

§ 95. Скорости ионов и электропроводность электролитов

1. При движении в электролите ион испытывает силу сопротивления, которая в случае установившегося движения пропорциональна скорости иона. На этом основании ион в электролите можно характеризовать *подвижностью*, определение которой было дано формулой (42.14). Здесь более удобно пользоваться той подвижностью, которая в § 42 была обозначена малой буквой b . Подвижности положительных и отрицательных ионов разные. Обозначая их через b^+ и b^- , а установившиеся скорости ионов — через u^+ и u^- , можем написать

$$u^+ = b^+ E, \quad u^- = -b^- E. \quad (95.1)$$

Что касается концентрации, то она для положительных и отрицательных ионов одинакова, так как раствор электролита остается электрически нейтральным (точнее, квазинейтральным), и равна an , где n — концентрация нейтральных молекул растворенного вещества, а α — степень диссоциации. Поэтому плотность тока в электролите определится выражением

$$j = \alpha n (e^+ u^+ + e^- u^-). \quad (95.2)$$

Так как заряд иона по абсолютной величине равен ve , где e — элементарный заряд, а v — валентность иона, то

$$j = \alpha n v e (b^+ + b^-) E. \quad (95.3)$$

Отсюда для удельной электропроводности электролита получаем

$$\lambda = \alpha n v e (b^+ + b^-). \quad (95.4)$$

Концентрация n есть число нейтральных молекул растворенного вещества или, что то же самое, полное число ионов одного знака (как свободных, так и связанных) в единице объема раствора. Введем так называемую *эквивалентную концентрацию растворенного вещества*. Эквивалентной концентрацией η называется число грамм-эквивалентов ионов одного знака, содержащихся в единице объема раствора. Так как грамм-эквивалент содержит N/v частиц, то

$$\eta = \frac{n}{N/v} = \frac{nv}{N}. \quad (95.5)$$

Отсюда $nv = N\eta$. Кроме того, по формуле (94.2) $e = F/N$. С помощью этих соотношений формула (95.4) преобразуется к виду

$$\lambda = \alpha \eta F (b^+ + b^-). \quad (95.6)$$

Отношение удельной электропроводности λ к эквивалентной концентрации η растворенного вещества называется *эквивалентной*

электропроводностью:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{\eta} = \alpha F (b^+ + b^-). \quad (95.7)$$

Эквивалентная электропроводность Λ_{∞} при бесконечном разбавлении раствора найдется из этой формулы, если положить $\alpha = 1$ (см. § 92, пункт 7). Это дает

$$\Lambda_{\infty} = F (b^+ + b^-)^{-1}, \quad (95.8)$$

и, следовательно,

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}. \quad (95.9)$$

Измеряя эквивалентную электропроводность, можно по этой формуле вычислить степень диссоциации растворенного вещества α . По формуле же (95.7) или (95.8) можно найти сумму подвижностей положительного и отрицательного ионов.

2. Чтобы определить значения самих подвижностей b^+ и b^- , к уравнению (95.8) надо присоединить еще одно уравнение. Его можно получить, измерив на опыте, как меняется при электролизе распределение концентрации растворенного вещества внутри электролита. Такие опыты были произведены Гитторфом (1824—1914) в пятидесятых годах прошлого столетия. Гитторф употреблял сосуды различной формы, в которых дном служили пористые перегородки (пергаментная бумага, животный пузырь или тонкая пористая пластинка из глины). В сосуды наливался раствор исследуемого электролита, и они собирались в один составной сосуд. Таким путем получался как бы один сосуд с электролитом, разделенный на несколько отделений пористыми перегородками. Электролит в таком сосуде подвергался электролизу, причем ионы могли свободно переходить через пористые перегородки. После этого составной сосуд разбирался на отделения и измерялась концентрация растворенного вещества в каждом из них.

