

УДК 532.7,539.2

<https://doi.org/10.18524/0367-1631.2026.64.361489>**Страутман А. А.¹, Житнюк С. В.²***Одеський національний університет імені І. І. Мечникова, кафедра фізики та астрономії**E-mail: ¹albin.strautman@stud.onu.edu.ua**ORCID iD: ²<https://orcid.org/0009-0002-5348-9041>*

Діелектрична проникність водних розчинів метанолу в околі особливої концентраційної точки

У роботі експериментально досліджено діелектричні властивості водних розчинів метанолу в околі особливої концентраційної точки (близько 0,05–0,1 молярної частки спирту). Вимірювання активної та реактивної складових імпедансу проводили мостовим методом на частоті 1 кГц у плоскому конденсаторі з електродами, вкритими фторопластовою плівкою.

Виявлено, що час встановлення стаціонарних значень ємності та провідності значно перевищує характерні часи електродної поляризації і досягає десятків хвилин — кількох годин. Концентраційна залежність цього часу чітко корелює з положенням аномалій інших фізико-хімічних властивостей розчинів (показник заломлення, в'язкість, розсіяння світла). Отримані результати вказують на те, що аномально повільна динаміка електрофізичних параметрів зумовлена процесами встановлення мікронеоднорідної структури розчину та перебудовою системи водневих зв'язків у околі особливої точки.

Ключові слова: розчини, вода, спирти, рівновага, діелектрична проникність, водневі зв'язки, особливі точки.

Вступ. У молекулярній фізиці рідин значну увагу приділяють вивченню бінарних розчинів вода–спирти, які є класичними моделями систем з значним внеском водневих зв'язків у міжмолекулярну взаємодію [1, 2]. Особливий інтерес викликають особливі (peculiar) точки на концентраційних залежностях фізико-хімічних властивостей цих розчинів, виявлені та детально досліджені в роботах [3–5]. Ці точки відповідають певним молярним або об'ємним концентраціям, біля яких спостерігаються особлива поведінка в'язкості, теплоємності, показника заломлення та інших макроскопічних характеристик. Але головною особливістю є поведінка густини водних розчинів спиртів при зміні концентрації спирту. Ці роботи започатковані ще у перших роботах Менделєєва у Одесі, але саме зараз з всього ряду введених ним особливих точок для таких розчинів ми можемо впевнено відокремити одну – у розбавлених розчинах (концентрація близько 0.05–0.1 мольної частки спирту). В околі такої точки спостерігається аномальна поведінка більше десятка фізичних параметрів, наприклад, аномальний пік розсіяння світла, за якого інтенсивність розсіяння світла може бути на порядки більша ніж при концентраційному розсіянні.

У роботах [3,4] такі зміни у поведінці властивостей розчинів зв'язуються зі змінами впорядкування, утворення, перебудовою водневих зв'язків під впливом молекул спирту, встановлення мікронеоднорідної структури.



Одним з ключових параметрів, чутливих до структурних особливостей розчинів, є діелектрична проникність (ϵ), яка відображає колективний поляризаційний відклик молекул та молекулярних асоціатів.

Мета роботи. У даній роботі представлено результати вимірювання діелектричної проникності розчинів вода–спирти в околі особливих точок методом мостової схеми у плоскому конденсаторі на частоті 1 кГц. Методика базується на встановленні постійних (стаціонарних) значень активної (провідність) та реактивної (ємність) складових імпедансу плоского конденсатора, заповненого досліджуваним розчином, після подачі вимірювальної напруги. Такий підхід дозволяє мінімізувати вплив поляризаційних ефектів на електродах та забезпечити високу точність визначення статичної діелектричної проникності в умовах слабкої провідності розчинів. Отримані дані дають змогу уточнити характер структурних перетворень у водно-спиртових системах.

Методика експерименту та отримані результати. За об'єкт дослідження було взято водні розчини метанолу як першого представника гомологічного ряду одноатомних спиртів. Для їх приготування були використані спирти марки ЧДА та бідистильована вода. Після механічного змішування спирту з бідистиллятом і перед проведенням вимірів, розчини були витримані. Це пов'язано з тим, що рівноважний стан у водних розчинах спиртів може бути дуже тривалим (від годин до тижнів в залежності від умов та концентрацій).

Були проведені виміри електропровідності та електричної ємності паралельного ємнісно-резистивного еквівалента контактної комірки. У роботах [6,7] для цього підготовлені водні розчини спиртів та чисті речовини містилися в комірці з платиновими плоскими електродами (площа пластини електрода $3 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2$, міжелектродна відстань 5 мм). Електропровідність і електрична ємність зразків вимірялася при 20 °С автоматичним цифровим вимірювачем E7-8 з роботою частотою приладу становить: (1000 ± 10) Гц., межа основної похибки, що допускається, 0,1 %. В основі вимірювань приладом лежить мостовий метод з фазочутливими детекторами врівноваження [8]. Одним з головних результатів у роботі [7] було довготривале (від десятків хвилин до декількох годин) встановлення постійних значень після включення електричного вимірювального поля у кюветі. Це можна було б пояснити поляризацією електродів та іншими приелектродними явищами.

