

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ  
УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ  
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

---

**ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ**

**Кафедра физики**

## **Физика для теплоэнергетиков**

**Методические указания  
к лабораторным работам**

**Санкт-Петербург  
2020**

УДК 535.243(07)

Физика для теплоэнергетиков: методические указания к лабораторным работам / сост.: Е.А. Яшкевич, Т.С. Гусарова; ВШТЭ СПбГУПТД, - СПб., 2020. - 26 с.

Методические указания содержат описание лабораторных работ по дисциплине «Физика для теплоэнергетиков». Предназначены для студентов бакалавриата, обучающихся по направлению 13.03.01 «Теплоэнергетика и теплотехника».

Рецензент: доцент кафедры физики Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, канд. физ.-мат. наук М.Ю. Демина.

Подготовлены и рекомендованы к публикации кафедрой физики Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД (протокол № 1 от 31.08.2020 г.).

Утверждены к публикации методической комиссией института энергетики и автоматизации Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД (протокол № 2 от 29.10.2020 г.).

© Высшая школа технологии  
и энергетики СПбГУПТД, 2020

Редактор и корректор В. А. Басова

Техн. редактор Л.Я. Титова

Темплан 2020 г., поз. 142

---

Подп. к публикации 29.12.2020. Электронное издание.

Объем 1,75 печ. л.; 1,75 уч.-изд. л.

Изд. № 142.

---

ВШТЭ СПбГУПТД, 198095, Санкт-Петербург, ул. Ивана Черных, 4.

## Введение

Современное состояние энергозависимости человеческой цивилизации ставит задачу поиска и создания новых энергосберегающих технологий и материалов. Усилия мировых научных сообществ направлены на решение проблем, обусловленных вызовами времени, среди которых приоритетными являются проблемы, связанные с более широким вовлечением в оборот источников энергии, альтернативных невозобновимым.

Известно, что плотность потока энергии электромагнитного излучения от Солнца на границе земной атмосферы составляет  $1350 \text{ Вт/м}^2$  [1, с. 238] (эту величину называют солнечной постоянной). Атмосфера поглощает солнечную энергию, поэтому у поверхности Земли на широте Москвы интенсивность солнечного излучения составляет  $930 \text{ Вт/ м}^2$  [1, с. 238]. Примерно поровну (по 40-45 % энергии Солнца) приходится на видимый и ближний инфракрасный диапазоны спектра [1, с. 238]. Изучению спектра излучения Солнца и других тепловых источников посвящена первая лабораторная работа.

В последнее время в мире значительно усилился интерес к энергосбережению с максимальным использованием естественных источников тепла и света, в том числе в строительном секторе экономики. Сегодня не только окно, но и стена, снабженная специальным типом облицовки (структурное остекление) могут являться многофункциональными, обладающими даже “интеллектуальными” свойствами системами, выполняющими функцию энергосбережения и создающие комфортные для человека условия.

Известно, что на отопление и кондиционирование зданий, как в России, так и в Западной Европе и США, расходуется 45-50 % всего вырабатываемого топлива, на долю которого приходится более 30 % всех выбросов парниковых газов. При этом 60 % подведенной к зданию энергии безвозвратно теряется через окна за счет конвекции (9 %), теплопроводности (9 %) и планковского излучения (42 %). Для исключения потерь на конвекцию и теплопроводность, в современных окнах (стеклопакетах) оптимизируют ширину межстекольного промежутка (1,5 – 2 см) и заполняют его тяжелоатомным инертным газом (аргоном, криптоном). Потери на планковское излучение являются неизбежными, они подчиняются законам термодинамики и составляют  $150 \text{ Вт/м}^2$  при перепаде температур снаружи и внутри помещения в  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ . Эти потери представляют поток тепла, который зимой уходит из помещения наружу, а летом, наоборот, поступает в

помещение и вызывает необходимость кондиционирования, которое обходится в пять раз дороже отопления.

Для уменьшения потерь на планковское излучение в настоящее время используются в основном «пассивные», обладающие постоянным светопропусканием, материалы: тонированное (окрашенное) остекление и покрытие Low-E («тепловое зеркало», отражающее в далеком ИК-диапазоне (10 мкм)). Использование тонированного остекления летом уменьшает поступление тепла и света в помещение, однако зимой приводит к недостаточной освещенности и невозможности использования солнечной энергии на отопление. Применение покрытия Low-E, наоборот, устраняет тепловые потери зимой, но летом приводит к перегреву помещения, что по ряду причин оказалось наиболее актуальным для стран северной Европы. В настоящее время в мире наиболее остро ощущается необходимость создания нового вида адаптивного остекления, обратимо изменяющего светопропускание в зависимости от погодных условий в течение года.

Сегодня основное внимание уделяется разработке двух типов «интеллектуального остекления», изменяющих свое светопропускание под действием электрического тока (электрохромное, средняя стоимость на 2019 г. - 1000 USD/м<sup>2</sup>) или под действием света (фотохромное, средняя стоимость на 2019 г. - 100 USD/м<sup>2</sup>). Их недостатками являются сложность и дороговизна технологии, применение дорогостоящих материалов, необходимость использования источников электропитания и управляющих элементов, неравномерность окраски при срабатывании (для электрохромных материалов), что делает их использование нерентабельным на данный момент.

Энергосберегающее светорегулирующее термохромное остекление (ЭСТО), являющееся продолжением исследований [2] коллектива кафедры физики Высшей школы технологии и энергетики Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна по изучению спектральных свойств и строения комплексов переходных металлов в растворах, пленкообразующих полимерах и оксидных стеклах, в том числе лазерных, автоматически регулирует освещенность помещения солнечным светом за счет динамического отклика на постоянно меняющиеся погодные условия, что снижает энергопотребление и выбросы углекислого газа и обеспечивает тепловой комфорт в помещениях. ЭСТО не требует для своей работы ни электроэнергии, ни управляющих устройств.

Остекление принципиально нового типа (ЭСТО) предназначено для широкого использования в качестве структурного остекления фасадов зданий («вместо штукатурки»), а также оконного остекления производственных,

жилых и офисных помещений, витрин магазинов. ЭСТО представляет собой стеклотриплекс, в котором между двумя листами стекла находится внутренний термохромный слой, содержащий наноразмерные комплексы переходных металлов, обратимо изменяющие свою структуру под действием световых и тепловых потоков, что приводит к автоматическому регулированию светопропускания и теплообмена с окружающей средой новым видом остекления. Изучению спектров поглощения этих комплексов посвящена вторая лабораторная работа. Состав ЭСТО оптимизирован таким образом, что, при температурах, меньших чем 20 °С (например, зимой), достигается максимальное поступление света и тепла в помещение, способствуя снижению расходов на отопление. Летом, при температурах, больших чем 20 °С, наоборот, ЭСТО будет уменьшать поступление света и тепла в помещение, тем самым снижая затраты на кондиционирование и устраняя избыточную освещенность.

Наиболее выгодным на сегодняшний день направлением использования ЭСТО в целях энергосбережения представляется его применение в качестве внешнего остекления в составе стеклопакетов с покрытием Low E (отражающим тепловое излучение в области 10 мкм). Использование такого энергосберегающего стеклопакета обеспечивает сохранение до 50 % всей энергии, затрачиваемой на отопление и кондиционирование зданий.

