

МИКРОВОЛНОВАЯ ХИМИЯ-1

Часть 1 (от 11.11.21).

6. Микроволновая химия-1

Возникла на стыке физики и химии.

Рассматривает химические превращения под воздействием СВЧ-излучения.

СВЧ излучение способно в десятки и сотни раз увеличивать скорость химических реакций, проводить быстрый объемный нагрев жидких и твердых сред.

В 2011 г. решением Правительства РФ утверждена технологическая платформа «СВЧ-ТЕХНОЛОГИИ».

Задачи технологической платформы «СВЧ-технологии»

- Определение перспективных направлений развития СВЧ технологий и продуктов, обеспечивающих существенное улучшение качественных характеристик СВЧ продукции и мировое лидерство российской продукции и технологий;
- Разработка приборов и оборудования для СВЧ технологий в соответствии с требованиями потребителей.

Микроволновое излучение

Электромагнитные колебания с частотой примерно от 300 МГц до 300 ГГц; λ от нескольких метров до нескольких миллиметров (между ИК и радиоволнами)



Микроволновое излучение

Не является **ионизирующим**.

Следовательно, **не может привести к ионизации атома**, поскольку энергия кванта микроволнового излучения составляет $\sim 1 \cdot 10^{-4} - 0,1$ кДж/моль.

В 1946 году было открыто **тепловое воздействие** микроволн на пищевые продукты, а в 1950 – был получен первый патент на изобретение бытовой **микроволновой печи**.

Микроволновое излучение

Для использования электромагнитного излучения в промышленной и быту были регламентированы, в частности, следующие частоты: 2450, 2375 и 915 МГц. В быту микроволновые печи работают на частоте 2450 МГц (длина волны 12,25 см).

Микроволновое излучение нашло широкое применение физике, химии и химической технологии, медицине и в других областях науки и техники.

6.2. Взаимодействие микроволнового излучения с веществом

Микроволновое (МВ) излучение может взаимодействовать с газами, жидкостями и твердыми веществами. Для **химической практики** наиболее интересно взаимодействие МВ-излучения с жидкими и твердыми веществами. При взаимодействии (МВ) излучения с твердыми веществами может происходить его **отражение, поглощение** или **прохождение** через объем образца *без поглощения*.

Три группы материалов

По характеру взаимодействия с МВ-излучением все твердые материалы разделяют на **три группы:**

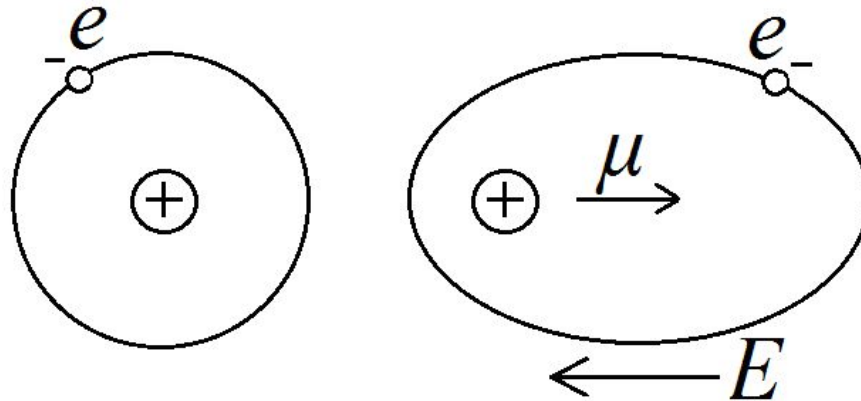
- 1. Металлы**, гладкая поверхность которых **полностью отражает** микроволны; при этом нагревания металла не наблюдается, так как практически отсутствуют потери энергии МВ-излучения в его объем – **волноводы** служат для передачи СВЧ.

Три группы материалов

2. Диэлектрики без потерь, которые пропускают микроволновое излучение через свой объем почти без изменений (например, фарфор, различные стекла, полиэтилен, полистирол, тефлон и т.д.)

