

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

А.Б. Килимник, Е.С. Слобина

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

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

Аннотация: Установлено, что резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} увеличивается, а индуктивность уменьшается с ростом концентрации и температуры. Показано, что емкость, соответствующая резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов, практически не зависит от температуры. Приведены уравнения зависимостей резонансной частоты и индуктивности взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Mg^{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 и ацетата кобальта на величины реактивных составляющих импеданса и резонансных частот взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов 1,1-валентных и 1,2-электролитов [1–8]. В отечественной и зарубежной литературе нет 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.

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

Экспериментальная часть

Измерения активной и реактивной составляющих импеданса на различных частотах синусоидального переменного напряжения осуществляли с помощью моста Р-568 при температурах 298, 303 и 308 К в термостатированной ячейке по методике, описанной в работе [5]. В экспериментах использовали сульфат магния марки «х. ч.». Растворы сульфата магния с концентрацией 0,1...1,0 моль/кг готовились на бидистиллированной воде. Результаты экспериментов обрабатывались с использованием пакета программ Microsoft Excel.

Результаты эксперимента и их обсуждение

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

Согласно степенной функции, средняя резонансная частота колебаний $f_{r,\pm}$ гидратированных ионов сульфата магния увеличивается с ростом концентрации (рис. 1, *a*), а индуктивность L уменьшается (рис. 1, *б*). Наблюдается также увеличение значений резонансной частоты с ростом температуры. Такое поведение индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов может быть объяснено значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов сульфата магния.

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 магния)

<i>m</i> , моль/кг	<i>T</i> , К	<i>L</i> , Гн	<i>C</i> ₀ , мкФ	<i>f</i> _{<i>r,±</i>} , кГц
0,1	298	0,0329	0,7768	0,9955
	303	0,0276	0,7537	1,103
	308	0,0236	0,7827	1,171
0,2	298	0,0164	0,5637	1,654
	303	0,0141	0,5820	1,754
	308	0,0110	0,5623	2,019
0,4	298	0,0058	0,4625	3,084
	303	0,0046	0,4652	3,438
	308	0,0039	0,4962	3,614
0,6	298	0,00259	0,4288	4,777
	303	0,00223	0,4640	4,943
	308	0,00195	0,4636	5,293
0,8	298	0,00185	0,4333	5,626
	303	0,00152	0,4283	6,232
	308	0,00138	0,4535	6,366
1,0	298	0,00161	0,4828	5,707
	303	0,00115	0,4646	6,870
	308	0,00097	0,4856	7,322

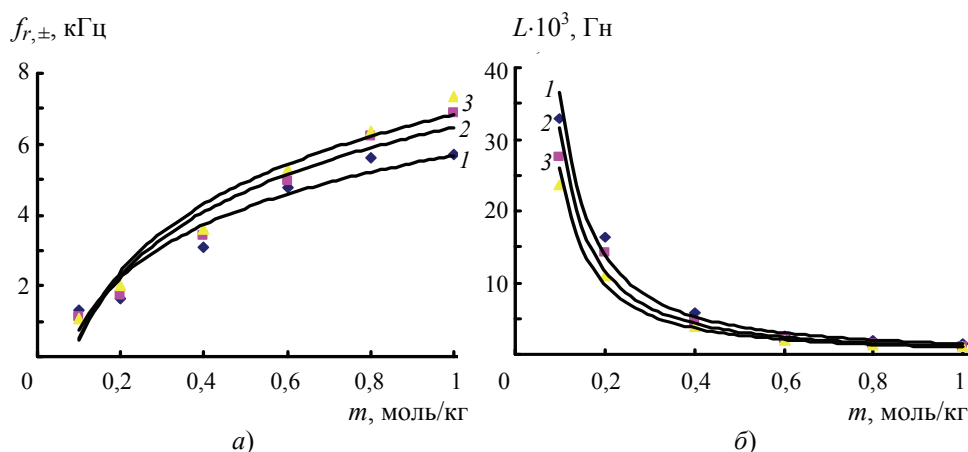


Рис. 1. Зависимость резонансной частоты (а) и индуктивности (б) от концентрации раствора при температурах, К:
1 – 298; 2 – 303; 3 – 308

