

8. ЕЛЕКТРИЧНА СТРУЈА НИЗ ТЕЧНОСТИ- ЕЛЕКТРОЛИТИ

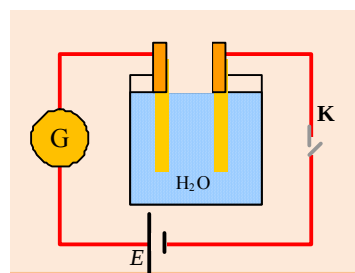
Чисти течности, со исклучок на стопените метали и соли, се многу лоши спроводници на електричната струја. Меѓутоа, растворите на киселините, базите и солите во вода, или во некои други течности, што ги сметаме за *растворувачи*, многу добро ја спроведуваат електричната струја и се нарекуваат **електролити**. Тоа го потврдува и експериментот скициран на сликата 8.1. Во сад со чиста дестилирана вода се поврзани две електроди поврзани во струјно коло. Галванометарот не регистрира течење на струја. Ако во садот се капнат неколку капки оцетна киселина или се стави малку сол, тогаш струјата ќе почне да тече. Тоа ќе го покаже инструментот.

Носители на струјата кај електролитите се позитивните и негативните јони кои се создаваат со помош на електролитната дисоцијација. За разлика од металите кај кои течењето на струја не



доведува до никакви хемиски промени на супстанциите низ кои тече струјата, кај електролитите течењето струја е проследено со транспорт на масата и со соодветни хемиски процеси. Затоа, овој вид спроводници на електричната струја се нарекуваат **спроводници од втор ред**.

Напомнуваме дека, не се сите раствори спроводници, туку само оние кај кои се создаваат јони. Така, на пример, растворот на шеќер во вода не е спроводник.



Сл. 8.1

8.1. ЕЛЕКТРОЛИТНА ДИСОЦИЈАЦИЈА

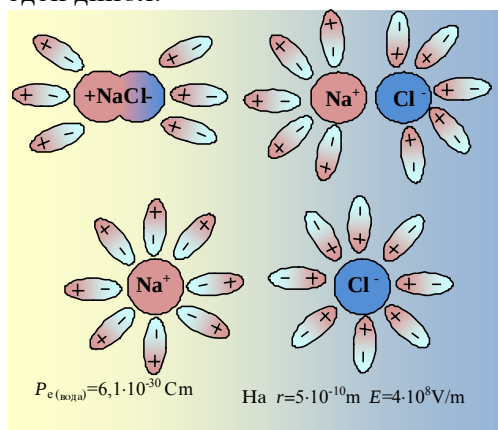
Како прво да видиме што претставува дисоцијација на молекулите и на кој начин во растворот се создаваат јоните.

На прв поглед би можело да се претпостави дека јоните во растворот се создаваат под дејство на самата струја, како што тоа е случај кај самостојното празнење на гасовите (за што ќе стане збор подоцна). Меѓутоа, ваквата претпоставка е спротивна на експериментот. Имено, се покажува дека при течењето струја низ раствор на електролит не се троши никаква дополнителна енергија за делење на молекулите на јони (актот на дисоцијацијата). Од друга страна, пак, фактот дека ниту чистиот растворувач, ниту пак чистото растворено

тело не се добри спроводници, упатува на заклучокот дека јоните во растворот на електролитот настануваат независно од електричната струја и дека распаѓањето на молекулот на растворената супстанца настанува во процесот на растворањето. Тоа го има покажано уште 1887 година Арениус (Svante Arrhenius, 1859-1927).

Според денешните сознанија, најважна улога при делењето на молекулите на јони играат растворувачите. Тоа се течности со поларани молекули, кои имаат релативно големи електрични диполни моменти. Најзначаен претставник на овие растворувачи е водата, која од сите молекули има најголем електричен диполен момент и голема диелектрична константа. Иако течностите со поларни молекули макроскопски се однесуваат како електронеутрални (поради случајната оријентација на диполите во сите можни правци), во меѓумолекуларните простори на овие материјали постојат силни микрополиња. Ако во ваков простор се најдат поларни молекули од растворената супстанција тие ќе бидат под големо влијание на овие микрополиња.

Ќе го појасниме ова со примерот на растворот на натриум хлорид. При формирање на молекулот на NaCl дошло до соединување на атомот на Na со атомот на Cl. Притоа дошло до прерасперелба, така што единствениот валентен електрон на атомот на Na преминал во електронската обвивка на атомот на Cl којшто има 7 валентни електрони и на тој начин ја пополнува целата валентна лушпа. На тој начин, натриумот станува попозитивната страна а хлорот понегативната од неутралниот молекул на NaCl. Така, всушност, молекулот претставува еден дипол.



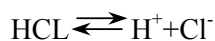
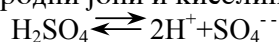
Сл. 8.2. Електролитна дисоцијација на молекул од NaCl во вода.

Секој молекул на раствореното тело е окружен со молекулите на растворувачот (диполите на водата), кои се, исто така, поларни. Тие во близината на молекулот на натриум хлоридот се поставуваат како на сликата 8.2. Притоа, диполните молекули на растворувачот дејствуваат врз молекулот на натриумхлоридот со електростатски сили и ја ослабуваат јонската врска помеѓу натриумот и хлорот. Ова ослабување на врската е толку поголемо колку што е поголем електричниот

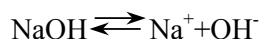
диполен момент на растворувачот, т.е. колку што е диелектричната константа на растворувачот поголема.

Молекулите се во постојано топлинско движење и тие меѓусебе се судираат. При тие судири многу лесно може да дојде до кинење на јонската врска и да настане **електролитна дисоцијација**. На сликата 8.2 се дадени чекорите од овој процес на распаѓање на молекулот на натриумхлоридот којшто е растворен во водата, чијшто диполен момент има голема вредност. Кога ќе дојде до целосно компензирање на силата на врската (сликата 8.2 најдолу) молекулите од растворената супстанца може да се распадат на два или повеќе јони, зависно од хемиската природа и од начинот на формирањето на молекулите.

За сите киселини е карактеристично тоа што во воден раствор создаваат позитивни водородни јони и киселински остаток:



Кај базите, пак, при електролитната дисоцијација се добиваат негативен јон на ОН-групата. Така на пример:



Паралелно со процесот на електролитната дисоцијација се одвива и процесот на рекомбинација, т.е. повторно спојување на дисоцираните јони во молекули на раствореното тело. На дадена температура на растворот доаѓа до воспоставување на динамичка рамнотежа, при што бројот на распаднати молекули станува еднаков на бројот рекомбинираните. За да го одразат тој факт на еднаков број на распаѓања и рекомбинирања, релациите погоре се прикажани со стрелки во двете насоки.

Да ја означиме концентрацијата на молекулите на растворената супстанција со n_0 , и нека $\frac{dn}{d\tau}$ е бројот на молекулите на растворената супстанција во елементарниот волумен ($d\tau$). Бројот на дисоцираните молекули во единица волумен на растворот е

$$\alpha n_0,$$

каде што α е **коефициент на дисоцијација** којшто покажува кој дел од вкупните молекули на растворената супстанција е дисоциран. Тогаш

$$(1-\alpha)n_0$$

е бројот на недисоцираните молекули во 1 m^3 .

Коефициентот α зависи од концентрацијата. Општиот облик на таа зависност може да се најде на следниов начин. Бројот на настани на дисоцијација во 1 s во 1 m^3 е толку поголем, колку што има повеќе недисоцирани молекули, па тогаш бројот на актите на дисоцијација ќе биде

$$A(1-\alpha)n_0.$$

Овде A е коефициент којшто зависи од природата на електролитот и од неговата температура.

Од друга страна, бројот на настани (акти) на рекомбинација во една секунда во 1 m^3 од електролитот е едновременно пропорционален и на бројот на позитивните јони αn_0 и на негативните јони αn_0 . Тоа значи дека брзината со која се губат јоните како резултат на рекомбинација е пропорционален со $(\alpha n_0)^2$, т.е.

$$B(\alpha n_0)^2.$$

И овде B е некој коефициент.

Во состојба на термодинамичка рамнотежа бројот на дисоцираните станува еднаков на бројот на рекомбираните, па следува дека:

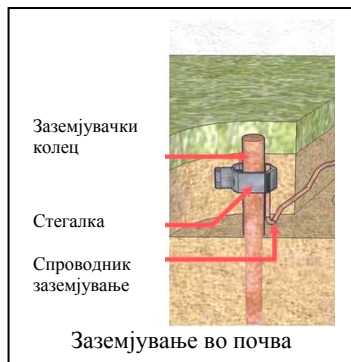
$$A(1-\alpha)n_0 = B(\alpha n_0)^2.$$

Оттука

$$\frac{\alpha^2}{1-\alpha} = \frac{A}{B} \frac{1}{n_0}. \quad (8.1)$$

Овој закон во 1888 го дал германскиот физикохемичар Вилхелм Оствалд (Wilhelm Ostwald, 1853-1932). Од него се гледа дека коефициентот на електролитната дисоцијација (α) зависи од концентрацијата на растворената супстанција n_0 . Од релацијата може да се заклучи дека при помала концентрација на растворената супстанца, степенот на дисоцијацијата е поголем.

