

С. ОДИНАЕВ,<sup>1</sup> Р.С. МАХМАДБЕГОВ<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Академия наук Республики Таджикистан

(Просп. Рудаки, 33, Душанбе 734025, Таджикистан; e-mail: odbs42@mail.ru)

<sup>2</sup> Таджикский национальный университет

(Просп. Рудаки, 17, Душанбе 734025, Таджикистан; e-mail: Mah86Rashid@mail.ru)

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ЧАСТОТНЫХ СПЕКТРОВ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ВОДНОГО РАСТВОРА NaCl В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

УДК 537.266

*Исследованы частотные спектры коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора хлорида натрия в зависимости от концентрации, плотности и температуры. Произведены численные расчеты этих коэффициентов для водного раствора NaCl при определенном выборе потенциальной энергии взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(r)$ . Полученные результаты приведены в таблицах и на рисунках, которые находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными.*

**Ключевые слова:** частотный спектр, диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери, энергия межмолекулярного взаимодействия, радиальная функция распределения, коэффициент трения, времена релаксации.

Известно, что для описания диэлектрических свойств конденсированных сред требуется знание полевых характеристик, таких как напряженность внешнего электрического поля  $E$  и электрическая индукция  $D$ , которые при постоянных полях со временем связаны посредством статического коэффициента диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_s$ . Однако, если приложенное электрическое поле  $E(t)$  является периодически меняющегося во времени, то  $D(t)$  также изменяется периодически во времени с некоторой сдвигом по фазе. В этом случае связь между этими полевыми характеристиками определяется комплексным коэффициентом диэлектрической проницаемости  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , зависящим от частоты  $\omega$ , вещественная часть которого является коэффициентом диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$ , а мнимая – коэффициентом диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$ . Экспериментальному и теоретическому исследованию этих коэффициентов для растворов электролитов посвящено много работ.

В работах [1, 2] подробно изложена теория диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$  для однородных диэлектрических веществ, находящихся под действием как статических, так и зависящих от времени внешних

электрических полей, не зависящих от пространственных координат. Были получены формулы Дебая о частотной зависимости  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$  для различных моделей, а также аналитические выражения для  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ . В основу исследования теории Дебая положена гипотеза о том, что установление равновесия во времени происходит по экспоненциальному закону.

В работах [3, 4] исследованы явления переноса и диэлектрические свойства растворов электролитов как экспериментальными, так и теоретическими методами. Феноменологическая теория для изучения физики диэлектриков оставалась преобладающей, хотя значимость микроскопической теории непрерывно повышалась. В физике диэлектриков широко применяются методы молекулярно-кинетической теории, временных автокорреляционных функций и метод коллективных переменных [5–9]. В этих работах определены статические и динамические коэффициенты  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ .

В работе [10] обобщены экспериментальные данные по диэлектрической проницаемости водных растворов электролитов. Исследована зависимость проницаемости от концентрации на радиочастотах и сверхвысоких частотах (СВЧ). Получены соотношения для фактора корреляции молекул в жидкостях, содержащих цепочечные ассоци-

аты [11]. Эти соотношения устанавливают взаимосвязь диэлектрических свойств жидких фаз с их молекулярной структурой. Найденные выражения могут быть использованы также для определения термодинамических характеристик реакции ассоциации в жидких фазах. При детальном анализе экспериментальных данных по диэлектрическим параметрам концентрированного раствора хлорида натрия, в [12] показано, что диэлектрические параметры описываются релаксационной моделью Коула–Коула, а не чисто релаксационной моделью Дебая, как предполагалось раньше. Известно, что дебаевский тип полярной жидкости является частным случаем более общей релаксационной модели Коула–Коула.

В работе [13] изучены статическая диэлектрическая проницаемость и диэлектрические спектры 1,3-пропандиола и его бинарных растворов с Н-пропанолом в диапазоне частот от 9,4 до 73,4 ГГц, а также плотность в широком интервале температур. Обнаружено существование дисперсии диэлектрической проницаемости  $\varepsilon(\omega)$  в диоле и в растворах в изученном интервале частот  $\omega$  и температур  $T$ , а также установлено существование дискретного спектра времен дипольной релаксации. Обсуждена молекулярная природа обнаруженных концентрированных зависимостей диэлектрических свойств растворов.