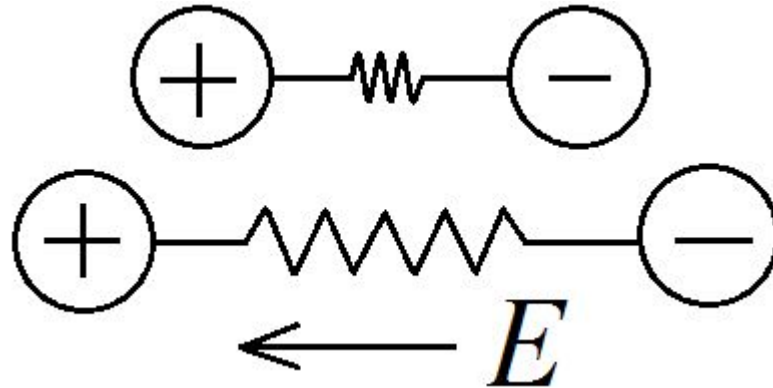
3. Диэлектрики с потерями, прохождение МВ-излучения через объем которых сопровождается нагреванием образца.

Типы поляризации вещества



При наложении внешнего поля на неполярную молекулу возникают силы, противоположно направленные для ядра и электронов. Возникает наведенный дипольный момент, что приводит к деформации. Искажение электронного облака атомов является **электронной (оптической) поляризацией**.

Типы поляризации вещества

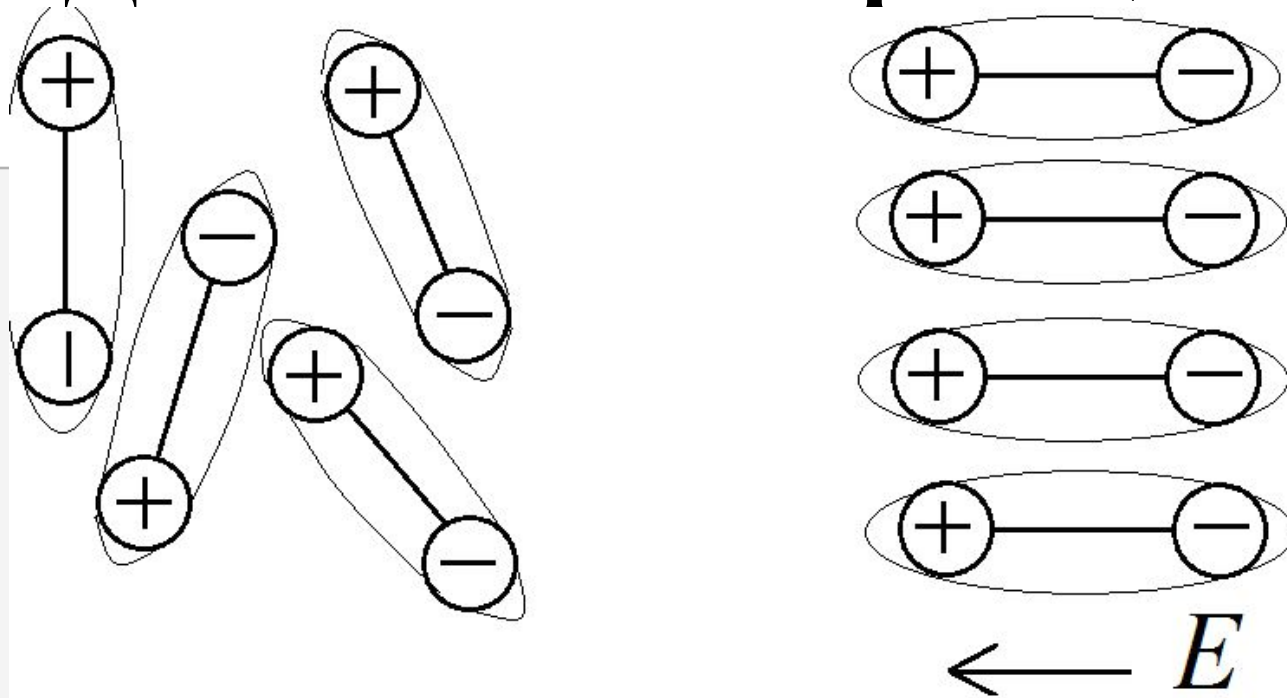


Ионная поляризация возникает в ионных молекулах. Электростатические силы ионной решетки не дают отдельным ионам свободно двигаться. Однако, катионы под действием электрического поля отклоняются в направлении поля, а анионы – в противоположном

Электронная и ионная поляризации

На традиционно используемых частотах радиодиапазона смещение частиц при электронной и ионной поляризации происходит практически **без инерционно**, поэтому выделения тепла в диэлектрике **не происходит**.

Дипольная поляризация



При введении полярной молекулы в электрическое поле происходит ее **переориентация**. Диполи поворачиваются в направлении поля. Дипольная поляризация дает основной вклад в **высокочастотный нагрев**

Дипольная поляризация

В случае дипольной поляризации перемещение частиц осуществляется с трением, на преодоление которого **расходуется энергия**, которая и вызывает **нагрев диэлектрика** .

