2 – 2,3
Вазелін	2,2	Плексиглас	3,0 – 3,6
Вода	81	Поліхлорвініл	3,0 – 5,0
Гас	2,1	Пертинакс	4,0 – 6,0
Гліцерин	39,1	Поліетилен	2,2 – 2,4
Етиловий ефір	4,4	Пресшпан	3-4
Етиловий спирт	25,0	Скло	5,0 – 10,0
Масло касторове	4,5 – 4,8	Слюда	4,0 – 10,0
Масло машинне	2,1 – 2,4	Текстоліт	7
Метилловий спирт	33,5	Титанат барія	1200
Скипидар	2,2	Тіконд	26-80
Чотирьох хлористий вуглець	2,24	Шифер	6-7
Тверді тіла		Шеллак	3,5 – 4,0

Продовження табл. 7.1

Речовина	$\varepsilon = 1 + \chi_e$	Речовина	$\varepsilon = 1 + \chi_e$
Бакеліт	4 – 4,6	Шовк натур	4-5
Бітум	2,6 – 3,3	Фарфор (електротехнічний)	6,0 – 6,5
Вініпласт	4,1	Янтар	2,7 – 2,9
Вощина (бджолина)	2,8 – 2,9		
Гетинакс	3,5 – 6,5		

В той же час для бітумів, які є аморфними слабо полярними речовинами діелектрична проникність значно менше і становить $\varepsilon = 2,5 - 3,3$ в залежності від виду бітумів, тобто штучні (нафтові) чи природні (асфальти) [13].

Переважає більшість дорожньо-будівельних матеріалів являє собою суміш складових з різними діелектричними проникностями ε_i . За умови незначної різниці в значеннях ε_i для цих складових діелектричну проникність ε такої суміші, тобто складного анізотропного твердого діелектрика, визначають у першому наближенні на підставі логарифмічного закону змішування;

$$\ln \varepsilon = \sum_{i=1}^N \theta_i \varepsilon_i^K = \theta_1 \varepsilon_1^K + \theta_2 \varepsilon_2^K + \dots, \quad (7.24)$$

де ε - діелектрична проникність суміші;

ε_i - діелектрична проникність окремої складової;

θ_i - об'ємні концентрації складових (компонент) суміші, які задовольняють

умові $\sum_{i=1}^n \theta_i = 1$.

κ - стала, яка залежить від розподілу складових і приймає значення від $\kappa = -1$ (при послідовному вмиканні компонент) до $\kappa = +1$ (при паралельному вмиканні)

Не важко довести, що наведений логарифмічний закон змішування може бути використаний для визначення не тільки електричних властивостей суміші, але й теплових (теплопровідність χ), оптичних (показник заломлення n) тощо.

7.2. Визначення електричної сприйнятливості рідких діелектриків методом неоднорідного поля

У неоднорідному електричному полі $\vec{E} \neq \text{const}$ (рис. 7.4) на діелектрик діє сила, яка втягує його в напрямку зростання поля $\vec{E}$. Ця сила є

результуючою всіх відповідних сил $\vec{F}_i$ прикладених до окремих молекулярних диполів.

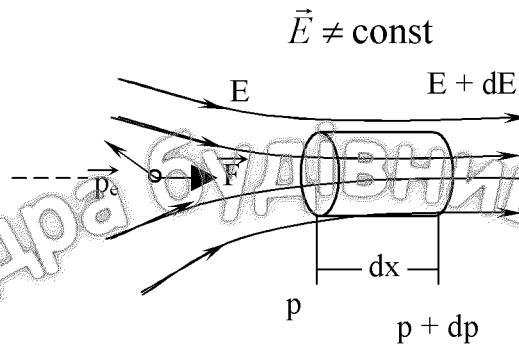


Рис. 7.4. Діелектрик в неоднорідному електричному полі

У діелектриків з неполярними молекулами відбувається лише переміщення диполу $\vec{p}_e$ в просторі, а для діелектриків з полярними молекулами одночасна зміна орієнтації кожного з диполів та його переміщення завдяки силі

$$\vec{F} = q\Delta\vec{E} = ql \frac{\Delta\vec{E}}{e} = p_e \frac{\partial\vec{E}}{\partial e}. \quad (7.25)$$

Знак часткової похідної означає, що ця похідна береться лише по одному напрямку, а саме напрямку $\vec{l}$ або $\vec{p}$. Проекція цієї сили F_x на вісь x, яка співпадає з напрямком найбільш інтенсивного зростання величини E (рис. 7.4) дорівнює

$$F_{xi} = p_e \frac{\partial E_x}{\partial x}.$$

Саме ця сила викликає зміну тисків на торці циліндричного газоподібного або рідкого діелектрика з об'ємом $dV = S \cdot dx$, при його внесенні в неоднорідне електричне поле.

Визначимо зміну тиску $dP = (P + dP) - P$ на торці цього циліндру площею S , не враховуючи дію сили тяжіння, оскільки торці циліндру знаходяться на одній висоті.

За умови рівноваги сума проекцій на вісь x всіх сил прикладених до циліндричного діелектрика дорівнює нулю:

$$PS + \frac{N}{dV} S \cdot dx \cdot F_{xi} - (P + dP)S = 0, \quad (7.26)$$

де $\frac{N}{dV} S \cdot dx$ – кількість молекул в об'ємі dV ;

$F_{xi} = p_{xi} \frac{dE}{dx}$ – рівнодіюча сил, прикладених до кожного з N молекулярних диполів p_e .
Отже

$$\frac{N}{V} F_{xi} dx = n \cdot p_{ei} \frac{\partial E}{\partial x} dx = P_e \cdot dE = \chi_e \varepsilon_0 E \cdot dE, \quad (7.27)$$

оскільки

$$\vec{P}_e = \frac{N}{V} \sum \vec{p}_{ei} = n \langle \vec{p}_{ei} \rangle = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E}.$$

На підставі (7.26) та (7.27) знаходимо перепад тисків на торці циліндричного діелектрика довжиною dx у вигляді

$$dP = \chi_e \varepsilon_0 E dE, \quad (7.28)$$

зумовлений зміною напруженості поля від E до $E + dE$.

Отже після інтегрування (7.28) від точки, яка знаходиться поза полем ($E = 0$, тиск P_0) до точки, де поле $E \gg 0$, а тиск P маємо

$$\Delta P = P - P_0 = \int_0^E \chi_e \varepsilon_0 E dE = \frac{1}{2} \chi_e \varepsilon_0 E^2. \quad (7.29)$$

Плоский вертикальний конденсатор частково занурюється у рідкий діелектрик. Внаслідок капілярності при малій відстані між пластинами ($d \leq 10^{-3}$ м) рідина піднімається на деяку висоту відносно її рівня в широкій посудині.

Якщо на конденсатор подана від високовольтного випрямляча BCB (рис. 7.5) висока напруга $U \approx 10^3$ В, то поміж пластинами виникає електричне поле з напруженістю $E = \frac{U}{d}$ і внаслідок додатного тиску ΔP (7.29) рідкий діелектрик піднімається на висоту h , яка визначається формулою

$$h = \frac{\chi_e \varepsilon_0}{2\rho g} \left(\frac{U}{d} \right)^2, \quad (7.30)$$

оскільки

$$\rho g h = \frac{1}{2} \chi_e \varepsilon_0 E^2,$$

де ρ – густина рідкого діелектрика, $g = 9,85$ м/с².

Висота підйома рідини h , як і відстань поміж пластинами d , вимірюється катетометром (мікроскопом з лічильною шкалою на спеціальному штативі).

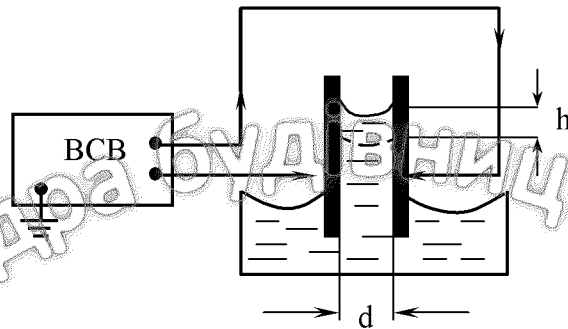


Рис. 7.5. Визначення параметрів рідких діелектриків методом неоднорідного поля

При різних значеннях напруги U визначається висота втягування діелектрика h в електричне поле. По графіку лінійної залежності $h = f(U^2)$ визначається кутовий коефіцієнт (тангенс кута нахилу прямої)

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{\chi_0 \varepsilon_0}{2 \rho g d^2}, \quad (7.31)$$

тобто значення діелектричної сприйнятливості χ_e та діелектричної проникності $\varepsilon = 1 + \chi_e$ досліджуваного рідкого діелектрика з оцінкою абсолютної та відносної похибок вимірювання.

7.3. Визначення діелектричної проникності твердих діелектриків

Різниця потенціалів (напруга) U на пластинах плоского конденсатора з повітряним проміжком d поміж ними

$$U = Ed = \frac{D}{\varepsilon_n \varepsilon_0} d. \quad (7.32)$$

Враховуючи, що діелектрична проникність повітря (табл. 8) $\varepsilon_n = 1,00058 \approx 1$ маємо

$$U = U_0 \approx E_0 d = \frac{D}{\varepsilon_0} d, \quad (7.33)$$

де $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м;

D – індукція електричного поля;

E_0 – напруженість електричного поля у вакуумі ($\varepsilon = 1$).

Якщо поміж пластинами конденсатора розмістити твердий листовий діелектрик з проникністю ε_x та товщиною $l_x < d$, то поверхнева густина

зарядів σ та напруженість електричного поля E_0 в незаповненій частині повітряного проміжка ($d - l$) залишаться незмінними, а різниця потенціалів поміж пластинами U зменшиться у порівнянні з U_0 ($U < U_0$) і стане рівною

$$U = E_0(d - l) + El_x = \frac{D}{\epsilon_0}(d - l_x) + \frac{D}{\epsilon_x \epsilon_0} l_x, \quad (7.34)$$

де E – напруженість електричного поля всередині діелектрика.

Враховуючи (7.33) маємо

$$U = \frac{U_0}{d}(d - l) + \frac{U_0 l}{\epsilon_x d},$$

звідки формула для експериментального визначення діелектричної проникності ϵ_x будь-якого твердого діелектрика

$$\epsilon_x = \frac{\epsilon_n}{1 - \left(1 - \frac{U}{U_0}\right) \frac{d}{l_x}} \approx \frac{1}{1 - \left(1 - \frac{U}{U_0}\right) \frac{d}{l_x}}. \quad (7.35)$$

Плоский конденсатор заряджають від випрямляча В (рис. 7.6) через перемикач П в положенні I. Напруги U_0 та U (при внесенні діелектрика) вимірюються електростатичним вольтметром ЕВ (перемикач П в положенні II), вхідна ємність якого значно менша ємності конденсатора і не дає внесок в похибку вимірювання.

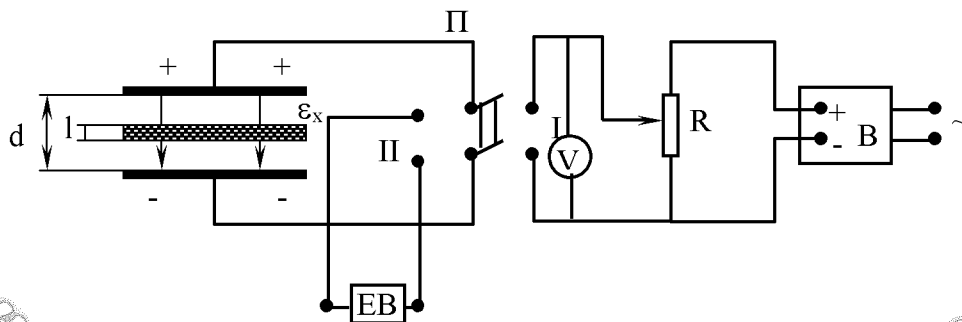


Рис. 7.6. Схема визначення діелектричної проникності твердих діелектриків

7.4. Визначення діелектричної проникності діелектриків за зміною ємності конденсатора

Попередні два методи визначення діелектричної сприйнятливості χ_e та діелектричної проникності $\epsilon = 1 + \chi_e$ однорідних діелектриків застосовувалися

за умови, що рідкий чи твердий діелектрик частково заповнює простір поміж обкладинками плоского конденсатора (див. рис. 7.5 та 7.6).

Якщо ж однорідний діелектрик з діелектричною проникністю $\epsilon_x > 1$ повністю заповнює простір поміж обкладинками будь-якого конденсатора (плоского, циліндричного, сферичного), то різниця потенціалів U поміж обкладинками (при незмінному значенні заряду q на обкладинках) буде в ϵ_x разів менша U_0 , тобто різниця потенціалів при відсутності діелектрика.

Отже ємність конденсатора C_x лише за умови повного заповнення його діелектриком (без врахування крайових ефектів) збільшиться в ϵ разів:

$$C_x = \frac{q}{U} = \frac{q}{\frac{U_0}{\epsilon}} = \epsilon \frac{q}{U_0} = \epsilon C_0, \quad (7.36)$$

тобто

$$\epsilon_x = \frac{C_x}{C_0}, \quad (7.37)$$

де C_0 – ємність конденсатора при відсутності діелектрика ($\epsilon = 1$).

Таке визначення ϵ зводиться до вимірювання відношення ємності C_x з діелектриком до ємності C_0 без діелектрика.

З цією метою можна скористуватися мостовою схемою (рис. 7.7), за якою з'єднані C_x і C_0 та безіндукційні штепсельні магазини опорів R та R_2 (типу Р-33). На мостову схему подається змінний струм низької частоти від генератора ГЗ (типу ГЗ-18 або ЗГ-10). Підбором C_0 (повітряний конденсатор змінної ємності з проградуєваною шкалою) та значень R_1 і R_2 (магазини опору) досягається рівновага моста

$$\frac{C_x}{C_0} = \frac{R_1}{R_2}, \quad (7.38)$$

при якій струм через мікроамперметр постійного струму не протікає. Мікроамперметр A входить до індикаторної частини мостової схеми поряд з двонапівперіодним випрямлячем на напівпровідникових діодах $D_1 - D_4$.

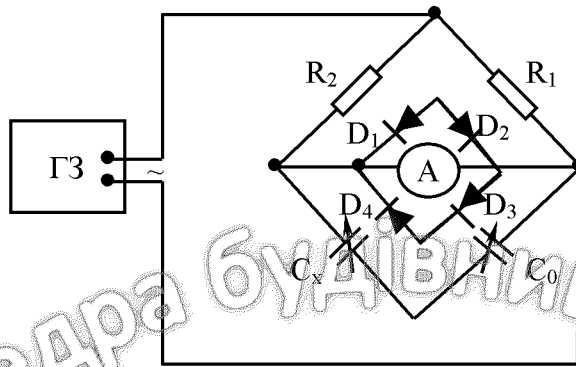


Рис. 7.7. Мостова схема визначення проникності діелектриків

Для експериментального визначення діелектричної проникності ϵ діелектрика за формулою (7.37) може бути використаний і резонансний метод (рис. 7.8).

При цьому від генератора гармонічних коливань ГЗ (типу ГЗ-18 або ЗГ-10) підводиться змінна напруга з частотою ω до послідовного коливального контуру, який складається з магазину індуктивностей L (типу Р-356), магазину опорів (типу Р-33) з невеликим значенням активного опору R та конденсатора з ємністю C_0 (без діелектрика) або такого ж конденсатора з ємністю C_x (повністю заповненого досліджуваним діелектриком).

Вмикаючи спочатку конденсатор C_0 з повітряним (вакуумним) діелектриком за максимумом спаду напруги на резисторі R , яка пропорційна силі струму в контурі і спостерігається на екрані осцилографа ЕО (типу С1-15), фіксують за допомогою частотоміра резонансну частоту

$$\omega_0 = \frac{2\pi}{T_0} = 2\pi\nu_0 = \frac{1}{\sqrt{LC_0}} \quad (\text{рис. 7.8}).$$

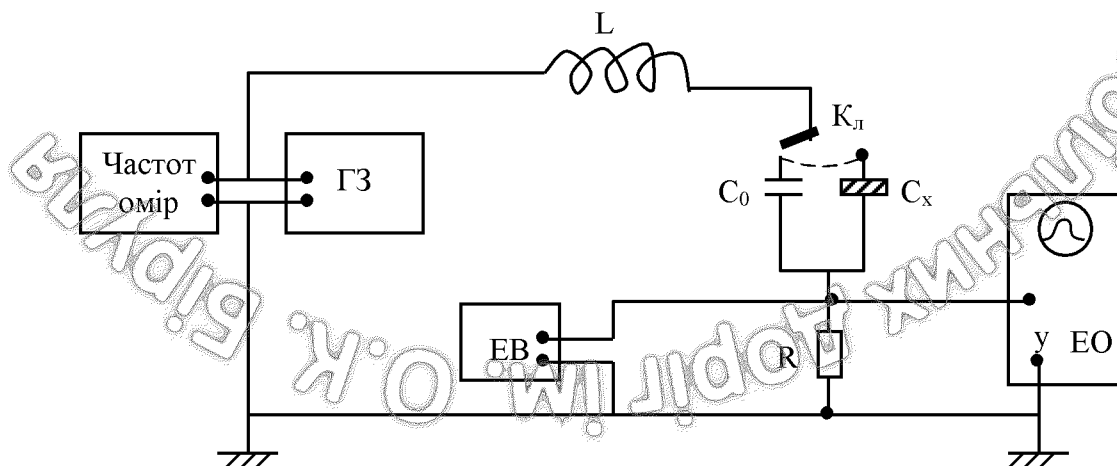


Рис. 7.8. Резонансний метод визначення діелектричних параметрів речовини

Аналогічним чином визначається резонанс та резонансна частота $\omega_x = \frac{1}{\sqrt{LC_x}}$ і при наявності конденсатора C_x з досліджуваним діелектриком.

Діелектрична проникність діелектрика визначається згідно (7.37) за такою формулою

$$\epsilon_x = \frac{C_x}{C_0} = \frac{\omega_0^2}{\omega_x^2} = \left(\frac{v_0}{v_x} \right)^2. \quad (7.39)$$

Можна визначити і тангенс кута діелектричних втрат

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{W_{\text{вт}}}{W_{\text{max}}} = \left(\frac{1}{Q_x} - \frac{1}{Q_0} \right), \quad (7.40)$$

де $W_{\text{вт}}$ – енергія, яка перетворюється в теплоту в одиниці об'єму за одиницю часу;

W_{max} – максимальна густина енергії електричного поля, яка загасається в діелектрику за одиницю часу;

Q_0 – добротність контуру з досліджуванним діелектриком ($\epsilon = 1$);

Q_x – добротність контуру з досліджуванним діелектриком ($\epsilon_x > 1$).

У випадку слабого загасання $\beta^2 = \frac{R^2}{2L} \ll \omega_0^2$ добротність кожного з контурів визначається відношенням резонансної частоти ω_0 до ширини $\Delta\omega$ відповідної резонансної кривої (рис. 7.9) на „висоті”, яка дорівнює 0,7 від максимальної „висоти” при резонансі

$$Q = \frac{\omega_0}{\Delta\omega}. \quad (7.41)$$

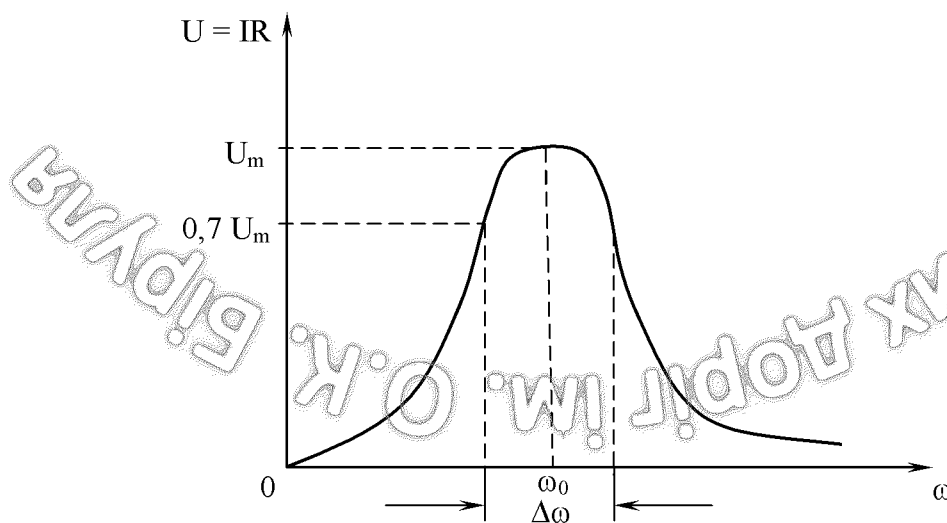


Рис. 7.9. Резонансна крива при наявності слабого загасання

7.5. Визначення діелектричних параметрів ґрунтів за допомогою хвильоводів

Широкого розповсюдження набуло визначення електричних параметрів ґрунтів різного складу (піщаних та глинистих) методом короткого замикання за допомогою вимірювальних хвильоводів в міліметровому ($\lambda = 0,8$ см) та сантиметровому діапазоні електромагнітних хвиль.

Електромагнітні хвилі від генератора Г (клістрон або магнетрон) розповсюджуються всередині прямокутного хвильоводу відповідних розмірів вздовж його довжини і відбиваються від короткозамкненого рухомого поршня П на його кінці (рис. 7.10).

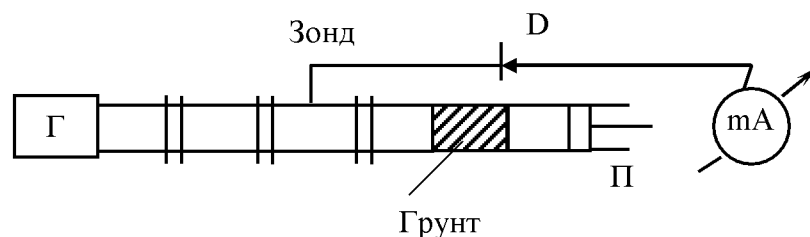


Рис. 7.10. Хвильоводний метод визначення діелектричних параметрів ґрунтів

В хвильоводі утворюється стояча електромагнітна хвиля, наявність, якої фіксується по величині струму (відхилення стрілки) мікроамперметра, який через кристалічний детектор D приєднаний до рухомого зонду (антени).

Показання мікроамперметра при переміщенні зонда (через 1-2 мм вздовж прорізу у широкій його стінці) пропорційні амплітуді напруженості електричного поля всередині хвильоводу в кожній з його точок (вздовж довжини x).

Отже по графіку $I = f(x)$ або $E = f(x)$ можна визначити довжину λ_0 електромагнітної хвилі у повітрі ($\epsilon \approx 1$) або вакуумі ($\epsilon = 1$), тобто при відсутності матеріального середовища

$$\lambda_0 = cT = \frac{T}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = \frac{c}{v}, \quad (7.42)$$

де $c = \frac{T}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0}} = 3 \cdot 10^8$ м/с – швидкість електромагнітних хвиль у вакуумі;

$v = \frac{1}{T}$ – частота коливань, яка задається відповідним генератором і залишається незмінною як у вакуумі, так і при наявності речовини в хвильоводі.

Якщо ж хвильовод заповнити речовиною з діелектричною проникністю $\epsilon > 1$ та магнітною проникністю $\mu \neq 1$, то швидкість v електромагнітних хвиль зменшується у порівнянні з швидкістю у вакуумі

$$v = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0 \mu_0 \epsilon \mu}} = \frac{c}{\sqrt{\epsilon \mu}}. \quad (7.43)$$

Для діелектриків $\epsilon > 1$, а $\mu = 1$ (окрім ґрунтів з феромагнітними домішками).

При наявності такого діелектрика в хвильоводі зменшується швидкість і довжина хвилі λ згідно формули

$$v = \frac{c}{\sqrt{\epsilon}}, \quad \lambda = \frac{v}{\nu} = \frac{cT}{\sqrt{\epsilon}} = \frac{\lambda_0}{\sqrt{\epsilon}}. \quad (7.44)$$

Отже якщо ввести в хвильовід діелектрик (ґрунт тощо) і по графіку $I = f(x)$ визначити довжину хвилі λ то діелектричну проникність діелектрика можна знайти за формулою

$$\epsilon = \left(\frac{\lambda_0}{\lambda} \right)^2, \quad (7.45)$$

яка для ґрунтів залежить не тільки від їх структури, але й від значення їх вологості [10].

Недоліком розглянутого метода вимірювання діелектричної проникності ϵ та вологості ґрунтів є труднощі досягнення однорідної за густиною набивки ґрунту в хвильоводі, зокрема у випадку пластичних ґрунтів з вологістю вищою 10-15 %. Свою похибку вносить і підсихання ґрунтів у хвильоводі за час, необхідний для вимірювання.

Зв'язок поміж показником заломлення $n = \frac{c}{v} = \sqrt{\epsilon \mu}$ та діелектричною проникністю ϵ речовини визначається для діелектриків ($\mu = 1$) формулою Максвелла.

$$n = \sqrt{\epsilon} \quad \text{або} \quad n^2 = \epsilon. \quad (7.46)$$

Деякі результати експериментальної перевірки цієї формули (теорії Максвелла) наведені в таблиці 7.2 для діелектриків в різних агрегатних станах (газ, рідина, тверде тіло) та з різними структурами або механізмами поляризації [11, 12].

Всі показники заломлення n наведені для жовтого монохроматичного світла з частотою $\nu \approx 5,1 \cdot 10^{14}$ Гц. Значення діелектричної проникності ϵ вимірювалися в широкому частотному інтервалі видимого спектра та прилеглих до нього ділянок інфрачервоного та ультрафіолетового випромінювання (при цьому значення частоти ν в таблиці 7.2 не уточнюється).

Таблиця 7.2

Експериментальна перевірка залежності $n = \sqrt{\varepsilon}$

Діелектрик	n	n ²	ε	ν, Гц
Повітря	1,000292	1,000584	1,000576	-
Бензол	1,50	2,25	2,2836	-
Парафін (рідкий)	1,48	2,19	2,2	-
Алмаз	2,4195	5,855	5,68	-
Кварц плавлений	1,4587	2,129	3,80	-
Кам'яна сіль	1,5412	2,374	6,0	-
Скло, крон	1,5097	2,280	5,3	-
Скло, флінт	1,7004	2,890	6,9	-
Крига (-5 °С)	1,31	1,716	75	0
			25	10 ⁴
			5	5 · 10 ⁴
Вода (+20 °С)	1,333	1,773	80	20 · 10 ⁹
			44	1,9 · 10 ¹⁰
Водяна пара	1,000252	1,0005	1,00060	3 · 10 ¹⁰

Для всіх газів (повітря, водяна пара тощо), рідин та твердих діелектриків з ковалентними зв'язками поміж атомами (бензол, парафін, алмаз тощо) співвідношення $n^2 = \varepsilon$ виконується з задовільною точністю.

Значно гірше виконується це співвідношення для діелектриків з іонною кристалічною решіткою (кварц, сіль, скло), де відбувається поляризація іонного зміщення.

Особливо значна різниця поміж n^2 та ε спостерігається для діелектриків з полярними молекулами (крига, вода), в тому випадку, коли значення ε вимірювалася на частотах відносно малих ($\nu = 0\text{--}10^{10}$ Гц) у порівнянні з частотою видимого світла $\nu = (10^{14} - 10^{15})$ Гц.

Якщо показник заломлення n в оптичному діапазоні практично не відрізняється у діелектриків з неполярними та полярними молекулами (таблиця 7.2), то діелектрична проникність ε полярних діелектриків з орієнтаційною поляризованістю зменшується: а) для криги в 15 разів при збільшенні частоти зовнішнього поля від нуля $\nu = 0$ (статичне поле) до $\nu = 5 \cdot 10^4$ Гц; б) для води майже вдвічі при збільшенні частоти від $\nu_1 \leq 10^9$ Гц до $\nu_2 = 1,9 \cdot 10^{10}$ Гц.