Таблица 2

Уравнения зависимостей индуктивности и средней резонансной частоты колебаний гидратированных ионов в растворе сульфата магния от концентрации раствора

T, K	$L = f(m), \text{Гн}$	$f_{r,\pm} = f(m), \text{кГц}$	r_L^2	$r_{f,\pm}^2$
298	$0,0015 m^{-1,3968}$	$6,1483 m^{0,7105}$	0,9891	0,9686
303	$0,0012 m^{-1,4401}$	$7,2418 m^{0,8322}$	0,9917	0,995
308	$0,001 m^{-1,4306}$	$7,7289 m^{0,8474}$	0,9971	0,9861

Таблица 3

Уравнения связи резонансной частоты и индуктивности с температурой

$m, \text{моль/кг}$	$f_{r,\pm} = f(T), \text{кГц}$	r^2	$L = f(T), \text{Гн}$	r^2
0,1	$0,0175 T - 4,2157$	0,9822	$0,31240 - 0,0009T$	0,9973
0,2	$0,0287 T - 6,9106$	0,9151	$0,15460 - 0,0005T$	0,9769
0,4	$0,0530T - 12,674$	0,8806	$0,10620 - 0,0003T$	0,8806
0,6	$0,0706 T - 16,434$	0,9456	$0,02916 - 0,00009T$	0,9493
0,8	$0,0882 T - 20,686$	0,9475	$0,01994 - 0,00006T$	0,9543
1,0	$0,1400 T - 35,757$	0,9522	$0,02199 - 0,00007T$	0,9748

Общий вид этих уравнений можно представить следующим образом:

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

где a – угловой коэффициент аппроксимации; b – температурный коэффициент индуктивности; d, p – значения резонансной частоты и индуктивности при $T = 0$ К для заданной концентрации.

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

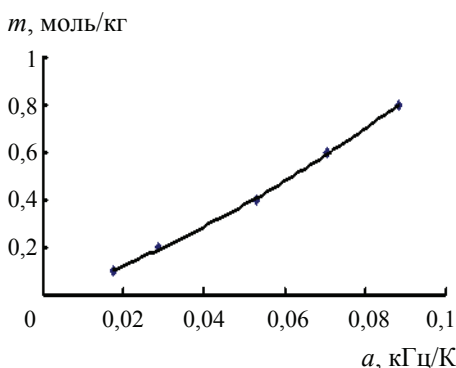


Рис. 2. Зависимость концентрации раствора сульфата магния от величины углового коэффициента a аппроксимационных уравнений, связывающих среднюю резонансную частоту $f_{r,\pm}$ с температурой T

колебаний гидратированных ионов связано со снижением массы колеблющихся гидратированных ионов при увеличении концентрации раствора (см. рис. 1).

Концентрацию раствора сульфата магния можно найти с использованием полиномиального уравнения ($R^2 = 1$), полученного аппроксимацией экспериментальных данных (рис. 3, а):

$$m = -3 \cdot 10^8 b^3 + 2 \cdot 10^6 b^2 - 2274,6b + 0,9301.$$

Нахождение концентрации раствора сульфата магния можно произвести при температуре 298 К с использованием следующего уравнения ($R^2 = 0,9793$):

$$m = 0,0331 f_{r,\pm}^{1,876}. \quad (1)$$

Уравнение получено аппроксимацией экспериментальных данных зависимости концентрации растворов сульфата магния от резонансной частоты (рис. 3, б).