Кога во електролитот ќе се внесат електроди, поврзани со извор на ЕМС, настанува движење на јоните и тоа, негативните се движат кон позитивната електрода, што ја нарекуваме анода, па се наречени **анјони**, додека позитивните се движат кон негативната електрода (катодата) па се наречени **катјони**.



Инаку, и самото земјино тло е спроводник. Имено, во земјиното тло има вода (особено кога е влажно) во која има растворени различни супстанции, па затоа земјата е електричен спроводник. *Заземјувањето* на инсталациите или помоќните апарати, во практиката се прави на тој начин што објектот или уредот со помош на заземјениот заштитен спровод-

ник се поврзува со метална шипка (колец), закопана длабоко во земјата, кадешто е влажноста поголема. Стегалката служи за да направи контакт помеѓу колецот и спроводната жица што оди во инсталацијата.

8.2. ОМОВ ЗАКОН ЗА ЕЛЕКТРОЛИТИ

Нека во еден електролитот се постават две електроди поврзани во струјно коло, т.е. едната електрода се поврзе со позитивниот пол од изворот на ЕМС, а другата со негативниот. Ако помеѓу електродите постои потенцијална разлика, тогаш во електролитот меѓу електродите постои електрично поле кое дејствува на разноимените јони и ги придвижува кон електродите, па потекува струја. Ако брзината на позитивните јони ја означиме со v_+ , а брзината на негативните со v_- , тогаш според релацијата (5.7), за густината на струјата се добива:

$$\vec{j} = Q_+ N_{0+} \vec{v}_+ + Q_- N_{0-} \vec{v}_- \quad (8.2)$$

Овде со Q_+ и Q_- се означуваат соодветните полнежи на позитивните и негативните јони, а со N_{0+} и N_{0-} нивните концентрации. (Во ова поглавје со N ќе го означуваме бројот на јони, со N_0 нивна концентрација, додека со n бројот на молекули на растворената супстанција, а со n_0 концентрацијата на растворената супстанца).

Од законот за запазување на полнежите следува дека бројот на негативните и позитивните јони е еднаков и пропорционален со бројот на дисоцираните молекули (N_{0j}), т.е. со концентрацијата на растворената супстанца (n_0):

$$Q_+ N_{0+} = Q_- N_{0-} = N_{0j} Q = \alpha \cdot n_0 \cdot Q \quad (8.3)$$

Коефициентот на електролитната дисоцијација α покажува кој дел од вкупниот број растворени молекули е претворен во јони и е даден со односот на концентрациите на јоните (N_{0j}) и на растворената супстанца (n_0):

$$\alpha = \frac{N}{n} = \frac{N_{0j}}{n_0} \quad (8.4)$$

Според тоа, за густината на струјата може да се запише:

$$j = Q N_{0j} (v_+ + v_-) \quad (8.5)$$

Со оглед на тоа што јоните не се “голи”, туку се опкружени со молекулите на растворувачот (види слика 8.2 долу), тие може да се апроксимираат со сфери, кои се движат во електрично поле $\vec{E}$. Големината на силата со која електростатското поле дејствува врз јоните, ќе ја означиме со F_e , и е дадена со:

$$F_e = QE \quad (8.6)$$

При движењето во течната средина на овие јони, дејствува и отпорот на средината, искажан со Стоксовиот закон:

$$F_{St} = 6\pi\eta r v \quad (8.7)$$

Овде η е коефициент на вискозноста на течноста, r - радиус на сферата, а v брзина на движењето на сферната честица. Јонот заедно со молекулите на растворувачот се нарекува **солват**. Кога солватот се движи рамномерно тоа значи дека електростатската и Стоксовата сила се урамнотежени, па:

$$QE = 6\pi\eta rv \quad (8.8)$$

Оттука следува дека брзината на солватот е

$$v = \frac{QE}{6\pi\eta r} \quad (8.9)$$

Подвижноста на јонот (u) е дефинирана како однос помеѓу брзината на јонот и јачината на електричното поле што му ја соопштува таа брзина, т.е.:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{Q}{6\pi\eta r} \quad (8.10)$$

Оттука следува дека за густината на струјата може да се напише:

$$j = QN_{0j}(u_+ + u_-)E = \sigma E \quad (8.11)$$

Во оваа релација σ е **специфична електрична спроводливост на електролитот**, а законот се вика **Омов закон за електролити**. Овој закон се потврдува и експериментално.

Специфичната електрична спроводливост на електролитот според досега реченото е:

$$\sigma = QN_{0j}(u_+ + u_-) = \frac{\alpha \cdot Q^2 n_0}{6\pi\eta} \left[\frac{1}{r_+} + \frac{1}{r_-} \right], \quad (8.12)$$

каде што r_+ и r_- се радиусите на позитивниот и негативниот јон (всушност радиуси на солватите).

Спроводливоста на електролитите е многу помала од електричната спроводливост на металите. Најголема спроводливост кај електролитите имаат киселините, поради тоа што радиусот на водородните солвати е 5 до 10 пати помал од радиусот на другите солвати.

Во табелава подолу се дадени вредностите на подвижностите на јоните во водени раствори во $\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ на температура од 18°C .

Табела 8.1

Катјон	$u_+ [\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$	анјон	$u_- [\text{m}^2/(\text{V}\cdot\text{s})]$
H^+	$0,326 \cdot 10^{-6}$	OH^-	$0,18 \cdot 10^{-6}$
K^+	$0,067 \cdot 10^{-6}$	F^-	$0,049 \cdot 10^{-6}$
Ag^+	$0,056 \cdot 10^{-6}$	Cl^-	$0,068 \cdot 10^{-6}$
NH_4^+	$0,067 \cdot 10^{-6}$	Br^-	$0,071 \cdot 10^{-6}$
Na^+	$0,045 \cdot 10^{-6}$	NO_3^-	$0,064 \cdot 10^{-6}$

Спроводливоста на електролитите брзо се зголемува со порастот на температурата. За тоа постојат две причини: прво со порастот на температурата расте степенот на електроли-

тичната дисоцијација и, второ, со порастот на температурата опаѓа вискозноста на течниот електролит. Во прилог на ова говори примерот со стаклото, кое може да се смета за преладен електролит. Потсетете се дека во поглавјето 5.3.3 експериментално покажавме дека стаклото при високи температури може да стане спроводник, па светилката во коло во кое постои стаклена прачка на високи температури да засвети.

ПРАШАЊА И ПРОБЛЕМИ

1. Зошто во близина на чаша со раствор на готварска сол не постои електрично поле и растворот ни се покажува ненаелектризиран, иако во него постојат јони кои се наелектризирани?

2. Зошто е многу поопасно да се допираат електричните водови со мокри раце отколку со суви?

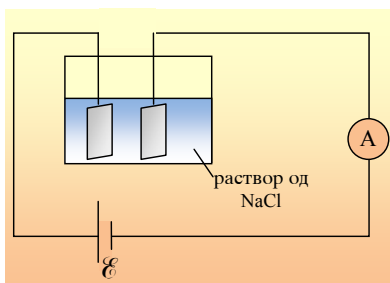
3. Зошто при заземјувањето е нужно прачката што се закопува во земја да се закопува во слој на влажна почва, а не е добро тоа да биде сув песок, на пример?

4. Во струјно коло е вклучена ќелија со раствор од некој електонит (види ја сликата *a*).

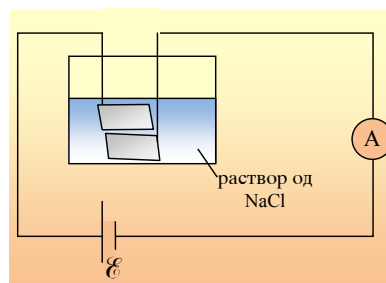
5.

Ќе се промени ли јачината на струјата (и како) ако:

- двете електроди ги оддалечиме;
- површината на едната од електродите ја потопиме во вода до пола;
- ако електродите ги поставиме во хоризонтална положба (слика *б*);
- ако ги приближиме електродите?



Сл. а



Сл. б

Пример задачи

5. Коефициент на дисоцијација на раствор од сребрен нитрат со концентрација $c=30 \text{ kg/m}^3$ е $\alpha=45\%$. Да се најде специфичната електроспроводност на тој раствор при 18°C . За подвижноста на јоните да се земат вредностите од табелата 8.1.

