

тонкого защитного или декоративного слоя на основу из др. металла (электроосаждение, гальваностегия). Производство алюминия (ок. 15 млн. т в год) основано на Э. эвтектич. смеси кремнезёма и расплавленного криолита при темп-ре 950 °С. Э. применяют также для производства или рафинирования большинства др. цветных металлов. С помощью Э. на аноде получают сильные окислители — фтор, перхлораты, персульфаты, перманганаты и др. Э. используют также для синтеза нек-рых органич. веществ, напр. себадиновой кислоты (на аноде, из метанольного раствора моноэфира адипиновой кислоты), адипонитрила (на катоде, из раствора акрилнитрила) и др.

Реакции Э. проводят в спец. электролизёрах (электролитич. ячейках, гальванич. ваннах), основными составными частями к-рых являются блоки положительных и отрицательных электродов, электролит, межэлектродные сепараторы (для разделения продуктов реакций на аноде и катоде), корпус (бак) и системы регулирования.

Осн. параметры реакций Э.: плотность тока на аноде и катоде (отношение общей силы тока к площади поверхности соответствующего электрода), напряжение на выводах (клеммах) электролизёра. В зависимости от характера электрохим. реакций и природы целевого продукта применяют плотности тока от 10 до 10⁴ А/м². Напряжение на выводах отд. электролизёра составляет 2—5 В. Часто соединяют электролизёры последовательно в секции (группы) с общим напряжением 200—400 В. Наиб. мощные промышленные электролизёры рассчитаны на токи порядка 100 кА.

В. С. Багоцкий.

ЭЛЕКТРОЛИТЫ — жидкие и твёрдые вещества, обладающие ионной проводимостью, т.е. проводники, в к-рых электрич. ток обусловлен движением ионов (проводники 2-го рода). Электрич. ток в Э. сопровождается хим. реакциями на электродах (см. *Электролиз*). В нек-рых случаях наблюдается смешанная электропроводность — электронно-ионная (напр., в растворах щелочных металлов в жидком NH₃); высокой проводимостью обладают Э. с протонной проводимостью.

К жидким Э. относятся расплавы солей (ионные жидкости), водные и неводные растворы солей, оснований и кислот, к-рые, в свою очередь, часто называют Э. К твёрдым Э. относятся ионные кристаллы с дефектами кристаллич. структуры с низкой ионной проводимостью (до 10⁻¹⁰ Ом·см⁻¹). К ним относятся также кристаллич. вещества, в к-рых подструктура отдельных ионов (в отличие от подструктуры остальных ионов) разупорядочена и электропроводность к-рых высока (см. *Ионные суперпроводники*). К твёрдым Э. относится и особый класс высокомолекулярных соединений — полиэлектролиты. В твёрдых Э. проводимость иногда может быть обусловлена движением ионов только одного знака (униполярная проводимость); к таким Э. относятся, напр., AgCl — в проводимости участвуют только ионы Ag⁺, BaCl₂ — только ионы Cl⁻.

Наиболее широко применяются и хорошо изучены водные растворы Э. Они входят в состав живых организмов и участвуют во всех жизненно важных процессах. Свойства растворов Э. определяются степенью электролитич. диссоциации α, к-рая возрастает с ростом диэлектрич. проницаемости растворителя ε. Поэтому для получения растворов Э. обычно используют полярные жидкости с высокой ε (вода, спирт и др.). По степени диссоциации условно различают растворы сильных (α ≈ 1) и слабых (α << 1) Э. Один и тот же Э. в разных растворителях может образовывать растворы с разной α.

В полярных растворителях в растворах Э. создаются т.н. сольватные структуры — более или менее устойчивые комплексы иона с ближайшими молекулами растворителя, обусловленные *межатомными взаимодействиями* и *межмолекулярными взаимодействиями*. Между сольватоккомплексом и остальным раствором происходит непрерывный обмен молекулами, частота к-рого определяется характером и прочностью связей (энергией сольватации) в комплексе.

