

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ УКРАЇНИ
“КИЇВСЬКИЙ ПОЛТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. ІГОРЯ СІКОРСЬКОГО ”
Факультет електроніки
Кафедра електронної інженерії

До захисту допущено
Завідувач кафедри
В. І. Тимофєєв
“ ” 20 р.

Дипломна робота

освітнього рівня «бакалавр»
за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка

на тему «Дистанційна ідентифікація розчинів конденсованих середовищ в закритих діелектричних ємностях»

Виконала студентка 4 курсу, групи ДМ-72

Ніколаєва Анастасія Дмитрівна

(прізвище, ім'я, по батькові)



(підпис)

Керівник проф. Лошицький Павло Павлович

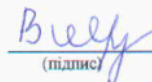
(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)



(підпис)

Рецензент к.т.н., доц. Вербицький Євген Володимирович

(посада, вчене звання, науковий ступінь, прізвище та ініціали)



(підпис)

Засвідчую, що у цій дипломній роботі
немає запозичень з праць інших авторів без
відповідних посилань.

Студент 

(підпис)

Київ - 2021 року

**Національний технічний університет України
“Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського”**

Факультет електроніки
Кафедра електронної інженерії
Освітній рівень «бакалавр»
за спеціальністю 153 мікро- та наносистемна техніка

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

В. І. Тимофєєв

“ _____ ” _____ 20__ р.

**З А В Д А Н Н Я
НА ДИПЛОМНУ РОБОТУ СТУДЕНТУ**

Ніколаєвій Анастасії Дмитрівні

(прізвище, ім'я, по батькові)

1. Тема роботи «Дистанційна ідентифікація розчинів конденсованих середовищ в закритих діелектричних ємностях»

керівник роботи професор Лошицький Павло Павлович,

(прізвище, ім'я, по батькові, науковий ступінь, вчене звання)

затверджені наказом по університету від “24” травня 2021 року № 1316-с

2. Строк подання студентом роботи 15.06.2021

3. Вихідні дані до роботи: речовини для дослідження електроліти: сіль кухонна кам'яна, оцет столовий 9% та неелектроліти: сода харчова, цукор кристалічний. Генератор напруги: вид імпульсу- меандр, діапазон в межах - 100 кГц, амплітуда 0...20 В.

4. Зміст дипломної роботи (перелік питань, які потрібно розробити): 1) Основні поняття; 2) Експериментальна частина; 3) Обладнання та матеріали; 4) Результати експериментальних досліджень

5. Перелік графічного (ілюстративного) матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень, плакатів, презентацій тощо):

Презентація

6. Консультанти розділів роботи

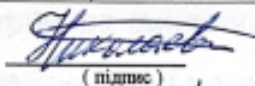
Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		завдання видав	завдання прийняв

7. Дата видачі завдання 17.05.2021

КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Назва етапів виконання дипломної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
Збір і аналіз літератури	23.03.21	Г/А
Дослідження відомих методик	23.03.21	Г/А
Налагодження установки для дослідження	01.04.21	Г/А
Підготовка зразків для дослідження	02.04.21	Г/А
Проведення досліджень	20.05.21	Г/А
Обробка та аналіз результатів	01.06.21	Г/А
Формування звіту	07.06.21	Г/А

Студент

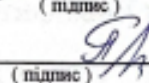


(підпис)

Ніколаєва А.Д.

(прізвище та ініціали)

Керівник роботи



(підпис)

Лошицький П.П.

(прізвище та ініціали)

РЕФЕРАТ

ДИПЛОМНА РОБОТА на тему «Дистанційна ідентифікація розчинів конденсованих середовищ в закритих діелектричних ємностях»: 55 с., 4 ч., 12 рис., 21 джерел.

Об'єктом розгляду є методика для дистанційної ідентифікації розчинів конденсованих середовищ в закритих діелектричних ємностях Предмет роботи – дослідження, розробка методу дистанційно ідентифікації розчинів конденсованих середовищ в закритих діелектричних ємностях, аналіз отриманих результатів та варіанти їх практичного застосування.

Метою роботи є дослідження термостимулюючого випромінювання сумішей рідких розчинів, які складаються з двох електролітів, а також з двох неелектролітів різних наборів концентрацій і визначення практичної можливості дистанційної ідентифікації подібних розчинів.

У першому розділі дані загальні поняття, що можуть відповісти на базові питання стосовно об'єкта роботи. У розділах 2-3 наведена методика експериментального дослідження та конкретизовано матеріали та обладнання які саме використовувались під час дослідження. Четвертий розділ містить результати експериментальних досліджень їх тлумачення та зведені ілюстрації.

В даній роботі розглядається методика та модернізований вимірювальний комплекс для дистанційного дослідження рідких електролітів та неелектролітів за допомогою вимірювань та їх аналізу флуктуацій диференціальної температури проміжного рідкого середовища, в яку поміщено тару з досліджуваною рідиною. На сьогодні відсутнє чітке розуміння, як залежить термостимульоване випромінювання від влади макроскопічного тіла, а також від того рівноважне теплове випромінювання або нерівноважне. Досліджуваний об'єкт, при заданій температурі випромінює електромагнітні хвилі, що зв'язані з тепловим рухом молекул та атомів його складових. Тому теплове випромінювання є випадковим

(флуктуаційним), що означає рівність нулю середньої величини електромагнітного поля, але інші усереднені характеристики можуть бути відмінними від нуля. Квадратичні характеристики теплового електромагнітного поля визначають його енергію, кінцева величина якої відмінна від нуля, яка може бути змінена відповідним датчиком та характеризувати джерелом поля — макроскопічним тілом — нагріте до деякої температури. В роботі наводяться результати досліджень сумішей електролітів та неелектролітів різних концентрацій. Наведено приклад нерівноважного теплового випромінювання. Показана можливість розрізняти досліджувані рідини, а також з'єднувати компоненти розчинів даних концентрацій для отримання заданих властивостей усього розчину.

ABSTRACT

Diploma theses: "Remote identification of soluble condensed environments in closed dielectric containers" :55 p., 4 p.,12 figs., 21 sources.

The subject of review is the methodology for remote identification of soluble condensed environments in closed dielectric containers. Subject of work - research, development of a method for remote identification of soluble condensed environments in closed dielectric containers, analysis of the results and options for their practical application.

The aim of the work is to study the heat-stimulating radiation of mixtures of liquid solutions, which consist of two electrolytes, as well as two non-electrolytes of different sets of concentrations and to determine the practical possibility of remote identification of such solutions.

The first section provides general concepts that can answer the basic questions about the object of work. Sections 2-3 present the methods of experimental research and specify the materials and equipment that were used during the study. The fourth section contains the results of experimental studies of their interpretation and summary illustrations .

The object of the work is the methodology

Remote determination of substances, including liquids, is an urgent problem, the solution of which requires fundamentally new approaches to both methods and techniques of measurements. This is due to the fact that standard methods for studying liquids are mainly spectroscopic methods in various frequency ranges from neutron diffractometry to acoustic spectroscopy, which are very difficult or even impossible to apply for remote sensing. Conventional radar methods are usually not acceptable due to the impossibility of covert information retrieval using active location and obtaining data on the composition of the irradiated object on its basis. Therefore, at present, methods

and techniques of passive location are being used more and more widely, but in order to solve rather specific problems of remote identification of substances, they must be significantly modernized. This paper examines the methodology and modernised measuring system for the remote study of liquid electrolytes and non-electrolytes by means of measurements and subsequent analysis of the differential temperature of the intermediate liquid medium (distilled water) in which the container (container) with the test liquid is placed .

To date, there is no clear understanding of how thermogenic radiation depends on the composition of the macroscopic body, as well as on the equilibrium thermal radiation or non-equilibrium. The investigated object, at a given temperature, emits electromagnetic waves associated with the thermal motion of molecules and atoms of its constituents. Therefore, thermal radiation is random (fluctuation), which means that the average value of the electromagnetic field is zero, but other averaged characteristics, for example, quadratic in the field, may differ from zero. The quadratic characteristics of a thermal electromagnetic field determine its energy, which has a nonzero finite value, which can be measured by an appropriate sensor and characterize the source of the field - a macroscopic body - heated to a certain temperature. The paper presents the results of studies of mixtures of electrolytes and non-electrolytes of various concentrations. An example of non-equilibrium thermal radiation is given. It is shown that it is possible to distinguish between the liquids under study, and how to combine the components of solutions of given concentrations to obtain the specified properties of the entire solution.

The study of mixtures of true solutions of non-electrolytes in the equilibrium state shows that the increase in the total concentration of solutions leads to a sharper dependence of the signal magnitude on the change in the concentration of the mixture. Comparing the dependences of the relative values of the maximum amplitudes of the Fourier decompositions for the differential temperatures of the intermediate medium, it can be seen that in Figure 4.1 these dependences change little with the change in solution concentration, and in Figure 4.2 these changes are larger and sharper. (sugar) over another at $n \approx 7 \dots 8$. The results of measurements of the same liquids in the

nonequilibrium state show not only a decrease in the signal amplitude, but also a qualitative change in the whole dependence.

The study of mixtures of true solutions of electrolytes in the equilibrium state showed that the external broadband noise applied to them is large and suppresses the fluctuations of the solution, reducing the received signal. Identification of a mixture of solutions can be performed by comparing the amplitudes and dispersion dependences with a "library" of known dependences obtained under similar conditions. But it is much easier to carry out identification for each mixture of solutions by comparing them modulo the amplitudes of Fourier decomposition. Figure 4.5 shows the Fourier decompositions for a mixture of solutions based on 4.76% sugar solutions and 6.54% soda solutions at $n = 7$. In Fig. 6a uses the effect of low-frequency and broadband noise electromagnetic radiation, and in Figure 4.5, b - only low-frequency effects.

Based on the fluctuation-dissipation theorem, which establishes a relationship between the fluctuation spectrum of physical quantities in an equilibrium dissipative medium and the parameters that characterize the reaction of this medium to external influences, developed measurement techniques and measuring complex to remotely measure temperature fluctuations (distilled water), which contains a dielectric container with the test substance. Analysis of fluctuations in the differential temperature of the intermediate fluid allows to distinguish and identify the investigated solutions.

Solutions of electrolytes and non-electrolytes of different concentrations have been experimentally studied and it has been shown that they easily differ in the first harmonics of the Fourier decomposition of the fluctuations of the differential temperature measured by the developed method. Mixtures of solutions of electrolytes and non-electrolytes of different concentrations have been experimentally investigated and it has been shown that these mixtures can be identified by means of the first harmonics of Fourier decomposition and dispersion of fluctuations of the differential temperature of the intermediate liquid.

It is shown that the dependences of the relative first amplitudes of Fourier decomposition on the concentrations of solutions are sequences of maxima and minima. A method for choosing the concentration of solutions to obtain the specified maximum values of the amplitudes of the first harmonics is proposed.

The measuring complex for remote research of liquids by the method of analysis of fluctuations of differential temperature of the intermediate environment to which the investigated sample is placed, it is offered to supplement with the low-frequency (100 kHz) generator of regulated voltage 0... 20 V of the type "meander" applied to the condenser on opposite walls of a test tube with the investigated liquid that gave the chance to carry out measurements in the non-equilibrium mode. The superimposition of an electric field changes the probability of the charged particles being directed towards and against the field.

Molecules in a solution of non-electrolytes are in a non-dissociated state, ie are neutral. The hydrated molecule of sucrose is converted into associative glucose and fructose, which are more than 4 times larger than the hydrotyped soda molecule. Thus, a mixture of a solution of sugar and soda contains very different molecules, so at low concentrations of solutions, the interaction between the molecules is small and, as a consequence, fluctuations in the concentration are small. At higher concentrations, the interaction between the molecules increases, fluctuations in concentration increase, which leads to an increase in the read thermal signal.

Water (solvent) in sucrose solutions consists of two parts: water, which creates the solution itself, and water, which is involved in hydration. The coordination number of hydration by sucrose decreases with increasing concentration in solution [20,21]. Therefore, with increasing sucrose concentration, the proportion of free water increases and the level of the received heat signal decreases.