Зумовлене це тим, що у полях високої частоти $\nu = (10^4 \div 10^{10})$ Гц молекулярні диполі $\vec{p}_{ei} = q\vec{e}$ полярних молекул не встигають повернутися вздовж поля $E = E_0 \cos(2\pi\nu t \pm kx)$, тобто ступінь орієнтації цих диполів, вектор поляризованості згідно (7.1) та (7.3)

$$\vec{P} = \chi_e \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon - 1) \varepsilon_0 \vec{E} = \frac{\sum \vec{p}_a}{V} = \frac{N}{V} \langle \vec{p}_{ei} \rangle,$$

а також діелектричні сприйнятливість χ_e та проникність ϵ зменшуються.

Отже орієнтаційний механізм поляризації діелектриків з полярними молекулами має місце лише в статичному зовнішньому полі (див. 7.2 та 7.3) або у змінних полях з відносно малою частотою (див. 7.4).

7.6. Визначення параметрів прозорих діелектриків в оптичному діапазоні

В оптичному діапазоні частот $\Delta\nu = (10^{14} \div 10^{15})$ Гц або $\Delta\lambda \approx (0,38 \div 0,76) \cdot 10^{-6}$ м структура діелектриків (полярні молекули чи неполярні) або тип зв'язку (іонного чи ковалентного) поміж частинками кристалів чи рідини ніяким чином не впливають на механізм поляризації діелектриків, оскільки в цьому діапазоні поляризація діелектрика відбувається виключно завдяки електронному зміщенню (деформації електронної оболонки атомів речовини).

В межах класичної електронної теорії Г.А. Лоренца з'ясуємо механізм поляризації атома чи молекули діелектрика в електромагнітному полі світлової хвилі, яка розповсюджується вздовж осі x (рис. 7.11), тобто електрична компонента цієї хвилі змінюється за законом

$$E_y = E_0 \cos(\omega t - kx).$$

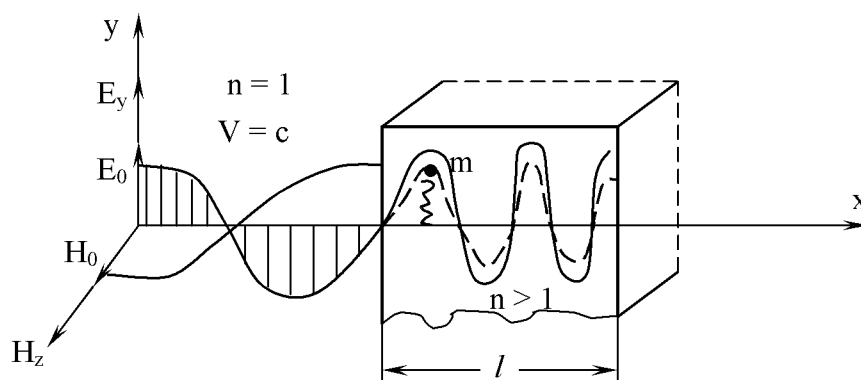


Рис. 7.11. Взаємодія електромагнітного поля з діелектриком

Під дією зовнішньої електричної сили $F_0 = qE = qE_0 \cos(\omega t - kx)$ електрони в атомах діелектрика ($n = \sqrt{\epsilon} > 1$) здійснюють вимушені коливання вздовж осі y :

$$m_0 a_y = -m_0 \omega_0^2 y - e E_0 \cos \omega t, \quad (7.47)$$

де $e_0 m$ – заряд та маса електронів;

ω – частота зовнішньої світлової хвилі ($\omega \approx 10^{15}$ 1/с);

$\omega_{0e} = \sqrt{\frac{k_{np}}{m_e}} \approx (10^{14} - 10^{15})$ 1/с – частота власних пружних коливань електронів.

Впливом магнітної складової $H_z = H_0 \cos(\omega t - kx)$, синфазної з електричною ($\sqrt{\epsilon\epsilon_0} E_0 = \sqrt{\mu\mu_0} H_0$) можна знехтувати, оскільки

$$\frac{F_u}{F_e} = \frac{q \cdot u \cdot \mu\mu_0 H_0}{gE} = \frac{u}{c} \ll 1, \text{ де } u = 10^5 \text{ м/с} - \text{швидкість валентних електронів,}$$

$$c = \frac{1}{\sqrt{\epsilon_0\mu_0}} = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с.}$$

Отже на відстані x в глибині діелектрика (без врахування втрат на поглинання) маємо наведений зовнішнім полем дипольний момент атома чи молекули

$$p_{ei} = ey = \frac{eF_{\max}}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos(\omega t - kx) = \frac{e^2 E_0}{m(\omega_0^2 - \omega^2)} \cos(\omega t - kx). \quad (7.48)$$

Отже поляризованість молекули згідно (7.10) та (7.48)

$$\alpha = \frac{p_e}{\epsilon_0 E} = \frac{e^2}{m\epsilon_0(\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (7.49)$$

а діелектрична проникність $\epsilon = n^2$ діелектрика згідно буде визначатися співвідношенням

$$\epsilon = n^2 = 1 + \frac{N}{V} \alpha = 1 + \frac{N}{V} \frac{e^2}{m_e \epsilon_0 (\omega_0^2 - \omega^2)}, \quad (7.50)$$

де електрична сприйнятливість діелектрика при електронному зміщенні

$$\chi_e = \epsilon - 1 = n^2 - 1 = \frac{N}{V} \frac{e^2}{\epsilon_0 m_e (\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (7.51)$$

Для газів $\chi_e = \frac{N}{V} \alpha \ll 1$, тобто $(n^2 - 1) = (n - 1)(n + 1) = \chi_e$. Тому для газів маємо

$$n = 1 + \frac{1}{2} \chi_e = 1 + \frac{e^2 N}{2V \cdot \epsilon_0 m (\omega_0^2 - \omega^2)}. \quad (7.52)$$

Співвідношення (7.50) описує закон дисперсії, тобто залежність $n = n(\omega)$ або $v = v(\nu) = v\left(\frac{c}{\lambda}\right)$ при відсутності поглинання.

При наявності поглинання в діелектричну $I_e = I_0 \exp(-\alpha l)$, де α – коефіцієнт поглинання на одиницю довжини l речовини, маємо комплексні діелектричні сприйнятливості χ_e^* то проникності ϵ^* речовини

$$\chi_e^* = \chi' - i\chi'', \quad \varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (7.53)$$

та комплексний показник заломлення речовин

$$n^* = n' - in'' \quad \text{або} \quad n^* = n' - i\alpha, \quad \text{де} \quad i = \sqrt{-1} \quad (7.54)$$

При наявності поглинання залежність n^* від частоти ω падаючого випромінювання (дисперсійна крива) має вигляд (рис. 7.13) і описується як

$$(n^*)^2 = \varepsilon^* = 1 + \sum_{k=1}^N \frac{N}{V} \frac{e^2}{\varepsilon_0 m_k} \frac{1}{(\omega_k^2 - \omega^2 + i\omega\gamma_k)}, \quad (7.55)$$

де k – кількість осциляторів в речовині (електронів або іонів);

$\gamma_k = \frac{b}{2m_k}$ – коефіцієнт загасання k -ого осцилятора з масою m_k .

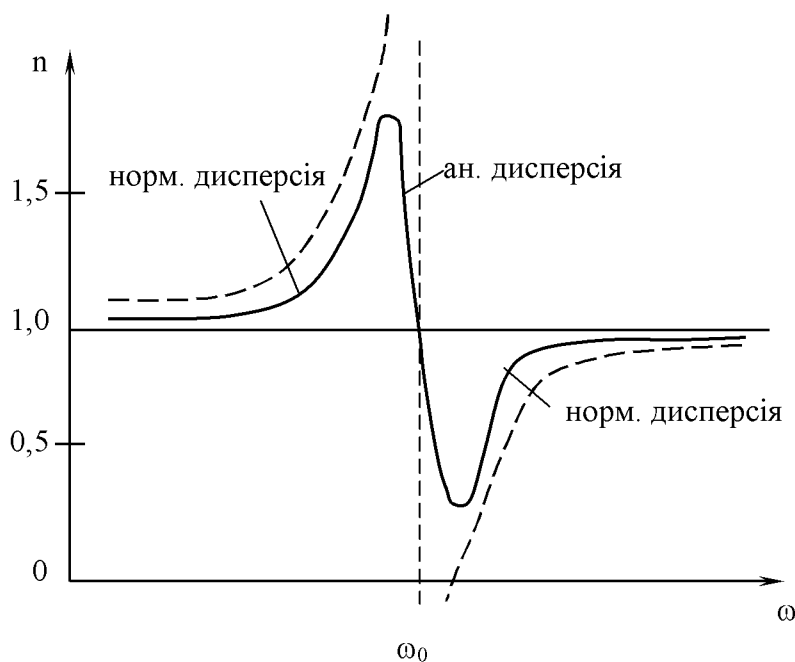


Рис. 7.12. Дисперсійна крива при наявності загасання (суцільна) та без нього (пунктирна)

Зокрема для одномірного ланцюжка іонів з масами M_1 та M_2 (кристалічні діелектрики NaCl, KCl тощо) діелектрична сприйнятливість за рахунок іонного зміщення під впливом збуджуючого поля з частотою ω визначається

$$\chi_{\text{іон}} = \frac{N e^2}{V \varepsilon_0} \left(\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2} \right) \frac{1}{(\omega_0^2 - \omega^2 + i\omega\gamma)}, \quad (7.56)$$

де $\omega_0 = \sqrt{\frac{k_{\text{іпр}}}{M}}$ – частота власних коливань іонів, яка становить $(10^{12} \div 10^{13})$ 1/с, тобто значно менша $\omega \approx 10^{15}$ 1/с (оптичний діапазон). Тому внесок іонного зміщення в діелектричну проникність $\epsilon = 1 + \chi_e$ надзвичайно малий у порівнянні з електронним зміщенням.

Закон дисперсії (7.50) або (7.55) враховує тільки взаємодію електронів та іонів речовини з зовнішнім електромагнітним випромінюванням і не враховує міжмолекулярну або міжіонну взаємодію, яка є суттєвою у випадку рідин та твердих тіл.

Тому для рідин та твердих тіл формули (7.50) та (7.58) дають лише якісне пояснення явища дисперсії, а для газів ці співвідношення можуть бути використані і для кількісних розрахунків з малою похибкою.

Не важко переконатися (таблиця 7.1 та 7.2), що показники заломлення $n = \sqrt{\epsilon}$ та діелектрична ϵ проникність газів надзвичайно мало відрізняється від їх значень для вакууму ($n = 1$, $\epsilon = 1$).

Для експериментального вимірювання показників заломлення газів та прозорих діелектриків використовують зокрема інтерферометри оптичного діапазону (рис. 7.13).

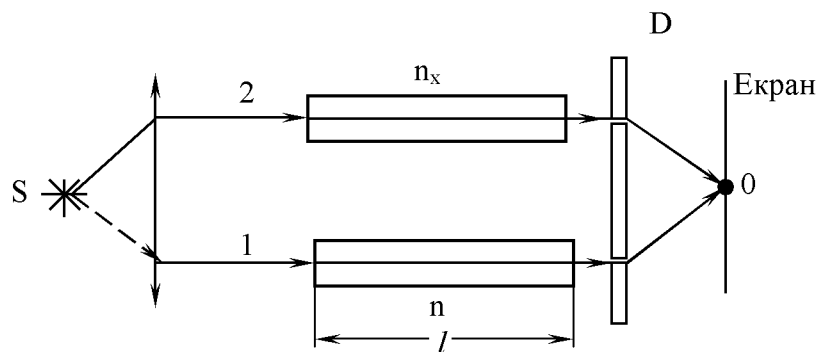


Рис. 7.13. Інтерферометр оптичного діапазону

Монохроматичне світло $\lambda_0 = \text{const}$ від джерела S спрямовується вздовж двох плечей інтерферометра 1 та 2, які являють собою трубки однакової довжини l , заповнені газом ($n > 1$) або вакуумовані ($n = 1$). Дві щілини в діафрагмі D є вторинними корегентними джерелами світла, які на екрані утворюють інтерференційну картину.

Результат інтерференції в будь-якій точці екрану при співпаданні початкових фаз залежить від оптичної різниці ΔL ходи двох променів світла

$$\Delta L = L_2 - L_1 = \begin{cases} 2m \frac{\lambda_0}{2} \text{ (підсилення)} \\ (2m + 1) \frac{\lambda_0}{2} \text{ (послаблення)}, \end{cases} \quad (7.57)$$

де m – номер світлої чи темної смуги ($m = 0$ – для центральної світлої смуги).

При заміні одного з двох однакових газів (наприклад повітря з показником заломлення $n = 1,000292$ на будь-який газ з невідомим заломленням n_x) маємо на екрані зміщення інтерференційної картини на N смуг, тобто зміну ΔL на величину $\pm N\lambda_0 l$.

Отже

$$n_x l - m = \pm N\lambda_0 l$$

або

$$n_x = n \pm \frac{N\lambda_0}{l}. \quad (7.58)$$

Так, при $\lambda_0 = 5,89 \cdot 10^{-7}$ м заміна повітря в трубці 2 на аміак дає зміщення на $N = 17$ смуг вгору (знак +), тобто для аміаку $n_x = 1,00039$, для кисню при $\lambda_0 = 5 \cdot 10^{-7}$ маємо зміщення на $N = 6$ (шість смуг), тобто для кисню $n_x = 1,000272$.

У випадку непрозорих діелектриків (грунти, дорожньо-будівельні, паливо-мастильні матеріали) використовують інтерферометри мікрохвильового діапазону ($\lambda_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ м або $\lambda = 3,2 \cdot 10^{-2}$ м), які будують розглянуті в наступному розділі. При цьому наявність досліджуваного діелектрика в одному з плечей інтерферометру зумовлює відповідний зсув за фазою

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi}{\lambda_0} \Delta L = \begin{cases} 2m\pi \\ (2m+1)\pi, \end{cases} \quad (7.59)$$

який і вимірюється.

Параметри прозорих діелектриків ($n = \frac{c}{v} = \sqrt{\varepsilon}$) можна визначити і за допомогою дифракційної решітки з просторовим періодом

$$d = a + b = \frac{1}{N}, \quad (7.60)$$

де N – кількість штрихів решітки ($N \approx 10^5$ 1/м).

Умова дифракційного максимуму (світла смуга на екрані на відстані l від дифракційної решітки) у вакуумі

$$d \sin \theta_m = 2m \frac{\lambda_0}{2},$$

де $m = 0, 1, 2, 3$ – порядок максимуму.

Для повітря перший максимум ($m = 1$) знаходиться на відстані $0A_n$, а для будь-якого іншого прозорого діелектрику ($n_x > 1$) він знаходиться на відстані $0A_x$ на екрані (рис. 7.15).

Отже для $m = 1$ маємо

$$\sin \theta_n = \frac{\lambda_n}{\alpha} = \lambda_n \cdot N; \quad \sin \theta_x = \frac{\lambda_x}{\alpha} = \lambda_x \cdot N,$$

де

$$\sin \theta_n = \operatorname{tg} \theta_n \frac{0A_n}{l}; \quad \sin \theta_x = \operatorname{tg} \theta_x \frac{0A_x}{l}.$$

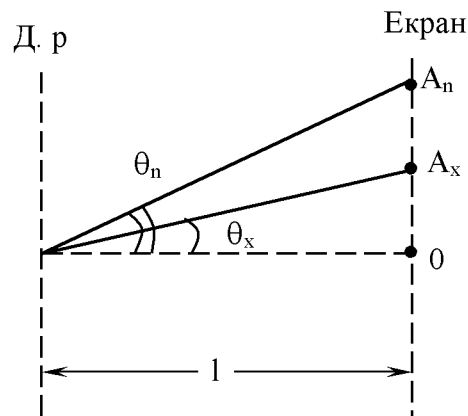


Рис. 7.14. Положення диференційних максимумів для повітря $0A_n$ та досліджуваного діелектрика $0A_x$

Таким чином точне вимірювання $0A_x$ та $0A_n$ на екрані (відстань між центральним та першим максимумом) забезпечує досить точне значення показника заломлення n_x або діелектричної проникності прозорих діелектриків у рідкому чи твердому стані

$$n = \frac{c}{v} = \frac{\lambda_n}{\lambda_x} = \frac{0A_n}{0A_x} = \sqrt{\epsilon}. \quad (7.61)$$

Контрольні запитання:

1. Чим визначається розподіл ізоляторів на діелектрики та сегнетоелектрики?
2. Які механізми поляризації діелектриків?
3. Як визначаються діелектричні параметри анізотропних діелектриків (суміші, ґрунти тощо)?
4. За яких умов спостерігається аномальна дисперсія?
5. Від чого залежить точність вимірювання параметрів діелектриків за допомогою інтерферометрів мікрохвильового та оптичного діапазонів?

8. ВОЛОГІСТЬ ТА ГУСТИНА

Одними з найважливіших характеристик дорожньо-будівельних матеріалів та ґрунтів в їх природньому заляганні є їх густина та вологісні характеристики.

До останніх відносяться абсолютна вологість (вологовміст) об'ємна вологість та волого проникність.

Для твердих матеріалів найчастіше вживають абсолютну вологість (вологовміст), яка визначається кількістю води, що припадає на одиницю маси сухої частини матеріалу, та вологість по масі, як відношення у відсотках маси води в речовині до початкової маси вологої речовини.

Для неводних рідин, що містять вологу, використовують об'ємну вологість, яка визначається об'ємом води в таких рідинах, вираженим у відсотках від початкового об'єму вологих неводних рідин.

Слід підкреслити, що в поняття вологості не входить вміст в речовині як кристалогідратичної, так і хімічно зв'язаної води.

Вологість будь-яких матеріалів залежить не тільки від відносної вологості оточуючого середовища, але й від природи речовини, стану та загального розміру її зовнішньої та внутрішньої поверхонь. Зокрема в твердих будівельних матеріалах від пористості або ступені роздрібнення таких матеріалів, які мають як правило капілярно пористу структуру.

Рівноважна вологість, тобто стає значення вологості речовини через досить тривалий час її знаходження в оточуючому середовищі, досягається завдяки гігроскопічності та водопроникності речовини.

Гігроскопічність матеріалів, тобто здатність всмоктувати вологу з оточуючого середовища, суттєво залежить від хімічної природи речовини та її структурних властивостей. Найбільш гігроскопічними є сильно пористі матеріали, зокрема волоконні, розміри пор яких становлять $(10^{-9} - 10^{-8})$ м, що значно перевищує ефективний діаметр молекул води $d_u \approx 2,7 \cdot 10^{-10}$ м. Завдяки таким малим розмірам молекули води можуть проникати не тільки в міжмолекулярні пори різних матеріалів з розмірами пор 10^{-9} м - $5 \cdot 10^{-9}$ м, але й проникати у внутрішньомолекулярні пори з розмірами до 10^{-9} м.

Вологопроникність матеріалів визначається їх здатністю пропускати крізь себе водяну пару завдяки мікропористості цих матеріалів.

Описується вологопроникність відповідним рівнянням перенесення, подібним до інших рівнянь явищ перенесення (теплопровідність, в'язкість, дифузія).

Маса води M , що проходить крізь прошарок матеріалу товщиною Δx з площею поверхні ΔS за час Δt внаслідок різниці тисків водяної пари ΔP по обидва цього прошарку визначається

$$\Delta M = \Pi \frac{\Delta P}{\Delta x} \cdot \Delta S \cdot \Delta t, \quad (8.1)$$

де Π – вологопроникність певного матеріалу, значення якої змінюються для різних матеріалів в досить широких межах. Зокрема для парафіну $\Pi \approx 6,2 \cdot 10^{-15} \text{ с}$ [13].

Рівноважна гігроскопічна вологість залежить не тільки від структури та фізико-хімічних властивостей речовини, але й від таких характеристик оточуючого повітря як температура, тиск та вологість повітря. Зокрема рівноважна вологість цементно-піщаного розчину при температурі 20°C зростає від 0,56 до 0,97 при підвищенні відносної вологості повітря ϕ (у відсотках) від 40 % до 70 % [15].

В зв'язку з цим розглянемо детальніше насамперед види вологості повітря та методи її вимірювання.

8.1. Вологість повітря та методи її контролю

В атмосферному повітрі завжди присутня певна кількість водяної пари. Таке повітря називається вологим, а те, що не містить водяної пари – сухим.

Насиченою є така водяна пара, яка знаходиться в стані динамічної рівноваги з рідиною, тобто коли кількість молекул, що відриваються від поверхні рідини дорівнює кількості молекул, які повертаються в рідину за той же час.

Ненасиченою є водяна пара, густина ρ та парціальний тиск P якої, менші у порівнянні з густиною та тиском насиченої пари при певній температурі T .

Така ненасичена водяна пара по своїй природі не відрізняється від ідеального газу, тобто її стан може описуватися рівнянням Менделєєва-Клайперона

$$PV = \frac{M}{\mu} RT,$$

яке можна записати у вигляді

$$\rho = \frac{M}{V} = \frac{\mu}{RT} P, \quad (8.2)$$

де μ – молярна маса;

R – універсальна газова стала;

T – температура.

Ненасичена водяна пара може бути перетворена в насичену внаслідок ізохоричного охолодження до точки роси, тобто температури, при якій починається конденсація води, що містилася у вологому повітрі (утворення

роси). При охолодженні водяної пари до температури, нижчої точки роси, спостерігається часткове перетворення пари у рідину.

Абсолютна вологість повітря f – це маса водяної пари, яка міститься при заданих умовах в 1 м^3 вологого повітря, тобто густина ρ водяної пари при певній температурі.

Для зручності підрахунків густину виражають в грамах на кубічний метр

$$f = \rho_{\text{пар}} [\text{г/м}^3], \quad (8.3)$$

а не в одиницях СІ (кг/м^3).

В свою чергу метеорологи оцінюють абсолютну вологість $f_{\text{м}}$ не по густині ρ водяної пари, а по її тиску P на підставі (8.2).

Максимальна вологість f_{max} – це максимально можлива маса пари в 1 м^3 вологого повітря, тобто це кількість насиченої водяної пари.

Ступінь наближення абсолютної вологості f до максимальної f_{max} , тобто до стану насичення визначає у відсотках відносна вологість φ :

$$\varphi = \frac{f}{f_{\text{max}}} \cdot 100\% = \frac{\rho}{\rho_{\text{нас}}} \cdot 100\%. \quad (8.4)$$

Зокрема в метеорології

$$\varphi \approx \frac{f_{\text{м}}}{P_{\text{нас}}} \cdot 100\%,$$

де вживають і поняття дефіциту вологості як різниці між максимально можливою та фактичною пружністю водяної пари при заданих значеннях тиску та температури.

Найбільш сприйнятливою для організму людини в середніх кліматичних умовах є відносна вологість 40-60 %.

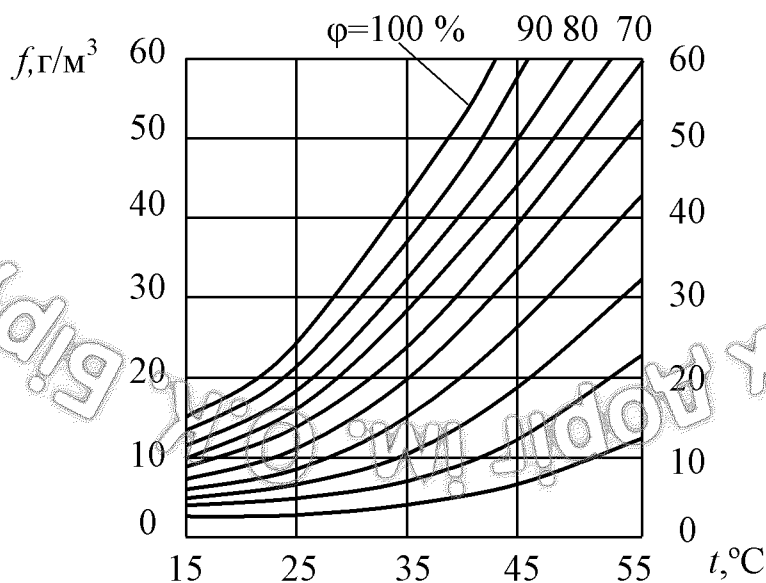
При зміні температури змінюється і відносна вологість φ , оскільки навіть при незмінній абсолютній вологості f_{max} завжди спостерігається залежність від температури максимальної вологості f_{max} або густини $\rho_{\text{нас}}$ насиченої пари. Ця залежність наведена в таблиці 8.1.

Таблиця 8.1

Тиск та густина насиченої водяної пари

$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$	$\rho, \text{г/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$	$\rho, \text{г/м}^3$	$t, ^\circ\text{C}$	$P, \text{кПа}$	$\rho, \text{г/м}^3$
-20	0,130	0,88	0	0,611	4,85	20	2,338	17,3
-19	0,113	0,96	1	0,656	5,21	21	2,486	18,3
-18	0,125	1,05	2	0,705	5,58	22	2,644	19,4
-17	0,137	1,15	3	0,759	5,95	23	2,809	20,6
-16	0,151	1,27	4	0,813	6,40	24	2,984	21,8
-15	0,165	1,38	5	0,872	6,82	25	3,168	23,0
-14	0,181	1,51	6	0,935	7,28	26	3,361	24,4
-13	0,199	1,65	7	1,001	7,80	27	3,565	25,8
-12	0,217	1,80	8	1,073	8,28	28	3,780	27,2
-11	0,237	1,96	9	1,148	8,82	29	4,005	28,7
-10	0,260	2,14	10	1,228	9,40	30	4,242	30,3
-9	0,284	2,33	11	1,312	10,0	31	4,493	32,1
-8	0,309	2,54	12	1,403	10,7	32	4,754	33,9
-7	0,337	2,70	13	1,497	11,4	33	5,030	35,7
-6	0,368	2,99	14	1,598	12,1	34	5,320	37,6
-5	0,401	3,25	15	1,705	12,8	35	5,624	39,6
-4	0,437	3,52	16	1,817	13,6	36	5,941	41,8
-3	0,476	3,81	17	1,937	14,5	37	6,276	44,0
-2	0,517	4,14	18	2,064	15,4	38	6,625	46,3
-1	0,563	4,47	19	2,197	16,3	39	6,981	48,7
						40	7,376	51,2

Залежність абсолютної вологості f повітря при нормальному атмосферному тиску від температури (в інтервалі 15-50 $^\circ\text{C}$) при різних значеннях відносної вологості ϕ (у відсотках) наведена на рис. 8.1[13].

Рис. 8.1. Залежність абсолютної вологості f повітря від температури

За нормальних умов ($T_0 = 293 \text{ K}$, $P_0 = 10^5 \text{ Па}$) максимальна вологість складає $f_{\max} = \rho_{\text{нас}} = 17,3 \text{ г/м}^3$.

Враховуючи, що в країнах Східної Європи за нормальну вологість (при визначенні різних властивостей матеріалів) приймають відносну вологість повітря $\varphi = 65 \%$ маємо

$$f = f_{\max} \varphi = 17,3 \text{ г/м}^3 \cdot 0,65 = 11,25 \text{ г/м}^3$$

Абсолютну вологість f можна визначити по точці роси, яка вимірюється за допомогою гігрометрів різного типу. Зокрема гігрометр Ламберта (рис. 8.2) являє собою посудину з ефіром через який продувається повітря за допомогою груші Гр. Блискуче кільце К з теплоізолюючого матеріалу закриває посудину з ефіром. Мить запотівання посудини фіксується по її контрасту у порівнянні з кільцем К. Показання ртутного термометра Т, зануреного в ефір, при цьому і є точкою роси.

