

Fizyka II

Jony i Elektrony

prof. M. GROTOWSKI



WARSZAWA.

AKŁADEM „KOMISJI WYDAWNICZEJ„ TOW. BRAT. POM. STUD. POL. WARSZ.

Drukarnia i Litografia „SATURN“ Marszałkowska 91.

1921.





ELEKTROLITY

§ 1. Uwagi ogólne. W rozpatrywanych przez nas dotychczas przewodnikach, nie zachodziły żadne zmiany chemiczne przy przechodzeniu prądu. Przewodnik co najwyżej mógł ulec pod wpływem prądu siłnemu ogrzaniu nawet stopieniu, do końca jednak zachowywał te same właściwości chemiczne, jakie miał poprzednio. Wszystkie, w ten sposób zachowujące się przewodniki, któreśmy nazwali przewodnikami pierwszej klasy, są ciałami stałymi. Inaczej jednak sprawa się przedstawia, gdy będziemy badali przechodzenie prądu przez ciecze. I tutaj, jak w wypadku ciał stałych, będziemy mogli wyróżnić grupę ciał nieprzewodzących i grupę przewodników. Do pierwszej należą naogół wszystkie ciecze czyste /np. woda chemicznie czysta/ do drugiej bardzo znaczna liczba roztworów. Może się przytem zdarzyć, że nieprzewodnik /np. kwas octowy/ daje roztwór przewodzący. Otóż przy przechodzeniu prądu przez ciecze przewodzące / z powodów, które później staną się jasne, nazwane elektrolitami - od greckiego słowa *λύω* - rozwiązuje/ zachodzi zmiana stanu chemicznego ciał, a mianowicie w najogólniejszym wypadku na elektrodach, zanurzonych w cieczy

i doprowadzających prąd elektryczny do cieczy, wydzielają się ciała, znajdujące się w związku chemicznym w roztworze. O ile ciała te wydzielone nie wchodzi następnie w reakcję z innymi składnikami roztworu /t.zn. reakcje wtóru/ bieg zjawiska można w najprostszym wypadku opisać w sposób następujący: na katodzie t.zn. na tej elektrodzie, przez którą prąd wychodzi, osadza się metal soli roztworu lub wodor /np. w wypadku H_2SO_4 rozcieńczonego kwasu siarkowego/, na anodzie t.zn. tej elektrodzie, przez którą prąd wchodzi, rodnik, który zazwyczaj podlega reakcji wtórnej, także na anodzie otrzymujemy produkt tej reakcji.

Prawa, dotyczące tego rozkładu, jak towarzyszy przejściu prądu przez elektrolit /prawa elektrolizy/ sformułował pierwszy Faraday, opierając się na doświadczeniach z prostymi stosunkowo wypadkami elektrolizy. Następne badania udowodniły, że i w wypadkach bardziej złożonych, zaciemnionych przez zjawiska reakcji wtórnych, prawa Faradaya zachowują całkowicie swą moc.

§ 2. Prawa Faradaya. Prawa te są następujące:

1-e prawo. Masy, wydzielane na elektrodach są proporcjonalne do ilości elektryczności, która przeszła przez elektrolit.

2-e prawo. Przejściu tej samej ilości elektryczności przez różne elektrolity towarzyszy zawsze wywiązanie na elektrodach mas, równoważnych chemicznie.

Załóżmy np., że włączyliśmy w jeden i ten sam obwód roztwór azotanu srebra i roztwór siarczanu miedzi. Na katodach wydzielili się odpowiednio srebro i miedź. Przypuśćmy, że tak dobraliśmy natężenie prądu i czas jego trwania iż srebra wydzielilo się 107,88 gr t. zn. jeden gramatom /odnosząc ciężary atomowe do ciężaru atomowego tlenu = 16/, okaże się wtedy, że miedzi która w Cu_2SO_4 jest dwuwartościowa, wydzielili się ilość 31,73 gr. $= \frac{63,57}{2}$ / będąca równoważnikiem chemicznym podanej wyżej masy jednowartościowego srebra. Gdyby miedź w roztworze tworzyła związek t. zw. "miedziawy" w którym jest ona jednowartościową, wtedy wydzieliliby się na katodzie 63,57 gr. miedzi. Ta sama ilość elektryczności, przechodząc przez rozcieńczony kwas siarkowy, spowodowałaby wydzielenie na katodzie 1,008 gr. wodoru i na anodzie 8 gr. tlenu. Wszystkie te masy są sobie chemicznie równoważne, noszą też nazwę równoważników chemicznych.

Łącząc obydwa prawa Faradaya w jeden wzór, możemy napisać, że

$$m = k \cdot i \cdot t,$$

gdzie m oznacza masę danego produktu rozkładu, i - natężenie prądu, t - czas przepływu prądu, k - wielkość charakterystyczną dla danego ciała, równą, jak łatwo się o tem można przekonać, tej masie, którą osadzi na elektrodzie jednostka prądu w ciągu jednostki czasu. Z poprzedniego wynika, że dla różnych ciał wielkości k są do siebie w stosunku takim, jak równoważniki chemiczne.

Znając dla danego ciała charakterystyczną wielkość k /nazywaną elektrochemicznym równoważnikiem/, mierząc czas przepływu prądu t można ze znalezionej doświadczelnie wartości m /przez ważenie gdy produkt rozkładu jest ciałem stałym, przez mierzenie objętości gdy jest ciałem gazowem/ obliczyć natężenie prądu i . Najdokładniej można pomiar taki wykonać przy użyciu t. zw. woltametu srebrowego. Roztwór srebra dlatego się najbardziej nadaje do dokładnych pomiarów, że 1/ srebro w przeciwieństwie do innych metali /miedź, żelazo, nikiel, cyna, rtęć/ występuje zawsze, jako pierwiastek jednowartościowy, 2/ równoważnik elektrochemiczny srebra jest bardzo wysoki, błąd więc popełniony przy ważeniu, jako odnoszący się do większej masy /w tych samych warunkach/, jest % mniejszy niż przy użyciu innych ciał, 3/ srebro wydzielone nie podlega naogół żadnym

reakcjom wtórnym, 4/ przylega ono ściśle do elektrody i może być z łatwością obmyte i wysuszone.

Woltametr srebrowy składa się z katody, którą jest kubek platynowy, napełniony wodnym roztworem azotanu srebrowego $AgNO_3 + aq$, za anodę służy pałeczka srebrna, zanurzona w roztworze. Woltametr taki jest przyrządem, służącym do wyznaczenia prądu o natężeniu 1 ampera, według umiędzowanego określenia. A mianowicie, prądem 1 ampera nazywamy prąd taki, który w ciągu jednej sekundy wydzieli 0,001118 gr. srebra.

Na tej podstawie możemy łatwo znaleźć tę ilość elektryczności, której przejściu towarzyszy wydzielenie 1 równoważnika chemicznego srebra t.j. 107,88 gr. A mianowicie równa jest ona

$$\frac{107,88}{0,001118} = 96490 \text{ kal.}$$

/spotykana czasem w podręcznikach fizyki wielkość 96600 kal. odpowiada przyjęciu liczby 108 na ciężar atomowy srebra/.

Oczywiście taka sama ilość elektryczności musi przepłynąć przy wydzieleniu się 1,008 gr. wodoru, 63,57 gr. miedzi ze związków takich, jak Cu_2Cl_2 lub 31,78 gr. ze związku $CuSO_4$ i t.d. Wielkość tę naboju elektrycznego, odpowiadającą jednemu równoważnikowi chemicznemu danego ciała, oznaczamy zazwyczaj literą F i nazywa-

my stałą Faradaya.

Stąd jednak wynikają dalsze wnioski. Równoważnik gramowy pierwiastka jednowartościowego jest równy jednemu gramatomowi tego pierwiastka, równoważnik gramowy pierwiastka dwuwartościowego 1/2 gramatomu danego pierwiastka i t.d. Otóż gramatomy wszystkich możliwych pierwiastków zawierają jedną i tę samą liczbę atomów

N ; wynika więc, że przy przejściu przez roztwór 96490 kul. wydzieliła się N atomów pierwiastka jednowartościowego, $\frac{N}{2}$ - dwuwartościowego, $\frac{N}{3}$ - trójwartościowego i t.d. Innymi słowy wydzielenie jednego atomu pierwiastka jednowartościowego towarzyszy przejściu

ilości $\frac{96490}{N}$ kul., dwuwartościowego - ilość kulombów dwa razy większa i t.d. Ten najmniejszy nabój, z jakim mamy do czynienia w wypadku pierwiastka jednowartościowego, może być łatwo obliczony, gdyż wielkość N znamy /patrz dynamiczna teoria gazów/.

Równa jest ona w przybliżeniu $6,10^{23}$. Mamy więc na ilość elektryczności, która przechodzi przez roztwór przy wydzieleniu się jednego atomu pierwiastka jednowartościowego

$$\frac{96490 \cdot 3 \cdot 10^9}{6 \cdot 10^{23}} = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ j. els. naboju} \dots (1)$$

Z tą bardzo ważną wielkością spotkamy się jeszcze niejednokrotnie.

§ 3. Teoria dysocjacji elektrolitycznej. Najpro-

stszem objaśnieniem zjawisk elektrolizy byłoby założenie, że prąd elektryczny rozkłada cząstkę elektrolitu na części składowe /dwie w najprostszym wypadku/ naelektryzowane nabojami, równemi co do wartości bezwzględnej, przeciwnemi co do znaku /cząstka bowiem jest elektrycznie obojętna/. Część naelektryzowana dodatnio poruszałaby się z prądem ku katodzie, naelektryzowana ujemnie - ku anodzie. Hipoteza taka była postawiona przez Grothusa; Faraday nazwał części na jakie rozpada się cząsteczka jonami /od greckiego słowa *ἰών* - co w wolnym przekładzie oznacza włóczęga/, jon dodatni nazwał katjonem, jon ujemny anjonem.

Z hipotezy Grothusa wypływają bezpośrednio dwa wnioski: 1/ że praca, potrzebna do rozszczepienia cząsteczki elektrolitu jest wykonana jeszcze energją elektryczną prądu, 2/ że napięcie przyłożone do elektrod, zanurzonych w elektrolicie, musi być nieco większe od pewnej wielkości, będącej miarą powinowactwa chemicznego składowych części danej soli, dopiero po przecięciu tego powinowactwa może rozpocząć się elektroliza. Otóż obydwu tym wnioskom przeczy doświadczenie.

Z pomiarów nad oporem elektrolitów /o którym niżej będzie mowa/ wynika, że elektrolity podlegają prawu Ohma, tak jak przewodniki stałe. Innemi słowy, że

dla danego elektrolitu, dla danego naczynia odległości i kształtu elektrod, stosunek różnicy potencjałów na elektrodach do natężenia prądu jest wielkością stałą, niezależną od wielkości natężenia. Gdyby zaś energja prądu zużywała się na rozszczepieniu cząstek, to w miarę wzrastania natężenia prądu, a więc zwiększania się ilości wydzielanych produktem rozkładu /w myśl I-ego prawa Faradaya/ a co zatem idzie pracy na wytwarzanie jonów, opór elektryczny musiałby się stale zwiększać i stosunek $\frac{V_1 - V_2}{I}$ nie byłby stałym. Po drugie, doświadczenia wykonane z elektrolitami, w których elektrody zrobione są z tego samego metalu, jaki wchodzi w skład soli roztworu /np. miedziane w roztworze wodnym $CuSO_4$ /, dowiodły, że elektroliza zachodzi nawet wtedy, gdy napięcie na elektrodach posiada znikomą małą wartość.

/Gdy elektrody nie odpowiadają wyżej wymienionemu warunkowi, wtedy elektroliza trwa naogół przez czas bardzo krótki dopóki nie pojawią się pierwsze produkty rozkładu, bardzo słaby prąd jednak przepływa zawsze, będziemy o tem mówili później/.

Hipoteza Grothusa musiała być wobec tego odpowiednio zmieniona. Pozostało z niej tylko twierdzenie faktu, że w elektrolitach występują cząstki materjalne,

naelektryzowane dodatnio i ujemnie; sposób jednak ich pojawiania się w elektrolizie został nieco inaczej wyjaśniony. Nową tę teorię, znaną pod nazwą teorii dysocjacji elektrolitycznej, sformułował Arrhenius, opierając się w pewnej mierze na częściowym jej ujęciu przez Clausiusa i Helmholtza.

Arrhenius zakłada, że w każdym elektrolicie pewna ilość cząstek /w granicznym wypadku wszystkie/ jest zdysocjowana t.j. rozpadła się na dwa jony, w dalszym ciągu poprzestaniemy na rozpatrzeniu przypadku dwu jonów. Gdy elektrolit znajdzie się w polu elektrycznym /wytworzonym przez elektrody o różnych potencjałach/, wtedy katjony poruszać się będą w kierunku pola, anjony w kierunku przeciwnym. W ten sposób przez każdy dowolny przekrój elektrolitu między elektrodami przechodzić będzie co sekunda pewna ilość katjonów w jedną stronę i pewna ilość anjonów w stronę przeciwną. Ponieważ przejście elektryczności ujemnej jest pod względem fizycznym równoważne przejściu elektryczności dodatniej w stronę przeciwną, miarą natężenia prądu będzie suma obydwu tych ilości elektryczności, jakie ze sobą przemieszają katjony i anjony. Każdy z jonów będzie miał ładunek równy lub wielokrotny wielkości, podanej we wzorze (1), zależnie

od swej wartościowości.

Teoria dysocjacji wymaga dodatkowego założenia, że jon posiada własności chemiczne inne, niż obojętna elektrycznie cząsteczka lub atom, inaczej trudno byłoby sobie wystawić istnienie np. swobodnego jonu Na w roztworze wodnym soli kuchennej.

Założenie istnienia takiej dysocjacji pozwoliło objaśnić cały szereg zjawisk, w których mamy do czynienia z niewyjaśnioną inaczej różnicą zachowania się elektrolitów i roztworów nieprzewodzących /np. roztworu cukru/. Z obszernej tej dziedziny, należącej do chemii fizycznej, rozpatrzmy jedno tylko zjawisko, o którym mowa była w nauce o ciepła. Mówiąc o zamrażaniu roztworów, stwierdziliśmy, że obniżenie punktu zamrażania jest zależne od stężenia cząsteczkowego; dla różnych ciał rozpuszczonych otrzymujemy to samo obniżenie dla tego samego stężenia cząsteczkowego, a więc dla tej samej ilości cząsteczek w 1 cm^3 roztworu. O-tóż elektrolity prawu temu naogół nie podlegają; dla nich zjawisko przebiega tak, jak gdyby większa ilość cząsteczek była w roztworze, niż to wynika z rachunku. Teoria Arrheniusa objaśnia to pozorne odstępstwo; wystarczy założyć, że część cząstek jest zdysocjowana co wywołuje pozorne zwiększenie się ilości cząstek w

roztworze. Obliczając stąd stopień dysocjacji /stosunek ilości cząstek zdysocjowanych do ogólnej ilości cząstek w roztworze/ otrzymuje się dane identyczne z temi, jakie można znaleźć, badając dany elektrolit metodami elektrycznymi /patrz niżej/.

W dziedzinie, obecnie przez nas rozpatrywanej, teoria dysocjacji w należytem świetle ukazała prace Hittorfa i Kohlrauscha, wykonane jeszcze przed jej ostatecznym sformułowaniem, do których omawiania obecnie przystępujemy.

§ 4. Prędkość jonów. Liczby Hittorfa. Jeszcze w 1838 r. Gmelin i 1845 r. Pouillet zauważył, że zabarwienie roztworów takich np. jak $CuSO_4 + aq$ nie zmienia się podczas elektrolizy jednakowo przy obydwóch elektrodach. Zazwyczaj ciecz przy jednej elektrodzie staje się bledszą, niż przy drugiej. Zjawisko to zbadał gruntownie Hittorf /1853 r./ . Prace jego pozwalają ustalić stosunek prędkości, z jaką pod działaniem danego pola elektrycznego poruszają się jony w elektrolicie.

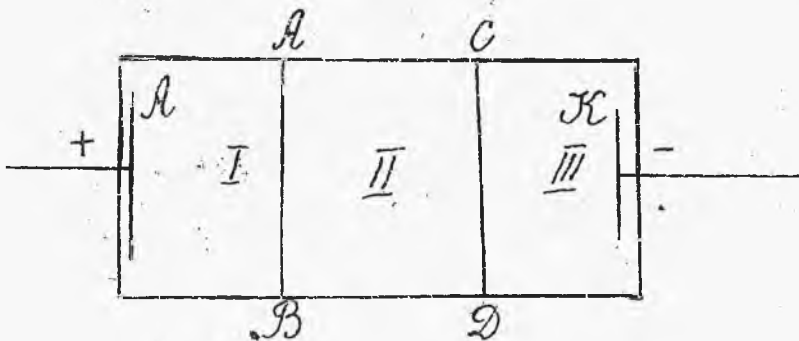
Z prawa Ohma wynika, że prędkość jonu jest proporcjonalna do natężenia pola, jon więc porusza się tak, jak małe ciało w środowisku lepkiem. Załóżmy, że natężenie pola równe jest E , wtedy prędkości katjona

i anjona będą odpowiednio równe

$$U = uE \quad V = vE$$

gdzie współczynniki u i v noszą nazwę ruchliwości bezwzględnych. Są one, oczywiście, równe liczbowo prędkościom, z jaką by się poruszały jony w polu o natężeniu równym 1 /w układzie praktycznym 1 volt/cm

Wyobraźmy sobie, że naczynie, w którym znajduje się elektrolit, podzieliliśmy na 3 komory. /W doświadczeniach Hittorfa komory takie były oddzielone jedna od drugiej pęcherzem zwierzęcym/. Załóżmy dalej, że



przez elektrolit przeszedł 1 F elektryczności.

Z roztworu ubędzie je-

den równoważnik gramowy ciała rozpuszczonego, a więc również po jednym równoważniku gramowym każdego z jonów. Niech w cm^3 roztworu będzie N jonów każdego rodzaju. Wtedy do komory II przez przekrój AB powierzchni $S \text{ cm}^2$ wejdzie

$$n_K = N \cdot u \cdot S \cdot E \cdot t$$

w równow. gram. katjonu

tych katjonów z komory tej wyjdzie, wobec czego ilość katjonów w komorce tej naogół się nie zmieni.

Anjonów wejdzie przez przekrój CD i wyjdzie przez AB

$$n_a = N \cdot v \cdot s \cdot t \dots \text{ w rów. gr. } (2a)$$

Także koncentracja roztworu w komorze II pozostanie bez zmiany.

Z komory III - katodowej wyszła ta ilość anjonów która przeszła do komory II, a więc równa n_a , tyleż katjonów się oswobodziło i osadziło na elektrodzie; tutaj więc koncentracja roztworu zmniejszyła się o n_a rów. gr. Na katodzie zaś oprócz tego osadziło się n_k katjonów, które przeszły z komory II-jej. Razem więc osadziło się

$$n_a + n_k = 1 \text{ rów. gr. } (3)$$

w myśl założenia.

Ze wzorów /2/ i /2a/ mamy

$$\frac{n_k}{n_a} = \frac{u}{v}$$

z /3/ zaś $n_k = 1 - n_a$ lub odraucając znaczek przy n_a

$$n_k = 1 - n$$

ostatecznie więc otrzymujemy

$$\frac{1-n}{n} = \frac{u}{v}$$

/3a/

n równe jest jednak zmniejszeniu koncentracji przy katodzie, $1-n$ - przy anodzie; obidwie te wielkości możemy zmierzyć doświadczalnie. Dadzą nam

one stosunek ruchliwości bezwzględnych, a co zatem idzie prędkości jonów. Wielkości $n_a = n$ i $n_k = 1 - n$ noszą nazwę liczb Hittorfa lub ruchliwości względnych.

Jasną jest rzeczą, że gdy przez elektrolit przejdzie nie $1F$ elektryczności, lecz dowolna jej ilość stosunek zmiany stężeń przy katodzie i anodzie będzie równy stosunkowi liczb Hittorfa. Będziemy mieli

$$\frac{1-n}{n} = \frac{j_a}{j_k} \quad \text{lub} \quad n = \frac{j_k}{j_a + j_k}$$

i $n_k = 1 - n = \frac{j_a}{j_a + j_k}$

Ze wzorów tych można znaleźć każdą oddzielnie liczbę Hittorfa. Wystarczy znaleźć zmniejszenie koncentracji jednego jona przy katodzie lub anodzie oraz masę osadzonego jonu /to dwie wielkości są oczywiście miarą odpowiednich zmian koncentracji roztworu/. Tak np. w doświadczeniu z $CuSO_4$ Hittorf znalazł, że na katodzie osadziło się 0,2955 gr. miedzi, komora zaś katodowa straciła 0,2112 gr. miedzi. Zmniejszenie więc ogólne koncentracji $j_a + j_k$ wyniosło tyle równoważników gramowych, ile ubyło równoważników gramowych miedzi, a więc $\frac{0,2955}{31,78}$ równ. gram., zmniejszenie koło katody analogicznie $\frac{0,2112}{31,78}$ równ. gram. stąd

$$n = \frac{0,2112}{0,2955} = 0,715 \quad \text{/ruchliwość wzgl. jona } SO_4/$$

i $t-n = 0,285$ /ruchliwość względna kationu u_1 .

Stąd stosunek prędkości anionu i kationu w danym wypadku wynosi

$$\frac{v}{u} = \frac{0,715}{0,285} = 2,5$$

Stosunek prędkości, w ten sposób, wyznaczony nie jest jednak bynajmniej wielkością stałą, charakterystyczną dla danych jonów, lecz zależy od stężenia roztworu. Jedynie w roztworach bardzo rozcieńczonych wielkości te u i v nabierają cech, charakterystycznych dla danego jonu i niezależnych od rodzaju drugiego jonu. Te jednak własności zostały stwierdzone dopiero na podstawie badań przewodnictwa elektrolitów.

§ 5. Przewodnictwo elektrolitów. Jak było wyżej powiedziane, elektrolity podlegają prątom stałym, stąd wynika, że możemy mówić o oporze lub przewodnictwie elektrolitu tak, jak to czyniliśmy przy ciałach stałych. Przy pomiarach tych wielkości posługujemy się naogół tą samą metodą, główną różnicę stanowi wprowadzone przez Kohlrauscha, użycie prądów zmiennych przy pomiarach z mostkiem Wheatstone'a /dla uniknięcia trwałości wywołania się danego jonu na elektrodach/. Za miarę oporu właściwego weźmiemy więc, tak, jak poprzednio, opór sześciokąta o bokach długości 1 cm. Wtedy,

biorąc elektrody o powierzchni S cm² umieszczone szczerlnie w odległości l jedna od drugiej w naczyniu cylindrycznem będziemy mieli na opór danego skupa cieczy wyrażenie.

$$z = \rho \cdot \frac{l}{S}$$

na przewodnictwo zaś

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{l} = \sigma_1 \cdot \frac{S}{l}$$

gdzie $\frac{1}{\rho}$ nazywamy przewodnictwem właściwem σ_1 i wyrażamy je w "odwrotnych omach na cm." lub w "mo na cm."

/W dawniejszych tablicach przewodnictwo właściwe elektrolitów jest podawane względem przewodnictwa właściwego rtęci, wziętego za jednostkę. Z określenia oma wynika, że opór 1 cm³ rtęci wynosi $\frac{1}{10630}$ oma, /przewodnictwo więc 10630 "mo/cm"/ stąd jednostka rtęciowa σ_2 jest 10630 razy większa od używanej obecnie więc

$$\sigma_1 = 10630 \sigma_2$$

Z chwilą, gdy wyznaczymy przewodnictwo właściwe /lub opór/ jednego jakiegokolwiek elektrolitu przy pomocy naczynia wyżej opisanego, możemy brać do dalszych pomiarów naczynie i elektrody dowolnych kształtów. Nalewając do niego zbadanego przez nas elektrolitu, wyznaczamy zwykłym sposobem przewodnictwo. Znajdujemy, że

$$\sigma = c \cdot \sigma_1$$

gdzie c jest wielkością zależną jedynie od kształtu i odległości elektrod, jak również od kształtu naczynia niezależną zaś od rodzaju elektrolitu; jest to t.zw. przewodnictwo naczynia. Napełniając naczynie cieczą badaną i mierząc znów przewodnictwo, znajdziemy

$$\sigma' = c \cdot \sigma_1'$$

Z porównania tych wzorów otrzymamy

$$\sigma_1' = \frac{\sigma_1 \cdot \sigma'}{\sigma} = \sigma_1 \cdot \frac{\sigma'}{\sigma}$$

Liczne bardzo pomiary przewodnictwa właściwego wskazują wyraźnie, że naogół w miarę wzrastania koncentracji roztworów przewodnictwo początkowo wzrasta, następnie zaś maleje, /tak że w granicy ciecz czysta ma przewodnictwo znikomo małe/. Tytułem przykładu podajemy tu tablicę przewodnictwa właściwego roztworu wodnego kwasu solnego według Kohlrauscha

STĘŻENIE ROZTWORU w %	5	10	15	20	25	30	40
PRZEWODN. WŁAŚCIWE	0,3948	0,6302	0,7453	<u>0,7615</u>	0,7225	0,6620	0,5152

Przewodnictwo zaś zupełnie czystej wody wnosi
/Kohlrausch i Heydweiler 1314/

$$0,000000043$$

Inny obraz zależności od stężenia otrzymamy, gdy wprowadzimy, jak to uczynił Kohlrausch, zamiast prze-

wodnictwa właściwego t. zw. przewodnictwo równoważnikowe. Załóżmy, że w 1 cm^3 roztworu znajduje się n równoważników gramowych ciała rozpuszczonego i niech przewodnictwo właściwe takiego roztworu będzie równe

σ_1 . Wielkość

$$\frac{\sigma_1}{n} = \Lambda$$

nazywa Kohlrausch przewodnictwem równoważnikowym roztworu. Wielkość Λ w miarę zmniejszania się koncentracji wzrasta, przeciwnie jak σ_1 , dochodząc w roztworach bardzo rozcieńczonych do pewnej wartości granicznej Λ_∞ , niezależnej już od dalszego rozcieńczenia.

Ze zjawiska tego można lepiej zdać sobie sprawę, rozpatrując przewodnictwo elektrolitów z punktu widzenia teorii jonów.

Założmy, że w każdym cm^3 roztworu znajduje się N jonów w - wartościowych. Jeżeli pole elektryczne między elektrodami ma wartość E , wtedy w ciągu jednej sekundy przez cylindryczny przekrój naczynia $S \text{ cm}^2$ przejdzie katjonów $NwE \cdot S \cdot w$ równow. gram. i analogiczna ilość anjonów. Każdy równoważnik gramowy niesie ze sobą nabój $1 F$. Ogólna więc ilość elektryczności, która przejdzie przez dany przekrój w

ciągu 1 sek. będzie równa

$$q = N'(u+v) \cdot C^2 \cdot S \cdot w \cdot F$$

Ilość ta, wyrażona w kulombach na sekundę będzie równa natężeniu prądu, wyrażonemu w amperach. Natężenie to jednak

$$i = \sigma_1 \cdot S \cdot l^2$$

Z porównania tych wzorów otrzymujemy

$$\sigma_1 = N'(u+v) \cdot w \cdot F$$

Niech dalej w każdym cm^3 roztworu znajduje się N^0 cząstek ciała rozpuszczonego. Jeżeli przez α oznaczymy stopień dysocjacji, to znaczy, że αN^0 tych cząstek rozpadło się na jony, to $N' = \alpha N^0$

$$i = \sigma_1 = \alpha N^0 (u+v) w \cdot F$$

Gdy teraz σ_1 podzielimy przez $w N^0$ t. zn. przez ilość równoważników gramowych w 1 cm^3 , otrzymamy

$$\frac{\sigma_1}{w N^0} = \Lambda = \alpha (u+v) \cdot F \dots \dots (4)$$

O ile założymy, że wielkość u i v nie zmieniają się w zależności od koncentracji /cc, jak wiemy, nie jest zupełnie ścisłe/, to ze wzoru Λ przy zmniejszaniu się koncentracji wynika, że w miarę rozcieńczenia roztworu α wzrasta. Przy $\Lambda = \Lambda_\infty$, α stanie się równą jedności: wszystkie cząstki będą zdysocjowane.

Ze wzoru (4) wynika, że przewodnictwo właściwe składa

się z dwu części uF i vF . Dla λ_∞ mamy

$$\lambda_\infty = uF + vF$$

oznaczając $uF = l_K$ i $vF = l_A$, mamy

$$\lambda_\infty = l_K + l_A \dots \dots \dots (5)$$

Jeżeli wielkości te są od siebie niezależne, to będzie można obliczyć λ_∞ , znając l_K i l_A .

Weźmy roztwór jakiegokolwiek soli /np. NaCl / i zmierzmy jej λ_∞ . Będziemy mieli

$$\lambda_\infty^{\text{NaCl}} = l_{\text{Na}} + l_{\text{Cl}}$$

Weźmy teraz sól o tym samym anjencie, lecz innym katjencie. /np. KCl /. Otrzymamy wtedy

$$\lambda_\infty^{\text{KCl}} = l_K + l_{\text{Cl}}$$

Odejmując jeden wzór od jednego, otrzymamy

$$\lambda_\infty^{\text{KCl}} - \lambda_\infty^{\text{NaCl}} = l_K - l_{\text{Na}}$$

Różnica ta nie będzie zależna wcale od rodzaju anjonu. Otóż ten zasadniczy wniosek teorii jonów i założeń Kohlrauscha doświadczeniu, w granicach błędu doświadczenia potwierdza. Tak np. w użytym przez nas przykładzie różnica wynosi 19,8 dla KNO_3 zaś i NaNO_3 - 21,6 jakkolwiek w pierwszym wypadku anjonem jest Cl , w drugim NO_3 . To samo rzecz prosta dotyczy i anjonów.

Mając takie potwierdzenie słuszności założeń, mo-

żemy opierając się dalej na nich, obliczyć wartości tych przewodnictw równoważnikowych katjonu i anjonu. Ze wzoru (5) wynika, że

$$\frac{l_K}{l_A} = \frac{u}{v} = \frac{1-n}{n} \quad \text{/patrz wzór 3a/}$$

ORAZ $l_K = (1-n) \lambda_{\infty}$ i $l_A = n \lambda_{\infty} \dots (6)$

Mając z pomiarów liczby Hittorfa i przewodnictwo równoważnikowe, możemy ze wzoru (6) znaleźć wartość l_K i l_A , jak również i u oraz v . Podstawiając do wyrażen na prędkość znalezione wartości, otrzymamy wreszcie

$$u = u \cdot E^2 \quad v = v \cdot E^2$$

o ile znamy natężenie pola.

Tytułem przykładu podajemy prędkości kilku jonów w polu 1 volt/cm w temperaturze 18° .

