

РЕЗОНАНСНЫЕ ЧАСТОТЫ КОЛЕБАНИЙ ГИДРАТИРОВАННЫХ ИОНОВ НАТРИЯ, КАЛИЯ И ХЛОРА В СМЕСЯХ РАСТВОРОВ ХЛОРИДОВ КАЛИЯ И НАТРИЯ

А. Б. Килимник, Е. С. Слобина

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

Ключевые слова: емкость; импеданс; резонансная частота; смеси растворов хлоридов калия и натрия.

Аннотация: Емкостным методом изучено влияние состава смеси растворов хлоридов натрия и калия на импеданс кондуктометрической ячейки. Показано, что концентрация растворов электролитов оказывает заметное влияние на величину измеряемого импеданса. Зависимость импеданса от частоты переменного тока имеет экстремальный вид. Минимум этих кривых соответствует резонансной частоте колебаний гидратированных ионов и значению сопротивления потерь. Установлено наличие трех минимумов зависимости импеданса кондуктометрической ячейки, заполненной смесью растворов хлоридов натрия и калия, от напряжения переменного тока. Приведены уравнения зависимостей импеданса от частоты переменного напряжения для различных смесей растворов хлоридов натрия и калия при температуре 298 К. Определены значения резонансных частот колебаний гидратированных ионов натрия, калия и хлора. Показано, что первый минимум зависимости импеданса от частоты переменного тока отвечает резонансной частоте колебаний гидратированных ионов натрия, второй – ионов хлора, третий – ионов калия.

Ранее 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-, 1,2- и 2,2-валентных электролитов [1 – 9].

Концентрация и температура растворов электролитов оказывают заметное влияние на величину измеряемого импеданса [5]. Зависимость импеданса от частоты переменного тока имеет экстремальный вид. Минимум этих кривых соответствует резонансной частоте взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и значению сопротивления потерь. С увеличением температуры сопротивление потерь в колебательном контуре снижается, а резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов хлорида калия и хлорида натрия возрастает. Использование графика зависимости импеданса от частоты позволяет определить резонансные частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов с погрешностью около 5 %. Согласно полученным данным реактивные составляющие импеданса кондуктометрической ячейки и резонансная частота взаимо-

связанных колебаний гидратированных ионов калия и хлора по-разному изменяются с ростом концентрации. Резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов калия или натрия и хлора увеличивается с ростом концентрации по степенному закону. Наблюдается существенное увеличение значений резонансной частоты с ростом температуры: для 0,1 *m* раствора KCl увеличение температуры на 15 К приводит к изменению резонансной частоты колебаний гидратированных ионов на 529 Гц; для 0,2 *m* раствора – 951 Гц; для 0,6 *m* – 2573 Гц; для 0,7 *m* – 2813 Гц; для 0,9 *m* – 3213 Гц; для 1,0 *m* – 3483 Гц.

Уравнение, описывающее влияние температуры и концентрации на величину резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов хлора и калия, имеет вид

$$f_{r, \pm} = (242,46 T - 62055) m^{0,8342},$$

где *T* – температура, К; *m* – концентрация, моль/кг растворителя.

Индуктивность с ростом концентрации уменьшается. Такое поведение индуктивной составляющей импеданса и резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов объясняется значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и молекулярных масс гидратированных ионов хлора, калия и натрия с ростом концентрации раствора.

Зависимости индуктивности, резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и емкости от температуры линейны. Резонансная частота взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов калия и хлора увеличивается с ростом температуры, а индуктивная составляющая импеданса – уменьшается. Характер полученных зависимостей индуктивной составляющей импеданса и резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов от температуры обусловлен значительным уменьшением вязкости растворов электролитов и увеличением подвижности ионов.

