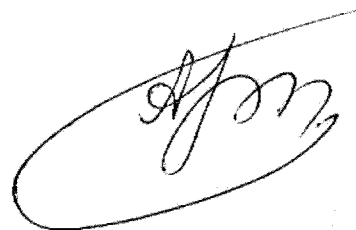


На правах рукописи



Кобелев Алексей Владимирович

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ СВЧ-ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ
СВОЙСТВ И СТРУКТУРНО-КИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕНЕНИЙ
ВОДЫ В РАСТВОРАХ ЙОДИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ И
ТЕТРААЛКИЛАММОНИЕВЫХ СОЕДИНЕНИЙ**

02.00.04 – физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2012

**Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном
учреждении науки Институте общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской Академии Наук**

**Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лященко Андрей Кириллович**

**Официальные оппоненты : доктор химических наук, профессор
Валяшко Владимир Михайлович**

**доктор химических наук, профессор
Щербаков Владимир Васильевич**

**Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт химии растворов им. Г.А. Крестова
Российской Академии Наук**

**Защита состоится « 29 » мая 2012 г. в 11⁰⁰ часов на заседании
Диссертационного Совета Д 002.021.02 при Институте общей и
неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН по адресу: 119991,
г. Москва, Ленинский пр., 31.**

**С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОНХ РАН по
адресу: г. Москва, Лепинский пр., 31. Автореферат см. на сайте
www.igic.ras.ru**

Автореферат разослан « 27 » апреля 2012 г.

Ученый секретарь Диссертационного Совета

кандидат химических наук, доцент



Л.И. Очертянова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Изучение гидратации и структурных изменений воды в растворе представляет интерес для анализа химических процессов в растворах и фазовых диаграмм, а также экологических и технологических задач. В литературе недостаточно представлены данные об изменении диэлектрических свойств растворов электролитов в интервале температур и концентраций, в то время как эти зависимости необходимы для развития макроскопических теорий гидратации концентрированных растворов электролитов. Метод СВЧ-диэлектрической спектроскопии позволяет исследовать явления гидратации как с позиций энергетических характеристик (при получении статических диэлектрических констант), так и с позиции молекулярно-кинетической гидратации и структурных изменений воды. Изучение структурного состояния воды в растворе важно для направленного влияния на гомогенные и гетерогенные равновесия. Для определения активационных характеристик процессов релаксации требуется исследование молекулярно-кинетических параметров растворов в интервале температур.

Цель и задачи работы

Целью работы является установление температурных изменений гидратации по данным о статических диэлектрических константах и характеристиках диэлектрической релаксации растворов, а также молекулярно-кинетических закономерностей гидрофобной и гидрофильной (как положительной, так и отрицательной) гидратации ионов на основе СВЧ-диэлектрических свойств и данных о подвижности молекул воды в гидратных оболочках ионов за малые времена ($\sim 10^{-11}$ сек).

Для достижения цели работы сформулированы следующие задачи:

– установить применимость метода тонкого цилиндрического стерженька в волноводе для изучения СВЧ-диэлектрических параметров концентрированных растворов электролитов с высокой проводимостью при повышенных (323К) температурах;

– провести систематическое изучение комплексной диэлектрической проницаемости и релаксации водных растворов электролитов в интервале температур 288-323К и широком диапазоне концентраций, включая высококонцентрированные растворы;

– выявить закономерности температурных изменений диэлектрической проницаемости и релаксации при гидрофильной (положительной и отрицательной) и гидрофобной гидратации ионов на примере модельных систем и установить на их основе характер структурно-кинетических изменений растворителя.

Выбор объектов исследования

Ион I^- выбран как пример аниона с максимально выраженной отрицательной гидратацией в ряду 1:1-электролитов (по терминологии Самойлова). Сравнение растворов при одинаковом анионе в ряду йодидов щелочных металлов позволяет установить эффекты при разной гидрофильной (отрицательной и положительной) гидратации катионов. Увеличение числа неполярных групп у катиона или аниона обуславливает переход от гидрофильной к гидрофобной гидратации. Чтобы установить особенности этих различий гидратации в температурном интервале, были выбраны модельные системы, в которых наиболее ярко проявляются следующие переходы (рис. 1):

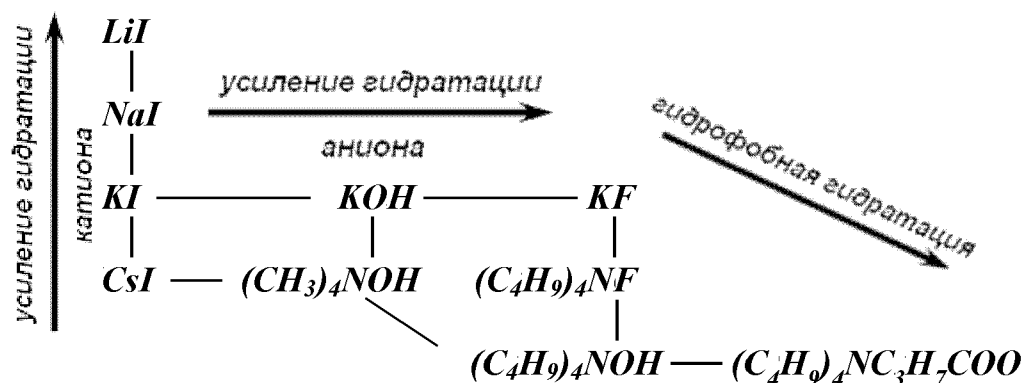


Рис. 1. Изучаемые ряды растворов йодидов щелочных металлов и тетраалкиламмониевых соединений (для растворов KOH и KF используются литературные данные)

Научная новизна

Впервые проведено систематическое исследование водных растворов электролитов (для 8 систем) при 5 температурах в интервале от 288 до 323К. По диэлектрическим данным установлена гидрофобная гидратация бутират-аниона, а также стабилизирующий характер влияния ионов в растворах тетраалкиламмониевых соединений при температурах 313-323К. Обнаружен рост статических диэлектрических констант высококонцентрированных растворов йодидов щелочных металлов с увеличением температуры.

Показана необходимость корректировки критерия различия гидрофобной и гидрофильной гидратации при переходе к температурам 313-323К, установленного ранее при обычных и пониженных температурах.

Практическая значимость

Полученные данные температурных и концентрационных зависимостей диэлектрических характеристик и коэффициентов поглощения растворов электролитов могут быть использованы при анализе медицинских эффектов воздействия электромагнитных полей на жидкие среды биологических объектов. СВЧ-диэлектрические характеристики изученных растворов могут применяться в модельных исследованиях при проведении радиофизического мониторинга водных бассейнов Земли. Изучение растворов тетраалкиламмониевых соединений важно для установления закономерностей клатратообразования. Диэлектрические характеристики водно-солевых систем имеют самостоятельную ценность в качестве справочного материала.

Положения, выносимые на защиту

1. Экспериментальные данные по комплексной диэлектрической проницаемости, параметрам диэлектрической релаксации и поглощению для 8 водно-электролитных систем, включающих растворы йодидов щелочных металлов и тетраалкиламмониевых соединений при температурах 288-323К.

2. Изменение характера температурной зависимости диэлектрических констант при переходе от разбавленных растворов к высоким концентрациям солей в растворах йодидов щелочных металлов и объяснение этого эффекта на молекулярной основе.

3. Установление закономерностей температурных изменений гидрофильной и гидрофобной гидратации в интервале температур 288-323К по данным диэлектрической релаксации исследуемых растворов.

