

15.2

## Групповые ионно-водные взаимодействия в водных растворах $\text{Na}_2\text{SO}_4$ и $\text{K}_2\text{SO}_4$

© Л.А. Морозова, С.В. Савельев

Фрязинский филиал Института радиотехники и электроники им. В.А. Котельникова РАН, Фрязино, Московская обл., Россия

E-mail: mila-morozova.ludmila@yandex.ru

Поступило в Редакцию 10 февраля 2022 г.

В окончательной редакции 2 февраля 2023 г.

Принято к публикации 2 февраля 2023 г.

Впервые проведены исследования водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на основе определения параметров радиотеплового излучения в миллиметровой области спектра. Разработанный метод базируется на определении статической диэлектрической константы водных растворов — коэффициента поглощения на частоте 61.2 GHz. Получены экспериментальные данные для определения значения коэффициентов поглощения водных растворов веществ в широкой области концентраций. Установлено монотонное увеличение значений коэффициентов поглощения растворов при уменьшении концентрации базовых веществ в области высоких разведений при индивидуальной динамике для каждого базового вещества. Фиксируемые в экспериментах изменения диэлектрической константы отражают суммарные гидратационные изменения в растворах солей за пределами первой гидратной оболочки.

**Ключевые слова:** водные растворы, коэффициент поглощения, гидратная оболочка.

DOI: 10.21883/PJTF.2023.07.54921.19157

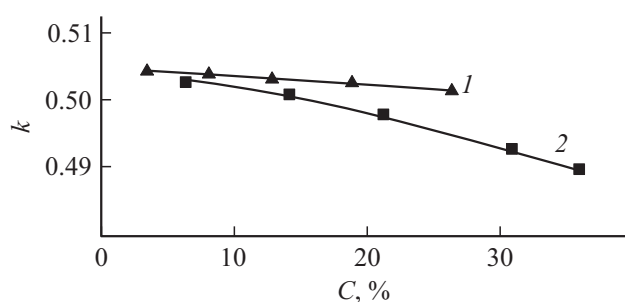
Изменения физических свойств водных растворов отражают эволюцию значений их диэлектрических параметров, включая спектры сантиметрового и миллиметрового диапазонов электромагнитных волн (ЭМВ) [1–3], которые привлекают внимание тем, что здесь проходит граница между коллективными молекулярными процессами в растворах, отвечающими за статистические значения диэлектрических констант, и индивидуальными реакциями молекул воды за счет перераспределения Н-связей [4]. Волноводные методы измерения значений диэлектрической проницаемости водных растворов сульфатов в зависимости от их концентрации с упором на дециметровый диапазон ЭМВ рассмотрены в [5]. Для измерения свойств водных растворов использовались квазиоптические методы измерения поглощенной и отраженной плоской электромагнитной волны [6,7]. В этих работах поглощение ЭМВ в водных растворах сульфатов лития и натрия связывается с релаксационными процессами ионных пар в дециметровой области спектра. В работе [8] представлены результаты исследования водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , показывающие, что влияние ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  на сетку воды не ограничивается первым гидратным слоем. Интерес к  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  обусловлен широким использованием сульфатных растворов в качестве прототипных систем для исследования сложных структурных и динамических свойств водных растворов ионов [1,2,8].

Приведенный обзор литературы охватывает растворы с высокой концентрацией базового вещества от 1% и выше, что определяется чувствительностью аппаратуры, применяемой в экспериментах. В этом случае между катионами и анионами растворенного вещества находится

в среднем не более четырех молекул воды, что тормозит построение гидратных оболочек более чем в один слой. Настоящая работа посвящена исследованию динамики диэлектрических свойств водных растворов при высоких (от 1 до 35%) и низких (до  $10^{-9}$ ) концентрациях  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  на частоте 61.2 GHz и анализу влияния ионов на образование гидратных оболочек.

Для приготовления растворов использовались следующие вещества: сульфат натрия  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (осч), СТП ТУ КОМП 3-47857; сульфат калия  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (осч), ГОСТ 24147–87. Для получения исходных растворов и всех образцов каждого вещества с последующими разведениями использовалась вода первого класса чистоты с сопротивлением  $17.5 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$  на момент изготовления, полученная на ионообменнике Aquarug MLW, VEB MLW LABORTECHNIK 85005, ILMENAU, Германия. Образцы с нормальной (1–35%) концентрацией базовых веществ  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  готовились методом взвешивания на весах с точностью 0.01 g. Растворы были приготовлены путем взвешивания определенных навесок с последующим растворением их в дистиллированной воде. Образцы растворов высокого разведения готовились путем последовательного получения десятичных разведений. Первоначально готовился 10% раствор (D1), из которого последовательными десятичными разведениями были получены растворы с концентрацией от  $10^{-2}$  (D2) до  $10^{-9}$  (D9).

