

Вода и электричество

Экспериментально установлено, что через диэлектрик – воду (даже очень чистую) – проходит ток! Повышение температуры воды улучшает её проводящие свойства. В воде нет, как в металлах, свободных (коллективизированных) электронов. Проводимость обеспечивают «осколки» молекул воды – ионы H^+ и OH^- . Под действием электрического поля свободные заряженные частицы (носители зарядов) в проводящих телах (не в вакууме!) движутся со средней скоростью, направленной вдоль вектора напряженности электрического поля. Эта «упорядоченная» скорость движения обычно пропорциональна величине напряженности поля E . Поскольку движение происходит без ускорения, то можно сказать, что сила «тяги» со стороны электрического поля уравновешивается силой «трения», действующей на движущийся ион со стороны окружающей среды. Коэффициент пропорциональности между скоростью упорядоченного движения и напряженностью электрического поля называют *подвижностью*, он зависит от сорта ионов, состава жидкости и температуры. Ион H^+ имеет, например, большую подвижность, чем ион OH^- . Подвижности ионов обычно растут с ростом температуры, т.к. жидкости, в частности вода, при повышении температуры обычно становятся менее вязкими.

Плотность тока через воду, обеспечиваемая данным сортом ионов, определяется произведением скорости упорядоченного движения ионов на их концентрацию и на заряд иона. Полная плотность тока J равна сумме плотностей токов, связанных с движением H^+ и OH^- :

$$J = n_H v_H e - n_{OH} v_{OH} e. \quad (1)$$

Пары ионов H^+ и OH^- непрерывно образуются вследствие теплового движения молекул воды. Частота их рождения увеличивается с ростом температуры. Разница потенциальных энергий молекулы воды в связанном состоянии и развалившейся на два осколка равна энергии разрыва химической связи $O-H$. Отношение концентрации молекул энергией E_1 к концентрации молекул энергией E_0 при соответствующей средней энергии теплового движения, определяется соотношением Больцмана:

$$\frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{E_1 - E_2}{kT}}. \quad (2)$$

Блуждая в воде, противоположно заряженные ионы иногда встречаются и вновь превращаются в молекулу воды (рекомбинируют). Частота встреч ионов разных сортов пропорциональна концентрации каждого из них, а значит произведению их концентраций. Коэффициент пропорциональности B принято называть константой реакции (хотя этот коэффициент зависит от температуры и, следовательно, не является константой). Равновесные концентрации этих ионов определяются частотой их возникновения в воде вследствие теплового движения и скоростью рекомбинации друг с другом при встречах. В чистой воде концентрации одного и другого сорта ионов в точности равны друг другу (это очевидно).

Динамические уравнения, описывающие поведение со временем концентраций ионов в чистой воде, таковы:

$$\begin{aligned} \frac{dn_H}{dt} &= A n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} - B n_H n_{OH}, \\ \frac{dn_{OH}}{dt} &= A n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} - B n_H n_{OH}. \end{aligned} \quad (3)$$

Со временем концентрации ионов устанавливаются, и левые части уравнений обращаются в нуль, поэтому произведение концентраций H^+ и OH^- зависит только от температуры:

$$n_H n_{OH} = \frac{A}{B} n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}}. \quad (4)$$

Это произведение для воды при 25 °C равно $10^{-14} n_0^2$ и растет с температурой.

Десятичный логарифм отношения концентрации молекул воды к концентрации ионов H^+ называют величиной pH. В чистой воде концентрация ионов H^+ в 10 000 000 раз (10^7) меньше концентрации молекул воды, т.е. каждая десятимиллионная молекула воды при 25 °C диссоциирована, $pH = 7$.

Добавление в воду кислоты или щелочи (в небольших, до 10%, количествах) приводит к тому, что появляются дополнительные источники H^+ или OH^- ионов – практически все эти молекулы диссоциируют в воде на ионы. Если количества дополнительных ионов H^+ и OH^- одинаковы (такое бывает при определенной пропорции кислоты и щелочи), то «ничего не меняется». Равновесные концентрации этих ионов остаются прежними. Если же что-то добавлено в избытке, например кислота, то появляется избыток, в данном случае, ионов H^+ . Обозначим их концентрацию N_H . Теперь в уравнения (3) нужно внести поправку:

$$\frac{d(n_{\text{H}^+} + N_{\text{H}})}{dt} = A n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} - B(n_{\text{H}^+} + N_{\text{H}}) n_{\text{OH}^-},$$

$$\frac{dn_{\text{OH}^-}}{dt} = A n_0 e^{-\frac{\Delta E}{kT}} - B(n_{\text{H}^+} + N_{\text{H}}) n_{\text{OH}^-}.$$
(5)

При дифференцировании постоянной величины N_{H} получается нуль, поэтому левые части уравнений не изменяются, зато правые изменяются существенно. Суммарная концентрация ионов H^+ становится больше, чем концентрация ионов OH^- . Добавки кислоты (или щелочи) могут изменить концентрации ионов H^+ и OH^- , но произведение их концентраций, как видно из уравнений, при данной температуре останется неизменным. Это правило выполняется только в том случае, если раствор слабый (не концентрированный), т.е. молекул воды в нем много больше, чем добавок.

