

---

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)

## ЧАСТОТНАЯ ДИСПЕРСИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ KCl И CsCl В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПАРАМЕТРОВ СОСТОЯНИЯ

УДК 537.266

*На основе аналитических выражений коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$ , полученных методом кинетических уравнений, исследуются частотные спектры этих коэффициентов водных растворов KCl и CsCl в широком интервале изменения плотности  $\rho$ , концентрации  $C$  и температуры  $T$ . При определенном выборе модели раствора, потенциальной энергии взаимодействия  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(|\mathbf{r}|)$  ионов сорта  $a$  и  $b$ , произведен численный расчёт  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  для водных растворов KCl и CsCl в зависимости от  $\rho$ ,  $C$ ,  $T$  и  $\omega$ . Полученные результаты численных расчетов этих коэффициентов приведены в двух таблицах и на трёх рисунках, а также сравнены с экспериментальными данными, которые находятся в количественном удовлетворительном согласии.*

*Ключевые слова:* коэффициент диэлектрической проницаемости, коэффициент диэлектрических потерь, потенциал межмолекулярного взаимодействия, радиальная функция распределения, коэффициент трения жидкости, времена релаксации.

Предварительное знание физико-химических свойств диэлектрических веществ необходимо для успешного использования их в промышленности и электронике, поиска новых диэлектрических материалов, а также оптимальной области их применения. Электрические свойства диэлектрических веществ описываются посредством коэффициента диэлектрической проницаемости. При слабых и постоянных электрических полях последний не зависит от напряженности внешнего поля и со временем остаётся постоянным. Однако, если приложенное электрическое поле  $E(t)$  является периодически меняющимся во времени, то электрическая индукция  $D(t)$  также изменяется периодически во времени с некоторым сдвигом по фазе. В этом случае связь между этими полевыми ха-

рактеристиками определяется посредством комплексного коэффициента диэлектрической проницаемости  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , зависящего от частоты, вещественная часть которого является коэффициентом диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$ , а мнимая – коэффициентом диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$ . Экспериментальному и теоретическому исследованию этих коэффициентов растворов электролитов посвящено много работ [1–8].

Онзагером [1] дана теория электропроводности водных растворов электролитов в случае слабых стационарных электрических полей. Показано, что в этом приближении зависимость между коэффициентами удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости отсутствует.

Дебаем и Фалькенгаеном [1, 2] исследовано влияние высокой частоты на электропроводность и диэлектрическую проницаемость растворов эле-

© С. ОДИНАЕВ, Р.С. МАХМАДБЕГОВ, 2015

ктролитов при наличии внешнего электрического поля во времени. Полученные ими аналитические выражения для динамических коэффициентов удельной электропроводности и диэлектрической проницаемости соответствуют экспоненциальному закону затухания (периодических полей) и в них не содержатся вклады процессов изменения структуры раствора, т.е. нет учета структурной релаксации.

Имеется ещё одно важное явление, происходящее в растворах электролитов под названием эффекта Вина [1, 2]. Если раствор электролита находится под воздействием сильного электрического поля, то центральные ионы будут извлекаться этим полем из своих атмосфер. Это явление приводит к увеличению коэффициента удельной электропроводности ионов, поскольку они не увлекают за собой ионную атмосферу. Следует отметить, что изменение коэффициента удельной электропроводности на основе этого эффекта, также во времени, приводит к частотной дисперсии коэффициента диэлектрической проницаемости растворов электролитов, теоретическое исследование которого представляет большой интерес.

В работе [3] подробно изложена теория диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь для однородных диэлектрических веществ, находящихся под воздействием как статических, так и зависящих от времени внешних электрических полей, независящих от пространственных координат. Для различных моделей были выведены формулы Дебая для комплексного коэффициента диэлектрической проницаемости  $\tilde{\varepsilon}(\omega)$ , а также аналитические выражения для коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\omega)$ . Эти коэффициенты в подинтегральных выражениях содержат функцию  $y(\tau)$ , которая описывает распределение времен релаксации и является неизвестной. Необходимо знание явного вида функции  $y(\tau)$  и её связь со структурой диэлектрических веществ, т.е. с радиальной функцией распределения. В основу исследования теории Дебая положена гипотеза о том, что установление равновесия во времени происходит по экспоненциальному закону.

