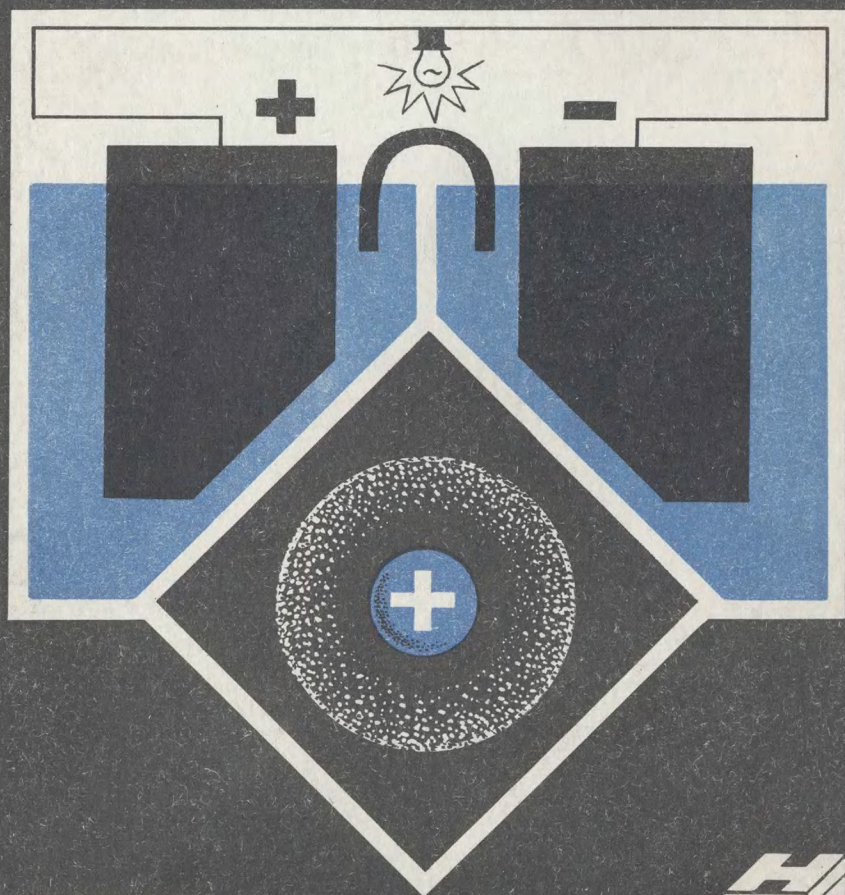


Д. ЛАЗАРОВ

Электрон и химические процессы



«ХИМИЯ»

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА



ЭЛЕКТРОН И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Добри Лазаров
ЛАЗАРОВ

Електронът и химичните процеси

БИБЛИОТЕКА ЗА УЧЕНИКА
СЕРИЯ ХИМИЯ

ДЪРЖАВНО ИЗДАТЕЛСТВО
«НАРОДНА ПРОСВЕТА»
СОФИЯ, 1982

НАУЧНО-ПОПУЛЯРНАЯ БИБЛИОТЕКА ШКОЛЬНИКА

Добри Лазаров
ЛАЗАРОВ

Электрон и химические процессы

Перевод с болгарского
И. Н. Карповой



ЛЕНИНГРАД ● «ХИМИЯ»
ЛЕНИНГРАДСКОЕ ОТДЕЛЕНИЕ
1987

54

Л 171

УДК 54(023)

Рецензент: канд. хим. наук И. С. Дмитриев.

УДК 54(023)

Лазаров Д.

Электрон и химические процессы: Пер. с болг. Л.: Химия, 1987. Пер. изд.: София, 1982 (Научно-популярная б-ка школьника). 128 с.

В доступной и увлекательной форме известный болгарский химик-популяризатор рассказывает о свойствах электрона и его роли в различных химических процессах. Почему светит электрическая лампочка? Что такое электролиз? Как предотвратить коррозию металлов? Почему энергия химической реакции может превратиться в электрическую? Как работают аккумуляторы? Как с помощью электрохимических методов очистки сточных вод и газовых выбросов промышленных предприятий уменьшить загрязнение природы? Любознательный читатель получит ответы на эти и многие другие вопросы.

Предназначена для школьников старших классов и учащихся ПТУ. Может быть полезна преподавателям.

Табл. 5. Ил. 26.

Л $\frac{1805000000-111}{050(01)-87}$ 111-87

© Добри Лазаров Лазаров
с/о Jusaurog, Sofia, 1982

© Перевод на русский язык, послесловие и примечания редактора, словарь терминов, издательство «Химия», 1987 г.

ОБ ЭЛЕКТРОНЕ

— Здравствуйте, друзья! Хочу познакомить вас с электроном. Или, точнее, представить его вам. Только это не так-то просто: очень он маленький, подвижный, почти неуловимый... Да и говорить не умеет.

— В самом деле, не умеет говорить? Может быть, мы просто языка не знаем?

— Ну, если он вызывает ваш интерес, давайте, изучим и его язык. Правда, электрон не может рассказать о себе словами. О нем узнают по его поведению. Давно уже ученые изучают этот язык и на нем задают вопросы природе. Опыты, которые они ставят,— это как раз и есть вопросы, и природа зачастую дает им ответ.

Все вы не раз читали, как еще в древности люди открыли электричество. Они обнаружили, что при трении кусочка янтаря о шелковую ткань он приобретает удивительное свойство — может притягивать к себе легкие предметы. Греки называли янтарь *электроном*. Отсюда и слово *электричество*.

Особый интерес к электричеству проявили ученые в XVII и XVIII веках. Тогда же появилась и первая теория о сущности электричества. Ее создатель — знаменитый Бенджамин Франклин — да, тот самый, известный деятель борьбы за независимость британских колоний в Америке. Теперь мы познакомимся с его работами по изучению электрических явлений. (Между прочим, это он изобрел громоотвод.) Самым значительным достижением ученого является попытка выяснить природу электричества. В соответствии с философскими представлениями своего времени о явлениях природы, Франклин ищет материальный носитель электричества, который походил бы на известные ему вещества. Он говорит об особом «электрическом флюиде», или об «электрической жидкости», которая содержится в телах и может пере-

ходить из одного тела в другое. Количество этого флюида определяет знак электричества. По мнению Франклина, «электрическая материя» состоит из частиц, которые так малы, что могут легко и свободно проникать в обыкновенную, даже самую плотную материю, не встречая при этом никакого сопротивления.

Предположения Франклина отражали идею о существовании мельчайших материальных носителей электричества, «атомов электричества». Точка зрения Франклина была очень близка взглядам древнегреческих философов Левкиппа и Демокрита, которые считали, что вещество состоит из мельчайших частиц — атомов. Почему же не может существовать ничтожно малое количество электричества? Понадобились века, чтобы подтвердить идеи Демокрита. Не могло ли то же самое произойти и с «атомами электричества»? Ученый мир с доверием встретил гипотезу Франклина. Исследователи начали искать эти мельчайшие наэлектризованные частицы и при объяснении результатов своих опытов принимали во внимание возможность их существования.

В 1833 г. англичанин Майкл Фарадей открывает законы электролиза. Он устанавливает, что электрический заряд, который должен пройти через электролит, чтобы выделить один моль вещества, не произволен. Так, например, для выделения 1 г водорода, 23 г натрия, 35,45 г хлора или 107,87 г серебра (т. е. по одному молю каждого из этих веществ) необходимо через электролит пропустить электрический заряд, равный 96 500 кулонов (Кл). Для выделения одного моля магния (24,31 г), кальция (40,08 г) или цинка (65,38 г) пропущенный электрический заряд увеличивается в два раза, он равен 193 000 кулонов (Кл).

Результаты этих экспериментов можно легко объяснить, если предположить, что каждый атом водорода, натрия, хлора или серебра переносит через электролит один и тот же электрический заряд — e , а каждый атом магния, кальция или цинка вдвое больший — $2e$.

Окончательное подтверждение идеи атомарной природы электричества принадлежит немецкому фи-

зику Герману Гельмгольцу. В лекции, посвященной памяти Фарадея, Гельмгольц сказал: «Самым поразительным следствием закона Фарадея может быть следующее: если принять гипотезу о том, что обыкновенные вещества состоят из атомов, нельзя не прийти к выводу, что электричество, как положительное так и отрицательное, также состоит из определенных элементарных порций, которые соотносятся между собой как атомы электричества».

Пришло время спросить природу: где эти атомы электричества? Как они выглядят, какими свойствами обладают? Следовало отделить их от атомов вещества, а также открыть и изучить такие физические процессы, в которых атомы электричества проявили свои свойства. Такая возможность представилась при исследовании явлений в разреженных газах.

Было установлено, что при прохождении электрического заряда в стеклянных трубках, наполненных разреженными газами, проявляются лучи, которые распространяются от катода к аноду (их так и называли *катодными лучами*).

Катодные лучи исследовали многие ученые. В опытах с катодными лучами В. Рентген открыл новые лучи (Х-лучи), названные в его честь рентгеновскими (1895 г.). Немецкий ученый Ф. Ленард установил, что катодные лучи могут проникать через очень тонкое окошко за пределы вакуумной трубки. Ленард впервые стал изучать их вне прибора, исследуя способность катодных лучей проникать в различные вещества (например, проходить через тонкую пластинку золота). Эти работы привели ученых к открытию явления радиоактивности (А. Беккерель, 1896 г.).

Английский ученый Уильям Крукс исследует эту проблему всесторонне. В 1874 г. в Шеффилде он прочитал доклад на тему: «Лучистая материя, или четвертое состояние вещества». В нем Крукс развивал свои взгляды на природу катодных лучей как на поток материальных частиц, движущихся с огромной скоростью и имеющих отрицательный электрический заряд. Он утверждал, что эти частицы представляют собой осколки якобы вечного и неделимого атома.

Экспериментируя с ртутными насосами, Крукс установил, что электрический разряд в приборе с

высоким вакуумом протекает иначе, чем в обычной вакуумной трубке, и представляет собой поток «лучевой материи», испускаемой отрицательно заряженным электродом — катодом. При обычном вакууме разряд происходит в виде полос света, направленных от катода к аноду. Если же из колбы удалить практически весь газ, то разряд примет форму катодных лучей, направленных под прямым углом к поверхности катода, независимо от положения анодов.

Катодные лучи отклоняются от своей первоначальной траектории под действием магнитного поля и несут отрицательный электрический заряд. Оказалось, что именно они вызывают в вакуумной трубке более мощное рентгеновское излучение. Катодные лучи исследовал Дж. Дж. Томсон. Он одновременно воздействовал на катодные лучи магнитным и электрическим полями таким образом, чтобы их влияние на траекторию движения луча уравнивалось.

[В своих экспериментах Томсон установил, что под действием электрического поля траектория движения катодных лучей изменяется. Для того чтобы восстановить первоначальную траекторию, используется магнит. В этом случае скорость катодного потока есть соотношение сил электрического и магнитного полей, зная которое можно определить отношение заряда к массе e/m . Оказывается, что для электрона это отношение в 1840 раз больше, чем для самого легкого иона (иона водорода), т. е. электрон в 1840 раз легче иона водорода и, таким образом, масса электрона равна $9 \cdot 10^{-28}$ г. Позже Дж. Таунсенд определил, что заряд электрона равен заряду отрицательного одновалентного иона и составляет $4,8 \cdot 10^{-10}$ единиц СГС.

Но все сомнения ученых в том, что электрон действительно является частицей, несущей элементарный заряд, были отброшены после эксперимента, выполненного в 1909 году американским физиком Робертом Малликоном. Он электризовал капельки масла, направлял их в пространство между горизонтально расположенными обкладками конденсатора и в микроскоп наблюдал за их поведением. Даже легчайшие капельки падают вниз под действием силы тяжести, но чем они легче, тем быстрее уравниваются силой сопротивления воздуха и тогда уже движутся равномерно (а не равномерно ускоренно). Если приложить напряжение, они начнут двигаться быстрее или медленнее — в зависимости от направления поля. Сравнивая скорости движения наэлектризованных капель в электрическом поле и без него, Малликен определил их заряд.

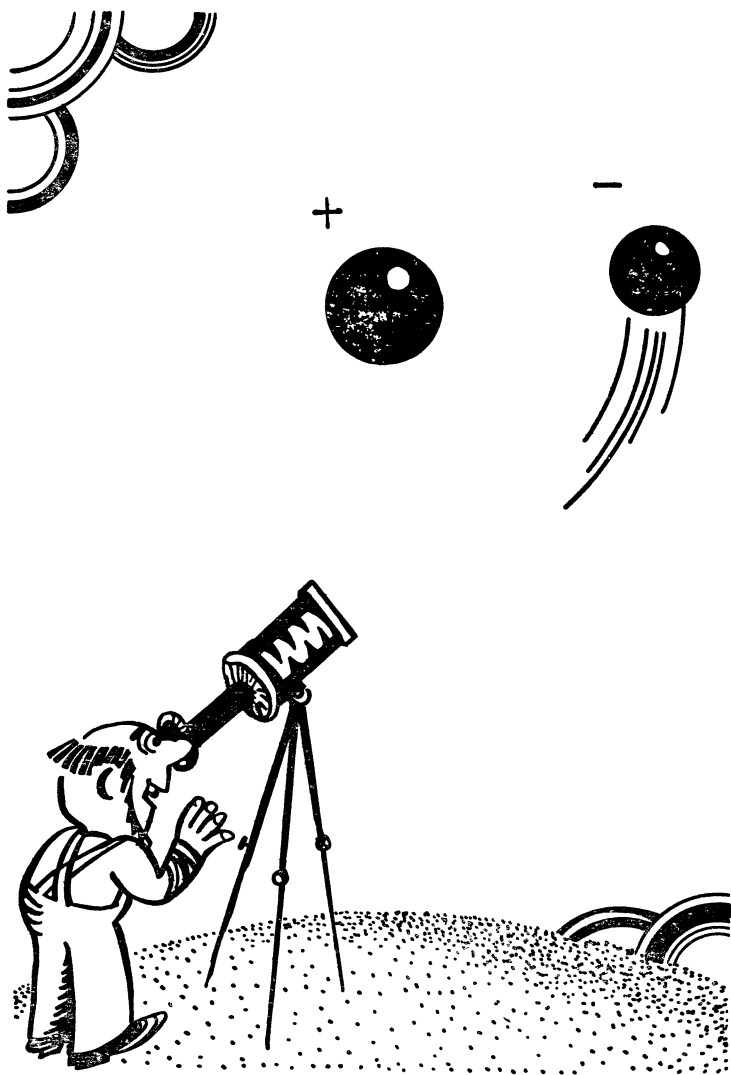
Пропуская через масляные капли поток катодных лучей, которые ионизируют воздух, Малликен обнаружил, что скорость движения капель изменяется скачками. Это происходит потому, что когда к капле присоединяется один или несколько ионов, то заряд капли должен измениться или на величину, соответствующую элементарному заряду электричества, если таковой существует, или должен быть

кратным ему. Малликен выполнил эксперименты с каплями самых разных жидкостей — масел, ртути, глицерина, и обнаружил, что, действительно, наименьший электрический заряд капель существует и значение его такое же, как было получено Фарадеем при исследовании электролиза. Опыты Малликена подтвердили гипотезу о «зернистой структуре электричества» Дж. Стони, который в 1891 г. рассчитал электрический заряд одновалентного иона и предложил называть его *электроном*.

Это все были лишь косвенные доказательства, но дошло дело и до прямого. Сначала слабый пучок частиц направляли на светящийся экран, на котором каждая частица давала вспышку, позже для счета частиц стали использовать специальный прибор — счетчик Гейгера. Если поместить такой счетчик в специальную ловушку для частиц, то через определенное время она зарядится, и этот заряд можно измерить. Значение одного заряда определяется как отношение количества электричества, перенесенного зарегистрированными частицами, к их числу.

Вот теперь можно было с уверенностью сказать, что существование электрона, элементарной частицы, несущей отрицательный электрический заряд, является не гипотезой ученых, а научным фактом. — *Примеч. ред.*]

После открытия электрона стало ясно, что атом представляет собой сложное образование, и многие ученые занялись его строением. К началу нашего века уже было открыто явление радиоактивности. Именно оно помогло выяснить структуру атомов химических элементов. Стало известно, что в атоме существует ядро, занимающее очень небольшой объем и обладающее положительным электрическим зарядом. Из этого открытия возникла планетарная модель атома. Ее предложил в 1911 году замечательный английский физик Эрнст Резерфорд. В этой модели атома в центре атома находится положительно заряженное атомное ядро, а вокруг него, как планеты вокруг Солнца, вращаются отрицательно заряженные электроны. В своих экспериментах Резерфорд показал, что движение электронов вокруг ядра совершается под действием электрических, кулоновских сил. Теория Резерфорда предсказала и размеры атомных ядер, они оказались порядка 10^{-13} см (а размеры всего атома — около 10^{-8} см). Эти теоретические предсказания затем подтвердились экспериментально. Однако непонятным в теории Резерфорда оставался вопрос: почему атомы так устойчивы? Почему отрицательно заряженные электроны не падают на положительное ядро? Ведь вращаясь вокруг ядра, электрон, по правилам классической механики, должен все время терять энер-



В планетарной модели атома по Резерфорду в центре находится атомное ядро, а вокруг него, как планеты вокруг Солнца, вращаются электроны.

гию, а это в свою очередь должно приводить к уменьшению расстояния между электроном и ядром — так что в конце концов электрон просто обязан упасть на ядро. К сожалению, объяснить факт устойчивости атомного ядра классическая физика не может.

В 1913 г. великий датский физик Нильс Бор открыл закон квантования энергии. Суть закона, сформулированного Бором, заключается в следующем: оказывается, что изменение энергии атома не может происходить непрерывно, а только скачком. Всегда и всюду энергия взаимодействующих атомов меняется определенными порциями, *квантами* * (иначе еще говорят, что значения энергии в атоме *дискретны*). Для каждого атома кванты энергии имеют свою, отличную от других последовательность значений или уровней. В атоме есть и наинизший уровень энергии, так называемый нулевой. Энергия атома не может быть меньше этого значения. Такому состоянию в атоме соответствует наименьшее расстояние, на котором электрон может находиться от ядра.

Если в результате скачка энергия атома увеличилась, то атом поглотил энергию, а если уменьшилась, то он излучил энергию. Это утверждение также выражает смысл закона квантования энергии.

Закону квантования энергии подчиняются атомы в любой системе и состоящей из одного атома, и из десятков тысяч атомов. Точно так же квантуется и энергия электронов, входящих в атомы.

Уровни энергии имеют свои обозначения, а правилами квантовой механики устанавливается число электронов и порядок, в котором они могут располагаться. Так, самый ближний к ядру уровень энергии содержит 2 электрона и называется *K*-уровнем, второй — *L*-уровень, содержащий 8 электронов, третий — *M*-уровень, который имеет 18 электронов... Но для химии важнее, пожалуй, то, что химические элементы одной подгруппы (расположенные в периодической системе друг под другом, например Li, Na, K, Cs, Rb, Fr) имеют одинаковое число электронов на верхнем, самом удаленном от

* Слово *квант* (от латинского *quantum* — сколько и немецкого *Quantum* — количество) означает *количество, порция*. — Примеч. ред.

ядра энергетическом уровне. Эти электроны называются *валентными*, они слабее других связаны с ядром и поэтому очень подвижны; именно эти электроны принимают участие в образовании химических связей и в химических реакциях.

Вспомним таблицу химических элементов Д. И. Менделеева. В ней каждый элемент занимает определенное место, имеет свой порядковый номер. После открытия закона квантования энергии и экспериментального подтверждения справедливости модели атома Резерфорда — Бора стал понятен физический смысл порядкового номера: оказывается, порядковый номер элемента соответствует значению положительного заряда ядра, а так как атом в целом нейтрален, то число электронов, вращающихся вокруг ядра, также должно соответствовать порядковому номеру.

Энергию атома в основном составляет энергия взаимодействия ядра с электронами (вообще-то надо учитывать еще и энергию взаимодействия электронов между собой, но она значительно меньше энергии взаимодействия между ядром и электронами, и поэтому мы не будем о ней говорить). Все электроны данного атома разделены на группы, которые расположены на определенных энергетических уровнях. Электроны, находящиеся на самом близком к ядру энергетическом уровне, связаны с ядром сильнее всего; по мере удаления энергетических уровней от ядра связь электронов с ядром ослабевает.

Движение электрона непосредственно увидеть нельзя, поскольку его масса настолько мала, что любое вмешательство прибора неминуемо приведет к перемещению электрона в другую точку пространства, он все время будет «играть в прятки». Значит, необходимо было придумать, как правильно описать движение одного электрона, не опираясь на данные эксперимента.

В теории атома Резерфорда предполагалось, что движение электрона вокруг ядра происходит по определенной траектории — орбите и в каждый момент времени мы можем найти координаты электрона, но на деле оказалось, что движение электрона значительно сложнее: скорость его вращения вокруг ядра настолько велика, что в атомных масштабах понятие

траектории теряет смысл, нельзя одновременно получить точное значение координат электрона и его энергии: чем точнее удастся определить одну из этих величин, тем менее определенным становится значение другой. Это утверждение носит название *принципа неопределенности*. Он был установлен известным немецким физиком В. Гейзенбергом.

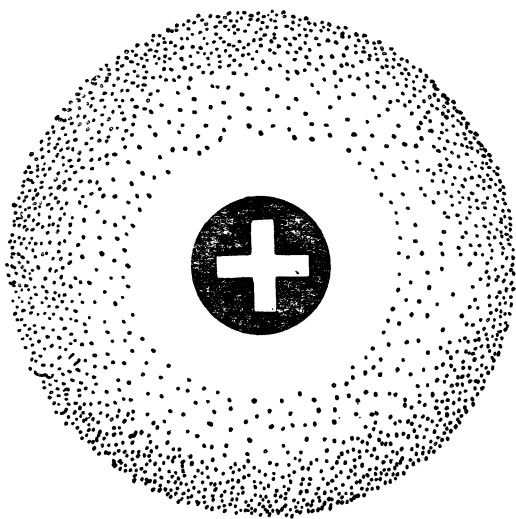
Таким образом, принцип неопределенности требует, чтобы вместо классического понятия траектории было введено какое-то другое. Теоретики придумали способ описания движения электрона вокруг ядра, в котором основным понятием является атомная орбиталь (АО). Оно отражает пространственное распределение электрона в атоме. В этом случае говорят еще по-другому: электрон «размазан» в пространстве, он представляет собой *электронное облако*. Действительно, ведь электрон движется вокруг ядра в каком-то пространстве, и задача заключается в том, чтобы определить форму этого разрешенного природой для электрона пространства. Теория предсказала, что форма областей, в которых движется электрон, может быть разной.

По форме атомных орбиталей электроны делятся на группы, обозначаемые буквами s , p , d , f .

Между энергетическими уровнями электронов в атоме (K , L , M и др.) и распределением электронов по группам s , p , d , f существует вполне определенная связь. Теория предсказала, а эксперименты по изучению атомных спектров показали, что на K -уровнях могут находиться только s -электроны, на L -уровнях — s - и p -электроны, на M -уровне — электроны s -, p - и d -типа.

Для s -электронов АО имеет сферическую форму, и, как показывает теория, электрон чаще всего находится в центре этого сферического облака. Для p -электронов вид АО напоминает гантель, она может быть расположена в пространстве по-разному, поэтому и найти, как распределен электрон по атомной орбитали труднее. Для d - и f -электронов вид АО еще сложнее.

Ученые доказали, что кроме свойств частицы — наличия определенной массы и энергии — электрон обладает и волновыми свойствами, т. е. его можно рассматривать как волну с определенной длиной, но



Электрон чаще всего находится в центре
этого сферического облака.

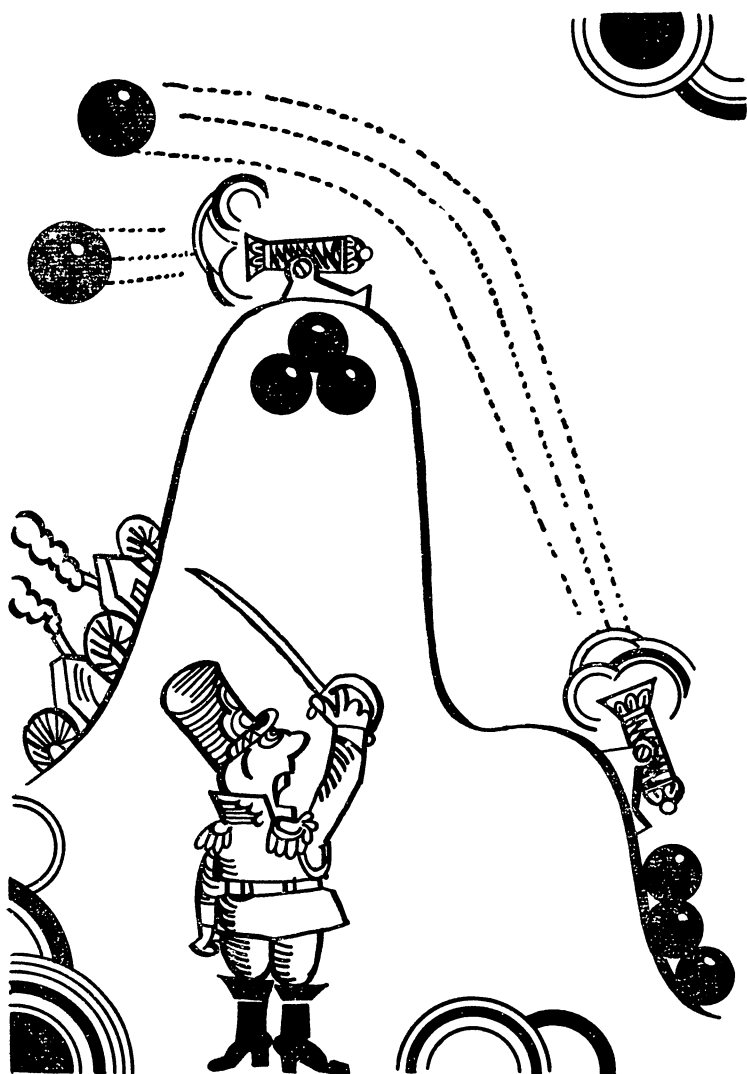
об этом мы поговорим в другой раз. В данный момент нам важно познакомиться с электроном как с мельчайшей неделимой элементарной частицей, нам интересно знать, что произошло с атомом в результате движения этой частицы, мы займемся химическими процессами, в которых участвует электрон.

Итак, электроны вращаются вокруг ядер атомов различных химических элементов. Но это не продолжается бесконечно. Ведь материальный мир пребывает в постоянном движении и изменении. В этих процессах участвуют и атомы, чаще всего с помощью своих электронов.

Самая недалекая «прогулка», которую может позволить себе электрон, находящийся в каком-нибудь атоме,— это переход с одного энергетического уровня на другой или переход внутри уровня — с одного подуровня на другой. Эти переходы связаны с изменением энергии электрона и поэтому происходят по определенным правилам. Представьте себе, что мы сообщили атому известное количество энергии (такой атом называют *возбужденным*). Часть этой энергии возьмут его электроны. Один или несколько электронов с внешнего электронного уровня получают энергию и смогут переместиться на какой-нибудь свободный подуровень или другой энергетический уровень. Не исключено, что эти электроны утратят связь с ядром. Если сообщить атому определенное количество энергии, электрон оторвется от атома. Эта энергия называется *энергией ионизации*. Она разная у атомов различных химических элементов. Чем она меньше, тем легче атом теряет свой электрон. Чаще всего это происходит с атомами щелочных и щелочноземельных элементов; даже солнечные лучи могут «выбить» электроны из атомов натрия, калия, цезия.

Взгляните на табл. 1. В ней вы найдете значения энергии ионизации некоторых химических элементов, выраженные в электронвольтах*.

* Электронвольт (эВ) — единица энергии, которая часто используется в атомной физике. Это энергия, приобретаемая электроном, когда он ускоряется разностью потенциалов 1 В. Заряд электрона равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл, поэтому энергии 1 эВ в СИ соответствует энергия $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж (или 96,49 кДж/моль).— *Примеч. ред.*



Если сообщить атому определенное количество энергии,
это вызовет отрыв электрона.

Т а б л и ц а 1

Элемент	Энергия ионизации, эВ	Элемент	Энергия ионизации, эВ
Водород	13,6	Углерод	11,26
Натрий	5,14	Кремний	8,15
Калий	4,34	Олово	7,42
Цезий	3,89	Азот	14,53
Кальций	6,11	Сера	10,36
Алюминий	5,99	Хлор	12,97
Цинк	9,39	Гелий	24,59

Что происходит с атомами, когда они теряют один или несколько электронов? Они превращаются в *положительные ионы*. Ионы могут существовать самостоятельно, однако их свойства отличаются от свойств атомов. Атомы водорода, например, образуют нейтральные двухатомные молекулы и существуют в газообразном состоянии, а ионы водорода определяют кислотные свойства растворов. Атомы натрия образуют кристаллическую решетку металлического натрия, которой свойственна ковкость, растяжимость, характерный металлический блеск, а ионы натрия образуют хрупкую кристаллическую решетку натриевых солей, которая быстро разрушается при соприкосновении с молекулами воды.

«Прогулка» электрона в пределах атома может быть очень короткой. Возбужденное состояние атома временное, и если оно не стабилизируется с помощью какого-либо другого процесса, то быстро проходит, атом возвращается в исходное состояние с меньшей энергией. Ученые подсчитали, что для этого потребуется совсем немного времени — порядка 10^{-8} секунды (с).

