

ГЛАВА VI

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В ЭЛЕКТРОЛИТАХ, ДИЭЛЕКТРИКАХ И ПОЛУПРОВОДНИКАХ

§ 24. Закон Ома для электролитов

Электролитами называются вещества, молекулы которых состоят из ионов противоположных знаков, удерживаемых друг друга кулоновскими силами притяжения. К электролитам относятся кислоты, щелочи и соли. При растворении электролитов в воде значительная часть молекул в растворе распадается на ионы. Вода имеет высокую диэлектрическую проницаемость ($\epsilon = 81$), в силу чего электрическое взаимодействие между ионами сильно уменьшается. Сравнительно небольшая кинетическая энергия молекул, обусловленная их тепловым движением, достаточна при этом, чтобы вызвать их диссоциацию. Это явление называется электролитической диссоциацией.

Таким образом, при растворении электролитов в воде или в другой полярной жидкости в ней возникает значительное количество свободных ионов обоего знака, тем большее, чем выше концентрация растворенного электролита. Обозначим число свободных положительных ионов в единице объема раствора электролита через n_+ и отрицательных ионов — через n_- . Заряды ионов кратны элементарному заряду $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ СГС ед. заряда и зависят от валентностей ионов. Обозначим эти валентности соответственно через z_+ и z_- . Так как раствор в целом нейтрален, то суммарные заряды положительных и отрицательных ионов в единице объема по абсолютной величине равны друг другу:

$$n_+ z_+ e = n_- z_- e. \quad (24.1)$$

Для упрощения дальнейшей записи введем сокращение

$$n_+ z_+ = n_- z_- = nz. \quad (24.2)$$

При растворении в воде, например, серной кислоты H_2SO_4 последняя диссоциирует на положительно заряженные ионы водорода

и кислотный остаток, несущий двойной отрицательный заряд: $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. Следовательно, в этом случае $z_+=1$ и $z_-=2$, а число ионов водорода в растворе n_+ соответственно в два раза больше, чем число отрицательных ионов n_- .

Высокая диэлектрическая проницаемость воды обусловлена тем, что молекулы H_2O представляют собой жесткие диполи, обладающие значительным электрическим дипольным моментом. Ближайшие к иону электролита дипольные молекулы воды поворачиваются к нему противоположно заряженными полюсами и притягиваются, образуя вокруг иона своеобразное «облако», перемещающееся вместе с ним. Это облако не вполне стабильно; в результате теплового движения отдельные молекулы отрываются от иона, а на их место приходят другие. При движении иона в растворе под радиусом иона следует понимать радиус r его гидратной оболочки (рис. 2.52).

Эта оболочка препятствует обратному соединению (рекомбинации) ионов в нейтральные молекулы. Само притяжение к окружающим диполям является тем фактором, который ослабляет внутримолекулярные связи и обуславливает диссоциацию молекул на составляющие их ионы.

Рис. 2.52.

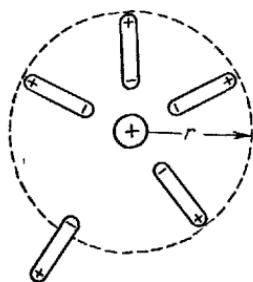
Если в растворе электролита создать электрическое поле напряженностью E , то положительные ионы начнут двигаться по полю, а отрицательные — против поля и возникнет электрический ток. Рассмотрим для примера положительный ион с зарядом z_+e . На этот ион в электрическом поле будет действовать сила

$$\mathbf{F}_{\text{вл}} = z_+e\mathbf{E}. \quad (24.3)$$

Под ее действием ион начнет ускоренно двигаться вдоль поля, и скорость его направленного движения v_+ будет возрастать. Вследствие большого радиуса гидратной оболочки движущийся в растворе ион испытывает значительную силу трения $F_{\text{тр}}$. Рассматривая ион вместе с оболочкой как твердый шарик радиуса r_+ , движущийся в вязкой жидкости с коэффициентом внутреннего трения (вязкостью) η , можно определить силу трения по закону Стокса:

$$\mathbf{F}_{\text{тр}} = -6\pi\eta r_+ v_+. \quad (24.4)$$

По мере увеличения скорости иона возрастает сила трения и уменьшается его ускорение. Практически через очень короткий промежуток времени сила трения станет равной по величине силе электрического поля, и ион далее будет двигаться равномерно с некоторой постоянной скоростью v_+ . При равномерном движении