В последующих работах [4–8] явления переноса и диэлектрические свойства растворов электро-

литов изучались как экспериментальными, так и теоретическими методами. Наряду с феноменологией, в физике диэлектриков широко применялись методы временных автокорреляционных функций, коллективных переменных и кинетической теории. В этих работах определены как статические, так и частотно-зависящие коэффициенты диэлектрической проницаемости диэлектрических веществ. В различных приближениях для  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  получены уравнения Коула–Коула, Девидсона–Коула, Гаврильяк и Нагами, Вильямса–Ваттса и Фуосса–Кирквуда. Уравнение Фуосса–Кирквуда является достаточно простым для объяснения экспериментальных результатов, а его параметры связаны с параметрами уравнений Коула–Коула и Девидсона–Коула. В определенных приближениях эти уравнения переходят в уравнение Дебая.

Исследованиям диэлектрических свойств водных растворов электролитов в последнее время посвящены работы [9–14]. При детальном анализе экспериментальных данных по диэлектрическим параметрам концентрированного раствора хлорида натрия в [9] показано, что диэлектрические параметры описываются релаксационной моделью Коула–Коула, а не чисто релаксационной моделью Дебая, как предполагалось ранее. Известно, что дебаевский тип полярной жидкости является частным случаем более общей релаксационной модели Коула–Коула. Методом диэлектрической спектроскопии исследовано образование ионных комплексов в водном растворе хлорида цинка в [10]. Показано, что вторая дебаевская область легко выделяется на диаграммах Коула–Коула, а также в частотных коэффициентах диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь.

В работе [11–13] исследованы диэлектрические свойства и релаксации водных растворов электролитов. Изучены частотный спектр коэффициентов диэлектрической проницаемости и диэлектрических потерь растворов, а также зависимость этих коэффициентов от температуры и концентрации. Исследование диэлектрических характеристик растворов электролитов, согласно [14], долгое время было затруднено в связи с их высокой электропроводностью и большими ионными потерями. Отмечаются трудности, связанные с невозможностью отделения потерь, соответствующих ионной и дипольной составляющих, а также

невозможностью прямого измерения статической диэлектрической проницаемости. Поэтому приходится экстраполировать данные, полученные в сверхвысокочастотной (СВЧ) области, на нулевую частоту.

Результаты исследования диэлектрической релаксации водных растворов KCl и CsCl при температуре 25 °С, измерение которой на векторном анализаторе проводились в диапазонах частот  $0,2 \text{ ГГц} \leq \nu \leq 20 \text{ ГГц}$ , а с помощью волноводных интерферометров в интервале  $27 \text{ ГГц} \leq \nu \leq 89 \text{ ГГц}$ , приведены в [15]. Спектры обеих солей хорошо описываются уравнением Коула–Коула. Влияние растворенного вещества на структуру воды отражается в уменьшении времени объемной релаксации воды и при повышении концентрации электролита уменьшается в ряду  $\text{NaCl} > \text{KCl} > \text{CsCl}$ , и, видимо, пропорционально плотности поверхностного заряда катиона. Систематическое изучение частотных спектров диэлектрической релаксации водных растворов LiCl и  $\text{Li}_2\text{SO}_4$  было проведено в [16] при температуре 25 °С, концентрации растворенного вещества  $0,05 \text{ моль/л} \leq C \leq 1; 2 \text{ моль/л}$ , соответственно, в широком диапазоне частот  $0,2 \text{ ГГц} \leq \nu \leq 89 \text{ ГГц}$ . Спектры описываются суперпозицией четырех релаксационных процессов Дебая, состоящей из двух известных областей релаксации воды 0,5 пс и 8 пс, а также двух ионно–парных вкладов, соответствующих характерным временам релаксации 20 пс и 200 пс. В соответствии с спектроскопическими исследованиями, неконтактные ионные пары не были обнаружены в исследуемом диапазоне концентрации.

