

пических выступах поверхности изделия происходит сгущение силовых линий электрического поля, вследствие чего металл здесь растворяется быстрее чем на гладких местах поверхности.

Явление электролиза наряду с другими механическими и тепловыми процессами использовано также в изобретенном советскими инженерами способе *анодно-механической резки металлов*. Резка металла по этому способу производится тонким быстро вращающимся металлическим диском, который смачивается электролитом особого состава. Этот диск служит катодом, а разрезаемый металл—анодом. В местах их контакта благодаря большой плотности тока происходит быстрое растворение металла. Бруски твердого сплава «победита» разрезаются указанным способом в десятки раз быстрее, чем при использовании «алмазного диска».

§ 39. Подвижность ионов и электропроводность растворов

Электропроводность электролитов зависит от числа ионов в единице объема и от подвижности ионов.

Подвижность ионов определенного сорта выражается скоростью их перемещения в растворителе под действием электрического поля с падением потенциала в 1 в на 1 см.

Движение ионов можно обнаружить, например, проводя электролиз бесцветного раствора азотнокислого калия (KNO_3) в U-образной трубке, на дно которой посредством особой воронки осторожно введен ярко окрашенный раствор марганцовокислого калия ($KMnO_4$), причем этот раствор взят такой концентрации, чтобы его плотность по возможности не отличалась от плотности раствора азотнокислого калия. При включении тока движение ионов MnO_4^- , сообщающих раствору окраску, проявляется в перемещении к аноду границы окрашенной части электролита (рис. 134). Это перемещение ионов происходит со скоростью около 1 мм/мин, когда напряженность поля в электролите составляет примерно 3 в/см.

В подобных опытах можно непосредственно измерить подвижность различных окрашенных (или окрашивающих индикаторы) разновидностей ионов. Однако удобнее пользоваться другими, окольными, но более точными методами измерения подвижностей. Результаты этих измерений представлены в таблице на стр. 186. Численные значения экстраполированы для бесконечно больших разведений соответствующих электролитов. (Иногда подвижностью ионов называют произведение приведенных в данной таблице чисел на заряд, равный фарадею, т. е. на 96 500 кулонов.)

Как видно из таблицы, подвижности различных ионов независимо от знака и величины их зарядов имеют близкие значения (несколько десятитысячных долей сантиметра в секунду, или, что то же,

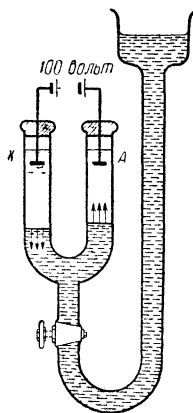


Рис. 134. Прибор для демонстрации движения ионов при электролизе.

Подвижности v_- и v_+ некоторых ионов в водном растворе при 18°C ¹⁾
 в $\frac{\text{см/сек}}{\text{вольт/см}}$

Катионы	v_+	Анионы	v_-
H_3O^+	$31,5 \cdot 10^{-4}$	OH^-	$17,4 \cdot 10^{-4}$
Na^+	$4,35 \cdot 10^{-4}$	Cl^-	$6,5 \cdot 10^{-4}$
Ag^+	$5,6 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	$6,2 \cdot 10^{-4}$
Zn^{++}	$4,8 \cdot 10^{-4}$	SO_4^{--}	$6,8 \cdot 10^{-4}$
Fe^{+++}	$4,6 \cdot 10^{-4}$	CO_3^{--}	$6,2 \cdot 10^{-4}$

¹⁾ При повышении температуры на 1° подвижности ионов возрастают примерно на 2%.

доли миллиметра в минуту для поля 1 в/см). Но подвижности гидроксония H_3O^+ и гидроксила OH^- превосходят остальные в несколько раз. Это явление связано, по-видимому, с тем, что ионы гидроксила и гидроксония построены из тех же элементов (H^+ и O^-), из которых построены молекулы растворителя (воды), и механизм их движения в растворе несколько иной, чем в случае других ионов; их перемещение к электродам осуществляется, по-видимому, «эстафетным» путем. Так, в случае гидроксония H_3O^+ его протон H^+ передается близлежащей незаряженной молекуле воды, которая сама теперь

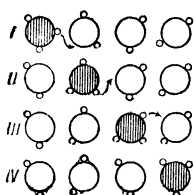


Рис. 135. Фиктивное движение ионов гидроксония при электролизе.