Давайте поднесем соль натрия к пламени лабораторной спиртовки. Атомы натрия возбуждаются от тепла, т. е. приобретают дополнительную энергию. Электроны переходят на электронные уровни с большей энергией, расположенные все дальше от ядра. Некоторые атомы даже ионизируются. При возвращении электронов на прежние, с меньшей энергией уровни пламя окрашивается в желтый цвет — это атомы натрия отдают энергию, которую они получили

от пламени, и она превращается в световую. Так возникают *эмиссионные спектры* атомов химических элементов. У каждого атома свой эмиссионный спектр: иногда излучение происходит в видимой, иногда в ультрафиолетовой или инфракрасной частях спектра (поэтому не все нагретые атомы «светятся»). Пары натрия окрашивают пламя в желтый цвет, калия — в фиолетовый, бария — в зеленый, стронция — в красный... Я вижу у вас уже готово предложение использовать эмиссионные спектры атомов для фейерверка? Но нас, увы, опередили: пиротехнические смеси, содержащие соли бария, стронция и другие, давно известны человечеству.

Электроны могут переходить из одного атома в другой. В электронной оболочке данного атома может появиться «пришелец» — чужой электрон. Не так уж важно, откуда он взялся. Может быть, из другого атома, а может, странствовал где-то неподалеку. Такой электрон занимает пустое (*вакантное*) место в электронной оболочке атома. Атом сопротивляется вторжению: у него достаточно своих электронов. Размещение чужака происходит как бы насильно и сопровождается выделением энергии. Энергия, которая выделяется при получении электрона атомом химического элемента и превращении его в *отрицательный ион*, носит название *сродства к электрону*. Эта энергия разная для различных химических элементов. Менее всего выражено сродство к электрону у атомов щелочных и щелочноземельных элементов, а в наибольшей степени — у атомов галогенов.

Сродство к электрону измерить трудно; эта величина не является строго определенной для всех химических элементов. В табл. 2 приведены значения

Т а б л и ц а 2

Элемент	Сродство к электрону, эВ	Элемент	Сродство к электрону, эВ
Водород	0,75	Фтор	3,45
Литий	0,59	Хлор	3,61
Калий	0,52	Бром	3,54
Цезий	0,4	Иод	3,29
Натрий	0,34	Медь	1,8

средства к электрону для атомов некоторых элементов. Приобретение электрона, так же как его потеря, привели к существенному изменению свойств атома. Он превратился в отрицательно заряженный ион. Разумеется, здесь не будет эмиссионных спектров, так как атому не придана энергия, он не возбужден. При присоединении к атому нового электрона даже выделяется энергия.

Оказывается, движение электрона за пределами атома возможно и связано оно с изменением самих атомов. А раз такое изменение имеет место, то мы должны говорить

О ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

Уже на первых уроках химии вы выясняли, какие процессы называют физическими, а какие — химическими.

Проще всего определить *химические процессы* как процессы, в которых происходит изменение веществ. Это было удобно, пока считали, что атом неделим и что он является мельчайшей частицей вещества. Но выяснилось, что атом имеет сложную структуру. Тут и уже знакомый нам электрон, а также позитрон, нейтрон, протон и др. И все они — частицы вещества. Ведь именно из них и состоит все то, что нас окружает. А потом узнали, что в некоторых процессах и эти частицы могут претерпевать изменения.

— Речь идет о химических реакциях?

— Вы, вероятно, изучали радиоактивный распад и знаете, что атомы некоторых элементов могут самопроизвольно распадаться. Ядра атомов выделяют лучи, которые представляют собой поток выделяющихся электронов (β -лучи), дважды заряженные ионы атома гелия (α -лучи) и жесткое электромагнитное излучение (γ -лучи). При таком распаде атомные ядра изменяются, изменяется и сам атом — он становится атомом другого химического элемента.

— И это тоже химический процесс? Ведь одно вещество превращается в другое.

— Нет. Это ядерный процесс.

Ядерными реакциями занимаются физики. Они изучают и взаимодействия элементарных частиц.

Ядерные реакции — это физические процессы, хотя они также связаны с превращением веществ. Выходит, что не всякое превращение вещества — процесс химический. Необходим какой-то дополнительный, новый признак, наличие которого позволяло бы четко разделить ядерные и химические процессы. Такой признак есть: среди всех реакций, связанных с превращением веществ, химические — те, при которых рвутся старые и образуются новые химические связи. Это уточняет определение химических процессов, но отправляет нас к другому основному понятию химии — *химической связи*.

Нельзя говорить о химической связи, не принимая в расчет электроны — ведь именно они ее осуществляют.

— Как это происходит?

— На этот вопрос ответили В. Коссел и Дж. Льюис еще в начале XX столетия. Они обратили внимание на тот факт, что атомы инертных газов имеют одну и ту же устойчивую восьмизлектронную конфигурацию внешней электронной оболочки. Такая конфигурация очень устойчива, и каждый атом стремится именно к такой структуре. Могут ли достичь атомы такого строения? Могут, именно это и происходит при химических процессах. По мнению Коссела, при химическом взаимодействии атомов двух химических элементов происходит переход одного или нескольких электронов от одного атома к другому, вследствие чего электронные оболочки обоих атомов приобретают устойчивую восьмизлектронную структуру наружного слоя, аналогичную электронной структуре благородных газов, а атомы превращаются в противоположно заряженные ионы. Эти противоположно заряженные ионы притягиваются, соединяются, так образуется *ионная связь*.

Взгляды Льюиса были несколько иными. Почему электрон должен перейти в электронную оболочку другого атома? — рассуждал он. Почему один атом лишается электронов за счет другого? Можно и без перехода электронов удовлетворить стремление обоих атомов иметь устойчивую структуру. По мнению Льюиса, электроны могут принадлежать не только каждый своему атому, но и двум атомам одновре-



Так образуется ионная связь.

менно. Не все электроны, разумеется, а только те, которые участвуют в образовании химической связи, т. е. так называемые *валентные электроны*.

Вот как выглядит по Льюису образование связи между атомами хлора: атом хлора имеет семь электронов в наружном электронном слое. Но вот два таких атома сближаются, взаимодействуют между собой. Почему это происходит? Потому что каждый из них стремится дополнить свой наружный электронный слой до восьми электронов. В этом случае вряд ли может осуществиться переход электрона от одного атома к другому — ведь тогда получится, что два атома одного и того же химического элемента будут иметь разное число электронов — один 6, а другой 8. В этом случае из двух электронов образуется общая *электронная пара*: два электрона начинают вращаться вокруг обоих ядер. Эта электронная пара осуществляет химическую связь между двумя атомами. Называется такая связь *ковалентной связью*.

— Что при этом происходит с атомами?

— Образуется структура более сложная, чем атом, содержащая по меньшей мере два атома.

— Есть ли у нас название для нее?

— Есть. Это *молекула*.

При соединении двух, трех или более атомов (но в каждом случае их число должно быть определенным) образуются молекулы. Молекулы характеризуются массой и размерами. Они могут существовать самостоятельно, и так же как и атомы, электронейтральны. И для молекул можно использовать понятие энергии ионизации как меры легкости, с какой отщепляются от них электроны.

Простейшие молекулы образуются из атомов одного и того же химического элемента. Это молекулы фтора, хлора, брома, иода, азота, водорода, кислорода, ртути. Они содержат по два одинаковых атома.

Молекула фосфора чаще всего состоит из четырех атомов, а серы — из восьми. Эти молекулы существуют самостоятельно, перемещаются в пространстве, сталкиваются с другими молекулами и взаимодействуют с ними. Общая электронная пара принадлежит в одинаковой степени обоим атомам.

— Как представить себе это?

— Ну, разумеется, не в виде двух электронов, которые «держатся за руки» и вместе вращаются вокруг обоих ядер. Каждый электрон мы должны сопоставить с той частью пространства, в которой с определенной вероятностью можем его обнаружить. При образовании общей электронной пары электронные облака обоих электронов, образующих связь, перекрываются и образуется новое, большее электронное облако, охватывающее оба ядра. В нашем случае (молекула хлора) новое облако будет расположено симметрично по отношению к обоим ядрам, потому что оба атома одинаковы. В таких молекулах химическая связь между атомами называется *неполярной ковалентной связью*.

Существует еще и *полярная ковалентная связь*. Такая связь осуществляется между атомами различных химических элементов. Чем больше различаются атомы элементов по структуре и свойствам, тем более полярна связь.

В молекуле хлороводорода HCl общее электронное облако охватывает оба ядра, но в большей степени оно вытянуто в сторону атома хлора, т. е. вероятность обнаружения электронной пары вблизи ядра хлора больше, чем в окрестности ядра водорода*.

Когда химическая связь неполярна, неполярна и молекула. В этом случае существует компенсация между положительными и отрицательными зарядами, которые ее образуют. Иное — при связи полярной, благодаря которой образуются полярные молекулы.

* Конечно, в целом молекула электронейтральна, но из-за того что электронное облако несимметрично расположено вокруг ядер водорода и хлора, центр отрицательного электрического заряда смещен к хлору, а вблизи водорода расположен центр положительного электрического заряда. Несовмещение центров положительного и отрицательного электрических зарядов приводит к возникновению в молекуле *дипольного момента* (т. е. молекула создает внутри себя электрическое поле). Дипольный момент характеризуется электрическим зарядом и «плечом» диполя, т. е. расстоянием между центрами зарядов.

Дипольный момент может быть и постоянным, как в случае молекулы HCl , и наведенным внешними условиями, например электрическим полем. — *Примеч. ред.*

Это происходит, когда соединяются два разных атома (как в молекуле хлороводорода) *.

— А какой будет молекула, если в ней больше двух атомов? Будет ли полярной молекула воды или молекула диоксида углерода?

— Это зависит от расположения связей в пространстве. В молекуле воды обе полярные связи находятся под углом $104,5^\circ$, а в вершине угла расположен атом кислорода. Поэтому и вся молекула полярна — положительные и отрицательные заряды не расположены симметрично относительно центра молекулы. Молекула же диоксида углерода линейна. Атом углерода находится посередине между двумя атомами кислорода. Хотя отдельные связи в молекуле и полярны, заряды компенсируют друг друга, и молекула в целом неполярна.

Некоторые молекулы состоят из гораздо большего числа атомов. Обычно они соединены между собой отдельными связями, отдельными электронными парами. Но почему электрон должен вращаться только между двумя ядрами?! Ему любопытно «заглянуть» и в околядерное пространство третьего и четвертого ядер. Одна и та же электронная пара начинает вращаться вокруг нескольких ядер, то есть ее электронное облако охватывает уже все эти ядра.

В этом случае принято говорить, что электроны утрачивают свою *локальную природу* **. Они *делокализуются*.

Помните строение молекулы бензола? Основу молекулы C_6H_6 составляют шесть атомов углерода, расположенных в вершинах плоского правильного шестиугольника. Вокруг каждого двух атомных ядер вращается локализованная электронная пара, осуществляя между ними простую связь. В молекуле бензола, однако, имеются и другие электронные пары, более свободные. Ученые установили, что три электронные пары вращаются вокруг всех шести атомов

* Электростатические силы притяжения в таких соединениях огромны. Например, 1 миллиграмм ионов водорода H^+ обладает таким зарядом, что им можно наэлектризовать сферу размером с земной шар до потенциала 100 000 В.— *Примеч. ред.*

** От латинского *localis* — местный, свойственный данному месту.— *Примеч. ред.*

углерода. Они делокализованы, и их электронные облака образуют одно новое, широкое и плотное облако, расположенное выше и ниже плоскости, в которой лежат атомы углерода, соединенные простыми связями. Наличие такой делокализации и является причиной характерных свойств бензола и родственных ему соединений.

Мы видим, что электроны определяют свойства не только атомов, но и молекул.

Не всегда, однако, связь атомов ведет к образованию молекул. Возьмем, например, металлы. Атомы натрия, лития, цезия могут образовать молекулы, но они существуют только в газообразном состоянии. В твердом агрегатном состоянии картина иная. Здесь каждый атом металла окружен несколькими другими атомами металла. Между атомами возникает ковалентная неполярная химическая связь, но особенная: у атомов этих металлов не хватает электронов, чтобы образовать такую связь «по правилам».

— А в самом деле, как может один атом натрия, у которого в наружном электронном слое один единственный электрон, образовать общие электронные пары, образовать химические связи со всеми восемью атомами натрия, которые его окружают?

— Хорошо, что мы познакомились с процессом делокализации. Теперь мы можем объяснить образование связей со значительно меньшим числом электронов, например с таким, сколько их есть у атомов натрия. Каждый атом дает для образования связей свой валентный электрон. Так некоторое число атомов натрия, входящих в кристаллическую решетку, даст столько же электронов, которые начнут вращаться вокруг всех атомных ядер, и образуется одна новая гигантская молекула. Как будто все атомы плавают в какой-то жидкости из электронов, в потоке электронов, в «электронном газе».

— Подождите! Мы как будто произносили уже нечто подобное. Не Франклин ли говорил о «флюиде» электричества? А потом ученые установили, что этот флюид существует, и что он представляет собой поток частиц, названных электронами? Вот почему существование этого «электронного газа» логически дока-

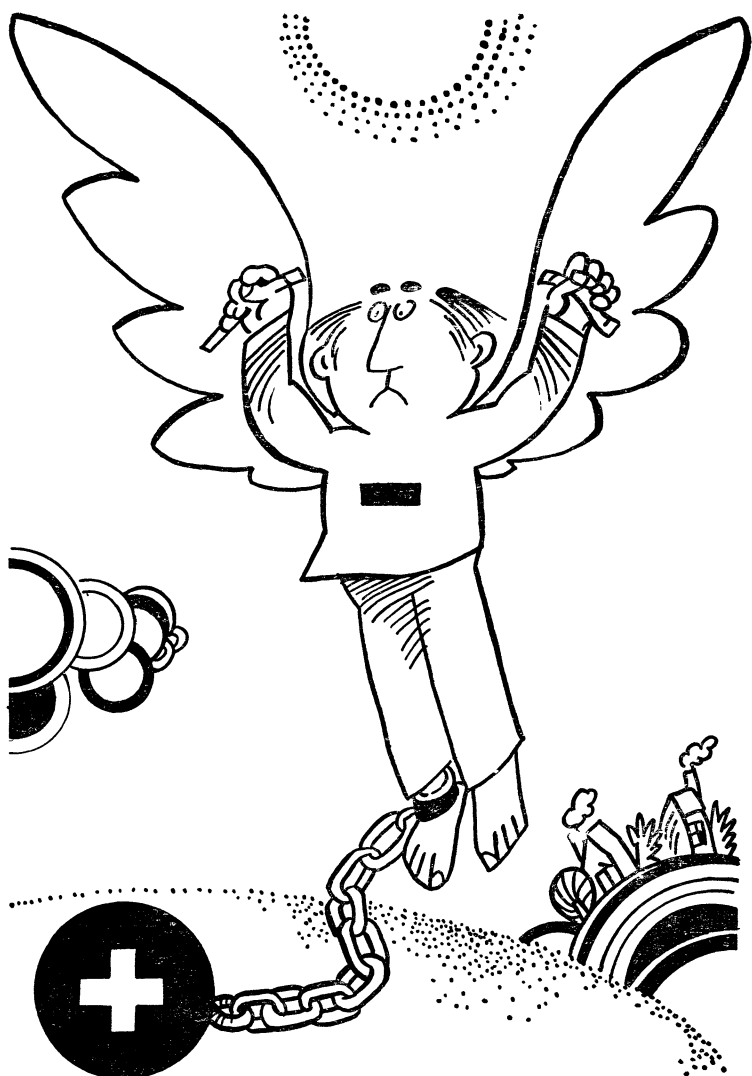
зывается соединением атомов металла. Он является характерной особенностью *металлической связи* — связи в кристаллической решетке металла. Зная о существовании таких связей, мы можем по-другому взглянуть на опыты великих физиков конца прошлого — начала нынешнего века и объяснить некоторые характерные свойства металлов.

Электронный газ находится в постоянном движении — хаотичном и беспорядочном. Если мы приложим к обоим концам металлического проводника напряжение, то движение электронов упорядочивается — протекает электрический ток. В нем участвуют все электроны электронного газа. Они становятся с ионами металла (в которые по существу превратились атомы, после того как часть электронов покинула электронную оболочку), рассеиваются, встречают «препятствия» на своем пути. Именно это и определяет *сопротивление* проводника; для каждого металла сопротивление — строго определенная величина. Оно возрастает с температурой. И этого следует ожидать: с повышением температуры ионы металла все сильнее колеблются в узлах кристаллической решетки и их рассеивающее действие становится выше.

— Эту картину просто себе представить, и она объясняет одно из основных свойств металлов — *электропроводимость*. А вот могут ли электроны участвовать в упорядоченном движении при отсутствии внешнего источника электрического тока?

— Этот вопрос занимал американских физиков Б. Стюарта и Р. Толмена. В 1916 году они поставили такой опыт. Катушку с проводником приводят в быстрое вращательное движение, потом резко останавливают. Идея опыта проста: если в металле действительно существуют свободные электроны, они, несмотря на свою ничтожно малую массу, продолжили бы движение после остановки катушки — по инерции. Тогда в электрическом проводнике должен был бы появиться ток. Должен был бы... и он действительно появлялся. Стюарт и Толмен не только измерили этот ток, но и вычислили массу и заряд электрона.

Ученые установили, что при определенных условиях электроны могут отделяться от поверхности



Энергия ионизации — мера легкости, с которой электрон отрывается от данного ядра.

металлов. Например, при облучении некоторых металлов ультрафиолетовыми лучами или лучами видимой части спектра, металл получает положительный заряд, а с его поверхности отделяются электроны. Это явление называется фотоэффектом. Электроны выделяются и при нагревании металлов — так называемая *термоэлектронная эмиссия*. В наши дни растет число способов, с помощью которых можно вызвать выделение электронов с поверхности металлов. В сильном электрическом поле наблюдается так называемая *холодная* или *автоэлектронная эмиссия*. При трении (например, при механической обработке металлов) также могут выделяться электроны; это явление носит название *экзоэлектронной эмиссии*. Даже в стихии электронного газа электроны чувствуют себя стесненно и с удовольствием отрываются от поверхности кристаллической решетки. Этот отрыв неодинаково легок для электронов различных металлов. Мы уже говорили об энергии ионизации — мере легкости, с которой отрываются электроны от данного ядра. Это понятие может быть выведено и для металлов, в этом случае эта энергия называется *энергией отрыва электрона* (или *работой выхода электрона*).

Сравните данные таблиц 1 и 3. Обратите внимание, электрону легче оторваться от кристаллической решетки, чем от изолированного атома металла. Немного странно, не так ли? Атомы соединяются, а их электроны становятся более свободными.

— А как можно это использовать?

— Сегодня электрон заставляют работать. Поток электронов, оторвавшихся от поверхности металла,

Т а б л и ц а 3

Металл	Энергия отрыва электрона, эВ	Металл	Энергия отрыва электрона, эВ
Натрий	2,28	Магний	3,67
Калий	2,25	Медь	4,20
Цезий	1,94	Цинк	4,27
Кальций	3,20	Олово	4,98
Алюминий	4,20	Никель	5,01

приобретает ускорение в сильных электромагнитных полях и движется в желаемом направлении. На этом основано действие кинескопа, электронного микроскопа и многих других приборов.

Мы начали с атомов, перешли к химической связи, молекулам, кристаллической решетке.

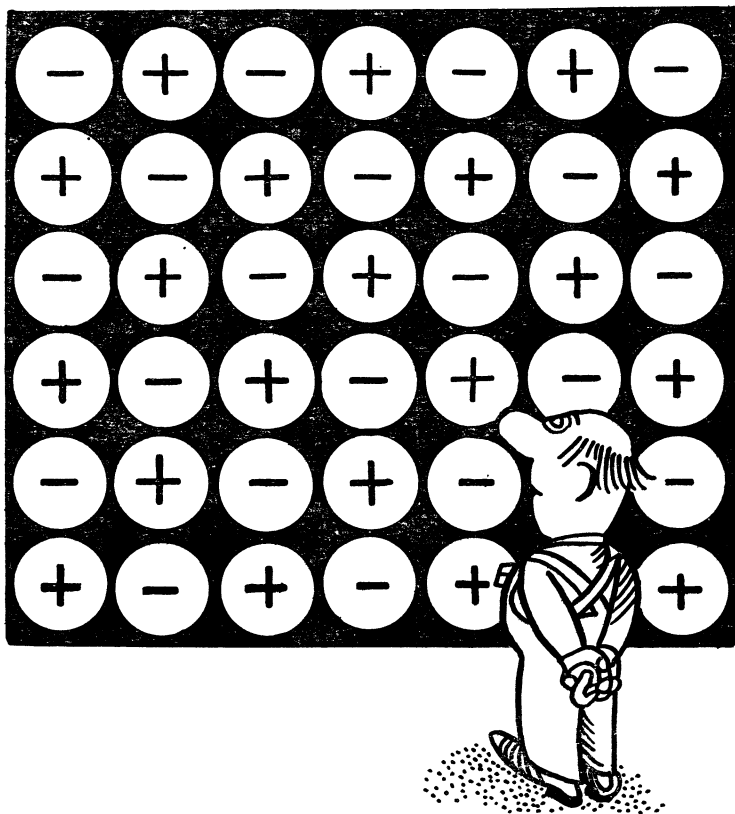
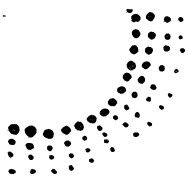
— При соединении атомов металла в кристаллическую решетку происходит делокализация электронов, образуется электронный газ. А как у неметаллов — углерода, серы, кремния? Происходит ли у них то же самое?

— У этих химических элементов имеется значительное число электронов в наружных электронных слоях, и они могут образовать локализованные химические связи, и образуют. Но при локализованных связях не следует ожидать здесь свойств, подобных свойствам металлов. *Неметаллы* — это твердые тела, которые не обладают теплопроводностью и электропроводностью, они нековки и пластичны. Их называют *изоляторами*. Существует и такое состояние вещества, при котором связи только частично делокализованы и в электронный газ попадает очень мало электронов. При нагревании их число увеличивается, они могут участвовать в проводимости. Такие вещества называются *полупроводниками*.

Таковы возможности строения твердых тел, когда связи между атомами осуществляются с помощью общих электронов.

Но вернемся к ионной связи. Случай этот в природе не редок. Ионная структура характерна для многих солей и большинства оксидов металлов. Ионы расположены в узлах кристаллических решеток и взаимодействуют друг с другом по законам электростатики.

Для веществ, имеющих ионную структуру, неприемимо понятие молекулы; каждый положительный ион окружен и связан с несколькими отрицательными ионами и невозможно указать, с каким именно из них он образует молекулу, а с каким нет. При растворении веществ с ионной структурой ионы переходят в раствор и решетка перестанет существовать.



Невозможно сказать, с каким именно отрицательным ионом
этот положительный образует молекулу.

— А где же электроны?

— Они все распределены вокруг положительных и отрицательных ионов.

Мы начали с электронов, а пришли к химическим процессам. На самом деле главными героями нашего рассказа по-прежнему остаются электроны, так как нет химического процесса, в котором бы они не участвовали. И далее мы будем говорить

ОБ ЭЛЕКТРОНАХ И ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ

В химических процессах (реакциях) участвуют атомы свободных химических элементов. В таких реакциях всегда образуются новые химические связи, всегда происходит полный или частичный переход электронов в электронных оболочках атомов. Происходящее в атомах изменение не затрагивает их ядер. Поэтому мы продолжим разговор о сере, несмотря на то, что атом серы по-разному видоизменен в молекуле сероводорода H_2S , диоксида серы SO_2 или серной кислоты H_2SO_4 . Изменения осуществляются в электронной оболочке атомов. Посмотрим, что же происходит с атомом серы при образовании H_2S , SO_2 и H_2SO_4 .

Для описания внешней, самой удаленной от ядра части электронной оболочки, введено понятие *валентности*. Валентность элемента равна нулю, когда электронная оболочка не претерпела никаких изменений. Нулевую валентность имеют натрий и хлор в свободном атоме натрия и хлора. Нулевую валентность имеет и хлор в двуатомной молекуле хлора, так как связь между двумя атомами хлора неполярна и каждый его атом практически сохранил свои электроны. Если связь полярна, как например в молекуле хлороводорода, электронные оболочки и водорода и хлора значительно изменены. Общая электронная пара большей частью находится в окрестности атома хлора. К нему вытянуто и электронное облако. В данном случае мы говорим, что хлор имеет валентность $-I$, а водород $+I$. Но это идеализированная картина. Водород не отдал целиком свой электрон хлору, но мы предпочитаем оперировать целыми чис-

лами, т. е. валентность всегда целочисленна *. Идеализация эта оправдана, тем более что при определенных условиях (например, при электролитической диссоциации HCl) общая электронная пара действительно полностью остается у атома хлора. В соединениях с ионной структурой ситуация проще: электроны полностью переходят от одного атома к другому, и очевидно, что натрий в хлориде натрия NaCl будет иметь валентность $+I$, а хлор $-I$.

Валентность химических элементов изменяется в небольшом интервале чисел. Поскольку число электронов на внешнем электронном уровне атомов не превышает восьми, можно ожидать, что это будет максимальная валентность. Посмотрите на таблицу с периодической системой химических элементов. В ней восемь групп. С увеличением номера группы увеличивается и число электронов на внешнем электронном уровне. Поэтому и максимальное число электронов, которое могут отдавать атомы элементов главных подгрупп, соответствует номеру их группы в периодической системе.

Отрицательная валентность химических элементов колеблется в более узких пределах, она не превышает четырех. Отрицательную валентность $-IV$ имеют некоторые элементы главной подгруппы четвертой группы периодической системы (например, углерод в молекуле метана). Выходит, что атомы более щедро раздают свои электроны, чем принимают чужие. И не удивительно, этого даже следует ожидать. Каждый уровень и каждый подуровень имеют определенную энергию. Они могут отдавать столько электронов, сколько содержится на внешних электронных уровнях атома, и отдают их одному или нескольким атомам химических элементов. Число принятых электронов не может быть велико, так как в противном случае оно превысит энергию того уровня или подуровня, на котором располагаются

* Понятие валентности сформулировано Э. Франклендом как мера числа атомов химических элементов, которые атом данного элемента может присоединить. Обычно валентность соответствует числу химических связей, которые данный атом образует с атомами других элементов.— *Примеч. авт.*

эти электроны. Атомы фтора, кислорода и азота имеют значительное сродство к электрону, но они не могут принимать много электронов, так как и без того их электронные оболочки содержат достаточное число электронов. Этим и определяется для фтора валентность — I, для кислорода — II, для азота — III.

Один и тот же химический элемент может иметь разную валентность. Хлор, например, входит в состав ряда различных соединений и может иметь валентность — I, + I, + III, + V, + VII. И опять причиной тому — электрон.

Ясно: для того чтобы иметь валентность — I, атом хлора должен принять частично или полностью один чужой электрон, а чтобы существовать в остальных валентных состояниях, должен отдать соответственно один, три, пять или семь электронов из своей электронной оболочки. И это происходит именно при химических процессах.

Поэтому мы будем различать два типа реакций: таких, при которых валентность не меняется, и таких, при которых она претерпевает изменения. Первый тип реакций называется часто (хотя и не очень точно) *обменными*, а второй — *окислительно-восстановительными*.

Участие электронов в реакциях первого типа довольно пассивно, так как это процессы, которые протекают между ионами, и свою роль электроны уже сыграли при образовании ионов.

Смешаем, например, растворы солей нитрата серебра AgNO_3 и хлорида калия KCl . В этих растворах содержатся свободные ионы Ag^+ , K^+ , NO_3^- и Cl^- . Здесь же и ионы, образовавшиеся в результате диссоциации воды: H^+ и OH^- . В результате взаимодействия между ионами выпадает в осадок хлорид серебра AgCl .

— Почему протекает химический процесс? Ведь и атом серебра и атом хлора получили относительно стабильную структуру, превратившись в ионы?

— Нетрудно догадаться. Обратите внимание на осадок. Это ионы серебра и хлора образовали малорастворимый (!) хлорид серебра. Сейчас мы уже можем отметить общие особенности протекания процессов этого типа. Реакции обмена возможны, когда некоторые ионы, взаимодействуя, образуют малораств-

воримое вещество. Реакция протекает до конца также и в том случае, когда выделяется газ или получается слабодиссоциирующее соединение. Это правило известно как *правило Бертоле*. Формулируется оно так: реакции обмена между электролитами протекают в том случае, когда участвующие в них ионы прочно соединяются между собой и покидают раствор. В противном случае устанавливается химическое равновесие.

В реакциях обмена электроны играют пассивную роль. Их работа давно закончена, и они только «наблюдатели». Иное дело окислительно-восстановительные процессы. Если электрон покидает электронную оболочку атома, изменяется валентность элемента. Положительная валентность увеличивается, а отрицательная уменьшается. В таких случаях мы говорим: *атом (ион) окисляется*. Противоположные изменения происходят с атомом (ионом), который принимает отданный электрон. И в этом случае атом (ион) изменяет свою валентность: положительная валентность уменьшается, а отрицательная увеличивается. Мы говорим в таком случае, что *произошло восстановление*.

Нет сомнения, что процесс окисления невозможен без связанного с ним процесса восстановления. Вещество, которое окисляется (восстановитель), должно отдать свой электрон. Отдает оно его окислителю, который при этом восстанавливается. Простой обмен: один отдает электроны, а другой их принимает. И все учтено. Некому отдавать или получать лишние электроны, кроме как веществам, участвующим в окислительно-восстановительном процессе. А это значит, что число отданных в такой реакции электронов одного элемента должно быть точно равно числу электронов, принятому другим элементом.