Личный вклад автора

Диссертантом самостоятельно получены и обработаны экспериментальные результаты. Проведён расчёт статических диэлектрических констант, релаксационных характеристик и параметров поглощения исследованных систем в интервале температур 288-323К. Постановка задач, анализ и интерпретация полученных данных осуществлены совместно с проф., д.х.н. Лященко А.К.

Апробация работы

Результаты исследований представлены на XV Российском симпозиуме с Международным участием «Миллиметровые волны в медицине и биологии» (Москва, 2009), XVII Международной конференции по химической термодинамике в России (Казань, 2009), IX Международном Курнаковском совещании по физико-химическому анализу (Пермь, 2010), XV симпозиуме по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул (Петрозаводск, 2010), 6 Международной конференции «Broadband Dielectric Spectroscopy and its Applications» (Мадрид, 2010), XI Международной конференции «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах» (Иваново, 2011), 32 Международной конференции по химии растворов «Conference Solution Chemistry» (La Grande Motte, Франция, 2011), XVIII Международной конференции по химической термодинамике в России (Самара, 2011).

Диссертационная работа выполнялась в Лаборатории Структуры водных растворов ИОНХ РАН по программам РАН и проектам РФФИ № 09-03-00367-а, № 08-03-00095-а.

Публикации

По теме диссертации опубликовано 2 статьи в рецензируемых журналах, входящих в перечень изданий ВАК РФ, тезисы и материалы 8 докладов на российских и международных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной и расчётной частей, обсуждения результатов, выводов и списка цитируемой литературы. Работа изложена на 129 страницах печатного текста, содержит 15 таблиц и 45 рисунков. Список цитируемой литературы содержит 169 наименований.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и задачи, выбран метод исследования, изложены научная новизна и практическая значимость.

Глава 1. Литературный обзор. В литературном обзоре рассмотрены современные представления о строении жидкой воды и растворов

неэлектролитов. Проанализированы основные результаты экспериментального и теоретического исследования структуры и динамики водных растворов электролитов. Рассмотрены отличия гидратации ионов разного типа: отрицательной и положительной, гидрофильной и гидрофобной. Показано, что эффективным методом исследования диэлектрических свойств и молекулярно-кинетического состояния воды является метод СВЧ-диэлектрической спектроскопии. Приведены основные положения теории диэлектриков и диэлектрической релаксации. Проведён анализ имеющихся в литературе экспериментальных данных по СВЧ-диэлектрическим свойствам воды и водных растворов электролитов. Показана их недостаточность для того, чтобы подробно анализировать температурные изменения диэлектрических свойств и активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации, необходимые для описания молекулярно-кинетической гидратации и сопоставления с другими процессами, определяющими изменения трансляционных и вращательных движений молекул воды в гидратных оболочках ионов.

Глава 2. Экспериментальная часть состоит из двух разделов 2.1-2.2.

2.1. Методы исследования и техника эксперимента. В первой части второй главы описаны методы исследования, техника и методика эксперимента. Среди многих методов измерения комплексной диэлектрической проницаемости (ϵ^*) растворов на СВЧ использована одна из разновидностей метода частичного заполнения волновода, а именно метод тонкого цилиндрического диэлектрического стерженька. Его выбор обусловлен возможностью изучения жидкостей с большими потерями (электролиты средних и высоких концентраций с высокой электропроводностью). Метод основан на измерении параметров стоячей волны (интенсивности и фазы), возбуждаемой в закороченном волноводе в присутствии и отсутствии образца. Измерения СВЧ-диэлектрических свойств проведены на частотах 7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25 ГГц на установках Лаборатории Структуры водных растворов ИОНХ РАН, созданных Лилеевым А.С. Блок-схема установки представлена рис. 2, а основные узлы установок и марки приборов приведены в табл. 1.

Измерения проводились в температурном интервале 288-323К.

Температура в секции образца поддерживалась с точностью $\pm 0.1\text{K}$ с помощью термостата U-8. Метод обеспечивает достаточную точность при сравнительной простоте проведения измерений и расчетов. Погрешность измерений ϵ' и ϵ'' составляла $\pm 1.5\div 2\%$ и $\pm 2.5\div 3\%$, соответственно. Она несколько увеличивается в высококонцентрированных растворах при температурах 313-323K, поэтому в ряде случаев данные на частотах 7.5-10ГГц имеют ориентировочный характер.

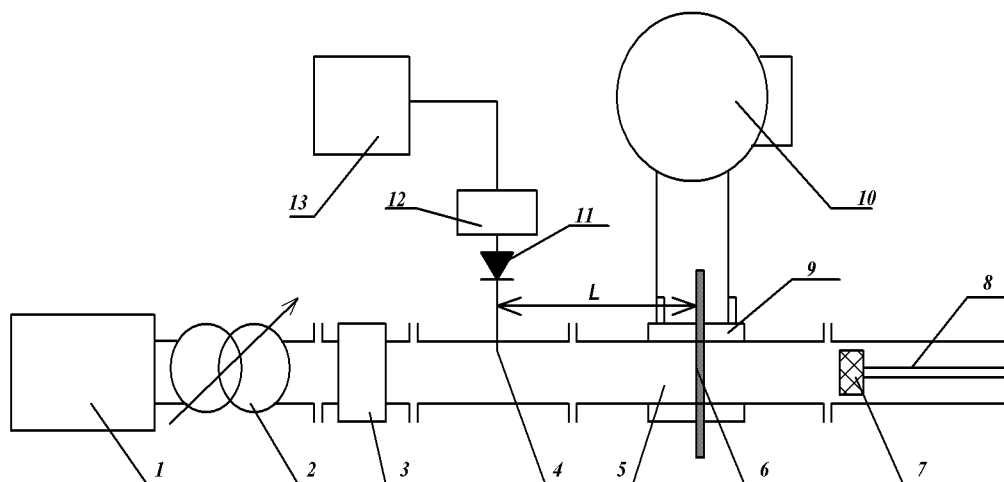


Рис. 2. Блок-схема установки для измерения ϵ' и ϵ'' на СВЧ. методом цилиндрического стерженька: 1 – генератор; 2 – аттенюатор; 3 – вентиль; 4 – зонд отбора мощности; 5 – волновод; 6 – образец; 7 – поршень; 8 – микрометрический винт; 9 – термостатирующая рубашка; 10 – термостат; 11 – детектор; 12 – фильтр СВЧ; 13 – измеритель отношений напряжений.

Таблица 1. Основные узлы установок и марки приборов

Частота, ГГц	Генератор	Измерительная линия	Регистрирующий прибор
7.5-10	Г4-83	P1-27	B8-7
13-16	Г4-108	P1-29	B8-7
18-25	Г4-156	P1-30	B8-7

Удельная электропроводность (κ) растворов электролитов, необходимая для учета ионной составляющей диэлектрических потерь, определялась в U-образной ячейке с платиновыми электродами с использованием автоматического мостового измерителя E7-8 на частоте 1 кГц. Ячейки термостатировали с точностью $\pm 0.1\text{K}$, погрешность измерений κ не превышала $\pm 0.5\%$.

Растворы йодидов щелочных металлов готовили весовым методом из солей квалификации «х.ч.» (KI , $NaI \cdot 2H_2O$) или «ос.ч.» (LiI , CsI) и бидистиллированной воды. Содержание воды в $NaI \cdot 2H_2O$ контролировали

методом ДТГА. Постоянство состава растворов во времени контролировали по данным их электропроводности. Водные растворы соединений тетрабутиламмония были приготовлены в Лаборатории клатратов Института неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН.

2.2. Расчетные соотношения и полученные диэлектрические параметры. В этой части приводятся расчётные соотношения, необходимые для определения высокочастотных диэлектрических характеристик и диэлектрических потерь, коэффициентов поглощения, статических диэлектрических констант и диэлектрических релаксационных параметров.