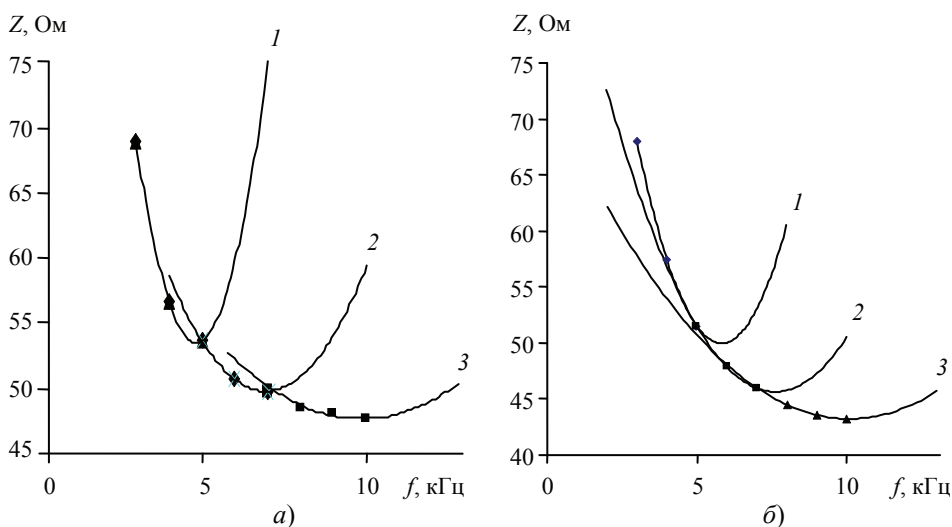
Обращает на себя внимание практически полное отсутствие влияния концентрации на значение емкости *C*₀. Средняя величина ее равна 0,68 мкФ. Этот факт можно объяснить тем, что площадь поверхности электродов кондуктометрической ячейки из-за низких значений коэффициентов линейного и объемного расширения платины постоянна.

Сведений о реактивных составляющих импеданса кондуктометрической ячейки и об индивидуальных резонансных частотах колебаний гидратированных ионов в двойном электрическом слое при наложении переменного электрического напряжения в отсутствие стадии разряда-ионизации в смесях растворов неорганических солей в отечественной и зарубежной литературе нет.

Данная статья посвящена исследованию зависимостей импеданса и резонансной частоты колебаний гидратированных ионов K⁺, Na⁺, Cl⁻ от состава смеси растворов хлоридов натрия и калия.

Измерения активной и реактивной составляющих импеданса на различных частотах синусоидального переменного напряжения осуществляли с помощью моста Р-568 при 298 К в термостатированной ячейке по методике, описанной в работе [5]. В экспериментах использовали хлориды калия и натрия марки «х.ч.». Растворы готовились на бидистиллированной воде. Результаты экспериментов обрабатывались с использованием программы Microsoft Excel.

Добавка раствора хлорида натрия в раствор хлорида калия приводит к заметному изменению резонансной частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов и импеданса кондуктометрической ячейки. Полученные зависимости величин импеданса от частоты переменного напряжения при температуре 298 К (для смесей составов: 1) 50 г 1 *m* раствора KCl + 50 г 0,1 *m* раствора NaCl; 2) 50 г 1 *m* раствора KCl + 50 г 0,3 *m* раствора NaCl) представлены на рисунке.



Зависимости импеданса кондуктометрической ячейки от частоты переменного напряжения при 298 К в интервалах частот, кГц:

1 – 3...5; *2* – 5...7; *3* – 7...10;
a – 50 г 1 м раствора KCl + 50 г 0,1 м раствора NaCl;
б – 50 г 1 м раствора KCl + 50 г 0,3 м раствора NaCl

Обращает на себя внимание наличие трех минимумов, отвечающих резонансным частотам колебаний гидратированных ионов натрия, хлора и калия.

Кривая *1* (см. рисунок, *a*) описывается уравнением

$$Z = 4,6096 f^2 - 44,574 f + 161,22;$$

кривая *2* (см. рисунок, *a*) –

$$Z = 1,0274 f^2 - 14,247 f + 99,129,$$

величина квадрата доверительной вероятности для этих уравнений равна единице ($R^2 = 1$);

кривая *3* (см. рисунок, *a*) –

$$Z = 0,3093 f^2 - 5,9075 f + 75,835,$$

величина квадрата доверительной вероятности $R^2 = 0,9176$.

Увеличение концентрации хлорида натрия в смеси растворов хлоридов калия и натрия приводит к росту резонансных частот соответствующих ионов (см. рисунок, *б*).

