

**ALMA MATER STUDIORUM - UNIVERSITÀ DI
BOLOGNA**

SCUOLA DI INGEGNERIA E ARCHITETTURA

*DIPARTIMENTO di
INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA E DELL'INFORMAZIONE
"Guglielmo Marconi"
DEI*

CORSO DI LAUREA IN INGEGNERIA DELL'ENERGIA ELETTRICA

TESI DI LAUREA

in

Affidabilità e statistica per i sistemi elettrici T

Spettroscopia dielettrica per la caratterizzazione di fluidi isolanti

CANDIDATO

Andrea Zanni

RELATORE

Prof. Ing. Andrea Cavallini

CORRELATORE

Dott. Ing. Fabrizio Negri

Anno Accademico 2015/2016

Sessione I

1. INTRODUZIONE

1.1 Considerazioni preliminari sui dielettrici liquidi

2. MECCANISMI DI POLARIZZAZIONE

2.1 Permittività

2.1.1 Polarizzazione elettrica

2.1.2 Polarizzabilità delle molecole

2.1.3 Campo in un dipolo molecolare

2.2 Equazioni di Debye

2.3 Polarizzazione molare

3. COSTANTE DIELETTICA E STRUTTURA MOLECOLARE

3.1 Effetto della frequenza sulla polarizzazione

3.2 Effetto della pressione sulla costante dielettrica

3.2.1 Composti ionici semplici

3.3 Liquidi di maggior utilizzo pratico

3.3.1 Oli minerali e fluidi isolanti sintetici

3.3.2 Analisi degli spettri infrarossi di oli minerali

3.3.3 Il Polidimetilsilossano

3.3.4 Analisi degli spettri infrarossi di fluidi siliconici

3.4 Polarizzazione molare per oli minerali e fluidi siliconici

4. PERDITA DIELETTICA

4.1 Permittività complessa

- 4.1.1 Definizione della costante dielettrica complessa, fattore di dissipazione e perdita di energia in un dielettrico
- 4.1.2 Circuito equivalente di un dielettrico e diagramma vettoriale
- 4.2 Approccio fenomenologico
 - 4.2.1 Equazioni di Pellat – Debye
 - 4.2.2 Legame fra la perdita dielettrica ed il fattore di dissipazione, diagrammi di Cole – Cole
- 4.3 Teorie molecolari
 - 4.3.1 Polarizzazione molare complessa
 - 4.3.2 Processo di rilassamento di un dipolo sferico rotante e confronto di vari modelli teorici
 - 4.3.3 Il modello alternativo di Eyring e Bauer
 - 4.3.4 Il modello di Frölich
- 4.4 Portatori mobili di carica
 - 4.4.1 Perdite dovute alla conduzione ionica

5. CONCLUSIONI

CAPITOLO 1

INTRODUZIONE

Gli isolanti elettrici liquidi sono utilizzati per isolare i componenti di una rete elettrica, soli, o in combinazione con altri isolanti di tipo solido.

Nei sistemi dove si richiede una bassa capacità sono necessari fluidi caratterizzati da una bassa costante dielettrica o permittività, coerentemente con proprietà chimiche e di trasferimento di calore ritenute accettabili; quando invece gli isolanti liquidi sono utilizzati nei condensatori, è richiesto un elevato valore della costante dielettrica, in modo tale da ridurre la dimensione fisica degli stessi.

Valori intermedi di costante dielettrica tra questi casi limite possono essere vantaggiosi per raggiungere una distribuzione di campo elettrico più accettabile tra l'isolante liquido e solido.

Per minimizzare la quantità di energia dissipata, che si manifesta sotto forma di calore determinando così aumenti di temperatura del sistema isolante, è importante che le perdite dielettriche entro il sistema d'isolamento siano limitate, ovvero, il liquido isolante deve essere caratterizzato da bassi valori del fattore di dissipazione, il quale costituisce una misura delle perdite di energia che si verificano all'interno dei liquidi dielettrici.

Un efficiente utilizzo degli isolanti elettrici liquidi richiede perciò la conoscenza del comportamento delle loro costanti dielettriche e fattori di perdita in funzione della temperatura, tensione e frequenza. Dal momento che l'applicazione della stragrande maggioranza dei liquidi isolanti si limita ai sistemi di potenza e ai cavi operanti alla frequenza di alimentazione (50 – 60 Hz), si potrebbe concludere che basterebbe caratterizzare il loro comportamento solamente in funzione di temperatura e tensione all'interno di una gamma molto ristretta di frequenze di alimentazione (da 50 a 400 Hz).

Tuttavia, il comportamento dielettrico di un liquido è fortemente legato alla sua struttura molecolare, e molte delle informazioni ad essa associate si possono derivare da misure in alta frequenza. Di conseguenza, anche se un dato isolante liquido può essere usato solamente alla frequenza di alimentazione di 50 o 60 Hz, una visione corretta del suo comportamento elettrico può essere ottenuta solamente osservandone

la risposta dielettrica in funzione di un ampio range di frequenza, con temperatura e tensione utilizzati come parametri.

Per questa ragione, si intende esaminare il comportamento dielettrico dei liquidi su di un'ampia gamma di frequenze perché tale approccio fornirà la visione necessaria a comprendere in toto la complessità del comportamento dielettrico dei liquidi.

1.1 CONSIDERAZIONI PRELIMINARI SUI DIELETTRICI LIQUIDI

L'interpretazione del comportamento dielettrico dei liquidi è resa più difficile dal fatto che non vi è una soddisfacente teoria dello stato liquido. I liquidi sono stati spesso considerati talvolta come qualcosa che si avvicina allo stato di un gas compresso, talvolta come un solido disordinato. E' noto che le molecole in un liquido sono distribuite casualmente, e che, perciò, non esiste un ordine sul lungo raggio. Tuttavia, in determinati casi si può riconoscere che vi sia un certo grado di ordine sul corto raggio: ogni molecola occupa una posizione parzialmente ordinata con quelle adiacenti. Si può pertanto fare uso di una funzione di distribuzione radiale per caratterizzare la struttura locale dell'ambiente di ogni molecola; questa funzione di distribuzione è definita come il rapporto tra la densità locale ad una certa distanza da una molecola arbitraria e la densità macroscopica del liquido. La funzione di distribuzione radiale può essere determinata sperimentalmente mediante analisi di Fourier della distribuzione angolare dell'intensità dei raggi X diffusa dal liquido. Trattando l'argomento delle perdite dielettriche nei liquidi, devono essere fatte alcune importanti distinzioni rispetto all'approccio normalmente utilizzato per i dielettrici solidi.

Per prima cosa, a causa del valore finito della viscosità nei liquidi, sia l'orientamento del dipolo che la mobilità ionica saranno molto più importanti rispetto a quanto avviene nei solidi.

In secondo luogo, sia l'orientamento del dipolo che la mobilità ionica sono influenzati in larga misura dal valore macroscopico della viscosità; una particolare attenzione dovrà essere posta quindi al modo con cui la viscosità macroscopica è influenzata dalla temperatura.

Storicamente, la teoria dell'orientamento dei dipoli come originariamente proposta da Debye[1], invocava il concetto di dipolo come sfera rotante in un continuum caratterizzato da una viscosità macroscopica. Infatti, una sostanziale porzione di letteratura sui liquidi dielettrici è dedicata alle indagini che concernono la misura con cui il loro comportamento dielettrico può o non può essere predetto dal parametro di viscosità macroscopica.

Il parametro viscosità degli isolanti liquidi usati nella pratica gioca un ruolo importante nella determinazione del loro comportamento dielettrico, in quanto, a causa

delle grandi dimensioni delle loro molecole, tali liquidi presentano valori relativamente elevati di viscosità a temperatura ambiente.

Gli isolanti liquidi sono costituiti da molecole legate in modo covalente, e comprendono una vasta gamma di oli minerali, esteri, idrocarburi sintetici come poliuretano e fluidi siliconici. Questi liquidi sono essenzialmente non polari e possono essere considerati al massimo come soluzioni diluite di molecole polari; perciò le loro perdite dielettriche sono relativamente basse. Inoltre, dal momento che le costanti dielettriche di questi liquidi sono pari modo relativamente basse, la perdita dielettrica causata da impurità elettrolitiche è anch'essa contenuta. Sebbene le viscosità degli isolanti liquidi utilizzati nella pratica siano relativamente alte a temperatura ambiente tendendo così a diminuire il movimento degli ioni, le perdite causate dall'orientamento dei dipoli sono facilmente spostate nel regime di frequenza di alimentazione quando la temperatura dei liquidi cade considerevolmente al di sotto della temperatura ambiente.

CAPITOLO 2

MECCANISMI DI POLARIZZAZIONE

La teoria dei dielettrici si basa soprattutto sulla relazione tra le grandezze macroscopiche esternamente misurate, come la costante dielettrica od il valore reale della permittività, ϵ' , e le strutture molecolari e atomiche del materiale dielettrico. Sebbene l'approccio ai dielettrici solidi sia simile a quello per i liquidi, è opportuno delineare alcune importanti differenze tra i due gruppi di materiali.

2.1 PERMITTIVITÀ

Se consideriamo un condensatore a facce piane e parallele nel vuoto sulle cui facce vi siano rispettivamente due distribuzioni di carica, $+q$ e $-q$, e poi l'inserimento di un materiale dielettrico tra le due facce, si osserverà un decremento del potenziale fra le due piastre o, alternativamente un aumento della capacità fra le due facce. La descrizione di questo effetto porta alla definizione della costante dielettrica statica, o permittività:

$$\epsilon_s = \frac{C}{C_0} \quad (2.1)$$

dove C_0 rappresenta la capacità nel vuoto, e C l'attuale capacità con il materiale dielettrico inserito. Dal momento che l'inserzione del materiale dielettrico fra le due lastre parallele del condensatore riduce l'intensità del campo da E_0 ad E , ciò porta ad una riduzione della carica superficiale da

$$q = E_0 \quad (2.2)$$

ad un valore effettivo di

$$q' = E = \frac{E_0}{\epsilon_s} \quad (2.3)$$

Nella teoria dei dielettrici è spesso opportuno utilizzare il sistema Gaussiano o elettrostatico di unità, per cui $\epsilon_s = \epsilon_0 = 1$; qui, ϵ_0 indica la permittività nel vuoto o nel libero spazio, e, di conseguenza, il vettore di spostamento \overline{D} è dato da $\overline{D} = \overline{E}_0$. Questo approccio favorisce l'introduzione della permittività relativa, ϵ_r .

La quantità ϵ_s è spesso definita come *valore statico* o *valore di permittività* (o costante dielettrica) *a bassa frequenza*.

Alle frequenze per cui il dielettrico liquido espone perdite trascurabili tali per cui non vi sia sfasamento tra i vettori \bar{D} ed \bar{E} , è opportuno considerare la ben nota relazione:

$$\bar{D} = \epsilon_s \bar{E} \quad (2.4)$$

2.1.1 Polarizzazione Elettrica

L'inserzione di un materiale dielettrico tra le facce parallele di un condensatore si è visto comportare una riduzione del gradiente di tensione tra le lastre, in modo tale da poter concludere che la presenza di un materiale dielettrico tende a neutralizzare una parte delle cariche presenti sulle lastre. Pertanto, il materiale dielettrico è comunemente considerato una sorta di “costruttore” di catene di dipoli che neutralizzano o legano le cariche superficiali sulla superficie della piastra. Per descrivere l'effetto osservato, la *polarizzazione elettrica*, si introduce il vettore \bar{P} , definito come la differenza fra le densità di cariche superficiali in accordo con le equazioni (2.2) e (2.3):

$$\bar{P} = q - q' \quad (2.5)$$

oppure

$$\bar{P} = (\epsilon_s - 1)\bar{E} \quad (2.6)$$

Queste due equazioni costituiscono un importante risultato, in quanto forniscono una diretta relazione fra i valori di \bar{E} , \bar{D} ed ϵ_s determinati in modo macroscopico, ed il vettore polarizzazione \bar{P} , che può essere espresso in termini delle proprietà molecolari dei dielettrici liquidi come risulterà evidente in seguito.

2.1.2 Polarizzabilità delle molecole

Quando in un semplice atomo allo stato neutro, come ad esempio un atomo di idrogeno, in cui la nube di carica di elettroni è dislocata ad una distanza d rispetto alla carica positiva del protone (e) nel nucleo a causa dell'azione di un campo elettrico applicato esternamente, viene indotto il momento di dipolo come:

$$\mu = ed \quad (2.7)$$

Nella pratica, la distribuzione risultante di carica negli atomi di un isolante liquido è piuttosto complessa, e perciò è di comune prassi esprimere il vettore di momento di dipolo indotto come:

$$\bar{\mu} = \alpha_e \bar{E} \quad (2.8)$$

dove α_e è la *polarizzabilità elettronica* degli atomi. Si noti che, in accordo con questa espressione, il momento di dipolo indotto è sempre proporzionale al gradiente elettrico applicato, \bar{E} . Scrivendo l'equazione (2.8) in forma dimensionale, si ha:

$$[\text{carica}] * [\text{lunghezza}] = \alpha_e * [\text{carica}] * [\text{lunghezza}]^2 \quad (2.9)$$

dalla quale risulta evidente che α_e ha le dimensioni di un volume. Gli elettroni del guscio esterno contribuiscono maggiormente al valore di α_e , dal momento che essi sono meno fortemente legati al nucleo. Per questa ragione, gli ioni caricati positivamente hanno valori più bassi di α_e rispetto ai corrispondenti atomi neutri, mentre per gli ioni caricati negativamente vale il viceversa.

Il valore di α_e può essere considerato indipendente dalla frequenza fino alla gamma dei raggi ultravioletti.

Quando si trattano le intere molecole, l'applicazione di un campo elettrico esterno causerà anche lo spostamento degli atomi e degli ioni rispetto agli altri. Tale effetto è descritto grazie all'introduzione della *polarizzabilità degli atomi o degli ioni*, α_a . Ad esempio, nella molecola di acido cloridrico (HCl), un campo esterno applicato induce un momento di dipolo netto a causa di un cambiamento nelle distanze inter-ioniche fra gli ioni H⁺ e Cl⁻, mentre in una molecola simmetrica come il tetracloruro di carbonio (CCl₄), un netto momento di dipolo risulta da un cambiamento negli angoli di legame fra i gruppi di carbonio e di cloro. In analogia con quest'ultimo semplice caso, nella complessa struttura molecolare degli idrocarburi liquidi isolanti, l'applicazione di un campo esterno determinerà un cambiamento degli angoli di legame tra i gruppi C-H e nella catena C-C stessa.

Va sottolineato che, per materiali non polari, la polarizzabilità è determinata soprattutto da α_e , dal momento che α_a è di solito circa il 10% del valore di α_e .

Alcune molecole, comunemente indicate come polari, presentano momenti di dipolo permanenti anche in assenza di un campo esterno applicato. In queste molecole, infatti, i baricentri delle distribuzioni di cariche positive e negative sono separati in modo permanente da distanze fisse, dando così luogo a momenti di dipolo permanenti.

Di conseguenza viene assegnato alle molecole polari un ulteriore tipo di polarizzabilità, la *polarizzabilità per orientamento* α_a , a causa della presenza del momento di dipolo permanente. In termini delle tre polarizzabilità, il vettore polarizzazione \bar{P} può essere espresso come:

$$\bar{P} = N(\alpha_e + \alpha_a + \alpha_d)\bar{E}_r \quad (2.10)$$

Dove N rappresenta il numero di molecole per unità di volume ed \bar{E}_r è il campo agente sulle molecole il quale va distinto dal campo agente esternamente, \bar{E} , a causa degli effetti di interazione molecolare.

Per derivare un'espressione di α_d in termini di momento di dipolo permanente, μ , delle molecole, Debye considerò inizialmente molecole polari immerse in un mezzo gassoso a bassa densità in modo da trascurare gli effetti di interazione molecolare. In assenza di un campo esterno applicato, le molecole polari si orientano arbitrariamente ed il gas nel suo complesso non presenterà alcun momento di dipolo risultante. Con un campo elettrico applicato, sui dipoli permanenti verrà esercitata una coppia, in modo tale da imporre l'orientazione nella direzione del campo. La tendenza per i dipoli ad orientarsi per una data inclinazione θ , lungo l'asse del campo, è espressa dal valor medio del $\cos\theta$. Mediante la statistica di Boltzmann, Debye dimostrò che tale valor medio può essere espresso come:

$$\overline{\cos\theta} = \frac{\mu E_r}{3 kT} \quad (2.11)$$

dove μ è il momento di dipolo dei dipoli permanenti, k è la *costante di Boltzmann* ($1.38 * 10^{-23}$ J/K) e T è la temperatura assoluta. Quindi, il valor medio del momento di dipolo permanente nella direzione del campo è:

$$\langle \mu \rangle = \mu \overline{\cos\theta} \quad (2.12a)$$

oppure:

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2}{3 kT} \quad (2.12b)$$

Per campi elettrici di intensità molto elevata si verificano effetti di saturazione poiché tutti i dipoli permanenti si allineano nella direzione del campo. In questo regime, il $\cos\theta$ non è più direttamente proporzionale ad E_r e ne consegue un comportamento non

lineare: tuttavia, i valori di campo necessari a produrre comportamento non lineare sono ben al di là di quelli normalmente riscontrati nella pratica. In vista del risultato espresso dall'equazione (2.12b), l'equazione (2.10) può essere riscritta nel seguente modo:

$$\bar{P} = N \left[\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3 kT} \right] \bar{E}_r \quad (2.13)$$

Dall'equazione (2.6) emerge che il vettore polarizzazione ha dimensione di una carica per unità di area, ovvero [*Coulomb/centimetro*²]. Se quest'ultima è scritta, alternativamente, come [*Coulomb*centimetro/centimetro*³], allora \bar{P} assume l'unità di misura del momento di dipolo per unità di volume, il che corrisponde all'unità di misura di \bar{P} nell'equazione (2.13).

Ciò risulta di gran lunga coerente con la situazione fisica descritta in termini macroscopici per un condensatore a facce piane e parallele. Ponendo l'area delle superfici del condensatore pari ad A, la distanza tra le facce pari a d, ed il *vettore momento di dipolo macroscopico* pari a \bar{M} , esso è dato dalla relazione:

$$\bar{M} = \bar{P}(Ad) \quad (2.14)$$

La forma dell'equazione (2.13) non è molto utilizzata, dal momento che il valore del campo direzionale \bar{E}_r che agisce sugli atomi e sulle molecole non è noto. Prescindendo da questa difficoltà intrinseca, che si presenta nella materia allo stato condensato, e si considera un caso ideale di gas puro ad una pressione sufficientemente bassa tale che il numero di molecole per unità di volume sia sufficientemente piccolo da poter trascurare l'interazione molecolare, allora il campo direzionale \bar{E}_r diverrà uguale al campo applicato esternamente, \bar{E} . Pertanto si ottiene:

$$\bar{P} = N \left(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \bar{E} \quad (2.15)$$

Per ottenere una relazione fra il valore statico della costante dielettrica, ϵ_s , determinato macroscopicamente, ed i parametri atomico-molecolari α_e , α_a , e μ , il valore di \bar{P} nell'equazione (2.6) verrà sostituito nell'equazione (2.15) ottenendo così:

$$\epsilon_s - 1 = N \left(\alpha_e + \alpha_a + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \quad (2.16)$$

2.1.3 Campo in un dipolo molecolare

Anche se la precedente relazione (2.16) provvede ad un utile concetto mentale di come il valore statico della costante dielettrica possa essere influenzato dai parametri atomico-molecolari, essa non è applicabile in via diretta ai liquidi. La vicinanza di atomi e molecole nei liquidi provoca che il campo in un dipolo molecolare non sia in realtà determinato dal campo applicato esternamente, ma da un campo risultante creato da altri dipoli e particelle vicine.

Il modello di Clausius - Mosotti

Per comprendere più approfonditamente la situazione nella materia condensata, è necessario esaminare la relazione tra il campo applicato \overline{E} , il campo interno \overline{E}_i , ed il campo direzionale \overline{E}_r .

A questo scopo si utilizza un modello sferico in accordo coi postulati proposti da Mosotti[2] e Clausius[3]. Nella loro disposizione del modello sferico, il dipolo molecolare è situato al centro della sfera, ossia dove il valore del campo interno va determinato; il raggio della sfera deve essere poi sufficientemente grande in modo tale che la regione al di fuori della sfera possa essere considerata come un continuum con costante dielettrica statica pari ad ϵ_s . All'interno della sfera, la struttura molecolare effettiva del materiale dielettrico deve essere tenuta in considerazione. Sulla base delle ipotesi precedenti, il campo interno E_i all'interno della sfera è determinato: dal contributo della densità di carica agli elettrodi della cella di prova dato dal vettore densità di flusso D pari a q ; dalla carica indotta alle interfacce dielettrico-elettrodi a causa della polarizzazione data da $-P$; dalla carica indotta sulla superficie sferica (campo E_c) e dal contributo dei campi molecolari all'interno della regione sferica (campo E_d). La classica relazione derivante dal modello Mosotti-Clausius, per il campo interno E_i , nell'ambito di tale prova può quindi essere scritta come:

$$\overline{E}_i = \overline{D} - \overline{P} + \overline{E}_c + \overline{E}_d \quad (2.17)$$

Per il caso di geometria sferica considerato può essere dimostrato che $\overline{E}_c = (1/3)\overline{P}$, pertanto la (2.17) si riduce a:

$$\overline{E}_i = \overline{E} + \frac{1}{3}\overline{P} + \overline{E}_d \quad (2.18)$$

Il calcolo di $\overline{E_d}$ nella maggior parte dei casi non è cosa da poco poiché richiede informazioni circa la disposizione geometrica e circa la polarizzabilità degli atomi e delle molecole nell'ambito di prova. Sotto certe condizioni, i singoli campi creati al dipolo a causa degli effetti delle molecole circostanti possono annullarsi al centro della sfera, con la conseguenza che $\overline{E_d} = 0$.

Questa situazione si ottiene se le molecole circostanti sono elettricamente neutre senza la presenza di dipoli permanenti, o se sono molecole polari ma disposte in vettori altamente simmetrici o se sono completamente disordinate. Quindi, per $\overline{E_d} = 0$, avremo:

$$\overline{E_i} = \overline{E} + \frac{1}{3}\overline{P} \quad (2.19)$$

Sostituendo il valore di \overline{P} dall'equazione (2.6) risulta:

$$\overline{E_i} = \overline{E} \left[\frac{\epsilon_s + 2}{3} \right] \quad (2.20)$$

Il precedente valore del campo interno è comunemente riferito al campo di Clausius-Mosotti, pertanto è implicitamente chiaro che esso non tiene conto del contributo dei campi delle molecole all'interno della regione sferica.