В методических указаниях приведены описания следующих лабораторных работ:

1. Изучение законов теплового излучения.
2. Определение основных характеристик электронных полос поглощения ионов переходных металлов в растворах.

# ТЕМА 1. ТЕПЛОВОЕ ИЗЛУЧЕНИЕ

## 1.1. Законы теплового излучения

Электромагнитное излучение, испускаемое веществом и возникающее за счет его внутренней энергии (за счет возбуждения атомов и молекул при хаотическом тепловом движении частиц тела) называется **тепловым излучением**. Тепловое излучение испускается, например, поверхностью нагретого металла, земной поверхностью. Тепловое излучение имеет сплошной спектр, положение максимума которого зависит от температуры вещества. С повышением температуры максимум перемещается в область малых длин волн, а общая энергия испускаемого теплового излучения возрастает.

Тепловое излучение тела при данной температуре определяется его лучеиспускательной (излучательной) способностью  $R_T$ . **Испускательная (излучательная) способность тела  $R_T$** , измеряемая в Вт/м<sup>2</sup>, представляет собой поток энергии, *испускаемый единицей поверхности тела за единицу времени*. Тепловое излучение имеет сплошной спектр, то есть содержит всевозможные длины волн. Чтобы описать спектр теплового излучения, рассмотрим поток энергии  $dR_{\lambda T}$ , испускаемый единицей поверхности тела в малом интервале длин волн  $d\lambda$ . Он пропорционален  $d\lambda$  и равен  $dR_{\lambda T} = r_{\lambda T} d\lambda$ . Величина  $r_{\lambda T}$  называется спектральной плотностью излучательности. Она, как и излучательность  $R_T$ , также зависит от температуры и свойств поверхности тела. Связь между  $R_T$  и  $r_{\lambda T}$  передается формулой:

$$R_T = \int dR_{\lambda T} = \int_0^{\infty} r_{\lambda T} d\lambda. \quad (1.1)$$

Все тела обладают способностью поглощать падающее на них излучение, энергия которого при этом поглощении превращается во внутреннюю энергию тела. Поэтому все тела характеризуются поглощательной способностью. **Поглощательной способностью тела  $\alpha_{\lambda, T}$**  называется физическая величина, показывающая какая часть энергии электромагнитной волны данной длины волны  $\lambda$ , падающей на единицу площади поверхности тела за единицу времени, поглощается этим телом. Поглощательная и излучательная способность тела зависит от природы тела, состояния поверхности, а также от длины волны и абсолютной температуры.

Тело, полностью поглощающее падающее на него электромагнитное излучение (электромагнитные волны любых частот или длин волн), называется **абсолютно черным телом**. Поглощательная способность абсолютно черного тела  $\alpha_{\lambda,T} = 1$ . У остальных тел  $\alpha_{\lambda,T} < 1$ , а у идеального зеркала  $\alpha_{\lambda,T} = 0$ . По своим свойствам к абсолютно черному телу близки сажа и черный бархат. Наиболее близким к абсолютно черному телу (моделью абсолютно черного тела) является непрозрачная замкнутая полость с небольшим отверстием, стенки которой имеют одинаковую температуру.

В 1859 году Г.Р. Кирхгоф на основании второго закона термодинамики установил закон теплового излучения, согласно которому отношение испускательной способности тела к поглощательной не зависит от природы излучающего тела.

**Закон Кирхгофа** для теплового излучения:

*Отношение спектральной плотности излучательности  $r_{\lambda,T}$  и поглощательной способности  $\alpha_{\lambda,T}$  не зависит от природы тела, оно является одной и той же универсальной функцией длины волны и температуры:*

$$\frac{r^{(1)}_{\lambda T}}{a^{(1)}_{\lambda T}} = \frac{r^{(2)}_{\lambda T}}{a^{(2)}_{\lambda T}} = \varepsilon_{\lambda T}, \quad (1.2)$$

где  $\varepsilon_{\lambda,T}$  – спектральная плотность излучательности абсолютно черного тела.

Таким образом, тело, которое при данной температуре сильнее поглощает излучение, должно интенсивнее излучать. Так как наибольшей излучательной способностью при данной температуре обладает абсолютно черное тело, то черное тело светится ярче других тел при одинаково высокой температуре.

Закон Кирхгофа следует из законов термодинамики. Если в полость, температура стенок в которой поддерживается постоянной, поместить какое-либо тело, то через некоторое время установится термодинамическое равновесие между телом и излучением в полости. Свойства такого равновесного излучения зависят только от температуры. Тело, находящееся в полости, поглощает тем больше энергии, чем больше его поглощательная способность. Но так как при этом его энергия не меняется (оно находится в тепловом равновесии с излучением в полости), то чем больше оно поглощает

энергии, тем больше должно излучать, то есть излучательность пропорциональна поглотительной способности.

Излучательная способность абсолютно черного тела определяется только его температурой. На основании экспериментальных данных, полученных Стефаном в 1879 году, и теоретических выводов, проведенных в 1884 году Больцманом, был установлен **закон Стефана-Больцмана**:

*Излучательность абсолютно черного тела прямо пропорциональна четвертой степени абсолютной температуры.*

$$E_T = \sigma T^4, \quad (1.3)$$

где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт/м}^2\text{К}^4$  – постоянная Стефана-Больцмана.

Излучательность абсолютно черного тела

$$E_T = \int_0^{\infty} \varepsilon_{\lambda T} d\lambda$$

зависит только от абсолютной температуры  $T$  и изображается площадью под кривой на рис. 1.1.

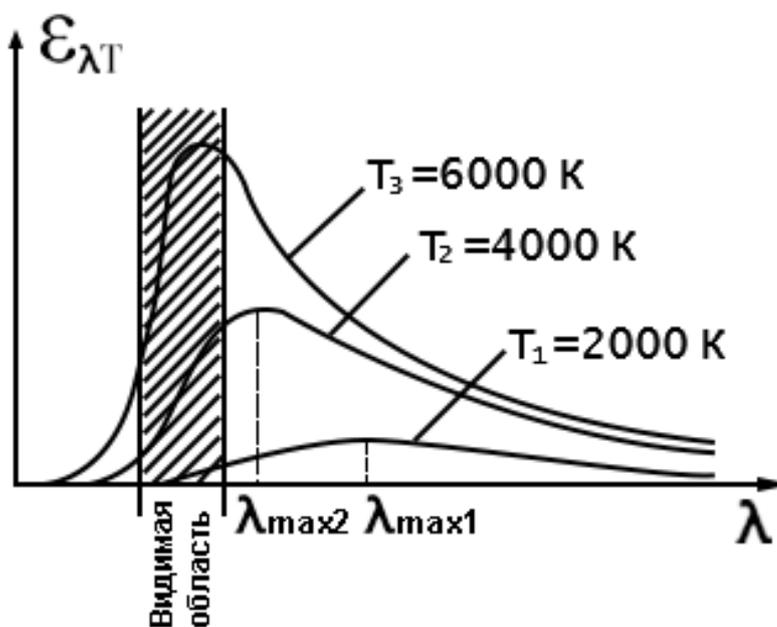


Рис. 1.1. Зависимость спектральной плотности излучательности  $\varepsilon_{\lambda T}$  абсолютно черного тела от длины волны  $\lambda$  для различных температур

Значение постоянной  $\sigma$  оказалось возможным определить теоретически только на основании закона излучения Планка – закона распределения энергии в спектре равновесного излучения при определенной

температуре. Планк в 1900 году впервые вывел этот закон на основе гипотезы о том, что энергия испускается дискретными порциями – квантами:

$$\varepsilon = h\nu, \quad (1.4)$$

где  $\nu$  - частота излучения,  $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Дж·с – универсальная постоянная Планка.