Кривая *1* (см. рисунок, *б*) описывается уравнением

$$Z = 2,2528 f^2 - 26,225 f + 126,28;$$

кривая *2* (см. рисунок, *б*) –

$$Z = 0,8544 f^2 - 13,001 f + 95,116;$$

кривая *3* (см. рисунок, *б*) –

$$Z = 0,2896 f^2 - 5,8387 f + 72,661.$$

Величина квадрата доверительной вероятности во всех случаях $R^2 = 1$.

Определенные резонансные частоты колебаний гидратированных ионов, отвечающие минимумам зависимостей импеданса от частоты переменного напряжения (см. рисунок), приведены в таблице.

Резонансные частоты колебаний, кГц, гидратированных ионов натрия, хлора и калия при температуре 298 К

Состав растворов	$f_{r,1}$	$f_{r,2}$	$f_{r,3}$
1. 50 г 1 <i>m</i> раствора KCl + 50 г 0,1 <i>m</i> раствора NaCl	4,748	6,970	9,697
2. 50 г 1 <i>m</i> раствора KCl + 50 г 0,3 <i>m</i> раствора NaCl	5,854	7,642	10,041

Величины значений роста резонансных частот колебаний гидратированных ионов с изменением состава раствора (см. таблицу) позволяют считать, что первый минимум зависимости импеданса от частоты переменного напряжения отвечает резонансной частоте колебаний гидратированных ионов натрия ($f_{r,1}$ первого минимума увеличивается на 23,29 % при переходе от раствора 1 к раствору 2); второй – ионов хлора ($f_{r,2}$ второго минимума увеличивается на 9,64 % при переходе от раствора 1 к раствору 2); третий – ионов калия ($f_{r,3}$ третьего минимума увеличивается на 3,55 % при переходе от раствора 1 к раствору 2).

Таким образом, результаты исследования зависимости импеданса кондуктометрической ячейки от состава смесей растворов хлоридов натрия и калия с различной концентрацией позволяют установить соответствие минимумов кривых Z от f индивидуальным резонансным частотам колебаний гидратированных ионов натрия, хлора и калия и определить их значения.

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. университета. 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 резонансные частоты взаимосвязанных колебаний гидратированных ионов Cu^{2+} и SO_4^{2-} / А. Б. Килимник, Е. С. Слобина // Вестн. Тамб. гос. техн. ун-та. – 2012. – Т. 18, № 2. – С. 379 – 385.

Resonant Frequency of Hydrated Ions of Sodium, Potassium and Chloride in Mixtures of Solutions of Potassium and Sodium Chlorides

A. B. Kilimnik, E. S. Slobina

Department of Chemistry and Chemical Technology, TSTU;
chemistry@nnn.tstu.ru

Keywords: capacity; impedance; mixture of solutions of potassium and sodium chlorides; resonant frequency.

Abstract: A capacitive method was used to study the effect of the mixture of solutions of sodium and potassium chlorides on the impedance of the conductivity cell. It is shown that the concentration of the electrolyte solution has a significant impact on the value of measured impedance. The dependence of impedance on frequency alternating current has an extreme view. The minimum of these curves corresponds to the resonant frequency of oscillation of the hydrated ions and the resistance value of the losses. The presence of three minima of the dependence of impedance of the conductivity cell filled with a mixture of solutions of sodium and potassium chlorides from the AC voltage. We studied the equations of impedance dependencies against frequency AC voltage for different mixtures of solutions of sodium and potassium chlorides at a temperature of 298 K. The values of the resonant frequencies of hydrated ions of sodium, potassium and chlorine were determined. It is shown that the first minimum of the impedance dependence on frequency AC meets the resonant frequency of vibrations of hydrated sodium ions; the second minimum meets resonant frequency of the hydrated chloride ions, the third minimum meets the resonant frequency of hydrated potassium ions.