Электролитич. диссоциация приводит к увеличению общего числа частиц в растворе, поэтому свойства разбавленных растворов Э. отличаются от свойств обычных разбавленных *растворов*. Так, происходит увеличение осмотич. давления раствора и отклонение от ур-ния Вант-Гоффа (см. *Осмос*), понижение давления пара растворителя над раствором и его отклонение от *Рауля закона*, возрастание темп-ры кипения и снижение темп-ры замерзания раствора Э.

Весьма разбавленные растворы слабых Э. по свойствам близки к идеальным растворам и описываются классич. теорией электролитич. диссоциации. Свойства разбавленных растворов сильных Э. вследствие межионных взаимодействий отличны от свойств идеальных растворов и описываются теорией Дебая — Хюккеля. В рамках этой теории удовлетворительно объясняется концентрац. зависимость коэффициентов активности ионов, осмотич. коэффициентов, электропроводности, диффузии, вязкости и др. При повышении концентрации сильных Э. необходимо учитывать размеры ионов и влияние сольватации на межионные взаимодействия.

При росте концентрации — в т.н. переходной области — структура раствора меняется, т.к. мн. молекулы растворителя связаны с ионами Э. в сольватоккомплексы. В области концентрированных растворов их структура приближается к структуре соответствующих ионных расплавов или даже кристаллов, что экспериментально подтверждено спектроскопическими и нейтроннографическими исследованиями.

К ионным проводникам, к-рыми являются Э., применим *Ома закон* (для растворов Э. — за исключением областей сильных электрич. полей и высоких частот). Удельная электропроводность у Э. значительно ниже, чем у электронных проводников (обычно от 1 до 10⁻¹⁰ Ом·см⁻¹).

В растворах Э. для характеристики проводимости пользуются также параметром молярной электропроводности

$$\Lambda = \sigma / c,$$

где σ — уд. электропроводность раствора, c — мол. концентрация раствора. В разбавленных растворах сильных Э. σ пропорциональна c, т.е. Λ практически постоянна. В более концентрированных растворах сильных Э. Λ падает из-за роста межионных взаимодействий; зависимость Λ от концентрации описывается ур-нием Онсагера:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (B_1 \Lambda + B_2) \sqrt{c},$$

где B₁ и B₂ — ф-ции темп-ры вязкости и диэлектрич. проницаемости растворителя. В растворах слабых электролитов Λ падает с ростом c уже в разбавленных растворах из-за уменьшения степени диссоциации Э.

В электрич. полях большой напряжённости (св. 10⁴—10⁵ В/см) и в полях высокой частоты Λ резко возрастает, т.к. в этих случаях межионные и межмолекулярные взаимодействия значительно уменьшаются вследствие увеличения скорости ионов (см. также *Химическая термодинамика*).

Лит.: Багоцкий В. С., Основы электрохимии, М., 1988; Дамаскин Б. Б., Петрий О. А., Электрохимия, М., 1987; Укше Е. А., Букун Н. Г., Твёрдые электролиты, М., 1977; Мищенко К. П., Полторацкий Г. М., Термодинамика и строение водных и неводных растворов электролитов, Л., 1976; Делимарский Ю. К., Марков Б. Ф., Электрохимия расплавленных солей, М., 1960.

В. С. Багоцкий.

ЭЛЕКТРОЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ — люминесценция, возбуждаемая электрич. полем. Наблюдается в газах и твёрдых телах. При Э. атомы (молекулы) вещества переходят в возбуждённое состояние в результате возникновения в нём к.-л. формы электрич. разряда. Из разл. типов Э. тел наиб. важны инжекционная и предпробойная. Инжекционная Э. характерна для p—n-перехода в нек-рых полупроводниках, напр. в SiC или GaP, в пост. электрич. поле, включённом в пропускном направлении. В n-область инжектируются избыточные дырки, а в p-область — элек-