Энергия излучения абсолютно черного тела неравномерно распределена по спектру. Спектр излучения, т.е. зависимость спектральной плотности излучательности  $\varepsilon_{\lambda T}$  абсолютно черного тела от длины волны  $\lambda$  для различных температур, показана на рис. 1.1. Вид кривой  $\varepsilon_{\lambda T} = f(\lambda, T)$  задается **законом Планка**:

$$\varepsilon_{\lambda, T} = \frac{2\pi hc^2}{\lambda^5} \times \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda kT}} - 1}. \quad (1.5)$$

При распределении энергии излучения абсолютно черного тела по длинам волн, полученного Планком, следует, что наибольшая излучательная способность приходится на определенную длину волны. Зависимость наибольшей излучательной способности тела от температуры была установлена в 1893 году Вином (**закон Вина**):

*Длина волны  $\lambda_m$ , которой соответствует максимум энергии в спектре равновесного излучения, обратно пропорциональна абсолютной температуре  $T$  излучающего тела:*

$$\lambda_m = \frac{b}{T}, \quad (1.6)$$

где  $b$  – постоянная Вина, равная 2,89 мм · градус.

Как видно из этого закона, максимум излучения спектра абсолютно черного тела с увеличением температуры смещается в сторону коротких волн.

Законы Стефана-Больцмана и Вина получаются как следствия закона Планка. Теория теплового излучения хорошо согласуется с опытами и является первым доказательством квантовой природы излучения.

Законы (1.3), (1.5) и (1.6) могут быть использованы для исследования связи излучения и температуры, в частности, в пирометрии, для измерения температуры нагретых тел (источников излучения) по их излучению [3].

## 1.2. Источники излучения

Источники излучения могут быть в целом подразделены на два типа [4]:

1) источники излучения с непрерывным (сплошным) спектром или тепловые и 2) источники монохроматического (часто с примесью сплошного) излучения - электроразрядные и лазеры.

1) источники излучения с непрерывным (сплошным) спектром представляют собой вакуумные ( $T_{\text{накала}}=2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) или газонаполненные ( $T_{\text{накала}}=2850\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) электролампы, тело накала которых изготавливается из тугоплавкого металла, обычно, вольфрама. Нить накала сворачивают в спираль, чтобы приблизить ее свойства к свойствам абсолютно черного тела и повысить излучательную способность. Долговечность этих ламп определяется процессами испарения раскаленного материала спирали и осаждением его в виде налета на внутренней поверхности колбы. В последние десятилетия появились кварцевые галогенные лампы (с йодным циклом,  $T_{\text{накала}}=3200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), с существенно возросшим сроком службы. В таких лампах испарившийся металл нити накала реагирует с заполняющим колбу галогеном с образованием летучих соединений, которые диссоциируют вблизи раскаленного тела накала, в результате чего вольфрам возвращается на спираль. Такие лампы накаливания применяются в диапазоне  $0,3 - 2,5\text{ мкм}$ .

В ИК-диапазоне в качестве источников излучения используют глобары и штифты Нернста:

а) глобар (силитовый излучатель) – это стержень, изготовленный из карбида кремния. Рабочее напряжение составляет 30-50 В, температура светящейся части – 1300 К. Защитный слой из оксида тория позволяет кратковременно повышать температуру до 2200 К. Глобар не требует предварительного прогрева, коэффициент черноты глобара (отношение излучательных способностей глобара и абсолютно черного тела) колеблется в пределах  $0,8 - 0,9$  в диапазоне длин волн более 1 мкм;

б) штифт Нернста представляет собой стержень, изготовленный из смеси оксидов редкоземельных элементов. Рабочее напряжение ~100 В, рабочая температура – 1700 К. Поскольку сопротивление штифта Нернста уменьшается с повышением температуры, он требует предварительного прогрева. Излучательная способность штифта Нернста для области, превышающей 5 мкм, сравнима с излучательностью глобара.

В качестве источников сплошного излучения при измерении спектров поглощения в УФ-диапазоне обычно используют водородные маломощные газоразрядные лампы. Внутри заполненного дейтерием (водородом) стеклянного или кварцевого баллона со специальным окном (увиолетовым или

тонким кварцевым) находятся электроды (анод и катод) при давлении водорода в несколько мм рт.ст. Электрический разряд в водороде вызывает интенсивное излучение с непрерывным (сплошным) распределением энергии в обычно используемом диапазоне 165 – 330 нм (рис. 1.2).

2) электроразрядные источники излучения используют для возбуждения спектров испускания (люминесценции) и некоторых специальных целей (например, градуировки спектрометра по длинам волн). Разряд обычно возбуждают в кварцевых трубках или шарообразных колбах, заполненных инертным газом при давлении от нескольких сотых до десятков атмосфер, в которые добавляют различные металлы.

Если в газовом разряде находятся пары ртути (ртутная газоразрядная лампа), то в излучаемом линейчатом спектре наиболее интенсивные линии наблюдаются при следующих длинах волн (нм): 253,7; 312,6/313,2; 334,1; 365/366,3; 404,7/407,8; 435,8; 546,1; 577/579. Соотношения интенсивностей линий зависят от параметров разряда, при варьировании которых удается сосредоточить в одной линии до нескольких десятков процентов от общей мощности лампы. Повышение давления газа в лампе приводит к появлению сплошного спектра, на фоне которого продолжает наблюдаться линейчатый спектр паров ртути.

При добавлении натрия (натриевые электроразрядные лампы) излучение сосредоточено в дублете 589/589,6 нм (желтое свечение). Введение в разряд ионов металлов цинка, кадмия, таллия, цезия и др. позволяет получать монохроматические источники излучения на определенных длинах волн.

