

ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ ХЛОРИДА КАЛИЯ НА РЕАКТИВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИМПЕДАНСА КОНДУКТОМЕТРИЧЕСКОЙ ЯЧЕЙКИ

А.Б. Килимник, В.В. Ярмоленко

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»

Ключевые слова и фразы: емкость; индуктивность; средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов.

Аннотация: Установлено влияние концентрации на величины реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки с раствором хлорида калия: емкостная составляющая импеданса практически не зависит от концентрации; индуктивная составляющая линейно уменьшается, а средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора линейно увеличивается с ростом концентрации раствора. Приведены уравнения зависимостей индуктивного сопротивления, средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и коэффициентов α , β , α_1 и β_1 соответствующих уравнений от концентрации растворов хлорида калия.

Введение

Ранее нами было показано влияние конструкции кондуктометрической ячейки, площади поверхности электродов и температуры на величины реактивных составляющих импеданса [1–3]. Практический и теоретический интерес представляет также исследование влияния концентрации на величины реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки с растворами электролитов. Анализ предложенной в работе [4] физической модели процесса колебаний гидратированных ионов в двойном электрическом слое и уравнения для расчета средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов показывают, что средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов должна изменяться сложным образом, так как входящие в указанное уравнение величины среднего ионного коэффициента активности и молекулярных масс гидратированных ионов уменьшаются при увеличении концентрации растворов электролитов.

Данная статья посвящена установлению вида зависимостей реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки (емкости C_0 и индуктивности L) и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлора и калия $f_{r, \pm}$ от концентрации раствора.

Экспериментальная часть

Измерения составляющих импеданса осуществляли с помощью моста переменного тока Р-568 в термостатированной кондуктометрической ячейке при 298, 303, 308 и 313 К по методике, описанной в [5]. Хлорид калия марки «х. ч.»

перед приготовлением растворов тщательно высушивался при температуре 378 К. Растворы хлорида калия с концентрациями 0,1...1,0 моль/кг приготавливались на бидистиллированной воде.

Построение графиков и расчеты реактивных составляющих импеданса, а также средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора осуществлялись с использованием пакета программ Microsoft Excel.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные экспериментальные значения реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки с растворами хлорида калия и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов калия и хлора при различных концентрациях и температурах приведены в табл. 1.

Согласно данным табл. 1, реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки и средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора по-разному изменяются с ростом концентрации. Графики зависимостей средней ионной частоты колебаний гидратированных ионов и индуктивности от концентрации показаны на рис. 1, 2.

Таблица 1

Реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора

m , моль/кг	T , К	L , Гн	C_0 , мкФ	$f_{r, \pm}$, Гц
0,1	298	0,017597	0,631512	1510
	303	0,015046	0,637959	1624
	308	0,012827	0,626292	1776
	313	0,009767	0,623752	2039
0,2	298	0,004899	0,695604	2726
	303	0,004053	0,682128	3027
	308	0,003412	0,678518	3309
	313	0,002872	0,652188	3677
0,6	298	0,000778	0,746157	6607
	303	0,000605	0,742280	7508
	308	0,000522	0,722648	8196
	313	0,000428	0,702198	9180
0,7	298	0,000618	0,701902	7641
	303	0,000474	0,700378	8738
	308	0,000400	0,704722	9477
	313	0,000329	0,703829	10454
0,9	298	0,000382	0,756372	9357
	303	0,000314	0,748839	10378
	308	0,000274	0,737409	11206
	313	0,000223	0,719166	12570
1,0	298	0,000377	0,670736	10003
	303	0,000294	0,678518	11272
	308	0,000228	0,675721	12823
	313	0,000200	0,695991	13486

