

УДК 636.086:544.6.018

АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК ЭЛЕКТРОЛИТОВ, ИСПОЛЬЗУЕМЫХ ПРИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ КОРМОВ

¹Родионов С.Н., ¹Зотов В.М., ¹Пантелеев А.К., ²Филимонова З.А.

¹ФГБОУ ВПО «Волгоградский государственный аграрный университет Министерства сельского хозяйства РФ», Волгоград, e-mail: rodion_68@mail.ru;

²ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет Министерства здравоохранения РФ», Волгоград, e-mail: zafilimonova@mail.ru

Проанализированы полученные расчетным путем электрохимические показатели некоторых электролитов (хлорид магния, хлорид натрия, хлорид калия), применяемых при предкормовой обработке растительного сырья.

Ключевые слова: бишофит, ионная сила электролита, радиус ионной атмосферы, энергия взаимодействия ионов, степень активности ионов

ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF ELECTROLYTE, USED IN ELECTRICAL TREATMENT OF PLANT FEED

¹Rodionov S.N., ¹Zotov V.M., ¹Panteleev A.K., ²Filimonova Z.A.

¹Volgograd State Agricultural University, Volgograd, e-mail: rodion_68@mail.ru;

²Volgograd State Medical University, Volgograd, e-mail: zafilimonova@mail.ru

Obtained by calculation electrochemical rates of some electrolytes (magnesium chloride, sodium chloride, potassium chloride), used in pre-feed processing of vegetable raw materials were analyzed.

Keywords: bishofite, ionic strength of electrolyte, radius of the ion atmosphere, interaction energy of ions, degree of ion activity

В процессе производства кормов, при подготовке их к скармливанию или при консервировании для длительного хранения в настоящее время используется электрообработка [3]. Обычно [1, 3], для увлажнения растительных объектов используется раствор хлорида натрия либо хлорида калия с массовой долей растворенного вещества от 1 % до 2 %.

В нашем же случае, в качестве раствора, применяемого для увлажнения зерновой массы, было принято решение использовать раствор бишофита. В бишофите массовая доля растворенного вещества хлорида магния составляет 96 %. Волгоградская область богата залежами этого минерала, добываемого в виде рассола, поэтому естественен интерес волгоградских ученых к всестороннему исследованию свойств бишофита [2, 4]. На практике [4] при предкормовой электрообработке растительного сырья с бишофитом были получены положительные результаты. Предположив, что эффект обусловлен электрохимическими свойствами хлорида магния, являющимся основным компонентом бишофита, было решено сравнить их с аналогичными свойствами электролитов, используемых в [1, 3].

Цель работы: рассчитать ряд электрохимических показателей водного раствора хлорида магния (ионную силу электролита,

радиус ионной атмосферы, энергию взаимодействия ионов, степень активности ионов) и провести сравнительный анализ с аналогичными данными для растворов хлоридов натрия и калия с массовой долей солей 2 % ($w=2\%$).

Материалы и методы исследования

Расчет по формулам теории Дебая-Хюккеля для сильных электролитов.

Результаты исследования и их обсуждение

1. Ионная сила электролита является мерой интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе, и является одной из важнейших характеристик раствора (электролита).

Ионную силу можно определить по формуле:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i (C_i Z_i^2), \quad (1)$$

где Z_i – заряд иона; C_i – молярная концентрация ионов данного сорта.

Молярная масса раствора хлорида магния ($w=2\%$) – $M_{(MgCl_2)} = (24+35,5 \cdot 2)=95$ (г/моль).

Выразив молярную концентрацию через массовую долю, учитывая, что плотность раствора при 20 °C $r=1,015$ г/дм³, получим для 2 % раствора хлорида магния

$$C_{(\text{MgCl}_2)} = \frac{10 \cdot \omega \cdot \rho_{\text{р-ра}}}{M} = \frac{10 \cdot 2 \cdot 1,015}{95} = 0,214 \text{ моль/л.}$$

Тогда ионная сила 2% хлорида магния в моль/л получится

$$I_{\text{MgCl}_2} = \frac{1}{2} (0,214 \cdot 2^2 + 2 \cdot 0,214 \cdot (-1)^2) = 0,642.$$

Аналогично определим ионную силу электролита раствора хлорида натрия ($w=2\%$), учитывая, что плотность раствора при 20°C $r=1,012$ г/дм³. Молярная концентрация $C_{(\text{NaCl})} = 0,346$ моль/л, ионная сила $I_{\text{NaCl}} = 0,346$.

Для электролита раствора хлорида калия плотность раствора при 20°C $r=1,011$ г/дм³ ($w=2\%$), получаем, что молярная концентрация $C_{(\text{KCl})} = 0,270$ моль/л, ионная сила $I_{\text{KCl}} = 0,270$.