Комплексная диэлектрическая проницаемость равна:

$$\varepsilon^* = \varepsilon' + i\varepsilon'' \quad (1)$$

где ε' – высокочастотная диэлектрическая проницаемость, ε'' – диэлектрические потери.

В случае растворов электролитов величина полных диэлектрических потерь ε'' представляет собой сумму дипольных (ε''_d) и ионных (ε''_i) потерь:

$$\varepsilon'' = \varepsilon''_d + \varepsilon''_i \quad (2)$$

Учет ионной составляющей потерь на каждой частоте ω производили по формуле $\varepsilon''_i = \kappa/\varepsilon_0\omega$ (где κ – удельная электропроводность раствора, ε_0 – диэлектрическая проницаемость вакуума, ω – круговая частота). Из рис. 3 видно, что в растворах начальной области концентраций определяющим является вклад ε''_d . В то же время в растворах йодидов щелочных металлов концентраций $>3.0m$ и в растворах $(CH_3)_4NOH$ концентраций $>1.5m$ преобладает вклад ε''_i . С уменьшением частоты и увеличением температуры вклад ε''_i растет. В растворах соединений тетрабутиламмония в большинстве случаев преобладает вклад ε''_d .

Коэффициент поглощения (в дБ/мм) связан с диэлектрической проницаемостью соотношением:

$$k = \frac{20\omega}{c \ln(10)} \text{Im} \sqrt{\varepsilon^*} \quad (3)$$

Значения коэффициента поглощения $k_{\varepsilon''}$ были определены из экспериментальных данных ε'' . На основании данных ε''_d были определены вклады в поглощение, связанные с дипольными потерями.

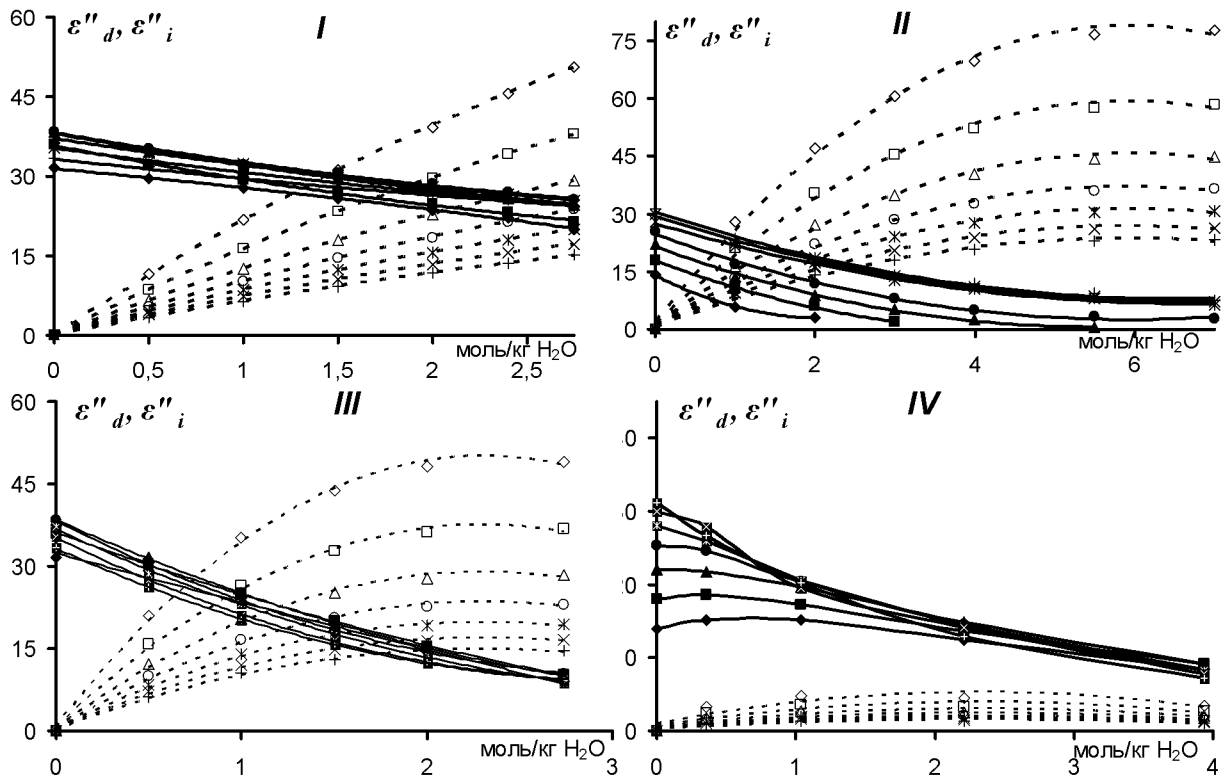


Рис. 3. Дипольные (сплошные линии, тёмные маркеры) и ионные потери (пунктирные линии, светлые маркеры) водных растворов йодидов. I – CsI (288K), II – LiI (323K). III – $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$ (288K), IV – $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{NC}_3\text{H}_7\text{COO}$ (323K). \diamond 7 ГГц; \square 10 ГГц; \triangle 13 ГГц; \circ 16 ГГц; \ast 19 ГГц; \times 22 ГГц; $+$ 25 ГГц

В случае одного или нескольких близких макроскопических релаксационных процессов для описания частотной зависимости диэлектрических параметров применялась релаксационная модель Коула-Коула:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty - \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 - (i \cdot \tau \cdot \omega)^{1-\alpha}} \quad (4)$$

где τ – наиболее вероятное время диэлектрической релаксации, ω – круговая частота, α – параметр распределения времен релаксации ($0 < \alpha < 1$). При $\alpha=0$ уравнение переходит в уравнение Дебая. ε_∞ – высокочастотный предел для рассматриваемой области дисперсии, ε_s – статическая диэлектрическая константа. Значение ε_∞ для воды и растворов, как и в других работах, в первом приближении принимали равным 5. На рис. 4 представлен пример диаграмм Коула-Коула водных растворов KI при 298K, построенных по собственным и имеющимся литературным данным. Наблюдается хорошее соответствие экспериментальных и литературных данных частотных зависимостей ε''_d от ε' .

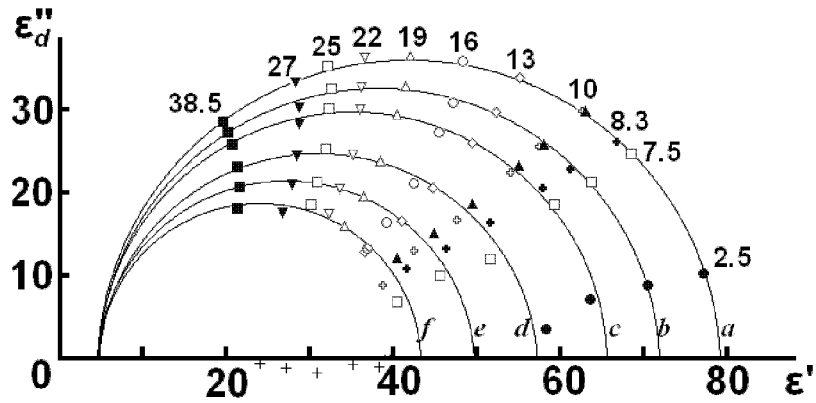


Рис. 4. Диаграммы Коула-Коула водных растворов KI при 298К. Числа над диаграммами – частота в ГГц. Измерения на частотах 2.5, 8.3, 10, 27, 38.5 ГГц (показаны темными маркерами) – литературные данные. а – вода, b – 0.5 т (моль/кг H₂O), c – 1.0, d – 2.0, e – 3.0, f – 4.0 т.

