

ИССЛЕДОВАНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА ТЕПЛОПРОВОДНОСТИ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ОБОБЩЁННОГО ПОТЕНЦИАЛА МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Д.М. Акдодов¹, Ф.А. Аксаколов²

¹Таджикский национальный университет

²Хорогский государственный университет имени М. Назаршоева

В работе на основе полученной в рамках развитой ранее молекулярно-кинетической теории растворов электролитов аналитического выражения для коэффициента теплопроводности $\lambda(\omega)$, которое учитывает вклад структурной и трансляционной релаксаций в растворах, и сформулированного авторами обобщённого потенциала межмолекулярного взаимодействия, исследованы закономерности зависимости коэффициентов теплопроводности водных растворов электролитов от температуры и плотности. Показано, что комплексный учёт ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий в потенциале межмолекулярного взаимодействия $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ и равновесной радиальной функции распределения $g_{ab}(|\vec{r}|)$ значительно улучшает согласие теоретических расчётов зависимости коэффициента теплопроводности $\lambda(\omega)$ для водных растворов KCl, NaCl, KBr и CsCl от плотности и температуры с экспериментальными данными.

Ключевые слова: коэффициент теплопроводности, потенциал межмолекулярного взаимодействия, равновесная радиальная функция распределения.

ТАДҶИҚИ КОЭФФИЦИЕНТИ ГАРМИГУЗАРОНИИ МАҲЛУЛҶОИ ОБИИ ЭЛЕКТРОЛИТҶО ДАР ЗАМИНАИ ПОТЕНСИАЛИ УМУМИКАРДАШУДАИ ҲАМТАЪСИРОТИ МОЛЕКУЛАҶО

Д.М. Акдодов, Ф.А. Аксаколов

Дар мақола, тавассути ифодаҳои аналитикии дар асоси назарияи молекулави-кинетикии маҳлулҷо бо назардошти саҳми релаксатсияҳои сохторӣ ва трансляционии дар онҳо ҷойдошта ёфташуда ва потенциали аз тарафи муаллифони умумикардашудаи ҳамтаъсироти молекулаҷо қонуниятҳои вобастагии коэффисиенти гармигузаронӣ $\lambda(\omega)$ дар маҳлулҷои обии электролитҷо тадқиқ карда шудааст. Нишон дода шудааст, ки назардошти ҳамтаъсироти ион-ионӣ, ион-диполь, диполь-диполь дар потенциали ҳамтаъсироти молекулаҷо $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ ва дар функсияи тақсироти радиалии мувожинатии молекулаҷо $g_{ab}(|\vec{r}|)$, мувофиқати ҳисобкуниҳои назариявии вобастагии коэффисиенти гармигузаронӣ $\lambda(\omega)$ - ро аз температура ва зичиро дар маҳлулҷои электролитии KCl, NaCl, KBr ва CsCl бо натиҷаҳои таҷрибавӣ беҳтар менамояд.

Калидвожаҳо: коэффисиенти гармигузаронӣ, потенциали мутақобилаи байнимолекулави, функсияи тақсироти радиалӣ.

INVESTIGATION OF THE THERMAL CONDUCTIVITY COEFFICIENT OF AQUEOUS ELECTROLYTE SOLUTIONS BASED ON THE GENERALIZED POTENTIAL OF INTERMOLECULAR INTERACTION

D.M. Akdodov, F.A. Aksakolov

This paper, using an analytical expression for the thermal conductivity coefficient $\lambda(\omega)$, derived within the framework of the previously developed molecular kinetic theory of electrolyte solutions and taking into account the contribution of structural and translational relaxations in solutions, and the generalized potential of intermolecular interaction formulated by the authors, investigates the dependence of the thermal conductivity coefficients of aqueous electrolyte solutions on temperature and density. It is shown that the integrated consideration of ion-ion, ion-dipole and dipole-dipole interactions in the intermolecular interaction potential $\Phi_{ab}(|\vec{r}|)$ and the equilibrium radial distribution function $g_{ab}(|\vec{r}|)$ significantly improves the agreement between theoretical calculations of the dependence of the thermal conductivity coefficient $\lambda(\omega)$ for aqueous solutions of KCl, NaCl, KBr and CsCl on density and temperature with experimental data.

Keywords: thermal conductivity coefficient, potential of intermolecular interaction, radial distribution function.

Введение

Жидкие системы, в том числе растворы электролитов являются составными компонентами как природных, так и производственных объектов (материалов). При использовании жидких систем в качестве хладагентов, смазочных материалов, носителей тепла в качестве рабочего материала во многих других физических, химических и других технологических процессах на первый план выходит необходимость знания их переносных, в том числе термоупругих свойств. Кроме того, новые более корректные и достоверные научные информации о механизмах переноса тепла, с одной стороны, расширяют представления об особенностях молекулярной структуры вещества, с другой стороны, создают благоприятные условия для оптимизации связанных с использованием свойства жидкостей технических и технологических процессов. Следовательно,

исследование процессов переноса в жидкостях, в частности переноса тепла в растворах электролитов, является важной и актуальной задачей физики жидкого состояния.

