

**ВЛИЯНИЕ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ
НА РЕАКТИВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИМПЕДАНСА
И РЕЗОНАНСНУЮ ЧАСТОТУ ВЗАИМОСВЯЗАННЫХ
КОЛЕБАНИЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ
 Co^{2+} И CH_3COO^-**

А.Б. Килимник, Е.С. Слобина

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

Ключевые слова и фразы: ацетат кобальта; емкость; индуктивность; концентрация; резонансная частота; температурный коэффициент.

Аннотация: Установлено, что резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Co^{2+} и CH_3COO^- линейно увеличивается, а индуктивность линейно уменьшается с ростом концентрации и температуры. Показано, что емкость, соответствующая резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов, практически не зависит от температуры. Приведены уравнения зависимости индуктивности и резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Co^{2+} и CH_3COO^- от концентрации и температуры и уравнения зависимости концентрации от температурных коэффициентов резонансной частоты и индуктивности.

Введение

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

Данная статья посвящена исследованию зависимостей резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Co^{2+} и CH_3COO^- , емкости и индуктивности от концентрации и температуры раствора.

Экспериментальная часть

Измерения активной и реактивной составляющих импеданса на различных частотах синусоидального переменного напряжения осуществляли с помощью моста Р-568 при 298, 303, 308 и 313 К в термостатированной ячейке по методике, описанной в работе [4]. В экспериментах использовали ацетат кобальта марки «х. ч.». Растворы ацетата кобальта с концентрацией 0,1...0,9 моль/кг готовили на бидистиллированной воде. Результаты экспериментов обрабатывались с использованием пакета программ Microsoft Excel.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные данные для растворов ацетата кобальта приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание характерное изменение индуктивной составляющей импеданса и резонансных частот колебаний гидратированных ионов с ростом температуры и концентрации растворов. Емкость мало зависит от температуры, но заметно увеличивается в интервале концентраций от 0,1 до 0,9 моль/кг.

Средняя резонансная частота колебаний гидратированных ионов ацетата кобальта увеличивается с ростом концентрации (рис. 1) по полиномиальному закону, а индуктивность уменьшается (рис. 2) по степенному закону. Наблюдается также увеличение резонансной частоты и уменьшение индуктивности с ростом температуры.

Таблица 1

Реактивные составляющие импеданса и средние резонансные частоты колебаний гидратированных ионов при различных концентрациях и температурах (раствор ацетата кобальта)

m , моль/кг	T , К	L , мГн	C_0 , мкФ	$f_{r,\pm}$, кГц
0,1	298	50,31863	0,22988	1,4798
	303	41,70127	0,25308	1,5492
	308	36,97716	0,25995	1,6233
	313	32,37465	0,26901	1,7054
0,3	298	12,50303	0,31333	2,5428
	303	10,65645	0,32545	2,7026
	308	9,55459	0,32716	2,8466
	313	8,50591	0,34003	2,9590
0,5	298	7,52309	0,34076	3,1433
	303	6,44700	0,35515	3,3262
	308	5,65600	0,36530	3,5009
	313	5,06900	0,38204	3,6168
0,7	298	5,58280	0,37662	3,4709
	303	5,00020	0,37784	3,6620
	308	4,38467	0,40517	3,7760
	313	3,82234	0,40486	4,0458
0,9	298	5,30558	0,37327	3,6290
	303	4,55185	0,40499	3,7070
	308	4,68040	0,41726	3,8630
	313	3,00760	0,40705	4,1006

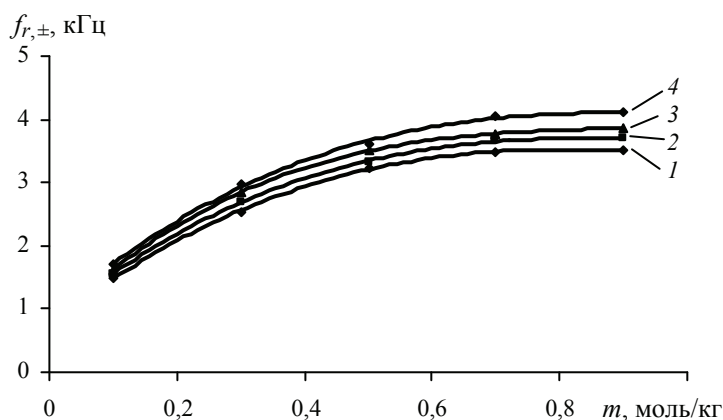


Рис. 1. Зависимость резонансной частоты от концентрации раствора при температурах, К:
 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313

