Лекция 7

Электрический ток в различных средах.

2.14. Электрический ток в электролитах. Законы электролиза Фарадея.

2.15. Электропроводность газов. Основные виды газового разряда. Плазма.

2.16. Электрический ток в вакууме. Работа выхода электрона из металла. Явление термоэлектронной эмиссии.

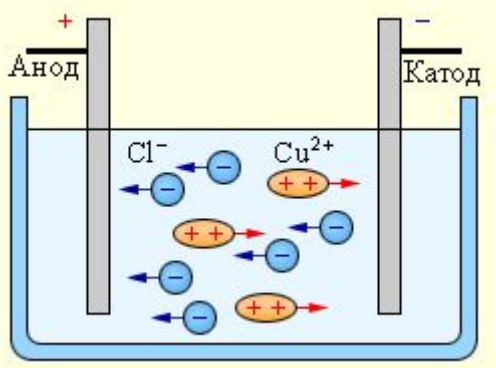
2.14. Электрический ток в электролитах. Законы электролиза Фарадея.

Электролиты относятся к так называемым проводникам *второго рода*. В отличие от металлов и полупроводников (проводников *первого рода),* протекание тока в которых не сопровождается какими-либо химическими превращениями, в электролитах протекание тока всегда сопровождается *химическими превращениями*. Электролитами являются растворы солей, кислот и щелочей в воде и некоторых других жидкостях, а также расплавы солей, являющихся в твердом состоянии ионными кристаллами.

Носителями тока в электролитах являются ***положительные*** и ***отрицательные ионы***, на которые ***диссоциируют*** (расщепляются) молекулы растворенного вещества. Степень диссоциации характеризуется *коэффициентом диссоциации* α, показывающим, какая доля молекул растворенного вещества находится в диссоциированном состоянии. Коэффициент диссоциации зависит от химической природы растворителя и концентрации растворяемого вещества. В частности, чем *ниже* концентрация растворяемого вещества, тем *выше* коэффициент диссоциации.

Если в электролит ввести твердые проводящие электроды и подать на них напряжение, то ионы придут в движение - возникнет электрический ток. Положительные ионы (***катионы***) движутся к отрицательному электроду (*катоду*); отрицательные ионы (***анионы***) – к положительному электроду (*аноду*).

Достигнув соответствующих электродов, анионы и катионы отдают избыточные или получают недостающие электроны и превращаются в нейтральные молекулы. Таким образом, прохождение электрического тока через электролит сопровождается выделением на электродах составных частей электролита. Это явление называется ***электролизом.*** Основные законы электролиза были установлены в 1836г. *Майклом Фарадеем* (Faraday M., 1791-1867).



Первый закон Фарадея. Количество вещества, выделившегося на каждом из электродов при электролизе, пропорционально заряду, протекшему через электролит:

$$m = Kq = KIt \quad ,$$

где *K*- *электрохимический эквивалент*, зависящий от природы вещества.

Второй закон Фарадея. Электрохимический эквивалент всех веществ пропорционален их химическому эквиваленту:

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

где *A* - атомный вес, z - валентность химического элемента; $F = 96{,}497 \cdot 10^6 \frac{Кл}{кг \cdot экв}$ - число Фарадея.

Выделение вещества на электродах начинается лишь с некоторого напряжения, называемого ***пороговым напряжением разложения*** электролита *Up*. Начиная с этого напряжения, в электролите появляется ток, плотность которого подчиняется *закону Ома*:

$$\vec{j} = (n^+ q^+ u^+ + n^- q^- u^-)\vec{E} = \sigma\vec{E}$$

где n^+ и n^- - концентрация положительных и отрицательных ионов, соответственно; q^+ и q^- - заряды ионов; u^+ и u^- - подвижности ионов; σ – электропроводность электролита.

Подвижность ионов зависит от их природы и свойств растворителя. С повышением температуры подвижность ионов возрастает. В электролитах подвижность ионов очень мала. Так, для водных растворов при комнатной температуре она составляет 10^{-8}-10^{-7} $\frac{м/с}{В/м}$ (для сравнения, подвижность электронов в металлах ~10^{-4} $\frac{м/с}{В/м}$).