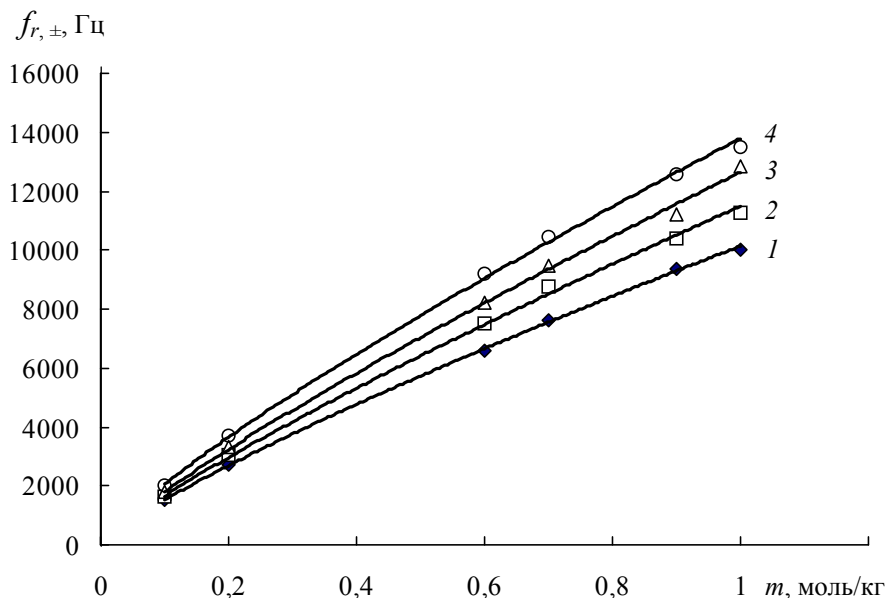


Рис. 1. Зависимости средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов хлора и калия от концентрации при различных температурах:
 1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К

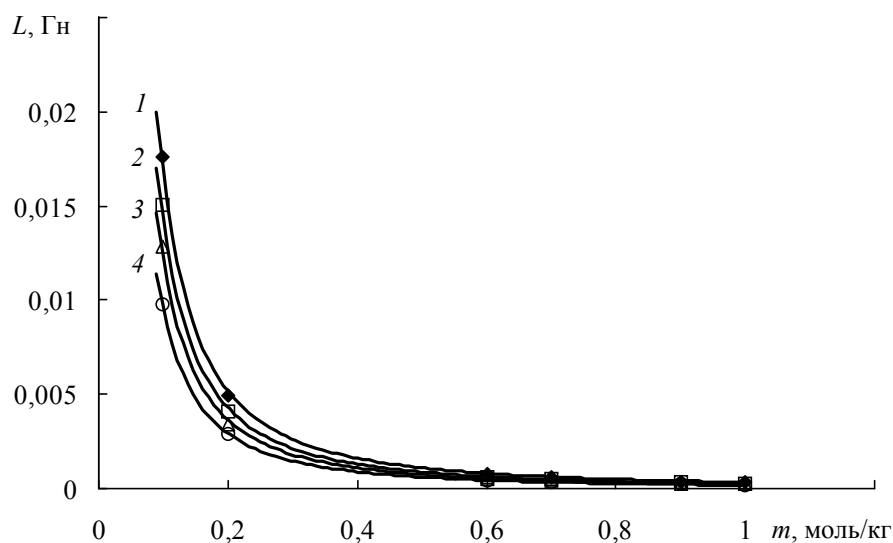


Рис. 2. Зависимости индуктивности от концентрации при различных температурах:
 1 – 298 К; 2 – 303 К; 3 – 308 К; 4 – 313 К

Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов калия и хлора (см. рис. 1) увеличивается с ростом концентрации по степенному закону. Наблюдается также увеличение значений резонансной частоты с ростом температуры. Индуктивность с ростом концентрации и температуры уменьшается (см. рис. 2). Уравнения зависимостей L и $f_{r, \pm}$ от концентрации при различных температурах и величины достоверности аппроксимации приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора от концентрации раствора

T, K	$L = f(m), \text{Гн}$	$f_{r, \pm} = f(m), \text{Гц}$	R_L^2	$R_{f_{r, \pm}}^2$
298	$0,0003 m^{-1,6931}$	$10137 m^{0,8233}$	0,998	1,000
303	$0,0003 m^{-1,7291}$	$11491 m^{0,8416}$	0,998	0,999
308	$0,0002 m^{-1,7410}$	$12646 m^{0,8460}$	0,999	0,999
313	$0,0002 m^{-1,7085}$	$13793 m^{0,8257}$	0,999	1,000

Таблица 3

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов калия и хлора от температуры при различных концентрациях растворов хлорида калия

$m, \text{МОЛЬ/КГ}$	$L = f(T), \text{Гн}$	$f_{r, \pm} = f(T), \text{кГц}$	R_L^2	$R_{f_{r, \pm}}^2$
0,1	$(17,089 - 0,0514 T) \cdot 10^{-2}$	$0,0348 T - 8,888$	0,996	0,963
0,2	$(4,488 - 0,0134 T) \cdot 10^{-2}$	$0,0627 T - 15,970$	0,990	0,997
0,6	$(75,059 - 0,2266 T) \cdot 10^{-4}$	$0,1681 T - 43,494$	0,969	0,996
0,7	$(62,048 - 0,1882 T) \cdot 10^{-4}$	$0,1836 T - 47,000$	0,966	0,995
0,9	$(34,571 - 0,1034 T) \cdot 10^{-4}$	$0,2093 T - 53,076$	0,989	0,990
1,0	$(39,224 - 0,1194 T) \cdot 10^{-4}$	$0,2400 T - 61,424$	0,958	0,978

Такое поведение индуктивной составляющей импеданса и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов хлора и калия.