E' inoltre opportuno enfatizzare che il campo di Clausius-Mosotti omette anche l'influenza del campo creato dal dipolo molecolare al centro della sfera sulle altre molecole vicine. Il campo disomogeneo di questo dipolo polarizza infatti le molecole adiacenti e la disuniforme polarizzazione risultante delle molecole adiacenti crea a sua volta un campo di reazione al dipolo centrale, $\overline{E_r}$, il quale è proporzionale al momento di dipolo permanente, $\overline{\mu}$. Perciò:

$$\overline{E_r} = B\overline{\mu} \quad (2.21)$$

dove B è una costante di proporzionalità. Può essere mostrato che la comparsa del campo di reazione $\overline{E_r}$ comporta un'ulteriore modifica nell'espressione del campo interno:

$$\overline{E_i} = \overline{E_r} \left[1 + \left(\frac{B}{1-B\alpha} \right) \frac{\mu^2}{3kT} \right] \quad (2.22)$$

dove α è la polarizzabilità indotta del dipolo permanente. Questa espressione è valida solamente se la polarizzazione indotta dalla molecola di dipolo discreta nel suo ambiente ruota senza alcun ritardo di fase rispetto al campo applicato. I materiali che sono caratterizzati per la polarizzazione atomica e l'orientamento del dipolo, in aggiunta alla polarizzazione elettronica, presenteranno un ritardo di fase finito. In tali circostanze, la differenza di valore fra \overline{E}_i ed \overline{E}_r sarà alquanto inferiore rispetto a quanto indicato dalla (2.22).

2.2 EQUAZIONI DI DEBYE

Gli effetti di traslazione o deformazione dovuti alle polarizzazioni elettroniche o atomiche sono fenomeni intermolecolari e, di conseguenza, sono relativamente insensibili alla temperatura. Se si considera la *polarizzazione traslazionale* con un singolo termine α , allora:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a \quad (2.23)$$

e la polarizzazione risultante indipendente dalla temperatura, causata dagli effetti traslazionali, può essere espressa come:

$$\overline{P}_\alpha = \sum_{j=1}^n N_j \overline{\alpha}_j (\overline{E}_i)_j \quad (2.24)$$

dove N è il numero di atomi o molecole per unità di volume, α è la polarizzabilità di deformazione dovuta alla polarizzazione elettronica α_e , e alla polarizzazione atomica, α_a , mentre j è riferito al j -esimo atomo o molecola.

La *polarizzazione dovuta all'orientazione di dipolo* è:

$$\overline{P}_d = \sum_{j=1}^n N_j \overline{\mu}_j \quad (2.25)$$

Dove $\overline{\mu}_j$ è il valor medio del j -esimo momento di dipolo permanente. Dall'equazione (2.25) è evidente ancora una volta che l'unità di misura del *vettore polarizzazione* è quella del momento di dipolo per unità di volume, coerentemente con la definizione macroscopica del momento di dipolo per un condensatore a facce piane e parallele, dove il momento di dipolo è uguale al prodotto fra il vettore polarizzazione ed il volume del dielettrico entro il sistema di facce piane e parallele. L'esplicita dipendenza dalla temperatura del vettore \overline{P}_d risulta più chiara se si sostituisce l'espressione di μ per valori moderati del campo direzionale \overline{E}_r :

$$\overline{P}_d = \sum_{j=1}^n N_j \left[\frac{\mu_j^2}{3kT} \right] (\overline{E}_r)_j \quad (2.26)$$

Poiché la polarizzazione totale è data da:

$$\overline{P} = \overline{P}_\alpha + \overline{P}_d \quad (2.27)$$

e quindi sostituendo i valori appropriati risulta:

$$\bar{P} = \sum_{j=1}^n N_j [\alpha_j (\bar{E}_i)_j + \frac{\mu_j^2}{3 kT} (\bar{E}_r)_j] \quad (2.28)$$

da cui si ottiene la ben nota equazione di Debye sostituendo il valore del vettore polarizzazione \bar{P} dall'equazione (2.6):

$$[\varepsilon_s - 1] \bar{E} = \sum_{j=1}^n N_j [\alpha_j (\bar{E}_i)_j + \frac{\mu_j^2}{3 kT} (\bar{E}_r)_j] \quad (2.29)$$

Per gas a bassa densità la distanza fra le molecole è sufficientemente grande da permettere l'approssimazione $E_i \sim E_r$. In aggiunta, utilizzando la relazione del campo di Clausius-Mosotti:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^n N_j \left[\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3 kT} \right] \quad (2.30)$$

Anche se per materiali ad alta densità, come gli isolanti liquidi, l'applicazione di questa espressione potrebbe condurre all'errore in quanto non rigorosamente corretta, essa è comunque utile poiché fornisce una relazione semplificata ed illustrativa tra il valore statico della costante dielettrica, ε_s , da un lato, e la polarizzabilità α ed il momento di dipolo μ dall'altro.

2.3 POLARIZZAZIONE MOLARE

La trattazione dei dielettrici liquidi come già detto in precedenza devia da quella dei solidi; è pertanto conveniente introdurre il concetto di una nuova quantità scalare, ossia, quello della polarizzazione molare $[P]$. E' a questo punto che la trattazione dei dielettrici liquidi inizia a differire da quella dei solidi. La *polarizzazione molare* è definita dalla quantità:

$$[P] = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \left(\frac{M}{d} \right) \quad (2.31)$$

dove d indica la densità, ed M il peso molecolare. Per un isolante liquido come l'olio minerale, che consiste in una miscela di molecole di varie dimensioni, M rappresenta il peso molecolare medio, il quale può essere espresso da:

$$M = \sum_{j=1}^n x_j M_j \quad (2.32)$$

dove x_j si riferisce alle frazioni molari delle componenti, ed M_j al loro peso molecolare individuale. Poiché il numero di molecole per centimetro cubo è:

$$N_j = \frac{d}{M} (x_j N_A) \quad (2.33)$$

dove N_A è il numero di Avogadro, l'equazione di Debye per una miscela a bassa densità come un gas può essere scritta come:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^n \left(\frac{d}{M} \right) x_j N_A \left[\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3 kT} \right] \quad (2.34)$$

Quindi:

$$[P] = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \left(\frac{M}{d} \right) = \frac{1}{3} N_A \sum_{j=1}^n x_j \left[\alpha_j + \frac{\mu_j^2}{3 kT} \right] \quad (2.35)$$

Sebbene questa equazione sia applicabile in senso stretto ai soli gas, essa è stata spesso applicata anche ai liquidi ed è risultata valida entro certi limiti.

Per un liquido puro la polarizzazione molare può essere espressa come:

$$[P] = \frac{1}{3} N_A \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \right] \quad (2.36)$$

Per liquidi che non contengono molecole polari, l'equazione di Debye si riduce alla forma:

$$\bar{P} = \sum_{j=1}^n N_j \alpha_j (\bar{E}_i)_j \quad (2.37)$$

ed è nota come l'equazione di Clausius-Mosotti. Se si sostituisce il campo di Clausius-Mosotti nell'equazione (2.37), abbiamo:

$$\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^n N_j \alpha_j \quad (2.38)$$

da cui:

$$[P] = \frac{1}{3} N_A \sum_{j=1}^n x_j \alpha_j \quad (2.39)$$

e quindi, per un liquido puro non polare, contenente un singolo tipo di molecola:

$$[P] = \frac{1}{3} N_A \alpha \quad (2.40)$$

L'espressione della polarizzazione molare può essere impiegata per ottenere il momento di dipolo delle molecole polari negli isolanti liquidi. Tuttavia, questo approccio può essere applicato ai soli isolanti liquidi che possono essere considerati al più come soluzioni diluite di molecole polari. Se si considera una soluzione diluita di una singola specie di molecole polari disciolte in un solvente non polare, la polarizzazione molare può essere espressa come:

$$[P] = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{M}{d} = \frac{1}{3} N_A \left[(1 - x) \alpha_s + x \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \right] \quad (2.41)$$

dove α_s indica la polarizzabilità delle molecole non polari del solvente, x è la frazione molare delle molecole polari solubili, e α_d e μ sono rispettivamente la loro polarizzazione e il momento di dipolo. La polarizzazione molare della soluzione è essenzialmente identica a quella di un solvente puro non polare che è semplicemente uguale a:

$$[P_s] = \frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} \frac{M_s}{d_s} = \frac{1}{3} N_A \alpha_s \quad (2.42)$$

dove il pedice $_s$ è riferito alle molecole di solvente; qui, ϵ_s indica il valore statico della costante dielettrica del solvente.

Allo stesso modo per il soluto polare:

$$[P_d] = \frac{1}{3} N_A \left(\alpha_d + \frac{\mu^2}{3 kT} \right) \quad (2.43)$$

Se $[P_d]_o$ e $[P_d]_x$ sono impiegati per denotare la polarizzazione molare del componente di dipolo ad una concentrazione di molecole polari estremamente bassa e ad una finita rispettivamente, la polarizzazione molare totale è data da:

$$[P] = (1 - x)[P_s] + x[P_d]_o \quad \text{e} \quad [P] = (1 - x)[P_s] + x[P_d]_x \quad (2.44) \quad (2.45)$$

Sperimentalmente, $[P]$ e $[P_s]$ possono essere determinati in termini delle equazioni (2.41) e (2.42) rispettivamente come una funzione del valore x calcolato, utilizzando il valore misurato di ϵ_s , d , ed M della miscela e del solvente puro rispettivamente. Il valore limite di $[P_d]_o$ corrispondente ad una infinitamente bassa concentrazione di molecole polari del soluto, deriva dall'estrapolazione di $[P_d]_x$ lungo x tracciato per $x=0$. Questa procedura viene effettuata per un certo numero di temperature e i valori di $[P_d]_o$ sono sostituiti con quelli di $[P_d]$ nell'equazione (2.43); quindi $[P_d]_o$ viene rappresentata in un grafico in cui sull'asse delle ascisse si trova la quantità $1/T$ per ottenere i valori di α_d e di μ . Poiché l'equazione (2.43) è scritta nella forma

$$[P_d] = a + \frac{b}{T} \quad (2.46)$$

il valore di α_d si ottiene dall'intercetta della linea risultante retta con l'asse di $[P_d]_o$ per il valore $(1/T)=0$, mentre μ è calcolato dalla pendenza della retta di equazione $4\pi N_A \mu^2 / 9k$. Questo approccio venne verificato da Smyth[4] e Morgan[5] utilizzando i loro classici risultati ottenuti col cloroformio, col monoclorobenzolo, e col bromuro di etile in esano solvente non polare. I valori risultanti di $[P_d]_o$ lungo le curve $1/T$ sono raffigurati in figura 1.

L'approccio precedente per la determinazione di α_d e μ per le molecole polari è difficilmente applicabile nella pratica agli isolanti elettrici liquidi. Poiché, in generale, gli isolanti liquidi sono costituiti da complesse miscele di molecole polari e non, di diversi tipi e dimensioni, la tecnica sopra descritta è utilizzabile solamente nella

misura in cui essa fornisce un'indicazione della polarizzabilità media e della polarità di tali liquidi isolanti eterogenei.

La maggior parte dei liquidi dielettrici presenta basse costanti dielettriche, e pertanto possono essere considerati come soluzioni diluite di molecole polari; quindi, un diagramma della polarizzazione totale $[P]$, con $1/T$ sull'asse delle ascisse, può risultare in un'equazione retta per cui l'intercetta con l'asse $[P]$ sarà uguale a $4\pi N_A \sum_{j=1}^n x_j \alpha_j / 3$, mentre la pendenza della retta sarà uguale a $4\pi \sum_{j=1}^n N_A x_j \mu_j^2 / 9k$.

È evidente che le molecole polari presenti in un dato dielettrico liquido dovrebbero essere tutte della stessa specie, in modo che il valore di μ per le molecole di dipolo potrebbe essere derivato dal grafico con la condizione che la frazione molare x delle molecole solubili polari sia nota. È interessante osservare che la trattazione della meccanica quantistica del processo di orientazione dei dipoli porti a risultati simili a quelli che si vorrebbero ottenere utilizzando l'approccio classico di Debye mediante l'espressione generale per la polarizzazione molare come definito dall'equazione (2.36). Probabilmente la correzione più comunemente nota derivante dalla meccanica quantistica venne data da Van Vleck[6], e può essere indicata come:

$$[P] = \frac{1}{3} N_A \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3kT} \right] [1 - f(T)] \quad (2.47)$$

dove $f(T)$ dipende dai momenti di dipolo delle molecole polari lungo gli assi x , y , z , dalla costante di Planck, e dai momenti di inerzia lungo i tre assi. Evidentemente nella teoria classica, la correzione data dalla meccanica quantistica svanisce completamente. L'importanza della correzione fornita dalla meccanica quantistica è rivolta in primo luogo a migliorare la correlazione tra l'indice di rifrazione e la costante dielettrica ove sia richiesta una più elevata accuratezza.

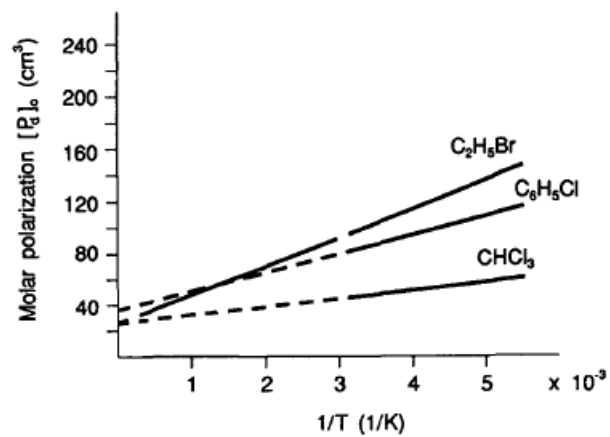


FIG. 1 – Polarizzazione molare in funzione dell'inverso della temperatura assoluta per le soluzioni diluite di C_2H_5Br , C_6H_5Cl e $CHCl_3$, in un solvente non polare (esano).

CAPITOLO 3

COSTANTE DIELETTRICA E STRUTTURA

MOLECOLARE

Dalle considerazioni nella precedente sezione emerge che nel caso di liquidi non polari la costante dielettrica del liquido è determinata dalle polarizzabilità atomica ed elettronica, dal peso molecolare e dalla densità. Pertanto, la costante dielettrica dipende dalla struttura elettronica dell'atomo; in aggiunta, se il liquido è costituito da più di un tipo di atomo, possono nascere delle condivisioni asimmetriche di elettroni poiché gli atomi di legame più forte creano delle nubi di elettroni che tendono a spostarsi eccentricamente verso di essi. Gli atomi acquisiranno pertanto cariche di polarità opposta, per cui l'applicazione di un campo esterno comporterà un cambiamento nelle posizioni di equilibrio degli atomi portando alla polarizzazione atomica. Tale polarizzazione non deve essere univocamente determinata dagli spostamenti di atomi o ioni nelle molecole, ma può anche risultare da variazioni negli angoli di legame fra atomi e ioni stessi.

Con liquidi polari che mostrano una distribuzione di carica asimmetrica in modo permanente tra atomi dissimili, esiste un momento di dipolo permanente anche in assenza di un campo esterno applicato. Come conseguenza del loro momento di dipolo permanente, le molecole polari sono caratterizzate da una struttura molecolare non simmetrica. Inoltre, a causa del loro contributo di dipolo permanente, i liquidi polari presentano valori elevati di costante dielettrica.

3.1 EFFETTO DELLA FREQUENZA SULLA POLARIZZAZIONE

Da una stima rudimentale, la polarizzazione atomica risulta soltanto circa il 10% di quella elettronica. Tuttavia, tale stima è in disaccordo con alcuni risultati attualmente disponibili. Ad esempio, McAlpine[7] e Smyth[4] trovarono che i benzeni monosostituiti di fluorobenzene (C_6H_5F), il clorobenzene (C_6H_5Cl), ed il nitrobenzene ($C_6H_5NO_2$) presentano valori di polarizzabilità elettronica ed atomica, P_e e P_a , rispettivamente pari a 24.8 e 1.0 cm^3 , 29.9 e 1.8 cm^3 , e 31.6 e 6.1 cm^3 , mostrando apprezzabili differenze nel rapporto fra P_e e P_a . Questi valori vennero ottenuti sottraendo, in stato di vapore, il valore di P_e dal valore totale di polarizzazione indotta, ottenendo P_a . Le misure dovevano essere eseguite in stato gassoso piuttosto che in stato liquido in modo da eliminare gli effetti del solvente, i quali divengono più pronunciati quando le molecole solubili deviano apprezzabilmente dalla forma sferica. Poiché la polarizzazione atomica P_a è sempre meno considerabile rispetto alla polarizzazione elettronica P_e , e, con le molecole polari, la polarizzazione dei dipoli per orientamento è sostanzialmente maggiore della somma stessa $P_a + P_e$, a scopi illustrativi, è conveniente rappresentare la polarizzazione in funzione della frequenza f , come in figura 2. Evidentemente, la variazione della costante dielettrica con la frequenza è simile a quanto mostra tale figura.

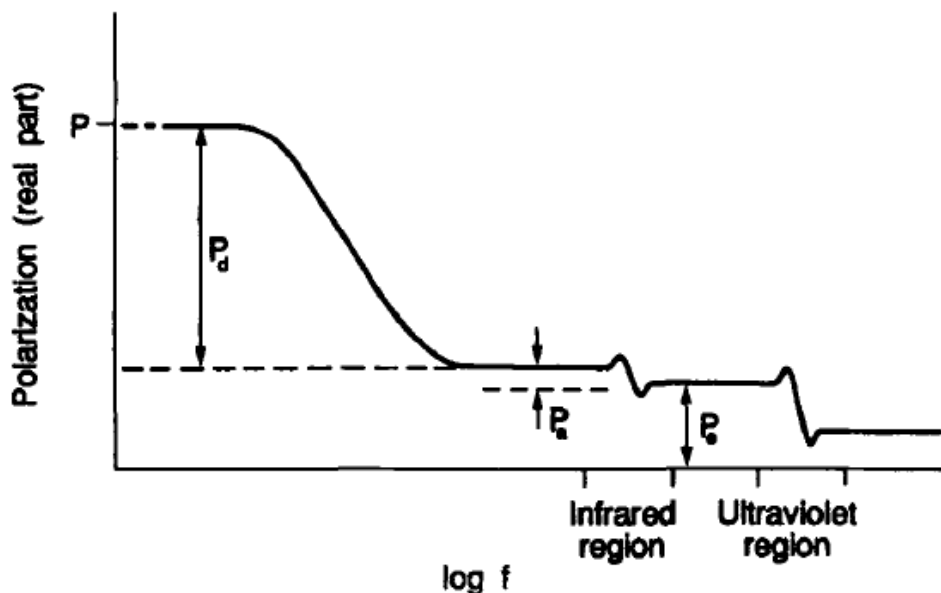


FIG. 2 - Rappresentazione grafica della polarizzazione in funzione della frequenza.

3.2 EFFETTO DELLA PRESSIONE SULLA COSTANTE

DIELETTRICA (liquidi criogenici e acidi con legame ionico)

Negli atomi o molecole allo stato neutro, dove i baricentri delle distribuzioni di cariche positive e negative coincidono, non esiste alcuna polarità permanente, pertanto $P_d = 0$, e la polarizzazione totale è uguale alla polarizzazione indotta ($P_a + P_e$). Quindi, ad esempio, l'elio liquido, a causa della sua bassa densità e del momento di dipolo nullo, presenta un valore di costante dielettrica insolitamente basso, ϵ' , pari a 1.055; allo stesso modo, per l'argon liquido, ϵ' vale 1.533. In modo analogo, altri liquidi criogenici di gas diatomici rientrano nella stessa categoria: H_2 ($\epsilon' = 1.231$), O_2 ($\epsilon' = 1.507$) ed N_2 ($\epsilon' = 1.435$). I liquidi criogenici diatomici con più basso peso molecolare possono essere facilmente compressi, dando luogo corrispondentemente ad elevati aumenti della loro densità. Questo effetto è abbastanza percepibile quando la costante dielettrica dell'azoto liquido è confrontata con quella dell'idrogeno liquido in funzione della pressione, come rappresentato in figura 3; si osserva infatti che, mentre per l'azoto liquido il suo valore rimane pressoché costante per un range di pressione fra 10 e 80 psi, nel caso dell'idrogeno liquido la costante dielettrica aumenta a mano a mano che il liquido viene compresso.

In contrasto ai liquidi criogenici diatomici, gli acidi con legami ionici sono caratterizzati da momenti di dipolo permanenti, e presentano quindi valori di costante dielettrica sostanzialmente più elevati. Ad esempio, l'acido cloridrico (HCl) ha un valore di costante dielettrica relativamente elevato (6.35) che rispecchia il suo momento di dipolo permanente μ , pari a 1.08 D (Debye units).¹ Analogamente, l'acido bromidrico (HBr) presenta un momento di dipolo pari a 0.79D, con un corrispondente valore di ϵ' pari a 7.00 a temperatura ambiente. Confrontando i valori di ϵ' di HCl e HBr si nota che un valore di momento di dipolo permanente più elevato non deve necessariamente comportare una permittività corrispondentemente maggiore, dal momento che la densità dei liquidi, nonché le loro rispettive polarizzabilità elettroniche ed atomiche, contribuiscono al valore finale della costante dielettrica.

¹ 1 Debye unit equivale a 10^{-18} ESU (unità elettrostatiche), o a 333×10^{-30} C m. Il valore di una Debye unit venne fissato per convenzione a 10^{-18} ESU, perché le distanze interatomiche sono dell'ordine dell'angstroms o 10^{-8} cm, mentre la carica elettronica in unità elettrostatiche vale 4.8025×10^{-10} .

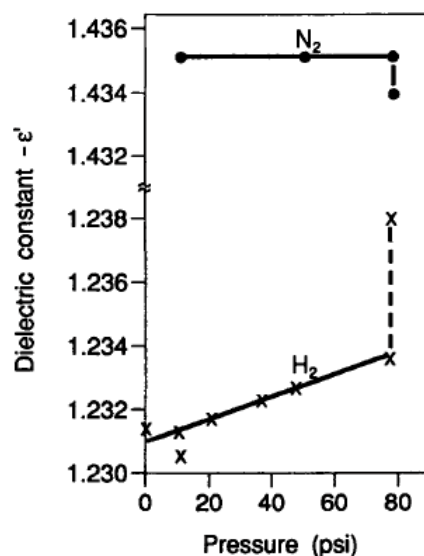


FIG. 3 – Variazione della costante dielettrica ϵ' con la pressione (H_2 ed N_2 liquidi).

3.2.1 Composti ionici semplici

I composti ionici semplici sono unici nel senso che i loro momenti di dipolo permanenti, sperimentalmente determinati, sia in stato liquido che gassoso, possono essere confrontati con i valori ottenuti, mediante calcolo, in termini di carica ionica e di distanze interioniche della loro relativamente semplice struttura molecolare.

Ad esempio, lo ioduro di potassio (KI) è caratterizzato da un momento di dipolo permanente pari a 7.8D, valore ritenuto apprezzabilmente inferiore rispetto a quello calcolato di 12.7D utilizzando le distanze interioniche. Questa discrepanza emerge dagli effetti di mutua polarizzazione degli ioni K ed I, pertanto i momenti di dipolo mutuamente indotti si oppongono alla direzione del momento di dipolo permanente portando ad un valore misurato di μ inferiore.

Nella pratica viene spesso eseguita una procedura in direzione opposta, ovvero, la misura del momento di dipolo permanente in un liquido rivela alcuni dettagli intrinseci della struttura molecolare. Il caso in questione riguarda il tetracloruro di carbonio liquido non polare (CCl_4), per il quale μ risulta nullo, indicando quindi che la struttura molecolare del CCl_4 è simmetrica.

3.3 LIQUIDI DI MAGGIOR UTILIZZO PRATICO

Nel caso di legami non ionici o covalenti si crea un momento di dipolo permanente della molecola a causa della tendenza della nube di elettroni a spostarsi preferenzialmente verso il nucleo atomico contenente il più alto valore di cariche positive.