Растворы электролитов являются сложными объектами как теоретического, так и экспериментального исследования. В экспериментальном аспекте последние годы внимание исследователей было направлено на изучение теплопроводности водных и неводных растворов электролитов в широком диапазоне температуры, давления и концентрации. В большинстве работ основной акцент был сделан на исследование влияния ионов на процесс переноса тепла в электролитах. Однако в целом многие вопросы разработки прогностических моделей, способных точно учитывать все характерные свойства переноса тепла в растворах электролитов, оставались открытыми.

Большая часть известных экспериментальных работ была посвящена исследованиям простых и конкретных растворов при относительно узких условиях. Это значительно ограничивало возможность использования результатов для исследования свойств термоупругих параметров более сложных многокомпонентных растворов электролитов в широком диапазоне изменения параметров состояния и характера внешнего возмущения.

Что касается теоретических методов исследования переноса тепла в растворах электролитов, многие из них были основаны на моделях, разработанных для разбавленных растворов. В этих теориях главным образом учитывались вклады ион-ионных и других дальнедействующих электростатических сил в переносе энергии. Были использованы классические результаты, полученные в теории ионной атмосферы, где транспортные свойства ионного газа связываются с такими параметрами, как длина экранирования Дебая и концентрации ионов. Однако опыты показали незначительный вклад таких факторов в теплопроводность электролитов по сравнению с вкладами структуры растворителя, молекулярными столкновениями и короткодействующими взаимодействиями частиц электролита.

По мере увеличения концентрации растворённого вещества свойства системы осложняются. Возникает необходимость учёта более общих форм межчастичных взаимодействий, особенностей влияния структуры растворителя, взаимных связей процессов тепло- и массопереноса.

Проблемы создания общих теоретических моделей, способных корректно описать динамические процессы переноса тепла в концентрированных и многокомпонентных растворах электролитов с учётом вкладов: - особенностей молекулярной структуры растворителя и характеров межмолекулярного взаимодействия; происходящих в жидкости релаксационных процессов и характера внешних возмущений, являются актуальными задачами теплофизики, имеющими большие фундаментальные и прикладные значения. Они и определяют основную цель исследования данной работы.

Несмотря на существующие трудности, на сегодняшний день разработан ряд интересных теоретических и численных подходов исследования процессов переноса тепла в различных жидкостях и растворах электролитов. В частности, в работах [1-5] развито экспериментально теоретическое исследование переноса тепла в сложных органических жидкостях и растворах.

В работе [1], например, предложены выражения, которые удовлетворительно описывают поведение теплопроводности насыщенных углеводородов и нормальных спиртов. В работе [2] представлен теоретический подход к описанию теплопроводности жидкостей через взаимодействие упругих гипер акустических волн с частотно-зависимым коэффициентом теплопроводности, включающим влияние поглощения и рассеяния волн. В [3] предложен теоретический подход для расчета коэффициента теплопроводности. Этот подход учитывает подвижность ионов в зависимости от параметров сольватированных ионов и свойств растворяющей среды. Расчет равновесных термодинамических свойств простой жидкости с межатомным потенциалом в виде суперпозиции двух потенциалов Юкавы выполнен в работе [4]. В работе [5] выполнен расчет коэффициентов теплопроводности расплавленных металлов LiCl, NaCl, KCl, RbCl, CsCl методом классической молекулярной динамики.

В последние годы для исследования неравновесных теплофизических свойств жидкостей, в том числе явлений переноса в растворах электролитов широко используются методы молекулярной динамики [6-11]. Работа [6] посвящена

молекулярному моделированию жидкостей. Рассматривается теплопроводность жидкостей и их растворов с использованием метода Монте-Карло и метода молекулярной динамики, а также неравновесной молекулярной динамики.

В работах [7-11] также подробно исследована закономерность зависимости теплопроводности различных сложных жидких систем, в том числе водных растворов электролитов от изменения термодинамических параметров состояния с учётом влияния структуры и состава системы, потенциалов межчастичных взаимодействий, объёма, числа частиц и размеров исследуемой системы. В большинстве случаев получены интересные научные результаты, которые можно использовать при проведении численных расчётов и сравнивать с ними наши теоретические результаты.

В работах [12-15] с учетом релаксационных процессов исследована частотная дисперсия коэффициента теплопроводности и термический модуль упругости водных растворов электролитов. Данная работа посвящена исследованию коэффициента теплопроводности на основе обобщённой энергии взаимодействия между структурными единицами раствора, который состоит из суммы ион-ионных, ион-дипольных и диполь-дипольных взаимодействий.

