

Лекция 15

Электропроводность электролитов

Вопросы. Электролиты. Электролитическая диссоциация. Подвижность ионов. Закон Ома для электролитов. Электролиз. Законы Фарадея. Определение заряда иона.

15.1. Электролиты. Электролитическая диссоциация

В большинстве электропроводящих жидкостей (в основном – это водные растворы солей, щелочей и неорганических кислот), а также в некоторых твердых телах (в некоторых кристаллах и расплавах) носителями электрического заряда являются ионы. Ионы – электрически заряженные частицы, образующиеся при потере или при присоединении электронов атомами, молекулами, радикалами. Ионы могут быть положительными (при потере электронов) и отрицательными (при присоединении электронов). Положительные ионы называются катионами, а отрицательные – анионами и обозначаются соответственно K^+ и A^- , где K и A символы химического элемента. Заряд иона кратен заряду электрона. В жидкостях ионы могут существовать в несвязанном состоянии. Вещества с ионным механизмом проводимости называются *электролитами* или *проводниками II рода*. Подобная проводимость отличается от электронной, так как сопровождается химическими превращениями, которые М. Фарадей назвал электрохимическими реакциями. Вещества с электронным механизмом проводимости называют *проводниками I рода*.

Процесс распада молекулы растворенного вещества на противоположно заряженные ионы происходит в результате взаимодействия этой молекулы с молекулами растворителя и называется *электролитической диссоциацией*. На рис. 15.1 показан механизм распада полярной молекулы NaCl на ионы Na^+ и Cl^- в воде. Молекулы воды обладают большим дипольным моментом и в электрическом поле молекулы растворенного вещества преимущественно ориентированы своей положительной стороной (ион H^+) к отрицательному иону Cl^- , а отрицательной (ион O^{2-}) – к положительному иону Na^+ . В результате сила

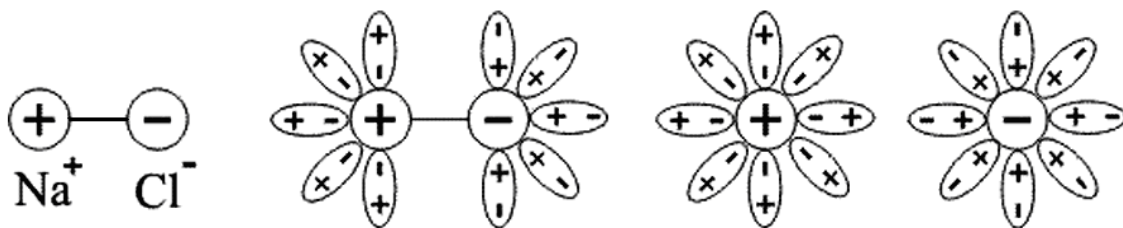


Рис. 15.1

взаимодействия между ионами Na^+ и Cl^- в молекуле ослабевает. А поскольку все молекулы – участники хаотичного теплового движения, то при столкновениях молекул NaCl между собой и с молекулами растворителя происходит постоянный их распад на ионы и обратный процесс – восстановление нейтральных молекул из ионов. Последний процесс называется *рекомбинацией* или *молизацией*. Когда количество восстановленных за единицу времени молекул становится равной числу диссоциированных, наступает динамическое равновесие:



Коэффициент, показывающий долю от всех молекул растворенного вещества, распавшихся на ионы, называется *коэффициентом диссоциации* α . Если n – концентрация всех молекул растворенного вещества (число молекул в единице объема), то $n' = \alpha n$ – число диссоциированных молекул.

15.2. Закон Ома для электролитов

В электролитах, как и в металлах, носители зарядов образуются независимо от электрического поля. Поэтому выражение (10.6) ($j = qnv$) в электролитах можно представить как сумму плотностей токов, созданных положительными и отрицательными ионами:

$$j = j_+ + j_- = q_+ n_+ v_+ + q_- n_- v_-, \quad (15.1)$$

где v_+ , v_- , n_+ , n_- , q_+ , q_- – скорости направленного движения, концентрации и величины соответственно положительного и отрицательного ионов. Заряды ионов можно выразить через элементарный заряд e и валентности элементов, образовавших ионы z_+ и z_- . Тогда формула (15.1) примет вид:

$$j = z_+ e n_+ v_+ + z_- e n_- v_-. \quad (15.2)$$

Если валентность ионов одинаковая ($z_+ = z_- = z$), концентрации ионов обоих знаков тоже одинаковые:

$$n_+ = n_- = n. \quad (15.3)$$

Подставив 15.3 в 15.2, получим:

$$j = ze \alpha n v_+ + ze \alpha n v_- = ze \alpha n (v_+ + v_-). \quad (15.4)$$