The temporal relaxation of sucrose and soda solutions, as well as mixtures of these solutions ($\sim 10^{-9}$ sec) is many orders of magnitude less than the duration of the applied low-frequency electric field ($\sim 10^{-5}$ sec), so this mode can be considered as

nonequilibrium. The level of the received thermal signal is greater than without external influence, but less than when exposed to broadband radiation.

Solutions of electrolytes conduct an electric current due to the fact that when the substance is dissolved in water, hydrated ions are created. The electrostatic interaction between ions at rarefaction weakens to a minimum, due to the increase in the distance between them and the presence of hydrate shells. With a gradual change in the concentration of electrolyte solutions, the need to neutralize ion charges leads to the manifestation of maximum concentration fluctuations, which at high ion mobility can be taxed by external factors in our case by broadband noise radiation.

ЗМІСТ

<u>СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ</u>	13
<u>ВСТУП</u>	14
<u>1 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА</u>	18
<u>1.1 Основні поняття</u>	18
<u>1.2 Утворення розчинів електролітів</u>	19
<u>1.3 Енергія сольвації</u>	19
<u>1.4 Опис взаємодії розчинів електролітів</u>	20
<u>1.5 Іонна асоціація</u>	20
<u>1.6 Нерівноважні явища в розчинах електролітів</u>	21
<u>1.7 Електромагнітні флуктуації</u>	23
<u>1.8 Теплопровідність</u>	27
<u>1.9 Відомі методики ідентифікації</u>	28
<u>1.10 Висновок до розділу 1</u>	30
<u>2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА</u>	31
<u>2.1 Методика експериментальних досліджень</u>	31
<u>2.2 Висновок до розділу 2</u>	37
<u>3 ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ</u>	38
<u>3.1 Демонстрація використаного обладнання</u>	38
<u>3.2 Матеріали</u>	40
<u>3.3 Методика приготування зразків</u>	41
<u>3.4 Висновок до розділу 3</u>	42
<u>4 РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ</u>	43
<u>4.1 Графіки з результатами досліджень</u>	43

<u>4.2 Ідентифікація розчинів</u>	47
<u>4.3 Висновок до розділу 4</u>	50
<u>ВИСНОВКИ</u>	51
<u>ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ</u>	53

СКОРОЧЕННЯ ТА УМОВНІ ПОЗНАКИ

АЦП – аналогово-цифровий перетворювач

ДСТУ – державний стандарт України

СПМШ - спектральна густина потужності шуму

ФДТ - флуктуаційно-дисипативна теорема

ВСТУП

На сьогоднішній день все більший інтерес людство проявляє до радіотеплолокаційними системами, в тому числі і розробниками систем самонаведення високоточної зброї та систем пасивної розвідки. Пасивні радіолокаційні системи, що використовують електромагнітні хвилі радіодіапазонів, є найбільш шумозахищеними через свою прихованість функціонування і не потребують потужних джерел енергії. Залишаючись невиявленими засобами цільової радіотехнічної розвідки, збирають інформацію про зовнішню фоноцільову обстановку [1]. Принципи і техніка пасивної локації продовжують удосконалюватись та знаходять застосування в нових областях промисловості.

Теплове електромагнітне поле створюється хаотичним тепловим рухом заряджених мікрочастинок, з яких побудовані тіла. В макроскопічній електродинаміці електромагнітне поле розглядається як поле макроскопічних джерел, описуваний об'ємними густинами заряду та струму. Відповідно до теплового електромагнітного поля це означає, що його джерелом є просторово-часові флуктуації заряду та струму в фізично безкінечно малих елементах об'ємного тіла.

Електромагнітні флуктуації або електричні шуми є важливою частиною фундаментального явища природи – броунівського руху.

Дослідження електрохімічних флуктуацій є важливою частиною сучасних фундаментальної та прикладної науки, оскільки саме флуктуації динамічних змінних системи визначають великий клас важливіших фізичних явищ таких як ван-дер-вальсова взаємодія тіл, сил Казимира, яка може бути розглянута як окремий випадок ван-дер-вальсової взаємодії перенос тепла між тілами, що розділені вакуумним проміжком, захват атомів, молекул, когерентних

матервальних станів електромагнітними пастками та інших важливих фізико-хімічних явищ поблизу поверхні конденсованих середовищ [3].

Дослідження, що проведені в останні десятиліття, показали що флуктуації в рідинах істотні не тільки в околицях критичних точок рідин, але і визначають структуру та властивості рідин.

Для характеристики будови рідин суттєве значення мають флуктуації густини, анізотропні флуктуації та флуктуації концентрації. Флуктуації представляють собою локальні відхилення властивостей рідини від середнього значення, випадково виникаючі під впливом теплового руху та молекулярних сил. Ці флуктуації статистично незалежні одне від одного, але вони тісно пов'язані з термодинамічними властивостями рідких систем та визначають кінетику молекулярних процесів [4].

Теплові випромінювання нагрітих непрозорих тіл характеризується широким неперервним спектром та квазіізотропним кутовим розподіленням. По цим характеристикам теплове випромінювання непрозорих тіл мало відрізняється від випромінювання чорного тіла. Формально формула Стефана-Больцмана не обмежує спектральний діапазон Планковського випромінювання. Однак закономірності випромінювання абсолютно чорного тіла добре виконуються тільки для макротіл в оптичній області спектра випромінювання. Тому досі тривають дослідження Планковського випромінювання в радіодіапазоні [5], різних тіл нанометрового геометричного масштабу [6],

Сучасні феноменологічні теорії теплового випромінювання дають той же результат для спектрального складу випромінювання в заданий просторовий кут, що і класична модель теплового випромінювання Кірхгофа, яка описує властивості поля щоб біжить або розповсюджуються, хвиль в якості граничного випадку, доповнюючи загальну теорію флуктуаційного електромагнітного поля описом властивостей його квазістаціонарної частини.

Як правило, в експериментах реєструються усереднені характеристики полів у вакуумі на деякій відстані від нагрітих тіл. Теоретична модель припускає,

що джерело термостимульованного флуктуаційного електромагнітного поля представляє собою набір незалежних випромінювачів, випускаючих хвилі з випадковою амплітудою, фазою та поляризацією, причому кожен елементарний випромінюючий об'єм випускає немонохроматичні хвилі. Результируюче поле є складним, випадковим чином змінюється в просторі і в часі. В основі статистичної моделі флуктуаційних електромагнітних полів лежить центральна гранична теорема [7].

Динаміка будь-якого електромагніту процесу в тому числі маючого флуктуаційну природу повинна описувати системою рівнянь Максвелла. Тому вихідними являються рівняння для мікроскопічних напруженостей флуктуаційних полів у вакуумі.

Усереднені рівняння Максвелла в середовищі заданою статистичних сторонніх або повних струмів і граничні умови на поверхнях тіл, а також лінійні матеріальні рівняння дозволяють визначати всі статистичні характеристики теплових випадкових полів.

Для визначення кореляційних функцій компонент поля повинен бути відомий кореляційні функції струмів в системі, які задаються флуктуаційно-дисипативною теоремою (ФДТ) [8, 9]. ФДТ пов'язує спонтанні флуктуації параметрів системи з її дисипативними властивостями. Зокрема ФДТ зв'язує спектральну густину флуктуації сторонніх струмів з частиною тензора діелектричної проникності речовини.

Спектральна густина флуктуаційних сторонніх струмів визначається як Фур'є образ кореляційної функції сторонніх струмів, і має наступний вигляд:

$$(r_s) + I$$

Одним з нових напрямків використання термостимульовальних випромінювань і методів пасивної локації є дистанційна ідентифікація речовин.

Розглянута теорія дозволяє розрахувати кореляційні функції теплового поля на будь-якій відстані від поверхні теплового джерела і при цьому отримати вичерпну інформацію о спектральних характеристиках, як біжучи так і квазістаціонарних хвиль цього флуктуаційного поля.

В роботі [10] показана можливість методами пасивної локації проводити ідентифікацію досліджуваних об'єктів.

В даній роботі термостимулююче випромінювання досліджуваних об'єктів впливає на проміжне середовище (дистильовану воду), в якій розповсюджується випромінювання і змінює флуктуації її температури. Ці флуктуації вимірюються за допомогою мікротермопар, обробляються і порівнюються з результатами, які отримані для відомих об'єктів (еталонів). [11]

Метою роботи є дослідження термостимулюючого випромінювання сумішей рідких розчинів, які складаються з двох електролітів, а також з двох неелектролітів різних наборів концентрацій і визначення практичної можливості дистанційної ідентифікації подібних розчинів.

1 ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

1.1 Основні поняття

Основна задача сучасних фізичних методів полягає в установленні стану окремих частинок у розчинах, тобто в отриманні мікроскопічної інформації необхідної для побудови фізично обґрунтованих моделей рівноважних та динамічних властивостей розчинів. Параметри фізичних моделей, як правило, безпосередньо зв'язані з геометрією окремих частинок (наприклад, з розміром іона) або їх ансамблем (наприклад, з первинним числом сольватації, характеризуючим кількість міцно зв'язаних з іоном молекул розчинника). В деяких моделях іон-іонних та іон-дипольних взаємодій в якості параметра використовуються також величина діелектричної проникності розчинника. Такі моделі називають континуальними, оскільки вони розглядають розчинник як безперервне середовище — континуум. Цей параметр залежить від складу і концентрації розчину і від температури в наслідок зміни стану дипольних (в загальному випадку — мультипольних) молекул розчинника.

«Електроліт» — речовина, яка проводить електричний струм, як внаслідок дисоціації на іони, що відбувається у розчинах і розплавах, або рух іонів в кристалічній ґратці твердих електролітів.

«Неелектроліт» — речовина, яка не проводить в розчині або розплаві електричний струм (більшість органічних сполук: цукор, спирт, глюкоза та інші), в розчинах і розплавах перенос струму здійснюється іонами тому їх називають провідниками або провідниками другого роду, на відміну від першого роду металів в яких електричний струм переноситься за допомогою електронів [12].

1.2 Утворення розчинів електролітів

Електролітична дисоціація має на увазі утворення іонів в розчині з нейтральних молекул розчинної речовини. Хоча часто іони існують вже до розчинення. Наприклад твердий хлорид натрію представляє собою кристал побудований з іонів Na^+ та Cl^- . При розчиненні натрій хлор відбувається руйнування кристала за рахунок взаємодії іонів з диполями розчинника.

В ряді випадків в розчин електроліту дійсно виходить при розчиненні речовини складається з нейтральних молекул. Так наприклад при розчиненні в воді газоподібного HCl виходить розчин сильного електроліту - соляної кислоти. Однак тут справа зводиться не до дисоціації молекул HCl , а до хімічної взаємодії з молекулами води $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{Cl}^-$ при якому протон переходить від молекули HCl до молекули H_2O з утворенням іона гідроксонія [10].

1.3 Енергія сольвації

Енергія сольватації — енергія, яка виходить при перенесенні моля досліджуваних іонів з вакууму в даний розчинник. При цьому передбачається, що енергія не включає в себе електростатичну взаємодію іонів, яка неминуче позначилося б при вже введених в розчинник іншого і кожного наступного іонів. Щоб уникнути цього ускладнення, розчин потрібно підтримувати електронейтральним, тобто вводити в нього відповідну кількість іонів протилежного знаку, а взаємне притягання катіонів і аніонів елімінувати достатніми (теоретично нескінченними) розведенням розчину [10].

1.4 Опис взаємодії розчинів електролітів

Іон-дипольна взаємодія дозволяє пояснити утворення і стійкість розчинів електролітів. Однак для кількісного опису властивостей цих розчинів необхідно враховувати також іон-іонні взаємодії. В розбавлених розчинах коли іони знаходяться на великій відстані один від одного їх взаємодії в основному є електростатичним. В міру зближення іонів при збільшенні концентрації розчину починаються перекривання сольватанних оболонок окремих іонів і електростатичних взаємодіях іонів ускладнюється іон-дипольною взаємодією. Іноді при зближенні катіонів та аніонів відбувається асоціація при якій сили взаємодії між іонами вже не можна вважати тільки електростатичними. Ще більше сильно не електростатична взаємодія виникає при перетворенні в розчині електроліту комплексних іонів і недисоційованих молекул. Всю сукупність взаємодій, що виникають в розчинах електролітів можна формально описати, використовуючи замість концентрації активності іонів. При цьому як і в розчинах неелектролітів передбачається, що всі термодинамічні співвідношення записані в формі рівнянь для ідеальних розчинів, але містить не концентрації, а активності строго узгоджується з результатами експериментальних вимірювань. Таким чином, всі види взаємодії між частинками розчину (за винятком випадків зміни складу розчину) без урахування їх фізичної природи зводяться до відхилення експериментальної знайдених активностей від відповідних концентрацій [10].