Из полученных расчетных показателей видно, что ионная сила 2%-ного раствора хлорида магния, являющегося основным компонентом бишофита, в 1,86 раза больше, чем у 2%-го раствора хлорида натрия и в 2,38 раза больше, чем ионная сила 2%-го раствора хлорида калия, а, следовательно, и количество носителей заряда в единице объема в растворе хлорида магния больше, чем для хлоридов натрия и калия в соответствующее количество раз (при одинаковых массовых долях соли $w=2\%$). Здесь следует также отметить, что электропроводность электролитов определяется количеством носителей заряда в нем.

Ионная сила раствора имеет большое значение в теории сильных электролитов Дебая-Хюккеля. Основное уравнение этой теории (пределный закон Дебая-Хюккеля) показывает связь между коэффициентом активности иона и ионной силой раствора.

2. Известно, что коэффициенты активности ионов зависят от состава и концентрации раствора, от заряда, природы иона и прочих условий. Однако в разбавленных растворах ($C \leq 0,5$ моль/л) природа иона слабо влияет на величину его коэффициента активности. Приближенно можно считать, что в разбавленных растворах коэффициент активности иона зависит только от заряда иона и ионной силы раствора. Используя формулу Дебая-Хюккеля во втором приближении, находим коэффициент активности γ_i данного сорта ионов по формуле:

$$\ln \gamma_i = -\frac{1}{2} \cdot z_i^2 \cdot \frac{\sqrt{I}}{1 + \sqrt{I}}. \quad (2)$$

Рассчитанные значения коэффициента активности ионов конкретного сорта:

$$\text{а) } \ln \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = -0,713 \text{ и } \gamma_{\text{Mg}^{2+}} = 0,490;$$

$$\text{б) } \ln \gamma_{\text{Na}^+} = -0,185 \text{ и } \gamma_{\text{Na}^+} = 0,831;$$

$$\text{в) } \ln \gamma_{\text{K}^+} = -0,171 \text{ и } \gamma_{\text{K}^+} = 0,843.$$

Из анализа результатов видно, что в 2%-х растворах электролитов коэффициент активности катиона магния в 1,70 раз меньше, чем у катионов натрия и в 1,72 раз, чем у катионов калия.

Это объясняется тем, что, во-первых, вокруг катиона магния сольватная оболочка содержит большее количество молекул воды; во-вторых, молекулы воды более плотно в ней «упакованы» за счет более сильного поляризующего действия катиона магния. Плотность заряда, распределенная по поверхности гидратной оболочки катиона магния больше, чем у натрия, калия, вследствие чего энергия взаимодействия катионов магния и хлора наибольшая у рассматриваемых ионов. Эти эффекты значительно снижают активность катиона магния в растворе, что, собственно, и выражает коэффициент активности.

Неидеальность раствора электролита определяется взаимодействием ионов друг с другом и с молекулами растворителя. При достаточно низкой концентрации ионов (менее 0,5 моль/л) каждый из них окружен ионной атмосферой, и взаимодействие ионов противоположного знака осуществляется через их сольватные оболочки и свободные диполи молекул воды. Число молекул воды, присоединенных к катиону, его лигандность, определяется размерами катиона и следовательно чем меньше радиус иона, а для Na^+ он равен 0,095 нм, K^+ – 0,133 нм, Mg^{2+} – 0,065 нм, тем при конкретной величине заряда (Na^+ и K^+ , Mg^{2+}) сильнее гидратирован именно ион магния по сравнению с более крупными ионами, в которых заряд распределен по большей поверхности.

3. Радиус ионной атмосферы выражают через χ – параметр Дебая-Хюккеля, имеющий размерность, обратную длине. Его находят из соотношения [5]:

$$\chi^2 = \frac{2N_A e^2}{\epsilon \epsilon_0 RT} \cdot \sum_i \frac{z_i^2 n_i}{2}, \quad (3)$$

где ϵ_0 – электрическая постоянная ($\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м), ϵ – диэлектрическая проницаемость растворителя (воды, $\epsilon = 81$); e – элементарный заряд электрона

$e = -1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл; z_i – заряд иона; R – газовая постоянная $R = 8,31$ Дж моль $^{-1}$ К $^{-1}$, T – абсолютная температура, K , n_i – число частиц в единице объема (1м 3) находим, используя значение молярной концентрации (C_p моль/л) и число Авогадро из соотношения $n_i = 10^{-3} C_i N_A$.

