

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.

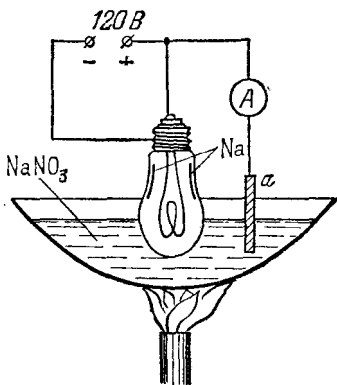


Рис. 232.

### § 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  $\nu e$ , где  $\nu$  — целое число, равное валентности соответствующего химического элемента или соединения. Пусть на электроде выделилось  $n$  таких ионов. Тогда их заряд по абсолютной величине будет  $n\nu e$ . Если эти ионы выделились на катоде, то их заряд нейтрализуется электронами, подтекающими к катоду по

проводам, соединяющим его с источником тока. Если же они выделяются на аноде, то такое же количество электронов по проводам утечет от анода. В обоих случаях через цепь пройдет количество электричества  $q = nve$ . Пусть  $M$  — масса вещества, выделившегося на электроде, а  $m$  — масса иона (атома или молекулы). Тогда  $n = M/m$ , и, следовательно,  $M = mq/(ve)$ . Умножив числитель и знаменатель последней дроби на число Авогадро  $N$ , получим

$$M = \frac{A q}{v F}, \quad (94.1)$$

где  $A = Nm$  — атомный вес, а  $F$  — постоянная, определяемая выражением

$$F = Ne. \quad (94.2)$$

Эта постоянная называется *числом Фарадея*.

Для выяснения физического смысла числа Фарадея введем понятие *грамм-эквивалента*. Так называют количество вещества, масса которого в граммах равна атомному (а в случае химического соединения молекулярному) весу  $A$ , деленному на валентность  $v$ . Если в формуле (94.1) положить  $M = A/v$ , то получится  $q = F$ . Это означает, что число Фарадея есть заряд, переносимый при электролизе одним грамм-эквивалентом ионов.

Формула (94.1) содержит оба закона электролиза, открытых Фарадеем. Согласно первому закону *масса вещества, выделяющегося при электролизе на каждом электроде, пропорциональна количеству прошедшего электричества  $q$* . Второй закон утверждает, что *эта масса пропорциональна химическому эквиваленту  $A/v$* .

2. Измерив на опыте  $M$  и  $q$ , можно по формуле (94.1) вычислить число Фарадея  $F$ . Таким путем найдено  $F = 2,8926 \cdot 10^{14}$  СГСЭ/моль =  $9,6487 \cdot 10^4$  Кл/моль. Зная  $F$  и число Авогадро, можно по формуле (94.2) вычислить и элементарный заряд  $e$ . Именно таким путем английский ученый Стоней впервые оценил величину элементарного заряда в докладе, сделанном на съезде Британской ассоциации в 1874 г. Работа Стонея была опубликована только в 1881 г., после того как Гельмгольц в речи, посвященной памяти Фарадея, которую он прочел 5 апреля того же года в Королевском обществе в Лондоне, изложил (по-видимому, независимо от Стонея) те же результаты, полученные таким же путем. В этой знаменитой речи Гельмгольц сказал:

«Если мы признаем существование атомов химических элементов, то мы не можем избежать и дальнейшего заключения, что электричество, как положительное, так и отрицательное, разделено на определенные элементарные количества, которые ведут себя как атомы электричества».