

Электропроводность жидкости

- 1) ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКАЯ ДИССОЦИАЦИЯ.
- 2) ЗАКОНЫ ЭЛЕКТРОЛИЗА ФАРАДЕЯ.

- Электролитическая диссоциация полный или частичный распад молекул растворенного вещества на катионы и анионы. Э. д. называют также распад на катионы и анионы ионных кристаллов при растворении или расплавлении. Э. д., как правило, происходит в полярных растворителях. При Э. д. разрываются обычно лишь наиб. полярные связи молекул, напр. карбоновые кислоты RCOOH диссоциируют на RCOO^- и H^+ . Э. д. ; могут подвергаться молекулы нек-рых растворителей, напр. воды.

- Осн. причинами Э. д. являются, с одной стороны, взаимодей. растворенного в-ва с р-рителем, к-рое приводит к сольватации ионов, а с другой стороны - значит. ослабление электро-статич. взаимодей. между сольватир. ионами в среде, обусловленное ее электростатич. полем (диэлектрич. проницаемостью р-рителя). При этом работа, необходимая для разрушения молекул (кристаллич. решетки), обеспечивается за счет энергии сольватации.

- Э. д. лежит в основе деления р-ров на два класса - растворы неэлектролитов и растворы электролитов. Наблюдаемое различие в коллигативных св-вах разбавленных р-ров электролитов и неэлектролитов объясняется тем, что из-за Э. д. увеличивается общее число частиц в р-ре. Это, в частности, приводит к увеличению осмотич. давления р-ра сравнительно с р-рами неэлектролитов, понижению давления пара р-рителя над р-ром, увеличению изменения t -ры кипения и замерзания р-ра относительно чистого р-рителя. Э. д. объясняется также ионная электропроводность электролитов.

- Мерой Э. д. является степень диссоциации-отношение кол-ва диссоциированных на ионы молекул электролита к их исходному кол-ву в р-ре. Согласно этому определению, изменяется от 0 (отсутствие диссоциации) до 1 (полная диссоциация) и зависит от природы растворенного в-ва и р-рителя, а также от концентрации р-ра и т-ры. Как правило, с увеличением диэлектрич. проницаемости р-рителя его увеличивается, хотя заметная диссоциация наблюдается в нек-рых р-рителях с низкой

- способность данного в-ва МХ к Э.д. в определенном р-рителе по схеме МХМ+ + X- характеризуется константой Э.д. K_D , связанной, согласно действующих масс закону, со степенью диссоциации соотношением:

$$K_D = \frac{\alpha^2 \gamma_{\pm}^2}{1 - \alpha \gamma_{MX}}, \quad (1)$$

- где x : - молярная концентрация электролита;-
средний ионный коэф. активности;- коэф.
активности недиссоциированной части
электролита. Как и значение константы K_D
зависит от св-в растворенного в-ва, в
частности от прочности связи между
фрагментами молекул электролита,
образующими катион и анион, от диэлектрич.
св-в р-рителя, его способности
сольватировать ионы, а также от T -ры и
давления; в отличие от не зависит от
концентрации р-ра.

- Константа K_D м. б. определена экспериментально, напр. по зависимости электропроводности р-ра от концентрации электролита или путем прямого измерения содержания своб. ионов в р-ре, напр., спектрофотометрич. методом.
- Соответственно понятиям полной и неполной Э.д. электролиты классифицируют на сильные и слабые (см. Электролиты), полностью диссоциируют в р-ре многие соли неорг. к-т, нек-рые к-ты и основания.

- Неполная Э.д. наблюдается для солей, катионы к-рых склонны к образованию ковалентных связей с анионами, напр. соли Ag, Cd, Zn. Нек-рые многоосновные к-ты, напр. H_2SO_4 , полностью диссоциируют лишь в отношении отщепления одного иона H^+ , а дальнейшая диссоциация затруднена. Разб. р-ры слабых электролитов по своим св-вам близки к идеальным р-рам, для них в ф-ле (1) коэф. активности можно считать равными 1. Тогда ф-ла (1) переходит в закон разведения Оствальда:

$$K_D = \frac{x\alpha^2}{1-\alpha}, \quad (2)$$

в к-ром α можно заменить отношением где и-соотв. эквивалентная электропроводность ρ -ра при данной концентрации и при бесконечном разведении.