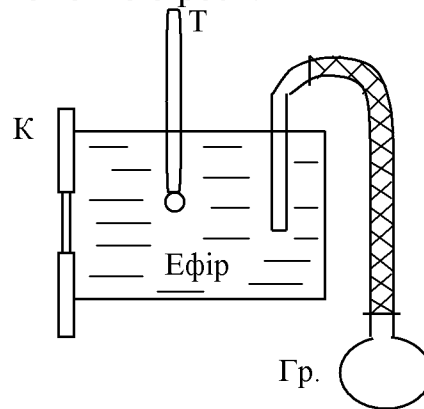


Рис. 8.2. Гігрометр Ламберта

Так при точці роси $2 \text{ }^\circ\text{C}$ згідно таблиці 8.1 абсолютна вологість становить $f = \rho = 5,58 \text{ г/м}^3$. Якщо відома температура повітря (наприклад, $t = 20 \text{ }^\circ\text{C}$), то можна визначити за допомогою цієї ж таблиці 8.1 і відносну вологість при тій же точці роси $2 \text{ }^\circ\text{C}$:

$$\varphi = \frac{\rho}{\rho_{\text{нас}}} \cdot 100 \% = \frac{5,58 \text{ г/м}^3}{17,3 \text{ г/м}^3} \cdot 100 \% \approx 32,25 \%$$

Проте здебільшого відносну вологість повітря визначають за допомогою гігрометрів іншого типу (волосяних, плівкових та напівпровідників). Зокрема у найпростіших волосяних гігрометрах при зміні вологості фіксується зміна довжини.

Широко розповсюдженим приладом для вимірювання відносної вологості повітря є *психрометр*, який складається з двох однакових рідинних термометрів (ртутних тощо). У одного з них скляна кулька з ртуттю обгортується мокрим батистом. При випаровуванні води з батисту

відбувається зниження температури, охолодження цього вологого термометра.

Різниця температур ΔT сухого та вологого термометрів (психрометрична різниця) є мірою відносної вологості ϕ оточуючого повітря, яка і визначається за допомогою відповідних таблиць. Зрозуміло, що при $\Delta T = 0$ маємо $\phi = 100\%$.

Перейдемо до розгляду сучасних методів вологомірії дорожньо-будівельних матеріалів серед яких найбільшого розповсюдження завдяки таким перевагам як неруйнуючий характер, бесконтактність та мала інерційність процесу вимірювання набули методи, які ґрунтуються на взаємодії електромагнітного випромінювання надвисоких частот (НВЧ) та ядерного випромінювання з досліджуваною речовиною.

8.2. Діелектричні властивості обезвожених будівельних матеріалів та води в діапазоні надвисоких частот

Як було показано в 7.6 у випадку взаємодії лінійно поляризованої вздовж осі x збуджуючої хвилі $E(x, t) = E_0 e^{-i(\omega t - kx)}$ з діелектриком маємо для комплексного показника заломлення $n^* = n' + in''$ хвильове число $k = \frac{2\pi}{\lambda_0} n^*$, тобто при $n'' = \alpha < 0$ маємо загасаючу плоску хвилі внаслідок поглинання

$$E(x, t) = E_0 e^{-\alpha x} \cos(\omega t - k'x). \quad (8.5)$$

При цьому середня енергія, що поглинається за одиницю часу одиницею об'єму V діелектрика визначається однією з компонент χ''_e комплексної діелектричної сприйнятливості

$$\left\langle \frac{W}{V \cdot t} \right\rangle = \frac{\chi''}{2} \varepsilon_0 \omega E_0^2 = 5,56 \cdot 10^{-13} \varepsilon' \nu E_0^2 \operatorname{tg} \delta. \quad (8.6)$$

Діелектричні втрати в речовині визначалися $\operatorname{tg} \delta$ (7.40), де δ – відставання за фазою вектора поляризації $P_e(t)$ у порівнянні з збуджуючим зовнішнім полем $E(t)$, можна визначити у вигляді

$$\operatorname{tg} \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (8.7)$$

оскільки маємо комплексну діелектричну проникність

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' \quad (8.8)$$

Характер залежності $\varepsilon'(\omega)$ та $\operatorname{tg}\delta(\omega)$, від частоти зовнішнього поля ω в області дисперсії визначається механізмом поляризації, яка відбувається на протязі часу релаксації τ [15].

При орієнтаційній поляризації в залежності від параметрів діелектрика та його агрегатного стану $\tau \approx 10^{-4} - 10^{-10}$ с. Отже така поляризація спостерігається при низьких частотах $\omega \ll \frac{1}{\tau}$ або $T = \frac{2\pi}{\omega} \gg \tau$. При цьому $\varepsilon' = \varepsilon_{\text{стат}}$.

При високих частотах ($\omega \gg \frac{1}{\tau}$ або $\tau \gg T = \frac{2\pi}{\omega}$) вектор поляризації $\vec{P}_e$ не встигає за зміною поля $\vec{E}$. При цьому $\delta \rightarrow \pi$, а $\varepsilon' = \varepsilon_{\infty}$, тобто спостерігається механізм електронної та іонної поляризації зміщення. Поблизу $\omega = \frac{1}{\tau}$ залежність $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ проходить через максимум, а зміна $\varepsilon'(\omega)$ відбувається від $\varepsilon_{\text{стат}}$ до ε_{∞} .

Характер залежності $\varepsilon'(\omega)$ та $\operatorname{tg}\delta(\omega)$ для реальних діелектриків (дорожньо-будівельних матеріалів, де спостерігаються одночасно декілька механізмів поляризації з різними значеннями τ) наведено на рис. 8.3.

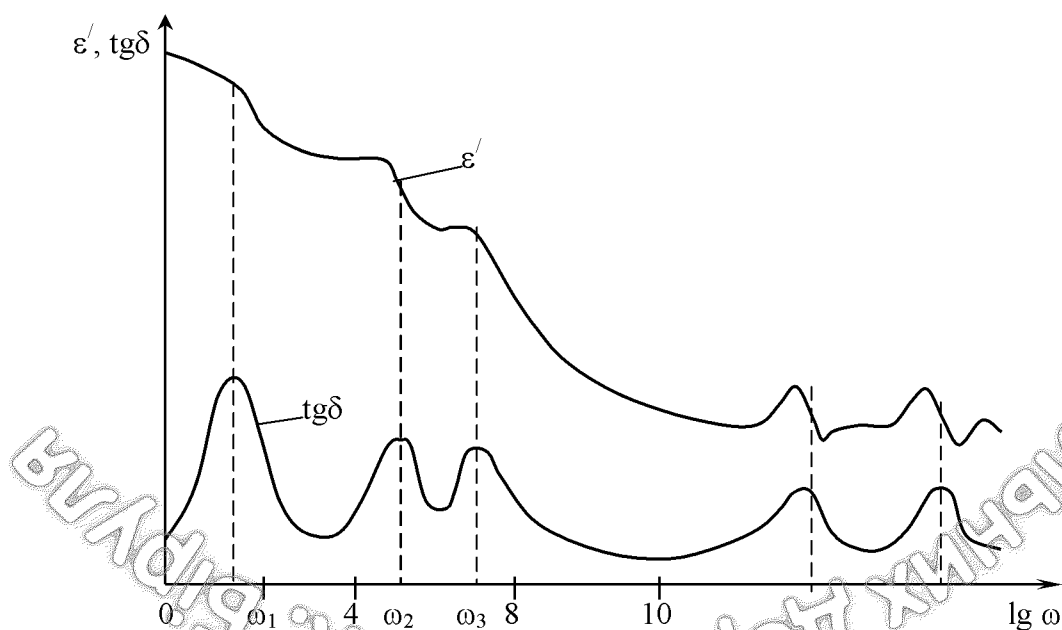


Рис. 8.3. Залежність ε та $\operatorname{tg}\delta$ від частоти ω зовнішнього поля

Результати вимірювання діелектричних властивостей неорганічних матеріалів, матеріалів органічного поведіння та рідких діелектриків в обезвоженому стані доводять, що в діапазоні надвисоких частот $\sim 10^9 - 10^{10}$ Гц

зазначені діелектрики не мають дисперсії і характеризуються відносно низькими значеннями у порівнянні з водою дійсної частини діелектричної проникності ϵ' та тангенса кута втрат $\operatorname{tg}\delta$ [14].

Винятком є полярні обезвожені рідкі діелектрики, для яких ϵ' та $\operatorname{tg}\delta$ мають значення значно вищі, одного порядку з водою.

В монографії Бензаря В.К. [15] по методам НВЧ-вологометрії наведені діелектричні властивості ϵ' та $\operatorname{tg}\delta$ сухих матеріалів промислового призначення в діапазоні НВЧ ($\lambda_1=10$ см та $\lambda_2=3$ см). Частина цих вимірювань, що стосуються будівельних матеріалів подані в табл. 8.2

Таблиця 8.2
Діелектричні властивості ϵ' та $\operatorname{tg}\delta$ сухих будівельних матеріалів в діапазоні НВЧ

№ п/п	Вид матеріалу	Температура, °С	Густина ρ , г/см ³	ϵ'		$\operatorname{tg}\delta \cdot 10^{-3}$	
				$\lambda=10$ см	$\lambda=3$ см	$\lambda=10$ см	$\lambda=3$ см
1	2	3	4	5	6	7	8
1	Азбест	-	1,1	1,8	2,0	40	60
2	Асфальтобетон	-	2,1	3,6	4,3	65	91
3	Бакеліт	-	-	3,7	3,6	43	41
4	Бетон важкий	-	2,2	4,1	4,5	8	11
5	Бетон (пінобетон)	20	0,3	3,1	3,1	4	4
6	Вапняк	-	1,4	3,8	4,3	54	62
7	Глина (Вітебська)	-	1,5	3,6	3,9	0,6	0,8
8	Глина вогнестійка	-	1,8	4,2	4,8	3,0	6,0
9	Гравій	-	1,4	1,8	2,1	0,3	0,4
10	» »	-	1,9	2,3	2,6	0,6	0,8
11	Грунт пісковий	-	1,4	3,6	4,1	3	5
12	Грунт - суглинок	-	1,9	3,2	3,6	7	8,9
13	Гіпс	20	1,8	2,65	2,8	5	7
14	Каолін	-	1,7	3,2	0,48	0,8	8
15	Керамзит	-	0,5	2,1	2,3	3,2	8
16	Кокс	-	0,5	4,8	5,1	20	22
17	Крейда	-	1,0	2,2	2,5	11	20
18	» »	-	1,4	2,7	2,9	16	28
19	» »	-	1,7	3,0	3,2	20	35
20	Магнезія (порошок)	-	0,4	2,9	3,6	5,2	20
21	Мармур	-	2,7	2,1	2,4	0,36	0,5
22	Торф фрезерний	-	-	3,2	3,8	7,1	8,9
23	Торфоплити	-	-	2,9	3,1	20	28
24	Парафінобітумна емульсія	-	-	3,7	3,8	6,5	8,1
25	Пісок вольський	-	1,7	2,1	2,6	2	3
26	Пісок густий	-	2,7	2,6	3,4	6,8	9,1
27	Пісок кварцовий	-	1,3	2,0	2,1	1,1	1,6
28	Пісок річковий	-	1,5	2,1	3,0	1,2	2,1

Продовження табл. 8.2

1	2	3	4	5	6	7	8
29	Піноскло	20	0,3	2,6	2,9	0,46	0,63
30	Пінопласт	-	0,03	1,6	1,7	0,3	0,36
31	Плавлений кварц	-	-	3,4	3,9	0,1	0,1
32	Цегла пориста	20	1,0	2,9	3,0	20	22
33	Цегла силікатна	20	1,7	3,1	3,2	14	32
34	Цегла червона	20-80	1,2-1,7	3,4	3,7	25	30
35	Цемент (Новоросійський)	20	1,7	2,65	4,0	35	20
36	Цемент (Волковиський)	20-80	1,78	2,7	4,1	37	25

Оскільки молекула води H_2O є диполем (внаслідок просторої асиметрії її атомів), то основним процесом в зовнішньому змінному електричному полі (8.9) буде дипольна орієнтація з часом релаксації $r = 2,5 \cdot 10^{-11}$ (згідно теорії Дебая). Експериментальні значення часу релаксації становлять $\tau = 6 \cdot 10^{-12}$ [15]. Тобто дисперсія молекул води при температурі 20 °C знаходиться в діапазоні надвисоких частот $\Delta\omega = (10^9 - 10^{11})$ Гц.

Комплексну діелектричну проникність ε^* полярних діелектриків можна визначити у вигляді залежності від добутку $\omega\tau$ у такому вигляді

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \left[\varepsilon_\infty + \frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)}{1 + (\omega\tau)^2} \right] + i \left[\frac{(\varepsilon_c - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \right] \quad (8.11)$$

Дійсна частина діелектричної проникності ε' плавно зменшується від $\varepsilon'_c \approx 88$ при низьких частотах до значення $\varepsilon'_\infty \approx 5$ при високих частотах.

Діелектричні втрати $tg\delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}$ малі як при низьких так і при високих частотах, проте поблизу значення $\omega\tau = 1$ мають широкий максимум. Отже максимум енергетичних втрат у воді ($\omega\tau = 1$) досягається саме у діапазоні надвисоких частот (НВЧ), тобто при $\Delta\omega \approx (8-36)10^9$ Гц, або в діапазоні хвиль $\Delta\lambda \approx (3,75 - 0,85)$ см і зумовлені ці втрати саме дипольною релаксацією.

На низьких частотах енергетичні втрати у воді визначаються іонним зміщенням, в інфрачервоній та видимій ділянках спектру - атомною та електронною поляризаціями, відповідно.

Діелектричні властивості вільної та зв'язаної води залежать від форм зв'язку молекул води з поверхнею матеріалів, структури матеріалів, температури води та частоти електромагнітного поля.

Максимум дисперсії молекул води при кімнатній температурі припадає на центральну частину діапазону НВЧ $\Delta\omega \approx (10^9 - 10^{11})$ Гц. Підвищення частоти ω призводить до зміщення максимуму дисперсії в діапазон більш

високих температур, а зменшення ω – в діапазон більш низьких температур, як для зв'язаної, так і для вільної води.

Послаблення інтенсивності N електромагнітної хвилі внаслідок поглинання прошарком вологого матеріалу товщиною l потужності НВЧ-коливань (8.6) можна визначити у децибелах теж, як функцію ϵ' та $\text{tg}\delta$ у вигляді

$$N = 20 \log \frac{E_0}{E_e} = 8,68 \frac{\pi}{\chi} \sqrt{\epsilon'} \cdot \text{tg}\delta \quad (8.12)$$

Результати вимірювання поглинання НВЧ- коливань ($\lambda \approx 3$ см), приведені автором монографії [15] для ґрунтів та будівельних матеріалів (глина, пісок, торф, цемент) при однаковому вмісту води (рис. 8.4) свідчить, що діелектричні властивості води, яка знаходиться в різному енергетичному стані зв'язку з поверхнею твердої фази досліджуваних матеріалів з різною дисперсністю, приблизно співпадають за величиною.

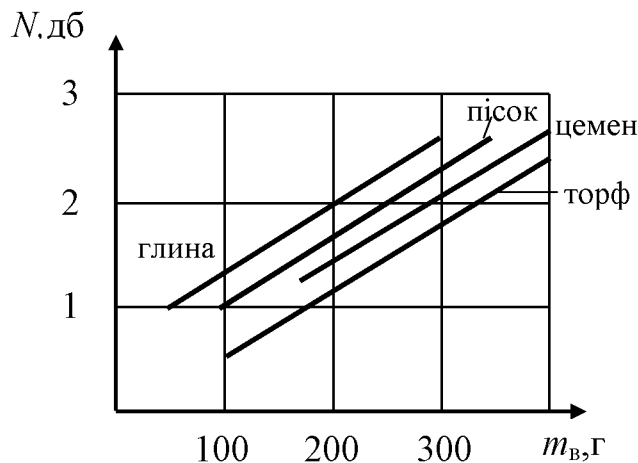


Рис. 8.4. Діелектричні властивості води в різних матеріалах

Проте при градуванні НВЧ- вологометрів дрібно дисперсних матеріалів слід визначити відповідні коефіцієнти, які враховують різницю в їх структурі.

8.3 Надвисокочастотна вологометрія ґрунтів та будівельних матеріалів

Існує декілька різних варіантів класифікації методів НВЧ- вологометрії [15,16]. Зокрема опираючись на взаємозв'язок між діелектричними властивостями матеріалів та їх вологістю можна виділити такі два методи НВЧ-воловометрії:

- Діелькометричні методи (хвильовідні та резонаторні) - вимірювання ϵ' та $\text{tg}\delta$ вологих матеріалів, як функції їх вологості;

- Оптичні методи – вимірювання поглинання чи віддзеркалення НВЧ коливань вологими матеріалами, як функції їх вологості, які є дотепер найбільш поширеними в техніці НВЧ-вологометрії завдяки простоті схеми та методики вимірювання, безконтактному характеру процесу вимірювання, можливості інтегральної оцінки вологості навіть при її нерівномірному розподілі у значних об'ємах речовини.

В роботах [15, 17] наведені результати вимірювання вологості бетонних сумішей з заповнювачами різного типу (піски з різних кар'єрів, щебінь гранітний та вапняковий, граніт, пісок з домішками глини тощо). Результати свідчать про можливість єдиного градування НВЧ-вологометра для вимірювання об'ємної вологості бетонних сумішей, схема якого показана на рис.8.5.

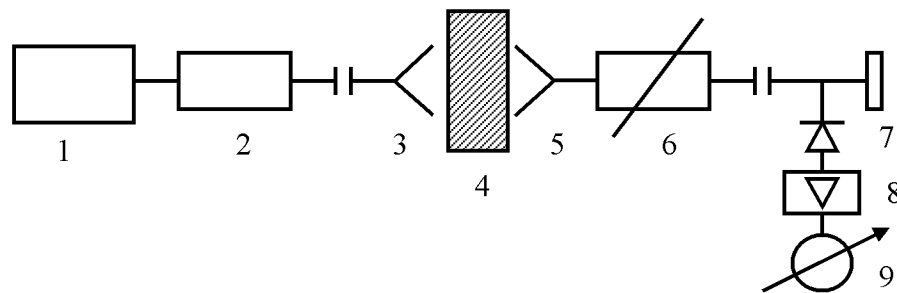


Рис. 8.5. Схема НВЧ-вологометра бетонних сумішей

Потужність НВЧ - коливань від клістронного генератора ($\lambda_1=3$ см та $\lambda_2=1$ см) через вентиль 2 поступає на рупорну антену 3 і проходять крізь вологий матеріал 4 попадає в приймальну антену 5, атенюатор 6 для вимірювання послаблення, N в матеріалі. D_0 індикаторної частини схеми відносяться детектор 7, підсилювач 8 та індикатор 9.

На рис. 8.6 показана залежність послаблення НВЧ- потужності N в децибелах від вологості пісків W різних типу [17] для двох хвиль ($\lambda_1=3,2$ см та $\lambda_2=1$ см). Діелектричні домішки (до 5 % глини) у пісках не впливають на показання НВЧ-вологометра. Лінійний характер залежності $N(w)$ спостерігався і для інших будівельних матеріалів чи ґрунтів при використанні обраної схеми вимірювань (рис. 8.5).

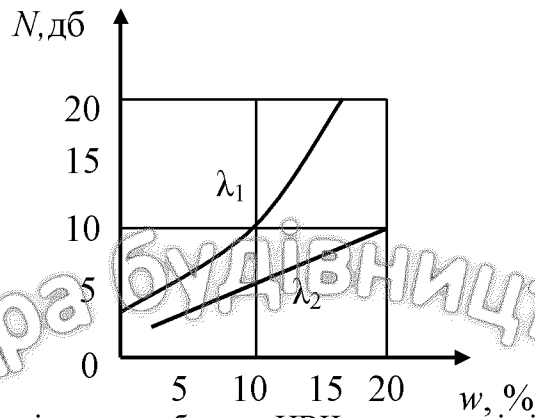


Рис. 8.6. Залежність послаблення НВЧ-потужності від вологості піску ($\lambda_1 = 1$ см, $\lambda_2 = 3,2$ см)

Досить широкого розповсюдження набув і комбінований метод (рис.8.7) вимірювання вологості матеріалів, при якому вологість вимірюється не лише як функція поглинання $\Delta\alpha$ (атенюатор), але й як функція фазового зсуву $\Delta\varphi$ (фазообертач). Фазовий зсув $\Delta\varphi$ за наявності втрат у вологому матеріалі ($\text{tg}\delta \neq 0$) з лінійними розмірами l в напрямку проходження НВЧ- коливань визначається як

$$\Delta\varphi = \frac{2\pi l}{\lambda_0} \left[\frac{\varepsilon'}{2} (\sqrt{1 + \text{tg}^2 \delta} + 1) \right]^{1/2} \quad (8.13)$$

і є функцією вологості матеріалу, оскільки залежить від ε' .

Однією з основних задач виробництва бетонів є постійний контроль співвідношення компонентів суміші, в тому числі і інертних заповнювачів (піску, щебеню тощо). При цьому оптимальне співвідношення вказаних заповнювачів залежить в основному від їх вологості. Досить нагадати, що збільшення вологості піску на 1 % призводить до зменшення міцності бетону при стискуванні на досить значну величину в 5-12 %.

В лабораторії Харківського автомобільно-дорожнього інституту [19, 20] був апробований мікрохвильовий вологомір піщаних та глинистих ґрунтів, блок-схема якого наведена на рис. 8.7.

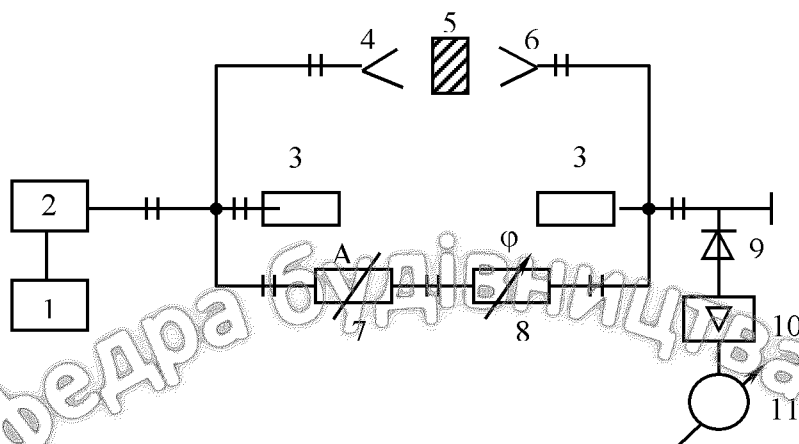


Рис. 8.7. Схема для вимірювання вологості комбінованим методом (по N та $\Delta\phi$)

Мікрохвильова потужність (десятки міліват) від клістронного генератора 2, який має стабільне живлення (блок 1), надходить через феритовий вентиль на подвійний хвильоводний Т-міст. Незначна частина потужності поглинається узгодженим навантаженням 3, а основна частина її розгалужується на два симетричних плеча – вимірювальне та опорне. До складу вимірювального плеча входять дві рупорні антени 4 та 6, поміж якими розташовується досліджуваний матеріал 5. До складу опорного плеча входили атенюатор 7 та фазоіндикатор 8. З виходів цих плеч сумарний сигнал надходив у детекторну секцію 9. Низькочастотна складова сигналу підсилювалася вузькополосним транзисторним підсилювачем 10 з коефіцієнтом підсилення $k = 10^4$ і реєструвалося стрілочним індикатором балансу 11, який використовувався здебільшого як нуль гальванометр (метод заміщення), хоча можливий і метод прямої оцінки за показниками індикатора.

При відсутності досліджуваної речовини 5 у вимірювальному плечі, сигнал, що надходить до детектора 9, був також відсутній завдяки відбалансованості обох плечей хвильовидних трактів, зібраних з серійних елементів.

При розміщенні досліджуваного матеріалу 5 поміж рупорними антенами 4 та 6 порушувався баланс плеч, з'являвся сигнал, який і фіксувався блоками 10 та 11.

Відновлення балансу досягалося за допомогою поляризаційного атенюатора 7 (зміна амплітуди в діапазоні від 0 до 60 дБ при точності 10^{-2} дБ) та повертача фази 8 (зміна фази $\Delta\phi$ сигналу в межах $0-360^\circ$ з точністю $\pm 2^\circ$).

Величина загасання $\Delta\alpha$ мікрохвильової потужності та набігу фази $\Delta\phi$ визначаються товщиною досліджуваної речовини, робочою довжиною хвилі λ та діелектричними параметрами речовини (відносною електричною проникністю ϵ') при заданій вологості W цієї речовини.

На рис. 8.8 представлена залежність загасання НВЧ – потужності α від вологості W (в процентах) піщаних, суглинистих та глинистих ґрунтів з різною товщиною (від 10 мм до 25 мм).

Робочі зразки ґрунтів вибиралися як частина парафінованих зразків, добутих геологічною розвідкою, або як матеріали з кар'єрів, якими заповнювалася робоча кювета.

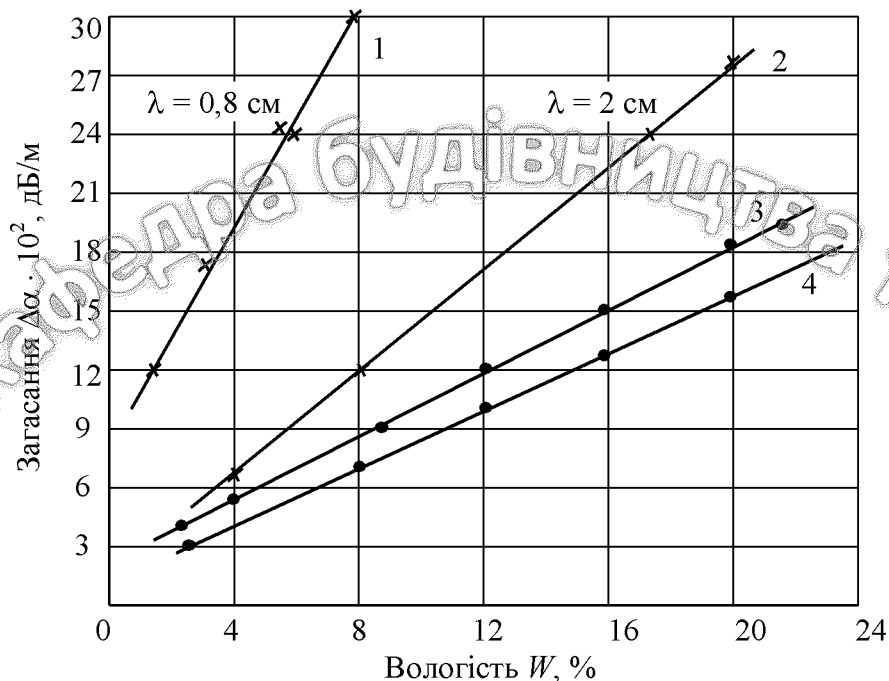


Рис. 8.8. Залежність загасання N потужності НВЧ коливань від вологості ґрунтів

Зменшення похибки вимірювання внаслідок дисперсного стану інертних заповнювачів (пісків, суглинків та глин), тобто нехтування додатковими втратами потужності мікрохвиль внаслідок їх дифракції, досягалося завдяки вимірюванню речовин з крупно дисперсними частинками на довжині хвилі $\lambda = 3,2$ см (залежність 3 для суглинків та залежність 4 для піску і глини), на довжині $\lambda = 2$ см (залежність 2 для ґрунтів) та на довжині $\lambda = 0,8$ см для мілкодисперсних середовищ (залежність 1 для просіяних пісків різного типу). Вимірювання на довжині хвилі $\lambda < 0,8$ см недоцільні, оскільки спостерігається суттєве розсіювання таких мікрохвиль на частинках анізотропного робочого середовища.

Вологість W досліджуваних зразків контролювалася аналітичним ваговим методом (за вимогами держстандартів) з точністю $\pm 0,1$ %.

Залежність загасання $\Delta\alpha$ мікрохвильового сигналу від довжини хвилі λ при $\lambda \leq 3,2$ см зумовлена поглинанням мікрохвиль насамперед молекулами води. Незначна кількісна різниця в залежностях 3 та 4 на одній і тій же довжині хвилі $\lambda = 3,2$ см можливо зумовлена більш суттєвим впливом на поглинання обмінного комплексу суглинків (залежність 3) у порівнянні з пісками та глинами (залежність 4).