<u>Katjony</u>		<u>Anjony</u>	
H.....	0,000576 <i>cm/sek</i>	Cl.....	0,000683 <i>cm/sek</i>
Na.....	0,000460 "	NO ₃	0,000630 "
Ag.....	0,000577 "	ClO ₃	0,000582 "
<u>H.....</u>	<u>0,003294 "</u>	OH.....	0,001802 "

Największą więc prędkość posiadają jony wodoru. W miarę wzrostu temperatury prędkość jonów wzrasta.

/Dla porównania podajemy parę wartości na średnią prędkość cząsteczek gazowych według cynetycznej teorii gazów

temp. 0° H --- $169200 \frac{cm}{sek}$, Cl... $28560 \frac{cm}{sek}$

Ten bardzo powolny ruch jonów wskazuje, że w elektrolizie jony napotykają na ogromny opór. Opór ten możemy obliczyć, zważywszy, że w ruchu jednostajnym siła działająca równa jest oporowi. W polu o natężeniu $1 \frac{wolt}{cm}$ siła, działająca na 1 kulomb nabeju, będzie równa

$$1 \frac{wolt}{cm} \cdot 1 kul = \frac{1 wolt \cdot kul}{cm} = \frac{1 dz.}{cm} = 0,102 \frac{kgm}{cm} = 10,2 kg.$$

Na równoważnik więc gramowy działać będzie olbrzymia siła.

$$96490 \cdot 10,2 kg = 984198 kg$$

Na jeden zaś jon jednowartościowy, związany z nabejem $4,8 \cdot 10^{-10} j. el = 1,6 \cdot 10^{-19}$ kul. działać będzie siła $10200 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} gr = 1,6 \cdot 10^{-15} gr.$

Należy stwierdzić, że proste stosunkowo objaśnienia mechanizmu elektrolizy, oparte na teorii dysekcacji, stosują się mniej więcej ściślej do roztworów wodnych; roztwory niewodne lub sole stopione wykazują znaczniejsze odchylenie i, być może, w zastosowaniu do nich teoria dysekcacji musiałaby ulec poważnym uzupełnieniom/

§ 6. Ogólne uwagi o polaryzacji. Teoria ogniw Nernsta. Gdy w obwód elektryczny włączymy jakikolwiek

woltametr o elektrodach jednakowych, to zauważymy, że natężenie prądu zacznie spadać. Spadek ten będzie gwałtowny, jeżeli elektrolit nie zawiera soli tego metalu, z którego są zrobione elektrody, wolniejszy, lecz również wyraźny w przypadku przeciwnym. Jeżeli woltametr taki wyłączymy z obwodu i elektrody połączymy z galwanometrem, przez galwanometr przepłynie prąd, naogół krótkotrwały o kierunku przeciwnym, niż prąd początkowy obwodu. Jasną jest rzeczą, że w woltametrze powstała pewna siła elektrobodźcza, przeciwnie skierowana niż siła elektrobodźcza czynna w obwodzie woltametr został spolaryzowany. Polaryzacja ta wywoływała zmniejszanie się natężenia prądu w obwodzie x/ następnie zaś spowodowała przepływanie prądu przez galwanometr.

Z punktu widzenia teoretycznego, najprostszym jest przypadek polaryzacji woltametru o jednakowych elektrodach, zanurzonych w roztworze soli tegoż metalu [np. elektrody miedziane w roztworze wodnym $CuSO_4$]

-----1---

x/ To zmniejszanie się natężenia prądu może być częściowo wywołane zmianą oporu elektrolitu na skutek procesów chemicznych w nim zachodzących, lub też zmianą chemiczną ELEKTROD np. utlenianiem jednej. Rzecz prosta jed-

W takim woltametrze jedyną zmianą, jaką wywoła prąd, przez niego przechodzący, będzie zmiana koncentracji w komorach katodowej i anodowej / w rozpatrywanym przez nas przypadku roztwór koło anody zagęści się, koło katody rozrzedzi/.

Najprostszą więc rzeczą będzie założyć, że tem właśnie jest wywołana siła elektrobodźcza polaryzacji.

Że takie założenie jest słuszne dowodzi fakt, że możemy otrzymać źródło siły elektrobodźczej, umieszczając obok siebie /np. w naczyniu kształtu litery U / dwa roztwory tej samej soli o niejednakowej koncentracji. Gdy weźmiemy np. roztwory wodne siarczanu miedzi otrzymamy siłę elektrobodźczą około 0,06 wolta. Teorię takich ogniw ciekłych dał Nernst.

Załóżmy, że stykają się ze sobą dwa roztwory tej samej soli o niejednakowym stężeniu cząsteczkowym, w jednym z nich niech to stężenie będzie równe p_1 w drugim p_2 . W takim układzie oczywiście będzie zachodziła dyfuzja ciała rozpuszczonego od roztworu bardziej stężonego do roztworu mniej stężonego. Ponieważ roz-

nak, że tego rodzaju zmiany nie spowodują odchylenia galwanometru po wyłączeniu woltametrze z obwodu.

twóry są zawsze częściowe zdysocjonowane, dyfundować będą nie tylko cząstki, lecz \sqrt{v} jony. Gdyby anjon i katjon posiadały ruchliwości jednakowe, dyfuzja obydwu jonów byłaby jednakowa. Wiemy jednak, że tak naogół nie jest. Wobec tego wkrótce do roztworu bardziej rozcieńczonego przejdzie pewien nadmiar jednego rodzaju jonów i co zatem idzie dany roztwór naelektryzuje się elektrycznością określonego znaku /dodatnio, jeżeli katjon jest ruchliwy, ujemny, jeżeli anjon/. Roztwór bardziej stężony naelektryzuje się elektrycznością znaku przeciwnego. Powstanie w ten sposób różnica potencjału i wytworzone przez nią pole elektryczne będzie działało hamujące na jony ruchliwsze i przyspieszające na jony powolniejsze. W końcu otrzymamy stan pewnej równowagi dynamicznej, przy którym ilość anjonów i katjonów przechodzących z jednego roztworu do drugiego będzie jednakowa, tak że nadmiar lub brak jonów jednego rodzaju w każdym z dwu stykających się roztworów będzie pozostawał stałym. Jeżeli się zważy jak ogromny nabój niesą jony, stanie się zrozumiałem, że bardzo niewielka ich ilość, niemożliwą do wykrycia metodami chemicznymi, może wywołać już dostrzegalne różnice potencjałów. Niech powstała w ten sposób siła elektrobodźcza będzie równa E . Przypuśćmy, że prąd

wzbudzony przez nią /zakładamy, że obwód jest zamknięty, o tem jak można to uskutecznić będziemy mówili nieco później/, spowoduje przeniesienie jednego równoważnika gramowego tak, że $i \cdot t = F$. Energja zużyta będzie równa $E F$. Energję tę otrzymamy kosztem wyrównywania koncentracji. Stosując do roztworów prawa gazów stężenie cząsteczkowe odgrywa w tym wypadku tę samą rolę, co prężność gazów, gdy roztwór jest rozcieńczony możemy założyć, że koncentracja cząsteczkowa = koncentracji jonów, możemy napisać, że praca przy przejściu jednej cząstki gramowej od stężenia p_1 do stężenia p_2 równa jest

$$W = R \cdot F \lg_e \frac{p_1}{p_2}$$

W danym wypadku musiało przejść $1-n = n_k$ równ. gram. katjonu w kierunku prądu i $n = n_a$ równow. gr. anjonu w kierunku przeciwnym. Ze wzoru (3a) otrzymujemy odrazu

$$n = n_a = \frac{v}{u+v} \text{ równ. gr} = \frac{1}{w} \cdot \frac{v}{u+v} \text{ czast. gr.}$$

gdzie w wartościowość jonu i

$$1-n = n_k = \frac{u}{u+v} \text{ równ. gr} = \frac{1}{w} \cdot \frac{u}{u+v} \text{ czast. gr.}$$

Załóżmy, że katjony są ruchliwsze ($u > v$), wtedy prąd płynie od roztworu mniejszej koncentracji przez obwód do roztworu ^owiększej koncentracji. Katjony prze-

chodzą przeto w miejscu zetknięcia roztworów od większego stężenia do mniejszego. Praca, wykonana przez siły dyfuzji, wyniesie

$$W_k = \frac{u}{u+v} \cdot \frac{RT}{w} \cdot \lg e \frac{p_1}{p_2}$$

Anjony przechodzą od roztworu od koncentracji mniejszej do koncentracji większej, pracą więc w tym przypadku pochłaniana jest. Praca ta równa jest

$$E = \frac{u}{u+v} \cdot \frac{RT}{w} \lg e \frac{p_1}{p_2} - \frac{v}{u+v} \cdot \frac{RT}{w} \lg e \frac{p_1}{p_2} \quad i$$

I ostatecznie

$$E = + \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{RT}{F \cdot w} \lg \frac{p_1}{p_2} \dots \dots \dots (7)$$

Siłę elektrodźwiczą obliczamy zazwyczaj dla temperatury pokojowej $18^\circ C = 291$ bezwzgl./1. Możemy wtedy wzór (7) nieco uprościć. Stała gazowa R obliczona, gdy ciśnienie mierzymy w atmosferach, objętość w litrach, równa jest 0,0821. Zamieniając litry w cm^3 i atmosfery w gramy na cm^2 , otrzymamy

$$0,0821 \cdot 1033 \cdot 1000 = 84800 \frac{gr. cm}{stop.}$$

gr.cm jako jednostka pracy, może być wyrażona w

dyulach = volt × kulomb

$$1 gr. cm = 0,0009806 \text{ volt} \times \text{kul.}$$

Stąd

$$R = 84800 \cdot 0,0009806 \frac{\text{volt} \times \text{kul}}{\text{stop.}} = 8,3155 \frac{\text{volt} \times \text{kul}}{\text{stop.}}$$

Dzieląc R przez F t.j. przez 96490 kul, otrzymujemy

$$\frac{R}{F} \cong 0,861 \cdot 10^{-4} \frac{\text{volt}}{\text{stop.}}$$

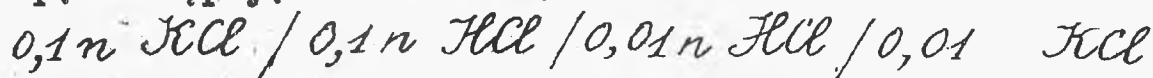
Zastępując jeszcze log.naturalne dziesiętnymi, t.zn.

dzieląc przez 0,4343, otrzymujemy dla $T = 291 (= 18^\circ\text{C})$

$$E = + \frac{u-v}{u+v} \cdot 0,058 \log_{10} \frac{p_1}{p_2} = + \frac{l_K - l_A}{l_K + l_A} \cdot 0,058 \log_{10} \frac{p_1}{p_2} \dots (8)$$

Planck uogólnił wzór Nernsta na przypadek zetknięcia się obu różnych elektrolitów.

Tego rodzaju ogniwa ciekłe można istotnie urzeczywistnić. Wyobraźmy sobie pierścień szklany, wypełniony np. następującymi cieczami



tworzącymi obwód zamknięty / n - oznacza roztwór t. zw. normalny, gdy w 1 litrze roztworu jest rozpuszczona jedna cząst.gram. ciała rozpuszczalnego.

Jony $\overset{+}{K}$ i \bar{Cl} posiadają ruchliwość prawie jednakową, tak, że siła elektrodźwca w miejscu ich zetknięcia jest bardzo mała i może być w ogólnym rachunku pominięta. Siły elektrodźwce między $0,01n \text{ HCl}$ i $0,01 \text{ KCl}$ z jednej strony i $0,1n \text{ KCl}$ i $0,1n \text{ HCl}$

z drugiej - są sobie równe /mamy tam bowiem jednakowy stosunek stężeń/ i przeciwnie skierowane, tak, że ostatecznie otrzymujemy tylko jako siłę elektrobodźczą czynną, różnicę potencjałom między $0,1 n HCl$ i $0,01 n HCl$. Ze wzoru (8) wypada, że będzie ona równa 0,0398 wolta.

Ze prąd w takim obwodzie istotnie płynie można stwierdzić, umieszczając w otworze pierścienia z cieciami igłę magnesową. Igła ta odchyli się istotnie od swego położenia równowagi. Gdy wstrząsnemy naczyniem tak, że ciecze się zmieszają, igła wróci do swego położenia pierwotnego. /Doświadczenia takie wykonali po raz pierwszy Dolezalek i Krüger, używając innych roztworów, niż wyżej przez nas podane/.

Ogniwo ciekłe nie ma jednak znaczenia w praktyce. Zazwyczaj część niezbędną stanowią elektrody stałe. Wtedy, rzecz prosta, do podanych wyżej sił elektrobodźczych dochodzą jeszcze nowe, spowodowane obecnością ciała stałego. Nernst uogólnił poprzednią swą teorię i na ten przypadek, wprowadzając pojęcie t.zw. prężności roztwórczej.

Zanurzymy jakiegokolwiek ciało do cieczy, w której dane ciało może się rozpuścić. Otrzymamy wtedy roztwór o coraz to zwiększającym się stężeniu, w pewnym momencie przy pewnej ściśle oznaczonej wartości stężenia

/roztwór nasycony/ proces ten ustanie. Nastąpi pewnego rodzaju równowaga między roztworem i danym rozpuszczającym się ciałem. Nernst zakłada, że wtedy zachodzi istotna równość między pełnym ciśnieniem, będącym miarą dążenia danego ciała do rozpuszczania się, ciśnieniem, które nazywa prężnością roztwórczą danego ciała i ciśnieniami, pochodzącymi z roztworu i przeciwdziałającymi dalszemu rozpuszczaniu. Gdy ciało rozpuszczające jest tego typu, co cukier, który daje w roztworze cząstki niezdysojowane, lub sól, której cząstki rozpadają się na jony o łącznym ładunku równym zawsze zeru, wtedy ciśnieniem przeciwdziałającym jest jedynie ciśnienie osmotyczne roztworu p_o , proporcjonalne do stężenia cząsteczkowego. Jeżeli jednak ciało rozpuszczające jest tego typu, co metoda, z których tylko pewnego rodzaju jony przechodzą do roztworu, wtedy do ciśnienia osmotycznego dochodzi jeszcze działanie natury elektrycznej. W wypadku np. gdy mamy do czynienia z metalem i gdy jego prężność roztwórcza p_r jest $>$ od p_o , wtedy jony dodatnie przechodzą do roztworu, elektryzując go dodatnio; przejście niewielkiej ich liczby, nie wpływającej w znacznym stopniu na stężenie roztworu, wywołać może dużą różnicę potencjałów ze względu na dużą wartość naboju, unoszonego przez jony. Gdy $p_r < p_o$

wtedy, oczywiście, mamy proces odwrotny, jony z roztworu osadzają się na elektrodzie stałej elektryzującej ją dodatnio. I w jednym i w drugim przypadku rozpuszczenie lub osadzanie ustanie, gdy działanie elektryczne /zawsze przeciwdziałające danemu procesowi/ zrównoważy różnicę p_r i p_o .

Stosując do tego zjawiska rozumowanie to samo, jakim posługiwaliśmy się przy ogniwach ciekłych, możemy napisać że praca, wykonana przy przejściu jednej cząstki gramowej od metalu do roztworu lub odwrotnie równa jest

$$RT \log_e \frac{p_r}{p_o}$$

Koszttem tej pracy powstała energia elektryczna $(V_1 - V_2) F \cdot w = E F w$, gdzie w - wartościowość. Stąd mamy

$$E = \frac{RT}{F \cdot w} \cdot \log_e \frac{p_r}{p_o}$$

lub wyrażając R w podobny sposób jak we wzorze (8)

$$E = \frac{0,058}{w} \log_{10} \frac{p_r}{p_o}$$

Zakładając wreszcie, że ciśnienie p_o jest proporcjonalne do koncentracji jonów w roztworze i wyrażając p_r przez analogiczną wielkość

$$E = \frac{0,058}{w} \cdot \log_{10} \frac{C}{c} \dots \dots \dots (9)$$

Ogólnie biorąc wielkość C jest wielkością charakterystyczną dla danego metalu i danego rozpuszczalnika, w pewnych jednak wypadkach można ją nieco zmieniać. Tak np. jeżeli jako elektrod użyjemy amalgamatów metali takich jak cynk, kadm, o różnych zawartościach tych metali, wtedy prężności roztwórcze tych elektrod będą nierówne. Stosując wzór (9) do takiego ogniwa, otrzymujemy

$$E = \frac{0,058}{2} \lg_{10} \frac{C_1}{c} - \frac{0,058}{2} \lg_{10} \frac{C_2}{c}$$

gdzie C oznacza koncentrację jonów we wspólnym dla obydwóch elektrod rozcieńczonym roztworze. Stąd mamy:

$$E = \frac{0,058}{2} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2},$$

C_1 i C_2

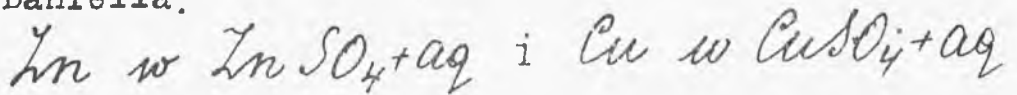
będą oczywiście proporcjonalne do stężenia danego metalu w amalgamacie. Wzór ten był potwierdzony doświadczalnie przez Richards'a i Forbes'a.

W równie prosty sposób wzór (9) daje się stosować do t.zw. ogniw koncentracyjnych. W ogniwach tych mamy dwie jednakowe elektrody, zanurzone w roztworach soli metalu elektrody - o niejednakowych koncentracjach. Ze wzoru (9) mamy na siłę elektromotoryczną ogniwa koncentracyjnego:

$$E = \frac{0,058}{w} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} + \frac{u-v}{u+v} \frac{0,058}{w} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2} - \frac{0,058}{w} \lg_{10} \frac{C_1}{C_2}$$

$$= \frac{0,058}{w} \cdot \frac{2v}{u+v} \cdot \lg_{10} \frac{c_1}{c_2}$$

O wiele bardziej złożonym i jak się przekonamy, spornym będzie przypadek najczęściej używanego ogniwa o dwu różnych elektrodach, z których każda zanurzona jest w roztworze swej soli. Typem takiego ogniwa jest ogniwo Daniella.



Według założeń Nernsta teorię takiego ogniwa można przedstawić w sposób następujący:

Cynk posiada prężność roztwórczą bardzo wielką, tak, że jony cynku przechodzą z metalu do roztworu nawet wtedy, gdy roztwór jest bardzo stosunkowo stężony. Wobec tego cynk elektryzuje się ujemnie, roztwór dodatnio. Miedź posiada własności odmienne: jej prężność roztwórcza jest naogół mała, tak, że nawet w roztworach stosunkowo rozcieńczonych jony z roztworu wydzielają się na elektrodzie, elektryzując ją dodatnio, roztwór zaś ujemnie. Gdy połączymy drutem obie elektrody, różnice potencjałów zaczynają się wyrównywać /prąd idzie w drucie od miedzi do cynku/, wobec czego cynk znowu zaczyna tracić jony, uchodzące do roztworu - rozpuszcza się, z roztworu zaś siarczanu miedzi jony miedzi osadzają się na elektrodzie miedzianej /prąd wewnątrz ogniwa płynie od cynku ku miedzi/. Gdy pomini-

my niewielką siłą elektrobodźczą, powstającą przy zetknięciu roztworów siarczanu cynku i siarczanu miedzi, otrzymamy, że siła elektrobodźcza ogniwa Daniella winna wyrażać się wzorem

$$E_1 = \frac{0,058}{2} \log_{10} \frac{C_{Zn}}{C_{Zn}^{++}} - \frac{0,058}{2} \log_{10} \frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^{++}}$$

Trudność doświadczalnego sprawdzenia tego wzoru stanowi niemożność ścisłego wyznaczenia prężności roztwórczej metalu. Dla ominięcia tej trudności Nernst zakłada, że elektroda platynowa, nasycona wodorem i umieszczona w normalnym względem jonów wodoru roztworze, posiada ten sam potencjał, co i roztwór, w którym jest zanurzona. Jeżeli teraz, jako drugiej elektrody użyjemy cynku resp. miedzi, zanurzonych w normalnym roztworze danej soli, otrzymamy ogniwo, którego siła elektrobodźcza będzie zależała jedynie od stosunku

$\frac{C_{met}}{C_{jon}^{++}}$. Siłę tę oczywiście, możemy zmierzyć. W ten sposób Nernst znalazł dla $\frac{0,058}{2} \log_{10} \frac{C_{Zn}}{C_{Zn}^{++}}$ wartość $+0,77$ wolta / znak $+$ oznacza, że w ogniwie takim jony cynku uchodzą do roztworu, jony wodoru się wydzielają / dla $\frac{0,058}{2} \log_{10} \frac{C_{Cu}}{C_{Cu}^{++}}$ wartość $-0,329$ wolta. Stąd siła elektrobodźcza ogniwa Daniella

$$E_1 = 0,77 + 0,329 = 1,099 \text{ wolta}$$

w dobrej zgodzie z doświadczeniem.

Nie można jednak ukryć, że dana ta została otrzymana w sposób dość dowolny; nie wiemy bowiem czy istotnie elektroda nasycona wodorem ma w tym przypadku potencjał ten sam, co roztwór. Dotychczas nie rozporządzamy żadnym doświadczalnym sposobem, aby móc ściśle wyznaczyć różnicę potencjału przy zetknięciu metalu z elektrolitem. Znalezienie takiego sposobu rozstrzygnęłoby kwestję, dotychczas w fizyce sporną, gdzie jest główne źródło siły elektrobodźczej ogniwa.

W ogniwie bowiem każdem siła elektrobodźcza jest sumą algebraiczną paru, co najmniej składowych. Tak np. w ogniwie Daniella



Jest rzeczą wysoce prawdopodobną, że żaden z tych składników nie jest równy zeru. Sporną jest jedynie wielkość każdego z nich. Zwolennicy t.zw. teorii kontaktowej twierdzą, że główne siedlisko siły elektrobodźczej jest w miejscu zetknięcia dwu metali; z teorii Nernsta wypływałoby, że wielkość ta bliska jest zeru. Przez pewien czas przypuszczano, że uda się otrzymać wyraźną odpowiedź przy użyciu elektrod rtęciowych.

§ 7. Elektrody rtęciowe. Elektrometr kapilarny.

Na zjawiska zachodzące przy użyciu elektrod rtęciowych zwrócił pierwszy uwagę Lippman /1875/.

Do szerokiego naczynia cylindrycznego nalejmy na dno rtęci, powyżej zaś niej roztworu kwasu siarkowego. Rtęć na dnie może być połączona zabezpieczonym od zetknięcia się z kwasem drutem platynowym ze źródłem siły elektrobodźczej, będzie służyła jako jedna elektroda.

Drugą elektrodą będzie rtęć w rurce kształtu litery

U, której jedno ramię krótsze zanurzone pod powierzchnią kwasu, jest włoskowate, drugie zaś szerokie wystaje ponad powierzchnią cieczy, rtęć wypełniająca tę rurkę możemy też połączyć drutem platynowym ze źródłem siły elektrobodźczej. Dopóki tych połączeń nie uskutecznimy, na powierzchni zetknięcia rtęci i

kwasu istnieje pewna ściśle określona różnica potencjału. Rtęć w rurce włoskowatej zajmuje też ściśle określone położenie. Jeżeli jednak przyłożymy do obydwu elektrod pewną różnicę potencjałów /mniejszą od $\frac{1}{2}W$ / tak, żeby rurka włoskowata była katoda rtęci na dnie naczynia anoda, wtedy poziom rtęci w rurce włoskowatej zacznie się obniżać, co wskazywać będzie na zwiększanie się napięcia powierzchniowego rtęci.

W miarę zwiększania różnicy potencjałów poziom rtęci będzie się stale obniżał, dojdzie do pewnego minimum /które odpowiadać będzie pewnemu maximum napięcia powierzchniowego/ następnie zaś zacznie się znów podno-

sić. Oznaczmy początkową wartość napięcia powierzchniowego przez α_0 , chwilową - przez α ; miarą różnicy $\alpha - \alpha_0$ będzie to ciśnienie, które trzeba będzie wywrzeć na powierzchnię rtęci w szerszym ramieniu rurki, aby rtęć w rurce włoskowatej doprowadzić do początkowego poziomu. Różnica ta będzie, jak wyżej było powiedziane, funkcją przyłożonego potencjału

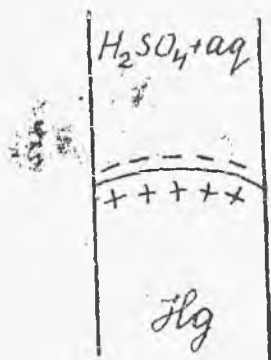
$$\alpha - \alpha_0 = f(v)$$

Na wykresie otrzymamy krzywą, kształtu, zbliżonego do paraboli, ale o gałęziach niesymetrycznych. Wartość największą α_m napięcia powierzchniowego otrzymamy dla różnicy potencjałów 0,95 wolta / wielkość różnicy potencjału, przy której $\alpha = \alpha_m$, jest naogół zależna od stężenia i rodzaju elektrolitu/.

Jasną jest rzeczą, że znając kształt $f(v)$ możemy z różnicy $\alpha - \alpha_0$ obliczyć przyłożoną różnicę potencjału. Na tej zasadzie oparty jest elektrometr kapilarny, w postaci nadanej mu przez Lippmanaⁿ i uproszczonej przez Ostwalda. Elektrometr taki, używany najczęściej, jako przyrząd zerowy, służyć może tylko do mierzenia różnic potencjałów $< 0,95 \text{ w}$.

Pierwszą teorię tego zjawiska zawdzięczamy Helmholtzowi. Helmholtz wywodzi z niewątpliwego założenia

że między rtęcią i roztworem kwasu siarkowego istnieje zawsze pewna różnica potencjału, nawet wtedy, gdy żadne obce źródło siły elektrodźwicznej nie jest do układu włączone. Ta różnica potencjału powstaje, według niego z podwójnej warstwy elektrycznej, tworzącej się w miejscu zetknięcia cieczy. Rtęć jest naelektryzowana dodatnio, roztwór ujemnie. Nabój, znajdujący



się na rtęci, zmniejsza napięcie powierzchniowe, powoduje bowiem elektrostatyczne odpychanie cząstek powierzchni. Gdy teraz dolna powierzchnia rtęci stanie się katodą przez połączenie z obcym źródłem siły elektrodźwicznej, dopłyną

do niej dodatnio naelektryzowane jony wodoru, które zubożnią częściowo ujemny nabój roztworu, przez co zmniejszą nabój rtęci; wskutek tego napięcie powierzchniowe się zwiększy i otrzymamy nowy stan równowagi. Gdy będziemy zwiększali zewnętrzną różnicę potencjałów coraz to nowe ilości katjonów dopływać będą do podwójnej warstwy; będzie ona malała napięcie powierzchniowe będzie wzrastało, aż wreszcie przy dostatecznej zewnętrznej różnicy potencjału warstwa podwójna zniknie, napięcie powierzchniowe dojdzie do wartości

swej największej, wtedy według Helmholtza różnica potencjałów między rtęcią w rurce włoskowatej i roztworem będzie równa zero. Przy dalszym wzrastaniu przyłożonej różnicy potencjału kationy będą się pojawiały w nadmiarze, rtęć zacznie się elektryzować ujemnie, napięcie powierzchniowe znowu zacznie się zmniejszać.

Z objaśnienia Helmholtza wynika ważny wniosek: jeżeli różnica potencjału, między rtęcią i roztworem znika po przyłożeniu zewnątrz $0,95$ wolta, t.zn., że równa jest ona $0,95$ wolta. Biorąc więc w elektrolicie za jedną z elektrod elektrodę rtęciową, za drugą zaś badany metal i mierząc siłę elektrobodźczą utworzonego w ten sposób ogniwa, możemy bezpośrednio znaleźć różnicę potencjału między metalem i elektrolitem.

Pomiar taki można wykonać nieco inaczej, używając t.zw. elektrod kroplowych /tropfenelektroden/. Według Helmholtza wytworzenie warstwy podwójnej wymaga pewnego czasu, jeżeli więc rtęć będzie wypływała z małego otworu do elektrolitu i tam rozpadała się na mnóstwo drobnych kropli, to choćby nawet rtęć posiadała uprzednio jakikolwiek ładunek, będzie on przez te krople unoszony dopóty, dopóki różnica potencjałów między rtęcią i elektrolitem nie stanie się równą zero.

ru. Tego rodzaju elektrody kropłowe zbudował Paschen /1890/.

Do podobnych wniosków, co i Helmholtz dochodzi Nerust, dając jednak inne objaśnienie zjawiska. Według niego koło powierzchni rtęci tworzy się zawsze roztwór soli rtęci o ciśnieniu osmotycznym p_0 zawsze większem niż prężność roztwórcza p_r trudno rozpuszczającej się rtęci. Wobec tego jony rtęci przechodzą na rtęć i elektryzują ją dodatnio. Polaryzacja katodowa wydziela jony rtęci z roztworu dopóki $p_0 = p_r$; przy dalszej polaryzacji, gdy $p_r > p_0$ jony rtęci przechodzą do roztworu, rtęć elektryzuje się ujemnie. Według Nernsta więc w momencie, gdy $\alpha = \alpha_m$, różnica potencjałów między rtęcią i roztworem jest równa zeru.

Czy ten pogląd jest słuszny, z zupełną ścisłością odpowiedzieć nie można. Niektóre zarzuty nie wydają się być pozbawionemi podstawy: ani teoria Helmholtza, ani teoria Nernsta nie daje dokładnego wyjaśnienia niesymetryczności krzywej.

$$\alpha - \alpha_0 = f(V)$$

następnie, jak wynika z pomiarów von Laar'a α staje się równe α_m nie w momencie, gdy różnica potencjałów rtęć/roztwór dochodzi do wartości zero.

Wobec tego i wyniki pomiarów, opartych na teorii

Helmholtza lub Nernsta nie są zupełnie bezsporne, a co zatem idzie pozostaje bez wyraźnej odpowiedzi zagadnienie słuszności teorii ogniw Nernsta. Można jednak stwierdzić, że zasadnicze jej podstawy stają się coraz bardziej w świetle nowych faktów prawdopodobne i że w każdym razie, stosowanie jej w wielu wypadkach oddaje duże usługi.

