

§ 92. Электролиз и электролитическая диссоциация

1. *Электролитами* в широком смысле слова называются вещества, химически разлагающиеся на составные части, когда по ним проходит электрический ток. К таким веществам относятся многие соединения металлов с металлами в расплавленном состоянии, а также твердые вещества, проводящие ток, например *твердые растворы* и *ионные кристаллы*. Однако основными представителями электролитов, имеющими главнейшие научно-технические применения, являются *водные растворы неорганических кислот, солей и оснований*. На них мы и сосредоточим основное внимание. Далекое не всякие водные растворы — электролиты. Например, раствор сахара в воде не проводит электрического тока и электролитом не является. Многие неводные растворы (например, растворы, в которых растворителями служат спирты) также обладают электролитическими свойствами, но у них эти свойства выражены значительно слабее, чем у водных растворов.

Разложение электролита на его составные части под действием электрического тока называется *электролизом*. Продукты разложения выделяются на *электродах*, т. е. проводящих телах надлежащей геометрической формы, погруженных в электролит и соединенных с полюсами гальванической батареи или другого источника постоянного тока. Эти продукты, как правило, вступают в химические реакции с электродами или растворителем. Тогда говорят о *вторичных реакциях* при электролизе. Последние долгое время затемняли собою природу явления электролиза и его законы. При изучении электролиза надо прежде всего исключить осложняющее влияние вторичных реакций и сосредоточить внимание на реакциях *первичных*. Так мы и поступим.

2. Первая гипотеза для объяснения электролиза была предложена Гротгусом (1785—1822) в 1805 г. Согласно этой гипотезе молекулы растворенного вещества состоят из двух частей, из которых одна заряжена положительно, а другая — отрицательно. В растворе, на который наложено электрическое поле, по какой-то причине некоторые из молекул растворенного вещества распадаются на эти составные части. Последние переходят в раствор в виде заряженных частиц, получивших позднее название *ионов*.

Положительные ионы под действием электрического поля двигаются к отрицательному электроду (катоду), а отрицательные ионы — к положительному (аноду). Несмотря на такое движение, вне электродов в каждом элементе объема всегда будет находиться одинаковое количество положительных и отрицательных ионов. Если выключить электрическое поле, то положительные ионы соединятся с отрицательными в нейтральные молекулы и никакого химического разложения растворенного вещества наблюдаться не будет. Не то произойдет вблизи электродов. Достигнув электродов, ионы будут передавать им свои заряды и выделяться в виде нейтральных атомов, образующих продукты разложения растворенного вещества.

3. Возникает вопрос: почему нейтральные молекулы в растворе распадаются на ионы? До Клаузиуса (1822—1888) считали, что это происходит под действием наложенного электрического поля. Таким образом, считалось, что электрическое поле производит разложение растворенного вещества на составные части. Клаузиус в 1857 г. первый указал, что если бы это было так, то для каждого химического соединения потребовалась бы некоторая минимальная напряженность электрического поля $E_{\text{мин}}$, чтобы преодолеть химическое сродство. Чем больше сродство, тем больше было бы поле $E_{\text{мин}}$. При $E < E_{\text{мин}}$ в растворе не было бы ионов, и он не мог бы проводить электрический ток. На самом деле все происходит иначе. опыты показали, что *электролиты подчиняются закону Ома $j = \lambda E$, а потому любое сколь угодно слабое электрическое поле вызывает электролиз во всяком электролите.*

На разложение растворенного вещества электролита требуется дополнительная затрата энергии. Она вовсе не мала, как показывает следующий пример. При электролизе соляной кислоты HCl на электродах выделяются водород и хлор — вещества, обладающие большим химическим сродством друг к другу. Они соединяются со взрывом, причем при образовании одного грамма соляной кислоты выделяется около 600 калорий тепла. Таким образом, если бы химическое разложение электролита производилось электрическим полем, то энергия электрического тока тратилась бы не только на выделение джоулева тепла, но и на указанное химическое разложение. Между тем опыты показали, что *для электролитов выполняется закон Джоуля—Ленца, согласно которому вся энергия тока тратится на джоулево тепло.*