В работе [17] исследовано аномальное поведение раствора глицерин–вода. Измерения плотности водного раствора глицерина были проведены вдоль кривой сосуществования с помощью пикнометрического метода в интервале температур  $293 \leq T \leq 363 \text{ К}$  и концентраций  $0,225 \leq C \leq 0,552 \text{ моль/л}$  глицерина. Показано, что рост плотности раствора глицерин–вода зависит от концентрации. Максимум этой кривой наблюдается при  $C = 0,33 \text{ моль/л}$ . Установлено, что эта концентрация характеризуется наибольшими значениями коэффициента изобарического расширения. В [18] показано, что зависимость сопротивления ячейки, заполненной водным раствором NaCl, от частоты переменного тока не мо-

жет быть объяснена в результате поляризационных явлений в пограничной области на границе раздела электрод–электролит. Предлагается физический механизм, который объясняет монотонное увеличение удельной проводимости раствора на частотах ниже  $10^4 \text{ Гц}$  и её постоянное значение в интервале частот  $10^4\text{--}10^5 \text{ Гц}$ . 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, с одной стороны, так и частотной зависимостью удельной проводимости в данном электролите, с другой стороны.

В работе [19] разработан подход для описания влияния ионной ассоциации на растворитель и диэлектрическую проницаемость в растворе электролитов на основе закона действия масс в среднесферическом приближении. Анализируются зависимости диэлектрической константы от концентрации электролитов, ионных размеров и степени ассоциации ионов. Результаты находятся в удовлетворительном согласии с последними экспериментальными данными для водных растворов нитратов и солей муравьиной кислоты.

Методом кинетических уравнений в [20] получены аналитические выражения для коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\omega)$  и диэлектрических потерь  $\epsilon_2(\omega)$  растворов электролитов, которые в подинтегральных выражениях содержат потенциальную энергию взаимодействия  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$  и радиальную функцию распределения  $g_{ab}(|\mathbf{r}|)$ , т.е. связь со структурой раствора. В [21, 22] исследована частотная дисперсия этих коэффициентов для водного раствора LiCl и NaCl в широком интервале изменения температуры и концентрации. Целью настоящей работы является исследование частотных спектров  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$  для водных растворов KCl и CsCl в широком интервале изменения температур, плотности, концентрации и частоты. Для этого приведем аналитические выражения  $\epsilon_1(\omega)$  и  $\epsilon_2(\omega)$ , полученные в [20], выражения для коэффициентов трения  $\beta_a$  и  $\beta_b$ , потенциальную энергию взаимодействия  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$  и радиальную функцию распределения  $g_{ab}(|\mathbf{r}|)$  ионов

сорта  $a$  и  $b$ , использованных в [21, 22]:

$$\varepsilon_1(\omega) = \varepsilon_\infty + \sum_a \frac{\sigma_a^0 \tau_a}{\varepsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \times \left[ 1 + \sum_b \left( \frac{1 - (\omega \tau_a)^2 \frac{\tau_{ab}}{\tau_a}}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left( \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (1)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = \sum_a \frac{(\omega \tau_a) \sigma_a^0 \tau_a}{\varepsilon_0 [1 + (\omega \tau_a)^2]} \times \left[ 1 + \sum_b \left( \frac{\left( 1 + \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)}{1 + (\omega \tau_a)^2 \left( \frac{\tau_{ab}}{\tau_a} \right)^2} A_{ab}(0) \right) \right], \quad (2)$$

где

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

$\sigma_a^0 = \frac{n_a e_a^2}{\beta_a}$ ;  $\tau_a = \frac{m_a}{2\beta_a}$ ;  $\tau_b = \frac{m_b}{2\beta_b}$ ;  $\tau_{ab} = \frac{d_{ab}^2 \beta_a \beta_b}{kT \beta_a + \beta_b}$ ;  $d_{ab} = \frac{1}{2}(d_a + d_b)$ ;  $\overset{*}{n}_b = \frac{\pi}{6} n_b d_{ab}^3$ ;  $q_{ab} = \frac{4}{\pi} \frac{e_b \beta_a - e_a \beta_b}{e_a (\beta_a + \beta_b)}$ ;  $\overset{*}{\Phi}(r) = \frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}$ ;  $\Phi_{ab}(r)$  – 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 расстояние 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  $\omega \rightarrow \infty$ .

В формулах (1) и (2) коэффициенты  $\varepsilon_1(\omega)$  и  $\varepsilon_2(\omega)$  состоят из кинетических и потенциальных частей, которые, согласно (3), определяются посредством потенциальной энергии взаимодействия между структурными единицами раствора  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальной функции распределения  $g_{ab}(r)$ . Выбираем полуфеноменологическую осмотическую модель раствора [6, 23], которая описывается согласно теории Мак–Миллана–Майера.