§ 8. Napięcie rozkładu. Pośrednim potwierdzeniem osmotycznej teorii ogniw są pewne zjawiska zachodzące przy polaryzacji woltametri. Mówiliśmy wyżej, że po włączeniu woltametri do obwodu zauważamy naogół nagłe obniżenie natężenia prądu. Zmniejszenie to przypisaliśmy z powodów też wyżej wymienionych powstaniu nowej siły elektrobodźczej, przeciwdziałającej sile dotychczas czynnej. Ta elektrobodźcza siła polaryzacji niema zazwyczaj wartości stałej, lecz, o ile przyłożona różnica potencjałów nie jest zbyt wielka, wzrasta z nią razem stopniowo. Mechanizm tego procesu można z gruba przedstawić, jak następuje: założmy, że przyłożona do elektrod woltametri siła elektrobodźcza zewnętrzna jest niezbyt duża /we wszystkich naszych rozważaniach przyjmujemy, że w woltametrze obiedwie elektrody są jednakowe i zanurzone są w tej samej cieczy tak, że przed powstaniem polaryzacji siła elektro-

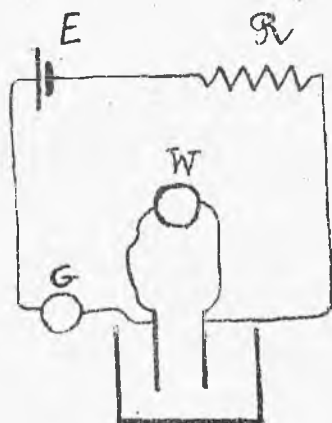
bodźca woltamtru równa jest zeru/, wtedy prąd, który w pierwszej chwili przepłynie, spowoduje zgromadzenie się u katody pewnej ilości katjonów, u anody - anjonów. Powstaną w ten sposób dwie podwójne warstwy elektryczne i co zatem idzie dwie różnice potencjałów. Gromadzenie się katjonów ew. anjonów trwać będzie dopóty, dopóki suma tych różnic potencjału nie wyrówna przyłożonej siły elektrobodźczej. Gdy ta ostatnia wzrośnie, ilość nagromadzonych katjonów ew. anjonów też wzrośnie, polaryzacja się zwiększy. Mamy tu do czynienia ^{jakby} z dwoma kondensatorami połączonymi ze sobą elektrolitem. Pojemność jednak każdego z tych kondensatorów nie jest stała, lecz jest funkcją polaryzacji /Blondlot/. Poza to jeszcze jedna zachodzi różnica między spolaryzowanym woltametrem i układem dwu kondensatorów. Jakakolwiek mała byłaby przyłożona zewnętrzna siła elektrobodźczą, przez woltametr przepływa zawsze prąd, nieraz bardzo mały. Zależność natężenia tego prądu /nazwanego przez Helmholtza konwekcyjnym, według innej terminologii - szczątkowym/ była dokładnie doświadczalnie i teoretycznie zbadana przez Witkowskiego dla wypadku elektrod platynowych, gdy produktem rozkładu jest wodór.

Le Blanc znalazł, że elektroliza t. zn. wydziela-

nie produktów rozkładu następuje dopiero wtedy, gdy różnica potencjałów elektrod dojdzie do pewnej ściśle oznaczonej wartości, zależnej od rodzaju elektrod i produktów rozkładu. Dopiero wtedy jony mogą utracić swój nabój i wydzielić się na elektrodzie. Potrzebną do tego różnicę potencjałów nazwał on napięciem rozkładu /napięcie elektrolityczne/. W ten sposób Le Blanc wyjaśnia dlaczego w elektrolizie roztworu mieszaniny różnych soli, metale wydzielają się w oznaczonym porządku, a nie wszystkie razem.

W świetle teorii Nernsta napięcie rozkładu można wyjaśnić bardzo prosto. Mówiliśmy poprzednio, że istnieje charakterystyczna dla każdego metalu prężność roztwórcza, która jest miarą dążenia danego ciała do rozpuszczenia się w roztworze. Gdy teraz odwrotnie przy elektrolizie chcemy jony z roztworu osadzić na metalu, wtedy musimy rzecz prosta użyć różnicy potencjałów, conajmniej równoważnej prężności roztwórczej. Biorąc znowu, jak poprzednio, że platyna, nasycona wodorem, zanurzona w normalnym roztworze jonów wodoru, posiada ten sam potencjał co roztwór, możemy znaleźć wartości napięcia rozkładu. Tytułem przykładu podajemy jeden ze sposobów takiego pomiaru. Bierzemy normalny roztwór kwasu siarkowego i elektrody platy-

nowe, w nim zanurzone, łączymy za pośrednictwem zmiennego oporu ze źródłem siły elektrodźwicznej /np. akumulatorem/. Dopóki napięcie na elektrodach jest małe, galwanometr włączony w obwód, wskazuje natężenie prądu prawie równe zero, gdy napięcie dojdzie do $1,68$ wolta /odczytamy je na połączonym równolegle z elektrodami woltmetrze/, prąd nagle wzrośnie; wtedy też rozpoczyna się prawidłowa elektroliza: na anodzie wydzielają się tlen, na katodzie wodór. Zastąpmy w tym ukła-



dzie kwas siarkowy normalnym roztworem siarczynu miedzi, elektroliza rozpocznie się przy napięciu $1,35$ wolta /na anodzie tlen, na katodzie miedź/. Weźmy wreszcie

normalny roztwór siarczynu cynku; elektroliza rozpocznie się przy napięciu $2,45$ wolta /w tym przypadku jeden akumulator nie wystarczy/. Zakładając, że napięcie potrzebne do wydzielenia tlenu wynosi $1,68$ wolta /wydzielenie wodoru nie wymaga specjalnego, według uczynionych przez nas założeń, napięcia/, otrzymujemy na napięcie rozkładu miedzi wartość $1,35 - 1,68 = -0,33$ dla cynku $2,45 - 1,68 = 0,77$ w zupełnej zgodności z po-

przednio przez nas znalezionemi wartościami prężności roztwórczej. W analogiczny sposób dla innych ciał znaleziono

$$Cd \dots + 0,420; Pb \dots + 0,151; Ag \dots - 0,771; Br \dots - 0,99$$

Przedstawiając na wykresie wzrastanie natężenia prądu, otrzymamy /odkładając na osi odciętych napięcie na elektrodach, na osi rzędnych - natężenie prądu/ obraz następujący: początkowo natężenie prawie równe zeru, gdy zaś napięcie stanie się równem napięciu rozkładu, nagle wzrasta. Nernst w paru wypadkach stwier-



dził istnienie kilku takich złamań krzywej prądu: wskazywałoby to na rozpadanie się

elektrolitu na jony różnego rodzaju /np. H_2SO_4 początkowo jon H^+ i (HSO_4^-) następnie HSO_4^- rozpada się na H^+ i SO_4^{2-} /.

§ 9. Termodynamiczna teoria ogniw. Cennem uzupełnieniem wiadomości naszych o ogniwach są wnioski, do jakich dojdę możemy, rozpatrując ogniwę, jako pewne źródło energii i stosując do niego zasady termodynamiki. Procesy energetyczne, z jakimi mamy w tym

przypadku do czynienia są dwojako: jedno z nich wewnątrz ogniwa - towarzyszą zachodzącym w nim reakcjom chemicznym, inne związane ściśle z faktem przepływu prądu elektrycznego mają swe siedlisko głównie w obwodzie zewnętrznym i częściowo tylko w samym ogniwie.

Przypuśćmy, że przez zamknięty obwód ogniwa przepływa przez czas t prąd o natężeniu i ; prądowi temu jak wiemy, towarzyszą w ogniwie reakcje chemiczne: pewne ciała wступują w nowe związki, inne wydzielają się na elektrodach. Masa ciał biorących udział w tych reakcjach, jest, jak wiadomo, dla każdego z nich odpowiednio równa

$$m = k \cdot i \cdot t$$

gdzie k - elektrochemiczny równoważnik danego ciała

Jednocześnie w ogniwie wywiązuje się pewna ilość ciepła Q' , którą możemy wyznaczyć kalorymetrycznie.

Przypuśćmy teraz, że te same reakcje zachodzą w w ogniwie otwartym t.zn. takim, które nie wytwarza prądu elektrycznego i że w ich skutku te same co poprzednio, masy ciał wydzielili się lub też utworzyły nowe związki. Ilość ciepła wywiązana w tym przypadku niech będzie Q . Jak wskazuje doświadczenie

$$Q \neq Q'$$

Jeżeli jednak do ilości ciepła Q dodamy tę ilość ciepła, która wywiąże się wskutek zjawiska Joule'a w przewodniku, łączącym bieguny ogniwa, wtedy

$$Q = Q' + Q''$$

Równość tę można uogólnić na przypadek, gdy energia prądu elektrycznego zużywa się nie tylko na ogrzewanie drutu, lecz np. porusza motor elektryczny. Oznaczmy ciepło powstające w motorze dzięki tarcii, histerezie, prądom wirowym i t.d. przez Q''' , pracę motoru przez W . Otrzymamy

$$(a) \quad \gamma Q = \gamma Q' + \gamma Q'' + \gamma Q''' + W$$

gdzie γ - mechaniczny równoważnik ciepła.

Prawo to po raz pierwszy sformułował W. Thomson /lord Kelvin/, opierając się na pomiarach Joule'a nad mechanicznym równoważnikiem ciepła. Ostatnio, szeregiem ścisłych pomiarów potwierdzili je Favre i Silbermann.

Możemy więc uważać za całkowicie dowiedzione następujące prawo:

Gdy przez obwód przepływa z ogniwa prąd elektryczny suma wszystkich ilości ciepła, wywiązanych poza ogniwo i wewnątrz niego powiększoną o termiczny równoważnik pracy mechanicznej prądu, równa jest tej ilości ciepła, którąby wywiązała identycznie reakcja, za-

chodząca w ogniwie otwartym.

Wzór (a) można napisać inaczej. Ciepło powstające w obwodzie prądu, jak również praca przez motor wykonana, muszą być równoważne energii elektrycznej prądu. Niech E oznacza siłę elektromotoryczną ogniwa,

i - natężenie prądu, t - czas jego przepływu,
 R - opór wewnętrzny ogniwa.

Wtedy

$$\gamma(Q'' + Q''') + W = E \cdot i \cdot t - i^2 R \cdot t$$

Podstawiając do wzoru (a), otrzymamy

$$(a') \quad \gamma Q = \gamma Q' - i^2 R t + E \cdot i \cdot t$$

W ogniwie Daniella, które pierwsze było poddane badaniom, mamy

$$\gamma Q' \approx i^2 R t$$

t.j. że całe ciepło, wytworzone w ogniwie czynnym, może być przypisane ciepłu Joule'a, wytwarzanemu przez prąd, płynący przez ogniwo. Wtedy

$$(b) \quad \gamma Q \approx E \cdot i \cdot t$$

W tym przypadku energia elektryczna prądu powstaje całkowicie kosztem ciepła reakcji. Ogniwo takie może pracować odosobnione bez dopływu energii z zewnątrz. Gdy założymy jeszcze, że opór wewnętrzny ogniwa jest mały, wtedy

$$Q' = 0$$

Temperatura ogniwa tego typu zmianie ulegać nie będzie. Opierając się na tych pomiarach, W. Thomson założył, że we wszystkich ogniwach spełniona jest równość

$$\gamma Q = E \cdot i \cdot t$$

Doświadczenie jednak wykazało, że założenie to w większości ogniw się nie sprawdza. Wielkość $E \cdot i \cdot t$ może być większa, lub mniejsza od γQ . W pierwszym przypadku z równości (a') bezpośrednio wynika, że Q' musi być < 0 /opór wewnętrzny ogniwa uważamy, jak wyżej, za bardzo mały w porównaniu z oporem zewnętrznym/, ogniwo będzie się więc oziębiało. O ile byśmy chcieli utrzymać stałą jego temperaturę, musieliśmy mu zapewnić dopływ ciepła z zewnątrz; wtedy tylko moglibyśmy uważać procesy w nim zachodzące za izotermiczne. Energia elektryczna w tym przypadku powstaje nie tylko z energii chemicznej reakcji zachodzących w ogniwie, lecz również i z energii cieplnej, czy to samego ogniwa, czy też otoczenia. Odwrotnie będzie w przypadku drugim, gdy $E \cdot i \cdot t < \gamma Q$. Wtedy $Q' > 0$; ciepło wywiązane albo podnosi temperaturę ogniwa /gdy ogniwo jest odosobnione/, albo

uchodzi na zewnątrz /gdy proces jest izotermiczny/.

Związek między ciepłem reakcji i siłą elektrobodzącą ogniwa znalazł Helmholtz, stosując do rozpatrywanych procesów drugą zasadę termodynamiki. Zanim jednak do tego przejdziemy, ustalimy nieco ściślejsze pojęcie ciepła reakcji. Oznaczmy ciepło wywiązane w reakcji, odniesione do 1 gr. ciała, przez α . W rozpatrywanym przez nas przypadku, masa ciała uczestniczącego w reakcji jest $\kappa \cdot i \cdot t$. Ciepło więc wywiązane

$$Q = \kappa \cdot i \cdot t \cdot \alpha = \kappa \cdot \alpha \cdot i \cdot t = C_1 \cdot i \cdot t$$

Wielkość C_1 nazwiemy ciepłem chemicznym ogniwa, jest ona liczbowo równa ilości ciepła, wywiązanej przez reakcję, w której biorą udział masy ciał, równe odpowiednim swym elektrochemicznym równoważnikom / C_1 nie ma wymiaru ciepła, wyraża się w kaloriach na kulomb /.

Podstawiając to wyrażenie do wzoru (a') otrzymamy

$$\gamma C_1 \cdot i \cdot t = (\gamma Q' - i^2 R t) + E \cdot i \cdot t$$

lub wyrażając wszystkie wielkości w jednostkach cieplnych

$$C_1 \cdot i \cdot t = \left(Q' - \frac{i^2 R t}{\gamma} \right) + \frac{E i t}{\gamma}$$

i ostatecznie

$$(C_1 - \frac{E}{f})i \cdot t = Q' - \frac{i^2 R t}{f}$$

Wielkość $\frac{E}{f}$, mającą ten sam wymiar, co C_1 nazywamy ciepłem voltaicznym ogniwa, wielkość zaś $(C_1 - \frac{E}{f})$ — ciepłem wtórnem. W ogniwie Daniella, jak to wyżej powiedzieliśmy, ciepło wtórne równe jest zeru.

Oznaczając $\frac{E}{f}$ przez V_1 , napiszemy

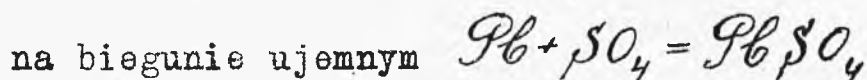
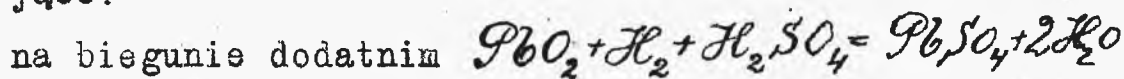
$$(C_1 - V_1)i \cdot t = Q' - \frac{i^2 R t}{f} = Q_1$$

/ W tablicach bardzo często jest podawane ciepło chemiczne w odniesieniu nie do jednego elektrochemicznego równoważnika, lecz do równoważnika gramowego, co odpowiada przejściu 1 F = 96490 kul. Oznaczając ciepło chemiczne w tych nowych jednostkach przez C, będziemy mieli $C = C_1 \times 96490$. Odpowiednio ciepło voltaiczne V będzie równe $\frac{E}{f} \cdot 96490$. Wzór /c/ przepisujemy wtedy, jak następuje

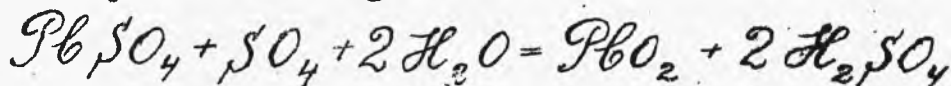
$$(C - V) \cdot \frac{i \cdot t}{F} = Q_1 \quad (c') \quad 1.$$

Założmy teraz, że mamy do czynienia z ogniwem odwracalnym. Ogniwo takie możemy określić w sposób następujący: przypuśćmy, że wskutek wytwarzania prądu przez ogniwo, zaszły w nim reakcje chemiczne, jeżeli przejście takiej samej ilości elektryczności

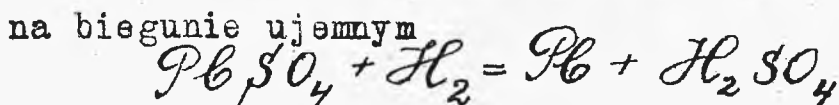
w kierunku przeciwnym do własnej siły elektrobodź-
 czej ogniwa wywoła reakcje o kierunku odwrotnym,
 które doprowadzą ogniwo do stanu początkowego, ogni-
 wo takie nazywać będziemy odwracalnem /typem takie-
 go ogniwa jest np. akumulator ołowiowy $PbO_2 / H_2SO_4 / Pb$
 przy rozbrajaniu akumulatora mamy reakcje następu-
 jące:



przy nabijaniu na biegunie dodatnim



na biegunie ujemnym



do typu ogniw odwracalnych należy też ogniwo Da-
 niella/.

Niech ogniwo takie posiada siłę elektrobodźczą E
 woltów w temperaturze T stopni. Nagrzemy je o
 dT stopni; praca zużyta na to ogrzanie jest nie-
 skończenie mała, tak że będziemy ją mogli w ogólnym
 rachunku pominąć. Siła elektrobodźcza ogniwa wzro-
 śnie o dE i równa będzie $E + dE$. Połączmy prze-
 wodnikiem bieguny ogniwa, żeby utworzyć zamknięty
 obwód prądu. Niech przez obwód przepływie 1 kulomb

elektryczności. Praca prądu równa będzie $(E+dE) \cdot 1$ dżulów. Jednocześnie w ogniwie zaszły zmiany chemiczne, którym towarzyszy wydzielanie ciepła C_1 oraz o ile proces cały zachodzi izotermicznie została pobrana z otoczenia ilość ciepła Q_1

$$\int Q_1 = (E+dE) \cdot 1 - \int C_1; \quad Q_1 = \left(\frac{E}{f} + \frac{dE}{f} \right) \cdot 1 - C_1 \cdot 1$$

Ochłodźmy następnie ogniwo do temperatury poprzedniej T . Ochłodzenie to dostarczy nam znikomo małą ilość energii, którą pomijamy. W tej temperaturze prześlijmy 1 kul. elektryczności w kierunku przeciwnym sile elektrobodźczej ogniwa. Wykonanie tego w sposób odwracalny będzie wymagało zewnętrznego źródła energii elektrycznej o sile elektrobodźczej równej sile elektrobodźczej ogniwa, t.j. E . Praca doprowadzona będzie równa $E \cdot 1$. Jednocześnie reakcje chemiczne, zachodzące w kierunku odwrotnym, zużyją C_1 kalorii ciepła. Wreszcie, o ile proces zachodzi izotermicznie, będzie oddana otoczeniu ilość Q_2 ciepła, przy czym

$$\int Q_2 = E \cdot 1 - \int C_1 \cdot 1; \quad Q_2 = \frac{E \cdot 1}{f} - C_1 \cdot 1.$$

ogniwo wróci do poprzedniego stanu.

Stosując do tych procesów zasadę Carnota

$$\frac{Q_1 - Q_2}{Q_2} = \frac{T_1 - T_2}{T_2},$$

mamy

$$\frac{\frac{\frac{dE}{dT}}{T} - C_1}{\frac{E}{T} - C_1} = \frac{dT}{T}$$

lub wprowadzając poprzednie oznaczenia

$$\frac{\frac{1}{T} dE}{V_1 - C_1} = \frac{dT}{T}$$

lub ostatecznie

$$V_1 = C_1 + \frac{1}{T} \cdot T \cdot \frac{dE}{dT} \quad \text{/wzór Helmholtza/}$$

W zależności od znaku wyrazu $T \cdot \frac{dE}{dT}$, a raczej tylko $\frac{dE}{dT}$ /gdz T jest zawsze > 0 / będziemy mieli $V_1 < C_1$; $V_1 = C_1$; $V_1 > C_1$.

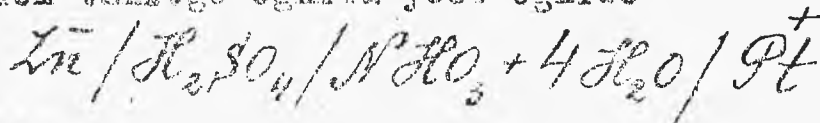
W pierwszym przypadku $\frac{dE}{dT} < 0$ siła elektromotoryczna ogniwa zmniejsza się w miarę wzrastania temperatury. Gdy ogniwo takie jest odosobnione temperatura jego wzrasta podczas przepływu prądu /ciepło wtórne dodatnie/, siła elektromotoryczna się zmniejsza. /Przykład takiego ogniwa: \overline{m} /mieszanka kwasu chromowego / Cr^+ ; $C_1 = 0,610$; $V_1 = 0,310$;
 H_2SO_4 /

$$E = V \cdot T = 1,296 \text{ wolta}$$

W drugim przypadku $V_1 = C_1$; siła elektromotoryczna ogniwa nie zależy od temperatury. Gdy ogniwo takie jest odosobnione, to o ile opór jego wewnętrzny jest bardzo mały, temperatura pozostaje stała.

Oczywiście stałą też będzie siła elektrodźwiza. /Przykładem takiego ogniwa jest, jak była wyżej już mowa, ogniwo Daniella/.

W trzecim przypadku $V_2 > C_1$; $\frac{dE}{dT} > 0$, siła elektrodźwiza wzrasta ze wzrostem temperatury. Gdy ogniwo takie jest odosobnione, temperatura jego obniża się /opór wewnętrzny zakładamy bardzo mały/ i siła elektrodźwiza się zmniejsza. Przykładem takiego ogniwa jest ogniwo



w którym

$$C_2 = 0,433; V_2 = 0,485; E = V \cdot J = 2,027$$

Sprawdzenie doświadczalne wzoru Helmholtza wykonał szczególnie starannie John. Pomiar jego naogół wzór ten potwierdzają.

Zakładając, że przemiany zachodzące w ogniwie podczas przepływu prądu są izotermiczne, możemy ustalić inne jeszcze związki.

W każdej rzeczywistej przemianie cieplnej obowiązuje, jak wiemy nierówność Clausiusa

$\int_0^1 \frac{dQ}{T} < S_1 - S_0$
gdzie S_1 i S_0 oznaczają odpowiednio entropię końcową i początkową danego układu.

W przemianie odwracalnej lub w takiej, w któ-

rej pominąć możemy działanie lepkości i tarcia, mamy wypadek graniczny

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} = S_1 - S_0$$

Gdy przemiana jest izotermiczna, otrzymujemy

$$Q_0^1 = T(S_1 - S_0)$$

Z drugiej strony jednak z zasady równoważności ciepła i pracy wynika

$$\int Q_0^1 = W + L_1 - L_0 + \int (U_1 - U_0),$$

gdzie W oznacza wykonaną przez układ pracę L_1 i L_0 końcową i początkową energję ruchu układu, U_1 i U_0 końcową i początkową energję wewnętrzną.

Przyjmując, że energia ruchu układu zmienia się, ulega i podstawiając poprzedni wzór na Q_0^1 , otrzymujemy

$$\int T(S_1 - S_0) = W + \int (U_1 - U_0)$$

lub

$$W = \int (U_0 - TS_0) - \int (U_1 - TS_1)$$

Oznaczmy $\int (U - TS)$ przez F ; wielkość ta będzie oczywiście, funkcją stanu, tak jak entropja i energia wewnętrzna. Wtedy

$$(e) \quad W = F_0 - F_1$$

Wielkość F nazywana jest energją przydatną lub energją swobodną /Helmholtz/.

Ze wzoru (e) wynika, że zmniejszenie się energii

wolobodnej układu jest miarą największej pracy, jaką możemy otrzymać z przemiany izotermicznej. Naogół praca ta jest zawsze $< F_0 - F_1$.

Zastosujmy te twierdzenia do przypadku, gdy przez ogniwo, utrzymywane w stałej temperaturze, przepływa jeden kulomb elektryczności. Niech jednocześnie wskutek zachodzących pod ciśnieniem p reakcji objętość wzrasta od v_1 do v_2 . Gdy założymy, że opory: wewnętrzny ogniwa i zewnętrzny obwodu są równe zeru, praca mechaniczna prądu będzie równa $E \cdot 1$ dżul. i praca całkowita $\bar{W} = E \cdot 1 + p(v_2 - v_1)$. Biorąc pod uwagę wzór (e) otrzymamy

$$F_0 - F_1 = E \cdot 1 + p(v_2 - v_1)$$

Różniczkując względem p

$$(1) \quad \frac{\partial F_0}{\partial p} - \frac{\partial F_1}{\partial p} = \frac{\partial E}{\partial p} + p \left(\frac{\partial v_2}{\partial p} - \frac{\partial v_1}{\partial p} \right) + (v_2 - v_1)$$

Z drugiej jednak strony

$$F = \gamma(u - Ts) \quad 1$$

$$\frac{\partial F}{\partial p} = \gamma \left(\frac{\partial u}{\partial p} - T \frac{\partial s}{\partial p} \right) \quad T = \text{stałe}$$

Pozatem mamy

$$TdQ = \gamma du + p dv \quad \text{lub} \quad \gamma ds = \frac{\gamma du + p dv}{T}$$

stad

$$\gamma T \frac{\partial s}{\partial p} = \gamma \frac{\partial u}{\partial p} + p \frac{\partial v}{\partial p}$$

Podstawiając do wzoru (1') otrzymujemy

$$\frac{\partial F}{\partial p} = -\mu \frac{\partial v}{\partial p}$$

tak, że wzór (1) przyjmie postać

$$z \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} - \frac{\partial v_0}{\partial p} \right) = \frac{\partial E}{\partial p} + \mu \left(\frac{\partial v_1}{\partial p} - \frac{\partial v_0}{\partial p} \right) + (v_1 - v_0);$$

i ostatecznie

$$\frac{\partial E}{\partial p} = v_0 - v_1$$

siła elektrobodźcza wzrasta z ciśnieniem, gdy reakcji towarzyszy zmniejszenie objętości.

Wzór (2) badał doświadczalnie Gilbert; wartości przez niego otrzymane, dowodzą, że zmiana siły elektrobodźczej jest naogół bardzo mała. Tak np. pod ciśnieniem 100 atmosfer, siła elektrobodźcza ogniwa Daniella wzrasta o 0,000684 wolta, akumulatora ołowowego o 0,0012 w., ogniwa Bunsena, wywiązującego gazy, zmniejsza się o 0,0405 w.

W praktyce można założyć, że $\mu(v_1 - v_0) \approx 0$ wtedy, w przypadku granicznym / gdy r i R są równe zero

$$F_0 - F_1 = E \cdot 1;$$

Zmiana energii przydatnej równa jest pracy prądu.

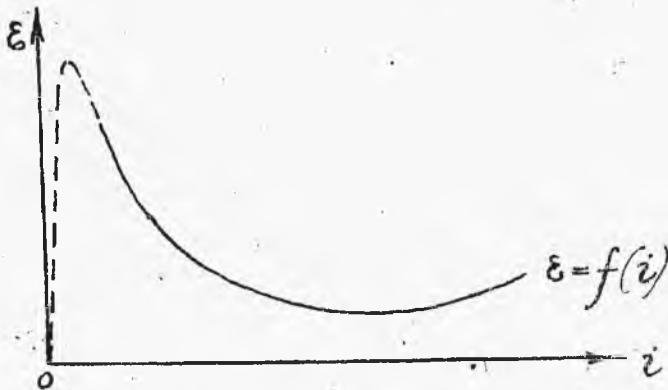
W podobny sposób i przy tych samych założeniach można stwierdzić, że ciepło reakcji jest równe zmianie energii wewnętrznej ogniwa.

E L E K T R O N Y .

Przechodzenie prądu elektrycznego przez gazy.

§ 1. Uwagi ogólne. Gazy są naogół bardzo zły-
mi przewodnikami elektryczności; tak, że dla otrzy-
mania przepływu prądu o natężeniu takim, które mo-
głoby być zmierzone, musimy używać bardzo wielkich
różnic potencjałów. Przewodnictwo ich jednak może
być w pewnych wypadkach znacznie powiększone; wtedy
mianowicie, gdy na gaz działają czynniki zewnętrz-
ne, nazywane, z powodów, o których niżej, czynni-
kami jonizującymi. Dlatego też, rozpatrując prze-
pływ prądu przez gazy, rozróżniamy dwa przypadki:
pierwszy, nazywany rozbrojeniem samoistnem, zacho-
dzi wtedy, gdy prąd płynie przez gaz li tylko wsku-
tek działania pola elektrycznego, w którym gaz jest
umieszczony, drugi, gdy przepływ ten uwarunkowany
jest działaniem czynników jonizujących; mamy wtedy
do czynienia z rozbrojeniem niesamoistnem. W obydwu
przypadkach związek między przyłożonem napięciem i
natężeniem przepływającego prądu, nie wyraża się
już prawem Ohm'a. Pod tym względem zachodzi głęboka
różnica między gazami i ciałami poprzednio przez nas
rozpatrywanymi.

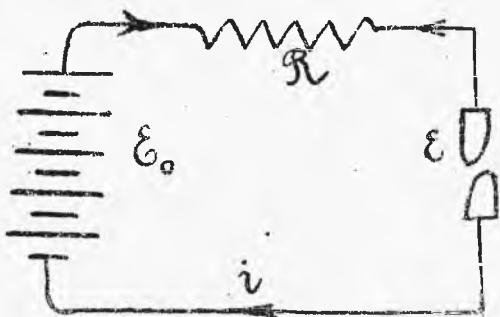
§ 2. Rozbrojenie samoistne. W przypadku rozbrojenia samoistnego związek między napięciem przy-



Rys. 1.

łożonym i natężeniem prądu może być znaleziony jedynie na drodze doświadczalnej. Kształt krzywej, wyznaczającej taki związek, zależy od odległości elektrod, między którymi ma przepływać prąd, ich kształtu, ciśnienia i rodzaju gazu między elektrodami. Rys. 1 wyobraża t.zw. charakterystykę danego układu dla elektrod węglowych lub metalowych, gdy gaz jest pod ciśnieniem atmosferycznym. Jak widzimy napięcie na elektrodach ϵ jest pewną funkcją natężenia prądu, tak że

$$\epsilon = f(i). \dots (1)$$



Rys. 2.