становится ионом гидроксония, и таким же порядком эстафета идет далее, по направлению к катоду, так, как это наглядно представлено на рис. 135. Вполне очевидно, что такое фиктивное движение гидроксония должно происходить быстрее, чем если бы гидроксоний, подобно другим ионам, перемещался сам. Любопытно, что приблизительно так представлял себе вначале механизм электролиза основатель теории электролиза выдающийся литовский физик и химик Гроттус, еще не знавший о существовании в растворах свободных ионов.

Покажем, как при помощи таблицы подвижностей ионов вычисляется электропроводность растворов, настолько разбавленных, чтобы ионы были достаточно удалены друг от друга и вследствие этого, с одной стороны, не сцеплялись в молекулы, а с другой,— не тормозили движения друг друга своими собственными электрическими полями. Пусть в растворе содержится по n положительных и отрицательных ионов в каждом кубическом сантиметре и имеется

падение потенциала 1 в/см ; катод находится слева, анод — справа. Подвижности анионов и катионов обозначим, как в вышеприведенной таблице, через v_- и v_+ . Представим себе площадку размером 1 см^2 , перпендикулярную к направлению силовых линий. В течение 1 сек. эту площадку пересекут, двигаясь слева направо, все анионы, которые в начальный момент были удалены от нее не далее чем на v_- сантиметров, т. е. содержались в объеме слоя, основанием которого служит выбранная площадка, а высотой — v_- . Объем этого слоя $(1 \times v_-) \text{ см}^3$, в нем содержится nv_- анионов, и если заряд каждого равен ze , то количество отрицательного электричества, которое они перенесут с собой через рассматриваемое сечение, равно nv_-ze .

Рассуждая аналогично, для катионов мы найдем, что количество положительного электричества, ежесекундно переносимого ими через ту же площадку, но в противоположном направлении, составляет nv_+ze .

Согласно определению удельная электропроводность раствора (как и всякого проводника) есть количество электричества, переносимое через 1 см^2 поперечного сечения проводника в течение секунды, при падении потенциала в 1 в на 1 см . При этом, с формальной точки зрения, перенос положительного электричества справа налево эквивалентен переносу такого же количества отрицательного электричества слева направо. Следовательно, удельная электропроводность раствора

$$\gamma = zen(v_+ + v_-). \quad (5)$$

В этой формуле en есть заряд всех ионов одного знака, находящихся в 1 см^3 раствора. Между тем нам известно, что заряд $\frac{1}{z}$ числа Авогадро каких-либо ионов равен $96\,500$ кулонам. Обозначим через C концентрацию ионов, выраженную числом грамм-эквивалентов в 1 л , т. е. выраженную сопоставлением имеющейся концентрации ионов с концентрацией ионов в *нормальном растворе* (стр. 180). В случае полной диссоциации C указывает, во сколько раз число ионов одного знака, содержащихся в 1 л раствора, превышает $\frac{1}{z}$ числа Авогадро. Очевидно, что в этом случае

$$1000n = \frac{N}{z}C \quad \text{и} \quad 1000zen = Ne \cdot C = 96\,500C,$$

а следовательно,

$$\gamma = 96,5C(v_+ + v_-). \quad (6)$$

Если в растворе не два вида ионов, а больше, то вообще

$$\gamma = 96,5(C_1v_1 + C_2v_2 + C_3v_3 + \dots),$$

т. е. доля участия каждого вида ионов в электропроводности пропорциональна их концентрации, с одной стороны, и подвижности, --

с другой. Например, электропроводность 0,001 N раствора азотной кислоты

$$\gamma = 0,001 \cdot 96,5 \cdot \frac{31,5 + 6,2}{1000} = 0,00038 \frac{1}{\text{ом} \cdot \text{см}}$$

Здесь мы воспользовались правом считать сильные электролиты (какова азотная кислота) в разбавленных растворах (0,001 N) полностью диссоциированными и считать поэтому заданное значение концентрации 0,001 одинаково относящимся как к концентрации самой азотной кислоты, так и каждого из ее ионов.

Формула (6) показывает, что удельная электропроводность γ достаточно разбавленных растворов должна возрастать пропорционально увеличению концентрации раствора.

У достаточно разбавленных растворов такая пропорциональность между удельной электропроводностью и концентрацией действительно имеется. Примером могут служить числа, приведенные в таблице.