Для определения коэффициентов трения  $\beta_a, \beta_b$  и времен релаксации  $\tau_a, \tau_b, \tau_{ab}$  воспользуемся аналитическими выражениями, приведенными в [24]:

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

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

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

Потенциальную энергию взаимодействия  $\Phi_{ab}(r)$  и радиальную функцию распределения  $g_{ab}(r)$ , согласно [24], принимаем в следующем виде:

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

где  $d_{ab} = (d_{aa} + d_{bb})/2, R_{ab} = f z_a z_b e^2 e^{\overset{*}{\kappa}} / [kT \varepsilon_{ss} d_{ab} (1 + \overset{*}{\kappa})]$ ,  $\varepsilon_{ab} = (\varepsilon_{aa} \varepsilon_{bb})^{\frac{1}{2}}$  – 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  $b, \overset{*}{\kappa} = \kappa_a d_{ab}$  – приведенный обратный дебаевский радиус экранировки, в котором, согласно [25],  $\kappa$  определяется в виде  $\kappa^2 = \sum_a n_a e_a^2 / \varepsilon_r \varepsilon_0 kT$ . Следуя [6], для  $g_{ab}(r)$  ионной подсистемы принимаем

$$g_{ab}(r) = y(r, \overset{*}{\rho}) \exp\{-\Phi_{ab}(r)/kT\}, \quad (6)$$

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

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

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

На основе формулы (1) и (2), с учетом (4)–(7) произведем численный расчет коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\nu)$  водных растворов KCl и CsCl в

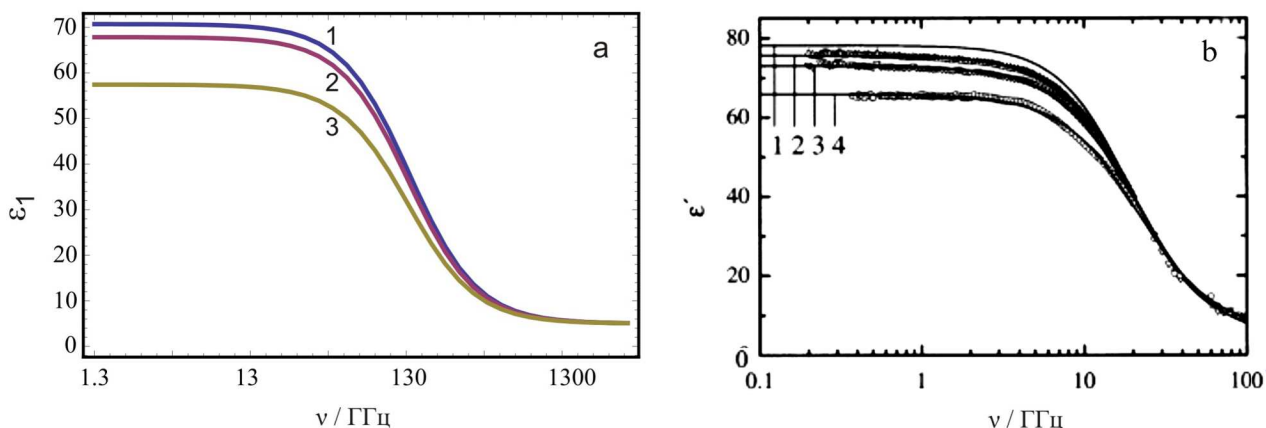


Рис. 1. Частотная дисперсия  $\epsilon_1(\nu)$  водного раствора KCl при  $T = 298$  К: а – расчетные данные по формуле (1) для трех концентраций: 1 – 0,15, 2 – 0,60, 3 – 1,42 моль/л; б – экспериментальные результаты [15] для четырех концентраций: 1 – вода, 2 – 0,15, 3 – 0,60, 4 – 1,42 моль/л

