

**ВЛИЯНИЯ КОНЦЕНТРАЦИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ
НА РЕЗОНАНСНЫЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ
ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ Cu^{2+} И SO_4^{2-}
И РЕАКТИВНЫЕ СОСТАВЛЯЮЩИЕ ИМПЕДАНСА**

А.Б. Килимник, Е.С. Слобина

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

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

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

Введение

Ранее нами было показано влияние конструкции кондуктометрической ячейки, площади поверхности электродов, температуры и концентрации растворов хлорида и сульфата натрия, хлорида калия, сульфата никеля и ацетата кобальта на величины резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов 1,1-валентных и 2,1-валентных электролитов и реактивных составляющих импеданса [1–9]. Сведений о резонансных частотах взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов растворов 2,2-электролитов в двойном электрическом слое при наложении переменного электрического напряжения в отсутствии 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 Cu^{2+} и SO_4^{2-} , индуктивности и емкости от температуры и концентрации растворов.

Экспериментальная часть

Измерения активной и реактивной составляющих импеданса на различных частотах синусоидального переменного напряжения были выполнены с помощью моста Р-568 при 293, 298, 303 и 308 К в термостатированной ячейке по методике, описанной в работе [5].

В экспериментах использовали сульфат меди марки «х.ч.». Растворы сульфата меди с концентрацией 0,2...1,0 моль/кг были приготовлены на бидистиллированной воде. Результаты экспериментов обрабатывались с использованием пакета программ Microsoft Excel.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Полученные экспериментальные данные для растворов сульфата меди приведены в табл. 1. Обращает на себя внимание характерное уменьшение индуктивности и увеличение резонансных частот колебаний гидратированных ионов с ростом температуры и концентрации растворов. Емкость практически не зависит от температуры, но увеличивается в интервале концентраций от 0,2 до 1,0 *m*.

Такое поведение индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов сульфата меди, а также ростом абсолютной подвижности ионов.

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

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

Таблица 1

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

m , моль/кг	T , К	L , Гн	C_0 , мкФ	$f_{r,\pm}$, кГц
0,2	293	0,02983	0,33940	1,4578
	298	0,02260	0,49190	1,5090
	303	0,01870	0,50600	1,6355
	308	0,01808	0,47150	1,7234
0,4	293	0,01026	0,54942	2,1197
	298	0,00842	0,52359	2,3974
	303	0,00793	0,54627	2,4176
	308	0,00680	0,57110	2,5537
0,6	293	0,00536	0,43247	3,3041
	298	0,00480	0,46990	3,3494
	303	0,00415	0,48312	3,5602
	308	0,00362	0,49764	3,7565
0,8	293	0,00386	0,53714	3,5020
	298	0,00354	0,53112	3,6790
	303	0,00314	0,51007	3,9830
	308	0,00275	0,53789	4,1470
1,0	293	0,00273	0,54165	4,1499
	298	0,00244	0,53322	4,4199
	303	0,00207	0,56841	4,6518
	308	0,00173	0,58976	4,9972

Таблица 2

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов в растворе ацетата кобальта от концентрации раствора

T, K	$L = f(m), ГН$	$f_{r, \pm} = f(m), кГц$	r^2_L	$r^2_{fr, \pm}$
293	$0,0027 m^{-1,4834}$	$4,1934 m^{0,6650}$	0,9982	0,9769
298	$0,0025 m^{-1,3638}$	$4,4355 m^{0,6641}$	0,9983	0,9929
303	$0,0022 m^{-1,353}$	$4,6852 m^{0,6621}$	0,9958	0,9895
308	$0,0018 m^{-1,4281}$	$4,9618 m^{0,6664}$	0,9960	0,9890

Таблица 3

Уравнения связи резонансной частоты и индуктивности с температурой

$m, моль/кг$	$f_{r, \pm} = f(T), кГц$	r^2	$L = f(T), мГН$	r^2
0,2	$0,0185 T - 3,9676$	0,9774	$257,59 - 0,7830 T$	0,8752
0,4	$0,0264 T - 5,5743$	0,8794	$73,627 - 0,2172 T$	0,9974
0,6	$0,0351 T - 7,0649$	0,9961	$42,643 - 0,1269 T$	0,9944
0,8	$0,0448 T - 9,6286$	0,9858	$25,733 - 0,0746 T$	0,9978
1,0	$0,0555 T - 12,116$	0,9934	$22,512 - 0,0675 T$	0,9973

Общий вид этих уравнений можно представить следующим образом

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

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

Связь концентрации растворов сульфата меди с угловым коэффициентом зависимости резонансной частоты и величины коэффициента индуктивности от температуры показана на рис. 1, 2 соответственно.