Статическую диэлектрическую константу определяли по диаграммам Коула-Коула круговой экстраполяцией на нулевую частоту. Невысокие значения α подтверждают отсутствие в начальном концентрационном интервале добавочных релаксационных процессов в низкочастотной области

При частоте $\omega_{\max} = 1/\tau$ диэлектрические потери имеют максимальное значение ($\delta\epsilon''/\delta\epsilon' = 0$), и время диэлектрической релаксации τ можно найти графически, если представить соотношения Коула-Коула в виде функции f :

$$f = \left[(\epsilon_s - \epsilon')^2 + (\epsilon''_d)^2 \right] / \left[(\epsilon' - \epsilon_\infty)^2 + (\epsilon''_d)^2 \right] = V/U \quad (5)$$

Функция f в логарифмическом масштабе в координатах $\lg(V/U) - \lg\omega$ является прямой линией с угловым коэффициентом $1-\alpha$, а точка пересечения с осью абсцисс отвечает частоте, соответствующей времени релаксации (рис. 5).

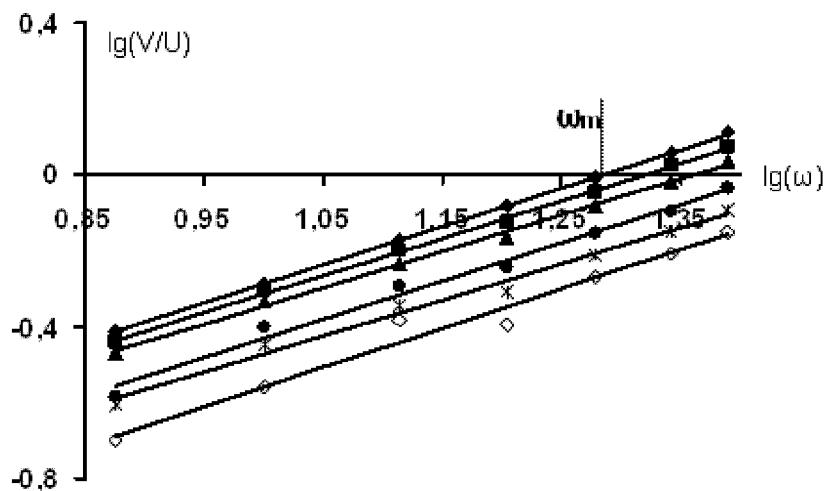


Рис. 5. Графическое определение наиболее вероятного времени дипольной релаксации в растворах KI при 298К. ($\tau = 1/\omega_{\max}$): ◆ вода; ■ 0.5 т (моль/кг H₂O), ▲ 1.0 т, ● 2.0 т, ◇ 3.0 т, ✖ 4.0 т.

Относительная погрешность определения τ таким способом, как и в предыдущих исследованиях, составляет $\pm 7-10\%$, и несколько варьирует при изменении числа частот, концентрации, температуры и параметра α .

Энтальпию активации процесса диэлектрической релаксации ($\Delta H_\varepsilon^{++}$) рассчитывали из температурной зависимости τ с использованием теории абсолютных скоростей реакций Эйринга. Величину $\Delta H_\varepsilon^{++}$ определяли методом наименьших квадратов в приближении линейной зависимости $\ln \tau = 1/T$ в интервале температур 288-308К и 308-323К или 298-323К (т.к. линейность $\ln \tau = 1/T$ может быть принята только в первом приближении). Линейность $\ln \tau = 1/T$ в растворах концентраций $< 2-4m$ указывает на протекание одного релаксационного процесса. При этом высококонцентрированные растворы, где величина α сильно возрастает с ростом температуры, исключаются из рассмотрения.

Полученные экспериментальные и рассчитанные параметры указаны в табл. 2 и представлены в таблицах и рисунках текста диссертации и приложений.

Таблица 2. Электролиты, для которых изучены СВЧ-диэлектрические свойства

Электролит	Концентрация, m , моль/кг H_2O	Частота, ГГц	Температура, К	Изученные параметры
<i>LiI</i>	1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.5*, 7.0*	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	$\kappa, \varepsilon', \varepsilon'', \varepsilon''_d,$ $\varepsilon''_b, \varepsilon_S, \alpha, \tau,$ $\Delta H_\varepsilon^{++},$ $\Delta G_\varepsilon^{++}, \Delta S_\varepsilon^{++}$
<i>NaI</i>	1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.5*, 7.0*	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
<i>KI</i>	0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0*, 5.8*, 7.5*	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
<i>CsI</i>	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.4, 2.75	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
$(CH_3)_4NOH$	0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.7	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
$(C_4H_9)_4NOH$	0.4, 1.0, 2.0*, 3.0, 4.4*	7.5, 10, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
$(C_4H_9)_4NF$	0.4, 1.0, 2.0, 3.0, 4.6*	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	
$(C_4H_9)_4NC_3H_7COO$	0.4, 1.0, 2.2, 3.9	7.5, 10, 13, 16, 19, 22, 25	288, 298, 308, 313, 323	

* – данные $\tau, \Delta H_\varepsilon^{++}, \Delta G_\varepsilon^{++}, \Delta S_\varepsilon^{++}$ для указанных растворов носят оценочный характер и не используются при сравнении в рядах систем.

Глава 3. Обсуждение результатов. Третья глава посвящена обсуждению закономерностей температурных и концентрационных изменений диэлектрической проницаемости, поглощения и структурно-кинетических характеристик в растворах с гидрофильной и гидрофобной гидратацией ионов на основе данных СВЧ-диэлектрического эксперимента. Анализ этих эффектов представлен для растворов йодидов щелочных металлов (первая часть главы) и растворов тетраалкиламмониевых (ТАА) соединений (вторая часть главы) в интервале 288-323К.

3.1. Диэлектрические и структурно-кинетические изменения воды в растворах йодидов щелочных металлов. На примере ряда *LiI-NaI-KI-CsI* рассматривается, как эффекты положительной и отрицательной гидратации катиона при максимально выраженной отрицательной гидратации аниона Γ проявляются в ориентационной подвижности молекул воды в гидратных оболочках ионов. Были проанализированы температурные и концентрационные зависимости высокочастотной диэлектрической проницаемости, диэлектрических потерь и поглощения.

В разбавленных растворах ($\leq 1.0m$) величина ϵ' слабо зависит от температуры на частотах 7.5-10 ГГц и возрастает с увеличением температуры на частотах ≥ 13 ГГц. В более концентрированных растворах величины ϵ' растут с температурой на всех изученных частотах. С ростом концентрации значения ϵ' уменьшаются. Падение ϵ' усиливается в ряду *CsI-KI-NaI-LiI*. Ряд наиболее ярко проявляется с понижением частоты в области 7.5-13 ГГц и сохраняется во всем изученном диапазоне температур. Величина ϵ''_d падает с ростом температуры. С увеличением частоты температурная зависимость ϵ''_d ослабевает и практически исчезает при 25 ГГц. Величина ϵ''_d уменьшается с ростом концентрации соли при всех исследованных температурах. В то же время значения ϵ''_i растут с увеличением концентрации.

Коэффициент поглощения $k_{\epsilon''}$ увеличивается в ряду *LiI-NaI-KI-CsI*. Установлено, что при 313-323К на частотах 19-25 ГГц $k_{\epsilon''}(\text{раствора}) > k_{\epsilon''}(\text{H}_2\text{O})$. Вклады в поглощение, определяемые дипольными потерями: $k_{\epsilon''_d}(\text{раствора}) < k_{\epsilon''_d}(\text{H}_2\text{O})$ при всех исследованных температурах и частотах.