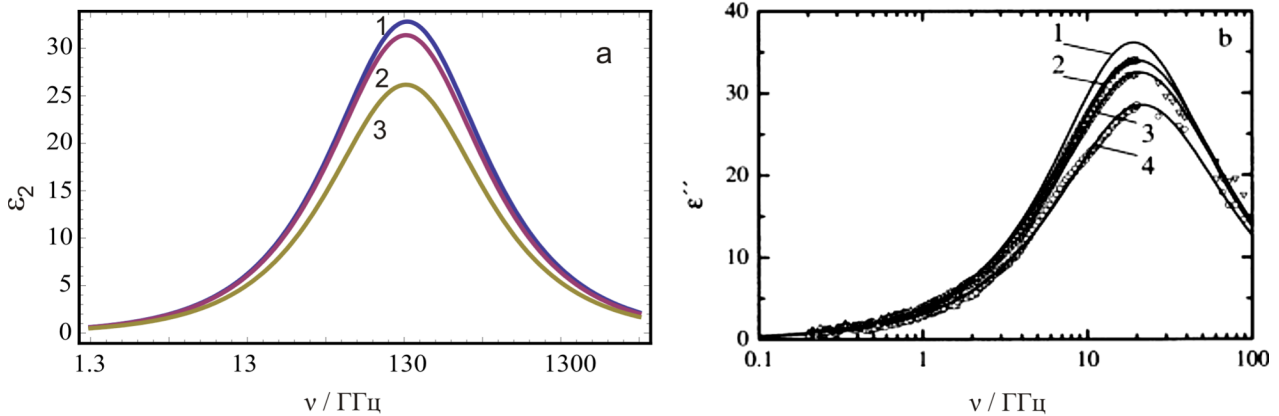
Таблица 1. Зависимость  $\epsilon_1(\nu)$  водных растворов KCl и CsCl от  $\rho$ ,  $C$  и  $\nu$ , при  $T = 298$  К

C, моль/л	$\rho$ , кг/м <sup>2</sup>	$\nu$ , ГГц									
		[15]	0,0135	0,135	1,35	13,5	67,5	135	675	1350	[15]
KCl											
0,1504	1003,4	76,94	70,66	70,66	70,65	70,06	58,43	39,31	7,77	5,71	5,21
0,2497	1006,5	76,15	65,84	65,84	65,83	65,28	54,38	36,59	7,53	5,65	5,04
0,3153	1009,7	75,63	63,64	63,64	63,63	63,09	52,52	35,32	7,42	5,62	4,85
0,4408	1016,1	74,52	61,66	61,66	61,66	61,13	50,84	34,17	7,32	5,60	4,47
0,6008	1022,5	72,97	60,71	60,71	60,71	60,19	50,03	33,62	7,27	5,59	4,31
0,7931	1035,4	71,23	59,51	59,51	59,51	59,00	49,03	32,97	7,22	5,57	7,79
1,104	1048,5	68,20	58,48	58,48	58,48	57,97	48,18	32,44	7,17	5,56	5,08
1,423	1061,6	65,93	57,47	57,47	57,46	56,97	47,35	31,92	7,13	5,55	5,66
CsCl											
0,2499	1033	76,54	77,64	77,64	77,63	76,39	56,88	34,88	8,52	6,02	4,73
0,4016	1052	75,48	73,19	73,19	73,18	71,89	52,34	32,40	8,55	5,97	5,33
0,6009	1082	73,87	68,47	68,47	68,45	67,06	47,46	30,93	8,48	5,92	5,34
0,7964	1111	72,33	64,40	64,40	64,39	62,89	43,84	30,74	8,36	5,88	4,32
1,106	1152	70,23	59,17	59,17	59,15	57,56	40,51	31,06	8,20	5,83	5,65
1,506	1205	67,20	52,77	52,77	52,75	51,14	38,30	31,27	8,01	5,77	6,33
1,760	1239	65,49	48,91	48,90	48,89	47,38	37,62	31,14	7,89	5,74	5,77

зависимости от  $\rho$ ,  $C$ ,  $T$  и  $\nu$ . Полученные результаты численных расчетов этих коэффициентов приведены в двух таблицах и трех рисунках.

В табл. 1 приведены результаты численных расчетов и сравнение их с экспериментальными данными работы [15] по частотной дисперсии коэффициента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\nu)$  во-

дных растворов KCl и CsCl при температуре 298 К в диапазоне частот  $13,5 \cdot 10^6 \text{ ГГц} \leq \nu \leq 13,5 \cdot 10^{11} \text{ ГГц}$ , в зависимости от плотности и концентрации, а в табл. 2 – для коэффициента диэлектрических потерь  $\epsilon_2(\nu)$ . Как видно из таблиц, значения  $\epsilon_1(\nu)$  и  $\epsilon_2(\nu)$  с увеличением плотности и концентрации уменьшаются, что согласуется с эксперименталь-



