

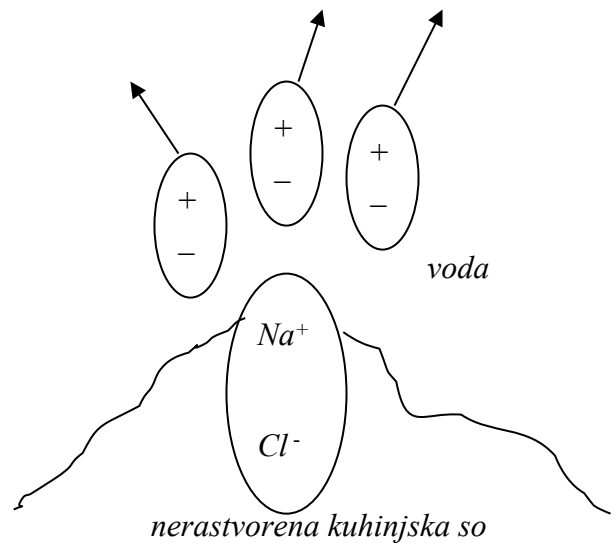
Električna struja u tečnostima

Provodljivost tečnosti. Elektrolitička disocijacija

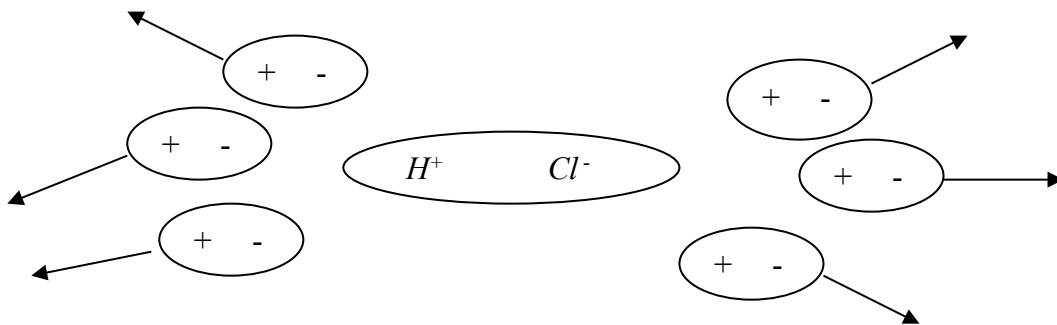
Potpuno čiste tečnosti nisu provodnici struje. To znači da je i čista voda izolator. Pritom treba biti oprezan jer naše iskustvo nas uči da je dodir vode i struje vrlo opasan. Voda je izolator samo ako je po hemijskom sastavu, samo i jedino, sastavljena od molekula H_2O , a bez ikakvih drugih primesa. Ovo se ne odnosi na vodu iz gradskog vodovoda, zato što ona sadrži rastvorene mnoge minerale, što je i čini provodnom.

Cilj ove lekcije je da pokaže na koji način čista voda postaje provodnik struje.

Prvo je potrebno da u njoj bude rastvorena neka supstanca, npr. kuhinjska so $NaCl$. Molekul soli je polaran, tj. on je dipol. Pozitivan pol ovog molekula je jon Na^+ , dok je njegov negativan pol jon Cl^- . Molekul na okupu drži jaka privlačna Kulonova sila između ova dva jona. Slika 1. prikazuje grudvu soli na dnu posude sa vodom. Molekuli vode iznad nje su takođe polarni – što je uostalom uzrok da voda bude tako dobar rastvarač. Molekuli vode se, na prikazan način okupljaju oko pozitivnog pola molekula Na^+Cl^- - okrećući ka jonu natrijuma svoj negativan pol. Istovremeno molekuli vode pokušavaju da se haotično kreću, što na kraju dovede do odvlačenja molekula soli – naviše u tečnost. Ovo je način na koji dolazi do rastvaranja soli u vodi.



sl. 1.



sl. 2.

Na sl. 2. je prikazan rastvoreni molekul hlorovodonika okružen sa svih strana molekulima vode, koji okreću svoj negativni pol ka H^+ , a svoj pozitivni pol ka Cl^- polu molekula soli. Zbog pokušaja da se pritom haotično kreću molekuli vode »rastežu« molekul HCl i slabe njegovu jonsku vezu. Do elektrolitičke disocijacije, tj. do raspada molekula HCl dolazi zbog slučajnog sudara sa drugim molekulom HCl . Pritom može doći do raspada jednog od njih, ali se mogu raspasti i oba molekula koja su se sudarila. U svakom slučaju disocijacijom od svakog molekula soli nastaju dva jona: H^+ i Cl^- . Na taj način voda postaje elektrolit, tj. tečnost koja provodi struju.