Решение

Според (8.12), спровосливоста е $\sigma = QN_{0j}(u_+ + u_-)$. Земајќи предвид дека

$\frac{c}{\mu} = \frac{n_0}{N_A}$, каде што μ е моларната маса на AgNO_3 , N_A е Авогадров број, а c е

масата на 1 m^3 раствор, тогаш за концентрацијата на јоните се добива

$N_{0j} = \alpha n_0 = \frac{\alpha \cdot c \cdot N_A}{\mu}$. Со замена во релацијата за спроводливоста се

добива:

$$\sigma = \frac{Qc\alpha N_A}{\mu}(u_+ + u_-) = \frac{1,6 \cdot 10^{-19} \cdot 30 \cdot 0,45 \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{102 \cdot 10^{-3}} (0,056 + 0,064) \cdot 10^{-6} \text{ 1/}\Omega\text{m} = 1,53 (\Omega\text{m})^{-1}$$

$$\sigma = 1,53 \text{ S/m}$$

6. Чиста дестилирана вода на температура од 18°C има специфична електроспроводливост $\sigma = 3,8 \cdot 10^{-2} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$. Сметајќи дека електроспроводливоста на водата се должи на дисоцијација на H^+ и OH^- јони, најдете го степенот на дисоцијацијата на водата на таа температура.

Решение

Според 8.12: $\sigma = QN_{0j}(u_+ + u_-)$, а $N_{0j} = \alpha n_0$, каде што n_0 е вкупен број јони (како слободни така и врзани во единица волумен на вода. Во 1 m^3 вода има

1000 kg . Бројот на молекули ν е $\nu = \frac{d}{\mu} = \frac{10^8 \text{ mol}}{18 \text{ m}^3}$. Тогаш

$n_0 = N_A \nu = 6,023 \cdot 10^{23} \frac{10^8}{18 \text{ m}^3}$. Со внесување на :

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}; \quad u_{\text{H}^+} = 0,326 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}; \quad u_{\text{OH}^-} = 0,18 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{V} \cdot \text{s}}$$

$$\sigma = \alpha n_0 e (u_{\text{H}^+} + u_{\text{OH}^-}).$$

Оттука

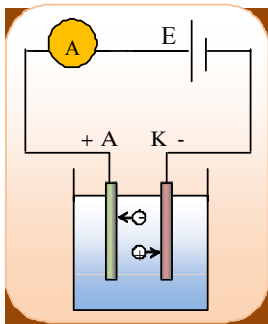
$$\alpha = \frac{\sigma}{n_0 e (u_{\text{H}^+} + u_{\text{OH}^-})} = 1,4 \cdot 10^{-9}.$$

Волку малиот степен на дисоцијација на водата кажува дека водата не може да се смета за спроводник на електричната струја.

8.3. ЕЛЕКТРОЛИЗА

Појавата електролиза била откриена од Хамфри Дејви (Humphry Davy, 1778-1829) во 1808 година, а нејзините основни закони биле формулирани од Мајкл Фарадеј (Michael Faraday, 1791-1864). Појавата претставува севкупност на електрохемиски процеси кои настануваат на електродите потопени во електролит кога низ него тече струја.

Како што веќе објаснивме, ако во електролит се постават две метални или јаглени електроди и истите се вклучаат за извор на ЕМС, во електролитот помеѓу електродите ќе се создаде електрично поле и ќе дојде до насочено движење на јоните (Сл. 8.3).

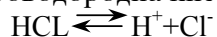


Кога јонот ќе пристигне до спротивно наелектризираната електрода, доаѓа до негова неутрализација. Притоа, позитивните јони ги добиваат од катодата електрони што им недостасуваат за да станат електронеутрални. Тоа значи дека во надворешниот дел од струјното коло, во кој е вклучен извор, од анодата постојано истекуваат а во катодата дотекнуваат електрони. Притоа, јонската струја низ електролитот и електронската во надворешното коло имаат иста големина.

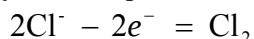
Поради транспотрот на јоните и пропратните хемиски реакции, во општ случај доаѓа до промени, не само во електролитот туку и на електродите. Во зависност од хемиската природа на електролитот и електродите, јоните што стигнуваат на електродите и таму се неутрализираат, се таложат на електродите, или таму стапуваат во хемиски реакции со електродите или со електролитот. Хемиските реакции во кои стапуваат неутрализираните јони се викаат **секундарни реакции**. Продуктите на овие реакции, или се таложат на електродите, или поминуваат во растворот. За да го илустрираме ова ќе дадеме неколку примери:

Пример 1

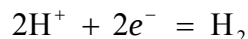
Нека имаме раствор на хлороводородна киселина HCl. Таа дисоцира на :



По доаѓањето на хлорот до анодата, тој оддава еден електрон, па така таму се создава молекул на хлор:



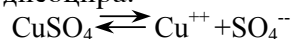
Јоните на водородот стасувајќи на катодата земаат од неа електрон, па на сличен начин секои два атома создаваат молекул на водород:



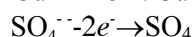
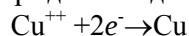
Како резултат на електролизата, на секоја од електродите се издвојува хлор и водород и притоа не доаѓа до никакви секундарни хемиски реакции.

Пример 2

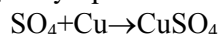
Даден е воден раствор на бакарен сулфат, при што електродите се бакарни. Бакарсулфатот дисоцира:



Јоните на бакарот одат на катодата, а јоните на SO_4^{--} на анодата. По неутрализацијата на електродите се добива:

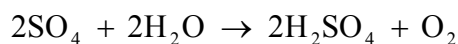
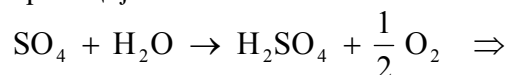


Но, електролизата на бакарниот сулфат не е завршена. Неутралните атоми на бакарот се таложат на катодата. Меѓутоа, неутрализираните јони на радикалот SO_4 , кои се хемиски многу активни и не можат да опстанат во слободна состојба, стапуваат во хемиска реакција со анодата, па се создава бакаден сулфат:



Како резултат на тоа, концентрацијата на бакраниот сулфат останува константна, а целиот процес на електролизата, вклучувајќи ја и секундарната реакција, се сведува на пренесување на бакарот од анодата на катодата. Всушност, бакарот од анодата прво оди во електролитот како бакарен сулфат, а потоа се таложува на катодата.

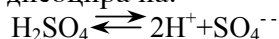
Ако наместо од бакар се употребат електроди од некој друг метал, на пример платина или јаглен, кои се хемиски доста постабилни и не влегуваат лесно во хемиска реакција, тогаш неутрализираните радикали SO_4 стапуваат во хемиска реакција со водата (растворувачот) па настанува следнава реакција:



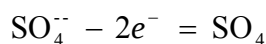
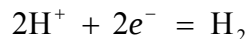
Значи крајниот продукт на електролизата и секундарната реакција ќе биде различен отколку во претходниот случај.

Пример 3

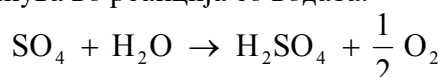
Ќе замислиме електролиза на воден раствор на сулфурна киселина за којашто веќе знаеме дека дисоцира на:



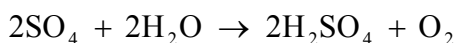
По неутрализацијата на јоните на електродите според релациите:



водородот се издвојува на катодата во вид на гас, додека радикалот SO_4 стапува во реакција со водата:



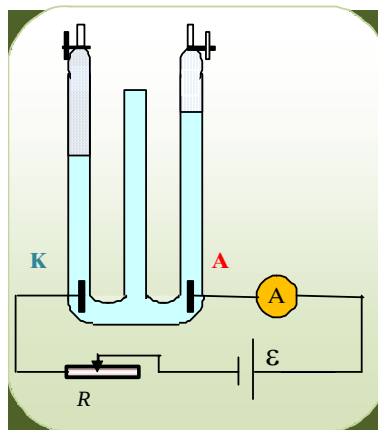
или



По секундарната реакција на анодата се издвојува кислородот, а количината на сулфурната киселина во растворот останува константна. Процесот е познат како **електролиза на вода**.

Таа обично се прави во Хофмановиот апарат (слика 8.4), кој овозможува да се види односот на волумените на водородот и кислородот. Тој волуменски однос (2:1) може да се види во цевките над соодветните електроди. Овие цевки обично се изградуирани во волуменски единици. Дека навистина станува збор за тие гасови, може да се покаже на тој начин што водородот гори, а кислородот го поддржува горењето.