Теплопроводящие свойства

В работах [12-15] на основе молекулярно-кинетической теории явлений переноса тепла в растворах электролитов для коэффициента теплопроводности ($\lambda(\omega)$) были получены общие и корректные аналитические выражения для двух случаев:

1) когда потоки релаксируют по степенному закону:

$$\lambda(\omega) = \sum_a \frac{5}{2} \rho_a \left(\frac{k}{m_a} \right)^2 T \tau_a + \sum_{a,b} \frac{4\pi}{3} n_a n_b d_{ab}^3 \left(\int_0^{+\infty} \Phi_{ab}^{(1)} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) A_1(r_1) r_1^2 dr_1 + \int_0^{+\infty} \Phi_{ab}^{(2)} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) A_2(r_1) r_1^3 dr_1 \right), \quad (1)$$

где: $\Phi_{ab}^{(1)} = 3 \left(\Phi_{ab}(r) - \frac{1}{3} r \frac{d\Phi_{ab}}{dr} \right)$, $\Phi_{ab}^{(2)} = \Phi_{ab}(r) - r \frac{d\Phi_{ab}}{dr}$,

$$\Theta_1(r, r_1, \omega) = \frac{(\omega \tau_a)^{-1/2}}{4\pi r r_1} [e^{-\varphi_1} (\sin \varphi_1 - \cos \varphi_1) - e^{-\varphi_2} (\sin \varphi_2 - \cos \varphi_2)],$$

$$A_1(r_1) = \frac{kT(\beta_a + \beta_b)}{\beta_a \beta_b} \left(\frac{\partial g_{ab}(r_1)}{\partial T} \right)_p; \quad A_2(r_1) = -\frac{kT(\beta_a + \beta_b)}{\beta_a \beta_b} g_{ab}(r_1) \frac{\partial}{\partial r_1} \left(\frac{\partial \ln g_{ab}(r_1)}{\partial T} \right)_p;$$

$$\varphi_1 = (\omega \tau_{ab})^{\frac{1}{2}} (r - r_1); \quad \varphi_2 = (\omega \tau_{ab})^{\frac{1}{2}} (r + r_1);$$

$$\tau_{ab} = \frac{2\beta_a \beta_b d_{ab}^2}{kT(\beta_a + \beta_b)}; \quad \tau_a = \frac{m_a}{3\beta_a}; \quad \rho_a = m_a n_a; \quad n_b^* = \frac{\pi}{6} n_b d_{ab}^3; \quad \Phi_{ab}^*(r) = \frac{\Phi_{ab}(r)}{kT}; \quad d_{ab} = \frac{d_{aa} + d_{bb}}{2}$$

- эффективный диаметр ионов сорта a и b , $\omega = 2\pi\nu$ – циклическая частота, ν – частота процесса, k – постоянная Больцмана, T – равновесная температура, $\Phi_{ab}(r)$ – потенциальная энергия межчастичного взаимодействия и $g_{ab}(r_1)$ – равновесная радиальная функция распределения;

2) когда потоки релаксируют по экспоненциальному закону:

$$\lambda(\omega) = \sum_a \frac{\frac{5}{2} \rho_a \left(\frac{R}{M_a}\right)^2 T \tau'_a}{1 + (\omega \tau'_a)^2} + \sum_{a,b} \frac{\pi}{3} n_a n_b d_{ab}^5 \frac{\omega_{ab}}{1 + (\omega \tau_a)^2} \int_0^{+\infty} \left[3\Phi_{ab}(r) - r \frac{d\Phi_{ab}(r)}{dr} \right] \times \left[\left(\frac{\partial \ln g_{ab}(r)}{\partial T} \right)_p - \frac{r}{3} \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{\partial \ln g_{ab}(r)}{\partial T} \right)_p \right] g_{ab}(r) r^2 dr, \quad (2)$$

где $\tau'_a = \frac{2}{3} \tau_a$.

В работах [12-15] также были проведены численные расчёты $\lambda(\omega)$ водного раствора NaCl для сферически-симметричного потенциала в приближении теории осмоса для растворов электролитов. При этом ограничивались рассмотрением только случая, когда релаксирующие потоки затухают по степенному закону. Осмотическая модель раствора представлялась как непрерывная, без структурированной среды, внутри которой происходят тепловые движения ионов. Влияние растворителя на коэффициент теплопроводности $\lambda(\omega)$ учитывали через значения коэффициента диэлектрической проницаемости растворителя ε_{ss} и коэффициентов внутреннего трения ионов β_a и β_b .

Выбор модели и проведение численных расчётов

В работах [16,17] отмечается, что более общее выражение потенциала межмолекулярного взаимодействия для реальных водных растворов электролитов $\Phi_{ab}(r, \theta, \varphi)$ можно выразить в виде суммы трёх потенциалов: межмолекулярного взаимодействия - $\Phi_{ij}(r_{ij})$, ионно-молекулярного взаимодействия - $\Phi_{is}(r_{is})$ и межмолекулярного взаимодействия - $\Phi_{ss}(r_{ss})$, т.е. в виде:

$$\Phi_{ab}(r, \theta, \varphi) = \Phi_{ij}(r_{ij}) + \Phi_{is}(r_{is}, \theta) + \Phi_{ss}(r_{ss}, \theta). \quad (3)$$