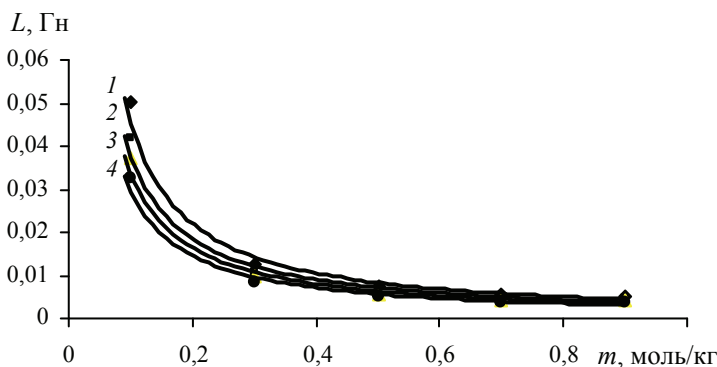


Рис. 2. Зависимость индуктивности от концентрации раствора при температурах, К:
 1 – 298; 2 – 303; 3 – 308; 4 – 313

Уравнения зависимости L и $f_{r, \pm}$ от концентрации при различных температурах и величинах достоверности аппроксимации R^2 приведены в табл. 2.

Таблица 2

Уравнения зависимости индуктивности и резонансной частоты от концентрации при различных температурах растворов

T, K	$L = f(m), \text{Гн}$	$f_{r, \pm} = f(m), \text{кГц}$	R_L^2	$R_{f_{r, \pm}}^2$
298	$0,0040 m^{-1,0591}$	$3,0521m^3 - 8,6415m^2 + 8,5506m + 0,7011$	0,9802	0,9989
303	$0,0035 m^{-1,0347}$	$2,4896m^3 - 8,2069m^2 + 8,639m + 0,7684$	0,9813	0,9997
308	$0,0031 m^{-1,0365}$	$3,9677m^3 - 10,687m^2 + 9,876m + 0,7386$	0,9806	1,0000
313	$0,0028 m^{-1,0265}$	$2,3083m^3 - 8,1525m^2 + 9,0459m + 0,8873$	0,9790	0,9991

Уравнения зависимости резонансной частоты и индуктивности от температуры

m , моль/кг	$f_{r,\pm} = f(T)$, кГц	$R_{f_{r,\pm}}^2$	$L = f(T)$, мГн	R_L^2
0,1	$0,0150 T - 2,9986$	0,9986	$398,120 - 1,1711 T$	0,9731
0,3	$0,0279 T - 5,7460$	0,9941	$90,305 - 0,2619 T$	0,9791
0,5	$0,0319 T - 6,3499$	0,9903	$55,990 - 0,1631 T$	0,9822
0,7	$0,0368 T - 7,4958$	0,9754	$40,728 - 0,1179 T$	0,9997
0,9	$0,0369 T - 7,4820$	0,9907	$39,348 - 0,1143 T$	0,9571

Средние резонансные частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и индуктивности линейно зависят от температуры (табл. 3).

Общий вид этих уравнений можно представить следующим образом:

$$f_{r,\pm} = aT - d \quad \text{и} \quad L = bT + p. \quad (1)$$

Угловые коэффициенты зависимости резонансной частоты для растворов ацетата кобальта с увеличением концентрации растут, а индуктивности – уменьшаются. Это явление может быть объяснено уменьшением массы гидратированных ионов и ростом их подвижности при увеличении температуры.

На рисунке 3 показана зависимость концентрации ацетата кобальта от температурного коэффициента резонансной частоты.

В исследованном интервале концентраций при $R^2 = 0,9805$ эта зависимость описывается степенным уравнением:

$$m = 732,39a^{2,13}. \quad (2)$$

Зависимость концентрации ацетата кобальта от температурного коэффициента индуктивности ($-b$) показана на рис. 4. Для рассматриваемой зависимости при $R^2 = 0,9746$ справедливо уравнение (3):

$$m = 0,1073(-b)^{-0,8902}. \quad (3)$$

Такое поведение средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов и индуктивности может быть объяснено значительным снижением вязкости раствора при повышении температуры и уменьшением масс гидратированных ионов ацетата кобальта при увеличении концентрации раствора.