Изменение коэффициентов диэлектрической проницаемости воды  $\varepsilon_1(\omega)$ ,  $\varepsilon_2(\omega)$ ,  $\varepsilon_{\infty 1}$ ,  $\varepsilon_{\infty 2}$  и определение времен диэлектрической релаксации  $\tau_D$  в области 60–200 °С представлены в [14]. Обнаружена нелинейность зависимости  $\ln \tau_D$  от обратной температуры. Найдено, что расчёт по формуле Дебая–Стокса удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными во всем интервале температур.

Исследованию частотной дисперсии коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  и спектра диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$  в зависимости от концентрации  $C$  и температур  $T$ , для водных растворов электролитов в последние десятилетия посвящено много работ, в частности [15–20].

В работах [7, 15] показано, что на основе изучения частотного спектра диэлектрической проницаемости можно определить образование ионных пар в растворе. Методом диэлектрической спектроскопии при концентрации 0,05 моль/л было обнаружено образование ионных пар для растворов суль-

фатов кобальта, бериллия, меди, никеля, алюминия, скандия и др. Вторая дебаевская область легко выделяется на диаграммах Коула–Коула, а также в частотных коэффициентах диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь [9, 16, 17], которая проявляется в области частот 0,1–2 ГГц. На основе этих данных можно определить молекулярные характеристики ионных пар. Проведение такого анализа позволяет рассчитать времена релаксации и дипольные моменты ионных пар.

Для исследования структурного и молекулярно-кинетического состояния воды в растворах в [18] был выбран метод СВЧ диэлектрической спектроскопии в области частот, отвечающей максимуму дисперсии диэлектрической проницаемости воды. Для решения этой задачи создан измерительный комплекс для экспериментального определения  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  в диапазоне частот 7–25 ГГц. Проведено систематическое исследование  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  в этом диапазоне частот для 60 водно-электролитных систем (включая многокомпонентные и насыщенные растворы) в широких интервалах температур и концентраций. Определены параметры процесса дипольной релаксации молекул воды в растворах электролитов (статическая диэлектрическая константа  $\varepsilon_S$ , время диэлектрической релаксации  $\tau$ , энтальпия, и энтропия активации процесса релаксации). В [19] на СВЧ-диэлектрографе с использованием методов точечных измерений исследовано anomальное поведение диэлектрической проницаемости в области высоких концентраций водных растворов электролитов, обнаруженное на частоте 9,1 ГГц, заключающегося в увеличении и превышении диэлектрической проницаемости воды. Получены концентрационные, температурные зависимости и диэлектрограммы anomального поведения диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  ряда водных растворов галогенидов щелочных металлов, галогеноводородных кислот и щелочей.

В работах [20, 21] исследованы anomальные поведения раствора глицерин–вода, а также особые свойства кинематической сдвиговой вязкости воды. Измерения плотности водного раствора глицерина были проведены вдоль кривой сосуществования с помощью пикнометрического метода в интервале температур  $293 \leq T \leq 363$  К и концентрации  $0,225 \leq C \leq 0,552$  моль/л глицерина. Показа-

но, что рост плотности раствора глицерин–вода зависит от концентрации. Максимум этой кривой наблюдается при  $C = 0,33$  моль/л. Установлено, что эта концентрация характеризуется наибольшими значениями коэффициента изобарического расширения. Главную роль в определении кинематической сдвиговой вязкости воды  $\nu$  принадлежит закону соответственных состояний и принципу Гильберта. Установлено, что кинематическая вязкость  $\nu$  представлена в виде суммы вкладов аргоноподобной вязкости и  $\nu_H$ , обусловленной водородными связями. Использование метода Гильберта позволило им определить  $\nu_H$  с основными характеристиками сети водородных связей, т.е. количеством водородных связей в молекуле.