La maggior parte degli isolanti liquidi usati nella pratica presenta idrocarburi legati in modo covalente, con diverse quantità di costituenti paraffinici, naftenici e aromatici.

La molecola di paraffina più semplice è quella del metano (CH_4), la quale è simmetrica e con momento di dipolo μ nullo.

Può essere appropriato a questo punto inserire una nota storica in quanto furono proprio i dati di misura di dipolo nullo a risolvere finalmente il problema del CH_4 , molecola simmetrica. Se ognuno degli atomi d'idrogeno del CH_4 venisse sostituito con atomi alogeni, ad esempio di cloro, la distribuzione di carica nella molecola risultante CH_3Cl diverrebbe asimmetrica con un momento di dipolo permanente pari a 1.87D.

Poiché la lunghezza della catena delle molecole di paraffina è aumentata, la distribuzione di carica nella molecola complessiva di idrocarburi alifatici saturi detiene ancora la sua simmetria. Pertanto il momento di dipolo nullo rimane una caratteristica delle paraffine più grandi come l'etano (C_2H_6), il propano (C_3H_8), il pentano (C_5H_{12}), il dodecano ($\text{C}_{12}\text{H}_{26}$) e l'esadecano ($\text{C}_{16}\text{H}_{34}$). Il diramificarsi nelle paraffine non sembra portare ad alcuna polarità significativa nella molecola nel suo complesso; ad esempio per gli eptani a catena ramificata (C_7H_{16}) si è trovato avere momenti di dipolo indistinguibili dal valore nullo.

Il comportamento degli idrocarburi insaturi alifatici è simile a quello dei saturi. Ad esempio l'etilene ($\text{CH}_2 = \text{CH}_2$), il trans-2-butene ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CHCH}_3$) e l'1,3-butadiene ($\text{CH}_2 = \text{CHCH} = \text{CH}_2$) hanno momento di dipolo anch'essi nullo. Tuttavia, dipendentemente dalla posizione del legame insaturo, possono esserci alcune asimmetrie di carica, dando luogo ad un momento di dipolo permanente di piccola entità. Questo è il caso del propilene ($\text{CH}_3\text{CH} = \text{CH}_2$) per il quale $\mu = 0.35\text{D}$. Anche la sostituzione di alcuni atomi di idrogeno con atomi alogeni negli alifatici insaturi porta ad un marcato squilibrio di carica nella molecola, e quindi ad un momento di dipolo considerevole. Considerando l'etilene, possono emergere diverse possibilità. Quando uno degli idrogeni viene sostituito col cloro, la struttura del cloruro di vinile ($\text{CH}_2 = \text{CHCl}$) presenta un netto momento di dipolo pari a 1.44D. Se si sostituiscono ora due atomi di idrogeno col cloro, allora divengono possibili due strutture molecolari,

chiamate *cis* e *trans* $\text{CHCl} = \text{CHCl}$, rappresentate in figura 4. Come anticipato, la struttura *trans* equilibrata ha momento di dipolo nullo, in contrasto con la struttura *cis* con $\mu = 1.89\text{D}$; ciò dimostra che la struttura molecolare del cloruro di vinile è planare. Inoltre, il fatto che la molecola sia non – sferica è ulteriormente supportato da un percepibile effetto solvente: μ infatti scende da un valore pari a 1.89D (forma *cis*) nello stato gassoso ad un valore di 1.80D quando le misurazioni sono condotte in soluzione. In termini di misure di diffrazione di elettroni l'angolo sotteso dai legami $\text{C} = \text{C} - \text{Cl}$ si è trovato essere di 123° . Si può stimare una taglia approssimata della molecola nel suo complesso notando che la distanza intermolecolare tra gli atomi di carbonio e di cloro è di 1.69 \AA , e tra carbonio e idrogeno di 1.04 \AA .

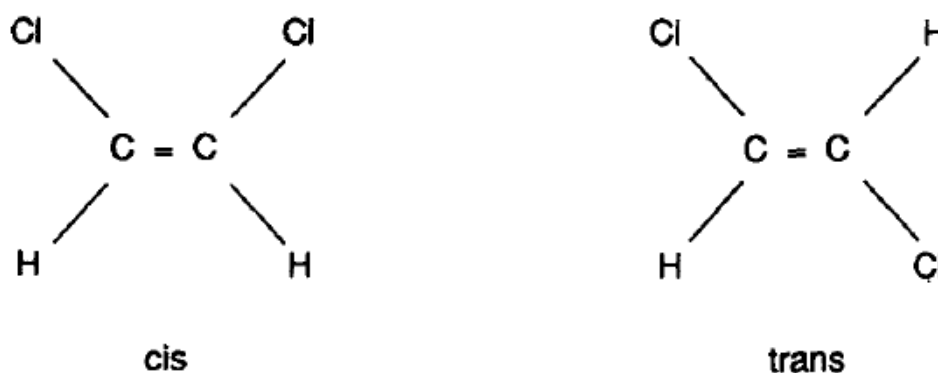


FIG. 4 – forme *cis* e *trans* dell'etilene alogenato.

Il nitrometano (CH_3NO_2) è un liquido piuttosto interessante, il quale venne usato efficacemente da Smyth[4] e Walls[8] per illustrare gli effetti dell'orientamento del dipolo permanente sulla costante dielettrica. La sostituzione di un idrogeno con l' NO_2 nel metano determina una molecola altamente squilibrata con un momento di dipolo pari a 3.50D misurato allo stato gassoso e di 3.15D in soluzione, indicando una deviazione considerevole della forma della molecola rispetto alla perfetta forma sferica.

La figura 5 mostra l'andamento della costante dielettrica in funzione della temperatura per il nitrometano, come ottenuto da Smyth e Walls alla frequenza di 70 kHz. Probabilmente, tale valore di frequenza è giustificato dal fatto che per i primi strumenti di misura le alte frequenze erano convenienti per ottenere risultati più riproducibili. La curva mostra un comportamento di sorprendente transizione per il nitrometano nel passaggio dallo stato solido allo stato liquido a mano a mano che aumenta la temperatura. Da tale curva si nota che, allo stato solido, dove l'orientazione

delle molecole polari è limitata dalle forze del reticolo, la costante dielettrica rimane pressoché costante con la temperatura.

Dal momento che le sostanze passano dallo stato solido a quello liquido con l'aumentare della temperatura, vi è un brusco incremento della costante dielettrica quando i dipoli permanenti diventano improvvisamente liberi di eseguire movimenti di orientamento con un campo elettrico alternato.

Poiché la temperatura cresce ulteriormente oltre il punto di transizione solido-liquido, la costante dielettrica comincia a diminuire gradualmente a causa del termine $\frac{\mu^2}{3kT}$ presente nell'equazione (1.34); inoltre si verifica un'altra minuscola diminuzione della costante dielettrica per via di una piccola diminuzione della densità del fluido con la temperatura.

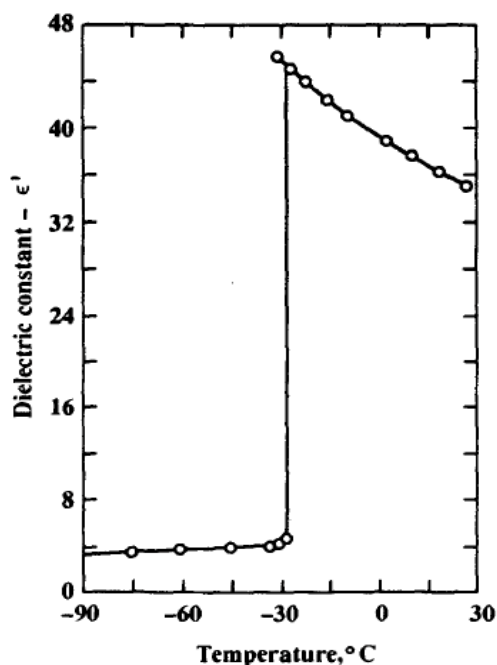


FIG. 5 – Effetto della temperatura sulla costante dielettrica nel nitrometano a 70 kHz (Smyth e Walls).

Si può osservare che l'estremamente piccolo, ma finito, aumento della costante dielettrica con la temperatura osservabile dalla porzione di curva in stato solido, è probabilmente dovuto al crescente, ma molto limitato, numero di dipoli discreti che guadagnano energia sufficiente (grazie alla crescente temperatura) a superare le loro rispettive barriere energetiche.

3.3.1 Oli minerali e fluidi isolanti sintetici

Gli oli minerali aromatici, impiegati come isolanti liquidi, sono caratterizzati da una struttura molecolare che contiene generalmente una serie di anelli benzenici. Questi anelli sono a loro volta a struttura essenzialmente esagonale piana con momento di dipolo nullo, misurato dapprima con prove dielettriche, poi confermato dalle misure di diffrazioni a raggi X. Tuttavia, è stato spesso trovato che l'attaccamento degli anelli benzenici al resto delle molecole dell'olio tende a portare uno squilibrio di carica nella molecola complessiva, il che si manifesta in una più elevata costante dielettrica caratteristica dei cosiddetti oli aromatici. Poiché la concentrazione di molecole aromatiche negli oli minerali è attentamente controllata, l'incremento risultante della costante dielettrica negli oli minerali non è troppo pronunciato. Ad esempio, nella tabella 1, gli oli minerali A, B e C, aventi rispettivamente contenuto aromatico pari a 21.5, 15.0 e 0% entro circa lo stesso intervallo di viscosità a 37°C, hanno costanti dielettriche pari a 2.282, 2.203 e 2.093 rispettivamente, tutte misurate alla frequenza di 1KHz.

Tabella 1 – Proprietà di alcuni oli minerali tipici e fluidi siliconici

Liquid	Oil A	Oil B	Oil C	Oil D	Oil E	S1	S2
Aromatic carbon atoms, %	21.5	15.0	0	12.0	11.0	—	—
Naphthenic carbon atoms, %	36.5	40.0	45.0	38.5	36.0	—	—
Paraffinic carbon atoms, %	42.0	45.0	55.0	49.5	53.0	—	—
Average molecular weight	335	350	410	535	212	1200	25 000
Viscosity at 27°C, centipoises	87	80	63	1260	9.2	10	970
Index of refraction	1.5119	1.5015	1.4784	1.5077	1.4837	1.399	1.4035
Density at 20°C	0.9230	0.9100	0.8730	0.9236	0.8790	0.940	0.972
Dielectric constant at 27°C and 1000 Hz	2.282	2.203	2.093	2.224	2.143	2.535	2.632

Alcune di queste differenze vanno anche attribuite ai diversi valori di densità degli oli. Tale effetto può essere decisamente più chiaro se si confrontano i due oli D ed E, aventi rispettivamente densità pari a 0.9236 g/cl e 0.8790 g/cl, con viscosità altamente differenti ma con circa uguale contenuto aromatico, pari al 12.0 e all'11% rispettivamente: le corrispondenti costanti dielettriche valgono quindi 2.224 e 2.143, il che mostra un percepibile effetto della densità.

Mentre la struttura ad anello benzenico è non polare, la sostituzione di un atomo di idrogeno con un equivalente gruppo CH₃ porterebbe alla formazione di un alchibenzene avente struttura molecolare non simmetrica, rappresentata in figura 6.



FIG. 6 – Due possibili strutture Kekulé per un semplice alchibenzene.

Venne inoltre sottolineato da Smyth[4] che, grazie all'iperconiugazione, esistono nove strutture possibili, spiegando perciò il momento di dipolo permanente relativamente basso e pari a 0.4D per la molecola di toluene.

Nella pratica, gli alchibenzeni con peso molecolare maggiore sono stati proposti come sostituti degli oli minerali usati nei cavi. La struttura molecolare di questi alchibenzeni è rappresentata in figura 8, dove il valore di x può variare approssimativamente da 2 a 6. Questi fluidi isolanti sintetici hanno densità pari a 0.87 g/cl e costante dielettrica uguale a 2.1, mentre il benzene stesso ha densità pari a 0.879 g/cl e costante dielettrica 2.29 a 20°C. Evidentemente, anche se la molecola di alchibenzene in figura 7 è asimmetrica, essa è probabilmente troppo grande per subire una rotazione nel suo complesso con un campo elettrico applicato. Di conseguenza, a causa della densità leggermente più bassa di quella del benzene, il fluido isolante alchibenzenico è caratterizzato da una costante dielettrica che non differisce sostanzialmente da quella del benzene avente una struttura molecolare non polare esagonale piana.

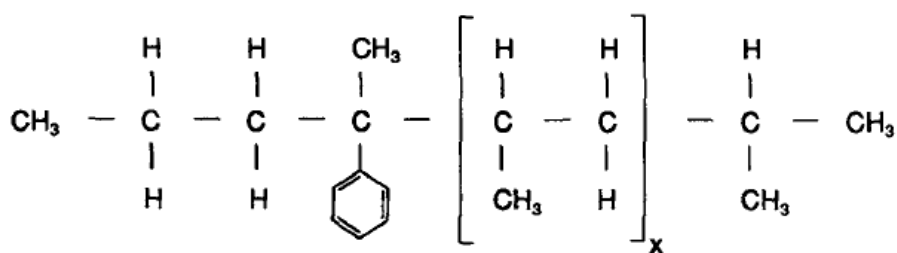


FIG. 7 – Tipica struttura molecolare di un alchibenzene, usato come liquido dielettrico impregnante.

Struttura molecolare di un olio minerale

La struttura molecolare degli oli minerali è piuttosto complessa nel senso che i pesi molecolari ottenuti in questi oli esprimono semplicemente i valori medi e non rappresentano necessariamente i valori effettivi. Se si considerano nuovamente gli oli A, B, C, D ed E citati precedentemente, le cui proprietà sono tabulate in tabella 1, il

peso molecolare medio dichiarato di 212 uma per l'olio E deve essere reinterpretato alla luce di alcune informazioni aggiuntive disponibili riguardanti la distribuzione delle dimensioni molecolari in questo olio. È noto che per questo particolare olio, che è un olio standard usato nei cavi self-contained, la maggior parte delle molecole contiene fra i 15 e i 20 atomi di carbonio, anche se possono esserci un piccolo numero di molecole contenenti dai 4 ai 40 atomi di carbonio. L'ammontare di costituenti paraffinici, naftenici e aromatici in questi oli è espresso come percentuale del numero di atomi di carbonio associati a queste strutture in accordo col metodo sviluppato da Martin [9]; per l'olio E, dalla tabella 1, si trova che tali valori siano il 53.0, 36.0 e l'11.0% rispettivamente. Inoltre, da tali valori non si può desumere che ogni molecola abbia queste specifiche proporzioni di paraffinici, naftenici e aromatici nella sua struttura, ma che questi siano interpretabili come valori medi caratterizzanti l'olio nel suo complesso. In accordo con quanto detto, è possibile stabilire che ciascun tipo di molecola presente in questi oli abbia struttura molecolare del tipo rappresentato in figura 8.

Grazie alle strutture ad anello, sia per gli aromatici che per i naftenici presenti nella maggior parte degli oli isolanti, le molecole tendono ad assumere una forma piuttosto compatta, quasi sferica, con le strutture a catena paraffiniche sporgenti dal corpo principale.

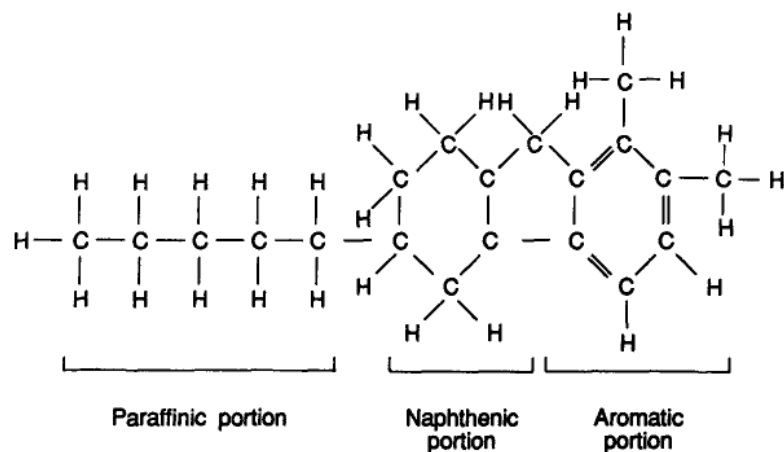


FIG. 8 – Una possibile struttura molecolare di un olio minerale impregnante.

È molto importante sottolineare che, nella terminologia utilizzata per gli oli minerali, un anello di benzene insaturo significa avere una struttura aromatica, mentre un anello di benzene saturo insieme a cinque atomi di carbonio designa una struttura naftenica.

Queste definizioni sono in realtà in contrasto con quanto comunemente accettato nella pratica per quanto riguarda la dichiarazione di una struttura ad anello con sei atomi di carbonio come aromatica.

In un dato olio isolante contenente una certa percentuale di costituenti paraffinici, naftenici e aromatici, è abbastanza plausibile che possano essere presenti alcune molecole con solo contenuto paraffinico, mentre altre con soli componenti paraffinici e naftenici. Tuttavia, ci si aspetta che la maggioranza delle molecole siano composte da tutti e tre i costituenti, come rappresentato in figura 8. Mediante l'utilizzo delle distanze interatomiche previste nei riferimenti di Hückel[10], quali 1.54Å per il legame C – C in catena lineare, 1.40Å per il legame C – C nell'anello di benzene saturo, 1.54Å per il legame C – C nei cinque atomi di carbonio nell'anello di naftene, 1.34Å per il legame C = C e 1.09Å per il legame C – H, si può speculare su come risulti la taglia complessiva di queste molecole d'olio. Chiaramente, quando vengono realizzate delle stime così rudimentali, è d'obbligo ricordare che nella rappresentazione della struttura molecolare, l'intera molecola non può essere considerata giacente in un unico piano. Assumendo un modello sferico relativamente compatto della molecola, non è certo se il diametro molecolare medio dell'olio E a bassa viscosità e basso peso molecolare sia molto superiore a 15Å.

Si è già esaminata la polarità delle molecole di paraffina e di benzene, ma non è stato ancora detto nulla a riguardo delle molecole di tipo naftenico a causa della scarsità di dati sperimentali disponibili. Come si può notare dalla figura 8, le molecole nafteniche possono essere costituite da una combinazione di sei e cinque strutture ad anello di carbonio, con una possibile propensione all'asimmetria di qualche carica molecolare. Fino a che punto ciò induca la molecola ad assumere un netto momento di dipolo è difficile da dire. È noto tuttavia che gli oli principalmente naftenici non presentano alcuna polarità significativa, purché il contenuto aromatico in questi oli sia trascurabile.

3.3.2 Analisi degli spettri infrarossi di oli minerali

Dall'analisi dei loro spettri infrarossi è possibile derivare molte informazioni circa la struttura molecolare degli oli minerali. Le figure 9 e 10 rappresentano gli spettri infrarossi degli oli A, B, C, D ed E rispettivamente.

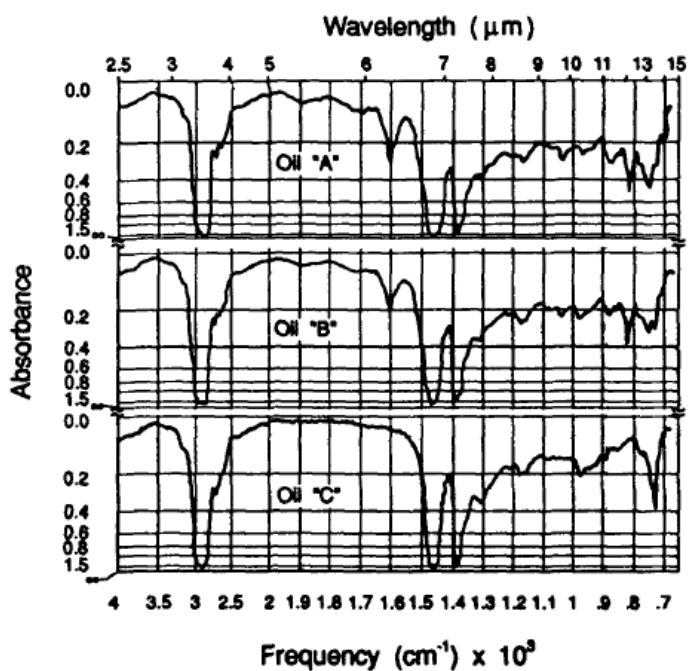


FIG. 9 – Spettro infrarossi di tre oli minerali con tre contenuti aromatici differenti.

La quantità di aromatici presenti negli oli è proporzionale all'intensità di banda a 1600 cm^{-1} , la quale è caratterizzata dalla stretching vibration dei legami $\text{C}=\text{C}$ all'interno delle strutture ad anello di benzene. Le bending vibrations dei gruppi aromatici $\text{C}-\text{H}$ danno luogo alle numerose bande tra 900 e 700 cm^{-1} , con l'eccezione per la banda a 720 cm^{-1} ; tuttavia, la complessità di queste bande impedisce il loro uso in analisi quantitative. La banda a 720 cm^{-1} risulta dalle vibrazioni delle catene contenenti i gruppi metilenici ($-\text{CH}_2-$), costituiti da quattro, o più, unità base; quindi la sua intensità rappresenta un'efficace misura di contenuto paraffinico. Questa banda è più pronunciata nell'olio C, il quale ha il più alto contenuto paraffinico fra i tre oli minerali dati ed è inoltre totalmente privo di aromatici, come indicato dall'assenza della banda 1600 cm^{-1} e da quelle fra 900 e 700 cm^{-1} .

È interessante notare che, negli oli contenenti delle frazioni di aromatici, quest'ultime bande tendono a oscurare la banda paraffinica. Le bande piuttosto forti comprese fra 3200 e 2500 cm^{-1} derivano dalle stretching vibrations dei gruppi $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$ e CH , mentre le bending vibrations degli stessi gruppi sono responsabili delle bande pronunciate nelle regioni fra 1500 e 1425 cm^{-1} e fra 1400 e 1350 cm^{-1} dello spettro infrarossi. I naftenici non danno luogo ad alcuna banda specifica.

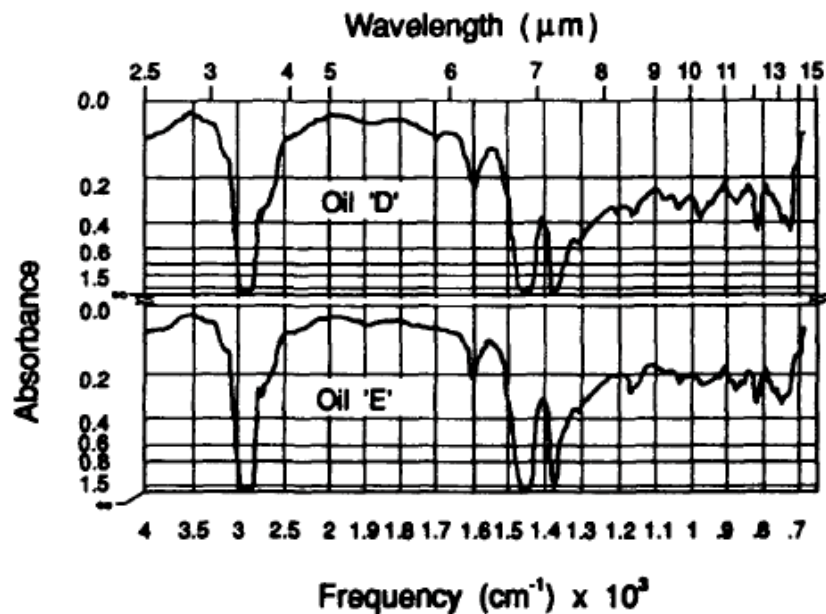


FIG. 10 – Spettro infrarossi di due oli con contenuto aromatico approssimativamente uguale ma viscosità altamente differenti.