С ростом концентрации в растворах йодидов щелочных металлов ϵ_S уменьшается. Для концентрированных растворов при 298К величина ϵ_S

составляет $\sim 30\div 40$, а не ~ 80 , как в чистой воде. Падение ϵ_S увеличивается в ряду катионов $Cs^+ - K^+ - Na^+ - Li^+$, что соответствует уменьшению их радиусов. Величины ϵ_S в начальной области концентраций падают с ростом температуры (рис. 6).

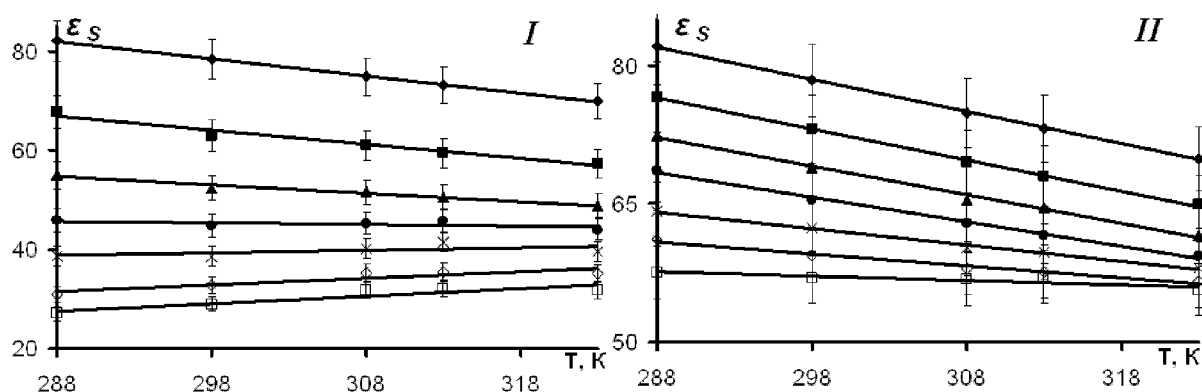


Рис. 6. Статическая диэлектрическая константа растворов LiI (I) и CsI (II).
 I: \blacklozenge вода; \blacksquare 1.0m (m – моль/кг H_2O); \blacktriangle 2.0m; \bullet 3.0m; \times 4.0m; \diamond 5.5m; \square 7.0m.
 II: \blacklozenge вода; \blacksquare 0.5m; \blacktriangle 1.0m; \bullet 1.5m; \times 2.0m; \diamond 2.4m; \square 2.75m.

Систематическое изучение растворов в интервале температур 288-323K показывает исчезновение температурной зависимости ϵ_S в растворах LiI , NaI , KI при концентрациях 3.0-4.0m и CsI – 2.75m. В более высококонцентрированных растворах (5.0-7.5m) температурный коэффициент ϵ_S меняет знак на противоположный тому, что был в начальной области концентраций. Нами предполагается, что смена знака при переходе к высококонцентрированным растворам связана с образованием в них ионных пар или сложных ионных группировок с высоким дипольным моментом, доля которых растёт с температурой. Это подтверждается увеличением значений параметра распределения времён релаксации α с температурой. Рост α отождествляется с возрастанием вклада ионных пар в общий процесс диэлектрической релаксации.

Поэтому значения τ и ΔH_c^{++} в концентрированных растворах солей уже нельзя относить только к изменению воды в гидратных оболочках. С другой стороны по изменению τ в начальной области концентраций (где вклады α невелики) можно сказать, как меняется молекулярно-кинетическое состояние воды при гидратации анионов и катионов. Как видно из рис. 7, при 288-308K значения τ в растворах LiI , NaI , KI , CsI уменьшаются с ростом концентрации соли. Это свидетельствует об увеличении подвижности молекул воды.

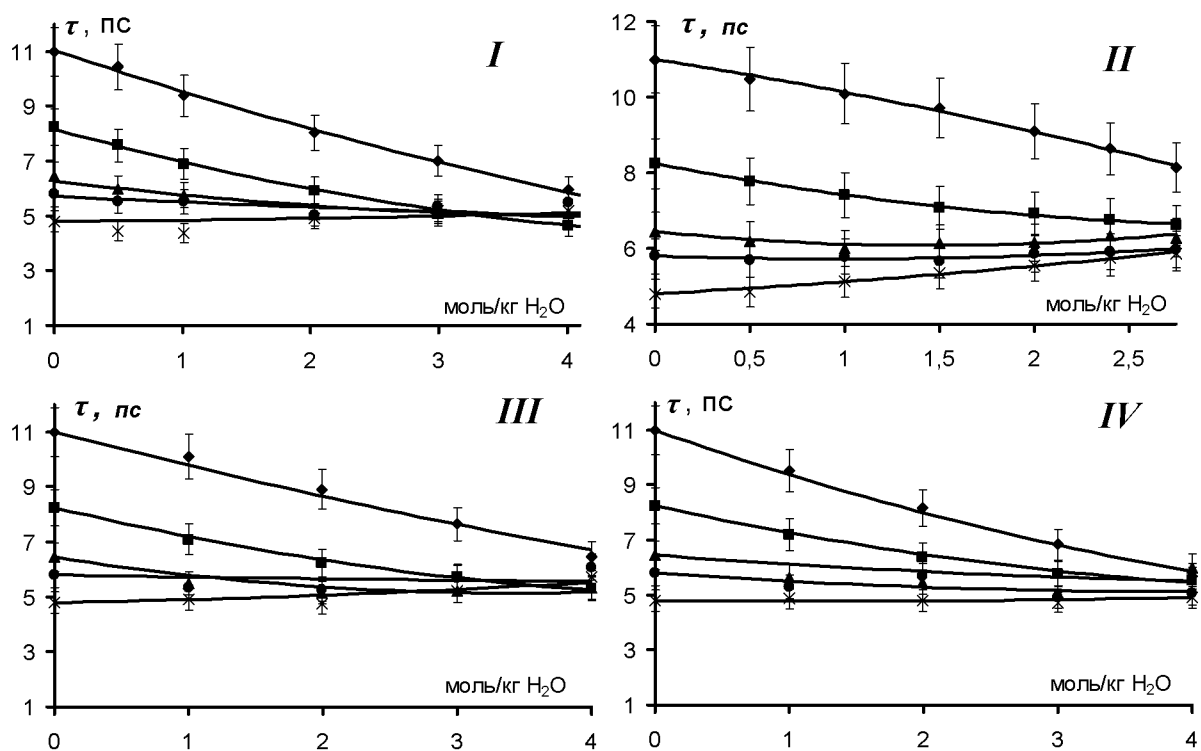


Рис. 7. Время диэлектрической релаксации в растворах LiI (I), NaI (II), KI (III) и CsI (IV). \blacklozenge 288K, \blacksquare 298K, \blacktriangle 308K, \bullet 313K, \times 323K.