Взаимодействие водных растворов с ЭМВ определяется их диэлектрическими свойствами. Комплексную диэлектрическую проницаемость раствора можно пред-



**Рис. 1.** Изменение коэффициентов поглощения водных растворов  $\text{K}_2\text{SO}_4$  (1) и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (2) в зависимости от концентрации базового вещества в диапазоне 1–35%.

ставить в виде двух составляющих [1]:

$$\varepsilon^*(\nu) = \varepsilon'(\nu) + i\varepsilon''(\nu),$$

где  $\varepsilon'(\nu)$  — диэлектрическая проницаемость,  $\varepsilon''(\nu)$  — диэлектрические потери,  $i = \sqrt{-1}$ . В растворах электролитов диэлектрические потери определяются переориентацией молекул воды и смещением заряженных ионов:

$$\varepsilon''(\nu) = \varepsilon_d''(\nu) + \varepsilon_i''(\nu),$$

где  $\varepsilon_d''(\nu)$  — дипольные, а  $\varepsilon_i''(\nu)$  — ионные потери. При частоте проведения экспериментов  $\nu = 61.2 \text{ GHz}$ , которая значительно превышает частоту Дебая  $\nu_D = (2\pi\tau)^{-1} \approx 2 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$  с временем релаксации  $\tau = 10^{-11} \text{ s}$ , можно говорить о дипольном механизме поглощения ЭМВ.

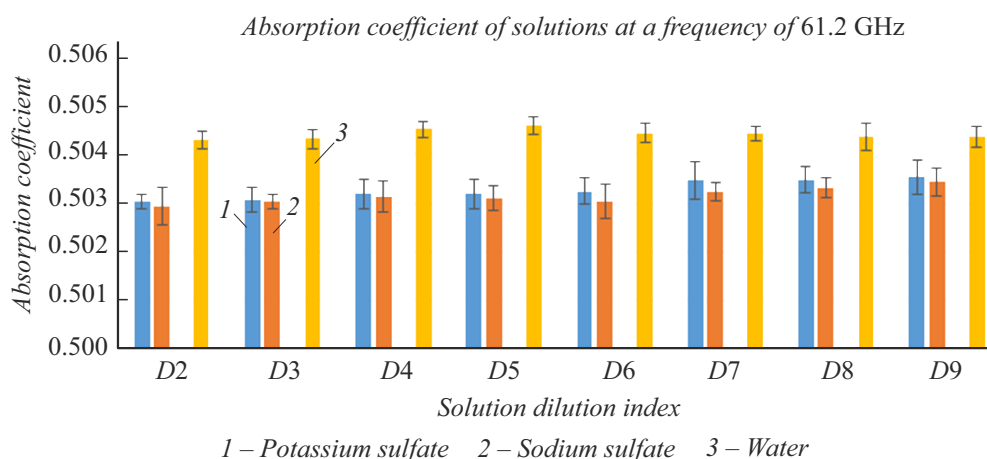
Для определения коэффициента поглощения использовался метод измерения радиотеплового излучения растворов, детально описанный в [9]. Измерение диэлектрических свойств растворов производилось с помощью высокочувствительного радиометра на частоте  $\nu = 61.2 \text{ GHz}$ . Характеристики радиометра были следующими: точность установки и поддержания частоты гетеродина 100 МГц, входная полоса рабочих частот 100 МГц, флуктуационная чувствительность приемника не более 0.15 К при постоянной времени 1 с, минимальное значение мощности, измеряемой радиометром, составляло  $4.1 \cdot 10^{-16} \text{ W}$  [10]. Антенной радиометра являлся рупор с углами раскрытия  $15^\circ$ , общей длиной 42 мм, который по периметру касался раствора в кювете, при этом размер кюветы позволял считать исследуемые образцы растворов полупространственными. Перед измерениями образцов растворов проводилась процедура калибровки радиометра с помощью абсолютно черного тела при трех температурах: 273, 296 и 373 К (температура таяния льда, температура проведения эксперимента и температура кипения воды соответственно). Значения коэффициентов поглощения вычислялись по формуле  $k(\nu) = T_R/T$ , где  $T_R$  — измеренная в эксперименте радиояркая температура раствора,  $T$  — термодинамическая температура.