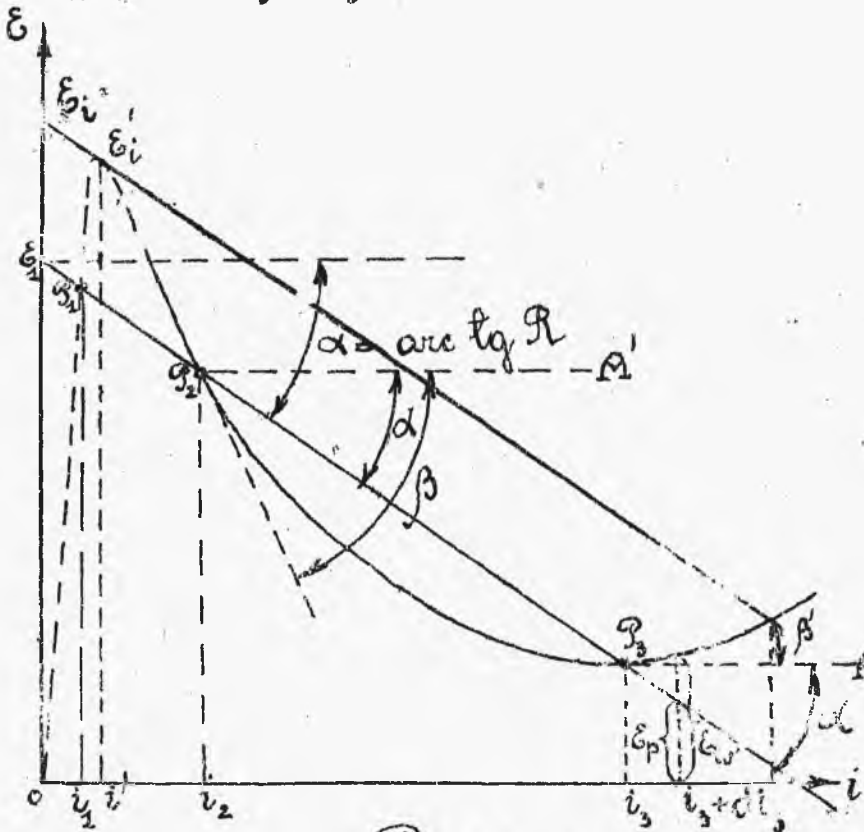
Założmy, że napięcie to jest wywołane przez baterję o sile elektrobodźczej ϵ_0 i że w obwód włączyliśmy oznaczony /metalowy lub elektrolityczny/ opór R . Napięcie ϵ będzie

oczywiście, równo

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}_0 - Ri \dots \dots \dots (2)$$

Rozwiązując obydwa równania, możemy znaleźć przy danem \mathcal{E}_0 i R , jaką wartość posiada natężenie prądu i .

Prościej o wiele można otrzymać rozwiązanie na drodze graficznej. Odłożymy na osi rzędnych \mathcal{E}_0 wartość czynnej w obwodzie siły elektrodźwicznej i



przez punkt ten przeprowadzmy prostą, któraby z równoległą do osi odciętych, też przechodzącą przez punkt \mathcal{E}_0 tworzą

kat α .
Ki, żeby
 $\text{tg} \alpha = R$

Rys. 3.

Wtedy punkty

przecięcia tej prostej z krzywą charakterystyki, dadzą nam szukane rozwiązanie. W najogólniejszym przy-

padku otrzymamy trzy punkty przecięcia P_1, P_2, P_3 .
 Z trzech otrzymanych wartości dwie tylko w danym
 wypadku będą odpowiadały równowadze stałej, trzecia
 zaś wyrażać będzie naogół równowagę niestałą.

Istotnie załóżmy, że skutkiem jakiegokolwiek zmiany,
 zachodzącej w obwodzie /np. indukcji magneto-ele-
 ktrycznej/ natężenie prądu wzrasta o wielkość di_3 ,

Wtedy napięcie, przyłożone do elektrod $E_p = E -$
 $R(i_3 + di_3)$ będzie mniejsze od napięcia wymaganego
 dla takiego natężenia prądu przez własności danej
 warstwy gazowej i elektrod. To ostatnie napięcie
 wyraża się bowiem odcinkiem E_w . Wobec tego
 prąd o natężeniu $(i_3 + di_3)$ nie będzie mógł przez
 gaz płynąć i spadnie z powrotem do natężenia i_3 .

Łatwo stwierdzić, że w tym wypadku $tg\alpha + tg\beta > 0$,
 gdzie $tg\beta = \frac{dE}{di}$; $tg\alpha = R$

Dopóki więc $\frac{dE}{di} + R > 0$ dopóty drobne zmia-
 ny natężenia prądu będą szybko znikły i układ wró-
 cać będzie do natężenia jakie miał poprzednio.

Gdy charakterystyka opadać będzie poniżej linii

P_3R kat β i jego tg stać się oczywiście
 ujemne, dopóki jednak $tg\beta / < tg\alpha$ równowaga
 będzie stała. W punkcie P_2 $tg\beta / < tg\alpha$ i $tg\alpha + tg\beta < 0$
 Natężenie prądu i_2 trwale istnieć nie może, drobna

zmiana wywoła albo gwałtowny wzrost, albo gwałtowny spadek natężenia. Prąd stały, odpowiadający tej części krzywej, otrzymamy tylko przy użyciu dużych sił elektrobodźczych i dużym oporze R .

Założmy, że siłą elektrobodźczą, czynną w obwodzie, zwiększamy aż do wartości \mathcal{E}_i , przy której "prosta oporu" staje się styczną do charakterystyki w punkcie, odpowiadającym maximum. Otrzymamy wtedy iskrę elektryczną; potencjał \mathcal{E}_i na elektrodach możemy przyjąć wobec małości prądu i za równy \mathcal{E}_i . Mamy wtedy do czynienia z układem stałym tylko przy zmniejszaniu prądu, każde zaś drobne zwiększenie wywoła nagły wzrost natężenia, aż do wartości bardzo dużych. O ile nie obniżymy nagle napięcia czynnego, możemy otrzymać łuk elektryczny lub nawet zwarcie. Gdy źródło napięcia wyczerpuje się prędko i nie może dostarczyć dużych ilości elektryczności, to otrzymamy albo zgaśnięcie iskry, która powstanie znowu wtedy, gdy napięcie wróci do wartości \mathcal{E}_i , lub jarzenie elektrod i t.zw. prąd jarzenia.

§ 3. Iskra elektryczna. Potencjał \mathcal{E}_i , nazywany zazwyczaj potencjałem iskrzenia, możemy wyznaczyć doświadczalnie, mierząc napięcie, odpowiadające maximum charakterystyki przy bardzo małym natężeniu

niu prądu i_i . Wartość potencjału iskrzenia zależy nie tylko od ciśnienia gazu, odległości elektrod (odległości iskrzenia) lecz nawet i od ich kształtu.

Tytułem przykładu podajemy wartości potencjału iskrzenia dla elektrod kulistych o promieniu $r = 2,5 \text{ cm}$ według pomiarów wykonanych przez A. Orglera.

Gaz: powietrze pod ciśnieniem 75 cm.

d - odległość elektrod w cm.	0,4	0,6	0,8	1,0	2	3	4	5
E_i w volt.	2250	3040	3810	4570	8200	11570	14650	17450

W przypadku gdy odległość iskrzenia jest niewielka ($< 0,5 \text{ cm.}$), zależność E_i od ciśnienia wyraża się w prosty stosunkowo sposób. Wtedy, jak to znalazł

Paschen, potencjał iskrzenia jest funkcją iloczynu

p.d. Prawo Paschena stosuje się ściśle do elektrod ^{plaskich} dla elektrod kulistych obowiązuje o tyle tylko, o ile d jest duże w porównaniu z promieniem elektrody r .

Pewnej „krytycznej” wartości tego iloczynu odpowiada minimum potencjału iskrzenia; wtedy też stosunek $(pd)_k$ do ^{średniej} długości drogi swobodnej cząsteczki gazu ℓ jest mniej więcej stały.

Gdy odległość iskrzenia jest większą od 1 cm. zjawisko staje się bardziej złożone. Można bowiem

wtedy przed właściwym rozbrojeniem iskrowem obserwować częściowe rozbrojenie pod postacią wychodzących z elektrod cienkich wiąsek. Nazwę potencjału iskrszenia zachowujemy i w tym przypadku dla potencjału, przy którym przeskakuje iskra.

Na ścisłość pomiarów wielkości E_i ujemnie wpływa zjawisko t.zw. opóźnienia. Polega ono na tem, że iskra nie przeskakuje w chwili, w której różnica potencjałów na elektrodach dochodzi do wartości iskrszenia lecz dopiero po upływie pewnego czasu; w ten sposób można nieraz znacznie (więcej niż dwa razy) przekroczyć wartość potencjału iskrszenia, zanim otrzyma się iskrę. Opóźnienie jest tem większe, im mniejszą jest różnica między przyłożoną różnicą potencjałów i wartością E_i . Zjawisko to zostało zauważone po raz pierwszy przez H. Hertsa - (1887 r.)

§ 4. - ŁUK ELEKTRYCZNY. Jak o tem wyżej była mowa, w punkcie E_i charakterystyki, istnieje stałość jedynie dla zmniejszenia natężenia prądu, gdy natężenie nieco wzrośnie i opór zewnętrzny nie jest zbyt duży, wtedy możemy otrzymać nagły spadek napięcia na elektrodach, któremu towarzyszyć będzie przepływ prądu o znacznem natężeniu. Będziemy mieli

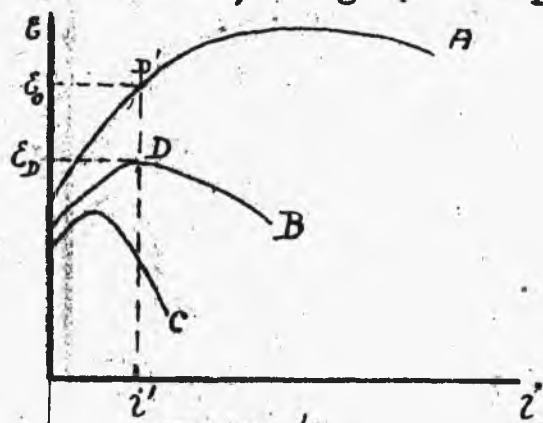
wtedy do czynienia z łukiem elektrycznym. Podobny łuk moglibyśmy otrzymać nie przechodząc przez potencjał iskrzenia. Wystarczy zatknąć obiedwie elektrody włączone w obwód z niezbyt wysoką siłą elektrobodźczą (dla elektrod węglowych conajmniej 60 woltów) i następnie zasunąć je. W ten sposób otrzymał łuk elektryczny Davy (1821 r.).

Sam łuk świeci dość słabo, jest on raczej bogaty w promienie nadfioletowe. W łuku o elektrodach węglowych łatwo można odróżnić trzy części 1/ środkową niebieskawą, silnie działającą na płytę fotograficzną; 2/ zewnętrzną nieco ciemniejszą i wreszcie 3/ leżącą całkowicie nazewnątrz żółtawą aureolą. Silne światło, jakie otrzymujemy w tym wypadku, pochodzi z nagrzanej do białości elektrody dodatniej; elektroda ta zużywa się naogół znacznie szybciej, niż elektroda ujemna, tworzy się w niej zagłębienie t.zw. krater, podczas gdy elektroda ujemna ~~się~~ się zaostrza. (Powstawanie takiego zagłębienia lejkowatego można stwierdzić nawet wtedy, gdy łuk *wytworzonym* jest w próżni, jak np. w przypadku powstawania łuku między elektrodami rtęciowymi w t.zw. lampie rtęciowej).

Warunkiem koniecznym, jak się zdaje, powstania łuku jest wysoka temperatura katody. Tak np można

otrzymać łuk między węglem i stężonym roztworem siarczanu cynku, gdy węgiel jest katodą, nie zaś odwrotnie. Tem się tłumaczy fakt, że prąd zmienny może wywołać powstanie łuku tylko w przypadku elektrod węglowych, katoda bowiem węglowa nie zdąży się ochłodzić podczas połowy okresu; z elektrodami zaś metalowymi stygnąciami szybciej, zjawisko to, przynajmniej dla zwykle używanego prądu zmiennego jest niemożliwe.

§ 5. ROZBROJENIE PRZEZ OSTRZE: JARZENIE POD CIŚNIENIEM NORMALNEM. Nieco odmienne zjawiska zachodzą wtedy, gdy jedna z elektrod jest możliwie cienkim ostrzem, druga zaś - płytą. Dopóki napięcie na



elektrodach nie dojdzie do pewnej wartości, co zależy od odległości między ostrzem i płytą, w obwodzie nie będzie płynął żaden prąd, jak o tem przekona nas włą-

czony w obwód ampermetr. Z chwilą gdy E_0 zostanie osiągnięte, powstanie nagle prąd o natężeniu i_0 ; przy dalszem wzrastaniu napięcia, prąd będzie wra- stał w sposób ciągły (Rys.4.). Przy zmniejszaniu na- pięcia prąd nagle płynąć przestanie przy napięciu

E_m mniejszem aniżeli E_0 . Natężenie prądu, otrzymane wtedy, i_m będzie również mniejsze od i_0 . Związek między napięciem i natężeniem Warburg wyraził empirycznym wzorem

$$i = k E (E - E_m)$$

Wielkość k jest mniejsza gdy ostrze jest dodatnie; zmniejsza się również w miarę zwiększania odległości między elektrodami. E_m jest większe w wypadku ostrza dodatniego; tak np. pod ciśnieniem atmosferycznym mamy w rozmaitych gazach.

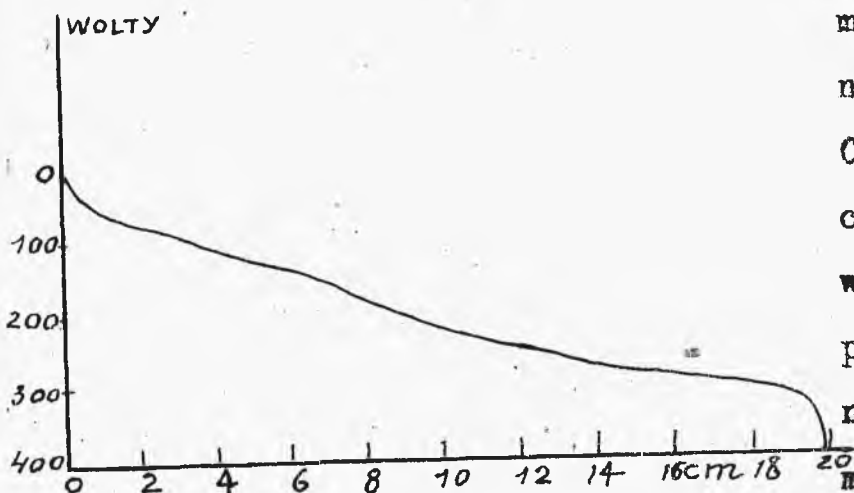
Nazwa gazu	wodór	azot	tlen	powietrze	chlor
E_m gdy ostrze jest dodat.	1370	1930	2550	2250	2680
E_m gdy ostrze jest ujemne	1140	1400	1950	1660	1900

Równanie charakterystyki ma kształt paraboliczny; maximum jej jest tem bliżej początku współrzędnych im mniejsza jest odległość elektrod. Przysuwając ostrze do tarczy i zachowując stałe natężenie prądu, możemy w pewnym momencie otrzymać iskrę (gdy natężenie prądu odpowiadać będzie maximum charakterystyki, punkt D na rysunku). Gdy ostrze staje się coraz bardziej tępe można otrzymać zamiast poprzedniej postaci rozbrojenia t.s.w. jarzenie. Opór obwodu musi być naogół dość duży i elektrody na chwilę zetknięte. Po rozsunięciu

ich na katodzie pojawia się niebieskawa plama świetl-
na, której powierzchnia wzrasta ze wzrostem natęże-
nia prądu. Jest to t.zw. poświata ujemna. Bezpośred-
nio za nią w stronę anody znajduje się ciemna zupeł-
nie przestrzeń t.zw. ciemnia Faradaya, wreszcie mię-
dzy nią i anodą czerwona poświata dodatnia. Długość
poświaty dodatniej i ciemni Faradaya prawie nie za-
leży od natężenia prądu. W wodorze poświata dodatnia
rozpada się na szereg jasnych i ciemnych warstw
(płatki)

§ 6. JARZENIE W GAZACH ROZRZEDZONYCH. Przy zmniej-
szaniu ciśnienia zjawisko jarzenia zachowuje naogół
wyżej opisaną postać. Odległość jednak elektrod może
być znacznie większą niż pod ciśnieniem atmosferycz-
nym, tak, że całe zjawisko w wiele zwiększonej skali,
łatwiej może być zbadanem. Zazwyczaj gaz badany znaj-
duje się w rurce szklanej, opatrzonej w duże elektro-
dy; rurka taka nosi nazwę rurki Geisslera. W miarę
zmniejszania ciśnienia wzrastać będzie naogół (przy
tem samym natężeniu prądu) poświata ujemna; przy pew-
nem dość znacznem rozrzedzeniu poświata dodatnia roz-
padnie się na płatki, długość jej zacznie się coraz
bardziej zmniejszać. Przy dalszem rozrzedzaniu po-
świata ujemna oddzieli się od katody, pozostawiając

na niej jasną warstwę katodową; przestrzeń ciemna, oddzielająca poświatę ujemną od warstwy katodowej, nosi nazwę ciemni Crookes'a. Przy rozrzedzeniu daleko posuniętem (np. 0,03 mm.rtęci), poświata dodatnia znika zupełnie, całą rurkę wypełnia słabe światło, warstwa zaś katodowa staje się stosunkowo grubą i jasną. Różnica potencjałów elektrod, której należy użyć aby otrzymać prąd o danem natężeniu też zależna jest od ciśnienia gazu. W miarę rozrzedzania różnica ta maleje, przechodzi przy pewnem ciśnieniu przez minimum i następnie wzrasta.



Spad potencjału w samej rurce nie jest by najmniej jednostajny. Odkładając na osi odciętych odległości wzdłuż rury, od anody poczynając, na osi rzędnych potencjały^{x/} otrzymamy krzywą, której ogólny charakter podaje rys.5, odpowiadający

RYS. 5.

x/

Pomiar potencjałów wewnątrz rury można wykonać przy pomocy t.zw. sond, są to drówicki platynowe, wtopione w odpowiednim miejscu w szkło rury i połączone z elektromagnesem. Zakładamy, że potencjał sondy jest równy potencjałowi tej warstwy gazu, w której się znajduje sonda

prądowi o natężeniu 2,45 miliampera, przechodzącym pod ciśnieniem 0,95 mm. rtęci. Potencjał gwałtownie spada przy anodzie, następnie wzdłuż poświaty dodatniej spada prawie jednostajnie, w ciemni Faradaya jest prawie stały i dopiero przy katodzie doznaje znowu gwałtownego spadku. W miarę jak rozrzedzenie warstwa pewne szczegóły tej krzywej ulegają zmianie, tak np. w chwili rozpadania się poświaty dodatniej na płatki, miejscem ciemnym odpowiadają znaczne spadki potencjału; przy dalszym rozrzedzaniu potencjał przy katodzie spada głównie w ciemni Crookes'a i t.d. Charakter jednak ogólny krzywej zmiany nie ulega.

Jest rzeczą niemożliwą ująć w jakieś ściślejsze prawo spadek anodowy i w poświacie dodatniej. Można jedynie stwierdzić, że zależy on od ciśnienia i rodzaju gazu, metalu elektrod i szerokości rury.

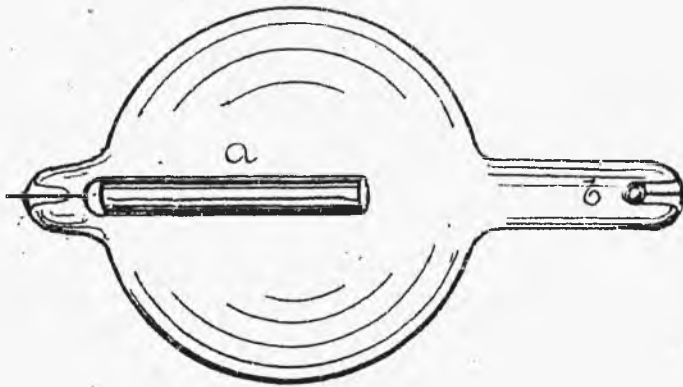
Nieco prościej przedstawia się sprawa ze spadkiem około katody. Spadem katodowym nazywana jest zazwyczaj różnica potencjału między katodą i zewnętrzną granicą poświaty ujemnej, czasami jednak nazwą tą oznaczają różnicę potencjału między katodą i zewnętrzną granicą ciemni Crookesa; (przytoczone niżej dane odpowiadają temu ostatniemu określeniu). Otóż w przypadku gdy plama świetlna na katodzie nie przy-

krywa całej jej powierzchni (gdy ciśnienie nie jest zbyt niskie i prąd niezbyt wielki), spadek katodowy jest niezależny od rozrzedzenia i natężenia prądu. Wielkość jego jest uwarunkowana jedynie rodzajem gazu i materiałem elektrod. Mamy wtedy do czynienia z t.zw. normalnym spadkiem katodowym (Spadek ten można otrzymać również przy niskich stosunkowo ciśnieniach i znacznie większych natężeniach prądu, używając jako katody drógię długiego drucika.).

Na szczególną uwagę zasługuje normalny spadek katodowy w rurce wypełnionej helem o elektrodach z sodu lub potasu metalicznego. Mamy wtedy (według *Mey'a*) dla elektrody sodowej 80 woltów, dla potasowej 69 woltów. Ponieważ w takiej rurce i spadek anodowy jest niewielki, wystarczy przyłożyć napięcie 110 wolt, aby otrzymać omawianą postać rozbrojenia. Gdy rurę o tych samych elektrodach wypełnimy powietrzem spadek katodowy wzrośnie do 172 dla potasu i 180 dla sodu.

Z chwilą gdy plama świetlna pokryje całą powierzchnię katody, otrzymamy spadek anormalny. Jest on znacznie większy od normalnego, wzrasta w miarę zwiększenia rozrzedzenia i natężenia prądu. Jest on również zależny od szerokości rury i odległości między elektrodami. Im bliżej jest katoda ścianki rury

i anody tem większy spąd; dochodzi on do bardzo wielkich wartości, gdy anodę przysuniemy tak blisko, że znajdzie się w ciemni Crookes'a



RYŚ. 6.

natężenia prądu. Przy danej różnicy potencjałów elektrod od a do b może płynąć jedynie prąd słaby. Gdy a jest katodą spąd staje się anormalny, dopiero przy znacznie większych natężeniach w dodatku będzie on zawsze mniejszy, niż analogiczny spąd przy b gdyż a znajduje się dalej od ścian rury. Zmiana więc perpendyczna kierunku przyłożonej siły elektrobodźce spowodować będzie przepływ prądu od a do b o niewielkim natężeniu i od b do a o natężeniu znacznym.

§ 7. PROMIENIE KATODOWE. Już pod ciśnieniem 0,1 mm. rtęci w rurze próżniowej zaczynają zachodzić zjawiska inny mające przebieg, niż opisane poprzednio. Poświata

Na tej zasadzie opiera się użycie rur Geisslerowskich jako wyprostowaczy prądu. Gdy elektroda b jest katodą już przy małych natężeniach prądu spąd katodowy jest anormalny, wzrastający szybko w miarę wzrostu

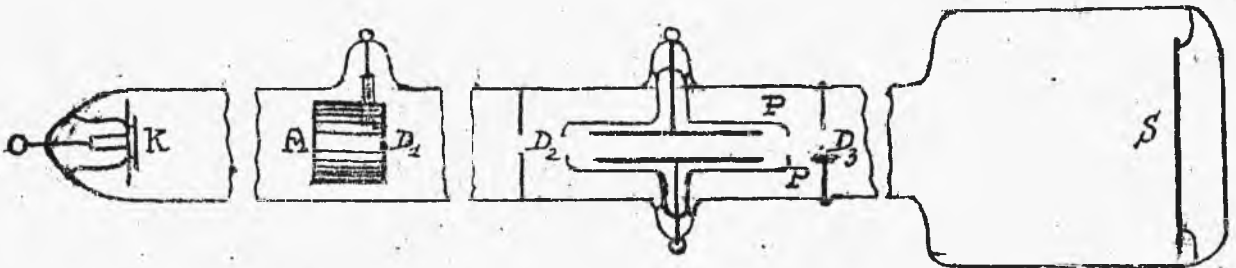
dołatnia znika zupełnie, poświata ujemna wypełnia całą rurę, lecz natężenie jej znacznie maleje; naprzeciwko zaś katody, (anoda zazwyczaj umieszczona jest z boku nie naprzeciwko katody) pojawia się silne zielonkawe (kolor zależy naogół od gatunku szkła rury) jarzenie szkła. Przy dalszem rozrzedzaniu (do 0,01 mm.rtęci) zjawisko staje się coraz wyraźniejsze i świecenie szkła coraz silniejsze. Gdy między katodą i plamą świetlną na szkle umieścimy wewnątrz rury jakikolwiek przedmiot metalowy (np. krzyż wycięty z blachy, jak w słynnym doświadczeniu Crookes'a z r.1879), przedmiot ten rzuci cień na szkło tak, jakby to uczynił w przypadku promieni świetlnych przedmiot nieprzezroczysty, umieszczony na ich drodze. Fakt znany już pierwszym badaczom tego zjawiska (Hittorf - 1869 r. i Goldstern - 1876) skłonił ich do przyjęcia istnienia promieni wychodzących z katody i rozchodzących się podobnie jak promienie światła prostolinjowo. Te właśnie promienie katodowe, padając na szkło, wzbudzają w niem jarzenie (Nie należy jednak przypuszczać, aby szkło stanowiło jakiś pod tym względem wyjątek. Badania zapoczątkowane przez Crookes'a stwierdziły, że wiele innych jeszcze ciał jarzy się pod działaniem promieni katodowych.

Promienie te wychodzą nie z jednego jakiegoś punktu katody, lecz z całej jej powierzchni, jakakolwiek bowiem rysa zrobiona na katodzie, ujawnia się odrazu w różnicy jarzenia odpowiednich miejsc rury szklanej naprzeciwko katody (Goldstein). Musimy więc założyć, że cała powierzchnia katody bierze udział w wysyłaniu promieni katodowych, poruszają się one następnie prostoliniowo wychodząc w kierunku mniej więcej prostopadłym do powierzchni. Biorąc katodę wklęsłą, możemy w ten sposób otrzymać skupianie wszystkich promieni mniej więcej w jednym punkcie. Umieszczenie rurki w polu magnetycznym może przy odpowiednim kierunku pola wywołać odchylenie promieni od ich prostoliniowej drogi (Hittorf). Odchylenie to ma zawsze taki kierunek, jak odchylenie w polu magnetycznym ruchomego przewodnika, w którym prąd płynąłby do katody.

Podobnie można wykazać, że pole elektryczne również odchyła promienie katodowe w kierunku przeciwnym do kierunku natężenia pola: Doświadczenie to jednak o wiele trudniejsze od poprzedniego, wymaga umieszczenia płyt kondensatora, wytwarzającego pole wewnątrz rury i znaczniejszego rozrzedzenia gazu w

rurce ($< 0,01$ mm.)^{x/} Lic też dziwnego że pierwsze doświadczenia (Hertz, Goldstein) dały wynik ujemny. Dopiero J.J Thomsonowi (1897 r.) udało się stwierdzić to odchylenie.

Własności te pozwalają używać rurki katodowej zamiast oscylografu, nad którym ma tę przewagę, że odchylenie promienia następuję w skutku ich znikomo małej bezwładności natychmiast po wzbudzeniu pola magnetycznego lub elektrycznego, bez żadnego ^{zmienia} opóźnienia \checkmark kierunku przy zmianie kierunku pola, zwiększa się lub zmniejsza w zależności od zmian natężenia pola, jednym słowem odtwarza z niezwykłą wiernością wszystkie zmiany pola. Rys.7 wyobraża



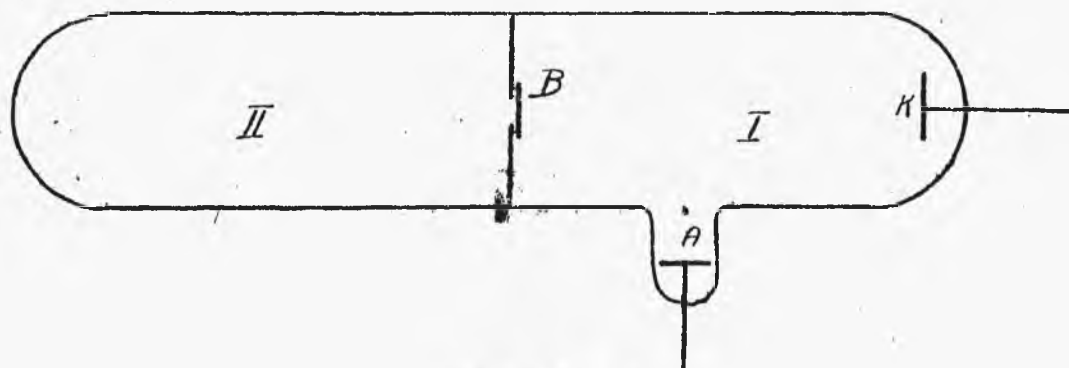
RYS 7.

x/ Gdy śródko pola umieścimy zewnątrz rury, powstaną na ścianach rury naboje indukowane, niweczące częściowe działanie pola zewnętrznego, gdy umieścimy wewnątrz, nie obniżając ciśnienia, otrzymamy prąd płynący od jednej płyty do drugiej, przyczem, jak była wyżej mowa, największy spadek potencjału będzie przy płycie naelektryzowanej ujemnie. Promienie biegnące środkiem między płytkami będą więc podlegać działaniu bardzo słabemu.

rurę służącą do tego celu. Anoda A jest wydrążonym walcem, w środku którego znajduje się milimetrový otwór D. Promienie katodowe po wyjściu przez ten otwór przechodzą przez drugi otwór D₂ i biegną następnie między płytami kondensatora wytwarzającego badane pole; po przejściu przez jeden jeszcze otwór D₃ znacznie szerszy od poprzednich (8 mm.) padają na ekran papieru milimetrowego s, przykryty solą jarzącą pod działaniem promieni katodowych. Zmiany pola między kondensatorami powodują ruch plamki świetlnej na ekranie.