**Рис. 2.** Частотные спектры  $\epsilon_2(\nu)$  водного раствора KCl при  $T = 298$  К: *a* – расчетные данные по формуле (2) для трех концентраций: 1 – 0,15, 2 – 0,60, 3 – 1,42 моль/л; *b* – экспериментальные результаты [15] для четырех концентраций: 1 – вода, 2 – 0,15, 3 – 0,60, 4 – 1,42 моль/л

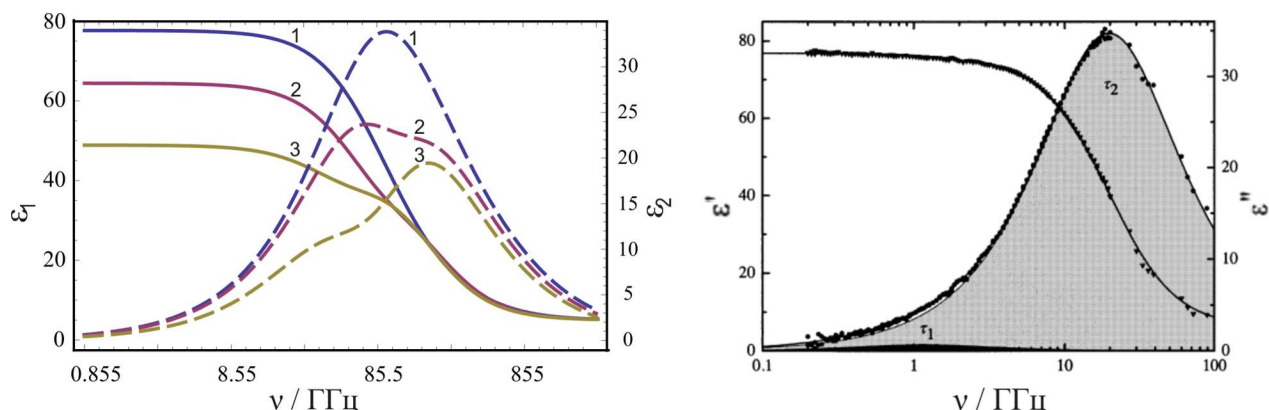
**Таблица 2.** Зависимость  $\epsilon_2(\nu)$  водных растворов KCl и CsCl от  $\rho$ ,  $C$  и  $\nu$ , при  $T = 298$  К

$C$ , моль/л	$\rho$ , кг/м <sup>3</sup>	$\nu$ , ГГц							
		0,0135	0,135	1,35	13,5	67,5	135	675	1350
KCl									
0,1504	1003,4	0,0063	0,063	0,63	6,22	25,54	32,76	13,17	6,807
0,2497	1006,5	0,0059	0,058	0,59	5,81	23,77	30,37	12,13	6,26
0,3153	1009,7	0,0057	0,057	0,57	5,62	22,97	29,28	11,64	6,01
0,4408	1016,1	0,0055	0,055	0,55	5,45	22,26	28,30	11,21	5,78
0,6008	1022,5	0,0054	0,054	0,54	5,37	21,91	27,82	11,00	5,67
0,7931	1035,4	0,0053	0,053	0,53	5,27	21,45	27,21	10,75	5,55
1,104	1048,5	0,0052	0,052	0,52	5,17	21,04	26,68	10,55	5,44
1,423	1061,6	0,0051	0,051	0,51	5,08	20,63	26,16	10,35	5,34
CsCl									
0,2499	1033	0,0092	0,092	0,92	9,06	31,04	32,98	12,87	6,89
0,4016	1052	0,0091	0,091	0,91	8,86	29,15	29,54	12,38	6,60
0,6009	1082	0,0089	0,089	0,89	8,66	26,47	25,50	11,98	6,34
0,7964	1111	0,0087	0,087	0,87	8,39	23,529	22,57	11,65	6,13
1,106	1152	0,0082	0,082	0,82	7,82	19,37	20,05	11,21	5,87
1,506	1205	0,0071	0,071	0,71	6,69	14,74	18,32	10,67	5,57
1,760	1239	0,0062	0,062	0,62	5,75	12,51	17,65	10,34	5,39

ными данными. Согласно табл. 1, теоретические результаты, полученные для  $\epsilon_1(\nu)$  этих растворов, к примеру, при низких и высоких частотах, находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными работы [15].