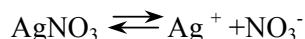
Инаку опишаната реакција се користи за индустриско добивање на водород и кислород.



Сл.8.4. Хофманов апарат за електролиза на вода.

Пример 4

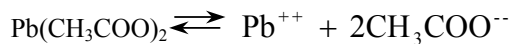
Како последен пример ќе го земеме водениот раствор на сребрен нитрат во кој има потопено сребрени електроди. AgNO_3 дисоцира на следниов начин:



По неутрализацијата на јоните, среброт се таложи на катодата, а радикалот NO_3 стапува во реакција со анодата, повторно создавајќи AgNO_3 , кој се раствора во водата. Резултатот на реакциите е всушност преносот на среброт од анодата на катодата при што концентрацијата на сребрениот нитрат не се менува. Оваа реакција е од посебна историска важност бидејќи своевремено со помош на оваа реакција била дефинирана единицата за електрична струја, амперот.

Демонстрација

Многу брза демонстрација на појавата електролиза се прави на следниот начин. Демонстрацијата се прави со раствор на оловен ацетат ($\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$), којшто дисоцира на следниов начин:



Треба да се напомниме дека при правењето на растворот на оваа сол, во растворот се капнува малку оцетна киселина, за да се избистри растворот.

Ќе опишеме како демонстрацијата се прави во проекција, за широк аудиториум. Се разбира дека е можно опитот да се прави и без видеоскоп (проектор).

Во Петриев сад (плиток стаклен сад) се става растворот на оловен ацетат. Двете оловни електроди се поврзуваат во струјно коло така што, електродата што се наоѓа во средината на садот (К), да е негативна (види ја сл. 8.5).

Изворот дава прав напон од околу 10 V.

Кога ќе се вклучи струјата со помош на прекинувачот Р, електролизата многу брзо се случува, при што се набљудува растење на разгранета црна структура на катодата.

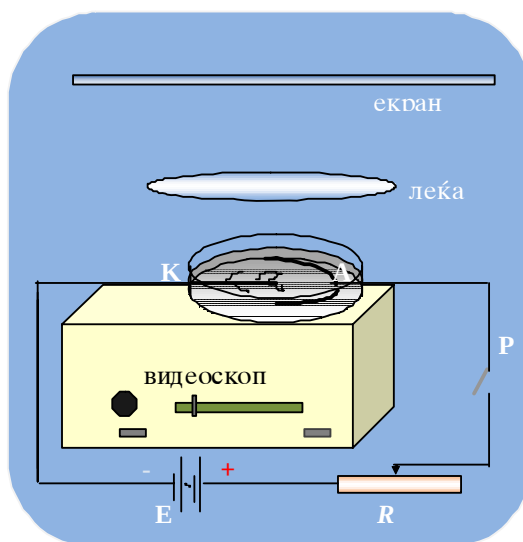
Имено, оловните јони по неутрализацијата на катодата, брзо се таложат создавајќи фрактали во форма на “оловно стебло”. Ацетатните јони, CH_3COO^- , откако ќе се неутрализираат реагираат со оловната анода, при што повторно се создава оловен ацетат $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$.

Внимание! Оловниот ацетат е многу отровен! После експериментирањето, рацете задолжително треба добро да се измијат!

Ако шалата се постави врз видеоскопот, целиот аудиториум, на сидот, или на таванот, го гледа растењето на “оловното разгрането стебло”.

Овој експеримент, наместо со оловен ацетат, може да се направи и со раствор на оловен нитрат ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$).

Внимание! И оловниот нитрат е отров!



Сл. 8.5. Оловни гранки растат на катодата.

8.3.1. Фарадееви закони за електролиза

Од голем интерес е да се изучи од што зависи масата што ќе се наталожи на едната електродата при електролизата.

Познато е дека јон е честичка што настанала од неутрален атом, молекул или група атоми, на кој му недостига или има вишок електрони. Ако валентноста на еден елемент е z , тогаш јонот носи полнеж ze , каде што e е елементарен електричен полнеж. Значи полнежот на еден јон е $Q_j = ze$.

Бројот на јоните N што се неутрализирале и се наталожиле на електродата може да се добие од вкупниот полнеж што поминал низ електролитот Q , поделен со полнежот на еден јон:

$$N = \frac{Q}{Q_j} = \frac{Q}{e \cdot z} \quad (8.13)$$

Масата на јонот може да се смета за еднаква со масата на атомот m_0 , а се добива од односот помеѓу атомската маса A (или моларната маса μ) и Авогадровиот број N_A , т.е. масата на еден мол супстанција поделена со бројот на атоми во еден мол:

$$m_0 = \frac{A}{N_A} \quad (8.14)$$

Во тој случај, за наталожената маса на електродата (m) се добива како производ од бројот на наталожените атоми со нивната маса:

$$m = m_0 N = \frac{A}{N_A} \cdot \frac{Q}{ze} \quad (8.15)$$

Q може да се определи од јачината на струја I и од времето на течењето ($Q=It$), па следува дека,

$$m = m_0 N = \frac{A}{N_A} \cdot \frac{I \cdot t}{ze} \quad (8.16)$$

Оваа релација ги содржи во себе двата закона кои ги формулирал Мајкл Фарадеј во 1832 година, врз база на низа експерименти. Двата закона во негова чест се наречени Фарадееви закони за електролизата.

Првиот Фарадеев закон гласи: **масата наталожена на електродата при електролиза е пропорционална на количеството електричество што помнува низ електролитот:**

$$m = kQ = kIt, \quad (8.17)$$

каде што k е **електрохемискиот еквивалент** на даден елемент, кој кажува колкува е масата што ќе се одвои од дадена супстанција при течење на струја со јачина од еден ампер за време од една секунда. Се разбира ако струјата е еднонасочна, но големината ѝ се менува со текот на времето, тогаш за величината Q треба да се земе:

$$Q = \int_0^t Idt \quad (8.18)$$

Вториот Фарадеев закон гласи: **електрохемискиот еквивалент (k) е пропорционален со хемискиот еквивалент (A/z), т.е.**

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{z} \quad (8.19)$$

при што A е атомска маса на елементот, z -негова валентност, а $\frac{A}{z}$ се нарекува **хемиски еквивалент** кој претставува однос помеѓу атомската маса и неговата валентност.

Константа на пропорционалност е реципрочна вредност на бројот F , наречен **Фарадеева константа**

$$F = N_A \cdot e = 9,648455 \cdot 10^4 \text{ C/mol}.$$

Фарадеева констанцијата покажува колкаво количество електрическо притока да помине за да се издвои еден мол од едновалентна супстанција. Всушност, ако во (8.16) се стави $z=1$, и $m=A$ (еден мол од супстанца од едновалентни атоми) се добива $Q=F$. Значи, за издвојување на супстанција со валентност z , низ електролитот треба да помине полнеж $Q=zF$.

Ако експериментално (преку електролиза) се определи Фарадеева константа F а Авогадровиот број N_A , тогаш може да се пресмета полнежот на едновалентен јон кој е еднаков на елементарниот електричен полнеж e :

$$e = \frac{F}{N_A}. \quad (8.20)$$

Фарадееви закони за електролиза одиграле огромна улога во историјата на физиката во врска со дискретните вредности на количеството електричество.

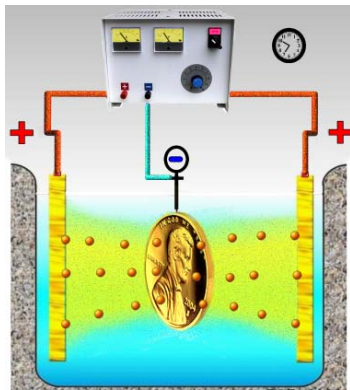
Анализирајќи ги овие закони, Хелмхолц (Helmholtz Herman L. Ferdinand, 1821-1894) уште во 1880 година за прв пат ја пласирал идејата за постоење на елементарен електричен полнеж.

8.3.2. Примена на електролизата

Електролизата наоѓа голема практична примена. Ќе укажеме на некои поважни примени.

1. **Галванопластика.** Електролизата се користи за изработка на метални отпечатоци на релјефни модели. Моделот се прави од восок, парфин или некоја друга слична материја. Неговата површина се прекрива со графитен прав, за да се направи спроводлив и да послужи

како катода. Потоа моделот се внесува во електролитичка када, која што содржи раствор на сол на металот којшто треба да се нанесе врз моделот. Бидејќи доаѓа до таложување на металот на хемиски неактивна катода со помош на процесот електролиза на моделот може да се нанесат произволно дебели слоеви. На овој начин се прават топографски клишеа, бесшавни цевки, како и други метални предмети со сложена форма.



Галваностегија –позлатување.