I due oli D (elevata viscosità, solid cable-type impregnating oil) ed E (bassa viscosità, self contained hollow core cable oil) mostrano una sorprendente somiglianza nei loro spettri infrarossi, nonostante le loro viscosità e pesi molecolari siano fortemente differenti, e nonostante il fatto che essi siano originati da diverse sorgenti di petrolio.

3.3.3 Il polidimetilsilossano

Un liquido sintetico che è stato utilizzato in modo estensivo nei trasformatori è l'olio siliconico. I fluidi siliconici formano la famiglia dei liquidi organosilossanici, fra i quali i polidimetilsilossani, utilizzati per applicazioni elettriche, presentano la struttura chimica ben definita rappresentata in figura 11. Con l'aumentare del valore di x (che è il numero di unità ripetitive in una catena molecolare), negli oli siliconici, si ottengono viscosità sempre più elevate. Sebbene a temperatura ambiente, oltre il regime di bassa frequenza (< 100 MHz) tutti gli oli isolanti elettrici in silicone si comportino essenzialmente come fluidi non polari, è stato dimostrato che la molecola di polidimetilsilossano presenta un momento di dipolo debole, il quale aumenta con la lunghezza della catena.

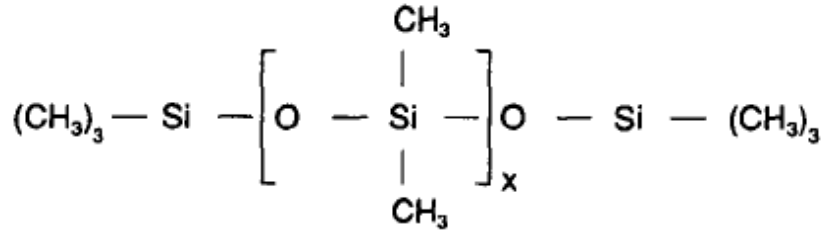


FIG. 11 – Struttura molecolare del polidimetilsilossano (olio siliconico).

L'esistenza di un momento di dipolo permanente è evidente dalla figura 12, la quale rappresenta schematicamente gli angoli di legame nella molecola di polidimetilsilossano. In confronto alla varia struttura molecolare degli oli minerali, la struttura molecolare elicoidale dei fluidi siliconici è relativamente semplice e ben definita, essendo quindi più suscettibile ad investigazione teorica. Attraverso gli studi teorici e sperimentali sulla configurazione delle catene di polidimetilsilossano riportate da Flory[11], gli angoli θ' e θ'' in figura 12 misurano 37° e 70° rispettivamente. Le distanze interatomiche per i legami Si – O e Si – C vengono considerate come 1.64 e 1.90 Å, rispettivamente.

I calcoli impiegati per il componente del momento di dipolo sulla molecola di polidimetilsilossano si basano sul metodo di Eyring[12], il quale si fonda sull'assunzione che i momenti di singolo legame sono costanti e che una data molecola può essere idealizzata come un quadro di linee lungo i legami di valenza che

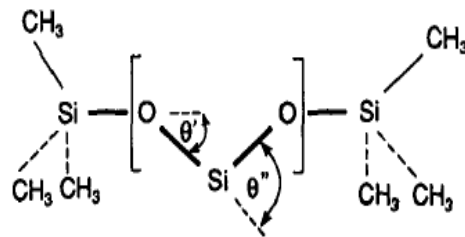


FIG. 12 – Rappresentazione schematica degli angoli di legame nella molecola di polidimetilsilossano, ove le linee continue marcate rappresentano il componente dei momenti di dipolo.

connettono i singoli atomi. Questo tipo di calcolo del momento risultante medio può essere facilmente effettuato una volta nota l'energia potenziale associata alla distorsione della molecola. I momenti di dipolo calcolati ottenuti da Dasgupta[13] e Smyth[4] indicano che il momento di dipolo è una funzione lineare di x , cioè della lunghezza della molecola di polidimetilsilossano. Ciò spiega il marcato incremento

della costante dielettrica con la viscosità dei fluidi siliconici, che è una funzione diretta della lunghezza della molecola.

I momenti di dipolo calcolati sono rappresentati in tabella 2 in funzione dell'unità ripetitiva x .

Tabella 2 – Momento di dipolo, μ in funzione di x per il polidimetilsilossano a 20°

x	Density- d , g/cm ³	n'	ϵ_x	ϵ_s	μ , D
3	0.8748	1.3807	2.215	2.476	0.94
5	0.9014	1.3840	2.262	2.589	1.21
7	0.9182	1.3870	2.286	2.645	1.41
9	0.9265	1.3880	2.299	2.669	1.57
300	0.970	1.3917	2.359	2.785	8.44

Sono poi tabulati altri valori pertinenti, quali l'indice di rifrazione n' , i valori ottici e statici della costante dielettrica, e la densità.

Il valore statico della costante dielettrica, ϵ_s , è stato determinato alla frequenza di 2 MHz, la quale risulta essere una frequenza sufficientemente bassa per misure a temperatura ambiente, in quanto la perdita di dipolo nei fluidi siliconici si manifesta solamente a frequenze molto più elevate.

3.3.4 Analisi degli spettri infrarossi di fluidi siliconici

La figura 13 rappresenta lo spettro infrarossi ottenuto per due fluidi siliconici. Il fluido S1 ha un basso valore di viscosità, comparabile a quella di un olio per cavi hollow-core (si veda l'olio E in tabella 1), mentre il fluido S2 è ad alta viscosità, comparabile con quella di un olio impregnante (si veda l'olio D in tabella 1).

A questo punto della trattazione è opportuno precisare che può risultare difficile delineare un confronto adeguato fra gli oli minerali ed i fluidi siliconici in termini del parametro di viscosità, in quanto i fluidi siliconici mostrano variazioni di viscosità nettamente inferiori con la temperatura rispetto agli oli minerali.

La somiglianza dei due spettri infrarossi per i fluidi S1 ed S2 rispecchia le strutture chimiche identiche dei due fluidi siliconici. Le principali differenze che appaiono dai due spettri riguardano l'intensità, attribuibile ai diversi pesi molecolari, e la banda a 755 cm⁻¹ nel fluido S1, determinata probabilmente dai gruppi di terminazione –

$\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ – essendo questi relativamente più abbondanti nel fluido a basso peso molecolare. Le bande osservate nei due liquidi fra 3200 e 2700 cm^{-1} e fra 1475 e 1375 cm^{-1} , rispettivamente, sono causate dalle stretching vibrations e bending vibrations dei gruppi C – H; infatti queste bande sono analoghe a quelle mostrate per gli oli minerali nella stessa regione dello spettro. I gruppi $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$ sono responsabili delle bande intensive fra 1300 e 1225 e di quelle fra 900 e 775 cm^{-1} .

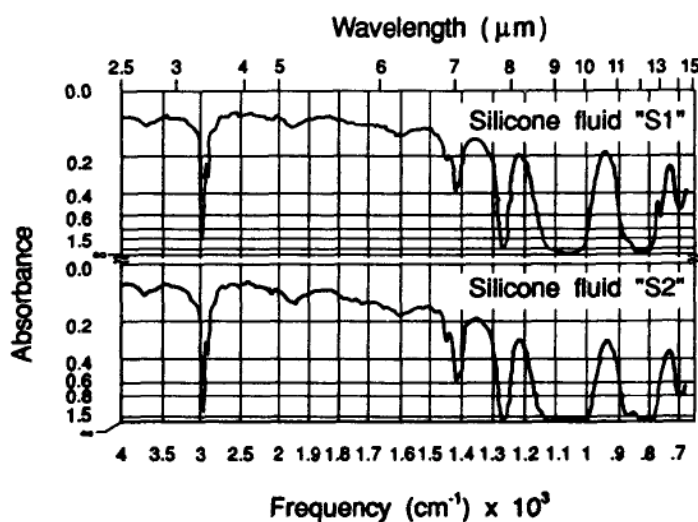


FIG. 13 – Spettro infrarossi di un fluido silconico a bassa (S1) e ad alta (S2) viscosità.

La polarità intrinseca delle molecole di polidimetilsilossano fa sì che i liquidi silconici si comportino un po' diversamente dagli oli minerali, che agiscono essenzialmente come una soluzione molto diluita di molecole polari. Ciò è di gran lunga evidente dalla tabella 1 confrontando gli oli D ed E con i fluidi silconici S1 ed S2. Sebbene l'olio E ed il fluido silconico S1 abbiano uguale viscosità alla temperatura di confronto, S1 ha una costante dielettrica sostanzialmente più elevata rispetto a quella dell'olio E. Per un pari aumento di viscosità, la costante dielettrica del fluido silconico tende ad aumentare più rapidamente. Va poi osservato che tali tendenze sono influenzate anche dai cambiamenti di densità di questi liquidi, i quali tuttavia non possono rispondere dell'intera variazione della costante dielettrica, ricordando infatti che la polarità della molecola di polidimetilsilossano aumenta marcatamente con la lunghezza molecolare, come indicato dalla differenza fra i valori di ϵ' ed n' in tabella 2.

3.4 POLARIZZAZIONE MOLARE PER OLI MINERALI E FLUIDI SILICONICI

La figura 14 mette in evidenza la differenza di polarità nei fluidi siliconici e negli oli minerali. Per il caso degli oli minerali, il grafico della polarizzazione molare in funzione dell'inverso del valore assoluto della temperatura è costituito da linee quasi rette parallele all'asse $1/T$, mostrando perciò che anche il più polare degli oli aromatici rappresenta al meglio soltanto soluzioni estremamente diluite di molecole polari.

L'intercetta per $1/T = 0$ ottenuto dalla proiezione di queste linee mostra che i valori delle polarizzazioni molari atomiche ed elettroniche variano approssimativamente fra 65 e 165 cm^3 , dai meno ai più viscosi degli oli minerali.

In contraddizione al comportamento degli oli minerali, le caratteristiche di $[P]$ in funzione di $1/T$ per i fluidi siliconici mostrano una certa inclinazione verso l'asse $1/T$, il che è indice della loro natura polare. Se le caratteristiche del fluido S1 sono approssimate con delle linee rette e lo stesso viene fatto per il fluido S2, ma solo oltre i valori più bassi di $1/T$ dove la curva di S2 appare più lineare, allora le intercette di tali linee rette con l'asse $[P]$ per $1/T = 0$ risultano valere 400 e 8100 cm^3 rispettivamente. Tali valori, rappresentanti la somma delle polarizzazioni molari atomiche ed elettroniche sono sostanzialmente in eccesso rispetto a quelli determinati per gli oli minerali, il che si riflette per larga parte in pesi molecolari molto più elevati per i fluidi siliconici.

Il momento di dipolo permanente, determinato in termini delle pendenze delle linee rette nel grafico di $[P]$ in funzione di $1/T$ per i fluidi S1 ed S2, si è trovato valere 1.33 e 22.18D rispettivamente. Poiché la struttura molecolare dei fluidi di polidimetilsilossano è ben definita, l'unità ripetitiva x sia per S1 che per S2 può essere stimata dall'equazione (3.1), la quale esprime il peso molecolare M come:

$$M = 74x + 162 \quad (3.1)$$

dalla quale risulta che per S1, $x = 14$, e per S2 $x = 336$. Confrontando i valori di μ coi quali Sutton[14] e Mark[15] completarono la tabella 2, il valore per S1 appare un po' troppo basso, e per S2 veramente troppo elevato. L'apparente incongruenza dei due tipi di valori viene attribuita a due diversi motivi: innanzitutto S1 ed S2 sono fluidi isolanti di grado industriale, e pertanto realizzati con una miscela di fluidi di diverse taglie molecolari, con la conseguenza che il peso molecolare M usato nell'equazione precedente rappresenta solamente un valore medio, dal quale risulta pertanto un

corrispondente valor medio di x ; in secondo luogo, la determinazione grafica di μ è basata sull'equazione di Debye che non è applicabile a liquidi totalmente polari.

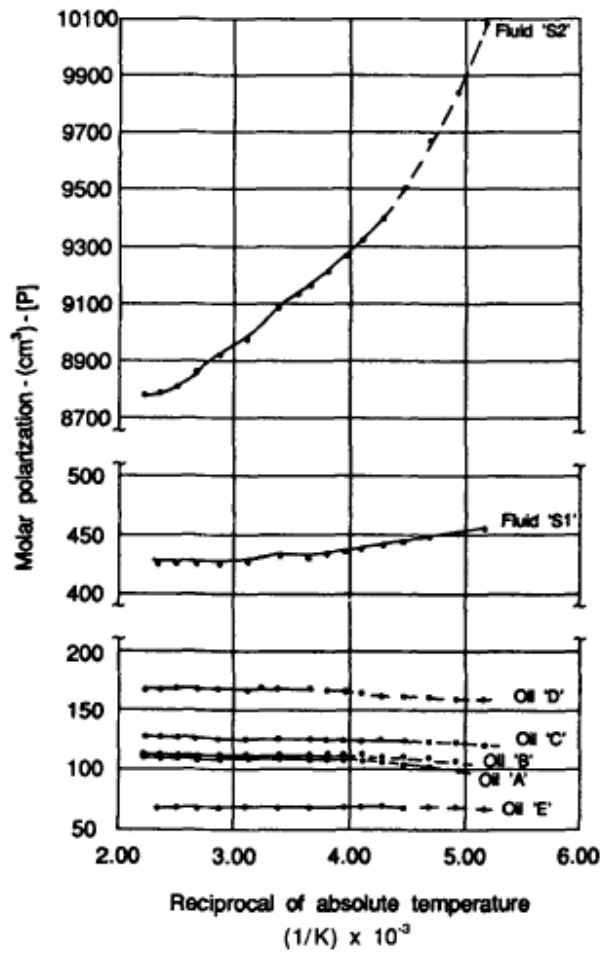


FIG. 14 – Polarizzazione molare in funzione del reciproco della temperatura assoluta per un certo numero di oli minerali e di fluidi siliconici a 1 KHz.

CAPITOLO 4

LA PERDITA DIELETTICA

4.1 PERMITTIVITÀ COMPLESSA

Sarebbe un grave errore pensare che la teoria sulla perdita dielettrica abbia avuto origine nella sua interezza con il modello di Debye. Infatti, gli studi si sono evoluti molto gradualmente nell'arco di decenni, a partire dalle osservazioni, ormai ora primordiali, di Siemens[16] nel 1864, le quali riguardavano il fatto che i condensatori soggetti ad una tensione alternata tendono a subire un riscaldamento apprezzabile. Il riscaldamento nei dielettrici venne attribuito al cosiddetto effetto di assorbimento di corrente, a lungo studiato da Hess[17], Rowland[18], Hopkinson[19] e Tank[20]. Il risultato di questi studi portò alla conclusione che la perdita dielettrica osservata è una diretta conseguenza della perdita di energia legata ad una componente di corrente nel dielettrico, la quale nasce da un ritardo del vettore di corrente rispetto a quello della tensione applicata.

Wagner[21] estese il modello dell'assorbimento della teoria di Maxwell[22] derivando le espressioni delle permittività immaginarie e reali in funzione della frequenza per un condensatore a doppio strato.

Indipendentemente, Pellat[23] derivò delle espressioni equivalenti basate sull'assunzione che l'applicazione di un campo elettrico sul dielettrico determina che lo spostamento dielettrico assuma istantaneamente un valore finito, e successivamente cresce con dipendenza logaritmica sino ad un valore limite. Questo concetto è in accordo con l'approccio corrente tale per cui la polarizzazione atomica ed elettronica raggiungono i valori finali istantaneamente seguendo l'applicazione del campo, e in cui, solamente la polarizzazione dovuta ai dipoli permanenti è in ritardo rispetto al campo applicato. Le equazioni di Pellat sono essenzialmente della stessa forma delle equazioni di Debye; per questa ragione, le equazioni per la permittività complessa in funzione della frequenza sono talvolta chiamate anche equazioni di Pellat-Debye.

4.1.1 Definizione della costante dielettrica complessa, fattore di dissipazione e perdita di energia in un dielettrico

Al di sotto di valori sufficientemente bassi di un campo elettrico alternato il comportamento di un liquido dielettrico sarà subordinato alla frequenza del campo

applicato, alla temperatura e alla sua struttura molecolare. Se il liquido si comporta in maniera quasi perfetta, quindi senza che si verifichi alcuna differenza di fase rilevabile tra il gradiente di tensione ed i vettori di spostamento, \overline{D} ed \overline{E} , conseguentemente, il rapporto $\frac{\overline{D}}{\overline{E}}$ sarà definito da una costante uguale al valore reale della costante dielettrica, ε' . Alternativamente, una perdita dielettrica di valore finito nel liquido dielettrico condurrà ad una differenza dell'*angolo di fase*, δ , fra i vettori \overline{E} e \overline{D} , e di conseguenza la permittività sarà divenuta una quantità complessa. Indicando con E_o e D_o le ampiezze dei vettori \overline{E} e \overline{D} , si può scrivere:

$$D_o \exp[j(\omega t - \delta)] = \varepsilon^* E_o \exp[j(\omega t)] \quad (4.1)$$

dove ε^* indica il valore complesso della permittività o la costante dielettrica definita da:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (4.2)$$

ε'' è la parte immaginaria della costante dielettrica ed è comunemente denominata *fattore di perdita* del liquido dielettrico. Poiché $\exp[j\delta] = \cos \omega t + j \sin \omega t$, segue che:

$$\varepsilon' = \frac{D_o}{E_o} \cos \delta \quad (4.3)$$

ed

$$\varepsilon'' = \frac{D_o}{E_o} \sin \delta \quad (4.4)$$

dalle quali si definisce il *fattore di dissipazione*, $\tan \delta$, seguente:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (4.5)$$

La *perdita di energia*, W , nei materiali dielettrici può essere espressa come:

$$W = \frac{\omega}{2\pi} \int_0^{2\pi/\omega} \overline{J}^* \overline{E} dt \quad (4.6)$$

dove \overline{J} è il vettore densità di corrente. Dal momento che per un campo variabile periodicamente \overline{E} pari ad $\overline{E}_o \cos \omega t$ e $\overline{D} = \overline{D}_o \cos(\omega t - \delta)$ o

$$\overline{D} = \overline{D}_o \cos(\omega t) \cos \delta + \overline{D}_o \sin(\omega t) \sin \delta \quad (4.7)$$

sostituendo i vettori \overline{E} e \overline{D} nell'equazione (4.6), risulta:

$$W = \frac{\omega}{8\pi} \overline{D}_0 \overline{E}_0 \sin\delta \quad (4.8)$$

Evidentemente, se la fase o angolo di perdita δ è nullo, anche la perdita di energia W nel dielettrico si riduce a zero. Inoltre, è possibile esprimere tale perdita di energia in funzione del fattore di perdita ε'' come:

$$W = \frac{\omega E_0^2}{8\pi} \varepsilon'' \quad (4.9)$$

4.1.2 Circuito equivalente di un dielettrico e diagramma vettoriale

Nella comune pratica dell'ingegneria elettrica, ci si riferisce frequentemente ai fattori di capacità e dissipazione dei sistemi isolanti usati nei condensatori, cavi o trasformatori. In queste applicazioni può essere utile trattare coi dielettrici mediante circuiti equivalenti; si utilizza quindi un elemento resistivo per rappresentare le perdite del dielettrico, mentre si impiega un condensatore ideale per lo spostamento dielettrico. Possono essere arrangiate varie combinazioni di resistenze e condensatori in modo da esprimere correttamente il comportamento di un materiale dielettrico sottoposto ad un ampio regime di frequenza. Tuttavia, si utilizza per convenienza il caso più generale del circuito RC parallelo, con la tacita assunzione che gli elementi resistivo e capacitivo sono appropriatamente funzioni della temperatura e della frequenza in modo che risultino le perdite osservate e le variazioni della costante dielettrica.

Nella rappresentazione del circuito equivalente parallelo si considera il dielettrico come una conduttanza disposta in parallelo ad una capacità (figura 15a). Con una tensione alternata \overline{V} applicata in parallelo al circuito, la *corrente di leakage*, \overline{I}_l , in fase con il vettore della tensione, è espressa come:

$$\overline{I}_l = G\overline{V} \quad (4.10)$$

mentre la *corrente di carica o di spostamento* vale:

$$\overline{I}_c = j\omega C\overline{V} \quad (4.11)$$

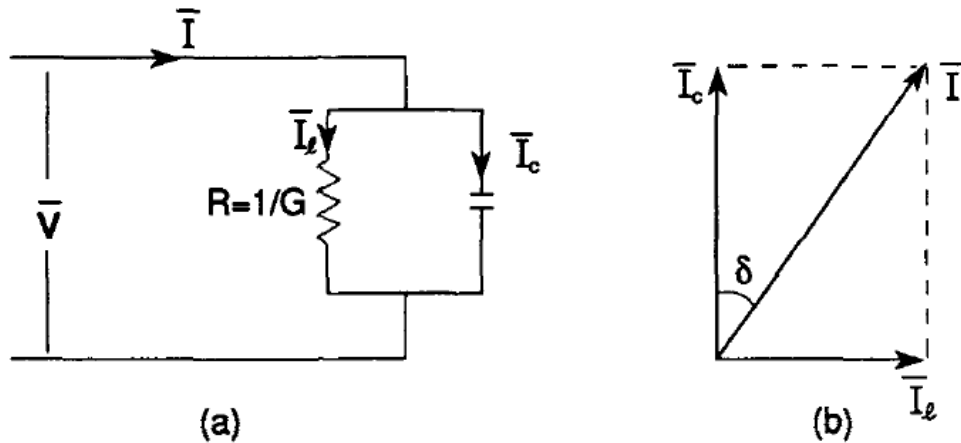


FIG. 15 – Circuito parallelo equivalente di un dielettrico (a) con il corrispondente diagramma vettoriale (b).

La corrente totale \bar{I} è data dalla somma vettoriale di queste due componenti, perciò:

$$\bar{I} = (G + j\omega C)\bar{V} \quad (4.12)$$

Indicando con C_0 la capacità nel vuoto di un condensatore a facce piane e parallele, le correnti possono essere espresse alternativamente come:

$$\bar{I}_c = j\omega\varepsilon' C_0 \bar{V} \quad (4.13)$$

e

$$\bar{I}_l = \omega\varepsilon'' C_0 \bar{V} \quad (4.14)$$

La corrente totale risulta pertanto:

$$\bar{I} = (\omega\varepsilon'' + j\omega\varepsilon') C_0 \bar{V} \quad (4.15)$$

Se si assume inoltre che il dielettrico sia contenuto entro due superfici piane parallele di area A e poste ad una distanza d , in modo tale che il campo elettrico sia $\bar{E} = \frac{\bar{V}}{d}$ e la capacità nel vuoto valga $C_0 = \frac{A\varepsilon_0}{d}$ (con ε_0 permittività nel vuoto e pari ad 1 ESU), allora il vettore densità di corrente vale:

$$\bar{J} = \bar{J}_l + \bar{J}_c = (\omega\varepsilon'' + j\omega\varepsilon')\bar{E} \quad (4.16)$$

con \bar{J}_l che indica la componente di perdita, e \bar{J}_c la componente di carica, le quali hanno la stessa relazione di fase delle rispettive correnti rappresentate in figura 15b.

