

Отношение  $(V/I)_{\Delta p=0}$  наз. электроосмотич. переносом и является одной из осн. характеристик разделительных мембран. В случае тонких ДЭС и мембран с произвольной геометрией пор этот параметр может быть рассчитан с учётом подобия распределений электр. полей и скоростей электроосмотич. течения:

$$\left(\frac{V}{I}\right)_{\Delta p=0} = \frac{\varepsilon E}{4\pi\eta\kappa}, \quad (5)$$

где  $\kappa$  — уд. электропроводность электролита.

**Электрофорез.** Движение макроскопич. частиц при электрофорезе в электролите имеет родственную электроосмосу природу: внеш. электр. поле увлекает ионы подвижной части ДЭС, что приводит к движению электролита относительно взвешенных в нём макрочастиц. В отсутствие внеш. сил можно считать, что движутся взвешенные частицы относительно покоящегося электролита. Если макроскопич. частица — диэлектрик, то в системах с тонкой диффузной частью ДЭС скорость электрофореза совпадает со скоростью электроосмотич. скольжения (с обратным знаком). Для проводящих частиц скорость электрофореза

$$v = \frac{\varepsilon E}{4\pi\eta} \zeta \frac{2\kappa'}{2\kappa + \kappa'}, \quad (6)$$

где  $\kappa'$  — уд. электропроводность частицы. Ур-ние (6) учитывает особенности искажения силовых линий вблизи частицы. С увеличением толщины диффузной части ДЭС скорость электрофореза начинает сложным образом зависеть от отношения дебаевского радиуса в электролите к диаметру частицы.

**Эффект Дорна** связан с конвективным переносом ионов диффузной части ДЭС при движении частицы в электролите. Конвективные потоки ионов поляризуют ДЭС, и частицы в целом приобретают дипольный момент, при этом силовые линии выходят за пределы ДЭС. При движении в электролите ансамбля частиц с дипольными моментами, имеющими одну ориентацию, порождаемые ими поля складываются, в системе возникает однородное электр. поле, направленное параллельно (или антипараллельно) скорости движения частиц. Группу движущихся с одинаковой скоростью частиц можно рассматривать как своеобразную мембрану, сквозь к-рую протекает электролит. Если частицы движутся между электродами, то на них появляется разность потенциалов.

Электрофорез и эффект Дорна могут быть описаны феноменологич. ур-ниями неравновесной термодинамики:

$$v = l_{11}F + l_{12}E, \\ 4\pi\kappa M = l_{21}F + l_{22}E, \quad (7)$$

где  $F$  — сила, действующая на частицу,  $M$  — её индуцированный дипольный момент. Кинетические коэф.  $l_{12}$ ,  $l_{21}$ , определяющие скорость электрофореза и дипольный момент в эффекте Дорна, удовлетворяют соотношению Онсагера:  $l_{12} = l_{21}$ .

**Применение.** Электроосмос используют для обезвоживания пористых тел (осушка стен, сыпучих материалов и т. п.), а также для пропитки материалов. Наиб. применённые электрофореза — нанесение покрытий на детали сложной конфигурации, катоды электролампы, полупроводниковые детали, нагреватели и т. п. Его используют также для фракционирования полимеров, минеральных дисперсных смесей, извлечения белков, нуклеиновых кислот, а также в медицине для введения в организм через кожу или слизистые оболочки лекарственных средств. Возникновение потенциала течения используют в датчиках давления для преобразования механич. энергии в электрическую.

Лит.: Наука о коллоидах, под ред. Г. Кройта, пер. с англ., т. 1, М., 1955; Духин С. С., Дерягин Б. В., Электрофорез, М., 1976; Ньюмен Дж., Электрохимические системы, пер. с англ., М., 1977.

В. И. Ролдузин.

**ЭЛЕКТРОЛИЗ** (от электро... и греч. lysis — разложение, растворение, распад) — совокупность электрохим. реакций

(т. е. хим. реакций с участием свободных электронов), протекающих на поверхностях электродов в гальванич. цепи при пропускании через неё электр. тока от внеш. источника и приводящих к хим. разложению растворителя или др. компонентов *электролита* (ионного проводника) и к образованию новых веществ. Если ток возникает в результате действия самой гальванич. цепи, то говорят о токообразующих реакциях.

Гальванич. цепь — электр. цепь из последовательно включённых электронных и ионных проводников. В простейшем случае может быть представлена схемой

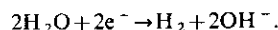


где  $M_1$  и  $M_2$  — электронные проводники (металлы), Э — электролит (напр., раствор к-ты, основания или соли, расплав соли и т. д.). Электрохим. реакция в гальванич. цепи сосредоточена на поверхности электродов, т. е. в местах контакта электронного и ионного проводников. В этих местах поток электронов в первом проводнике сменяется на поток ионов во втором. Электрохим. реакция служит стоком заряд. частиц, подходящих из объёма фазы к поверхности раздела, и источником частиц, отходящих от поверхности в глубь фазы. В результате обеспечивается непрерывность электр. тока («эстафетная» передача зарядов) и предотвращается накопление или исчезновение заряд. частиц в поверхностном слое. Электрохим. реакции подчиняются законам Фарадея (М. Faraday, 1833—1834), согласно к-рым кол-во превращаемых в реакции веществ строго пропорционально кол-ву прошедшего через гальванич. цепь электричества, а также пропорционально хим. эквивалентам (отношениям молярной массы к кол-ву электронов, участвующих в реакции одной молекулы) каждого вещества.

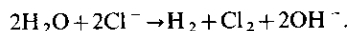
Характер электрохим. реакций зависит от хим. природы контактирующих проводников и от направления тока. На аноде (металлич. электроде, из к-рого ток переходит в ионопроводящий проводник — электролит) протекают реакции окисления с выделением свободных электронов, на катоде (обратное направление тока) — реакции восстановления с потреблением электронов из металла. При Э. анод — положительный электрод гальванич. цепи, катод — отрицательный. Примером анодной реакции является электролитич. выделение хлора из хлоридных растворов или расплавов на металлич. электроде



в результате реакции на поверхности раздела прекращается поток ионов  $\text{Cl}^-$  в электролите и возникает поток электронов в металле. Примером катодной реакции является электролитич. выделение водорода из водных растворов электролитов



В замкнутой цепи катодная и анодная реакции сопряжены и протекают с одинаковой скоростью, т. е. выделяющиеся в единицу времени на аноде кол-во электронов равно кол-ву электронов, вступающих за это время в реакцию на катоде. В ур-нии общей хим. реакции, протекающей в цепи в целом, электроны в явном виде уже не фигурируют. Для упомянутого примера реакций на аноде и катоде общая реакция имеет вид



Э. используют для производства ряда веществ путём электрохим. превращений компонентов электролита — растворителя, растворённых или расплавленных солей, специально добавляемых веществ и т. д. Э. концентрированных растворов  $\text{KCl}$  с вышеприведёнными реакциями («хлорный Э.») лежит в основе промышленного производства хлора (мировой объём ок. 30 млн. т в год) и щёлочей (ок. 35 млн. т в год). Широко распространён Э. растворов или расплавов солей разных металлов с катодным восстановлением ионов металлов с целью производства этих металлов (электрометаллургия) или их осаждения в виде