§ 8. ISTOTA PROMIENI KATODOWYCH. Ruch prostoliniowy promieni katodowych mógłby zachodzić zarówno wtedy, gdyby były one pewnym rodzajem światła, wysyłanym przez katodę, jak również gdyby składały się one z ciałek wyrzuconych, jak pociski z katody pod działaniem pola elektrycznego. Pierwsza hipoteza bardziej wiążąca się z ówczesnymi pojęciami fizyki, była przez długi czas jedyną, uznawaną przez znaczną większość fizyków. Trudność jedyną stanowiło objaśnienie działania pola magnetycznego i elektrycznego na bieg promieni katodowych, analogicznego bowiem zjawiska w dziedzinie promieni świetlnych nie znamy. Z uwagi jednak, że działanie pól magnetycznego i

elektrycznego na przebieg zjawisk świetlnych jest bezsporne (zjawisko Faraday'a, Zeemanna, zjawisko Starra) nie można było z góry uważać za wykluczone, że promienie katodowe są nową odmianą promieni świetlnych. Druga hipoteza postawiona przez Crookesa uderzała całkowitą swą nowością i brakiem głębszego uzasadnienia. Okazało się jednak, że ona właśnie bliższa jest prawdy. Decydującą rolę w rozstrzygnięciu tych wątpliwości odegrało doświadczenie Perrina (1895). Promienie katodowe po przejściu przez mały otwór padały na puszkę Faraday'a połączoną z elektroskopem. (Dla zabezpieczenia puszeki od przypadkowych zaburzeń elektrostatycznych umieszczano ją wewnątrz walca ochronnego). Okazało się, że elektroskop elektryzował się ujemnie; elektryzowanie ustawało, gdy magnesem odchyłono promienie tak, aby nie trafiały one w otwór, prowadzący do puszeki. W ten sposób zostało stwierdzone, że promienie katodowe unoszą ze sobą ładunek ujemny, są więc ciałkami naelektryzowanymi. Ciałka te nie są jednak bynajmniej cząstkami gazu znajdującego się w rurze. Poza dowodami, o których będzie mowa niżej, wskazuje na to doświadczenie Lenarda. W doświadczeniu tym szematycznie przedstawionym na rys. 8, rura katodowa I



RYS. 8.

była połączona z inną rurą II, w której była wytworzona możliwie doskonała próżnia. Promienie katodowe padały na cienką blaszkę aluminiową B, przykrywającą otworek w ścianie oddzielający rury, przechodziły przez nią i poruszały się dalej w rurze II. Takie zjawisko nie byłoby możliwe, gdyby ciała tworzące promienie katodowe były naelektryzowanymi atomami jakiegokolwiek choćby najlżejszego gazu. Należy więc przyjąć, że mamy tu do czynienia z czymś zasadniczo odmiennym od zwykłej materji. Nazwiemy to elektronem, używając nazwy stworzonej przez Johnstone'a Stoney'a dla oznaczenia naboju elementarnego w elektrolizie i wprowadzonej do objaśnienia zjawisk zachodzących w dielektrykach przez M.A. Lorenztz'a.

§ 9. PRĘDKOŚĆ ELEKTRONU. Stałość stosunku e/m =
przypadku prędkości niezbyt dużych. Stosując do ruchu
elektronu pod działaniem pól elektrycznego lub mag-
netycznego swykie prawa mechaniki, będziemy mogli
znaleść równania wyznaczające związek między jego
masą, nabojem i prędkością.

Oznaczmy masę elektronu przez m , nabój jego
(wartość bezwzględna) przez e i prędkość przez v .
Załóżmy, że prędkość elektron nabył pod działaniem
pola elektrycznego i że prędkość z jaką opuszczał
katodę równa jest zero. Przyjmując, że cała praca
pola szużyta została na wytworzenie energii ruchu
elektronu i oznaczając różnicę potencjałów elektrod
przez $V_1 - V_2$ otrzymamy:

$$\frac{1}{2} m v^2 = e (V_1 - V_2)$$

lub

$$v = \sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V_1 - V_2)} \quad (1)$$

Wiemy jednak, że pole elektryczne wewnątrz rury
nie jest bynajmniej jednostajne. W pobliżu katody
zmiana potencjału jest najgwałtowniejsza; w przy-
padku takich rozrzedzeń, z jakimi mamy do czynienia
w rurach katodowych, możemy nawet przyjąć, że tylko
w pobliżu katody potencjał się zmienia, pozostając
w dalszej części prawie stałym (wartość jego równa

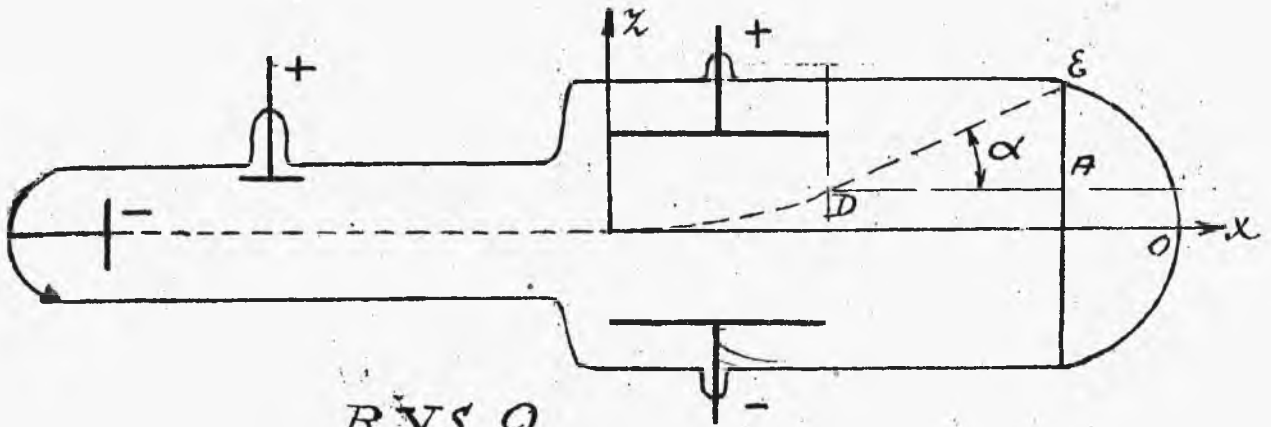
będzie potencjałowi anody V_1); we wzorze więc (1) $V_1 - V_2$ wyraża różnicę potencjałów, katody i sąsiedniej z nią części rury. Tam tylko nabywa elektron całej swej prędkości, poruszając się następnie ruchem jednostajnym.

Przypuśćmy, że masa elektronu nie jest zależna ani od rodzaju gazu wypełniającego rurę, ani od metalu elektrod, dalej że wartość naboju e jest wielkością charakterystyczną dla elektronu i nie zależy od różnicy potencjałów, będziemy mogli wtedy uważać $\frac{2e}{m}$ za wielkość stałą i wzór (1) przepisać w postaci

$$v = c \sqrt{V_1 - V_2} \quad (1^a)$$

Dla sprawdzenia tego wzoru, a co za tem idzie i słuszności poczynionych założeń należy móc zmierzyć na innej drodze prędkość v i otrzymaną wartość porównać z obliczoną ze wzoru (1^a). Najłatwiej można to wykonać odchyłając promienie katodowe działaniem pola elektrycznego lub magnetycznego.

a/ Odchylenie w polu elektrycznym. Umieszczamy wewnątrz rurki katodowej płyty kondensatora tak, aby można było przyjąć, że elektrony poruszają się w tej części rury ruchem jednostajnym o prędkości v . Jedną z tych płyt elektryzujemy dodatnio, drugą ujemnie. Niech długość każdej z tych płyt wynosi l ,



RYS. 9.

natężenie pola, wzbudzonego przez nie \mathcal{E} (zakładamy, że pole to jest jednostajne). Elektron, wpadłszy pomiędzy płyty podlegać będzie sile $e \cdot \mathcal{E}$, skierowanej w stronę przeciwną kierunkowi pola. Za oś x weźmiemy początkowy kierunek promieni katodowych, za oś z kierunek siły, z jaką pole działa na elektron; początek współrzędnych obieramy na granicy pola wytwarzanego przez kondensator. Będziemy mieli wtedy na równanie drogi elektronu:

$$x = v \cdot t ; \quad z = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \cdot \mathcal{E} \cdot t^2$$

skąd po wyrugowaniu t otrzymamy

$$z = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \cdot \mathcal{E} \cdot \left(\frac{x}{v}\right)^2$$

Równanie paraboli, jak łatwo zresztą można było przewidzieć. Poczynając od punktu D pole kondensatora nie będzie już działało na elektron, który poruszać się będzie od tego miejsca prostoliniowo wzdłuż styż

nej do paraboli w punkcie D .

Spółrządne punktu D będą odpowiednio równe.

$$x_D = l; \quad z_D = \frac{1}{2} \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m v^2} \cdot l^2$$

Z $\triangle DAE$ znajdujemy $AE = AD \cdot \operatorname{tg} \alpha = AD \cdot \left(\frac{dz}{dx}\right)_{x=l} =$

$= AD \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m v^2} \cdot l$ Stąd odległość z punktu E , w którym obecnie promienie katodowe trafiają ekran, od punktu O , w którym trafiałyby, gdyby nie były odchylone

$$h = OA + EA = \frac{1}{2} \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m v^2} \cdot l^2 + l \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m v^2} \cdot l; \quad \text{gdzie } l = AD$$

$$h = \frac{e \cdot \mathcal{E}}{m v^2} \cdot l \cdot \left(l + \frac{l}{2}\right) \quad \text{i} \quad v = \sqrt{\frac{e \cdot \mathcal{E} \cdot l \cdot \left(l + \frac{l}{2}\right)}{h \cdot m}}; \quad (2)$$

$$v = \frac{c}{2} \cdot \sqrt{\frac{e \cdot \mathcal{E} \cdot l \cdot \left(l + \frac{l}{2}\right)}{h}} \quad , \quad \text{gdzie } c \text{ ma to samo znaczenie co we wzorze (1^a)}$$

b/ Odchylenie w polu magnetycznym. Elektron biegnący z prędkością v , podlegać będzie takim samym działaniom w polu magnetycznym, jak przewodnik, w którym prąd o natężeniu $e \cdot v$ płynie w kierunku przeciwnym do kierunku ruchu elektronu. Na taki przewodnik działa, jak wiemy, siła $e \cdot v \cdot H \sin(\nu, H)$, prostopadła zarówno do kierunku prądu, jak i do natężenia pola. Siła taka nadawać więc będzie elektronowi jedynie przyspieszenie normalne.

Stosując znane wzory, mamy

$$f = \frac{m \cdot v^2}{r} = \frac{e \cdot v \cdot H \cdot \sin(\alpha)}{c} \quad \text{gdzie } \frac{1}{c} \text{ jest}$$

krzywizną toru elektronu, c zaś stosunkiem jednostki elektromagnetycznej natężenia prądu do jednostki elektrostatycznej. (Nabój elektronu wyrażany bowiem w jednostkach elektrostatycznych, wzór nasz przez nas użyty odnosi się do jednostek elektromagnetycznych).

Na promień krzywizny otrzymujemy więc wzór

$$r = \frac{c \cdot m \cdot v^2}{e \cdot v \cdot H \cdot \sin(\alpha)} = \frac{c \cdot m \cdot v}{e \cdot H \cdot \sin(\alpha)} \quad (3)$$

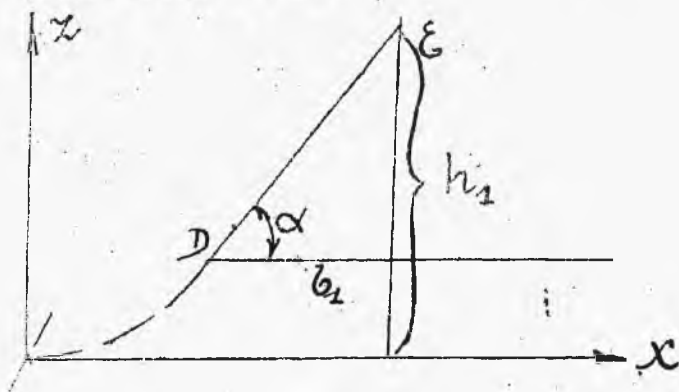
Gdy pole jest prostopadłe do kierunku ruchu elektronu, tor jest kołem o promieniu

$$r = \frac{c \cdot m \cdot v}{e \cdot H} \quad (3a)$$

(Gdy prędkość tworzy kąt α z natężeniem pola, możemy uważać ją za wypadkową dwa składowych: w kierunku pola $v \cdot \cos \alpha$ i w kierunku prostopadłym do pola $v \cdot \sin \alpha$; w pierwszym z tych kierunków elektron poruszać się będzie jednostajnie z prędkością $v \cdot \cos \alpha$ w drugim po kole o promieniu

$$r' = \frac{c \cdot m \cdot v \cdot \sin \alpha}{e \cdot H}$$

Ruch więc będzie ruchem śrubowym).



RYS. 10.

Zastąpmy teraz w rurce rys.10 pole elektryczne magnetycznym. Umieścmy je np. między biegunami elektromagnesu tak

zeby biegun północny leżał za płaszczyzną rysunku. Załóżmy, jak poprzednio, że pole magnetyczne jest jednostajne, szerokość biegunów wynosi l_1 , osie współrzędnych zajmują takie samo położenie względem pola i początkowego kierunku promieni, jak poprzednio.

Spółrzędne środka koła będą odpowiednio $x_0 = 0; z_0 = z$ stąd równanie toru kołowego dla dawnego układu współrzędnych $x^2 = z(2z - z)$ pomijając $\frac{x^2}{2z}$ jako wielkość małą, w porównaniu z wielkością z otrzymujemy

$$z = \frac{x^2}{2z}$$

a więc znowu łuk paraboli. Rozumując tak, jak w przypadku poprzednim, znajdziemy, że

$$h_2 = \frac{l_1}{z} \left(l_1 + \frac{l_1}{z} \right) \text{ skąd możemy znaleźć } z.$$

Kaufmann (1897 r.) mierząc odchylenie w polu magne-

tycznem znalazł, że

$$(a) \quad \frac{1}{\tau} = \text{stałej} \cdot \frac{H}{\sqrt{V_1 - V_2}}$$

Jeżeli zaś do wzoru (3^a), podstawimy wzór (1) otrzymamy

$$\tau = \frac{c \cdot m}{e \cdot H} \cdot \sqrt{\frac{2e}{m} \cdot (V_1 - V_2)} = \frac{c}{H} \sqrt{\frac{2m}{e} \cdot (V_1 - V_2)} \quad (b)$$

z porównania (b) i (a) wynika że istotnie stosunek $\frac{e}{m}$ w granicach badanych prędkości jest wielkością stałą.

Wyznaczając v ze wzoru (3^a) i podnosząc równanie (1) do kwadratu, możemy znaleźć wartość v , gdy znana jest nam krzywizna toru $\frac{1}{\tau}$, natężenie pola magnetycznego H wywołującego to odchylenie i różnica potencjałów elektrod t.j. wielkości, które można znaleźć doświadczalnie. Istotnie, z (1) otrzymujemy

$$v^2 = \frac{2e}{m} \cdot (V_1 - V_2); \quad \text{z (3a)} \quad v = \frac{\tau \cdot e \cdot H^2}{c \cdot m}$$

Dzieląc pierwsze z tych równań przez drugie otrzymujemy

$$v = \frac{2(V_1 - V_2)}{\tau \cdot H} \quad (5)$$

Według Kaufmanna prędkości promieni katodowych mają przy różnych napięciach na elektrodach wartości następujące:

$\frac{V}{c}$	3000	4000	6000	8000	10000	12000	14000
v	$0,31 \cdot 10^{10}$	$0,36 \cdot 10^{10}$	$0,45 \cdot 10^{10}$	$0,52 \cdot 10^{10}$	$0,58 \cdot 10^{10}$	$0,63 \cdot 10^{10}$	$0,67 \cdot 10^{10}$

Największą więc z otrzymanych przez niego jest równa mniej więcej jednej piątej prędkości światła.

W tych też granicach prędkości stałość stosunku $\frac{e}{m}$ możemy uważać za doświadczalnie stwierdzoną.

c Pola skrzyżowane. Wartość prędkości v można znaleźć jeszcze na innej drodze, jak to po raz pierwszy wykazał J.J. Thomson. Użyjemy jednocześnie dwu pól magnetycznego i elektrycznego, w ten sposób aby natężenia ich były prostopadłe zarówno wzajemnie jak i do toru elektronu.

Odchylenie, przez pole magnetyczne wyrazi się wzorem

$$h_1 = \frac{e \cdot E \cdot l}{c m v} \left(\beta_1 + \frac{v}{c} \right) \text{ otrzymanego ze wzoru (4)}$$

po podstawieniu z ze wzoru (3^a) stąd prędkość

$$v = \frac{e \cdot E \cdot l}{c m h_1} \left(\beta_1 + \frac{v}{c} \right) \quad (a)$$

Odchylenie przez pole elektryczne zależliśmy poprzednio. Prędkość elektronu w funkcji tego odchylenia równa jest

$$v = \sqrt{\frac{e \cdot E \cdot l \left(\beta + \frac{v}{c} \right)}{h \cdot m}}$$

Podnosząc ją do kwadratu, otrzymamy

$$v^2 = \frac{e \cdot E \cdot l \left(\beta + \frac{v}{c} \right)}{h \cdot m} \quad (b)$$

Dzielać (b) przez (a) będziemy mieli

$$v = \frac{c k_2 (b_1 + \frac{1}{2} l)}{l_1 (b_1 + \frac{1}{2} l) \cdot f \cdot k} \quad (6)$$

Dobierzmy natężenia pól tak, aby $h = h_2$ t.zn. aby

odchylenie wypadkowe było równe zeru; użyjmy kondensatorów o długości l takiej jak szerokość biegunów magnesu b_1 i umieśćmy je w tem samym miejscu rury, wtedy $b = b_1$. Wzór (6) znacznie się uprości.

$$v = \frac{c \cdot l}{e \cdot f} \quad (7)$$

§ 10. WYZNACZENIE $\frac{e}{m}$: NABÓJ I MASA ELEKTRONU

Z chwilą gdy ze wzoru (5) t.zn. z różnicy potencjałów elektrod i odchylenia w polu magnetycznym lub ze wzoru (6) t.zn. przy użyciu pól skrzyżowanych, znajdziemy v będziemy mogli również choćby ze wzoru (1) obliczyć stosunek $\frac{e}{m}$. Pomiaru takie były po raz pierwszy wykonane przez J.J.Thomsona, następnie zaś przez cały szereg fizyków, którzy stosowali najróżnorodniejsze metody pomiarów. Wszystkie otrzymane dane (dla prędkości zawartych w granicach wyżej omówionych) wahają się z niewielkimi odchyleniami koło najprawdopodobniejszej wartości tego stosunku

$$5,55 \cdot 10^{17}$$

(nabój mierzymy w

jednostkach elektrostatycznych).

Jest rzeczą niezmiernie ważną, że wartość tę lub do niej bardzo zbliżoną otrzymywano w najróżnorodniejszych ^{warunkach}, co więcej nawet przy badaniu ^{zjawisk} różnych od promieni katodowych.

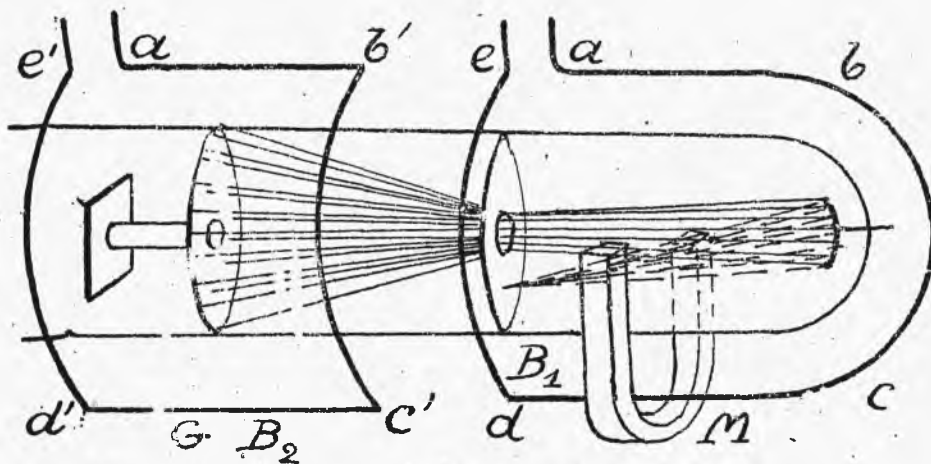
Jeżeli założymy, że nabój elektronu ma wartość tę samą, co nabój jednowartościowego jonu w elektrolizie, t.j.n.ee

$$e = 4,8 \cdot 10^{-10} \text{ j. els.}$$

otrzymamy na m wartość $8,7 \cdot 10^{-28}$ gr. ^{mniejszą} mniej więcej 1800 razy od masy atomu wodoru ($m_H = 1,6 \cdot 10^{-24}$)

§ 11. BEZPOŚREDNI POMIAR PRĘDKOŚCI. Wszystkie wyżej

przytoczone pomiary prędkości i oparte na nich wyznaczenie stosunku $\frac{e}{m}$ były pośrednie i wynikały z przyjętych z góry założeń. Jakkolwiek więc zgodność otrzymanych rozmaitemi drogami wyników potwierdzało znakomicie założenie, to jednak ważną było rzeczą móc bezpośrednio zmierzyć prędkość promieni katodowych. Pomiar taki był wykonany przez Weicherta (1899). Schemat doświadczenia jest przedstawiony na rys. 11. Promienie katodowe wychodzą z wklęsłej katody, przechodzą przez diafragmę B_1 i przez ruchomą diafragmę B_2 i padają ostatecznie na połączone z B_2 szkło uranowe (fluorysujące pod działaniem promieni katodowych). Druty $abcd$ i $a'b'e'd'$ są połączone z ukła-



RYS. 11.

dem przewodników Blöndlota (p. str. 348), w ten sposób, że przez nie przebiega zawsze fala elektromagnetyczna o jednakowej fazie. W ten sposób powstaje w rurze przemienne pole magnetyczne, odchylające promienie to w jedną, to w drugą stronę. Magnes stały umieszczony pod rurą wytwarza pole równe największemu natężeniu pola zmiennego i odchylające dół. Promienie więc przechodzą przez otwór B_1 tylko w momencie, gdy pole zmienne będzie miało natężenie największe i kierunek odchylenia do góry. Po przejściu B_1 promienia po upływie czasu $t = \frac{l}{v}$, gdzie l odległość między B_1 i B_2 , padną na B_2 . Wtedy pole magnetyczne wytwarzane przez $a'b'c'd'$ będzie miało naogół inną fazę. Przypuśćmy, że $t = \frac{T}{2}$ połowie pojedynczego okresu drgania elektromagnetycznego w obwodzie Leckerowskim, wtedy pole $a'b'c'd'$ będzie równe zeru, promienie

przejdą bez odchylenia przez B_2 i wywołają świecenie szkła, będziemy mieli

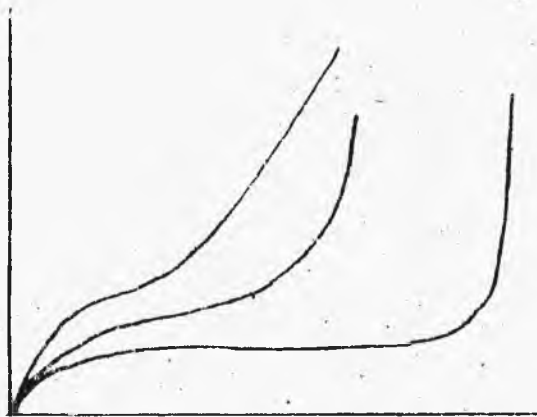
$$\frac{e}{v} = \frac{J}{2} ; v = \frac{2e}{J}$$

Znalezionej w ten sposób wartości v Wiechert obliczył stosunek $\frac{e}{m}$ równy $4,2 \cdot 10^{17}$ (Właściwie znalazł on wartość od 3,6 do $4,2 \cdot 10^{17}$).

Jezeli się uwzględni ogromne trudności doświadczalne, jakie są połączone z tą metodą pomiarów, należy uznać ten wynik za całkowicie potwierdzający poprzednie założenia.

§ 12. JONIZACJA GAZU. Jezeli przez cienkie okienko aluminiowe, umieszczone w rurce naprzeciwko katody wypuścimy promienie katodowe do otaczającego powietrza, przekonamy się, że stanie się ono przewodnikiem. Wystarczy przyłożyć do elektrod między którymi znajdować się będzie warstwa powietrza, prześwietlona promieniami katodowymi, bardzo małą różnicę potencjałów, ażeby otrzymać przepływ prądu o większym lub mniejszym natężeniu, zależnym z jednej strony od energii użytych promieni katodowych, z drugiej od natężenia promieni między elektrodami. (Podobne działanie wywiera na gazy cały szereg innych czynników, o których później mówić będziemy). W zależności od

ciśnienia powietrza poddanego temu działaniu, otrzymamy przy danych warunkach powstawania promieni katodowych różną zależność natężenia prądu od napięcia na elektrodach. Gdy ciśnienie jest bliskie atmosferycznego, wtedy przy pewnej wartości pola, dalsze jego wzrastanie nie powoduje już dalszego zwiększenia natężenia prądu, otrzymujemy wtedy t. zw. prąd nasycenia. Dopiero gdy pole wzrośnie do wartości o wiele przewyższającej tę wartość jaką posiada przy



RYŚ. 12.

powstawaniu prądu nasycenia następuje dalszy gwałtowny wzrost prądu i rozbrojenie iskrowe. Przy niższych ciśnieniach ten stan nasycenia jest mniej wy-

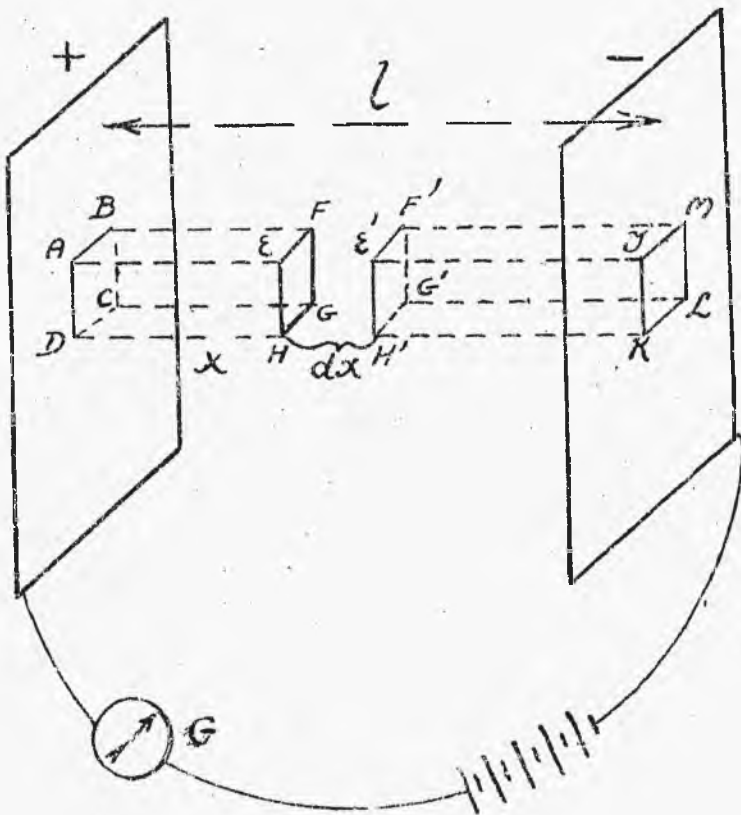
rażny, a nawet może zupełnie nie istnieć: natężenie prądu stale wzrasta w miarę zwiększenia natężenia pola (patrz rys. 12).

Przerwanie oświetlenia promieniami katodowymi powoduje naogół zanikanie przewodnictwa gazu, zanikanie to jest tem szybsze im większa różnica potencjałów jest przyłożona do elektrod. Podobnie gdy gaz prześwietla-

ny promieniami katodowymi przefiltrujemy przez watę np. straci on również nabyte uprzednio wiasności. Opierając się na tych danych J.J.Thomson i E.Rutherford założyli, że działanie promieni katodowych lub innych analogicznych pod tym względem czynników polega na wytwarzaniu w gazie cząstek ujemnie i dodatnio naelektryzowanych, które przez analogję ze zjawiskami elektrolizy nazwali jonami^{x/}. Jonów dodatnich powstaje oczywiście tyleż, co i ujemnych; suma ich nabojów musi być równa zeru, bezwzględna więc wartość naboju jednego i drugiego jona musi być ta sama. Pod działaniem pola elektrycznego jony poruszają się w przeciwnych kierunkach, wywołując powstanie prądu konwekcyjnego. Gdy czynnik wytwarzający jony działać przestanie jony znikają już to w skutek wzajemnego przyciągania się (rekombinacja), już to w skutek osiadania na elektrodach lub na ścianach naczynia (wata), którym oddają swój nabój. Osiadanie na elektrodach będzie tem szybsze, im silniejsze będzie pole elektryczne między elektrodami. Proces powstawania jonów nazywany jonizacją gazu.

x/ Należy z całym naciskiem podkreślić, że jon gazowy różni się pod wielu względami od jona w elektrodzie. Ten ostatni był zawsze atomem lub grupą atomów naelektryzowanych dodatnio lub ujemnie w zależności od rodzaju chemicznego danego atomu (w roztworze (Na Cl) atom Na może mieć jedynie nabój dodatni nigdy ujemny. Nic podobnego nie ma w gazach, jeden i ten sam gaz może mieć jony dodatnie lub ujemne; w mieszaniu gazów przez które przepływa prąd elektryczny zjawiska elektrolizy nie zachodzą.

§ 13. PRĄD W GAZIE ZJONIZOWANYM. Załóżmy, że mamy do czynienia z zestawem źródłem jonizacyjnym, którego działanie powoduje powstanie w każdym cm^3 gazu q jonów każdego rodzaju w ciągu jednej sekundy. Przypuśćmy dalej, że podobnie, jak w elektrolizie prędkość jonów jest proporcjonalna do natężenia pola elektrycznego, w którym jony się znajdują i że wreszcie wartość bezwzględna naboju związanego z jonem jest dla wszystkich jonów ta sama, np. równa nabojowi e , którego wielkości chwilowo nie wyznaczamy



RYS. 13.

Rekombinacja jonów będzie oczywiście tem większa im większa jest ich koncentracja. Niech w danem miejscu przestrzeni koncentracja ta wyrażona w ilości jonów na cm^3 będzie odpowiednio równa n_1 i n_2 ilość rekombinowanych par wyrazi się wtedy przez $\alpha n_1 n_2$, gdzie α pewien współczynnik.

Gęstość prądu (natężenie podzielone przez przekrój) płynącego przez gaz umieszczony w polu kondensatora gazowego będzie w danej warstwie o x odległej od płyty dodatniej równa.

STR. 97*)

$$j = u_1 n_1 e + u_2 n_2 e = (u_1 n_1 + u_2 n_2) e$$

Gęstość ta będzie miała tę samą wartość we wszystkich przekrojach o ile osiągnięty będzie stan stateczny. Istotnie wtedy ilość jonów, wytwarzana przez czynnik jonizujący będzie musiała być równa ubytkowi jonów wskutek osiadania na elektrodach i rekombinacji (dyfuzję jonów, o której niżej będzie mowa, chwilowo pomijamy).