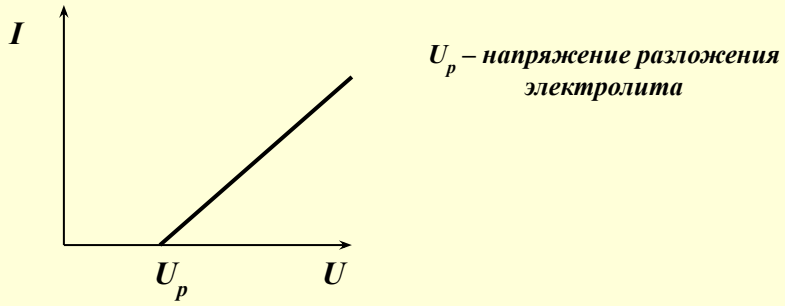
Если молекула диссоциирует только на пару ионов, то $q^+ = q^- = e$ и $n^+ = n^- = \alpha \cdot n$. В этом случае

$$\vec{j} = \alpha \cdot ne(u^+ + u^-)\vec{E}$$

На рисунке представлена ВАХ электролита:

$$I = \frac{U - U_p}{R},$$

R – сопротивление слоя электролита между электродами.



Электролиз находит самые разнообразные технические применения: *гальванопластика* и *гальваностегия*; *электрометаллургия*; *электрополировка* металлов; *получение тяжелой воды* и другие.

2.15. Электропроводность газов. Основные виды газового разряда. Плазма.

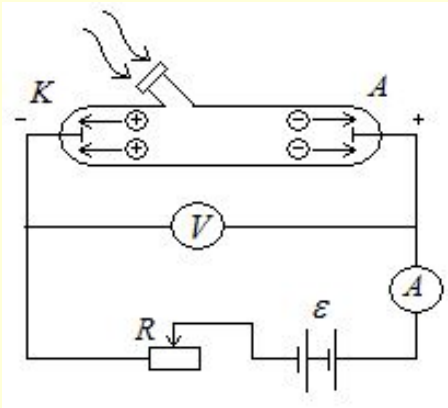
В естественном состоянии газы *не являются* проводниками электрического тока. Для *получения электрического тока* в газе его необходимо ***ионизировать***, то есть создать в нем носители заряда. При ионизации молекул газа образуются положительно и отрицательно заряженные ионы и свободные электроны. Следовательно, носителями тока в газах являются ***ионы*** *и* ***электроны***. Процесс, обратный ионизации, называется ***рекомбинацией***. При рекомбинации ионы и электроны вновь объединяются, образуя *нейтральные* молекулы. Постоянный электрический ток в газе возможен лишь тогда, когда процессы ионизации *превалируют* над процессами рекомбинации.

Протекание электрического тока в газе называют ***газовым разрядом.*** Различают ***несамостоятельный*** и ***самостоятельный*** газовые разряды. Для поддержания несамостоятельного газового разряда требуется *внешний ионизатор*. Внешними ионизаторами могут служить ультрафиолетовые и рентгеновские лучи, пучки быстрых заряженных частиц, ионизирующие излучения радиоактивных веществ (α- ,β-, γ- лучи); нагрев газа до высокой температуры (*термическая ионизация*). Самостоятельный газовый разряд поддерживается за счет внутренних процессов ионизации, которые протекают в газе при приложении электрического поля.

Тип разряда	**Давление**	**Факторы, поддерживающие разряд**
Тлеющий	<1-2 мм. рт.ст.	Ионизация электронными ударами, вторичная эмиссия электронов с катода.
Коронный	атмосферное	Ионизация электронными ударами при высокой напряженности электрического поля (> $3 \cdot 10^6$ В/м).
Искровой	атмосферное	Ионизация электронными ударами при высокой напряженности электрического поля (> $3 \cdot 10^6$ В/м), ионизация газа излучением искры.
Дуговой	атмосферное	Термоэлектронная эмиссия