В [22] показано, что зависимость сопротивления ячейки, заполненной водным раствором NaCl, от частоты переменного тока, не может быть объяснено в результате поляризационных явлений, только в пограничной области на границе раздела электрод–электролит. Предлагается физический механизм, который объясняет монотонное увеличение удельной проводимости раствора на частотах ниже  $10^4$  Гц, а в интервале частот  $10^4$ – $10^5$  Гц его постоянное значение. Рассчитываются температурные зависимости для коэффициентов диффузии ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  в водных растворах NaCl, а также область, где установлено локальное равновесие для размерности физически бесконечно малого объема в этом электролите. Анализируется пространственно-временное поведение в водном растворе NaCl. Показана связь между переменным периодом с определенными характеристиками времени, с одной стороны, и частотной зависимостью удельной проводимости в данном электролите, с другой стороны.

Обсуждение основных приложений метода спектроскопии диэлектрической релаксации для исследования структуры и динамики растворов электролитов, а также изучение природы ионной сольватации и ассоциации в растворах, имеется в [23]. Полученные авторами результаты находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными, полученными другими методами, в частности методом машинных моделирований.

На основе кинетических уравнений для одной и двухчастичной функции распределения ионов в [24] получено аналитическое выражения для комплексного коэффициента удельной электропрово-

дности  $\tilde{\sigma}(\omega)$  растворов электролитов. В [25, 26], пользуясь связью между комплексными коэффициентами диэлектрической проницаемости  $\tilde{\epsilon}(\omega)$  и удельной электропроводности  $\tilde{\sigma}(\omega)$ , определены аналитические выражения динамических коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\epsilon_2(\omega)$ . В работе [26] при определенном выборе потенциала межчастичного взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(r)$ , для водного раствора хлорида натрия проведены численные расчёты коэффициентов трения  $\beta_a, \beta_b$ , времен релаксации в импульсном  $\tau_a, \tau_b$  и в конфигурационном пространстве  $\tau_{ab}$  ионов сорта  $a$  и  $b$ , а также коэффициента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  для трех концентраций  $C$ , в широком интервале изменения плотности  $\rho$ , температуры  $T$  и частот  $\omega$ . Целью настоящей работы является исследование частотного спектра коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon_2(\omega)$  и проведение численных расчётов последнего для водного раствора хлорида натрия для трёх концентраций  $C$ , в широком интервале изменения плотности  $\rho$ , температуры  $T$  и частот  $\omega$ . В качестве исходного воспользуемся аналитическими выражениями коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\epsilon_2(\omega)$ , полученные в [26]:

$$\epsilon_1(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_a \frac{\sigma_a^0 \tau_a}{\epsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \times \left[ 1 + \sum_b \left( \frac{1 - (\omega \tau_a)^2 \frac{\tau_{ab}}{\tau_a}}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left( \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (1)$$

$$\epsilon_2(\omega) = \sum_a \frac{(\omega \tau_a) \sigma_a^0 \tau_a}{\epsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \times \left[ 1 + \sum_b \left( \frac{\left( 1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left( \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (2)$$

где

$$A_{ab}(0) = 6\pi n_b q_{ab} \int \frac{\partial^2 \Phi_{ab}^*(r)}{\partial r^2} g_{ab}(r) r^2 dr, \quad (3)$$

$$\sigma_a^0 = \frac{n_a e_a^2}{\beta_a}; \tau_a = \frac{m_a}{2\beta_a}; \tau_b = \frac{m_b}{2\beta_b}; \tau_{ab} = \frac{d_{ab}^2}{kT} \frac{\beta_a \beta_b}{\beta_a + \beta_b};$$

$$d_{ab} = \frac{1}{2}(d_a + d_b); n_b^* = \frac{\pi}{6} n_b d_{ab}^3; q_{ab} = \frac{4}{\pi} \frac{e_b \beta_a - e_a \beta_b}{e_a (\beta_a + \beta_b)};$$

$\Phi_{ab}^*(r) = \frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}$ ;  $\Phi_{ab}(r)$  – потенциальная энергия взаимодействия между структурными единицами раствора электролита и  $g_{ab}(r)$  – радиальная функция распределения,  $m_a, m_b, e_a, e_b, n_a, n_b, d_a, d_b,$