Допустим для простоты, что в составном сосуде имеется всего три одинаковых отделения A , B , K (рис. 233), содержащих в начале опыта по одинаковому числу N_0 молекул растворенного вещества. Пусть во время электролиза из отделения A через перегородку AB перешло в B ΔN^+ положительных ионов. Такое же количество положительных ионов перейдет из B в K через перегородку BK . В результате этих процессов число положительных

¹⁾ Следуя Кольраушу, в электрохимии подвижностью иона в электролите принято называть произведение Fb . Формула (95.8) означает, что эквивалентная электропроводность электролита при бесконечном разбавлении раствора равна сумме подвижностей положительного и отрицательного ионов в смысле Кольрауша.

ионов в отделении B не изменится, в отделении A оно уменьшится, а в отделении K увеличится на ΔN^+ , так что числа положительных ионов в отделениях A и K будут равны соответственно

$$N_A^+ = N_0 - \Delta N^+, \quad N_K^+ = N_0 + \Delta N^+.$$

Пусть, далее, через перегородки KB и BA за то же время прошло ΔN^- отрицательных ионов. От этого число отрицательных ионов в среднем отделении B не изменится, а в крайних отделениях A и K эти числа сделаются равными соответственно

$$N_A^- = N_0 + \Delta N^-, \quad N_K^- = N_0 - \Delta N^-.$$

В отделении A получится избыток отрицательных ионов над положительными, равный $N_A^- - N_A^+ = \Delta N^+ + \Delta N^-$. В отделении K , наоборот, число положительных ионов будет превышать число отрицательных на $N_K^+ - N_K^- = \Delta N^+ - \Delta N^-$, т. е. на ту же величину. До сих пор не было принято во внимание влияние электродов.

В действительности избыточные ионы выделяются на электродах и будут нейтрализованы зарядами последних. В результате раствор всюду будет содержать по одинаковому количеству положительных и отрицательных ионов: в отделении A таких ионов останется $N_0 - \Delta N^+$, в

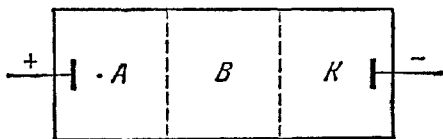


Рис. 233.

отделении K — $(N_0 - \Delta N^-)$, в отделении B — N_0 , т. е. число ионов не изменится. Таковы же будут и числа нейтральных молекул растворенного вещества в этих отделениях. Если $\Delta N^+ \neq \Delta N^-$, то концентрации электролита в отделениях A и K сделаются разными. Примем исходную концентрацию за единицу. Тогда в результате электролиза средние концентрации сделаются равными

$$c_A = \frac{N_0 - \Delta N^+}{N_0} = 1 - \frac{\Delta N^+}{N_0} \quad (\text{в отделении } A),$$

$$c_K = \frac{N_0 - \Delta N^-}{N_0} = 1 - \frac{\Delta N^-}{N_0} \quad (\text{в отделении } K).$$

Концентрация электролита в отделении B не изменится. Из полученных соотношений следует

$$\frac{1 - c_A}{1 - c_K} = \frac{\Delta N^+}{\Delta N^-}. \quad (95.10)$$

Выразим теперь отношение $\Delta N^+/\Delta N^-$ через скорости и подвижности положительных и отрицательных ионов. Проведем в электролите произвольное сечение S . Тогда ΔN^+ можно определить как число положительных, а ΔN^- — отрицательных ионов, прошедших во время процесса через сечение S . Ясно, что ΔN^+ про-

порционально току положительных, а ΔN^- — току отрицательных ионов, т. е. $\int n^+ e^+ u^+ dS$ и $\int n^- e^- u^- dS$ соответственно. Поскольку электролит нейтрален ($|n^+ e^+| = |n^- e^-|$), эти токи пропорциональны скоростям ионов u^+ и u^- . Следовательно,

$$\frac{u^+}{u^-} = \frac{b^+}{b^-} = \frac{1-c_A}{1-c_K}. \quad (95.11)$$

Вместо отношения скоростей или подвижностей ионов Гитторф ввел два отношения:

$$\begin{aligned} \kappa^+ &= \frac{b^+}{b^+ + b^-} = \frac{1-c_A}{2-(c_A+c_K)}, \\ \kappa^- &= \frac{b^-}{b^+ + b^-} = \frac{1-c_K}{2-(c_A+c_K)}, \end{aligned} \quad (95.12)$$

которые он назвал *числами переноса ионов*. Очевидно, $\kappa^+ + \kappa^- = 1$.