Z objętości $ABCDEFGH$ o długości x i przekroju 1 cm^2 , w przeciągu 1 sek. wyjdzie $u_1 n_1 e = n_1 v_1$ jonów dodatnich ($u_1 e = v_1$) przez przekrój $EFGH$; przez przekrój $ABCD$, leżący na płycie kondensatora ani nie wyjdą, ani nie wejdą jony dodatnie. Ilość

jonów rekombinowanych dla każdego elementu tej objętości będzie $\alpha n_1 n_2 dx$, tyle więc jonów dodatnich zniknie wskutek tego procesu. Dla całej więc objętości badanej strata wyrazi się całką $\int_0^x \alpha n_1 n_2 dx$. W tym samym czasie czynnik jonizujący wytworzył qx nowych jonów dodatnich. Mamy więc

$$1) \dots \dots \dots qx = n_1 v_1 + \int_0^x \alpha n_1 n_2 dx$$

Jony ujemne wejdą do danej objętości przez przekrój $EFGH$ w ilości $n_2 n_2 v_2 = v_2 n_2$ i wyjdą, osiadając na płycie dodatniej /przekrój $ABCD$ / w ilości $v_2^0 n_2^0$ gdzie n_2^0 oznacza koncentrację jonów przy płycie dodatniej, v_2^0 - prędkość ich tamże. Ilość jonów ujemnych, która zniknie w skutku rekombinacji, będzie, rzecz prosta, równa ilości rekombinowanych jonów dodatnich. Otrzymamy przeto:

$$1a) \dots \dots \dots qx = n_2^0 v_2^0 - n_2 v_2 + \int_0^x \alpha n_1 n_2 dx$$

Porównywując te dwa wzory otrzymamy:

x/ Ilość jonów, przypadająca na 1 cm³ n_1 i n_2 nie będzie bynajmniej wielkością stałą. u_1 i u_2 możemy nazwać ruchliwościami jonów, będą to ich prędkości w polu o natężeniu równym jednostce. Wartość α odnosi się do danego przekroju.

$$- n_2^0 v_2^0 - n_2 v_2$$

lub $n_2^0 v_2^0 = n_1 v_1 + n_2 v_2$

Analogiczne rozumowanie z objętością GEFHJMLK deprowadzikiaby nas do wzorów

$$\begin{aligned} q(l-x) &= n_1^0 v_1^0 - n_1 v_1 + \int_x^l \alpha n_1 n_2 dx \\ \text{i} \quad q(l-x) &= n_2 v_2 + \int_x^l \alpha n_1 n_2 dx \dots (1^b) \end{aligned}$$

Stąd

$$n_1^0 v_1^0 = n_1 v_1 + n_2 v_2$$

Gęstość więce prądu

$$\begin{aligned} (2) \dots j &= (u_1 n_1 + u_2 n_2) e = (n_1 v_1 + n_2 v_2) e = \\ &= n_1^0 v_1^0 e = n_2^0 v_2^0 e \end{aligned}$$

będzie w tym wypadku we wszystkich przekrojach jedna i ta sama. Z drugiej jednak strony, dodając (1.2) do któregookolwiek z równań (1^b), otrzymamy

$$(3) \dots ql = n_1 v_1 + n_2 v_2 + \int_0^l \alpha n_1 n_2 dx$$

Mnożąc przez e

$$qel = (n_1 v_1 + n_2 v_2) \cdot e + e \int_0^l \alpha n_1 n_2 dx$$

i z uwagi na (2)

$$(4) \dots qe\ell = j + e \int_0^{\ell} \alpha n_1 n_2 dx$$

a/. Pole bardzo słabe. Gdy pole, w którym gaz się znajduje, jest bardzo słabe, wtedy możemy założyć, że ilość unoszonych przez prąd jonów jest bardzo niewielka w porównaniu z ogólną ich ilością, szczególnie, gdy czynnik jonizacyjny jest dość silny. Stateczność będzie wtedy osiągnięta, gdy ilość par jonów powstających będzie prawie równa ilości rekombinacji.

W dodatku z wyjątkiem przekrojów bezpośrednio stykających się z płytami kondensatora wszędzie koncentracja jonów obydwu rodzajów będzie jednakowa. W przekroju więc o długości dx będziemy mieli w dużym przybliżeniu

$$q dx = \alpha n^2 dx,$$

skąd

$$n = \sqrt{\frac{q}{\alpha}} \dots \dots (5)$$

Gęstość prądu będzie więc w tym przypadku

$$j = n(u_1 + u_2) e = e \sqrt{\frac{q}{\alpha}} (u_1 + u_2) e$$

Natężenie zaś prądu

$$i = es \sqrt{\frac{q}{\alpha}} (u_1 + u_2) e$$

lub

$$i = \sigma \cdot E^2 \dots \dots \textcircled{6}$$

gdzie σ jako wielkość niezależna od E^2 , może być nazwana przez analogję z prawem Ohma, przewodnictwem gazu zjonizowanego. W tym przypadku więc natężenie prądu /zwane częste natężeniem początkowym/ steruje się do prawa Ohma/.

Wzór /5/ przestanie być wzorem przybliżonym, gdy gaz nie będzie się znajdował w polu elektrycznym^{x/}. Wtedy będziemy mieli zupełnie ściśle

$$q = \alpha n^2$$

i w całej objętości między płytami

$$q \cdot l s = \alpha n^2 l s$$

Załóżmy, że gdy w gazie wytworzył się stan równowagi, wzbudzamy nagle silne pole elektryczne /łącząc np. jedną z płyt z biegunem baterji o wysokiem napięciu, której drugi biegun połączony jest z ziemią; drugą zaś płytę z kondensatorem znanej pojemności, którego potencjał możemy zmierzyć elektrometrem/. Wtedy wszystkie jony będą nagle usunięte z pola i przyciągnięte przez płyty, którym oddadzą swój nabój. Nabój ten będzie oczywiście

x/ Np. gdy płyty kondensatora będą odprowadzone do ziemi.

$$7) \dots Q = n e l s = \sqrt{\frac{Q}{\alpha}} \cdot e l s$$

b/. Prąd nasycenia. W miarę, jak pole będzie wzrastało, gęstość prądu j we wzorze /4/ również będzie wzrastała. O ile jednak czynnik jonizujący nie zmieni swego natężenia, wielkość q_{el} będzie zachowywała wartość stałą. Wobec tego drugi wyraz $\int_0^l \alpha n_1 n_2 dx$ musi, oczywiście, maleć. W granicy dojdzie do zera.

Wtedy

$$q_{el} = j$$

lub natężenie

$$i_n = q_{el} s \dots (8)$$

Przy dalszem wzrastaniu pola natężenie prądu resz-
nąć nie może, natężenie bowiem przenosi już wszystkie
wytworzone przez czynnik jonizujący jony. Mamy wtedy
do czynienia z prądem nasycenia. Natężenie tego
prądu jest proporcjonalne do odległości między płyta-
mi, a nie, jakby wynikało z prawa Ohma, odwrotnie do
tej odległości proporcjonalne.

W tym przypadku, o jednorodności pola między pły-
tami mowy być nie może. Istotnie, przyrównując we wzor-
rze /1/ i /1^b/

$$\int_0^x \alpha n_1 n_2 dx \quad \text{i} \quad \int_x^l \alpha n_1 n_2 dx$$

do zera, otrzymujemy

$$qx = n_1 v_1 \quad \text{i} \quad q(l-x) = n_2 v_2$$

Dalej w objętości o przekroju 1 cm^2 i o długości dx będziemy mieli nadwyżkę nabojeń jednego znaku nad nabojami znaku drugiego równą $e(n_1 - n_2) \cdot dx$

Strumień indukcji elektrycznej, przechodzący przez zamkniętą powierzchnię $GEFHGE'F'H'$ będzie równy /zdolność elektryczna $\epsilon = 1$.

$$\epsilon \cdot 1 - (\epsilon + \frac{d\epsilon}{dx} \cdot dx) \cdot 1 = - \frac{d\epsilon}{dx} \cdot dx$$

z prawa zaś Gaussa wynika

$$4\pi e(n_1 - n_2) dx = - \frac{d\epsilon}{dx} \cdot dx$$

Podstawiając na n_1 i n_2 odpowiednio

$$n_1 = \frac{qx}{v_1} = \frac{qx}{u_1 \cdot \epsilon} \quad \text{i} \quad n_2 = \frac{q(l-x)}{v_2} = \frac{q(l-x)}{u_2 \cdot \epsilon}$$

otrzymujemy

$$(9a) \dots \dots 4\pi e \left[\frac{qx}{u_1} - \frac{q(l-x)}{u_2} \right] = \epsilon \frac{d\epsilon}{dx} = \frac{1}{2} \frac{d(\epsilon)^2}{dx}$$

lub z uwagi że $qe \cdot l = jm$

$$\frac{4\pi \cdot jm}{l} \left[\frac{x}{u_1} - \frac{(l-x)}{u_2} \right] = \epsilon \frac{d\epsilon}{dx}$$

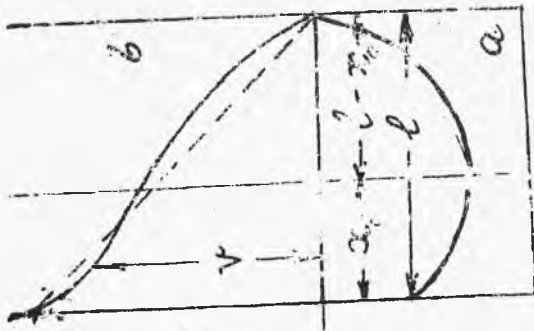
Gdy wyraz stojący w nawiasie stanie się równym zeru, $\frac{dC}{dx}$ będzie równe 0, gdyż C zerem być nie może. W punkcie przeto x_0 , wyznaczonym przez rów-

nanie

$$\frac{x_0}{u_1} = \frac{l-x_0}{u_2} \dots (9)$$

C będzie miało maximum lub minimum.

Ponieważ ze wzrastaniem x ponad wartość x_0 , $\frac{dC}{dx}$ będzie wzrastało, punkt ten odpowiada minimum.



RYS. 14.

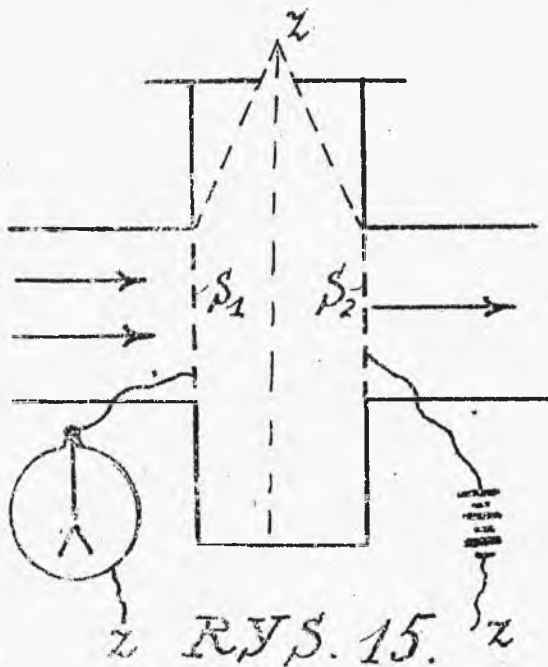
Z równania /9^a/ wynika, że zależność C^2 od x wyraża się parabolą, której wierzchołek leży w punkcie x_0 . Stosunek ruchliwości

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{x_0}{l-x_0} \dots (10)$$

§14. Prędkość jonów. Rozważania powyższe były oparte, między innymi, na założeniu, że prędkość jonów jest proporcjonalna do natężenia pola, w którym gaz się znajduje. Założenie to upodabnia ruch jonów gazowych do ruchu jonów elektrolitycznych, wyraźnie jednak odróżnia od ruchu elektronów w rurce próżniowej, których prędkość jest, jak o tem wyżej była

mowa, proporcjonalna do pierwiastka kwadratowego z natężenia pola. Ważną jest więc rzeczą sprawdzić, czy założenie to jest słuszne, a więc czy istotnie prawa ruchu jonów są inne, niż prawa ruchu elektronów. W tym celu należy bezpośrednio zmierzyć prędkość jonów. Z używanych metod omówimy jedynie dwie.

a/. Przez wprowadzanie w ruch gazu zjonizowanego. /Zeleny 1898 r./.



Gas, poruszający się z prędkością w , wchodzi przez siatkę S_1 do przestrzeni, oświetlanej przez czynnik jonizujący Z , gdzie podlega zjonizowaniu. Przestrzeń ta jest z drugiej strony też ograniczona siatką S_2 , połączoną z baterją akumulatorów. Niech, tak jak na rysunku,

siatka będzie naelektryzowana dodatnio, wtedy jony dodatnie będą odpychane od S_2 i poruszać się będą w stronę siatki S_1 , połączonej z elektrometrem. Do siatki tej dojdą jednak tylko wtedy, gdy prędkość ich v_1 będzie większa od prędkości gazu w . W chwili, gdy te

dwie prędkości się zrównają, elektrometr zacznie się elektryzować. Będziemy mieli wtedy

$$w = v_1$$

Pomiary wykazały proporcjonalność v_1 do przyłożonej siły elektrobodźczej \mathcal{E} lub, co na jedno wychodzi, do natężenia pola \mathcal{E}' . Dla ruchliwości przeto będziemy mieli, przyjmując $\mathcal{E} = \mathcal{E}' \cdot l$, gdzie l odległość między siatkami

$$w = u_1 \cdot \frac{\mathcal{E}}{l} \quad \text{lub} \quad u_1 = \frac{wl}{\mathcal{E}}$$

Analogicznie otrzymamy, łącząc siatkę S_2 z ujemnym biegunem baterji

$$u_2 = \frac{wl}{\mathcal{E}'}$$

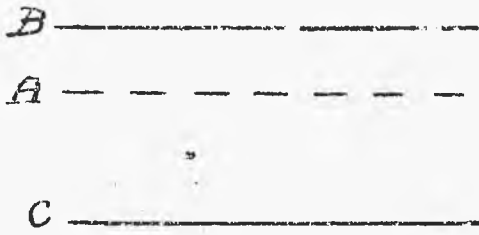
Ponieważ prędkość w trudno dokładnie obliczyć, nie jest ona bowiem stałą w całym przekroju, metoda ta pozwala jedynie na obliczenie stosunku

$$\frac{u_1}{u_2} = \frac{\mathcal{E}'}{\mathcal{E}}$$

gdzie \mathcal{E}' i \mathcal{E} oznaczają te napięcia, które należy do siatki S_2 przyłożyć, aby przy danej prędkości w elektrometr zaczął się elektryzować.

b/. Przez użycie pola zmiennego. Dokładniejsze

wyniki daje metoda obmyślona przez Rutherforda /1898/



i użyta przez Francka i Pohla /1907/. Jonizujemy gaz, znajdujący się między siatką *A* i płytą *B*; niewielka różnica potencjałów np. $1v$ między *A* i *B*

RYS. 16.

odpycha jony dodatnie lub ujemne /zależnie od znaku tej różnicy do przestrzeni między *A* i *C*/. W przestrzeni tej działa pole zmienne, wytworzone przez przyłożenie zmiennej siły elektrobodźczej. *C* jest połączone z elektrometrem. Niech jon dodatni np. przechodzi między

A i *C*, poruszając się w kierunku *C*. Gdy natężenie pola między *A* i *C* będzie miało kierunek od *A* do *C*

jon będzie się poruszał dalej ku *C*, gdy zmieni swój kierunek, zanim jon zdąży dojść do *C*, odrzuci go z powrotem; elektrometr się nie naelektryzuje. Dopiero, gdy prędkość jonu będzie tak wielka, że całą drogą od *A* do *C* równą *l* zdąży on przejść, zanim pole zmieni swój kierunek, wtedy elektrometr zacznie się elektryzować. Będziemy mieli

$$v_1 = \frac{2l}{T}$$

gdzie *T* - całkowity okres zmiany natężenia pola.

$$u_1 = \frac{v_1}{C_p}$$

gdzie E_p - przeciętne natężenie w ośrodku półkroku =

$$= \frac{2E_0}{\pi} = \frac{2E_0}{\pi l}$$

E_0 siła elektrobodźczą

Stąd

$$u_1 = \frac{2l \cdot \pi l}{\mathcal{J} \cdot 2E_0} = \frac{\pi l^2}{E_0 \mathcal{J}}$$

Wyniki otrzymane z pomiarów wykazują, że prędkość jonów jest, istotnie, aż do ciśnienia około 3 mm. proporcjonalna do natężenia pola i nie zależy od rodzaju czynnika jonizującego. Podajemy tutaj wartości otrzymane na ruchliwość jonów w rozmaitych gazach. Wartości te są równe liczbowo prędkości jonów w polu o natężeniu 1 wolt/sek. /W przyjmowanym przez nas dotychczas we wszystkich wzorach układzie elektrostatycznym byłyby 300 razy większe/.

	powie- trze.	tlen	azot	wodór	argon	hel
u_1	1,35	1,32	1,27	6,00	1,37	5,09
u_2	1,32	1,81	<u>120,4</u>	7,83	<u>206,3</u>	ok. <u>500</u>

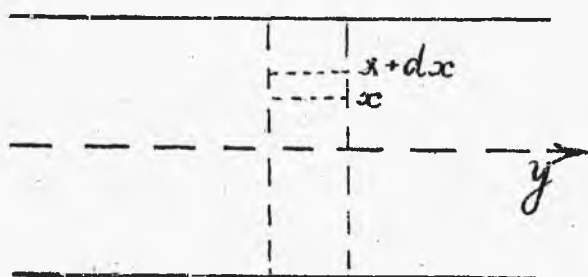
(prze-
cięt-
nie)

Na szczególną uwagę zasługuje wielka ruchliwość jonu ujemnego w azocie, argonie i helu. Należy zaznaczyć, że wartości te dotyczą jedynie gazów chemicznie czystych, w gazach słabo choćby zanieczyszczonych

są znacznie mniejsze, np. w azocie 1,84, argonie 1,70, helu 6,31. Do tego zagadnienia jeszcze wrócimy.

§ 15. Dyfuzja jonów. W rozważaniach § 13 zakładaliśmy, że ruch jonów w pewnym określonym kierunku zachodzi jedynie pod działaniem natężenia pola elektrycznego. *BYŁO TO JEDYNAK NIEWĄTPLIWIE UPROSZCZENIE ZAGADNIENIA* Jeżeli bowiem założymy, że koncentracja jonów nie jest wszędzie stałą, będą one poruszały się od miejsc większej koncentracji do miejsc o koncentracji mniejszej pod działaniem sił dyfuzji.

W układzie doświadczenia § 11 różnica koncentracji jonów winna powstać nawet wtedy, gdy natężenie pola równe jest zeru. Jony bowiem, znajdujące się blisko płyt, osiadają na nich, oddając im swój ładunek; w ten



sposób stopniowo koncentracja maleje od środka ku płytom. Założymy, że działanie wywierane na jony wskutek tego zjawiska, jest identyczne ze zwykłymi działaniami,

RYS. 17.

jakim na skutek dyfuzji podlega mieszanina gazów. Musi-

my więc przypisać jonom pewną prężność cząstkową, proporcjonalną do koncentracji jonów. Niech w przekroju 1 cm^2 w odległości x od osi Y biegnącej po środku ^W (jednakowej odległości od obydwu płyt, ciśnienie to wynosi p przy koncentracji n , w takim samym przekroju w odległości $x+dx$, ciśnienie będzie równe $p-dp$, przy koncentracji $n-dn$. Różnica więc ciśnień na jednostkę długości w kierunku x wynosić będzie $\frac{dp}{dx}$. Prędkość w kierunku spadu ciśnienia otrzymamy, zakładając, że jest ona proporcjonalna do $\frac{dp}{dx}$, i że na każdy pojedynczy jon działa n -ta część tej wielkości

$$v' = u_1' \cdot \frac{1}{n} \cdot \frac{dp}{dx} \quad (11)$$

gdzie u_1' oznacza ruchliwość jonu w jednostkach bezwzględnych / równa jest liczbowo prędkości pod działaniem siły, równej 1 dynie/.

Stosując do jonów prawa gazów doskonałych, będziemy mieli oczywiście

$$\frac{p-dp}{p} = \frac{n-dn}{n}, \quad pn-dpn = pn-dnp$$

lub
$$dp = \frac{p}{n} \cdot dn$$

Z drugiej zaś strony $\frac{p}{n} = \frac{p_0}{n_0}$, gdzie p_0 jest ciśnieniem przy koncentracji normalnej /jednej cząsteczki gramowej na 1 cm³/, Ostatecznie więc mamy

$$\frac{dp}{dx} = \frac{p_0}{n_0} \cdot \frac{dn}{dx}$$

Podstawiając do /II/ otrzymujemy

$$v' = u_1' \cdot \frac{p_0}{n n_0} \cdot \frac{dn}{dx}$$

Ilość jonów, która w tych warunkach przejdzie w ciągu jednej sekundy przez jeden cm², będzie, oczywiście, równa

$$v'n = u_1' \cdot \frac{p_0}{n_0} \cdot \frac{dn}{dx} \dots (12)$$

Wielkość $u_1' \cdot \frac{p_0}{n_0}$ nazywamy często spółczynnikiem dyfuzji jonów dodatnich, jak w danym przypadku, i oznaczamy przez D_1 .

Jeżeli poza siłami dyfuzji działa na jony jeszcze pole elektryczne, prędkość jonów w pewnym określonym kierunku^{x/} będzie wypadkową dwu prędkości, nabytych wskutek działania obydwu rodzajów sił; w najprostszym przypadku będzie ich algebraiczną sumą.

x/ Jon, jak każda cząstka gazu, znajduje się w ciągłym bezładnym ruchu, wywołanym przez działanie termiczne. Pole elektryczne lub spadek ciśnienia powoduje, że do tego ruchu dołącza się ruch w pewnym ściśle określonym kierunku, wskutek czego jon, jakkolwiek rygnął, zmienia często swoją drogę, posuwa się w tym właśnie kierunku.

§ 16. Doświadczenia Townsenda. Wzór /12/ możemy napisać w postaci:

$$N = D_1 \cdot \frac{dn}{dx}, \quad \text{gdzie } N = v n i \quad D_1 = u_1' \cdot \frac{p_0}{n_0}$$

Znając N - ilość jonów, dyfundujących przez przekrój 1 cm^2 , oraz $\frac{dn}{dx}$, zmniejszenie koncentracji na jednostkę długości, możemy znaleźć D_1 . Pomiary takie wykonał Townsend /1899 r./, przepuszczając gaz zjonizowany przez cały szereg metalowych rurek włoskowatych i mierząc koncentrację jonów przed i po wyjściu z rurek. Wzór, stosujący się do danego wypadku, będzie bardziej złożony, niż /12/, gdyż trzeba będzie wziąć pod uwagę, że cała masa gazu wraz z dyfundującymi jonami porusza się z pewną prędkością/.

Dane przez niego otrzymane pozwalają na wyprowadzenie powyższych wniosków co do nabeju jonów. Istotnie, mamy równość

$$D_1 = u_1' \cdot \frac{p_0}{n_0}$$

i analogicznie

$$D_2 = u_2' \cdot \frac{p_0}{n_0} \quad \text{/dla jonów ujemnych/}$$

Z drugiej strony podana przez nas wyżej "elektryczna" ruchliwość jonów u_1 i u_2 odpowiada prędkości, nabytej przez jon, w polu 1 wolt/cm., z wicie siła rów-

nej $\frac{e}{300}$ dyn, gdzie e nabój jonu. Stąd mamy

$$u_1 = u_1' \cdot \frac{e}{300} \quad \text{i} \quad u_2 = u_2' \cdot \frac{e}{300}$$

Podstawiając wartości na u_1' i u_2' otrzymujemy

$$u_1 = D_1 \cdot \frac{n_0}{p_0} \cdot \frac{e}{300} \quad \text{i} \quad u_2 = D_2 \cdot \frac{n_0}{p_0} \cdot \frac{e}{300}$$

lub

$$\frac{300 u_1}{D_1} = e \cdot \frac{n_0}{p_0} \quad \text{i} \quad \frac{300 u_2}{D_2} = e \cdot \frac{n_0}{p_0}$$

Jeżeli więc założenie, że wszystkie jony zarówno dodatnie jak i ujemne, posiadają ten sam nabój, jest słuszne, stosunek $\frac{300 u_1}{D_1}$ winien być równy $\frac{300 u_2}{D_2}$

Podstawiając na n_0 i p_0 ich wartości

($n_0 = 6 \cdot 10^{23}$ i $p_0 = 22454 \cdot 10^6 \frac{\text{dy}}{\text{cm}^2}$) możemy również wyznaczyć wartość e . Townsend znalazł dla D wartości następujące:

	powietrze	wodór	tlen
D_1	0,0274	0,123	0,025
D_2	0,042	0,190	0,048

Biorąc wartości na u_1 i u_2 z poprzednio podanej tabelicy otrzymujemy:

	powietrze	wodór	tlen			
$\frac{300 U_1}{D_1}$	14701	14634	15840			
$\frac{300 U_2}{D_2}$	13700	12363	11313			
e	$5,5 \cdot 10^{-10}$	$4,9 \cdot 10^{-10}$	$5,48 \cdot 10^{-10}$	$4,6 \cdot 10^{-10}$	$5,9 \cdot 10^{-10}$	$4,2 \cdot 10^{-10}$

Stąd wynika, że istotnie wartość naboju jonu jest, w granicach błędu doświadczenia, dla wszystkich jonów ta sama i równa przeciętnie nabożowi elektronu

$$\underline{\underline{4,8 \cdot 10^{-10}}}$$

Ten bardzo ważny wniosek znajduje swe potwierdzenie w bezpośrednich pomiarach naboju.

§17. Bezpośredni pomiar naboju jonu.

Bezpośredni pomiar naboju jonu opiera się na zjawisku następującem. Gdy parę wodną nasyconą nieco rozprężymy adiabatycznie, skropli się ona częściowo. Skroplenie to ujawni się 1/ na ściankach naczynia, które pokryją się cienką warstwą wody, 2/ wewnątrz pary w postaci kilku dużych kropli. Dla otrzymania wewnątrz pary licznych małych

kropel w postaci mgły, musiany rozprężenie posunąć tak daleko, aby prężność istniejącej pary wodnej wielokrotnie przewyższyła prężność nasycenia przy temperaturze otrzymanej w skutku rozprężenia. Jeżeli jednak w parze znajduje się pył, skroplenie nastąpi znacznie łatwiej, przy mniejszem rozprężeniu. Helmholtz /1887 r./ zauważył, że taki sam wpływ, jak pył, wywiera iskra elektryczna, przeskakująca w parze. Następne badania wykazały, że za każdym razem, gdy gaz jest zjonizowany, jony odgrywają tę samą rolę, co cząstki pyłu, a więc są jakgdyby ośrodkami kondensacji, przyczem obecność jonów ujemnych bardziej ułatwia skraplanie, niż obecność jonów dodatnich^{x/}. Dzięki skraplaniu pary na jonach możemy jony te zupełnie dobrze obserwować. Pierwsze próby zastosowania tego zjawiska do bezpośredniego pomiaru naboja jonu wykonał Townsend /1898/ i J.J.Thomson /1903/. Dokładniejsze wyniki otrzymał jednak dopiero C.T.R.Wilson /1903/.

Między zbrojami kondensatora, które możemy łączyć dowolnie ze źródłami elektryczności, znajduje się para wodna i powietrze, poddane działaniu jakiegoś czynnika

x/ Teorię tego zjawiska próbował dać J.J.Thomson. Nie można jednak uważać jej za wystarczającą.

jonizującego. Gdy parę tę rozprężymy adiabatycznie, na jonach para się skropli /przy zwiększeniu objętości do mniej więcej 1,25 objętości pierwotnej para się skropli jedynie na jonach ujemnych, przy zwiększeniu do 1,36 również na jonach dodatnich/, co, jak wyżej było powiedziane, pozwala nam je obserwować. Doświadczenie wskazuje, że pod działaniem siły ciężkości jony opadają ruchem jednostajnym, a to wskutek oporu, jakiego doznają ze strony środowiska, w którym się znajdują. Zakładając, że kształt jonów jest kulisty i że opór, doznawany przez nie, wyraża się prawem Stokes'a, otrzymujemy:

$$f = 6\pi r \mu v_1$$

gdzie μ współczynnik lepkości powietrza.

Opór ten w myśl poprzedniego równy jest ciężarowi jonu

$$f = \frac{4}{3}\pi r^3 d g$$

Stąd znajdziemy, że

$$v_1 = \frac{\frac{4}{3}\pi r^3 d g}{6\pi r \mu} = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\mu} d g$$

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\mu}{d g} v_1}$$

co pozwala nam z pomiaru prędkości spadania znaleźć

promień kropli.

Przypuśćmy teraz, że prócz siły ciężkości na jony działa pole elektryczne, skierowane pionowo. Przy odpowiednim kierunku pola dla danego rodzaju jonu mamy:

$$\frac{4}{3}\pi r^3 d g + e e = 6\pi r \mu v_2 \quad \text{i} \quad e = \frac{1}{e} (6\pi r \mu v_2 - 6\pi r \mu v_1)$$

Podstawiając na r znalezione wyżej wyrażenie

$$e = \frac{9\sqrt{2}}{e} \pi \left(\frac{\mu v_1}{d g} \right)^{\frac{1}{2}} (v_2 - v_1)$$

W ten sposób mierząc, Wilson znalazł na e wartości, wahające się od $2 \cdot 10^{-10}$ do $4 \cdot 10^{-10}$ (przeciętnie około $3,1 \cdot 10^{-10}$), przyczem okazało się, że wartość naboju jest ta sama dla jonu dodatniego, co i ujemnego, jest niezależna od rodzaju gazu i czynnika jonizującego. Różnicę między wartością e , wyznaczoną przez Wilsona, i znaną na innej drodze, należy przypisać z jednej strony parowaniu kropli wody podczas pomiaru, z drugiej niedokładności użytego wzoru Stokesa. Millinan /po raz pierwszy w 1908 r./ zmienił nieco metodę Wilsona obserwując spadanie trudno parujących kropeł /oliwy/ w gazie zjonizowanym i stosując uzupełniony przez Cunningham'a wzór Stokes'a. Otrzymał na e wartości 4,65 do 4,69 $\cdot 10^{-10}$ w pierwszych pomiarach, $4,774 \cdot 10^{-10}$ w ostat-

nich /1917 r./, a więc wielkość równą poprzednio przez nas podanej.

Ehrenhaft używając metody analogicznej do metody Millihana doszedł do wręcz przeciwnych wyników, a mianowicie, że naboje jonów są najrozmaitszej wielkości, a bynajmniej nie równe e lub też jego wielokrotności. Rozbieżność między wnioskami Ehrenhafta a danymi, otrzymanymi przy użyciu rozmaitych metod przez różnych fizyków, nie jest dotychczas wyjaśniona; zdaje się jednak, że błąd tkwi raczej w pomiarach Ehrenhafta/.

§ 18. Jony dodatnie i ujemne.