При наложении внешнего поля дипольные молекулы изменяют свою ориентацию в соответствии с направлением поля. При этом вначале следует ориентация диполей, затем поле изменяет свою направленность и происходит разупорядочивание и переориентация дипольных молекул.

Дипольная поляризация

На частоте, например, **2450 МГц** ориентация и последующее разупорядочение диполей и их переориентация происходят несколько **миллиардов раз** за одну секунду. В микроволновом поле диполи уже **не успевают следовать** за изменением поля и возникает **поглощение микроволновой энергии**. В результате вещество **быстро нагревается**. Трансформация СВЧ-энергии поля в тепловую происходит за счет выделения теплоты поляризации **«связанных зарядов»** в диэлектрике.

Основные электромагнитные характеристики вещества

Электрическая проводимость

κ – удельная электропроводность (ЭП), [См/м];

1 сименс=1/Ом

R – сопротивление, [Ом]; $R = \rho (L/S)$

ρ – удельное сопротивление, [Ом·м]

$\kappa^* = \kappa' + i\kappa''$ – комплексная ЭП; $\kappa^* = i \omega \varepsilon_0 \varepsilon^*$, $i = \sqrt{-1}$

κ' – активная, κ'' – реактивная составляющие ЭП

F – частота, Гц; $\omega = 2\pi F$ – круговая частота, рад/с

κ_∞ – предельная высокочастотная (ВЧ) ЭП

Основные электромагнитные характеристики вещества

Диэлектрическая проницаемость

ϵ —относительная диэлектрическая проницаемость (ДП);

$\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — абсолютная ДП вакуума,

$\epsilon^* = \epsilon' - i \epsilon''$ — комплексная ДП;

ϵ' — активная, ϵ'' — реактивная составляющие ДП (коэффициент диэлектрических потерь)

$\operatorname{tg} \delta = \epsilon'' / \epsilon'$ — тангенс потерь, ϵ_s — статическая,

ϵ_∞ — оптическая ДП, τ — время дипольной диэлектрической релаксации

Диэлектрическая проницаемость

Относительная диэлектрическая проницаемость (ДП) вещества показывает во сколько раз сила взаимодействия между двумя зарядами в этом веществе меньше, чем в вакууме. Численно ДП ε равна отношению электрической ёмкости конденсатора, заполненного этим веществом C к ёмкости конденсатора в вакууме C_0 :

$$\varepsilon = C/C_0.$$

Абсолютная ДП вещества ε_a равна $\varepsilon_a = \varepsilon \cdot \varepsilon_0$.

ε_0 – абсолютная ДП вакуума ($\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м).

Диэлектрическая проницаемость

ДП газов близка к 1 ($\epsilon_{\text{воздуха}} = 1,0006$);

твердых веществ 5 – 10 (NaCl – 6, стекла 5 – 20 в зависимости от состава), сегнетоэлектрики – BaTiO₃ $\epsilon > 1000$).

Неполярные растворители: $\epsilon \sim n^2$ (2 – 4).

Полярные растворители: ацетон – 20, метанол – 32, вода – 80, формамид – 110, N-метилформамид – 190.

Дипольная релаксация

Поляризация диэлектрика в переменном электрическом поле зависит от частоты. Частотная зависимость электромагнитных свойств любого вещества обычно описывается в терминах комплексной диэлектрической проницаемости (ДП)