Для виключення безпосередньої взаємодії розчинів з поверхнею електродів ми замінили платинові електроди, що вважаються класичними для вимірювання електрофізичних величин у розчинах електродами, що вкриті тонкою фторопластовою плівкою (50 мкм), яка є непровідною і хімічно нейтральною, що виключає безпосередній вплив електродів на утворення іонів. Але це не привело до значних змін у часовій поведінці провідності та електричної ємності зразків.

Аналіз робіт, в яких розглядався вплив електродів на властивості розчинів показав, що час встановлення (релаксації) поляризації електродів у таких вимірюваннях зазвичай становить від часток секунди до кількох секунд (іноді до хвилин), залежно від умов [8-11]. Це явище електродної поляризації виникає при

контакті електродів з електролітом (розчином) у вимірювальних конденсаторах або комірках для визначення діелектричної проникності, провідності чи інших електрофізичних параметрів. Іони накопичуються біля поверхні електродів (утворюється подвійний електричний шар), що створює додаткову ємність і спотворює результати, особливо на низьких частотах (зазвичай нижче 10–100 кГц).

Типові часові масштаби наступні. Для іонної/релаксаційної поляризації в матеріалах – $\sim 10^{-5}$ до 10^{-8} с (дуже швидко).

Для електродної поляризації в розчинах – від мілісекунд до секунд (будівля подвійного шару. Точний час дрейфу залежить від конкретної установки, розчину та частоти, тому в лабораторній практиці його часто визначають експериментально (стабілізація сигналу). Але отримані нами часи стабілізації були не секунди, а десятки хвилин, що не може пояснюватись впливом електродів, тим більше, що принципова зміна типу електроду не вплинула на головні закономірності отриманих результатів.

На рис. 1 наведено залежність часу встановлення незмінних значень при вимірюванні параметрів конденсаторно-резистивного еквіваленту в залежності від концентрації метанолу у його водному розчині. Концентрацію наведено у масовій частці метанолу $C_m = \frac{m_{met}}{m_w + m_{met}}$ (індекси при масах відповідають масам метанолу та води у розчині).

З наведеної на рис. 1 залежності очевидно, що зміни часу дрейфу експериментальних даних – встановлення незмінних даних при вимірюванні електрофізичних величин розчину практично точно співпадають положеннями відхилень від монотонного ходу кривої з концентраційними залежностями інших фізичних величин для таких об'єктів. Великим питанням залишається як може впливати на ці результати час, що пройшов після приготування розчину. Встановлення аномального піку розсіяння світла, показника заломлення може тривати у особливій точці до тижня.

Мікронеоднорідна структура розчинів, що виникає в таких розчинах може призводити до виникнення додаткових подвійних електричних шарів на границях динамічних утворень.

Максимум, що спостерігається на рис. 1, скоріш за все, може відповідати дифузійному механізму дрейфу дуже невеликої кількості домішок у розчинах з утворенням «провідної сітки», що виникає внаслідок а) мікронеоднорідної структури розчину; б) накладеного зовнішньому поля, що може викликати явище

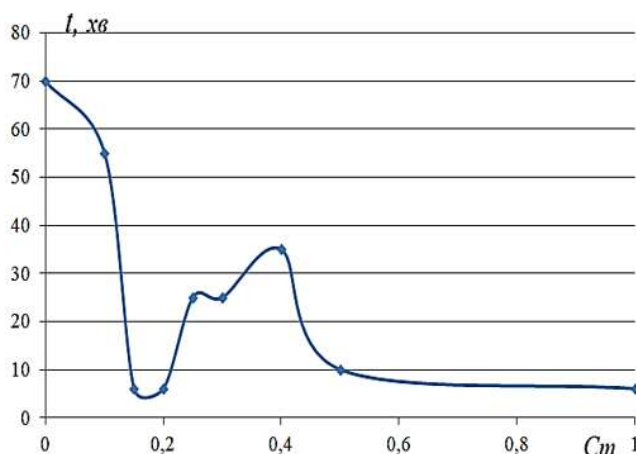


Рис. 1. Залежність часу встановлення незмінних даних при вимірюванні параметрів плоскої конденсаторної комірки заповненої водним розчином метанолу в залежності від концентрації розчину. Температура 15 °С.

типу електрофорезу. Отримані нами результати по провідності ми не наводимо, оскільки вони мають дуже складний характер, хоча особливість їх поведінки теж припадає на околі особливої точки водно-метанолового розчину. Необхідна ціла програма досліджень з врахуванням часу після приготування розчинів, впливу накладеного поля на встановлення рівноваги у розчинах, гістерезисних ефектів при вимірах їх електрофізичних параметрів.