1.5 Іонна асоціація

В теорії Дебая-Хюккеля не враховується можливість руху протилежно заряджених іонів на такі відстані на яких енергія електростатичного притягання

іонів виявляється більше енергії їх теплового руху. В результаті це фактично утворюється нова частинка — іонна пара. В розчинах симетричних електролітів іонна пара в цілому не заряджена, але володіє дипольним моментом. В розчинах несиметричних електролітів іонні пари несуть заряд, відмінні від заряду іонів розчинів, і можлива подальша асоціація за участю цих іонних пар. Для іонних пар і асоціатів характерні, як і для будь-яких інших комплексів, закономірні зміни східчастих констант стійкості з іонною силою і певна геометрична конфігурація.

Іонні пари знаходяться в динамічній рівновазі з іонами розчину. Час існування кожної окремої іонної пари становить порядку одна наносекунда. Тобто приблизно на два порядки більше характерних часів релаксації сольватних оболонок іонів. Оскільки в кожен момент часу частина іонів виявляється зв'язаною в іонні пари, при термодинамічному розгляді необхідно враховувати віддалені з розчину деякого числа вільних іонів [10].

1.6 Нерівноважні явища в розчинах електролітів

Іон-дипольна та іон-іонна взаємодії відносяться до рівноважних умов, коли макроскопічний стан системи характеризується термодинамічними функціями, не змінюється в часі. Однак рівновага в розчинах електролітів завжди є динамічними, усередненим і за часом і за обсягом. Частки розчину (іони та диполі розчинника) весь час хаотично рухаються, здійснюючи періодичними перекосами з одного місця на інше. Загалом ці переміщення частинок скомпенсовані, як наслідок спрямованого макроскопічного переходу іонів диполів в умовах рівноваги не відбувається. Якщо в розчині електроліту спостерігається іонні рівноваги, то вони також мають динамічний характер [10].

Викликати в розчині електроліту нерівноважні явища можливо за допомогою таких дій: перша - зміна концентрації (активності) розчиненої

речовини в одній частині розчину по відношенню до іншої без зміни хімічного складу розчинів; друга - накладання електричного поля, яке викликає спрямоване переміщення заряджених частинок; третя - зміна складу розчину по відношенню до рівноважної концентрації можливих для даної системи речовин[10].

В першому способі кількість перескоків даної частинки i в напрямку зменшення її концентрація виявляється більше, ніж кількість перескоків цієї частки в зворотному напрямку. В результаті цього виникає потік дифузії. Оскільки нерівноважний процес електрохімічної системи, наприклад електролітів в розчині, супроводжується зміною концентрації реагуючих речовин поблизу поверхні електродів у порівнянні з концентрацією цих речовин в об'ємі розчину, то закономірності дифузії іонів мають безпосереднє відношення до електрохімії[10].

В другому способі накладання електричного поля змінює ймовірність перескоків заряджених частинок в напрямку поля і проти поля: у катіонів кількість перескоків напрямом поля перевищує кількість перескоків проти поля, у аніонів спостерігається зворотна картина. Таким чином в результаті накладення електричного поля виникає потік міграції катіонів та аніонів. Міграція іонів складає основу електропровідності електролітів, супроводжує роботу електрохімічних систем, а також безпосередньо пов'язане з протіканням електродних процесів[10].

В третьому способі зміни складу розчину порушується іонна рівновага та виникає хімічна реакція в ході якої відбувається відновлення іонної рівноваги. Іонні реакції в розчинах електролітів представляють собою окремий випадок гомогенних хімічних реакцій. Відмінна особливість багатьох з них є велика швидкість в порівнянні з іншими процесами в розчинах[10].

Іноді процес електролізу супроводжується хімічним перетворенням реагентів або продуктів реакції в електронному шарі розчину електроліту[10].

1.7 Електромагнітні флуктуації

Електромагнітні флуктуації або електричні шуми є важливою частиною фундаментального явища в природі — броунівського руху. Згідно закону Кірхгофа, інтенсивність випромінювання плоского елемента поверхні тіла в деякому напрямлені на фіксованій частоті [3] має вигляд:

$$=I_0 \quad (1.1)$$

де θ — кут між нормаллю до поверхні і направлення на реєструючий пристрій,

$R(\theta)$ — коефіцієнт відображення,

$I_0(\theta)$ — рівноважна інтенсивність випромінювання, яка не залежить від кута падіння і матеріалу чорної порожнини.

Із проведеного співвідношення (1.1) можна знайти потужність, яка переносить через одиничну площину в фіксований просторовий кут, що визначається наприклад геометричними особливостями приймача випромінювання в експерименті [3].

де θ — кут між нормаллю до поверхні і направлення на реєструючий пристрій,

$R(\theta)$ — коефіцієнт відображення,

$I_0(\theta)$ — рівноважна інтенсивність випромінювання, яка не залежить від кута падіння і матеріалу чорної порожнини.

Просторовий кут, вирізаний приймачем випромінювання, випромінювання вісь яку утворює з нормальною до поверхні кутом θ ,

де — просторовий кут,

— кут між нормаллю до поверхні і направлення на реєструючий пристрій,

а інтенсивність випромінювання чорного тіла у вакуумі

$$= ,$$

де — частота,

— константа Планка,

с — швидкість світла у вакуумі,

к — константа Больцмана,

Т — температура рівноважної системи.

На сьогоднішній день достатньо детально розвинута кореляційна теорія властивостей теплових електромагнітних полів, індукованих нейтральними макроскопічними тілами. Електронейтральність тіла припускає рівність нулю в середньому флуктуаційній локальній густині заряду, $\langle \rho(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, і як наслідок закон збереження заряду, середній флуктуаційній густині струму, $\langle \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) \rangle = 0$, де \mathbf{r} — координата а точки в середині тіла. Відповідно дорівнює нулю в середньому запізнілі векторний і скалярний потенціали в деякій точці \mathbf{R} простору поза тілом: $\langle \mathbf{A}(\mathbf{R}, t) \rangle = 0$, $\langle \phi(\mathbf{R}, 0) \rangle = 0$. В свою чергу, рівність нулю в середньому потенціалів що запізнюються означає рівність нулю середньої величини електромагнітного поля. При цьому усереднені характеристики квадратичні по полю, можуть бути відмінними від нуля. Фізичний сенс полягає в тому, що відомі квадратичні характеристики теплового електромагнітного поля визначають його енергію, що має відмінну від нуля кінцеву величину. Якщо джерело поля — макроскопічне тіло — нагріте до деякої температури і є резервуаром енергії, існуючої в різних

видах, наприклад у вигляді теплової енергії руху ядер решітки тіла і електронів або у вигляді електромагнітної енергії поля всередині і поза тіла, генеруючих зарядом та струмом, маючи випадкову флуктуаційну природу виникнення.

Джерело теплового поля — макроскопічне тіло — умовно можна розділити на незалежно випромінюючі елементарні об'єми і при цьому всі умови центральної граничної теореми будуть виконуватись. Тоді випадкові електромагнітні поля будуть належати до класу нормальних, в яких всі n-мірні розподілення імовірностей є гаусівськими і для їх вичерпного статистичного описання достатньо знати лише двомірну густину імовірності. Тому в описанні статистичних характеристик теплових полів особлива увага приділяється кореляційній теорії випадкових стаціонарних процесів які розглядаються тільки як одномірне і двомірне розподілення.

Стаціонарність процесу означає, що середня величина випадкового поля є константою і згідно описаної фізичної моделі повинно бути рівною нулю. Кореляційна функція компонент випадкового стаціонарного поля буде залежати тільки від різності моментів часового і однозначно визначити спектральний склад поля згідно теореми Винера - Хинчина [3].

В літературі використовуються різні визначення середніх добутків полів, взятих в різних просторово-часових точках. При цьому часто використовуються поняття аналітичного сигналу, вводяться нормальна і антинормальна кореляційні функції, як квантовій статистичній оптиці [2, 5]. Зазвичай використовують розклад Фур'є, припускаючи допоміжний характер такого запису і враховуючи, що всі інтеграли і похідні поля розуміються в сенсі збіжностей по імовірності або в середньому квадратичному.

Кореляційні функції зручно записувати в симетризованому вигляді, наприклад, для компонент електричного поля

$$(\mathbf{r}, \mathbf{r}'; t-t') = E_i(\mathbf{r}, t) E_j(\mathbf{r}', t') + E_j(\mathbf{r}', t') E_i(\mathbf{r}, t) ,$$

де кутові дужки означають усередині по ансамблю Фур'є — образ кореляційної функції, згідно теоремі Винера-Хинчина, представляє спектральну густину флуктуацій [5].

Броунівський рух може бути описано декількома способами. Ланжевен запропонував використовувати рівняння руху броунівської частинки в рідині. Для цього в рівнянні руху введена додаткова сила як випадкова функція часу $f^{\text{ext}}(t)$, що відображає молекулярну структуру рідини [3]. Аналогічно була побудована теорія рівноважних електромагнітних флуктуацій. В основі цієї теорії [6] лежить система макроскопічних рівнянь Максвелла. Для спектральних амплітуд ці рівняння приймають вигляд

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega) = \mathbf{i}(\mathbf{r}, \omega) + \mathbf{r}(\mathbf{r}, \omega),$$

де для симетрії запису введені сторонні магнітні струми, Фур'є - трансформатори індуктивний та напруженості поля зв'язані звичайними лінійними матеріальними співвідношеннями[3].

\mathbf{r} - координата точки в середині тіла,

напруженість магнітного поля ,

хвильове число в вакуумі,

вектор електричної індукції,

$\mathbf{E}(\mathbf{r}, \omega)$ напруженість електричного поля.

вектор магнітної індукції ,

$\mathbf{r}(\mathbf{r}, \omega)$ та $\mathbf{i}(\mathbf{r}, \omega)$ сторонні джерела поля з заданою статистикою.

При заданих конкретних граничних умовах, матеріальних рівняннях і випадкових джерелах система однозначно визначає спектральні амплітуди напруженостей та індукцій. При цьому кореляційні матриці спектральних амплітуд полів і сторонніх струмів однозначно визначається самим

лінійно реалізованими макроскопічними рівняннями Максвелла. Із приведених співвідношень граничних умов отримано фундаментальний узагальнюючий закон Кірхгофа без обмежень на співвідношення між довжиною хвилі флуктуаційного поля і характерним просторовим масштабом задачі, із якого на пряму витікає класичний варіант закону Кірхгофа. На основі теореми взаємності, застосованої до поля точкового диполя і розглядаємому флуктуаційному полю, було показано, що функція просторової кореляції компонент флуктуаційних полів виражається через змішані втрати поля від двох точкових диполів [3].

1.8 Теплопровідність

Перенесення тепла теплопровідністю є основним механізмом перенесення в конденсованих тілах. В класичній теплофізиці теплопровідність являє собою дифузійний процес - послідовну передачу енергії носіям за рахунок зіткнення між собою, з іншими носіями з дефектами і неоднорідностями, а також кордоном. У загальному випадку в процесі перенесення беруть участь електрони і колективні коливання кристалічної ґратки – фонони. Для більшого числа конденсованих тіл, таких як діелектрики і напівпровідники, роль фононів виявляється більш важливою ніж електронів. Для фононного теплопереносу важливо знати тип фононів (акустичні або оптичні), їх поляризацію, функцію розподілу нерівноважних фононів і енергетичний спектр (дисперсійне відношення для кожної гілки фононного спектра між частотою матеріалу і хвильовим вектором). Всі ці величини і співвідношення залежать від виду матеріалу, наявності дефектів і домішок, геометрії зразка і ряду інших факторів. Характер перенесення тепла в залежності від даних факторів може бути різним — від балістичного, коли роль зіткнення фононів порівняно мала, до дифузійного, що приводить до рівняння Фур'є для теплопровідності. [11].

