

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА РЕЗОНАНСНУЮ ЧАСТОТУ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ КОЛЕБАНИЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ Na^+ И SO_4^{2-}

А.Б. Килимник, Е.С. Слобина

Кафедра «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ»;
chemistry@nnn.tstu.ru

Ключевые слова и фразы: емкость; индуктивность; резонансная частота; сульфат натрия.

Аннотация: Установлено, что резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Na^+ и SO_4^{2-} линейно увеличивается, а индуктивность – линейно уменьшается с ростом температуры. Показано, что емкость, соответствующая резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов, практически не зависит от температуры. Приведены уравнения зависимостей индуктивности и резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Na^+ и SO_4^{2-} от температуры.

Введение

В ряде работ было показано влияние конструкции кондуктометрической ячейки, площади поверхности электродов, температуры и концентрации растворов хлоридов натрия и калия на величины реактивных составляющих импеданса и резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов 1,1-валентных электролитов [1–5]. Сведений о резонансных частотах взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов 1,2-валентных электролитов в двойном электрическом слое при наложении переменного электрического напряжения в отсутствие стадии разряда – ионизации и о реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки на резонансной частоте в отечественной и зарубежной литературе нет.

Данная статья посвящена установлению характера зависимостей резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Na^+ и SO_4^{2-} , емкости и индуктивности от температуры.

Экспериментальная часть

Измерения активной и реактивной составляющих импеданса на различных частотах синусоидального переменного напряжения осуществляли с помощью моста Р-568 при 25, 30, 35 и 40 °С в термостатированной ячейке по методике, описанной в работе [4]. В экспериментах использовали 10-водный сульфат натрия марки «х. ч.». Раствор сульфата натрия с концентрацией 0,1 моль/кг приготавливали на бидистиллированной воде.

Построение графиков и расчеты реактивных составляющих импеданса, а также резонансной частоты $f_{r,\pm}$ взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Na^+ и SO_4^{2-} осуществлялись с использованием пакета программ Microsoft Excel по методике, описанной в [5].

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные измерения импеданса кондуктометрической ячейки с 0,1 *m* раствором сульфата натрия при различных температурах в координатах «обратная емкость – квадрат частоты налагаемого переменного напряжения» приведены на рис. 1, *a*. Величина квадрата доверительной вероятности аппроксимации R^2 составляет 0,9997.

Зависимость C^{-1} от f^2 для раствора сульфата натрия аналогична таковой для растворов хлоридов натрия и калия [4, 5]. Обращает на себя внимание уменьшение наклона прямых 1–4 с увеличением температуры, которое свидетельствует о росте средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов. Это явление может быть объяснено уменьшением вязкости раствора и увеличением подвижности ионов.

Импеданс кондуктометрической ячейки с раствором сульфата натрия Z рассчитывали, исходя из измеренных на различных частотах переменного тока f_i величин емкости C_i по формуле $Z_i = (2\pi f_i C_i)^{-1}$. Сопротивление потерь $R_{\text{п}}$ определяли по минимуму зависимости импеданса от частоты переменного тока (рис. 1, *b*).

С увеличением температуры индуктивность и сопротивление потерь уменьшаются, резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов сульфата натрия увеличивается, а емкость остается постоянной с погрешностью $\pm 4,3\%$ (табл. 1). Для сравнения в табл. 1 приведены данные для растворов хлоридов натрия и калия, взятые из [5].