$\beta_a, \beta_b$  – массы, заряды, числовые плотности, диаметры и коэффициенты трения ионов сорта  $a$  и  $b$ ,  $\tau_a, \tau_b$  и  $\tau_{ab}$  – времена релаксации в импульсном и конфигурационном пространстве,  $\mathbf{r}_{ab} = \mathbf{q}_b - \mathbf{q}_a$  – взаимное расстояние,  $\mathbf{r} = \mathbf{r}_{ab}/d_{ab}$  – приведенное расстояния между ионами сорта  $a$  и  $b$ ,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $k$  – постоянная Больцмана,  $T$  – абсолютная температура,  $\omega = 2\pi\nu$  – циклическая частота,  $\nu$  – частота процесса,  $\varepsilon_\infty$  – значение коэффициента диэлектрической проницаемости при  $\omega \rightarrow \infty$ .

Формулы (1)–(3) позволяют исследовать частотный спектр коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$  в зависимости от термодинамических параметров состояния. Здесь потенциальные члены  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$ , согласно (3), определяются посредством потенциальной энергии взаимодействия между структурными единицами раствора  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(r)$ , при определенном выборе модели раствора, эти равновесные структурные параметры в литературе известны. Ограничимся сферико-симметричным случаем и выбираем полуфеноменологическую осмотическую модель раствора [5, 27], которая описывается согласно теории Мак–Миллана–Майера. В этом приближении растворитель предполагается сплошной средой и в нем имеет место движение ионной подсистемы. Вклад растворителя в коэффициенты переноса и диэлектрических параметров учитываются посредством коэффициента диэлектрической проницаемости растворителя  $\varepsilon_{SS}$ , а также коэффициентами трения  $\beta_a, \beta_b$  ионов сорта  $a$  и  $b$ .

Для проведения численных расчетов  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  наряду с известными молекулярными параметрами  $m_i, e_i, n_i, d_i$  ( $i = a, b$ ), еще понадобится определение коэффициентов трения  $\beta_a, \beta_b$  и времен релаксации  $\tau_a, \tau_b, \tau_{ab}$ . Последние согласно формулам (1) и (2) выражаются посредством  $\beta_a$  и  $\beta_b$ , где для определения их воспользуемся аналитическими выражениями, приведенными в [28]:

$$\beta_a^2 = \sum_a \frac{4\pi}{3} \rho_a \sum_b d_{ab} \int_0^\infty \nabla^2 \Phi_{ab}(r) g_{ab}(r) r^2 dr, \quad (4)$$

$$\beta_b^2 = \sum_b \frac{4\pi}{3} \rho_b \sum_a d_{ab} \int_0^\infty \nabla^2 \Phi_{ab}(r) g_{ab}(r) r^2 dr,$$

где  $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} (r^2 \frac{\partial}{\partial r})$  – радиальная часть оператора Лапласа,  $\rho_a = m_a n_a, \rho_b = m_b n_b$  – массовые плотности частиц сорта  $a$  и  $b$ .

Следуя [28], потенциальную энергию взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$  принимаем в виде суммы потенциальной энергии Леннарда-Джонса и обобщенного потенциала Дебая с учетом конфигурации и размеров ионов, которая имеет вид:

$$\Phi_{ab} = \frac{4\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{ss}} (r^{-12} - r^{-6}) + R_{ab} \frac{e^{-\kappa^* r}}{r}, \quad (5)$$

где  $d_{ab} = (d_{aa} + d_{bb})/2, R_{ab} = \frac{f z_a z_b e^2 e^{\kappa^*}}{kT \varepsilon_{ss} d_{ab} (1 + \kappa^*)}, \varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb})^{1/2}$  – глубина потенциальной ямы энергии межчастичного взаимодействия,  $f = (4\pi \varepsilon_0)^{-1} = 9 \cdot 10^9$  Ф/м,  $\varepsilon_0$  – электрическая постоянная,  $\varepsilon_{ss}$  – коэффициент диэлектрической проницаемости растворителя,  $e$  – элементарный заряд,  $d_{aa}, d_{bb}$  и  $z_a, z_b$  – диаметры и валентность ионов сорта  $a$  и  $b, \kappa^* = \kappa_a d_{ab}$  – приведенный обратный дебаевский радиус экранировки, в котором согласно [29]  $\kappa$  определяется в виде  $\kappa^2 = \sum_a n_a e_a^2 / \varepsilon_r \varepsilon_0 kT$ . Следуя [5] для  $g_{ab}(r)$  ионной подсистемы принимаем

$$g_{ab}(r) = y(r, \rho^*) e^{-\frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}}, \quad (6)$$