2. **Галваностегија.** Галваностегија е постапка со која на површина на метални предмети се нанесува тенок слој на друг метал со помош на електролиза, заради декорација (позлатување, посребрување) или заради нанесување на антикорозивен слој (хромирање, никлување и сл).

3. **Пречистување метали.**

Електролизата има голема улога во техниката на пречистување (рафинирање) на металите. Металот што треба да се пречисти се излева во вид на плоча,

која се поставува како анода во електролит-раствор на сол на истиот метал. При правилен избор на напонот помеѓу катодата и анодата, металот поминува од анодата во електролитот, а оттаму потоа се таложат на катодата. Присутните примеси се таложат на дното на електролитната када. Во примерот број 2 од поглавјето 8.3, беше објаснет токму таквиот процес на електролиза.

4. **Електрометалургија.** Во современата металургија многу метали се добиваат со помош на електролиза на нивна сол во растопена состојба. Така се добива алуминиумот, натриумот, манганот, берилиумот и др.

5. **Електролитички кондензатори.** Тоа се, како што веќе беше спомнато кондензатори со многу голем капацитет и имаат голема примена во електротехниката. Слаба страна им е релативно нискиот работен напон и условот што поларитетот на приклучениот напон мора да биде во согласност со приклучените клеми (облоги). Електролитички кондензатор се состои од две алуминиумски фолии, кои служат како електроди и електролит кој е смеса од борна киселина (H_3BO_3) и раствор на амонијак (NH_3). Кај т. н. “сува” варијанта на електролитичен кондензатор, електролитот се изработува во вид на густа паста со кој се премачкува хартиена фолија која се става помеѓу електродите. Кога електродите ќе се вклучат на електричен напон, анодата поради електролизата се прекрива со тенок слој алуминиум оксид, кој е многу добар изолатор и струјата меѓу електродите се прекинува. Така се

формира кондензатор, на кој едната електрода е алуминиумска, прекриена со алуминиум оксидот, а другата електрода е електролитот. Тенкиот слој на оксидот, кој игра улога на изолатор помеѓу облогите се одржува и со текот на користењето. Другата електрода служи само како контакт на кондензаторот за истиот да може да се вклучи во електрична шема. Многу е важно електродата која е прекриена со оксидот да се приклучува на повисок потенцијал. Во спротивност, слојот алуминиум оксид се разорува, низ кондензаторот протекува многу јака струја која го разорува.

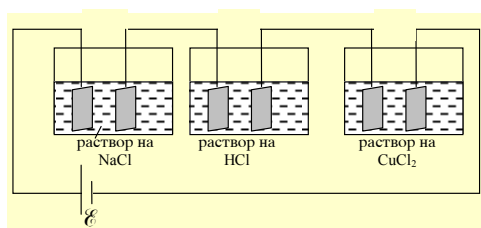
6. **Електрични акумулатори.** Електролизата се користи и за полнење на оловните на акумулаторите, за што ќе зборуваме нешто подоцна пошироко.

ПРАШАЊА И ПРОБЛЕМИ

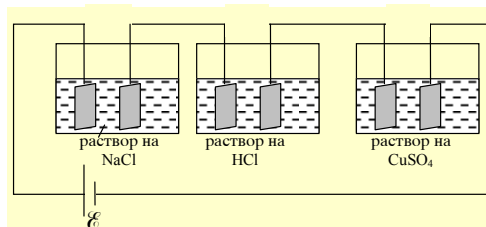
1. Струја тече низ четири ќелии со раствор од бакарен сулфат. Втората ќелија има два пати поголема должина од првата, кај третата, електродите имаат плошина два пати помала од плоштините на електродите на првата ќелија, а во четвртата ќелија растворот е заситен. На катодата на првата ќелија за некое време се издвоиле 2 g бакар. Колку бакар ќе се издвои на втората, третата и четвртата ќелија, ако сите овие ќелии се поврзани во серија една со друга и зошто?

2. Каде ќе се издвои повеќе бакар ако две ќелии се поврзат паралелно со ист извор на напон, а плоштината на електродите на првата ќелија е двојно поголема од плоштината на електродите на втората?

3. Што ќе се издвојува на електродите од дадените ќелии при течење на струја низ нив (слика а)



Сл. б



Сл. а

4. Дали ќе се издвојуваат еднакви количества хлор при течење на струја на различните раствори од сликата б.

5. Ако ќелиите од сликата б ги поврземе на ист извор, но сега паралелно, дали ќе биде ист одговорот како во случајот на сериското поврзување?

Пример задачи

6. При поникнување на плочка нејзината површина се прекрива со слој на никел со дебелина $h=0,05$ mm. Ако никлувањето траело 2,5 часа, определете ја густината на струјата. (Густината на никелот е $\rho=8800$ kg.m⁻³, $A=28$ g/mol).

Решение

Густината на струјата е :

$$j = \frac{I}{A_0} \quad (1)$$

при што овде со A_0 ја означуваме плоштината на плочата за да не се меша со атомската маса A .

Бидејќи:

$$m = m_0 N = \frac{A}{N_A} \cdot \frac{I \cdot t}{ze} \quad (2)$$

каде што масата m е:

$$m = \rho h A_0 \quad (3)$$

од равенките (2) и (3) следува:

$$\rho h A_0 = \frac{1}{F} \frac{A}{z} I t \quad ; \quad \Rightarrow \quad I = \frac{\rho h A_0 F z}{A t} \Rightarrow j = \frac{\rho h F z}{A t} = 168 \frac{A}{m^2}$$

6. Каква струја треба да се пропушти низ закиселена вода во текот на $t=30$ min за да оддели волумен од $V_0=2,73$ l праскав гас при температура од $T=294$ K и притисок $p=1,02 \cdot 10^5$ Pa?

Решение:

Праскав гас е смеса од кислород и водород. Затоа општиот притисок (според Далтоновиот закон) е еднаков на сумата од парцијалните притисоци на овие два гаса p_1 и p_2 . Притисоците p_1 и p_2 ќе ги добиеме преку Клапејроновата равенка:

$$p_1 V_0 = \frac{m_1}{\mu_1} R T \quad \text{и} \quad p_2 V_0 = \frac{m_2}{\mu_2} R T$$

$$p = p_1 + p_2$$

Според Фарадеевиот закон за електролиза ќе биде:

$$m_1 = k_1 I t \quad m_2 = k_2 I t$$
$$k_1 = \frac{1}{F} \frac{\mu_1}{z_1} ; \quad k_2 = \frac{1}{F} \frac{\mu_2}{z_2}$$

па за p се добива: $p = \frac{RT}{V_0 F} \left[\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} \right] I t$, а оттука за јачината на струјата се добива

$$I = \frac{pV_0 F}{RTt \left[\frac{1}{z_1} + \frac{1}{z_2} \right]} = 4,17 \text{ A.}$$

8.4. ЕЛЕКТРОХЕМИСКИ ПОТЕНЦИЈАЛ

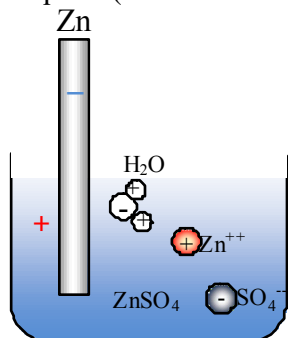
Кога некоја метална електрода ќе се потопи во електролит, помеѓу електродата и растворот се создава потенцијална разлика којашто зависи како од природата на металот и електролитот, така и од концентрацијата на јоните во електролитот, но и од неговата температура. Потенцијалот на електродата што тука се јавува во однос на електролитот во кој е потопена се вика **електрохемиски потенцијал**.

Дали може овој потенцијал да се регистрира?

За да го детектираме, во електролитот треба да се донесе друга електрода па преку неа да се оствари контакот со електролитот. Меѓутоа, ако оваа електрода е од ист материјал како и првата, и ако концентрацијата на електролитот е хомогена, тогаш и општите хемиски и електрични услови околу двете електроди се идентични и симетрични, па нема да се открие никаква потенцијална разлика помеѓу електродите. Но, ако другата електрода е од различен материјал, тогаш помеѓу електродите ќе се јави потенцијална разлика којашто е, всушност, еднаква на разликата на електрохемиските потенцијали на двете електроди во однос на дадениот електролит. Тоа значи дека и во овој случај не може да се регистрира електрохемскиот потенцијал на металот во растворот.

Зошто се јавува електрохемскиот потенцијал?

Појавата на електрохемскиот потенцијал била објаснета 1889 година од Нернст (Walther Hermann Nernst, 1864-1941) германски физикохемичар.