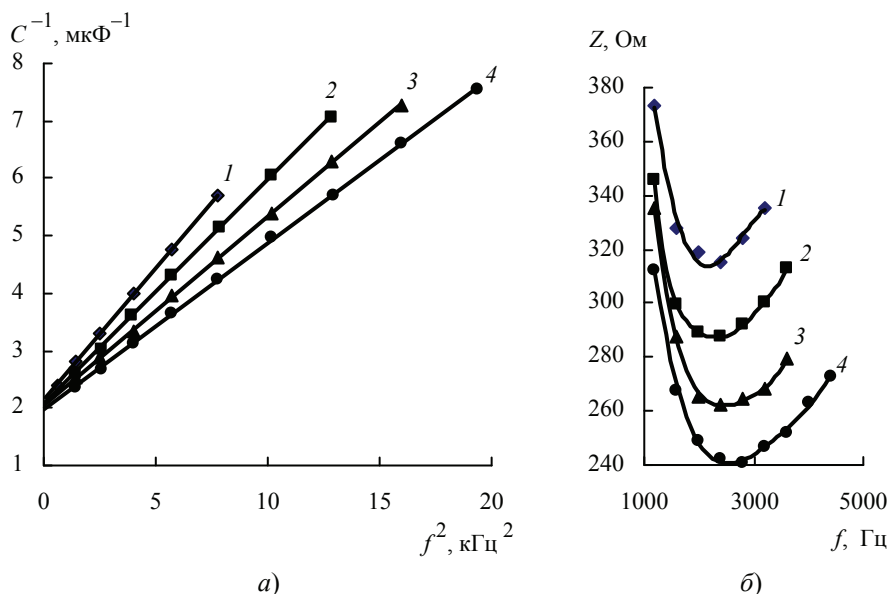


Рис. 1. Зависимость C^{-1} от f^2 для 0,1 *m* раствора Na_2SO_4 (*a*) и импеданса от частоты (*b*) при $t, ^\circ\text{C}$:
1 – 25; 2 – 30; 3 – 35; 4 – 40

Таблица 1

**Реактивные составляющие импеданса
кондуктометрической ячейки и средние резонансные частоты
колебаний гидратированных ионов для 0,1 м растворов электролитов**

Соль	$t, ^\circ\text{C}$	$L, \text{Гн}$	$C_0, \text{мкФ}$	$f_{r,\pm}, \text{Гц}$	$R_{\text{ц}}, \text{Ом}$
NaCl	25	0,02532	0,65872	1232	–
	30	0,02043	0,64779	1383	–
	35	0,01782	0,69104	1434	–
	40	0,01465	0,67774	1597	–
KCl	25	0,017597	0,631512	1510	334
	30	0,015046	0,637959	1624	307
	35	0,012827	0,626292	1776	286
	40	0,009767	0,623752	2039	250
Na ₂ SO ₄	25	0,011551	0,467355	2166	314
	30	0,009882	0,487306	2294	287
	35	0,008357	0,489836	2488	261
	40	0,007339	0,509606	2603	241

Как видно из данных табл. 1, значения индуктивности и емкости уменьшаются в ряду: хлорид натрия, хлорид калия, сульфат натрия, а резонансная частота взаимосвязанных колебаний соответствующих гидратированных ионов увеличивается.

Уменьшение сопротивления потерь при переходе от хлорида калия к сульфату натрия, по-видимому, связано с изменением соотношения индуктивного и емкостного сопротивлений на резонансной частоте.

Зависимости резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов (1) – (3) и индуктивности (4) – (6) для сульфата натрия, хлорида калия и хлорида натрия от температуры описываются уравнениями при величине квадрата доверительной вероятности аппроксимации: 0,9904; 0,9630; 0,9664; 0,9889; 0,9960; 0,9813 соответственно:

$$f_{r,\pm} = 30,10 t + 1409,5; \quad (1)$$

$$f_{r,\pm} = 34,78 t + 606,9; \quad (2)$$

$$f_{r,\pm} = 22,92 t + 666,6; \quad (3)$$

$$L = 1,85 \cdot 10^{-2} - 2,83 \cdot 10^{-4} t; \quad (4)$$

$$L = 3,05 \cdot 10^{-2} - 5,14 \cdot 10^{-4} t; \quad (5)$$

$$L = 4,21 \cdot 10^{-2} - 6,92 \cdot 10^{-4} t. \quad (6)$$

Полученные зависимости можно представить в виде двух уравнений для расчета резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и индуктивности при различных температурах соответственно:

$$f_{r,\pm} = A_f + B_f t, \quad (7)$$

$$L = A_L - B_L t. \quad (8)$$

Обращает на себя внимание увеличение значений угловых коэффициентов B_f для исследованных растворов в ряду: хлорид натрия, сульфат натрия, хлорид калия, и увеличение значений угловых коэффициентов B_L в ряду: сульфат натрия, хлорид калия, хлорид натрия.