где  $y(r, \rho^*)$  – бинарная функция распределения двух полостей, где ограничимся ее контактным значением  $y(r, \rho^*) \approx y(\rho^*)$  на расстоянии  $r = 1$  ( $r_{ab} = d_{ab}$ ), полученной Карнаханом–Старлингом в виде

$$y(\rho^*) = (2 - \rho^*) / (2(1 - \rho^*)^3), \quad (7)$$

где  $\rho^* = \pi n d_{ab}^3 / 6 = \pi \rho d_{ab}^3 N_0 / 6M$  – приведенная плотность,  $\rho$  – плотность раствора,  $N_0$  – число Авогадро,  $M$  – молярная масса.

На основе формулы (1), с учётом (4)–(7), произведен численный расчет коэффициентов трения  $\beta_a, \beta_b$ , времен релаксации  $\tau_a, \tau_b$  и  $\tau_{ab}$ , а также коэффициент диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  в зависимости от  $\rho, C, T$  и  $\omega$ , которые приведены в [26]. На основе этих результатов и формулы (2) с учетом (4)–(7) рассчитан частотный спектр  $\varepsilon_2(\nu)$  для водного раствора NaCl. Полученные результаты численных расчетов приведены в табл. 1, 2 и на рис. 1–3. В табл. 1 и 2 приведены численные значения коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\nu)$  водного

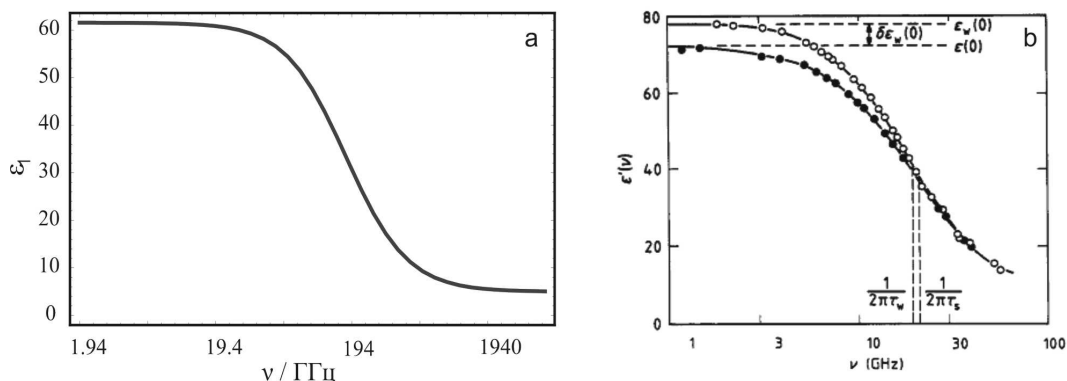


Рис. 1. Частотный спектр  $\epsilon_1(\nu)$  водного раствора NaCl при  $T = 298$  К,  $C = 0,5$  моль/л: *a* – расчетные данные согласно формуле (1); *b* – экспериментальные результаты работы [31];  $-\circ-\circ-\circ-$  – вода,  $-\bullet-\bullet-$  – раствор хлорида натрия

Таблица 1. Зависимость  $\epsilon_1(\nu)$  водного раствора NaCl при  $T = 298$  К от  $\rho$ ,  $C$  и  $\nu$

$C$ , моль/л	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu$ , ГГц								
		[30]	0,0238	0,238	2,38	23,8	190	238	1190	2380
0,40	1011	68,4	63,70	63,70	63,69	62,99	50,02	31,80	7,10	5,55
0,50	1018	66,9	61,58	61,58	61,57	60,87	48,11	30,66	7,01	5,52
0,60	1021	65,4	60,96	60,96	60,95	60,25	47,56	30,37	6,98	5,51
0,73	1025	64,6	60,39	60,39	60,38	59,68	47,08	30,15	6,96	5,51
1,00	1039	60,5	58,60	58,60	58,59	57,89	45,73	29,65	6,90	5,49
4,64	1168		42,55	42,55	42,57	43,90	38,59	25,72	6,56	5,40