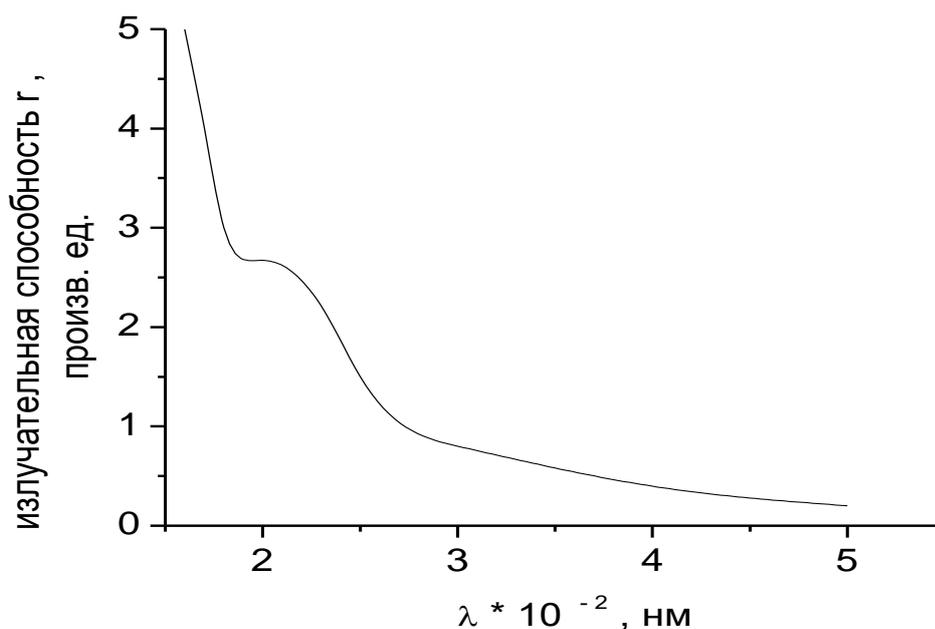


Рис. 1.2. Спектр излучения водородной лампы

Особый интерес в качестве источников мощного светового излучения представляют ксеноновые лампы сверхвысокого давления, мощность которых обычно составляет 0,1-2 кВт. Сплошной спектр таких ламп напоминает спектр Солнца и в первом приближении описывается планковской кривой ( $T=5000-6000$  К). На фоне сплошного спектра присутствует большое количество узких линий, принадлежащих переходам между энергетическими уровнями ксенона.

В качестве источника монохроматического излучения при измерении спектров комбинационного рассеяния или люминесценции используют оптические квантовые генераторы – лазеры: твердотельные (самый распространенный - рубиновый), жидкостные (активная среда содержит ионы редкоземельных элементов), полупроводниковые и газовые (наиболее распространены гелий-неоновые (с длинами волн линий испускания 632,8 нм, 1,15 и 3,39 мкм) и аргоновые (488 и 514,5 нм)).

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 1

### ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОВ ТЕПЛООВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

*Цель работы:*

Изучить спектры испускания некоторых реальных источников тепла и света.

#### *Задание 1.1. Изучение спектра нагретого тела*

а) спектра Солнца ( $T = 6000$  К)

б) спектров других источников:

- вольфрамовой лампы накаливания ( $t = 2800$  °С),
- галогенной лампы накаливания ( $t = 3200$  °С)
- расплавленного олова при пайке ( $T = 505$  К),
- дугового разряда при электросварке ( $T = 4250$  К),
- батареи парового отопления ( $t = 100$  °С),
- человеческого тела ( $t = 36,6$  °С),
- плавильной печи (через смотровое окно) ( $T = 1600$  К),
- горячего утюга ( $T=450$  К),
- воды при температуре замерзания ( $T = 273$  К),
- наружной поверхности окна ( $t=60$  °С) летом (при температуре воздуха 30 °С) на широте Москвы.

### Порядок выполнения работы

Задание 1.1. выполняется на компьютере с помощью программы Origin. Инструкцию по работе в этой программе можно найти в учебном пособии [5].

При выполнении задания 1.1. каждому студенту необходимо в программе Origin построить график функции  $\varepsilon_{\lambda T} = f(\lambda, T)$  для Солнца и для одного из источников п. (б), указанного преподавателем, то есть получить спектры излучения Солнца и второго источника, сравнить их.

Для расчета и построения графика необходимо:

1. Создать электронную таблицу, в первую колонку которой необходимо ввести значения длины волны от 0,1 до 30 мкм с шагом 0,1 мкм. Колонку называем «mkm» и обозначаем в качестве X. Вторую колонку обозначаем в качестве Y – в нее будут автоматически внесены рассчитанные компьютером по формуле (1.5) значения спектральной плотности излучательности  $\varepsilon_{\lambda T}$  абсолютно черного тела. Удобно в названии этой колонки указать абсолютную температуру источника излучения, для которой производится расчет. Например, «Т6000» - для Солнца. Для второго источника в таблице создаем дополнительную колонку, обозначаем ее также в качестве Y, называем по температуре этого источника, - например, «Т505». Проводим для него расчет на компьютере по формуле (1.5), результаты расчета будут автоматически занесены в этом случае в колонку «Т505».

2. Построить графики функции  $\varepsilon_{\lambda T} = f(\lambda, T)$  для Солнца и для одного из источников п. (б), указанного преподавателем, то есть получить спектры излучения Солнца и второго источника.

3. Определить в программе Origin с помощью функции “**Analysis**”, расположенной в строке главного меню, по графику функции  $\varepsilon_{\lambda T} = f(\lambda, T)$  при заданной температуре значения длины волны максимума  $\lambda_m$ , максимальную спектральную плотность излучательности  $\varepsilon_{\lambda_m, T}$  и интегральную энергию излучения  $E_T$ .

4. Используя закон Вина:  $2,89 \text{ мм} \cdot \text{град} = \lambda_m \cdot T$ , рассчитать  $\lambda_m$  без помощи компьютера и сравнить полученное значение с полученным в п.3.

5. В программе Origin определить интегральные энергии излучения в видимом ( $E_{\text{VIS}}$ ), УФ ( $E_{\text{UV}}$ ) и ИК ( $E_{\text{IR}}$ ) диапазонах в долях от  $E_T$ .

## Задание 1.2

Пользуясь законом Стефана–Больцмана для абсолютно черного тела  $E = \sigma \cdot T^4$ , где  $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{ Вт}/(\text{м}^2 \cdot \text{К}^4)$ , рассчитать потоки энергии, теряемой или поступающей через окно, в расчете на  $1 \text{ м}^2$  при температуре в помещении  $t_1$  и за окном  $t_2$ :

а)  $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = -10 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

г)  $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = 0 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

б)  $t_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

д)  $t_1 = 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = -15 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

в)  $t_1 = 17 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = -25 \text{ }^\circ\text{C}$ ;

е)  $t_1 = 4 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $t_2 = -20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### Вопросы и задачи по теме 1

- 1) пояснить характеристики спектра Солнца:  $\lambda_{\text{max}}$ ,  $E_{\text{VIS}}$  ( $E_{\text{UV}}$ ,  $E_{\text{IR}})$  /  $E$ .
- 2) какая из ламп: вольфрамовая лампа накаливания, галогенная, ксеноновая, глобар больше излучает в УФ, видимом диапазоне, ИК?
- 3) сколько Вт излучает батарея парового отопления, нагретая до  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , за  $1 \text{ с}$  с  $1 \text{ м}^2$ ? Имеет ли значение, учитывая закон Кирхгофа, окраска батареи?
- 4) зеленое стекло при комнатной температуре сильно поглощает красные лучи, но не испускает их в заметном количестве. Стоит ли это в противоречии с законом Кирхгофа?
- 5) проверить расчетом, что яркость желтого излучения черного тела возрастает вдвое при изменении температуры от  $1800$  до  $1875 \text{ К}$ .
- 6) температура поверхности металлической пластины равна  $773 \text{ К}$ . Определить длину волны, соответствующую максимальному значению спектральной плотности излучения.
- 7) какие почвы лучше прогреваются солнечными лучами и быстрее отдают энергию посредством лучеиспускания – черноземные или подзолистые?
- 8) почему окна домов днем кажутся темными, то есть темнее стен, даже если стены выкрашены темной краской?
- 9) чем тепловое излучение отличается от других видов излучения?
- 10) объясните последовательность изменения цвета твердого тела при его нагревании.