Возьмем, например, раствор иодида калия KI в воде и добавим в него серную кислоту. По капле будем прибавлять раствор перманганата калия KMnO₄. Сначала медленно, а потом все быстрее соль марганца начинает обесцвечиваться. Происходит химический процесс. Догадываетесь, какой? Я вам помогу. Запишите схему реакции:

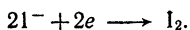


Фиолетовая окраска, характерная для ионов MnO_4^- , исчезает, а вместо нее проявляются бледно-розовые ионы Mn^{2+} и желто-коричневая окраска иода.

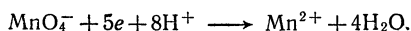
— А как узнать, что получились именно эти вещества?

— Запомните вопрос. На него мы ответим немного позже. Сейчас важно уточнить, к какому типу принадлежит этот процесс, и записать уравнение химической реакции.

Легко установить, что валентность некоторых химических элементов изменяется. Ионы иода, например, имеющие валентность — I, в иодиде калия становятся электронейтральными. Иод окисляется. Этот процесс можно записать так:

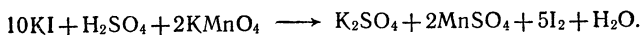


Нетрудно найти и окислитель — это ионы MnO_4^- . Марганец переходит из валентности +VII в валентность +II. Этот восстановительный процесс можно изобразить следующим образом:

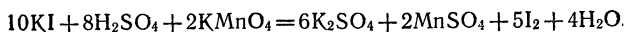


Вот для чего необходима кислая среда — чтобы соединить атомы кислорода иона MnO_4^- с ионами водорода с образованием воды.

Проследим баланс электронов. При восстановлении каждый ион MnO_4^- принимает пять электронов, а при выделении молекулы иода необходимо только два. Баланс будет иметь место, если мы найдем наименьшее общее кратное 2 и 5. Это — 10. Эти десять электронов будут приняты двумя молекулами перманганата калия, а будут отданы десятью молекулами иодида калия. Тогда уравнение реакции будет выглядеть следующим образом:



До сих пор мы использовали только данные электронного баланса. Сейчас мы можем воспользоваться и законом сохранения массы вещества. Таким образом мы определим и остальные коэффициенты в уравнении:



Все в порядке. Теперь это химическое уравнение полностью характеризует протекающий окислительно-восстановительный процесс. Остался вопрос, решение которого, помните, мы отложили.

— Конечно. И прибавились новые. В каком направлении протекают эти реакции? Как их изучают? Что является окислителем и что — восстановителем? Нужно ли всегда ставить эксперимент, чтобы понять это, или имеются соображения общего порядка?

— Имеются. Но чтобы их выработать, научная мысль проделала долгий и трудный путь

ОТ ПРЕПАРИРОВАННЫХ ЛЯГУШЕК ДО ЭЛЕКТРОДНЫХ ПОТЕНЦИАЛОВ

Путь этот интересен и поучителен, хотя был долг и труден. Сравнительно молодым человеком (26 лет) Луиджи Гальвани стал профессором Болонского университета.

— Простите, профессором в какой области? Физики, химии, биологии?

— Трудно сказать — столь универсальными знаниями и разносторонними интересами отличались ученые того времени. Гальвани изучал жизнь пресмыкающихся, а позже увлекся и изучением процессов, происходящих в живых организмах и связанных с электричеством. Тогда он установил... Впрочем, вот как рассказывает об этом сам Гальвани:

«Подготовил препараты из лягушек и положил их на операционный стол, где на значительном расстоянии находилась и электрическая машина... Один из моих помощников случайно коснулся пинцетом внутрибедренных нервов лягушки и это вызвало сокращение мышц убитого животного. Другой мой помощник уверял, что произошло это тогда, когда в кондукторе электрической машины возникла электрическая искра. Изумившись этому явлению, он обратил на него мое внимание, хотя я и был занят другим. Позже у меня зародилось до невероятности страстное желание проверить это явление и выяснить, что за ним кроется. Сам я касался скальпелем то одного, то другого нерва, а в это время один из

моих ассистентов вызывал электрическую искру. Явление повторялось, как и раньше. Не было сомнений в том, что сокращение мышц происходило при появлении электрической искры».

Так рассказывает Гальвани, а неудержимая любознательность подталкивает его к еще более интересным опытам. В то время различали три вида электричества: «статическое», полученное в лаборатории, «атмосферное», появляющееся во время летних гроз и молний, и «биологическое», присущее живым существам. Различали... и искали связь между ними. И вот Гальвани решает проверить, вызывает ли атмосферное электричество такое же действие. Жители города Болонья часами наблюдали за удивительными опытами известного хирурга и анатома. Он выходил во двор с заранее препарированной лягушкой и долго ожидал, пока не разразится наконец желанная гроза. А тогда... тогда все с изумлением видели, как безжизненные конечности лягушки оживали, сгибались и вздрагивали при каждой вспышке молнии.

Но не каждый день бывает гроза, и ждать ее, стоя с лягушачьими лапками в руках, не совсем удобно. Поэтому Гальвани аккуратно насадил их на медный крючок, который и подвесил к железным перилам балкона. И что же? Гроза была еще очень далеко, а при первом, самом незначительном прикосании медного крючка к железной ограде мускулы начинали вздрагивать. Сам Гальвани пишет: «Я не раз замечал известное сокращение мышц вне связи с состоянием атмосферы и электричества». До открытия был один шаг, но тогда Гальвани его не сделал. Он решает, что «препарат из конечностей лягушки» поглощает атмосферное электричество. Потом опыт снова перенесли в стены лаборатории. Лягушку положили на железную пластинку, а медный крючок осторожно ввели в спинной мозг. Здесь-то уже нет ни «естественного», ни «искусственного» электричества. Но каждый раз, когда пластинка и крючок соприкасались, мышцы сокращались. Вскоре Гальвани понял, что сокращение зависело и от металла, из которого сделан крючок.

Долго размышлял Гальвани над новым явлением и наконец понял: в нервах и мускулах лягушек

имеется «свое собственное электричество». При соприкосновении металлов происходит разряд, и мышцы сокращаются.

Результаты своих опытов итальянский естествоиспытатель публикует в 1791 г. О «биологическом электричестве» начинают говорить и врачи, и физиологи, и физики. Одни встречают идею восторженно, другие более прохладно, а третьи даже возражают. Среди последних был и профессор физики университета в Павии Александро Вольта. Он заинтересовался опытами Гальвани, но как физик истолковывал их под другим углом зрения. Он считал, что «биологического электричества» не существует, и ему удалось убедить в этом своих современников. Намного позднее оказалось, что они были правы оба, но Гальвани ошибочно пытался объяснить явление, вызываемое совсем иными обстоятельствами, существованием биологического электричества. Парадоксально, что, пытаясь объяснить свои опыты, Гальвани совершил открытие, опережающее его эпоху на много десятилетий. И если сегодня нам абсолютно ясна причина возникновения гальванического электричества, то проблемы, связанные с биоэлектричеством, до сих пор изучаются широким кругом исследователей и вызывают споры.

Последуем логике Вольты. По его мнению, ток возникает при соприкосновении двух разнородных металлов, разделенных влажной электропроводящей преградой. Что же касается тканей лягушки, это своеобразные измерители протекающего тока — «биологические электрометры», намного чувствительнее какого бы то ни было другого электрометра.

Вольта убежден, что при соприкосновении двух разнородных металлов возникает электродвижущая сила. Главное затруднение состоит в том, что эта сила очень незначительна и для регистрации электрического тока необходимы очень точные электроизмерительные приборы. Встает проблема увеличения э. д. с. до такой степени, чтобы ее проявления стали более заметны. По этому поводу Вольта заявляет: «Существуют еще люди, на которых большее впечатление производят такие опыты, при которых признаки полученного электричества ярче выражены:

электрометр отклоняется на большее число градусов или стрелка — на больший угол... Они хотят даже увидеть искру... Надо удовлетворить и этих людей».

Разумеется, не только этим стремлением руководствовался великий физик в своей дальнейшей работе. Он хочет подтвердить свою теорию и создать источник электрического тока на основе сделанного открытия. И достигает этого — создает известный *вольтов столб*.

Предложенный Вольтой источник электродвижущей силы состоит из множества серебряных и цинковых пластинок и влажного картона. Их накладывают друг на друга в строго определенной последовательности: цинк, серебро, картон, потом снова цинк, серебро, картон и т. д. Так выстраивается столб (отсюда и название этого чудесного изобретения). К двум, расположенным по его концам пластинкам металла — цинковой и серебряной — припаивают металлические проводники, и именно между этими двумя проводниками можно измерить напряжение. Во времена Вольты приборы для измерения и количества электричества, и напряжения, и силы тока были крайне несовершенны, так что часто сами экспериментаторы должны были выступать в роли «приборов». Скептикам, которые не верили в возникновение электродвижущей силы, предлагали прикоснуться обеими руками к двум «полюсам» полученной таким путем батареи — они ощущали сильный удар. Напряжение было достаточно высоким, даже возникала электрическая искра при соприкосновении обоих проводников.

К опытам Вольты проявляет интерес даже Наполеон Бонапарт. Вольтов столб становится очень популярен. Начинают искать и области применения нового изобретения: в медицине — для лечения глухоты, в химии — для определения «драгоценных» металлов, и даже в криминалистике — для выявления личности людей. Вольтов столб не только дает возможность получить электрическую энергию путем соприкосновения различных металлов, но и представляет собой прибор, дающий возможность проведения новых, еще более интересных экспериментов в области электрохимии.

ПОЧЕМУ РАБОТАЕТ ВОЛЬТОВ СТОЛБ

— Происходят ли какие-нибудь скрытые изменения, за счет которых вырабатывается электрическая энергия?

— Ответа на этот вопрос Вольта не дает. На него ответили значительно позже. Я, пожалуй, сокращу для вас часть этого долгого пути и расскажу, что известно нам сейчас, спустя два века после открытий Гальвани и Вольты, о гальванических элементах, о возникновении электродвижущей силы.

Вольтов столб представляет собой батарею с множеством гальванических элементов. В столбе, о котором шла речь, гальванические элементы — серебряно-цинковые. Такие же элементы могут быть созданы и с помощью других пар металлов. Достаточно, чтобы они удачно соединились. Не следует забывать также и о тонком влажном картоне: без него элемент не сможет работать (то есть может, конечно,... если опустить два разных металла в жидкость).

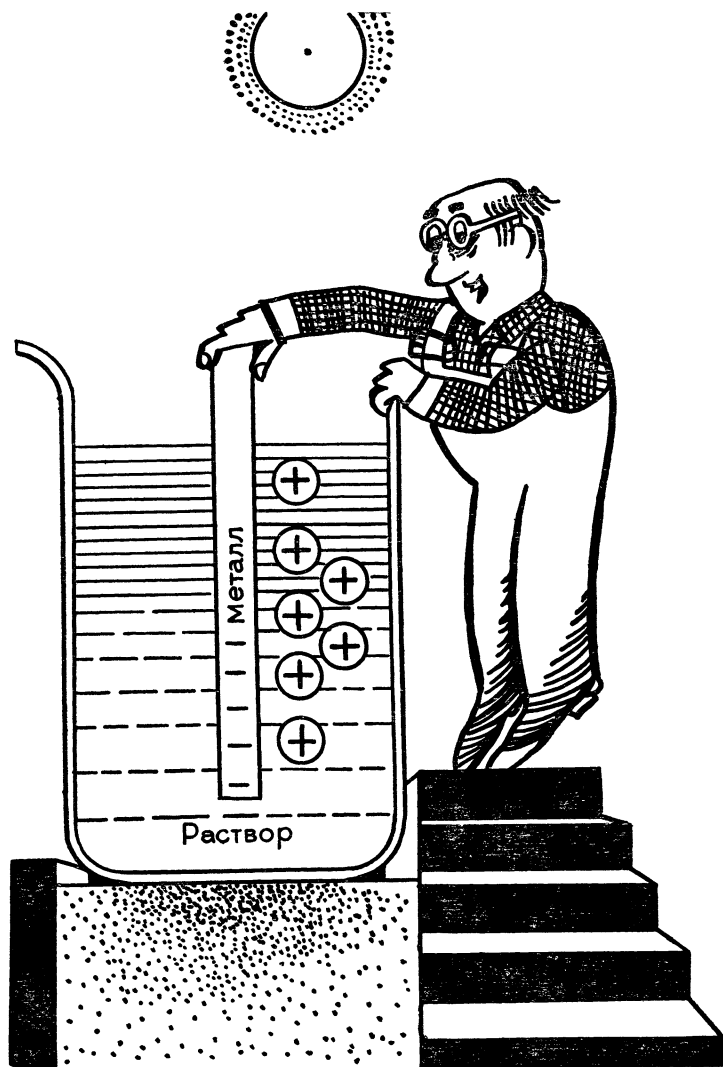
Что происходит, когда металл погружают в воду или водный раствор соли, содержащий ионы этого же металла? Давайте погрузим кусочек цинка в водный раствор сульфата цинка $ZnSO_4$.

Мы уже говорили, что в узлах кристаллической решетки соли находятся положительно и отрицательно заряженные ионы, которые совершают колебательные движения около положения равновесия, а между ними «стремительно» вращаются электроны. Мы говорили также о том, что электроны могут легко покидать металл. И не так уж важно, произойдет ли фотоэмиссия, термоэмиссия или автоэмиссия. Важно, что при определенных условиях эмиссия электрона может осуществиться.

— А могут ли они стать свободными?

— Могут. Но это очень трудно. Для того, чтобы оторвать положительно заряженный ион с поверхности металла, требуется большая энергия.

[Если металл погрузить в воду, то его катионы начнут переходить в жидкость. Благодаря наличию электрического заряда у катиона на поверхности металла остается равный по величине, но противоположный по знаку заряд в виде избыточных электронов, т. е. по-



Что происходит, когда металл погружают в водный раствор соли этого же металла?

верхность металла становится отрицательно заряженной. Она начинает притягивать к себе положительно заряженные ионы металла, которые уже перешли в раствор и, таким образом, катионы не могут свободно перемещаться в объем раствора. Поэтому на границе металла с раствором возникает *двойной электрический слой*, который можно представить себе в виде плоского конденсатора, отрицательная обкладка которого — это поверхность металла, а положительная — соприкасающийся с ним слой растворенных ионов. Уже после растворения очень небольшого числа ионов заряд двойного слоя настолько возрастает, что дальнейшее растворение металла прекращается.

Если же металл погружен не в воду, а в раствор своих ионов, (например, Zn в раствор ZnSO_4), то картина будет несколько иная. Если концентрация раствора ZnSO_4 невелика, то образование двойного электрического слоя будет происходить так же, как в случае растворения металла в воде. Если же концентрация ионов в растворе велика, то сначала будет наблюдаться осаждение катионов на поверхность металла, которая зарядится положительно. Теперь поверхность металла будет притягивать к себе отрицательные ионы (в нашем примере, SO_4^{2-}), и образуется двойной электрический слой с положительной обкладкой из металла и отрицательной — из растворенных анионов.

Катионы будут осаждаться до тех пор, пока заряд на поверхности не достигнет такой величины, при которой дальнейшее осаждение станет невозможным из-за отталкивания одноименных зарядов металла и его ионов.— *Примеч.ред.]*

Когда имеются два противоположно заряженных тела, говорят, что между ними существует *разность потенциалов*. Такая разность потенциалов устанавливается и здесь, в двойном электрическом слое на границе металл — раствор. Переход ионов из металла в раствор и обратно создает между ними разность потенциалов. Пару металл — раствор принято называть *электродом*. В этом случае потенциал называется

ЭЛЕКТРОДНЫЙ ПОТЕНЦИАЛ

От чего зависит электродный потенциал? Можно ли его измерить и как это сделать? Отвечая на этот вопрос, электрохимики предлагают нам *уравнение Нернста*:

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg [\text{Me}^{n+}],$$

где E — электродный потенциал; $[\text{Me}^{n+}]$ — концентрация ионов металла, моль/л; T — абсолютная температура; n — валентность ионов металла; E_0 — стандартный электродный потенциал; R — универсальная газовая постоянная; F — число Фарадея ($F = 96\,500$ Кл).

Наиболее важная величина в этом уравнении — *стандартный электродный потенциал* E_0 . Его физический смысл становится понятным, когда $[Me^{n+}] = 1$ моль/л. Тогда второй член уравнения становится равен нулю и $E = E_0$. Значит, стандартный электродный потенциал — это такой потенциал, который возникает на границе металла с раствором его ионов при концентрации последних 1 моль/л. Это основная характеристика электрода. Уравнение Нернста показывает, что электродный потенциал каждого электрода может изменяться в очень широких пределах. Это подтверждает второй член уравнения, который зависит от концентрации раствора.

Мало дать электродному потенциалу определение и установить, от чего он зависит, — нужно его и измерить. Это можно сделать так.

Вы уже знаете, что если определенным образом соединить два электрода, то получится гальванический элемент. Напряжение этого элемента равно разности электродных потенциалов двух составляющих его электродов. Найдем это напряжение. Если известен электродный потенциал одного электрода, мы можем определить электродный потенциал другого. Обратите внимание на это «если»: мы, действительно, должны знать электродный потенциал одного из электродов.

— А если не знаем?

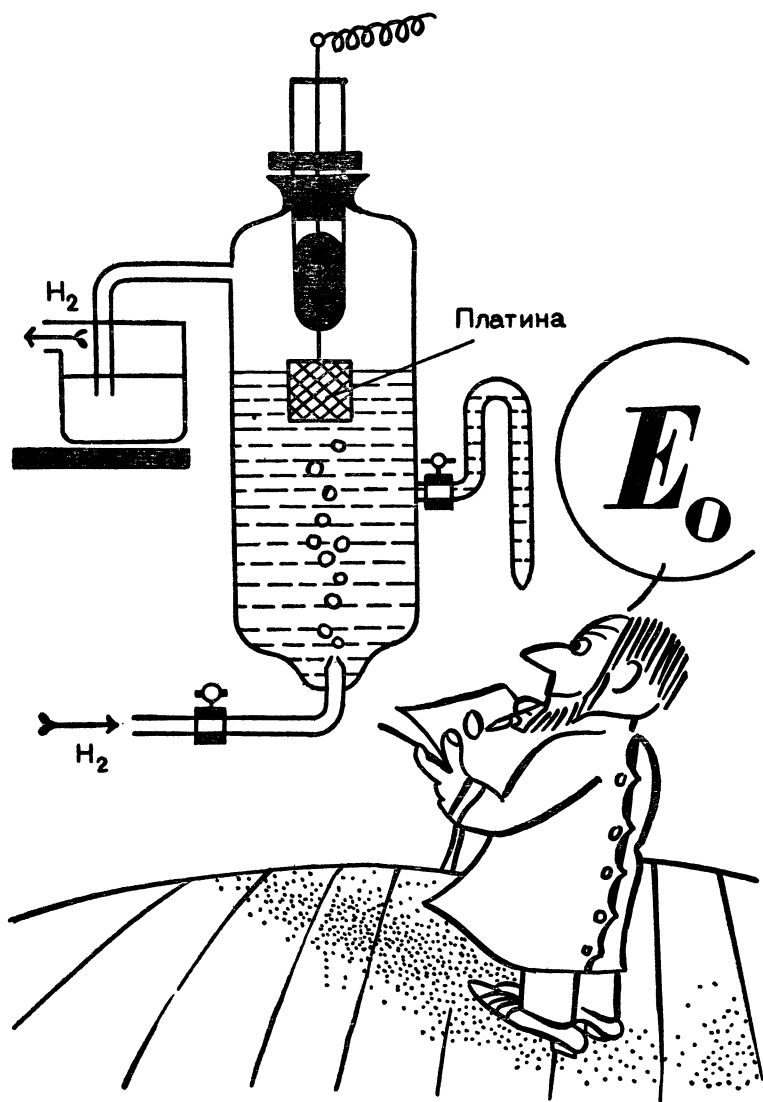
— Все равно выход есть. Условимся принять электродный потенциал одного из электродов равным нулю, тогда сразу определится значение другого электродного потенциала.

— А какой электрод можно считать нулевым?

— *Стандартный водородный электрод.*

— А что это такое? Неужели можно сделать электрод из водорода, погруженного в раствор, в литре которого содержится 1 моль ионов водорода?

— Да, это возможно. Водородный электрод сделан из платины и погружен в раствор серной кислоты (концентрация H^+ — 1 моль/л). Поверхность электрода шероховатая и достаточно большая. Поток газообразного водорода равномерно обтекает электрод. Водород соприкасается с поверхностью платинового электрода, оседает на нем, часть моле-



Конечно, в действительности, этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно.

кул H_2 разлагается на атомы водорода. Устанавливается равновесие между осажденными на платине атомами водорода и ионами водорода в растворе. На границе металл — раствор возникает разность потенциалов, которую электрохимии принимают равной нулю. Конечно, в действительности этот потенциал не равен нулю, но его значение нам неизвестно. Поэтому определение потенциала любого электрода с помощью стандартного водородного электрода имеет относительный характер; мы определяем его по отношению к условно принятому за нуль значению стандартного водородного потенциала.

Измерять электродные потенциалы интересно, но не всегда нужно. Ведь они изменяются в широких пределах для каждого электрода. Но вот стандартный электродный потенциал — основная характеристика электрода — должен быть измерен и отражен в справочной литературе. Взгляните повнимательнее на табл. 4 — там приведены стандартные потенциалы наиболее часто встречающихся металлов. Против водорода стоит цифра 0,000. Так мы условились. Самый отрицательный стандартный электродный потенциал у литиевого электрода Li/Li^+ . Это означает,

Т а б л и ц а 4

Восстановленная форма (металл)	Число отданных электронов	Окисленная форма (ион металла)	Стандартный электродный потенциал, В
Li	1e	Li^+	—3,02
K	1e	K^+	—2,92
Ca	2e	Ca^{2+}	—2,87
Na	1e	Na^+	—2,71
Mg	2e	Mg^{2+}	—2,37
Al	3e	Al^{3+}	—1,66
Mn	2e	Mn^{2+}	—1,18
Zn	2e	Zn^{2+}	—0,76
Fe	2e	Fe^{2+}	—0,44
Cd	2e	Cd^{2+}	—0,40
Pb	2e	Pb^{2+}	—0,13
Fe	3e	Fe^{3+}	—0,04
H_2	2e	2H^+	0,000
Cu	2e	Cu^{2+}	0,34
Cu	1e	Cu^+	0,51
Ag	1e	Ag^+	0,80
Au	3e	Au^{3+}	1,50

что литий легче других отдает катионы в раствор и заряжается отрицательно.

Есть и такие металлы, которые и от водородного электрода заряжаются положительно. Эти металлы называют *благородными* — они не образуют катионов, которые могут переходить в раствор. Вот так мы незаметно для самих себя начали использовать стандартные электродные потенциалы как показатель того, насколько легко металл может превратиться в положительный ион.

— А не говорили ли мы уже об этом, когда речь шла об окислении... о восстановлении...

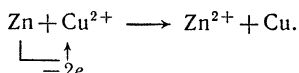
— Говорили, только не разобрались тогда, кто кому отдает электроны при окислительно-восстановительных процессах.

— Может быть, электродные потенциалы помогут нам найти ответ на этот вопрос?

— Помогут. В ряду напряжения повышение электродного потенциала означает усиление окислительных и ослабление восстановительных свойств металлов. Выходит, что самый сильный из всех восстановителей, указанных в таблице, — это литий, а самый слабый — золото. И так как с увеличением восстановительных свойств уменьшаются окислительные, можно добавить: самым сильным окислителем будут ионы трехвалентного золота, а самым слабым — ионы лития.

Стандартные электродные потенциалы большинства электродов лежат в четко очерченных пределах. Металлы ведут себя как восстановители, а ионы этих металлов — как окислители. Сейчас мы уже можем предвидеть направление окислительно-восстановительного процесса, в котором участвуют металлы или их ионы. Металл из электрода, который отличается меньшим потенциалом, будет являться восстановителем по отношению к ионам всех металлов, расположенных после него в таблице потенциалов. Например, литий — восстановитель и будет выделять металлы из растворов, содержащих ионы цинка, железа, меди и т. д., а ион серебра — сильный окислитель, и в растворах нитрата серебра будет происходить окисление металлов в ионы и восстановление ионов серебра до металла. Ионы цинка являются окислителями по

отношению к щелочным металлам, но цинк — восстановитель по отношению к катионам меди. Если погрузить гранулу цинка в раствор сульфата меди, поверхность цинка быстро покрывается медью. Произойдет окислительно-восстановительный процесс:



Цинк отдает два электрона ионам меди. Это единственно возможный путь. Обратный переход невозможен — посмотрите еще раз в табл. 4 и сравните электродные потенциалы.

Здесь вы можете мне возразить: во-первых, скажете вы, еще в начале книги мы вели разговор о мере легкости, с которой атомы металлов отдают свои электроны, и вывели ее количественную характеристику — энергию ионизации; по ней можно судить об окислительно-восстановительных свойствах химических элементов. Мы говорили также о том, что энергия, необходимая для отрыва электрона с поверхности металла, называется работой выхода электрона. Сейчас мы ввели еще одно понятие — электродный потенциал. Тут вы спросите, конечно, когда каким из этих понятий следует пользоваться. Оказывается, это зависит от того, в какой среде происходит окислительно-восстановительный процесс. Если в водных растворах — руководствуемся таблицей электродных потенциалов. Обратите внимание: последовательность элементов в ней может чуть-чуть отличаться от той, какую имеем при расположении элементов по значениям энергии ионизации. Это легко объяснить.

При определении потенциального скачка на границе металл — раствор играет не только электронная структура металла, но и склонность его ионов к *гидратации*, т. е. к взаимодействию с молекулами воды. Это означает, что ряд электродных потенциалов относится только к водным растворам. Для неводных растворителей надо учитывать склонность ионов металлов к *сольватации*, определять такие же ряды потенциалов для других растворов (например, для ацетоновых, бензольных и т. д.).

Второе ваше возражение, думаю, будет состоять в том, что подобное упорядочивание уже известно

вам под названием *ряд относительной активности металлов*. Правильно. Это тот же ряд. Только в нем отсутствует значение электродного потенциала, на основе которого построен окислительно-восстановительный ряд. В остальном свойства ряда относительной активности те же самые: каждый металл этого ряда в состоянии вытеснить стоящие за ним металлы из их соединения. А что же это такое, как не признание, что данный металл является восстановителем по отношению к ионам следующих за ним элементов? Только никогда нельзя забывать, что утверждение это справедливо, когда концентрация ионов металлов в растворе равна единице. А этим ограничением пренебрегать не следует. Каждый, кто изучал ряд относительной активности, знает, что металлы, стоящие в этом ряду до водорода, должны вытеснять его из водородсодержащих соединений. И действительно, металлы, чьи электроды обладают более отрицательным стандартным потенциалом, чем потенциал водорода, вступают в реакцию и с азотной и с серной, и с соляной и даже уксусной кислотой.

— А могут они вступать в реакцию с водой? Ведь и вода содержит водород, значит и она отдает ионы водорода? Почему все эти металлы не вступают с ней в реакцию?

— Дело в том, что концентрация ионов водорода в чистой воде очень мала. Это означает, что потенциал водородного электрода (это уже не будет стандартный водородный электрод), погруженного в воду, будет более отрицательным, чем стандартный водородный потенциал.

Обратимся к формуле Нернста. С ее помощью можно оценить этот потенциал, если иметь в виду, что концентрация ионов водорода в чистой воде составляет 10^{-7} моль/л. Следует сравнивать не стандартные, а действительные (реальные) электродные потенциалы при этих условиях. Практически же водород сместился влево в ряду относительной активности элементов и занимает место перед цинком и железом, но все еще после щелочных и щелочноземельных металлов, поэтому они взаимодействуют с водой, выделяя при этом водород.

Да, удивительные возможности таит в себе ряд относительной активности, хотя он составлен только для электродов из металла.

— Если бы можно было написать такой ряд для всех окислительно-восстановительных пар! Тогда мы могли бы предсказывать направление и таких окислительно-восстановительных процессов, в которых металлы или ионы металлов вообще не участвуют.

— И это возможно. Такой ряд можно записать. Надо только расширить представления об электродных потенциалах.

Электродом мы назвали любой металл, погруженный в раствор, содержащий его ионы. Это по сути дела окислительно-восстановительная пара. Часто мы ее записываем так Li/Li^+ , Zn/Zn^{2+} , Cu/Cu^{2+} и т. д. В числителе указывается восстановленная форма, а в знаменателе — окислительная. Чем не электрод и любая другая окислительно-восстановительная пара, например $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ или даже $2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$? У вас есть возражения? Боятесь, трудно будет сделать такой электрод. А помните, как мы сделали водородный электрод? Погрузили платину в раствор, содержащий ионы водорода, и пропустили ток. Так же будем конструировать и другие — из хлора, кислорода, фтора... (их называют *газовыми электродами*). Достаточно просто погрузить инертный металл в раствор, содержащий ионы Fe^{2+} и Fe^{3+} , чтобы получить $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -электрод. И у него свой стандартный электродный потенциал. Можно его измерить и записать в табл. 4.