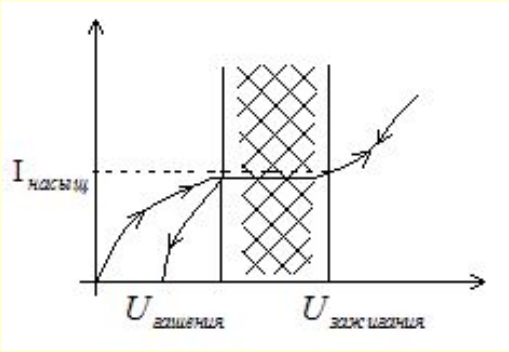
К самостоятельному виду газового разряда следует отнести также такое явление, как *шаровая молния*. Следует сказать, что природа этого явления до сих пор не установлена. Существуют десятки моделей шаровой молнии, но ни одна из них не объясняет полностью всех особенностей этого необычного явления.

Для снятия ВАХ газового разряда применяют установку, упрощенная схема которой показана на рисунке. В трубке, заполненной исследуемым газом, имеется специальное окошко, через которое поступает ионизирующее излучение (обычно используют ультрафиолетовые или рентгеновские лучи).



Газоразрядная трубка снабжена двумя электродами (катодом и анодом), включенными в измерительную цепь, содержащую источник напряжения, которое подается на трубку.

Типичная ВАХ газового разряда приведена на рисунке.



Зависимость силы тока от напряжения имеет сложный *нелинейный* вид, то есть она *не подчиняется* закону Ома.

Области несамостоятельного газового разряда соответствует область напряжений $U<U_{гаш}$; области самостоятельного газового разряда – область $U>U_{зажиг}$. Отметим, что всегда $U_{гаш}<U_{зажиг}$, что обусловлено присутствием остаточных носителей тока при снятии обратной ветви ВАХ. Насыщение тока наступает тогда, когда все носители тока достигают электродов при данной мощности внешнего ионизатора.

Особым состоянием вещества является ***плазма***. Плазма – это практически ***полностью ионизированный газ***, в котором плотности положительных и отрицательных зарядов одинаковы. Плазма, возникающая при газовом разряде называется ***низкотемпературной*** или *газоразрядной*. Плазма, возникающая вследствие высокой температуры разогрева вещества, называется ***высокотемпературной*** или *изотермической*. Также плазму характеризуют по *степени ионизации.*

Классификация плазмы.

По степени ионизации

Слабо ионизованная (α~ долей %).

Частично ионизованная (α~ 1%).

Сильно ионизованная (α~ 100%).

По температуре

Низкотемпературная ($T_i < 10^5$ К)

Высокотемпературная ($T_i \sim 10^6 - 10^8$ К)

Концентрация носителей тока в плазме очень велика, поэтому плазма обладает хорошей *электропроводностью*. А поскольку подвижность электронов примерно на три порядка величины больше, чем у ионов, ***электропроводность плазмы*** обусловлена в основном ***электронами***.

2.16. Электрический ток в вакууме. Работа выхода электрона из металла. Явление термоэлектронной эмиссии.

Под ***вакуумом*** обычно понимают такое состояние разреженной среды (газа), когда можно пренебречь столкновениями между молекулами; в этом случае длина свободного пробега молекул газа *сравнима* с размерами сосуда.

Для получения электрического тока в вакууме необходимо создать в эвакуированном объеме направленный поток заряженных частиц. Для этого катод вакуумного устройства подвергают одному из видов воздействия, перечисленных в таблице 3, вследствие чего возникает ***эмиссия*** (испускание) свободных электронов. При приложении электрического поля между катодом и анодом электроны устремляются к положительно заряженному аноду – возникает электрический ток.

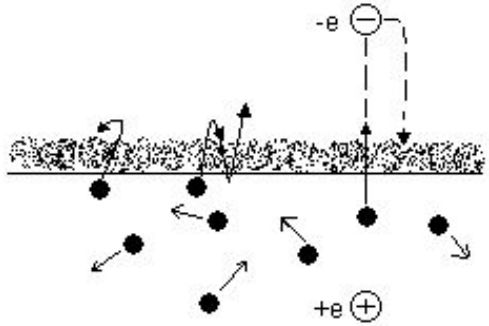
Таблица. **Основные виды эмиссии электронов.**

Вид эмиссии	**Условия возникновения**
Ионно-электронная	Бомбардировка катода положительными ионами.
Вторичная электронная	Бомбардировка анода электронами.
Термоэлектронная	Нагрев катода.
Фотоэлектронная	Воздействие на катод электромагнитным излучением.