4. Имея в виду изложенные соображения, Клаузиус в 1857 г. предложил иное объяснение возникновения ионов в растворах. Согласно кинетической теории газов, одним из главных основоположников которой был сам Клаузиус, атомы внутри молекулы совершают беспорядочное тепловое движение. Обычно энергии этого теплового движения недостаточно, чтобы преодолеть химические силы притяжения, удерживающие вместе противоположно

заряженные части молекулы. В растворах, однако, под действием растворителя силы химического сродства ослабляются, и молекула, по крайней мере на короткое время, *диссоциирует*, т. е. расщепляется на противоположно заряженные ионы. При встрече положительного иона с отрицательным ионы могут *рекомбинировать*, т. е. соединиться в нейтральную молекулу. Другие нейтральные молекулы, наоборот, могут диссоциировать на ионы. В результате непрерывно идущих процессов диссоциации и рекомбинации устанавливается *статистическое равновесие*, в котором доля диссоциированных молекул в среднем остается неизменной во времени. При наложении электрического поля положительные и отрицательные ионы устремляются в противоположные стороны в соответствии с воззрениями Гротгуса. Возникает электрический ток, и происходит выделение продуктов разложения на электродах. Таким образом, электрическое поле не имеет никакого отношения к химическому разложению молекул растворенного вещества на составные части. *Роль электрического поля сводится только к тому, чтобы разделить уже существующие положительные и отрицательные ионы и собрать их на различных электродах.* В этом и состоит сущность явления электролиза.

5. К аналогичным выводам из совсем других соображений пришел Сванте Арреннус (1859—1927), являющийся творцом *теории электролитической диссоциации*. Опыты показали, что водные растворы солей, кислот и оснований имеют более высокое осмотическое давление, чем это следует из закона Вант-Гоффа. Понижение упругости насыщенного пара, а также понижение температуры замерзания и повышение точки кипения для этих растворов больше, чем это следует из закона Рауля (см. т. II, §§ 124—126). На этом основании Аррениус и пришел к выводу, что молекулы растворенного вещества в водных растворах диссоциированы на ионы, и обосновал этот вывод на большом экспериментальном материале. По теории Аррениуса ионы, отличаясь от нейтральных атомов и молекул наличием электрического заряда, обладают и совершенно иными свойствами. Например, газообразный водород почти нерастворим в воде, а ионы водорода могут содержаться в водных растворах в очень больших концентрациях. Ионы натрия химически не действуют на воду, тогда как металлический натрий бурно реагирует с ней с образованием едкого натра. Хлор обладает характерным запахом и цветом, тогда как его ионы в растворе не имеют ни запаха, ни цвета. Ионы SO_4^{--} , пока они заряжены отрицательно, могут существовать только в растворах, нейтральные молекулы такого состава неизвестны.

6. Возникновение диссоциации молекул в растворе можно пояснить на примере молекулы NaCl . Это полярная молекула, построенная из положительно заряженных ионов натрия Na^+ и отрицательно заряженных ионов хлора Cl^- . Молекулы воды

также полярные и обладают большими дипольными моментами. Когда молекула NaCl оказывается между двумя молекулами воды, то эти три полярные молекулы стремятся ориентироваться преимущественно так, чтобы быть обращенными друг к другу разноименно заряженными концами, как показано на схематическом рис. 230. Но в таком случае молекулы воды ослабят связь между ионами Na^+ и Cl^- , и энергии теплового движения может оказаться достаточно, чтобы молекула NaCl распалась на ионы. Когда ионы Na^+ и Cl^- разойдутся достаточно далеко, то воду, разделяющую их, можно рассматривать как сплошную среду, ослабляющую силу притяжения между указанными ионами в ϵ раз. Это ослабление уменьшает вероятность рекомбинации рассматриваемых ионов.

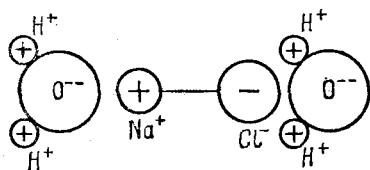


Рис. 230.