3. Измеряя концентрации растворов до и после электролиза, Гитторф нашел, что в соляной кислоте ион водорода движется почти в 5 раз быстрее иона хлора. Измеряя же электропроводность электролита, можно по формуле (95.8) вычислить сумму подвижностей $b^+ + b^-$, а затем и сами подвижности b^+ и b^- . Опыты показали, что *подвижность всякого иона в электролите не зависит от того, какие другие ионы находятся в растворе*. Этот результат был найден на опыте Фридрихом Кольраушем (1840—1910) и называется *законом Кольрауша о независимости движения ионов*. Он может рассматриваться как подтверждение гипотезы Аррениуса, согласно которой ионы в растворе уже не связаны между собой, а диссоциированы и движутся независимо друг от друга. Закон Кольрауша справедлив только для растворов малых концентраций. Если же концентрация ионов в растворе достигает заметной величины, то подвижности ионов начинают зависеть как от концентрации, так и от природы других ионов, содержащихся в растворе. С увеличением концентрации подвижность ионов уменьшается, хотя и не очень сильно.

Таблица 3

Значения подвижностей ионов в водных растворах слабой концентрации при температуре 18 °C

Ион	Подвижность, 10^{-3} см ² /(с·В)	Ион	Подвижность, 10^{-3} см ² /(с·В)
H ⁺	3,26	OH ⁻	1,80
Li ⁺	0,346	Cl ⁻	0,677
Na ⁺	0,450	NO ₃ ⁻	0,639
K ⁺	0,669	I ⁻	0,688

Из табл. 3 видно, что подвижности ионов, вообще говоря, весьма малы. Наибольшей подвижностью обладает ион H^+ , но и он в поле $E = 1$ В/см перемещается всего на 12 см в час. Рассматривая таблицу, можно было бы думать, что радиус иона Li^+ больше радиуса иона Na^+ , а последний в свою очередь больше радиуса иона K^+ . В действительности атомные радиусы щелочных металлов располагаются в обратной последовательности. Этот факт объясняют тем, что в растворе ионы гидратированы, т. е. окружены оболочкой воды, увлекаемой при их движении (см. т. II, § 122). Гидратация вызывается электрическими силами, с которыми ионы действуют на молекулы окружающей воды. Из всех щелочных ионов ион лития обладает наиболее сильным электрическим полем, а потому он гидратирован сильнее других ионов. Подвижности многовалентных ионов с разными зарядами, например Fe^{++} и Fe^{+++} , не пропорциональны их зарядам, как может показаться на первый взгляд. Это также можно объяснить гидратацией, поскольку ионы большей валентности гидратированы сильнее.

4. Нернст (1864—1941) наглядно демонстрировал движение ионов, когда они окрашивали раствор. В U-образную трубку (рис. 234) снизу наливают фиолетовый раствор марганцовокислого калия $KMnO_4$ с концентрацией $\eta \approx 0,003$ грамм-эквивалента на 1 см³. Поверх этого раствора наливают бесцветный раствор азотнокислого калия KNO_3 с той же эквивалентной концентрацией. Эти операции должны быть выполнены очень тщательно, чтобы граница между обоими растворами была резкой. Для этого в приборе предусмотрены специальные приспособления, которые мы не описываем. В растворе соль KNO_3 диссоциирует на ионы K^+ и NO_3^- , а соль $KMnO_4$ — на ионы K^+ и MnO_4^- . При пропускании электрического тока ионы K^+ в обоих растворах движутся к катоду. Достигнув последнего, они нейтрализуются, соединяются с водой и освобождают там водород. За движением этих ионов, поскольку они не дают окраски, мы следить не можем. Что касается ионов MnO_4^- , то они придают раствору фиолетовую окраску и движутся в направлении от катода к аноду. Поэтому в колене, где расположен катод, наблюдается понижение окрашенной границы, а в колене, где находится анод, — повышение. Скорость перемещения окрашенной границы равна скорости ионов MnO_4^- и может быть непосредственно измерена. Если длина U-образной трубки равна 10 см, а приложенная разность потенциалов на электродах 50 В, то уже через 3 мин окрашенная граница (как в том, так и в другом колене) переместится на 0,45 см, так что разность окрашенных уровней в коленах трубки достигнет почти одного сантиметра.