В выражении (3) суммирование проводится по всем сортам ионов i , а сам усредненный радиус ионной атмосферы, используя значение ионной силы, рассчитывается по формуле:

$$R = \frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{1000 \epsilon \epsilon_0 R T}{2 N_A^2 e^2 I}} \quad (4)$$

С учетом выражений (3) и (4) находим радиус ионной атмосферы (R) для:

- а) хлорида магния ($w=2\%$) – $R=383$ нм;
- б) хлорида натрия ($w=2\%$) – $R=521$ нм;
- в) хлорида калия ($w=2\%$) – $R=590$ нм.

Радиус ионной атмосферы $1/\chi$ условно характеризует то расстояние от центрального иона, на котором надо было бы разместить все заряды, входящие в ионную атмосферу, чтобы их суммарное влияние на центральный ион было бы равно суммарному влиянию существующей ионной атмосферы.

Из представленных результатов расчетов видно, что для 2%-х растворов электролитов усредненный радиус ионной атмосферы катионов магния меньше, чем у катионов натрия и калия.

Однако в ионной атмосфере катиона Mg^{2+} молекул воды больше при меньшем ионном радиусе. Это можно объяснить тем, что в сольватной оболочке катиона магния молекулы воды более плотно «упакованы». Данное обстоятельство объясняется более сильным поляризующим действием катиона магния на молекулы растворителя, чем у катионов натрия и калия. При этом поляризующее действие катионов прямо пропорционально их заряду.

4. Теория Дебая – Хюккеля, исходящая из классической теории статистической механики и электростатики, позволяет определить свободную энергию взаимодействия ионов в растворе. При этом рассматривается система, состоящая из центрального иона и окружающей его атмосферы противоионов. Эта теория справедлива для сильных электролитов, какими являются хлориды магния, натрия и калия.

Энергия взаимодействия ионов, приходящаяся на 1 моль электролита, которую необходимо затратить на разрушение ионной атмосферы [5]:

$$G = - \frac{N_A z_i^2 e^2}{8 \pi \epsilon \epsilon_0 \cdot \frac{1}{\chi}} \quad (5)$$

Эта свободная энергия взаимодействия ионов для рассматриваемых растворов равна:

- а) для 2% хлорида магния; $G_{MgCl_2} = -8,94$ Дж/моль;
- б) для 2% хлорида натрия; $G_{NaCl} = -1,64$ Дж/моль;
- в) для 2% хлорида калия; $G_{KCl} = -1,45$ Дж/моль.

Сравнение значений свободных энергий взаимодействия ионов в растворах хлоридов магния, натрия и калия показывает, что ион магния взаимодействует с молекулами растворителя в 5,45 раз активнее, чем ион натрия и в 6,16 раз активнее, чем ион калия с теми же молекулами растворителя. Энергия взаимодействия рассматриваемых ионов напрямую связана с их активностью, характеризующуюся через коэффициенты активности ионов.

Выводы

Ионная сила исследуемого раствора хлорида магния (бишофита) больше, чем ионная сила растворов хлорида натрия и хлорида калия. Это означает, что количество носителей заряда в единице объема в растворе хлорида магния (бишофита) больше, чем в растворах хлоридов натрия и калия. Электропроводность раствора хлорида магния выше, чем растворов хлоридов натрия, калия (при одинаковых массовых долях соли, равных 2%).

Параметр Дебая-Хюккеля подчеркивает более сильное поляризующее действие катионов магния по сравнению с катионами натрия и калия.

Из сравнения значений свободных энергий взаимодействия ионов в растворах видно, что ион магния взаимодействует с молекулами растворителя активнее, чем ионы натрия и калия. Это подтверждает и анализ полученных значений коэффициентов активности катиона магния по сравнению с этим же показателем для катионов натрия и калия.

Список литературы

1. Баран А.Н. Технологическое действие электрического тока и оптимизация его параметров при обработке соломой в щелочных средах [Текст]: Автореф. дис... канд. техн. наук / А.Н. Баран. – М.: ВИЭСХ, 1984. – 24 с.
2. Верстаков, Е.С. О некоторых физико-химических свойствах бишофита [Текст] / Е.С. Верстаков, Ю.В. Галаев, З.А. Филимонова; Волгоградский мед. институт. – Волгоград, 1982. – 8 с. – Деп. ВИНТИ, № 4436-82.
3. Корко, В.С. Разработка электрогидротермического способа обработки фуражного зерна. [Текст]: Автореф. дис... канд. техн. наук / В.С. Корко – М.: ВИЭСХ, 1984. – 24 с.
4. Родионов, С.Н. Повышение эффективности кормления цыплят-бройлеров при использовании кормов, обработанных электрофизическими методами [Текст]: автореф. дис... канд. с.-х. наук / С.Н. Родионов. – Волгоград, 2011. – 21 с.
5. Робинсон Р. Растворы электролитов [Текст] / Р. Робинсон, Р. Стокс: М.: ИЛ – 1963.