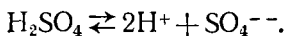


а отношение  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha}$  обратно пропорционально концентрации. Это положение называется *законом разведения Оствальда* (1853—1932). Когда  $n \rightarrow 0$ , то  $\frac{\alpha^2}{1-\alpha} \rightarrow \infty$ , а следовательно,  $\alpha \rightarrow 1$ . Таким образом, в бесконечно разбавленных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

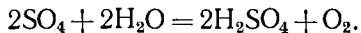
Закон разведения Оствальда хорошо выполняется для *слабых электролитов*, т. е. таких электролитов, у которых степень диссоциации мала ( $\alpha \ll 1$ ). Для *сильных электролитов*, т. е. электролитов, у которых величина  $\alpha$  порядка единицы ( $\alpha \sim 1$ ), закон Оствальда не согласуется с 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  $\text{H}_2\text{SO}_4$  при растворении в воде диссоциируют согласно уравнению



Если в раствор опущены платиновые электроды, соединенные с полюсами гальванической батареи, то положительные ионы водорода  $\text{H}^+$  устремятся к катоду, а отрицательные ионы  $\text{SO}_4^{--}$  — к аноду. Ионы  $\text{H}^+$ , нейтрализуясь электронами катода, превращаются в нейтральные атомы, а затем в молекулы  $\text{H}_2$ . Ионы  $\text{SO}_4^{--}$ , 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  $\text{CuSO}_4$  медный анод и катод из какого-либо проводящего материала, не реагирующего с медным купоросом, например угля. Ионы  $\text{Cu}^{++}$  пойдут к катоду, там будет выделяться чистая медь. Ионы  $\text{SO}_4^{--}$  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-

тате электролиза происходит как бы перенос меди с анода на катод. Описанный процесс применяется для рафинирования (очистки) меди.

3. Рассмотрим, наконец, электролиз водного раствора поваренной соли  $\text{NaCl}$ . Этот пример интересен тем, что в зависимости от материала электрода можно получить и первичные и вторичные продукты электролиза. Если катод ртутный, то выделяющийся на нем металлический натрий будет растворяться в ртути, образуя амальгаму, из которой натрий может быть легко выделен. Таким путем получается первичный продукт электролиза. Если же катод сделан из платины, то выделяющийся на нем металлический натрий будет входить в соединения с водой, образуя едкий натр в соответствии с уравнением  $2\text{Na} + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Na}(\text{OH}) + \text{H}_2$ , а на катоде будет выделяться вторичный продукт электролиза — водород.

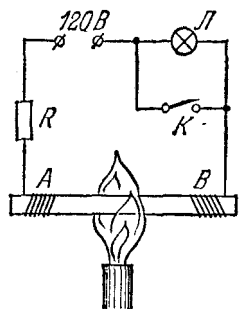


Рис. 231.

4. Стекло при обычных температурах является непроводником электричества. Однако если его нагреть до температуры в несколько сот градусов, то оно начинает заметно проводить электричество. Наглядной демонстрацией этого может служить опыт, схема которого приведена на рис. 231. В цепь городского тока через реостат  $R$  включена стеклянная палочка, на концы которой  $A$  и  $B$  намотана голая медная проволока. При комнатной температуре сопротивление стеклянной палочки составляет многие миллионы омов. Поэтому при замыкании рубильника через цепь потечет ничтожный ток (микроамперы или еще меньше), и никакого накала лампочки  $L$  не будет. Но если палочку  $AB$  нагреть на газовой горелке до температуры  $300\text{--}400^\circ\text{C}$ , то ее сопротивление упадет до нескольких десятков омов, и нить лампочки раскалится. Если после этого убрать горелку и одновременно замкнуть лампочку ключом  $K$ , то общее сопротивление цепи уменьшится, а ток возрастет. Стеклянная палочка будет нагреваться электрическим током и раскалится до яркого свечения, в результате чего ее сопротивление еще больше уменьшится, а ток возрастет. В конце концов палочка расплавится.

Чем же объясняется проводимость стекла? Стекло представляет собой сильно переохлажденную жидкость, обладающую громадной вязкостью. Оно является также электролитом, в котором имеются положительные ионы натрия  $\text{Na}^+$ . При нагревании, когда стекло размягчается и его вязкость сильно уменьшается, ионы в стекле приобретают заметную подвижность. Они-то и являются переносчиками тока в стекле. Доказательством этого может служить следующий демонстрационный опыт. В тигль, подогривае-

мый газовой горелкой (рис. 232), помещается расплавленная чилийская селитра  $\text{NaNO}_3$ , в которую погружается примерно на одну треть баллон вакуумной лампочки накаливания (газонаполненная не годится). Нить лампочки накаливается постоянным током. Угольный электрод  $a$  присоединяется к положительному концу нити и погружается в расплав селитры. Он служит анодом, по отношению к которому все точки нити лампочки имеют более низкий потенциал. Расплав селитры частично диссоциирован на ионы  $\text{Na}^+$  и  $\text{NO}_3^-$ . Под действием разности потенциалов между анодом и нитью лампочки ионы  $\text{Na}^+$  движутся в селитре в направлении от анода  $a$  к баллону лампочки. Затем они проникают внутрь лампочки через ее стенки. На этих стенках они нейтрализуются электронами, испускаемыми накаленной нитью, и превращаются в нейтральные атомы  $\text{Na}$ . Испаряясь, последние осаждаются на более холодных частях внутренней поверхности стеклянного баллона лампочки, где образуется хорошо видимый зеркальный слой натрия.

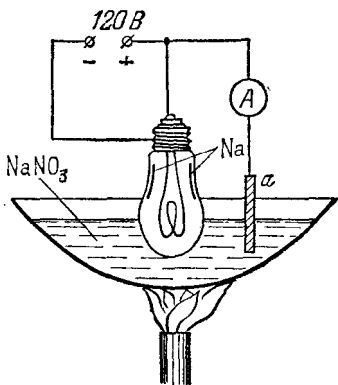


Рис. 232.

### § 94. Законы электролиза Фарадея и элементарный заряд

1. Электролиз впервые наблюдался в 1800 г. Никольсом и Карлейлем, разложившими воду током от вольтова столба. Через семь лет Дэви (1778—1829) выделил и открыл натрий путем электролиза влажных кусков едкой щелочи. В дальнейшем электролиз наблюдался на многих других электролитах. Открытие количественных законов электролиза Фарадеем последовало в 1833 г. после того, как он ввел подразделение продуктов и реакций при электролизе на *первичные* и *вторичные*. Законы Фарадея определяют количества первичных продуктов, выделяющихся на электродах при электролизе. Их легко получить из рассмотрения механизма явления электролиза.

Каждый ион содержит целое число элементарных зарядов  $e$ , и поэтому заряд иона по абсолютной величине представляется выражением  $ve$ , где  $v$  — целое число, равное валентности соответствующего химического элемента или соединения. Пусть на электроде выделилось  $n$  таких ионов. Тогда их заряд по абсолютной величине будет  $nve$ . Если эти ионы выделились на катоде, то их заряд нейтрализуется электронами, подтекающими к катоду по