

Электрический ток в электролитах

Темы кодификатора ЕГЭ: носители свободных электрических зарядов в жидкостях.

Электролитом мы называем раствор (или расплав) вещества, через который может идти электрический ток; при этом исходное вещество проводником тока *не является*.

Например, кристаллы поваренной соли NaCl не проводят ток. Дистиллированная вода — тоже диэлектрик. Однако при растворении соли в воде получается среда, через которую ток отлично проходит! Следовательно, солёная вода будет электролитом¹.

Электролитами оказываются растворы солей, кислот и оснований. Прохождение тока через эти растворы означает, что в них имеются свободные заряды. Откуда же они там берутся, если ни в воде, ни в исходном веществе свободных зарядов не было?

Электролитическая диссоциация

Механизм, обеспечивающий появление свободных зарядов в электролите, называется *электролитической диссоциацией*. Мы ограничимся рассмотрением электролитической диссоциации в растворах.

Вообще, диссоциация — это распад молекулы на составные части под влиянием тех или иных факторов. *В процессе электролитической диссоциации молекулы растворяемого вещества распадаются на положительные и отрицательные ионы в результате действия электрических сил со стороны молекул воды.*

Многие свойства воды объясняются тем, что её молекулы являются *полярными*, то есть в электрическом отношении ведут себя как диполи (напомним, что *диполь* — это система двух одинаковых по модулю и противоположных по знаку зарядов, расположенных на небольшом расстоянии друг от друга). Полярность молекул H₂O обусловлена их геометрическим устройством (рис. 1)².

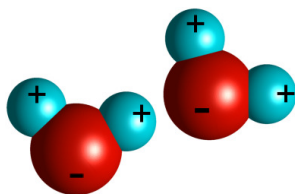


Рис. 1. Молекулы воды

Угол, образованный линиями центров атома кислорода и двух атомов водорода, составляет примерно 104,5°. Кроме того, электронные оболочки смещены в сторону кислорода. В результате центры положительных и отрицательных зарядов оказываются пространственно разделёнными: «минусы» преобладают в кислородной части молекулы воды, а «плюсы» — в водородной части.

Будучи диполями, молекулы воды создают вокруг себя электрическое поле и действуют электрическими силами как друг на друга, так и на молекулы примесей³.

¹Вот почему запрещено купаться во время грозы — в водоёмах всегда растворено некоторое количество солей. При ударе молнии по воде пойдёт электрический ток.

²Изображение с сайта howyourbrainworks.net.

³Притягиваясь друг к другу противоположно заряженными частями, молекулы воды создают весьма прочные связи. Вот почему столь велики удельная теплоёмкость и удельная теплота парообразования воды — на разрыв

Почему же соли, кислоты и основания распадаются в воде на ионы? Всё дело в том, что молекулы этих веществ также являются полярными. Давайте вернёмся к нашему примеру с растворением поваренной соли NaCl.

У атома натрия на внешнем электронном уровне находится один электрон. Он слабо связан с атомом и всегда готов покинуть место своего обитания. У атома хлора на внешнем электронном уровне семь электронов — одного как раз не хватает до полного комплекта. Атом хлора всегда готов захватить себе недостающий электрон.

Поэтому при образовании молекулы NaCl внешний электрон атома натрия уходит к атому хлора, и в результате молекула становится полярной — она состоит из положительного иона Na^+ и отрицательного иона Cl^- . Эта молекула схематически изображена на рис. 2 (атом хлора крупнее, чем атом натрия).

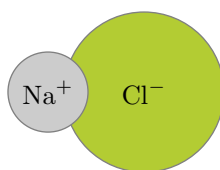


Рис. 2. Молекула NaCl

Иными словами, с электрической точки зрения молекула NaCl также оказывается диполем. Взаимодействие двух сортов диполей — молекул H_2O и NaCl — как раз и вызывает процесс растворения.

На рис. 3 мы видим, как протекает этот процесс⁴. Более крупные зелёные шарики изображают ионы хлора, более мелкие серые — ионы натрия.

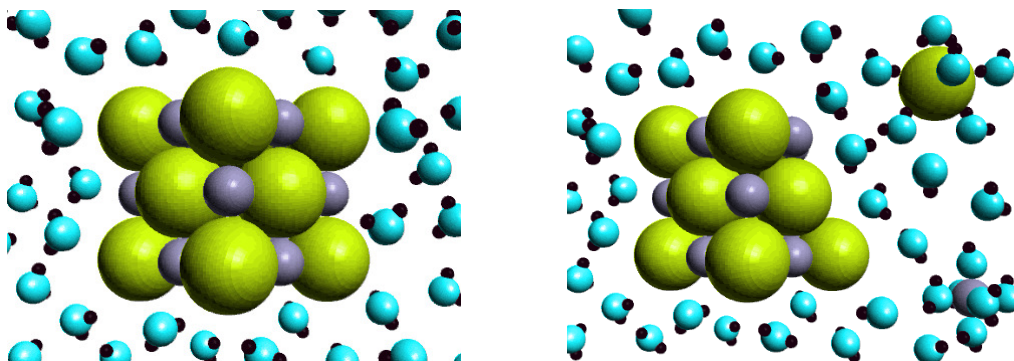


Рис. 3. Электролитическая диссоциация: растворение NaCl в воде

Левая часть рисунка показывает ситуацию до начала растворения. Крупица соли в виде небольшого кубического кристаллика⁵ только что оказалась в воде.