Электропроводность растворов хлористого калия при 18° С

Концентрация раствора C в грамм-эквивалентах на литр	0,01	0,1	1,0
Удельная электропроводность раствора γ в $1/\text{ом} \cdot \text{см}$	0,0012	0,011	0,098
Отношение удельной электропроводности к концентрации, увеличенное в 1000 раз («эквивалентная электропроводность»), $\frac{\gamma}{C} \cdot 1000$. .	120	110	98

В более концентрированных растворах пропорциональность между концентрацией и удельной электропроводностью, требуемая найденным выше соотношением, нарушается. Наблюдаемая электропроводность γ обычно оказывается менее вычисленной γ_0 , т. е. $\frac{\gamma}{\gamma_0} < 1$. Это имеет две причины. Прежде всего в случае мало разбавленных растворов нет полной диссоциации электролита; в каждый данный момент часть ионов связана в молекулы и не участвует в проведении электрического тока. Поэтому отношение $\frac{\gamma}{\gamma_0}$ должно быть равно степени диссоциации

α электролита в данном растворе. В связи с этим измерение электропроводности растворов является весьма простым, удобным и широко применяемым способом определения степени диссоциации; полученные таким способом значения α согласуются со значениями α , вычисленными для тех же растворов на основании закона Оствальда (т. I, § 121). Однако согласование с законом Оствальда имеет место только для слабых электролитов.

Изменение электропроводности сильных электролитов с концентрацией происходит не так, как можно было бы ожидать на основании закона действующих масс. Здесь при высоких концентрациях уменьшается не число ионов, фактически участвующих в проведении тока, а уменьшаются v_+ и v_- , т. е. их подвижности. Противоположно заряженные ионы притягиваются, что уменьшает их подвижность, и соответственно уменьшается электропроводность. Полный расчет этих влияний очень сложен; он выполнен Дебаем,

Рис. 136 показывает, какая сложная зависимость существует между удельной электропроводностью растворов сильных электролитов и концентрацией, выраженной в единицах нормального раствора. Аналогичный вид имеют кривые, характеризующие зависимость электропроводности от концентрации, выраженной в процентах по весу. Эти графики показывают, что удельная электропроводность электролитов возрастает до определенной концентрации раствора и потом убывает. Например, среди растворов соляной кислоты наибольшую электропроводность имеет примерно пятинормальный раствор (около 20% HCl по весу).

В таблице на стр. 190 приведены значения удельного сопротивления и удельной электропроводности для растворов различной концентрации. Мы видим, что удельное сопротивление наиболее электропроводных электролитов почти в миллион раз превышает удельное сопротивление меди.

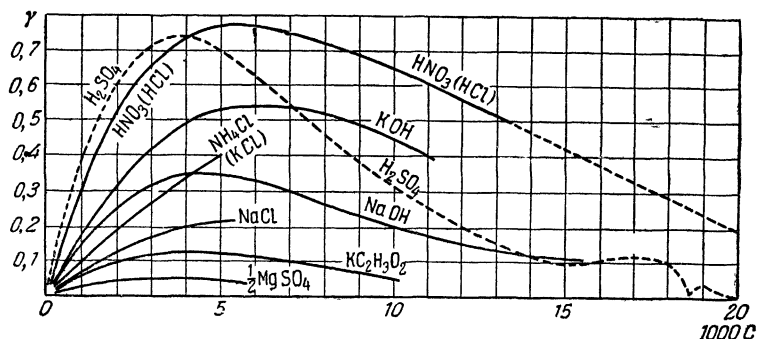


Рис. 136. Зависимость удельной электропроводности сильных электролитов от концентрации, выраженной в грамм-эквивалентах на литр.

По формуле (6), которая, впрочем, справедлива только для слабых электролитов и при достаточно больших разбавлениях, отношение удельной электропроводности к грамм-эквивалентной концентрации раствора должно быть одинаковым для растворов всех концентраций. Указанное отношение, увеличенное в 1000 раз, называют *эквивалентной электропроводностью*:

$$\lambda = \frac{\gamma}{C} \cdot 1000.$$

По формуле (6) эквивалентная электропроводность должна выражаться как произведение суммы подвижностей ионов на заряд Фарадея:

$$\lambda = 96500 (v_+ + v_-).$$

Для удобства сопоставления различных электролитов и для выявления того, в какой мере свойства какого-либо электролита отличаются от свойств слабого, разбавленного, полностью диссоциированного электролита, в электрохимии результаты измерения электропроводности растворов почти всегда выражают в виде значений эквивалентной электропроводности.