## ТЕМА 2. МЕТОДЫ ОБРАБОТКИ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИХ ДАННЫХ

### 2.1. Принципиальная схема спектрального прибора

**Спектр** называется зависимость какой-либо характеристики взаимодействия излучения с веществом от длины волны  $\lambda$  или частоты излучения (энергии квантов). **Спектрометрами** называются однолучевые спектральные приборы, измеряющие спектральное распределение интенсивности светового потока. **Спектрофотометры** дополнительно по отношению к спектрометрам снабжены фотометрическим устройством, позволяющим измерять отношение световых потоков, проходящих через объект исследования и эталон. Блок-схема спектрального прибора и схема хода лучей изображены на рис. 2.1.

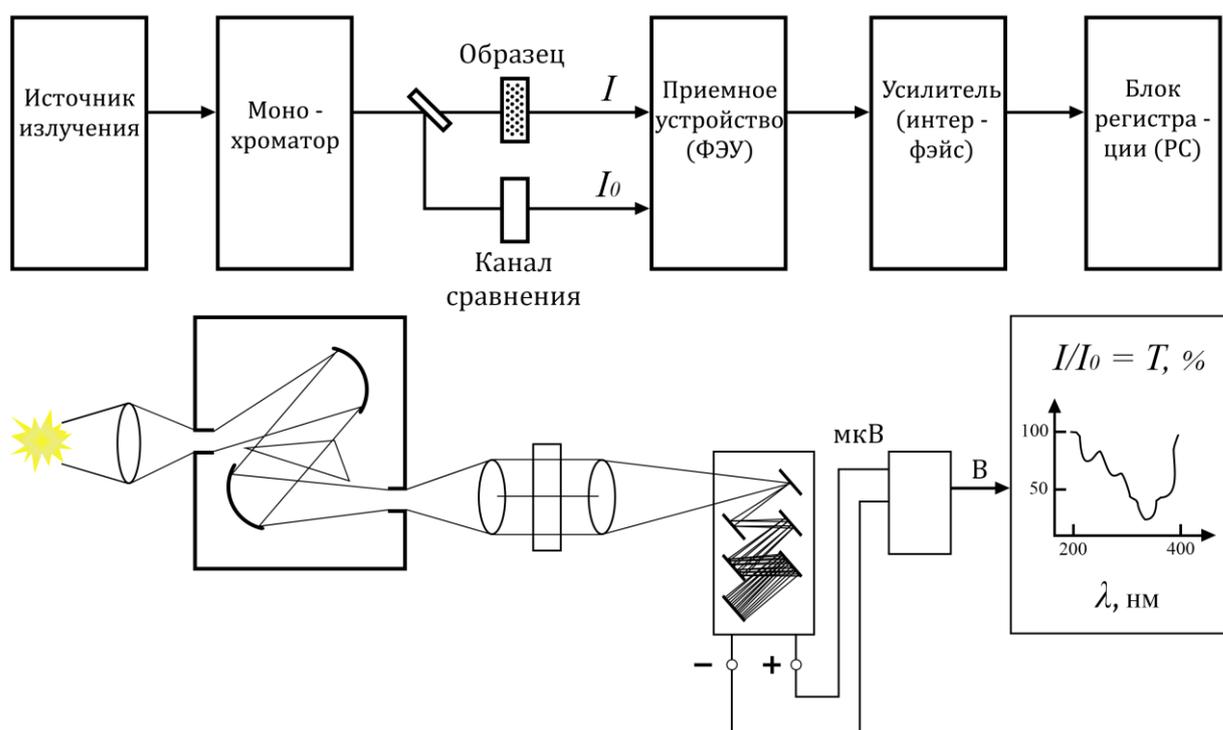


Рис. 2.1. Принципиальная схема спектрального прибора [4]

Излучение (свет) от источника с помощью осветительного устройства подается во входную щель монохроматора. Монохроматор осуществляет последовательное выделение узких спектральных интервалов в исследуемом диапазоне длин волн. После монохроматора выделенный луч света с определенной длиной волны с помощью светоделительной пластинки разделяется на два, один из которых проходит через исследуемый образец (*канал образца*), а другой направляется в канал сравнения, куда может быть помещен *эталон*, в качестве которого чаще всего используют растворитель исследуемого вещества. После прохождения каналов "образца" и "сравнения"

лучи попадают в приемное устройство, где измеряется их интенсивность. Затем данные обрабатываются, сохраняются и демонстрируются в графическом виде с помощью компьютера.

## 2.2. Монохроматоры

Одним из важнейших элементов спектрофотометра является монохроматор, функцией которого является выделение из светового потока, идущего от источника, - монохроматического пучка. Свет из входной щели монохроматора попадает на фокусирующий элемент (линзу или вогнутое зеркало), преобразующий его в параллельный пучок. Диспергирующая система (чаще всего, призма или дифракционная решетка) разлагает параллельный пучок света на отдельные монохроматические составляющие, отклоняющиеся под различными углами. Объектив выходного коллиматора (собирающей линзы) фокусирует эти монохроматические пучки в плоскости выходной щели.

В призмных монохроматорах для получения монохроматических пучков света используется явление дисперсии – зависимость показателя преломления от частоты падающего света:

$$n = \frac{c}{v}. \quad (2.1)$$

Преломленный свет сохраняет ту же частоту колебаний  $\nu$ , что и падающий, но изменяет скорость своего распространения  $v$ , показатель преломления  $n$  и длину волны  $\lambda$  в зависимости от конкретных свойств среды. Совокупность монохроматических волн различной частоты в пустоте будет двигаться совместно с одной и той же скоростью  $c$ . Попадая в какую-либо среду, они начнут двигаться с различными скоростями, по-разному преломляться и разойдутся по различным направлениям – будут диспергировать. С увеличением показателя преломления  $n$  возрастает угол отклонения лучей. Следовательно, наиболее отклоняющиеся фиолетовые лучи обладают меньшей скоростью распространения в стекле, чем менее отклоняющиеся красные. Вещества призм отличаются не только показателями преломления, но и формой кривой зависимости его от частоты  $n = \psi(\nu)$ , то есть разные материалы обладают различной дисперсией.

Для разложения света, идущего от источника, в спектр в монохроматорах чаще всего используют дифракционную решетку. Дифракционные спектры имеют то существенное преимущество перед рассмотренными выше призматическими спектрами (получаемыми

вследствие дисперсии лучей в призме), что взаимное расположение цветов в них не зависит от свойств материалов, из которых изготавливаются экраны и щели, а определяется однозначно длинами волн излучения и геометрией прибора, следовательно, может быть рассчитано.

Одним из наиболее распространенных приборов для получения спектров с помощью дифракции является дифракционная решетка. Чаще всего применяются прозрачные решетки, представляющие собой последовательность параллельных щелей равной ширины, разделенных также равными по ширине непрозрачными промежутками.

### 2.3. Приемники излучения

Приемники лучистой энергии подразделяются на две группы: к одной из них относятся тепловые приемники, к другой – фотоэлектрические. При измерениях в ультрафиолетовой и видимой областях спектра в качестве приемников излучения обычно используются фотоэлементы с внешним фотоэффектом – вакуумные или газонаполненные – и фотоумножители. В качестве приемников инфракрасного излучения широко применяются фотоэлементы с внутренним фотоэффектом – фотосопротивления – и ряд тепловых приемников – болометры, термоэлементы и оптико-акустические приемники.