1.9 Відомі методики ідентифікації

Дистанційна ідентифікація різних речовин представляє собою дуже складну і на наш час в більшості випадків не вирішену задачу. Зв'язано це з тим, що не тільки важко визначити критерії та параметри, по яким можна розрізнити речовини, але і методи отримання цих параметрів. Частіше за все використовуються різниця в протіканні тих чи інших динамічних процесів, що проходять в досліджуваній речовині при зміні зовнішніх умов або параметрів. Однак у більшості випадків дистанційно ці різновиди технічно складно виміряти. Також необхідно мати на увазі, різне розуміння виразу «дистанційної ідентифікація». Це може бути можливість знаходження наявності або відсутності об'єкта на дистанції багатьох кілометрів, візуалізація об'єктів, що знаходяться всередині чогось, з дистанції декількох метрів або визначення властивостей об'єктів без можливості вимірювального обладнання дотикатись або порушуючи їх цілісність (такий метод в медицині називають неінвазивним).

На сьогодні достатньо актуальною є задача визначати різних речовин або компонентів речовини в геометрично закритій тарі. Це може бути необхідність перевірки придатності дорогих ліків без розкриття тари, визначення вибухонебезпечності закритої ємності, оцінка якості продуктів харчування і так далі. Сутність запропонованого методу зводиться до того, що досліджуваний об'єкт знаходиться в діелектричній тарі, поміщений в проміжне середовище, параметри якого інструментально вимірюється і по цим вимірюванням робляться висновки про параметри досліджуваної речовини. Ці висновки слідує з того факту, що рідина представляє собою не упорядковану систему, яка характеризується топологічним безладом, при якому атоми або молекули рідини не змінюються, але статистично або динамічно зміщуються відносно часових і

нестійких положень рівноваги, які розміщуються тепловим трансляційний рухом. Наявність такого руху супроводжується флуктуаціями густини і температури в будь-якому достатньо малому об'ємі рідини, які визначаються різними причинами в тому числі і дуже слабкими тепловими випромінюваннями об'єктів, які були поміщені в рідину [13]. Це відповідає флуктуаційно – дисипативній теоремі, яка встановлює зв'язок між спектром флуктуацій фізичної величини (в нашому випадку диференціальної температури) в рівноважній дисипативному середовищі і параметрами які характеризують реакцію середовища на зовнішню взаємодію (фізико-хімічний склад середовища).

Оскільки більшість фізичних та хімічних процесів супроводжується зміною ентропії, виділенням або поглинанням тепла, то для звичайної індикації багатьох речовин використовуються диференціальний термічний аналіз, який є одним із найбільш високочутливих сучасних методів дослідження фазових перетворень, що відбувається в системах або в речовинах. При термічному аналізі неперервно реєструються теплові ефекти, за допомогою вимірювання температури речовини через рівні проміжки часу. При цьому, температурою оточуючого середовища змінюється постійна швидкість [13].

1.10 Висновок до розділу 1

В даному розділі було розглянуто основні явища та механізми взаємодії, електролітів та неелектролітів. Детально оглянуто процеси електромагнітної флуктуації, стаціонарності, нерівноважності, іонної асоціації, теплопровідності. Досліджено відомі методики ідентифікації речовин умови яких наближені до наших. На сьогоднішній день не існує універсальної властивості речовини за якою можна досліджувати будь яке конденсоване тіло і відповідно єдиної методики, яку можна біло б застосувати, що лише підтверджує необхідність подібних досліджень та розвитку методики дослідження.

2 ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

2.1 Методика експериментальних досліджень

Для ідентифікації речовин необхідно визначити особливі, властиві тільки даної речовині параметри, які проявляються при взаємодії з фізичними факторами чи динамічними процесами. Причому для кожної групи речовин характерні ті чи інші фактори або процеси. Так для розчинів рідин частіше всього використовують спектроскопічні методи в різних діапазонах довжин хвиль, для твердих речовин широко використовуються процеси, які супроводжуються зміною ентропії, виділенням або поглинанням тепла, що реєструється методом диференціального термічного аналізу, який є одним з найбільш високочутливим сучасних методів вивчення фазових перетворювань, що відбуваються в системах або речовинах. При термічному аналізі постійно реєструються теплові ефекти за допомогою вимірювання температури речовини через рівні проміжки часу. Температури оточуючого середовища при цьому змінюється з постійною швидкістю. Якщо при зміні температури речовини не відбувається перетворення, супроводжуваних тепловими ефектами то залежність «температура – час» (термограма) має вид плавної похилої лінії. У випадку виникнення в речовині того чи іншого перетворення змінюється швидкість його зміни температури за рахунок виділення або поглинання тепла в порівнянні з оточуючим середовищем. На термограмі це відповідає відхиленню лінії від її первісного напрямку. Метод реєстрації теплових процесів в координатах «температура – час» (простий запис) недостатньо чутливий [15].

З метою збільшення чутливості використовується метод диференційного термічного аналізу, при якому крім зміни температури досліджуваного зразка реєструється різниця температур між досліджуваною речовиною і еталоном. Для еталону обираються речовина, що не має фазових перетворень в досліджений в інтервалі температур. Установка для диференційної термічного аналізу з

автоматичним записом температури зразка і різності температур зразка та етанолу називається пірометром Курнікова, принципова схема якого приведена на рисунку є настільки вдалою, що зберіглася до нашого часу. Зміни, що стосується тільки окремих вузлів і всієї конструкції в цілому [16].

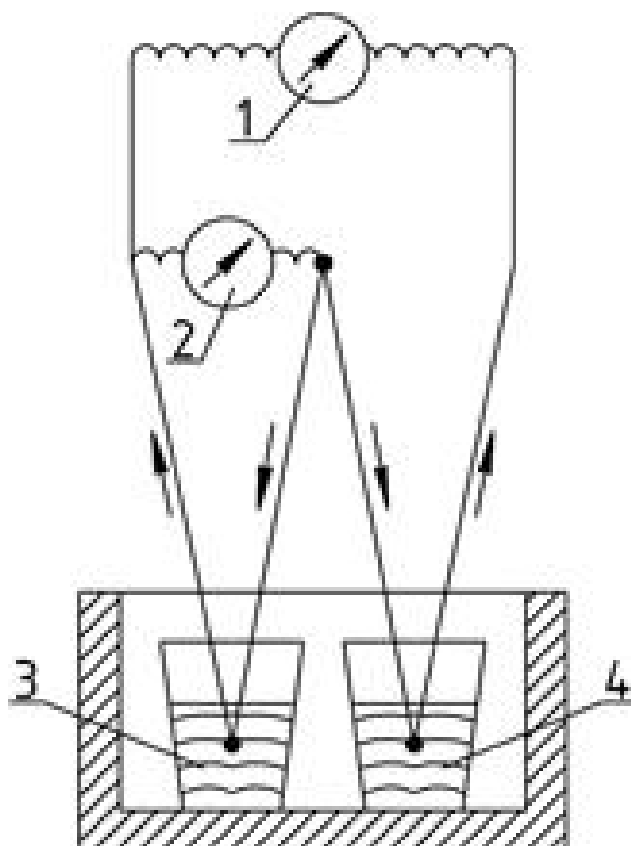


Рисунок 2.1 – Схема диференціальної термопари:

1 – вимірювальний прилад диференціальної термопари; 2 – вимірювальний прилад простої термопари (стрілками показано напрямок термострумів); 3 – досліджувана речовина; 4 – еталон.

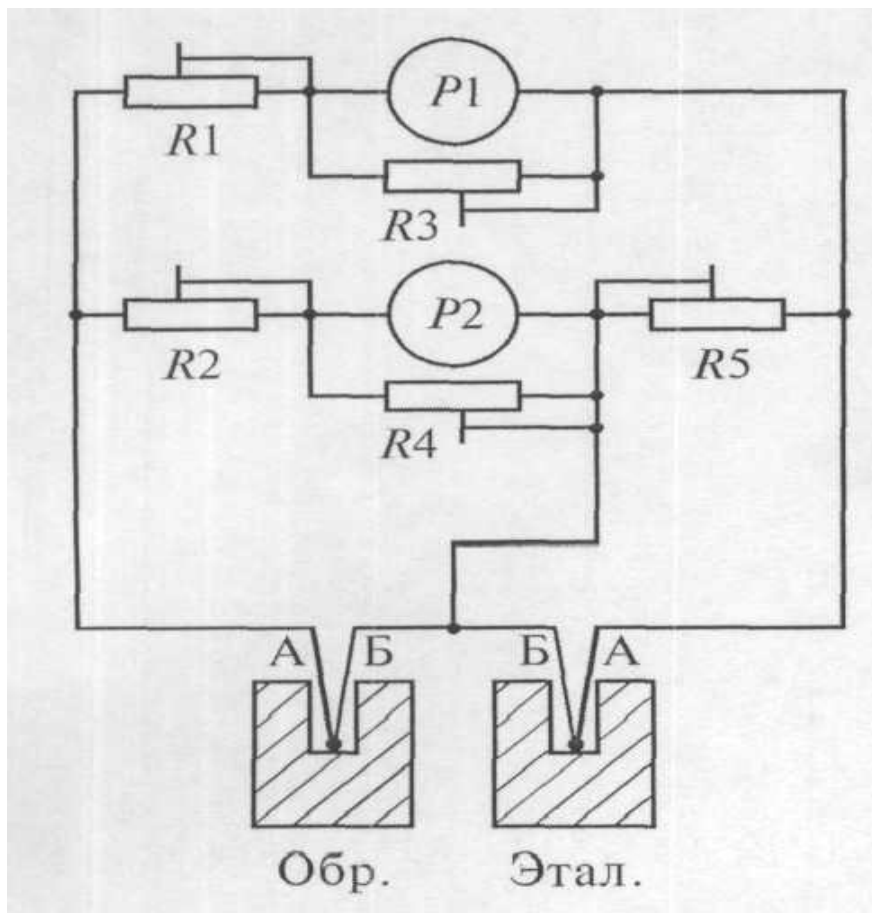


Рисунок 2.2 – Принципова електрична схема пирометра І.С.Курнікова.

Вимірювальний прилад $P1$ фіксує показання, пропорційні різності температур досліджуваного зразка та еталону, а приладом $P2$ вимірюється температура зразка. Резисторами $R1$ і $R2$ регулюється чутливість вимірювальних приладів, а резисторами $R3$ та $R4$ їх інерційність. Шунтування резисторами $R2$ і $R4$ однієї із гілок диференційної термопари може привести до значних відхилень різниці температур зразка і еталоном, тому якщо опір

малий (R_{P2} – внутрішній опір вимірювального приладу $P2$), то паралельно другій гілці диференціальної термопари необхідно включати резистор $R5=R$ для

відновлення рівноплечності термопар і збереження малої різниці температур зразка та еталона.

На рисунку 2.1 показана схеми диференціальної термопар для реєстрації температури зразка з диференційної температури між зразком та еталоном.