Заключение

Таким образом, для определения концентрации раствора сульфата магния можно использовать уравнение (1), позволяющее отказаться от измерения постоянной кондуктометрической ячейки, поскольку резонансная частота определяется

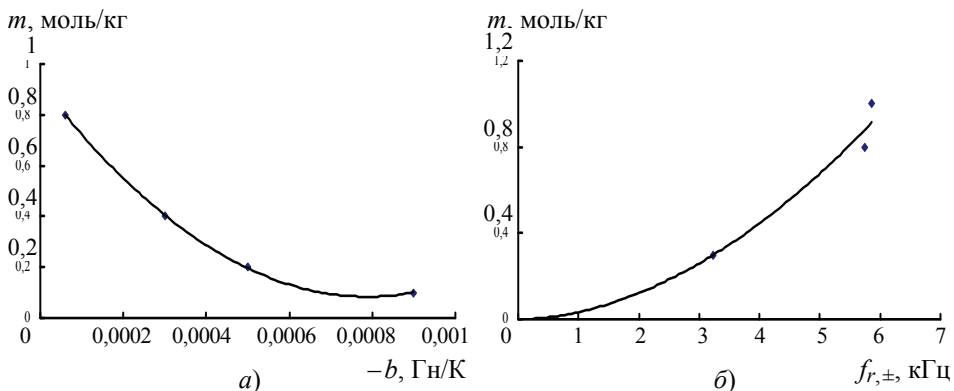


Рис. 3. Зависимость концентрации раствора сульфата магния от величины температурного коэффициента индуктивности (а) и резонансной частоты (б)

Связь концентрации растворов сульфата магния с угловым коэффициентом зависимости резонансной частоты от температуры показана на рис. 2.

Зависимость концентрации сульфата магния от величины углового коэффициента a в исследованном интервале концентраций при $r^2 = 0,9993$ описывается полиномиальным уравнением

$$m = 36,061 a^2 + 6,0425 a - 0,0123.$$

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

Уменьшение индуктивности и увеличение средней резонансной частоты

только физико-химическими свойствами растворов электролитов и не зависит от величины площади поверхности электродов ячейки и расстояния между ними.

В случае использования зависимости индуктивности от температуры требуется предварительная съемка калибровочной кривой для серии растворов сульфата магния.

Полученные нами аппроксимационные уравнения могут быть использованы для наполнения банка зависимостей информационно-измерительной системы для нахождения концентрации растворов сульфата магния.

Работа проведена в рамках реализации ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы.

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.

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

A.B. Kilimnik, E.S. Slobina

Department “Chemistry”, TSTU; chemistry@nnn.tstu.ru

Key words and phrases: capacity; inductance; magnesium sulfate; resonant frequency.

Abstract: It is established that the resonant frequency of interrelated fluctuations of hydrated ions Mg^{2+} and SO_4^{2-} linearly increases, and inductance respectively decreases with the increase in concentration and temperature. It is shown that the capacity corresponding to the resonant frequency of the interrelated fluctuations of hydrated ions practically does not depend on temperature. The dependence equations of the resonant frequency and the inductance of interrelated fluctuations of hydrated ions Mg^{2+} and SO_4^{2-} from concentration and temperature have been described.

**Einfluss der Temperatur und der Konzentration auf die reaktiven
Komponenten der Impedanz und die Resonanzfrequenzen
der Schwingungen der hydratierten Ionen Mg^{2+} и SO_4^{2-}**

Zusammenfassung: Es ist festgelegt, dass die Resonanzfrequenz der zusammengebunden Schwingungen der hydratierten Ionen Mg^{2+} und SO_4^{2-} vergrößert wird, und die Induktivität wird mit dem Wachsen der Konzentration und der Temperatur verringert. Es ist gezeigt, dass die Kapazität, die der Resonanzfrequenz der untereinander verbundenen Schwingungen der hydratierten Ionen entspricht, von der Temperatur tatsächlich nicht abhängt. Es sind die Gleichungen der Abhängigkeiten der Resonanzfrequenz und der Induktivität der zusammengebunden Schwingungen der hydratierten Ionen Mg^{2+} и SO_4^{2-} und von der Konzentration und der Temperatur angeführt.

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

Résumé: Est établi que la fréquence de résonance des oscillations interreliées des ions hydratés Mg^{2+} et SO_4^{2-} augmente et l'induction diminue avec la croissance 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 des dépendances de la fréquence de résonance et de l'induction des ions hydratés Mg^{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 Цибиловна* – доктор технических наук, профессор, заведующая кафедрой «Технологические процессы и аппараты», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».