Зависимость концентрации сульфата меди от величины углового коэффициента a в исследованном интервале концентраций при $r^2 = 0,9964$ описывается линейным уравнением

$$m = 21,566 a - 0,1777.$$

Зависимость концентрации сульфата меди от величины углового коэффициента b в исследованном интервале концентраций при $r^2 = 0,9868$ описывается линейным уравнением

$$m = 0,1645 b^{-0,6317}.$$

Угловые коэффициенты исследованных зависимостей специфичны для каждой концентрации раствора сульфата меди. Это позволяет использовать их значения для нахождения неизвестной концентрации раствора.

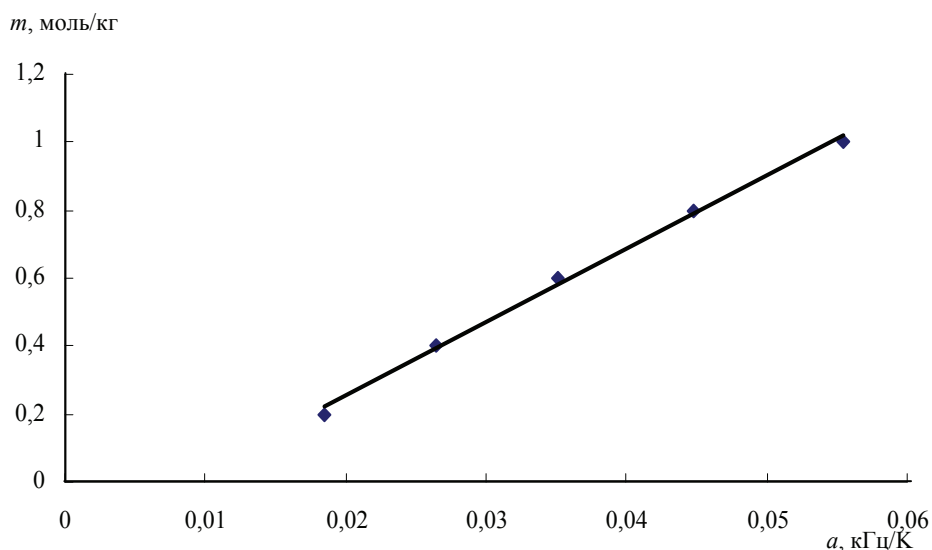


Рис. 1. Зависимость концентрации раствора сульфата меди от величины углового коэффициента a аппроксимационных уравнений, связывающих резонансную частоту $f_{r,\pm}$ с температурой T

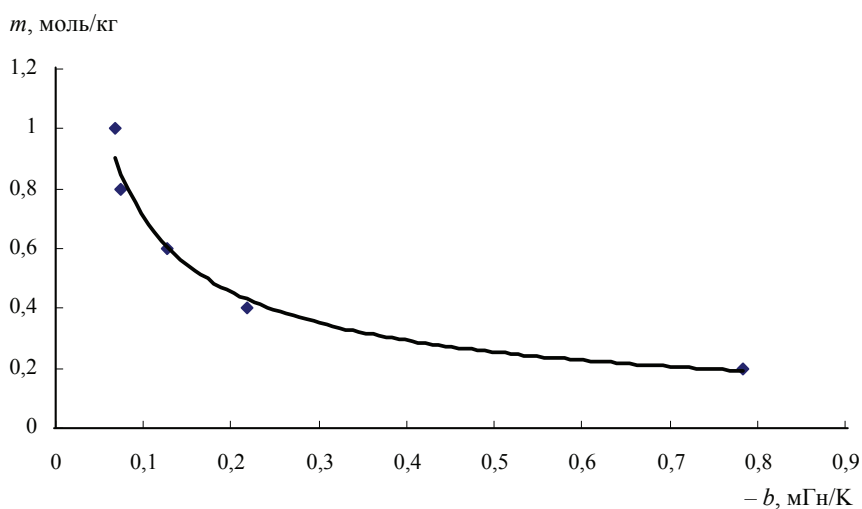


Рис. 2. Связь концентрации раствора сульфата меди с величиной температурного коэффициента индуктивности

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

Нахождение концентрации раствора сульфата меди можно произвести при заданной температуре с использованием следующего уравнения при $r^2 = 0,9856$

$$m = 0,1058 f_{r,\pm}^{1,4882}. \quad (1)$$

Уравнение (1) получено аппроксимацией экспериментальных данных зависимости концентрации растворов сульфата меди от частоты (рис. 3).