При расчёте коэффициентов теплопроводности водных растворов электролитов по формулам (1)-(2) в работах [12-15] нами были использованы первые два потенциала (3), при этом ограничивались учётом только радиально-симметричных значений этих потенциалов, т.е.

$$\Phi_{ab}^0(r) = 4 \frac{\varepsilon_{ab}}{\varepsilon_{ss} k T} (r^{-12} - r^{-6}) + \frac{f z_a z_b e^2}{k T \varepsilon_{ss} d_{ab}} \frac{\exp(\kappa^*)}{1 + \kappa^*} \frac{\exp(\kappa^* r)}{r}, \quad (4)$$

где $f = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}$, $\varepsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ Ф/м}$, $\varepsilon_{ab} = \sqrt{\varepsilon_{aa}\varepsilon_{bb}}$, $\kappa^* = d_{ab}\kappa_a$, $d_{ab} = \frac{d_a + d_b}{2}$, $\kappa_a^2 = \frac{\sum_a n_a e^2}{\varepsilon \varepsilon_0 k T}$, $n_a = \frac{N_a}{V}$.

Влияние структуры растворителя (воды) на теплопроводность водного раствора электролита учитывалось через коэффициент диэлектрической проницаемости растворителя ε_{ss} в первом члене (4).

В этой работе при исследовании термоупругих свойств растворов электролитов наряду с $\Phi_{ij}(r_{ij})$ определяем потенциалы $\Phi_{is}(r_{is})$ и $\Phi_{ss}(r_{ss})$. Потенциальная энергия взаимодействия между молекулами растворителя $\Phi_{ss}(r_{ss}, \theta, \varphi) = U_{ss}(r_{ss}, \theta, \varphi)$ согласно [18] (потенциал Кеезома) имеет вид:

$$U_{ss}(r_{ss}, \theta, \varphi) = \begin{cases} \infty, & \text{при } r < d_{ab}, \\ -\frac{\mu_a \mu_b}{4\pi\varepsilon_0 r^2} G(\theta_a, \theta_b, \varphi), & \text{при } r \geq d_{ab}, \end{cases} \quad (5)$$

где в сферических координатах она определяется как

$$G(\theta_a, \theta_b, \varphi) = 2 \cos \theta_a \cos \theta_b - 2 \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \varphi = 2 \left(\cos \theta_a \cos \theta_b - \frac{1}{2} \sin \theta_a \sin \theta_b \cos \varphi \right). \quad (6)$$

В [19] для анализа структуры и термодинамических свойств плотных анизотропных систем, включая полярные жидкости, была предложена модель заторможенного вращения молекул. В этой модели дипольный момент первой молекулы вдоль оси ($\vec{r}$), связывает её со второй молекулой, то есть в формуле (5) с учётом (6) положения $\theta_a = 0$ и $\theta_b = \vartheta$, $\mu_a = \mu_b = \mu_s$. Тогда:

$$U_{ss}(r_{ss}, \theta, \varphi) = U_{ss}(r_{ss}, \vartheta) = -\frac{2\mu_s^2}{r^3} \cos \vartheta. \quad (7)$$

Согласно [17] потенциал $\Phi_{is}(r_{is}, \theta)$ (взаимодействие между ионами и молекулами растворителя) имеет вид:

$$\Phi_{is}(r_{is}, \theta) = \begin{cases} \infty, & \text{если } r \leq d_{ab}, \\ \frac{z_i e \mu}{4\pi\epsilon_0 r^2} (\hat{r} \vec{n}) = \hat{r} \frac{f z_i e \mu}{r^2} \cos \theta, & \end{cases} \quad (8)$$

где $(\hat{r} \vec{n}) = |\hat{r}| |\vec{n}| \cos \theta$, $\hat{r}$ - единичный вектор направлений от центра по $\vec{r}$, $\vec{n}$ - единичный вектор, параллельный моменту диполя. С учетом модели заторможенного вращения молекулы ($\theta_a = 0$ и $\theta_b = \vartheta$) этот потенциал $\Phi_{is}(r_{is}, \theta) = U_{is}(r_{is}, \vartheta)$ принимает вид:

$$\Phi_{is}(r_{is}, \theta) = U_{is}(r_{is}, \vartheta) = \frac{f z_i e \mu}{r^2} \cos \vartheta. \quad (9)$$

Таким образом, полная потенциальная энергия взаимодействия для водных растворов электролитов с учётом (3) - (9) имеет вид:

$$\Phi_{ab}(r, \vartheta) = \Phi_{ab}^0(r) + U_{is}(r_{is}, \vartheta) + U_{ss}(r_{ss}, \vartheta) \quad (10)$$

С учетом $U_{ab}(r, \vartheta) = (U_{is}(r_{is}, \vartheta) + U_{ss}(r_{ss}, \vartheta)) \cos \vartheta$ формула (10) принимает следующий вид:

$$\Phi_{ab}(r, \vartheta) = \Phi_{ab}^0(r) + U_{ab}(r, \vartheta). \quad (11)$$

Теперь выведем явную формулу для радиальной функции распределения $g_{ab}(r, \vartheta)$. В соответствии с [16] имеем:

$$g_{ab}(r, \vartheta) = y(\rho^*) e^{-\frac{\Phi_{ab}(r, \vartheta)}{kT}}, \quad (12)$$