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''.$$

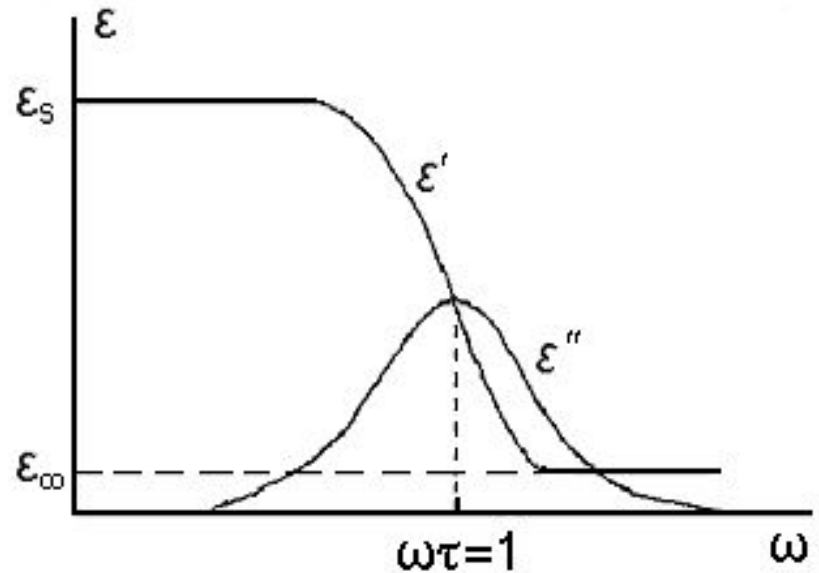
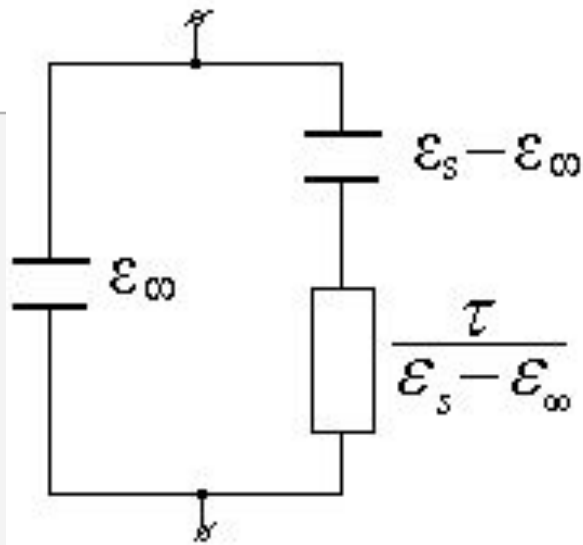
ε' – активная, ε'' – реактивная составляющие комплексной ДП

Дипольная релаксация

При низких частотах электромагнитного поля ДП полярного растворителя сохраняет свое постоянное значение ϵ_s , которое называется **статической ДП**.

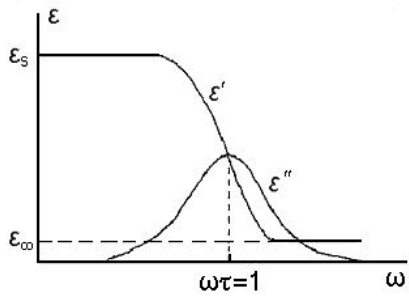
При повышении частоты дипольные молекулы растворителя не успевают следовать за изменением внешнего поля.

Дипольная релаксация



Активная составляющая ДП полярного диэлектрика ϵ' уменьшается, достигая в пределе величины ϵ_{∞} , которая называется **оптической ДП**, а реактивная составляющая (коэффициент диэлектрических потерь) ϵ'' с ростом частоты проходит через максимум.

Дипольная релаксация



Для воды при комнатной температуре $\epsilon_s = 80$;
 $\epsilon_\infty = 5,0$. Для спиртов ϵ_s меньше $\epsilon_s(\text{H}_2\text{O})$;
 $\epsilon_\infty(\text{спиртов}) = 2,0$.

Коэффициент диэлектрических потерь ϵ''
достигает максимального значения при
условии $\omega\tau = 1$ ($\omega = 2\pi F$).

Вода: $\tau = 8,3 \cdot 10^{-12}$ с. $\omega = 1/\tau = 1,20 \cdot 10^{11}$,

Частота $F = 1,20 \cdot 10^{11} / 6,28 = 19,1$ ГГц.

Теория дисперсии ДП Дебая

Зависимость ДП от частоты полярных диэлектриков описал П. Дебай:

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2}, \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau)$$

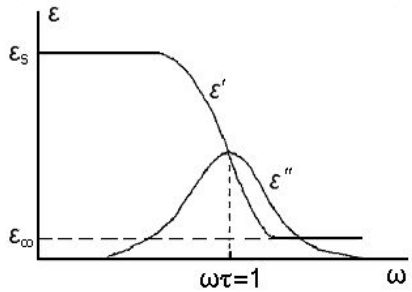
в уравнениях Дебая ω – круговая частота ($\omega = 2\pi F$), τ – время дипольной релаксации (время, в течении которого поляризация в веществе после выключения поля уменьшается в e раз; $e=2,71828$).