- В соответствии с законом Оствальда с уменьшением концентрации р-ра степень диссоциации α и эквивалентная электропроводность возрастают, причем при бесконечном разведении и (см. Электропроводность электролитов). Р-ры сильных электролитов не являются идеальными и для их описания необходим учет межмолекулярного взаимодействия, даже в области предельного разведения.

- При определенных условиях, напр. в р-рителях с малой диэлектрич. проницаемостью, при низких т-рах или при образовании многовалентных ионов, благодаря сильному электростатич. притяжению противоположно заряженных ионов могут образовываться ионные ассоциаты, простейшими из к-рых являются ионные пары.

- Равновесие между сольватир. ионами и ионными парами характеризуется константой диссоциации, аналогично исходному распаду молекул, или обратной ей величиной - константой ассоциации. В приближении электростатич. взаимодей. между ионами константа диссоциации контактных ионных пар, образованных двумя ионами с радиусами r^+ и r^- и зарядовыми числами z^+ и z^- , м. б. рассчитана по ф-ле:

$$K_D = \exp \left[- \frac{e^2 z_+ z_-}{4\pi\epsilon_0\epsilon (r_+ + r_-) kT} \right], \quad (3)$$

где e - элементарный электрич. заряд; k - постоянная Больцмана;- электрич. постоянная (диэлектрич. проницаемость вакуума);- диэлектрич. проницаемость р-рителя; T - абс. температура.

- Понятие Э.д. было введено С. Аррениусом в 1887. Э.д. играет важную роль во мн. прир. и производств, процессах, определяя как св-ва р-ров
- электролитов, так и особенности происходящих в них процессов (см. Реакции в растворах).

- 2) Законы электролиза Фарадея

- При электролизе масса превращенного вещества прямо пропорциональна количеству электричества, прошедшего через электролитическую ячейку.
- При прохождении через электролит одного и того же количества электричества масса превращенного вещества зависит от массы и заряда ионов вещества.

- Два закона электролиза — это всего лишь небольшая часть вклада Майкла Фарадея в науку. Электролиз — это совокупность процессов, происходящих при пропускании электрического тока через электролит — плавленное ионное вещество (например, плавленая соль) или раствор, в котором присутствуют ионы. Электрический ток проходит через электролит от одного электрода к другому.

- Положительно заряженные ионы при этом движутся к отрицательному электроду, аноду, а отрицательно заряженные — к положительному электроду, катоду. Химические реакции происходят на электродах. Фарадей провел фундаментальные исследования электролитов и создал законы, в которых говорится, что химические превращения связаны с потоком электронов (то есть электрическим током): чем больше электронов, тем больше химических превращений.

- Электролиз — это важный промышленный процесс, используемый как при получении определенных металлов, так и при конечной обработке поверхностей методом нанесения гальванического покрытия. Примером электролиза в действии может быть электролитическое рафинирование меди после ее выделения из руды. Выступающие в качестве катода тонкие листы чистой меди опускают в электролит, содержащий раствор сульфата меди и серную кислоту, а слитки неочищенной меди подвешивают в этом же растворе, и они действуют как анод.

- При пропускании электрического тока анод начинает растворяться, и ионы меди, вместе с некоторым количеством ионов железа и цинка, поступают в электролит. Остальные спутники меди, содержащиеся в слитках (включая значительное количество серебра, золота и платины), выпадают в осадок и накапливаются на дне электролитической ванны. Ионы меди через электролит направляются к катоду и осаждаются на нем. Цинк и железо остаются в растворе.

- В промышленных масштабах в подобных ваннах за месяц можно очистить всего несколько тонн меди, но при этом получается продукт 99,96-процентной чистоты. Более того, благодаря извлечению из осадка благородных металлов окупается весь процесс очистки. Кроме меди, электролитическим методом в промышленных масштабах очищаются также магний, натрий и алюминий.

- В описанном выше процессе рафинирования меди атом меди переходит в электролит в виде иона, теряя два электрона. Следовательно, на аноде он принимает два электрона, и ион снова превращается в нейтральный атом меди (можно представить себе, что эти два электрона бегут по проводу, как электрический ток). Согласно первому закону Фарадея, для того чтобы очистить в два раза больше меди, необходимо в два раза больше электронов.