Из определения эквивалентной электропроводности $\lambda = \frac{\gamma}{C} \cdot 1000$, как нетрудно сообразить, следует, что для нормального раствора (1 грамм-эквивалент в литре, $C=1$) эквивалентная электропроводность представляет собой электропроводность одного литра раствора, налитого в виде слоя между плоскими электродами, раздвинутыми на расстояние 1 см один от другого. Для двухнормального

Удельное сопротивление и электропроводность некоторых электролитов (водных растворов) при 18° С

Растворенное вещество и его концентрация в процентах по весу	Сопротивление 1 см ³ раствора в омах	Удельная электропроводность в 1/ом см
Соляная кислота HCl . . .	5	0,40
	20	0,77
	40	0,53
Серная кислота H ₂ SO ₄ . .	5	0,21
	20	0,67
	30	0,71
	40	0,67
Азотная кислота HNO ₃ . .	10	0,475
	20	0,67
	30	0,47
	40	0,71
Едкий натр NaOH	5	0,196
	10	0,31
	20	0,33
	40	0,12
Нашатырь NH ₄ Cl	5	0,092
	10	0,18
	20	0,33
Поваренная соль NaCl . .	5	0,097
	20	0,196
Цинковый купорос ZnSO ₄ .	5	0,019
	20	0,047
Медный купорос CuSO ₄ . .	5	0,019
	15	0,042
Для сравнения:		
Медь Cu	1,8 · 10 ⁻⁸ (!)	5,7 · 10 ⁵

раствора ($C=2$) из той же формулы для λ следует, что λ представляет собой электропроводность $\frac{1}{2}$ литра раствора, налитого в виде слоя между плоскими электродами, раздвинутыми по-прежнему на 1 см. Стало быть, и в этом случае берется слой, содержащий один грамм-эквивалент раствора. Вообще, *эквивалентная электропроводность есть электропроводность такого слоя раствора, который содержит один грамм-эквивалент растворенного вещества между электродами, отстоящими друг от друга на 1 см.*

Удельная электропроводность — это электропроводность неизменного количества раствора (1 см³), содержащего в зависимости от концентрации разные количества растворенного вещества. В противоположность этому эквивалентная электропроводность — это электропроводность различных количеств раствора, содержащих неизменное количество (1 грамм-эквивалент) растворенного вещества, причем в обоих случаях расстояние между электродами равно 1 см.

Эквивалентная электропроводность как сильных, так и слабых электролитов возрастает с уменьшением концентрации. На рис. 137 показан характерный для большинства электролитов вид кривых, определяющих зависимость эквивалентной электропроводности от концентрации. В таблице приведены значения эквивалентной электропроводности для некоторых электролитов.

Эквивалентная электропроводность некоторых электролитов в водных растворах при 18° С

Концентрация в грамм-эквивалентах на литр	HCl	H ₂ SO ₄	NaOH	NaCl	AgNO ₃	CuSO ₄
1,0	300	199	158	74	68	26
0,5	327	220	175	81	77	31
0,1	350	233	195	92	94	44
0,05	358	253	200	95	100	51
0,01	369	307	208	102	108	72
0,005	372	330	211	104	110	81
0,001	377	360	215	106	113	98
0,0005	378	371	216	107	114	103

Обратимся к вопросу о пределах применимости закона Ома к электролитам. Из теории движения тел в вязкой среде известно, что скорость установившегося (стационарного) движения в вязкой среде пропорциональна действующей на тело силе. Движущийся к электроду ион удовлетворяет тем условиям, для которых выведено это соотношение; поэтому скорость движения иона должна быть пропорциональна действующей на ион силе, т. е. произведению напряженности поля на заряд иона. Если напряжение тока а следовательно, и напряженность поля увеличатся в k раз, то во столько же раз увеличится скорость движения всех присутствующих в растворе ионов, во столько же раз увеличится и количество ежесекундно переносимого ими через любое поперечное сечение проводника электричества, т. е. величина тока.

Таким образом, в случае электролитов закон Ома должен быть справедлив в тех пределах, в которых сохраняется пропорциональность между скоростью движения ионов и действующей на них электрической силой. Эти пределы очень широки. В недавнее время доказано, что отклонения от закона Ома становятся заметными лишь при напряжениях порядка 10^6 в/см. При этих напряжениях скорости движения ионов становятся сравнимы со скоростью движения пассажирских поездов.

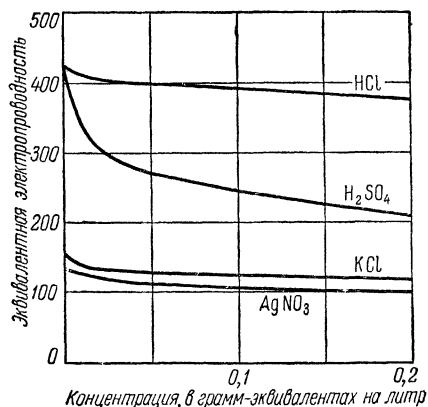


Рис. 137. Изменение эквивалентной электропроводности с изменением концентрации.