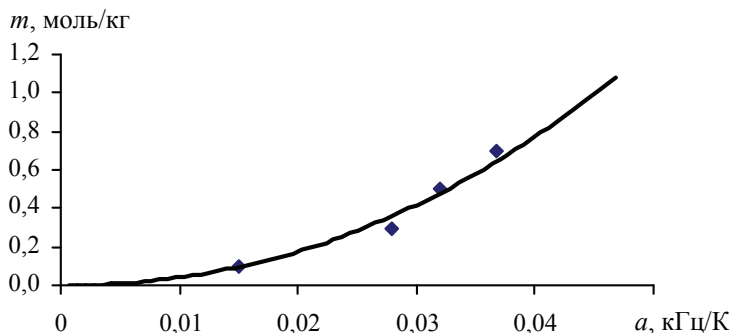


Рис. 3. Зависимость концентрации раствора ацетата кобальта от температурного коэффициента резонансной частоты a

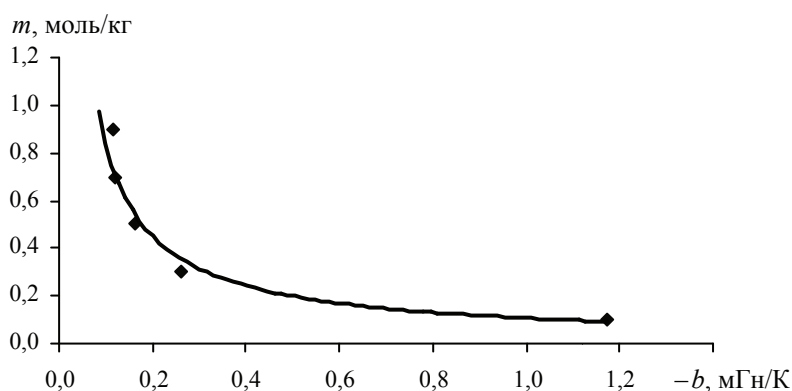


Рис. 4. Зависимость концентрации раствора ацетата кобальта от температурного коэффициента индуктивности $-b$

Угловые коэффициенты исследованных зависимостей специфичны для каждой концентрации раствора ацетата кобальта. Следовательно, их значения можно использовать для нахождения неизвестной концентрации раствора ацетата кобальта.

Уменьшение индуктивности и увеличение средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов связано со снижением массы колеблющихся гидратированных ионов при увеличении концентрации раствора.

Рассчитать концентрацию раствора ацетата кобальта при температуре 298 К можно по уравнению

$$m = 0,0405 f_{r,\pm}^{2,2264}. \quad (4)$$

Уравнение (3) описывает эмпирическую зависимость концентрации раствора ацетата кобальта от частоты (рис. 5).

Использование уравнения (4) для определения концентрации раствора ацетата кобальта позволяет отказаться от измерения постоянной кондуктометрической ячейки, поскольку резонансная частота определяется только физико-химическими свойствами растворов электролитов и не зависит от величины площади поверхности электродов ячейки и расстояния между ними.

Полученные нами аппроксимационные уравнения могут быть использованы в информационно-измерительной системе для нахождения концентрации растворов ацетата кобальта, аналогичной разработанной нами ранее системе для определения концентрации растворов хлоридов калия или натрия [6].

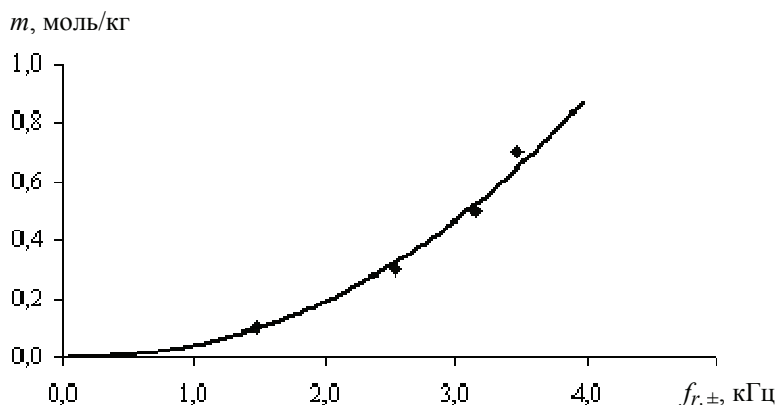


Рис. 5. Зависимость концентрации раствора ацетата кобальта от резонансной частоты колебаний гидратированных ионов ($R^2 = 0,9934$)