где $y(\rho^*)$ - бинарная функция распределения двух полостей

Учитывая выражение (11) в (12), получим:

$$g_{ab}(r, \vartheta) = g_{ab}^0 e^{-\frac{U_{ab}(r, \vartheta)}{kT}} = g_{ab}^0 e^{-\left(\frac{U_{is}(r_{is}, \vartheta) \cos \vartheta}{kT} + \frac{U_{ss}(r_{ss}, \vartheta) \cos \vartheta}{kT}\right)}, \quad (13)$$

где

$$a_1(r) = \frac{U_{is}(r_{is}, \vartheta)}{kT}, a_2(r) = \frac{U_{ss}(r_{ss}, \vartheta)}{kT}, g_{ab}^0 = y(\rho^*) e^{-\frac{\Phi_{ab}^0(r)}{kT}}. \quad (14)$$

Для функции $y(\rho^*)$ в первом приближении ограничимся выражениями, полученными Карнаханом-Старлингом [16] в виде:

$$y(\rho^*) = \frac{(2 - \rho^*)}{2(1 - \rho^*)^3},$$

где $\rho^* = \frac{\pi}{6} n d_{ab}^3 = \frac{\pi}{6} \rho \frac{d_{ab}^3 N_0}{M}$ - приведённая плотность.

Времена релаксации $\tau_a = \frac{m_a}{3\beta_a}$, $\tau_b = \frac{m_b}{3\beta_b}$ и $\tau_{ab} = \frac{2\beta_a \beta_b d_{ab}^2}{kT(\beta_a + \beta_b)}$ определяются посредством коэффициентов трения β_a и β_b . Величины β_a и β_b зависят от термодинамических параметров состояния и для них принимаем аналитические выражения вида [15]:

$$\beta_a^2 = \sum_{a=1}^2 \frac{\rho_a kT}{3} \sum_{b=1}^2 d_{ab} \int_0^{+\infty} d\vec{r} \nabla^2 \Phi_{ab}^0(r, \vartheta) g_{ab}^0(r, \vartheta), \quad (15)$$

где $\nabla^2 = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial}{\partial r} \right)$ - радиальная часть оператора Лапласа.

С учётом $d\vec{r} = r^2 dr \sin \vartheta d\vartheta d\alpha$, $d\vec{r}_1 = r_1^2 dr_1 \sin \vartheta d\vartheta d\alpha$ ($0 \leq r \leq \infty$, $0 \leq \vartheta \leq \pi$, $0 \leq \alpha \leq 2\pi$) в интегралы выражения (1)-(2), (15) с учетом формулы (3), (4), (11)-(14) после строго математического вычисления принимают вид:

$$\begin{aligned}
 \beta^2 = & \frac{4\pi}{3} kT \sum_{a=1}^2 \rho_a d_{ab} \int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r)}{\partial r} \right) g_{ab}^0(r) \frac{\text{sha}(r)}{a(r)} dr \\
 & - \frac{4\pi}{3} kT \sum_{a=1}^2 \rho_a d_{ab} \int_0^{+\infty} \frac{\partial}{\partial r} \left(r^2 \frac{\partial a(r)}{\partial r} \right) g_{ab}^0(r) \frac{a(r) \text{cha}(r) - \text{sha}(r)}{a^2(r)} dr \\
 & + \frac{4\pi}{3} kT \sum_{a=1}^2 \rho_a d_{ab} \int_0^{+\infty} 2a(r) g_{ab}^0(r) \frac{a(r) \text{cha}(r) - \text{sha}(r)}{a^2(r)} dr,
 \end{aligned} \quad (16)$$

а) затухания потоков по степенному закону:

$$\begin{aligned}
 \lambda(\omega) = & \sum_a \frac{5}{2} \rho_a \left(\frac{k N_0}{M_a} \right)^2 T \frac{\tau_a}{1 + (\omega \tau_a)^2} \\
 & + \frac{4\pi}{3} \sum_{a,b} n_a n_b k \omega_{ab} d_{ab}^5 \left(\int_0^\infty 6\Phi_{ab}^0(r) r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \Phi_{ab}^0(r_1) \frac{\text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} r_1^2 dr_1 \right. \\
 & - \int_0^\infty 6\Phi_{ab}^0(r) r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \left(\frac{a(r_1) \text{ch } a(r_1) - \text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} \right) r_1^2 dr_1 \\
 & - \int_0^\infty 2r \frac{d\Phi_{ab}^0(r)}{dr} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \Phi_{ab}^0(r_1) \frac{\text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} r_1^2 dr_1 \\
 & + \int_0^\infty 2r \frac{d\Phi_{ab}^0(r)}{dr} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \left(\frac{a(r_1) \text{ch } a(r_1) - \text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} \right) r_1^2 dr_1 \\
 & - \int_0^\infty 2\Phi_{ab}^0(r) r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r_1)}{\partial r} \frac{\text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} r_1^3 dr_1 \\
 & + \int_0^\infty 2\Phi_{ab}^0(r) r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \frac{\partial a(r_1)}{\partial r_1} \left(\frac{a(r_1) \text{ch } a(r_1) - \text{sh } a(r_1)}{a^2(r_1)} \right) r_1^3 dr_1 \\
 & + \int_0^\infty 2r \frac{d\Phi_{ab}^0(r)}{dr} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r_1)}{\partial r} \frac{\text{sh } a(r_1)}{a(r_1)} r_1^3 dr_1 \\
 & \left. - \int_0^\infty 2r \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r_1)}{\partial r} r^2 dr \int_0^r \Theta_1(r, r_1, \omega) g_{ab}^0(r_1) \frac{\partial a(r_1)}{\partial r_1} \left(\frac{a(r_1) \text{ch } a(r_1) - \text{sh } a(r_1)}{a^2(r_1)} \right) r_1^3 dr_1 \right)
 \end{aligned} \quad (17)$$