В такую таблицу можно внести все окислители и все восстановители. Посмотрите теперь на табл. 5. Вы заметили, что в последней графе мы выпустили прилагательное «электродный»? В нем нет необходимости. Не будем обращать внимание на металл, погруженный в раствор, будем говорить о восстановительно-окислительном потенциале, хотя, если требуется, мы можем сконструировать и соответствующий электрод. Как видите, восстановленные и окисленные формы иногда содержат не только свободные элементы и ионы, но также и воду или ее ионы. Присутствием воды пренебрегать нельзя. Она не только среда, но и активный участник протека-

Таблица 5

Восстановлен- ная форма	Число отданных электронов	Окисленная форма	Стандартный окислительно- восстановитель- ный потенциал, В
Li	1e	Li ⁺	—3,02
K	1e	K ⁺	—2,92
Ca	2e	Ca ²⁺	—2,87
SO ₃ ²⁻ + 2OH ⁻	2e	SO ₄ ²⁻ + H ₂ O	—0,93
Fe	2e	Fe ²⁺	—0,44
H ₂	2e	2H ⁺	0,00
S ²⁻	2e	S	0,14
Cu ⁺	1e	Cu ²⁺	0,153
2I ⁻	2e	I ₂	0,536
Fe ²⁺	1e	Fe ³⁺	0,75
2Cl ⁻	2e	Cl ₂	0,359
Mn ²⁺ + 4H ₂ O	5e	MnO ₄ ⁻ + 8H ⁺	1,51
MnO ₂ + 2H ₂ O	3e	MnO ₄ ⁻ + 4H ⁺	1,69
2F ⁻	2e	F ₂	2,87

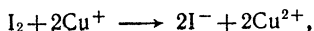
ющих в ней окислительно-восстановительных процессов. Из данных табл. 5 легко понять, что сульфит-ионы SO₃²⁻ — сравнительно сильные восстановители и проявляют себя в щелочной среде, перманганат-ион MnO₄⁻ этот общепризнанный окислитель, может существовать в нескольких окисленных формах, которые определяются числом принятых от молекулы окислителя электронов, а оно в свою очередь определяется кислотностью среды. В сильно-кислой среде он принимает 5 электронов и восстанавливается до двухвалентного марганца, а в нейтральной или слабокислой среде — до четырехвалентного.

Надеюсь, у вас уже нет сомнений, в каком направлении будет протекать окислительно-восстановительный процесс? Рассмотрим конкретный пример. Пусть это будут пары 2I⁻/I₂ и Cu⁺/Cu²⁺. В табл. 5 против этих пар стоит соответственно 0,536 и 0,153 В.

В принципе возможны два процесса:



где иодид-ион служит восстановителем и



где иод — окислитель.

Значения восстановительно-окислительных потенциалов показывают, что ионы Cu^+ являются более сильным восстановителем, чем I^- . Это означает, что иод растворится в растворах одновалентной меди, т. е. реально будет происходить только второй процесс. Многие из таких задач (а они имеют большое практическое значение) еще предстоит решить.

Не следует, однако, забывать, что в табл. 5 приведены стандартные восстановительно-окислительные потенциалы, которые соответствуют случаю, когда элемент находится в растворе с концентрацией ионов этого элемента 1 моль/л или когда его окисленная и восстановленная формы имеют одинаковую концентрацию. Определяется это из расширенного уравнения Нернста, которое называется *уравнением Петерса*:

$$E = E_0 + \frac{RT}{2,3 nF} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

где $[\text{Ox}]$ — концентрация окисленной формы; $[\text{Red}]$ — концентрация восстановленной формы; n — число обмененных электронов.

Для восстановительно-окислительного потенциала пары $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ получим

$$E = 0,75 - 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]},$$

а для пары $(\text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}) / (\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+)$

$$E = 1,51 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]},$$

Теперь вы видите, в какой степени электродный потенциал, а значит, и окислительные свойства иона перманганата зависят от кислотности среды. Мы должны пользоваться таблицей восстановительно-окислительных потенциалов, но никогда не следует забывать и уравнение Нернста.

— Может быть, уже пора подвести итоги?

— Давайте, хотя мы еще и не закончили. Полезно оглянуться назад и подытожить, что мы узнали и чему научились.

Мы установили, что электрон — основная частица в мире атомов и молекул, что он находится в постоянном

движении и принимает участие во многих физических и химических процессах. Мы научились определять меру легкости, с которой элементы или их ионы отдают или принимают электроны или переходят из одного валентного состояния в другое. Мы узнали, что такое энергия ионизации, энергия отрыва электрона, электродные потенциалы (восстановительно-окислительные потенциалы). Эти характеристики необходимы, чтобы прогнозировать направление протекания окислительно-восстановительных реакций. Мы рассмотрим их не просто как химические реакции, а как энергетические процессы. Можно ли в результате химических процессов получить энергию? Получить не в буквальном смысле слова, потому что энергию не получают — она существует и переходит из одного состояния в другое, превращается из одного вида в другой. Таким образом, наш вопрос может быть сформулирован следующим образом:

**КАК ЭНЕРГИЯ,
ВЫДЕЛЯЕМАЯ ПРИ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ,
МОЖЕТ ПРЕВРАТИТЬСЯ В ЭЛЕКТРИЧЕСКУЮ!**

Таких путей много. Один из них лежит в основе работы современных ТЭЦ. Топливо смешивается с кислородом и сгорает. Чаще всего оно содержит углерод в виде угля, смеси углеводородов (жидкой или газообразной) или генераторного газа. При сгорании топлива выделяется значительное количество теплоты и света. Теплота расходуется на нагревание водяных паров в котлах до высокой температуры — при этом давление пара значительно повышается. Перегретый водяной пар направляется к лопастям паровой турбины, которая начинает вращаться — тепловая энергия совершает механическую работу. Турбина соединяется с генератором электрического тока — на электростанции вырабатывается электроэнергия. Только... только мы-то не очень довольны. Энергия, которая выделяется при химических процессах, не используется полностью. Имеются потери и притом огромные. Часть энергии идет на освещение и обогрев окружающего пространства.

У инженеров имеется точный критерий для оценки работы таких машин — он называется *коэффициент полезного действия*. Он показывает, какая часть энергии совершает полезную работу. Для тепловых электростанций эта цифра не очень велика — 35—45 %. Мы ведь столько раз превращали энергию: химическую в тепловую, тепловую в механическую, механическую в электрическую. При таком долгом пути, разумеется, неизбежны и потери.

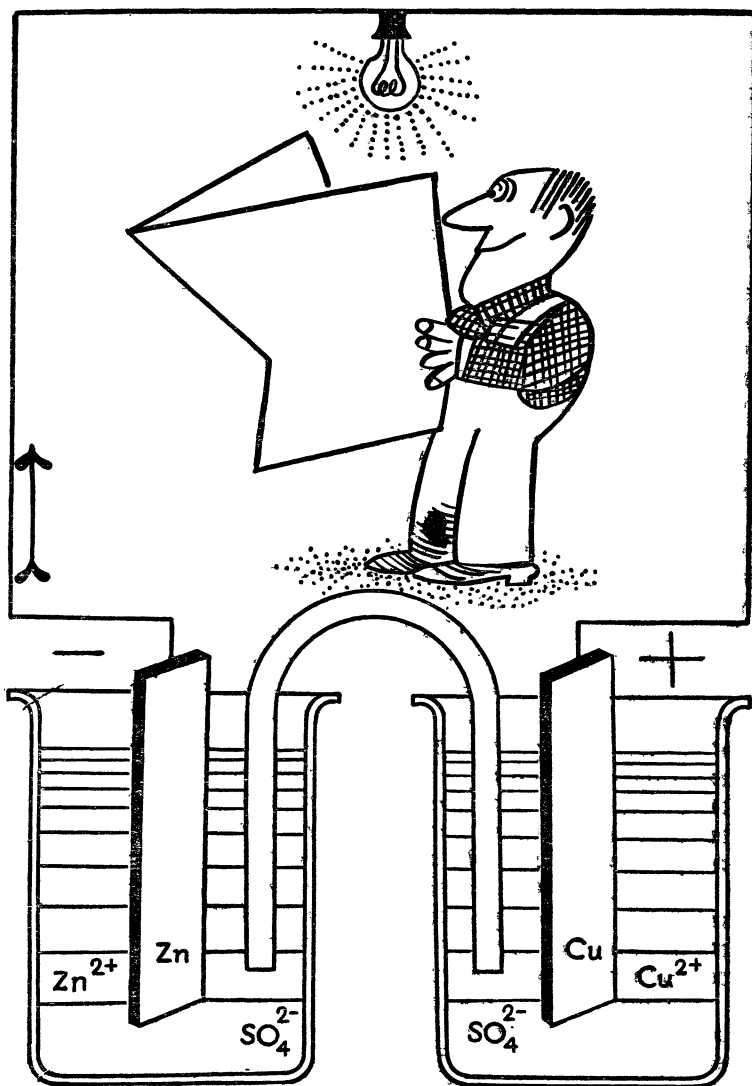
— А как сократить этот путь? Прямо превратить энергию, которая выделяется в ходе химического процесса, в электрическую? Ведь и в химических реакциях происходит переход электронов. Ведь такой же поток электронов представляет собой и электрический ток. Нельзя ли между ними установить связь?

— Можно. Тем более, что даже не предполагая наличия такой связи, Гальвани и Вольта сделали открытие: дали нам в руки гальванические элементы.

Давайте и мы сконструируем гальванический элемент. Возьмем два металлических электрода, потенциалы которых значительно различаются. Поступим так же, как Даниэль, именем которого назван медно-цинковый элемент. Погрузим медный и цинковый электроды в растворы сульфатов с концентрацией ионов 1 моль/л. Стандартный потенциал цинкового электрода — 0,76 В, а медного — 0,34 В (см. табл. 4.). Напряжение полученного элемента будет равно $0,34 - (-0,76) = 1,1$ В. Возьмем медную проволоку, соединим оба электрода, подключим даже прибор для измерения протекаемого тока, но... стрелка замерла, тока нет. Мы забыли соединить электроды и «по воде». Соединим стаканы с растворами так называемым электролитным мостом. Он представляет собой тонкую стеклянную трубочку, наполненную электролитом, например KCl.

Перегородки, поставленные на обоих концах трубки, мешают свободному переходу ионов из одного раствора в другой. Ионы меди не могут самостоятельно перейти в раствор сульфата цинка и, наоборот, ионы цинка не могут перейти в раствор сульфата меди. Это очень важно. Нельзя допустить, чтобы растворы смешались.

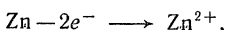
— Почему?



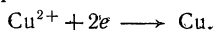
После того как поставлен электролитный мост, элемент начинает работать: по цепи идет ток.

— Давайте об этом поговорим немного позже.

После того, как поставлен электролитный мост, гальванический элемент начинает работать: по цепи течет электрический ток. В чем здесь причина? Нетрудно ее установить. На одном электроде, там, где цинк погружен в раствор сульфата цинка, происходит постоянное растворение металла и движение ионов цинка в растворе:



а на другом электроде постоянно выделяется медь:

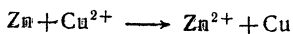


Цинк окисляется, а ионы меди восстанавливаются. Такого ли процесса следует ожидать, исходя из данных таблицы восстановительно-окислительных потенциалов? А это мы давно установили опытным путем.

Помните, как при погружении гранулы металлического цинка в раствор соли меди она окрашивалась в красный цвет — покрывалась тонким слоем меди. Сейчас осматривать цинковый электрод нет смысла: он по-прежнему серый. Да и как ему покрыться медью, когда она в другом стакане?

— Но тогда о каком окислительно-восстановительном процессе речь? Ведь окислитель и восстановитель не смешиваются, даже не соприкасаются. Могут ли реакции протекать... на расстоянии?

— А почему бы и нет? Для цинка необходимо, чтобы какое-нибудь вещество приняло электроны, от которых он стремится освободиться. Ионы меди, наоборот, нуждаются в таких электронах. Электроны эти движутся по внешней цепи, по проводнику, который соединяет два электрода. Вы скажете: странный способ обмена электронами. Станный, но очень полезный. Движение потока электронов по проводнику — это и есть электрический ток. Таким образом, за счет химического процесса



вырабатывается электрическая энергия.

— Но для чего нужен был электролитный мост. Не пора ли вернуться к этому вопросу?

— Пора. Вы убедились, что без такого моста гальванический элемент не работает. Какие изменения происходят вблизи цинковой пластинки, когда с ее поверхности отрываются ионы цинка. Естественно, что концентрация этих ионов в растворе увеличивается. Появляется большое количество положительных ионов, которым нет антиионов в растворе. Слышали ли о таком — раствор, содержащий преимущественно одинаково заряженные ионы? Вероятно, нет. Растворы сами по себе электронейтральны. Аналогичные изменения наступают и в объеме раствора, в который погружена медная пластинка. Здесь лишними становятся сульфатные анионы SO_4^{2-} , то есть раствор заряжается отрицательно. Электроны перешли от одного электрода к другому и нарушили электронейтральность раствора. Создавшаяся разность потенциалов должна быть устранена. Этому способствует электролитный мост. По нему анионы SO_4^{2-} переходят от медного электрода к цинковому в силу этой самой разности потенциалов. Таким образом, налицо два потока: поток электронов по внешнему проводнику и поток ионов по электролитному мосту.

— И все-таки: для чего нужны эти мосты? Что если оба металла погрузить в общий раствор, содержащий два вида ионов.

— Погрузить разумеется, можно. Только гальванический элемент не будет работать. Цинк с готовностью отдаст свои электроны ионам меди. В противном случае он бы покрылся тонкой корочкой меди и дальнейшее взаимодействие прекратилось бы.

Как мы видим, для того, чтобы электроны могли совершить полезную работу, нужно заставить их двигаться по внешней цепи.

В принципе, любой окислительно-восстановительный процесс может дать свой гальванический элемент. Ведь каждая пара характеризуется своим окислительно-восстановительным потенциалом. Выбираем две такие пары, располагаем их как электроды, соединяем соответствующим образом и... элемент готов. Он будет работать. Существует только одна трудность — как сделать электрод. С металлами это не сложно. Погружаем их в раствор их же соли,

и электрод сконструирован. С некоторыми газами это также оказывается делом возможным. Но существует много других окислительно-восстановительных процессов, при которых конструирование соответствующих электродов совсем не просто.

Больше всего привлекают нас те окислительно-восстановительные процессы, в которых участвует топливо. Человек оценил их еще в глубокой древности, когда грелся у костра или горшка с углями. С какой легкостью сегодня мы записываем уравнения этих химических процессов. Топливо взаимодействует с кислородом воздуха, при этом образуется диоксид углерода CO_2 , оксид углерода CO и вода. И как заманчиво конструировать гальванические элементы именно на основе этих химических процессов. Выше мы уже говорили, что при их традиционном использовании и превращении их энергии в электрическую достигается низкая степень использования, коэффициент полезного действия 35—45 %. А у гальванических элементов к. п. д. достигает 100 %. В них каждый электрон, участник окислительно-восстановительного процесса, движется по внешней электрической цепи, то есть участвует в переносе электрического заряда.

— Вот если бы создать такой гальванический элемент (назоваем его *топливным элементом*), который бы работал за счет окисления топлива...

— Эта идея не нова. Еще в 1880 г. русский ученый П. Н. Яблочков запатентовал топливный элемент, предназначенный для прямого превращения энергии, образующейся от сгорания углерода, в электрическую. Задача сводится к изготовлению такого элемента с углеродным анодом и кислородным катодом, который работал бы за счет непрерывного взаимодействия углерода с кислородом с образованием диоксида углерода. Однако создать такой элемент пока не удалось. Углерод не может переходить в раствор в виде ионов, как это могут металлы.

— Как же тогда сконструировать электрод C/C^{4+} .

— Предложений много. Одни предлагают использовать окисление углерода с помощью кислорода, который выделяется на аноде при работе гальванического элемента, другие прибегают к окислению кос-

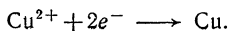
венным путем. Давно поставленная перед наукой задача все еще не решена. И сейчас одно из основных направлений в работе электрохимиков всего мира — развитие теории топливных элементов.

Не знаю, обратили ли вы достаточное внимание на то обстоятельство, что электродный потенциал (по уравнениям Нернста и Петерса) в большой степени зависит от концентрации ионов в растворе. Не можем ли мы и из этого извлечь пользу? Раз электродный потенциал зависит от концентрации, то при погружении одного и того же металла в растворы его ионов различной концентрации можно получать различный электродный потенциал. Из таких электродов можно сконструировать и гальванический элемент. Называют его *концентрационный гальванический элемент*.

Берем, например, две медные пластинки и погружаем их в растворы с концентрацией медных солей соответственно 2 моль/л и 0,2 моль/л (в расчете на ион меди). Ставим электролитный мост. Соединяем электроды проводником. Элемент начинает работать. Почему? Какие химические процессы происходят? На одном электроде, так, где концентрация ионов меди в растворе ниже, происходит непрерывное растворение меди:



При этом медь окисляется, концентрация ионов меди в растворе непрерывно растет. На другом электроде совершается обратный переход — ионы меди из раствора осаждаются на поверхность металла:



Ионы меди восстанавливаются, их концентрация в растворе непрерывно уменьшается.

Итак, концентрационный гальванический элемент работает за счет разности концентрации ионов меди у обоих электродов.

— А до каких пор он будет работать?

— Пока концентрации ионов у двух электродов не станут равными. Тогда исчезнет и разность электродных потенциалов, следовательно, не будет и напряжения.

— Что надо сделать, чтобы элемент снова начал работать?

— Необходимо добавить к одному из двух растворов воду, чтобы изменилась концентрация соли. Опять возникнет разность электродных потенциалов, и гальванический элемент заработает. Можно даже поменять знаки у электродов.

— И так до бесконечности?

— Увы, нет, потому что медные электроды просто растворяются.

Концентрационные гальванические элементы редко используются на практике, поскольку при их изготовлении как из различных, так и одинаковых окислительно-восстановительных пар (при различной концентрации соответствующих ионов в растворе), трудно учесть влияние зависящего от концентрации слагаемого в уравнении Нернста.

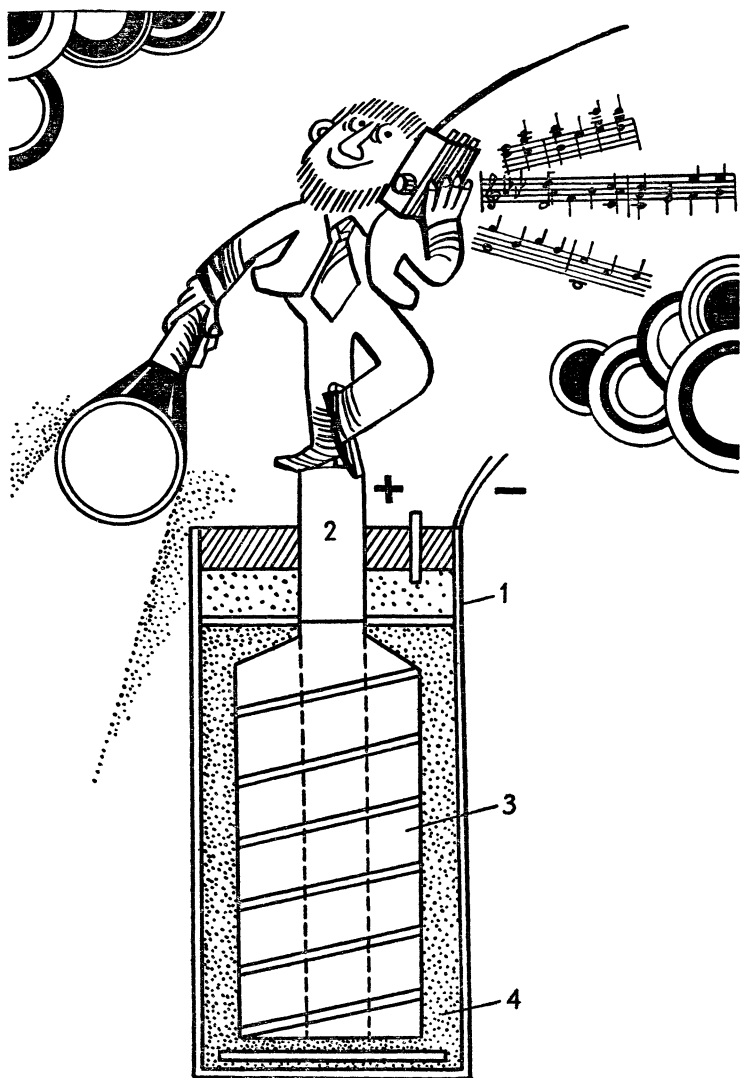
Кроме того, сконструированные таким образом гальванические элементы можно использовать только в лабораторных условиях; в быту, в технике они неудобны. Действительно, представьте себе, как вместе с карманным фонариком мы несем и два химических стакана с электролитным мостиком между ними.

— Да, непрактично...

— Совсем иначе выглядит

СУХОЙ ГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ

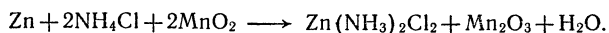
Все мы его видели, все его применяли. Сухой элемент питает и карманный фонарик, и портативный магнитофон или радиоприемник, и малогабаритные компьютеры, и другие предметы нашего быта. Простейшим и наиболее распространенным сухим элементом является гальванический элемент Лекланше. Его устройство показано на рисунке. Анод 1 представляет собой цилиндр из цинка, который служит и оболочкой элемента. Внутри помещается катод 2 — графитовый стержень. Вокруг него — прессованная активная масса 3, содержащая пиролюзит (диоксид марганца) MnO_2 , графитовую сажу и хлорид аммония NH_4Cl . Все это обернуто полотном и перевязано льняной ниткой. Пространство между внутренними



Гальванический элемент Лекланше питает и карманный фонарик, и радиоприемник...

и наружными стенками цилиндра заполнено электролитной пастой 4 из муки или других клееобразующих веществ, замешанных на растворе хлорида аммония и цинка. Сверху элемент заливается смолой и герметично закрывается. Напряжение (1,5 В) не зависит от размеров элемента.

Основным окислительно-восстановительным процессом в элементе Лекланше является химическая реакция



Следовательно, работа элемента связана с растворением цинка и восстановлением диоксида марганца.

Как видите, в конструкции сухого элемента отсутствуют жидкости, хрупкие стеклянные части, разрушается только цинковая оболочка. Элемент этот портативен, удобен, легок, и неудивительно, что в настоящее время он очень широко используется. Если несколько таких элементов соединить последовательно, получится батарея. Плоские батареи, используемые для питания некоторых приборов, содержат по три элемента Лекланше и имеют напряжение 4,5 В. Существуют и более мощные батареи.

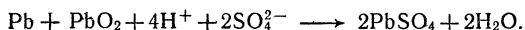
Каждый окислительно-восстановительный процесс имеет начало и конец. Отработав определенное время, элемент истощается: его напряжение падает, один из электродов полностью растворяется. Например, разрушается цинковая оболочка, и часть электролитной пасты может просочиться в карманный фонарик или транзистор. Это неприятно, но поправимо. А еще лучше заменить элемент заблаговременно. К сожалению, использовать старый элемент уже нельзя, хотя в нем еще есть металл, соли, оксиды... А хорошо бы восстановить истощившийся гальванический элемент, вернуть ему силы. Такими возможностями обладают

АККУМУЛЯТОРЫ

Они также вырабатывают электрический ток в результате окислительно-восстановительного процесса. Но в аккумуляторе под действием внешнего источ-

ника постоянного тока происходят обратимые процессы, при которых исходные вещества восстанавливаются. Окислительно-восстановительная реакция может вновь повториться, вырабатывая при этом новое количество энергии. Следовательно, аккумуляторы только накапливают электроэнергию, которую при необходимости могут снова отдать. Отсюда происходит и их название*.

Вот, например, как работает свинцовый аккумулятор. Один его электрод — с более отрицательным потенциалом — сделан из свинца, а другой — из диоксида свинца PbO_2 . Электролитом служит раствор серной кислоты. Оба электрода погружены в общий раствор — электролитный мост отсутствует. Интересный гальванический элемент, не так ли? Он работает. В нем протекает такая реакция:



— Где же здесь окислитель и где восстановитель?

— Так ведь это различные валентные состояния свинца. Восстановитель — свободный металл, а окислитель — ионы четырехвалентного свинца Pb^{4+} , входящие в состав диоксида свинца. Они обмениваются между собой электронами, и образуются ионы двухвалентного свинца Pb^{2+} . Различие в электродном материале, а значит и разность электродных потенциалов постепенно уменьшается. Если этот процесс будет идти до конца, она исчезнет совсем. Но мы этого не допустим. После работы в течение определенного времени аккумулятор надо зарядить.

— Как это сделать?

— При зарядке он играет роль потребителя электрической энергии. Подключим его к клеммам выпрямителя тока и заставим те же самые процессы протекать в обратном направлении. На одном электроде восстанавливается свинец с нулевой валентностью (металл), а на другом — четырехвалентный. Теперь вновь можно потреблять электрическую энергию. И так повторяется много, много раз...

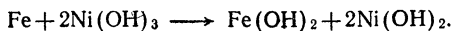
* От латинского *assimilare* — накапливать, собирать.— *Примеч. ред.*

Свинцовый аккумулятор прост в эксплуатации и обладает устойчивым режимом работы. Его напряжение 2 В. Конструируют аккумуляторные батареи, содержащие 2, 4, 6 и больше ячеек. Такие батареи используют в двигателях внутреннего сгорания и на телефонных станциях, в электрокарах и электромотоциклах. Днем они находятся в эксплуатации, а вечером, когда потребление электроэнергии уменьшается, заряжаются. Удобно работать с такими батареями. Нет ни дыма, ни выхлопных газов.

Один из предполагаемых путей решения энергетического кризиса связан с использованием электромотоциклов на аккумуляторах. Им не требуются ни бак для горючего, ни баллоны с газом. На заправочных станциях водитель оставит отработанные аккумуляторы и возьмет заряженные. А там, на заправочных станциях (вероятно, их и называть будут по-другому), вместо цистерн с бензином будут мощные токовыводящие установки.

Имеется, однако, и ряд трудностей. Сегодняшние аккумуляторы еще слишком тяжелы и маломощны (слишком мало энергии может в них накапливаться). Выход один — создавать более легкие аккумуляторы, выпускать более мощные батареи.

Существуют и другие аккумуляторы, ведь окислительно-восстановительных процессов очень много. Еще Эдисон предложил железо-никелевый аккумулятор. Один его электрод из железа, а другой из гидроксида никеля(III) $\text{Ni}(\text{OH})_3$; оба погружены в раствор КОН. Часто к этому электролиту прибавляют и немного LiOH — это повышает мощность аккумулятора. При работе этого аккумулятора протекает следующий окислительно-восстановительный процесс:



Железо — восстановитель, и оно посылает свои электроны по внешней цепи к гидроксиду никеля(III), который играет роль окислителя. При зарядке аккумулятора процессы протекают в обратном направлении.

По сравнению со свинцовым аккумулятором щелочной железо-никелевый аккумулятор надежнее

работает в условиях перегрузок. Его напряжение около 1,8 В.

Аккумуляторы питают не только электромобили, но и самозаряжающиеся карманные фонарики, и некоторые радиоаппараты, и малогабаритные холодильники.

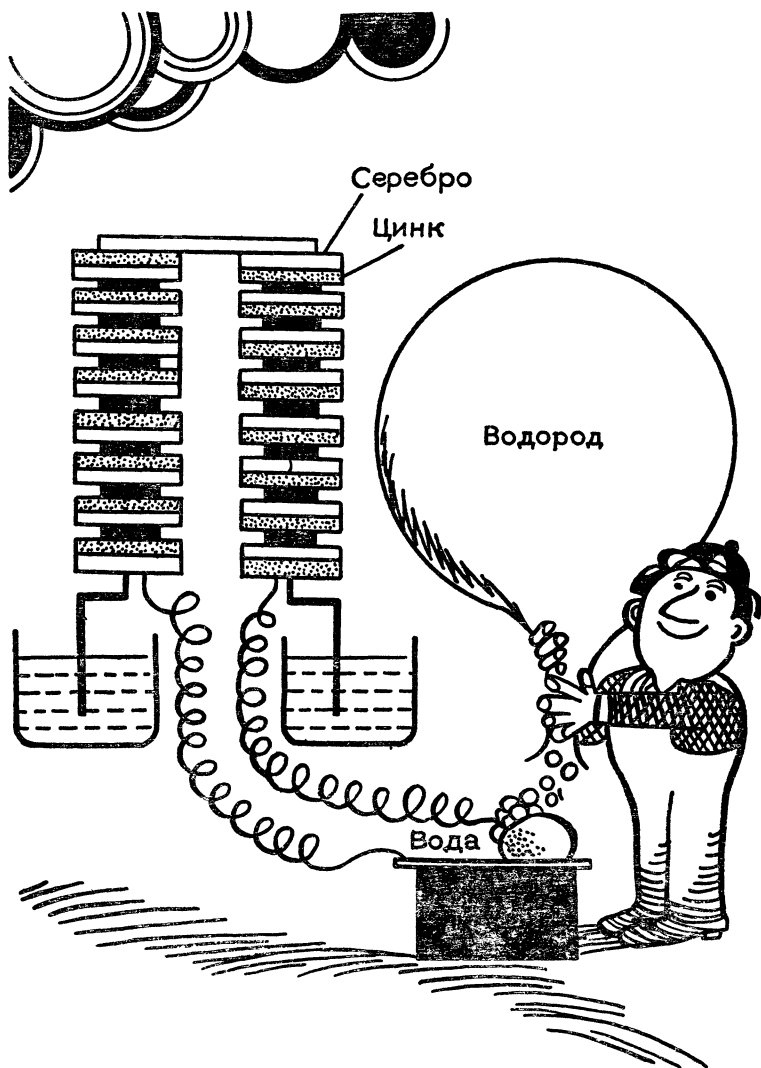
Здесь я снова прерву свой рассказ, чтобы напомнить, с чем мы познакомились. Мы узнали, как человек использует на практике переход электронов, совершающийся при окислительно-восстановительных процессах. Ученые изобрели много способов для осуществления этого перехода не прямо от восстановителя к окислителю, а по внешней цепи. Этот принцип человек стремится применить везде, где энергия окислительно-восстановительных процессов растрачивается впустую или используется не в полной мере. Путь ясен, но идти по нему не так-то просто.