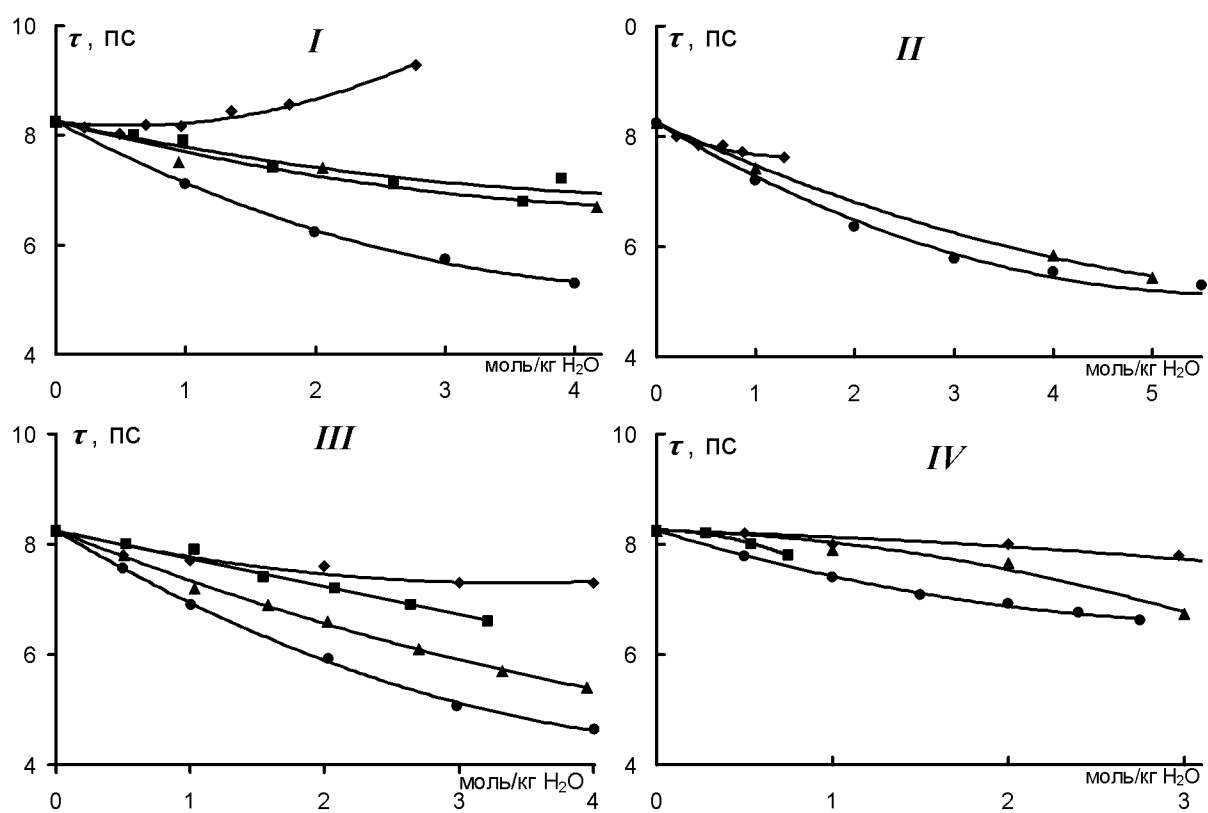


Рис. 8. Время диэлектрической релаксации в растворах соединений щелочных металлов (298K). I: \blacktriangle LiCl, \bullet LiI, \blacksquare $LiNO_3$, \blacklozenge Li_2SO_4 ; II: \blacktriangle NaCl, \bullet NaI, \blacklozenge Na_2SO_4 ; III: \blacksquare KOH, \blacklozenge KF, \blacktriangle KCl, \bullet KI; IV: \blacklozenge CsF, \blacktriangle CsCl, \bullet CsI, \blacksquare $CsNO_3$

Из сопоставления τ для растворов электролитов с различными анионами (включая литературные данные) на рис. 8 видно, что падение значений τ в растворах йодидов оказывается наиболее сильным: $Li_2SO_4 < LiNO_3, \leq LiCl < LiI$; $Na_2SO_4 < NaCl < NaI$; $KF < KOH < KCl < KI$ и $CsF < CsCl < CsNO_3 < CsI$.

При переходе к повышенным температурам (313-323K) в растворах йодидов щелочных металлов обнаружено исчезновение концентрационной зависимости τ (рис. 7). В случае растворов NaI наблюдается изменение знака концентрационной зависимости τ с отрицательного на положительный. Это объясняется тем, что нарушающее действие ионов исчезает, когда структура воды уже нарушена тепловым движением и гидрофильное гидратационное взаимодействие проявляется в более чистом виде. Влияние структуры воды в растворе в этом случае становится минимальным. Указанные закономерности также анализировались по изменению значений энтальпии активации диэлектрической релаксации. Значения ΔH_ϵ^{++} в температурном интервале 288-308K падают при переходе от воды к растворам LiI , NaI , KI , CsI . При этом в случае растворов NaI , KI , CsI значения ΔH_ϵ^{++} приблизительно одинаковы. Они более низкие, чем в растворах LiI , т.е. падение значений ΔH_ϵ^{++} усиливается с увеличением размера катиона. ΔH_ϵ^{++} уменьшается в ряду KOH , $KF < KCl < KI$. Это говорит о том, что ион Γ проявляет максимальное разрушающее воздействие на структуру воды среди других анионов.

Таким образом, обнаруженные нами изменения диэлектрической релаксации в гидратных оболочках ионов отвечают ряду, предложенному Самойловым при изучении трансляционной подвижности катионов и анионов.

3.2. Диэлектрическая проницаемость, релаксация и структурно-кинетические изменения воды в водных растворах тетраалкиламмониевых соединений. Для рассмотрения особенностей перехода от гидрофильной к гидрофобной гидратации были изучены водные растворы ТАА соединений. Сравнение вышеуказанных систем позволяет установить гидратационные эффекты и их изменение с увеличением числа неполярных групп у катиона, а также при разной гидратации анионов и постоянном катионе с гидрофобной гидратацией. Найдены закономерности

температурных изменений диэлектрических параметров в интервале частот 7.5-25 ГГц в разбавленных и концентрированных растворах.

Было показано, что изотермы удельной электропроводности не имеют особых точек при переходе от ненасыщенных к насыщенным и пересыщенным растворам ТАА соединений. С ростом концентрации значения ε''_i в растворах $(CH_3)_4NOH$ возрастают, как и значения удельной электропроводности. В растворах соединений тетрабутиламмония значения ε''_i проходят через максимум. Температурные и концентрационные зависимости ε''_d в растворах ТАА соединений сходны с зависимостями в растворах йодидов щелочных металлов.

В растворах ТАА соединений концентраций $\leq 1.0m$ на частотах 19-25 ГГц наблюдается рост значений ε' с температурой. В концентрированных растворах соединений тетрабутиламмония ($\geq 4.0m$) температурные зависимости ε' практически отсутствуют. Величины ε' в растворах ТАА соединений, как и в растворах йодидов щелочных металлов, убывают с ростом концентрации при всех температурах.

Значения коэффициента поглощения $k_{\varepsilon''}$ растут при переходе от чистой воды к растворам $(CH_3)_4NOH$. В растворах соединений тетрабутиламмония $k_{\varepsilon''}(\text{раствора}) \leq k_{\varepsilon''}(H_2O)$. При 313-323К на частотах 19-25 ГГц коэффициент поглощения $k_{\varepsilon''}$ растет в ряду водных растворов: $(C_4H_9)_4NC_3H_7COO < (C_4H_9)_4NF < (C_4H_9)_4NOH < LiI < NaI < KI < CsI < (CH_3)_4NOH$ (рис. 9). С понижением температуры и частоты этот ряд проявляется не столь явно.