Во многих вакуумных электронных устройствах и приборах используют явление ***термоэлектронной эмиссии***. *Термоэлектронная эмиссия* - это испускание электронов нагретыми телами (обычно металлами) в вакуум или другую среду.

Для того, чтобы покинуть поверхность твердого или жидкого тела электрону необходимо преодолеть потенциальный барьер, то есть совершить работу. *Минимальная энергия*, которую надо затратить, чтобы удалить электрон из твердого или жидкого вещества в вакуум (в состояние с равной нулю кинетической энергией), называется ***работой выхода электрона***.

Понять происхождение работы выхода электрона из металла можно, исходя из следующих соображений. Случайное удаление электрона из металла (вследствие тепловых флуктуаций энергии электрона) создает в том месте, которое покинул электрон, избыточный положительный заряд ионов кристаллической решетки. Возникающие при этом силы «электростатического изображения» заставляют электрон (скорость которого не очень велика) вернуться обратно в металл. Таким образом, отдельные электроны все время покидают поверхность металла и возвращаются обратно в него. В результате поверхность металла оказывается окруженной тонким ($\sim 10^{-9}$м) облаком отрицательно заряженных электронов. Это облако совместно с положительными зарядами ионов приповерхностного слоя металла образует ***двойной электрический слой***. Силы, действующие в таком слое на электрон, направлены внутрь металла, то есть *препятствуют* удалению электрона с поверхности металла.



Типичные значения работы выхода электрона из металла $A_{вых}$ ~ 2-5 эВ (1 эВ = 1,6 $\cdot 10^{-19}$ Дж).

Работа выхода электрона.

Металл	Работа выхода, эВ
Cs	1,9
Na	2,3
Ag	4,7
W	4,5
W + Cs	1,6
Pt	5,3
Pt + Cs	1,4

Минимальными значениями *Авых* обладают щелочные металлы. Работа выхода очень чувствительна к состоянию поверхности металла. Так, например, нанесение на поверхность вольфрама тонкой пленки оксида цезия снижает работу выхода с 4,5 эВ до 1,6 эВ (см. таблицу). Работа выхода электрона из металла ***не зависит от температуры***.

Рассмотрим работу вакуумного ***диода*** – двухэлектродной электронной лампы с подогревным катодом.

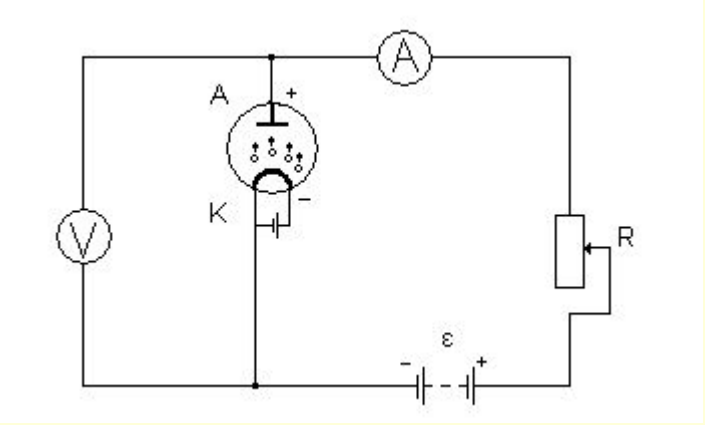
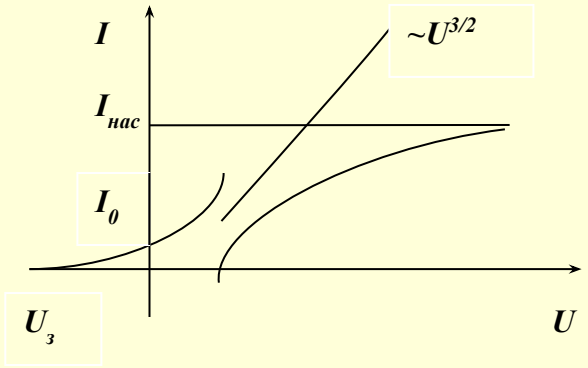


Схема включения вакуумного диода для снятия ВАХ

При отсутствии напряжения между анодом и катодом ($U=0$) через диод течет слабый ток I_0. Его существование обусловлено тем, что часть электронов, покидающих катод вследствие термоэлектронной эмиссии, достигает анода за счет собственной кинетической энергии.