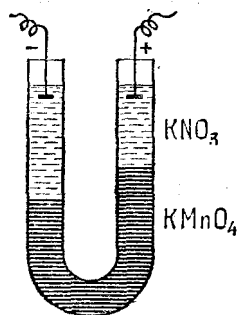


Рис. 234.

ЗАДАЧИ

1. Вычислить электрохимический эквивалент серебра, т. е. количество серебра, выделяемое при электролизе одним кулоном электричества. Атомный вес серебра $A = 108$.

$$\text{О т в е т. } K = \frac{A}{F} = 1,18 \cdot 10^{-3} \text{ г/Кл.}$$

2. Зная электрохимический эквивалент серебра, вычислить электрохимический эквивалент меди. Атомный вес меди 63,5.

$$\text{О т в е т. } K_{\text{Cu}} = \frac{\nu_{\text{Ag}}}{\nu_{\text{Cu}}} \frac{A_{\text{Cu}}}{A_{\text{Ag}}} K_{\text{Ag}} = \frac{1}{2} \frac{A_{\text{Cu}}}{A_{\text{Ag}}} K_{\text{Ag}} = 0,328 \cdot 10^{-3} \text{ г/Кл.}$$

3. Пользуясь табл. 3 подвижностей ионов в электролитах, вычислить эквивалентную электропроводность Λ_{∞} бесконечно разбавленного раствора поваренной соли NaCl при 18 °С.

$$\text{О т в е т. } \Lambda_{\infty} = F(b^+ + b^-) = 109 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв}).$$

4. Удельное сопротивление десятипроцентного раствора поваренной соли NaCl (0,1 г соли на 1 см³ раствора) при комнатной температуре равно $\rho = 8,35 \text{ Ом} \cdot \text{см}$. Вычислить эквивалентную концентрацию η , эквивалентную электропроводность Λ и степень диссоциации α этого раствора. Атомные веса натрия и хлора равны соответственно $A_{\text{Na}} = 23$, $A_{\text{Cl}} = 35,5$.

О т в е т.

$$\eta = \frac{m}{A_{\text{Na}} + A_{\text{Cl}}} = 1,71 \cdot 10^{-3} \text{ г}/(\text{г-экв} \cdot \text{см}^3),$$

$$\Lambda = \frac{1}{\rho \eta} = 70 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв}),$$

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}} = 0,64$$

($m = 0,1 \text{ г}$ — масса растворенной соли в 1 см³ раствора).

5. Самая чистая вода при температуре 18° С имеет удельную электропроводность $\lambda = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Считая, что электропроводность воды связана с диссоциацией молекулы H₂O на ионы H⁺ и (OH)⁻, найти степень диссоциации воды при этой температуре.

Р е ш е н и е. Эквивалентная электропроводность воды при стопроцентной диссоциации $\Lambda_{\infty} = F(b^+ + b^-) = 488 \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$. Эквивалентная концентрация $\eta = m/M$, где $m = 1 \text{ г}$ — масса кубического сантиметра воды, $M = 18$ — молекулярный вес воды. Эквивалентная электропроводность реальной воды $\Lambda = \lambda/\eta = 6,8 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/(\text{Ом} \cdot \text{г-экв})$. Степень диссоциации $\alpha = \Lambda/\Lambda_{\infty} = 1,4 \cdot 10^{-9}$. Столь ничтожная степень диссоциации не позволяет осуществить разложение чистой воды путем электролиза. Для этого воду надо предварительно сделать проводящей, добавив к ней, например, серной кислоты (см. § 93).

§ 96. Гальванические элементы и аккумуляторы

1. В § 43 была изложена теория концентрационного элемента, в котором электрический ток возникает благодаря наличию градиента концентрации раствора. Было показано, что электродвижущая сила концентрационного элемента очень мала и практического значения не имеет. Тем не менее теория концентрационного элемента важна в принципиальном отношении. Благодаря простоте процессов, происходящих в концентрационном элементе,