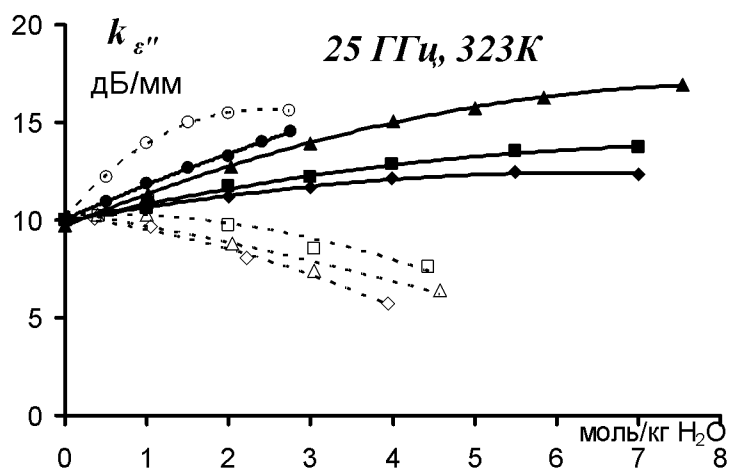


Рис. 9. Коэффициент поглощения в растворах йодидов щелочных металлов и растворах ТАА соединений. \blacklozenge LiI, \blacksquare NaI, \blacktriangle KI, \bullet CsI, \circ $(CH_3)_4NOH$, \square $(C_4H_9)_4NOH$, \triangle $(C_4H_9)_4NF$, \diamond $(C_4H_9)_4NC_3H_7COO$.

Вклады в поглощение, связанные с дипольными потерями ($k_{\epsilon''d}$) падают при переходе от воды к растворам ТАА соединений, как и в случае растворов йодидов щелочных металлов.

Как показано на рис. 10, увеличение концентрации ТАА соединений ведёт к падению ϵ_S во всём исследованном концентрационном интервале (с $\epsilon_S \sim 80$ в воде до ~ 20 в концентрированных растворах при 298К). С увеличением концентрации в растворах $(C_4H_9)_4NOH$, $(C_4H_9)_4NF$, $(C_4H_9)_4NC_3H_7COO$ практически исчезает зависимость ϵ_S от температуры.

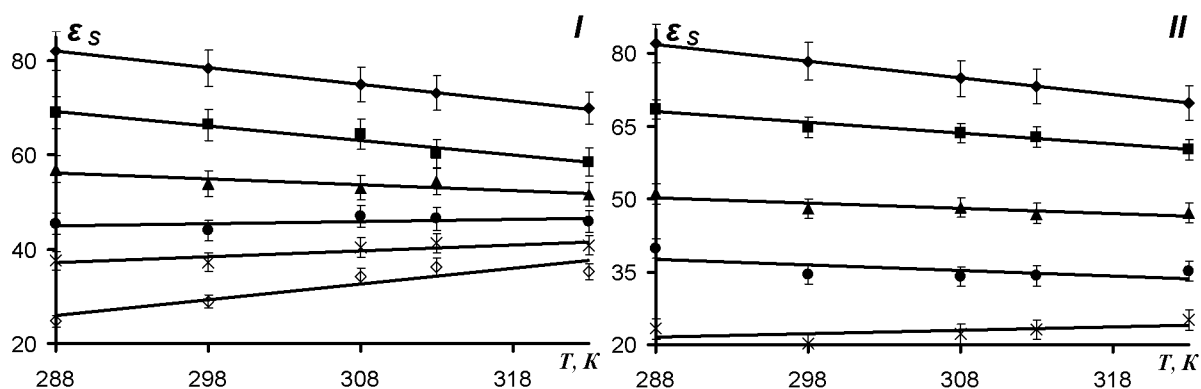


Рис. 10. Статическая диэлектрическая константа растворов ТАА соединений. I – $(CH_3)_4NOH$: \blacklozenge вода; \blacksquare 0.5m (m – моль/кг H_2O); \blacktriangle 1.0m; \bullet 1.5m; \times 2.0m; \diamond 2.7m. II – $(C_4H_9)_4NC_3H_7COO$: \blacklozenge вода; \blacksquare 0.4m; \blacktriangle 1.0m; \bullet 2.2m; \times 3.9m.

В случае $(CH_3)_4NOH$ в растворах концентраций $>2.0m$ температурный коэффициент ϵ_S , по-видимому, меняет знак на противоположный. Вместе с этим в растворах $(CH_3)_4NOH$ наблюдается рост значений α , который отождествляется нами с возрастанием вклада процессов ассоциации ионов при увеличении температуры.

Растворы $(C_4H_9)_4NOH$, $(C_4H_9)_4NF$ и $(C_4H_9)_4NC_3H_7COO$ при 288-298К (в соответствии с данными фазовых диаграмм), находятся в пересыщенном состоянии. Поэтому имеются экспериментальные трудности определения диэлектрических характеристик. При 308-323К указанное пересыщение не достигается. Поэтому для большей точности и наглядности результатов сравнение релаксационных параметров растворов в ряду ТАА соединений удобно проводить в температурном интервале 308-323К. Следует отметить, что в этих растворах величина α слабо изменяется с ростом температуры, чем они отличаются от растворов йодидов щелочных металлов.

В исследованных растворах ТАА соединений τ растет с увеличением концентрации при всех температурах. Нами на примере $(CH_3)_4NOH$ и

$(C_4H_9)_4NOH$, показано, что этот эффект усиливается с ростом углеводородного радикала катиона. По первоначальному наклону изменений $\Delta H_\varepsilon^{++}$, рассчитанных для температурных интервалов 298-323 и 308-323К, было оценено, как меняется степень связанности и структурированности сетки Н-связей воды в растворах. Рост значений τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ говорит о том, что в растворах ТАА соединений происходит стабилизация структуры воды, что можно связать с гидрофобной гидратацией. По-видимому, это служит причиной образования клатратов в рассматриваемых системах. Как видно из рис. 11, в случае гидрофильной гидратации ионов в растворах KF и KOH увеличения значений τ , а также $\Delta H_\varepsilon^{++}$, не наблюдается.