Сразу же начинается «электрическая атака» со стороны молекул воды. Отрицательно заряженные (кислородные) части молекул H_2O обращаются к положительным ионам натрия, а положительные (водородные) части молекулы воды — к отрицательным ионам хлора. Молекулы NaCl начинают «растягиваться» разнонаправленными электрическими силами притяжения к молекулам-диполям воды, и связь между ионами натрия и хлора, скрепляющая молекулу соли, ослабевает.

этих связей требуется значительная энергия.

⁴Изображение с сайта intro.chem.okstate.edu.

⁵Кристаллическая решётка поваренной соли имеет кубическую структуру. В вершинах куба в шахматном порядке, крест-накрест расположены атомы натрия и хлора.

В конце концов эта связь становится настолько слабой, что удары соседних частиц, совершающих тепловое движение, разрушают молекулу NaCl. Она распадается на положительный ион Na⁺ и отрицательный ион Cl⁻.

В правой части рис. 3 мы видим результат такого распада: вырванные из кристаллической решётки ион хлора и ион натрия отправляются «в свободное плавание», окружённые прицепившимися к ним молекулами воды. Обратите внимание, что молекулы воды прилипли к отрицательному иону хлора своими положительными водородными частями, а к положительному иону натрия, наоборот, повернулись их отрицательные кислородные части.

Таким образом, при растворении соли NaCl в воде появляются свободные заряды: положительные ионы Na⁺ и отрицательные ионы Cl⁻ (рис. 4). Это и является необходимым условием прохождения тока через раствор.

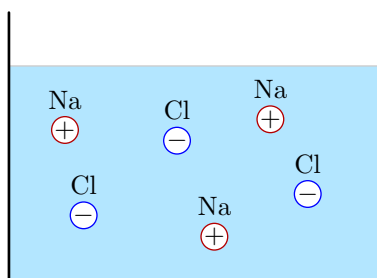


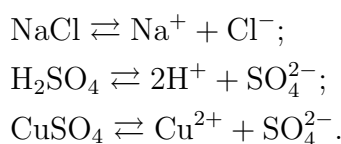
Рис. 4. Раствор NaCl в воде

Описанный выше процесс растворения совершенно аналогично протекает и в случае других примесей. Так, щёлочь KOH распадается в водном растворе на положительные ионы калия K⁺ и отрицательные ионы гидроксильной группы OH⁻. Молекула серной кислоты H₂SO₄ при распаде даёт два положительных иона H⁺ и отрицательно заряженный ион кислотного остатка SO₄²⁻. В растворе медного купороса CuSO₄ появляются положительные ионы меди Cu²⁺ и отрицательно заряженные ионы SO₄²⁻.

Все ли молекулы растворяемого вещества распадутся на ионы? Это зависит от ряда условий. *Степенью диссоциации* называется отношение числа распавшихся молекул к общему начальному числу молекул. При полном растворении вещества степень диссоциации равна 1.

Наряду с диссоциацией имеет место и обратный процесс: *рекомбинация*. А именно, две частицы противоположного знака могут встретиться и снова образовать нейтральную молекулу (рекомбинировать). С течением времени в растворе устанавливается состояние динамического равновесия: среднее число диссоциаций в единицу времени равно среднему числу рекомбинаций, в результате чего концентрация раствора остаётся неизменной (вспомните аналогичную ситуацию с насыщенным паром: при динамическом равновесии пара и жидкости среднее число вылетевших из жидкости молекул равно среднему числу молекул, вернувшихся обратно из пара в жидкость, так что концентрация насыщенного пара неизменна).

Процессы диссоциации-рекомбинации записываются в виде следующих уравнений, отражающих состояние динамического равновесия:



Изменение внешних условий может нарушить текущее динамическое равновесие и сместить его в ту или иную сторону. Например, при повышении температуры увеличивается скорость диссоциации, и концентрация положительных и отрицательных ионов в растворе возрастает.

Ионная проводимость

В металлах, как вы помните, имеется лишь один тип свободных зарядов — это свободные электроны. В электролитах ситуация иная: здесь возникают свободные заряды двух типов.

1. Положительные ионы, образовавшиеся из атомов металлов или водорода.
2. Отрицательные ионы — атомные или молекулярные кислотные остатки (например, Cl^- или SO_4^{2-}), а также гидроксильная группа OH^- .

Второе отличие от металлов заключается в том, что носители свободных зарядов в электролите могут иметь заряд, равный по модулю как элементарному заряду e , так и целому числу элементарных зарядов ze . Здесь z — валентность атома или группы атомов; например, при растворении медного купороса имеем $z = 2$.