Вакуумные и газонаполненные фотоэлементы представляют собой сходные по конструкции устройства (рис. 2.2): внутри кварцевого или стеклянного баллона 1 находятся электроды – анод 2 и фотокатод 3, между которыми создается разность потенциалов за счет внешнего источника питания 5; последовательно с фотоэлементом и источником питания, как правило, вводится защитное сопротивление 6 и электроизмерительный прибор 4.

Фотоумножителями принято называть вакуумные фотоэлементы, в которых для усиления фототока используется явление вторичной эмиссии. Внутри кварцевого или стеклянного баллона находится фотокатод, несколько электродов-эмиттеров и анод. На электроды подаются последовательно нарастающие потенциалы; при 9-13 каскадах усиления фототок, составляющий в обычных вакуумных фотоэлементах  $\sim 10^{-8}$  А, может быть усилен в  $10^6$  раз.

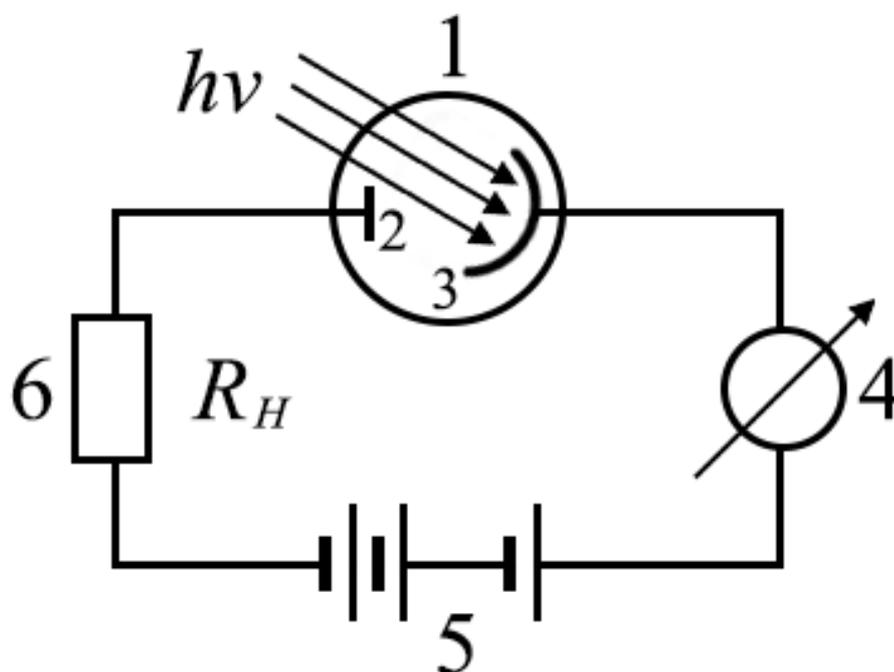


Рис. 2.2. Принципиальная схема вакуумного фотозлемента

Фотосопротивлениями (фоторезисторами) называются полупроводники, способные изменять свою электропроводность под действием лучистой энергии. При поглощении лучистой энергии в полупроводнике увеличивается число отрицательно и положительно заряженных носителей тока – электронов и дырок, перемещающихся под действием приложенного напряжения к электродам.

Болометр – это приемник излучения, принцип действия которого основан на зависимости сопротивления металла или полупроводника от его температуры. Изменение температуры происходит под действием лучистого потока, который поглощается термочувствительным элементом болометра. В современных болометрах термочувствительный элемент изготавливается из материалов, имеющих максимальную зависимость сопротивления от температуры. Поверхность термочувствительного элемента обычно покрывают специальным материалом, обладающим сильным поглощением в инфракрасной области спектра.

Простейшим термоэлементом (термоэлектрическим преобразователем) является термопара. В основе ее действия лежит термоэлектрический эффект: в замкнутой цепи, состоящей из двух различных проводников, спаи которых находятся при разных температурах, возникает термоэлектродвижущая сила (термоЭДС). Величина термоЭДС зависит от материалов, из которых изготовлены проводники, и разности температур спаев. В термоэлементах, применяемых в качестве приемников излучения, изменение температуры происходит под действием измеряемого лучистого потока. Падающее излучение изменяет температуру приемной пластинки, находящейся в тепловом контакте со спаем термопары, вызывая

термоЭДС; приемная пластинка обычно покрывается специальными веществами – металлической чернью, сажей и т.п., хорошо поглощающей инфракрасное излучение.

Принцип работы оптико-акустического приемника (ячейки Голея) состоит в том, что под действием лучистого потока изменяется температура газа, заключенного в специальную камеру. Одна из стенок камеры представляет собой легко деформирующуюся мембрану. Изменение температуры газа сопровождается изменением его давления и, следовательно, деформацией мембраны. Деформация мембраны может быть зарегистрирована различными способами, в том числе оптическим. В качестве мембраны используется зеркало, отражающее пучок света от вспомогательного источника на фотоэлемент. Если первоначально направление отраженного светового пучка строго фиксировано, то небольшие отклонения от этого направления, вызванные деформацией мембраны вследствие нагревания газа лучистым потоком, вызовут изменения сигнала на выходе фотоэлемента. Оптико-акустические приемники могут быть использованы как в ближней и средней, так и в далекой инфракрасной области.

#### 2.4. Закон Бугера-Ламберта-Бэра

Световая волна несет с собой поток энергии электромагнитного поля. При взаимодействии с частицами вещества некоторая доля электромагнитной энергии поглощается последними и переходит в энергию колебаний электрических зарядов в атомах и молекулах.

Рассмотрим пучок параллельных лучей, распространяющийся в прозрачной поглощающей среде (рис. 2.3). Обозначим начальную интенсивность светового потока через  $I_0$ . Пройдя в среде путь  $l$ , световой поток ослабляется, и его интенсивность  $I(l)$  становится меньше первоначальной  $I_0$ .

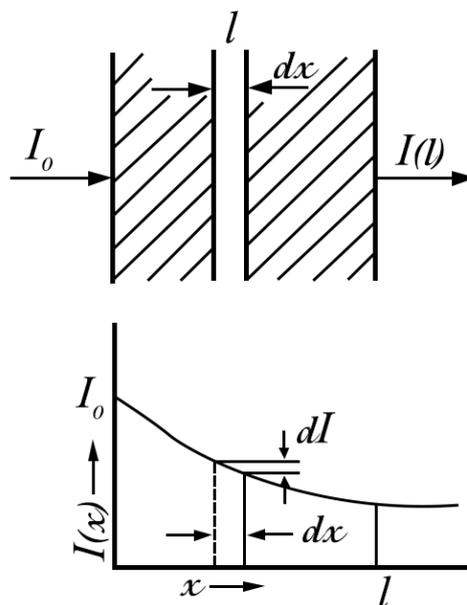


Рис. 2.3. Поглощение света в слое толщиной  $l$  прозрачного вещества

Выделим далее участок среды толщиной  $dx$ . Интенсивность потока, прошедшего путь  $x + dx$ , равная  $I + dI$ , будет еще меньше, чем  $I$ , то есть  $dI < 0$ . Величина  $dI$  представляет собой световой поток, поглощенный на участке  $dx$ . Она пропорциональна толщине этого участка  $dx$  и интенсивности падающего на этот участок света  $I(x)$ , то есть:

$$-dI = \alpha I(x) dx, \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  – коэффициент поглощения. Разделяя переменные в выражении (2.2) и интегрируя:

$$\int_0^l \frac{dI}{I(x)} = -\int_0^l \alpha dx \quad (2.3)$$

получим окончательное выражение для интенсивности света, прошедшего среду определенной толщины  $l$ :

$$I(l) = I_0 e^{-\alpha l}. \quad (2.4)$$

При поглощении света веществами, растворенными в практически не поглощающем растворителе (например, в чистой воде), коэффициент поглощения  $\alpha$  часто пропорционален молярной концентрации  $C$  растворенного вещества:

$$\alpha = \gamma \cdot C, \quad (2.5)$$

где  $\gamma$  – мольный коэффициент поглощения. В тех случаях, когда эта пропорциональность выполняется, это соотношение называют **законом Бера**. Для таких растворов **закон Бугера – Ламберта** принимает вид:

$$\ln \frac{I_0}{I(x)} = \alpha \cdot x = \gamma \cdot C \cdot x, \quad (2.6)$$

и величина  $C$  характеризует количество молекул растворенного вещества, приходящееся на единицу площади прошедшего пучка.

Удобнее пользоваться величиной  $\lg \frac{I_0}{I(x)} = D$ , которая называется **оптической плотностью**, тогда закон Бугера – Ламберта – Бера примет вид:

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot x, \quad (2.7)$$

где  $\varepsilon$  - **молярный коэффициент экстинкции** – величина постоянная для растворов данного вещества при определенной длине волны и не зависит от концентрации раствора. Численное значение его равно оптической плотности раствора с концентрацией 1 моль при величине слоя поглощения 1 см.

Закон Бугера – Ламберта – Бера применим и к растворам, содержащим несколько поглощающих веществ, при условии, что между разными соединениями отсутствует взаимодействие. Тогда для системы, состоящей из  $n$  компонентов, справедлив **закон аддитивности** (2.8), то есть общее свойство многокомпонентной системы складывается из свойств отдельных компонентов:

$$D = \varepsilon_1 c_1 d + \varepsilon_2 c_2 d + \dots + \varepsilon_n c_n d = d \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i, \quad (2.8)$$

где  $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \dots, \varepsilon_n$  – молярные коэффициенты экстинкции;  $c_1, c_2, \dots, c_n$  – молярные концентрации компонентов смеси;  $d$  – толщина поглощающего слоя.

На использовании принципа аддитивности основаны практически все методы количественного спектрофотометрического анализа многокомпонентных смесей.

Существуют ограничения применимости закона Бугера – Ламберта - Бера. Основным условием ограниченности закона является его выполнение только при описании поглощающих (абсорбционных) свойств разбавленных растворов. При высоких концентрациях среднее расстояние между частицами вещества уменьшается, и каждая частица способна влиять на распределение заряда соседней, что может изменить способность частицы поглощать излучение данной длины волны, и возникнет отклонение от линейной зависимости  $D = f(C)$ .

Отклонения от закона возникают также вследствие зависимости молярного коэффициента экстинкции  $\varepsilon$  от показателя преломления раствора,

поскольку при увеличении концентрации изменяется показатель преломления.

Закон выполняется при условии неизменности природы центров поглощения. Если при увеличении концентрации происходит ассоциация или диссоциация молекул, или молекулы взаимодействуют с растворителем, образуя новые соединения, нарушается линейность, так как изменяется величина молярного коэффициента экстинкции  $\epsilon$ .

Одним из методов изучения строения вещества является **спектрофотометрический анализ**, основанный на измерении поглощения света в монохроматическом свете, который получают с помощью монохроматоров, являющихся составной частью спектрофотометра. Спектрофотометр позволяет получить спектр поглощения вещества – зависимость оптической плотности  $D$  от длины волны света, прошедшего через образец. Зависимость величины светопоглощения от характеристики падающего света (длины волны  $\lambda$  или частоты  $\nu$ ) называют спектром поглощения.

Молекулярные спектры поглощения представляют собой полосы, имеющие максимум. Спектр характеризуется числом максимумов (или полос поглощения), их положением по шкале длин волн (или частот), высотой максимума, формой полос поглощения. В качестве примера на рис. 2.4 представлен вид спектральных кривых в видимой области спектра, измеренных при разных температурах.

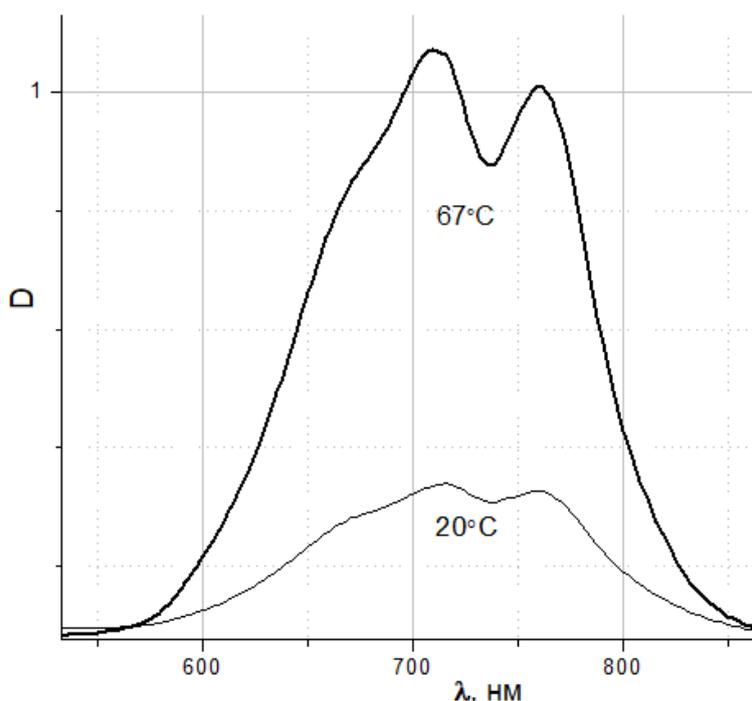


Рис. 2.4. Вид спектральных кривых в видимой области спектра, измеренных при температурах 20 и 67 °С, соответственно

Появление полос поглощения, обусловленное дискретностью энергетических состояний поглощающих частиц и квантовой природой электромагнитного излучения, связано с поглощением определенного количества энергии, то есть с увеличением внутренней энергии молекул. Механизм взаимодействия электромагнитного излучения с веществом в каждой области спектра имеет свой характер, что обуславливает различный вклад отдельных составляющих в увеличение внутренней энергии.

Внутренняя энергия молекул вещества, которая определяется вращением молекулы вокруг центра тяжести, колебательным движением атомов в молекулах, движением электронов в атоме, приближенно может быть представлена в виде суммы вращательной, колебательной и электронной составляющих.

$$E_{\text{общ}} = E_{\text{вращ}} + E_{\text{колеб}} + E_{\text{эл}}.$$

Соотношение величин энергий: 1:100:1000. Каждый вид внутренней энергии молекулы имеет квантовый характер и может быть охарактеризован определенным набором энергетических уровней, присущих данному веществу. Этим обусловлено избирательное поглощение света веществом, когда интенсивно поглощаются кванты света, энергия которых равна энергии возбуждения молекулы или атома. Через короткий промежуток времени ( $10^{-8}$  -  $10^{-9}$  с) атомы и молекулы возвращаются в исходное состояние в результате релаксационных процессов.