Диэлектрические потери

Максимум коэффициента диэлектрических потерь ε'' имеет место при условии $\omega\tau = 1$, т.е. когда круговая частота равна обратному времени дипольной диэлектрической релаксации. Тангенс диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ представляет собой отношение токов проводимости I_R к токам смещения I_c :

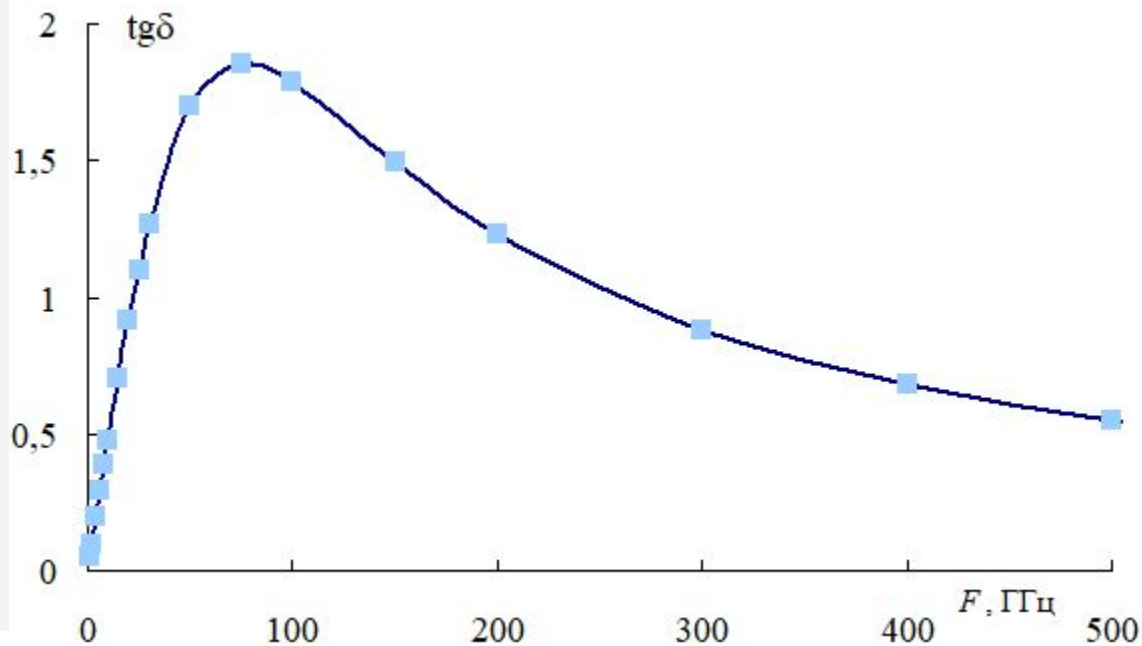
$$\text{tg}\delta = I_R / I_c = \kappa / \omega \varepsilon \varepsilon_0 = \varepsilon'' / \varepsilon'$$

Тангенс диэлектрических потерь

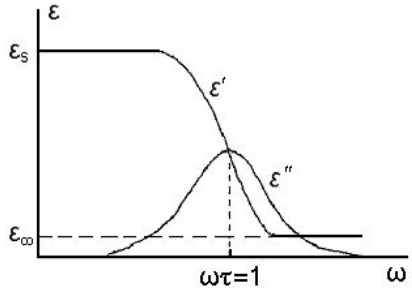


$$\operatorname{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'. \text{ Вода: } \tau = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