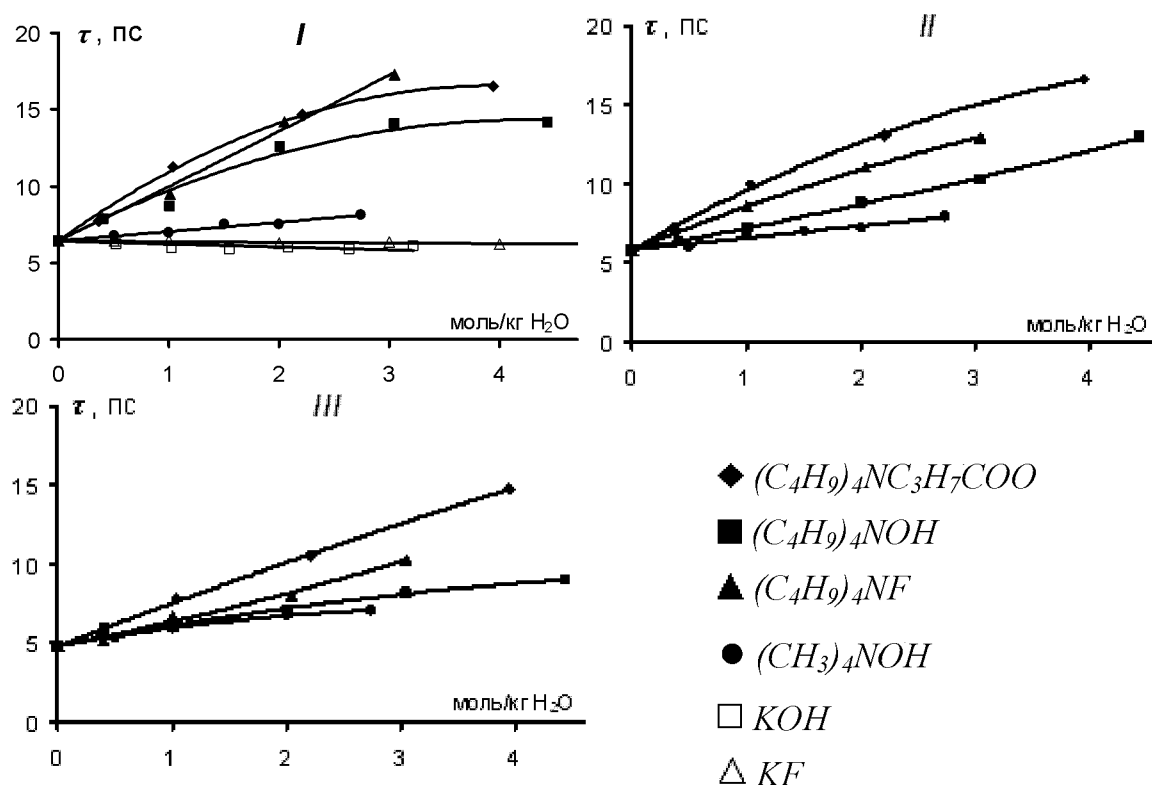


Рис. 11. Время диэлектрической релаксации в растворах с гидрофобной и гидрофильной гидратацией ионов. I – 308К, II – 313К, III – 323К.

Следует отметить, что при 308-323К в растворах $(CH_3)_4NOH$ значения $\Delta H_\varepsilon^{++}$ уменьшаются. В данном температурном интервале не выполняется один из критериев гидрофобной гидратации, когда $\Delta H_\varepsilon^{++}(\text{раствора}) > \Delta H_\varepsilon^{++}(H_2O)$. В других случаях гидрофобная гидратация в растворах ТАА соединений по данным τ и $\Delta H_\varepsilon^{++}$ сохраняется при 323К, хотя она и уменьшается с ростом температуры.

Выводы:

1. На основе исследования растворов йодидов щелочных металлов и тетраалкиламмониевых соединений установлены закономерности изменений СВЧ-диэлектрических спектров в интервале температур 288-323К в разбавленных и концентрированных растворах. Показана применимость метода тонкого диэлектрического стерженька в волноводе для систематических диэлектрических исследований (7.5-25 ГГц) растворов с высокой электропроводностью при повышенных температурах 313-323К.

2. Установлено два вида изменений поглощения в растворах при температурах 313-323К на частотах 19-25ГГц. В растворах *LiI*, *NaI*, *KI*, *CsI* и $(CH_3)_4NOH$ поглощение больше, а в растворах соединений тетрабутиламмония меньше, чем в воде. При этом вклады в поглощение, связанные с дипольными потерями, уменьшаются по сравнению с водой.

3. Найдены статические диэлектрические константы (ϵ_S) растворов в широком интервале концентраций при 288-323К (в ряде случаев $\epsilon_S = 20 \div 30$). При всех температурах установлен ряд понижения ϵ_S : *CsI*–*KI*–*NaI*–*LiI*, что соответствует уменьшению радиуса катионов. В концентрированных растворах *LiI*, *NaI*, *KI*, *CsI*, и $(CH_3)_4NOH$ наблюдается слабый рост ϵ_S с увеличением температуры. Этот эффект определяется увеличением доли ионных пар с высоким дипольным моментом с ростом температуры.

4. Определены времена (τ) и активационные характеристики процесса диэлектрической релаксации растворов йодидов щелочных металлов. Их уменьшение связано с нарушением структуры воды. Ион Γ оказывает максимальное нарушающее воздействие среди других анионов, что соответствует максимальной отрицательной гидратации иона Γ (по Самойлову). Падение τ в растворах исчезает с ростом температуры, что обусловлено нарушением структуры воды тепловым движением.

5. Показано уменьшение подвижности и увеличение степени связанности и структурированности воды в гидратных оболочках ионов $(CH_3)_4N^+$ и $(C_4H_9)_4N^+$. Наблюдается рост гидрофобной гидратации с увеличением числа неполярных групп у катиона. Установлена гидрофобная гидратация бутират-иона. Обнаружен рост τ и ΔH_ϵ^{++} при одновременном проявлении гидрофобной гидратации катиона $((C_4H_9)_4N^+)$ и стабилизации

структуры воды анионом F^- . Гидрофобная гидратация уменьшается с ростом температуры, однако сохраняется при 323К (за исключением $(CH_3)_4NOH$).

6. Показана необходимость корректировки при повышенных температурах 313-323К критерия различия гидрофобной и гидрофильной гидратации, ранее установленного при обычных и пониженных температурах. В случае гидрофильной гидратации вариант: $\tau(\text{раствора}) < \tau(H_2O)$, $\Delta H_{\varepsilon}^{++}(\text{раствора}) < \Delta H_{\varepsilon}^{++}(H_2O)$ заменяется вариантом: $\tau(\text{раствора}) \geq \tau(H_2O)$, $\Delta H_{\varepsilon}^{++}(\text{раствора}) < \Delta H_{\varepsilon}^{++}(H_2O)$.

Публикации в изданиях, рекомендованных ВАК:

1. Кобелев. А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К. СВЧ-диэлектрические свойства водных растворов йодида калия. // **Журнал неорганической химии**, 2011, Том 56, №4, С. 697-704.
2. А.В. Кобелев, А.С. Лилеев, А.К. Лященко. Диэлектрическая проницаемость и релаксация водных растворов йодида цезия. // **Журнал неорганической химии**, 2011, Том 56, №10, С. 1746-1749.

Материалы конференций, тезисы

3. А.В. Кобелев, А.С. Лилеев, А.К. Лященко. Диэлектрическая релаксация и поглощение водных растворов йодида калия в интервале температур. // **XV Российский симпозиум с международным участием «Миллиметровые волны в медицине и биологии»**, 2009, Москва, С. 181-183.
4. A.V. Kobelev, A.S. Lileev, A.K. Lyashchenko. Temperature dependence of dielectric properties of aqueous potassium iodide solutions. // **Abstracts of XV11 International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, 2009, V. 2. Kazan. P. 273.
5. Кобелев А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К., Диэлектрическая релаксация водных растворов йодидов щелочных металлов с положительной и отрицательной гидратацией ионов. // **XV симпозиум по межмолекулярному взаимодействию и конформациям молекул**, Петрозаводск, 2010, С. 143.
6. Кобелев А.В., Лилеев А.С., Лященко А.К., Аладко Л.С. Диэлектрические свойства растворов гидроксида тетрабутиламмония и особенности диаграммы растворимости в системе Vi_4NOH-H_2O . // **IX**

Международное Курнаковское совещание по физико-химическому анализу, Пермь, 2010, С. 196.

7. Kobelev A., Lileev A., Lyashchenko A. *Dielectric relaxation of aqueous salts solutions with negative hydration of ions.* // **6-th International Conference on Broadband dielectric spectroscopy and its applications**, Madrid. 2010. P. 222.

8. Lyashchenko A.K., Kobelev A.V., Lileev A.S., Aladko L.S. *The anion influence on hydrophobic hydration of tetraalkylammonium hydroxides and salts.* // **32nd International Conference on Solution Chemistry**, La Grande Motte, France, 2011, P. 110.

9. Kobelev A.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K. *Temperature dependence of static dielectric constants for alkaline metal iodide aqueous solutions at a wide concentration range.* // **XVIII International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia**, 2011, V. 1. Samara, P. 166.

10. Kobelev A.V., Lileev A.S., Lyashchenko A.K., Aladko L.S. *Dielectric properties of tetraalkylammonium hydroxides aqueous solutions.* // **XI Международная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах»**, Иваново, 2011, С. 124.