Сл.8.6

Да претпоставиме дека имаме метал поставен во воден раствор на сопствена сол, на пример цинк во воден раствор на цинксулфат (Сл.8.6). Молекулите на водата со својот голем диполен момент дејствуваат врз јоните на кристалната решетка на кристалот на електродата и тежнеат да го отцепат од кристалната решетка. Така, јоните на цинкот непрекинато поминуваат од електродата во електролитот, при што, откако ќе се отцепат од кристалната

решетка, овие јони по ништо не се разликуваат од јоните на цинкот настанати со електролитичната дисоцијација на ZnSO_4 во растворот.

Паралелно со овој процес на растворање на цинкот во растворот, настанува и спротивен процес. Имено, јоните на цинкот од растворот учествувајќи во топлинско движење се сретнуваат со цинковата електрода и на неа можат да се наталожат, вградувајќи се во нејзината кристална решетка. Во првиот момент по потопувањето на електродата во растворот, потоците од јоните што се движат од, и доаѓаат кон електродата, општо земено, не се еднакви. Но, по извесен период настанува динамичка рамнотежа. Имено, процесот на напуштањето на јони од металот во електролитот настанува под дејство на т.н. **притисок на електролитно растворање** (p_r) којшто прави цинканата електрода да се наелектризира понегативно во однос на растворот. Потенцијалната разлика меѓу електродата и растворот е всушност двослој со дебелина од редот големина 10^{-4} μm , во кој се создава електрично поле, кое се спротиставува на натамошно преминување на јоните на цинк од електродата во растворот.

Процесот, пак, на премин на јоните од растворот станува под влијание на т.н. осмотски притисок (p_{os}). При некој одреден потенцијал двата потоци на јони се изедначуваат и притоа настанува динамичка рамнотежа. Тој рамнотежен потенцијал претставува електрохемиски потенцијал на металот (во конкретниот случај на цинкот). Ако за дадениот метал важи дека $p_r > p_{os}$, тој се електризира негативно, но постојат и такви метали кај кои е $p_r < p_{os}$, па надвладува таложењето на позитивните јони врз електродата. Таквите метали во растворот на нивната сол се електризираат позитивно. Такви метали се: злато, платина, живата, бакарот и некои други.

Електрохемиски потенцијал зависи од природата на металот, концентрацијата на електролитот и од температурата. Притоа, од значење е концентрацијата само на јоните на металот во растворот, бидејќи присуството на другите јони не игра никаква улога во процесот на создавање на електрохемиски потенцијал. На пример, цинкот потопен еднаш во раствор на цинксулфат, а потоа во раствор на цинкхлорид, ако им се концентрациите на цинковите јони еднакви, покажува ист електрохемиски потенцијал.

За да може да се споредуваат електрохемиските потенцијали на различни метали, споредувањето се прави во т.н. *нормална конценџирација*, т.е. кога растворот содржи килограм еквивалент на јони на металот во еден метар кубен раствор. Потенцијал при нормален раствор се нарекува **апсолутен нормален електрохемиски потенцијал**.

Како што објаснивме, потенцијалната разлика помеѓу електродата и електролитот (тоа значи апсолутниот електрохемиски

потенцијал) не може директно да се мери, бидејќи врската со инструментот за мерење може да се оствари само преку некоја дополнителна електрода, која и самата има свој електрохемиски потенцијал во однос на електролитот. Всушност, може да се мери само потенцијалната разлика помеѓу две електроди, а тоа е за практиката и потребно.

Електрохемиските генератори (галанските елементи) имаат две електроди од различни метали и електромоторната сила на генераторот е еднаква на разликата на потенцијалот меѓу двете електроди, независно од тоа во однос на што тие се мерат.

Поради напред кажаното, при мерење на електрохемиските потенцијали, како референтна електрода се користи таканаречената **водородна нормална електрода** која има доста постојани својства. Оваа електрода се добива кога платинска електрода ќе се превлече со прав од платина, кој што лесно апсорбира водород доколку се најде во атмосфера богата со водород. За таа цел, електродата ќе се потопи делумно во раствор кој содржи нормална концентрација на јони на водород (на пример раствор на сулфурна киселина).

Електрохемиски потенцијал на некоја метална електрода во раствор на нејзина сопствена сол, при нормална концентрација, измерен во однос на нормалната водородна електрода, се вика **нормален електрохемиски потенцијал**. Ќе го означуваме овој потенцијал со φ_n . Посебни физико-хемиски методи покажале дека потенцијалот на самата водородна електрода во однос на електролит е $\varphi_1=0,274$ V. Така, мерејќи го φ_n со водородна електрода, може да се определи и апсолутниот нормален потенцијал φ , кој изнесува:

$$\varphi = \varphi_n + 0.274 \quad (8.21)$$

Во табелата 8.2 дадени се вредностите за φ_n и φ за некои елементи

Табела 8.2

елемент	φ_n [V]	φ [V]	елемент	φ_n [V]	φ [V]
натриум Na	-2,72	-2,45	олово Pb	- 0,12	+0,15
калиум K	-2,92	-2,65	бакар Cu	+0,34	+0,61
магнيسيум Mg	-1,55	-1,28	сребро Ag	+0,80	+1,07
цинк Zn	-0,77	-0,50	кислород O ₂	+1,23	+1,50
кадмиум Cd	-0,40	-0,13	хлор Cl ₂	+1,36	+1,63
жива Hg	+0,86	+1,13	водород H ₂	0	+0,274

8.4.1. Галвански елементи

Појавата на електрохемиски потенцијал лежи во основата за конструкција на **електрохемиските генератори - галванските елементи**. Прв галвански елемент е конструиран од Алесандро Волата 1800 година.

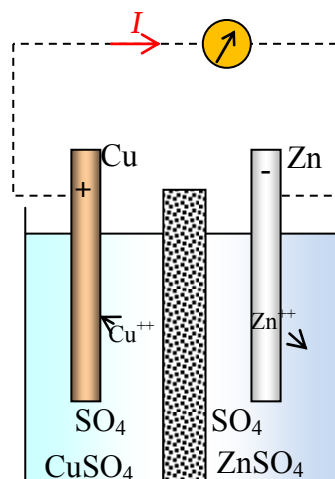
Иако првите верзии на Волтиниот галвански елемент се разликуваат од денешните, ние и денес со Волтино име го нарекуваме генераторот кој се состои од сад со раствор на сулфурна киселина во која се поставени една бакарна и една цинкова електрода. Бакарната електрода е позитивниот пол на изворот, а цинковата негативниот. Електромоторната сила што ја дава ваквиот елемент при нормална концентрација изнесува: $EMC = \mathcal{E} = \varphi_{Cu} - \varphi_{Zn} = +0,61 - (-0,50) = 1,11 \text{ V}$.

Се покажало дека Волтиниот елемент има многу недостатоци (за некои од нив ќе зборуваме подоцна) па затоа биле конструирани другите видови галвански елементи.

Една варијанта на Волтиниот елемент е **Даниеловот елемент**. Граден е исто така од електроди од бакар и цинк, но бакарната електрода се наоѓа во раствор на бакарен сулфат, а цинковата, во раствор на цинксулфат (сл. 8.7). Двата раствора се раздвоени со порозна преграда од печена глина која оневозможува мешање на растворите, но дозволува дифузија на металните јони Zn^{++} и Cu^{++} .

Кога Даниеловиот галвански елемент се користи како извор на ЕМС во затворено струјно коло, електроните од цинковата електрода преку спроводниците од струјното коло, поминуваат на бакарната електрода. Притоа тече струја во назначената насока на сликата 8.7. Поради тоа, доаѓа до нарушување на динамичката рамнотежа помеѓу таа електрода и растворот, па цинковата електрода станува помалку негативна и се поттикнува нејзиното растворање. Од друга страна со доаѓањето на електроните на бакарната електрода, таа повторно станува помалку позитивна, и таму меѓу неа и растворот се расипува динамичката рамнотежа па се поттикнува таложењето на бакарните јони.

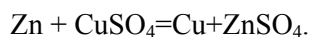
При користењето на овој галвански елемент, цинковата електрода се троши, бидејќи имаме постојано растворање на нејзините јони во растворот, а бакарните јони на бакарната електрода се таложат како елементарен бакар. Значи ЕМС на Даниеловиот елемент се одржува на постојана вредност со постојаното поминување на цинковите јони во



Сл. 8.7

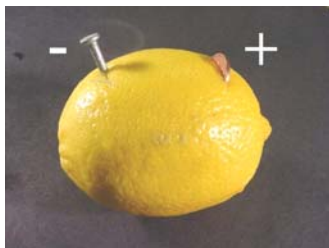
растворот, и таложeње на бакарните јони од растворот на електродата. Процесот ќе тече сè дури цинкот сосема не се истроши, односно не се потрошат сите јони на бакарот.