Kako proces disocijacije traje, tako se, u početku, sve više povećava broj disosovanih jona u rastvoru. Međutim, posle izvesnog vremena započinje i proces rekombinacije – a to je porocis suprotan procesu disocijacije. Naime, postoji verovatnoća da se jon H^+ slučajno sudari sa jonom Cl^- i da se sa njime ponovo spoji u molekul HCl . Što je broj disosovanih jona veći to je veća verovatnoća rekombinacije, pa se u jednom trenutku intenzitet ova dva suprotstavljena procesa izjednači. Od tog

trenutka nastupa dinamička ravnoteža, a to znači da se koncentracija disosovanih molekula, od tog trenutka, niti povećava niti smanjuje i elektrolit se nalazi u stabilnoj fazi.

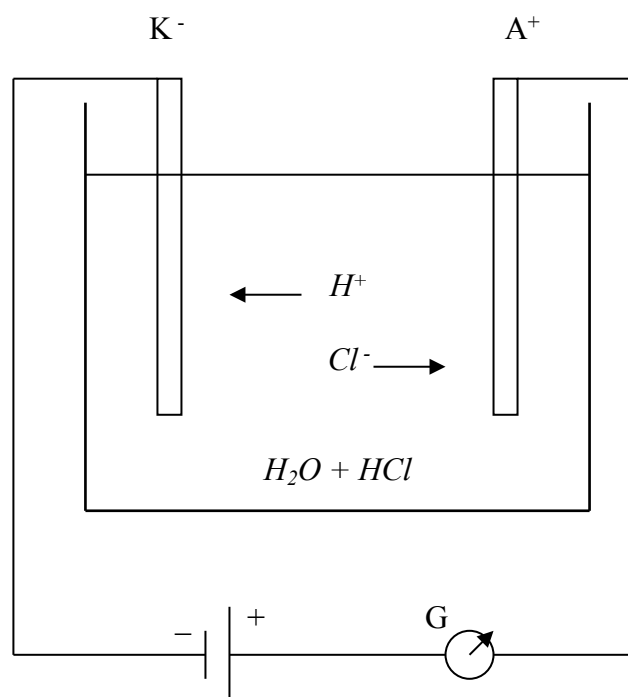
Da bi se odredilo u kojoj je meri došlo do elektrolitičke disocijacije u rastvoru koristi se veličina – stepen disocijacije α :

$$\alpha = \frac{N}{N_0}$$

N – je trenutni broj disosovanih molekula u rastvoru, dok je N_0 – ukupan početni broj molekula rastvorene supstancije.

Stepen disocijacije je direktno srazmeran relativnoj dielektričkoj propustljivosti rastvarača ϵ_r . Stepen disocijacije se povećava i sa povišenjem temperature rastvora, zato što se na većim temperaturama molekuli kreću brže. α zavisi i od prirode rastvorene supstancije, a od koncentracije rastvora zavisi na prilično složen način. Pri malim koncentracijama povećanje koncentracije izaziva povećanje stepena disocijacije – zato što raste verovatnoća sudara između molekula rastvorene supstancije, ali pri velikim koncentracijama dalje povećanje koncentracije ga smanjuje – zato što tada raste verovatnoća rekombinacije.

Na sl. 3. prikazano je strujno kolo u kome jednosmerna struja protiče kroz elektrolit. U ovom slučaju elektrolit je, na primer, vodeni rastvor hlorovodonične kiseline – u kome su zbog elektrolitičke disocijacije prisutni joni vodonika i hlora. U sud sa elektrolitom su potopljene dve metalne elektrode: katoda K^- i anoda A^+ . Katoda je vezana za negativan pol baterije, a anoda za pozitivan. Galvanometar pokazuje struju zato što kolo u elektrolitu nije u prekidu. Kroz elektrolit između katode i anode dolazi do usmerenog kretanja jona H^+ i Cl^- . Joni vodonika se kreću prema suprotno naelektrisanjoj katodi, dok se joni hlora kreću ka suprotno naelektrisanjoj anodi – privučeni Kulonovom silom. To njihovo kretanje predstavlja jednosmernu struju kroz elektrolit. To što se joni suprotnog znaka kreću u suprotnim smerovima ne znači da struja nije jednosmerna. Naime, kretanje pozitivno naelektrisanih čestica ulevo i kretanje negativno naelektrisanih čestica udesno predstavlja dve struje istog smera.



sl. 3.