Dal diagramma vettoriale, il fattore di dissipazione vale:

$$\tan\delta = \frac{\bar{J}_l}{J_c} = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{1}{\omega RC} \quad (4.17)$$

dove ω è la pulsazione angolare espressa in radianti, e R e C sono rispettivamente la resistenza e la capacità parallelo del dielettrico. Utilizzando l'equazione (4.17) nei casi pratici occorre tenere a mente che R non è semplicemente uguale alla resistenza di isolamento misurata in corrente continua, ma rappresenta la resistenza dell'isolamento in corrente alternata ad una data frequenza radiale ω , ed è normalmente determinata dalla misura del $\tan\delta$ e di C alla frequenza $f = \frac{1}{2\pi\omega}$, misurata in Hertz.

La *conducibilità* σ di un dielettrico è definita dal rapporto fra la densità di corrente di leakage \bar{J}_l ed il gradiente di campo elettrico \bar{E} ,

$$\sigma = \frac{\bar{J}_l}{\bar{E}} \quad (4.18)$$

Quindi, per l'equazione (4.16) si ha:

$$\sigma = \omega\varepsilon'' \quad (4.19)$$

e di conseguenza:

$$\tan\delta = \frac{\sigma}{\omega\varepsilon'} \quad (4.20)$$

dove σ è la conducibilità in corrente alternata non solo legata alle perdite per orientamento dipolare, ma anche alla migrazione dei portatori di carica (ioni ed elettroni) sotto l'effetto di un campo elettrico applicato \bar{E} .

4.2 APPROCCIO FENOMENOLOGICO

Per descrivere la maniera con cui la perdita di energia in un materiale dielettrico varia con la frequenza, si deve determinare la dipendenza della permittività complessa dalla frequenza del campo alternato applicato. Quando viene applicato improvvisamente sul dielettrico un campo in condizioni di corrente continua, \overline{E} , il dielettrico, quasi istantaneamente, o in un intervallo di tempo molto breve, acquisisce un valore finito di polarizzazione. Tale valore è raggiunto quasi istantaneamente proprio perché esso è governato essenzialmente dai meccanismi di polarizzazione atomica ed elettronica. Qui, il valore limite della costante dielettrica reale, ϵ' , è definito dal valore della *costante dielettrica ad alta frequenza*, ϵ_∞ , che dipende appunto dalle polarizzabilità atomiche ed elettroniche. Quindi lo spostamento dielettrico risultante ad alta frequenza vale $\overline{D} = \epsilon_\infty \overline{E}$. In accordo con l'equazione (2.6) si può procedere a definire la *polarizzazione istantanea risultante, o ad alta frequenza*, \overline{P}_∞ :

$$\overline{P}_\infty = [\epsilon_\infty - 1]\overline{E} \quad (4.21)$$

4.2.1 Equazioni di Pellat – Debye

I processi più lenti, che includono l'orientazione del dipolo permanente e la migrazione di portatori di carica liberi, danno luogo al fenomeno di polarizzazione che raggiungerà il proprio valore di saturazione in modo apprezzabilmente più graduale a causa di alcuni effetti fra i quali l'inerzia dei dipoli ed i tempi di transito finiti dei portatori mobili di carica coinvolti.

Il vettore di spostamento \overline{D} , vulnerabile a tali processi, sarà anch'esso influenzato dai contributi di polarizzazione atomica ed elettronica, e sarà dato dal prodotto $\epsilon_s \overline{E}$; ϵ_s è il valore statico della costante dielettrica reale, ϵ' . La polarizzazione totale del dielettrico come determinata dal dipolo permanente e da qualsiasi contributo di carica mobile più le componenti di polarizzazione atomica ed elettronica sarà quella fornita dall'equazione (2.6), cioè $\overline{P} = (\epsilon_s - 1)\overline{E}$.

La figura 16 mostra la curva ideale polarizzazione-tempo, dove P_s è il valore di saturazione raggiunto della polarizzazione che può risultare dall'orientazione dei dipoli permanenti o dai movimenti dei portatori di carica liberi. Dipendendo dalla temperatura e dalla struttura chimica e fisica del dielettrico, il valore di saturazione finale P_s può essere raggiunto in un intervallo di tempo variabile dai secondi fino a diversi giorni o addirittura oltre. Se si indica con $P(t)$ la porzione di P_s dipendente dal

tempo, allora l'equazione della curva può essere rappresentata da una forma tipicamente caratteristica di un condensatore di carica come:

$$P(t) = P_s \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \right] \quad (4.22)$$

dove τ è la *costante di tempo del processo di carica*, ossia, è una misura del tempo di ritardo riferita quindi alla relazione temporale nel processo di polarizzazione.

Risolviendo per $\exp(-t/\tau)$ si ottiene:

$$\exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) = \frac{P_s - P(t)}{P_s} \quad (4.23)$$

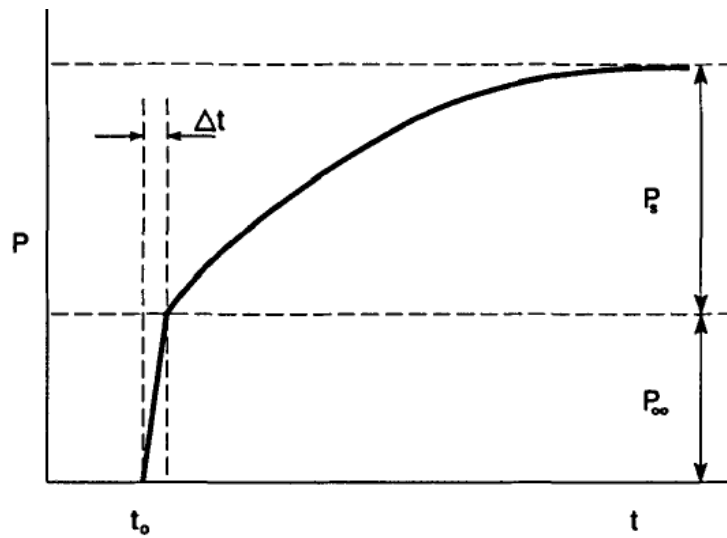


FIG. 16 – Caratteristica della polarizzazione in funzione del tempo per un materiale dielettrico.

La differenziazione dell'equazione (4.22) e la sostituzione del risultato nell'equazione (4.23) da:

$$\frac{dP(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [P_s(t) - P(t)] \quad (4.24)$$

Nella precedente equazione P_s è sostituito da $P_s(t)$ che designa il valore di saturazione di P_s che si otterrebbe con un campo alternato, $E(t)$, il cui valore istantaneo è uguale a quello del campo statico che origina P_s .

Poiché la polarizzazione totale del dielettrico, \bar{P} , come definita nell'equazione (2.6), è uguale allo stesso valore di \bar{P}_∞ , definito nell'equazione (4.21), si ha che:

$$\bar{P}_s = [\varepsilon_s - \varepsilon_\infty] \bar{E} \quad (4.25)$$

e alternativamente, in notazione complessa:

$$P_s^* = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 \exp(j\omega t) \quad (4.26)$$

Sostituendo quest'ultima nell'equazione (4.24) si ottiene l'equazione differenziale:

$$\frac{dP^*(t)}{dt} = \frac{1}{\tau} [(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)E_0 \exp(j\omega t) - P^*(t)] \quad (4.27)$$

la cui soluzione è della forma:

$$P^*(t) = \left[\frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \right] E_0 \exp(j\omega t) \quad (4.28)$$

Poiché in notazione complessa è possibile scrivere che:

$$D^* = E^* + [P_\infty^* + P^*(t)] \quad (4.29)$$

La sostituzione dei rispettivi valori porta alle *equazioni di Pellat-Debye*, che esprimono i valori reali ed immaginari della costante dielettrica in funzione della pulsazione angolare ω e del tempo di rilassamento τ del processo di perdita dielettrica

$$\varepsilon' = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.30)$$

e

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.31)$$

Queste equazioni sono simili nella forma a quelle antecedenti di *Maxwell-Wagner*, che vennero sviluppate da Wagner sulle basi teoriche di Maxwell ed applicate ad un sistema di condensatori multistrato.

Esaminando l'equazione (4.31) si ottiene che, quando ε'' è rappresentato in funzione della pulsazione angolare, si ottiene un massimo per $\omega = 1/\tau$ o $f = 1/2\pi\omega$, con f frequenza in Hertz del campo applicato. A questa frequenza, il massimo valore di ε'' diventa uguale a:

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2} \quad (4.32)$$

e ε' assume il valore:

$$\varepsilon' = \frac{(\varepsilon_s + \varepsilon_\infty)}{2} \quad (4.33)$$

Le curve simmetriche di ε' ed ε'' in funzione di $\log \omega$ sono rappresentate in figura 17.

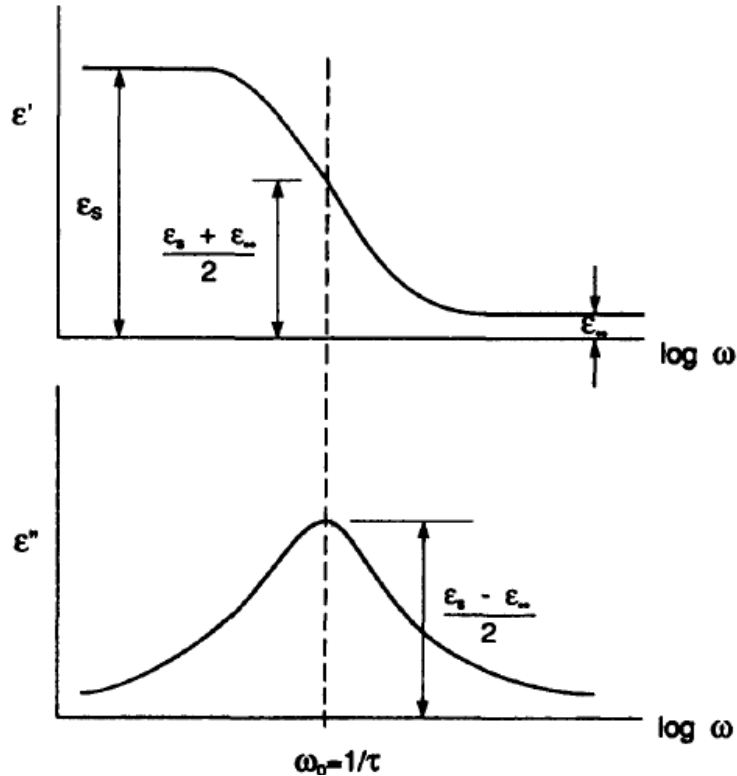


FIG. 17 – Curve di ε' e di ε'' in funzione di ω su scala logaritmica in accordo con le equazioni di Pellat – Debye.

4.2.2 Legame fra la perdita dielettrica ed il fattore di dissipazione, diagrammi di Cole - Cole

Nella pratica, la perdita dielettrica nei campioni è misurata in funzione del $\tan \delta$, piuttosto che in funzione del fattore di perdita ε'' . Dalle equazioni (4.30) e (4.31) segue che:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2} \quad (4.34)$$

con un massimo del $\tan \delta$, quando $\frac{\partial \tan \delta}{\partial \omega} = 0$, alla frequenza

$$\omega = \frac{1}{\tau} \left(\frac{\varepsilon_s}{\varepsilon_\infty} \right)^{1/2} \quad (4.35)$$

Pertanto:

$$\tan\delta = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)}{2(\varepsilon_s \varepsilon_\infty)^{1/2}} \quad (4.36)$$

Risulta evidente che il valore massimo del $\tan\delta$ non coincide col massimo di ε'' . La quantità dello spostamento del $\tan\delta$ verso le frequenze più alte dipende dal grado di polarità del materiale dielettrico, cioè dalla differenza $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$. Nei materiali isolanti di più comune pratica questa differenza è relativamente piccola, con la conseguenza che lo spostamento risultante del $\tan\delta$ sui picchi è altresì relativamente ridotto.

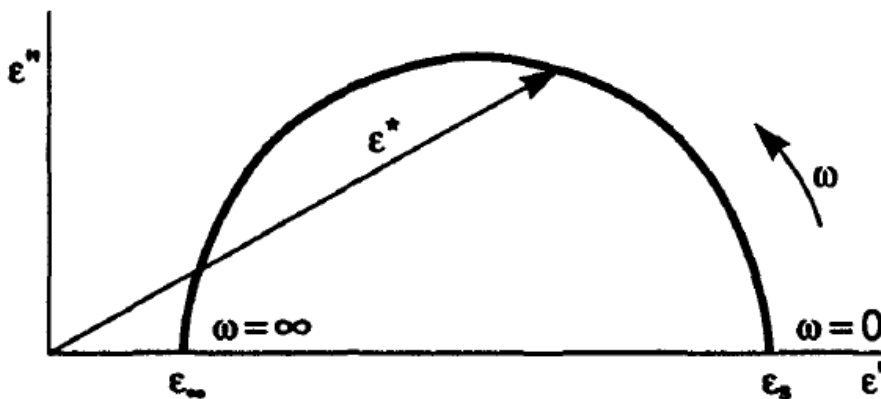


FIG. 18 – Grafico ideale di Cole – Cole.

Un metodo alternativo per rappresentare ε' e ε'' è quello di riportare ogni valore di ε' ed ε'' misurati ad una particolare frequenza ω . I grafici risultanti approssimano ad archi circolari e sono comunemente chiamati grafici di Cole-Cole[24]. Per un caso ideale, se la frequenza ω passa da un valore nullo ad un valore infinito, risulta sul piano complesso un grafico perfettamente semicircolare, come rappresentato in figura 18. Al limite di confine per $\omega = 0$, ε' vale ε_∞ ed ε'' vale 0; per $\omega = \infty$, invece, $\varepsilon' = \varepsilon_\infty$, mentre ε'' è ancora nullo. Il centro del semicerchio è collocato nel punto $\frac{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty}{2}$, ed il vettore disegnato dall'origine ad ogni punto del luogo di punti del semicerchio definisce il vettore di permittività complessa $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$.

4.3 TEORIE MOLECOLARI

Nella precedente sezione è stata descritta la risposta dielettrica ad un campo elettrico alternato applicato esternamente fenomenologicamente in termini dei valori determinati esternamente della costante dielettrica reale ed immaginaria. Un approccio molto più basilare è quello di definire il comportamento del materiale in funzione della struttura molecolare.

4.3.1 Polarizzazione molare complessa

Si può introdurre la polarizzazione molare complessa, che nasce dalla condizione in corrente alternata, come:

$$[P^*] = \frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} \left(\frac{M}{d} \right) \quad (4.37)$$

Poiché nella rotazione complessa

$$P^* = P_\infty^* + P^*(t) \quad (4.38)$$

e in accordo con la rivisitata forma dell'equazione (4.29), la (4.38) diventa:

$$P^* = (\varepsilon_s - 1)E^* + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + j\omega\tau)} E^* \quad (4.39)$$

L'equazione (4.38) pertanto può essere riscritta nella forma seguente:

$$[P^*] = [P_\infty] + \frac{[P] - [P_\infty]}{1 + j\omega\tau^*} \quad (4.40)$$

o alternativamente come:

$$\frac{\varepsilon^* - 1}{\varepsilon^* + 2} = \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_\infty + 2} + \left[\frac{\varepsilon_s - 1}{\varepsilon_s + 2} - \frac{\varepsilon_\infty - 1}{\varepsilon_s + 2} \right] \left(\frac{1}{1 + j\omega\tau^*} \right) \quad (4.41)$$

dove il tempo di rilassamento τ^* ora si riferisce al valore intrinseco. Risolvendo rispetto alla permittività complessa ε^* , si trova che:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau^* \left(\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \right)} \quad (4.42)$$

Poiché la permittività complessa è data da $\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon''$, allora:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau} \quad (4.43)$$

Confrontando le ultime due equazioni si ottiene che il tempo di rilassamento intrinseco τ^* è legato al tempo di rilassamento τ secondo la relazione:

$$\tau = \tau^* \left(\frac{\varepsilon_s + 2}{\varepsilon_\infty + 2} \right) \quad (4.44)$$

4.3.2 Processo di rilassamento di un dipolo sferico rotante e confronto di vari modelli teorici

Il concetto di tempo di rilassamento intrinseco è principalmente utile quando la polarizzazione molare può essere espressa in termini di quantità molecolari delle polarizzabilità atomiche ed elettroniche e di momento di dipolo permanente. È infatti implicita nell'equazione (4.40) la relazione:

$$[P^*] = \frac{1}{3} N_A \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3 kT} \frac{1}{1 + j\omega\tau^*} \right] \quad (4.45)$$

Debye

Nel modello molecolare di Debye per il rilassamento di dipolo nei liquidi l'equazione (4.45) costituisce la base di fondo della relazione tra il tempo di rilassamento intrinseco τ^* e la viscosità del mezzo liquido. Dal momento che Debye considerò molecole sferiche di raggio r rotanti in un liquido continuo di viscosità η , il tempo di rilassamento intrinseco τ^* venne trovato stabilendo il modo con cui la funzione di distribuzione $G(\tau^*)$ di un dipolo sferico cambia per via di una brusca applicazione o rimozione di un campo elettrico.

Considerando un sistema di N dipoli, entro l'angolo solido fra θ e $(\theta + d\theta)$ in un qualsiasi istante nella direzione del campo elettrico applicato E_r , il numero di dipoli dN vale:

$$dN = \frac{G(\tau^*) N \sin\theta d\theta}{2} \quad (4.46)$$

dove la funzione di distribuzione $G(\tau^*)$, definita in accordo con la statistica di Boltzmann, è data da:

$$G(\tau^*) = A \exp \left[\frac{\mu E_r \cos\theta}{kT} \right] \quad (4.47)$$

dove A è una costante, e k è la costante di Boltzmann (1.38×10^{-23} J/K).

Espandendo l'equazione (4.47) e trascurando gli effetti di saturazione si ottiene:

$$G(\tau^*) = A \left[1 + \frac{\mu E_r \cos \theta}{kT} \right] \quad (4.48)$$

Si noti che se il campo direzionale è nullo allora $G(\tau^*)$ risulta uguale ad A . Va inoltre osservato che la derivata $\frac{d\theta}{dt}$ rappresenta la velocità angolare di orientamento di dipolo dovuta all'applicazione di una coppia dovuta al campo elettrico imposto:

$$T = \xi \frac{d\theta}{dt} \quad (4.49)$$

dove ξ è la costante di proporzionalità d'attrito, la cui intensità è subordinata alla forma del dipolo molecolare ed alla sua interazione con le circostanti molecole del liquido. In un mezzo liquido di viscosità η , la costante d'attrito ξ per una molecola sferica rotante di raggio r è data dalla *legge di Stokes* come:

$$\xi = 8\pi\eta r^3 \quad (4.50)$$

Debye calcolò la funzione di distribuzione $G(\tau^*)$ ad un generico tempo t dopo la rimozione del campo e trovò che:

$$G(\tau^*) = A \left[1 + \frac{\mu E_r}{kT} \exp\left(-\frac{2kTt}{\xi}\right) \right] \quad (4.51)$$

In termini della statistica di Boltzmann, la componente media del vettore dipolo nella direzione originale del campo ad un tempo t è data da:

$$\langle \mu_t \rangle = \frac{\left[\int_0^\pi G(\tau^*) \mu \cos \theta \left(\frac{1}{2} N \sin \theta \right) d\theta \right]}{\left[\int_0^\pi G(\tau^*) \left(\frac{1}{2} N \sin \theta \right) d\theta \right]} \quad (4.52)$$

La sostituzione dell'equazione (4.51) nell'equazione (4.52) fornisce:

$$\langle \mu_t \rangle = \frac{\mu^2 E_r}{3 kT} \exp\left[-\frac{2kTt}{\xi}\right] \quad (4.53)$$

Dal termine esponenziale nell'equazione precedente risulta evidente che il processo di rilassamento di un dipolo sferico rotante in un mezzo continuo viscoso può essere descritto da una costante di tempo data dal valore intrinseco del tempo di rilassamento:

$$\tau^* = \frac{\xi}{2 kT} \quad (4.54)$$

o alternativamente:

$$\tau^* = \frac{4\pi\eta r^3}{kT} \quad (4.55)$$

La rimozione improvvisa del campo direzionale $\overline{E_r}$ determina un decadimento esponenziale dello stato ordinato dei dipoli sferici allineati come descritto dal moto Browniano a causa dell'agitazione termica. L'ultima equazione dimostra che i dipoli molecolari più grandi sono caratterizzati da un tempo di rilassamento più lungo, mentre ogni incremento di temperatura porta ad una riduzione dello stesso. Pertanto, il parametro di viscosità gioca necessariamente un ruolo fondamentale nella determinazione del comportamento degli isolanti liquidi: oli isolanti ad elevata viscosità tenderanno a mostrare perdite di dipolo a frequenze considerabilmente basse.

Daniel

Il modello di Debye rappresenta una netta semplificazione dello stato delle cose in quanto non fornisce un modello molecolare vero e proprio a causa del termine di viscosità macroscopica, η . Tale modello venne reso più preciso da Daniel[25], in quanto mentre la viscosità di taglio η è determinata macroscopicamente, l'attrito che si verifica entro il liquido stesso richiede un termine specifico di viscosità che deriva da una misura diretta dell'attrito fra il dipolo sferico rotante e le molecole ad esso adiacenti nel liquido. Tuttavia, nella pratica questo tipo di misurazione non è ottenibile.

Fischer

Per le molecole a forma di ellissoide l'equazione (4.55) venne modificata da Fischer[26] risultando:

$$\tau^* = \frac{4\pi\eta abc f^*}{kT} \quad (4.56)$$

dove f^* è una funzione dei rapporti assiali mentre a , b e c rappresentano gli assi del dipolo a forma di ellissoide. Sebbene questa equazione possa portare a risultati ragionevoli, essa richiede la conoscenza dei valori parametrici dell'ellissoide. Nella

pratica è auspicabile procedere in direzione opposta cercando una stima delle dimensioni molecolari del dipolo responsabili del processo di rilassamento osservato.

Hill

Poiché la viscosità delle molecole solubili o di dipolo è normalmente differente da quella del solvente, sono stati fatti diversi tentativi per tenere conto di questa considerazione. Hill[27] definì una viscosità mutua η_{12} tra due liquidi miscibili aventi viscosità macroscopiche rispettivamente pari a η_1 ed η_2 in funzione delle quali il tempo di rilassamento vale:

$$\tau = \left[\frac{I_{21}I_1}{I_{21} + I_1} \right] \left[\frac{m_1m_2}{m_1 + m_2} \right] \frac{3\eta_{12}d_{12}}{kT} \quad (4.57)$$

La viscosità mutua è una funzione delle masse molecolari dei rispettivi liquidi, delle loro proprie frequenze di vibrazione ν_1 e ν_2 , della distanza media d_{12} che separa le molecole polari e di solvente e di una costante di proporzionalità K che a sua volta dipende dalle caratteristiche di trasferimento di moto tra le molecole polari e di solvente; I_{21} e I_1 rappresentano i momenti d'inerzia delle molecole solubili rispetto alle polari, ed i momenti d'inerzia rispetto a loro stesse rispettivamente.