Безконтактність, неруйнуючий характер та швидкість процесу вимірювання описаним методом, свідчать про можливість його використання

не тільки в лабораторних чи польових умовах, але й в автоматизованій системі керування технологічними процесами виробництва будівельних матеріалів.

Зокрема зміна вологості при формуванні азбоцементного накату в межах $\pm 0,1$ % суттєво впливає на його подальшу міцність.

В зв'язку з цим за допомогою мікрохвильового вологоміра (рис. 8.7) була досліджена залежність загасання $\Delta\alpha$ та фазового зсуву $\Delta\phi$ електромагнітної хвилі від вологовмісту листового азбоцементу в межах до 10 % [21], яку контролювали стандартним аналітичним весовим методом. Товщина листового азбоцементу становила 7 ± 1 мм.

Залежність величини загасання $\Delta\alpha$ (різниця показників атенюатора з точністю $\leq 0,1$ дБ) від вологості W листового азбоцементу при довжині хвилі $\lambda = 3,2$ см має лінійний характер (залежність 1 на рис. 8.9) в інтервалі до $\Delta W = (0 + 8)$ %.

При переході до більш короткохвильового міліметрового діапазону маємо лінійний характер залежності $\alpha = f(W)$ у всьому інтервалі вологовмісту (залежність 2 частоти хвилі $\nu = \frac{c}{\lambda} = 34392$ МГц та залежність 3 для $\nu = 36892$ МГц на рис. 8.9).

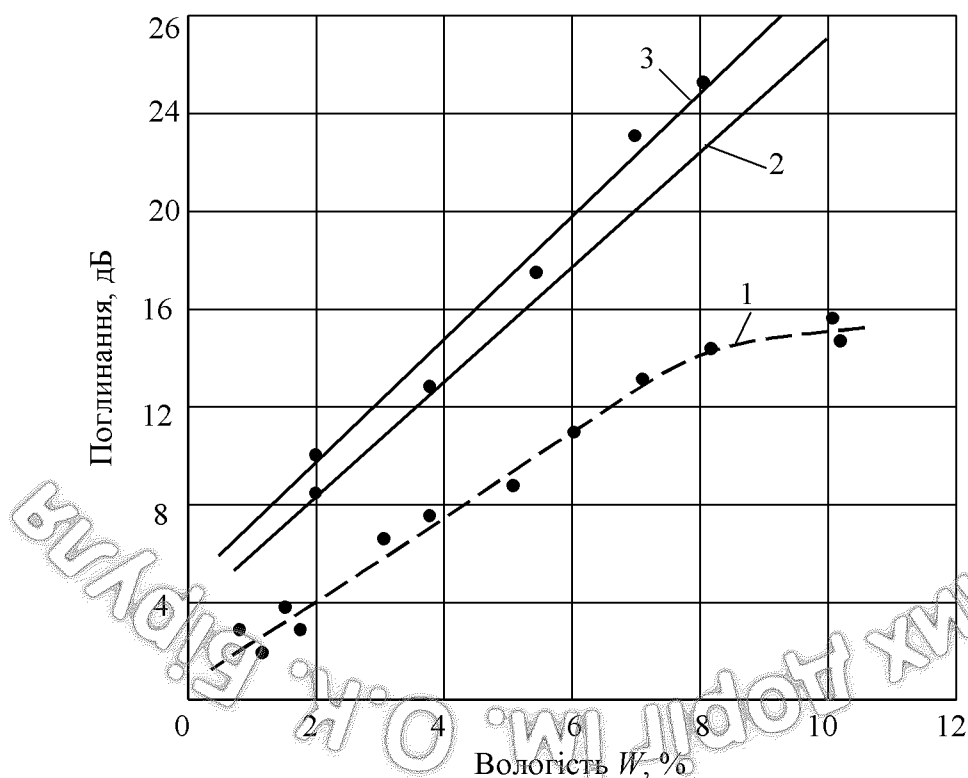


Рис. 8.9. Залежність поглинання N від вологовмісту листового азбоцементу (1 – см діапазон, 2,3 – мм діапазон)

Лінійність зазначення експериментальних залежностей для листових будівельних матеріалів підтверджується співвідношенням

$$\Delta\alpha = kW_{\Pi} = k\rho dW, \quad (8.15)$$

де W_{Π} – поверхнева вологість листового матеріалу з густиною ρ та товщиною d ;

k – коефіцієнт, який характеризує гранулометричний та мінералогічний склад будівельного матеріалу.

Врахування складу будівельного матеріалу, зміна його густини можливе на підставі калібровочних залежностей, отриманих за рахунок серії контрольних вимірювань.

Вологість листового азбоцементного накату визначалася і як функція фазового зсуву $\Delta\phi$ за допомогою обертача фази в опорному плечі мікрохвильового вологоміра (рис. 8.7). Ця залежність теж мала лінійний характер у всьому зазначеному інтервалі вологості (до 10 %) азбоцементного накату.

Надзвичайно важливим та перспективним є використання техніки НВЧ-вологометрії [15] для дослідження кінетики вологообмінних процесів фазових переходів та прошаркового розподілу вологості у будівельних матеріалах (радіоінтроскопія), для якісної оцінки форм зв'язку води в капілярно-пористих матеріалах.

Зокрема авторами [18] був використаний НВЧ-вологометр ($\lambda=3,2$ см) для дослідження процесу гідратації цементу під час його твердіння в бетоні. Запропонована математична модель твердіння цементного каміння, яка дозволяє на підставі початкової ділянки експериментальних залежностей прогнозувати подальший розвиток процесу гідратації з можливістю втручання в хід процесу на його початковій стадії.

Для експериментального дослідження зазначених технологічних процесів у будівельних матеріалах чи ґрунтах можливе використання і ядерного випромінювання різного типу.

8.4. Природа та основні характеристики гамма-випромінювання (γ - квантів)

Існує декілька чинників появи гамма-випромінювання, тобто потоку γ - квантів.

По-перше, це радіоактивний гамма-розпад ядер, якщо ці ядра знаходилися в збудженому стані. Зокрема такий збуджений стан (зірочка * в символі елемента) ядра урану ^{238}U може статися внаслідок поглинання цим

ядром повільного нейтрона, який опинився в межах радіуса дії
 $\left(r_{\text{я}} = \frac{d_{\text{я}}}{2} \leq 10^{-15} \text{ м} \right)$ ядерних сил



Час життя ядер у збудженому стані залежить від таких характеристик цього стану та незбудженого основного стану як енергія, спин, парність. Здебільшого середній час життя ядра у збудженому стані відносно випромінювання γ - квантів становить 10^{-16} с, хоча для метастабільних станів цей час на декілька порядків більший.

Здебільшого середній час життя ядра у збудженому стані відносно випромінювання γ – квантів становить 10^{-16} с, хоча для метастабільних станів цей час на декілька порядків більший.

Повертаючись спонтанно (без зовнішнього впливу) із збудженого енергетичного стану W^* у основний стан W_0 збуджене ядро випромінює γ - квант



При цьому не змінюється нуклонний склад ядра, тобто кількість нуклонів (протонів та нейтронів) залишається сталою.

Оскільки природа ядерних сил поки що не з'ясована, то квантово-механічний опис ядра ґрунтується на оціночних наближеннях, які визначають відстань поміж енергетичними рівнями ядер.

$$\Delta W = W^* - W_0 \approx \frac{\hbar^2}{2mdR^2} \approx 0,1 \div 10 \text{ MeV} , \quad (8.18)$$

де $\hbar = \frac{h}{2\pi} \approx 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ – стала Планка. (Нагадаємо, що $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$, а $1 \text{ MeV} = 1,6 \cdot 10^{-13} \text{ Дж}$).

На підставі закону збереження енергії маємо енергію γ - кванта

$$\hbar\omega = h\nu = h \frac{c}{\lambda} = \Delta W = W^* - W_0 \quad (8.19)$$

та його імпульс

$$p = \frac{\hbar\omega}{c} = \frac{h\nu}{c} = \frac{h}{\lambda} . \quad (8.20)$$

На підставі закону збереження імпульсу внаслідок повернення з збудженого стану в основний стан ядро набуває імпульс віддачі,

протилежний за напрямком імпульсу γ - кванта, але рівний йому за величиною (8.20).

Оскільки γ - випромінювання має надзвичайно малу за величиною довжину хвилі ($\lambda_\gamma \leq 10^{-11}$ м), то на підставі корпускулярно-хвильових уявлень, воно має суттєво виражені корпускулярні властивості, тобто є потоком γ - квантів (корпускул або частинок).

Існує ряд способів переходу ядра із збудженого стану W^* в основний W_0 стан: одиничний γ - квант; каскад γ - квантів, γ - квант та частинка тощо.

По-друге, γ - випромінювання супроводить ядерні реакції термоядерного синтезу (наприклад ${}^2_1H + {}^2_1H \rightarrow {}^4_2He + \gamma$) та перетворення ядер внаслідок α -розпаду та β -розпаду.

По-третє, короткохвильове гамма-випромінювання супроводить і ряд перетворень елементарних частинок.

Так внаслідок взаємодії електрона e з позитроном $+e$ (анігіляції) зникає електронно-позитронна пара і на підставі закону збереження імпульсу утворюються два γ - кванти

$$+e + e = \gamma + \gamma. \quad (8.21)$$

Експериментальним доказом існування γ - квантів є зокрема процес народження частинок та античастинок (утворення пар) з γ - кванті. Цей процес, обернений до анігіляції, спостерігається лише за умови, якщо енергія γ - квантів перевищує подвоєну енергію спокою електронів, тобто

$$h\nu_\gamma = \frac{hc}{\lambda_j} \geq 2m_0c^2 = 1,022 \text{ MeV} \quad (8.22)$$

Ймовірність процесу утворення пар пропорційна Z^2 (квадрату числа Z електронів в атомі, атомному номеру) та енергії γ - квантів.

8.5. Взаємодія ядерного випромінювання з речовиною

Закономірності розповсюдження в речовині ядерного випромінювання, тобто потоку нейтронів, ядер гелія (α - розпад), електронів (β - розпад), позитронів (β^+ - розпад) та γ - квантів (гамма-випромінювання) мають багато спільного з закономірностями поглинання та розсіювання випромінювання з більшою за величиною довжиною хвилі λ (рентгенівського з $\lambda \approx 10^{-9} - 10^{-10}$ м або навіть видимого світла з $\lambda \sim 10^{-7}$ м).

Процес поглинання та розсіювання всіх зазначених видів випромінювання з речовиною майже завжди описується експоненціальними

законами, незалежно від того з яких квантів чи частинок складається те чи інше випромінювання.

При проходженні вузького паралельного пучка γ - променів (як і рентгенівських променів) крізь прошарок речовини товщиною dx інтенсивність діючого випромінювання J_0 (енергія всіх γ - квантів, падаючих щосекунди) зменшується на величину dJ згідно

$$-dJ = \alpha J dx.$$

Після інтегрування маємо послаблення інтенсивності в e разів

$$J_x = J_0 e^{-\alpha x} = J_0 \exp(-\alpha x), \quad (8.23)$$

де α — лінійний коефіцієнт ослаблення, який вимірюється в m^{-1} і визначає відносну зміну інтенсивності dJ/J випромінювання на одиниці шляху ($dx = 1$ м) в речовині

$$\alpha = -\frac{dJ}{J dx}. \quad (8.24)$$

Повний лінійний коефіцієнт послаблення залежить від природи поглинаючої речовини та від енергії діючого на речовину випромінювання (рис. 8.10).

Експоненціальна залежність зменшення інтенсивності випромінювання в речовині зумовлена ймовірнісним характером його взаємодії з речовиною, а саме ймовірнісний опис фізичних явищ є узагальненою особливістю квантової механіки.

Послаблення втрачає експоненціальний характер лише в тих випадках, коли коефіцієнт ослаблення α (різний за величиною для різних речовин при однаковому значенні енергії випромінювання $h\nu$) починає сильно залежати від величини енергії падаючого випромінювання (рис. 8.11).

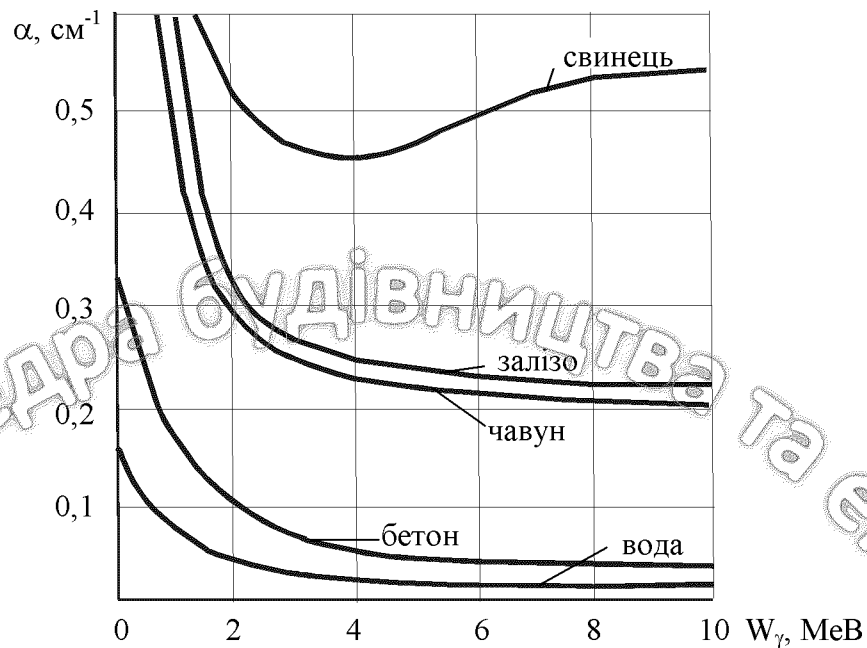


Рис. 8.10. Залежність послаблення γ - випромінювання від енергії випромінювання

При взаємодії гамма-випромінювання (як і рентгенівського) з речовиною послаблення його інтенсивності відбувається завдяки процесам поглинання та розсіювання γ - квантів, тобто внаслідок фотоефекту, ефекту Комптона та утворення електрон-позитронної пари.

Отже повний коефіцієнт послаблення α складається відповідно з трьох додатків

$$\alpha = \alpha_{\text{ф}} + \alpha_{\text{к}} + \alpha_{\text{пар}}, \quad (8.25)$$

кожен з яких залежить від природи речовини, з якою відбувається взаємодія та від енергії випромінювання W_γ .

При фотоефекті γ - квант проникає в оболонку атома і вибиває з зовнішньої K -оболонки електрон з кінетичною енергією, яка дорівнює різниці між енергією W_γ гамма-кванта та енергією зв'язку $W_{\text{зв}}$ електрона в атомі.

Ймовірність фотоефекту прямо пропорційна Z^2 , де Z – атомний номер і обернено пропорційна енергії γ - кванта. Отже фотоефект дає суттєвий внесок у загальний коефіцієнт послаблення α для важких елементів (Pb, U тощо) в області малих енергій (рис. 8.11) гамма-квантів ($W_\gamma \leq 10^5$ MeV).

В інтервалі енергій падаючих γ - квантів від 0,5 до 2 MeV ймовірність фотоефекту, який має місце для зв'язаних електронів, різко зменшується.

Основну роль починає відігравати ефект Комптона, тобто розсіювання γ - кванта на вільних електронах.

При цьому зменшується енергія γ - кванта W_γ (його частота) та змінюється напрямок його руху. Ймовірність комптонівського розсіювання

пропорційна кількості електронів Z в атомі, тобто $\alpha_k \sim Z$ і повільно спадає при збільшенні енергії γ - кванта.

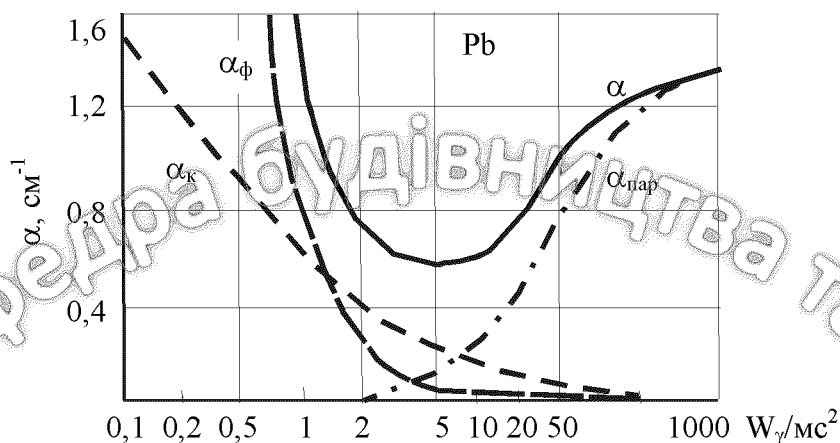


Рис. 8.11. Внесок різних ефектів в загальне послаблення γ - квантів в свинці

При $W_\gamma > 1,02 \text{ MeV} = 2 m_0 c^2$ (m_0 – маса спокою електрона) гамма-квант пролітає безпосередньо поблизу ядра і розпочинає утворювати електрон-позитронні пари. Ймовірність цього процесу пропорційна Z^2 і збільшується при зростанні енергії γ - квантів.

При $W_\gamma \geq 10 \text{ MeV}$ (рис. 8.11) основним процесом поглинання гамма-випромінювання в будь-якій речовині є утворення електрон-позитронних пар.

Повний лінійний коефіцієнт послаблення α (суцільна крива на рис. 8.11) проходить крізь мінімум при $W_\gamma \approx 5-10 \text{ MeV}$, а потім починає зростати.

Слід підкреслити, що розглянутий механізм послаблення речовиною моноенергетичного гамма-випромінювання, рентгенівського випромінювання або потоку нейтронів (нейтральних за зарядом частинок) відрізняється від механізму поглинання заряджених моноенергетичних альфа – та бета-частинок. Такі заряджені частинки в межах атомного радіуса ($r \sim 10^{-10} \text{ м}$) втрачають свою енергію при непружних зіткненнях з кожним атомом на своєму шляху, тобто сповільнюються в речовині до повної зупинки на довжині вільного пробігу і поглинаються ядрами речовини. Проте слід врахувати, що по-перше, всі існуючі джерела β - частинок мають суцільний неоднорідний енергетичний спектр, охоплюючий і максимальну енергію W_{max} , яка визначається різницею мас ядер до радіоактивного β - розпаду та після нього.

По друге, при значній кількості непружних зіткнень з атомами поглинаючої речовини β - частинки (електрони чи позитрони) будуть розсіюватися на відносно великі кути, тобто по суті будуть випадати з падаючого пучка.

Все зазначене приводить до того, що повна кількість N_x бета - частинок всіх енергій, які залишаються в пучці після проходження ним шару

поглинаючої речовини товщиною x , описується з задовільною точністю теж експоненціальною залежністю

$$N_x = N_0 \exp(-\alpha x) = N_0 \exp\left[-\left(\frac{\alpha}{\rho}\right)\rho x\right], \quad (8.26)$$

де $\alpha' = \frac{\alpha}{\rho}$ – масовий коефіцієнт послаблення, залежність величини якого від значення максимальної енергії $W_{\max}$ джерела β -частинок визначається при $W_{\max} > 0,5$ МеВ емпіричною формулою

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\rho} = \frac{22}{W_{\max}^{1,33}}. \quad (8.27)$$

При цьому енергія виражається в МеВ $= 1,6 \cdot 10^{-13}$ Дж; α' – в см²/г; α – в см⁻¹; густина поглинаючої речовини в г/см³.

8.6. Вимірювання інтенсивності радіоактивного випромінювання (дозиметри, детектори) та захист від нього

Сумарний вплив будь-якого з описаних видів ядерного випромінювання на речовину масою m характеризується дозою поглинання D , яка визначається у вигляді

$$D = \frac{W}{m} = \frac{W}{\rho V}, \quad (8.28)$$

де W – енергія, яка поглинається речовиною з густиною ρ та об'ємом V .

В міжнародній системі одиниць маємо $[D] = \text{грей (Гр)} = \text{Дж/кг}$. Внесистемними одиницями дози до 1980 р. були 1 рад $= 10^{-2}$ Гр $= 10^{-2}$ Дж/кг та рентген (Р), причому $1\text{Р} = 8,77 \cdot 10^{-3}$ Дж/кг, а як експозиційна доза $1\text{Р} = 2,58 \cdot 10^{-4}$ Кл/кг.

Потужність дози $\frac{dD}{dt}$, яка вимірюється в Гр./с $=$ Вт/кг, пропорційна активності A джерела випромінювання і для точкового джерела обернено пропорційна квадрату відстані r від нього

$$\frac{dD}{dt} = k \frac{A}{r^2}, \quad (8.29)$$

де k – іонізаційна стала, яка залежить від виду ядерного випромінювання та властивостей поглинаючої речовини. Зокрема для γ -квантів (джерело кобальт 60) $k = 1,01 \cdot 10^{-16}$, а для потоку нейтронів (джерело уран 238) – $k = 6,89 \cdot 10^{-19}$.

Шкідливий вплив рентгенівського та ядерного випромінювання (γ - кванти; альфа – та бета частинки, потоки нейтронів) на живу тканину вочевидь зумовлений іонізацією та збудженням атомів живих клітин внаслідок таких процесів як фотоефект, ефект Комптона, гальмівне випромінювання тощо. При цьому спостерігається руйнування хромосом, ядер та мембран клітин без подальшого процесу оновлення цих клітин. Найбільш чутливі до руйнування – клітини головного мозку, лімфатичних заліз, шлунку, нирок, печінки тощо.

Найбільшою допустимою дозою за рік є доза 0,05 Гр. Природний фон радіації відповідає річній дозі $2 \cdot 10^{-3}$ Гр. або $2 \cdot 10^{-5}$ рад. Разова доза в 5-10 Гр. (> 500 р) приводить до загибелі.

В залежності від типу ядерного випромінювання одна й та ж величина дози, яка поглинається, дає різний біологічний вплив. Це враховується коефіцієнтом відносної біологічної активності, який для γ - квантів, рентгенівського випромінювання та β - частинок приймається за одиницю, а для альфа частинок або потоку швидких нейтронів він дорівнює 10.

Отже шкідливий вплив на організм для двох останніх типів ядерного випромінювання в 10 разів більший.

Таким чином, при роботі з джерелами ядерного випромінювання слід перш за все забезпечити надійний захист від їх шкідливого впливу. Найбільш ефективним матеріалом для захисного екрану є свинець, який має максимальне значення коефіцієнта послаблення α (рис. 8.10).

У випадку γ - випромінювання з енергією $W_\gamma = 1,25$ МеВ (джерело – кобальт 60) маємо для свинцю $\alpha = 0,53$ (табл. 8.3). Отже для зменшення інтенсивності γ - квантів у тисячу разів ($\eta = \frac{J_0}{J} = 10^3$) потрібен свинцевий захисний екран товщиною

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \frac{J_0}{J_x} = \frac{1}{\alpha} \ln \eta, \quad (8.30)$$

тобто

$$x \approx 8 \cdot 10^{-2} \text{ м} \approx 8 \text{ см.}$$

Для реєстрації ядерного випромінювання та вимірювання його інтенсивності (доз) застосовують переносні чи стаціонарні пристрої різного типу (детектори та дозиметри).

Розглянемо стисло принцип дії деяких з них.

Сцинтиляційні лічильники – найбільш чутливі пристрої для реєстрації потоку частинок високої енергії, які, проходячи крізь кристал К сцинтилюючої речовини (йодистий натрій, антрацен тощо), призводять до короткочасного спалаху світла. Ці спалахи світла викидають фотоелектрони, які „розмножуються” у фотоелектронному помножувачі (ФЕП) і після підсилення у відповідному підсилювачі (П) імпульси струму надходять до лічильника імпульсів (Л), як показано на рис. 8.12

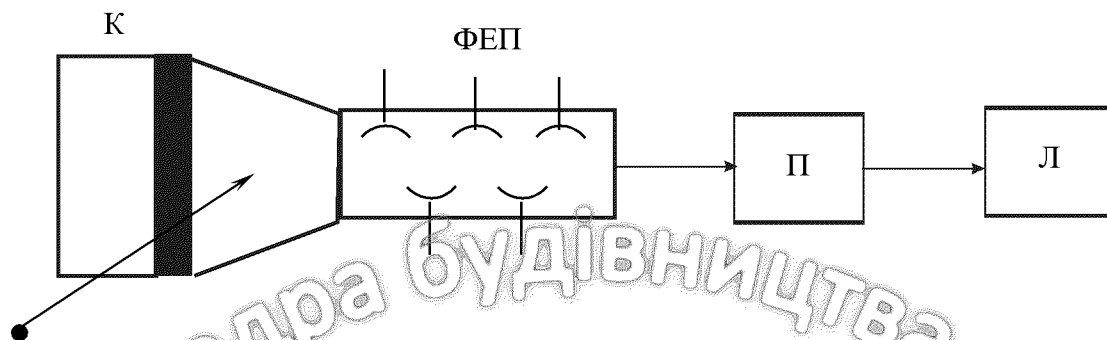


Рис. 8.12. Сцинтиляційний лічильник ядерного випромінювання

Іонізаційні камери – газовий балон з двома електродами, на які подається напруга U поміж стінкою камери та центральним електродом (рис. 8.13). Частинки високої енергії або випромінювання, попадаючи в камеру, викликають іонізацію газу (появу носіїв заряду). Концентрація цих носіїв та струм насичення газового розряду пропорційні інтенсивності діючого ядерного випромінювання.

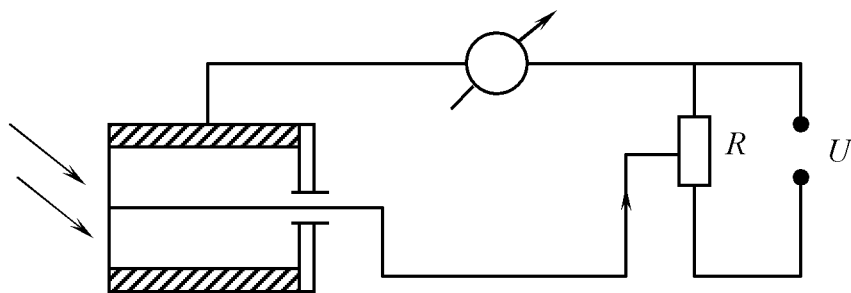


Рис. 8.13. Іонізаційні детектори ядерного випромінювання

Лічильники Гейгера, як і сцинтиляційні лічильники, фіксують проходження окремих α , β - частинок, які іонізують атоми газа-наповнювача, тобто призводять до короткочасного газового розряду. Імпульси струму, після відповідного підсилення, надходять до схеми їх підрахунку.

Камери Вільсона та бульбашкові камери – заповнюються відповідно насиченою водяною парою або перегрітою рідиною і розміщуються у зовнішньому магнітному полі B . Заряджені частинки високих енергій (α - частинки та β - частинки) залишають завдяки конденсації відповідний слід (трек) різного радіусу кривизни $R = \frac{mv}{qB}$. Якщо відомий питомий заряд q/m частинок, то можна визначити по радіусу кривизни R їх швидкість v та енергію (рис. 8.14).

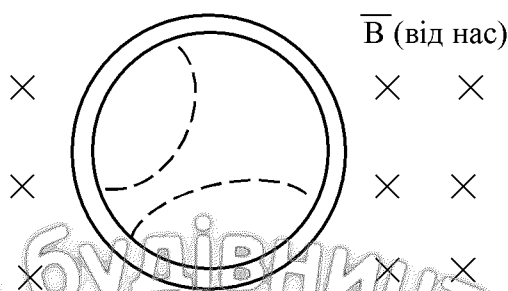


Рис. 8.14. Треки елементарних частинок у камері Вільсона

Фотодозиметри (ядерні фотоемульсії) фіксують ступінь почорніння у вигляді окремих слідів, які викликає ядерне випромінювання, проходячи крізь шар світло чутливого матеріалу товщиною до 0,1-1 мм, або через цілу стопу таких світлочутливих листів.