геометрическая сумма сил, действующих на ион, равна нулю:

$$\mathbf{F}_{\text{эл}} + \mathbf{F}_{\text{тр}} = 0,$$

или

$$z_+ e \mathbf{E} - 6\pi \eta r_+ \mathbf{v}_+ = 0.$$

Отсюда можно найти искомую скорость иона:

$$\mathbf{v}_+ = \frac{z_+ e}{6\pi \eta r_+} \mathbf{E} = k_+ \mathbf{E}. \quad (24.5)$$

Коэффициент пропорциональности

$$k_+ = \frac{z_+ e}{6\pi \eta r_+} \quad (24.6)$$

называется подвижностью положительного иона. Он зависит от заряда и размера иона и от вязкости раствора. Из (24.5) следует, что $k_+ = v_+$ при $E = 1$. Иными словами, подвижность иона численно равна скорости его равномерного движения при напряженности электрического поля, равной единице.

Аналогичным образом мы получим для отрицательных ионов

$$\mathbf{v}_- = -\frac{z_- e}{6\pi \eta r_-} \mathbf{E} = -k_- \mathbf{E}, \quad (24.7)$$

где

$$k_- = \frac{z_- e}{6\pi \eta r_-} \quad (24.8)$$

— подвижность отрицательного иона. При комнатной температуре подвижности ионов в воде имеют порядок

$$k = 10^{-3} \div 10^{-4} \frac{\text{см/сек}}{\text{в/см}} = 10^{-7} \div 10^{-8} \frac{\text{м/сек}}{\text{в/м}}.$$

С повышением температуры вязкость раствора резко падает и подвижности ионов соответственно возрастают.

В § 20 предыдущей главы нами было выведено выражение для плотности электрического тока при направленном движении однозарядных частиц одного знака:

$$\mathbf{j} = nev. \quad (24.9)$$

Эту формулу легко обобщить на растворы электролитов, содержащие ионы обоих знаков:

$$\mathbf{j} = n_+ z_+ e \mathbf{v}_+ + n_- (-z_- e) \mathbf{v}_-. \quad (24.9a)$$

Подставляя в (24.9a) вместо \mathbf{v}_+ и \mathbf{v}_- их выражения (24.5) и (24.7) и учитывая (24.2), получим

$$\mathbf{j} = nze (k_+ + k_-) \mathbf{E}, \quad (24.10)$$

т. е. закон Ома в дифференциальной форме. Коэффициент пропорциональности в этой формуле

$$\gamma = nze(k_+ + k_-) \quad (24.11)$$

есть электропроводность раствора электролита, которая зависит от концентрации свободных ионов и от их подвижностей. В противоположность металлам электропроводность растворов электролитов возрастает с температурой благодаря увеличению подвижности ионов.

Около металлических электродов, опущенных в раствор электролита, картина процесса усложняется и возникает целый ряд побочных явлений. Если внутри электролита ток переносится зарядами

обоего знака, то вблизи, например, отрицательного электрода — катода — отрицательно заряженные ионы уходят от него, их концентрация n_- падает практически до нуля и ток переносится только положительными ионами — катионами. В противоположность этому к положительному электроду — аноду — подходят только отрицательные ионы — анионы (рис. 2.53). Поэтому вблизи электродов перестает соблюдаться равенство (24.2) и электрическое поле искажается.

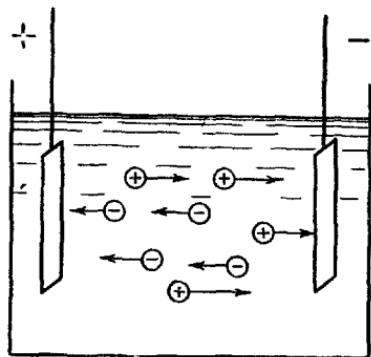
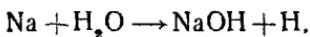


Рис. 2.53

нейтральные атомы или радикалы. При этом анионы отдают свои избыточные электроны металлическому аноду. Двигаясь по внешней цепи, эти свободные электроны доходят до катода и переходят оттуда на подошедшие катионы, разряжая последние, как это схематически показано на рис. 2.53.