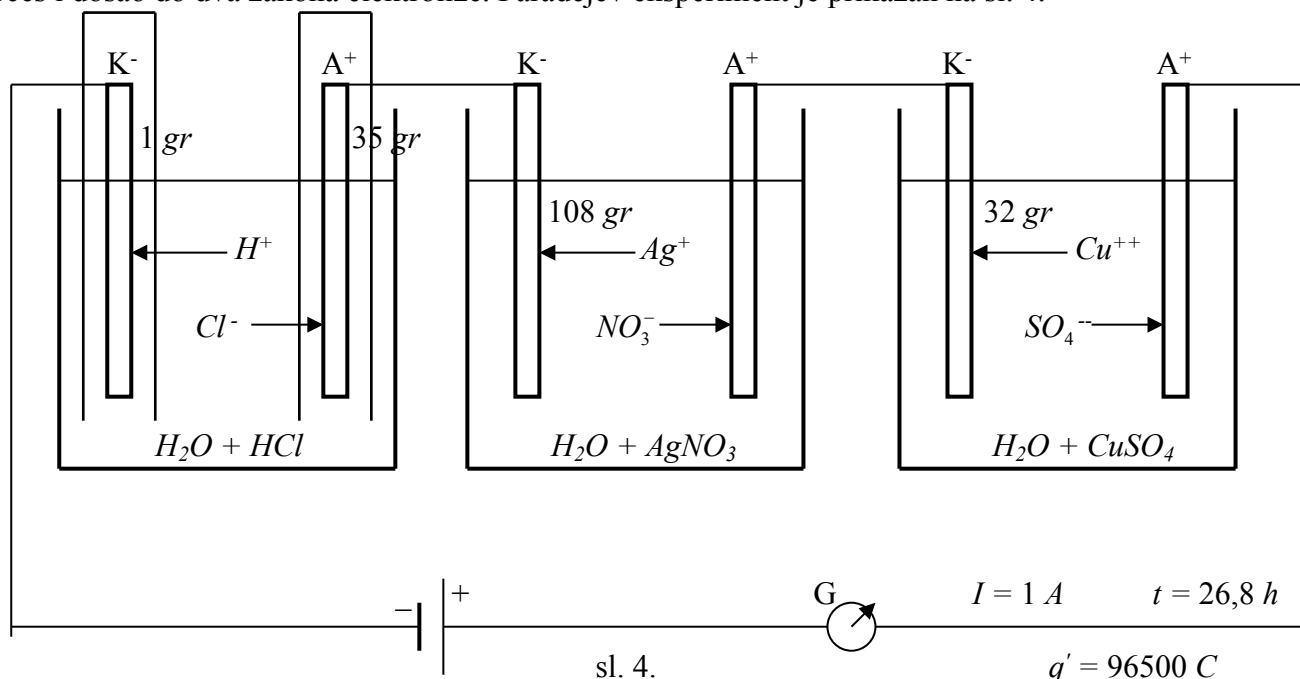
Sada je konačno moguće dati definiciju jednosmerne struje u tečnosti, tj. u elektrolitu:

Jednosmerna struja u elektrolitu predstavlja usmereno kretanje pozitivnih i negativnih jona – nastalih elektrolitičkom disocijacijom – a pod dejstvom spoljašnjeg električnog polja.

Faradejevi zakoni elektrolize

U prethodnoj lekciji smo videli da pri proticanju struje kroz elektrolit dolazi do usmerenog kretanja pozitivnih jona ka katodi, a negativnih jona ka anodi. Pritom dolazi do vezivanja ovih materijala za površinu elektroda, tj. do njihovog izdvajanja na elektrodama. Opisani proces se naziva elektroliza. Dakle, definicija elektrolize glasi: **elektroliza je izdvajanje disosovanih materijala na elektrodama pri propuštanju jednosmerne struje kroz elektrolit.**

U prvoj polovini XIX veka engleski fizičar Majkl Faradej je eksperimentalno proučavao ovaj proces i došao do dva zakona elektrolize. Faradejev eksperiment je prikazan na sl. 4.



sl. 4.

$$q' = 96500 \text{ C}$$

Faradej je propuštao struju jačine 1 A kroz prikazana tri rastvora tokom vremena od 96500 s , što približno iznosi $26,8 \text{ h}$. Pritom je kroz rastvore protekla količina elektriciteta od:

$$q = I \cdot t = 1 \text{ A} \cdot 96500 \text{ s} = 96500 \text{ C}.$$

Za to vreme na elektrodama je elektrolizom došlo do izdvajanja određenih masa disosovanih elemenata: vodonika 1 gr , hlora 35 gr i srebra 108 gr – što je atomska masa ovih elemenata. Do odstupanja je došlo kod izdvojenog bakra 32 gr – što je samo polovina njegove atomske mase, ali se vidi da su vodonik, hlor i srebro jednovalentni, dok je bakar dvovalentan.