8.7. Контроль товщини матеріалів та дорожніх покриттів по поглинанню ядерного випромінювання

Розглянемо методи контролю товщини матеріалів по поглинанню та розсіюванню в цих матеріалах вузьких направлених пучків γ -квантів або β -частинок (електронів чи позитронів).

При будь-якому сталому значенні енергії W_γ гамма-квантів лінійний коефіцієнт α їх послаблення залежить не тільки від природи однорідної поглинаючої речовини (рис. 8.10), але й від густини ρ цієї речовини. В таблиці 8.3 наведена ця залежність для широко розповсюдженого в техніці та медицині радіоактивного кобальту – ^{60}Co , як джерела гамма випромінювання з енергією γ -квантів $W_\gamma \approx 1,25 \text{ MeV}$ [7].

При такій енергії γ -квантів для послаблення їх інтенсивності вдвічі

$$\frac{J_i}{J_x} = \eta = 2$$

потрібна товщина матеріалу

$$x_{1/2} = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{J_i}{J_x} \right) = \frac{0,693}{\alpha}. \quad (8.31)$$

Для бетону з густиною $\rho = 2,1 - 3,2 \text{ кг/Дж}^3$ ця товщина становить $(5-6) \cdot 10^{-2} \text{ м}$, для сталі $\approx 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ м}$, для свинцю $\approx 8 \cdot 10^{-3} \text{ м}$.

Таблиця 8.3

Залежність послаблення α гамма квантів ($W_\gamma = 1,25 \text{ MeV}$) від густини матеріалів

Матеріал	ρ , кг/Дж ³	α , см ⁻¹
Цегла	1,5	0,065
	1,7	0,075
Бетон	2,1	0,09
	2,7	0,12
	3,2	0,14
Чавун	7,4	0,3
Сталь	7,7	0,34
Свинець	11,34	0,53

У випадку взаємодії β - частинок з однорідним матеріалом з густиною ρ коефіцієнт послаблення α визначається згідно (8.27) у вигляді

$$\alpha = \frac{22\rho}{W_{\max}^{1,33}}, \quad (8.32)$$

тобто товщина матеріалу, який послаблює потік β - частинок, визначається на підставі (7.16) таким співвідношенням

$$x = \frac{1}{\alpha} \ln \left(\frac{N_0}{N_x} \right) = \frac{W_{\max}^{1,33}}{22\rho} \ln \eta. \quad (8.33)$$

Так при максимальній енергії джерела β - частинок $W_{\max} = 3,5 \text{ MeV}$ зменшення їх інтенсивності в 2,7 спостерігається при товщині листа алюмінієвого прокату $x \sim 10^{-3} \text{ м}$. Отже забезпечується контроль товщини x матеріалу або зміни Δx цієї величини від заданої з точністю порядку 10^{-3} м (близько 1 мм).

Підбираючи в залежності від виду матеріалу та його густини величину енергії того чи іншого джерела ядерного випромінювання (γ - квантів чи β - частинок) можна забезпечити таке послаблення того чи іншого випромінювання в контрольованому матеріалі, що навіть незначні зміни його товщини Δx будуть приводити до суттєвих змін інтенсивності $\left(\eta = \frac{J_0}{J_x} = \frac{N_x}{N_0} \right)$ випромінювання, яке потрапляє до детектора ядерного випромінювання (рис. 8.15)[22].

У випадку неоднорідних матеріалів (шари ґрунту, покриття автомобільних доріг тощо) на практиці доцільніше визначати товщину кожного шару поглинаючої речовини з густиною ρ в одиницях кількості речовини, що припадає на одиницю площі перетину пучка ядерного випромінювання різного типу, тобто у вигляді ρx (кг/м³ · м = кг/м² або г/см²).

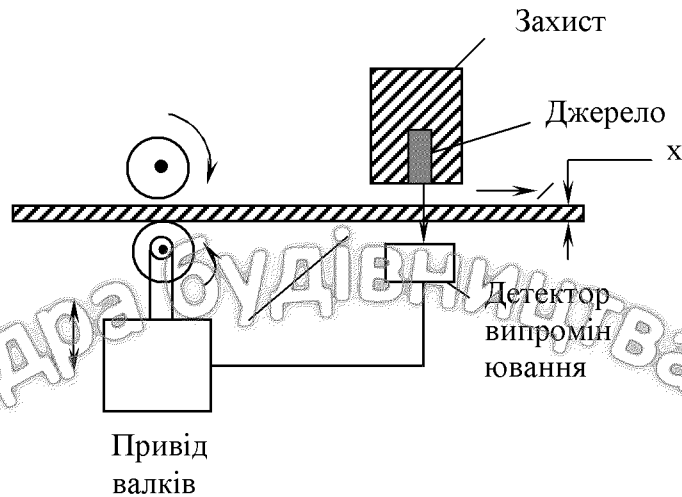


Рис. 8.15. Контроль товщини листового матеріалу

Отже, якщо замість лінійного коефіцієнту послаблення α ввести масовий коефіцієнт послаблення

$$\alpha' = \frac{\alpha}{\rho} \text{ (м}^2\text{/кг)},$$

то закон зміни інтенсивності ядерного випромінювання (8.23) при його взаємодії з речовиною набуває такого вигляду

$$J_x = J_0 \exp\left(-\frac{\alpha}{\rho} \rho x\right) = J_0 \exp(-\alpha' \rho x). \quad (8.34)$$

Перевагою такого перетворення є те, що масові коефіцієнти послаблення α' враховують густину ρ кожного шару поглинаючих речовин, тобто на відміну від α , вони не залежать від густини того чи іншого шару неоднорідного покриття. Проте залежність α' від енергії W падаючого пучка альфа - та бета-частинок, γ - квантів чи нейтронів залишається, зокрема для β -частинок на підставі (8.33) маємо

$$\alpha' = \frac{22}{W_{\max}^{1,33}},$$

де $W_{\max}$ – максимальне значення енергії джерела β - частинок.

8.8. Визначення густини та вологості ґрунтів і будівельних матеріалів по поглинанню та розсіюванню ядерного випромінювання

Найбільш розповсюджені два способи визначення густини та вологості ґрунтів і бетонів по взаємодії з ними потоку гамма-квантів або потоку нейтронів:

- 1) по поглинанню цих потоків в речовині;
- 2) по розсіюванню цих потоків речовиною.

Поглинання γ -квантів при їх проходженні через речовину товщиною x визначається експоненціальною залежністю

$$J_n = J_0 \exp(-\alpha' \rho x), \quad (8.35)$$

де ρ – густина речовини;

$\alpha' = \frac{\alpha}{\rho}$ – масовий коефіцієнт послаблення γ -квантів речовиною, $\text{м}^2/\text{кг}$ або $\text{см}^2/\text{г}$.

Вузький пучок γ -випромінювання з інтенсивністю J_0 від кобальта-60 (рис. 8.16) у трубі 1 забезпечується спеціальною вузькою щілиною у свинцевому контейнері. Згідно таблиці 8.3 величина лінійного коефіцієнта послаблення α при енергії γ -квантів 1,25 МеВ (кобальт-60) мало відрізняється для різних мінеральних речовин (ґрунтів та будівельних матеріалів).

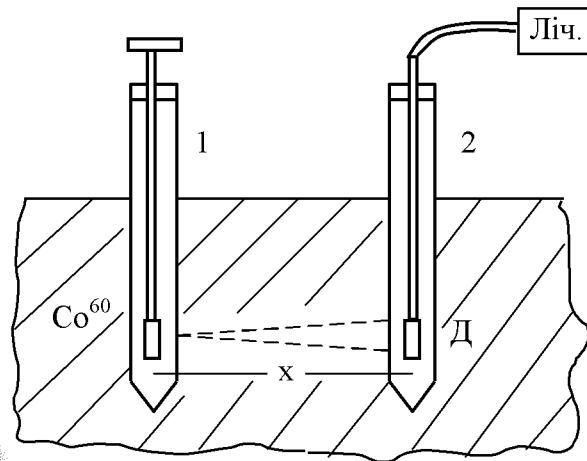


Рис. 8.16. Визначення густини та вологості ґрунтів по взаємодії з потоком γ -квантів

Використання вузьких потоків γ -квантів забезпечує незалежність α від зміни локальної густини речовини та від її лінійних розмірів, яка спостерігається при широких потоках γ -квантів.

Густина ґрунтів та бетонів визначається або за формулою

$$\rho = \frac{1}{\alpha x} \ln \left(\frac{J_0}{J_x} \right) = \frac{2,3}{\alpha x} \ln \left(\frac{J_0}{J_x} \right) \quad (8.36)$$

або за графіком залежності $\delta = f \left(\frac{J_0}{J_x} \right)$, який застосовують у випадку заданих постійних значень α та x (відстані поміж джерелом γ -квантів та детектором D).

Для підвищення точності вимірювання ступені послаблення $\frac{J_0}{J_x}$ інтенсивності γ -квантів речовиною застосовують захист детектора D , враховують поправки на фон космічного випромінювання та використовують метод співпадання з двома детекторами (до речовини та після неї). При цих заходах досягається точність визначення густини ρ вологих ґрунтів в межах $0,02 - 0,05 \text{ г/см}^3$ [23].

Вимірювання вологості ґрунтів, бетонів тощо по послабленню в них гамма-випромінювання можливе за рахунок того, що для води значення повного лінійного коефіцієнта послаблення α гамма-квантів приблизно на 10 відсотків перевищує значення α для мінеральних матеріалів, наведених зокрема в таблиці 8.3.

Для вимірювання вологості ґрунтів застосовують два джерела γ -квантів з різною інтенсивністю. Наприклад кобальт-60 ($W = 1,25 \text{ MeV}$) з інтенсивністю J_0 та той же кобальт-60 з свинцевим фільтром половинного послаблення, який забезпечує вдвічі меншу інтенсивність $J_0/2$.

На підставі двох рівнянь для послаблення цих інтенсивностей γ -квантів у вологому ґрунті товщиною x у вигляді

$$J_x^I = J_0 \exp(-\alpha_{\text{ск}} \rho_{\text{ск}} x - \alpha_{\text{в}} \rho_{\text{ск}} W x), \quad (8.37)$$

$$J_x^{II} = \frac{1}{2} J_0 \exp(-\alpha_{\text{ск}} \rho_{\text{ск}} x - \alpha_{\text{в}} \rho_{\text{ск}} x) \quad (8.38)$$

можна визначити не тільки густину $\rho_{\text{ск}}$ скелету ґрунту, але й його вологість W (по масі від скелету ґрунту) за умови точного експериментального визначення коефіцієнтів послаблення ґрунту $\alpha_{\text{ск}}$ та води $\alpha_{\text{в}}$.

Вимірювання густини та вологості ґрунтів, бетонів та інших матеріалів можливе і на підставі методу реєстрації розсіяного цими матеріалами γ -випромінювання.

При цьому зона ґрунту, в якій відбувається основне віддзеркалення γ -квантів, становить 10-20 см. Робоча амула з кобальтом-60 захищається свинцевим екраном, який запобігає можливості попадання γ -квантів безпосередньо на детектор (лічильник Гейгера). Отже детектор фіксує лише γ -кванти, розсіяні досліджуванним середовищем.

При відсутності в ґрунтах інохідних тіл точність вимірювання густини ґрунтів різного типу становила 0,02-0,05 г/см³ [23].

При визначенні цим методом густини цементобетонів з незначним вмістом води (5-6 %) досягнута задовільна точність завдяки тому, що значення коефіцієнта послаблення практично не змінювалося за величиною.

Результати досліджень свідчать, що визначення зміни інтенсивності $\frac{J_0}{J_x}$ гамма-випромінювання, розсіяного бетоном, дає можливість контролювати не тільки густину бетонів, але й зміну його структури по мірі затвердіння, зміну міцності бетону.

Досить задовільну точність (в межах 1 %) вимірювання вологості ґрунтів забезпечує *метод реєстрації розсіяного потоку нейтронів*. Потік швидких нейтронів, джерелом яких можуть бути суміш полонія та берилія або радія та берилія, гальмується ядрами атомів речовини, яка оточує джерело і після взаємодії повертаються у вигляді повільних теплових нейтронів. Найбільш ефективна передача енергії спостерігається при пружному розсіюванні швидких нейтронів на ядрах легкого ізотопу водню (протонах). Отже потік нейтронів доцільно застосовувати для речовин з великим вмістом атомів водню (вода, парафін, бетон тощо), для яких середня тривалість життя теплового нейтрона по відношенню до захоплення становить

$$\tau = \frac{1}{n\sigma_3 v} \approx 10^{-4} \text{ с}, \quad (8.39)$$

де v – швидкість нейтрона;

n – концентрація атомів водню;

σ – переріз захоплення.

Сповільнення швидких нейтронів до теплових відбувається завдяки 26-30 зіткненням за час $\sim 10^{-6}$ с, тобто переважну частину життя в середовищі нейтрон має саме теплову швидкість.

Для фільтра (шару речовини) товщиною x зменшення інтенсивності потоку нейтронів (їх концентрації за одиницю часу) описується експоненціальною залежністю

$$J_x = J_0 \exp\left(-\rho \frac{N_A}{A} \sigma_n x\right), \quad (8.40)$$

де A – атомна вага досліджуваної речовини з густиною ρ ;

N_A – число Авогадро;

σ_n – усереднений повний переріз взаємодії нейтронів з атомними ядрами, який залежить від енергії нейтронів.

Протони як ядра віддачі розсіяних нейтронів є зарядженими частинками і можуть бути зафіксовані іонізаційними детекторами чи дозиметрами (лічильники Гейгера тощо), які і фіксують значення J_x в формулі (8.40).

Детектором розсіяних теплових нейтронів може бути і лічильник у вигляді срібної фольги, у якій збуджується радіоактивність при захопленні повільних розсіяних речовиною нейтронів. Електрична схема реєстрації таких імпульсів аналогічна лічильнику імпульсів, які викликають γ -кванти. Це дає можливість поєднати методи визначення густини ρ матеріалів по їх розсіюванню γ -квантів (рис. 8.17 – калібровочна крива) та визначення вологості W цих же матеріалів (рис. 8.18) по розсіюванню потоку нейтронів в необмеженому середовищі (крива 1) та в обмеженому об'ємі речовини (крива 2).

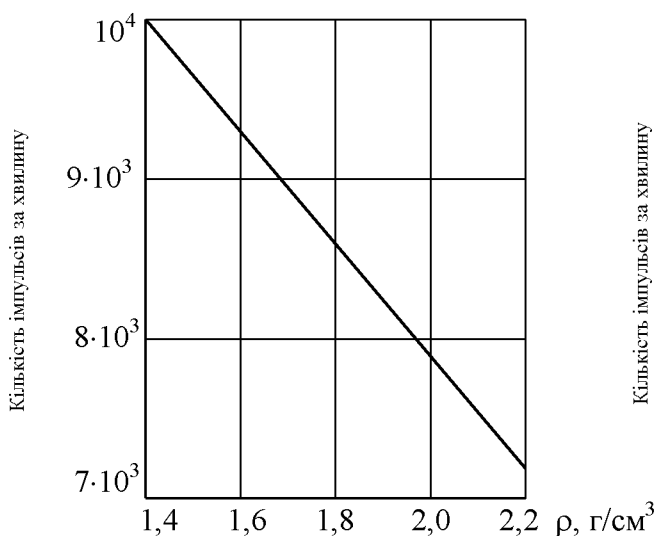


Рис. 8.17. Визначення густини ρ матеріалів по розсіюванню γ -квантів

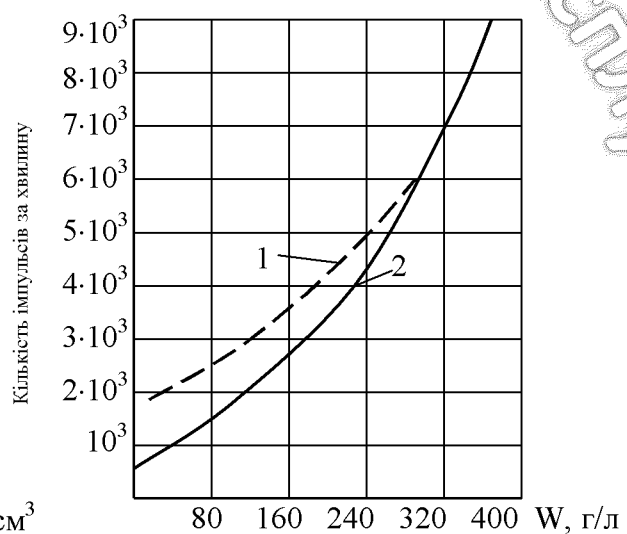


Рис. 8.18. Визначення вологості необмеженого (1) та обмеженого (2) об'ємів речовини по розсіюванню потоку нейтронів

Контрольні запитання:

1. Якими характеристиками описуються вологість газів та твердих матеріалів?
2. Як відрізняються діелектричні властивості обезводнених будівельних матеріалів та води?
3. Які переваги мають НВЧ-вологометри різного типу?
4. За рахунок яких фізичних ефектів відбувається послаблення ядерного випромінювання речовиною?
5. За рахунок чого можливе підвищення точності вимірювання густини та вологості матеріалів розглянутими методами?

9. МАГНІТНІ ВЛАСТИВОСТІ МАТЕРІАЛІВ

9.1. Типи магнетиків та їх основні характеристики

Всі речовини взаємодіють з зовнішнім магнітним полем $\vec{H}$, тобто є магнетиками, оскільки всі вони мають атомарні мікроскопічні струми, зумовлені рухом електронів.

Внесення магнетиків в зовнішнє магнітне поле з індукцією $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$ приводить до зміни цього поля внаслідок намагнічування, подібно тому, як внесення діелектриків в зовнішнє електричне поле з напруженістю $\vec{E}$ викликало зміну цього поля внаслідок поляризації.

При цьому слід підкреслити, що аналогом силової характеристики електричного поля, тобто його напруженості $\vec{E}$ у випадку магнітного поля є магнітна індукція $\vec{B}$, а аналогом електричної індукції $\vec{D}$ (динамічної характеристики електричного поля) є напруженість магнітного поля $\vec{H}$.

Магнітна індукція в речовині дорівнює сумі індукцій зовнішнього магнітного поля $\vec{B}_0$ та власного внутрішнього магнітного поля $\vec{B}_{\text{вн}}$, яке зумовлена магнітними моментами $\vec{p}_m$ частинок речовини (атомів, іонів чи молекул)

$$\vec{B} = \vec{B}_0 + \vec{B}_{\text{вн}} = \mu_0 \vec{H} + \vec{B}_{\text{вн}} = f(\vec{H}), \quad (9.1)$$

де $\mu_0 = 4 \pi \cdot 10^{-7}$ тл/л/м.

Розподіл магнетиків по магнітним властивостям на діамагнетики, парамагнетики та феромагнетики визначається саме видом та температурною залежністю функції $\vec{B} = f(\vec{H})$

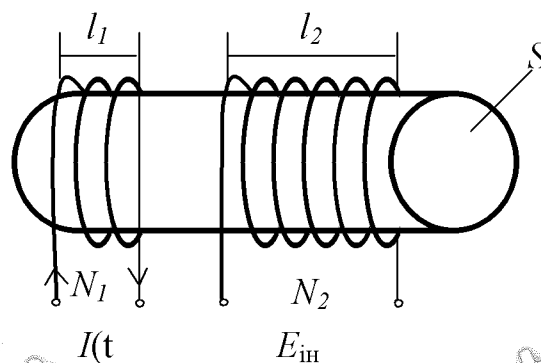


Рис. 9.1. Експериментальне визначення різних типів магнетиків

Експериментально цю залежність $\vec{B} = f(\vec{H})$ для ізотропного матеріалу можна, зокрема, визначити за допомогою двох соленоїдів, намотаних на осердя з досліджуваного магнетика з площею перерізу S (рис. 9.1).

Якщо перший соленоїд довжиною l_1 з кількістю витків N_1 живиться змінним низькочастотним струмом $I(t) = I_0 \sin \omega t$, то виникає змінне магнітне поле $H(t) = \frac{N_1 I(t)}{l_1}$, яке внаслідок взаємної індукції приводить до появи на кінцях другого соленоїду з числом витків N_2 індукованої напруги $U_{in}(t) = -N_2 S \frac{dB}{dt}$.

Після інтегрування $\frac{dB}{dt} = -\frac{U_{in}(t)}{N_2 S}$ з врахуванням $H(t) = \frac{N_1}{l_1} I_0 \sin \omega t$ можна визначити поле $B = f[H(t)]$. Для неферромагнітних матеріалів внутрішнє поле $\vec{B}_{en}$ пропорційне вектору намагніченості $\vec{M}$ речовини

$$\vec{B}_{en} = \mu_0 \vec{M}, \quad (9.2)$$

причому намагніченість $\vec{M}$ по аналогії з вектором електричної поляризованості $\vec{P}_e$ діелектриків визначається сумою магнітних моментів $\vec{p}_{mi}$ атомів, які знаходяться в одиниці об'єму магнетика

$$\vec{M} = \lim_{V \rightarrow 0} \left(\frac{1}{V} \sum_{i=1}^N \vec{p}_{mi} \right) = \frac{N}{V} \langle \vec{p}_{mi} \rangle = n \langle \vec{p}_{mi} \rangle, \quad (9.3)$$

де $n = \frac{N}{V}$ - концентрація атомів, $\langle \vec{p}_{mi} \rangle = \langle I S \rangle_i$ - середній магнітний момент i -го атома (атомарного мікроструму I_i у витку площею S_i).

В не дуже сильних зовнішніх полях $\vec{H}$ маємо

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} [A / M], \quad (9.4)$$

де χ_m - магнітна сприйнятливість ізотропної речовини (безрозмірна).

Питома $\chi_{лит}$ та кілоатомна магнітні сприйнятливості визначаються співвідношеннями

$$\chi_{лит} = \frac{\chi}{\rho} : \chi_{ка} = \frac{A}{\rho} \chi_m, \quad (9.5)$$

де ρ - густина речовини.

Враховуючи (9.4), (9.2) маємо згідно (9.1) магнітну індукцію в речовині

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu \mu_0 \vec{H}, \quad (9.6)$$

де $\mu = (1 + \chi_m)$ - магнітна проникність речовини.

В анізотропних матеріалах χ_m та μ є тензорами.

Розглянемо стисло властивості діа- та парамагнетиків до яких належить переважна більшість дорожньо-будівельних матеріалів.

Діамагнетизм – це властивість речовин, які не містять постійних магнітних атомів чи молекулярних моментів (водень, вода, органічні з'єднання, поварена сіль, мідь, цинк), орієнтуватися в напрямку протилежному зовнішньому магнітному полю $\mu_0 \vec{H}$. Отже вектор намагніченості $\vec{M}$ за напрямком протилежний полю $\vec{H}$, тобто магнітна сприйнятливість діамагнетиків від'ємна: $\chi_m < 0$

Зовнішнє магнітне поле $\vec{H}$ внаслідок електромагнітної індукції

$$\oint_L E d\vec{e} = - \frac{\partial}{\partial t} \oint_S \vec{B} d\vec{s} \quad (9.8)$$

призводить до появи атомарних колових струмів (рух електронів по траєкторіям радіуса r з площею кола $S = \pi r^2$)

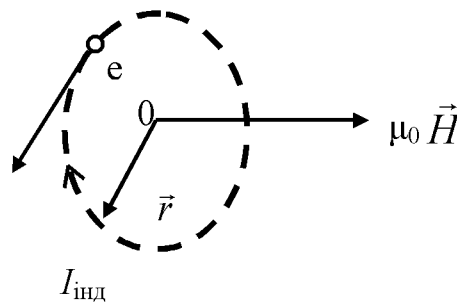


Рис.9.2. Атомарні колові струми в зовнішньому магнітному полі

Отже $E \cdot 2\pi r = -\pi r^2 \cdot \mu_0 \frac{dH}{dt}$, тобто

$$E_{in} = -\frac{r}{2} \mu_0 \frac{dH}{dt} \quad (9.9)$$

Під дією поля E_{in} електрон з зарядом $-e$ та масою m прискорюється до швидкості

$$v = \int a dt = \int \frac{-eE}{m} dt = \frac{e}{2m} r \mu_0 H = \frac{2\pi r}{T} \quad (9.10)$$

і обертається з періодом T , утворюючи атомарний струм

$$I_{ind} = \frac{e}{T} = \mu_0 \frac{e^2}{4\pi m} H.$$

Для N атомів в об'ємі речовини v маємо

$$M = \frac{N}{V} (I_{\text{сн}} \pi r_i^2) = -\mu_0 \frac{N}{V} \frac{e^2}{4m} \sum_{i=1}^N r_i^2 H = \chi_n |\vec{H}|. \quad (9.11)$$

отже магнітна сприйнятливість діамагнетиків - від'ємна.

$$\chi_m = -\frac{N}{V} \mu_0 \frac{e^2}{4m} \sum_{i=1}^N r_i^2 \quad (9.12)$$

і за абсолютною величиною становить $|\chi_m| \approx 10^{-5}$.

До парамагнетиків відносяться азот, кисень, розчини залізних та нікельових солей, алюміній, марганець, тобто всі матеріали, атоми яких мають незаповнену електронну оболонку, завдяки чому атоми або іони парамагнетиків мають не скомпенсовані постійні магнітні моменти $\vec{p}_m$.

В межах класичної теорії, тобто не враховуючи квантування таких магнітних моментів за напрямком, маємо зміну їх орієнтації (поворот в напрямку зовнішнього поля $\mu_0 \vec{H}$).

Отже намагніченість $\vec{M}$ паралельна та пропорційна прикладеному магнітному полю, тобто магнітна сприйнятливість парамагнетиків $\chi_m > 0$.

Зрозуміло, що тепловий рух перешкоджає орієнтації магнітних моментів $\vec{p}_m$, тому намагніченість M та сприйнятливість χ_m залежать від температури T речовини.

Якщо в об'ємі v парамагнетика міститься N частинок, тобто N магнітних моментів $\vec{p}_{mi}$ (атомних чи іонних), то вплив теплового руху (температури T) на намагніченість парамагнетиків $\vec{M}$ визначається статистичним розподілом Больцмана.

Намагніченість M_z в напрямку зовнішнього поля $\vec{H} = (0, 0, H)$ в сферичних координатах

$$M_z = \frac{N}{V} \langle p_{mz} \rangle = \frac{N}{V} p_m \langle \cos \theta \rangle = \frac{N}{V} p_m L(x) \quad (9.13)$$

де $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ - функція Ланжевена (рис.9.13). При цьому $x = \frac{p_m \mu_0 H}{kT}$

де k - стала Больцмана.