На рис. 1 приведена дисперсия коэффициента диэлектрической проницаемости  $\epsilon_1(\nu)$  в зависимо-

сти от частоты водного раствора KCl при температуре 298 К: *a* – расчетные данные согласно формуле (1) для трёх концентраций: 1 – 0,15, 2 – 0,60, 3 – 1,42 моль/л; *b* – экспериментальные результаты работы [15] для четырех концентраций: 1 – вода, 2 – 0,15, 3 – 0,60, 4 – 1,42 моль/л, а на рис. 2 – частотный спектр коэффициента диэлектрических



**Рис. 3.** Частотные спектры  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора CsCl при температуре 298 К: *a* – расчетные данные согласно формулы (1) и (2) для трех концентраций: 1 – 0,25, 2 – 0,80, 3 – 1,76 моль/л, — —  $\varepsilon_1(\nu)$ , - - - -  $\varepsilon_2(\nu)$ ; *b* – экспериментальные данные [15] для  $\varepsilon'$  и  $\varepsilon''$  при концентрации  $C = 0,25$  моль/л

потерь  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора KCl при тех же значениях температуры, плотностей, концентраций и частот, соответственно: *a* – расчетные данные согласно формуле (2); *b* – экспериментальные результаты [15].

На рис. 3 приведены совместные графики частотных спектров коэффициентов диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_1(\nu)$  и диэлектрических потерь  $\varepsilon_2(\nu)$  водного раствора CsCl при температуре 298 К: *a*) расчетные данные согласно формул (1) и (2) для трех концентраций: 1 – 0,25, 2 – 0,80, 3 – 1,76 моль/л, — —  $\varepsilon_1(\nu)$ , - - - -  $\varepsilon_2(\nu)$ ; *b*) экспериментальные результаты работы [15] для  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  при концентрации  $C = 0,25$  моль/л. Видно, что как теоретические, так и экспериментальные значения  $\varepsilon_1(\nu)$  с увеличением частоты падают и стремятся к высокочастотным значениям диэлектрической проницаемости  $\varepsilon_\infty$ , в то же время экспериментальные и теоретические значения  $\varepsilon_2(\nu)$  сначала растут до максимума, а затем падают до минимального значения. Следует отметить, что по частотам, на которых  $\varepsilon_2(\nu)$  имеются максимумы, можно определить характерные времена диэлектрической релаксации.

Таким образом, принятое приближение в выборе модели раствора дало удовлетворительное согласие теоретических и экспериментальных значений  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$ . Незначительное численное расхождение для  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$  в табл. 1 и 2, видимо, связано с пренебрежением вкладов взаимодействия ион-молекула и молекула-молекула растворителя в потенциале  $\Phi_{ab}(r)$ . Частотный спектр  $\varepsilon_1(\nu)$  и  $\varepsilon_2(\nu)$

в зависимости от плотности, концентрации и температуры обусловлен наличием диэлектрической релаксации в водных растворах KCl и CsCl, что является вкладом релаксационных процессов с характерными временами ионов в импульсном  $\tau_a$ ,  $\tau_b$  и в конфигурационном  $\tau_{ab}$  пространстве.

1. В.К. Семенченко, *Физическая теория растворов* (Госиздат технико-теоретической литературы, Москва–Ленинград, 1941).
2. Г. Харнед, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов электролитов* (Иностр. литер., Москва, 1952).
3. Г. Фрелих, *Теория диэлектриков* (Иностр. литер., Москва, 1960).
4. В. Браун, *Диэлектрики* (Иностр. литер., Москва, 1961).
5. Т. Эрден-Груз, *Явления переноса в водных растворах* (Мир, Москва, 1976).
6. И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Киев, 1980).
7. А.А. Потапов, М.С. Мецик, *Диэлектрическая поляризация* (Иркут. ун-в., Иркутск, 1986).
8. J.M.G. Barthel, H. Krienke, and W. Kunz, *Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects* (Springer, New York, 1998).
9. Е.А. Шарков, *Журн. физ. хим.* **58**, 1705 (1984).
10. U. Kaatz, V. Lonnecke, and R. Pottel, *J. Chem. Phys.* **91**, 2206 (1987).
11. J. Barthel, R. Buchner, and M. Münsterer, *Electrolyte Data Collection, Part 2: Dielectric Properties of Water and Aqueous Electrolyte Solutions*, (Dechema, Frankfurt-am-Main, 1995).
12. R. Buchner and J. Barthel, *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect.* **97**, 349 (2001).
13. R. Buchner, P. Sipos, G. Hefter, and P.M. May, *J. Phys. Chem.* **106**, 6527 (2002).