Запис температур здійснюється за допомогою двох однакових термопар, з'єднаних послідовно між собою однаковими дротами. При однаковій температурі гарячих спаїв диференціальної термопар, виникаючі в ній струми будуть направлені назустріч один одному і при їх рівності будуть скомпенсовуватись. В такому випадку вимірювальний прилад диференціальної термопар не покаже ніякого відхилення. Диференціальний запис на термограмі отримується у вигляді прямої лінії паралельної осі часу (нульова або базисна лінія). При прояві теплового ефекту в речовині виникне різниця температур між досліджуваною речовиною та еталоном. Диференціальний запис комбінують з простим записом, отримуючи, таким чином одночасно дві: просту – для визначення температурних ефектів і диференціальну – для збільшення чутливості установки. [17]. Метод диференціального термічного аналізу не може бути використано для дистанційної ідентифікації речовини, оскільки він потребує прямого впливу мінливої температури на речовину та еталон. Одним із варіантів модифікації цього методу для дистанційних вимірювань є не зміна температур, а вимірювання флуктуації диференційної температури проміжного середовища, що знаходиться при постійній (кімнатній) температурі, в яку поміщають зразок досліджуваної речовини в електричній тарі. В якості еталона служить проміжне середовище без зразка досліджуваного об'єкта. Асиметрія флуктуацій диференціальної температури визначається властивостями досліджуваного зразка. Окрім того, для збільшення цієї асиметрії може бути використано широкосмугове шумове випромінювання міліметрового діапазону довжин хвиль [14]. В пробірки діаметром $\varnothing = 16$ мм, які заповнені дистильованою водою, розміщались пробірки $\varnothing = 7.5$ мм, в одній з яких знаходиться досліджувана речовина, а інша – порожня і є еталоном. В проміжне середовище, у нашому випадку була дистильована вода,

розміщувались спаї термопар. Мікроспаї міді – константанових термопар створювались лазерною пайкою і мали площину $S \approx 0,015 \text{ мм}^2$. Флуктуації диференціальної температури змінювались спеціально розробленим апаратним комплексом, якій дозволяє забезпечити точність вимірювань $0,03^\circ\text{C}$ [18]. Враховуючи швидкість дії 12 – розрядного АЦП, а також розмір вибірки в декілька тисяч даних, задану абсолютну похибку вимірювань система забезпечує зняттям інформації з періодичністю 1-2 секунди. При цьому вимірювальний комплекс дозволяє за рахунок статистичної обробки результатів вимірювань виключити випадкові складові похибок, в тому числі вибором тривалості і значень часу збору інформації з даного каналу, виходячи з заданої похибки в залежності від рівня зовнішніх перешкод. [19]. Програмне забезпечення комплексу дозволяє виконувати, в тому числі, такі функції.

– Введення диференціальної температури і її відображення у реальному масштабі часу в числовій і графічній формі.

– Нанесення нотаток та коментарів під час експерименту.

– Збереження записів диференціальної температури на жорсткому диску.

– Загрузка і відображення раніше збережених записів.

Для збільшення асиметрії флуктуації диференціальної температури (контрастності) у вимірювальному комплексі використовується широкосмуговий шумовий сигнал, що генерується твердотільним генератором шуму «Ораторія - IV», з технічними характеристиками:

– робоча смуга частот $-56 \dots 68 \text{ ГГц}$;

– спектральна густина потужності шуму (СПМШ) – $10-18 \text{ Вт/Гц}$;

– нерівномірність СПМШ – $\pm 1,5 \text{ дБ}$; – інтегральна потужність – $10-10 \text{ Вт/см}^2$. Крім генератора шуму міліметрового діапазону довжин хвиль, для імітації нерівноважного стану рідин, може використовуватись низькочастотний генератор з частотою 100 кГц , що генерує сигнал (меандр) зі змінною амплітудою $0 \dots 20 \text{ В}$, напругу якого прикладено до конденсатора, який представляє собою смужки що проводять струм, прикріплені до протилежних стінок пробірки

діаметром \varnothing 7,5 мм та ізольованих від проміжного середовища. Блок – схема вимірювального комплексу приведена на рисунку 2.3 [19].

Час вимірювання флуктуації диференціальної температури становить 25 хвилин без впливу на досліджуваний зразок зовнішнього шумового випромінювання, 25 хвилин при впливу зовнішнього шумового випромінювання і 25 хвилин після зовнішнього шумового випромінювання. Отримані значення флуктуації диференціальних температур розрізняти (ідентифікувати) складно через малі розбіжності, тому визначались значення дисперсії, автокореляції і коефіцієнтів перетворення Фур'є для кожного з цих значень.

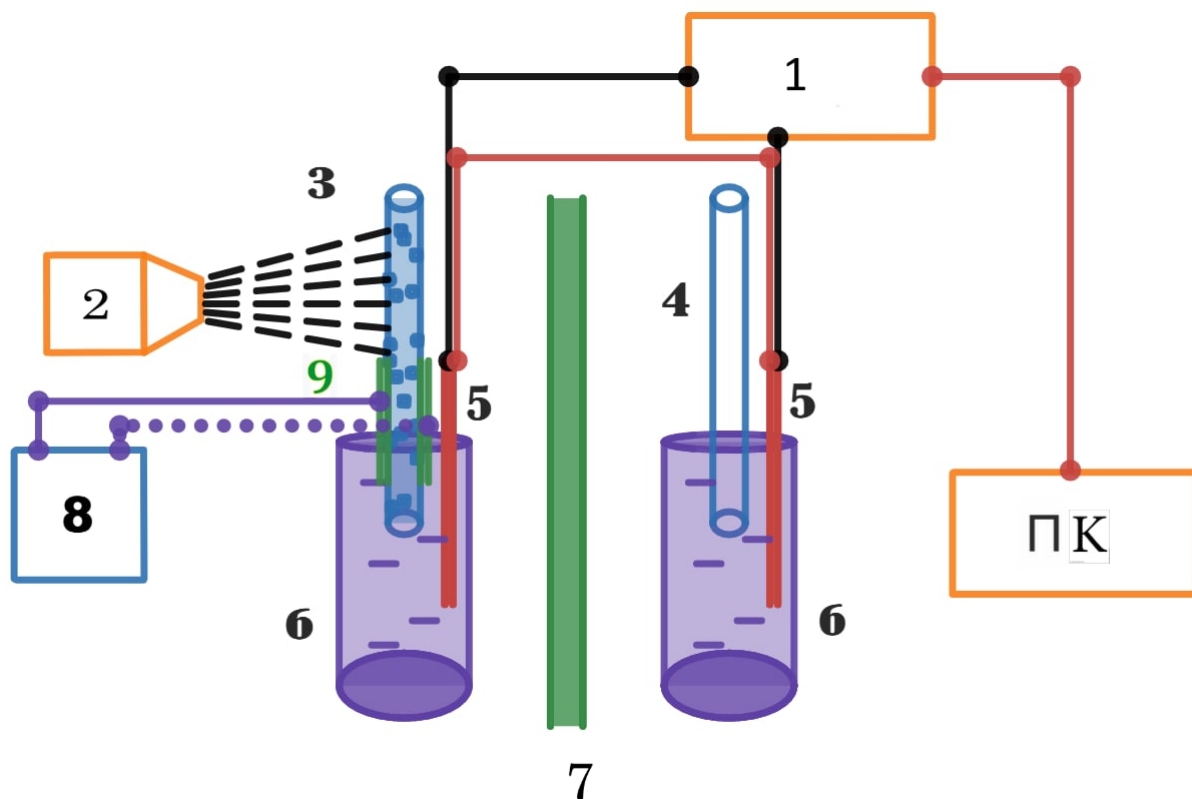


Рисунок 2.3 – Блок – схема вимірювального комплексу: ПК – персональний комп'ютер; 1 – вимірювальний диференціальний і простий термопар; 2 – генератор шуму; 3 – пробірка з досліджуваною речовиною; 4 – пробірка з еталомом; 5 – термопари; 6 – пробірки з дистильованою водою; 7 – роз'єднуюча перегородка; 8 – низькочастотний генератор Г5– 54; 9 – конденсатор.

2.2 Висновок до розділу 2

В даному розділі на основі відомих методик ідентифікації речовин запропоновано нову методику дослідження речовин та варіант властивості за якою можна ідентифікувати речовину, як без зовнішнього впливу так і з двома варіантами зовнішнього впливу. Описано установку та детально її складові. Наведено блок-схему установки.

3 ОБЛАДНАННЯ ТА МАТЕРІАЛИ

3.1 Демонстрація використаного обладнання

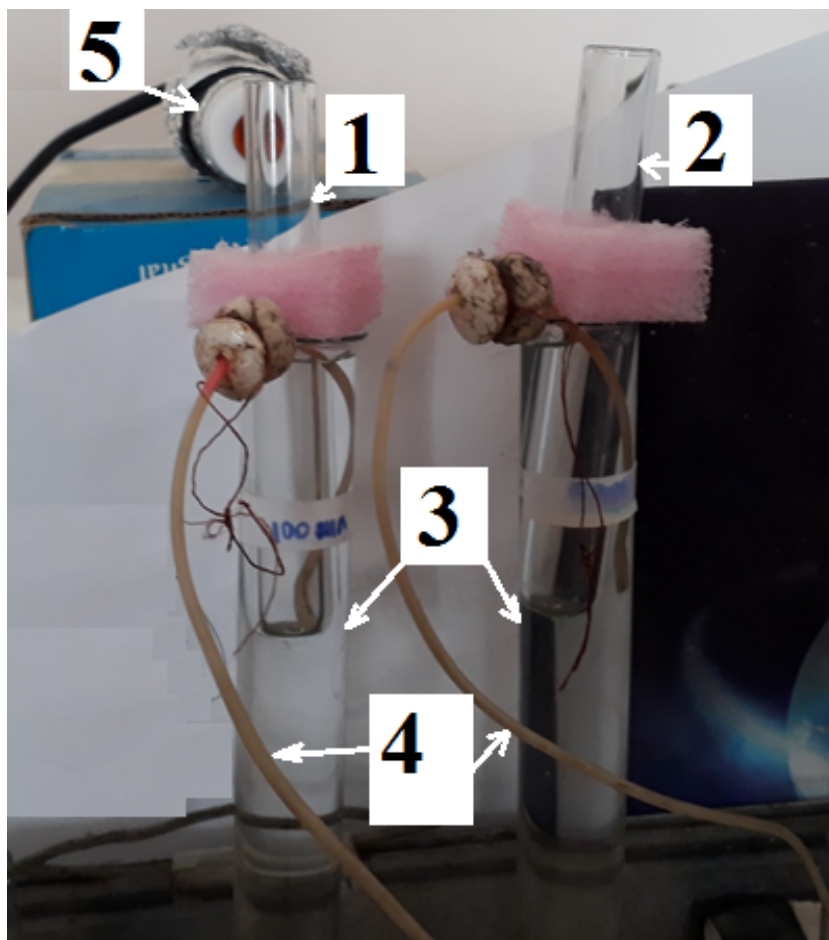


Рисунок 3.1 – Реальна частина вимірювального комплексу:

1 – пробірка с досліджуваною речовиною; 2 – пробірка з еталоном; 3 – пробірки з дистильованою водою; 4 – термопари; 5 – генератор шуму.

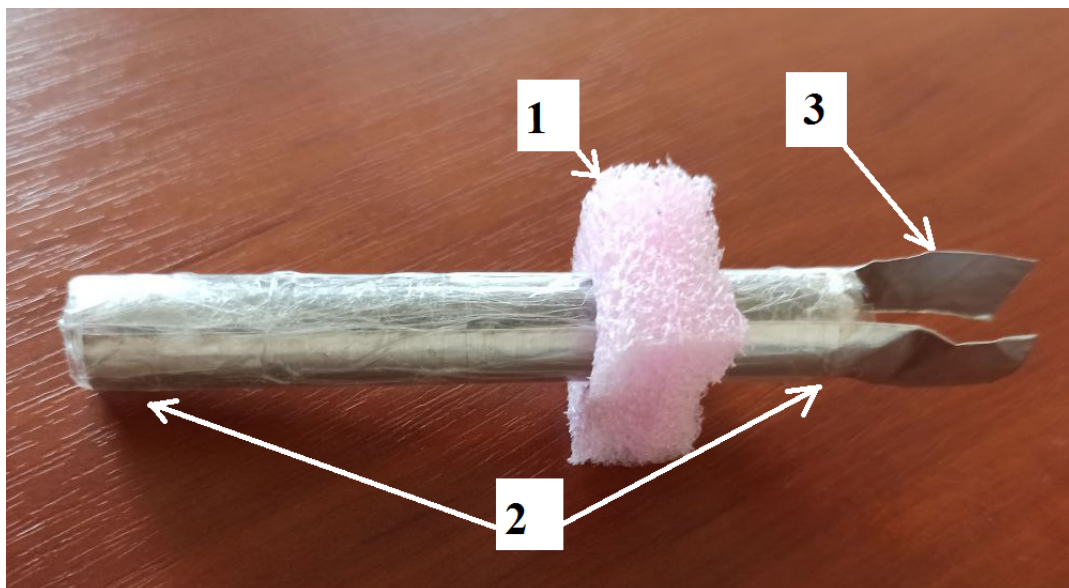


Рисунок 3.2 — Пробірка-конденсатор

1 – обмежувач, щоб пробірка занурювалась на однакову глибину; 2 – ізольоване тіло пробірки від потрапляння рідини; 3 – виводи конденсатора куди приєднується щупи генератора.