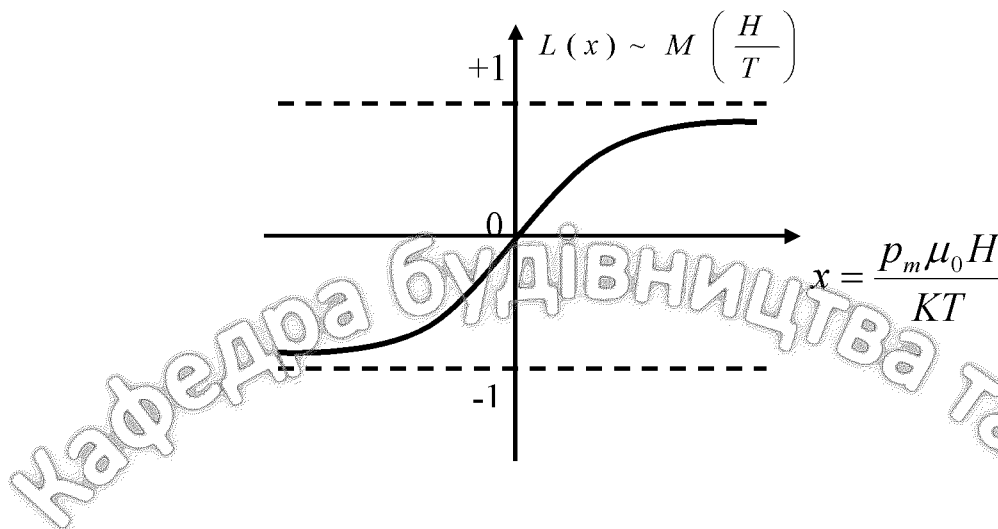


Рис. 9.3. Графік функції Ланжевена

При $x = \frac{p_m \mu_0 H}{kT} \ll 1$ маємо $L(x) \approx \frac{x}{3} = \frac{p_m \mu_0 H}{3kT}$. Зокрема для $T = 300 \text{ K}$ та $B = \mu_0 H = 1 \text{ Тл}$ маємо $x = 0,02$.
За цих умов

$$M_z = \chi_m H = \frac{\mu_0 N}{V} \cdot \frac{p_m^2}{3kT} H \quad (9.14)$$

Тобто магнітна сприйливість пара магнетиків при відносно не сильних магнітних полях H та не дуже низьких температурах T визначається формулою П. Кюрі

$$\chi_m \approx + \frac{\mu_0 N}{V} \cdot \frac{p_m^2}{3kT} = \mu - 1 = \frac{\text{const}}{T} \quad (9.15)$$

При збільшенні $x = \frac{p_m \mu_0 H}{kT}$ (сильні магнітні поля H або низькі температури T парамагнетика) спостерігається магнітне насичення речовини при якому всі магнітні моменти атомів зорієнтовані вздовж зовнішнього однорідного поля H . При магнітних полях $H \sim 10^7 \text{ А/м}$, які дотепер можна досягти в лабораторних умовах, маємо насичення парамагнетика при $T \approx 10 \text{ K}$

Зверніть увагу, що діамагнетичний ефект внаслідок своєї універсальності, має місце і в парамагнетиках. Проте в більшості випадків наведений діамагнітний момент атома значно менший його постійного магнітного моменту.

Чисельні значення магнітної сприйнятливості χ_m парамагнетиків ($\chi_m > 0$) та діамгнетиків ($\chi_m < 0$) наведені в таблиці 9.1 і визначаються в залежності від типу магнетика та його стану (рідина, газ чи тверде тіло) різними експериментальними методами .

Таблиця 9.1

Магнітна сприйнятливість χ_m парамагнетиків ($\chi_m > 0$) та діамгнетиків ($\chi_m < 0$)

Парамагнетики	$\chi = \mu - 1, 10^{-4}$	Діамгнетики	$\chi = \mu - 1, 10^{-4}$
Азот	0,013	Водень	-0,063
Повітря	0,38	Бензол	-7,5
Кисень	1,9	Вода	-9,0
Ебоніт	14	Мідь	-10,3
Алюміній	23	Скло	-12,6
Вольфрам	176	Кам'яна сіль	-12,6
Платина	360	Кварц	-15,1
Рідкий кисень	3400	Вісмут	-176,0

9.2. Визначення магнітної сприйнятливості та магнітного моменту атома або іона речовин (магнетиків)

На будь-який контур з постійним струмом I з боку зовнішнього немагнітного поля $B_0 = \mu_0 H$ діє результуюча сила Ампера

$$F = \oint [I \vec{dl} \cdot \vec{B}_0] = I \oint [\vec{dl} \cdot \vec{B}_0] \quad (9.16)$$

Для однорідного магнітного поля $\vec{B} = const$, ця сила дорівнює нулю $F = IB \oint \vec{dl} = 0$, оскільки векторний інтеграл $\oint \vec{dl}$ як замкнутий ланцюжок елементарних векторів $\vec{dl}$ дорівнює нулю.

У випадку неоднорідного поля $\vec{B} \neq const$ результуюча сила (9.16) відрізняється від нуля.

Визначимо силу для випадку, коли в межах витка з сторонами l_1 та l_2 існує неоднорідність зовнішнього поля $B_0 = \mu_0 H$ лише за величиною ($B'' > B'$) при постійному напрямку цього поля (рис. 9.4)

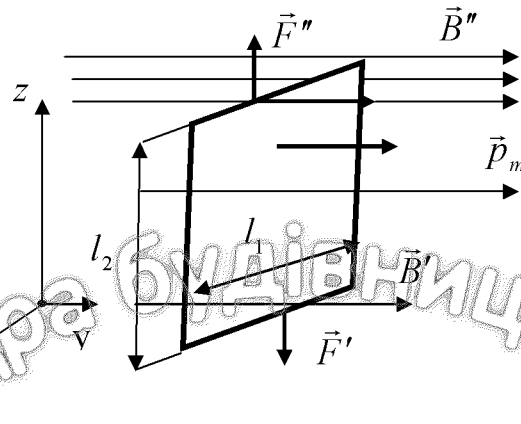


Рис. 9.4. Контур з постійним струмом в неоднорідному магнітному полі $\vec{B}$

При цьому рівнодіюча сила Ампера на один виток буде спрямована вздовж осі Z , тобто в напрямку найбільш суттєвого збільшення магнітного поля за величиною

$$F_i = F'' - F' = I l_1 (B'' - B') = I l_2 \frac{\partial B}{\partial Z} = p_m \frac{\partial B}{\partial Z}, \quad (9.17)$$

де $\vec{p}_m = I \cdot S \cdot \vec{n} = I l_1 l_2 \vec{n}$ - магнітний момент замкненого струму, а різниця $(B'' - B')$, тобто незначний приріст функції $B(z)$, який відповідає малому приросту аргументу ($\Delta x = l_2$) замінено на диференціал цієї функції $\frac{\partial B}{\partial z}$.

Можна довести, що для неоднорідного магнітного поля $\vec{B} \neq const$, як за величиною, так і за напрямком (рис. 9.5) проекція результуючої сили, що діє на елементарний контур з струмом I в неоднорідному магнітному полі визначається також формулою

$$F_x = |p_m| \frac{\partial B_x}{\partial n}, \quad (9.18)$$

де $|p_m|$ - модуль магнітного моменту контуру; $\frac{\partial B_x}{\partial n} = \mu \mu_0 \frac{\partial H_x}{\partial n}$ - градієнт магнітного поля в напрямку нормалі $\vec{n}$ або вздовж напрямку вектора $\vec{p}_m$ (рис.9.5).

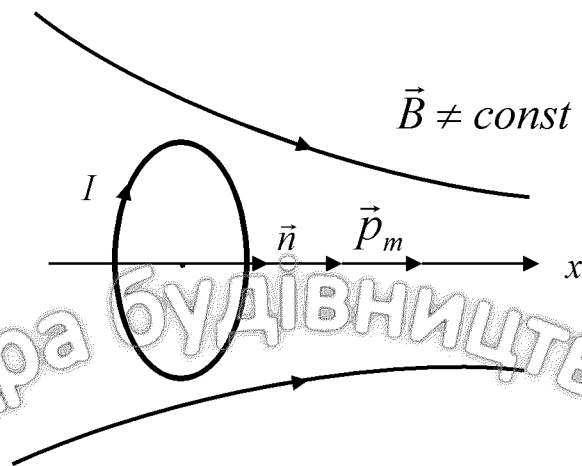


Рис. 9.5. Елементарний контур з струмом I в неоднорідному магнітному полі $\vec{B}$

9.2.1. Магнетик у рідкому стані

Розглянемо нескінченно малий циліндричний об'єм $V = Sdr$ парамагнітної рідини чи парамагнітного розчину, вісь якого (вісь r) співпадає з напрямком найбільш швидкого зростання величини магнітного поля $\vec{B}$ (рис. 9.6).

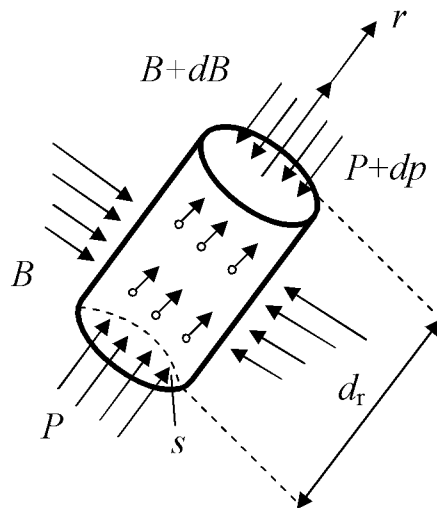


Рис. 9.6. Елементарний об'єм магнетика в неоднорідному полі

Оскільки елементарний об'єм dV парамагнетика знаходиться в рівновазі, сума проєкцій всіх сил на напрямок r зростання магнітного поля дорівнює нулю

$$P \cdot S + n \cdot Sdr \cdot F_l - (P + dP)S = 0 \quad (9.19)$$

Отже різниця тисків dP на торці циліндричного об'єму парамагнетика з врахуванням (9.17) та (9.3)

$$dP = ndr \cdot F_i = ndr \cdot \langle p_m \rangle \frac{\partial B}{\partial r} = MdB \quad (9.20)$$

Оскільки $\vec{M} = \chi_m \vec{H} = \chi_m \frac{B_0}{\mu_0}$ та $\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \chi \vec{H}$ маємо

$$dP = \chi_m H dB = \frac{\chi_m}{\mu_0} B_0 dB = \frac{\chi_m}{\mu \mu_0} B dB \quad (9.21)$$

З врахуванням сили тяжіння маємо після інтегрування різницю тисків в двох точках парамагнітної рідини, що знаходиться на одній висоті, але одна - зовні магнітного поля ($B=0$, тиск p_0), а друга - в полі з індукцією B (тиск P)

$$\Delta P = \int_{p_0}^P dP = \int_0^B \frac{\chi}{\mu \mu_0} B dB \quad \text{або} \quad \Delta P = P - P_0 = \frac{\chi_m}{\mu \mu_0} \frac{B^2}{2} = \chi \mu \mu_0 \frac{H^2}{2} \quad (9.22)$$

Зверніть увагу, що ця формула може бути застосована не лише до парамагнетиків, які втягуються в зовнішнє поле маючи ($\chi_m > 0$), але й до діамагнетиків (вода тощо), які маючи $\chi_m < 0$ виштовхуються з магнітного поля, оскільки тиск P в магнітному полі менший за тиск P_0 поза полем ($\Delta P = P - P_0 < 0$).

Парамагнітну рідину чи розчин заливають в U -подібну трубку і одне з колін трубки, розміщують поміж полюсами електромагніту таким чином, щоб верхній рівень парамагнітної рідини під час вимірювань знаходився в центральній частині міжполюсного проміжку (рис.9.7), де значення напруженості неоднорідного магнітного поля максимальне

$$H = \frac{NI}{l}. \quad (9.23)$$

При цьому N - кількість витків в обмотці електромагніту;

I - величина струму в ній;

l - ширина міжполюсного зазору.

Неоднорідність магнітного поля досягається завдяки тому, що наконечники полюсів електромагніту мають форму зрізаних конусів. Нижня частина коліна трубки знаходиться в області надзвичайно малого звеличеного магнітного поля ($H \rightarrow 0$).

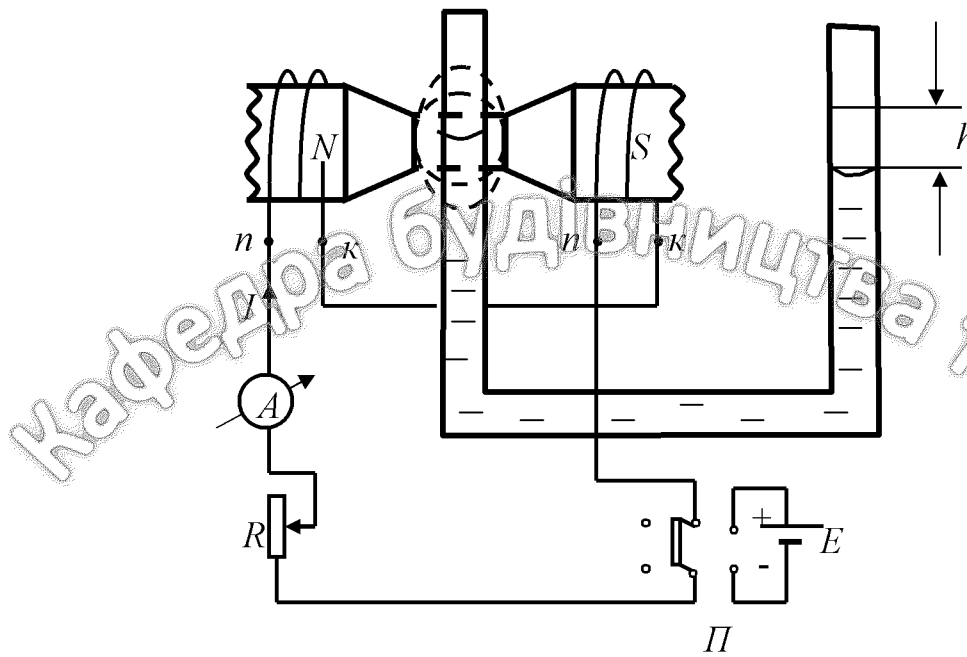


Рис. 9.7. Визначення магнітних характеристик розчинів та рідин методом неоднорідного поля

В цьому коліні при вмиканні магнітного поля додатковий тиск $\Delta P = P - P_0$ згідно (9.22) призведе до підвищення рівня парамагнітної рідини в коліні, розміщеному поміж полюсами електромагніту, та відповідного зниження рівня парамагнітного розчину в другому коліні.

При досягненні рівноваги різниця висот h рівнів стає такою, що тиск, зумовлений вагою стовпчика рідини висотою h досягає значення додаткового тиску ΔP , зумовленого магнітним полем

$$\rho g h = \frac{1}{2} \chi_m \mu \mu_0 H^2, \quad (9.24)$$

де ρ – густина рідини, $g \approx 9,85 \text{ м/с}^2$, $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7} \text{ Тл/А/м}$.

Для середовища поміж полюсами магніта $\mu = 1$. Тоді розрахунок магнітної сприйнятливості парамагнітної рідини чи розчину визначається формулою

$$\chi_m = \frac{2\rho g h_0}{\mu_0} \left(\frac{l_0}{NI} \right)^2 = \frac{2\mu_0 \rho g h}{B_0^2} \quad (9.25)$$

Позаяк $\chi_m \ll 1$ різниця висот рівнів $h \sim 1 \text{ мм}$ навіть у сильних зовнішніх магнітних полях $B_0 \approx \mu_0 H \approx 1 \text{ Тл}$. Тому для визначення h використовують катетометр (відліковий мікроскоп на спеціальному штативі). При повороті шкали катеометра на 90° можна виміряти і ширину l_0

міжполюсного зазору. Величину струму I вимірюють амперметром з високим класом точності.

Магнітний момент p_m іонів для хімічних сполук іонного типу, які складаються з цих іонів та іонів, що не мають магнітного моменту (наприклад хлористе залізо тощо) можна експериментально визначити за магнітною сприйнятливістю χ_m розчину цього парамагнетика у немагнітній рідині та за концентрацією $n = \frac{N}{V}$ іонів з магнітним моментом. Магнітна сприйнятливість такого парамагнітного розчину при кімнатних температурах ($T \sim 300\text{ K}$) у відносно не сильних магнітних полях ($B_0 < 1\text{ Тл}$) визначається формулою Ланжевена (9.15) у вигляді

$$\chi_m = \mu_0 \frac{n}{3kT} < p_m^2 \quad (9.26)$$

і може бути експериментально визначена за формулою (9.25). Тоді середнє значення магнітного моменту парамагнітного іона дорівнює

$$< p_m > = \sqrt{\frac{\chi_m 3kT}{\mu_0 n}}, \quad (9.27)$$

де n – концентрація парамагнітних іонів, яка дорівнює концентрації молекул розчиненої речовини, тобто визначається по густині ρ розчину.

Концентрація розчину α визначається масою розчиненої речовини, яка міститься в одиниці маси цього розчину (довідкові таблиці). Тоді густина розчиненої речовини в розчині визначається як $\alpha\rho$, а з іншого боку вона дорівнює добутку маси молекули $m = \frac{M}{N_A}$ (M – молекулярна маса, N_A – число Авогадро) на концентрацію молекул n розчиненої речовини.

$$nm = n \cdot \frac{M}{N_A} = \alpha\rho \quad (9.28)$$

Отже концентрація n парамагнітних іонів, що входить до формули (9.27) визначається як

$$n = \frac{\alpha\rho N_A}{M} \quad (9.29)$$

При вимірюванні магнітного моменту іонів p_m (або молекулярних чи атомних магнітних моментів) їх значення здебільшого наводять у спеціальних одиницях - магнетонах Бора, якій дорівнює

$$p^B \equiv \mu_B = 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2$$

9.2.2. Твердий парамагнетик або діамагнетик

Якщо в неоднорідне зовнішнє магнітне поле $\vec{B}_0 = \mu_0 \vec{H}$ внести циліндричний зразок з парамагнітної речовини у твердому стані об'ємом

$$V = S \cdot l,$$

таким чином, щоб нижній кінець його знаходився поблизу середини міжполюсного простору, а верхній - в області, де магнітне поле відсутнє ($H \rightarrow 0$), то цей парамагнетичний циліндр буде втягуватися в проміжок поміж полюсами електромагніту (рис.9.8)

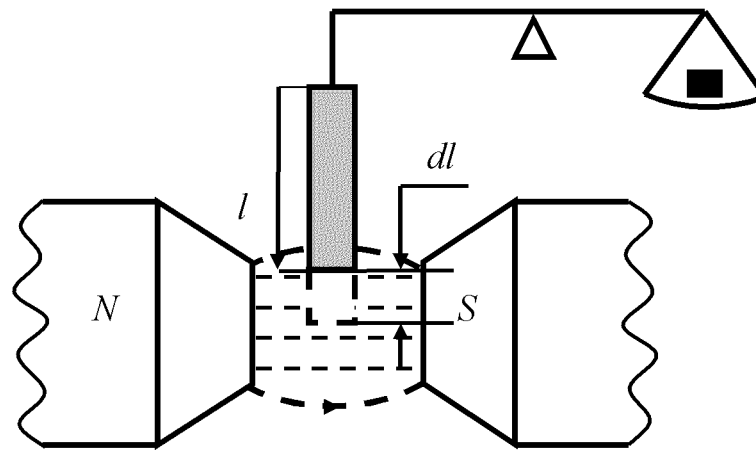


Рис. 9.8. Визначення магнітних характеристик твердих магнетиків методом неоднорідного поля

Сила, що діє на елементарний об'єм $dV = S \cdot dl$ парамагнетику

$$dF = S \cdot dP = S \chi_m \frac{B_0}{\mu_0 dB} = \chi_m S \mu_0 H dH \quad (9.30)$$

де dP - різниця тисків на торці елементарного об'єму парамагнетику, яка визначається формулою (9.21).

Для визначення сили F , що діє на весь об'єм парамагнетика $V = S \cdot l$, слід проінтегрувати рівняння (9.30) по всій довжині циліндру l , тобто по всій області зміни напруженості магнітного поля від нульового (поза полюсами) до максимального H її значення (поміж полюсами електромагніту).

Ця сила F дорівнює

$$F = \chi_m \mu_0 S \int_0^H H dH = \chi_m \mu_0 S \frac{H^2}{2} \quad (9.31)$$

і спрямована вона в напрямку збільшення H , тобто є силою втягування у магнітне поле для парамагнетиків.

У випадку діамагнітного зразка (органічні з'єднання тощо) спостерігається виштовхування, тобто зміщення зразка на dl вгору (рис.9.8).

Сила яка діє на зразок з магнітної проникності $\mu_{зр} \neq 1$ може бути визначена і як похідна від зміни енергії внаслідок зміщення

$$F = \frac{dW_M}{dl} = \frac{\mu_0 \chi H^2}{2} S, \text{ оскільки зміна енергії магнітного поля}$$

$$\begin{aligned} dW_M = W - W' &= -\frac{\mu_0 \mu_n}{2} H^2 S dl + \frac{\mu_0 \mu_{зр}}{2} H^2 S dl = \frac{\mu_0 (\mu - \mu_n)}{2} H^2 S dl \approx \\ &\approx \frac{\mu_0 (\mu - 1)}{2} H^2 S dl = \frac{\mu_0 \chi_m}{2} H^2 S dl, \end{aligned}$$

де $\mu_n \approx 1$ (магнітна проникність повітря),
 S - переріз зразка.

Визначається ця сила F за допомогою аналітичних терезів, як різниця показань цих терезів при наявності магнітного поля та при його відсутності.

Отже магнітна сприйнятливості χ_m твердого парамагнетика визначається співвідношенням

$$\chi_m = \frac{2F}{S\mu_0 H^2} = \frac{2F}{\mu_0 \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(\frac{l_0}{NI} \right)^2}, \quad (9.32)$$

де d – діаметр зразка (вимірюється штангенциркулем),

$H = \frac{NI}{l_0}$ - напруженість неоднорідного магнітного поля поміж конусними полюсами електромагніту з N витками обмотки при величині струму I (рис. 9.7).

Магнітний момент p_m атома будь-якого твердого парамагнетика з відомою концентрацією n атомів можна визначити на підставі співвідношень

$$(9.32) \text{ у вигляді } \chi_m = \frac{2F}{S\mu_0 H^2} = \frac{n \langle p_m \rangle^2}{3kT}, \text{ звідки середнє значення } \langle p_m \rangle$$

магнітного моменту атома визначається як

$$\langle p_m \rangle = \sqrt{\frac{6kT}{n\mu_0 \left(\frac{\pi d^2}{4} \right) \left(\frac{l_0}{NI} \right)^2}} \quad (9.33)$$

за умови контролю значення температури T парамагнітного зразка у твердому стані.

9.3. Квантово-механічна теорія магнітних властивостей речовини

Природа магнітних властивостей речовин в будь-якому агрегатному стані може бути детально з'ясована лише на підставі квантово-механічної теорії, оскільки взаємодія зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$ з речовиною відноситься до релятивістських явищ.

Згідно квантомеханічній релятивістській теорії П. Дірака магнітні властивості речовин визначаються орбітальним механічним моментом $\vec{L}$ та спіновим механічним моментом $\vec{S}$ електрона, з якими пов'язані відповідні магнітні моменти електрона, спрямовані в протилежному напрямку

$$\vec{p}_{me} = -\frac{e}{2m_e} \vec{L} = -g\vec{L} = -\mu_B \frac{\vec{L}}{\hbar}, \quad (9.34)$$

$$\vec{p}_{ms} = -\frac{e}{2m_e} \vec{S} = -g_s \mu_B \frac{\vec{S}}{\hbar}, \quad (9.35)$$

де e , m_e - заряд та маса електрона;

$\hbar = \frac{h}{2\pi} = 1,03 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$ - стала Планка,

$g_s = 2,0023 \approx 2$ - спіновий g - фактор

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m_e} = 9,274078 \cdot 10^{-24} \text{ Дж} / \text{Тл} \approx 9,27 \cdot 10^{-24} \text{ А} \cdot \text{м}^2 \quad (9.36)$$

- магнетон Бора (магнітний момент орбітального руху електрона в одноелектронному незбудженому атомі.

При цьому механічні моменти $\vec{L}$ та $\vec{S}$ приймають в будь-якому атомі лише квантова ні значення

$$|\vec{L}| = \hbar \sqrt{l(l+1)}, \text{ де } l = 0, 1, 2, 3 \dots (n-1) \quad (9.37)$$

$$|\vec{S}| = \hbar \sqrt{s(s+1)}, \text{ де } s = \frac{1}{2}. \quad (9.38)$$

Магнітний момент будь-якого багато електронного атома складається з магнітного моменту електронної оболонки атома $\vec{p}_{ma}$ та магнітного моменту ядра $\vec{p}_{мя}$, який в 2000 разів менший магнітного моменту електронів атома.

Повний механічний момент $\vec{J}$ електронної оболонки при L - s зв'язку поміж електронами також має квантова ні значення

$$|\vec{J}| = \hbar \sqrt{J(J+1)}, \quad (9.39)$$

де J – квантове число, що приймає значення від $|L+S|$ до $|L-S|$.

Магнітний момент атома (електронної його оболонки)

$$\vec{p}_m^a = -g_I \frac{e}{2m_e} \frac{\vec{J}}{\hbar} = -g_I \mu_B \vec{J}, \quad (9.39)$$

де $g_I = \alpha_I g_I + \beta_I g_s$ – атомний g – фактор (фактор Ланде), який складається з орбітального електронного g_e – фактора ($g \approx 1$) та спінового g_s – фактора ($g_s \approx 2$).

Значення коефіцієнтів α_I та β_I визначаються типом електронного зв'язку. Для $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$ (LS - зв'язок) маємо

$$L_I = \frac{J(J+1) + L(L+1) - S(S+1)}{2J(J+1)}, \quad (9.40)$$

$$\beta_I = \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}.$$

Отже для такого рассел -саундеравського зв'язку атомний g – фактор

$$g_i = \frac{3}{2} + \frac{S(S+1) - L(L+1)}{1J(J+1)} = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)}. \quad (9.41)$$

Таким чином магнітний момент атома зумовлений некомпенсованим спіном одного „непарного” електрона в електронній оболонці цього атома. Оскільки утворення молекулярних сполук відбувається завдяки спарюванню валентних електронів з протилежними спінами, які належать до доповнюючих один одного атомів, тому молекули більшості речовин не можуть бути своєрідними „атомними мікромагнітами”.

Саме орієнтація векторів магнітних моментів $\vec{p}_m^a$ атомів (або відповідних механічних моментів) у зовнішньому магнітному полі відіграє вирішальну роль у створенні достовірної теорії магнітних властивостей речовини.

Згідно класичній теорії парамагнетизму орієнтація окремих магнітних моментів атомів $\vec{p}_m$ в зовнішньому магнітному полі була довільною і вектор намагніченості $\vec{M}$ та магнітна сприйнятливості χ_m парамагнетиків визначалися функцією Ланжевена у вигляді співвідношень (9.14) та (9.15).

Суттєвою відміною квантової теорії є просторове квантування векторів механічних $\vec{L}, \vec{J}$ та відповідних магнітних моментів $\vec{p}_m$ атомів.

Оскільки проекція вектора $\vec{L}$ на напрямок Z зовнішнього магнітного поля $\vec{H}$ приймає квантовані значення (рис. 9.9)

$$L_z = \hbar m, \quad (9.42)$$

тому і проекція магнітного моменту $(\vec{p}_m)_z$ згідно (9.34) буде також квантованою

$$(\vec{p}_m)_z = -\mu_B m,$$

де m – магнітне квантове число, яке приймає $(2l+1)$ значення, а саме $m = 0, \pm 1, \dots, \pm l$.

Отже вектори $\vec{L}$ та $\vec{p}_m$ мають у просторі $(2l+1)$ орієнтацію в залежності від значення орбітального квантового числа l , тобто від типу того чи іншого стану: $l = 0$ (s - стан); $l = 1$ (p - стан); $l = 2$ (d - стан);

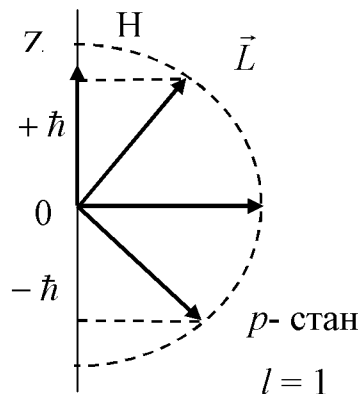


Рис. 9.9. Квантування векторів механічного $\vec{L}$ та магнітного моментів у зовнішньому магнітному полі H

Для спінового моменту $\vec{S}$ теж спостерігається квантування у вигляді двох проекцій на напрямок Z зовнішнього магнітного поля

$$S_z = m_s \hbar, \quad (9.42)$$

де $m_s = \pm 1/2$.

Зазначення просторове квантування механічних моментів атомів та відповідних їм магнітних моментів знайшло експериментальне підтвердження.