Затухания потоков по экспоненциальному закону:

$$\begin{aligned}
 \lambda(\omega) = & \sum_a \frac{5}{2} \rho_a \left(\frac{k N_0}{M_a} \right)^2 T \frac{\omega^2 \tau_a}{1 + (\omega \tau_a)^2} \\
 & + \frac{\pi}{3} \sum_{a,b} \frac{n_a n_b k d_{ab}^5}{T} \frac{\omega_{ab}}{1 + (\omega \tau_a)^2} \left\{ 3 \int_0^r \left(\Phi_{ab}^0(r) \right)^2 g_{ab}^0(r) \frac{2 \text{sh } a(r)}{a(r)} r^2 dr \right. \\
 & - 6 \int_0^r \Phi_{ab}^0(r) g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \text{ch } a(r) - \text{sh } a(r)}{a(r)} \right) r^2 dr - \\
 & \left. - 2 \int_0^r \Phi_{ab}^0(r) \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r)}{\partial r} g_{ab}^0(r) \frac{\text{sh } a(r)}{a(r)} r^3 dr + \right.
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & + 2 \int_0^r \Phi_{ab}^0(r) \frac{\partial a(r)}{\partial r} g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a^2(r)} \right) r^3 dr \\
 & - 6 \int_0^r \Phi_{ab}^0(r) g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a(r)} \right) r^2 dr \\
 & + 6 \int_0^r g_{ab}^0(r) \left(\frac{a^2(r) \operatorname{sh} a(r) - 2a(r) \operatorname{ch} a(r) + 2 \operatorname{sh} a(r)}{a(r)} \right) r^2 dr \\
 & + 2 \int_0^r \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r)}{\partial r} g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a(r)} \right) r^3 dr \\
 & - 2 \int_0^r \frac{\partial a(r)}{\partial r} g_{ab}^0(r) \left(\frac{a^2(r) \operatorname{sh} a(r) - 2a(r) \operatorname{ch} a(r) + 2 \operatorname{sh} a(r)}{a^2(r)} \right) r^3 dr \\
 & - 2 \int_0^r \frac{d\Phi_{ab}^0}{dr} \Phi_{ab}^0(r) g_{ab}^0(r) \frac{\operatorname{sh} a(r)}{a(r)} r^3 dr \\
 & + 2 \int_0^r \frac{d\Phi_{ab}^0}{dr} g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a(r)} \right) r^3 dr \\
 & + 2 \int_0^r \frac{da(r)}{dr} \Phi_{ab}^0(r) g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a^2(r)} \right) r^3 dr \\
 & - 2 \int_0^r \frac{da(r)}{dr} g_{ab}^0(r) a(r) \left(\frac{a^2(r) \operatorname{sh} a(r) - 2a(r) \operatorname{ch} a(r) + 2 \operatorname{sh} a(r)}{a^2(r)} \right) r^3 dr \\
 & + \frac{2}{3} \int_0^r \left(\frac{\partial \Phi_{ab}^0(r)}{\partial r} \right)^2 g_{ab}^0(r) \frac{\operatorname{sh} a(r)}{a(r)} r^4 dr \\
 & - \frac{4}{3} \int_0^r \frac{\partial \Phi_{ab}^0(r)}{\partial r} \frac{\partial a(r)}{\partial r} g_{ab}^0(r) \left(\frac{a(r) \operatorname{ch} a(r) - \operatorname{sh} a(r)}{a^2(r)} \right) r^4 dr \\
 & + \frac{2}{3} \int_0^r \left(\frac{\partial a(r)}{\partial r} \right)^2 g_{ab}^0(r) \left(\frac{a^2(r) \operatorname{sh} a(r) - 2a(r) \operatorname{ch} a(r) + 2 \operatorname{sh} a(r)}{a^3(r)} \right) r^4 dr \Big\}
 \end{aligned} \tag{18}$$

Проведение численных расчетов

Формулы (16)-(17) с учётом (11)-(14) и (15) позволяют провести численные расчёты $\lambda(\omega)$ водных растворов электролитов. Для количественного сравнения результатов численных расчетов с экспериментальными данными в таблице 1 приведены теоретически вычисленные значения теплопроводности водных растворов KCl, NaCl, KBr и CsCl в зависимости от температуры и плотности при частоте $\omega^* = 10^{-5}$ и фиксированной концентрации $c=20\%$.

