

Глава XI

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК В ЖИДКОСТЯХ

§ 11.1. Законы электролиза Фарадея. Электролитическая диссоциация

1. Наблюдения показали, что многие жидкости очень плохо проводят электрический ток, например дистиллированная вода, глицерин, керосин и др. Наоборот, водные растворы солей, кислот и щелочей хорошо проводят ток. Прохождение тока через эти жидкости вызывает выделение их составных частей на электродах. Это явление получило название **электролиза**, а проводники, в которых прохождение тока сопровождается электролизом, называются **проводниками второго рода** или **электролитами**.

Иногда из-за вторичных реакций конечными продуктами электролиза являются составные части растворителя, а не растворенного вещества, или другие вещества, получающиеся в результате химической реакции выделившегося вещества с электродами.

2. Основные законы электролиза были экспериментально установлены М. Фарадеем в 1834 г.

Первый закон Фарадея: *масса M выделившегося на электроде вещества пропорциональна электрическому заряду q , прошедшему через электролит:*

$$M = kq. \quad (11.1)$$

Коэффициент пропорциональности k , численно равный массе вещества, выделившегося при прохождении через электролит единицы электрического заряда, зависит от химической природы вещества и называется **электрохимическим эквивалентом** вещества.

Если через электролит пропускается постоянный ток I в течение времени t , то $q = It$ и уравнение (11.1) можно записать в виде

$$M = kIt. \quad (11.1')$$

Второй закон Фарадея: *электрохимический эквивалент вещества пропорционален отношению молярной массы A ионов этого вещества к их валентности Z :*

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{Z}, \quad (11.2)$$

где F — одинаковая для всех веществ величина, называемая **постоянной (числом) Фарадея**.

Подставив это выражение для k в (11.1), получим формулу, объединяющую оба закона Фарадея:

$$M = \frac{1}{F} \frac{A}{Z} q. \quad (11.3)$$

3. Из (11.3) легко выяснить смысл постоянной Фарадея. В самом деле, если $(M/A) = (1/Z)$ молей (такое количество вещества называют

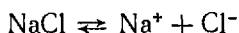
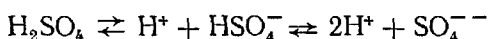
грамм-эквивалентом), то заряд q , прошедший через электролит, численно равен F . Итак, постоянная Фарадея численно равна заряду, который надо пропустить через электролит для выделения на электроде одного грамм-эквивалента вещества. Для одновалентного вещества грамм-эквивалент равен молю. Следовательно, постоянная Фарадея численно равна заряду, при прохождении которого через электролит на электроде выделяется один моль одновалентного вещества. Как показали многочисленные эксперименты,

$$F = (96\,486,70 \pm 0,54) \text{ Кл/моль}$$

4. Прохождение тока через электролиты неразрывно связано с переносом вещества. Отсюда следует, что в электролитах в отличие от металлических проводников (проводников первого рода) носителями тока являются не свободные электроны, а **ионы** — заряженные частицы вещества. Ионы представляют собой атомы или группы атомов, обладающие избыточным или недостаточным количеством электронов по сравнению с нейтральными атомами или молекулами.

5. Процесс расщепления нейтральных молекул жидкости на положительно и отрицательно заряженные ионы называется **электролитической диссоциацией**.

Если молекулы жидкости не диссоциированы на ионы, то такая жидкость (например, водный раствор сахара) не может проводить электрический ток. Хорошая проводимость водных растворов кислот, солей и щелочей объясняется тем, что значительная часть молекул этих веществ при растворении диссоциирует на положительные ионы, или **катионы** (ионы металлов и водорода), и на отрицательные ионы, или **анионы** (ионы кислотных остатков и гидроксильной группы):



Диссоциация молекулы растворенного вещества, состоящей из взаимосвязанных ионов, происходит при ее столкновении с другой молекулой (растворителя или растворенного вещества), имеющей достаточно большую кинетическую энергию теплового движения. Интенсивная диссоциация кислот, солей и щелочей в водных растворах связана с тем, что молекулы воды обладают большим электрическим моментом, т.е. подобны сильно вытянутым диполям. Под влиянием электрического поля, создаваемого полярной молекулой кислоты, соли или щелочи, окружающие ее диполи воды ориентируются преимущественно таким образом (рис. 11.1), что своим электрическим полем существенно ослабляют связь между ионами этой молекулы и тем самым облегчают ее диссоциацию. После разрыва молекулы на ионы диполи растворителя обвола-

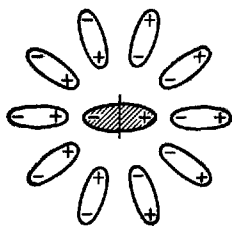


Рис. 11.1

квивают их, образуя сольватную оболочку, сильно затрудняющую движение ионов (рис. 11.2).