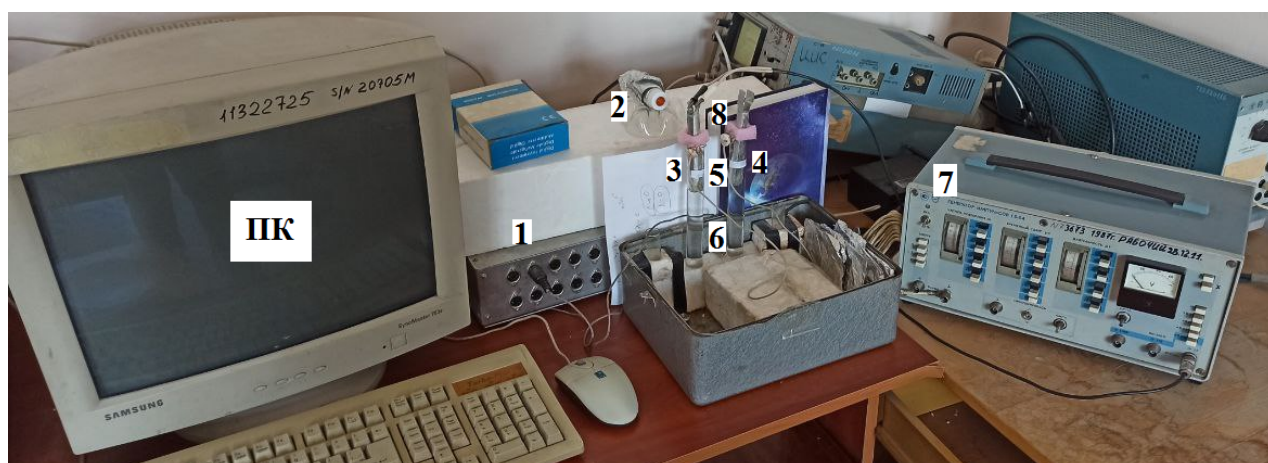


Рисунок 3.3 – Реальний вигляд вимірювального комплексу:

ПК – персональний комп'ютер; 1 – вимірювальний диференціальний і простий термопар; 2 – генератор шуму; 3 – пробірка з досліджуваною речовиною; 4 – пробірка з еталоном; 5 – термопари; 6 – пробірки з дистильованою водою; 7 – низькочастотний генератор Г5– 54; 8 – конденсатор.

3.2 Матеріали

У роботі проводилися дослідження рідких сумішей двох розчинів: двох неелектролітів – розчинів соди і розчинів цукру; двох електролітів – розчин солі кухонної кам'яної і водний розчин харчової оцтової кислоти.

Для приготування розчинів використовувалися відповідні компоненти, які мали стандартизовані параметри.

Сіль кухонна кам'яна мелена (NaCl) виготовлена по ДСТУ 3583:2015. Гранулометричний склад кухонної кам'яної солі першого помелу, першого сорту: до 1,2 мм включно – не менше 85%, понад 2,5 мм – не більше 3%.

Сода харчова (гідрокарбонат натрію) NaHCO_3 відповідає ДСТУ 32802 -2014. Додатки харчові. Натрію карбонат Е 500. Частинки соди харчової мали розмір 0,1 мм.

Цукор-пісок білий кристалічний, 3 категорії відповідає ДСТУ 4623-2006 (ГОСТ31361-2008). Кристали цукру-піску мали розмір порядку 1мм.

Оцет — розчин оцтової кислоти, що отримується шляхом окислення спирту в процесі оцтовокислого бродіння або розведення харчової оцтової лісохімічної кислоти (продукт сухої перегонки дерева). ДСТУ EN 13189: 2019 Кислота харчова оцтова. Виріб з матеріалів несільськогосподарського походження. Визначення, вимоги, маркування (EN 13189: 2000, IDT) Столовий оцет – 9% водний розчин харчової оцтової кислоти – слабкий електроліт $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$

3.3 Методика приготування зразків

Розчини відповідних концентрацій готували таким чином: компоненти набиралися в еталонний обсяг, для якого відомий ваговий еквівалент, і розчинялися в 100 мл дистильованої води при кімнатній температурі (18...20°C). Зміна концентрації здійснювалося зміною кількості еталонних обсягів речовини, що розчиняються в 100 мл дистильованої води. Розчини заданої концентрації за допомогою мірного шприца змішувалися в вимірювальній пробірці, що дозволяло вимірювати вихідний сигнал для розчину кожної концентрації.

Значення флуктуацій диференціальних температур проміжного середовища (дистильованої води) візуально розрізнати складно через їх малі величини і відмінності, тому визначалися значення дисперсії і максимальних амплітуд коефіцієнтів перетворень Фур'є для кожного з цих значень. При цьому максимальна похибка результатів не перевищує 18%.

Розчини неелектролітів

В якості об'єктів досліджень використовувалися розчини соди харчової (NaHCO_3) і цукру-піску (хімічна речовина сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$). Обидві речовини добре розчиняються у воді, утворюючи насичені розчини при коефіцієнті розчинності 203,9 г сахарози на 100 г води і 9,59 г харчової соди на 100 г води при температурі 20°C. Розчини сахарози і соди є неелектролітами. Для приготування суміші розчинів, використовувалися розчини, масові частки яких $C_a = (m_a/m) \cdot 100\%$ [де C_a – масова частка речовини «а»; m_a – маса речовини «а»; m – сумарна маса речовин] відповідали:

1. 4,76% розчин цукру і 6,54% розчин соди;
2. 19,04% розчин цукру і 8,75% розчин соди.

Повний обсяг V суміші розчинів становив 8 частин компонент відповідних концентрацій, тобто

$$V = ,$$

де – один об'єм розчину цукру, заданої концентрації;

– один об'єм розчину соди заданої концентрації;

n – кількість обсягів розчину цукру.

3.4 Висновок до розділу 3

В даному розділі детально наведено обладнання та матеріали для практичної реалізації запропонованої раніше методики дослідження речовин ідентифікації її як без зовнішнього впливу так і з двома варіантами зовнішнього впливу, а саме генератора шуму та генератора низькочастотного сигналу вигляду меандр, для того щоб розуміти, я отриманий к вигляд сигналу співвідноситься з базовим.

4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1 Графіки з результатами досліджень

На рисунку 4.1 наведено залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є флуктуацій диференціальної температури дистильованої води, в яку поміщали тару з сумішшю розчинів, що складаються з n обсягів розчинів цукру 4,76% і $(8 - n)$ обсягів розчину соди 6,54%, де n змінюється від 0 до 8. Верхня крива відповідає значенням відносних амплітуд при зовнішньому широкосмуговому шумовому впливу електромагнітного випромінювання ($\lambda \approx 5\text{мм}$), нижня крива – без зовнішнього впливу.

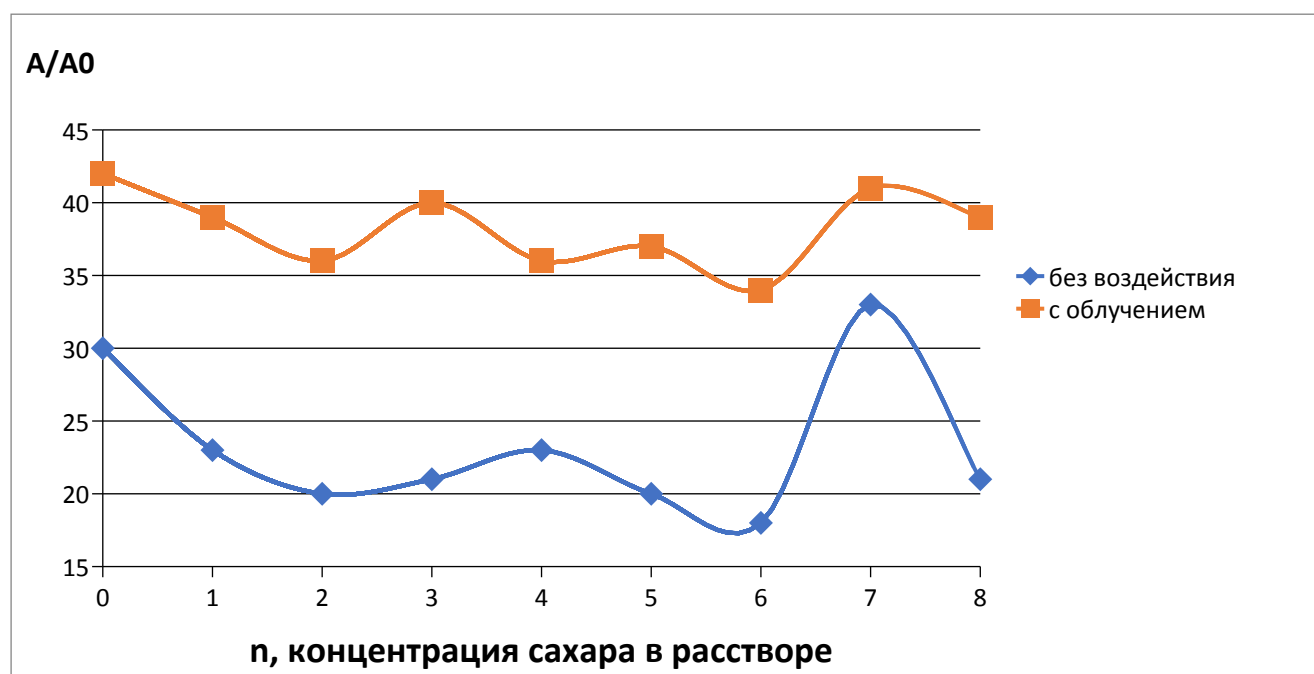


Рисунок 4.1 – Залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди.

На рисунку 4.2 наведені залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є флуктуацій диференціальної температури дистильованої води, в яку поміщали тару з сумішшю розчинів, що складаються з n обсягів розчинів

цукру 19,04% і (8 - n) обсягів розчину соди 8,75%, де n змінюється від 0 до 8. Для даного варіанту кількість соди перевищує величину, при якій утворюється насичений розчин. Верхня крива відповідає значенням відносних амплітуд при зовнішньому широкосмуговому шумовому ($\lambda \approx 5\text{мм}$) впливу, нижня крива – без зовнішнього впливу.