Направленно ион в электрическом поле движется под действием силы

$$F = qE = zeE,$$

где E – напряженность электрического поля. Приблизительно его движение можно считать равномерным. Это возможно, если сила, действующая на ион со стороны электрического поля, уравновешивается силой трения. Сила трения прямо пропорциональна скорости движения иона:

$$zeE = F_{\text{тр}}, \text{ или } zeE = kv.$$

Из последнего выражения определим скорость:

$$v = \frac{ze}{k} E = bE. \quad (15.5)$$

Коэффициент пропорциональности $b = \frac{ze}{k}$ называют подвижностью ионов.

Численно он равен отношению скорости направленного движения ионов, вызванного электрическим полем к напряженности этого поля. Для ионов разных знаков выражение (15.5) имеет вид:

$$v_+ = b_+ E \text{ и } v_- = b_- E.$$

Подставив последнее выражение в (15.4), получим выражение закона Ома для электролитов:

$$j = ze\alpha n(b_+ + b_-)E, \quad (15.6)$$

где $\sigma = ze\alpha n(b_+ + b_-)$ – электропроводность электролита. Из выражения (15.5) можно определить размерность подвижности ионов:

$$[b] = \frac{1 \text{ м} / \text{с}}{1 \text{ В} / \text{м}} = 1 \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с}).$$

Подвижности ионов представляют собой очень маленькие величины. В таблице 15.1 приведены значения подвижностей некоторых ионов.

Таблица 15.1

Подвижность ионов для неконцентрированных растворов

Катионы	$b_+, \times 10^{-4} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$	Анионы	$b_-, \times 10^{-4} \text{ м}^2 / (\text{В} \cdot \text{с})$
H^+	3,26	OH^-	1,8
H_3O^+	0,67	Cl^-	0,68
Na^+	0,45	NO_3^-	0,64

Согласно выражению (15.6) электропроводность электролитов растет с ростом его концентрации. Однако для многих электролитов (водные растворы NaOH, KOH, H_2SO_4 , CaCl_2 и др.) эта зависимость имеет ярко выраженный максимум (рис. 15.2). Наличие этого максимума объясняется следующим образом.

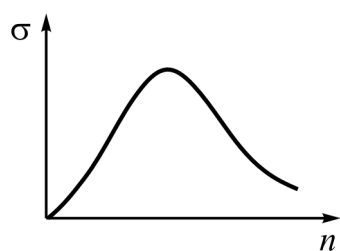


Рис. 15.2

1. Дистиллированная вода электрический ток не проводит. Поэтому при небольших концентрациях с ее ростом согласно (15.6) электропроводность растет. Одновременно происходит уменьшение расстояния между ионами и между ионами и молекулами растворителя. Если растворитель

подобно воде полярный (его молекулы представляют собой диполи), то начинает сказываться кулоновское взаимодействие между ионами и молекулами растворителя так, как это показано на рис. 15.1.

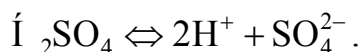
2. Согласно закону Кулона сила взаимодействия зарядов обратно пропорциональна квадрату расстояния между ними и при малых расстояниях она резко возрастает. В результате ион растворенного вещества, начиная с некоторой концентрации, оказывается окруженным слоем молекул растворителя. В общем случае это явление получило название *сольватации*, а если растворитель вода – *гидратации*. Соответственно, в общем случае слой молекул растворителя, окружающий ион, называется сольватной оболочкой, а если растворитель вода – гидратной. Следствием сольватации (гидратации) является падение подвижности ионов, а значит и падение электропроводности.

С ростом температуры электропроводность электролитов растет, так как растет подвижность ионов.

15.3. Электролиз

В электролитах, в отличие от металлов, процесс протекания электрического тока сопровождается переносом вещества. Для создания электрического тока в электролите в раствор необходимо поместить два твердых проводника I рода, которые называются электродами. Если электроды присоединить к источнику постоянного тока, то в растворе электролита возникает электрическое поле. Даже очень слабое поле согласно закону Ома вызывает движение ионов: катионы движутся к электроду с отрицательным потенциалом (катоде), а анионы – к электроду с положительным потенциалом (аноду). Достигнув электродов, ионы нейтрализуются и превращаются в нейтральные атомы или молекулы, либо в группы атомов (радикалы). При этом анионы отдают лишние электроны аноду (окисляют анод), а катионы забирают электроны у катода (восстанавливают катод). Радикалы не могут существовать самостоятельно и вступают в химические реакции либо с растворителем, либо с веществом, из которого изготовлен электрод. В любом случае в непосредственной близости у электродов или непосредственно на них выделяются вещества, которых раньше в таком виде в растворе не было. Процесс выделения на электродах вещества при протекании электрического тока через электролит называется *электролизом*.