14. А.С. Лилеев, *Диэлектрическая релаксация и молекулярно-кинетическое состояние воды в растворах*, дисс.: д.х.н. (Москва, 2004).
15. T. Chen, G. Hefter, and R. Buchner, *J. Phys. Chem.* **107**, 4025 (2003).
16. W. Wachter, S. Fernandez, R. Buchner, and G. Hefter, *J. Phys. Chem.* **111**, 9010 (2007).
17. I.I. Adamenko, L.A. Bulavin, V. Plyin, S.A. Zelinsky, and K.O. Moroz, *J. Mol. Liq.* **127**, 90 (2006).
18. L.A. Bulavin, A.N. Alekseev, Yu. F. Zhabashta, and S.Yu. Tkachev, *Ukr. J. Phys.* **56**, 547 (2011).
19. M.F. Holovko and V. Kapko, *Acta Chim. Slov.* **56**, 203 (2009).
20. С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов, Докл. АН Республики Таджикистан **57**, 483 (2014).
21. С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов, Докл. АН Республики Таджикистан **57**, 692 (2014).
22. С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов, Журн. физ. хим. **89** (2015), в печати.
23. Н.А. Смирнова, *Молекулярные теории растворов* (Химия, Ленинград, 1987).
24. С. Одинаев, Д.М. Акдодов, Журн. физ. хим. **87**, 1154 (2013).
25. H. Krienke, G. Ahn-Ercan, and J. Barthel, *J. Mol. Liq.* **109**, 115 (2004).

Получено 06.04.15

*С. Одинаев, Р.С. Махмадбегов*

ЧАСТОТНА ДИСПЕРСІЯ ДІЕЛЕКТРИЧНОЇ  
ПРОНИКНОСТІ І ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВТРАТ ВОДНИХ  
РОЗЧИНІВ КСІ І СsCl ЗАЛЕЖНО  
ВІД ПАРАМЕТРІВ СТАНУ

## Резюме

На основі аналітичних виразів коефіцієнтів діелектричної проникності  $\varepsilon_1(\omega)$  і діелектричних втрат  $\varepsilon_2(\omega)$ , отриманих

методом кінетичних рівнянь, досліджуються частотні спектри цих коефіцієнтів водних розчинів KCl і CsCl у широкому інтервалі зміни густини  $\rho$ , концентрації  $C$  і температури  $T$ . При певному виборі моделі розчину, потенціальної енергії взаємодії  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$  і радіальної функції розподілу  $g_{ab}(|\mathbf{r}|)$  іонів сорту  $a$  і  $b$ , проведено чисельний розрахунок  $\varepsilon_1(\omega)$  і  $\varepsilon_2(\omega)$  для водних розчинів KCl і CsCl в залежності від  $\rho$ ,  $C$ ,  $T$  і  $\omega$ . Отримані результати чисельних розрахунків цих коефіцієнтів наведено в двох таблицях і на трьох малюнках, а також порівняно з експериментальними даними, які знаходяться в кількісній задовільній згоді.

*S. Odinaev, R.S. Makhmadbegov*

FREQUENCY DISPERSION  
OF DIELECTRIC PERMITTIVITY AND DIELECTRIC  
LOSSES IN AQUEOUS KCl AND CsCl SOLUTIONS  
DEPENDENT ON THEIR STATE PARAMETERS

## Summary

The frequency spectra of the coefficients of dielectric permittivity,  $\varepsilon_1(\omega)$ , and dielectric losses,  $\varepsilon_2(\omega)$ , have been studied for aqueous KCl and CsCl solutions in wide intervals of the density  $\rho$ , concentration  $C$ , and temperature  $T$ . The research is carried out on the basis of the analytical expressions obtained for those parameters, by using the method of kinetic equations. Numerical calculations of  $\varepsilon_1(\omega)$  and  $\varepsilon_2(\omega)$  at various  $\rho$ ,  $C$ , and  $T$  are carried out with a certain choice of the solution model, the potential interaction energy  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}|)$ , and the radial distribution function  $g_{ab}(|\mathbf{r}|)$  for ions of sorts  $a$  and  $b$  in the solutions concerned. The obtained results are in satisfactory quantitative agreement with experimental data.