Если на анод подать *отрицательное* напряжение, электроны будут испытывать торможение и терять свою кинетическую энергию. При некотором напряжении $U = U_з<0$, называемом ***задерживающим потенциалом***, когда самые быстрые электроны перестанут достигать анода – ток через диод прекратится.



Следовательно, по *величине* задерживающего потенциала можно оценить *максимальную скорость* $\upsilon_{\max}$, с которой электроны покидают катод при данной температуре его разогрева. Принимая во внимание, что вблизи анода скорость электронов $\upsilon = 0$, имеем на основании закона сохранения энергии: $\frac{m\upsilon_{\max}^2}{2} = e|U_з|$, откуда находим:

$$\upsilon_{\max} = \sqrt{\frac{2e|U_з|}{m}} \quad .$$

При подаче на анод *положительного* напряжения электроны будут испытывать ускорение. В цепи диода появится ток, величина которого зависит от напряжения по ***закону Богуславского-Лэнгмюра*** (Богуславский С.А., 1883-1923; Langmuir I., 1881-1957) или, как говорят, ***«закону трех вторых»:***

$$I = I_0 + CU^{3/2} \quad ,$$

где C – некоторая постоянная, зависящая от конструкционных особенностей диода.

Таким образом, ток, текущий через диод, *не подчиняется* закону Ома, то есть вакуумный диод является *нелинейным* элементом. Это свойство диода используется во многих радио- и электротехнических устройствах, в частности, для *детектирования* (выделения) радиосигналов и *выпрямления* переменных напряжений.

Когда все электроны, покидающие катод, достигают анода, наступает ***насыщение тока***. Строгий квантовомеханический расчет показывает, что плотность тока насыщения $j_{нас}$ зависит от температуры катода T согласно формуле:

$$j_{нас} = BT^2 \exp(-A_{вых} / kT) \ ,$$

где $B = 1{,}2 \cdot 10^6$ А/(м·К)^2 - постоянная величина, одинаковая для всех металлов; $k = 1{,}38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К – постоянная Больцмана.

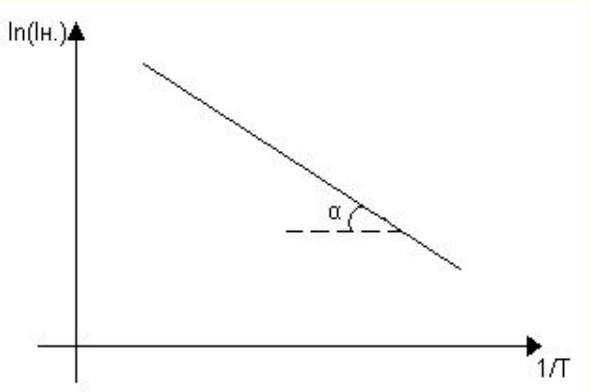
Эта формула носит название ***формулы Ричардсона-Дэшмана*** (Richardson O., 1879-1959; Deshman J.,).

Имея экспериментальные зависимости $j_{нас}(T)$, можно довольно точно определить работу выхода электрона из металла. Для этого применяют *метод прямых Ричардсона*. Суть его состоит в следующем. Прологарифмировав формулу Ричардсона-Дэшмана, получим:

$$\ln(j_{насыщ.}) = \ln B + 2\ln T - \frac{A_{вых}}{kT} \cdot$$

Отсюда видно, что если построить эту зависимость в «спрямляющих координатах» , то она будет иметь вид прямой линии с отрицательным наклоном.

Работу выхода *Авых* определяют по тангенсу угла наклона экспериментальной зависимости $j_{нас}(T)$, построенной в этих координатах:



$$tg\alpha = \frac{A_{вых}}{k} \ , \text{ откуда } A_{вых} = k \cdot tg\alpha$$