Заканчиваются ли на этом связи химии с электрическим током? Ведь при протекании тока электроны движутся в определенном направлении. Нельзя ли использовать это движение, чтобы *вызвать окислительно-восстановительный процесс*? Что происходит, когда

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК ПРОТЕКАЕТ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Вопрос этот волновал еще и Гальвани, и Фарадея, и многих других ученых. Вскоре после открытия вольтова столба (2 мая 1800 г.) В. Никольсон и А. Карлейль опубликовали результаты своих исследований. Они работали с электродом, составленным из семнадцати серебряных монет, такого же количества цинковых пластинок и пропитанных соленой водой картонных кружков. К самой нижней серебряной монете был припаян медный проводник. Другой его конец погрузили в каплю воды, которая находилась на картонном кружке, лежащем на верхней цинковой пластинке. Результат был удивительный: около проводника выделился водород.

Никольсон и Карлейль усовершенствовали аппаратуру, повторили свои опыты и получили тот же



Около проводника выделялся газ, и это был водород.

самый результат. Они установили, что под действием электрического тока на одном электроде из воды выделяется водород, а на другом — кислород. Только одно оставалось непонятным: почему водород и кислород выделяются в разных местах и притом на значительном расстоянии один от другого? Ведь до сих пор они входили в состав молекулы воды. Впервые ученые обратили внимание на химические изменения, которые происходят с водой под действием электрического тока. Было ясно, что вода разлагается. Но каков механизм этого процесса? — вопрос, который десятилетия подряд вопреки многочисленным усилиям не находил правильного ответа.

Некоторые считали, что пока кислород выделяется на поверхности цинка (положительный электрод), водород незаметно проникает через жидкость к серебряному электроду (отрицательный электрод).

Существовали и совсем фантастические представления. По мнению итальянца Брунателли, например, электрический ток отождествляется с особенной кислотой, называемой «электрической». Он писал: «Если электрическую кислоту заставить течь, она сама растворяет металлы по тому же принципу, что и вода растворяет соль, и при этом обладает свойством относить растворенные металлы на очень большое расстояние».

Первое удачное объяснение механизма протекания тока через электролиты принадлежит К. Гротгусу «Мои наблюдения над действием вольтова столба,— писал он,— натолкнули меня на мысль, что аналогичная полярность (в вольтовом столбе одна пластинка заряжается положительно, а другая — отрицательно) может иметь место и у молекул воды, если на них действует подобный электрический агент. И я должен признаться — для меня это был луч света».

По представлениям Гротгуса, компоненты воды — это частицы, несущие электрический заряд: кислород — отрицательный, а водород — положительный. Длинные цепи последовательно расположенных атомов кислорода и водорода простираются от одного электрода до другого. Крайние атомы этих цепей — на одном конце водород, а на другом кислород,

разряжаются на электродах и выделяются в виде свободных газов.

Теория Гротгуса отличалась наглядностью, логичностью и простотой. Вот почему она очень быстро приобрела известность и получила всеобщее признание.

Новый крупный шаг вперед в объяснении механизма протекания электрического тока через электролиты сделал в первой четверти XIX века шведский химик Й. Берцелиус. Из того факта, что под действием электрического тока соли разлагаются на компоненты, которые выделяются на двух различных электродах, он делает вывод, что сложное вещество всегда состоит из двух частей — одна заряжена положительно, а другая — отрицательно. Берцелиус делит все «тела» на два класса — с положительным электрическим зарядом и с отрицательным. При химическом соединении «тел» происходит нейтрализация противоположных зарядов.

Так возникает электрохимическая теория Берцелиуса в учении о химической связи. Простота теории, а также большой авторитет ее создателя определяют ее широкое применение при объяснении химических процессов, несмотря на то, что данные экспериментов очень часто не согласуются с теоретическими постулатами.

В начале XIX века свой вклад в электрохимию вносит и Фарадей. Впервые он вводит понятия: электролит, электрод, электролиз, анод, катод, ион, анион, катион, которые стали научными терминами и широко используются и в наши дни. По мнению Фарадея, электролиты — это вещества, которые в водном растворе распадаются (диссоциируют) на положительные и отрицательные ионы (катионы и анионы). Он считал, что такой распад возможен только под действием электрического тока.

При изучении электролиза Фарадей столкнулся с двумя различными процессами, протекающими одновременно: физическим (прохождением электрического тока через электролит) и химическим (разложением электролита). Фарадей поставил перед собой задачу установить связь между этими явлениями. В 1833 г. он открыл законы электролиза. О них шла речь в начале нашего рассказа.

Усилия многих ученых после открытия Фарадея были направлены на изучение электропроводимости растворов. Еще Вольта, исходя из свойства растворов проводить электрический ток, назвал их проводниками второго рода (проводниками первого рода называют металлы). Русский физик А. Савельев в 1853 г. установил существование зависимости электропроводимости раствора от температуры и концентрации электролита. Он определил, что, в отличие от металлов, в растворах электролитов с повышением температуры растет электропроводимость*.

Немецкий физик и химик В. Гитторф всесторонне изучал движение ионов в растворах электролитов. За десять лет он провел множество опытов с целью определить скорости движения ионов, входящих в состав многих солей, кислот и оснований. Гитторф экспериментально доказал, что при протекании электрического тока в растворах электролитов катионы движутся к катоду, а анионы к аноду. Он установил, что ионы перемещаются с разными скоростями. Впервые в его работах была высказана мысль, что «появление ионов не есть результат действия электрического тока» и что «ионы электролита слабо соединены в молекулах». Идеи Гитторфа были очень смелыми и не поддерживали общепринятых в то время представлений об электролизе, ведь даже такие известнейшие ученые как Дэви, Де ла Гив, Фарадей считали, что разложение электролита на ионы происходит только под действием электрического тока.

В 1857 г. в сочинении «О прохождении электричества через электролиты» Р. Клаузиус рассматривает эту проблему по-новому. По его мнению, при тепловом движении между молекулами происходят столкновения, которые приводят к распаду их на ионы, которые в течение некоторого времени существуют самостоятельно, а потом вновь объединяются в молекулы. С повышением температуры увеличи-

* На опытах с серной кислотой Савельев показал, что с повышением температуры электропроводимость растворов H_2SO_4 сначала растет с увеличением концентрации кислоты, а потом уменьшается и самая высокая электропроводимость наблюдается не в концентрированных растворах, где содержание электролита большое, а в растворах с умеренной концентрацией H_2SO_4 .— *Примеч. ред.*

вается скорость движения молекул, растет число столкновений, число ионов увеличивается, а следовательно растет электропроводимость раствора. Теорию Клаузиуса ученые признали быстро, но при интерпретации экспериментальных результатов возникали затруднения. Она не могла объяснить, почему легче всего распадаются на ионы молекулы тех соединений, которые, как тогда считалось, состоят из элементов с наибольшим сродством друг к другу. Ведь при соединении этих элементов в вещества выделяется наибольшее количество теплоты и связи должны быть самыми прочными. Поскольку на этот вопрос теория Клаузиуса ответить не могла, очень скоро она была забыта. Для объяснения результатов своих экспериментов электрохимии все еще предпочитали использовать теорию Гротгуса.

В истории электрохимической науки значительное место занимают исследования Г. Гельмгольца. Он считал, что при растворении электролитов некоторые молекулы распадаются на ионы, которые существуют в растворе независимо от того, протекает через него электрический ток или нет. Число положительных и отрицательных ионов в растворе одинаково, так что в целом он электронейтрален. Если погрузить в раствор электроды и приложить напряжение, то ионы начинают двигаться к электродам и, достигнув их, отдают свой заряд, т. е. разряжаются. Так они превращаются в электронейтральные атомы. В разных электролитах этот процесс происходит при разном напряжении между электродами. Теория Гельмгольца вплотную приблизилась к принятой позже и не потерявшей значения до сегодняшнего дня теории электролитической диссоциации Аррениуса.

В 1887 году молодой шведский химик Сванте Аррениус опубликовал работу «О диссоциации растворенных в воде веществ», в которой обстоятельно изложил основы теории электролитической диссоциации. Так же как Гельмголец, Аррениус считал, что всегда в растворах часть молекул электролита диссоциирует на ионы. Этот процесс происходит при растворении, независимо от того, пропускается через раствор электрический ток или нет. Но в отличие

от своего предшественника, он утверждал, что при этом в растворе устанавливается равновесие между ионами и недиссоциированными молекулами. Так впервые идея о химическом равновесии была использована для объяснения свойств растворов электролитов. Аррениус ввел понятие *степени электролитической диссоциации α* , т. е. отношения числа молекул, распавшихся на ионы, к общему числу молекул электролита и разделил электролиты на сильные и слабые *. Аррениус исследовал влияние различных условий (например, температуры, концентрации электролита в растворе, состава раствора, т. е. присутствия ионов других веществ) на диссоциацию электролитов. Результаты его работ явились основой теории электролитической диссоциации, которая носит его имя.

ПОЧЕМУ ИМЕННО ЭЛЕКТРОЛИТЫ ПРОВОДЯТ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ТОК?

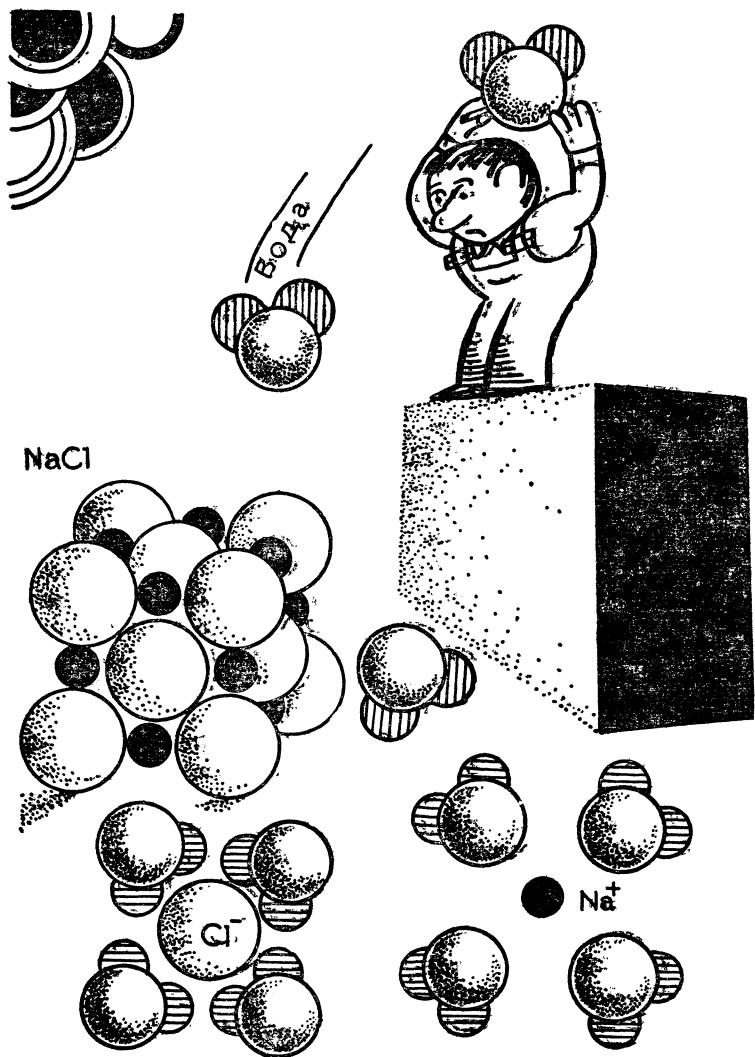
— В самом деле, что отличает эти вещества от остальных? Почему говорят о сильных и слабых электролитах и почему они различаются по степени электролитической диссоциации?

— Значительная часть электролитов — соли, т. е. кристаллические вещества. В узлах этих кристаллических решеток располагаются положительные и отрицательные ионы (значит, молекула уже диссоциирована), и эти ионы совершают колебательные движения около положения равновесия. Примером такого соединения является хлорид натрия NaCl . Опустим кристаллик поваренной соли в воду — он растворится у нас на глазах.

— В чем причина этого?

— Процесс растворения начинается при соприкосновении молекул воды с поверхностью кристалла, т. е. на границе раздела твердого тела (NaCl) и жидкости (H_2O). Молекулы H_2O приближаются к ионам

* Сильными называются электролиты, все молекулы которых диссоциируют в растворах (т. е. степень диссоциации которых равна 1) — слабыми называются электролиты, у которых диссоциирует лишь незначительная часть молекул. — *Примеч. ред.*



Когда ион отрывается от поверхности кристалла, его сразу же окружают молекулы воды.

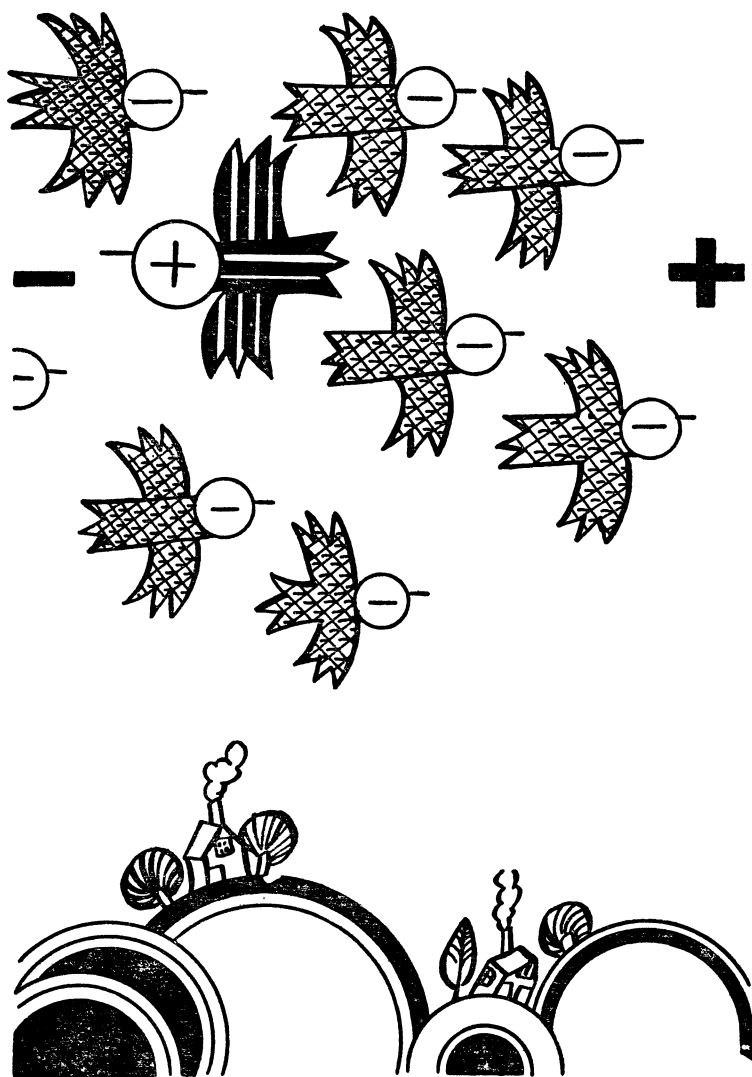
Na^+ и Cl^- , расположенным в узлах поверхностного слоя кристаллической решетки, причем они ориентируются атомом кислорода к иону натрия, а одним из атомов водорода к ионам хлора, происходит взаимодействие ионов Na^+ и Cl^- с молекулами воды, ионы отрываются от поверхности кристалла (решетка разрушается), переходят в жидкость (в воду); с этого момента жидкость состоит уже не только из молекул H_2O , но и их ионов Na^+ и Cl^- — так образуется водный раствор хлорида натрия. Процесс растворения закончится, когда молекулы воды полностью разрушат решетку кристалла, он исчезнет, все ионы перейдут в раствор.

Что же происходит с ионом в растворе? Когда ион отрывается от поверхности кристалла, его сразу же окружают молекулы воды, ион гидратируется, причем молекулы воды, которые ближе всех к иону, ведут себя иначе, чем те, что находятся в отдалении. Ведь ионы обладают электрическим зарядом, и молекулы воды, попадая в электрическое поле заряженного иона, испытывают воздействие с его стороны. Ясно, что самое большое влияние электрическое поле иона будет оказывать на ближайшие к нему молекулы воды. Для разных ионов число таких молекул воды будет разным, оно зависит от размера иона и его заряда. Эти молекулы воды образуют *гидратную оболочку* иона в растворе.

— А молекулы? Где молекулы хлорида натрия?

— Но их ведь и не было в кристалле. Нет их и сейчас в растворе. Оказывается, Гельмгольц был совсем близок к истине. Растворы неорганических солей, этих сильных электролитов, действительно, содержат только ионы. Почему Аррениус говорил о различных степенях электролитической диссоциации? Понятно, что если все соли будут диссоциировать, как хлорид натрия, тогда степень их электролитической диссоциации станет равна единице, т. е. они будут диссоциированы на 100 %. Но всегда ли бывает именно так?

Все обстоит не так-то просто. Соли и в самом деле диссоциируют полностью. При попытке экспериментально определить степень электролитической диссоциации (α) этих соединений часто оказывается, что α меньше, чем ожидалось, т. е. не все молекулы



При включении источника постоянного напряжения
раствор оживает.

распадаются на ионы. Почему это происходит? Один из путей определения степени электролитической диссоциации состоит в измерении электропроводимости раствора. Чем она выше, тем больше ионов содержится в растворе и тем выше степень электролитической диссоциации. Погрузим в раствор хлорида натрия два платиновых электрода и соединим их с источником постоянного напряжения. В цепи потечет ток. Мы можем его регистрировать с помощью амперметра или электролампочки. Как ток проходит через раствор? Ведь электрический ток представляет собой целенаправленное движение электронов по замкнутому контуру, а в растворе нет свободных электронов. Они протекают только по внешней, металлической, цепи. В растворе есть другие носители электрических зарядов — это ионы. Попробуем объяснить их поведение с помощью представлений *теории сильных электролитов*, известной под названием теории Дебая и Хюккеля.

В растворе каждый положительный ион кроме гидратной оболочки окружен несколькими отрицательными ионами и, наоборот, у каждого отрицательного иона есть оболочка из положительных ионов. При включении источника постоянного напряжения, раствор «оживает»: катион направляется к катоду, но его продвижение затруднено, потому что анионы вместе со своими гидратными оболочками движутся в противоположном направлении и тормозят перемещение положительно заряженного иона. Точно так же направленному движению анионов к аноду мешают гидратированные катионы. Перемещение ионов в концентрированных растворах происходит очень трудно: при своем движении они встречают большое сопротивление со стороны ионов с зарядом противоположного знака. По этой причине в концентрированных растворах электропроводимость раствора будет меньше по сравнению с разбавленными растворами, где ионы движутся свободнее.

Итак, хотя ионов в концентрированных растворах много (все молекулы электролита распались на ионы, $\alpha = 1$), в действительности не все они активно участвуют в получении электрического тока. При столкновениях часть ионов вновь соединяется в молекулы,

которые через некоторое время вновь распадаются из-за столкновения с другими ионами, т. е. эффективная, активная концентрация электролита будет меньше истинной концентрации соли в воде. Таким образом, число ионов, способных переносить электричество, всегда меньше числа ионов реально присутствующих в растворе и соответствующих данной концентрации электролита. В этом случае принято говорить не о концентрации ионов электролита в воде, а об их активности. Понятие *активности ионов* ввели в теорию растворов П. Дебай и В. Хюккель. Почему возник вопрос

КОНЦЕНТРАЦИЯ ИЛИ АКТИВНОСТЬ?

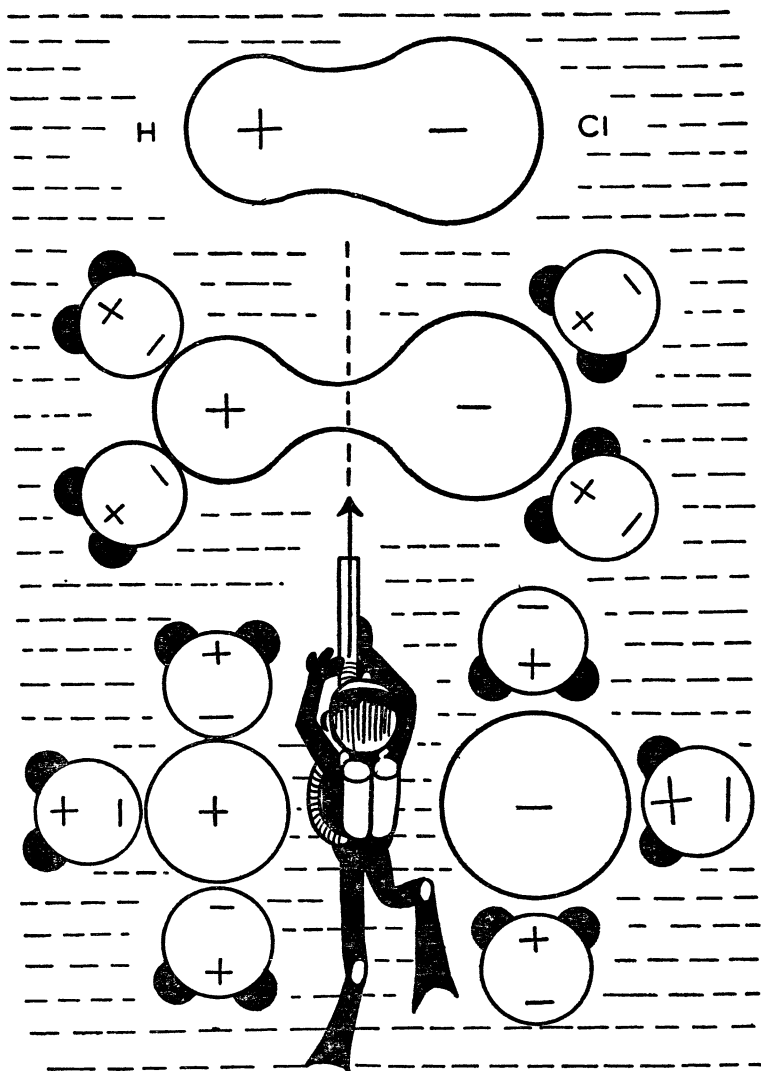
Оказывается, заряды ионов влияют на разные свойства растворов электролитов. Учесть это влияние можно, введя представление об *активности a* , или *активной концентрации*, электролита. Определяется активность произведением коэффициента активности f на концентрацию C электролита в растворе (например, нормальность):

$$a = fC.$$

Если $f=1$, то $a=C$, т. е. активность равна концентрации, а если $f \neq 1$, то $a \neq C$, т. е. эти величины не равны друг другу. Коэффициент активности f показывает меру этого различия. Он должен быть подобран так, чтобы все уравнения, справедливые для разбавленных растворов, оставались справедливыми и для концентрированных.

Найти коэффициент активности можно различными путями. Экспериментальный путь заключается в том, что сравнивают значения какой-либо характеристики раствора, например электропроводимости, полученное из эксперимента для данного раствора с рассчитанным для разбавленного раствора.

Можно попытаться рассчитать коэффициент активности. Для этого нужно ясно представлять действие всех сил между частицами раствора и их природу, а также иметь сложный математический аппарат для их описания. В концентрированных растворах произвести такой расчет очень трудно, а для



Если воздействие молекул воды на дипольную молекулу значительно, она диссоциирует на ионы.

разбавленных растворов электролитов Дебай и Хюккель предложили учитывать влияние всех ионов, находящихся в растворе, используя коэффициент активности каждого из них. Оказывается, это можно сделать, если выразить суммарную концентрацию всех солей в растворе через ионную силу I . *Ионной силой* называется полусумма произведений концентрации каждого иона на квадрат числа его заряда (валентности):

$$I = 0,5 (C_1 n_1^2 + C_2 n_2^2 + C_3 n_3^2 + \dots).$$

Здесь C_1, C_2, C_3 — концентрации ионов, n_1, n_2, n_3 — их заряды.

Так как число ионов каждого сорта в растворе определяется степенью диссоциации электролита и их активностью, то, зная ионную силу, можно определить коэффициент активности ионов. Дж. Льюис и М. Рендалл сформулировали правило: в растворе с данной ионной силой I все диссоциирующие на ионы вещества имеют коэффициенты активности, не зависящие от природы и концентрации данного вещества, но зависящие от числа и заряда его ионов. Этот закон справедлив также для разбавленных растворов, в которых влияние ионов разных знаков на поведение друг друга мало.

Не подумайте, что сильные электролиты — только соли, при растворении которых все молекулы диссоциируют на ионы. Диссоциация характерна и для веществ с полярными молекулами. Что происходит, когда вещество с молекулярной кристаллической решеткой (состоящей из полярных молекул) попадает в воду? Молекулы воды располагаются у противоположных полюсов диполей молекулярной кристаллической решетки, молекулы вещества деформируются, расстояние между их противоположно заряженными полюсами увеличивается, в результате химическая связь между отдельными частями молекулы ослабевает. Если воздействие молекул воды на такую дипольную молекулу значительное, то она распадается на положительно и отрицательно заряженные ионы, т. е. раствор становится электропроводящим — в нем есть носители тока. Например,

обладающие дипольным моментом молекулы неорганических кислот сами по себе не могут проводить электрический ток. Но при растворении такой «абсолютно сухой» кислоты в воде, молекулы H_2O способствуют практически полной диссоциации молекул H_2SO_4 , HCl , HNO_3 и других на положительно заряженные ионы H^+ и отрицательно заряженные анионы SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- .

Но полная диссоциация ди льных молекул характерна только для сильных электролитов. У более слабых полярных молекул имеет место неполная диссоциация.

Так выглядит растворение электролитов в воде.

— А если растворителем будет другая жидкость? Например, газ хлороводород растворяется в воде и образуется сильная соляная кислота. В спирте, однако, хлороводород почти не диссоциирует. В чем разница? Что определяет свойства воды как растворителя электролитов?

— Прежде всего, это полярный характер молекул воды. Они активно участвуют и в образовании кристаллической решетки (когда вещество кристаллическое), и в дополнительной деформации и диссоциации молекул, и в гидратации полученных ионов. Кроме того, у воды большая диэлектрическая постоянная ϵ . Помните, что представляет собой диэлектрическая постоянная? Это характерная для данной среды величина, которая показывает, во сколько раз сила взаимодействия двух единичных зарядов на расстоянии, равном единице, в данной среде меньше такой же силы в вакууме. Какую роль играет эта константа в нашем случае? Она фигурирует в законе Кулона. Чем больше значение ϵ , тем слабее взаимодействие между двумя разноименными зарядами, попавшими в данную среду. Но ведь в кристаллических решетках ионы соединяются между собой именно под действием электростатических сил. В каждой среде с большой диэлектрической константой силы притяжения между ионами невелики и электролитическая диссоциация будет происходить легче.

Существуют и другие растворители, которые способствуют электролитической диссоциации. Догадываетесь, какими свойствами они обладают? Поляр-

ные молекулы этих растворителей должны иметь большие диэлектрические постоянные. Поэтому электролитическая диссоциация происходит и в среде жидкого аммиака, и в жидком диоксиде серы, и в сильных неорганических кислотах. Не всегда наше представление о силе данного электролита будет неизменным при растворении его в том или ином растворителе. Парадоксально, но факт: нам так хорошо известен водный раствор азотной кислоты, а если растворителем является перхлорная кислота, HNO_3 ведет себя как основание. Это лишний раз подтверждает, что показатель силы данного электролита, его кислотных или основных свойств не абсолютен, а относителен. Главное — во взаимодействии между растворенным веществом и растворителем. Растворение и электролитическая диссоциация по существу представляют собой не физический процесс (как, например, механический процесс дробления), а сложное физико-химическое взаимодействие.

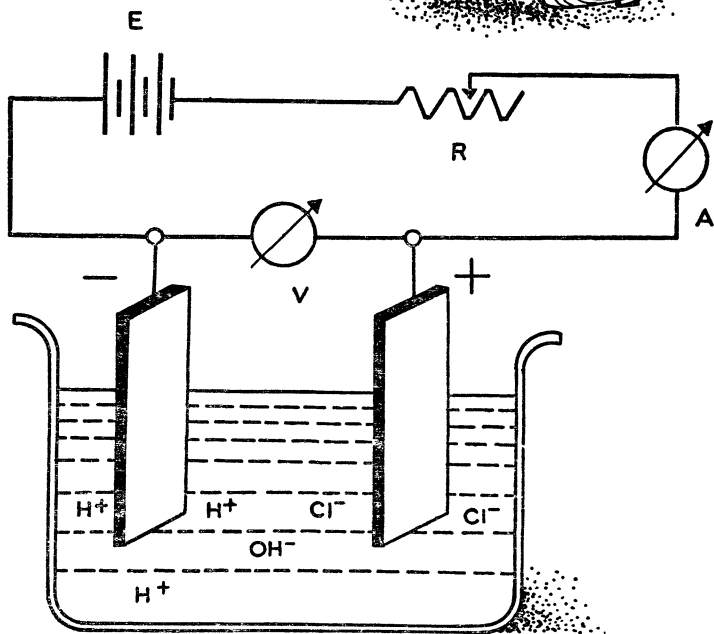
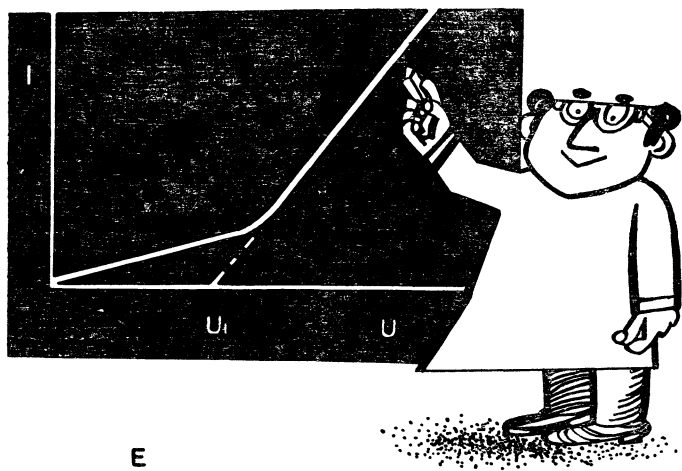
Итак, электрический ток переносят в растворах электролитов ионы. При этом электрическая энергия превращается в энергию химического процесса. Вот и дошла очередь до явления, которое называется

ЭЛЕКТРОЛИЗ

— Да мы его уже несколько раз касались. Электролиз наблюдали Никольсон и Карлейль, основательно его изучал Фарадей. Что еще можно сказать о нем?..