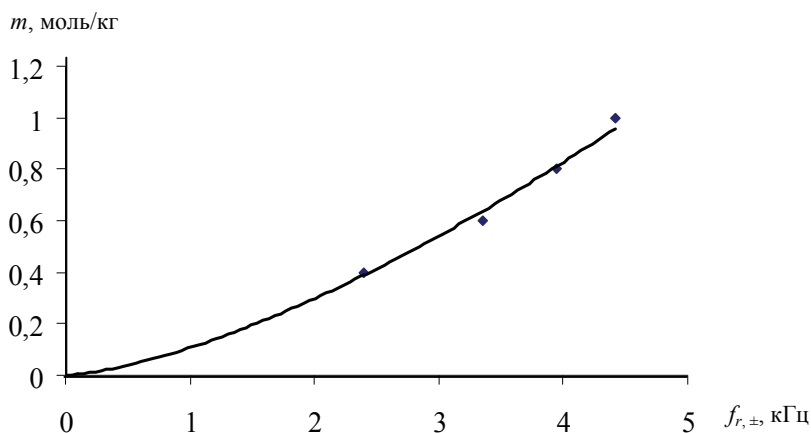


Рис. 3. Связь концентрации раствора сульфата меди с величиной резонансной частоты колебаний гидратированных ионов

Заключение

Таким образом, нами получены зависимости резонансной частоты и индуктивности от температуры и концентрации растворов сульфата меди, позволяющие разработать метод кондуктометрического определения концентрации исследованных растворов электролита. Использование уравнения (1) для определения концентрации раствора сульфата меди позволяет отказаться от измерения постоянной кондуктометрической ячейки, так как резонансная частота не зависит от величины площади поверхности электродов ячейки и расстояния между ними и определяется только физико-химическими свойствами растворов электролитов.

Полученные нами аппроксимационные уравнения будут включены в банк зависимостей информационно-измерительной системы для определения концентрации растворов электролитов.

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

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.

6. Килимник, А.Б. Колебательные процессы в двойном электрическом слое при наложении переменного тока / А.Б. Килимник // Вестн. Тамб. ун-та. Сер. Естеств. и техн. науки. – 2006. – Т. 11, Вып. 4. – С. 586–587.

7. Килимник, А.Б. Влияние температуры 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.

8. 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.

9. Килимник, А.Б. 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 // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 1. – С. 142 – 148.

The Influence of Concentration and Temperature on Resonant Frequency of Fluctuations of Hydrated Ions Cu^{2+} and SO_4^{2-} and Reactive Components of Impedance

A.B. Kilimnik, E.S. Slobina

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

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

Abstract: It is established, that with concentration and temperature growth resonant frequency of the interconnected fluctuations of the hydrated ions of Cu^{2+} and SO_4^{2-} increases, and inductance respectively decreases. It is shown that the capacity, which corresponds to the received resonant frequency of the interconnected fluctuations of the hydrated ions, doesn't depend on the temperature. The equations of dependences of resonant frequency and inductance of the interconnected fluctuations of the hydrated ions of Cu^{2+} and SO_4^{2-} from concentration and temperature are given.

Einflüsse der Konzentration und der Temperatur auf die Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratisierten Ionen Cu^{2+} und SO_4^{2-} und die reaktiven Komponente des Impedanzes

Zusammenfassung: Es ist festgestellt, dass mit dem Anwachsen der Konzentration und der Temperatur die Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der hydratisierten Ionen Cu^{2+} und SO_4^{2-} vergrößert wird und die Induktivität dementsprechend verkleinert wird. Es ist gezeigt, dass die Kapazität, die der erhaltenen Resonanzfrequenz der verbundenen Schwingungen der hydratisierten Ionen

entspricht, von der Temperatur praktisch nicht abhängt. Es sind die Gleichungen der Anhängigkeiten der Resonanzfrequenz und der Induktivität der verbundenen Schwingungen der hydratisierten Ionen Cu^{2+} und SO_4^{2-} .

Influence de la concentration et de la température sur les fréquences de résonance des oscillations des ions hydratés Cu^{2+} et SO_4^{2-} et les composants réactifs de l'impédance

Résumé: Est établi qu'avec l'augmentation de la concentration et de la température la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés Cu^{2+} et SO_4^{2-} augmente et l'inductivité diminue respectivement. Est montré que la capacité qui correspond à la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés obtenue ne dépend pratiquement pas de la température. Sont citées les équations des dépendences de la fréquence de résonance de l'inductivité des ions hydratés Cu^{2+} et SO_4^{2-} de la concentration et de la température.

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».