ϵ'' (max) на частоте 19,1 ГГц; $\operatorname{tg}\delta$ – 75 ГГц

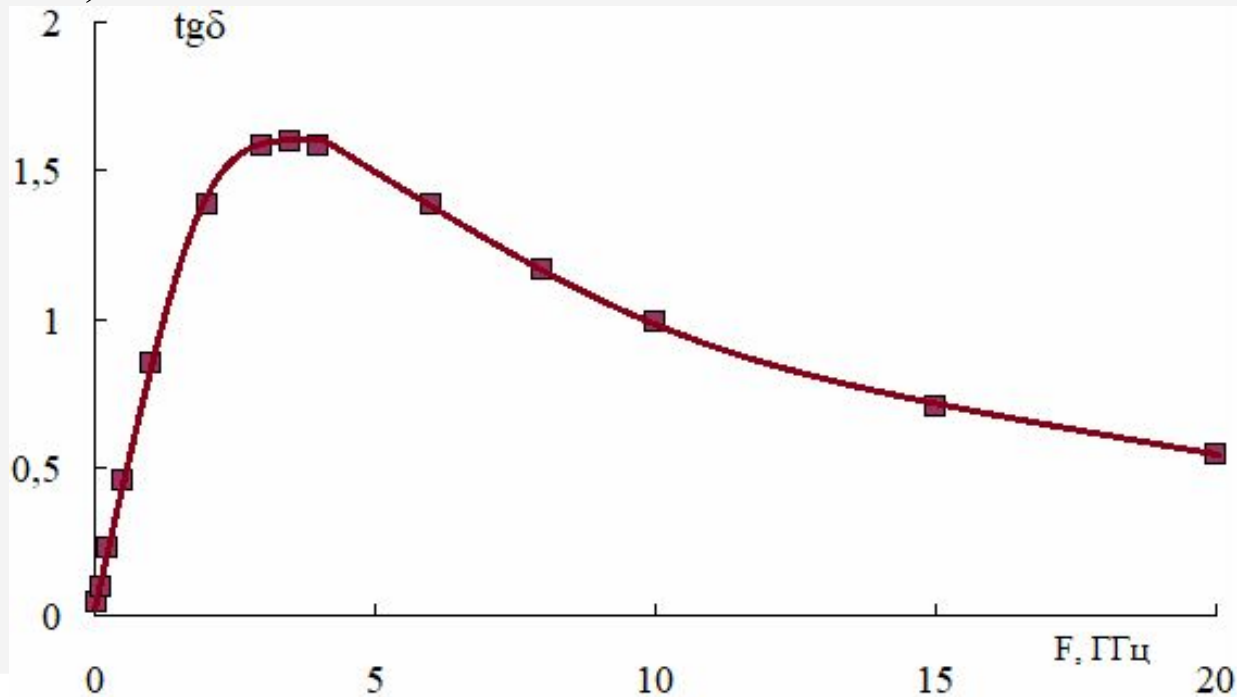


Тангенс диэлектрических потерь



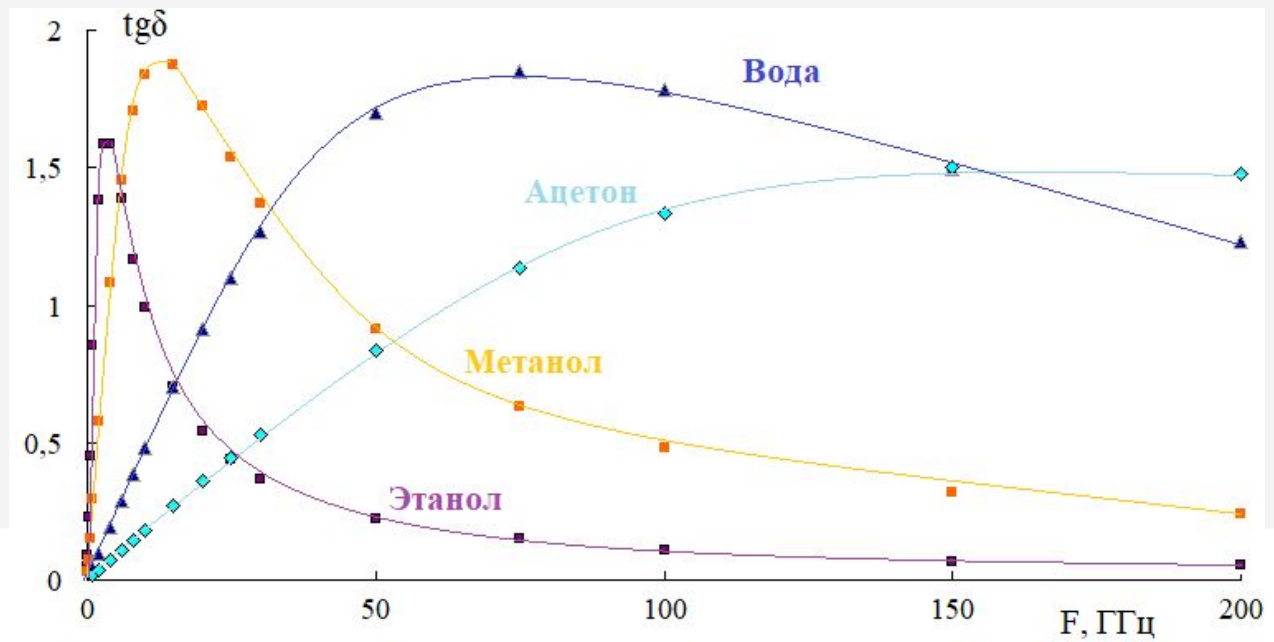
$$\operatorname{tg}\delta = \epsilon''/\epsilon'. \quad \text{Этанол: } \tau = 160 \cdot 10^{-12} \text{ с.}$$