Во текот на процесот растворот во цинковиот дел (цинковиот полуелемент) ќе стане побогат со позитивни јони, а во бакарниот полуелемент посиромашен со позитивни јони. Значи растворот на едниот дел ќе биде позитивен, а на другиот негативен. Всушност тоа не станува така, бидејќи паралелно со движењето на електроните од цинкот кон бакарот низ надворешниот дел од срујното коло, во растворот од бакарниот дел кон цинковиот се движат низ полупропусливата преграда негативни јони. Конечно во погоре опишаниот елемент доаѓа до врзување на цинковите јони со SO_4^{2-} во цинксулфат, а бакарот се ослободува од растворот на бакарниот сулфат:



Во принцип два различни метала поставени во раствор на електролит претставуваат извор на ЕМС.

Два различни метала внесени во некое овошје или зеленчук претставуваат извор на електрична струја (Сл.8.8).



Сл.8.8. Цинкова и месингана електрода во лимунов сок како електролит.

Ако се земе лимон (може да се употреби и портокал, зелка, компир, морков или друг плод што е сочен) и во него набијат две електроди од различни метали, на пример цинкова и месингана и ги поврзете со осетлив инструмент, ќе се добие напон.

Волтиниот и Даниеловиот елемент се т.н. **примарни галвански елементи**. Кај нив движењето на јоните низ електролитите имаат сировинска насока од насоката во процесот на електролиза.

Галванските елементи кај кои металните електроди се наоѓаат во растворот на нивните соли, а киселинскиот остаток им е ист, го поседуваат својството на реверзибилност. Тоа значи дека по неговото искористување, со вклучување во надворешно струјно коло истиот повторно се оспособува за користење на ЕМС. За разлика од Волтиниот елемент кој е иреверзибилен, Даниеловиот е реверзибилен. Кај реверзибилните елементи не доаѓа до создавање на нови супстанции, туку само до промени на концентрациите на растворот.

Кај иреверзибилните галвански елементи, при течењето на струја низ нив, настануваат хемиски промени или во растворот или на електродите. Појавата која доведува до намалување на ЕМС на галванскиот елемент се вика поларизација на електродите.

8.4.2. Поларизација на електродите. Деполаризација

Нека во воден раствор од сулфурна киселина се поставени една електрода од бакар и една од цинк, па на тој начин се формира Волтин елемент. Ако електродите се поврзат со галванометар тогаш во почетокот галванометарот покажува отклон, што укажува на тоа дека струја тече. Меѓутоа, ако ефектот го набљудуваме подолго време, ќе се забележи дека отклонот на галванометарот се намалува. До намалување на струјата дошло поради тоа што јоните на водородот при неутрализацијата, се издвојуваат на катодата како молекули на водород. На тој начин, електродите од цинк и бакар се видоизменуваат, па се добиваат електроди кои не се со ист состав, бидејќи на електродата се издвоил водородот. Тоа создава дополнителна електромоторна сила, чијашто насока е спротивна.

Исто така, издвоениот водород претставува дополнителен отпор за течењето на струјата.

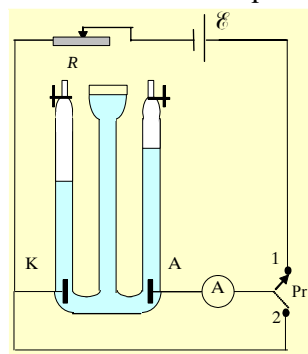
Ако меурите од гас ги исчистите и повторно ги спуштите електродите, повторно ќе се воспостави поранешната електромоторна сила, односно ист отклон на галванометарот. Ваквата појава се нарекува *поларизација на електродите*.

Експеримент

Уште подобро појавата поларизација на електродите ќе ја демонстрираме во случајот на појавата електролиза на вода со помош на Хофмановиот апарат кој се поврзува во струјно коло како на сликата 8.9. Еден преклопник P_r може да биде поврзан на положба 1 кога во колото е поврзан изворот на струја, или во положба 2 - кога изворот е елиминиран.

Прво се поврзува изворот, со тоа што преклопникот е поврзан на положба 1. На електродите се издвојуваат гасовите водород и кислород, исто како во експериментот на електролиза на вода. (Видете поглавје 8.3).

После 5-10 минути се префрла преклопникот на положба 2, а на амперметарот ќе се регистрира течење на струја во спротивната насока. Опитот ќе покаже дека поларизационата струја е значително послаба. За да се регистрира, треба да се промени мерното подрачје на амперметарот.



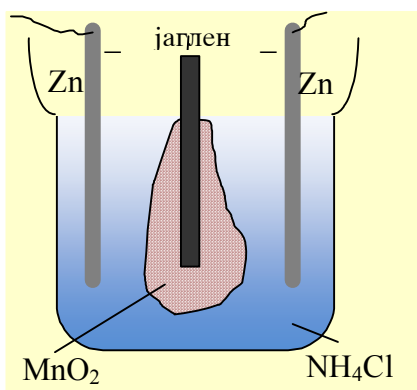
Сл. 8.9

Од досега кажаното е јасно дека, отстранувањето на појавата поларизација на електродите (нивна **деполаризација**) може да настане ако на некој начин се ослободиме од водородот што постојано се издвојува на електродата. Тоа се прави на следниов начин: електродата на која се собира водородот се обложува со супстанции кои се активни оксидатори. Тие брзо реагираат со водородот претворајќи ги во вода.

Поларизацијата може да се одбегне и на друг начин. На пример кај Даниеловиот елемент (сл.8.7) се користат два раствора одвоени со полупропустлива преграда, специјално одбрани така што не може да дојде до промена на природата на електродите.

Пример за галвански елемент со самостојна хемиска деполаризација е многу користениот Лекланшеев елемент (сл.8.10). Неговата негативна електрода е од цинк, а позитивната е јаглеродна прачка обложена со прав од манганоксид помешан со графит за да се зголеми спроводливоста. Како електролит служи раствор на амониум хлорид.

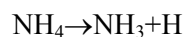
Нормалниот електрохемиски потенцијал на MnO_2 изнесува 0,71 V, а тој на цинкот е -0,77 V. Така, ЕМС на елементот е :



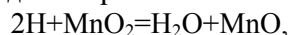
Сл. 8.10

$$\mathcal{E} = (0,71) - (-0,77) \approx 1,5 \text{ V}$$

При активна работа на елементот, негативните јони на хлорот Cl^- од електролитот одат кон негативната електрода од цинк, додека позитивните NH_4^+ јони одат кон позитивната електрода и таму се распаѓаат на:



Бидејќи мангандвооксидот е јак оксидатор, тој стапува во реакција со водородот по равенката :



така што се добива вода и манганоксид. Притоа, не се одделува водород во слободна состојба.

Сувите елементи, популарно наречени “батерии” се само некои варијанти на Лекланшевиот елемент и во основа се состојат од исти хемиски супстанции. Единствена разлика е во тоа што течниот електролит е заменет со гел-маса на амониум хлоридот, за електролитот да не истекува од садот. Како сад служи цилиндрично лонче од цинк, кое е истовремено и негативната електрода. Цилиндричниот сад е затворен со смола за подолготрајно да ја задржи влажноста.

Во современите батерии се користат и галвански елементи од тврд електролит: или тврда кристална сол со јонска спроводливост или мембрана селективно пропустлива за јоните. Нивната ЕМС е 3 V, работат на температура од (-55° C) до (+75° C). Ваквите батерии се користат само како извори на напон со долг век (10-20 години) и се со минијатурни димензии. Li-полимер елементот како напојувач се користи кај лаптоп компјутерите и мобилните телефоните, камерите и други електронски уреди.

Од сето што погоре го кажавме ЕМС при појавата поларизација зависи од природата на електролитот и природата на електродите, бидејќи и двата фактора влијаат на секундарните реакции кои настануваат.

ЕМС на поларизацијата штетно влијае при процесите на електролиза. Но, постојат и уреди каде таа појава е корисно употребена. Тоа се акумулаторите.

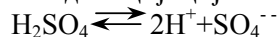
8.4.3. Акумулатори

Електролитната поларизација нашла голема техничка примена кај акумулаторите, или, како што уште се викаат **секундарни галвански елементи**. При полнење на акумулаторите всушност се врши процесот електролиза, при што еден дел од работата на електрична струја се претвора во хемиска енергија, која, потоа, при празнењето се искористува. Најпознат тип на акумулаторите се **оловни акумулатори**. (сл. 8.11).



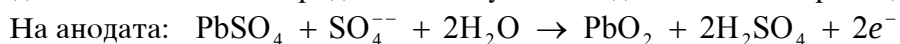
Сл.8.11. Акумулаторска батерија.