References

1. Kilimnik A.B., Yarmolenko V.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2007, vol. 13, no. 1A, pp. 51-56.
2. Kilimnik A.B., Yarmolenko V.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2007, vol. 13, no. 2A, pp. 467-473.
3. Yarmolenko V.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2007, vol. 13, no. 4A, pp. 908-912.
4. Kilimnik A.B., Yarmolenko V.V. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2008, vol. 14, no. 1, pp. 111-117.
5. Kilimnik A.B., Yarmolenko V.V. *Metody opredeleniya i rascheta reaktivnykh sostavlyayushchikh impedansa i srednikh rezonansnykh chastot kolebanii gidratirovannykh ionov* (Methods of determination and calculation of reactive be-ing impedance and secondary resonant frequencies of hydrated ions), Tambov: Izdatel'stvo Tambovskogo gosudarstvennogo universiteta, 2008, 116 p.
6. Kilimnik A.B. *Tambov University Reports. Series: Natural and Technical Sciences*, 2006, vol. 11, issue 4, pp. 586-587.
7. Kilimnik A.B., Slobina E.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2010, vol. 16, no. 2, pp. 343-347.

8. Yarmolenko V.V., Kilimnik A.B., Slobina E.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2011, vol. 17, no. 2. pp. 351-359.

9. Kilimnik A.B., Slobina E.S. *Transactions of the Tambov State Technical University*, 2012, vol. 18, no. 2. pp. 379-385.

Resonanzfrequenzen der Schwingungen der hydratisierten Ionen von Natrium, Kalium und Chlor in den Mischungen der Lösungen von den Kalium- und Natriumchloriden

Zusammenfassung: Durch die kapazitiven Methode ist der Einfluss der Zusammensetzung der Mischung der Lösungen von den Natrium- und Kaliumchloriden auf die Impedanz der konduktometrischen Zelle erlernt. Es ist gezeigt, dass die Konzentration der Elektrolytlösungen die Größe der messenden Impedanz wesentlich beeinflusst. Die Abhängigkeit der Impedanz von der Frequenz des Wechselstromes hat eine Extremform. Das Minimum dieser Kurven entspricht der Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratisierten Ionen und dem Wert des Widerstandes der Verluste. Es ist die Anwesenheit von drei Minima der Abhängigkeit der Impedanz der konduktometrischen Zelle, die mit einer Mischung von den Lösungen von den Natrium- und Kaliumchloriden gefüllt sind, von der Spannung des Wechselstromes festgestellt. Es sind die Gleichungen der Abhängigkeiten der Impedanz von der Frequenz der Wechselspannung für die verschiedenen Mischungen der Lösungen von den Natrium- und Kaliumchloriden bei der Temperatur von 298 K angeführt. Es sind die Werte der Resonanzfrequenzen der Schwingungen der hydratisierten Ionen von Natrium, Kalium und Chlor bestimmt. Es ist gezeigt, dass das erste Minimum der Abhängigkeit der Impedanz von der Frequenz des Wechselstromes der Resonanzfrequenz der Schwingung der hydratisierten Ionen von Natrium entspricht, das zweite – der Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratisierten Chloridionen entspricht, das dritte – der Resonanzfrequenz der Schwingungen der hydratisierten Ionen von Kalium entspricht.

Fréquences de résonance des oscillations des ions de sodium, de potassium et de chlore hydratés dans les mélanges des solutions des chlorures de potassium et de sodium

Résumé: Par la méthode capacitive est étudiée l'influence de la composition du mélange des solutions des chlorures de sodium et de potassium sur l'impédance de la cellule. Est constaté que la concentration des solutions des électrolytes influence beaucoup sur la grandeur de l'impédance mesurée. La dépendance de l'impédance de la fréquence a une vue extrême. Le minimum des courbes correspond à la fréquence de résonance des oscillations des ions hydratés et à la grandeur de la résistances des pertes. Est établie la présence de trois minimums de la dépendance de l'impédance de la cellule conductométrique remplie d'un mélange des solutions des chlorures de sodium et de potassium de la tension du courant alternatif. Sont citées les équations des dépendances de l'impédance de la fréquence de la tension du courant alternative pour de différents mélanges des solutions des chlorures de sodium et de potassium et à une température de 298 K. Sont données les définitions des valeurs des fréquences de résonance des oscillations des ions de sodium, de potassium et de chlore hydratés.

Авторы: *Килимник Александр Борисович* – доктор химических наук, профессор кафедры «Химия и химические технологии»; *Слобина Елена Семеновна* – соискатель кафедры «Химия и химические технологии», ФГБОУ ВПО «ТГТУ».

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