— Не только можно, но и нужно сказать многое.

Возьмем все необходимое: ванночку, электроды, проводники... Источником постоянного тока пусть будет цинковый аккумулятор, а точнее, 6-вольтовая аккумуляторная батарея. Надо так подсоединить аккумулятор, чтобы плавно, по желанию изменять напряжение между электродами. Проще всего делать это при помощи реостата. Давайте подключим и измерительные приборы: вольтметр — параллельно, а амперметр — последовательно. Выберем электролит, например соляную кислоту. Нальем в ванну раствор HCl концентрацией 1 моль/л. Внимание! Включаем!



Лишь при напряжении больше 1,3 В кривая $I = f(U)$ резко устремляется вверх.

Напряжение между анодом и катодом — нуль, ток по цепи не течет. Передвигаем движок реостата и подаем напряжение 100, 200, 300 мВ..., но стрелка амперметра не двигается. Тогда увеличим напряжение до 500, 600, ... 1000 мВ — через амперметр проходит очень маленький ток. Лишь при напряжении свыше 1,3 В кривая зависимости силы тока от напряжения меняет свое направление и резко устремляется вверх. Одновременно начинается и видимое разложение электролита: на катоде выделяется водород, а на аноде — хлор.

— Неужели то же происходит и с другими электролитами?

— Теперь возьмем водный раствор серной кислоты. Кривая зависимости силы тока от напряжения здесь еще круче, чем для соляной. Лишь при напряжении свыше 1,7 В она меняет свое направление. На электродах выделяются водород и кислород. Те же продукты распада выделяются и при электролизе сульфата натрия, но при $U > 2,3$ В.

— То есть каждому электролиту свойственно определенное минимальное напряжение, ниже которого протекание электрического тока и электролиза невозможно?

— Да. Этот факт установил М. Леблан в 1891 г., а минимальное напряжение, которое необходимо приложить к раствору, чтобы начался электролиз, он назвал *напряжением разложения*. Оказалось, что электролиз солей щелочных металлов и кислородсодержащих кислот (например, сульфата натрия, нитрата калия и пр.) начинается при напряжении 2,2—2,4 В, электролиз самих кислот — при 1,7 В, а остальных кислот (HCl, HBr, HI) — при еще более низких напряжениях.

Электролиз сопровождается поляризацией электродов. Давайте повторим опыт с электролизом соляной кислоты. Можно заметить, что и при незначительном напряжении раствор приходит в движение. Анионы направляются к аноду, а катионы — к катоду. Ближайшие к электродам ионы разряжаются. Образуются первичные продукты — атомы водорода и хлора, которые собираются на поверхности электродов: водород на катоде и хлор на аноде. Иными

словами, металлические электроды превратились в газовые: катод — электрод из водорода, а анод — из хлора. В таких случаях говорят, что *электроды поляризовались*, изменились. И эти «новые» электроды обладают характерным уже для них электродным потенциалом и соединены в одну электрическую цепь. Получился гальванический элемент; в нем направление электрического тока противоположно направлению тока, вызванному внешним источником напряжения. Гальванический элемент работает за счет растворения газов в растворе — за счет превращения атомарного водорода в катион водорода H^+ и атомарного хлора в анион хлора Cl^- .

— Вы хотите сказать, будто он «разрушает» именно то, что мы рассчитывали получить путем электролиза?

— Вот именно. При подаче внешнего напряжения мы ставим перед собой задачу отделить хлор от водорода, а гальванический элемент снова возвращает их в раствор. Поэтому какой бы то ни было химический процесс отсутствует. Естественно, раз нет электрического тока, то нет и расхода электроэнергии. Чем выше внешнее напряжение, тем более плотным слоем покрывают атомы хлора и водорода свои электроды. Повышается и напряжение полученного гальванического элемента, а отсюда и скорость протекания процессов в обратном направлении.

Возникший поляризационный гальванический элемент полностью компенсирует внешнее напряжение, которое является причиной его возникновения. Поэтому-то и суммарный эффект химических изменений, и сила тока равны нулю.

— До каких же пор это будет продолжаться?

— Наступает момент, когда первый пузырек газа отделяется от электродов. С этого момента, сколько бы мы ни повышали внешнее напряжение, плотность газовых слоев на обоих поляризационных электродах будет одна и та же. Поляризационное напряжение достигло своего максимального значения и при данных условиях больше повышаться не может. С этого момента сила тока растет линейно и начинается заметное разложение электролита. Происходит процесс электролиза.

Выходит, напряжение разложения данного электролита должно быть точно равно напряжению соответствующего поляризационного гальванического элемента. Вот почему мы можем его рассчитать. Но нет необходимости ставить опыт. На помощь придет таблица электродных потенциалов. Напряжение одного гальванического элемента равно разности восстановительно-окислительных потенциалов обоих электродов. Так же и напряжение разложения одного электролита будет равно сумме потенциалов разряда ионов на электродах. Эти потенциалы разряда ионов должны были бы по абсолютному значению точно совпадать с соответствующими восстановительно-окислительными потенциалами, так как работа, которую совершает один ион кристаллической решетки, чтобы оказаться в растворе, должна быть равна работе, совершаемой ионом при движении его из раствора к электроду.

Однако так бывает далеко не всегда. Не всегда напряжение разложения электролита точно равно напряжению поляризационного гальванического элемента, т. е. не всегда потенциалы разряда равны по значению и противоположны по знаку электродным потенциалам. Иногда они могут быть больше. Эту разницу легко установить и измерить. Называется она *перенапряжением*. Перенапряжение на электроде зависит от многих причин: от природы электрода, плотности тока, состава раствора и других. Перенапряжение имеет большое значение в электрохимии, особенно перенапряжение водорода на ртутном электроде, так как реакция выделения водорода играет важную роль во многих промышленных электрохимических процессах. Перенапряжение является следствием относительно малой скорости электрохимических процессов. А скорость процессов связана с наличием так называемой энергии активации. Чтобы принимать участие в электронных процессах, частицы должны обладать известным запасом энергии, названным *энергией активации*. Не имея этой энергии, они не могут вступить в реакцию.

Вот и в нашем случае: процесс разряда ионов на электроде протекает со значительной энергией активации, и поэтому потенциал разряда ионов выше электродного.

Без перенапряжения все было бы просто. Представьте себе, что в одном растворе содержатся ионы разных элементов. Хочу задать вам вопрос: при прохождении электрического тока через раствор, при проведении электролиза, какие ионы выделяются раньше всего, при самом низком потенциале? Вы, конечно, скажете: ионы того вида, который характеризуется самым низким потенциалом разряджения. И так как эти потенциалы по значению должны были бы точно равняться электродным потенциалам и отличаться от них только знаком *, из этого следует, что отделятся прежде всего те ионы, которые обладают наибольшим электродным потенциалом и расположены в конце ряда относительной активности, т. е. самые сильные окислители. Среди металлов это будут ионы золота, серебра, ртути, меди... Далее идут водород, железо и цинк и в самом конце, при максимальном напряжении, выделяются ионы щелочных металлов. Нельзя забывать и о перенапряжении, особенно когда речь идет о выделении водорода. А его нельзя недооценивать. В водных растворах вещества всегда присутствуют ионы водорода.

Давайте решим, например, вопрос: можно ли получать щелочные металлы путем электролиза водных растворов их солей? Посмотрим на ряд потенциалов разложения ионов. В нем водород стоит далеко впереди щелочных металлов. Это означает, что в водных растворах солей щелочных металлов ионы водорода выделяются раньше ионов металла.

— До каких же пор будет выделяться водород, а не натрий или калий?

— До тех пор, пока имеются ионы водорода, пока речь идет о водном растворе.

— Выходит, чтобы получить щелочные металлы, приходится подвергнуть электролизу растворы их солей.

— Так поступают и на практике. Получение не только щелочных и щелочно-земельных металлов, но и алюминия, магния возможно путем электролиза растворов их солей или гидроксидов.

* Ряд относительных потенциалов противоположен ряду электродных потенциалов.— *Примеч. авт.*

— И так обстоят дела со всеми металлами, расположенными после водорода в ряду потенциалов разложения?

— К счастью, нет. В уравнении Нернста, как вы знаете, есть слагаемое, характеризующее зависимость электродного потенциала от концентрации ионов. В водных нейтральных, щелочных или слабокислых растворах концентрация ионов водорода настолько мала, что на процесс электролиза они не оказывают существенного влияния. Отделяются они при гораздо более высоком напряжении, чем в сильноокислых растворах — после большей части ионов металлов. Это понятно. Здесь противоречия между теорией и практикой нет. Удивительно то, что ионы некоторых металлов могут выделяться раньше ионов водорода в сильноокислых растворах тогда, когда потенциал разряда ионов водорода достаточно мал. Вот, к примеру, цинк; его можно получить из растворов его солей, но только из кислых растворов. Дело здесь в перенапряжении. Перенапряжение водорода по отношению к цинку настолько велико, что в действительности ионы водорода перемещаются назад и располагаются даже после ионов цинка в ряду потенциалов разложения. Это имеет непосредственное практическое значение. Случай с цинком не единственный. Например, при работе свинцового аккумулятора трудностей нет. А при его зарядке? Ведь раствор сильноокислый. Нужно было бы, чтобы при прохождении электрического тока через сернокислый раствор, выделялся водород, а валентное состояние свинца не менялось бы. Нужно было бы..., если не было бы перенапряжения водорода по отношению к свинцу. А это перенапряжение достаточно велико, чтобы заставить ионы водорода терпеливо ожидать своей очереди в ячейке аккумулятора.

А нельзя ли найти такой электрод, металл, перенапряжение водорода по отношению к которому будет значительным? Насколько значительным, что ионы водорода окажутся в ряду потенциалов разряда ионов после щелочных металлов. Действительно ли невозможно выделить путем электролиза щелочные металлы из водных растворов их солей? Возможно. Такой электродный материал существует. Это ртуть.

Перенапряжение водорода по отношению к ртути настолько велико, что при электролизе она выделяется после щелочных металлов. При этом образуются амальгамы — сплавы металла с ртутью — из которых можно выделить чистый металл. Находит применение и сама амальгама.

Давайте обобщим наши знания об электролизе. Итак, при электролизе окислительно-восстановительный процесс вызывается электрической энергией. (На катоде происходит восстановление, а на аноде — окисление.) А это уже интересует непосредственно нас, химиков. Нам важно проводить окислительно-восстановительные процессы без значительных затрат топлива и энергии, без огромных реакторов и мешалок — в электролизных ваннах. А кроме того, некоторые металлы можно получить только электролизом, и пришло время обсудить, как применяют электролиз. Для начала поговорим

ОБ ЭЛЕКТРОМЕТАЛЛУРГИИ

Задача электрометаллургии — получение чистых металлов с помощью электрической энергии. Разумеется, речь идет о прямом превращении этой энергии в энергию химического процесса, а не о нагревании или механической работе. Электролиз может проводиться не только в водных растворах, но и в расплавах. Работать с растворами неэкономично, так как расход энергии больше. Значительная ее часть используется на нагревание воды, да и коррозия электролизных ванн и электродов в этом случае идет интенсивнее. Но, к сожалению, она неизбежна.

Рассмотрим, например, процесс производства натрия — металла, область применения которого разнообразна. Натрий находится в начале ряда относительно активности, то есть это сильный восстановитель. Именно это качество натрия позволяет использовать его в металлургии для восстановления оксидов титана, циркония и т. д. Пероксид натрия — прекрасное отбеливающее средство для шелка и шерсти; многие соединения натрия используются в органическом синтезе. Достаточно широко применяется натрий и в лабораторной практике.

Давно прошло то время, когда металлический натрий получали путем нагревания его гидроксида NaOH с углем. Сегодня его получают с помощью электролиза раствора поваренной соли. Этот электролизный процесс происходит при температуре $610\text{--}650^\circ\text{C}$. Напряжение между катодом и анодом составляет $9\text{--}10$ В. Для получения одной тонны натрия расходуется $14\,000\text{--}15\,000$ кВт·ч энергии. Продукты электролиза — натрий и хлор — практически не содержат каких-либо примесей.

В наши дни алюминий — один из самых распространенных металлов. В чистом виде его получил Ф. Вёллер в 1827 г. Он проводил химическую реакцию между хлоридом алюминия и кальцием и получал алюминий в виде серого металлического порошка. На первых заводах по производству алюминия во Франции и Англии использовали восстановление хлорида алюминия натрием. Электролитическое получение этого металла известно с 1854 г., но из-за высокой стоимости электроэнергии оно долгое время оставалось лишь интересным экспериментом. Только в 1888 г. в Америке впервые был разработан метод промышленного получения этого металла путем электролиза. Он основан на электролизе оксида алюминия Al_2O_3 , растворенного в расплавленном криолите Na_3AlF_6 . Процесс происходит при температуре 960°C . На катоде выделяется алюминий. Он тяжелее электролита и поэтому скапливается на дне электролизной ванны. На графитовых анодах выделяется кислород, который окисляет углерод до диоксида углерода.

Использование электролитического метода получения металлов вызвало резкий подъем алюминиевой промышленности. И сейчас используется эта принципиальная технологическая схема, возросли только масштабы производства: электролизные ванны алюминиевых заводов — одни из самых производительных аппаратов, применяющихся в электрохимической промышленности.

У чистого алюминия много ценных свойств. Он легкий и поэтому с успехом используется как конструкционный и строительный материал, например в самолетостроении. В электротехнике он заменяет дорогостоящую медь. Целый раздел металлургии — так



И сейчас используется эта принципиальная
технологическая схема.

называемая алюмотермия — основана на химической реакции металлического алюминия с кислородом. Это сильно экзотермическая реакция, при которой происходит восстановление ряда оксидов металлов и получаются чистые металлы. Повсеместно в нашей жизни используется алюминий: на строительных площадках, для производства посуды, для упаковки шоколада...

Магний не только широко применяется в современной жизни, но и имеет перспективы на будущее. Его легкие сплавы — отличный строительный и конструкционный материал. Кроме того, благодаря способности легко соединяться с кислородом, магний находит применение и в пиротехнике. Некоторые металлургические процессы осуществляются при участии этого сильного восстановителя.

Металлический магний долгое время не удавалось получить. Попытки выделить с помощью электролиза предпринимал еще М. Фарадей, но безуспешно. В 1852 г. Р. Бунзен получил чистый магний электролизом расплавленного безводного хлорида магния. В 1883 г. в Англии освоили промышленный способ электролитического получения этого металла.

Сегодня для производства магния используется безводный хлорид магния. Исходным сырьем служит карналит $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ или бишофит $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, которые после обезвоживания поступают в электролизную ванну. Процесс идет при температуре 700—720 °С. Из расплава на катоде выделяется магний, а на аноде — хлор. Эти вещества свободно вступают в реакцию и реагируют бурно. Если допустить их соприкосновение — электролиза будто и не было. Поэтому электрохимики ставят диафрагму, которая разделяет катодное и анодное пространство. Так получают чистый магний.

Все обстоит намного проще, если электролиз проводится в растворах. Цель его может быть различной: в одних случаях получить в чистом виде и в достаточном количестве какой-нибудь металл, а в других — только рафинировать его, то есть очистить от примесей. Когда же ставится задача покрыть защитным слоем металлический предмет или не проводящую электрический ток деталь, тогда мы обращаемся к *гальваностегии* и *гальванопластике*.

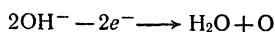
Давайте рассмотрим еще и получение цинка. Старый пирометаллургический способ, который состоит в восстановлении оксида цинка углем при 1300—1400 °С, не экономичен, а полученный цинк содержит примеси. Поэтому еще в 80-х годах XIX века электрохимии начали искать новый, более дешевый метод. Вопрос был решен удовлетворительно лишь в 1915 г. С тех пор цинк получают путем электролиза его сернокислых растворов.

Как работает современный завод, где получают цинк? Как тонны сфалерита (сульфид цинка ZnS ; чаще всего используется как исходное сырье) превращаются в куски чистого и блестящего металла? Как и всегда, процесс начинается на обогатительных фабриках. Здесь руду превращают в концентрат. Но сульфиду цинка предстоит новая серьезная операция. Немного кислорода, высокая температура — и реакция начинается. Идет окисление сульфида цинка, но профессионалы пользуются для этого случая гастрономическим термином «жарение». «Поджариваясь» вместе с ZnS , превращаются в оксиды сульфиды других металлов, в большем или меньшем количестве входящие в состав природного сфалерита. Полученный оксид цинка ZnO растворяют в серной кислоте. Образовавшийся кислый раствор сульфата цинка ZnSO_4 поступает в электролизную ванну. При электролизе на катоде выделяется цинк, а на аноде — кислород*. Расходуется электролит. Поэтому, спустя определенное время, его подкисляют и используют для растворения новых порций оксида цинка. Происходит непрерывный процесс, который дает возможность максимально использовать ценные составные части руды.

— И все так просто!

— Так кажется, но по существу это только основная схема производства. Высокоочищенный цинк так не получишь. Продукт содержит значительные примеси меди, кадмия, свинца и других металлов. Чтобы изба-

* Гидроксид-ион OH^- стоит впереди SO_4^{2-} в ряду потенциалов разложения и по анодной реакции



выделяется кислород.— *Примеч. авт.*

виться от них, к раствору сульфата цинка добавляют чистый порошок цинка. В этом случае мы вновь пользуемся рядом относительной активности металлов. У цинка более отрицательный электродный потенциал по сравнению с потенциалами металлов, соединения которых являются примесями в концентрате, поэтому цинк вытесняет их из этих соединений. Примеси выделяются в виде суспензии металлов. При фильтровании этой суспензии на фильтре остается так называемый пек. Его подвергают дополнительной обработке, чтобы использовать содержащиеся в нем медь, кадмий и свинец. А в фильтрате теперь осталась соль цинка. Фильтрат помещают в электролизную ванну. На алюминиевых катодах образуются цинковые листы. Их плавят, и металл разливают в формы. Так получается продукт, содержащий 99,99 % цинка.

Если посетить наши комбинаты цветных металлов в Кырджали и Пловдиве, можно увидеть это производство. Болгарский цинк высокого качества пользуется спросом на международном рынке и поднимает престиж нашей металлургии.

Аналогичным путем можно получать и медь. Впервые гидрометаллургическая переработка медных руд была предложена русским инженером Лощинским в 1902 г. Сегодня около 12 % мирового производства меди осуществляется этим способом, и преимущественно из бедных руд, непригодных для другого вида переработки. И здесь медь превращается в сульфат, из которого путем электролиза нетрудно получить чистую медь.

Конечно, пирометаллургические процессы (плавка) — более дешевый способ производства металлов — ведь электроэнергия все еще очень дорога. Но пирометаллургия не дает возможности получить достаточно чистый металл, поэтому часто выбирают комбинированный путь. Из руды выплавляют «сырой» (неочищенный) металл. Его помещают в качестве анода в электролизную ванну с раствором соли того же металла. Через раствор пропускают электрический ток, начинается процесс электролиза, анод растворяется, и на катоде выделяется чистый металл — он просто переносится через раствор от анода к катоду. Переносится и очищается.

— Ну а примеси?

— Их можно разделить на две группы. Те, что обладают более положительными электродными потенциалами, чем потенциал основного металла, вообще не смогут раствориться при данном напряжении. Они выпадут под анодом в осадок, который называется *анодным шлаком* или *анодной тиной*. Осадок этот не выбрасывают. Он очень ценен, так как содержит металлы, стоящие в конце ряда относительной активности. Из него извлекают некоторые благородные металлы.

Примеси с более отрицательными электродными потенциалами по сравнению с потенциалом основного металла растворяются в электролите, но не выделяются на катоде, так как их потенциалы разложения высоки. Выходит, что при такой очистке основной металл получается в значительной степени очищенным. По такому принципу удаляют примеси из свинца, олова, никеля, железа... Так очищают и медь.

Рафинирование меди — одно из старейших электрохимических производств. Впервые этот метод был применен в России в 1847 г. Сегодня около 30 % мирового производства меди подвергается дополнительной очистке, поскольку даже самые незначительные примеси ухудшают качество меди, понижают ее электропроводимость и пр. Стоимость мышьяка и сурьмы, серебра и золота, которые можно выделить из образующейся при этом анодной тины, с лихвой покрывает расходы на очистку меди. Сам же процесс очистки прост. Аноды из необработанной, неочищенной меди погружают в электролитический раствор, содержащий сульфат меди и серную кислоту. Катоды — из тонкого медного листа. Через раствор пропускают постоянный электрический ток. На катоде выделяется медь, степень чистоты которой превышает 99,95 %.

Так же очищают и другие металлы. Высокая степень чистоты, ценные отходы — таков результат электрорафинирования.

Очень часто путем электролиза наносят тонкие металлические гальванические покрытия, которые, в частности, широко используются при защите поверхности металлических изделий от коррозии.

КОРРОЗИЯ И ГАЛЬВАНИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ

Коррозия — страшный бич для металлов и их сплавов. Около $\frac{1}{3}$ годового производства металлов во всем мире уничтожает эта «трудно излечимая болезнь». Противостоять ей непросто. Коррозия — это разрушение металлов и сплавов под воздействием окружающей среды. С точки зрения химии, это процесс окисления, в котором снова принимает участие электрон. Не имеет значения, превратится ли при этом металл в оксид, карбонат, гидроксид или сульфид. Важно, что он отдает свои электроны, окисляется.

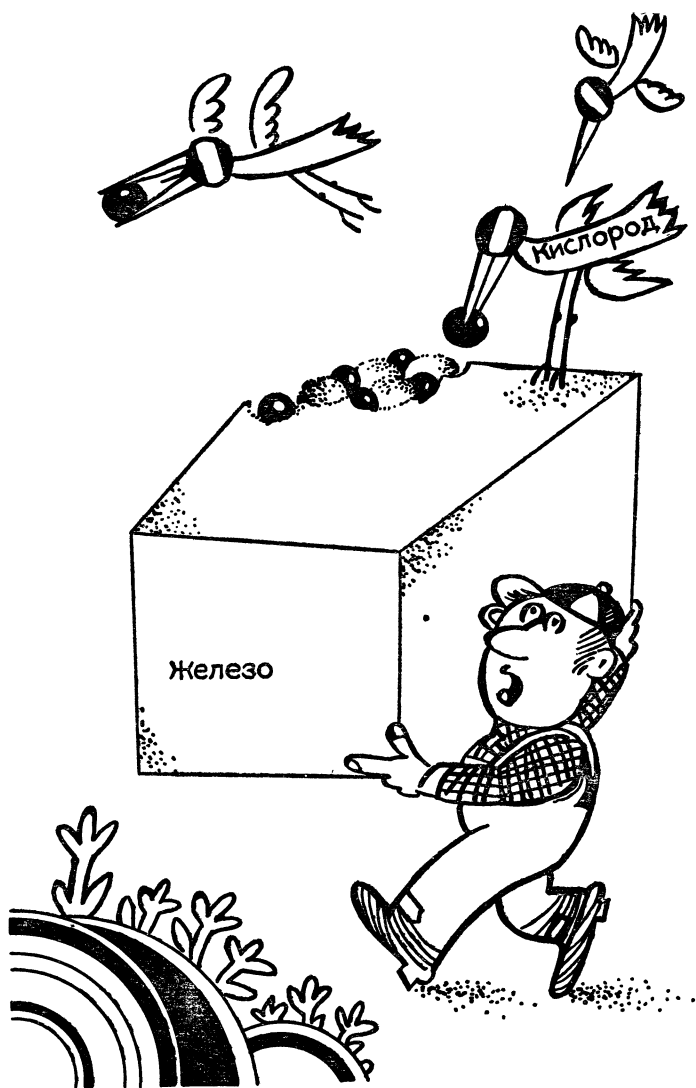
Очень часто электроны достаются кислороду воздуха, а продуктом коррозии является оксид. Если в процессе участвует еще и атмосферная влага, может образоваться и гидроксид. Так кислород воздуха совместно с влагой разъедают железо, при этом образуется *ржавчина*, которую можно представить как $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

В окислении меди участвует диоксид углерода, окружающего воздуха. Подвергшаяся коррозии медь покрывается красивой по цвету *патиной* — основным карбонатом меди. Серебро на воздухе чернеет — это на его поверхности при участии содержащихся в воздухе соединений серы образуется сульфид серебра. Во всех этих процессах виновник известен. Соответствующий процесс можно записать химическим уравнением. Поэтому такие случаи мы относим к *химической коррозии*.

— А есть другие виды коррозии? Может ли металл перейти в связанное состояние без химического процесса?

— Разумеется, не может. Поэтому название другого типа коррозии — *электрохимическая коррозия* — можно считать условным. И здесь происходит химический процесс, но по правилам электрохимии — с образованием гальванического элемента.

Металлы высокой степени чистоты не подвергаются электрохимической коррозии. Ну, а если они содержат примеси? Тогда другое дело: оба металла связаны «коротко», не хватает только электролита, чтобы получился гальванический элемент. А электролит найти легко — хотя бы влага, содержащаяся в атмосфере. Мы знаем, что примесей мало и на поверхности металла они сгруппированы на отдельных маленьких участ-



Очень часто металл отдает свои электроны
кислороду воздуха.

ках. Здесь возникнет множество микроскопических гальванических элементов. Возникнет... и начнет работать. Труднее всего придется самому неблагородному металлу — тому, который имеет более отрицательный электродный потенциал, короче говоря, основному металлу. Вот почему особенно опасны примеси, которые стоят ближе к концу в ряду относительной активности металлов. Следует остерегаться именно примесей благородных металлов.

Самый простой способ защиты от коррозии — это изолировать металл от окружающей среды. Достаточно поместить металлическую деталь в инертную атмосферу или изолировать в вакууме — и все. Она сохранится. Только для чего нам такие «консервированные» детали? Нужно, чтобы они работали. Тогда изолируем их другим способом — покроем смазкой, лаком, асфальтом, краской... Это дешево и легко выполнимо. Да и покрытие можно подновлять хоть каждую неделю. Словом, это удачное решение. Но иногда этот метод нельзя использовать, так как части трутся друг о друга, окраска стирается или обкалывается, или же мы хотим, чтобы деталь была блестящей и чистой. Представьте, к примеру, как бы мы пользовались крашеными и лакированными вилками и ножами. Поэтому для защиты металла от коррозии часто требуется другой металл.

— Только какой металл выбрать для покрытия?

— Он должен быть устойчив к действию окружающей среды, по возможности иметь привлекательный внешний вид, быть дешевым и доступным.

— И это все?

— Нет. Не советовал бы вам, например, золотить железное изделие, даже если бы золото стало самым распространенным, дешевым и доступным металлом. Оно окажет плохую услугу нашей железке. Золото стоит значительно дальше железа в ряду относительной активности металлов, и при малейшей царапине на покрытии на этом месте возникнет гальванический элемент — коррозия начнет свою разрушительную работу. На поверхности золота будет выделяться водород, а железо вскоре превратится в кучу ржавчины, покрытую золотой пленкой. Нет, ни в коем случае материал покрытия не должен подбираться из тех металлов, которые расположены за основным металлом в

ряду относительной активности! На практике чаще всего железо покрывают цинком. Цинк доступен и недорог, сравнительно устойчив к действию окружающей среды, а самое важное — стоит впереди железа в ряду относительной активности.

— Ну, а как же быть, если хочется иметь и позолоченные, и посеребренные предметы или хотя бы покрывать железо никелем и хромом — металлами, стоящими позади него в ряду активности. Они и устойчивы, и тверды, и красивы! Нельзя ли как-нибудь обойти ряд потенциалов?

— Если очень хочется, то можно: представьте себе, что железный предмет мы покрыли медью. Сделать это нетрудно, но покрытие не будет устойчивым. Теперь нанесем на него слой никеля — и никакое повреждение покрытию не страшно. Пусть даже возникнет элемент между никелевым и медным электродами. На каком-то участке никель разрушится, а на меди выделится водород. А железо в буквальном смысле «останется в стороне от схватки» металлов с коррозией. Так работают многослойные покрытия. Никель можно покрыть и хромом. И совсем не нужны толстые слои, даже наоборот, они должны быть тонкими. Они выполняют роль, которую предопределили им электродные потенциалы.