6. Из-за хаотического теплового движения ионов в растворе происходит и обратный процесс столкновения ионов противоположных знаков и воссоединения их в нейтральные молекулы. Этот процесс называется молизацией или рекомбинацией.

Предположим, что в единице объема раствора находится n_0 молекул растворенного вещества, из которых $n'_0 = \alpha n_0$ диссоциированы на ио-

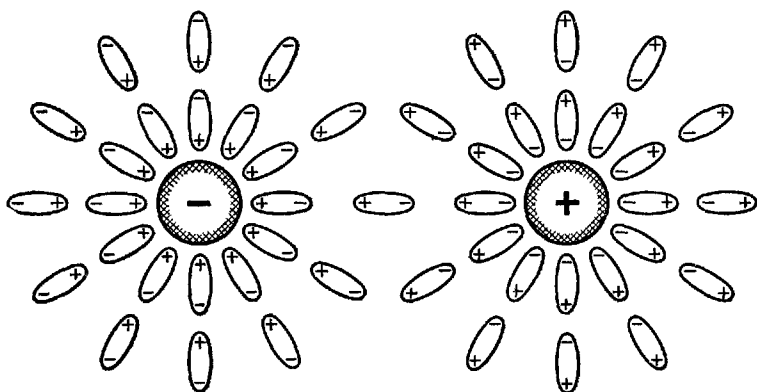


Рис. 11.2

ны; α называется коэффициентом диссоциации. Очевидно, что число молекул $\Delta n'_0$, которые диссоциируют за единицу времени в единице объема, пропорционально числу недиссоциированных молекул, т.е.

$$\Delta n'_0 = \beta (1 - \alpha) n_0,$$

где β — коэффициент пропорциональности.

Число же нейтральных молекул $\Delta n''_0$, образующихся в единице объема за единицу времени в результате процесса рекомбинации, пропорционально как числу положительных, так и числу отрицательных ионов, содержащихся в единице объема:

$$\Delta n''_0 = \gamma \alpha^2 n_0^2,$$

где γ — коэффициент пропорциональности.

В случае динамического равновесия между обоими процессами $\Delta n'_0 = \Delta n''_0$. Таким образом,

$$\beta (1 - \alpha) n_0 = \gamma \alpha^2 n_0^2, \text{ или } \frac{1 - \alpha}{\alpha^2} = \text{const} \cdot n_0. \quad (11.4)$$

Если $n_0 \rightarrow 0$, то $\alpha \rightarrow 1$, т.е. в слабых растворах $\alpha \approx 1$ и почти все молекулы диссоциированы.

По мере увеличения концентрации n_0 раствора α убывает. В сильно концентрированных растворах

$$\alpha \approx \text{const}/\sqrt{n_0}.$$

§ 11.2. Атомность электричества

1. Законы Фарадея впервые навели на мысль о том, что любой электрический заряд состоит из целого числа элементарных, т.е. далее не делимых, зарядов — «атомов электричества».

Действительно, для выделения на электроде одного моля одновалентного вещества необходимо, чтобы через электролит прошел электрический заряд, равный постоянной Фарадея F . Если вещество Z -валентное, то для выделения одного моля потребуется заряд, равный ZF . Так как при этом переносится одно и то же число N_A частиц (ионов) вещества (число Авогадро), то на каждую частицу Z -валентного вещества приходится заряд

$$q = ZF/N_A, \quad (11.5)$$

а в случае одновалентного вещества —

$$e = F/N_A. \quad (11.6)$$

Отсюда возможны были два вывода:

а) заряды Z -валентных ионов различны, но в среднем равны ZF/N_A подобно тому, как в газе молекулы обладают различной кинетической энергией поступательного движения, но в среднем она равна $3/2 kT$;

б) каждый ион несет вполне определенный заряд $q = ZF/N_A$, причем заряды ионов могут отличаться лишь на величины, кратные элементарному заряду, равному заряду одновалентного иона $e = F/N_A$. Второй вывод эквивалентен предположению об атомном («зернистом») строении всех электрических зарядов. Опыт показал, что этот вывод оказался правильным.

2. Опыты, проведенные А. Ф. Иоффе в 1912 г., полностью подтвердили атомистический характер электричества.

Схема опытов приведена на рис. 11.3. Отрицательно заряженная металлическая пылинка помещалась между обкладками конденсатора, напряженность поля в котором подбиралась такой, чтобы пылинка находилась в равновесии, т.е. $-qE = mg$. Затем пылинка освещалась ультрафиолетовым светом. Вследствие фотоэффекта отрицательный заряд пылинки от времени уменьшался и для сохранения равновесия в конденсаторе приходилось соответственно изменять напряженность электрического поля:

$$-mg = q_0 E_0 = q_1 E_1 = q_2 E_2 = \dots,$$

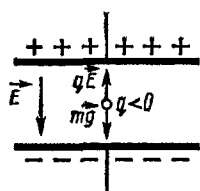


Рис. 11.3