

УДК 539.196

АДСОРБЦИОННО-ДИФФУЗИОННЫЕ СЛОИ В ИЗМЕРЕНИЯХ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ ВОДЫ И ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

А. А. Белов¹, В. К. Конюхов

Адсорбция примесей на обкладках измерительного конденсатора и диффузия примесей в воде создают слоистую структуру в межэлектродном пространстве, что проявляется в изменении емкости конденсатора и ошибке порядка 1% в определении диэлектрической проницаемости для образцов дистиллированной воды. Механическое перемешивание жидкости разрушает структуру слоев, что проявляется в уменьшении емкости конденсатора на 0,1%.

Исследование диэлектрических свойств жидкостей является одним из основных методов изучения их структуры и молекулярных взаимодействий. В экспериментах объем жидкости ограничен поверхностями твердых тел, например, электродами измерительного конденсатора, стенками объемного резонатора, или волновода, стенками сосуда из стекла или другого диэлектрического материала, куда наливается жидкость. Взаимодействие молекул жидкости с поверхностью этих тел приводит к тому, что слои жидкости, расположенные вблизи поверхности, приобретают свойства, отличные от свойств жидкости в объеме.

Адсорбция молекул жидкости и содержащихся в ней примесей на поверхностях раздела вызывает диффузионное движение молекул в жидкости в результате чего концентрация примесей вблизи поверхности отличается от средней по объему. Обмен ионами между жидкостью и поверхностью твердого тела формирует на границе раздела двойной

¹Московский государственный университет.

электрический слой. Адсорбция и двойной электрический слой интенсивно исследуются в электрохимии в растворах с большой концентрацией ионов и высокой проводимостью. Диэлектрические свойства жидкостей, в частности, воды и водных растворов изучаются в условиях, когда концентрации посторонних веществ малы, а жидкость имеет малую электропроводность. Однако и в этих условиях адсорбция на поверхности раздела и диффузионное перераспределение примесей по объему играют существенную роль.

При измерении диэлектрических свойств жидкостей с малой электропроводностью, таких как *n*-гептан, гексан и четыреххлористый углерод, на сверхнизких ($10^{-2} - 10^{-3}$ Гц) частотах было обнаружено, что диэлектрическая проницаемость этих жидкостей увеличивается на один - два порядка по сравнению со значением на высокой (10^5 Гц) частоте при концентрации примесей $10^{-2} - 10^{-3}\%$ [1, 2]. Объяснение этого эффекта основано на представлении об адсорбции примесей, содержащихся в любой реальной жидкости, на поверхности электродов измерительного конденсатора [3]. Одновременное действие адсорбции и диффузии приводит к стационарному пространственному распределению концентраций примесей в межэлектродном промежутке в виде слоев, параллельных поверхности электродов, с различными электрическими свойствами и размытыми границами. В такой слоистой структуре происходит объемная поляризация вещества [4], которая сопровождается появлением областей дисперсии дебаевского типа в диэлектрическом спектре [5].

В настоящей работе обращается внимание на существенную роль адсорбционно-диффузионных слоев в воде с малой концентрацией примесей, например, дистиллированной воде, и приводится еще одно доказательство существования этих слоев в воде, заполняющей измерительный конденсатор, когда слои разрушаются механическим перемешиванием.

Впервые слоистая структура воды в измерительном конденсаторе была зарегистрирована при измерении диэлектрической проницаемости спин-модифицированной воды, где пришлось применить метод периодического сравнения исследуемого и контрольного образцов, чтобы исключить изменение емкости конденсатора за счет адсорбционно-диффузионного перераспределения примесей [6].

Эффект механического перемешивания для образцов дистиллированной воды был зарегистрирован на частоте 160 МГц на установке с точностью регистрации диэлектрической проницаемости $(\Delta\epsilon/\epsilon) = 1 \cdot 10^{-5}$ и термостатированием в пределах $\pm 1 \cdot 10^{-2}$ К. Объем жидкости в конденсаторе имел величину 1 мм³ при расстоянии между электродами 1 мм. Перемешивание жидкости происходило за счет медленного движения воды

туда и обратно под действием небольшого избыточного давления между измерительным конденсатором и резервным объемом, который содержал воду того же состава и той же температуры. Эксперимент повторялся многократно, и каждый раз перемешивание сопровождалось уменьшением регистрируемого значения диэлектрической проницаемости воды на $\Delta\epsilon = 0,1\%$ с последующим возвращением ее к прежнему значению с характерным временем 5 мин.

Величина изменения ϵ , вызываемого перемешиванием, оказалась меньше, чем первоначальное изменение 0,7%, которое регистрируется сразу после заполнения конденсатора водой, а установление стационарного значения диэлектрической проницаемости после перемешивания происходит значительно быстрее, чем его установление после заполнения конденсатора. Такое положение объясняется тем, что течение жидкости с малой скоростью выносит из конденсатора слои жидкости на оси течения и не затрагивает слоев вблизи стенок канала. Однако сам факт изменения емкости при замене части воды в конденсаторе на воду с тем же содержанием примесей и той же температуры подтверждает реальность существования слоев воды с различными диэлектрическими свойствами в сосудах, полостях, кюветах с близко расположенными стенками.

Образование адсорбционно-диффузионных слоев при контакте воды с поверхностью твердых тел позволяет по-другому интерпретировать опыты с измерением диэлектрической проницаемости ϵ талой воды, где было зарегистрировано отличие ϵ талой воды на 2 – 4% от ϵ образца воды, взятого из того же источника, но после продолжительной выдержки его при постоянной температуре [7]. В экспериментах использовалась проточная система с различной скоростью движения воды через измерительный конденсатор. Так как никаких мер предосторожности, связанных с диффузионным перераспределением примесей, не было принято, а порядок изменения ϵ лежит в пределах, которые определяются адсорбционно-диффузионными процессами в воде, то нельзя считать, что этими экспериментами твердо установлено отличие диэлектрической проницаемости талой воды от обычной.

Авторы выражают благодарность В. И. Тихонову за обсуждения результатов работы.

Работа частично поддержана РФФИ.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Белов А. А., Сафонов В. А., Хвостиков В. А. Журнал физической

- химии, **LX**, N 5, 1253 (1986).
- [2] Белов А. А., Усанов А. А., Шетинин М. В. Вестник МГУ, сер. 3, **30**, N 1, 54 (1989).
- [3] Белов А. А., Бонч-Бруевич В. В. Радиотехника и электроника, **36**, N 8, 1589 (1991).
- [4] Maxwell J. C. Electricity and Magnetism. Clarendon Press, Oxford, **1**, 452 (1892).
- [5] Хиппель А. Р. Диэлектрики и волны. М., ИЛ, 1960.
- [6] Белов А. А., Конюхов В. К., Логвиненко В. П., Тихонов В. И. Краткие сообщения по физике ФИАН, N 3-4, 46 (1996).
- [7] Сикорский Ю. А., Вертепная Г. И., Красильник М. Г. Известия вузов. Физика, N 3, 12 (1959).

Институт общей физики РАН

Поступила в редакцию 19 февраля 1997 г.