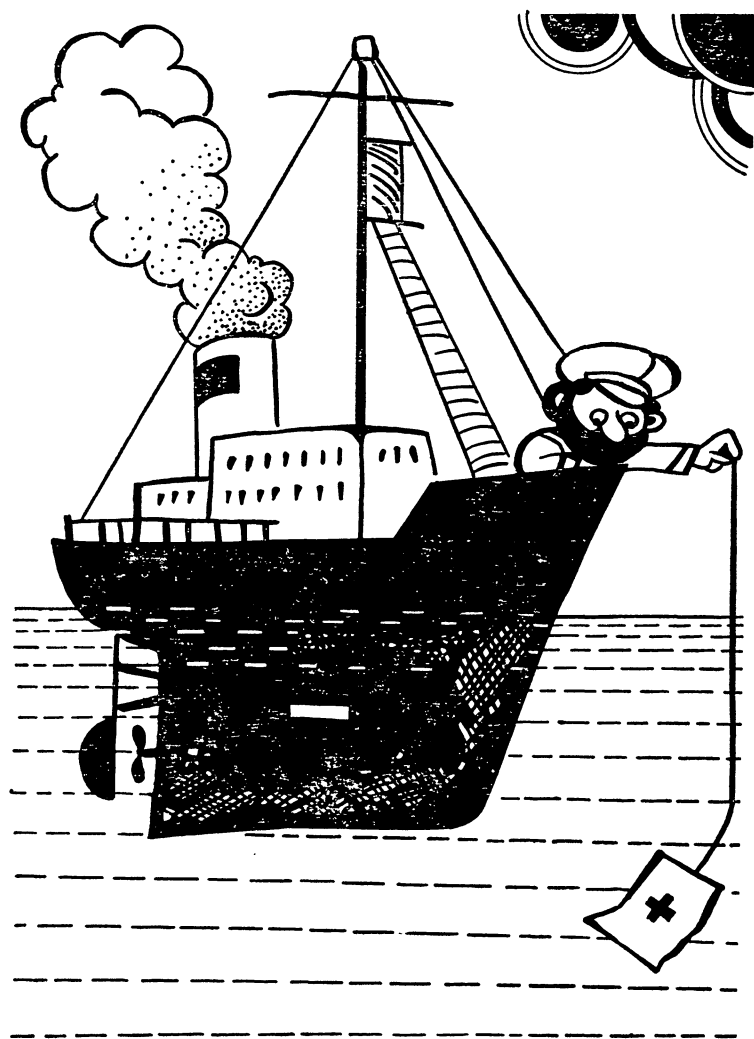
— Так нам надо снова обращаться к ряду электродных потенциалов?

— О нем мы должны помнить всегда: и при конструировании гальванического элемента, и при проведении электролиза, и при нанесении гальванических покрытий, и при борьбе с коррозией, и при каждом окислительно-восстановительном процессе...

Гальваническое покрытие — только один из вариантов коррозионной защиты. Возможен и другой вариант, в основе которого также лежит ряд активности, — это *протекторная защита* *.

Давайте, начнем с примера. Представьте себе огромный корабль, который плывет по океану. Его стальной корпус испарывает воды, а ниже ватерлинии коррозия не прекращает своей разрушительной работы. Может быть, днище покрасить? Или нанести многослой-

* Протектор (от латинского *protectio* — прикрытие) — покровитель, защитник. — *Примеч. ред.*



Специально создается гальванический элемент, работающий в этом прекрасном электролите — морской воде.

ное металлическое покрытие? Но какой металл может защитить железо от соленых океанских вод?

Можно поступить иначе. К корпусу крепится кусок менее благородного, чем железо, металла, например цинка *. Специально создается гальванический элемент, работающий в этом прекрасном электролите — океанской воде. Цинк растворяется и спустя некоторое время растворится полностью. Тогда мы заменим его новым. Цинк выполнил свою роль — жертвуя собой, защитил стальной корпус корабля.

— А если не найдется цинка или нам будет жаль его расходовать?

— Можно взять в качестве протектора любой металл, даже сталь — ту же самую, из которой сделан корпус, но на этот раз в цепь включается и источник энергии. Между корпусом и протектором подается напряжение таким образом, чтобы корпус представлял собой катод. Сейчас для нас важен не ряд относительной активности, а только внешнее напряжение. И снова на корпусе будет выделяться водород, а протектор растворится. Такая защита носит название *катодной защиты*. Очень важно не спутать полюсы источника тока. Если корпус подключить как анод, это не только не помешает коррозии, но, напротив, усилит ее.

Итак, электрохимия и коррозия тесно связаны между собой. Электрохимия объясняет некоторые коррозионные процессы и учит нас бороться с ними. Но металлические покрытия наносят и с другими целями. Например, покрытие неметаллических деталей металлом, так называемая *гальванопластика*, используется для получения электрохимическим путем толстых металлических рельефов. Этот метод удобен для изготовления клише, грамофонных пластинок и других стереотипов. Технология проста: из пластической массы изготавливается нужная форма и покрывается тонким слоем токопроводящего материала, чаще всего графита. После этого форму погружают в электролизную ванну в качестве катода и подают напряжение. Процесс электролиза начался. Металлический слой на катоде

* Стандартный электродный потенциал электрода Zn/Zn^{2+} — 0,76 В и более отрицательный — это потенциал Fe/Fe^{3+} , равный — 0,04 В. — *Примеч. авт.*

становится все больше и больше. Он может остаться на поверхности детали и служить покрытием или же отделиться от формы и использоваться самостоятельно.

Покрытие деревянных предметов: статуй, ваз и других — металлами было известно еще в Древнем Египте, но научные основы гальванопластики были заложены русским ученым Б. Якоби (1838 г.).

Методом электролиза можно получить не только металлы, но и другие химические элементы. Среди них особого внимания заслуживают водород и кислород. Для этой цели используют

ЭЛЕКТРОЛИЗ ВОДЫ

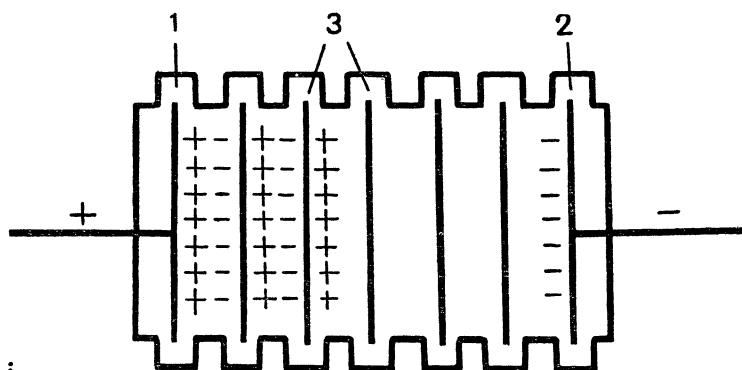
Это первый известный человеку электролизный процесс. Его практическое значение сегодня очень велико.

Многое можно сказать о применении водорода. Потребности в этом газе непрерывно растут. Водород служит сырьем в синтезе аммиака, при гидрировании ненасыщенных органических соединений. Он является одним из компонентов топлива для ракетных двигателей. Конденсированный под большим давлением водород уже при -53°C начинает проявлять свойство сверхпроводимости, которое металлы приобретают лишь при температурах, близких к абсолютному нулю. Получение такого сверхпроводящего высокотемпературного проводника из металлического водорода приведет настоящую техническую революцию.

Металлический водород!.. Представляете: проводник, в котором электроны свободно разгуливают в кристаллической решетке.

Не менее широко применяется и кислород. Его используют для интенсификации окислительных процессов, в металлургии и т. д. Кислород поддерживает жизнь на нашей планете. Он должен доставляться и людям, работающим в условиях, далеких от обычных: в космосе или на дне морей и океанов.

Существует много способов получения этих газов. Чаще всего водород получают из воды, метана, при взаимодействии некоторых кислот с металлами. Кислород же выделяют из воздуха после его сжижения и



В биполярной ванне каждый электрод, за исключением двух крайних, выполняет двойную функцию.

фракционной дистилляции. Нужда в обоих газах растет, и повышаются требования к их чистоте. Приходится возвращаться к электролизным ваннам. Но чистая вода — очень плохой проводник электричества. Степень ее электролитической диссоциации крайне мала. Поэтому необходимо растворить в ней такой электролит, ионы которого обладают более высокими потенциалами разложения по сравнению с потенциалами иона водорода H^+ и гидроксид-иона OH^- . Оказалось, что в этом случае самыми подходящими электролитами являются 20—30 %-ный раствор едкого кали KOH или 15—20 %-ный раствор едкого натра $NaOH$. Electroды сделаны из обычного мягкого железа. На анод нанесена тонкая пленка никеля, предохраняющая его от действия кислорода, который выделяется при электролизе. Тщательно соблюдаются условия, необходимые для разделения кислорода и водорода, ведь смесь этих газов недаром называется гремучим газом — так она взрывоопасна.

Анодное и катодное пространства обычно разделяют асбестовой диафрагмой. Интересно устройство *биполярных ванн*, которые часто находят применение в этом производстве. Множество металлических электродов располагают параллельно, а электрический ток питает только два крайних — анод и катод.

На аноде 1 выделяется кислород. Катионы водорода движутся в сторону электрода 3, где принимают электрон и выделяют водород. Следовательно, этот электрод играет роль катода. Этот же электрод 3, после того как отдал электроны ионам водорода, заряжается положительно и превращается в анод по отношению к ионам, которые находятся по другую его сторону. После этого картина повторяется. И так до тех пор пока цепь не замкнется, пока не достигнет катода 2.

Другими словами, падение напряжения между электродами 1 и 2 распределяется между промежуточными электродами. Электрод 1 более положительный, чем электрод 3, поэтому по отношению к нему электрод 3 является катодом. В то же время электрод 3 заряжен более положительно, чем следующий электрод, поэтому по отношению к последнему он играет роль анода и т. д. Выходит, что каждый электрод, за исключением двух крайних, выполняет двойную функцию: с одной

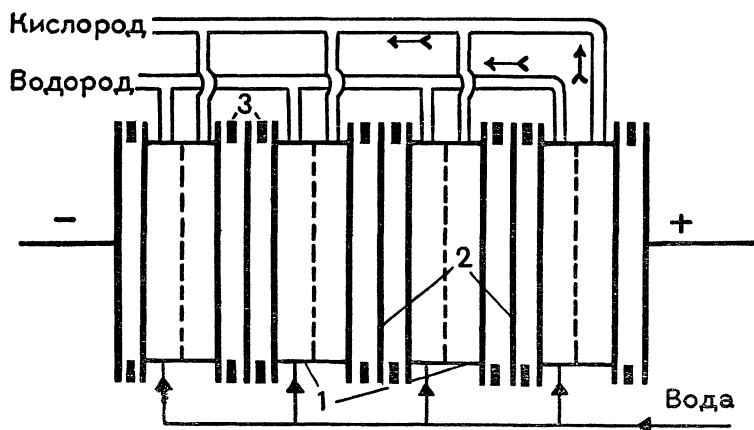


Схема работы фильтр-прессной ванны.

стороны он работает как анод, а с другой — как катод. Эти ванны конструируются по типу так называемых *фильтр-прессов*. Такая *фильтр-прессная ванна* состоит из прямоугольных стальных рамок 1, между которыми помещены биполярные электроды 2, изолированные от рамок уплотнителями 3. Рамки и электроды плотно скреплены между собой. Разделенные диафрагмой анодное и катодное пространства соединены с газопроводами для кислорода и водорода. Сырьем является чистая дистиллированная вода. Ее добавляют непрерывно, так, чтобы уровень жидкости в ванне всегда оставался постоянным.

Иногда прибегают и к *электролизу под давлением*. Высокая герметизация электролизных ванн позволяет значительно увеличить давление. Это облегчает перемещение газов внутри аппарата, а по мнению некоторых авторов, связано даже с некоторым уменьшением напряжения разложения воды. Впервые идею проведения электролиза под давлением высказал русский инженер Лачинов в 1888 г.

Так из воды получают водород и кислород. Но с водой, оставшейся в электролизной ванне, произошли изменения...

Вы знаете, что химические элементы обычно существуют в виде нескольких различных изотопов. Вы слыша-

ли о том, что соотношение между отдельными изотопами данного элемента на поверхности земной коры постоянно. Поэтому мы можем говорить об усредненных атомных массах элементов. Очень интересны *изотопы водорода*. Их три: протий H, дейтерий D и тритий T. Самый распространенный из них — протий. Обычно, говоря о водороде и описывая строение его атома, мы имеем в виду именно этот изотоп. По сравнению с протием в ядре дейтерия на один нейтрон больше, а в ядре трития — на два. Это означает, что массы этих трех изотопов соотносятся как 1:2:3. Вот почему изотопы водорода существенно различаются по своим физическим свойствам, а в известном отношении даже и по химическим. Различными свойствами обладают и соединения с разными изотопами одного элемента. Вот почему мы должны отличать обычную воду от дейтериевой и тритиевой. Содержание трития и его соединений в составе обычной воды крайне мало, а дейтерия в ней около 0,015 %. В процессе электролиза содержание D и T увеличивается. Более тяжелый ион дейтерия труднее выделяется на катоде. Так, параллельно с получением водорода и кислорода природная вода обогащается *тяжелой водой* D₂O. Вычислено, что из одной тонны обыкновенной воды путем электролиза может выделиться не более 10 см³ тяжелой воды. При этом для получения одного килограмма такой воды расходуется 10⁵ кВт·ч электроэнергии.

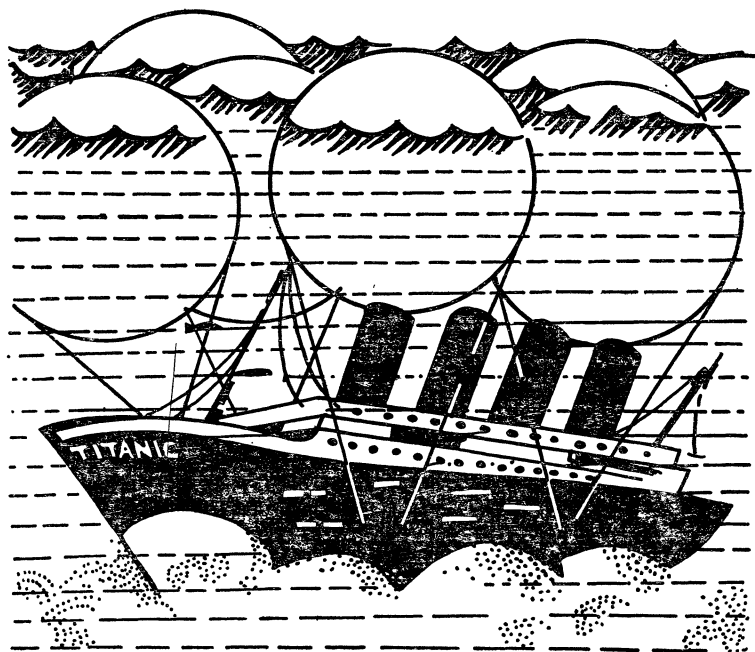
— Где же используется тяжелая вода?

— Прежде всего она является средой, в которой происходит торможение нейтронов в ядерных реакциях и в силу этого особенно нужна ядерной энергетике. Но на этом ее связь с ядерной энергетикой не кончается. Дейтерий может использоваться в термоядерных реакциях — в ядерных процессах, при которых ядра более легких химических элементов захватывают ядра дейтерия и образуют ядра более тяжелых элементов. Энергия, выделяющаяся при таком превращении, огромна. К сожалению, человечество все еще не научилось управлять термоядерными реакциями в такой степени, чтобы использовать их в полезных целях.

Впервые тяжелая вода была получена в 1933 г. Накануне второй мировой войны в г. Рjukan (Норвегия) было организовано ее промышленное производство.

Расскажу вам об одном интересном проекте, в котором используется электролиз воды. Может быть, вы слышали о «Титанике»? В начале XX в. эта трагедия потрясла весь мир. 14 апреля 1912 г. огромный английский пассажирский корабль столкнулся с айсбергом и затонул на глубине 4 км. Там он лежит и сейчас под толстым слоем ила и песка. Человек, спустившийся на такую глубину, испытал бы давление воды, примерно в 80 раз больше атмосферного. До недавнего времени человечество не поднимало затонувших кораблей с глубины более ста метров. А поднять «Титаник» — задача заманчивая: специалисты считают, что в его сейфах находятся ценности на сумму в 8 миллионов фунтов стерлингов.

Так вот, предлагается оригинальное решение. Прямо под водой на глубине 4000 м несколько сот пластмассовых понтонов должны «одеть» затонувший корабль.



Так можно представить себе подъем «Титаника» с океанского дна.

Заработает множество электролизаторов, морская вода начнет разлагаться, выделившийся водород наполнит понтоны, которые и поднимут наверх тяжелого морского гиганта. Правда, придется преодолеть много трудностей, например, не совсем ясно, как будет осуществляться питание электролизаторов электроэнергией на такой большой глубине.

О воде можно многое сказать. Мы нуждаемся не только в продуктах ее разложения — водороде и кислороде. Потребность в ней самой более насущная.

— Но воды так много!

— Верно, зато и расходуют ее люди из года в год все больше. Она бьет ключами из недр земли, выпадает в виде дождя или снега, скапливается в морях и океанах, испаряется — словом, постоянно совершает свой естественный круговорот. Жизнь и производственная деятельность людей заставляют их вмешиваться в этот круговорот.

В XVI в. английская королева Елизавета объявила награду в 10 тысяч фунтов стерлингов тому, кто предложит достаточно дешевый и эффективный способ опреснения морской воды. Говорят, до сих пор эта награда никому не присуждена. Но решение вопроса существует.

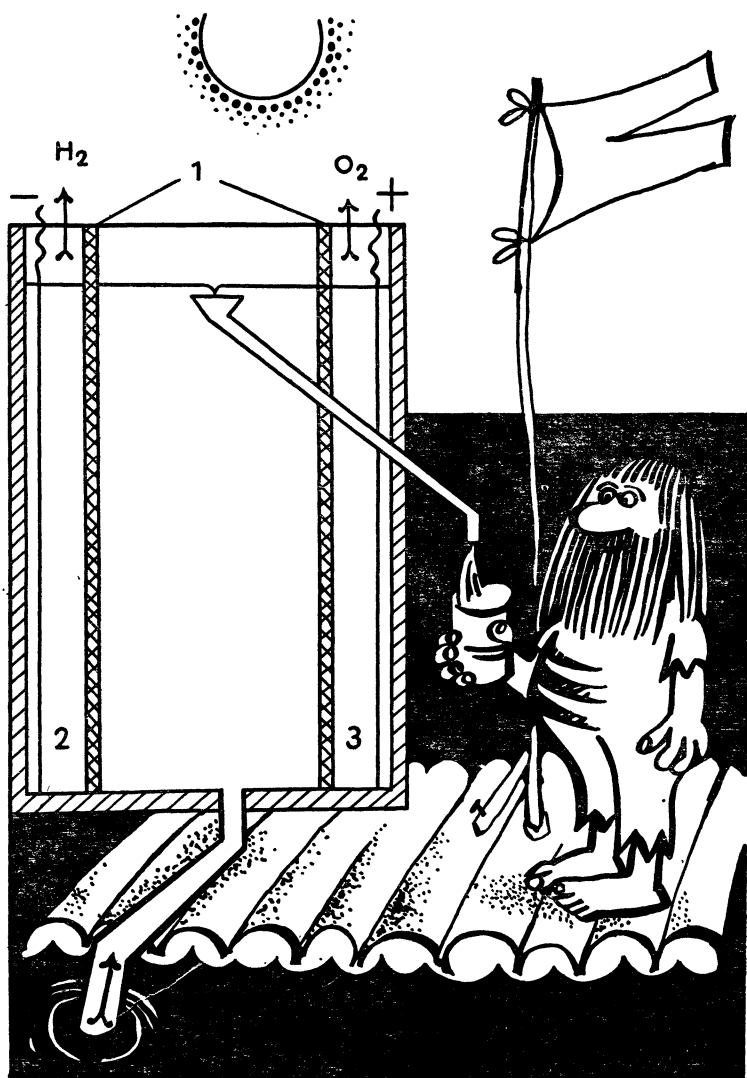
Речь идет не о дистилляции воды. Эта идея очень древняя: еще в IV в. до н. э. Аристотель предложил соленую воду подвергать выпариванию и образовавшийся конденсат использовать в качестве питьевой воды *. Этот способ редко находит применение, поскольку требует большого расхода топлива: для получения одной тонны чистой воды нужно сжечь около 100 кг угля. Более перспективным представляется метод, когда воду, уже нагретую при использовании ее в качестве охлаждающего агента, нагревают далее до кипения. В этом случае расход энергии на дистилляцию совсем невелик. Этот метод особенно выгоден, когда вода применяется для охлаждения ядерных реакторов. Мы уже говорили о том, что превращение тепловой энергии в электрическую происходит при участии перегретого

* В наше время важны все виды пресной воды: и питьевая, и техническая, и др.— *Примеч. ред.*

водяного пара, который поступает на лопасти паровой турбины и заставляет ее вращаться. При этом часть энергии пара превращается в электрическую. Затем пар поступает в котел, нагревает воду в нем до кипения. Происходит дистилляция. Подсчеты показывают, что при переработке 1 кг ядерного топлива наряду с электроэнергией может образоваться и около 200 тысяч м³ пресной воды.

Хочу обратить ваше внимание на *электродиализ*. Так называется процесс отделения анионов от катионов данной соли под действием электрического поля. Вот как выглядит принципиальное устройство для проведения электродиализа. Все пространство электродиализатора делится перегородаживающей мембраной 1 на три части. В двух боковых отсеках 2 и 3 помещаются электроды. Соленая вода поступает в нижнюю часть электродиализатора. После заполнения его морской водой включается источник постоянного напряжения. Под действием возникшего электрического поля ионы в соленом растворе приходят в упорядоченное движение. Они направляются к соответствующим электродам. К катоду движутся ионы кальция, натрия, магния и водорода; в первую очередь начнут разряжаться те ионы, которые имеют самый низкий потенциал разложения. Поэтому первыми начнут восстанавливаться катионы водорода, и на катоде будет выделяться газообразный водород. При этом электролит в катодном пространстве изменился. Он представляет собой уже не морскую воду, а основание; в нем преобладают гидроксид-ионы OH^- . Чем больше водорода выделяется на катоде, тем концентрированнее становится основание. Какое это основание? Трудно сказать. Преобладают ионы натрия, кальция и магния, т. е. в катодном пространстве имеется смесь оснований.

Что происходит в то же самое время на аноде? К нему направляются хлоридные, сульфатные и гидроксидные анионы. Разряжаются ионы OH^- , и из анодного пространства выделяется кислород. В этом случае серьезным конкурентом будет хлор. Если концентрация ионов Cl^- в растворе значительно увеличится, то начнет выделяться и хлор. И в анодном пространстве также изменяется состав электролита. Здесь уже не соленая морская вода, а смесь соляной и серной кислот.



Нас интересует, что осталось в среднем отсеке.

Ей тоже можно найти применение. Но нас интересует, что осталось в среднем отсеке, где была морская вода? Вода очистилась от растворенных ионов: катионы переместились к катоду, анионы — к аноду.

Если поставить отводную трубку в верхней части электродиализатора так, чтобы конец ее почти касался уровня воды, а в нижний отсек медленно подавать соленую воду, аппарат будет работать безостановочно. В нижнюю часть поступает соленая вода, а из верхней вытекает пресная. Правда, расход энергии все еще значительный, и полученная вода не очень-то дешева. Но все-таки среди всех способов опреснения морской воды электролиз остается самым перспективным методом.

— Мы так много говорим о воде!

— Она этого заслуживает. Но заслуживает внимания и

ЭЛЕКТРОЛИЗ ПОВАРЕННОЙ СОЛИ

Этот электролизный процесс, названный хлорщелочным, изучался еще Х. Дэви (1803 г.), а в 1879 г. русский ученый Н. Глухов запатентовал получение хлора электрохимическим способом из раствора хлорида натрия NaCl . В настоящее время электролиз поваренной соли является одним из самых дешевых электрохимических процессов: и хлор, и едкий натр, которые получают в результате электролиза,— основные компоненты во многих химических производственных процессах.

Из хлора получают соляную кислоту, хлорную известь, фосген, тетрахлорметан (четыреххлористый углерод), поливинилхлорид. При его участии синтезируется ряд пластмасс, инсектицидов, фунгицидов, очищается и дезинфицируется вода и пр. Едкий натр — каустическая сода, как ее часто называют в быту — находит самое широкое применение в химической промышленности. Она используется в мыловаренной, фармацевтической и целлюлозно-бумажной промышленности, а также для производства искусственного шелка, крашений тканей. Растворы едкого натра используют для очистки продуктов переработки нефти, минеральных и растительных

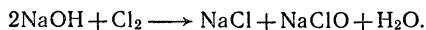
масел. Нет, наверное, химической лаборатории, где бы не использовался едкий натр.

Исходным сырьем для хлорощелочного электролиза является легкодоступная поваренная соль. Она поступает в электролизные ванны в виде концентрированного раствора (305—310 г/л). Существуют ванны двух типов — с твердым железным катодом и с жидким ртутным. Химические реакции, происходящие на этих катодах, различны, но на аноде в обоих случаях выделяется хлор. На железном катоде выделяется водород, и катодное пространство обогащается едким натром, а на ртутном катоде выделяется металлический натрий. Он соединяется с ртутью, и образуется амальгама натрия. Догадываетесь, что создает условия для выделения водорода или натрия, не так ли?

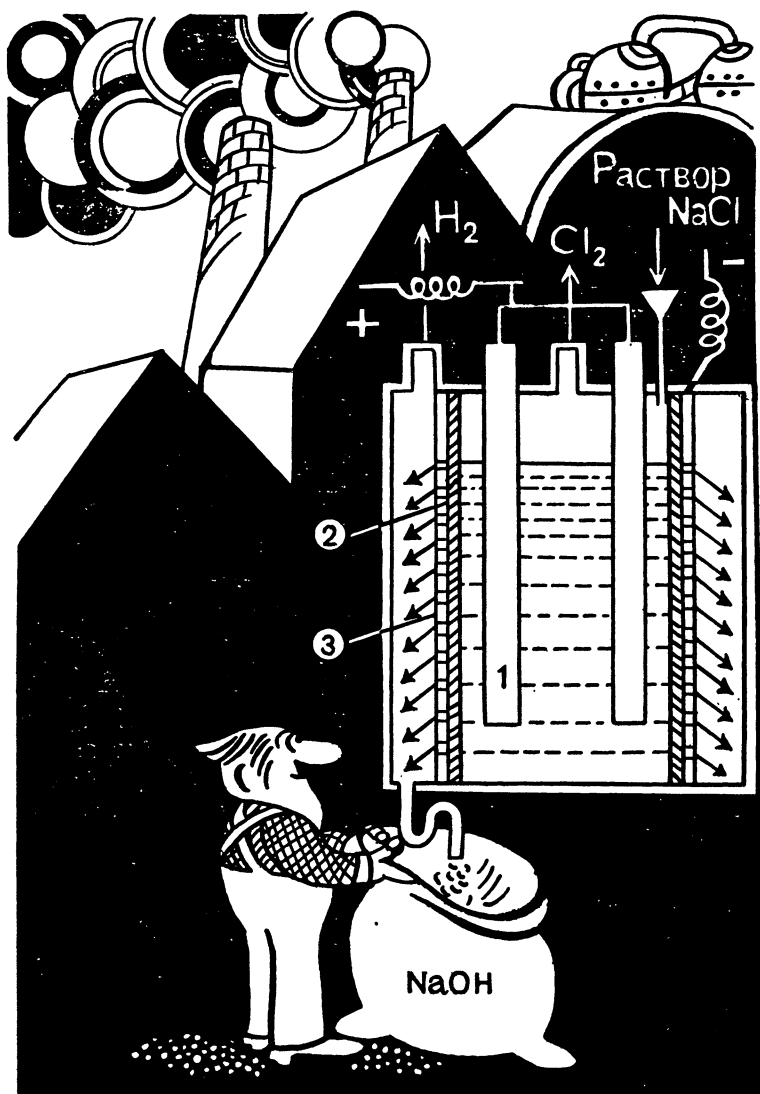
— Перенапряжение.

— Да, перенапряжение водорода на ртутном катоде. В этом принципиальное различие между двумя типами электролизных ванн.

Мы уже говорили, что в ваннах с твердым катодом на последнем выделяется водород, а на аноде — хлор, а электролит обогащается едким натром. Трудность состоит в том, что хлор активно взаимодействует с едким натром:



Образуются хлорид и гипохлорит натрия. Гипохлорит также ценное вещество, но все-таки он используется не так широко, как NaOH. Поэтому необходимо предотвращать его образование. Проще всего это сделать, если анодное и катодное пространство разделить диафрагмой. Принципиальное устройство такой ванны показано на рисунке. Здесь диафрагма 2 вертикальная. Она плотно прилегает к железному катоду 3, имеющему отверстия. Анодами являются графитовые стержни 1. В среднее, анодное пространство постоянно поступает концентрированный раствор NaCl. Он проникает через поры диафрагмы в катодное пространство. Полученный едкий натр вместе с неразложившейся еще поваренной солью постоянно отводится в нижнюю часть ванны. Хлор отводится из анодного пространства. Его можно использовать сразу в каком-нибудь процессе или сохранить; для этого его сжижают в баллоны.



Электролиз поваренной соли в ванне с твердым железным катодом.