Обращает на себя внимание практически полное отсутствие влияния концентрации на значение емкости C_0 . Средняя величина ее равна 0,68 мкФ.

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов от температуры для растворов хлорида калия с различной концентрацией и величины достоверности аппроксимации R_L^2 и $R_{f_{r, \pm}}^2$, полученные нами ранее [3], приведены в табл. 3. В общем виде эти уравнения можно записать следующим образом: $L = \alpha - \beta T$ и $f_{r, \pm} = \beta_1 T - \alpha_1$.

Вид зависимостей коэффициентов α и β уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия показан на рис. 3. Величина коэффициентов α и β для различных концентраций растворов хлорида калия может быть рассчитана по степенным уравнениям (величина достоверности аппроксимации равна 0,995 и 0,994 соответственно): $\alpha = 0,0033m^{-1,6779}$ и $\beta = 0,00001m^{-1,674}$.

Значения коэффициентов α_1 и β_1 уравнения зависимости $f_{r, \pm} = f(T)$ возрастают с увеличением температуры (рис. 4). Зависимости коэффициентов α_1 и β_1 от концентрации криволинейны и описываются следующими уравнениями (величины достоверности аппроксимации равны 0,994 и 0,995 соответственно): $\alpha_1 = 0,598 - 25,238 m^2 + 84,188 m$ и $\beta_1 = 0,0032 - 0,0918 m^2 + 0,3222 m$.

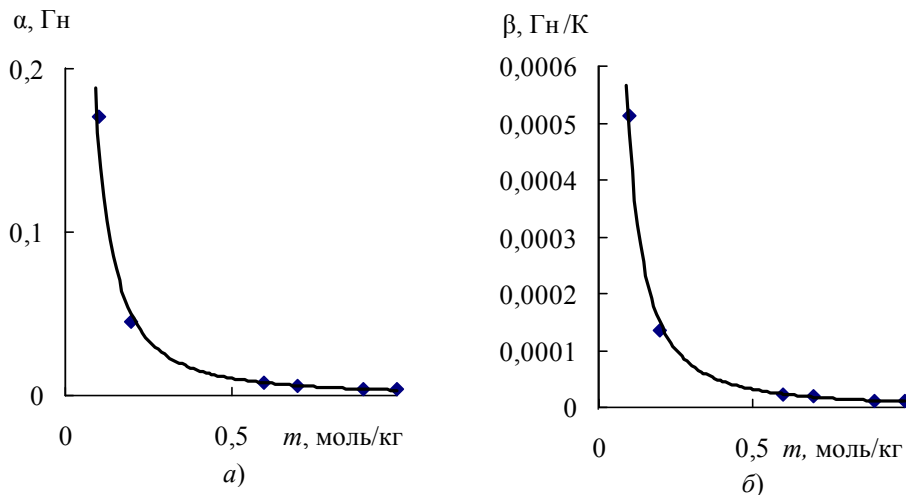


Рис. 3. Зависимости коэффициентов α (а) и β (б) уравнения $L = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия

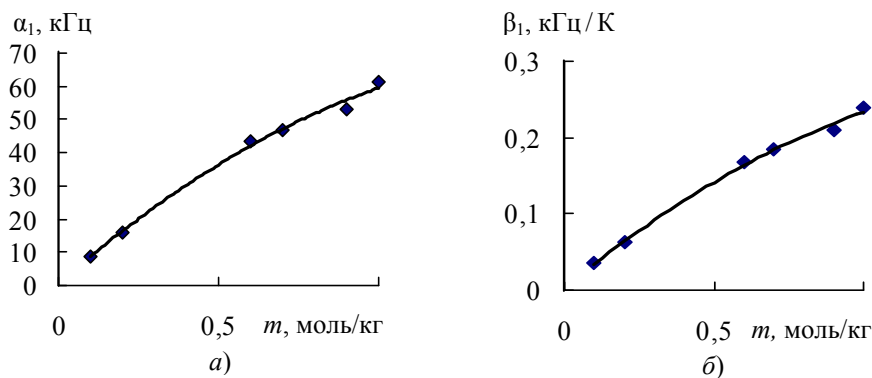


Рис. 4. Зависимости коэффициентов α_1 (а) и β_1 (б) уравнения $f_{r,\pm} = f(T)$ от концентрации растворов хлорида калия

Уменьшение индуктивности и увеличение средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов связаны со снижением массы колеблющихся гидратированных ионов при увеличении концентрации раствора. Этот вывод соответствует представлениям о влиянии концентрации раствора на количество молекул воды, увлекаемых ионом при движении в двойном электрическом слое [4].