ϵ'' (max) на частоте 1,0 ГГц; $\operatorname{tg}\delta - 3,5$ ГГц



Тангенс диэлектрических потерь

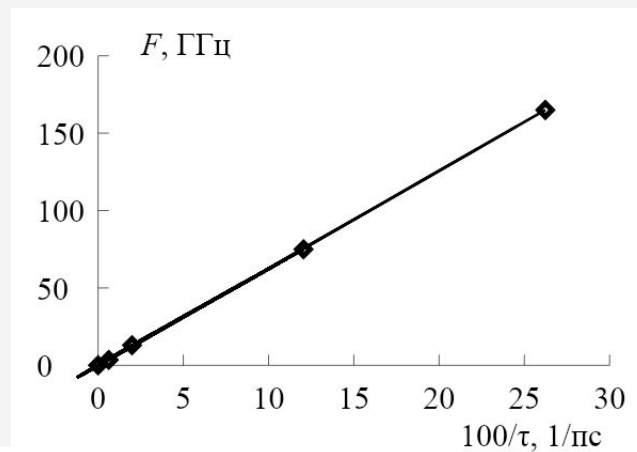
При переходе от этанола ($\tau=160$ пс) к метанолу ($\tau=50$ пс), к воде ($\tau=8,3$ пс) и к ацетону ($\tau=3,2$ пс) происходит уменьшение времени релаксации и происходит смещение максимума $\text{tg}\delta$ в сторону более высоких частот:



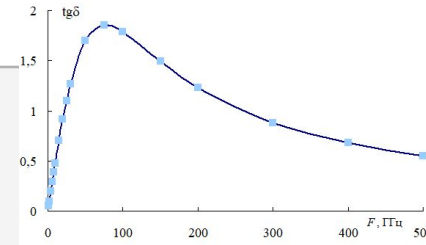
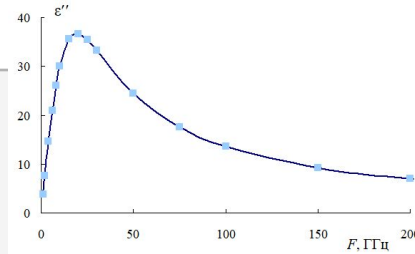
Тангенс диэлектрических потерь

Зависимость частоты F , при которой $\operatorname{tg}\delta$ достигает максимума $F_{(\max)}$ от скорости диэлектрической релаксации $1/\tau$

$F_{(\max)} = 6,28 * 10^{12} / \tau$. Отсюда находим $F\tau = 6,28$



ε'' Тангенс диэлектрических потерь



Зависимость ε'' и $\text{tg}\delta$ от частоты:

ε'' достигает максимального значения при условии $\omega\tau=1$ или $F\tau = 1/2\pi$.

$\text{tg}\delta$ достигает максимального значения при условии $F\tau = 2\pi$.

Круговая диаграмма дипольной диэлектрической релаксации

Описываемая уравнениями Дебая дисперсия может быть также представлена в виде круговых диаграмм (диаграмм Коула-Коула). Объединяя выражения Дебая получаем уравнение окружности:

$$\left(\epsilon' - \frac{\epsilon_s + \epsilon_\infty}{2}\right)^2 + (\epsilon'')^2 = \left(\frac{\epsilon_s - \epsilon_\infty}{2}\right)^2.$$