Заключение

Таким образом, согласно полученным данным, резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Co^{2+} и CH_3COO^- линейно увеличивается, а индуктивность линейно уменьшается с ростом концентрации и температуры. Емкость же, соответствующая резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов, слабо зависит от температуры. Обнаружена зависимость концентрации раствора ацетата кобальта от температурных коэффициентов резонансной частоты и индуктивности, описываемая степенными уравнениями. Полученные уравнения зависимости индуктивности и резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Co^{2+} и CH_3COO^- от концентрации и температуры и концентрации от температурных коэффициентов резонансной частоты и индуктивности могут быть использованы в информационно-измерительной системе для определения неизвестной концентрации ацетата кобальта в исследуемом растворе.

Работа проведена в рамках реализации Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы (ГК № П-1146 и ГК № 14.740.11.0376).

Список литературы

1. 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. – Тамбов, 2006. – Т. 11, вып. 4. – С. 586–587.
2. 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.
3. 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.
4. Ярмоленко, В.В. Влияние температуры на резонансную частоту кондуктометрической ячейки / В.В. Ярмоленко // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2007. – Т. 13, № 4А. – С. 908–912.
5. Килимник, А.Б. Влияние площади поверхности электродов на резонансную частоту взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Na^+ и SO_4^{2-} / А.Б. Килимник, Е.С. Слобина // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2010. – Т. 16, № 2. – С. 343–347.
6. Ярмоленко, В.В. Информационно-измерительная система для определения концентрации раствора электролита по резонансной частоте колебаний гидратированных ионов / В.В. Ярмоленко, А.Б. Килимник, Е.С. Слобина // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2011. – Т. 17, № 2. – С. 351–359.

The Influence of the Concentration and the Temperature on Reactive Components of the Impedance and Resonant Frequency of the Interrelated Fluctuations of the Hydrated Ions Co^{2+} and CH_3COO^-

A.B. Kilimnik, E.S. Slobina

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

Key words and phrases: capacity; cobalt acetate; concentration; inductance; the resonance frequency; temperature coefficient.

Abstract: It is established, that the resonance frequency of interrelated fluctuations of hydrated ions Co^{2+} and CH_3COO^- linearly increases, and inductance linearly decreases with the increase of concentration and temperature. It is shown that the capacity corresponding to the resonance frequency of the interrelated fluctuations of hydrated ions, practically does not depend from temperature. The dependence equations of the inductance and the resonant frequency of interrelated fluctuations of hydrated ions Co^{2+} and CH_3COO^- from the concentration and temperature and equation dependence the concentration from the temperature coefficients of the resonance frequency and the temperature coefficients inductance are resulted.

Einwirkung der Konzentration und der Temperatur auf die reaktiven Komponente des Impedanzes und auf die Resonanzfrequenz der gegenseitigen Schwingungen der wasserbeladenen Ionen Co^{2+} und CH_3COO^-

Zusammenfassung: Es ist festgestellt, dass die Resonanzfrequenz der gegenseitigen Schwingungen der wasserbeladenen Ionen Co^{2+} und CH_3COO^- linear vergrößert wird und die Induktivität mit dem Anwachsen der Konzentration und der Temperatur verkleinert wird. Es ist gezeigt, dass die der Resonanzfrequenz der gegenseitigen Schwingungen der wasserbeladenen Ionen entsprechende Kapazität von der Temperatur praktisch nicht abhängig ist. Es sind die Gleichungen der Abhängigkeit der Induktivität und der Resonanzfrequenz der gegenseitigen Schwingungen der wasserbeladenen Ionen Co^{2+} und CH_3COO^- von der Konzentration und der Temperatur und die Gleichungen der Abhängigkeit der Konzentration von den Temperaturkoeffizienten der Resonanzfrequenz und der Induktivität angeführt.

Influence de la concentration et de la température sur les composants réactifs de l'impédance et la fréquence de résonance des oscillations des ions hydratés Co^{2+} et CH_3COO^-

Résumé: Est établi que la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés Co^{2+} et CH_3COO^- augmente linéairement et l'induction diminue linéairement avec l'augmentation de la concentration et de la température. Est montré que la capacité correspondant à la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés ne dépend pratiquement pas de la température. Sont citées les équations de la dépendance de l'induction et de la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés Co^{2+} et CH_3COO^- de la concentration et de la température et les équations de dépendance de la concentration des coefficients de la fréquence de résonance et de l'induction.

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

Рецензент: *Гатапова Наталья Цибиковна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».