Таблица 2. Зависимость  $\epsilon_2(\nu)$  водного раствора NaCl при  $T = 298$  К от  $\rho$ ,  $C$  и  $\nu$

$C$ , моль/л	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu$ , ГГц							
		0,0238	0,238	2,38	23,8	190	238	1190	2380
0,35	1011	0,006	0,06	0,65	6,38	24,59	28,88	10,56	5,45
0,50	1018	0,006	0,06	0,63	6,22	23,75	27,64	10,15	5,23
0,60	1021	0,006	0,06	0,63	6,17	23,47	27,27	10,04	5,18
0,73	1025	0,006	0,06	0,62	6,13	23,20	26,93	9,95	5,13
1,00	1039	0,006	0,06	0,60	5,94	22,22	25,98	9,70	4,99
4,64	1168	0,001	0,01	0,06	1,79	16,12	20,74	7,89	4,06

раствора хлорида натрия при температуре 298 К, в интервале изменения концентрации  $0,35 \leq C \leq 4,64$  моль/л, плотности  $1011 \leq \rho \leq 1168$  кг/м<sup>3</sup> и диапазоне частот  $2,38 \cdot 10^7 \text{ ГГц} \leq \nu \leq 2,38 \cdot 10^{12} \text{ ГГц}$ . Проведены сравнения полученных теоретических результатов для  $\epsilon_1(\nu)$  с экспериментальными данными работы [30]. Ход концентрационной, плотностной и частотной зависимости  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$  соответствуют экспериментальным результатам.

На рис. 1, *a* и 2, *a* приведены частотные спектры  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$  водного раствора NaCl при температуре 298 К, концентрации 0,5 моль/л в диапазоне частот  $1,94 \cdot 10^9 \leq \nu \leq 1,94 \cdot 10^{12} \text{ ГГц}$ , на рис. 1, *b* и рис. 2, *b* – экспериментальные результаты [31] при этих же значениях параметров состояния и диапазоне частот  $10^9 \leq \nu \leq 10^{11} \text{ ГГц}$ , соответственно. Видно, что ход теоретических и экспериментальных кривых спектров  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$  совпадают.

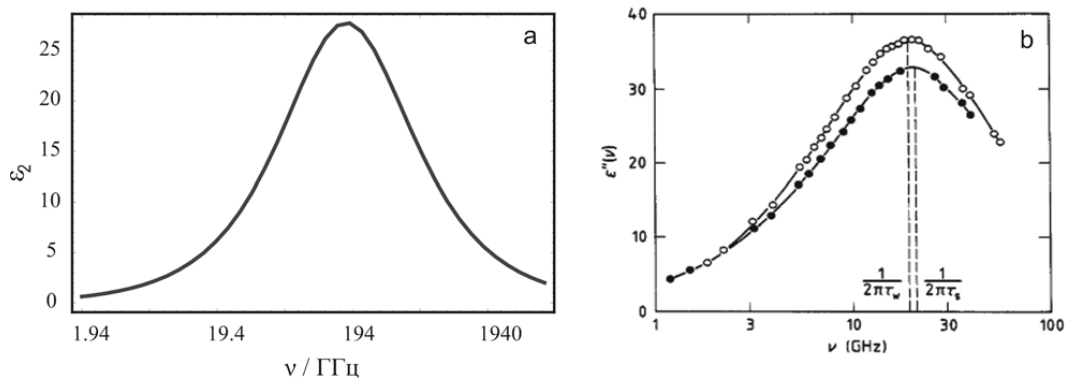


Рис. 2. Частотный спектр  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора NaCl при  $T = 298$  К,  $C = 0,5$  моль/л: расчетные данные согласно формуле (2) (a); экспериментальные результаты работы [31] (b);  $\circ\text{---}\circ\text{---}\circ\text{---}\circ$  – вода,  $\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet\text{---}\bullet$  – раствор хлорида натрия