Заключение

Получены уравнения зависимостей реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки (емкости C_0 и индуктивности L), средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов $f_{r,\pm}$ и коэффициентов α , β , α_1 и β_1 соответствующих уравнений от концентрации растворов хлорида калия при различных температурах. Характер зависимостей указанных величин от концентрации объяснен тем, что средний ионный коэффициент активности и масса гидратированных ионов уменьшаются с ростом концентрации раствора. Величина емкости C_0 практически не зависит от концентрации, так как площадь поверхности электрода из-за низких значений коэффициентов линейного и объемного расширения платины существенно не изменяется.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по образованию РФ (грант РНП 2.1.1.1635).

Список литературы

1. Килимник, А.Б. Кондуктометрическая ячейка для определения реактивных составляющих импеданса / А.Б. Килимник, В.В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 1А. – С. 51–56.
2. Килимник, А.Б. Влияние площади поверхности электродов на точность определения реактивных составляющих импеданса / А.Б. Килимник, В.В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 2А. – С. 467–473.
3. Ярмоленко, В.В. Влияние температуры на реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки / В.В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 4. – С. 908–912.
4. Килимник, А.Б. Колебательные процессы в двойном электрическом слое при наложении переменного тока / А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. гос. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2006. – Т. 11, вып. 4. – С. 586–587.
5. Килимник, А.Б. Метод определения активной, индуктивной и емкостной составляющих электропроводности растворов электролитов и резонансной частоты колебаний гидратированных ионов / А.Б. Килимник, С.В. Родина, Б.И. Герасимов // Тез. докл. IV научн. конф. ТГТУ. – Тамбов, 1999. – С. 34.

Effect of Potassium Chloride Concentration on Reactive Components of Conductimetric Cell Impedance

A.B. Kilimnik, V.V. Yarmolenko

Department of Chemistry, TSTU

Key words and phrases: average resonant frequency of hydrated ions fluctuations; capacity; inductance.

Abstract: The influence of concentration on the values of reactive components of conductimetric cell impedance with potassium chloride solution is stated; capacity component of impedance doesn't depend on concentration; inductive component decreases linearly and average resonant frequency of hydrated potassium and chlorine ions fluctuations increases linearly with the rise in solution concentration. The equations of dependencies of inductive impedance, average resonant frequency of hydrated ions fluctuations and coefficients α , β , α_1 and β_1 of corresponding equations from concentration of potassium chloride solutions are given.

Einfluss der Konzentration des Kaliumchlorides auf die reaktiven Komponenten der Impedanz der konduktometrischen Zelle

Zusammenfassung: Es ist der Einfluss der Konzentration auf die Größen der reaktiven Komponenten der Impedanz der konduktometrischen Zelle mit der Lösung des Kaliumchlorides: die kapazitive Komponente der Impedanz hängt von der Konzentration praktisch nicht ab; die induktive Komponente verringert sich linear, und die mittlere Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratierten Ione des Kaliums

und des Chlors nimmt mit der Steigerung der Konzentration der Lösung linear zu. Es sind die Gleichungen der Abhängigkeiten des induktiven Widerstands, der mittleren Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratierten Ione und der Koeffizienten α , β , α_1 und β_1 der entsprechenden Gleichungen von der Konzentration der Lösungen des Kaliumchlorides angeführt.

Influence de la concentration du chlorure de potassium sur les composants réactifs de l'impédance de la cellule conductométrique

Résumé: Est établie l'influence de la concentration sur les valeurs des composants de l'impédance de la cellule conductométrique avec la solution du chlorure de potassium: la composante de la capacité de l'impédance ne dépend pratiquement pas de la concentration; la compasante inductive se diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration de la solution. Sont citées les équations des dépendances de la résistance inductive, de la fréquence moyenne de résonance des oscillations des ions d'hydratation et des coefficients correspondants α , β , α_1 et β_1 des équations des solutions du chlorure de potassium.