Из таблиц следует, что результаты вычислений коэффициента теплопроводности для водных растворов KCl, NaCl, KBr и CsCl при разном затухании закона затухания релаксирующих потоков, при фиксированной концентрации 20% (статические значения коэффициента теплопроводности) находятся в достаточно хорошем согласии с экспериментальными данными. Это связано с тем, что наряду с межмолекулярным взаимодействием в растворах были учтены ион-дипольные и диполь-дипольные взаимодействия, которые могли внести дополнительные корректировки в расчетный коэффициент теплопроводности.

Таблица 1– Температурная и плотностная зависимости коэффициента теплопроводности водных растворов KCl, NaCl, KBr и CsCl: $c=20\%$ и $\omega^*=10^{-6}$

NaCl					KCl				
T, K [20]	ρ , кг/м ³ [22]	λ , мВт/(м·К)			T, K [20]	ρ , кг/м ³ [22]	λ , мВт/(м·К)		
		[20]	по форм. (16)	по форм. (17)			[8]	по форм. (16)	по форм. (17)
298,01	1145	571,8	565,8	457,8	295,3	1132	555,3	450,0	314,9
304,14	1141	582,4	574,1	456,6	299,78	1130	564,2	463,9	325,5
313,11	1137	598,3	584,0	455,9	304,43	1128	571,9	496,9	348,8
317,25	1135	606,4	593,0	456,1	310,27	1125	579,8	543,5	381,9
321,69	1133	612,1	600,7	456,2	315,32	1123	585,2	565,1	398,5
324,51	1131	617,1	606,1	455,8	319,45	1121	590,8	681,7	480,0
332,59	1126	629,3	614,9	454,4	323,83	1119	598,7	687,6	486,3
337,50	1125	634,0	624,8	455,6	328,34	1116	606,1	803,1	569,4
KBr					CsCl				
T, K [21]	ρ , кг/м ³ [22]	λ , мВт/(м·К)			T, K [22]	ρ , кг/м ³ [22]	λ , мВт/(м·К)		
		[21]	по форм. (16)	по форм. (17)			[22]	по форм. (16)	по форм. (17)
293,15	1163	551,0	375,9	314,5	283,15	1198	515,0	462,7	308,7
313,15	1156	579,0	411,9	340,7	293,15	1196	534,0	451,2	319,7
333,15	1145	599,0	431,8	365,3	303,15	1192	551,0	454,1	339,1
353,15	1132	614,0	534,6	441,4	313,15	1188	567,0	450,4	354,1
					323,15	1184	579,0	469,8	385,7
					333,15	1178	590,0	508,3	433,2

Заклучение

Использование обобщённого потенциала межмолекулярного взаимодействия с более корректным учётом взаимодействия молекул растворителя значительно улучшает согласие полученных результатов с экспериментальными данными, представленными в [20-22]. Это свидетельствует о том, что закон затухания релаксирующих потоков по-разному влияет на коэффициент теплопроводности для водных растворов, что обусловлено учётом вкладов релаксационных процессов в этом коэффициенте. Следовательно, теплопроводящие свойства водных растворов тесно связаны с природой восстановления равновесной структуры и сложными взаимодействиями между частицами таких ион-молекулярных систем.

Рецензент: Абдурасулов А.А. – д.ф.м.-н., доцент кафедры физики ТПУ имени академика М.С. Осими.

Литература

1. Назиев, Д.Я. Обобщение экспериментальных данных по теплопроводности жидких предельных углеводородов с применением некоторых теоретических моделей / Д.Я. Назиев // Проблемы современной науки и образования. 2024. № 11 (198). С. 4-7.
2. Филиппов, Л.П. Исследование теплопроводности жидкостей / Л.П. Филиппов // М.: Издательство МГУ. 1970. 240 с.
3. Танганов, Б.Б., Бубеева, И.А. Теоретическая модель теплопроводности для анализа смесей электролитов // Б.Б. Танганов, И.А. Бубеева // Журнал физической химии. 2015. Том 89. № 9. С. 1357–1359.
4. Локтионов, И.К. Математическое моделирование термодинамических свойств жидкости на основе двойного потенциала Юкавы. Аналитические результаты / И.К. Локтионов // Теплофизика высоких температур. 2019. Том 57. № 5. С. 677–684.
5. Закирьянов, Д.О., Теплопроводность хлоридов щелочных металлов: расчет методом молекулярной динамики / Д.О. Закирьянов, Н.К. Ткачев // Теплофизика высоких температур. 2020. Том 58. № 1. С. 51–54.