Характер обнаруженных нами зависимостей определяется, по-видимому, различными величинами обобщенных потенциалов катионов и анионов, масс гидратированных ионов рассматриваемых солей и тем, что сульфат натрия диссоциирует в две ступени, а хлориды калия и натрия – в одну. В децимоляльном водном растворе процесс диссоциации приводит к появлению двух ионов натрия и одного двухзарядного сульфатного иона из одной молекулы сульфата натрия. С этим обстоятельством связано уменьшение количества молекул воды, на которые оказывают ориентирующее действие катионы и анионы электролита (молекулы воды распределяются между тремя ионами пропорционально величинам обобщенных потенциалов). В результате резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов сульфата натрия оказывается значительно большей, чем для 1,1-валентных растворов хлоридов натрия и калия.

Заключение

Таким образом, нами установлено, что увеличение температуры раствора сульфата натрия приводит к уменьшению индуктивности и сопротивления потерь и к росту резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов сульфата натрия при постоянной величине емкости $\pm 4,3\%$.

Полученные зависимости резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и индуктивности от температуры для растворов сульфата натрия, хлорида натрия и хлорида калия могут быть описаны двумя обобщенными уравнениями (7) и (8).

Различие коэффициентов уравнений установленных нами зависимостей для исследованных растворов определяется, по-видимому, специфическими значениями обобщенных потенциалов катионов и анионов, определяющими массы колеблющихся гидратированных ионов рассматриваемых солей, а также тем, что сульфат натрия диссоциирует в две ступени, а хлориды калия и натрия – в одну.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 гг. (ГК № П-1146).

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, № 4А. – С. 908 – 912.
4. Килимник, А. Б. Влияние концентрации хлорида калия на реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки / А. Б. Килимник, В. В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2008. – Т. 14, № 1. – С. 111–117.
5. Килимник А.Б. Методы определения и расчета реактивных составляющих импеданса и средних резонансных частот колебаний гидратированных ионов : монография / А.Б. Килимник, В.В. Ярмоленко. – Тамбов : Изд-во Тамб. гос. техн. ун-та, 2008. – 116 с.

Temperature Influence on Resonance Frequency of the Intercommunication Oscillations of Hydrated Ions Na^+ and SO_4^{2-}

A.B. Kilimnik, E.S. Slobina

Department "Chemistry", TSTU, chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: capacity; inductance; resonance frequency; sulfate sodium.

Abstract: It is stated that the resonance frequency of the intercommunication oscillations of hydrated ions Na^+ and SO_4^{2-} increases linearly and inductance decreases linearly with the rise in solutions temperature. The capacity, corresponding to the resonance frequency of the intercommunication oscillations, doesn't depend on the solutions temperature. The equations of dependencies of inductance and resonance frequency of the intercommunication oscillations of hydrated ions Na^+ and SO_4^{2-} on the temperature are given.

Einwirkung der Temperatur auf die Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der Hydratationsionen Na^+ und SO_4^{2-}

Zusammenfassung: Die Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der Hydratationsionen Na^+ und SO_4^{2-} wird linear vergrößert und die Induktivität wird mit der Erhöhung der Temperatur linear verkleinert. Die der Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der Hydratationsionen entsprechende Kapazität wird von der Temperatur praktisch nicht abgehängt. Es sind die Gleichungen der Abhängigkeiten der Induktivität und der Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der Hydratationsionen Na^+ und SO_4^{2-} von der Temperatur angeführt.

Influence de la température sur la fréquence de résonance des oscillations interconnectées des ions hydratés Na^+ et SO_4^{2-}

Résumé: Est établi que la fréquence de résonance des oscillations interconnectées des ions hydratés Na^+ et SO_4^{2-} augmente linéairement et l'inductivité – diminue linéairement avec la hausse de la température. Est montré que la capacité correspondant à la fréquence de résonance des oscillations interconnectées des ions hydratés ne dépend pas pratiquement de la température. Sont cités les niveaux des dépendences de la fréquence de résonance et d'induction des oscillations interconnectées des ions hydratés Na^+ et SO_4^{2-} et de la température.

Авторы: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой «Химия»; *Слобина Елена Семеновна* – аспирант кафедры «Химия», ГОУ ВПО «ТГТУ».

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Химическая инженерия», ГОУ ВПО «ТГТУ».