Mentre le trattazioni di Fisher ed Hill delucidano abbastanza efficacemente l'inammissibilità del concetto di viscosità macroscopica per l'orientazione di un dipolo a livello microscopico o molecolare, è altresì evidente che il tutto può essere applicato ai soli liquidi dielettrici semplici aventi una struttura molecolare ben nota.

Le applicazioni ai liquidi di più pratico utilizzo costituiti da un grande insieme di dimensioni e forme molecolari, incombono inevitabilmente in diverse difficoltà. Pertanto, nonostante i vari miglioramenti teorici sul modello originario di Debye consistente in un dipolo sferico rotante in un continuum di viscosità macroscopica η , esso rimane forse ancora l'unico valido ed in grado di fornire informazioni pratiche se applicato a liquidi isolanti con strutture molecolari complesse e poco definite.

4.3.3 Il modello alternativo di Eyring e Bauer

Un modello alternativo quasi-molecolare, introdotto per spiegare la dipendenza del tempo di rilassamento dalla temperatura, senza l'introduzione della viscosità macroscopica η è quello di Eyring[28] e Bauer[29]. In accordo con questo modello, il

dipolo molecolare può essere considerato avere due o più posizioni di equilibrio: perciò, per superare la barriera di potenziale fra due posizioni di equilibrio, il dipolo deve acquisire energia sufficiente. Si ottiene la dipendenza del tempo di rilassamento dalla temperatura perché i dipoli molecolari vibrano attorno alle loro posizioni di equilibrio a causa del flusso termico di energia che consente di oltrepassare le barriere energetiche tra le posizioni di equilibrio stesse. Il tasso di questi salti discreti, o rotazioni, sarà uguale a:

$$\kappa_o = \frac{kT}{h} \exp \left[-\frac{\Delta F}{RT} \right] \quad (4.58)$$

κ_o è numericamente uguale al valore medio del numero di salti fatti dal dipolo per unità di tempo; h è la costante di Planck, R è la costante dei gas, mentre ΔF è l'energia libera di rilassamento di dipolo. Il tempo di rilassamento intrinseco del processo di orientamento del dipolo è quindi espresso come $\tau^* = \frac{1}{\kappa_o}$ o, in termini dell'equazione (4.58):

$$\tau^* = \left(\frac{h}{kT} \right) \exp \left[\frac{\Delta F}{RT} \right] \quad (4.59)$$

Poiché $\Delta F = \Delta H - T\Delta S$ (4.60):

$$\tau^* = \left(\frac{h}{kT} \right) \exp \left[\frac{\Delta H}{RT} \right] \exp \left[-\frac{\Delta S}{R} \right] \quad (4.61)$$

o più comunemente:

$$\tau^* = \left(\frac{h}{kT} \right) \exp \left[\frac{\Delta H}{kT} \right] \exp \left[-\frac{\Delta S}{k} \right] \quad (4.62)$$

dove ΔH è l'energia di attivazione di orientazione di dipolo, mentre ΔS è l'entropia di attivazione.

Poiché nella pratica il più degli isolanti liquidi può essere considerato come una soluzione diluita di molecole polari, il tempo di rilassamento intrinseco τ^* non differisce sostanzialmente dal valore macroscopico τ , e pertanto quest'ultimo viene sostituito spesso con τ^* nelle misurazioni dielettriche. Inoltre, poiché le misure di ϵ' e del $\tan\delta$ sono registrate in funzione della frequenza, è più opportuno usare il valore della frequenza f_m in corrispondenza della quale si ha il massimo valore di $\tan\delta$ al posto di τ .

Quindi, poiché $f_m = 1/2\pi\tau$, l'equazione (4.62) diventa:

$$f_m = f_o \exp\left[-\frac{\Delta H}{kT}\right] \quad (4.63)$$

dove $f_o = \frac{kT}{2\pi h} \exp\left[\frac{\Delta S}{k}\right]$ (4.64) e l'energia di attivazione dell'orientamento di dipolo ΔH può essere determinata sia in termini dell'equazione (4.61) che (4.63).

Mediante logaritmo naturale si ottiene che:

$$\ln(\tau T) = \ln\left(\frac{h}{k}\right) - \frac{\Delta S}{k} + \frac{\Delta H}{k} \left[\frac{1}{T}\right] \quad (4.65)$$

Dalla natura di questa equazione appare che il processo di perdita di dipolo descritto da un singolo valore di ΔH si manifesterà come una linea retta fra $\ln(\tau T)$ e $\frac{1}{T}$, dalla cui pendenza si potrà ricavare il valore dell'energia di attivazione ΔH .

Alternativamente, la stessa informazione può essere ottenuta mediante logaritmo naturale in entrambi i membri dell'equazione (4.63):

$$\ln\left[\frac{f_m}{T}\right] = \ln\left(\frac{k}{h}\right) - \ln 2\pi + \frac{\Delta S}{k} - \frac{\Delta H}{k} \left[\frac{1}{T}\right] \quad (4.66)$$

ΔH in questo caso si ottiene dalla pendenza della caratteristica di $\ln\left[\frac{f_m}{T}\right]$ in funzione di $\frac{1}{T}$.

Applicazione del modello di Eyring - Bauer

Considerando un numero di oli minerali, le proprietà dei quali sono descritte in tabella 1, è possibile osservare l'applicabilità di questa equazione. La figura 19 riporta la caratteristica di $\ln\left[\frac{f_m}{T}\right]$ in funzione di $\frac{1}{T}$ ottenuta da Bartnikas[30] con quattro oli isolanti diversi. L'andamento delle quattro caratteristiche è simile nella forma e lo spostamento di ognuna rispetto alle altre è indicativo della differenza del valore di viscosità. Le caratteristiche quasi coincidenti degli oli A e B derivano dal loro quasi identico valore di viscosità. La curvatura percepibile mostrata dai quattro oli dimostra che l'energia di attivazione dell'orientazione del dipolo non può essere descritta da una singola energia di attivazione, ΔH ; infatti, sia l'energia di attivazione $\Delta H(T)$ che l'entropia $\Delta S(T)$ dell'orientazione di dipolo, sono funzioni della temperatura.

Sono stati poi determinati graficamente un numero di valori tangenziali di $\Delta H(T)$ e stimati i corrispondenti valori $\Delta S(T)$ dalle intercette per $\frac{1}{T} \rightarrow 0$.

L'equazione (4.60) venne sviluppata per verificare questi valori, rispettando il ΔF calcolato, utilizzando l'equazione:

$$f_m = \frac{kT}{2\pi h} \exp\left[-\frac{\Delta F}{kT}\right] \quad (4.67)$$

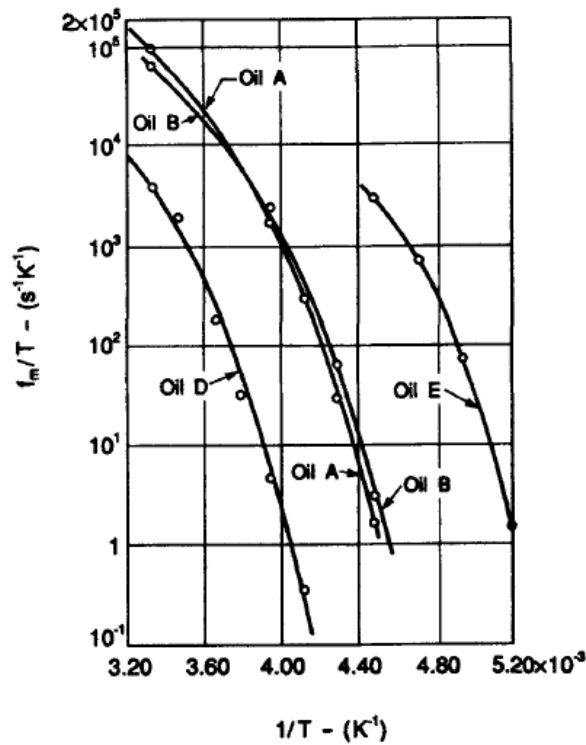


FIG. 19 – Variazione di f_m/T con $1/T$ per un certo numero di oli minerali isolanti per cavi con moderato contenuto aromatico.

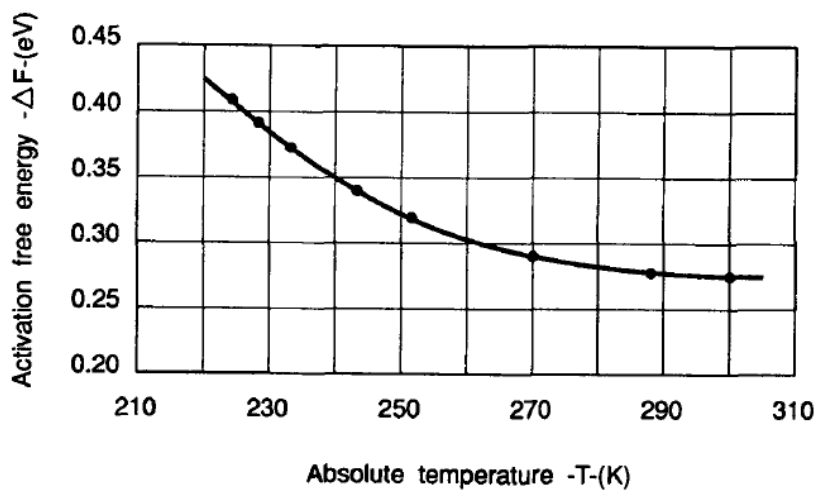


FIG. 20 – Energia libera di attivazione di orientazione di dipolo in funzione della temperatura assoluta di un olio minerale A ad elevato contenuto aromatico.

La figura 20 rappresenta un tipico grafico di ΔF in funzione della temperatura.

La diminuzione monotona di ΔF è in tal modo indicativa di cambiamenti nel meccanismo di orientazione del dipolo con la temperatura.

In tabella 3 è presente una comparazione dei valori calcolati di ΔF e di quelli determinati in funzione di $\Delta H(T)$ e $\Delta S(T)$ come trovato graficamente dalla figura 19; si osserva un ragionevolmente buon accordo fra i valori determinati sperimentalmente di ΔF e quelli calcolati. I valori di $\Delta H(T)$ e di $\Delta S(T)$ forniscono alcune informazioni utili circa la natura dell'orientazione del dipolo molecolare negli oli elettrici testati. I valori finiti delle apparenti entropie di attivazione, $\Delta S(T)$, dalla tabella 3, suggeriscono che le molecole in prossimità della molecola di dipolo devono subire alcuni riordinamenti prima che la rotazione di dipolo abbia luogo. Ciò è in accordo con le osservazioni di Jackson[31] e Frank[32] sui bifenili clorurati, per i quali sostanzialmente vengono trovate entropie più elevate per caratterizzare il processo di orientazione dei dipoli nei fluidi più polari.

Per il caso di oli minerali infatti, il fatto che $\Delta S(T)$ incrementi rapidamente con la temperatura in diminuzione indica che sempre più molecole adiacenti devono riorganizzarsi prima dell'orientamento di dipolo a temperature più basse, cioè a densità più elevate dove avviene il maggior imballaggio delle molecole. L'incremento dell'entropia di attivazione è accompagnato inoltre da pronunciati incrementi dell'energia di attivazione, $\Delta H(T)$ che diminuisce con la temperatura.

La figura 21 rappresenta la variazione dell'energia di attivazione, $\Delta H(T)$, in funzione della temperatura per i quattro oli minerali. L'osservata diminuzione di $\Delta H(T)$ con T per tutti gli oli permette di dedurre con certezza un graduale cambiamento (con l'eccezione di una singola discontinuità per ogni curva) nel meccanismo di orientazione con la temperatura. Questo tipo di comportamento viene spiegato dal fatto che l'interazione molecolare negli oli diminuisce quando la viscosità scende con l'aumentare della temperatura. Di conseguenza, un numero sempre più piccolo di molecole adiacenti al dipolo rotante necessita di regolarsi prima o durante il processo di orientamento creando di fatto una barriera di energia potenziale inferiore.

La singola discontinuità in ogni curva suggerisce un brusco cambiamento nel meccanismo di orientazione in prossimità di tale discontinuità, forse a causa di un certo punto di transizione vetrosa.

Risulta lecito allora pensare che possa esistere una relazione fra le caratteristiche di $\ln \tau T$ in funzione di $1/T$ e $\ln(\frac{f_m}{T})$ in funzione ancora di $1/T$.

Tabella 3 – ΔF , $\Delta H(T)$ e $\Delta S(T)$ in funzione della temperatura per diversi oli isolanti per cavi

Oil	T, °K	Calculated ΔF , eV	$[\Delta H(T) - T\Delta S(T)]$, eV	$\Delta H(T)$, eV	$\Delta S(T)$, eV/K
A	223	0.41	0.41	1.66	0.0056
	227	0.39	0.39	1.42	0.0045
	233	0.37	0.37	1.17	0.0034
	243	0.34	0.33	0.99	0.0027
	253	0.31	0.31	0.79	0.0019
	270	0.29	0.29	0.58	0.0011
	286	0.28	0.27	0.46	0.00066
	300	0.27	0.27	0.41	0.00046
B	223	0.40	0.40	1.53	0.0051
	227	0.38	0.37	1.32	0.0042
	233	0.36	0.36	1.10	0.0032
	243	0.33	0.32	0.86	0.0022
	253	0.31	0.31	0.66	0.0014
	270	0.29	0.29	0.51	0.00081
	286	0.283	0.29	0.39	0.00035
	300	0.279	0.28	0.36	0.00025
D	243	0.48	0.49	1.59	0.0045
	253	0.44	0.44	1.32	0.0035
	263	0.42	0.35	1.10	0.0029
	273	0.39	0.38	0.95	0.00208
	288	0.356	0.354	0.66	0.00107
	300	0.352	0.351	0.51	0.00053
E	193	0.36	0.35	1.59	0.0064
	198	0.33	0.30	1.37	0.0054
	203	0.31	0.31	0.99	0.0034
	208	0.29	0.29	0.85	0.0027
	213	0.28	0.28	0.70	0.0019
	217	0.272	0.268	0.61	0.0016
	223	0.267	0.265	0.43	0.00075

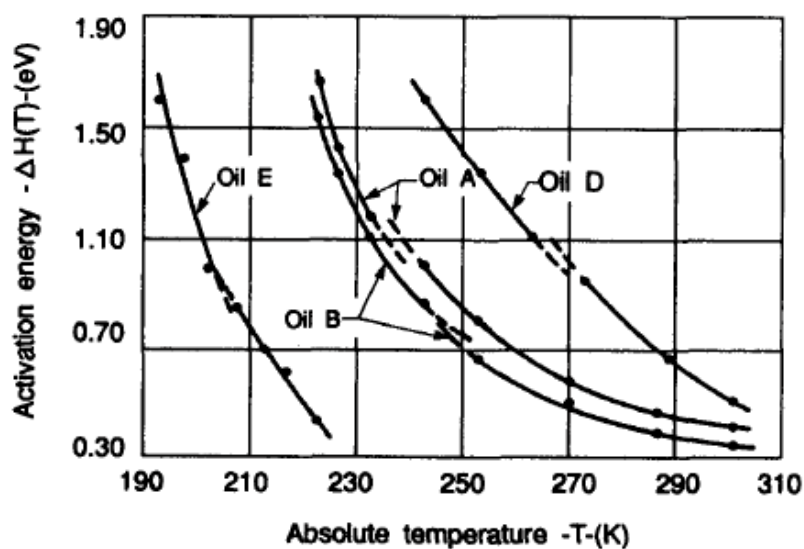


FIG. 21 – Energia di attivazione di orientazione di dipolo in funzione della temperatura per un certo numero di oli minerali.

Effetto della temperatura su frequenza e viscosità

Le figure 22 e 23 mostrano la dipendenza della frequenza f_m al massimo della perdita di dipolo e della viscosità η in funzione dell'inverso della temperatura assoluta, rispettivamente.

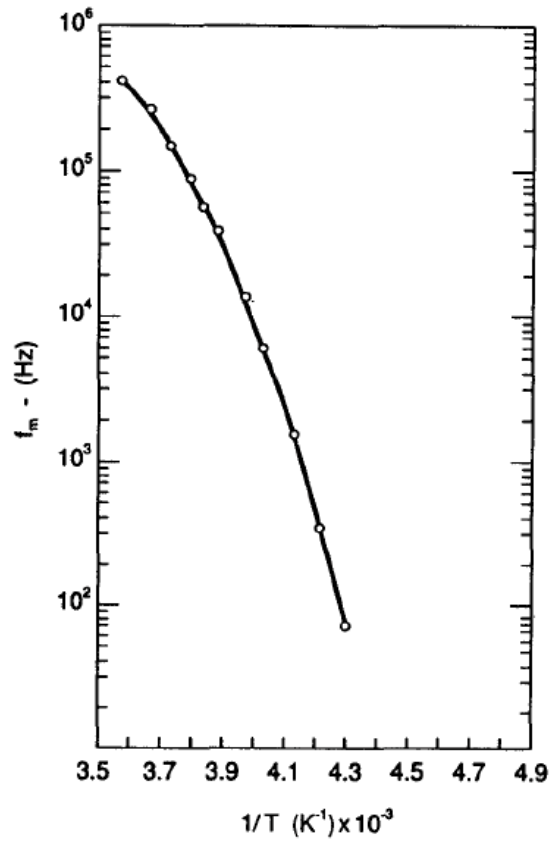


FIG. 22 – Dipendenza della frequenza al massimo della perdita di dipolo in funzione dell'inverso della temperatura assoluta.

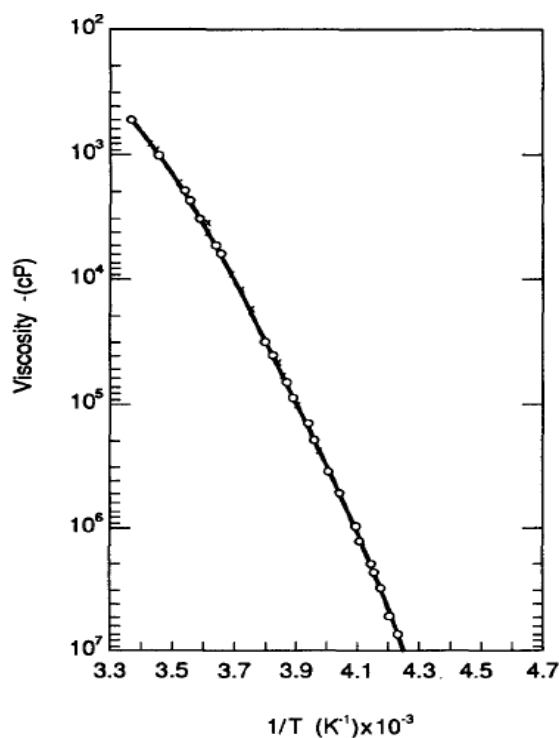


FIG. 23 – Dipendenza della viscosità dall'inverso della temperatura assoluta

Tabella 4 – Dipendenza dell'energia di attivazione di orientazione di dipolo, ΔH , e flusso viscoso $\Delta H(\eta)$, a diverse temperature

Temperature, K	$\Delta H(T)$, kcal/mol	$\Delta H(\eta)$, kcal/mol	$\frac{\Delta H(\eta)}{\Delta H(T)}$
282.0	8.7	19.0	2.19
273.0	11.8	18.6	1.58
268.0	18.4	23.0	1.25
263.0	21.9	25.3	1.15
258.5	22.4	25.6	1.15
252.0	25.2	27.9	1.10
248.5	27.7	27.2	0.98
242.5	31.6	28.8	0.91
237.0	40.5	28.1	0.70

La curvatura nei due grafici è percepibilmente differente; la tabella 4 fornisce i valori calcolati di $\Delta H(T)$ e di $\Delta H(\eta)$ con la temperatura come parametro. Come anticipato, le due energie di attivazione differiscono apprezzabilmente perché la viscosità dipende dalle forze di attrito che nascono principalmente dalle collisioni fra le molecole di solvente mentre il meccanismo di rilassamento di dipolo coinvolge in primo luogo le collisioni fra le molecole od i dipoli polari e le molecole di solvente circostanti.

Inoltre l'orientazione dei dipoli prevede solamente moto rotazionale, mentre nel caso di flusso viscoso si verificano entrambi i moti, traslazionale e rotazionale.

Sebbene generalmente gli oli minerali mostrino una caratteristica non lineare di $\ln \eta$ in funzione di $1/T$, risulta difficile riferire tale comportamento direttamente alla non linearità di $\ln(f_m/T)$ in funzione di $1/T$. Se si riportassero i valori di ΔH degli oli testati in figura 21 in un grafico con la viscosità, si osserverebbe evidentemente che tali valori aumenterebbero allo stesso modo con cui aumentano con una diminuzione di temperatura.

Volendo delineare una relazione empirica fra la forza di attrito che trattiene l'orientazione di dipolo e la barriera di energia potenziale all'orientamento, è possibile scrivere:

$$\Delta H \cong [8\pi\eta r^3]f(x) \quad (4.68)$$

Dove $f(x)$ è una funzione della configurazione di dipolo molecolare e della fluttuante interazione dell'ambiente molecolare, la quale a sua volta è funzione dello spazio e del tempo all'interno del liquido isolante. L'equazione indica che ΔH aumenterà con il crescente valore di viscosità e, con dipendenza cubica, con l'aumentare del raggio del dipolo.

I diametri calcolati di dipolo non mostrano alcun incremento sistematico con una diminuzione di temperatura, in modo tale che non si manifesti alcun effetto percepibile della viscosità di trascinamento. Solo in dipoli con diametri eccessivamente grandi si potrebbero osservare i suddetti effetti di trascinamento, dovuti alla viscosità, ma la probabilità che un significativo numero di dipoli abbia dimensioni macroscopiche negli oli isolanti è comunque bassa.

4.3.4 Il modello di Frölich

Frölich[33] sviluppò un modello di barriera per descrivere l'orientamento sia nei solidi che nei liquidi. Tale modello prevede due direzioni di equilibrio, ossia 1 e 2, per i dipoli situati nelle posizioni (+) e (-) rispettivamente, e dove Γ_{12}^+ rappresenta la probabilità al secondo di una transizione del dipolo sulla posizione (+) dalla direzione 1 alla direzione 2.