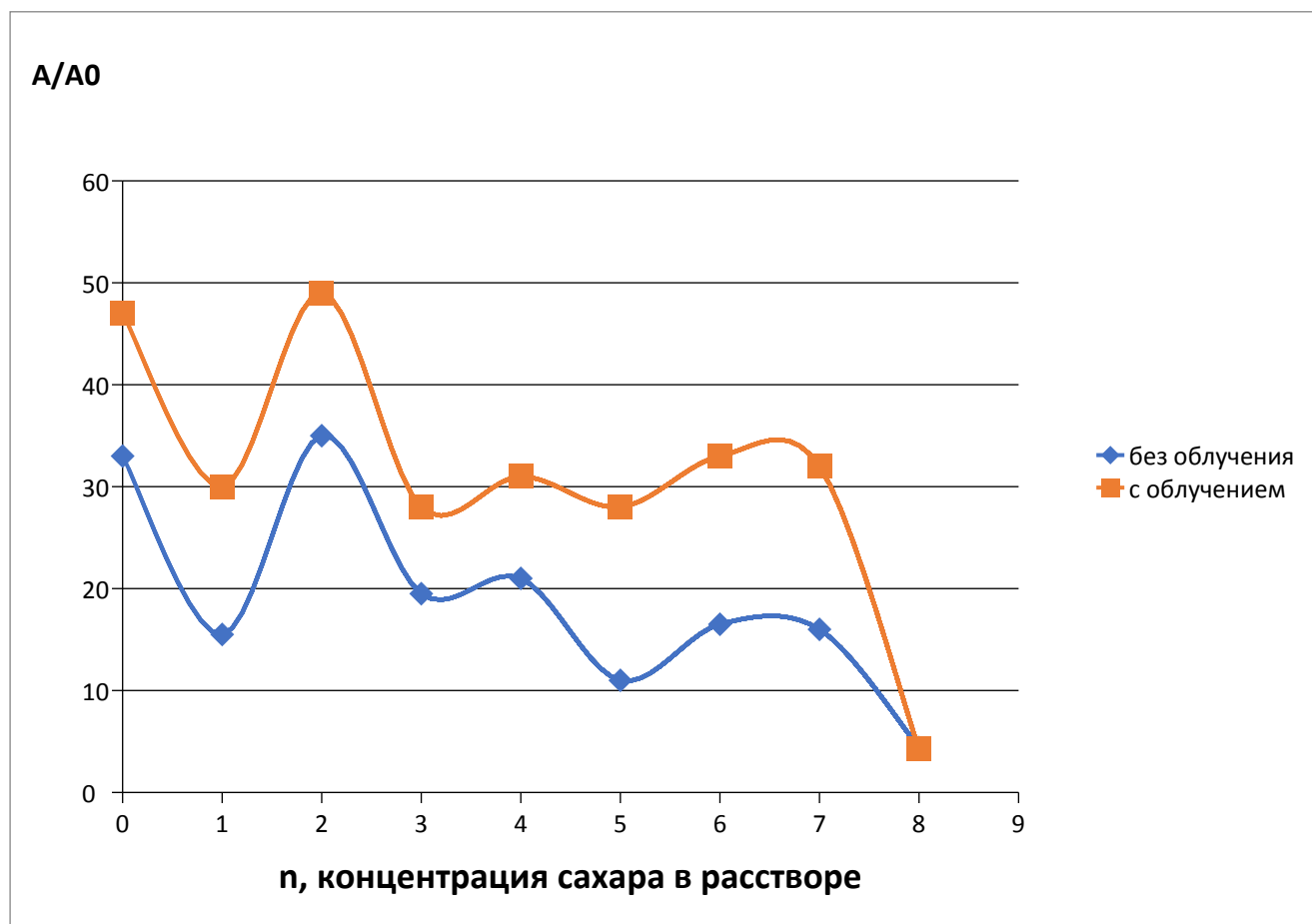


Рисунок 4.2 – Залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 19,04% розчинів цукру і 8,75% розчинів соди.

Збільшення концентрації розчинів якісно змінює хід залежності відносної максимальної амплітуди від величини обсягів цукру. При однакових величинах відносних амплітуд, зі збільшенням концентрації розчинів чітко простежується наявність піків значень величин сигналів в рівноважному стані суміші розчинів. Для визначення поведінки суміші розчинів в нерівноважному стані на пробірку з

рідиною накладали низькочастотне змінне електричне поле (меандр) частотою 100 кГц і напруженістю 20 В. На рис. 4 показана залежність відносної максимальної амплітуди сигналу від концентрації цукру для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди без зовнішнього впливу широкопasmового шумового електромагнітного випромінювання. Порівнюючи рисунок 4.3 з кривою 2 на рисунку 4.1, видно, що в нерівноважному стані рідини величина відносної максимальної амплітуди менше і більш нерівномірно залежить від концентрації.

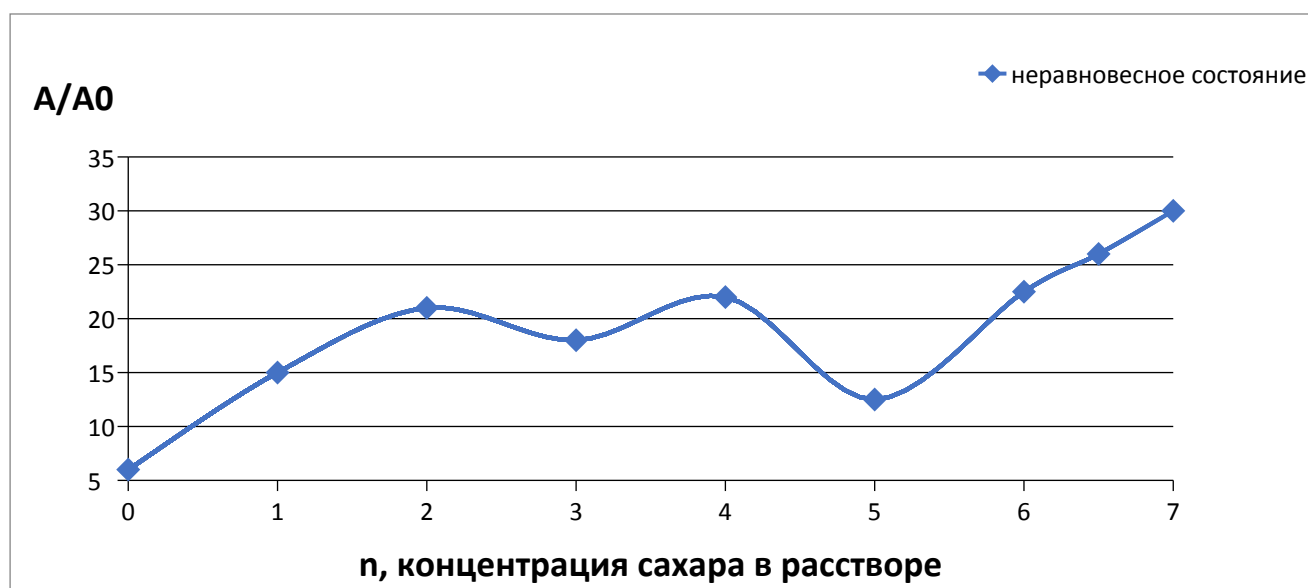


Рисунок 4.3 – Залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладу Фур'є для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди в нерівноважному стані.

Розчини електролітів

В якості об'єктів досліджень використовувалися розчини солі кухонної кам'яної (NaCl) і 9% водний розчин харчової оцтової кислоти (слабкий електроліт $\text{CH}_3\text{COOH} = \text{H}^+ + \text{CH}_3\text{COO}^-$).

Обидві речовини добре розчиняються у воді, утворюючи насичений розчин при коефіцієнті розчинності 35,9 г солі (NaCl) на 100 г води і необмежену

кількість оцту на 100 г води при температурі 20°C. Розчини солі кухонної кам'яної (NaCl) і харчової оцтової кислоти є електролітами. Для приготування суміші розчинів, використовувалися розчини, масові частки яких відповідали: 6,54% розчин солі і 9% розчин оцтової кислоти.

Повний обсяг V суміші розчинів становив 8 частин компонент відповідних концентрацій, тобто

$$V = ,$$

де – один об'єм розчину солі, заданої концентрації;

– один об'єм розчину оцтової кислоти 9% концентрації;

n – кількість обсягів розчину солі (NaCl).

На рисунку 4.4 наведено залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є флуктуацій диференціальної температури дистильованої води, в яку поміщали тару з сумішшю розчинів, що складаються з n обсягів розчинів солі 6,54% і $(8 - n)$ обсягів розчину оцтової кислоти 9%, де n змінюється від 0 до 8. Верхня крива відповідає значенням відносних амплітуд без зовнішнього широкопasmового шумового впливу, нижня крива – з зовнішнім електромагнітним випромінюванням ($\lambda \approx 5\text{мм}$).

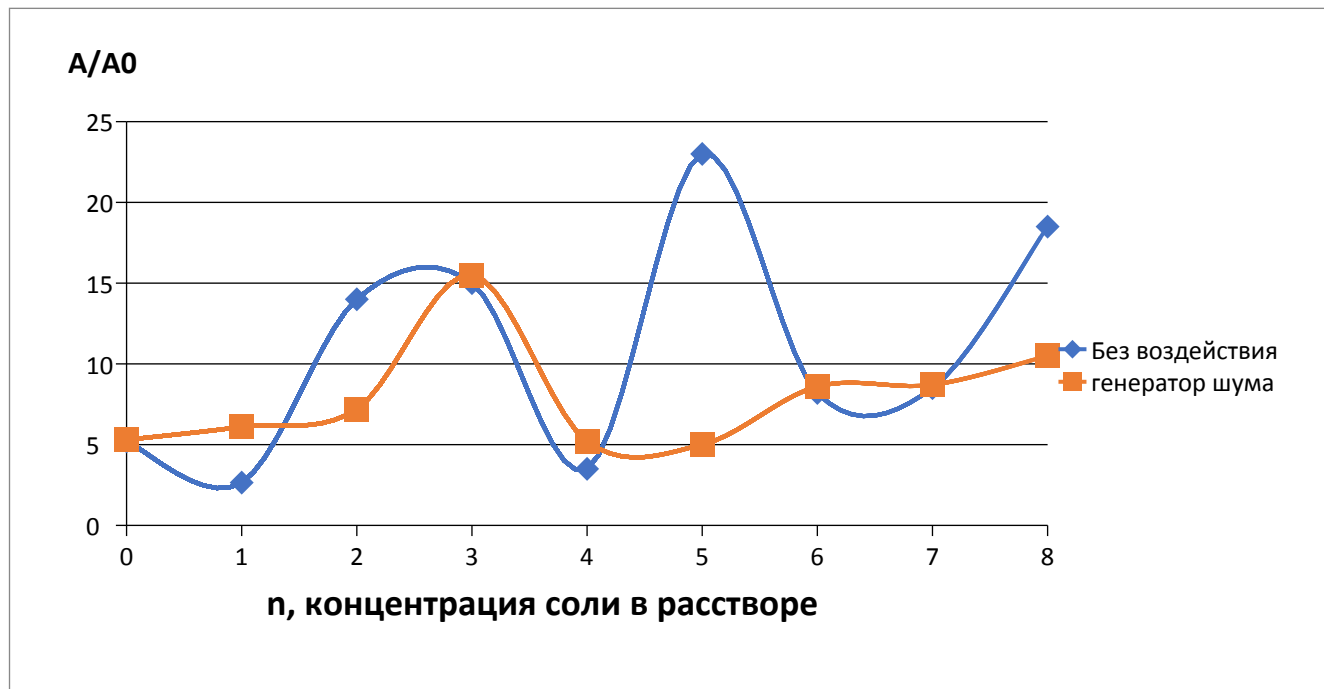


Рисунок 4.4 – Залежності відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 6,54% розчинів солі (NaCl) і 9% розчинів оцтової кислоти.

Основними особливостями залежностей відносних амплітуд перших гармонік розкладання Фур'є розчинів електролітів є наявність різких піків, значень амплітуд, які зовнішнім широкопasmовим шумовим впливом електромагнітного випромінювання подавляються.

4.2 Ідентифікація розчинів

Дослідження сумішей істинних розчинів неелектролітів в рівноважному стані показує, що збільшення загальної концентрації розчинів призводить до більш різкої залежності величини сигналу від зміни концентрації суміші. Порівнюючи залежності відносних значень максимальних амплітуд розкладів Фур'є для диференціальних температур проміжного середовища, видно, що на

рисунку 4.1 ці залежності мало змінюються зі зміною концентрації суміші розчинів, а на рисунку 4.2 ці зміни більші і різкіші, однак придушуються при значному перевищенні однієї концентрації розчину (цукру) над іншою при $n \approx 7...8$. Результати вимірювань тих же рідин в нерівноважному стані показують не тільки зменшення амплітуди сигналу, але й якісну зміну всієї залежності.

Дослідження сумішей істинних розчинів електролітів в рівноважному стані показало, що для них застосований зовнішній широкосмуговий шумовий вплив є великим і пригнічує флуктуації розчину, зменшуючи сигнал, що приймається. Залежність максимумів відносної амплітуди від концентрації суміші розчинів різка і велика за величиною. Ідентифікація суміші розчинів може проводитися порівнянням амплітуд і дисперсійних залежностей з «бібліотекою» відомих залежностей, отриманих при аналогічних умовах. Але значно простіше проводити ідентифікацію для кожної суміші розчинів порівнюючи їх по модулю амплітуд розкладання Фур'є. На рисунку 4.5 наведені розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди при $n = 7$. При цьому на рис. 6а використано вплив низькочастотного і широкосмугового шумового електромагнітного випромінювання, а на рисунку 4.5,б – тільки низькочастотний вплив.