На рис. 1 представлены изменения значений коэффициентов поглощения в зависимости от концентрации растворов сульфатов щелочных металлов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  при высоких концентрациях. Зависимости коэффициентов поглощения от концентрации растворов указанных веществ имеют одинаковый характер, несмотря на различное сродство их ионов к воде. В случае раствора  $\text{K}_2\text{SO}_4$  значения коэффициента поглощения в данном масштабе незначительно отличаются от таковых для чистой воды, в случае раствора  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  коэффициент поглощения раствора, определяющий собственное излучение раствора, изменяется от 0.501 до 0.490 при переходе от воды к раствору.

При переходе к растворам с низкой (менее 1%) концентрацией веществ происходит уменьшение изменений радиояркой температуры от раствора к раствору. В работе [9] показано, что использование компьютерной обработки временных изменений радиоярких температур исследуемых растворов позволяет с высокой точностью определять реальные значения коэффициентов поглощения.

Радиометр, используемый в эксперименте, представляет собой приемник ЭМВ, подключенный к персональному компьютеру, который производит регистрацию и обработку сигнала с радиометра. Низкочастотный сигнал радиометра в вольтах отвечает уровню радиояркой температуры измеряемого образца. Для выявления реальных значений радиоярких контрастов проводилось вычисление среднего значения напряжения, полученного при измерении в течение 30 мин, с помощью программы Excel 2013. Для постоянной времени 1 с низкочастотного тракта радиометра количество отсчетов значений радиоярких контрастов составляло 1800. Значения заносились в базу программы Excel 2013, с помощью которой вычислялись среднее значение и среднестандартное отклонение. Для контроля методики измерения были проведены эксперименты по измерению коэффициента поглощения воды. Результаты динамики изменения значений коэффициентов поглощения растворов исследуемых веществ и воды сведены на диаграмме, приведенной на рис. 2.

Представленные результаты показывают значимое различие значений коэффициентов поглощения исследуемых растворов электролитов и воды, причем величины коэффициентов поглощения растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  значимо меньше, чем значения для  $\text{K}_2\text{SO}_4$ , при одинаковых концентрациях веществ, что указывает на то, что сетка структуры воды по-разному подвергается возмущениям ионов в водном растворе. Катионы веществ имеют одинаковый заряд, но радиус иона  $\text{Na}^+$  меньше, чем у  $\text{K}^+$ , и поэтому обладает большей плотностью заряда и меньшим радиусом первого гидратного слоя. Тогда исходя из диаграммы, показанной на рис. 2, и утверждения, что более низким значениям коэффициентов поглощения соответствует большее количество возмущенных кулоновскими взаимодействиями ионов молекул воды, можно сделать вывод об образовании в растворах с



**Рис. 2.** Коэффициенты поглощения водных растворов  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  и воды.

низкой концентрации выделенной сетки молекул воды, возмущенной каждым ионом растворенного вещества, с отличной от характерной для воды диэлектрической проницаемостью за пределами первой гидратной оболочки.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках госзадания ИРЭ им. В.А. Котельникова РАН.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### Список литературы

- [1] J. Barthel, *Electrolyte data collection: dielectric properties of water and aqueous electrolyte solutions*. Chemistry Data Ser. (DECHEMA, 1995), vol. 12, pt 2.
- [2] *Broadband dielectric spectroscopy*, ed by F. Kremer, A. Schönhals (Springer-Verlag, Berlin, 2003).
- [3] R. Buchner, S.G. Capewell, G. Hefter, P.M. May, *J. Phys. Chem. B*, **103** (7), 1185 (1999). DOI: 10.1021/jp983706c
- [4] А.К. Лященко, Т.А. Новскова, в кн.: *Структурная самоорганизация в растворах на границе раздела фаз*, под ред. А.Ю. Цивадзе (ЛКИ, М., 2008), с. 417.
- [5] А.М. Шутко, *СВЧ-радиометрия водной поверхности* (Наука, М., 1986).
- [6] A.G. Mungal, J. Hart, *Can. J. Phys.*, **35** (9), 995 (1957). DOI: 10.1139/p57-111
- [7] W. Wachter, Š. Fernandez, R. Buchner, G. Hefter, *J. Phys. Chem. B*, **111** (30), 9010 (2007). DOI: 10.1021/jp072425e
- [8] S. Liu, G.-Z. Jia, S. Zhang, *Physica A*, **441**, 15 (2015). DOI: 10.1016/j.physa.2015.08.034
- [9] Л.А. Морозова, С.В. Савельев, *Успехи современной радиоэлектроники*, **75** (8), 12 (2021). DOI: 10.18127/j20700784-202108-02
- [10] В.И. Криворучко, *Изв. вузов. Радиофизика*, **XLVI** (8-9), 782 (2003). [V.I. Krivoruchko, *Radiophys. Quantum Electron.*, **46** (8-9), 703 (2003). DOI: 10.1023/B:RAQE.0000025000.54205.de].