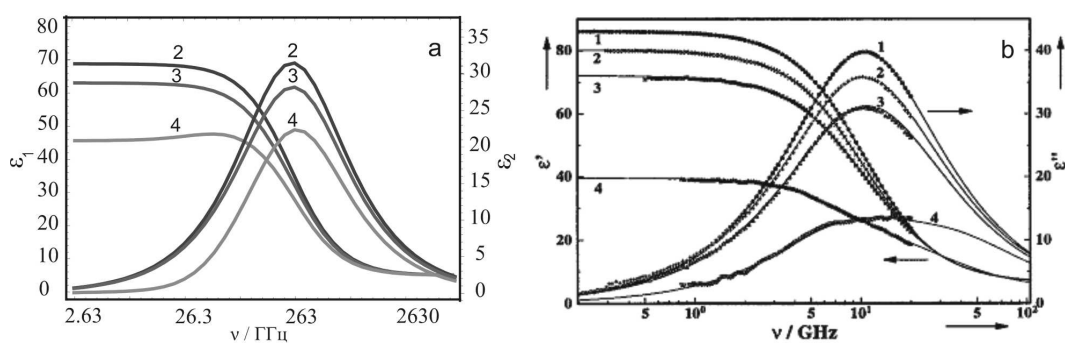


Рис. 3. Частотный спектр  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора NaCl при  $T = 278$  К: расчетные данные согласно формулам (1) и (2) (a); экспериментальные результаты работы [32] (b), 1 – вода, 2 – 0,40 моль/л, 3 – 0,99 моль/л и 4 – 4,64 моль/л, соответственно

На рис. 3, a приведены теоретические значения частотного спектра  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора хлорида натрия при температуре 278 К и трёх концентрациях: 0,4; 0,99; 4,64 моль/л в диапазоне частот  $2,63 \cdot 10^9 \leq \nu \leq 2,63 \cdot 10^{12}$  Гц, а на рис. 3, b при тех же значениях параметров состояния и интервале частот  $0,5 \cdot 10^9 \leq \nu \leq 10^{11}$  Гц – экспериментальные результаты работы [32]. Видно, что как ход экспериментальных и теоретических кривых  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$ , так и количественные значения этих коэффициентов находятся в удовлетворительном согласии.

Следовательно, результаты численных расчётов при выборе нами модели раствора, потенциала межмолекулярного взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(r)$  дали удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  для водного раствора NaCl в широком интервале изменения пара-

метров состояния. Частотный спектр  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  в широком диапазоне частот обусловлен наличием диэлектрической релаксации в водном растворе NaCl, что является вкладом релаксационных процессов.

1. Г. Харнед, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов электролитов* (Иностр. лит., Москва, 1952).
2. Г. Фрелих, *Теория диэлектриков* (Иностр. лит., Москва, 1960).
3. В. Браун, *Диэлектрики* (Иностр. лит., Москва, 1961).
4. Т. Эрдеи-Груз, *Явления переноса в водных растворах* (Мир, Москва, 1976).
5. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
6. А.А. Потапов, М.С. Мецник, *Диэлектрическая поляризация* (Изд. Иркутского университета, Иркутск, 1986).
7. U. Kaatze, V. Lönnecke, and R. Pottel, *J. Chem. Phys.* **91**, 2206 (1987).