З урахуванням такого просторового квантування, квантомеханічна теорія визначає намагніченість парамагнетика через функції Бріллюєна $B_l(x)$ у вигляді:

$$\vec{M} = \frac{N}{V} g l B_l(x) \approx \frac{N}{V} (g \mu_B)^2 \frac{J(J+1)}{3kT} \mu_0 \vec{H}, \quad (9.43)$$

де N/V – концентрація атомів (іонів), J - квантове число,

$$B_J(x) = \frac{2J+1}{2J} \operatorname{cth} \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \operatorname{ctg} \frac{x}{J}, \quad (9.44)$$

при цьому $x = \frac{gJ\mu_B\mu_0 H}{kT}$.

Отже магнітна сприйнятливість парамагнетика χ у відносно не сильних магнітних полях H становить

$$\chi_m = \frac{N}{V} (g\mu_B)^2 \frac{J(J+1)\mu_0}{3kT}, \quad (9.45)$$

де g - фактор Ланде, k – стала Больцмана;
 $\mu_0 = 4\pi \cdot 10^{-7}$ Тл/А/м – магнітна стала.

9.4. Магнітний резонанс, його різновидності

Магнітний резонанс - це сукупність явищ, зумовлених квантовими переходами, які відбуваються поміж енергетичними рівнями макроскопічних систем під впливом змінного магнітного поля резонансної частоти.

При магнітному резонансі спостерігається селективне поглинання речовиною електромагнітних хвиль певної частоти ν , внаслідок зміни орієнтації магнітних моментів $\vec{p}$ частинок речовини (електронів, атомних ядер, атомів чи молекул).

Енергетичні рівні будь-якої з зазначених частинок з магнітним моментом $\vec{p}_m$ у зовнішньому магнітному полі $\vec{H}$ розщеплюються на магнітні підрівні, кожному з них відповідає певна орієнтація магнітного моменту відносно поля $\vec{H}$.

За нормальних умов згідно розподілу Больцмана

$$N_n = \text{const} \cdot \exp\left(-\frac{W_n}{kT}\right) \quad (9.46)$$

заселеність N_n то чи іншого енергетичного рівня при температурі T залежить від значення його енергії W_n . Отже нижні магнітні підрівні мають більш значну заселеність N_n у порівнянні з верхніми магнітними підрівнями при різниці енергій між цими підрівнями ΔW , яка пропорційна величині зовнішнього магнітного поля $B = \mu_0 H$.

Тому кількість атомів, які здатні поглинати енергію електромагнітного поля, значно перевищує кількість атомів, які можуть її віддати.

Отже при виконанні резонансної умови

$$h\nu = \hbar\omega = \Delta W \quad (9.47)$$

спостерігається поглинання енергії електромагнітного поля з частотою ν (або $\omega = 2\pi\nu$), внаслідок квантових переходів між магнітними підрівнями. (Нагадаємо, що стала планка $\hbar = h / 2\pi \approx 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с}$)

Метод такого селективного поглинання (магнітний резонанс) у твердих тілах та рідинах дозволяє досліджувати у зразках, які містять всього 10^{11} атомів, не тільки структуру молекул, але й види внутрішніх взаємодій (спін-спінову, спін-решіточну тощо) у зазначених макроскопічних системах. Цим методом поглинання (магнітний резонанс) суттєво відрізняється від резонансу у пучках атомів чи молекул, де нейтральні частинки не взаємодіють поміж собою.

Оскільки спектри магнітного резонансу чутливі до внутрішніх полів, які виникають в речовині, тому магнітний резонанс дозволяє досліджувати атомну та молекулярну динаміку, структуру молекул рідин, розчинів та твердих тіл.

Окрім того метод поглинання більш простий з експериментальної точки зору у порівнянні з методом молекулярних пучків і не поступається останньому у точності результатів вимірювання.

В залежності від типу мікрочастинок, магнітний момент яких досліджується, розрізняють електронний парамагнітний резонанс (ЕПР), зумовлений магнітним моментом неспарених електронів у парамагнетиках, та ядерний магнітний резонанс (ЯМР), якщо поглинання енергії здійснюється ядрами.

Різновидностями електронного магнітного резонансу в магніто впорядкованих речовинах являються феромагнітний та антиферомагнітний резонанси, циклотронний резонанс на вільних електронах в металах та діамагнітний резонанс на вільних носіях струму в напівпровідниках.

Різновидністю ядерного магнітного резонансу є ядерний квадрупольний резонанс.

Переважає більшість дорожньо-будівельних матеріалів та сумішей відносяться до парамагнітних речовин, тому розглянемо детальніше саме методи парамагнітного електронного та ядерного резонансу, їх особливості та основні застосування.

9.5. Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР). Методи його експериментального спостереження

Електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) спостерігається у всіх речовинах, що мають неспарені (нескомпенсовані) електрони, які можуть бути як вільними (плазма, напівпровідники, метали), так і зв'язаними (електронні оболонки атомів та іонів).

Найбільш суттєвим є парамагнетизм речовин, зумовлений незаповненою електронною оболонкою атомів чи іонів, внаслідок чого вони мають сумарний механічний та магнітний моменти не рівні нулю.

Отже об'єктами спостереження ЕПР являються:

- 1) атоми та молекули з непарною кількістю електронів (атоми водню, азоту, молекули NO тощо);
- 2) вільні радикали хімічних сполук з непарною кількістю валентних електронів (CH_3 тощо), які мають ненульові механічні та магнітні моменти внаслідок неповного насичення зв'язків;
- 3) парамагнітні іони групи заліза (Mn^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} тощо) з незаповненою зовнішньою електронною оболонкою;
- 4) іони рідкоземельних елементів та інші іони, у яких парамагнетизм зумовлений незаповненою внутрішньою електронною оболонкою;
- 5) центри зафарбування в кристалах.

Парамагнітні частинки мають магнітний момент $\vec{P}_m$, який у зовнішньому магнітному постійному полі $\vec{H}$ матиме різні дискретні просторові орієнтації відносно напрямку цього поля. Це означає, що рівні енергії парамагнітної частинки (атома, іона тощо), яка має спин S та магнітний момент розщеплюються у зовнішньому магнітному полі H завдяки просторовому квантуванню на певну кількість $(2s + 1)$ магнітних підрівнів (явище Зеемана), які розрізняються по енергії на величину $\Delta W = 2\mu H$.

Різним орієнтаціям спін S відповідають певні значення енергії

$$W = g\mu_B m_s H \quad (9.48)$$

де g – множник Ланде або g – фактор;

μ_B – магнетон Бора;

m_s – магнітне квантове число яке приймає $2s+1$ значення (від $+s$ до $-s$).

Якщо магнетизм частинки зумовлений спіном одного електрона $s = \frac{1}{2}$, то маємо дві можливі проєкції спін на напрямок зовнішнього поля H (рис. 9.10 а), тобто енергія електрона в полі H приймає два значення:

$$W_1 = -\frac{1}{2} g_s \mu_B H \text{ та } W_2 = +\frac{1}{2} g_s \mu_B H \quad (9.49)$$

де $g_s = 2,0023$ (g – фактор вільного електрона).

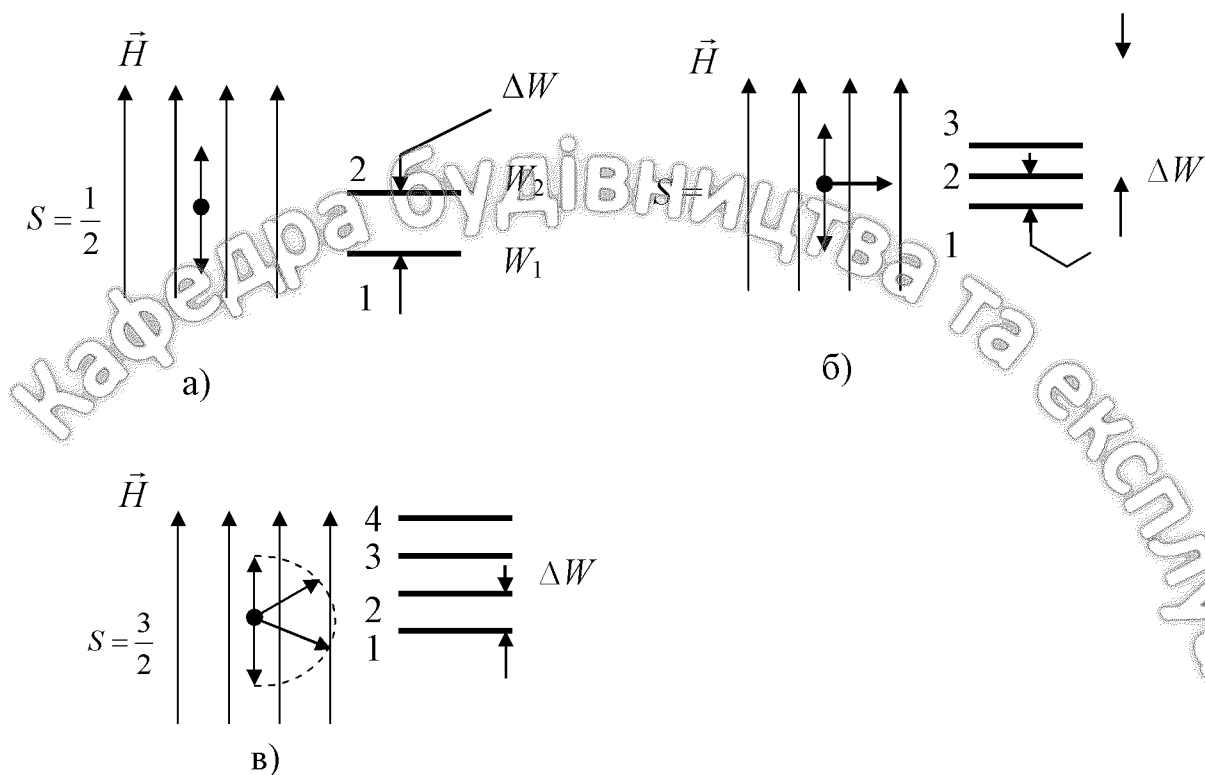


Рис. 9.10. Розщеплення енергетичних рівнів у зовнішньому магнітному полі H

Для парамагнітних частинок, які мають декілька електронів спин S приймає будь-які значення (кратні $1/2$) з відповідною кількістю субрівнів енергії. Так для $s = 1$ маємо три підрівня (рис. 9.10.б), для $s = 3/2$ – чотири підрівня (рис. 9.10.в).

Величина g – фактора при цьому відрізняється від $g_s = 2,0033$, оскільки визначається сумарним значенням орбітального та спінового механічних моментів електрона.

Згідно з правилами відбору можливі зокрема переходи поміж субрівнями, які відрізняються по m_s на величину

$$\Delta m_s = \pm 1 \quad (9.50)$$

при незмінному значенні квантового числа J ($\Delta J = 0$). Енергетичні рівні W_0 з різними значеннями J розділені значним енергетичним інтервалом ΔW , тому інтенсивні переходи (без зовнішнього впливу) поміж ними ($\Delta J = \pm 1$) спостерігаються в оптичному діапазоні ($\nu \sim 10^{15}$ Гц) електромагнітного спектру.

Вимушені переходи електронів поміж магнітними підрівнями з одночасною змінною напрямку спінів ($\Delta m_s = \pm 1$) при незмінному значенні

$J(\Delta J = 0)$ можуть збуджуватися виключно високочастотним полем, частота ν якого відповідає резонансній умові.

$$h\nu = \frac{h}{\lambda} = g\mu_o H \quad (9.51)$$

Для $g \approx 2$ та при величині зовнішнього магнітного поля $H \approx 3 \cdot 10^5$ А/м $\approx 3 \cdot 10^3$ ерстед маємо $\lambda \approx 3 \cdot 10^{-2}$ м, ≈ 3 см, тобто надвисокочастотний діапазон електромагнітного спектру.

Саме високочастотне поле резонансної частоти ν спричиняє вимушені переходи між магнітними підрівнями, тобто поглинання електромагнітної енергії в парамагнітній речовині (рис. 9.11).

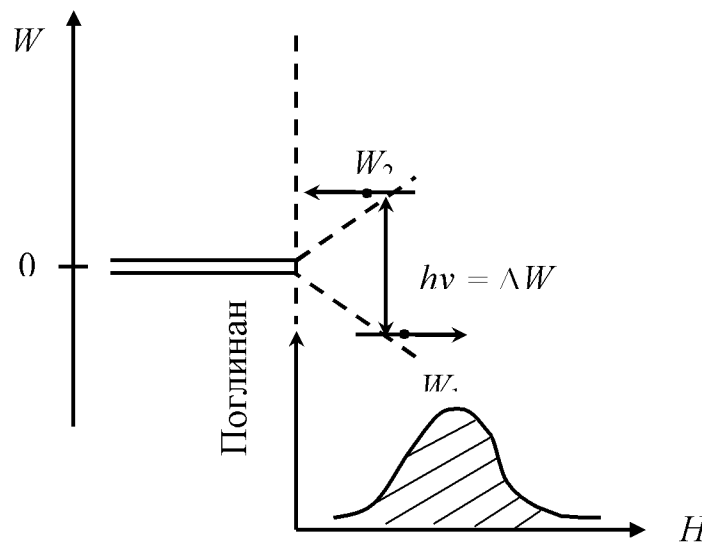


Рис. 9.11. Поглинання НВЧ енергії в парамагнетиках

Отже наявність високочастотного поля, перпендикулярного до зовнішнього постійного поля $H=const$, є обов'язковою умовою спостереження спектрів поглинання внаслідок електронного парамагнітного резонансу (ЕПР).

Для вимірювання спектрів ЕПР як правило використовують спектрометри, у яких частота $\nu \approx 10^{10}$ Гц ($\lambda \approx 3$ см) сигналу підтримується сталою, а величина магнітного поля H електромагніту (рис.9.12) поволі змінюється за рахунок модуляційних котушок 10, які найчастіше живляться від генератора 12 з діапазоном частот 30 Гц – 1 МГц.

Стабільне високочастотне випромінювання, джерелом якого є клістрон 2 з блоком живлення 1, надходить через атенюатор 3 у подвійний узгоджений трійник 4, де розгалужується таким чином, що половина енергії надходить до узгодженого навантаження 5, а друга половина енергії спрямовується до

об'ємного резонатору з робочим зразком 6, який містить не менше 10^{15} парамагнітних частинок.

При балансі хвильовідного мосту високочастотна енергія в плече з кристалічним детектором не надходить.

При змінні магнітного поля H магніту за рахунок модуляційних котушок 10 досягається умова резонансного поглинання $h\nu = g\mu_B H$ високочастотної енергії робочим зразком 6. при цьому виникає розбаланс мосту і сигнал поступає на детектор 8, струм якого буде також про модульованим. Це дозволяє використовувати вузькополосний підсилювач сигналу і спостерігати резонансну криву на екрані осцилографа 9.

З метою точного визначення форми резонансної кривої хвильовідний міст треба до початку вимірювань незначно розбалансувати. Від характеру цього розбалансу залежить форма резонансної кривої. При розбалансі по амплітуді маємо криву поглинання на екрані осцилографа, а при розбалансі по фазі – криву дисперсії (рис. 9.15 та рис.9.16).

Теорія надає можливість визначити взаємозв'язок певних характеристик означених резонансних кривих з мікроскопічними параметрами парамагнітної речовини (динамічна магнітна сприйнятливність, магнітні моменти, спин тощо).

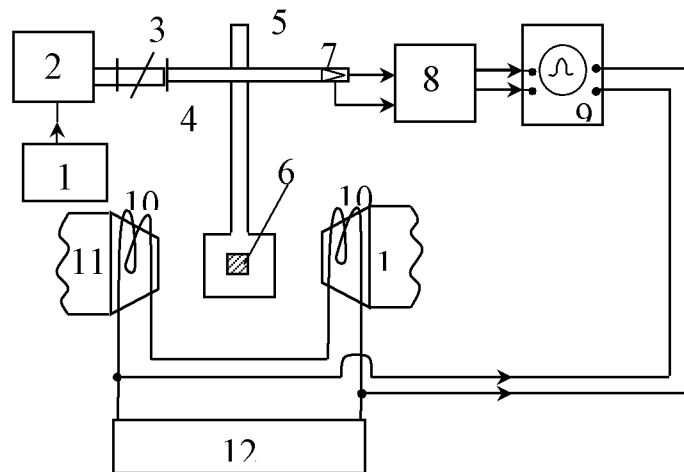


Рис. 9.12. Схема радіоспектроскопа для спостереження ЕПР

9.6. Ядерний магнітний резонанс (ЯМР). Методи його експериментального спостереження

Ядерний магнітний резонанс (ЯМР) – це явище селективного поглинання енергії електромагнітного поля резонансної частоти атомними ядрами речовини. Переважна більшість атомних ядер має власний момент імпульсу (момент кількості руху)

$$\vec{I} = \hbar I, \quad (9.52)$$

де $\vec{I}$ - ядерний спин.

Саме цей спі́н $\vec{I}$ зумовлює дипольний магнітний момент ядра, який по аналогії з електронним магнітним моментом (9.39)

$$\vec{p}_m^g = g\mu_N \vec{I}, \quad (9.53)$$

де g – безрозмірна величина, яка визначається структурою ядра (ядерний g – фактор) і має від’ємний або додатний знак;

$$\mu_N = \frac{g_p \hbar}{2m_p} = \frac{m_e}{m_p} \mu_B = 5,050824 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2 = 5,050824 \cdot 10^{-27} \frac{\text{Дж}}{\text{Тл}} \quad (9.54)$$

ядерний магнетон, який у 1836 разів менший у порівнянні з електронним магнетоном Бора (9.36), оскільки маса протона $m_p = 1836 m_e$, а заряд протону $q_p = |e|$.

Магнітний момент протону додатний

$$p_m^p = 2,7928\mu_N = 14,089 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2, \quad (9.55)$$

а магнітний момент нейтрону - від’ємний

$$p_m^n = -1,913\mu_N = -9,66065 \cdot 10^{-27} \text{ А} \cdot \text{м}^2. \quad (9.56)$$

Внаслідок взаємодії ядерного магнітного моменту $\vec{p}_m^m$ з зовнішнім постійним магнітним полем $\vec{H}$ спостерігається розщеплення енергетичного рівня на $(2I + 1)$ рівновіддалених енергетичних підрівнів (явище Зеемана), з значеннями енергії

$$W = -(\vec{\mu} \vec{H}) = -g\mu_N H M_I \quad (9.57)$$

Отже відбулося квантування ядерного магнітного моменту $\vec{\mu}$ та ядерного спіна $\vec{I}$ вздовж зовнішнього поля, оскільки M_I може приймати будь-яке з $(2I+1)$ дискретних значень (рис. 9.13)

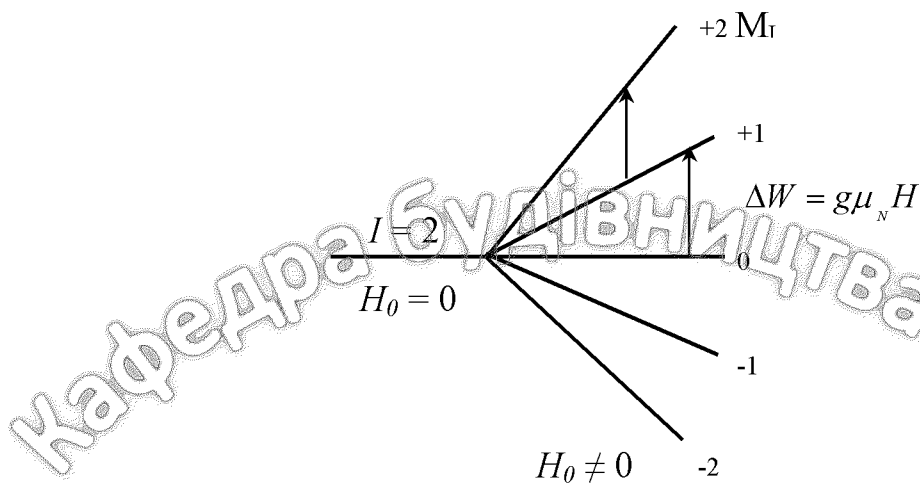


Рис.9.13. Розщеплення енергетичного рівня на підрівні в магнітному полі

Переходи між підрівнями повинні задовольняти правилам відбору, причому найбільш інтенсивні переходи спостерігаються при різниці магнітних чисел підрівнів $\Delta M_I = \pm 1$.

Отже при наявності зовнішнього електромагнітного поля спостерігаються вимушені переходи з поглинанням енергії (ЯМР) за умови, що частота поля задовольняє резонансній умові

$$\begin{aligned} \hbar\omega_0 &= \Delta W = g_{\gamma} \mu_N H \Delta M_I, \\ &\text{або} \\ \nu_0 &= \frac{\Delta W}{h} = \frac{g_{\gamma} \mu_N H}{h}. \end{aligned} \quad (9.58)$$

Не важко переконатися, що явища ЯМР та ЕПР мають багато спільного з точки зору механізму поглинання, теорії резонансу, але суттєво відрізняються при кількісному порівнянні. Всі взаємодії в ЯМР значно слабкіші у порівнянні з ЕПР, оскільки ядерні магнітні моменти μ_N значно менші електронних магнітних моментів μ_B . Це призводить до того, що лінії поглинання в ЯМР хоча й мають, як лінії ЕПР, лоренцову форму, але значно поступаються лініям ЕПР по інтенсивності та ширині лінії $\Delta\nu$.

Окрім того відрізняється і величина розщеплення ΔW – енергетичних рівнів при однакових значеннях напруженості магнітного поля H , яке спричиняє таке розщеплення.

При ЯМР розщеплення рівнів енергії ядра можливе лише при сильних магнітних полях H , здатних розірвати зв'язки ядерного магнітного моменту

$\vec{\mu}$ з електронною оболонкою, тобто при полях з напруженістю $H \approx 10^5 \frac{A}{m} - 10^6 \frac{A}{m}$.

В таких полях ($H \approx 5300$ ерстед $\approx 4,22 \cdot 10^5$ А/м) для вільного парамагнітного іону міді Cu^{2+} з g – фактором, який дорівнює 6/5, маємо на підставі (9.7) частоту спостереження парамагнітного резонансу $\nu = 9,2 \cdot 10^9$ Гц.

В такому ж магнітному полі $H \approx 4,2 \cdot 10^5 \frac{A}{m}$ відстань по частоті між сусідніми підрівнями при ядерному магнетизмі значно менша. Так для протона з ядерним g – фактором, який дорівнює 5,58, маємо поглинання при ЯМР на частоті.

$$\nu = \frac{g_N \mu_N}{h} H \approx 2,13 \cdot 10^7 \text{ Гц} \approx 21,3 \text{ МГц},$$

тобто в радіочастотній ділянці електромагнітного спектру.

Така значна різниця в резонансній частоті для ЯМР та ЕПР зумовлює те, що апаратура для експериментального спостереження ЯМР за конструктивним виконанням суттєво відрізняється від апаратури для спостереження ЕПР, хоча принцип роботи експериментальних схем та методики процесів вимірювання багато в чому схожі.

Найбільш поширеними методами експериментального спостереження ЯМР дотепер є так звані „метод ядерного резонансу” та „метод ядерної індукції”, а також деякі модифікації зазначених методів.

На рис. 9.14 наведена схема радіоспектрометра за методом поглинання (метод ЯМР).

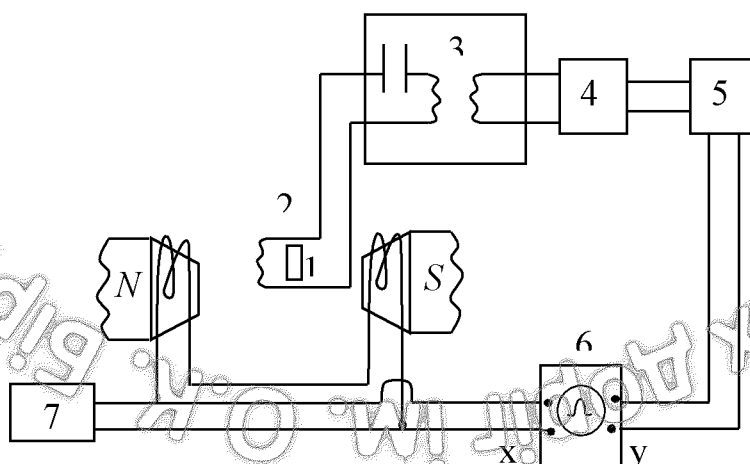


Рис.9.14. Схема радіоспектрометра для спостереження ЯМР

Зразок з досліджуваною речовиною 1 розміщують в котушці 2 одного з контурів, яку розміщують поміж полюсами сильного магніта, який створює

постійне магнітне поле H . Другий паралельний контур (мостова схема) живиться від генератора 3 регульованої частоти, утворюючого слабе високочастотне поле, перпендикулярне до постійного магнітного поля.

Як і при ЕПР досягнення умови резонансу (9.58) забезпечується модуляцією величини постійного магнітного поля H синусоїдальним полем $H_m = H \cdot \sin \omega_m t$ (паралельним H), яка забезпечує генератор 7 низької частоти ($\omega = 45 \div 60$ Гц). Така модуляція забезпечує можливість періодично змінювати настання умов резонансу і завдяки подачі сигналу модуляції на горизонтальному розгортку осцилографа 6 дає змогу спостерігати стабільну криву сигналу ЯМР.

При відсутності резонансу обидва контури мостової схеми однакові і сигнал від порожнього контуру компенсує сигнал від контура 2 з робочим зразком.

При досягненні умови резонансу зазначена компенсація сигналів порушується і на екрані осцилографа в залежності від величини та виду остаточного розбалансу контурів маємо дві різні криві (рис. 9.15 та рис. 9.16).

- 1) при амплітудному розбалансі спостерігається крива поглинання (мніма частина магнітної сприйнятливості χ'' речовини);
- 2) при фазовому розбалансі – крива дисперсії (дійсна частина магнітної сприйнятливості χ' речовини);

Сигнал розбалансу з детектора 4 і підсилення в підсилювачі низької частоти 5 піддається на вертикальні пластини осцилографа.

В методі ядерної індукції зразок речовини розміщують всередині двох взаємно перпендикулярних котушок, кожна з яких перпендикулярна постійному магнітному полю H магніта. Таке розташування котушок дозволяє позбутися безпосереднього впливу радіочастотного поля однієї з них на іншу.

Хоча цей метод дещо складніший у порівнянні з у попереднім методом ЯМР, проте лише метод ядерної індукції забезпечує можливість визначення не тільки величини, але й знаку ядерного магнітного моменту.

9.7. Застосування методів магнітного резонансу (ЕПР та ЯМР)

За допомогою розглянутих видів магнітного резонансу (методів радіоспектроскопії) успішно вирішуються як прикладні, так і наукові проблеми, серед яких зазначимо такі.

1. Вимірювання напруженості магнітного поля (тесламетри) в діапазоні

$$H = 150 \frac{A}{m} - 8 \cdot 10^3 \frac{A}{m} \text{ (методом ЕПР) та } H \approx 8 \cdot 10^3 \frac{A}{m} - 2 \cdot 10^6 \frac{A}{m} \text{ або}$$

$$H < 150 \text{ А/м (методом ЯМР);}$$

При будь-якому з зазначених видів магнітного резонансу величина напруженості зовнішнього магнітного поля H визначається співвідношенням (9.58) у вигляді

$$H = \frac{hc}{\mu_B} \cdot \frac{1}{g\lambda}$$

Отже точність вимірювання H визначається точністю вимірювання резонансної довжини хвилі λ (або частоти $\nu = \frac{c}{\lambda}$) надвисокочастотного поля, яке здійснюється найчастіше за допомогою хвилемірів різного типу, а також точністю значення g – фактора.

При зазначених вимірюваннях величини H використовується в якості стандарту порошок кристалічного α – дефініл- β – пікрілгідрозилу (ДФПГ), який має $g = 2,0036$ і дає досить інтенсивну та вузьку лінію резонансного сигналу поглинання.