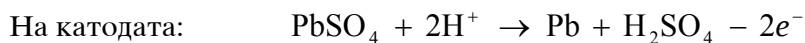
Оловниот акумулатор се состои од две оловни електроди поставени во раствор на сулфурна киселина со густина 1,25 g/cm³. При поставување на сулфурната киселина, електродите се обложуваат со оловен сулфат PbSO₄, а и растворот се заситува со таа сол. Инаку во растворот имаме јони на водород 2H⁺ и SO₄⁻ добиени со електролитна дисоцијација на сулфурна киселина:



Кога се полни, акумулаторот се врзува за извор на струја и притоа се случуваат следниве процеси.

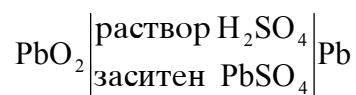
Негативните SO₄⁻ јони одат на анодата, која е поврзана со позитивниот пол на изворот на ЕМС, а позитивните 2H⁺ одат на катодата. Тогаш на електродите настануваат следниве хемиски реакции:



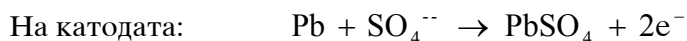
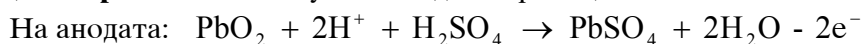


Како што гледаме, во текот на процесот **полнење** доаѓа до поларизација на електродите, на анодата се формира оловен двооксид (PbO_2) а на катодата елементарно олово Pb . Овие процеси се проследени и со создавање на молекули на сулфурна киселина H_2SO_4 кои остануваат во растворот и ја зголемуваат нејзината концентрација.

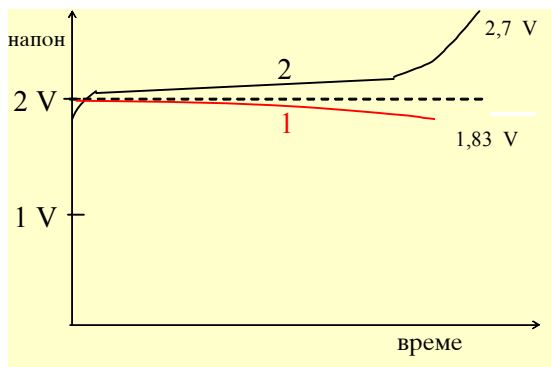
Кога акумулаторот е формиран, или, како што се вели “полн”, на позитивната електрода имаме оловен двооксид, а на катодата олово. За да се зголеми масата на активната супстанција на анодата и за да се олесни формирањето на акумулаторот, анодата се прави во вид на скелет од олово кој се исполнува со оловен двооксид. Значи, по полнењето се добива елемент:



При празнење на акумулаторот, т. е. кога акумулаторот врши функција на извор на ЕМС, во надворешното струјно коло тече струја со насока од позитивната електрода кон негативната, а во внатрешноста на изворот од негативната електрода кон позитивната. Струјата се одржува благодарение на електромоторната сила на акумулаторот, која е еднаква на разликата на електрохемиските потенцијали на двете електроди. При празнењето на акумулаторот настануваат хемиски реакции кои се инверзни на оние при полнењето. Притоа, на крајот, двете електроди ќе станат еднакви и прекриени со PbSO_4 . Имено, при процесот **празнење** настануваат следниве реакции:



Гледаме дека двете електроди повторно стануваат исти. Поради тоа и разликата на електрохемиските потенцијали се намалува за на крајот сосема да се изгуби. Во електролитот за сметка на сулфурна киселина се добива вода, што значи дека и концентрацијата на сулфурната киселина се намалува. При опишаниве хемиски реакции, на анодата се ослободуваат електрони, а на катодата се примаат. Тоа соодветствува на насоката на струјата кога акумулаторот се користи како извор на струја.

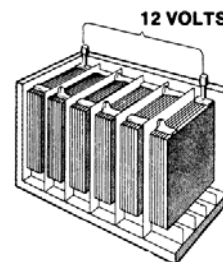


Сл.8.12

На сликата 8.12 е дадена графичката зависност на напонот на еден акумулатор во функција од времето на користењето (крива 1) и полнењето (крива 2). Напонот е еднаков на ЕМС намалена за падот на напонот на внатрешниот отпор на изворот. Во почетокот, веднаш по формирањето,

напонот на акумулаторот е 2 V, за потоа многу бавно да опаѓа, задржувајќи се на напонот од 1,95 V. Кога напонот ќе падне на 1,83 V, празнењето треба да се прекине за да се спречи претераната сулфатизација на електродите која го отежнува процесот на регенерација. При полнењето при напон од 2,7 V полнењето се прекинува.

Акумулаторите се карактеризираат со повеќе, за практиката важни, величини. Така, покрај ЕМС, тие се карактеризираат со големината на полнежот оддаван во текот на користењето. Таа величина се вика **капацитет на акумулаторот**. Обично се искажува во амперчасови (Ah). (Внимавајте иако се вика капацитет, оваа величина нема иста природа со електричниот капацитет). Капацитетот на акумулаторот е толку поголем колку е површината на електродите поголема. (Обично за секој килограм маса на акумулатор припаѓа по околу 35-40 амперчасови).



Контролата на состојбата на акумулаторот може да се прави или со мерење на неговиот напон со волтметар (задолжително при оптоварен акумулатор), или со контрола на концентрацијата на сулфурната киселина во неговиот електролит. За таа цел се користат специјално изградуирани ареометри (бометри) кај кои се дадени граничните вредности на концентрацијата на киселината (бомеи) за празен и полн акумулатор.

Количникот помеѓу количеството електричество Q_2 што поминува низ акумулаторот при неговото празнење (користење) и количеството електричество што низ него поминува при полнењето Q_1 се вика **доброта на акумулаторот** ξ :

$$\xi = \frac{Q_2}{Q_1} \quad (8.22)$$

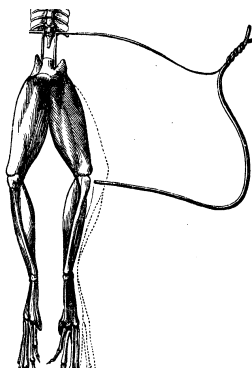
Енергетскиот **коэффициент на полезно дејство** η се дефинира како однос помеѓу искористената работа при користењето на акумулаторот W_2 и потрошената работа на струјата при полнењето W_1 :

$$\eta = \frac{W_2}{W_1} \quad (8.23)$$

Оловните акумулатори имаат голема доброта, до 95%, а коефициентот на полезно дејство им е помеѓу 75-85%. Внатрешниот отпор им е мал, од ред на големина на стоти делови или дури и илјадити делови од ом.

Покрај оловните акумулатори денес се користат и железно-никелски, кои имаат ЕМС од околу 1,3 V.

ПРАШАЊА И ПРОБЛЕМИ



1. Појавите поврзани со добивањето извори на електрична струја Александро Волта ги испитал по објаснувањето на експериментите на Галвани. Експериментот на Галвани се изведува на следниот начин. Се зема обична усмртена жаба (декапитирана) и се одерува. Потоа, ако на нозете се донесе висок напон, добиен, на пример, од електростатска машина, се демонстрира згрчување. Нозете треба да бидат допрени - во 'рбетот и на крајот од батокот (види ја сликата).

Потоа експериментот се повторува така, што на едното место се допре цинкана, а на другото јаглена електрода. Повторно доаѓа до грчење на батаците, иако во овој случај жабата не е поврзана со електростатската машина. Објаснете го експериментот на Галвани.

2. Појавите поврзани со конструкција на Галванските елементи се последица на контактните потенцијали кои беа обработени во поглавјето 7.4.2. Ако направите експеримент така што во слаб раствор на сулфурна киселина потопите две различни електроди и тоа: а) јаглен и бакар б) бакар и цинк в) јаглен и цинк, со помош на волтметар се покажува дека напонот добиен помеѓу јагленот и цинкот е еднаков на збирот од потенцијалните разлики меѓу јагленот и бакарот и потенцијалната разлика меѓу бакарот и цинкот. Објаснете го овој факт.

3. Како се поврзани одделните ќелии во акумулаторот, сериски или паралелно?

4. Што мислите, погрешно ли е капацитетот на оловниот акумулатор да се мери со кулони?

Пример задача

5. На батерија акумулатори со 20 Ah, е вклучена светилка низ која тече струја од 0,25 A. Колкаво време може да свети оваа светилка без потреба на ново полнење на батеријата?

Решение

Со оглед на тоа што капацитетот на батеријата е 20 Ah, ќе биде:

$$Q = It \quad ; \quad t = \frac{Q}{I} = \frac{20}{0,25} = 80 \text{ h.}$$

Забелешка: Еден акумулатор или батеријата има капацитет од 20 Ah ако може да дава постојана струја од еден ампер за време од 20 часа.