Отсюда ясно, что наибольшей диссоциирующей способностью должны обладать растворители с наибольшей диэлектрической проницаемостью ϵ . Такова прежде всего вода, для которой $\epsilon = 81$.

7. Коэффициентом или степенью диссоциации α называется отношение числа диссоциировавших молекул к общему числу молекул растворенного вещества. Величина α зависит от концентрации растворенного вещества. Эта зависимость в общих чертах может быть получена из следующих простых соображений. Пусть n — число молекул растворенного вещества в единице объема раствора. Из этого числа $n\alpha$ молекул диссоциированы, а остальные $n(1 - \alpha)$ молекул не диссоциированы. Диссоциированные молекулы могут рекомбинировать. Среднее число процессов рекомбинации в единице объема в единицу времени пропорционально $(n\alpha)^2$ и может быть представлено в виде $A(n\alpha)^2$. Среднее число обратных процессов, т. е. новых актов диссоциации, будет пропорционально числу имеющихся недиссоциированных молекул и представляется выражением $Bn(1 - \alpha)$. В установившемся состоянии число прямых процессов в среднем должно равняться числу обратных процессов, т. е. $A(n\alpha)^2 = Bn(1 - \alpha)$. Отсюда

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} = \frac{B}{An} = \frac{K}{n}. \quad (92.1)$$

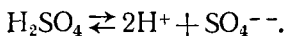
Коэффициенты A и B , а следовательно, и их отношение $K = B/A$ зависят от температуры и давления раствора. Если концентрация молекул растворенного вещества, а с ней и концентрации ионов в растворе малы, то ионы можно рассматривать как *независимые взаимодействующие частицы*, подобно молекулам идеального газа. В этих условиях коэффициент K не зависит от концентрации n ,

а отношение $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$ обратно пропорционально концентрации. Это положение называется *законом разведения Оствальда* (1853—1932). Когда $n \rightarrow 0$, то $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \infty$, а следовательно, $\alpha \rightarrow 1$. Таким образом, в бесконечно разбавленных растворах все молекулы растворенного вещества диссоциированы.

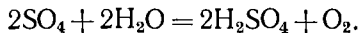
Закон разведения Оствальда хорошо выполняется для *слабых электролитов*, т. е. таких электролитов, у которых степень диссоциации мала ($\alpha \ll 1$). Для *сильных электролитов*, т. е. электролитов, у которых величина α порядка единицы ($\alpha \sim 1$), закон Оствальда не согласуется с опытными данными. Исключение, конечно, составляет случай сильно разбавленных растворов, для которых этот закон приводит к правильному результату $\alpha = 1$. Современная теория растворов принимает, что молекулы сильного электролита диссоциированы полностью, а все особенности поведения раствора пытается объяснить взаимодействием ионов между собой и с молекулами растворителя.

§ 93. Примеры электролиза

1. Молекулы серной кислоты H_2SO_4 при растворении в воде диссоциируют согласно уравнению



Если в раствор опущены платиновые электроды, соединенные с полюсами гальванической батареи, то положительные ионы водорода H^+ устремятся к катоду, а отрицательные ионы SO_4^{--} — к аноду. Ионы H^+ , нейтрализуясь электронами катода, превращаются в нейтральные атомы, а затем в молекулы H_2 . Ионы SO_4^{--} , отдавая отрицательные заряды аноду, превращаются в радикалы $\text{SO}_4\cdot$, вступающие в реакцию с водой согласно уравнению



Таким образом, количество серной кислоты в растворе не меняется. Однако на катоде выделяется водород, а на аноде — кислород. Окончательный итог электролиза сводится к разложению воды на кислород и водород.

2. Опустим в водный раствор медного купороса CuSO_4 медный анод и катод из какого-либо проводящего материала, не реагирующего с медным купоросом, например угля. Ионы Cu^{++} пойдут к катоду, там будет выделяться чистая медь. Ионы SO_4^{--} после нейтрализации на аноде вступают с ним в химическое соединение согласно уравнению $\text{Cu} + \text{SO}_4 = \text{CuSO}_4$. Таким образом, количество медного купороса в растворе меняться не будет. В резуль-