Može se primetiti da su elektrode u prvoj posudi prekrivene epruvetama, ali to je zato što se na njima vodonik i hlor izdvajaju kao gasovi, pa je to način da se oni zadrže i izmere. Za tim nema potrebe kod katoda u drugoj i trećoj posudi jer se srebro i bakar izdvajaju na katodama u čvrstom stanju, tj. javljaju se kao ravnomerni sloj po čitavoj površini potopljenog dela elektrode.

Za H , Cl i Ag objašnjenje je da je 96500 C , kroz elektrolit, preneseno pomoću Avogadrovog broja njihovih jona ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23}$), tj. da je iz rastvora do elektroda stigao 1 mol jona ovih elemenata, a svaki je u sebi nosio po jedno elementarno naelektrisanje ($e = \pm 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$), što se može i proveriti jer je:

$$N_A \cdot e = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{mol}} \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}}.$$

Dobijena veličina od 96500 C/mol se naziva Faradejev broj i obeležava sa F .

Za bakar objašnjenje je da je 96500 C , kroz elektrolit, preneseno pomoću polovine Avogadrovog broja njegovih jona, tj. da je iz rastvora do katode stigla $\frac{1}{2} \text{ mol}$ – a jona bakra, zato što svaki jon bakra nosi po dva elementarna naelektrisanja:

$$\frac{N_A}{2} \cdot 2e = N_A \cdot e = 96500 \frac{\text{C}}{\text{mol}} = F.$$

Faradej je na ovaj način otkrio »zrnastu« strukturu naelektrisanja i bio na pragu otkrića atomske strukture materije.

Merenjima Faradej je došao do svog I zakona elektrolize:

$$m = K \cdot q'$$

m – je masa disosovanog elementa koja se izdvoji na jednoj od elektroda, dok je q' – količina elektriciteta koja pritom protekne kroz elektrolit. Smisao I Faradejevog zakona je sledeći:

Masa, elektrolizom izdvojenog materijala na jednoj od elektroda, je direktno srazmerna količini elektriciteta propuštеноj kroz taj elektrolit.

Veličina K je konstanta proporcionalnosti i njena vrednost zavisi od vrste disosovanih materijala. Naziv ove konstante je: elektrohemijski ekvivalent. I Faradejev zakon možemo upotrebiti i za definisanje elektrohemijskog ekvivalenta:

$$K = \frac{m}{q'}$$

Elektrohemijski ekvivalent datog materijala je brojno jednak masi tog materijala koja se izdvoji elektrolizom na jednoj od elektroda kada se kroz elektrolit propusti jedinična količina elektriciteta.

II Faradejev zakon je takođe posledica merenja a glasi:

$$K = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{w}$$

U ovom obrascu K – je elektrohemijski ekvivalent datog materijala, F – je Faradejev broj, A – je atomska masa tog materijala, dok je w – njegova valenca.

Spajanjem I i II Faradejevog zakona može se doći do definicije Faradejevog broja – F , za koga se može utvrditi da je univerzalna konstanta. Na osnovu jednakosti levih strana dve prethodne relacije sledi:

$$\frac{m}{q'} = \frac{1}{F} \cdot \frac{A}{w},$$

pa je:

$$F = \frac{q'}{m} \cdot \frac{A}{w}.$$

Dakle: ***Faradejev broj je brojno jednak onoj količini elektriciteta (96500 C) koju je potrebno propustiti kroz elektrolit da bi se na jednoj od elektroda elektrolizom izdvojila onolika masa disosovanog materijala kolika je njegova atomska masa podeljena sa valenom.***

Do iste ovakve definicije se moglo doći i samo razmatranjem rezultata Faradejevog eksperimenta prikazanog na sl. 4.

Jedna od zanimljivih primena elektrolize je presvlačenje jednog metala slojem drugog metala. Na primer da je katoda u srednjoj posudi na sl. 4. neki metalni prsten, tada bi elektroliza dovela do njegovog posrebrivanja.