Рисунок 4.5,*a* – Розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди при $n = 7$, низькочастотній взаємодії і широкопasmовим шумовим електромагнітним випромінюванням.

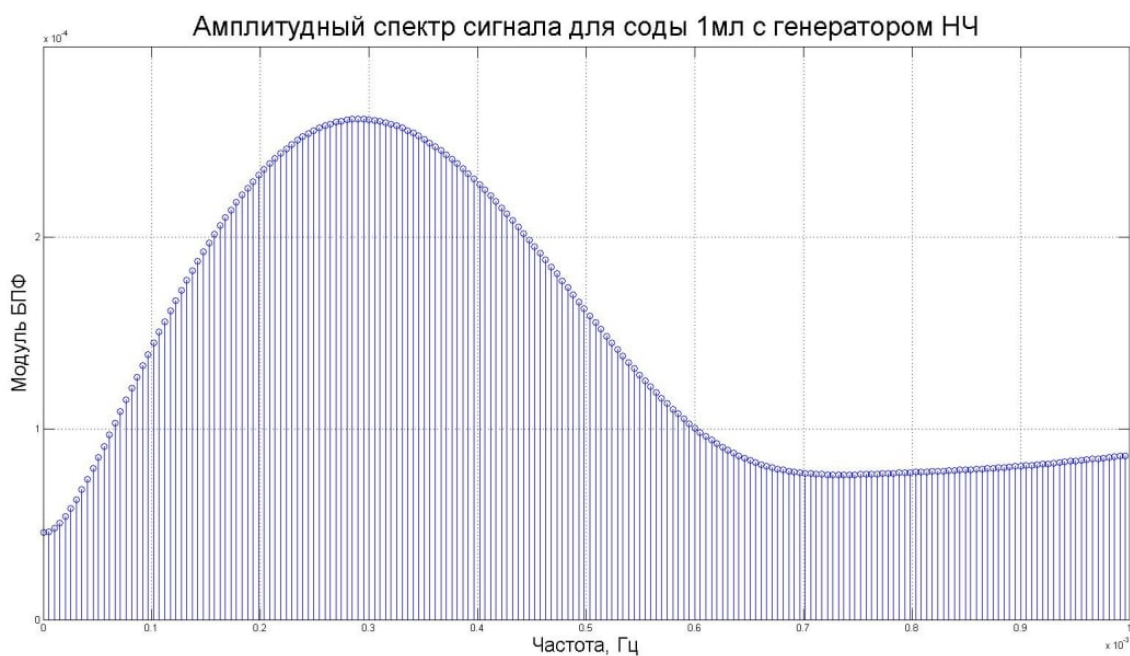


Рисунок 4.6,*б* – Розкладання Фур'є для суміші розчинів на основі 4,76% розчинів цукру і 6,54% розчинів соди при $n = 7$, низькочастотній взаємодії

Використання в вимірювальному комплексі широкосмугового шумового випромінювання і низькочастотної напруги типу «меандр» дозволяє візуально розрізняти суміші розчинів.

4.3 Висновок до розділу 4

В даному розділі продемонстровано результати експериментальних досліджень термостимулюючого випромінювання сумішей рідких розчинів, які складаються з двох електролітів, а також з двох неелектролітів різних наборів концентрацій і визначено, що практично можливо дистанційно ідентифікувати розчини різних речовин.

ВИСНОВКИ

Грунтуючись на флуктуаційно-дисипативної теоремі, яка встановлює зв'язок між спектром флуктуації фізичних величин в рівноважній дисипативній середовищі і параметрами, котрі характеризують реакцію цього середовища на зовнішні впливи, розроблені методика вимірювань і вимірювальний комплекс, що дозволяють дистанційно вимірювати флуктуації диференціальної температури проміжної рідини (дистильованої води), в якій знаходиться діелектрична тара з дослідженою речовиною. Аналіз флуктуацій диференціальної температури проміжної рідини дозволяє розрізнити та ідентифікувати досліджувані розчини.

Експериментально досліджено, розчини електролітів і неелектролітів різних концентрацій і показано, що вони легко розрізняються по першим гармонікам розкладання Фур'є флуктуацій диференціальної температури, вимірюваної за розробленою методикою. Експериментально досліджені суміші розчинів електролітів і неелектролітів різних концентрацій і показано, що ці суміші можуть бути ідентифіковані за допомогою перших гармонік розкладання Фур'є і дисперсії флуктуацій диференціальної температури проміжної рідини.

Показано, що залежності відносних перших амплітуд розкладання Фур'є від концентрацій розчинів є послідовностями максимумів і мінімумів. Запропоновано метод вибору концентрацій розчинів для отримання заданих максимальних значень амплітуд перших гармонік.

Вимірювальний комплекс для дистанційного дослідження рідин методом аналізу флуктуацій диференціальної температури проміжного середовища, до якої поміщено досліджуваний зразок, запропоновано доповнити низькочастотним (100 кГц) генератором регульованої напруги 0...20 В типу «меандр», прикладеного до конденсатора, виконаного у вигляді смужок що проводять струм на протилежних стінках пробірки з досліджуваною рідиною, що дало можливість проводити вимірювання в нерівноважному режимі. Накладання електричного поля змінює

вірогідність перебування заряджених частинок одно напрямлених до поля та проти поля Таким чином виникає міграція катіонів та аніонів.

Молекули в розчині неелектролітів знаходяться в не дисоційованому стані тобто є нейтральним. Гідратована молекула сахарози перетворюється на асоціативні глюкози та фруктози, які більше ніж у 4 рази перевищують гідро типовану молекулу соди. Таким чином суміш розчину цукру та соди містить дуже різні молекули тому при малих концентраціях розчинів взаємодії між молекулами мала і як наслідок флуктуацій концентрації малі. При більших концентраціях взаємодія між молекулами збільшується, флуктуацій концентрації ростуть, що приводить до росту теплового сигналу що зчитується.

Вода (розчинник) в розчинах сахарози складається з двох частин: води, що створює сам розчин та води, що приймає участь гідратації. Координаційне число гідратації сахарозою зменшується зі збільшенням її концентрації у розчині [20,21]. Тому з збільшенням концентрації сахарози збільшується частка вільної води та рівень теплового сигналу, що приймається, зменшується.

Часова релаксація розчинів сахарози та соди, а також суміші цих розчинів () на багато порядків менше ніж тривалість прикладеного низькочастотного електричного поля (), тому такий режим можна розглядати як не рівноважний. При цьому рівень теплового сигналу, що приймається, більший ніж без зовнішнього впливу, але менше ніж при впливі широкосмугового випромінювання.

Розчини електролітів проводять електричний струм внаслідок того що при розчиненні речовини у воді створюються гідратовані іони. Електростатична взаємодія між іонами при розрідженні слабше до мінімуму, за рахунок збільшення відстані між ними та наявності гідратиних оболонок.

При плавній зміні концентрації розчинів електролітів необхідність нейтралізації зарядів іонів призводить до проявлення максимуму флуктуації концентрації, які при високій рухливості іонів можуть уподатковуватися зовнішніми факторами в нашому випадку широкосмуговим шумовим випромінюванням.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. Оптоэлектронные системы самонаведения высокоточного оружия. Введение в теорию. Монография / Г. В. Анцев,, Г. П. Жигулин,, А. А. Макаренко,, В. А. Сарычев., Радиотехника. 2017. – 720 с. ISBN 975 – 5 – 93108 –145 – 8
2. Рытов С. М. Теория электрических флуктуации и теплового излучения / С. М. Рытов. – М: Изд-во АН СССР, 1953. – 231 с.
3. Виноградов Е. А. Термостимулированные электромагнитные поля твёрдых тел / Е. А. Виноградов, И. А. Дорофеев. // УФН. – 2009. – Т.179, – № 5 – С. 449–485.
4. Шахпаронов М. И. Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости) Учеб.пособие для вузов. / М. И. Шахпаронов. – М: «Высш.школа», 1976. – 296 с.
5. О ФОРМИРОВАНИИ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ В ОПТИЧЕСКИ ПРОЗРАЧНЫХ ТЕЛАХ / В. Ф.Мышкин, В. А. Хан, В. П. Ципилев, В. Н. Ленский., В. А. Борисов, Б. Ж. Кемельбеков // Научный журнал КубГАУ. – 2010. – №60(60). – С. 1–11.
6. Гайкович Г. П. Эффект ближнего поля теплового радиоизлучения / Г. П. Гайкович, А. Н. Резник. // Письма в ЖЭТФ. – 2000. – Т.72. – Вып.11. – С. 792–796.
7. Левин М. Л. Теория равновесных тепловых флуктуации в электродинамике / М. Л. Левин, С. М. Рытов. – М: Наука, 1967.
8. Ильинский Ю. А. Взаимодействие электромагнитного излучения с веществом / Ю. А. Ильинский, Л. В. Келдыш. – М: Изд-во МГУ, 1989. [Il'inskii Yu. A., Keldysh L. V. Electromagnetic Response of Material Media (New York: Plenum Press, 1994)]

9. Ландау Л. Д. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – М: Наука, 1964. [Landau L. D., Lifshitz E. M. Statistical Physics (Oxford: Pergamon Press, 1969)]
10. Дамаскин Б. Б. Электрохимия / Б. Б. Даманский, А. О. Петрий, Г. А. Цирлина – 2 -е изд., испр. перераб. – М: Химия, КолосС, 2006. – 672 с.: ил. – (Учебники и учеб. Пособия для студентов высш. учеб. заведений).
11. Дмитриев А. С. Введение в нанотеплофизику [Электронный ресурс] / А. С. Дмитриев. – эл. изд. – Электрон. Текстовые дан. (1 файл pdf : 793с.). – М. : БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015. – (Нанотехнологии), – Систем. требования: Adobe Reader XI ; экран 10".
ISBN 978-9-9963-2870-3
12. Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений / А. А. Кудрявцев. – 6-е изд., перераб. и доп. – М: Высш. шк., 1991. – 320 с.
ISBN 5-06-000659-X
13. Павлюченко, А. В. Дистанционная идентификация жидкостей в закрытой диэлектрической емкости в миллиметровом диапазоне длин волн. 4. Многочастотное сканирование / А. В. Павлюченко, П. П. Лошицкий., 2020. – Т.63. – №3. – с.139 – 153.
DOI:10.20535/S0021347020030012.
14. Лошицкий П. П. Неинвазивный метод определения сахара крови человека / П. П. Лошицкий, Д. Ю. Минзяк. // Electronics and Communications. – 2013. – №5 (76). – С. 31–42.
15. Журавлев Л. Г. Физические методы исследования металлов и сплавов / Л. Г. Журавлев, В. И. Филатов. – Уч. пособие – Челябинск: ЮУрГУ, 2004. – 157 с.
16. Маркосян С. М. Метод дифференциально-термического анализа в оценке эффективности обогащения сульфидных руд / С. М. Маркосян, С. А. Анциферова, Л. И. Тимошенко. – Современные проблемы науки и образования. – 2014. – № 3.
URL: <http://www.science-education.ru/ru/article/view?id=13389> .

17. Павлова С. А. Термический анализ органических и высокомолекулярных соединений (Методы аналитической химии) / С. А. Павлова, И. В. Журавлева, Ю. И. Толчинский. – М: Химия, 1983. – 122 с.
18. Лошицкий П. П. Исследование неинвазивных методов диагностики и терапии / П. П. Лошицкий, Д. Ю. Минзак. // Медична інформатика та інженерія. – 2012. – №2. – С. 53– 59.
19. Лошицкий П. П. Дослідження концентраційних залежностей водних розчинів / П. П. Лошицкий, Д. Ю. Минзак. // Медична інформатика та інженерія. – 2011. – №2. – С. 29– 34.
20. Ахумов Е. И. Гидротация сахарозы в растворах / Е. И. Ахумов. // Журн. прикл. химии. – 1975. – №2. – С. 458.
21. Бобровник Л. Д. Гидротация и фазовые превращения сахарозы / Л. Д. Бобровник, И. С. Гулый, В. М. Климович. // Сахарная промышленность. – 1992. – №6. – С. 10.