Najprostszym objaśnieniem powstawania jonizacji gazu będzie założenie, że czynnik jonizujący rozбивa cząsteczkę, ewentualnie atom gazu na dwie części: elektron i pozostałą część, naelektryzowaną dodatnio. Równość wartości bezwzględnych naboju jednego i drugiego jonu, byłaby w ten sposób wyjaśniona. Jon dodatni byłby w świetle tego założenia tego samego rzędu wielkości, co cząsteczka. Jeżeli do ruchu tego jonu zastosujemy zwykłe twierdzenie dynamiki, to, oznaczając przez t czas, jaki upływał między jednym uderzeniem jonu a drugim, otrzymany na przeciętną prędkość jonu między zderzeniami wzór:

$$vt = \frac{1}{2} \frac{C^2 e t^2}{m}$$

stąd

$$v = \frac{C^2 e}{2m} t$$

Znając C^2 , e i m oraz obliczając t ze wzorów
cynetycznej teorii gazów, możemy obliczyć v . Okazuje
się, że znaleziona w ten sposób wartość jest większa od
tej, którą nam daje doświadczenie. Pozatem nie sprawdza
się również wniosek, wypływający bezpośrednio z podanego
wyżej wzoru, a mianowicie, że $\frac{v}{T}$ lub co na jedno wycho-
dzi $v \cdot d$, gdzie d - gęstość gazu, odwrotnie proporcjo-
nalna do t , jest dla danego gazu i danych warunków do-
świadczenia wielkością stałą. Sutherland /1909/ pierwszy
wskazał, że źródła niezgodności należy szukać w pominięciu
działania poruszającego się jonu dodatniego na cząsteczki
obojętne i jony ujemne; podał również wzór /dość złożony/,
w którym działanie to zostało uwzględnione. Wzór ten, jak
się zdaje, usuwa wszelką sprzeczność, tak że możemy uważać
jony dodatnie za rzędu wielkości cząsteczki ow. atomu.
Czy jon dodatni może być konglomeratem paru lub kilku czą-
steczek, na to w znacznej większości wypadków należy dać
odповідź przeczącą. Zazwyczaj jon dodatni jest pozosta-
łością jednej tylko cząstki. Wyjątek bezspornie stwierdzo-
ny, stanowią t.j.w. ciężkie jony, zaobserwowane przez

pierwszy przez Langevin'a /1905/, stąd nazywane czasami jonami Langevin'a. Powstają one wtedy, gdy gaz bliski jest temperatury skroplenia, lub gdy naogół wskutek tych lub innych przyczyn fizycznych istnieje możliwość powstawania ciekłych lub stałych skupień /np. zanieczyszczenia w gazie/. Jony takie, składające się z kilku cząsteczek, poruszają się znacznie wolniej od jonów zwykłych.

Jon ujemny w chwili swego powstania jest elektronem. Z pomiarów jednak prędkości tego jonu wynika, że w stanie tym długo nie pozostaje. Istotnie, jak wskazują podane wyżej tablice, prędkość jonu ujemnego, zazwyczaj nieco większa od prędkości jonu dodatniego, jest tego samego co i ona rzędu wielkości. Możemy więc przyrównać, że jon ujemny przez pewien, krótki naogół, przeciąg czasu, jest elektronem /wtedy otrzymuje on pewną nadwyżkę prędkości w porównaniu z jonem dodatnim/, następnie zaś łączy się z cząsteczką sw. atomem obojętnym i razem z nim tworzy to, co obserwujemy, jako jon ujemny. Należy jednak zauważyć, że to łączenie się z cząsteczką obojętną nie we wszystkich gazach zachodzi jednakowo. Jak wyżej widzieliśmy, w niektórych gazach /argonie, helu, azocie/, chemicznie czystych, prędkość jonu ujemnego wielokrotnie przewyższa prędkość jonu dodatniego. Wystarczy

jednak drobnej przymieszki tlenu, pary wodnej, chloru, aby prędkość nagle spadła. Jest rzeczą godną uwagi, że gazy, które zmniejszają w ten sposób prędkość jonu ujemnego, należą do tej kategorii, której w elektrolizie towarzyszy znak ujemny.

§ 19. Jonizacja przez zderzenie; potencjał jonizacyjny.

Jak już wyżej było powiedziane, prąd nasycenia w gazie zjonizowanym nie jest bynajmniej największą wartością natężenia, jaką możemy otrzymać. Gdy natężenie pola przyłożonego odpowiednio wzrośnie, prąd zaczyna znowu rozrastać, dochodząc wreszcie do rozbrojenia iskrowego. Zakładaliśmy jednak, że już w przypadku prądu nasycenia wszystkie jony, wytworzone przez czynnik jonizujący, są wskutek działania pola przenoszone do odpowiednich elektrod, dalsze więc wzrastanie prądu musi być wywołane przez pojawienie się nowych jonów. Ponieważ jonów tych nie dostarcza czynnik jonizujący, muszą one powstawać w inny sposób. Thomson /1900/ założył, że są one wytwarzane przez zderzenie już istniejących jonów z obojętnymi cząsteczkami lub atomami. Może to jednak zajść tylko wtedy, gdy energia kinetyczna jonu będzie miała odpowiednią wartość. Miarą tej energii jest wykonana przez pole praca według drogi swobodnej jonu.

a więc wielkość

$$e^2 \cdot e \cdot l$$

gdzie e - nabój elementarny. Nabój ten dla wszystkich jonów jest jednakowy, wystarczy więc, abyśmy znali jedynie wielkość

$$e^2 \cdot l = V$$

gdzie V nosi nazwę potencjału jonizacyjnego.

Szczegółową teorię jonizacji przez zderzenie dał Townsend /1901/. Jakkolwiek założenia, które poczynił, podlegają w ostatnich czasach pewnym krytykom i uzupełnieniom, to jednak wnioski, do jakich jego teoria doprowadza, tak mało różnią się od danych doświadczalnych, że możemy uważać ją za oddającą duże usługi przy rozpatrywaniu zjawisk jonizacji.

Townsend przedewszystkiem stwierdził, że działanie jonizacyjne jonów ujemnych jest o wiele silniejsze, niż jonów dodatnich. Wiemy, że kondensator, którego zbroją zewnętrzną będzie cylinder metalowy, zbroją zaś wewnętrzną - drut, przeciągnięty wzdłuż osi cylindra. W takim kondensatorze pole nie będzie jednostajne. Największą wartość będzie miało w pobliżu drutu. Otóż, gdy drut naelektryzujemy dodatnio, a więc gdy jony ujemne będą się znajdowały w najbliższej części pola, prąd nasycenia zaczyna wzrastać przy różnicy napięć o wiele

mniejszej, niż ta, która jest potrzebna do zwiększenia prądu nasycenia, gdy drut jest naelektryzowany ujemnie.

Dlatego też rozpoczniemy nasze rozważania od działania jonów ujemnych.

Założmy, że w pewnym miejscu gazu powstają co sekunda, wskutek działania tego lub innego czynnika n_0 jonów ujemnych. Prąd nasycenia w próżni równy byłby

$$i_0 = n_0 \cdot e$$

Gdy próżni niema, jony te, napotykaając cząsteczki obojętne, wytwarzają nowe jony; niech każdy jon wytwarza w ten sposób a par jonów na drodze 1 cm. Jeżeli w odległości x od miejsca początkowego ilość jonów jest n , to przyrost jonów na drodze dx będzie

$$dn = a \cdot n \cdot dx$$

skąd po scałkowaniu otrzymujemy

$$n = n_0 \cdot e^{ax}$$

Przyjmując, że odległość elektrod $x = d$, otrzymujemy na ilość jonów

$$n = n_0 \cdot e^{ad} \quad \text{lub} \quad \frac{n}{n_0} = \frac{i}{i_0} = e^{ad}$$

Dla znalezienia stałej a Townsend zmienił odległość elektrod, utrzymując jednak bez zmiany natężenie pola. Dla dwóch różnych odległości d_1 i d_2 mamy

$$i_1 = i_0 e^{a d_1} \quad \text{i} \quad i_2 = i_0 \cdot e^{a d_2}$$

Dzieląc jeden wzór przez drugi, znajdziemy

$$\frac{i_1}{i_2} = \frac{e^{a d_1}}{e^{a d_2}} \quad \text{skąd} \quad a = \frac{\log i_1 - \log i_2}{\frac{d_1}{v_1} - \frac{d_2}{v_2}}$$

W ten sposób Townsend znalazł, że a zależy istotnie od natężenia pola /dla powietrza pod ciśnieniem 2,5 mm.

$$a = 2,33, \text{ gdy } E^c = 350 \text{ wolt/cm.}, \text{ i } a = 3,07, \text{ gdy } E^c = 525 \text{ wolt/cm.}.$$

Może się zdarzyć, oczywiście, że iloczyn natężenia pola przez przeciętną drogę swobodną $E \cdot l$ jest mniejszy od potencjału jonizacyjnego, ten przypadek nie wyklucza jednak możliwości jonizacji przez zderzenie, dla części bowiem jonów droga swobodna będzie większa od przeciętnej.

Niech będzie

$$\frac{V}{E l} = q$$

wystarczy wtedy, aby jon przeszedł drogą q razy większą od przeciętnej. W rachunku prawdopodobieństwa dowodzi się twierdzenie, że tego rodzaju jony, o długości drogi swobodnej większej co najmniej q razy od przeciętnej, stanowią ułamek $\frac{1}{e^q}$ ogólnej ilości jonów / e - zasada logarytmów naturalnych/. Przeciętna ilość zderzeń, przypadająca na 1 cm. drogi wynosi $\frac{1}{l}$, z tego zderzeń

jonizujących będzie w myśl powyższego

$$\frac{1}{l} \cdot \frac{1}{e^2} = \frac{1}{l} \cdot e$$

Ilość ta równa jest a , a więc

$$a\bar{l} = e^{-\frac{V}{E}}$$

Z drugiej strony, oznaczając przez \bar{l}_0 przeciętną drogę swobodną pod ciśnieniem 1 mm., mamy

$$\frac{\bar{l}}{\bar{l}_0} = \frac{1}{p};$$

i podstawiając do otrzymanego wyżej wzoru

$$\left(\frac{a}{p}\right) \cdot \bar{l}_0 = e^{-\frac{Vp}{e\bar{l}_0}}$$

Zo wzoru tego wynika, że przy stałym stosunku $\frac{e}{p}$ musi pozostać również stałym stosunek $\frac{a}{p}$. Pomiary Townsenda wnioszek ten nęgół potwierdziły. Tak np. dla wodoru mamy

p_{mm}	e	a	$\frac{a}{p}$	$\frac{e}{p}$
8	1050	14,8	1,85	131,2
4	525	7,4	1,85	131,2
2	262	3,7	1,85	131,2

Szczególniej dokładne pomiary napięcia jonizacyjnego wykonali Franck i Hertz /1913/. /Doświadczenia ich wła-

ściwie dotyczą potencjału jonizacyjnego elektronów, wobec jednak wielkiej różnicy w działaniu jonizacyjnym jonów dodatnich i ujemnych, należy przypuszczać, że jony ujemne jonizują głównie wtedy, gdy jeszcze są lub gdy stale pozostają elektronami/.

Rozżarzony drut platynowy znajduje się wewnątrz współśrodkowej platynowej siatki cylindrycznej; siatka ta jest nasiektryzowana dodatnio do pewnego, niezbyt zresztą wysokiego, potencjału. To wszystko znajduje się wewnątrz większego cylindra platynowego, połączonego z elektrometrem. Elektrony, wysyłane przez rozżarzony drut /patrz niżej/ doznają w polu między drutem i siatką pewnego przyspieszenia, zależnego, oczywiście, od wartości potencjału siatki. Nabyta energia ruchu pozwala im przelatywać przez oczka siatki i przebiegać pewną drogę w gazie między siatką i cylindrem. Do samego cylindra dobieść nie mogą, gdyż napięcie siatki działa na nie hamująco; jeżeli jednak energia przez nie nabyta jest dostateczna do zjonizowania cząstek gazu, wtedy wytworzone jony dodatnie, odpychane przez siatkę, elektryzują cylinder. Mierząc napięcie siatki, przy którym cylinder zaczyna się elektryzować, można znaleźć potencjał jonizacyjny. Dla różnych gazów jest on na ogół różny; tak np. według Francka i Hertza dla helu wyno-

si 20,5 wolta, wodoru 11 woltów, azotu 7,5 woltów.

W granicy mierzonych ciśnień /paru lub kilku milimetrów/ jest on niezależny od ciśnienia. Z jonami dodatnimi sprawa przedstawia się nieco inaczej, jak o tem już wyżej mówiliśmy; potencjał jonizacyjny ma dla nich wartość większą. Oznaczając przez b wielkość analogiczną w tym przypadku do a , Townsend znajduje przy uwzględnieniu działania jonów dodatnich wzór następujący: $(a-b) \cdot L$

$$\frac{i}{i_0} = \frac{(a-b)^L}{a - b e^{(a-b)L}}$$

§ 20. Rozbrojenia samoistne i jonizacja gazów.

Opierając się na wyżej podanym "mechanizmie" jonizacji, możemy zdać sobie w przybliżeniu sprawę ze sposobu, w jaki powstaje rozbrojenie samoistne. W każdym gazie, jak to wykazali Elster i Geitel /1899/, zawsze znajduje się pewna liczba jonów. Jony te, poddane działaniu pola elektrycznego, wytwarzają nowe jony przez zderzenie; ilość tych nowopowstałych jonów jest tem większa, im większe natężenie pola.

Jeżeli początkowa liczba jonów była niewielka, to przy dostatecznie wielkiem polu, możemy uważać przeważającą liczbę jonów za wytworzoną przez zderzenie. Stosunek

$\frac{i}{i_0}$ będzie naogół wtedy bardzo wielki. W granicy, zakładając, że prąd płynący jest niezależny od początkowej ilości jonów, otrzymujemy $\frac{i}{i_0} = \infty$. Stąd wynika

$$a - be^{(a-b)L_p} = 0 \quad \text{lub} \quad L_p = \frac{\lg a - \lg b}{a - b} \quad (a)$$

Ponieważ zarówno $\frac{a}{p}$ jak i $\frac{b}{p}$ możemy uważać za funkcje $\frac{a}{p}$ /patrz paragraf poprzedni/ lub $\frac{E}{L_p}$, gdzie E - przyłożona siła elektrobodźczą, ze wzoru przeto wyżej przytoczonego otrzymujemy po podstawieniu

$$L_p = \frac{\lg f_2\left(\frac{E}{L_p}\right) - \lg f_1\left(\frac{E}{L_p}\right)}{f_1\left(\frac{E}{L_p}\right) - f_2\left(\frac{E}{L_p}\right)} \dots (a')$$

stąd wynika, że E jest funkcją jedynie L_p . Wielkość E , odpowiadająca temu warunkowi, nie jest niczem innym, jak potencjałem iskrzenia, który możemy obliczyć ze wzoru a , o ile znamy z doświadczenia zależność $\frac{a}{p}$ i $\frac{b}{p}$ oraz stosunek $\frac{E}{L_p}$. Obliczenia takie, wykonane przez Townsenda, potwierdziło poprzednio już ustalony fakt, że przy pewnej wartości L_p potencjał iskrzenia E ma wartość najmniejszą.

Nie będziemy rozpatrywali dalszych ilościowych wniosków, które można by z wyżej przytoczonych praw wyprowadzić. Większość z nich posiada w wysokim stopniu charak-

ter hypotetyczny, uwarunkowany niezwykle złożonością zjawiska. Zatrzymamy się jedynie pokrótce na czysto jakościowym opisie rozbrojeń przez ostrza. Rozbrojenie to przypisać możemy istnieniu silnego pola elektrycznego w pobliżu ostrza. Jony, znajdujące się w gazie, pod działaniem tego pola pobierają zapas energii, dostateczny do wywołania jonizacji przez zderzenie. Oczywiście dziedzina, w której taka jonizacja może nastąpić, leży w bezpośrednim sąsiedztwie ostrza, dalej bowiem pole jest zbyt słabe; w przypadku ostrza naelektryzowanego dodatnio, czynnikiem jonizującym są jedynie jony dodatnie, obszerność więc dziedziny, w której wywierają swe działanie, jest znacznie mniejsza /z powodów podanych w paragrafie poprzednim/, niż w przypadku, gdy ostrze jest naelektryzowane ujemnie i czynnikiem jonizującym są jony ujemne. Dlatego też ostrze naelektryzowane ujemnie rozbraja się energiczniej, niż ostrze dodatnie. Szczególnie jasną różnicą ta winna występować w tych gazach, w których jony ujemne pozostają w postaci elektronów, nie łącząc się z cząsteczkami gazu, a więc w czystym azocie, argonie, helu. Doświadczenie wnioski ten potwierdza.

W dziedzinie jonizacji przez zderzenie znajdują się, oczywiście, obydwa rodzaje jonów, poza nią tylko jeden,

jednoimiennie

z ostrzem. Przekonać się o ten można, umieszczając w pewnej odległości od ostrza drut, połączony z elektrometrem /Braun 1896, Zelewy 1911/. Jest to t.zw. przewodnictwo jednobiegowe.

Działanie odpychające ostrza na jony jednoimiennie wywołuje znany wiatr elektryczny, spowodowany ruchem gazu, porywanego wskutek tarcia wewnętrznego przez jony. Gdy umieścimy na drodze jonów przeszkodę, ruch gazu wywoła wzrost ciśnienia, który można zmierzyć. Gęstość prądu

$$j = u_1 n e$$

gdzie n koncentracja jonów, u_1 - ich ruchliwość.

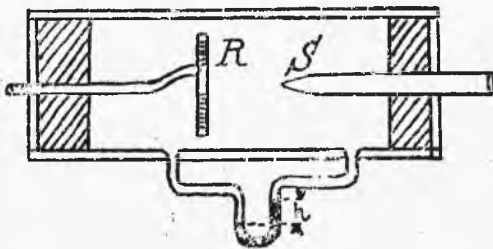
Siła zaś działająca na jony w 1 cm^3 wynosi

$$f = n \cdot e \cdot u_1 = \frac{j e}{u_1}$$

Wzrost zaś ciśnienia na 1 cm długości będzie równy liczbowo tej sile

$$\Delta p = f = \frac{j e}{u_1}$$

Mierząc ten wzrost możemy wyznaczyć ruchliwość. Tego sposobu użył Chattoch /1899/. Metodę dostatecznie wyjaśnia rysunek, gdzie h - manometr.



RYS. 18.

§21. Promienie kanałowe. Proces jonizacji gazów zachodzi, oczywiście, i w rurkach próżniowych. Jest więc rzeczą naturalną założyć, że w rurkach takich obok elektronów, stanowiących promienie katodowe, istnieją również jony dodatnie, poruszające się w kierunku przeciwnym. Jony te, uderzając o katodę, powodowałyby wysyłanie przez nią elektronów i warunkowałyby obserwowane rozpylanie katody. Przypuszczenie to znajduje swe potwierdzenie w odkrytych przez Goldsteina /1886/ promieniach kanałowych, nazywanych często również promieniami dodatnimi. Jeżeli katodę przedziurawimy, wtedy przestrzeń pozakatodowa zaczyna świecić rozproszonym światłem, niebieskim, gdy rurka jest wypełniona powietrzem, różowawym, gdy wodorem. Przy obniżeniu ciśnienia w rurce można zauważyć prostoliniowe rozchodzenie się promieni z otworów katody i słabe jarzenie leżącej naprzeciwko otworów powierzchni szkła. Umieszczając na ich drodze puszkę Faradaya /podobnie jak w doświadczeniu Perrina p.str:79/ można stwierdzić, że niosą one ze sobą ładunek dodatni.

Odchylenie tych promieni w pole magnetyczne jest o wiele mniejsze, niż promieni katodowych; jedynie

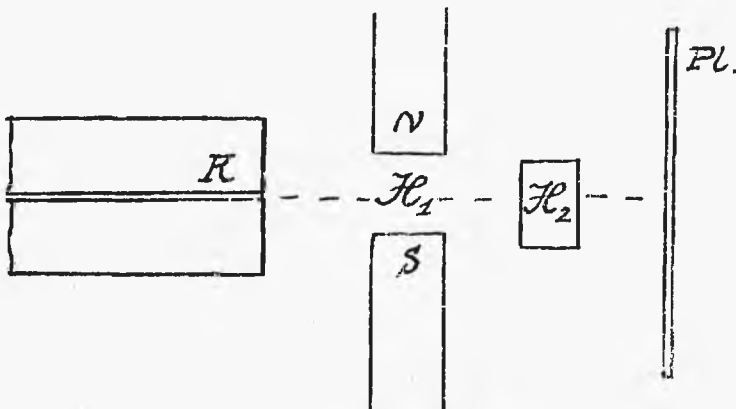
bardzo potężne elektromagnesy wywierają takie działanie, które może być zaobserwowane. Stąd wynikałoby, że wielkość $\frac{e}{m}$, do której odchylenie w polu magnetycznym jest proporcjonalne /patrz str. 68/, ma dla promieni tych wartość o wiele mniejszą niż dla elektronów. W dodatku ani kierunek ani wielkość odchylenia nie jest bynajmniej dla wszystkich promieni kanałowych ta sama. Odchylamy w polu magnetycznym cienką wiązkę promieni katodowych, padających czy to na ekran fluoryzujący czy też na płytę fotograficzną, obserwujemy zawsze pojedynczą plamkę, odchyloną w tę lub inną stronę od położenia środkowego. Inaczej rzecz się ma z promieniami kanałowymi. Zamiast plamki pojedynczej otrzymujemy albo szereg plamek albo nawet /przy wyższych ciśnieniach/ linje ciągłe, wskazujące, że ani $\frac{e}{m}$ ani v , t.j. te wielkości, od których dla danego pola zależy wielkość odchylenia, nie są dla wszystkich promieni jednakowe. Badając te odchylenia można było stwierdzić, że w promieniach kanałowych mamy do czynienia: 1/ z cząstkami, naelektryzowanymi dodatnio; 2/ z cząstkami obojętnymi, 3/ a nawet z cząstkami, naelektryzowanymi ujemnie.

Doświadczenia, wykonane po raz pierwszy przez König -

bergera i Kuczewskiego /1910/, wskazują posatem, że stan elektryczny pojedynczej cząstki, wchodzącej w skład promieni kanałowych, zmienia się podczas drogi,

jaką przebiega.

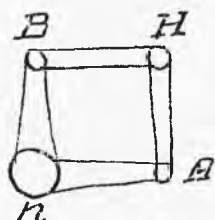
Doświadczenie polegało na poddawaniu promieni kanałowych, wychodzących przez wąską szczelinę w katodzie kolejnemu dzożażaniu



RYS. 19.

dwu skrzyżowanych pól magnetycznych. Niech jedno z nich odchyła się do góry, drugie w prawo. Obraz, który otrzymujemy wtedy na kliszy, umieszczonej prostopadle do promieni można schematycznie przedstawić tak jak na rys. 19, odpowiadającym niewielkiemu stosunkowo rozrzedzeniu w rurce, wypełnionej wodorem. Punkt *n* na kliszy odpowiada promieniom nieodchylonym, a więc elektrycznie obojętnym, punkt *B* cząstkom odchylonym przez 2-gie pole i nieodchylonyma przez 1-e, a więc takim, któ-

re nie były naelektryzowane, przebiegając przez pole 1-e i zyskały nabój po drodze, zanim doszły do pola 2-go.. Częstkom, które dopiero wewnątrz pola 2-go stały się naelektryzowanymi, odpowiada położe-



RYS. 20.

nie między n i B na kliny. W A znalazły się cząstki odchylone przez 1-e pole, w polu 2-im elektrycznie obojętne. Te zaś promienie, które były odchylone i przez 1-e i przez 2-gie pole utworzyły plamkę

w H . Pomiaru te potwierdzają nacogół założenia, postawione przez Wiena. Przyjmijmy zgodnie zresztą z daniami doświadczalnymi, o których niżej jeszcze mówić będziemy, że promienie kanałowe składają się głównie z jonów dodatnich, gazu lub gazów w rurce i że prędkość swą nabyły one w warstwie katodowej, gdzie, jak wiadomo, spadek potencjału jest największy. Przypuśćmy, że promienie te wychodzą przez wąski otwór w katodzie i, przechodząc przez mały otwór w zasłonie M , padają na odpowiedni przyrząd mierzniczy /w doświadczeniach Wiena puszkę Faradaya, z której nabój przez galwanometr uchodzi do ziemi/. Między katodą i zasłoną umieścimy potężny elektromag-

nos I i między zasłoną i puszką elektromagnes II, niezależny od pierwszego. Przyjmijmy dla uproszczenia, że prędkość wszystkich promieni jest jednakowa. Jeżeli w jednostce długości promienia znajduje się N cząstek, to w ciągu sekundy wychodzi z katody Nv cząstek. Z pomiędzy nich część $N_1 = \alpha Nv$ jest obojętną elektrycznie, część $N_2 = \beta Nv$ naelektryzowana dodatnio /oczywiście $\alpha + \beta = 1$.

Wien zakłada, że stosunek cząstek obojętnych do naelektryzowanych jest dla danych warunków doświadczenia pewną wielkością stałą; tak że gdy znika lub zobojętnia się pewna ilość jonów, natychmiast odpowiednia liczba cząstek obojętnych staje się jonami.

W przypadku, gdy żaden z elektromagnesów nie jest wzbudzony, jony bez przeszkód dochodzą do puszki, oddając jej swój ładunek. Odchylenie, galwanometru, będzie, oczywiście, proporcjonalne do liczby tych jonów. Oznaczając je w tym razie przez $A_{0,0}$, otrzymamy:

$$A_{0,0} = C \cdot \beta \cdot N \cdot v$$

Włączając I-y elektromagnes, nie dopuszczamy do puszki jonów, znajdujących się między katodą i zasłoną. Przez otwór w zasłonie przejdą tylko cząstki obojętne w ilości αNv na sekundę. W myśl wyżej poda-

nego założenia zjonizują się one częściowo, tak, aby jony znów tworzyły ten sam ułamek ogólnej liczby cząstek. Odchylenie galwanometru $R_{1,0}$ będzie wtedy

$$R_{1,0} = C \cdot \alpha \cdot \beta \cdot N \cdot v$$

Gdy wzbudzony jest drugi elektromagnes, pole jego odchyła jony znajdujące się między katodą i polem, pozostałe cząstki obojętne jonizują się, jak wyżej, i znów otrzymujemy

$$R_{0,2} = C \cdot \alpha \cdot \beta \cdot N \cdot v$$

Wreszcie, w przypadku istnienia dwu pól otrzymujemy kolejno podwójną jonizację częściową cząstek obojętnych. Ilość jonów wyniesie $\alpha^2 \beta N v$, jak łatwo można się przekonać, stosując takie rozumowanie, jak poprzednio. Wtedy

$$R_{1,2} = C \cdot \alpha^2 \cdot \beta \cdot N \cdot v$$

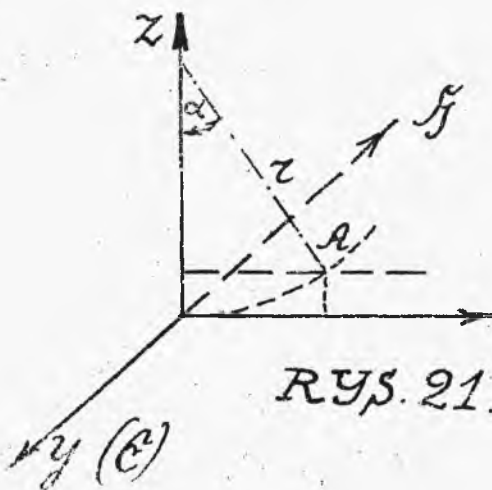
Stąd mamy

$$\frac{R_{1,0}}{R_{0,0}} = \frac{R_{1,2}}{R_{1,0}} = \alpha$$

Doświadczenia Wiena wnioszek ten naogół potwierdziły. Jonizacja cząstek obojętnych stoi w niewątpliwym związku ze zderzeniami, jakie zachodzą między cząstkami obojętnymi i cząsteczkami otaczającego gazu. Wskazuje na to fakt, że α jest naogół funkcją ciśnienia, panującego w rurce. Im większe ciśnienie, tem

mniejsze α . W ten sposób można do pewnego stopnia zdać sobie sprawę, jakkolwiek nie we wszystkich szczegółach, ze zmian, jakie zachodzą w stanie elektrycznym cząstki promieni kanałowych. Może ona, łącząc się ze swobodnym elektronem, powrócić do stanu obojętnego, lub też w połączeniu z dwoma elektronami naslektryzować się ujemnie. Różnice stosunku $\frac{e}{m}$ obserwowane w promieniach kanałowych, dadzą się wytłumaczyć z jednej strony różnicą mas jonów, z drugiej zaś tem, że elektryzacja danej cząstki może nastąpić, wobec licznych zderzeń, jakich doznaje, w różnych miejscach pola odchyłającego. Wtedy odchylenie przez nas obserwowane, będzie odpowiadało wartości stosunku $\frac{e}{m}$, zawartej między zerem i wartością normalną.

Złożone to zjawisko najlepiej badać można przy użyciu t.zw. metody parabolicznej, opracowanej przez



RYS. 21.

J.J.Thomsona /1911/. Odchylenie cząstek jest wywoływane przez skrzyżowane pola elektryczne i magnetyczne. Niech kierunek prędkości promieni kanałowych będzie kierunkiem osi x , kierunek pola

elektrycznego niech będzie zgodny z kierunkiem osi y , kierunek zaś pola magnetycznego przeciwny. Pod działaniem pola magnetycznego cząstka będzie opisywała koło o promieniu r , wyznaczonym wzorem

$$r = \frac{cmv}{eH}$$

/patrz str. 85/. Spółrzędne punktu A będą wtedy

$$x = r \sin \alpha = \frac{cmv}{eH} \cdot \sin\left(\frac{vt}{r}\right)$$

$$i \quad z = r \left(1 - \cos\left(\frac{vt}{r}\right)\right)$$

Zakładając, że odchylenie to jest bardzo niewielkie, a więc, że $\frac{vt}{r}$ jest wielkością bardzo małą, możemy napisać

$$x = \frac{cmv}{eH} \cdot \frac{vt}{r} = vt, \quad z = 2r \cdot \sin^2\left(\frac{vt}{2r}\right) \approx 2r \cdot \frac{v^2 t^2}{4r^2} = \frac{1}{2} \frac{v^2 t^2}{r}$$

Pole elektryczne wywoła odchylenie w kierunku osi y . Odchylenie to będzie równe

$$y = \frac{1}{2} \frac{eE}{m} \cdot t^2$$

Umieścimy teraz w jakimkolwiek punkcie osi x ekran fluoryzujący lub kliszę fotograficzną, równoległą do płaszczyzny zy . Rzucając o równań współrzędnych t , otrzymamy:

$$x = \frac{1}{2} \frac{e^2 H^2}{cmv}$$

$$y = \frac{1}{2} \frac{eE^2}{m} \frac{1}{v^2}$$

Podnosząc x do kwadratu i dzieląc przez y możemy wyrugować z równań tych v ; będziemy mieli

$$\frac{x^2}{y} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{c^2} \cdot \frac{e}{m} \cdot \frac{H^2}{e} \cdot x^2$$

O ile dla danych pól H i C stosunek $\frac{e}{m}$ ma wartość stałą, prawa strona równania przejdzie stałą x jest też pewną wielkością stałą. Wtedy

$$x^2 = C \cdot y$$

Cząstki o tym samym stosunku $\frac{e}{m}$ i różnej prędkości dadzą na ekranie lub kliszy obraz paraboliczny.