Utilizzando la stessa notazione, N_1^+ ed N_1^- indicano il numero di dipoli che puntano nella direzione 1 nelle posizioni (+) e (-) rispettivamente. Se N è il numero totale di dipoli si ha:

$$\frac{N}{2} = N_1^+ + N_2^+ = N_1^- + N_2^- \quad (4.69)$$

ed all'equilibrio, in assenza di campi esterni applicati, vale $N_1^+ = N_2^-$ e $N_1^- = N_2^+$; ciò indica anche un'uguaglianza delle probabilità di transizione. Ovvero, la probabilità di transizione dalla direzione 1 alla direzione 2 sulla posizione (+), Γ_{12}^+ , sarà uguale a quella dalla direzione 2 alla direzione 1 sulla posizione (-), Γ_{21}^- , cioè: $\Gamma_{12}^+ = \Gamma_{21}^-$. Se viene applicato un campo esterno, e subito successivamente rimosso, allora i tassi di variazione alla posizione (+) sono dati da:

$$\frac{dN_1^+}{dt} = -\frac{dN_2^+}{dt} = -N_1^+ \Gamma_{12}^+ + N_2^+ \Gamma_{21}^+ \quad (4.70)$$

o, in termini dell'equazione (4.69):

$$\frac{d}{dt}(N_1^+ - N_2^+) = -(\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{21}^+)(N_1^+ - N_2^+) + \frac{(\Gamma_{21}^+ - \Gamma_{12}^+)N}{2} \quad (4.71a)$$

Analogamente, per la posizione (-):

$$\frac{d}{dt}(N_1^- - N_2^-) = -(\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{21}^+)(N_1^- - N_2^-) - \frac{(\Gamma_{21}^+ - \Gamma_{12}^+)N}{2} \quad (4.71b)$$

Poiché

$$\Delta N = (N_1^+ - N_2^+) + (N_1^- - N_2^-) \quad (4.72)$$

Sommando le equazioni (4.71a) e (4.71b) risulta:

$$\frac{d(\Delta N)}{dt} = -(\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{21}^+) \Delta N \quad (4.73)$$

ma, dalla definizione, la polarizzazione è uguale al momento per unità di volume, cioè, $P = \mu(\Delta N)$. Perciò il termine al primo membro dell'equazione (4.73) è proporzionale alla variazione della polarizzazione quando il dielettrico si scarica dopo la rimozione del campo. Di conseguenza:

$$\Delta N \propto \exp[-(\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{21}^+)t] \quad (4.74)$$

ed il tempo di rilassamento τ vale:

$$\tau = \frac{1}{(\Gamma_{12}^+ + \Gamma_{21}^+)} \quad (4.75)$$

Il modello della barriera di Frölich approssima in generale il comportamento di Debye, anche se, come sottolineato da Hill, possono emergere alcune variazioni in quanto il campo agente sui dipoli è subordinato sia alla costante dielettrica che al campo esterno. La natura delle posizioni di equilibrio entro le quali i dipoli possono orientarsi non è ancora stata capita pienamente. Tuttavia, in vista dell'interazione fluttuante dell'ambiente molecolare circostante i dipoli discreti, Glarum[34] suggerì che i dipoli possono orientarsi nei difetti della struttura cristallina. Andreson[35] ed Ullmann[36] considerarono questi siti come dei volumi liberi creati dall'ambiente fluttuante; Johari[37] e Dannhauser[38] furono in grado di spiegare poi il processo di rilassamento in un certo numero di alcoli in termini del modello del libero volume fluttuante.

4.4 PORTATORI MOBILI DI CARICA

Nella sezione precedente si è visto che la perdita di dipolo ha origine in liquidi contenenti molecole polari ed ha luogo da una differenza di fase temporale che si verifica tra i dipoli in orientamento ed il campo esterno applicato. Il meccanismo della perdita di dipolo è fortemente influenzato dalla frequenza del campo agente e dalla temperatura, ma è indipendente dall'intensità del campo al di sotto della regione di saturazione, che di solito giace ben oltre i valori di intensità riscontrati negli apparecchi di alta tensione. Tuttavia, le correnti di leakage che scorrono attraverso un isolante liquido soggetto ad un campo elettrico alternato non hanno necessariamente origine soltanto dalle perdite per orientamento di dipolo; in particolare, alle frequenze di alimentazione, e sotto l'applicazione di tensioni elevate, le correnti di leakage possono essere causate anche da portatori di carica mobili, come ioni o elettroni. In questa sezione si considera la conduzione dovuta a tali portatori di carica mobile soltanto dal punto di vista delle perdite dielettriche che nascono in condizioni di corrente alternata.

4.4.1 Perdite dovute alla conduzione ionica

Gli ioni mobili sono generati sia intrinsecamente dalla dissociazione delle molecole sia estrinsecamente dalle impurità elettroniche contenute nei liquidi. È stato riconosciuto talvolta che in liquidi isolanti con strutture molecolari complesse, gli ioni non sono presenti solo come costituenti cariche semplici, ma esistono anche sotto forma di aggregati nei quali i singoli ioni sono avvolti da un'atmosfera di molecole allo stato neutro con gli assi del dipolo indotto posti nella direzione degli ioni stessi.

L'applicazione di un campo alternato induce gli ioni a subire delle oscillazioni, causando pertanto delle dissipazioni di energia nel processo d'attrito interno. Poiché l'ampiezza di tale oscillazione è subordinata all'intensità del campo elettrico, la perdita ionica è necessariamente dipendente dalla tensione. Inoltre, la variazione di temperatura esercita una marcata influenza sul valore della perdita ionica in corrente alternata, a causa della variazione della viscosità con la temperatura stessa. Infatti, un aumento di temperatura è accompagnato da una diminuzione della viscosità e quindi da un incremento della mobilità degli ioni risultante in una conducibilità più elevata, od una maggiore perdita.

Generalmente, negli isolanti liquidi a bassa costante dielettrica, con basse concentrazioni di ioni, la conducibilità in condizioni di corrente alternata tende a

rimanere relativamente invariata al di sopra del regime di più bassa frequenza ($< 10^4$ Hz); tuttavia, si manifesta una certa dipendenza dalla frequenza quando il prodotto del tempo di rilassamento di Langevin (che è il tempo richiesto per la stabilizzazione di un equilibrio tra la distribuzione di carica ed il campo elettrico applicato esternamente) e la frequenza è dell'ordine dell'unità.

Un aumento della temperatura causa simultaneamente una diminuzione di viscosità (o resistenza al movimento degli ioni) ed un aumento del numero degli ioni come conseguenza di un tasso di dissociazione molecolare maggiore.

Appare abbastanza intuitivo che per quanto la perdita di conduzione all'interno dei liquidi sia una conseguenza del movimento dei portatori di carica mobile ionici, la conducibilità osservata deve essere necessariamente proporzionale alla concentrazione di ioni mobili ed inversamente proporzionale alla viscosità dell'isolante liquido.

Se la perdita osservata risulta unicamente dalla conduzione ionica allora il prodotto della viscosità macroscopica con la conducibilità può essere preso come misura significativa del contenuto ionico nel liquido. Whitehead[39] trovò che tale prodotto è quasi costante per gli oli minerali per un range di temperatura fra 30 e 60°C; sebbene gli oli siano soggetti a deterioramento durante il loro utilizzo, il valore di tale prodotto mostra alcune variazioni fra 20 ed 80°C.

Legge di Walden e influenza della temperatura sulla conduzione ionica

Per soluzioni elettrolitiche è stata poi stabilita una relazione ben definita poiché il prodotto fra la viscosità assoluta η e la conduttanza equivalente Λ varia tra 0.5 ed 1. Assumendo che il limite inferiore è più appropriato per gli isolanti liquidi vale la *legge di Walden*:

$$\eta\Lambda = \frac{1}{2} \quad (4.76)$$

Poiché la *conduttanza equivalente* è per definizione il rapporto fra la conducibilità e la concentrazione di ioni, questa equazione può essere utile per trovare una stima rudimentale della concentrazione di portatori ionici di carica mobile negli isolanti liquidi. Ciò venne realizzato da Barnikas utilizzando valori di conducibilità in condizioni di corrente alternata per un certo numero di oli isolanti e fluidi siliconici. La figura 24 confronta la concentrazione ionica per tre differenti oli aventi approssimativamente lo stesso valore di viscosità ma differenti contenuti aromatici. Si osserva che il contenuto ionico è più elevato per l'olio a contenuto aromatico

maggiori; tuttavia, la concentrazione non è propriamente funzione del contenuto aromatico, ma è bensì funzione in modo maggiore del grado di ossidazione dell'olio corrispondente, in quanto alcune molecole aromatiche sono particolarmente suscettibili ad ossidazione.

Il contenuto ionico tende ad incrementare poi con la temperatura per tutti gli oli, ad eccezione dell'olio paraffinico (C in figura), dove è distinguibile una prima diminuzione iniziale.

Ci sono diverse spiegazioni possibili per l'incremento di contenuto ionico con l'aromaticità nell'olio. Le costanti dielettriche più elevate negli oli più polari accrescono la costante di dissociazione ionica a causa della relazione inversa fra la forza di Coulomb di attrazione tra ioni di carica opposta e la costante dielettrica macroscopica del continuum che separa gli ioni. Eppure tale dipendenza ci si aspetterebbe essere relativamente debole a causa della piccola disparità nelle costanti dielettriche degli oli studiati: l'olio A (2.282), l'olio B (2.203) e l'olio C (2.093) alla temperatura ambiente. Comunque la concentrazione ionica può essere ulteriormente aumentata negli oli più polari dalla formazione di atmosfere di dipolo che avvolgono i singoli ioni. La formazione di queste miscele riduce fortemente le forze di attrazione fra ioni discreti, diminuendo perciò la loro tendenza a ricombinarsi in molecole non dissociabili od in coppie di ioni migliorando quindi la conducibilità dell'olio.

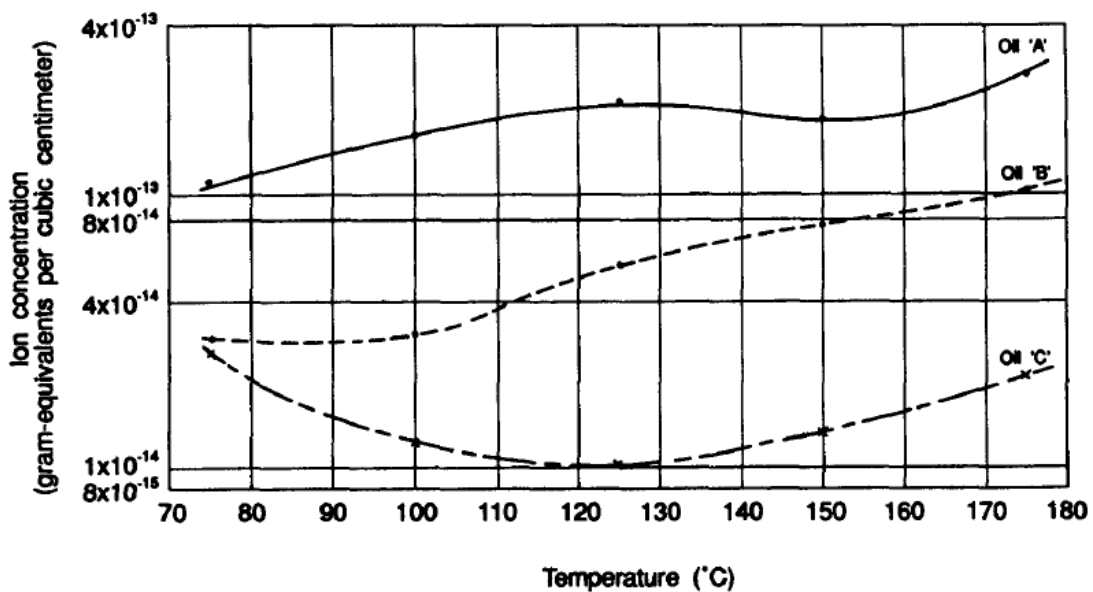


FIG. 24 – Influenza della temperatura sulla concentrazione ionica a 1kHz in oli minerali con differente contenuto aromatico ma con viscosità circa equivalente.

Le ipotesi precedenti sono supportate dal fatto che un identico trattamento degli oli A e B con argilla ha prodotto, ad 85°C, una riduzione del valore del $\tan\delta$ del 26% in più per l'olio a più alto contenuto aromatico, nonostante un'analisi spettrografica abbia indicato pari rimozione dei prodotti di ossidazione in entrambi gli oli. Poiché non è stato rilevato alcun cambiamento misurabile nel contenuto aromatico, il risultato suggerisce che gli ioni di conduzione si originano come prodotti da ossidazione, le cui dissociazioni sono incrementate dalla presenza di molecole aromatiche o polari.

Si è visto che la conducibilità in condizioni di corrente alternata che deriva dal movimento dei portatori ionici di carica è fortemente influenzata dalla temperatura come conseguenza della diretta dipendenza della viscosità macroscopica dalla temperatura stessa. Perciò, a temperatura ambiente, un olio a più bassa viscosità sarà caratterizzato da una conducibilità a-c sostanzialmente più elevata di un olio ad alta viscosità, nonostante il fatto che oli a viscosità più elevate possono avere concentrazioni ioniche maggiori, come mostra la figura 25 confrontando le caratteristiche degli oli minerali D ed E fornite in tabella 1.

A temperature inferiori, oli a viscosità più elevate tendono a mostrare perdite minori, perché i loro valori di viscosità impediscono il libero moto degli ioni; è precisamente per questa ragione che gli oli a bassa viscosità sono altamente suscettibili a contaminazioni da impurità ioniche.

Il più alto contenuto ionico intrinseco negli oli più viscosi è probabilmente un risultato di una dissociazione ionica più alta influenzata dalla maggiore costante dielettrica. Tale comportamento non è unicamente confinato agli oli minerali, in quanto la stessa predisposizione all'aumento del contenuto ionico con la viscosità è altresì evidente anche nei fluidi siliconici, come rappresenta la figura 26. Si noti che, a scopi comparativi, i fluidi S1 ed S2 sono stati selezionati appositamente per abbinare le viscosità degli oli E ed D rispettivamente, alla temperatura ambiente, anche se, con l'aumento della temperatura, nei fluidi siliconici la viscosità si riduce considerabilmente in modo minore rispetto agli oli minerali. Di conseguenza, le perdite nei fluidi siliconici che hanno alta viscosità a temperatura ambiente non aumentano allo stesso modo di quanto aumentano negli oli minerali, aventi viscosità nello stesso range di valori a temperatura ambiente.

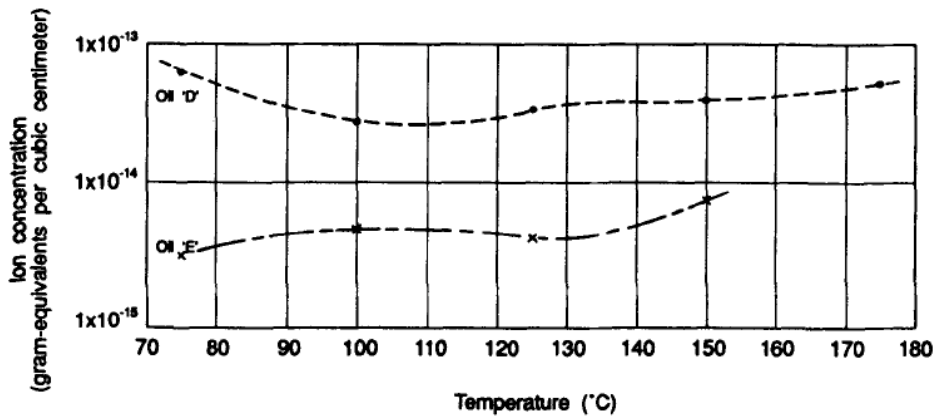


FIG. 25 – Influenza della temperatura sulla concentrazione degli ioni a 1 kHz in due oli minerali di uguale contenuto aromatico ma con diverse viscosità.

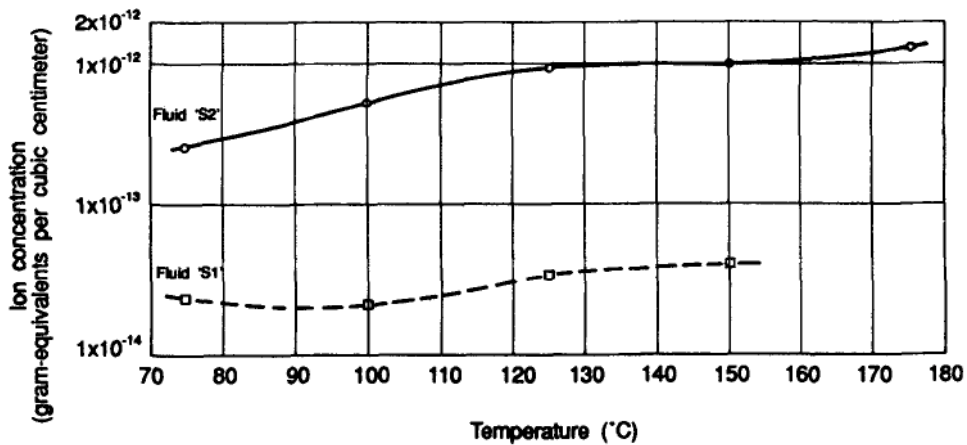


FIG. 26 – Influenza della temperatura sulla concentrazione di ioni a 1kHz in due fluidi siliconici a bassa (S1) e ad alta (S2) viscosità.

Influenza della frequenza sulla conduzione ionica

Una delle caratteristiche forse più peculiari della conducibilità ionica negli isolanti liquidi è che essa tende a non variare con la frequenza. Se ϵ' è pure costante, questo comportamento è sorprendentemente manifestato dal monotono decremento del valore del $\tan\delta$ con la frequenza oltre il regime di frequenza più basso a temperature elevate dove la perdita ionica diventa il meccanismo di perdita preponderante. Questa proprietà intrinseca piuttosto comune negli isolanti liquidi è rappresentata nella figura 27 a 90°C, in modo da minimizzare ogni possibile effetto di contributo dipolare.

Il comportamento del $\tan\delta$ con la frequenza oltre la gamma di frequenze più bassa suggerisce che le perdite osservate differiscono considerevolmente da ciò che di solito si può ritenere come tipico per un normale meccanismo di rilassamento. Tale comportamento porterebbe ad una distribuzione del tempo di rilassamento

indipendente dalla temperatura. I valori di conducibilità calcolata in condizioni di corrente alternata, σ , sono mostrati in tabella 5, dalla quale la costanza approssimativa di σ presenta un lieve incremento dovuto ad un incremento finito nel contributo alla grandezza globale di perdita dielettrica.

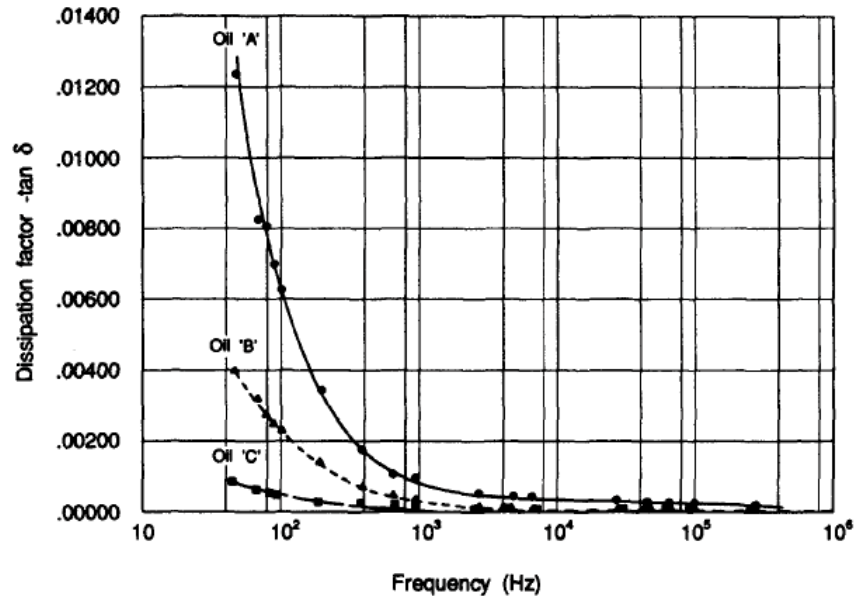


FIG. 27 – Caratteristica del fattore di dissipazione in funzione della frequenza a 90°C per tre oli minerali con differente contenuto aromatico ma con viscosità circa uguali.

Tabella 5 – Conducibilità e costante dielettrica per gli oli A, B e C in funzione della frequenza

Frequency, Hz	Oil A at 90°C		Oil B at 90°C		Oil C at 90°C	
	Dielectric Constant	Conductivity, (ohm-cm) ⁻¹ 10 ⁻¹³	Dielectric Constant	Conductivity, (ohm-cm) ⁻¹ 10 ⁻¹³	Dielectric Constant	Conductivity, (ohm-cm) ⁻¹ 10 ⁻¹³
47	2.190	7.08	2.135	2.20	2.022	0.419
70	2.187	7.00	2.133	2.59	2.019	0.458
80	2.187	7.76	2.133	2.60	2.024	0.826
100	2.187	7.52	2.131	2.65	2.022	0.550
200	2.187	8.12	2.131	3.10	2.022	0.605
400	2.187	8.66	2.131	3.04	2.022	1.10
700	2.187	8.49	2.131	3.53	2.024	1.75
1 × 10 ³	2.187	10.8	2.133	3.47	2.026	2.70
3 × 10 ³	2.187	17.5	2.131	4.54	2.020	5.19
5 × 10 ³	2.185	25.7	2.133	7.56	2.022	8.94
7 × 10 ³	2.187	35.8	2.131	10.5	2.024	9.45
1 × 10 ⁴	2.187	46.0	2.131	8.02	2.022	8.21
3 × 10 ⁴	2.187	102	2.131	7.20	2.022	—
5 × 10 ⁴	2.187	149	2.131	26.7	2.020	—
7 × 10 ⁴	2.185	186	2.131	26.2	2.020	—
1 × 10 ⁵	2.185	244	2.135	—	2.020	—
2 × 10 ⁵	2.183	433	2.135	—	2.022	—
3 × 10 ⁵	2.185	731	2.133	—	2.022	—

Influenza dei contaminanti sulla conduzione ionica

Sebbene una porzione di costituenti aromatici sia suscettibile all'ossidazione, è stato trovato che per alcuni di essi, al contrario, ne venga migliorata la stabilità. La reazione di ossidazione per gli oli minerali è stata esaminata in modo estensivo da molti ricercatori, e mentre è stato genericamente concordato che l'ossidazione di certe frazioni aromatiche dia luogo alla formazione di morchia ed aumenti la viscosità dell'olio, costituenti naftenici e paraffinici, sotto ossidazione, portano alla formazione di quantità significative di acidi; effetti possibili di contaminazione a parte, tali acidi sembrerebbero essere la più probabile causa di perdita dielettrica negli oli dovuta alla conduzione ionica. La dissociazione di questi acidi dovrebbe fornire un abbondante incremento di ioni idrogeno ad alta mobilità. Un'altra sorgente di ioni potrebbe derivare plausibilmente da altre impurità come piccole tracce d'acqua. Sebbene sia stato trovato che la dissociazione di molecole d'acqua provochi perdite in liquidi altamente puri con strutture molecolari ben definite e forse per fluidi siliconici a bassa perdita, il suo effetto su oli minerali a perdite plausibilmente più elevate è considerevolmente meno pronunciato.

Ciò segue dal fatto che tali tracce d'acqua negli oli minerali sono realmente minime (<10 ppm) e la bassa costante dielettrica di oli essenzialmente non polari non fornisce un mezzo efficace per la dissociazione delle sostanze altamente polari come l'acqua. Ciò è stato anche confermato nella pratica, come osservato da Sillars[40] tempo fa, in quanto l'esposizione di oli minerali al più delle condizioni operative non provoca alcun percepibile incremento del valore del $\tan\delta$.

Espressione del $\tan\delta$ in funzione della mobilità ionica

Invocando la legge di Stoke, la *mobilità ionica* μ_m di un isolante liquido può essere espressa come

$$\mu_m = \frac{q}{6\pi\eta r_o} \quad (4.77)$$

con l'implicita assunzione che gli ioni possano essere trattati come sfere di raggio r_o ; q rappresenta la carica degli ioni. L'equazione precedente indica che la mobilità sarà inferiore in fluidi ad elevata viscosità ed in fluidi in cui le specie ioniche di conduzione possederanno raggi maggiori. È apprezzabile osservare che tale equazione rappresenta al meglio solo una prima approssimazione in quanto in essa è presente la viscosità

macroscopica η , la quale non tiene in considerazione adeguatamente l'ambiente molecolare microscopico che ostacola il movimento ionico.