Висновки. Час дрейфу (встановлення незмінних величин при вимірюваннях) електрофізичних параметрів водних розчинів метанолу значно перевищує данні, які пояснюються приелектродними ефектами.

Концентраційна залежність часу дрейфу співпадає з особливостями показника заломлення, в'язкості, інтенсивності розсіяння світла, тому може бути пояснена встановленням мікронеоднорідної структури у водно-спиртових розчинах в околі їх особливих точок.

Необхідно проводити експерименти по залежності електрофізичних параметрів від концентрації в околі особливої точки з врахуванням довготривалих процесів встановлення рівноважного стану розчинів після їх приготування.

Література

1. Anisimov M.A., Esipov V.S., Zaprudskii V.M., Zaugol'nikova N.S. et. al. Anomaly in the heat capacity and structural phase transformation of the ordering type in an aqueous solution of t-butanol // *J. Struct. Chem.* 18 (1977) 663-670.
2. Chechko V.E., Lokotosh T.V., Malomuzh N.P., Zarembo V.G., Gotsul'sky V.Ya. Clusterization and anomalies of fluctuations in water-alcohol solutions of low concentrations // *Journal of Physical Studies*, 7 (2003) 175-183.
<https://doi.org/10.30970/jps.07.175>.
3. Chechko V.E. Light scattering in aqueous solutions of glycerol // *Ukr. J. Phys.* 2001, Vol. 46, 9, pp. 920-921
4. Chechko V. E., Gotsulsky V. Ya., Malomuzh M. P. Peculiar points in the phase diagram of the water-alcohol solutions // *Condens. Matter Phys.* **2013**, 16, 23006. DOI: 10.5488/CMP.16.23006
5. Chechko, V. E.; Gotsulskiy, V. Ya.; Malomuzh, N. P. Surprising Peculiarities of the Shear Viscosity for Water and Alcohols // *J. Mol. Liq.* **2020**, 318, 114096. DOI: 10.1016/j.molliq.2020.114096.
6. M.Ya. Sushko, V.Ya. Gotsulskiy, M.V. Stiranets, Finding the effective structure parameters for suspensions of nano-sized insulating particles from low-frequency impedance measurements // *J. Mol. Liq.* 222 (2016) 1051–1060.
<https://doi.org/10.1016/j.molliq.2016.07.021>
7. *Стіранець М.В.* Діелектричні властивості водних розчинів спиртів в околі їх особливих точок. (дисертація кандидата наук) 2021. Д41.051.01 Одеський національний університет імені І.І. Мечникова
http://pub.onu.edu.ua/images/specrada/d4105101/disert_starinets.pdf
8. Е 7-8 измеритель L, C, R цифровой. Техническое описание и инструкция по эксплуатации. 2.724.007 ТО. – 1987 – С. 18-19.

9. P. Ben Ishai, M.S. Talary, A. Caduff, E. Levy, Y. Feldman, Electrode polarization in dielectric measurements: a review // Meas. Sci. Technol. 24 (2013) 102001. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/10/102001>
10. Feldman Y., Polygalov E., Ermolina I., Polevaya Y., Tsentsiper B. Electrode polarization correction in time domain dielectric spectroscopy // Meas. Sci. Technol. 12 (2001) 351–358. <https://doi.org/10.1088/0957-0233/12/8/351>
11. Chassagne C., Dubois E., Jiménez M.L., van der Ploeg J.P.M. Compensating for electrode polarization in dielectric spectroscopy studies of colloidal suspensions: theoretical assessment of existing methods // Front. Chem. 4 (2016) 30. <https://doi.org/10.3389/fchem.2016.00030>

Дата надходження: 20.03.2026

Дата прийняття до друку: 27.04.2026

Дата публікації: 28.05.2026

A. A. Strautman, S. V. Zhytniuk

Dielectric permittivity of aqueous methanol solutions in the vicinity of the peculiar concentration point

Summary

The dielectric properties of aqueous methanol solutions in the vicinity of the peculiar concentration point (approximately 0.05–0.1 mole fraction of alcohol) were experimentally investigated. Measurements of the active and reactive components of impedance were carried out using the bridge method at a frequency of 1 kHz in a parallel-plate capacitor with electrodes coated by a fluoroplastic film.

It was found that the time required to establish stationary values of capacitance and conductivity significantly exceeds the characteristic times of electrode polarization and reaches from tens of minutes to several hours. The concentration dependence of this relaxation time clearly correlates with the positions of anomalies in other physicochemical properties of the solutions (refractive index, viscosity, and light scattering). The obtained results indicate that the anomalously slow dynamics of the electrophysical parameters are caused by the processes of formation of a microinhomogeneous solution structure and restructuring of the hydrogen-bond network in the vicinity of the peculiar point.

Keywords: *aqueous alcohol solutions, methanol, dielectric permittivity, peculiar concentration points, microheterogeneity, hydrogen bonds.*