2. Кількісний аналіз домішок будь-яких парамагнетиків або вільних радикалів, тобто молекул з незаповненим хімічним зв'язком, які відіграють роль проміжних ланок хімічних реакцій в дорожньо-будівельних сумішах або виникають внаслідок впливу на подібні матеріали іонізуючого випромінювання. Вільні радикали подібно одновалентним атомам, мають один електрон з некомпенсованим спіном $I = \frac{1}{2}$, тобто $p_m = \mu_B$ (9.35), а фактор Ланде близький до $g_s = 2$. Так для найбільш стійкого вільного радикалу α – дифеніл- β – пікрілгідрозилу (ДФПГ), який використовується в якості стандарту $g = 2,0036$.

Зміна концентрації вільних радикалів внаслідок різних чинників, тобто їх кількісний аналіз може бути реалізований методом ЕПР до 10^{-15} кг речовини, а методом ЯМР до 10^{-6} кг речовини.

3. Визначення дефектів, які виникають в матеріалах під дією радіоактивного випромінювання (за формою та шириною $\Delta\omega$ ліній поглинання при ЯМР).

4. Визначення форми атомних ядер, ядерних магнітних моментів та спінів (за кількістю компонента зверхтонкої структури спектрів ЕПР або безпосередньо за умовою резонансу та по інтенсивності ліній ЯМР).

5. Визначення часу T_1 спин-спінової та часу T_2 спин-решіточної релаксацій.

Поглинання електромагнітної енергії речовиною (ЕПР або ЯМР) порушує рівновагу в системі електронних чи ядерних спінів. Час спин-спінової (поперечної) релаксації T_2 характеризує швидкість відновлення рівноваги завдяки взаємодії поміж спінами, тобто T_2 – це час розфазировки

магнітних моментів частинок речовини (час фазової когерентності). Час T_2 практично не залежить від температури речовини.

Проте, саме від температури речовини залежить час T_1 спин-решіткової (повільної) релаксації, який характеризує швидкість відновлення речовини поміж спіновою системою та тепловими коливаннями решітки. Теплові коливання решітки модулюють внутрішні кристалічні електричні поля, які і впливають на спін завдяки спин-орбітальному зв'язку. При надзвичайно низьких температурах (температура зрідженого гелію) час T_1 становить декілька секунд, а при температурах вищих температури зрідженого азоту цей час T_1 становить $\sim (10^{-7} - 10^{-6})$ с.

У рідинах та особливо у газах величини T_2 та T_1 майже співпадають, у твердих тілах $T_2 \ll T_1$, тобто для будь-якої речовини $T_2 \leq T_1$, в зв'язку тим, що обмін енергією між системою спінів (магнітних моментів) та решіткою автоматично супроводжується розфазировкою окремих моментів.

Розглянуті процеси релаксації безпосередньо пов'язані з шириною $\Delta\omega$ резонансної кривої лінії поглинання при магнітному резонансі. Нагадаємо, що форма резонансної кривої при магнітному резонансі залежить від характеру розбалансу хвильовидного моста (рис. 9.12) або контурів (рис. 9.14) відповідно для ЕПР та ЯМР.

При амплітудному розбалансі спостерігається крива поглинання (мніма частина χ'' магнітної сприйнятливості речовини) наведена на рис. 9.15), при фазовому розбалансі – крива дисперсії (дійсна частина χ' магнітної сприйнятливості речовини), яка показана на рис. 9.16.

В узагальненому випадку магнітну сприйнятливість магнетиків у високочастотному полі (динамічну сприйнятливість) записують у комплексній формі

$$\chi = \chi' - i\chi'' \quad (9.59)$$

причому дійсна частина χ' описує дисперсійні властивості, а мніма частина χ'' - поглинання в речовині, оскільки потужність P_n , яка поглинається системою магнітних моментів, пропорційна χ'' , тобто

$$P_m = 2\omega H_1^2 \chi'' \quad (9.60)$$

Згідно рівнянням Ф. Блоха залежність цих компонентів від амплітуди H_1 високочастотного поля з частотою ω та процесів релаксації (T_1 та T_2) описується співвідношеннями

$$\chi' = \frac{\omega_0}{2} \chi_0 T_2 \left[\frac{(\omega_0 - \omega) T_2}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma H_1^2 T_1 T_2} \right]; \quad (9.61)$$

$$\chi'' = \frac{\omega_0}{2} \chi_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + (\omega_0 - \omega)^2 T_2^2 + \gamma H_1^2 T_1 T_2} \right]. \quad (9.62)$$

За умови резонансу ($\omega = \omega_0$) поміж полем та спіновою системою маємо максимальне поглинання:

$$\chi'' = \chi''_{\max} = \frac{\omega_0}{2} \chi_0 T_2 \left[\frac{1}{1 + \gamma^2 H_1^2 T_1 T_2} \right] \quad (9.63)$$

Форми кривих χ'' та χ' в залежності від параметра $T_2 (\omega_0 - \omega)$ за умови відсутності насичення, тобто при $\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$ показані на рис. 9.15 та рис. 9.16, відповідно

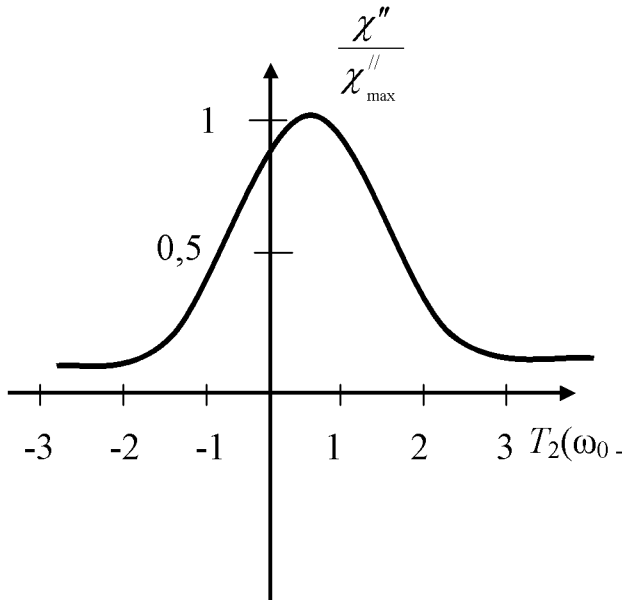


Рис. 9.15. Форма кривої χ'' в залежності від параметра $T_2 (\omega_0 - \omega)$

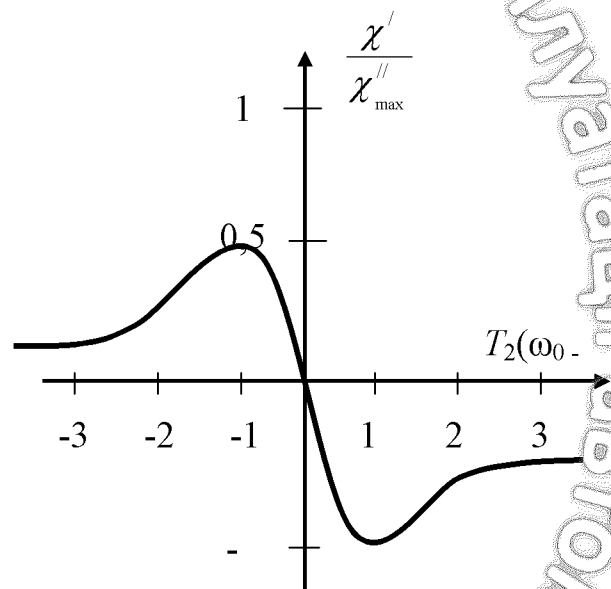


Рис. 9.16. Форма кривої χ' в залежності від параметра $T_2 (\omega_0 - \omega)$

Характерною ознакою цих кривих є те, що максимальне значення χ' вдвічі менше максимального значення χ'' (9.63) і досягається в точці $(\omega - \omega_0) = \frac{1}{T_2}$

Повна ширина резонансної лінії поглинання $\chi''(\omega)$ (рис. 9.15) на рівні „половинної потужності”, коли $\chi''(\omega) = \frac{1}{2} \chi''_{\max}$ визначається співвідношенням

$$\Delta\omega = 2(\omega' - \omega_0) = \frac{2}{T_2} \sqrt{1 + \gamma^2 H_1 T_1 T_2} \quad (9.64)$$

Отже час спин-спінової релаксації T_2 можна безпосередньо визначити по ширині $\Delta\omega$ резонансної кривої поглинання (рис.9.15) оскільки при малому насиченні ($\gamma^2 H_1^2 T_1 T_2 \ll 1$), тобто при малій амплітуді високочастотного поля H_1 маємо (9.64) у вигляді

$$\Delta\omega = \frac{2}{T_2} \quad (9.65)$$

Величину T_2 можна визначити і на підставі параметрів кривої дисперсії (рис.9.16), позаяк ці параметри згідно (9.61) визначається часом T_2 .

Досить простий метод вимірювання часу спин-решітчної релаксації T_1 ґрунтується на періодичній зміні амплітуди H_1 високочастотного поля. Спочатку отримується резонансна крива поглинання при малій амплітуді H_1 (при відсутності насичення). Потім величина H_1 збільшується до значення, при якому ширина лінії $\Delta\omega$ згідно (9.64) збільшується, а величина поглинання, в наслідок ефекту насичення, зменшується практично до нуля.

Потім внаслідок зменшення амплітуди H_1 до початкового значення спостерігається збільшення з часом за експоненціальним законом висоти резонансної кривої, оскільки парамагнітна речовина повертається в рівноважний стан.

Час спин-решітчної релаксації T_1 і є характерним часом зазначеного експоненціального закону.

Для діамантних кристалів без домішок T_1 досягає величини в декілька годин внаслідок назначного впливу внутрішніх кристалічних полів та деяких особливостей модуляції зазначених полів тепловими коливаннями.

Парамагнітні домішки призводять до різкого зменшення T_1 , внаслідок впливу магнітних полів іонів домішок. Зокрема для рідких парамагнітних розчинів $T_1 \sim 10^{-3} - 10^{-4}$ в залежності від концентрації парамагнітних молекул.

6. Визначення електронних конфігурацій атомів та впливу внутрішніх кристалічних полів на парамагнітні властивості іонів можливе за умови вимірювання величини g – фактору цих мікрооб'єктів.

Розглянемо вплив внутрішнього кристалічного поля на іон Cu^{2+} в сульфаті міді ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

Для вільного іона Cu^{2+} , у якого не вистачає одного електрона в $3d$ оболонці маємо основний спин іона

$$^2D_{5/2} (L = 2; S = \frac{1}{2}, \text{ бо } 2S + 1 = 2; I = L + S = 5/2)$$

для якого згідно (9.41) значення $g = 6/5$.

Як було показано в 9.6 електронний парамагнітний резонанс (ЕПР) для такого іону досягається на частоті $\nu_0 = 9,2 \cdot 10^9$ Гц при величині зовнішнього магнітного поля $H_0 = 5300$ ерстед $\approx 4,22 \cdot 10^5$ А/м, бо $1 \text{ Ерстед} = 1/4\pi \cdot 10^3 \text{ А/м}$.

Проте для іону Cu^{2+} в сульфаті міді сигнал ЕПР на тій же частоті ν_0 спостерігається при значно меншому значенні магнітного поля $H_0 = 3000$ ерстед, що дає

$$g = \frac{h\nu_0}{\mu_B H} = 1,92$$

Отже внутрікристалічне поле суттєво вплинуло на величину g – фактору вільного іону міді Cu^{2+} .

Слід зазначити, що експериментальні значення g – фактору іона Cu^{2+} в сульфаті міді чи в іншому оточенні залежать від напрямку зовнішнього магнітного поля H відносно осі симетрії тетрагонального кристалічного поля.

При різних положеннях кристалу сульфату міді маємо мінімальне $g_{\perp} = 2,05$ та максимальне значення $g_{\parallel} = 2,38$ фактору Ланде.

7. Структурний аналіз молекул.

Розглянемо можливість такого аналізу за допомогою спектрів ядерного магнітного резонансу (ЯМР) на прикладі деяких складних молекул. В таких молекулах спектри однакових ядер атомів, які займають нееквівалентні положення, складаються з ряду ліній.

Зокрема спектр ЯМР протонів в чистому етиловому спирті, який спостерігається при частоті $\nu_0 = 4 \cdot 10^7$ Гц та $H_0 = 9350$ ерстед $\approx 7,44 \cdot 10^5$ А/м, має три лінії (рис. 9.17), які зумовлені 6 атомами водню.

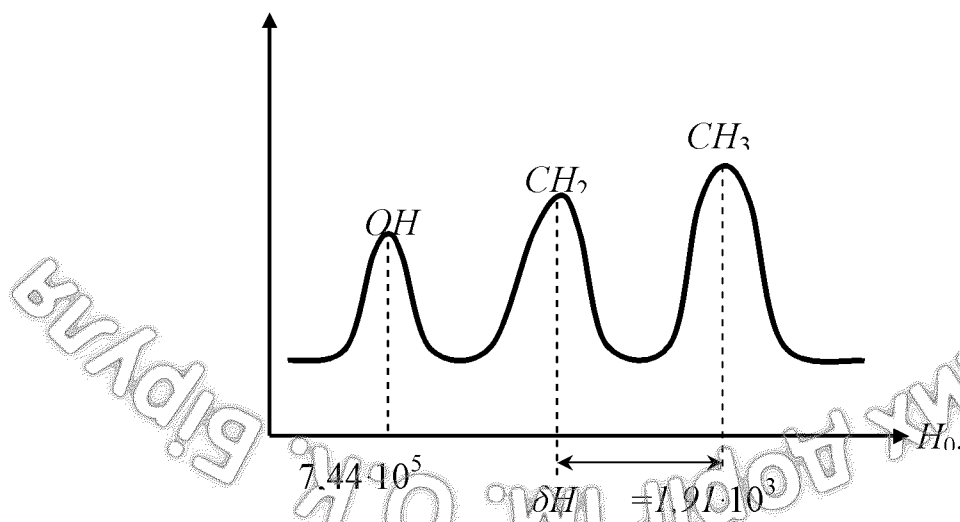


Рис.9.17. Спектр ЯМР протонів в етиловому спирті

Відстань поміж лініями (хімічний зсув) $\delta H = 1909,2$ А/м значно перевищує ширину ліній. Подібний зсув δH зумовлений різним характером

взаємодії атомів з зовнішнім магнітним полем H_0 . Саме цей хімічний зсув визначає структуру молекул речовини.

Внаслідок непрямой спінової взаємодії ядер, яка здійснюється поміж спіновими та орбітальними моментами електронів, відбувається розщеплення резонансних ліній груп OH , CH_2 та CH_3 (рис. 9.17) з відповідним ускладненням спектрів ЯМР.

В молекулі пентаборану B_5H_9 спектр ЯМР [26] має два дублети (рис. 9.18), тобто розщеплення резонансної лінії внаслідок спінової взаємодії кожного з ядер бору B^{11} з безпосередньо зв'язаним протоном.

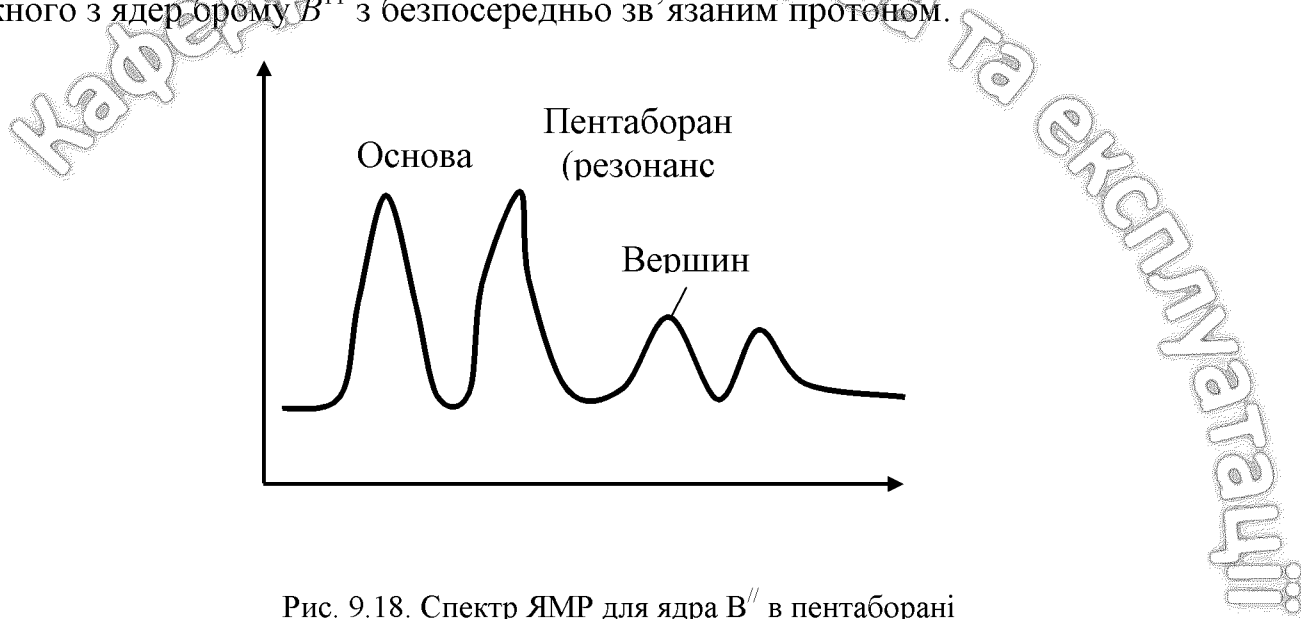


Рис. 9.18. Спектр ЯМР для ядра B^{11} в пентаборані

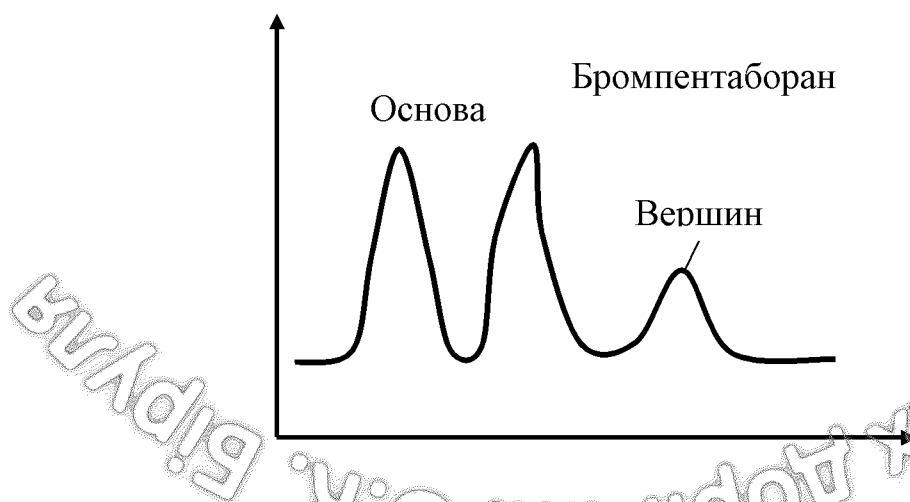


Рис. 9.19. Спектр ЯМР у бромпентаборані

Перший дублет резонансної кривої ЯМР (резонанс B^{11}) в пентаборані (рис. 9.18) пов'язаний з ядрами бору B^{11} , які лежать в основі тетрагональної

піраміди B_5H_9 , другий дублет (меншого за величиною поглинання сигналу ЯМР)- з ядром B^{11} , розташованим у вершині піраміди.

Нагадаємо, що в молекулі пентаборану B_5H_9 атоми бора розташовані у вершинах тетрагональної піраміди, і кожен з них безпосередньо пов'язаний з одним атомом водню (спін-спінова взаємодія ядер бору з протоном атома водню). Чотири атоми водню з залишку розташовані у вигляді „місточка” симетрично відносно основи піраміди. Саме завдяки цьому чотири атоми B^{11} , що розміщені в основі піраміди, займають еквівалентні положення, в той час як атом B^{11} , розташований у вершині, відрізняється від них нееквівалентністю свого положення. Якщо один з атомів водню замінити атомом бору, тобто створити бромпентаборан (бромпохідну пентаборану), то спектр ЯМР змінюється (рис. 9.19). Замість другого дублету, пов'язаному в пентаборані з ядром B^{11} у вершині піраміди, спостерігається одна нерозщеплена лінія поглинання. Це свідчить, проте, що ядро B^{11} вже не бере участь у спін-спіновій взаємодії з протоном атома водню, оскільки саме цей найближчий до вершини піраміди атом водню замінений на атом бору.

Слід підкреслити, що лише спектр ЯМР дозволяє визначити зазначену зміну структури пентаборану. Це переконливо свідчить про унікальність методу магнітного резонансу щодо структурного аналізу речовини (будівельно-дорожніх матеріалів, їх компонент тощо) у порівнянні з іншими спектроскопічними чи хімічними методами.

До специфічних особливостей та переваг радіоспектроскопічних методів аналізу дорожньо-будівельних матеріалів у порівнянні з методами оптичної або інфрачервоної спектроскопії слід віднести:

- 1) дослідження таких взаємодій в речовині, які викликають надзвичайно мале за величиною розщеплення ΔW енергетичних рівнів, розрізнення яких становить значну трудність або навіть недоступне для оптичної спектроскопії ($\nu \approx 10^{14} \div 10^{15}$ Гц);

- 2) можливість уточнення існуючих та виявлення нових характеристик та властивостей речовини завдяки вимірюванню тонких деталей спектрів ЕПР та ЯМР, оскільки ці радіоспектроскопічні методи ґрунтуються на вимірюванні частоти ν , яке забезпечується існуючими радіотехнічними засобами з надзвичайно високою точністю у порівнянні з точністю вимірювання λ , характерним для оптичної спектроскопії;

- 3) більш висока розподільча здатність радіоспектроскопів у порівнянні з оптичними спектроскопами, оскільки в оптичному діапазоні вона обмежена якістю призм або дифракційних решіток, а в радіочастотному діапазоні така можливість роздільного спостереження двох близьких сусідніх спектральних ліній обмежена практично лише природною шириною спектральної лінії $\Delta\omega$ чи $\Delta\nu$, яка в радіодіапазоні надзвичайно мала ($\Delta\nu \sim \nu^2$) внаслідок когерентності випромінювання і може бути, як і частота ν , визначена з високою точністю;

4) висока чутливість радіоспектроскопічних методів забезпечує можливість дослідження надзвичайно малих за об'ємом домішок робочих сумішей, малих концентрацій вільних радикалів та їх зміни на різних стадіях хімічної реакції, визначення тонких деталей взаємодії атомів та молекул в процесах структуроутворення суцільних сумішей;

5) безінерційність основних типів радіоспектроскопів, що дає змогу їх використання для безперервного контролю технологічних процесів.

Наведений перелік особливостей методів радіоспектроскопії, зокрема методу магнітного резонансу у рідких та твердих речовинах, досить переконливо свідчить про можливість та доцільність їх використання для кількісного та якісного аналізу дорожньо-будівельних матеріалів, визначення не тільки структури речовини, але й структури окремих молекул; валентності іонів, форми атомних ядер та їх магнітних і квадрупольних моментів; дослідження внутрішніх силових полів у речовині, електричних та магнітних властивостей матеріалів.

Контрольні питання:

1. За якими ознаками відбувається розподіл магнетиків на різні типи (діа -, пара - чи феромагнетики)?
2. Як визначаються магнітні характеристики магнетиків в різному агрегатному стані за допомогою методу неоднорідного поля?
3. За яких умов відбувається поглинання мікрохвильової потужності магнетиками (сигнали ЕПР та ЯМР)?
4. Які прикладні та наукові проблеми вирішуються за допомогою методів радіоспектроскопії (магнітного резонансу електронного або ядерного)?
5. Які переваги мають методи магнітного резонансу при структурному аналізі речовин?

ЛІТЕРАТУРА

1. Матвеев Л.Н. Молекулярная физика. – М.: Высш. шк., 1987, – 360 с.
2. Мовчан С.П. Молекулярна фізика та термодинаміка, Конспект лекцій, част. II, - X; 1993. – 116 с.
3. Фейнман Р. Лейтон Р., Сэнда М. Фейнмановские лекции по физике. В 9 т., т. 7. Физика сплошных сред. – М.: Мир, 1977, – 288 с.
4. Будаков Б.М., Самарский А.А., Тихонов А.Н. Сборник задач по теоретической физике. – М., 1956. – 683 с.
5. Гапчин Б.М., Дубчак Я.Й., Френчко В.С. Молекулярна фізика. Лабораторний практикум. – Львів, Світ, 1990, – 240 с.
6. Курс физики: Практикум / Бабич И.Л. и др.; Под ред. Городецкого Д.А. – К.: Вища шк., 1992. – 399 с.
7. Кухлинг Х. Справочник по физике. – М.: Мир, 1982. – 520 с.
8. Енохович А.С. Краткий справочник по физике, Изд. 2-е. – М.: Высш. шк., 1976. – 288 с.
9. Мовчан С.П. Електрика (електростатика, сталий електричний струм). Консп. лекцій, част. III-X., ХНАДУ, 2004, – 116 с.
10. Лещинский Ю.И., Лебедева Г.Н., Шумилин В.Д. Изв. вузов – Радиофизика, 14, № 4, 592, 1971.
11. Кнойбюль Ф.К. Пособие для повторения физики, Пер. с нем, – М, Энергоиздат, 1981, – 256 с.
12. Яворский Б.М., Пинский А.А. Основы физики. т. III. Колебания и волны. Квантовая физика, – М, Наука, 1981, – 448 с.
13. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тарась Б.М. Электротехнические материалы. Из. шестое., Л. «Энергия», 1977, – 352 с.
14. Хиппель А.Р. Диэлектрики и их применение, М., 1959.
15. Бензарь В.К. Техника СВЧ – влагометрии. Минск, «Вышэйшая школа», 1974.
16. Берлинер М.А. Приборы и системы управления, № 1, 1970.
17. Берлинер М.А., Иванов В.А., Клоков В.А. Бетон и железобетон, № 2, 1969.
18. Берминер М.А., Иванов В.А., Лелянов В.А. Изв. вузов, сер. «Строительство и архитектура», № 2, 1970.
19. Мовчан С.П., Старченко Н.А. О поглощении микроволн в песчаных и глинистых грунтах. Изв. вузов. – Радиофизика, 22, № 5, 1978, 768-769.
20. Мовчан С.П., Степанов А.А., Близнюк В.А. Микроволновый влагомер инертных компонентов бетонной смеси, Бетон и железобетон, № 10, 1977, 36-37.
21. Мовчан С.П., Близнюк В.А. Экспрессное определение влажности асбоцементного наката, Строительные материалы, № 3, 1976, 20-21.
22. Робертсон Б. Современная физика в прикладных науках. – М.: Мир, 1985.: – 272 с.

23. Иванов Н.Н., Поройков И.В. Применение достижений физики в строительстве автомобильных дорог, – М.: Автотрансиздат, 1960, – 147 с.
24. Гольдин Л.Л., Новикова Г.И. Введение в атомную физику, – М.: Наука, 1969. – 303 с.
25. Акоста В., Кован К., Грэм Б. Основы современной физики, – М, Просвещение, 1981. – 495 с.
26. Страховский Г.М., Успенский А.В. Основы квантовой электроники, – М, Высш. школа, 1973, – 312 с.
27. Мовчан С.П., Николов О.Т., Степин Л.Д. и др. Руководство к лабораторным работам по курсу «Квантовая радиофизика», Х, 1972, – 116 с.
28. Стёпин Л.Д., Мовчан С.П. Квантові генератори та підсилювачі, Київ, Вища школа, 1970, – 342 с.
29. Ярив А. Квантовая электроника и нелинейная оптика, М, Сов. радио, 1973, – 455 с.
30. Пул Ч. Техника ЭПР-спектроскопии, М, Мир, 1970.