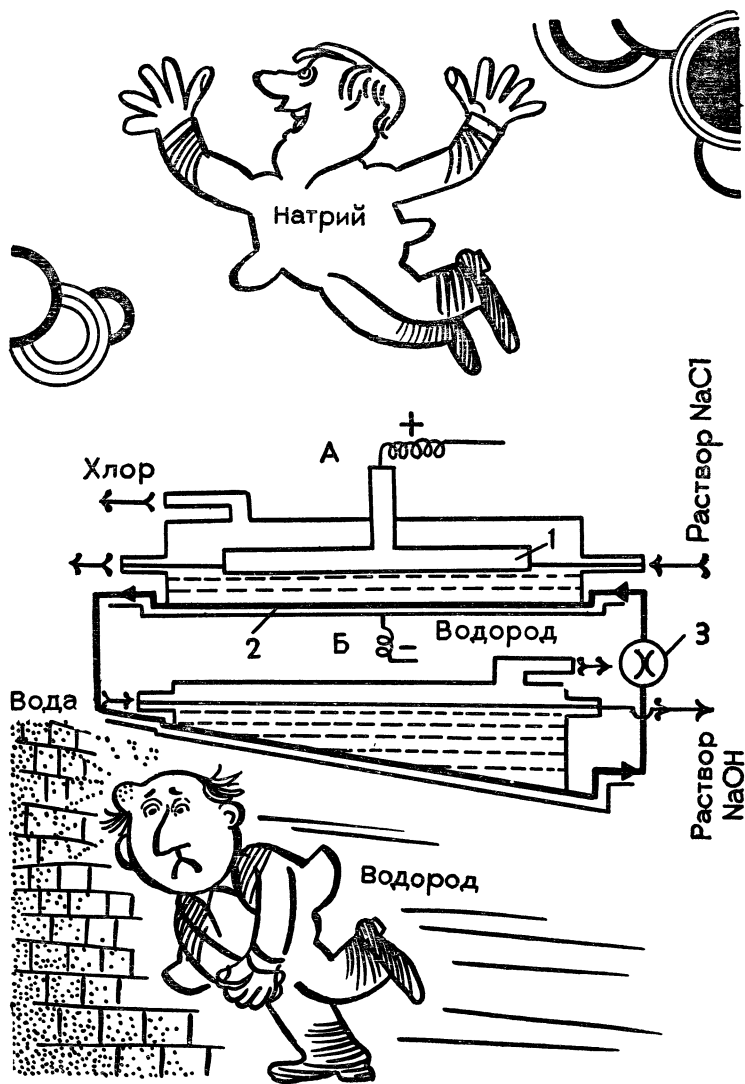
При хлорощелочном электролизе с ртутным катодом диафрагма не нужна. Посмотрите на конструкцию такой ванны. Она состоит из двух отдельных частей. В одной из них — электролизаторе *А* — из хлорида натрия образуются хлор и амальгама натрия. В другой части — в сосуде *Б* — амальгама обрабатывается горячей водой. Здесь протекает обычная химическая реакция. Натрий амальгамы взаимодействует с водой, образуются едкий натр и водород. Ртуть восстанавливается, стекает по наклонному дну и после этого насосом вновь подается в электролизатор. Продуктами электролиза, так же как в предыдущем случае, являются водород, хлор и едкий натр, но все они лучшего качества — более чистые. И это не единственное преимущество данного способа. В нем едкий натр образуется более высокой концентрации 650—700 г/л, в то время как в методе с использованием диафрагмы концентрация NaOH составляет лишь 120—130 г/л. А процесс концентрации растворов и выделение твердой каустической соды связан с дополнительным расходом энергии. Вместе с тем у ртутного метода есть и недостатки: используемые в нем электролизные ванны дороже, а работа со ртутью опасна для здоровья.

У нас, в Болгарии, хлорощелочной электролиз проводится на хозяйственном химическом комбинате в Девне. Там можно увидеть и расположенные в ряд ванны, и пористые диафрагмы, и графитовые электроды. А выделившийся хлор идет на производство винилхлорида и соляной кислоты.

Пример с хлорощелочным электролизом показывает, что цель электролизного процесса — это не всегда получение чистых химических элементов: металлов, водорода, кислорода, хлора и пр. В электролизных ваннах получают и многие другие химические соединения. Возможности электролиза намного шире. Давайте сейчас поговорим более подробно

О КАТОДНОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ И АНОДНОМ ОКИСЛЕНИИ

Как мы уже знаем, окисление и восстановление — это две стороны одного окислительно-восстановительного процесса.



Электролиз поваренной соли в ванне
с жидким ртутным катодом.

Представьте себе, что имеется два вещества, которые должны вступить в реакцию. Одно известно как восстановитель, другое — как окислитель. Вы уверенно смешиваете два вещества, но они не вступают в реакцию. Ясно! Скорость взаимодействия очень мала из-за большой энергии активации. По старому испытанному методу ставите сосуд с двумя веществами на электроплитку и ждете. Смесь нагревается, реакция, похоже, должна начаться, но... одно из двух веществ разлагается. Ищете подходящий катализатор, но найти не можете. Положение затруднительное. Если оценивать по электродным потенциалам, восстановитель должен отдать электроны окислителю, но он не торопится делать это. Раз не желает добровольно — заставим. Поместим «апатичные» вещества в электролизную ванну. В таких условиях реакция идет легче, а вещества, которые образуются в процессе электролиза, получаются более чистыми.

Электролизом получают много ценных веществ. Взять, к примеру, пероксид водорода H_2O_2 . Его 30 %-ный раствор (пергидроль) широко используется в научных исследованиях и в промышленности. Растворы H_2O_2 — прекрасные отбеливатели для кожи и шерсти и очень хорошее дезинфицирующее средство, использующееся в медицине. Кроме того, пергидроль — важное сырье для получения кислорода. Мы уже говорили, что область применения кислорода широка и получают его различными способами. Разложение пероксида водорода — один из них.

Представьте себе, что вам предстоит путешествие на космическом корабле и вы должны сами собрать багаж. Туда, где условия жизни отличаются от земных, вы возьмете все необходимое. О чем подумаете в первую очередь?

— О пище, воде?

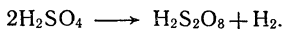
— Нет, о воздухе, кислороде. Мы видели (хотя бы на картинке), как водолазы укрепляют на спине стальной баллон с сжатым воздухом и погружаются в морские глубины. Возьмите такой баллон. А я возьму с собой пероксид водорода. Не забуду и о пластинке из серебра или платины. Там, наверху, когда воздуха в космическом корабле начнет не хватать, а кислород частично превратится в диоксид углерода, опущу металлическую

пластинку в раствор H_2O_2 . Пероксид начнет разлагаться, и концентрация кислорода в корабле восстановится. Конечно, мы можем достигнуть того же, если откроем кран вашего кислородного баллона, но для чего поднимать на такую высоту столько стали? Сам баллон тяжелый, намного тяжелее кислорода, который в нем заключен. Водолазу, который спускается в море, эта тяжесть только на пользу, но брать ее в космос — непозволительная роскошь.

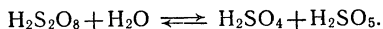
Кислород нужен не только для дыхания. Без него нет и процесса горения. Вот чем определяется ценность пероксида водорода и наш интерес к нему.

Раньше пероксид водорода получали взаимодействием пероксида бария с серной кислотой. Сейчас он — продукт электролиза серной кислоты.

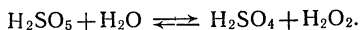
Процесс этот начинается с электролиза концентрированной серной кислоты. Электроды из платины, плотность тока значительная. На катоде выделяется водород, а на аноде образуется пероксидисерная кислота. Суммарный процесс выглядит так:



Мы говорим, что H_2SO_4 на аноде окисляется до $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Мы не обращаем внимания на катодный процесс, хотя без него электролиз происходить не может и хотя выделяющийся на катоде водород является ценным продуктом. Сейчас нас больше интересует кислота. Она легко взаимодействует с водой, при этом образуется пероксимонсерная кислота H_2SO_5 :



В свою очередь и пероксимонсерная кислота взаимодействует с водой:



Эти реакции обратимы. При вакуумной дистилляции пероксида водорода равновесие нарушается, смещается вправо. Освобожденная серная кислота возвращается в электролизную ванну.

Получение пероксида водорода идет эффективнее, если электролизу подвергают не серную кислоту, а раствор ее солей. В этом случае образуются соответствующие пероксидисульфаты; часто для краткости их не-

правильно называют персульфатами. Их применяют самостоятельно как сильные окислители. При их гидролизе выделяется пероксид водорода.

В результате анодного окисления получают и перборат натрия — серьезный конкурент пероксида водорода как окислителя; и красную кровяную соль, необходимую в красильном производстве, фотографии, лабораторной практике; и перманганат калия — прекрасный окислитель в неорганических и органических синтезах, хороший антисептик, применяемый в медицине; и диоксид марганца (пирролюзит); и хромовую кислоту и пр. Велик список окислителей, которые являются результатом анодного окисления в электролизных ваннах.

Катодное восстановление в неорганической технологии используется в меньшей степени. Мы часто обращаемся к нему, когда хотим из одних солей металлов получить другие соли того же металла, в которых он имеет более низкую валентность. Так, электролиз сульфата меди CuSO_4 при напряжении немногим ниже напряжения разложения соли ведет к восстановлению ионов Cu^{2+} в ионы Cu^+ . Этот электролизный процесс используется для получения чистого оксида меди(I) Cu_2O . Восстановление солей хрома(III) до соли хрома(II) находит применение в ряде окислительно-восстановительных процессов с участием органических веществ. Восстановление бисульфата натрия ведет к получению широко используемого на практике восстановителя — гидросульфата натрия $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ и пр.

В органической химии электрохимические производства достигли такого высокого уровня развития, что дали основание обсудить

ЭЛЕКТРООРГАНИЧЕСКИЕ СИНТЕЗЫ

Область эта в науке не новая. Около 200 лет тому назад русский академик В. В. Петров (1761—1835 гг.) провел электролиз этилового спирта. Позже электролизу подвергали и некоторые растительные масла: оливковое, миндальное, ореховое. В результате этих первых электролизных процессов было установлено, что кроме углерода и водорода органические вещества часто содержат и кислород.

Кристиан Гротгус подверг электролизу водные растворы белого индиго, Н. Н. Бекетов провел электролиз карбоната натрия (в результате образовалась муравьиная кислота), А. М. Бутлеров разработал электрохимический метод получения бутилена — важного исходного сырья в органическом синтезе.

Но это в прошлом. А сегодня электроорганический синтез распространяется на новые и новые производства. За ним будущее.

Не всегда легко проследить механизм совершающегося в электролизных ваннах процесса. Но в одном мы уверены: процесс этот окислительно-восстановительный. Но каковы же промежуточные продукты? Так как реакция протекает в неводных растворителях, здесь бесполезны таблицы окислительно-восстановительных потенциалов; нет ионов, трудно оценить поляризацию электродов, напряжение разложения. Но все это не мешает реакциям электроорганического синтеза находить применение в промышленности.

Например, ежегодно электрохимическим окислением толуола получают сотни тонн бензойной кислоты — ценного сырья для парфюмерной и фармацевтической промышленности. Получение уксусной кислоты электролизом этилового спирта и ацетальдегида, налаженное в Германии еще во время первой мировой войны, быстро распространилось за пределы Европы. Особенно плодотворным оказалось использование электролиза в фармацевтической промышленности. Так, получают, например, карбоновые кислоты пиридина — никотиновую, которая входит в состав витамина РР, изоникотиновую — важное сырье для изготовления некоторых противотуберкулезных препаратов (римифона и др.). Инженеры-текстильщики и мы, потребители, должны благодарить электроорганический синтез за прекрасные антрахиноновые красители. Кожевники, фотографы, медики также многим обязаны электрохимии, которая снабжает их органическими кислотами, такими как пропионовая, масляная, изовалериановая и др.

Сегодня кроме прямого окисления с успехом проводятся и процессы анодного замещения. И здесь происходит окисление, но полученные в результате его свободные атомы, молекулы или группы атомов сразу же атакуют органическое соединение, вытесняя один

или несколько атомов водорода. Образуется новое соединение. Таким образом в электролизных ваннах получают ряд галогенпроизводных углеводов, в частности хлороформ, тетрахлорметан (четырёххлористый углерод) и иодоформ, которые широко используются в качестве растворителей или служат основным исходным сырьем в органических синтезах.

Еще разнообразнее процессы, в которых органические вещества взаимодействуют на катоде. Первое место занимают процессы, в которых водород вступает в реакции с соединениями, имеющими двойные или тройные связи. Еще создатель синтетического каучука советский ученый С. В. Лебедев путем гидратации ви-нилацетилена в электролизной ванне получил дивинил, а из него с помощью полимеризации — каучук. Другой крупный советский химик-органик А. Е. Фаворский путем электровосстановления спирта 3-метилбути-нола-3 получил исходные вещества для синтеза изо-пренового каучука.

Многие катодные процессы ведут к превращению некоторых функциональных групп в органических соединениях. Хорошо изучены процессы восстановления альдегидов, кетонов, органических кислот, нитросоединений и др. При электролизе таких веществ получается ряд ценных продуктов, изучаются новые интересные явления.

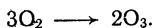
Особую группу в электрохимических процессах составляют реакции, в результате которых образуются свободные радикалы. Они электронейтральны и в высшей степени реакционноспособны, могут взаимодействовать с различными группировками атомов и в зависимости от внешних условий могут быть получены как на катоде, так и на аноде. Благодаря этим свойствам свободные радикалы быстро претерпевают изменения и превращаются в новые соединения. Так осуществляется синтез ряда веществ, которые невозможно получить другими методами. Поэтому специалисты считают, что химические реакции с участием свободных радикалов являются одними из перспективнейших в развитии и применении электроорганического синтеза в промышленности. Например, многие из исходных материалов для получения новых пластмасс и синтетических волокон образуются именно этим способом.

Оттолкнувшись от водных растворов, мы перешли к электролизу неводных растворителей. Можем пойти и еще дальше: вообще отказаться от растворителей, точнее, от жидких растворителей. Теперь перед нами новая область —

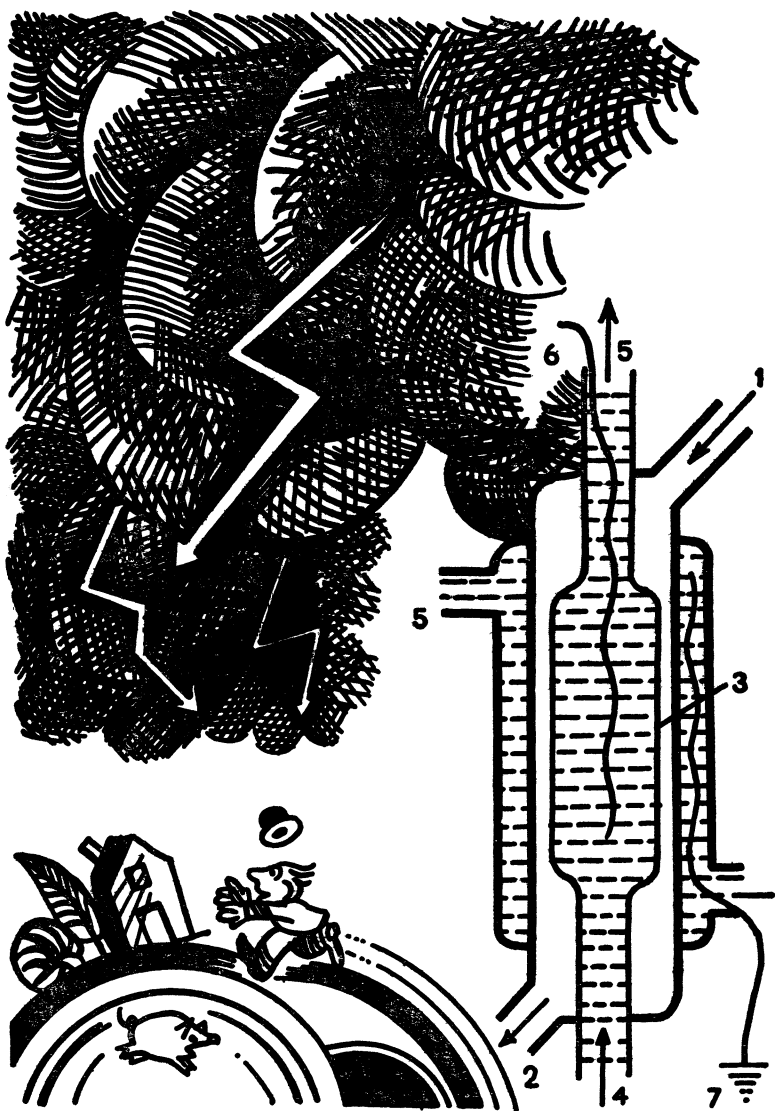
ЭЛЕКТРОХИМИЯ ГАЗА

Многие химические процессы совершаются в газовой среде, и это главным образом окислительно-восстановительные реакции. Ведь и в газовой среде могут быть положительно и отрицательно заряженные ионы. Ведь и здесь действуют законы электростатики. Наконец, ведь и здесь может «прогуливаться» электрон, протекать электрический ток? Электрон и химические процессы связаны между собой не только в растворах, но и в газах.

Давно известно, например, что озон образуется в высоких слоях атмосферы при активном участии молний, то есть электрических разрядов. Впервые экспериментально он был получен в 1758 г. при искровом разряде в воздухе. Так происходит и сегодня. Посмотрите на небольшой лабораторный озонатор. Газ поступает в прибор по трубке 1, а выходит по трубке 2, попадая между тем под воздействие электрических разрядов в узком канале 3. В стеклянных трубках 5 циркулирует жидкость 4 (чаще всего вода), которая охлаждает озонатор. Сюда, непосредственно в воду, погружаются два электрода 6 и 7. Между ними подается высокое напряжение и проходит электрический заряд — подобно молнии, пронизывающей атмосферу. Кислород частично превращается в озон:



Что же все-таки происходит при появлении искры в газовой смеси? Под действием сильного электрического поля электронейтральные молекулы выходят из состояния покоя. Часть из них ионизируется. В пространстве между электродами находятся и электроны, и ионы, и нейтральные молекулы, и атомы. Под действием электрического поля газовая смесь заметно изменяет свой состав. Если, степень ионизации достаточно высока,



Посмотрите на лабораторный озонатор...

может даже произойти газовый разряд. А это связано с протеканием в газовом пространстве тока значительной плотности и с повышением температуры. Электрическое поле создает совсем новые условия для осуществления химических процессов. Нет ничего удивительного, что в этих условиях протекают реакции, которые при отсутствии электрического поля немыслимы. И недаром усилия ряда ученых сегодня направлены на овладение именно этой перспективной отраслью электрохимии. Многие важные в промышленном отношении реакции изучаются в условиях сильных электрических полей.

Еще в 1875 г. Х. Кавендиш наблюдал за соединением азота и кислорода воздуха в искровом разряде. И если сегодня такой метод получения оксидов азота, а значит и азотной кислоты, все еще не утвердился, в этом виновата дороговизна электроэнергии. Сейчас исследователи много работают и в области синтеза аммиака, крекинга нефти для производства бензина, получения ряда углеводородов в условиях сильных электрических полей. Судя по всему в области электрохимии газа предстоит еще сделать немало открытий.

Наша беседа подходит к концу. Осталось только определить место электрохимии в очень важной области — и это

ОХРАНА ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Сейчас необычайно важен вопрос: хорошо ли научился человек сохранять природные богатства? Не наносят ли невосполнимый ущерб природе все новые и новые химические процессы, осваиваемые промышленностью? Ведь все должно делаться во имя человека, для его блага, поэтому и использовать природные богатства следует разумно и ответственно.

Электрохимия приходит на помощь в деле охраны окружающей среды. Мы уже говорили об опреснении морской воды. Методами электрохимии можно очистить воду и сделать ее пригодной и для технических нужд, и даже для питья. Словом, дел, в которых электрохимия может прийти нам на помощь, много.

При очистке сточных вод и отработанных газов на помощь придет электролиз. Для очистки воздуха могут применяться и методы газовой электрохимии. Производства, сопряженные с выделением пыли, давно уже используют электрофилтры. Они представляют собой металлический корпус (чаще всего трубу), который служит одновременно осадительным электродом. По оси трубы пропущен проводник (коронирующий электрод). Электроды связаны с источником постоянного высокого напряжения. Образуется коронный разряд*, и в близости от внутреннего электрода сила поля увеличивается. Здесь газ ионизируется. Ионы абсорбируются на пылинках и переносят их к осадительному электроду — стенкам трубы. Здесь частицы отдают свой заряд — пылинки прилипают к стенкам. Специальные устройства периодически постукивают по трубе, и пыль стряхивается и собирается в бункер.

Второй вид помощи, который оказывает электролиз в борьбе за охрану окружающей среды, связан с возможностью заменять производства с выделением вредных, загрязняющих окружающую среду веществ, электрохимическими производствами, где загрязнение намного меньше. Очевидно, например, что гидрометаллургические производства намного чище пирометаллургических, в результате работы которых выделяются и теплота, и пыль, и дым. Да и металлы, полученные гидрометаллургическим методом, более высокой чистоты. Особенно велики возможности электрохимии в создании безотходных технологий.

Не последнее место занимают и электрохимические методы для количественного определения вредных веществ в почве, воде, воздухе, даже в живых организмах. Это важный раздел аналитической химии. Одним из таких методов является электроанализ, при котором проводится обычный электролиз и взвешивается выделившееся за определенное время вещество. Таким методом является и полярография, где чаще всего

* Разряд, который получается в газовой смеси, попавшей в переменное электрическое поле. Такое поле порождается в электрофилтре. Вокруг центрального проводника сила поля огромна. Молекулы газа ионизируются. Около электрода наблюдается свечение.—
Примеч. авт.



Для очистки воздуха можно применять методы газовой электрохимии.

электролиз происходит на ртутный электрод и о свойствах данного вида ионов можно судить по потенциалу разложения, при котором начинается их разряжение. При потенциометрическом титровании наблюдают электродвижущую силу гальванического элемента, созданного при участии тех ионов раствора, которые следует определить.

ВМЕСТО ЗАКЛЮЧЕНИЯ

В этой небольшой книжке я рассказал вам, дорогие друзья, лишь малую часть того, что знаю сам об электроде и химических процессах, в которых он участвует. Книжка маленькая, а об электроде известно очень много. К тому же сколько еще неожиданных закономерностей предстоит установить — мы будем получать новые вещества, преобразовывать энергию, и, вероятно, будут сделаны такие удивительные открытия, о которых сейчас мы не можем и думать.

Важно искать и узнавать, задавать вопросы природе на том языке, на котором она привыкла отвечать нам. У вас ведь есть такое желание, правда?

ПОСЛЕСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Основная цель книги Д. Лазарова состоит в том, чтобы познакомить школьников с разнообразными физическими и химическими процессами, в которых принимают участие электроны, и показать их тесную взаимосвязь. Большое место в изложении занимают понятия электрохимии, поскольку электрохимические методы дают возможность «руководить» движением электронов и их перераспределением между молекулами. Электрохимия это не только раздел физической химии, позволяющий исследовать поведение молекул под действием электрического тока,— ее методы лежат в основе многочисленных промышленных процессов, дающих необходимые человеку продукты.

Чтобы лучше понять законы электрохимии, нужно много знать и о строении молекул, о том, как они связаны между собой в газе, жидкости, твердом теле, а также о том, как происходят окислительно-восстановительные реакции.

Конечно, в небольшой книжке невозможно подробно рассказать обо всем сразу. Поэтому, читателям, которые захотят глубже, детальнее познакомиться с обсуждаемыми здесь вопросами, мы рекомендуем еще несколько книг. Это, прежде всего, два обзора: Дж у а М. История химии: Пер. с итал.— М.: Мир, 1966 и Л ь о ц ц и М. История физики: Пер. с итал.— М.: Мир, 1970.

Об истории открытия электрона и его свойствах можно прочитать: С о д д и Ф. История атомной энергии: Пер. с англ.— М.: Атомиздат, 1979; Л а н д а у Л. Д., К и т а й г о р о д с к и й А. И. Физика для всех. Книга 2: Молекулы.— М.: Наука, 1984; К и т а й г о р о д с к и й А. И. Физика для всех. Книга 3: Электроны.— М.: Наука, 1984.

Для тех, кто заинтересуется квантовой механикой, написаны книги: К а р о й х а з и Ф. Истинное волшебство: Пер. с венгер.— М.: Атомиздат, 1980 и С а л е м Л. Чудесная молекула: Пер. с франц.— М.: Мир, 1983.

И всем без исключения будет интересна книга О. А. Спенглера «Слово о воде» (Л.: Гидрометеиздат, 1980).

Наконец, надеюсь, вам окажется полезным небольшой словарь основополагающих терминов, помещенный в конце книги.

СЛОВАРЬ ТЕРМИНОВ

Атомная орбиталь (АО) — описывает пространственное распределение электрона в атоме и является волновой функцией электрона в атоме.

В классической теории Резерфорда — Бора предполагалось, что электрон вращается вокруг ядра по орбите — траектории, аналогичной той, по которой Земля движется вокруг Солнца. Зная координаты Земли, всегда можно указать ее местоположение на орбите. Однако введение квантового принципа неопределенности показало, что классическое понятие траектории в атомных масштабах несостоятельно. Квантовая механика требует замены понятия точной траектории орбиты электрона на понятие пространственного распределения электрона — орбиталь. Атомная орбиталь $\psi(\vec{r})$ является функцией координат электрона (волновой функцией), и по определению М. Борна, представляет собой вероятность обнаружения электрона в бесконечно малом объеме dt , окружающем некоторую точку \vec{r} . Таким образом, зная вид АО, можно определить электронную плотность в любой точке атома (см. также стр. 13).

Ион (от греческого *ion* — идущий). Термин был предложен М. Фарадеем для обозначения частиц молекул электролитов, образующихся при электролизе: ионы, идущие к отрицательному электроду (катоде), называются катионами, к положительному электроду (аноду) — анионами.

Если атомы или группа атомов теряют один или несколько электронов, они заряжаются положительно, образуется катион, если к атому или группе атомов электроны могут присоединяться, ион заряжается отрицательно и образуется анион (см. также стр. 17—19).

Молекулярная орбиталь (МО) — описывает пространственное распределение электрона в молекуле и является волновой функцией электрона в молекуле.

В молекуле каждый электрон может быть обнаружен в окрестности любого ядра, поэтому считают, что он с различной вероятностью распределен вокруг всех ядер в молекуле. Так как квадрат волновой функции в любой точке пропорционален вероятности обнаружения в ней электрона, то молекулярная орбиталь представляет собой такую волновую функцию, распределенную по всем ядрам молекул, квадрат которой в любой точке пропорционален электронной плотности.

Распределение электронов на МО позволяет понять и объяснить природу химической связи. Например, при образовании молекулы

водорода из двух атомов наибольшая электронная плотность будет возникать именно там, где осуществляется взаимодействие между атомами, т. е. в пространстве между ядрами, которые будут сближаться друг с другом из-за взаимодействия с электронами (см. также стр. 20).

Связь химическая — взаимодействие атомов, обуславливающее группировку их в молекулы (ионы, кристаллы и т. п.) с определенной энергией и геометрической формой. Атомы группируются в молекулы в том случае, если при этом достигается состояние с меньшей энергией. Форма молекул также всегда определенная, поскольку она соответствует такому пространственному расположению атомов, которое позволяет системе достигнуть состояния с минимальной энергией. Силы, действующие между взаимодействующими атомами, имеют в основном электрическую природу. Образование химической связи сопровождается перестройкой внешних, наиболее удаленных от ядра, электронных оболочек связывающихся атомов.

В зависимости от типа перестройки электронных оболочек различают ионную связь (когда электроны переходят от одного атома к другому и химическая связь проявляется в электростатическом взаимодействии ионов разных знаков — см. также стр. 20), ковалентную связь (в этом случае электроны поставляются двумя атомами и обобществляются ими — стр. 22) и донорно-акцепторную (при этом два электрона в химическую связь поставляют один атом, после чего они обобществляются обоими атомами).

Сольватация — (от латинского *solvo* — растворяю). Взаимодействие молекул растворителя с ионами, молекулами или другими молекулярными частицами, находящимися в растворе. В ряде случаев это взаимодействие настолько сильное, что образуются соединения, сольваты, которые можно выделить из раствора.

Если растворителем является вода, то такое взаимодействие носит название гидратации (см. также стр. 47).

Электролиты — химические вещества, водные растворы которых проводят электрический ток (см. также стр. 53 и сл.).

Электрон (от греческого, *elektron* — янтарь). Элементарная частица, несущая минимальный отрицательный электрический заряд, равный $1,6 \cdot 10^{-19}$ Кл (см. также стр. 5—9).

ОГЛАВЛЕНИЕ

Об электро́не	5
О химических процессах	19
Об электронах и химических процессах	31
От препарированных лягушек до электродных потенциалов	36
Почему работает вольтов столб?	40
Электродный потенциал	42
Как энергия, выделяемая при химических реакциях, может превратиться в электрическую?	52
Сухой гальванический элемент	59
Аккумуляторы	61
Электрический ток протекает в растворах электролитов	64
Почему именно электролиты проводят электрический ток?	70
Концентрация или активность?	75
Электролиз	79
Электрометаллургия	86
Коррозия и гальванические покрытия	93
Электролиз воды	99
Электролиз поваренной соли	108
О катодном восстановлении и анодном окислении	111
Электроорганические синтезы	115
Электрохимия газа	118
Охрана окружающей среды	120
Вместо заключения	123
Послесловие редактора перевода	124
Словарь терминов	125

Научно-популярная библиотека школьника

Добри Лазаров Лазаров

ЭЛЕКТРОН И ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ

Научный редактор **Т. Т. Ермолаева**
Редактор издательства **Н. Р. Либерман**
Техн. ред. **Д. Д. Некрасова**
Корректор **Л. С. Лазоренко**
Рисунки **П. Гелева**
Обложка **Б. Н. Осенчакова**

ИБ № 2063

Сдано в набор 4.08.86. Подписано в печать 19.01.87.
Формат бумаги 84×108 1/32. Бумага тип. № 1. Литературная гарнитура.
Высокая печать. Усл. печ. л. 6,72. Усл. кр.-отт. 6,93. Уч.-изд. л. 7,0.
Тираж 150 000 экз. Цена 40 коп. Зак. 257. Изд. № 3032.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового
Красного знамени Ленинградского объединения «Техническая книга»
им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном
комитета СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли,
198052, г. Ленинград, Л-52, Измайловский проспект, 29.

Электрон и химические процессы

Уже ряд лет в Болгарии выпускается серия научно-популярных книг для учащихся. Книги этой серии удачно дополняют материал школьных учебников по физике, химии, математике.

В предлагаемой читателю книге Д. Лазарова рассказывается о химических реакциях и процессах, в которых активно участвуют электроны. Центральное место занимают изложение основных разделов электрохимии и описание электрохимических производств.

Книга легко написана, остроумно иллюстрирована. Она будет полезна и тем школьникам, которым уже известны законы химии, и тем, кто только знакомится с ними.