6. Richard, J.S. Molecular Simulation of Fluids: Theory, Algorithms, Object-Orientation, and Parallel Computing / J.S. Richard // Elsevier. 2023. 575 p.
7. Celebi, A.T. Thermal conductivity of aqueous solutions of reline, ethaline, and glyceline deep eutectic solvents; a molecular dynamics simulation study / A.T. Celebi, T.J.H. Vlught, O.A. Moulτος // Molecular physics. 2021. Vol. 119, No. 19-20. e1876263 (11 pages)
8. Muller-Plathe, F. A simple nonequilibrium molecular dynamics method for calculating the thermal conductivity/ F. Muller-Plathe // The Journal of Chemical Physics. 1997. 106(14). pp. 6082– 6085.
9. Bedrov, R. Thermal conductivity of molecular fluids from molecular dynamics simulations: Application of a new imposed-flux method / R. Bedrov, G.D. Smith. // Journal of Chemical Physics. 2000. V. 113, N. 18. pp. 8080–8084.
10. Pieprzyk, S. A comprehensive study of the thermal conductivity of the hard sphere fluid and solid by molecular dynamics simulation/ S. Pieprzyk, A. C. Brańka, D. M. Heyes, M. N. Bannerman // Physical Chemistry Chemical Physics. 2020. 22. pp. 8834–8845.
11. Hongqin Liu. Free volume power law for transport properties of hard sphere fluid/ Liu. Hongqin // Journal of Applied Physics. 2021. 129. 044701
12. Odinaev, S. Dependence of thermoelastic properties of aqueous electrolyte solutions on the frequency and temperature / S. Odinaev, D.M. Akdodov // Journal of Molecular Liquids. 2015. Vol. 212. P.957–962.
13. Акдодов, Д.М. Частотная дисперсия термического модуля упругости растворов электролитов / Д.М. Акдодов, Ф.А. Аксаколов // Вестник филиала Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова в городе Душанбе Серия: Естественных наук. 2024. Том 1. №1(37). С 5-14.
14. Акдодов Д.М. Исследование коэффициента теплопроводности растворов электролитов в зависимости от природы затухания релаксирующих потоков / Д.М. Акдодов, Ф.А. Аксаколов // Доклады национальной академии наук Таджикистана. 2024. Том 67. № 11-12. С. 534-550.
15. Одинаев, С. Теория релаксационных процессов, явлений переноса, упругих и акустических свойств растворов электролитов / С. Одинаев, Д.М. Акдодов // Душанбе. Издательство-КВД «Матбаа». 2022. 190 с.
16. Юхновский, И.Р. Статистическая теория классических равновесных систем / И.Р. Юхновский, М.Ф. Головкин // Киев: Наукова думка. 1980. 372 с.
17. Zhao, H. Development of an equation of state for electrolyte solutions by combining the statistical associating fluid theory and the mean spherical approximation for the nonprimitive model /H. Zhao, M. Carolina dos Ramos, Clare McCabe // The Journal of Chemical Physics. 2007. 126 (24). P. 244503.
18. Каплан И.Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельные потенциалы / И.Г. Каплан // М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 2012. 394 с.
19. Литинский, Г.Б. Статистическая термодинамика жидкости дипольных твердых сфер. Модель заторможенного вращения молекул / Г.Б. Литинский // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. № 1. С.86-93.
20. Assael, M.J. Absolute measurements of the thermal conductivity of some aqueous chloride salt solutions / M.J. Assael, E. Charitidou, J.Ch. Stassis, W.A. Wakeham// Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 1989, V.93, N.8, pp.887-892.
21. Алхасов, А.Б. Теплопроводность водных растворов солей вблизи линии насыщения/ А.Б. Алхасов, М. Ш. Магомедов, У.Б. Магомедов // Естественные и технические науки. 2010. № 4. С. 29-32.
22. Зайцев И.Д. Физико-химические свойства бинарных и многокомпонентных растворов неорганических веществ / И.Д. Зайцев, Г.Г. Асеев // М.: Химия. 1988., 410 с.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ – МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МУАЛЛИФОН – INFORMATION ABOUT AUTHORS

TJ	RU	EN
Акдодов Донаёр Мавлобахшович	Акдодов Донаёр Мавлобахшович	Akdodov Donayer Mavlobakhshovich
д.и.ф.-м., профессор, мудир кафедраи “Физикаи умумӣ”	д.ф.-м.н., профессор, заведующий кафедрой «Общая физика»	Doctor of Physics and Mathematics, Professor, The head of the department of “General physics”
Донишгоҳи миллии Тоҷикистон	Таджикский национальный университет	Tajik National University
E-mail: sharofat2002@mail.ru		
TJ	RU	EN
Аксаколов Фаррух Аксаколович	Аксаколов Фаррух Аксаколович	Aksakolov Farrukh Aksakolovich
Ассистенти кафедраи физикаи умумӣ	Ассистент кафедры “Общая физика”	Assistant at the Department of “General Physics”
Донишгоҳи давлатии Хоруғ ба номи М. Назаршоев	Хорогский государственный университет им. М. Назаршоева	Khorog State University named after M. Nazarshoev.