**Работы Фарадея. Электролиз**

Марио Льоцци

К электричеству, которое получается при трении, а также от химических и термоэлектрических батарей, прибавлялось еще электричество, возникающее при электромагнитной индукции. Поэтому Фарадей считал необходимым вмешаться во все еще продолжавшиеся, хотя уже и не такие жаркие, как в начале века, споры относительно того, обладает ли электричества единой природой независимо от способа, каким оно получено. Мы уже упоминали о том, что Фарадею удалось окончательно устранить все сомнения, доказав опытным путем идентичность всех видов электричества.

Доказав тождественность различных видов электричества, Фарадей счел необходимым установить общую единицу измерения. С этой целью, впервые применив баллистический гальванометр, он показал, что батарея из лейденских банок, заряженных определенным образом, и вольтов столб, работавший в течение определенного времени, одинаково воздействовали на стрелку гальванометра и вызывали одинаковые химические эффекты. На основе этого он вывел фундаментальный закон: «Химическая сила, подобно магнитной силе, прямо пропорциональна абсолютному количеству проходящего электричества».

В ходе этих исследований, проводившихся им в начале 1833 г., Фарадей открыл химическое разложение безводных веществ. Он заметил, что кусочек льда, помещенный в цепь батареи, прерывает ток, который, после того как лед растает, вновь восстанавливается. Чтобы удостовериться в том, что это явление не связано с особыми свойствами льда, Фарадей последовательно провел опыты с хлористым свинцом, хлористым серебром и хлористым калием, представляющими собой при обычной температуре твердые тела, не проводящие электричества. Он убедился, что все эти тела в расплавленном состоянии проводят ток и разлагаются им. Подвергнув анализу многие сложные вещества, Фарадей пришел к выводу, что проводимость этих веществ связана с химическим разложением, отвергнув тем самым мнение, разделявшееся всеми исследователями, будто наличие воды есть необходимое условие для электрохимического разложения, а значит, и для конструирования батареи. Фарадей подтвердил свой вывод, сделанный на основе этих опытов, построив батареи с жидкостями, не содержащими воду (хлорат калия, различные хлористые и йодистые соединения и т. п.).

Так Фарадей подошел к теории электрохимической диссоциации. По причинам, которые и сейчас излагаются в книгах по физике, он отказался от представления о том, будто силы электрического поля вызывают расщепление молекул, и выдвинул свою собственную теорию, очень похожую на теорию Гроттгуса, но гораздо более искусственную. Интересно в этом исследовании его определение тока. Представляет ли ток движение двух электрических флюидов в противоположных направлениях или движение в одном направлении единого флюида? Смело, опрокинув философские понятия науки своего времени, Фарадей отверг все представления о токе как о флюиде и определил электрический ток как «...ось сил, в которой силы, в точности равные по величине, направлены в противоположные стороны».

Таким образом, величайший физик-экспериментатор прошлого века лишает понятие электрического тока возможности его представления в виде механической модели, а объявляет его чисто математическим.

Химическое действие электрического тока в основном исследуется в седьмой серии работ Фарадея, появившейся в 1834 г. Этот раздел начинается с предложения установить новую терминологию для явлений электрохимического разложения. Посоветовавшись с известным историком науки Уильямом Уэвеллом (1794—1866), Фарадей предложил заменить термин «полюс», с которым связано представление о притяжении, термином электрод или, более конкретно, анод и катод. При выборе этих терминов он руководствовался не представлением о движении частей молекул, которого теория Фарадея не признавала, а направлением, которое должны иметь предполагаемые земные токи, если земной магнетизм действительно, как он думал, определяется ими. Далее соответственно вводятся термины анион и катион и более общий термин ион и, наконец, термины электролит для обозначения тела, которое подвергается химическому разложению, и электролиз для обозначения самого явления разложения.

Собрав цепь, состоящую из главной ветви и двух побочных, как это описывается в современных учебниках, и поместив в каждую ветвь вольтаметр, он устранил всякие сомнения относительно того, что количество разложенного электролита «...в точности пропорционально количеству прошедшего электричества, несмотря на изменения на тысячи ладов тех обстоятельств и условий, в которые электролит в данный момент поставлен», так что «продукты разложения могут быть собраны с такой точностью, что дают превосходное it-ценное средство для измерения количества электричества».