Предположим, что в воду добавлено столько соляной кислоты (HCl), что на каждый миллион молекул воды приходится одна молекула кислоты. Какой теперь будет величина pH при $25\text{ }^\circ\text{C}$? Суммарная концентрация ионов H^+ выросла в 10 раз. Значит величина отношения концентрации молекул воды к концентрации ионов H^+ в десять раз уменьшилась. Таким образом, pH равно 6.

Вопросы

- Сколько граммов щелочи KOH нужно добавить в 1 л чистой воды, чтобы получить $\text{pH} = 8$?
- Предположим, что коэффициенты A и B в соотношении (4) не зависят от температуры. Чему равна pH у воды при $0\text{ }^\circ\text{C}$?

Что общего у воды и полупроводников?

Существует почти полная аналогия между наличием ионов двух сортов в жидкой воде и существованием двух сортов собственных носителей зарядов в твердых полупроводниках. И те, и другие носители зарядов возникают вследствие теплового движения. Концентрация носителей и в воде, и в полупроводниках сильно (экспоненциально) зависит от температуры.

При соединении двух полупроводниковых материалов с разными типами проводимости в области контакта частицы-носители заряда вследствие теплового движения переходят из своего «родного» материала в соседний. При установлении равновесия электрические потенциалы контактирующих областей отличаются друг от друга (возникает p - n -переход). В твердых полупроводниках это разделение областей стабильно во времени. Жидкие растворы со временем перемешиваются, поэтому для получения аналогичных с полупроводниками электрических эффектов нужно создать четкую границу между растворами с разными концентрациями ионов. При наличии в жидкости границы, которая пропускает ионы избирательно (например, биологической мембраны), между областями с разной концентрацией ионов, как и на границе раздела двух типов полупроводников, возникает разность потенциалов.

Своеобразным «разделителем» может служить движущаяся граница лед-вода при замерзании воды. Разность потенциалов на этой границе в зависимости от растворенных в воде солей и скорости движения границы может достигать сотен вольт! (Мне, например, известен эксперимент, в котором было получено 300 В.) Пока идет быстрое замерзание и граница передвигается, разность потенциалов поддерживается, но после того, как граница прекратила движение, разность потенциалов постепенно уменьшается до нуля.

Всем известно, что соленая морская вода при замерзании превращается в пресный лед. Ионы разных солей и собственные «водные» ионы H^+ и OH^- иногда встраиваются в решетку льда, но их концентрация обычно существенно меньше той, которая была в жидком растворе. Граница раздела как бы «гонит» перед собой область с повышенной концентрацией «неродных» ионов. Представим себе, что ионы с зарядами одного знака (скажем, «+») «легче» встраиваются в структуры льда, чем ионы другого знака («-»). Внутри образовавшегося льда в данном месте пространства после прохода через это место границы лед-вода «встроенных» ионов «+» останется больше, чем «встроенных» ионов «-». В то же время перед границей в жидкой фазе будет избыток ионов «-».

Возник, как заметно, двойной заряженный слой. Вот он и создает в пространстве по разные стороны границы лед-вода разные электрические потенциалы. Если скорость движения границы раздела лед-вода больше скорости диффузионного движения ионов в структуре льда и ионы разных знаков встраиваются в лед по-разному, то замерзающая вода представляет собой источник тока или, точнее, источник напряжения!

Почему этот источник прекращает работать, когда граница раздела лед-вода останавливается? Оказывается лед, как и вода, хоть и плохо, но все-таки проводит ток. Ионы внутри структуры льда имеют ненулевую подвижность. Под действием «собственного» электрического поля двойного слоя ионы разных знаков медленно движутся друг навстречу другу, и двойной заряженный слой постепенно исчезает.

Желающим экспериментально исследовать возникновение электрического двойного слоя на границе раздела вода-лед, можно посоветовать замораживать воду с помощью жидкого азота, а в качестве измерительного прибора использовать электростатический вольтметр, который не потребляет тока.

Упрощенная схема экспериментальной установки приведена на рисунке: между двумя металлическими сосудами находится вода (чистая или с солями), во внутренний заливают жидкий азот.

Варламов С.Д.

2 марта 2003 г.

