

откуда

$$q_0 : q_1 : q_2 : \dots = \frac{1}{E_0} : \frac{1}{E_1} : \frac{1}{E_2} : \dots \quad (11.7)$$

Оказалось, что заряд пылинки может принимать лишь ряд дискретных значений.

3. Величина элементарного электрического заряда (заряда электрона) была измерена Р. А. Миллиkenом (1909—1914). Идея его опытов состоит в определении заряда микроскопической масляной капли на основе измерения скорости ее движения в однородном электрическом поле плоского конденсатора. Движение сферической частицы радиуса r в вязкой жидкости было нами рассмотрено в § 14.3 т. I. При отсутствии электрического поля устанавливается равномерное движение капли со скоростью v . Действующие на нее сила тяжести, архимедова сила и сила Стокса взаимно уравниваются:

$$mg - F_{\text{арх}} = 6\pi\eta r v, \quad (11.8)$$

где η — коэффициент вязкости среды. Считая, что плотность капли ρ , а плотность среды ρ_1 , имеем

$$(4/3) \pi r^3 g (\rho - \rho_1) = 6\pi\eta r v.$$

Отсюда легко вычислить радиус капли: $r = \sqrt{9\eta v / 2g (\rho - \rho_1)}$.

Затем между обкладками конденсатора создается электрическое поле напряженностью E , заставляющее движение капли. Тогда для положительно заряженной капли ($q > 0$) вместо (11.8) имеем

$$(4/3) \pi r^3 g (\rho - \rho_1) - qE = 6\pi\eta r v. \quad (11.9)$$

Измерив v_1 , из (11.9) находят заряд q капли.

Опыты Миллиkenа показали, что во всех случаях заряды капель q являлись кратными и некоторому так называемому элементарному заряду e . Согласно последним данным,

$$e = (1,6021917 \pm 0,0000070) 10^{-19} \text{ Кл, или}$$

$$e = (4,803250 \pm 0,000021) 10^{-10} \text{ СГС Э}_q.$$

§ 11.3. Электролитическая проводимость жидкостей

1. Ток в электролитах представляет собой упорядоченное движение ионов под действием внешнего электрического поля. Поэтому плотность тока \mathbf{j} в произвольном сечении SS , расположенном перпендикулярно направлению движения ионов (рис. 11.4), равна геометрической сумме плотностей тока как положительных, так и отрицательных ионов:

$$\mathbf{j} = \mathbf{j}_+ + \mathbf{j}_-,$$

причем $\mathbf{j}_+ = q_+ n_{0+} \langle \mathbf{v}_+ \rangle$ и $\mathbf{j}_- = q_- n_{0-} \langle \mathbf{v}_- \rangle$, где q_+ и q_- , n_{0+} и n_{0-} , $\langle \mathbf{v}_+ \rangle$ и $\langle \mathbf{v}_- \rangle$ — соответственно заряды, концентрации и средние скорости

ти упорядоченного движения (дрейфа под влиянием электрического поля) положительных и отрицательных ионов. Путем расчетов, аналогичных приведенным в § 8.5 для электронов проводимости в металлах, легко показать, что скорости дрейфа ионов пропорциональны напряженности E электрического поля:

$$\langle v_+ \rangle = u_+ E, \quad \langle v_- \rangle = -u_- E, \quad (11.10)$$

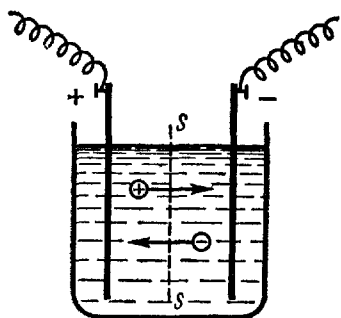


Рис. 11.4

где u_+ и u_- — положительные величины, называемые подвижностями ионов. Подвижность иона равна отношению скорости его дрейфа в электрическом поле к напряженности поля. Как показывают опыты, подвижность иона зависит от его природы, а также от температуры, вязкости и других характеристик электролита. Весьма существенно, что подвижность ионов в электролитах не зависит от напряженности E электрического поля.

Соотношения (11.10) можно также получить, рассматривая дрейф ионов как их установившееся движение в вязкой среде — электролите с постоянными скоростями $\langle v_+ \rangle$ и $\langle v_- \rangle$. При этом для каждого иона электрическая сила уравновешивается силой вязкого сопротивления электролита, пропорциональной скорости дрейфа иона. Например, для положительного иона $q_+ E + F_+ = 0$, где сила сопротивления $F_+ = -c_+ \langle v_+ \rangle$, $c_+ > 0$ — коэффициент пропорциональности, так что $\langle v_+ \rangle = u_+ E$, где $u_+ = q_+/c_+$.

2. С помощью выражений (11.10) плотность тока в электролитах можно представить в форме

$$\mathbf{j} = (q_+ n_{0+} u_+ - q_- n_{0-} u_-) \mathbf{E}. \quad (11.11)$$

В электролитах, так же как в металлических проводниках, нет объемных зарядов. Поэтому $q_+ n_{0+} + q_- n_{0-} = 0$ и

$$\mathbf{j} = q_+ n_{0+} (u_+ + u_-) \mathbf{E}. \quad (11.11')$$

Образование ионов в электролите не связано с прохождением электрического тока. Поэтому их концентрации n_{0+} и n_{0-} , подобно подвижностям u_+ и u_- , не зависят от напряженности электрического поля. Таким образом, формулы (11.11) и (11.11') показывают, что для электролитов выполняется закон Ома: плотность тока в электролите пропорциональна напряженности электрического поля и совпадает с ней по направлению.