Poiché la conducibilità σ può essere anche scritta come:

$$\sigma = qN\mu_m \quad (4.78)$$

dove N è la concentrazione di portatori di carica coinvolti, in cui ognuno trasporta la carica q , si può scrivere:

$$\sigma = \frac{q^2 N}{6\pi\eta r_0} \quad (4.79)$$

La conducibilità σ è costituita in genere dai contributi di conducibilità sia di ioni negativi che positivi, perciò:

$$\sigma = q[N_+\mu_{m+} + N_-\mu_{m-}] \quad (4.80)$$

Va sottolineato che, nell'equazione (4.80) le concentrazioni di ioni positive e negative, N_+ ed N_- , non sono necessariamente dello stesso valore, mentre le rispettive mobilità, μ_{m+} e μ_{m-} , sono caratteristiche di ciascuna delle specie ioniche coinvolte ed aumentano con la temperatura. Le concentrazioni ioniche aumentano marcatamente con la temperatura quando quest'ultima provoca la dissociazione delle impurità o dei complessi ionici. Per contro, la diminuzione della temperatura induce gli ioni a riassociarsi in complessi ionici. Dove viene applicato un campo alternato sul dielettrico, gli ioni di carica opposta tenderanno a divenire sempre più segregati e quindi sempre più esclusi dalla ricombinazione in unità complesse.

La maggior segregazione degli ioni col campo causerà un aumento proporzionale delle concentrazioni ioniche N_+ ed N_- con un conseguente aumento della conducibilità e del $\tan\delta$. Poiché il valore del fattore di dissipazione è pari a $\tan\delta = \sigma/\omega\varepsilon''$, allora si può concludere che:

$$\tan\delta = \frac{q[N_+\mu_{m+} + N_-\mu_{m-}]}{\omega\varepsilon''} \quad (4.81)$$

L'effetto Wien

Considerando che la perdita di dipolo è invariante con la tensione al di sopra degli usuali valori incontrati nella pratica, la perdita dielettrica dovuta alla conduzione ionica può cambiare in modo davvero apprezzabile con la tensione. La conducibilità di un dielettrico è detta ohmica se essa rimane costante con il modulo del campo

elettrico. Alle intensità di campo più elevate, la conducibilità dei dielettrici liquidi incomincia ad incrementare col campo, facendo in modo che il numero di portatori di carica diventi maggiore o che vengano iniettati altri portatori di carica di un diverso tipo nel dielettrico agli elettrodi.

Il comportamento della conducibilità con l'intensità del campo nei deboli elettroliti è stata studiata a lungo da Wien[41], e l'incremento della conducibilità con l'intensità del campo è comunemente riferita all'*effetto Wien*. I primi studi sull'effetto Wien risalgono al 1933; sono state quindi proposte due teorie per spiegare tale effetto, una da Plumley[42] e una da Onsager[43]. Il modello di Plumley pare sia il meno noto dei due ed è basato su un processo di ionizzazione di campo maggiore comportando l'abbassamento di energia del legame idrogeno dovuto al campo. Se N è la concentrazione di molecole non dissociate in molecole su centimetro cubo, allora la costante di dissociazione $K(E)$ al campo E è definita da:

$$NK(E) = -\frac{dN}{dt} \quad (4.82)$$

Mediante la meccanica statistica di Plumley:

$$\frac{d}{dt} [\ln K(E)] = W_E / (kT^2) \quad (4.83)$$

dove W_E è l'energia richiesta per rimuovere uno ione da una molecola allo stato liquido sotto l'azione di un campo applicato. L'integrazione di entrambi i membri porta a:

$$K(E) = A \exp \left[-\frac{W_E}{kT} \right] \quad (4.84)$$

dove A è una costante di integrazione. Poiché in presenza di un campo E l'energia di ionizzazione di un legame ionico favorevolmente orientato viene abbassato da

$$\Delta W_E = -\frac{e^2}{\epsilon' a} - Eae \quad (4.85)$$

dove e è la carica elettronica, ϵ' è il valore reale della costante dielettrica o permittività del dielettrico liquido, e a indica la separazione degli ioni nei due rispettivi livelli di potenziale.

Indicando con W_0 la normale energia di ionizzazione, Plumley osservò che:

$$W_x = W_o + \Delta W_E = W_o - 2e^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{\varepsilon'}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (4.86)$$

da cui:

$$\frac{K(E)}{K(O)} = \exp \left[\frac{2e^{\frac{3}{2}} \left(\frac{E}{\varepsilon'}\right)^{\frac{1}{2}}}{kT} \right] \quad (4.87)$$

dove $K(O)$ è la costante di dissociazione a campo nullo.

In un modello alternativo sviluppato per elettroliti deboli da Onsager la costante di dissociazione $K(E)$ venne calcolata in termini dell'equazione di moto Browniano degli ioni in una combinazione di campo di Coulomb ed esterno. Nei suoi studi, Onsager adottò la convenzione di Bjerrums[44] in quanto considerò gli ioni nel legame fra di essi fintanto che la distanza fra una coppia di ioni, r , era tale per cui $r < Q$, dove Q è pari a $e^2/2\varepsilon'kT$. Egli assunse inoltre che la concentrazione di ioni liberi, N , fosse sufficientemente piccola da fare in modo che il raggio di Debye-Hückel, pari a $1/K$, dell'atmosfera ionica fosse molto più grande dell'effettivo valore Q degli ioni, tale che:

$$KQ = -\frac{\kappa e^2}{2\varepsilon'kT} \ll 1 \quad (4.88)$$

In base alle considerazioni precedenti, Onsager dimostrò che:

$$\frac{K(E)}{K(O)} = \left\{ 1 + \frac{e^3}{(2\varepsilon'k^2T^2)} E + \frac{1}{3} \left(\frac{e^3}{(2\varepsilon'k^2T^2)} E \right)^2 + \frac{1}{18} \left(\frac{e^3}{(2\varepsilon'k^2T^2)} E \right)^3 + \dots \right\} \quad (4.89)$$

tendente ad un valore limite ad alti campi:

$$\frac{K(E)}{K(O)} = (2\pi)^{1/2} 8 \left(\frac{e^3}{(2\varepsilon'k^2T^2)} E \right)^{-3/4} \exp \left[\frac{8e^3 E}{(2\varepsilon'k^2T^2)} \right]^{1/2} \quad (4.90)$$

Per campi ad alta intensità, sia le equazioni di Onsager che di Plumley portano allo stesso risultato, ma a bassi valori di campo la differenza è consistente nel caso dei liquidi polari. Venne trovato che per liquidi polari puri l'equazione di Plumley ha

maggior validità. Tuttavia, con elettroliti deboli e non polari, l'equazione di Onsager porta a risultati soddisfacenti e la sua validità è stata verificata da diversi ricercatori.

Applicazioni dell'effetto Wien

Applicando il modello di Onsager a dielettrici liquidi debolmente polari o non, soggetti ad alte tensioni, Denat[45] e Gosse[46] hanno versato notevole luce sul modo con cui i portatori di carica ionica di tipo intrinseco vengono generati nei liquidi. I liquidi non polari sono caratterizzati da costanti dielettriche dell'ordine di circa due favorendo quindi l'associazione fra gli ioni con campo elettrico nullo o quasi, in quanto le forze di attrazione di Coulomb sono tali da superare le forze dissociative dell'agitazione termica per distanze circa fino ai 28 nm, e che eccedono quindi di molto le dimensioni molecolari.

Per la formazione dei portatori ionici di carica nel liquido in presenza di un campo esterno Denat ha proposto un processo a due step: il primo implica la formazione del dipolo-ionico, il quale è seguito dalla separazione delle coppie di ioni sotto l'azione di un campo elettrico.

Al fine di tener conto dell'incremento del $\tan\delta$ con l'intensità del campo per valori più elevati, viene invocato un altro meccanismo che implica l'iniezione dei portatori di carica agli elettrodi; ancora una volta in un processo a due fasi: dapprima gli ioni vengono creati agli elettrodi e poi estratti al di fuori degli elettrodi stessi.

Quest'ultimo effetto si verifica solo per campi di 200 kV/cm o maggiori, e perciò, di scarsa rilevanza pratica, poiché tale valore va ben oltre i valori medi di sollecitazione cui gli isolanti liquidi pratici sono soggetti.

La figura 28a confronta il comportamento degli oli A, B e C a temperatura ambiente ed a 85°C, aventi circa stesse caratteristiche di viscosità ma con diversi contenuti aromatici. Tutti e tre gli oli minerali mostrano un tipico *effetto di Wien*, perciò il valore del $\tan\delta$ aumenta con l'intensità perché l'applicazione di un campo fa in modo che gli ioni di carica opposta siano segregati, riducendo pertanto la tendenza a ricombinarsi.

Dal momento che il tasso di creazione di nuovi ioni rimane inalterato, come determinato dall'agitazione termica, costante ad ogni temperatura di test fornita, la concentrazione degli ioni continua ad aumentare col campo, causando pertanto una proporzionale crescita nella conducibilità o nel $\tan\delta$. Considerando che l'aumento della conducibilità col campo deriva da un aumento della concentrazione di ioni, la differenza della conducibilità per ognuno dei tre oli a temperatura ambiente e ad 85°C

deve essere attribuita sia alle differenze di incremento della concentrazione ionica sia della mobilità degli ioni a temperature più elevate.

Gli oli più aromatici, che sono più suscettibili alle sostanze ioniche che derivano dagli effetti di ossidazione, mostrano chiaramente perdite ioniche maggiori sull'intera regione ad alto campo elettrico.

L'effetto della mobilità ionica diviene più evidente se il confronto viene effettuato tra due oli minerali aventi pesi molecolari e viscosità ampiamente differenti, ma contenuti aromatici circa uguali come nel caso degli oli D ed E le cui proprietà sono descritte in tabella 1. La figura 28b riporta le caratteristiche del $\tan\delta$ in funzione della sollecitazione media di tensione. Le perdite dielettriche a temperatura ambiente per l'olio E a bassa viscosità superano quelle dell'olio D ad alta viscosità; tuttavia, a 85°C si osserva il contrario. I risultati mostrano lucidamente che, sebbene il contenuto ionico nell'olio D a più alta viscosità sia maggiore, le perdite in quell'olio diventano pronunciate solamente a temperature sufficientemente elevate da permettere un incremento significativo della mobilità ionica. Pertanto, si può supporre dai comportamenti osservati, che con due oli minerali di viscosità altamente differenti, ma uguale contenuto ionico, le perdite saranno più elevate nell'olio a più bassa viscosità. Ciò spiega perché nella pratica gli oli a bassa viscosità risultano essere altamente suscettibili alla contaminazione.

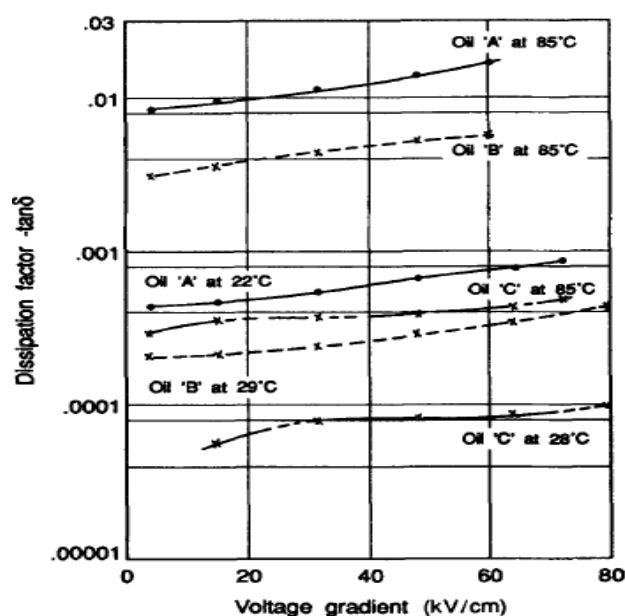


FIG. 28a – Caratteristica del fattore di dissipazione in funzione del gradiente di tensione a 60 Hz per tre oli minerali con differente contenuto aromatico ma viscosità equivalenti, con la temperatura come parametro.

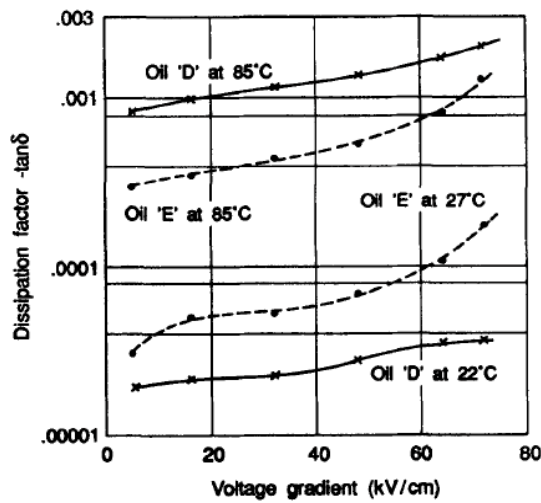


FIG. 28b – Caratteristica del fattore di dissipazione in funzione del gradiente di tensione a 60 Hz di due oli minerali con circa uguale contenuto aromatico ma viscosità differenti, con la temperatura come parametro.

Considerando nuovamente i fluidi siliconici S1 ed S2, le cui viscosità si abbinano all'incirca a quelle degli oli minerali E e D rispettivamente, dalla figura 29 emerge che, nonostante il contenuto ionico del fluido S2 a più elevata viscosità sia maggiore confrontato al fluido S1, la riduzione della viscosità di S2 ad 85°C non è necessaria a causare perdite sufficienti a superare quelle di S1 alla stessa temperatura.

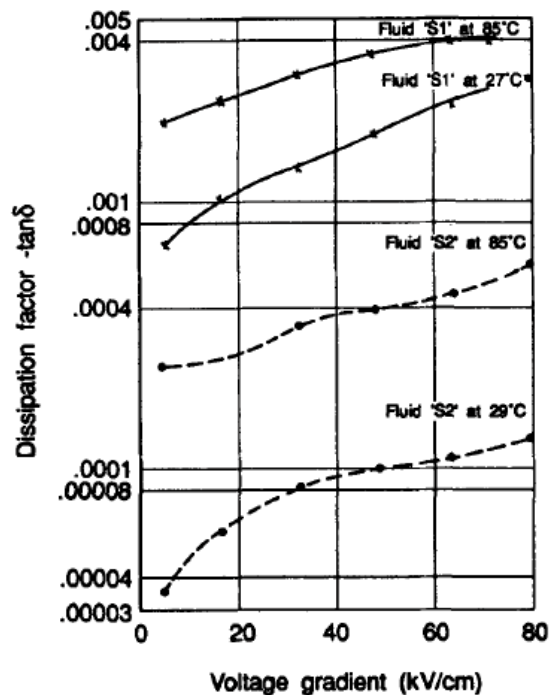


FIG. 29 - Caratteristica del fattore di dissipazione in funzione del gradiente di tensione a 60 Hz di due fluidi siliconici con viscosità differente, con la temperatura come parametro.

CAPITOLO 5

CONCLUSIONI

In questo lavoro di rivisitazione si è vista l'importanza del ruolo ricoperto dal parametro di viscosità sull'orientamento di dipolo e sulla mobilità ionica negli isolanti liquidi rispetto ai solidi, e di conseguenza, l'effetto marcato della temperatura su tutte le proprietà dielettriche.

Vista la forte relazione tra le grandezze elettriche macroscopiche e le strutture microscopiche del materiale dielettrico, è stata analizzata l'influenza della struttura molecolare degli oli sulle proprietà spettroscopiche.

Riuscire ad ottenere informazioni relativamente alla struttura molecolare di un fluido isolante da semplici misure spettroscopiche può essere determinante per l'analisi delle condizioni in cui lo stesso si trova ad operare; questo lavoro si colloca quindi all'interno di un contesto puramente diagnostico, nel quale è fondamentale l'abilità nel correlare ad una misura lo stato dell'oggetto su cui essa viene effettuata.

Nei liquidi, come nei solidi, atomi e molecole sono molto vicini, per cui il campo in un dipolo molecolare non è determinato dal solo campo applicato esternamente (come invece avviene nei gas), ma da un campo risultante creato dall'interazione tra dipoli e particelle; da tale considerazione Clausius e Mosotti hanno derivato il loro semplice modello di campo per l'interpretazione dei dati sperimentali.

Per liquidi non polari la costante dielettrica è determinata prevalentemente dalle polarizzabilità atomica ed elettronica, dal peso molecolare e dalla densità; pertanto essa dipende dalla struttura atomica.

Nei liquidi polari invece, con distribuzione di carica asimmetrica, esiste un momento di dipolo permanente anche in assenza di un campo esterno applicato; tali liquidi presentano valori di costante dielettrica maggiori. In generale un fluido dal comportamento polare, come ad esempio un estere, è caratterizzato da viscosità più elevate a causa della maggior attrazione tra le particelle e disponibilità di portatori di carica per via della più alta costante di dissociazione rispetto a fluidi non polari.

Curiosamente però, l'alta viscosità aiuta a mantenere limitate le perdite dielettriche, almeno alle basse temperature.

La temperatura, come detto, influisce fortemente sul valore della costante dielettrica, genericamente a causa del fatto che un suo aumento determina un incremento della

costante dielettrica nella transizione solido liquido, mentre oltre il punto di transizione la costante dielettrica diminuisce gradualmente coerentemente con le espressioni ricavate.

Negli oli minerali aromatici utilizzati nella pratica, la presenza degli anelli benzenici tende a creare uno squilibrio di carica nella molecola complessiva, portando di conseguenza ad una costante dielettrica maggiore (caratteristica degli aromatici), pur sempre in maniera non troppo pronunciata a causa dell'elevata lunghezza media delle catene molecolari.

Gli alchibenzoni con peso molecolare maggiore sono sostituibili agli oli minerali per cavi; anche se hanno struttura asimmetrica, le loro molecole sono troppo grandi per poter subire una rotazione con un campo applicato; pertanto, anche se l'alchibenzene ha densità più bassa del benzene (struttura non polare esagonale piana), le costanti dielettriche di benzene ed alchibenzene sono quasi uguali.

Nel polidimetilsilossano (olio siliconico), all'aumentare della lunghezza della molecola aumenta ovviamente la viscosità; il momento di dipolo è anch'esso piccolo, e aumenta con la lunghezza della catena. Quest'olio presenta struttura molecolare elicoidale ed i momenti di dipolo sono funzione della lunghezza della molecola; quindi, la costante dielettrica, nei fluidi siliconici, aumenta marcatamente con la viscosità, anch'essa funzione della lunghezza della molecola.

I fluidi siliconici mostrano variazioni di viscosità nettamente inferiori con la temperatura rispetto agli oli minerali. Questo fatto evidentemente fa sì che le proprietà degli oli siliconici siano più costanti con la temperatura, mentre quelle degli oli minerali non lo sono, a causa della viscosità che maschera molti meccanismi di dissipazione in bassa temperatura.

Cercando di ottenere informazioni sempre più a livello molecolare, Debye trovò che il processo di rilassamento di un dipolo sferico rotante in un mezzo continuo viscoso può essere descritto da una costante di tempo data dal valore intrinseco del tempo di rilassamento. I dipoli molecolari più grandi sono caratterizzati da un tempo di rilassamento più lungo, mentre ogni incremento di temperatura porta ad una riduzione dello stesso. Pertanto, il parametro di viscosità gioca necessariamente un ruolo fondamentale nella determinazione del comportamento degli isolanti liquidi: oli isolanti ad elevata viscosità tenderanno a mostrare perdite di dipolo a frequenze considerabilmente basse.

Nonostante il modello di Debye non sia rigorosamente applicabile a liquidi pratici per via delle diverse taglie e forme molecolari e per via del termine di viscosità macroscopica, tale modello resta probabilmente l'unico in grado di fornire informazioni utili.

Eyring e Bauer hanno poi introdotto un modello quasi – molecolare per spiegare la dipendenza del tempo di rilassamento dalla temperatura senza introdurre la viscosità considerando un modello in cui il dipolo ha due o più posizioni di equilibrio; i dipoli molecolari, vibrando attorno alle loro posizioni di equilibrio, acquisiscono energia sufficiente per superare le barriere energetiche e raggiungere una nuova posizione di equilibrio. Dai grafici dell'energia di attivazione in funzione della temperatura emerge poi che l'interazione molecolare negli oli diminuisce col diminuire della viscosità (all'aumentare della temperatura) e quindi un numero sempre più piccolo di molecole adiacenti al dipolo rotante necessita di regolarsi prima o durante il processo di orientamento, creando di fatto una barriera energetica inferiore. I valori dell'energia di attivazione, in un grafico con la viscosità, aumentano allo stesso modo con cui aumentano con una diminuzione di temperatura.

Si è poi visto come le perdite dielettriche possano essere causate anche da portatori di carica mobili come ioni o elettroni.

In molti casi gli ioni si costituiscono in aggregati, e se sottoposti ad un campo elettrico alternato esso induce tali ioni a subire oscillazioni causando pertanto delle dissipazioni di energia nel processo d'attrito interno. Tale perdita ionica è legata all'ampiezza del campo, e quindi al valore di tensione applicata. Inoltre, anche in questo caso la temperatura gioca un ruolo fondamentale, dal momento che un determinato aumento di temperatura si riflette in una diminuzione della viscosità e quindi in una maggior mobilità degli ioni. L'aumento di temperatura è responsabile anche di un maggior numero di ioni come risultato di un tasso di dissociazione molecolare maggiore. Si è osservato inoltre che la concentrazione ionica è maggiore in oli a maggior contenuto aromatico (tra oli a pari viscosità) anche se la concentrazione non è propriamente funzione del contenuto aromatico ma del grado di ossidazione dell'olio (e le molecole aromatiche sono poco resistenti all'ossidazione). Con l'aumentare della temperatura il contenuto ionico aumenta per tutti gli oli, tranne per i paraffinici che prima ne mostrano una diminuzione. Le costanti dielettriche più elevate negli oli più polari accrescono la costante di dissociazione ionica, ma come detto la maggior viscosità ne limita il moto a temperature non eccessive.

L'analisi della conducibilità in condizioni di corrente alternata ha mostrato come, per la maggior parte degli oli che si incontrano nella pratica, essa sia costante con la frequenza a partire solitamente dal kHz, mentre diventa fortemente dipendente dal campo elettrico al di sopra di una soglia, nota come soglia di effetto Wien. È evidente quindi, dalle considerazioni effettuate, che anche lo studio della conducibilità, a patto di eliminare l'effetto delle non linearità di Wien, è in grado, insieme all'analisi delle proprietà spettroscopiche, di rivelare informazioni utili di natura diagnostica sul fluido in oggetto.

Bibliografia

Testi estratti e tradotti dalla lingua inglese da:

“**Electrical Insulating Liquids**” - Engineering dielectrics; vol. III / R. Bartnikas

Ringraziamenti

Con immenso affetto, ringrazio di cuore i miei genitori, Franco e Lidia, per il supporto, l'incoraggiamento e l'amore sconfinato che mi hanno sempre dimostrato; la mia ragazza, Francesca, àncora nei momenti più difficili ed ali quando buttarsi è necessario, la spalla forte, la mia persona; i miei BaseMents; le mie sorelle, Sara e Chiara; mia nonna Ines; gli Amici di una vita e tutte le persone a me vicine in questi anni; la Musica, compagna da sempre.

A voi tutti, un grazie sincero,

Andrea