Если внешнего электрического поля нет, то свободные заряды электролита совершают лишь хаотическое тепловое движение наряду с окружающими молекулами. Но при наложении внешнего поля положительные и отрицательные ионы начинают упорядоченное движение.

Поместим в сосуд с электролитом два электрода; один из электродов присоединим к положительной клемме источника тока, а другой — к отрицательной (рис. 5). Когда речь идёт о прохождении тока через электролиты, положительный электрод называют *анодом*, а отрицательный — *катодом*⁶.

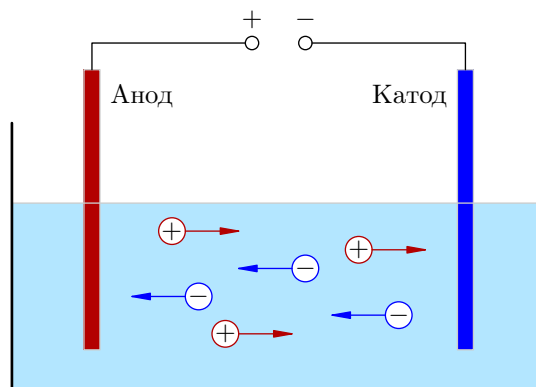


Рис. 5. Ионная проводимость электролита

В электрическом поле, возникшем между электродами, положительные ионы электролита устремляются к «минусу» катода, а отрицательные ионы — к «плюсу» анода. Таким образом, *электрический ток в электролите образуется в результате встречного движения ионов: положительных — к катоду, отрицательных — к аноду*. Поэтому проводимость электролитов называется *ионной* (в отличие от электронной проводимости металлов).

На положительном аноде имеется недостаток электронов. Отрицательные ионы, достигнув анода, отдают ему свои лишние электроны; эти электроны отправляются по цепи к «плюсу» источника.

Наоборот, на отрицательном катоде — избыток электронов. Положительные ионы, придя на катод, забирают у него электроны, и это количество ушедших электронов немедленно восполняется их доставкой на катод с «минуса» источника.

Таким образом, в той части цепи, которая состоит из источника тока и металлических проводников, возникает циркуляция электронов по маршруту «анод → источник → катод». Цепь замыкается электролитом, где электрический ток обеспечивается двусторонним движением ионов.

⁶Имеется народная мудрость для запоминания знаков анода и катода: *Андрей — парень положительный, Катя — девка отрицательная ;-*

Электролиз

Положительные и отрицательные ионы, будучи носителями свободных зарядов, в то же время являются частицами вещества. Поэтому важнейшее отличие тока в электролитах от тока в металлах состоит в том, что *электрический ток в электролите сопровождается переносом вещества*.

Явление переноса вещества при прохождении электрического тока через электролит называется *электролизом*. Законы электролиза были экспериментально изучены Фарадеем.

В процессе электролиза происходит разложение растворённого вещества на составные части и выделение этих частей на электродах. Так, в растворе медного купороса CuSO_4 положительные ионы меди Cu^{2+} идут на катод, в результате чего катод покрывается медью. Кислотный остаток SO_4^{2-} выделяется на аноде.

Естественным образом возникает вопрос о нахождении массы m вещества, выделяющегося на электроде за определённое время t . Эта масса, очевидно, совпадает с массой данного вещества, перенесённого током за время t через электролит.

Пусть m_1 — масса одного иона этого вещества, $q_1 = ze$ — заряд иона (z — валентность вещества). Предположим, что за время t через электролит прошёл заряд q . Число ионов, пришедших на электрод, тогда равно $N = q/q_1$. Масса выделившегося на электроде вещества равна суммарной массе пришедших ионов:

$$m = m_1 N = m_1 \frac{q}{q_1} = kq. \quad (1)$$

Величина $k = m_1/q_1$ является характеристикой вещества и называется его *электрохимическим эквивалентом*. Значения электрохимических эквивалентов различных веществ приводятся в таблицах.

При протекании через электролит постоянного тока I за время t проходит заряд $q = It$. Подставляя это в формулу (1), получим первую формулу Фарадея:

$$m = kIt. \quad (2)$$

Первый закон Фарадея. *Масса выделяющегося на электроде вещества пропорциональна силе тока, протекающего через электролит, и времени прохождения тока.*

Теперь преобразуем выражение для электрохимического эквивалента, введя молярную массу вещества:

$$k = \frac{m_1}{q_1} = \frac{\mu/N_A}{ze} = \frac{\mu}{zeN_A}.$$

Подставляя это выражение в (2), получим вторую формулу Фарадея:

$$m = \frac{\mu}{zeN_A} It. \quad (3)$$

Второй закон Фарадея. *Масса выделяющегося на электроде вещества прямо пропорциональна молярной массе этого вещества и обратно пропорциональна его валентности.*

В формуле (3) мы видим произведение двух констант e и N_A . Оно также является константой и называется *постоянной Фарадея*:

$$F = eN_A = 96485 \frac{\text{Кл}}{\text{моль}}.$$

Формула (3) с постоянной Фарадея запишется так:

$$m = \frac{\mu}{zF} It.$$