Рассмотрим процесс электролиза на примере серной кислоты. Молекула кислоты в водном растворе диссоциирует:



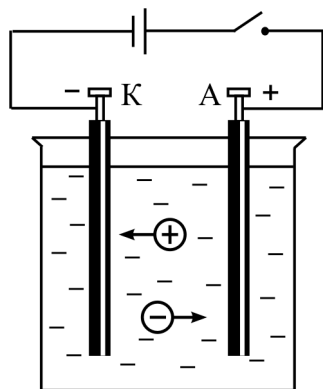
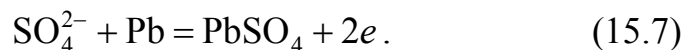
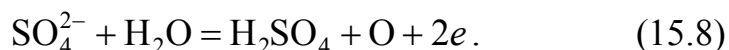


Рис. 15.3

Под влиянием поля катионы H^+ движутся к катоду, а анионы к аноду (рис. 15.3). Если и катод и анод изготовлены из свинца, то на аноде выделяется сернокислый свинец:



В результате электролиза происходит разложение серной кислоты. Если оба электрода изготовить из платины, то на аноде выделяется кислород, что является итогом разложения воды:



На катоде в обоих случаях выделяется водород:



Химические реакции, которые происходят при взаимодействии нейтрализованных ионов с веществом электродов или с растворителем называются *вторичными*.

15.4. Законы Фарадея

Законы электролиза установлены в 1836 г. М. Фарадеем и носят его имя. Этих законов два.

Первый закон связывает массу, выделившегося на электроде вещества и количество протекшего через раствор электричества и звучит следующим образом:

Масса выделившегося на электроде вещества M пропорциональна прошедшему через электролит количеству электричества Q

$$M = kQ. \quad (15.6)$$

Коэффициент пропорциональности k называется электрохимическим эквивалентом. Численно он равен массе вещества, выделившегося на электроде при прохождении через электролит единицы количества электричества. Из (15.6) определяется единица измерения электрохимического эквивалента

$$[k] = 1 \text{ кг/Кл.}$$

Используя связь силы тока в цепи и величины протекшего за время t заряда, (15.6) можно преобразовать:

$$M = kIt. \quad (15.7)$$

Второй закон связывает электрохимический эквивалент с химическим:

$$k = \tilde{N} \frac{A}{z}, \quad (15.8)$$

где C — коэффициент пропорциональности, одинаковый для всех элементов. Обычно вместо коэффициента C используют обратную величину F , которую называют числом Фарадея. Отношение атомной массы элемента A к его валентности

z называется химическим эквивалентом элемента. Второй закон Фарадея имеет вид:

$$k = \frac{1}{F} \frac{A}{z}. \quad (15.9)$$

Подставив (15.9) в (15.6), получим объединенный закон Фарадея:

$$M = \frac{1}{F} \frac{A}{z} Q. \quad (15.10)$$

Из (15.10) следует, что число Фарадея равно заряду, который должен пройти через раствор, чтобы на электроде выделилась масса вещества равная его химическому эквиваленту. Измерения числа Фарадея дали следующий результат:

$$F = 964595 \text{ Кл/моль.}$$

15.5. Определение заряда иона

Заряд любого иона кратен элементарному заряду

$$q = ze.$$

Пусть на одном из электродов выделилось N таких ионов. Их заряд по абсолютной величине

$$Q = Nq = Nze. \quad (15.11)$$

Масса вещества, выделившегося при этом на электроде

$$M = Nm, \quad (15.12)$$

где m – масса одного иона. Подставив (15.11) и (15.12) в (15.10), получим выражение для расчета элементарного заряда:

$$e = \frac{mF}{A}.$$

Учитывая, что $A = N_A m$, где $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$ – число Авогадро, получим:

$$e = \frac{F}{N_A} = \frac{96495}{6,023 \cdot 10^{23}} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл.}$$

Именно таким образом в 1874 г. Стоней, а в 1881 г. независимо от него Гельмгольц определили элементарный заряд, который тогда назывался атомом электричества.