Такие измерительные приборы Фарадей назвал «вольтаэлектрометрами» (впоследствии этот термин сократился в «вольтаметр»). Он описывает пять, различных конструкций таких приборов и предлагает первую практическую единицу количества электричества: такое количество электричества, которое разлагает сотую часть кубического дюйма воды.

Проводя опыты с несколькими последовательно соединенными вольтаметрами, содержащими различные растворы, Фарадей заметил, что при одном и том же количестве электричества количество разложенного электролита зависит от природы электролита, и после многочисленных проверок; пришел к выводу, не всегда, однако, подтверждавшемуся на опыте, что, выражаясь современным языком, одно и то же количество электричества, освобождает количество простого вещества, пропорциональное его химическому эквиваленту.

Огромное значение этих исследований Фарадея было сразу же признана учеными того времени, свидетельством чего является блестящее развитие последующих исследований в этой области.

Что же касается теории электролитической проводимости, теории Гроттгуса, слегка измененной Фарадеем, как мы уже упоминали, а затем Вильгельмом Гитторфом (1824—1914), то она претерпела глубокое изменение в 1857 г. благодаря работам Клаузиуса, который вновь вернулся к вопросу, поднимавшемуся еще Фарадеем: силы электрического поля не могут быть причиной разделения ионов в молекуле, ибо в этом случае процесс электролиза начинался бы только тогда, когда электродвижущая сила, приложенная к электродам, превосходила бы некий предел. Между тем опыт показывает, что процесс происходит всегда, независимо от электродвижущей силы. Чтобы преодолеть эту трудность, Клаузиус, опираясь на кинетическую теорию (см. гл. 9), предположил, что ионы или какая-то их часть не связаны постоянно, а существуют в растворе уже в отделенном, свободном состоянии. Однако эта теория, хотя ею и пользовались Квинке и Кольрауш, была встречена с недоверием и не получала признания вплоть до 1887 г., когда Сванте Аррениус (1859—1927) привел многочисленные доказательства ее, основывавшиеся на явлениях осмотического давления и на теории разбавленных растворов Вант-Гоффа. Эти работы Аррениуса, продолженные затем Оствальдом и Нернстом, знаменуют собой то сближение физики с химией, которое начиная с конца прошлого века становится постепенно все более тесным.

ПОСТОЯННЫЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ

«Ваши открытия в области электрохимии представляют собой одну из самых больших революций в химии и открывают эру новых исследований» — писал Даниэль Фарадею в январе 1836 г., сообщая ему, что предметом своих университетских лекций выбрал электрохимические открытия Фарадея. В процессе подготовки своих лекций Даниэль заметил, что на медной пластинке элемента, остававшейся в цепи в течение некоторого времени, образовывались прилипшие к ней пузырьки водорода. Это наблюдение навело его на мысль, что, может быть, именно это отложение водорода на медной пластинке и служило причиной уменьшения активности батареи с течением времени. Проверить это можно было, помешав водороду отлагаться на меди, для чего его следовало вовлечь в химическую реакцию. Так после нескольких попыток был создан первый образец батареи с деполяризатором, описание которой можно найти в любом учебнике физики. Даниэль назвал его постоянным элементом.

После этого по аналогии с элементом Даниэля были построены сотни других различных постоянных элементов. Мы упомянем здесь, не приводя их описания, которое легко можно найти во многих учебниках, лишь элемент Грове (1839 г.), элемент Бунзена (1841 г.), элемент Лекланше (1867 г.), элемент Кларка (1878 г.), принятый за международный эталон электродвижущей силы, которому Рэлей в 1884 г. придал Н-образную форму; элемент Чапского (1861—1907), предложенный им в 1884 г. и вновь предложенный и реализованный Вестоном в 1893 г. и заменивший элемент Кларка в качестве эталона.

Составила Савельева Ф.