8. J.M.G. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, *Physical chemistry of electrolyte solution. Modern aspects* (Steinkopff: Darmstadt; New York: Springer, 1998).
9. R. Buchner, P. Sipos, G. Hefter, and P.M. May, *J. Phys. Chem. A* **106**, 6527 (2002).
10. И.Ю. Клугман, *Журн. физ. хим.* **64**, 2045 (1980).
11. В.А. Дуров, *Журн. физ. хим.* **55**, 2833 (1981).
12. В.А. Шарков, *Журн. физ. хим.* **58**, 1705 (1984).
13. В.И. Журавлев, В.А. Дуров, Т.М. Усачёва, М.И. Шахпаронов, *ЖФХ* **59**, 1677 (1985).
14. Ю.А. Любимов, О.А. Набоков, *Журн. физ. хим.* **59**, 1435 (1985).
15. K. Nortemann, J. Hilland, and U. Kaatze, *J. Phys. Chem. A* **101**, 6864 (1997).
16. R. Buchner, G. Hefter, and P.M. May, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1 (1999).
17. R. Buchner and J. Barthel, *Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C* **97**, 349 (2001).
18. А.С. Лилеев, *Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах* (Дисс.: д.х.н. Москва, 2004).
19. Е.А. Анциферов, *Диэлектрические свойства водных растворов солей щелочных металлов, галогеноводородных кислот и щелочей* (Автореф. дисс. на соис. уч. степ. канд. хим. наук. Иркутск 2006).
20. I.I. Adamenko, L.A. Bulavin, V. Ilyin, S.A. Zelinsky, K.O. Moroz, *J. Molecular Liquids* **127**, 90 (2006).
21. A.L. Bulavin, I.A. Fisenko, and P.N. Malomuzh, *J. Chemical Physics Letters* **453**, 183 (2008).
22. A.L. Bulavin, A.N. Alekseev, Yu.F. Zabashta, and S.Yu. Tkachev, *Ukr. J. Phys.* **56**, 547 (2011).
23. R. Buchner and G. Hefter, *Phys. Chem., Chem. Phys.* **11**, 8984 (2009).
24. С. Одинаев, Р. Махмадбегов, *Докл. АН Республики Таджикистан* **56**, 381 (2013).
25. С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов, *Докл. АН Республики Таджикистан* **57**, 483 (2014).
26. С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов, *ЖФХ* (2015а печати).
27. Н.А. Смирнова, *Молекулярные теории растворов* (Химия, Ленинград, 1987).
28. С. Одинаев, Д.М. Акдодов, *ЖФХ* **87**, 1154 (2013).
29. H. Krienke, G. Ahn-Ercan, and J. Barthel, *J. molecular liquids* **109**, 115 (2004).
30. E. Levy, A. Puzenko, U. Kaatze, P.B. Ishai, and Yu. Feldman, *J. Chem. Phys.* **136**, 114503 (2012)
31. U. Kaatze, *J. Phys. Chem.* **91**, 3111 (1987).
32. R. Buchner, G.T. Hefter, and P.M. May, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1 (1999).

Получено 29.04.15

C. Одинаев, P.C. Махмадбегов

ДОСЛІДЖЕННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ  
ВЛАСТИВОСТЕЙ І ЧАСТОТНИХ СПЕКТРІВ  
ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВТРАТ ВОДНОГО РОЗЧИНУ  
NaCl ЗАЛЕЖНО ВІД ПАРАМЕТРІВ СТАНУ

Резюме

Досліджено частотні спектри коефіцієнтів діелектричної проникності  $\epsilon_1(\nu)$  і діелектричних втрат  $\epsilon_2(\nu)$  водного розчину хлориду натрію залежно від концентрації, щільності і температури. Зроблено чисельні розрахунки цих коефіцієнтів для водного розчину NaCl при певному виборі потенціальної енергії взаємодії  $\Phi_{ab}(r)$  і радіальної функції розподілу  $G_{ab}(r)$ . Отримані результати наведено в таблицях і на рисунках, які знаходяться в задовільній згоді з експериментальними даними.

S. Odinaev, R.S. Makhmadbegov

RESEARCH OF THE DEPENDENCES  
OF DIELECTRIC PROPERTIES AND FREQUENCY  
SPECTRA OF DIELECTRIC LOSSES IN NaCl  
AQUEOUS SOLUTION ON THE STATE PARAMETERS

Summary

The frequency spectra of dielectric permittivity,  $\epsilon_1(\nu)$ , and dielectric loss,  $\epsilon_2(\nu)$ , coefficients for the aqueous solution of sodium chloride and their dependences on the concentration, density, and temperature have been studied. Numerical calculations of those parameters are made for a certain choice of the potential interaction energy  $\Phi_{ab}(r)$  and the radial distribution function  $g_{ab}(r)$ . The results obtained are in satisfactory agreement with experimental data.