Нейтрализовавшиеся атомы оседают на электродах. Если они химически активны, то у электродов протекают вторичные реакции, приводящие в конечном счете к разложению воды. Так, например, при разрядке иона Na^+ на катоде выделяется атом Na , бурно реагирующий с водой:



В результате натрий обычно уходит в раствор, где он опять ионизуется, а на катоде выделяется газообразный водород. Выделение на электродах первичных или вторичных продуктов разложения раствора при прохождении через него электрического тока называется **электролизом**.

Электролиз слегка подкисленной воды с разложением ее на водород и кислород впервые наблюдал в 1802 г. В. В. Петров. В настоящее время электролиз воды применяется для получения чистого водорода и для обогащения воды так называемой тяжелой водой D_2O . В обычной воде рек, морей и океанов всегда присутствует в небольшом количестве тяжелая вода. В процессе электролиза на катоде выделяется главным образом легкий водород, а остаток обогащается дейтерием.

Количественные законы выделения вещества при электролизе были экспериментально установлены в 1836 г. М. Фарадеем. В отличие от металлов перенос электрического заряда в растворах электролитов связан с переносом вещества самого электролита и выделением этого вещества на электродах. Если за некоторое время t у электрода разрядятся N ионов валентности z , то они перенесут с собой к электроду суммарный заряд

$$q = Nez. \quad (24.12)$$

Разряжаясь у электрода, эти ионы оставляют на нем массу

$$M = Nm, \quad (24.13)$$

где m — масса одного осаждающегося атома.

Разделим второе из этих равенств на первое. Тогда полученное отношение

$$\frac{M}{q} = \frac{m}{ez} = K \quad (24.13a)$$

есть постоянная величина, не зависящая от количества прошедших через раствор ионов; она называется электрохимическим эквивалентом данного вещества.

Отсюда мы получаем первый закон Фарадея:

$$M = Kq = Kit \quad (24.14)$$

— количество M выделившегося на электроде вещества прямо пропорционально протекшему через раствор количеству электричества q . Электрохимический эквивалент K численно равен массе вещества M , выделившейся на электроде при прохождении через электролит единицы количества электричества ($q = 1$). Для серебра электрохимический эквивалент равен

$$K_{Ag} = 1,18 \cdot 10^{-4} \text{ кг/к.}$$

Преобразуем выражение (24.13a) для K , умножив его числитель и знаменатель на число Авогадро N_0 . Тогда получим

$$K = \frac{m}{ez} = \frac{mN_0}{N_0ez} = \frac{1}{N_0e} \frac{A}{z}.$$

Здесь $A = mN_0$ — атомный вес вещества, A/z — так называемый

химический эквивалент этого вещества, а

$$N_0 e = F \quad (24.15)$$

— так называемая константа Фарадея. Отсюда получается второй закон Фарадея:

$$K = \frac{1}{F} \frac{A}{z}, \quad (24.16)$$

— электрохимический эквивалент данного вещества K прямо пропорционален его химическому эквиваленту A/z . Объединяя оба закона, получим

$$M = \frac{1}{F} \frac{A}{z} q. \quad (24.17)$$

Отсюда можно установить физический смысл постоянной Фарадея:

$$F = q \quad \text{при} \quad M = \frac{A}{z},$$

т. е. постоянная Фарадея численно равна количеству электричества, которое должно пройти через раствор для выделения на электроде одного килограмм-эквивалента (кг-экв) данного вещества. Измерения дают

$$F = 9,6487 \cdot 10^7 \text{ к/кг-экв}.$$

Из (24.15) видно, что, измерив F и найдя заряд электрона e , можно определить третью универсальную постоянную — число Авогадро N_0 .

Первым практическим применением электролиза был изобретенный в 1838 г. Б. С. Якоби метод гальванопластики. Пропуская длительное время ток через раствор медной соли, Якоби получил на катоде медную пластинку однородной толщины, повторявшую форму катода. В настоящее время электролитические методы широко применяются для получения и очистки цветных металлов, для создания антикоррозийных покрытий и в ряде других областей техники.

Таким образом, при прохождении электрического тока в электролитах его энергия расходуется на различные химические реакции. Обратные процессы получения электрического тока за счет энергии химических превращений, протекающие в гальванических элементах и аккумуляторах, подробно разбираются в курсе общей химии.

§ 25. Проводимость газов. Несамостоятельный разряд

Молекулы газов нейтральны, и газы поэтому являются хорошими электрическими изоляторами. Если разорвать цепь источника тока и создать в ней воздушный промежуток, как показано на рис. 2.54, a , то гальванометр, включенный в цепь, покажет отсутствие электрического тока.