3. Заряд положительного иона равен произведению элементарного заряда e на валентность иона Z_+ :

$$q_+ = e Z_+ = (F/N_A) Z_+.$$

Следовательно, закон Ома для плотности тока в электролите (11.11') можно записать в виде

$$\mathbf{j} = (F/N_A) Z_+ n_{0+} (u_+ + u_-) \mathbf{E}. \quad (11.12)$$

Удельное сопротивление электролита

$$\rho = N_A [FZ_+ n_{0+} (u_+ + u_-)]^{-1}, \quad (11.13)$$

где n_{0+} зависит от числа молекул растворенного вещества, содержащихся в единице объема (n_0), и коэффициента диссоциации α . Если при диссоциации молекулы растворенного вещества образуется k_+ положительных и k_- отрицательных ионов, то $k_+ Z_+ = k_- Z_-$, $n_{0+} = k_+ \alpha n_0$, $n_{0-} = k_- \alpha n_0$ и

$$\rho = N_A [FZ_+ k_+ \alpha n_0 (u_+ + u_-)]^{-1}. \quad (11.13')$$

Отношение N_A/Z_+ представляет собой число положительных ионов в одном грамм-эквиваленте, а $C = (k_+ n_0 Z_+ / N_A) = (k_- n_0 Z_- / N_A)$ — число грамм-эквивалентов ионов одного знака, содержащихся в единице объема электролита (в свободном состоянии и связанных в молекулах). Величина C называется эквивалентной концентрацией раствора. Если ввести ее в формулу (11.13'), то получается следующее выражение для удельного сопротивления электролита:

$$\rho = [F\alpha C (u_+ + u_-)]^{-1}. \quad (11.13'')$$

С повышением температуры электролита его удельное сопротивление уменьшается, так как, во-первых, увеличивается коэффициент диссоциации α , во-вторых, уменьшается вязкость раствора, а поэтому возрастают подвижности ионов u_+ и u_- .

Зависимость ρ от концентрации раствора имеет сложный характер. При изменении концентрации изменяются α , C и подвижность ионов. При малых концентрациях, как видно из экспериментальной кривой для водного раствора H_2SO_4 (рис. 11.5), ρ убывает с ростом концентрации [α и $(u_+ + u_-)$ изменяются слабо и $\rho \sim 1/C$]. При дальнейшем увеличении концентрации ρ достигает минимума, а затем возрастает вследствие убывания как коэффициента диссоциации α , так и подвижности ионов.

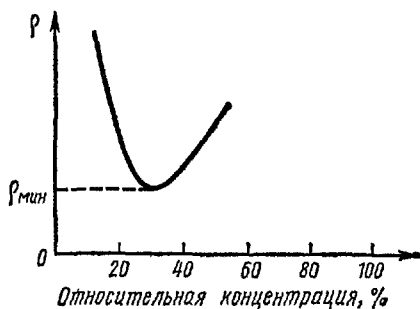


Рис. 11.5

4. Как показывают опыты, ионной проводимостью обладают не только водные и другие растворы солей, кислот и щелочей, но и расплавленные соли. Это явление широко используется в электрометаллургии для получения алюминия, магния и ряда других металлов. Электролитической (ионной) проводимостью обладают ионные кристаллы (например, хлористый свинец, галогено-серебряные соли и др.). При прохождении тока через эти кристаллы происходит их электролиз и разрушение. Ионная проводимость твердых тел сильно воз-

растает при увеличении температуры. Так, если стекло при обычных температурах плохо проводит ток, то при нагреве до температуры 300°C оно становится хорошим электролитическим проводником электричества.

Вопросы для повторения

1. Сформулируйте законы Фарадея для электролиза. Какие выводы можно из них сделать относительно зарядов ионов?
2. Опишите опыты А. Ф. Иоффе и Р. А. Милликена.
3. Выведите закон Ома для плотности тока в электролитах.
4. Как зависит удельное сопротивление электролитов от температуры и концентрации?

Примеры решения задач

Задача 11.1 Через водный раствор соляной кислоты пропускают электрический ток силой $0,5\text{ А}$ в течение 100 с . Какой объем гремучего газа образуется при нормальных условиях?

Дано:
 $I = 0,5\text{ А}$
 $t = 100\text{ с}$
 $T = 273\text{ К}$
 $p = 1,01 \cdot 10^5\text{ Па}$
 $Z_1 = 1, Z_2 = 2$
 $V = ?$

Решение. Объем V гремучего газа равен сумме объемов V_1 водорода и V_2 кислорода, образовавшихся при электролизе подкисленной воды:

$$V = V_1 + V_2. \quad (\text{а})$$

Согласно уравнению (11.3), масса выделившегося водорода

$$M_1 = \frac{1}{F} \frac{A_1}{Z_1} It.$$

По формуле Менделеева—Клапейрона,

$$pV_1 = \frac{M_1}{\mu_1} RT,$$

где $\mu_1 = 2A_1$ — молярная масса водорода.
Поэтому

$$V_1 = \frac{M_1 RT}{\mu_1 p} = \frac{ItRT}{2FZ_1 p}.$$

Аналогично, объем выделившегося кислорода

$$V_2 = \frac{ItRT}{2FZ_2 p}.$$

Подставив в формулу (а) выражения для V_1 и V_2 , найдем

$$V = V_1 + V_2 = \frac{ItRT}{2Fp} \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right).$$

Произведем вычисления в СИ:

$$\begin{aligned} V &= \frac{ItRT}{2Fp} \left(\frac{1}{Z_1} + \frac{1}{Z_2} \right) = \frac{0,5 \cdot 100 \cdot 8,31 \cdot 273}{2 \cdot 9,65 \cdot 10^4 \cdot 1,01 \cdot 10^5} \left(1 + \frac{1}{2} \right) \text{ м}^3 = \\ &= 0,87 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3 = 8,7 \text{ см}^3. \end{aligned}$$