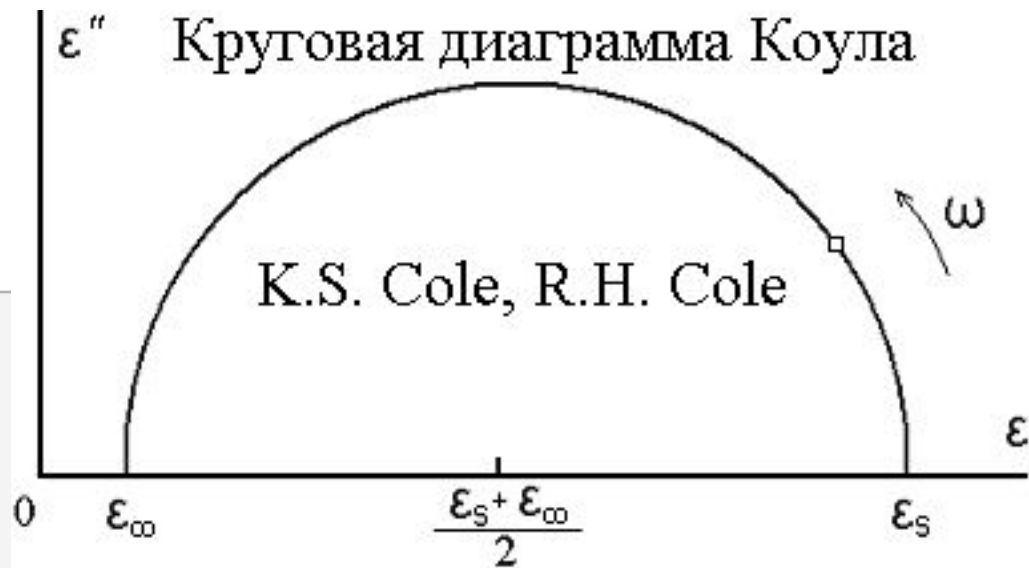


Диаграмма Коула представляет собой полуокружность с радиусом $(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)/2$ и с центром на оси абсцисс на расстоянии $(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)/2$. При $\omega \rightarrow 0$ диаграмма пересекает ось абсцисс при значении ДП, равном ε_s . Если $\omega \rightarrow \infty$, кривая отсекает на оси абсцисс значение ε_∞ . Повышение частоты приводит к перемещению точки на круговой диаграмме против часовой стрелки.

Статическая ДП

Диэлектрическая проницаемость вещества ϵ_s зависит от его природы, температуры, а в растворах также от природы растворителя и концентрации.

Аномально высокое значение ДП воды и некоторых других протонных полярных жидкостей, связано с их строением, в частности, с поляризацией системы водородных связей

Время дипольной релаксации

Если ДП полярного растворителя можно условно назвать **структурной** его характеристикой, то время дипольной релаксации является **кинетической характеристикой**. Время дипольной диэлектрической релаксации τ характеризует **ориентационную подвижность** молекул растворителя (чем меньше τ , тем более подвижны его молекулы).

Расчет по уравнениям Дебая

Используя уравнения Дебая рассчитаем активную и реактивную составляющие комплексной ДП воды и метанола и сравним значения тангенса потерь растворителей на промышленной частоте **2450** МГц. Тангенс потерь есть отношение токов проводимости к токам смещения ($\text{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon'$).

$$\text{Вода: } \varepsilon_s = 78,3; \tau = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$$

$$\text{Метанол: } \varepsilon_s = 32,6; \tau = 50,2 \cdot 10^{-12} \text{ с}$$

Расчет по уравнениям Дебая;

$$F=2450 \text{ МГц } (\lambda=12,2 \text{ см})$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau)$$

$$\text{Вода. } \varepsilon_s = 78,3; \tau = 8,3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$$

$$\omega = 6,28 \cdot 2450 \cdot 10^6 = 1,54 \cdot 10^{10} .$$

$$\omega\tau = 1,54 \cdot 10^{10} \cdot 8,3 \cdot 10^{-12} = 0,128. (\omega\tau)^2 = 0,0164.$$

$$\varepsilon' = 5 + (78,3 - 5) / (1 + 0,0164) = 5 + 72,1 = 77,1.$$

$$\varepsilon'' = 72,1 \cdot \omega\tau = 9,23.$$

$$\text{tg}\delta = \varepsilon'' / \varepsilon' = 9,23 : 77,1 = \mathbf{0,12}.$$

Расчет по уравнениям Дебая

$$\varepsilon' = \varepsilon_{\infty} + \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} \quad \varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_{\infty})}{1 + (\omega\tau)^2} (\omega\tau)$$

Метанол. $\varepsilon_s = 32,6$; $\tau = 50,2 \cdot 10^{-12}$ с

$$\omega\tau = 1,54 \cdot 10^{10} \cdot 50,2 \cdot 10^{-12} = 0,774. \quad (\omega\tau)^2 = 0,60.$$

$$\varepsilon' = 5 + (32,6 - 5)/(1 + 0,6) = 5 + 17,2 = 22,2.$$

$$\varepsilon'' = 17,2 \cdot \omega\tau = 13,3.$$

$$\operatorname{tg}\delta = \varepsilon''/\varepsilon' = 13,3:22,2 = \mathbf{0,60}$$

$\operatorname{tg}\delta$ метанола **в 5 раз больше**, чем воды!