В видимой области, изучению спектров в которой посвящена вторая лабораторная работа, поглощенной энергии достаточно не только для увеличения  $E_{\text{колеб}}$  и  $E_{\text{вращ}}$ , но и для увеличения энергии валентных электронов. Спектры поглощения в видимой области имеют вид широких полос с максимумом, так как каждому электронному состоянию соответствует множество колебательных и вращательных энергетических состояний. По величине пика судят о количестве вещества. По длине волны, соответствующей максимуму пика, и величине молярного коэффициента экстинкции в точке максимума проводят идентификацию вещества. Чем выше молярный коэффициент экстинкции и меньше ширина полосы поглощения в спектре вещества, тем выше чувствительность определения вещества и селективность [6].

## ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА № 2

### ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОСНОВНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОННЫХ ПОЛОС ПОГЛОЩЕНИЯ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В РАСТВОРАХ

*Цель работы:*

Научиться применять на практике метод спектрофотометрического анализа для исследования структуры комплексов, определения их концентрации в растворе и изучения механизма химических реакций.

*При выполнении работы используются:*

1. Вода;
2. Соли переходных металлов (например,  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) и щелочных галогенидов (например,  $\text{LiCl}$ ).
3. Спектрофотометр SPECORD M40, снабженный компьютерным интерфейсом для записи, обработки и хранения спектров.

*Порядок выполнения работы*

- 1) приготовить раствор заданного состава (например: вода - 0,5 моль/л  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  $\text{LiCl}$  до насыщения);
- 2) в зависимости от интенсивности спектра раствора подобрать необходимую толщину слоя (50 – 100 мкм);
- 3) заполнить раствором кварцевую кювету и измерить спектр поглощения в диапазоне 400-900 нм;
- 4) пользуясь измеренным спектром, определить следующие характеристики заданной полосы поглощения:
  - а) волновое число, которое определяется числом длин световых волн, укладывающихся в 1 см, и измеряется в  $\text{см}^{-1}$ , то есть  $\nu(\text{см}^{-1}) = 10^7/\lambda$  (нм) и длину волны  $\lambda_m$  в максимуме интенсивности полосы поглощения;
  - б) полуширину полосы поглощения  $\Delta\nu_{1/2}$  и  $\Delta\lambda_{1/2}$ , то есть ширину полосы поглощения, измеренную на половине ее «высоты» - величины пика в максимуме;
  - в) молярный коэффициент поглощения для наиболее интенсивного пика

(в максимуме поглощения)  $\epsilon_{\max} = \frac{D_{\max}}{C \cdot l}$ , где  $C$  – молярная

концентрация поглощающего вещества, а  $l$  – толщина кюветы (поглощающего слоя);

- 5) написать отчет.

## Вопросы и задачи по теме 2

1. Представить схему спектрофотометра.
2. Перечислить приемники излучения в инфракрасной, видимой и ультрафиолетовой области спектра.
3. Представить вывод закона Бугера – Ламберта – Бера.
4. Перечислить условия применимости закона Бугера – Ламберта – Бера.
5. Сформулировать принцип аддитивности.

## Библиографический список

1. Биофизика: учебник для студентов высших учеб. заведений. / В. Ф. Антонов, А. М. Черныш, В. И. Пасечник, С. А. Вознесенский, Е. К. Козлова. — М.: Гуманит. изд. центр ВЛАДОС, 1999. — 288 с.
2. Структура растворов, стекол и природных полимеров по данным колебательной и электронной спектроскопии / О. В. Януш, И. Э. Апакова, И. Г. Полякова, О. Ю. Деркачева, В. О. Кабанов, Е. А. Яшкевич, А. В. Федоров, Т. С. Гусарова (Маркова) // Физика и химия стекла, 2020. Т. 46. № 2. - С. 115-134.
3. Оптика: учебно-методическое пособие к лабораторным работам 3—51, 3—61, 3—71/сост.: В. О. Кабанов, В. И. Лейман, В. М. Максимов, С. А. Поржецкий, Е. А. Яшкевич; ВШТЭ СПбГУПТД. – СПб., 2016. – 38 с.
4. Януш О. В., Деркачева О. Ю., Гусарова Т. С. Оптическая спектроскопия полимеров: учебное пособие / под общ. ред. Е. А. Яшкевич. — ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2017. – 46 с.
5. Смит Р. А., Андранович О. С., Демьянцева Е. Ю. Использование программного пакета Origin для обработки экспериментальных данных: учеб. пособие / ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2018.- 45 с.
6. Пругло Г. Ф., Комиссаренков А. А., Федоров В. А. Оптические методы анализа: учебно-методическое пособие / СПбГТУРП. – СПб., 2010. – 52 с.

## Дополнительная литература

1. Слюсарева Е. А. Оптическая спектроскопия. Сложные молекулы: учебное пособие / Е. А. Слюсарева, М. А. Герасимова, Н. В. Слюсаренко. — Красноярск: Сибирский федеральный университет, 2018. — 116 с. — ISBN 978-5-7638-3941-8. — Текст: электронный // Электронно - библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/84270.html> (дата обращения: 21.06.2020).

2. Полуэктова В. А. Физико-химические методы анализа: учебное пособие / В. А. Полуэктова, В. Д. Мухачева. — Белгород: Белгородский государственный технологический университет им. Шухова В. Г., ЭБС АСВ, 2018. — 172 с. — ISBN 2227-8397. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/92304.html> (дата обращения: 21.06.2020).
3. Гржегоржевский К. В. Основы молекулярной спектроскопии. Спектры оптического поглощения и люминесценции, применение в изучении полиоксометаллатных нанокластеров : учебное пособие. / К. В. Гржегоржевский, А. А. Остроушко. — Екатеринбург: Уральский федеральный университет, ЭБС АСВ, 2015. — 212 с. — ISBN 978-5-7996-1652-6. — Текст: электронный // Электронно-библиотечная система IPR BOOKS: [сайт]. — URL: <http://www.iprbookshop.ru/66564.html> (дата обращения: 21.06.2020).
4. Пентин Ю.А. Основы молекулярной спектроскопии / Ю.А. Пентин - М.: Бином, 2013. – 398 с.
5. Сайдов Г. В. Основы молекулярной спектроскопии / Г. В. Сайдов, О. В. Свердлов – СПб.: Професионал, 2008. - 338 с.
6. Зисман Г. А. Курс общей физики: учеб. пособие для вузов / Г. А. Зисман, О. М. Тодес – СПб.: Лань. Т.1-3, 2006. – 336 с.

## Содержание

Введение.....	3
Тема 1. Тепловое излучение.....	6
1.1. Законы теплового излучения.....	6
1.2. Источники излучения.....	10
Лабораторная работа № 1. ....	12
Вопросы и задачи по теме 1.....	14
Тема 2. Методы обработки спектроскопических данных.....	15
2.1. Принципиальная схема спектрального прибора.....	15
2.2. Монохроматоры.....	16
2.3. Приемники излучения.....	17
2.4. Закон Бугера-Ламберта-Бера.....	19
Лабораторная работа № 2.....	24
Вопросы и задачи по теме 2.....	25
Библиографический список.....	25