Rugując teraz z równań wielkość $\frac{e}{m}$, otrzymamy:

$$\frac{x}{y} = \frac{1}{cv} \cdot \frac{H}{e}$$

Dla danych pól i stałej prędkości otrzymamy

$$x = C \cdot y$$

równanie prostej. Cząstki więc o stałej prędkości i różnym stosunku $\frac{e}{m}$ dadzą na kliszy linię prostą.

Badanie otrzymanych w ten sposób obrazów pozwala obliczyć prędkości poszczególnych promieni i $\frac{e}{m}$. W ten sposób znaleziono, że prędkość ta jest naogół rzędu $10^8 \frac{cm}{sec}$ i odpowiada katodowemu spadowi potencjału lub jest od niego mniejsza. Stosunek zaś naładowania do masy jest w różnych gazach taki, że potwier-

Źna przypuszczenie, iż cząstki promieni dodatnich są to jony gazowe /cząsteczki lub atomy gazu/, posiadające przeważnie pojedynczy nabój elementarny, czasami jednak dwu lub trzykrotny /np. jon rtęci/.

§22. Promienie anodowe. Z nabojami dodatnimi w rurce próżniowej spotykamy się jeszcze w t.zw. promieniach anodowych, wychodzących z anody. Otrzymać je można jedynie w warunkach szczególnych, a mianowicie gdy w skład metalu anody wchodzi lit, sod, potas lub talium. Najlepiej nadadź anodzie kształt pałeczki, wtopionej w rurkę szklaną, z której wychodzi jedynie przedni koniec pałeczki. Katoda musi być zrobiona z metalu, dla którego spadek katodowy jest możliwie mały; najlepiej użyć w tym celu katod Wahnelta /p.niżej/. W tym ostatnim przypadku można założyć, że cała różnica potencjału między elektrodami równa się spadowi przy anodzie, tak że promienie anodowe doznają możliwie największego przyspieszenia. Poruszają się one podobnie jak promienie katodowe, wzdłuż linii prostej, jak one, wzbudzają jarzenie szkła, nie zielone jednak, lecz żółtawe. Prędkość ich zależna naogół od spadu anodowego jest tego samego rzędu, co promieni kanałowych. Z odchylenia w polu magnetycznym można znaleźć, że masa jonu jest równa masie atomu anody.

§23. efekt fotoelektryczny. Promienie katodowe, otrzymywane w rurce próżniowej, nie są bynajmniej jedynym przypadkiem promieni elektronowych.

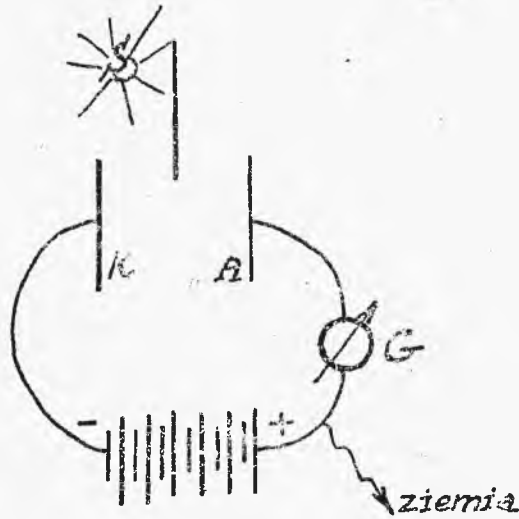
Z wysyłania przez metal elektronów mamy do czynienia jeszcze w zjawisku t.zw. fotoelektryczności oraz termojonów.

Pierwsze z nich ^{efekt} //fotoelektryczny/ było obserwowane przez Hertza, który stwierdził zmniejszenie się opóźniania prądu przeskakiwaniu iskry /patrz str.66/, gdy droga iskry, a jeszcze lepiej, gdy katoda, była oświetlona światłem drugiej iskry. Na zjawisko to zwrócił następnie uwagę Hallwachs, znalazłszy nową jego, bardziej dostępną badaniom, odmianę.

Hallwachs /1888/ stwierdził, że płytka metalowa, naelektryzowana ujemnie, rozbraja się, gdy oświetlimy ją jakimkolwiek źródłem światła, bogate w promienie nadfioletowe, płytka zaś obojętna w tych samych warunkach elektryzuje się dodatnio. Dokładniejsze badania tego zjawiska można przeprowadzić, włączając płytkę naświetloną w obwód elektryczny, według podanego na rysunku schematu.

Płytkę K jest oświetlona przez źródło S , ustawione w ten sposób, aby promienie jego nie padały na płytkę A . Prąd płynący wtedy od A do K może

być zmierzony galwanometrem *G*



Natężenie prądu
wzrasta wraz z
przyłożonym do
elektrod polem,
naogół do pewnej
jednak granicy,
przy której staje
się prądem nasycen-
ia. Wielkość po-
la, przy której

RYS. 22.

następuje nasycenie, zależy w wysokim stopniu od ciśnienia gazu, wypełniającego przestrzeń między elektrodami. Najwyraźniej zjawisko nasycenia występuje w próżni. Wtedy przy niewielkiej różnicy potencjałów elektrod /20 woltów według pierwszych pomiarów Lenarda, + 0,8 wolta, według następnych, z których Lenard usunął pewne źródło błędu/; otrzymujemy zupełną niezależność prądu fotoelektrycznego od przyłożonego do elektrod pola. Wartość tego natężenia nasycenia zależy od rodzaju użytego światła, rodzaju ciała oświetlanego i stanu jego powierzchni, wreszcie od natężenia źródła światła. Im większe natężenie padającej energii promieniowania i im krótsza jej fala, tem natężenie prądu jest większe /Ledenburg/. Rodzaj użytego ciała

odgrywa również dużą rolę. Większość metali podlega efektowi fotoelektrycznemu. Jedynie przy oświetleniu krótkimi falami /fioletowej i nadfioletowej części widma/, są jednak ciała takie, jak rubid, sód, lit, cynk, które są czułe nawet na działanie promieni słonecznych. Ustawienie jednak ciał według zmniejszającej się ich "czułości" fotoelektrycznej w szereg /mierząc np. natężenie prądu nasycenia przy oświetleniu falą oznaczonej długości/ natrafia na trudności nie do przewyciężenia, a to ze względu na wpływ stanu powierzchni ciała, jak również na t. zw. "zmęczenie" fotoelektryczne. Każde ciało, oświetlane przez czas dłuższy, traci stopniowo swą czułość, którą odzyskuje w warunkach niezbyt ściśle dotychczas określonych /Hallwachs/. Próby objaśnienia tego zjawiska, jak dotychczas, wyników bezspornych nie dały.

Merrit Stewart i prawie jednocześnie Lenard wykazali, że prąd fotoelektryczny polega na ruchu elektronów, wypromieniowywanych przez oświetlaną płytę. Prędkość ich można zmierzyć zwykłym sposobem odchylenia w polu magnetycznym, gdy stosunek $\frac{e}{m}$ założymy taki sam, jak w promieniach katodowych. Tą metodą Lenard znalazł, że prędkość promieni fotoelektrycznych

jest tego samego rzędu, co prędkość promieni katodowych. Ta jednak prędkość, mierzona wtedy, gdy różnica potencjałów elektrod była dość znaczna /w cytowanych wyżej pomiarach Lenarda najmniejsza różnica potencjału wynosiła 600 woltów/, składa się właściwie z dwu prędkości, prędkości początkowej lub "wewnętrznej", jak ją nazywa Lenard, z którą elektron opuszcza płytkę i nabytej dzięki działaniu pola - "zewnętrznej". Na istnienie takiej prędkości "wewnętrznej" wskazuje fakt, że nawet wtedy, gdy płytka oświetlona jest naelektryzowana dodatnio, a więc gdy pole zewnętrzne przeciwdziała ruchowi elektronów, prąd fotoelektryczny nie znika, aż do potencjału około 2,4 wolta. Wtedy dopiero pole opóźniające ruch elektronu jest dostatecznie wielkie, aby nie dopuścić do opuszczenia przez elektron płytki. Ten potencjał hamujący, mogący służyć za miarę prędkości "wewnętrznej" jest, jak wykazał Lenard, niezależny od natężenia padającego światła, zależy jednak, sądząc według danych, otrzymanych przez Ladenburga, od rodzaju światła. Z pomiarów, wykonanych przez Ladenburga z płytką cynkową, wynika np. że dla światła o długości fali $\lambda = 248 \mu$ (nadfioletowa część widma) potencjał hamujący wynosi 2,8 wolta, dla fali zaś $\lambda = 220 \mu$ - 3,8 wolta.

Współczesna teoria promieniowania zakłada, że energia ruchu elektronu jest otrzymana całkowicie kosztem energii światła padającego. Oznaczając przez ν częstość drgań padającego światła, Einstein /1905/ podaje taki wzór na energję cynetyczną wylatującego elektronu:

$$\frac{1}{2}mv^2 = h\nu - \mathcal{P}$$

gdzie h - t.zw. stała Plancka, mająca wymiar /energia x czas/ i równa $6,5 \cdot 10^{-27}$, \mathcal{P} - t.zw. opór przejścia, to znaczy praca wewnętrzna, którą elektron musi przed opuszczeniem płytki wykonać. Dla danego więc metalu, dla którego \mathcal{P} możemy przyjąć za wielkość stałą, energja elektronu będzie funkcją liniową częstości padającego światła. WzBR ten, częściowo potwierdzony już przez cytowane wyżej doświadczenia Laidenburga, ostatnio /1916 r./ został potwierdzony przez Millihana dla sodu i litu oraz bardzo daleko posuniętą ścisłością.

Oprócz tego "normalnego" efektu fotoelektrycznego rozróżniamy jeszcze t.zw. selekcyjny efekt fotoelektryczny odkryty przez Bingshrima i Pohla /1911/. Jeżeli do oświetlenia metalu użyjemy światła nie zwykłego, lecz spolaryzowanego i przytem tak, aby wektor elektryczny był prostopadły do powierzchni płytki /okasz-

osie polaryzacji musi być prostopadła do płaszczyzny padania/, wtedy mierzony prąd nasycenia będzie miał wartość największą dla pewnej ściśle określonej długości fali, zależnie od rodzaju ciała. W którego zrobiona jest oświetlona płytka. Tak np. dla sodu maksimum otrzymujemy, używając fali długości 330 *nm* dla rubidu - 470 *nm*. Mamy tu, bez wątpienia, do czynienia ze zjawiskiem, analogicznem do zjawiska rezonansu.

§ 24. termiony. Wysyłanie elektronów przez metal może być również w związku z wysoką temperaturą metalu. Już da Fay /1725/ znalazł, że naelektryzowany dodatnio przewodnik rozbraja się w sąsiedztwie drutu, rozszerzonego do białości. Doświadczenia wykonane w wieku 20-tym obserwację tę potwierdziły i J.J. Thomson stwierdził, mierząc $\frac{v}{m}$, że i w tym wypadku mamy do czynienia z promieniowaniem elektronów. Z teorii proponowanych dla objaśnienia tego zjawiska, najbardziej, jak się zdaje, prawdopodobną jest teoria Richardsona /1904/. Richardson upodabnia to zjawisko do zjawiska parowania i stosuje do elektronów te same prawa, jakie termodynamika stosuje do par i gazów.

Dla ciepła utajonego parowania nielotny, opierając się na 2-ój zasadzie termodynamiki, wzór Clapeyrona - Clapeyrona /patrz kurs ciepła/.

$$\gamma = \frac{J}{J} (V_1 - V_2) \frac{dp}{dT}$$

gdzie V_1 oznacza objętość właściwą pary, V_2 - objętość właściwą cieczy. Wzór ten możemy przepisać w postaci:

$$W = rJ = J(V_1 - V_2) \frac{dp}{dT}$$

Dla rozpatrywanego przez nas przypadku W oznaczać będzie zmianę energii, zachodzącą przy promieniowaniu elektronów, równa ona będzie $Q + p(V_1 - V_2)$, gdzie Q - praca wewnętrzna, $p(V_1 - V_2)$ - praca zewnętrzna, V_1 - objętość 1 czast. gramowej elektronów po opuszczeniu przez nich metalu, V_2 - ta objętość gdy elektrony znajdują się w metalu; bez znaczącego błędu możemy założyć, że $V_2 = 0$. Będziemy prze to mieli

$$\frac{(Q + pV_1) dT}{J} = V_1 dp$$

Zakładając dalej, że elektrony, podobnie jak czastki gazu doskonałego, podlegają prawu Clapeyrona, znajdziemy

$$V_1 = \frac{RT}{p}$$

Podstawiając otrzymany

$$\frac{Q + RT}{T} dT = \frac{RT}{p} dp$$

lub

$$\frac{Q + RT}{T^2} dT = \frac{R}{p} dp$$

Po scałkowaniu znajdziemy:

$$p = B T e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Ponieważ doświadczalnie p oznaczyć nie możemy, musimy je zastąpić wielkością, pomiarom dostępną. Taką wielkością jest natężenie prądu nasycenia, gdy przy odpowiedniej różnicy potencjałów elektrod, wszystkie elektrony wychodzące z rozżarzonego metalu, odgrywającego rolę katody, docierają do anody. To natężenie będzie proporcjonalne do gęstości elektronów i do ich prędkości, przycem, określając te dwie wielkości spadającym elektronem całkowicie do cząsteczek gazu. Zgodnie z takim założeniem, gęstość elektronów jest proporcjonalna do $\frac{p}{T}$, prędkość zaś ich /nie rzeczywista, jaką posiadają w danym polu, lecz taka, jakaby posiadała cząsteczka gazu w danej temperaturze/ proporcjonalna do \sqrt{T} . Natężenie więc nasycenia, odpowiadające w danym przypadku stanowi równowagi, będzie proporcjonalne do $\frac{p}{T}$ i do powierzchni metalu. Stąd otrzymujemy na gęstość prądu

$$j = A \sqrt{T} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

Logarytmując znajdziemy

$$\log j = \log A + \frac{1}{2} \log T - \frac{Q}{RT}$$

lub

$$\log j - \frac{1}{2} \log T = \log A - \frac{Q}{RT}$$

Jeżeli lewą stronę równania będziemy uważali za rzędną, na osi zaś odciętych będziemy odkładali temperaturę, winniśmy otrzymać linię prostą. Pomiarzy Richardsona nad platyną istotnie potwierdziły istnienie takiej zależności. Richardson, a za nim i inni, zarówno z powyższego wzoru, jak i przy użyciu metod bezpośrednich pomiarów, wyznaczali Q - pracę wewnętrzną dla różnych ciał. Wielkość ta, wyrażona w woltach \times stałą Faradaya waha się od 2,75 /sód/ do 5,7 /platyna oczyszczona/. Wyjątkowo w. soką wartość ma Q dla węgla - 8,5 wolt \times stałą Faradaya. Tem tkomaczyłaby się wyseka temperatura katody w żuku węglowym. Stosując w ten sposób zasady termodynamiki i cynamatyczną teorię gazów, Richardson wyprowadził dalsze wnioski, dotyczące tego promieniewania; omawiać ich tu jednak już nie będziemy.

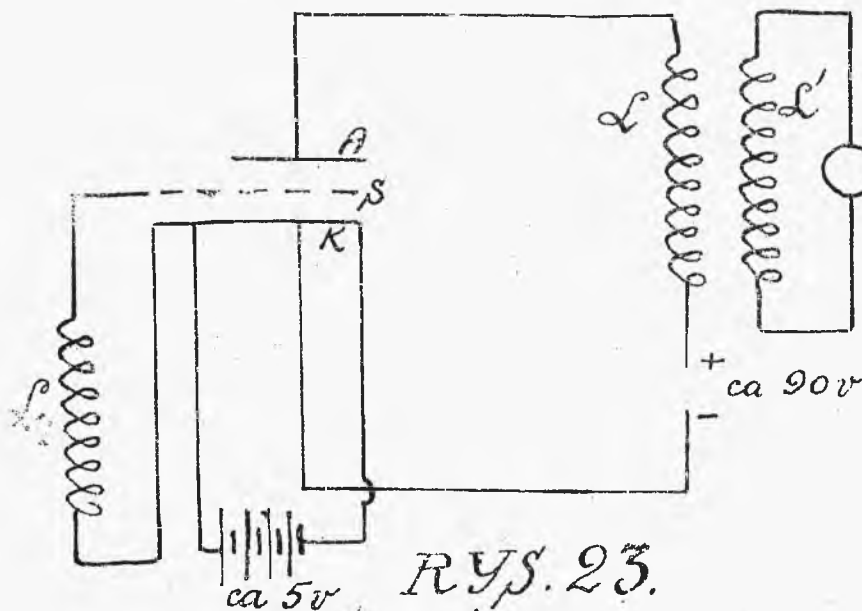
Z zastosowań tego zjawiska najważniejszemi są: łajpoda Wehnelta i Campa o trzech elektrodach /anion/

a/ Katodę Wehnelta stanowi drucik lub płytka platynowa, pokryta zasyczoną tlenkiem baru, strontu lub wapnia i rozszerzona jakimś dodatkowym źródłem prądu do temperatury 1100 - 1200°C. O ile prąd, przepuszczony przez rurkę, nie przekracza natężenia prądu nasycenia, odpowiadającego danej temperaturze, spadek katodowy jest bardzo mały /w temperaturze 1200°C. gęstość prądu nasycenia 0,025 amp/cm^2 i niezwykle szybko wzrasta z temperaturą/ około 1 wolta. Otrzymujemy wtedy promienie katodowe bardzo powolne, i dzięki temu silnie bardzo odchylone przez pole magnetyczne i elektryczne.

b/ Lampa o trzech elektrodach /anion/, zbudowana przez Foresta /1906/, odgrywa obecnie dużą rolę w telegrafii i telefonii bez drutu, już to jako amplifikator lub transformator strzyżywanych sygnałów, już to jako źródło wysyłające argonia elektromagnetyczne. Nie wdając się w szczegóły które zresztą w lampkach różnych typów są różne, podamy jedynie schemat najprostszego złączenia takiej lampki.

Katoda K i anoda A są włączone w obwód prądu stałego około 90 woltów. Katoda, często w postaci drucika platynowego, jest ogrzewana baterją niewielkiego napięcia /około 5 woltów/. Między katodą i

anoda znajduje się t.j.w. siatka /osęsto jest to drut spiralnie zwinięty, współśrodkowy do drucika, wtedy



RYS. 23.

anoda jest polny, cylinder metalowy, też współśrodkowy do katody/, włączona w obwód prądu zmiennego, za pomocą przy pośrednictwie cewki indukcyjnej L_1 . Prąd ten wytwarza

między S i K pole zmienne, to przyspieszające, to opóźniające ruch elektronów, wylatujących z K . W skutku tego w obwodzie $A-K$ natężenie prądu przebiega nieś wartość stałą i waha się z tym samym okresem drgania /kierunek jednak prądu zmiennie nie zmienia się w obwodzie $S-K$. Drgania te, przenoszą się przy pośrednictwie cewki L' , sprzężonej z L , mogą być stwierdzone, w przypadku, gdy osęstość ich nie pozwala, przy pomocy telefonu.

Temperatury dodatnie. Przewodniki oprowadzone do temperatur nie tak wysokich jak w przypadku poprzednia reagują na ciepło, naelektryzowane ujawnia. I przewod-

nie, uchwytną wtedy cząstki, naelektryzowane dodatnio i odchylenie o pola magnetyczne można obliczyć, że mamy tu do czynienia z naelektryzowanymi dodatnio atomami metala ograniczonego przewodnika. Zjawisko to jest, prawdopodobnie, w związku z niestabilnością zanieczyszczenia powierzchni przewodnika.

§ 28. Inne czynniki jonizacyjne. Z posiadanych innych czynników jonizacyjnych należy wymienić przedewszystkiem płomień. Wystarczy umieścić płomień np. gazu w pewnej odległości od płytki, połączonej z elektroskopem, aby otrzymać prawie natychmiast rozładowanie elektroskopu. Z pomiarów ruchliwości jonów w płamieniu /Wilson, Stark, Lemarié/ wynikałoby, że jon ujemny zawierający jest tam w postaci elektronu. W blizkości rozpatrzenia tego złożonego procesu wchodzić tu nie będziemy. Jonizacja gazu można też wywołać przez utlenianie fosforu. Co do istoty powstających wtedy jonów "mechanizm" procesu niczna dotychczas żadnych ścisłych danych. To jednak drugorzędne czynniki jonizacyjne scharakteryzujemy na planu teoretycznym wobec innego czynnika, wielkiej teoretycznej i praktycznej wagi, do którego omówienia teraz przechodzimy - promieni X .

PROMIENIE X.

§ 1. Pochłanianie promieni katodowych Zjawiska,

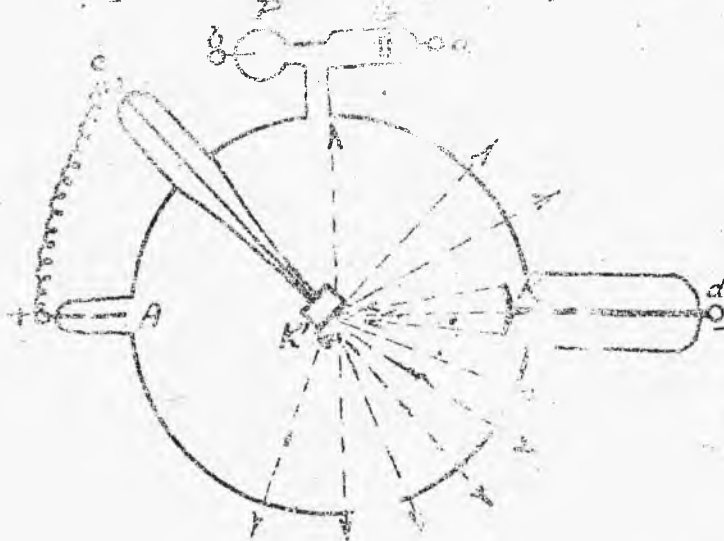
następujące przy padaniu promieni katodowych na jakiegokolwiek ciała materialne, są naogół bardzo złożone. Pевна część elektronów /zależnie od grubości i rodzaju ciała, jak również od prędkości elektronów/ może przejść przez ciało, wychodząc jednak z niego z prędkością o wiele mniejszą od początkowej. Takie promienie są więc znacznie silniej odchylane w polu magnetycznym, niż te, z których wzięły one swój początek. Zmniejszenie prędkości, jakiemu podlega elektron przy przechodzeniu przez ciało, może być tak znaczne, że elektron po wyjściu z ciała żadnego działania /ani jonizacyjnego ani fotograficznego/ wywrzeć nie może. Mówimy wtedy, że elektron został pochłonięty. Prawo pochłaniania w ciałach stałych i gazowych próbował ustalić Lenard /1903/. Znalazł on, że ilość pochłoniętych promieni o danej prędkości /około 30000 woltów/ jest proporcjonalna do masy ciała, przez które promienie przechodzą, nie zależy zaś od rodzaju ciała. Stwierdzamy przez α ułamek promieni, pochłanianych przez warstwę ciała o grubości dx ; będzie to t.zw. współczynnik absorpcji. Z prawa Lenarda wynika, że stosunek α do gęstości ciała d winien być dla

wszystkich ciał stałym. Pomiaru wykonano z gazami takimi jak powietrze, tlenek węgla, azot, tlen, dwutlenek węgla i t.d. oraz ciałami stałymi takimi, jak papier, szkło, aluminium, miedź, srebro, złoto, mika. Więcej potwierdziły to prawo. Jaskrawy wyjątek stanowi wodór, dla którego $\frac{d}{\lambda}$ ma wartość dwa razy prawie większą, niż dla ciał wyżej wymienionych.

Pomiary absorpcji są w wysokim stopniu utrudnione, dzięki dwóm dodatkowym zjawiskom, z jakimi się tu spotykamy: odbiciu elektronów i promieniowania wtórnem. Elektrony odbite posiadają prędkość zawsze mniejszą od prędkości elektronów padających; elektrony, stanowiące o promieniowanie wtórne, podlegają, ogólnie biorąc, tym samym prawom, co elektrony promieni fotoelektrycznych.

§2. Powstawanie promieni X . Energia pochłoniętych elektronów w pierwszym rzędzie zużywa się na wytworzenie ciepła, pozatem przechodzi w energję innego promieniowania, odkrytego w 1895 roku przez Röntgena. Röntgen stwierdził, że z tych miejsc rurki próżniowej, w których są pochłaniane promienie katodowe, wychodzi promieniowanie, którego obecność można stwierdzić jarzeniem się ekranu fluorescującego /zazwyczaj pokrytego

platynocjanekiem baru/, wyświetlaniem kliszy fotograficznej i jonizacją otaczającego powietrza. Wprowadzenie powyższych zmian do urządzenia wewnątrz rurki próżniowej pozwoliło na łatwiejsze otrzymywanie tego promieniowania, nazywanego przez Röntgena promieniowaniem X , i na dokładniejsze badanie jego własności. Współczesna rurka Röntgenowska ma wygląd taki



Rys. 24

jak na rys. 24.

K jest katodą nieco wklęsłą, aby promienie z niej wychodzące zbierały się możliwie w jednym punkcie K' t. zw. antykatodą, za-

trzymującej i pochłaniającej padające elektrony. Elektrony te, oczywiście, oddają antykatodzie swój ładunek ujemny; aby uniknąć trwałego jej naelektryzowania, łączymy ją metalicznie z anodą A . W dodatkowej rurce znajdują się dwie elektrody: G jest płytką aluminiową, pokrytą niką, P - ostrzem platynowym. Gdy wskutek nycia rozrzedzenia w rurce się zwiększy /cząstki bowiem metaliczne, odkładane przy rozbrojeniu, osadzają się na ścianach rurki i absorbują gaz/.

łączymy G z katodą i P z anodą. Rozbrojenie wtedy następuje nie wewnątrz rury, lecz między P i G . Gaz, uwolniony przez mikę, podnosi ciśnienie w rurce. Rozbrojenie w kierunku odwrotnym /od G do P / powoduje rozpraszanie platyny i adsorbacje przez nią gazu; ciśnienie w rurce wtedy maleje. W ten sposób to dodatkowe urządzenie /t.zn. regeneracyjne/ pozwala regulować w pewnych granicach ciśnienie w rurce. Ostatnio najczęściej są używane rury Coelidge'a, w których katoda jest ogrzewana do wysokiej temperatury dodatkiem źródłem energii /katoda Wehneltowa/; w rurce takiej już niewielkie napięcia powodują powstawienie silnych promieni katodowych nawet przy dużym rozrzedzeniu. /Harding /1920 r./ zbudował rurę katodową z metalu. Promienie X wychodzą z niej przez dwa okienka aluminiowe/.

§3. Główne własności promieni X . Najbardziej rzucającymi się w oczy własnościami promieni X są bez wątpienia: 1/ ich zdolność jenkacyjna; 2/ ich niezwykła przenikliwość. Te dwie własności pozwalają nam wykonać pewne pomiary, pomocne przy wyjaśnieniu istoty promieni X .

Jeżeli chodzi o pomiar energii tego promieniowania to, oczywiście, moglibyśmy się posługiwać tartarą sa-

memi metodami, jakich używamy wogóle do pomiarów znanych nam rodzajów energii, a więc np. mierząc tę energję cieplną, jaką wytwarza promieniowanie α w ciele, przez które jest całkowicie pochłonięte. Tę sposobu użył Dorn /1897/, biorąc termometr powietrzny, wypełniony folją platynową. Okazało się jednak, że metoda taka zamało jest czuła dla pomiarów tego rodzaju i wyniki, przy jej pomocy otrzymane, nie posiadają dostatecznego stopnia ścisłości. Pomiar ten da się o wiele lepiej uskutecznić gdy weźmiemy za punkt wyjścia jonizacyjne działanie promieni Röntgena. Jak wiadomo, prąd nasycenia w gazie zjonizowanym jest proporcjonalny do ilości jonów, wytwarzanych co sekunda przez czynnik jonizacyjny. O ile wszystkie promienie Röntgena, prześwietlające daną warstwę gazu, są przez nią pochłaniane, będziemy mogli zakładać, że ilość powstających jonów jest proporcjonalna do pochłanianej przez gaz energii. Tym sposobem natężenie prądu nasycenia będzie miarą energii pochłanianej promieniowania.

Pomiary, wykonane przez Dorna, a następnie metoda jonizacji przez innych badaczy, wykazały, że energia promieniowania röntgenowskiego jest drobnym ułamkiem energii promieni katodowych, z których ono powstało. Tak np. według Wieaa /1905/, przy napięciu w rurce

59000 woltów ułamek ten równy jest $1/1000$.

O ile jonizacja gazu może nam dać pojęcie o energii promieni X , o tyle absorpcja ich daje nam wskazówki co do różnic, zachodzących w ich jakości. Naogół wszystkie rodzaje promieni X odznaczają się wielką przenikliwością, że z niczem podobnym nie spotykamy się ani w przypadku promieni katodowych ani promieni świetlnych. Przechodzą one prawie bez strat przez drzewo, skórę i t.d., a nawet przez cienkie blaszki metalowe. W miarę jednak zwiększania grubości metalu absorpcja wzrasta i wreszcie metal całkowicie pochłania promienie X . W tej przenikliwości jednak są, jak to wykazuje doświadczenie, pewne stopniowania. Zależnie od rodzaju metalu antykathody, użytego napięcia, rozrzedzenia w rurce otrzymujemy promienie o mniejszej lub większej przenikliwości, albo, jak będziemy dalej mówili, twardości. Miarą tej twardości może być grubość płytki danego metalu, zatrzymującej całkowicie promienie X , a więc takiej, za którą umieszczony ekran fluoryzujący nie świeci, klisza fotograficzna się nie wyświetla, gaz nie jonizuje. Wybór jednak metalu płytki nie jest rzeczą obojętną; okazuje się, że promienie, którym na zasadzie pomiarów z płytką np. srebrną przypisywalibyśmy twardość jednakową,

głęb tej samej grubości płytka srebrna w jednakowym stopniu pochłania dane promienie, przepuszczane przez płytkę platynową, wykazuje twardości różne. Niżej zapoznamy się z dokładnym sposobem mierzenia "twardości" promieni Röntgena. Obecnie wystarczy nam stwierdzić, że ze wszystkich dawniej używanych skal "twardości" najpraktyczniejszą jest, jak się zdaje, skala zaprojektowana przez samego Röntgena, w której metalem absorbującym jest aluminium.

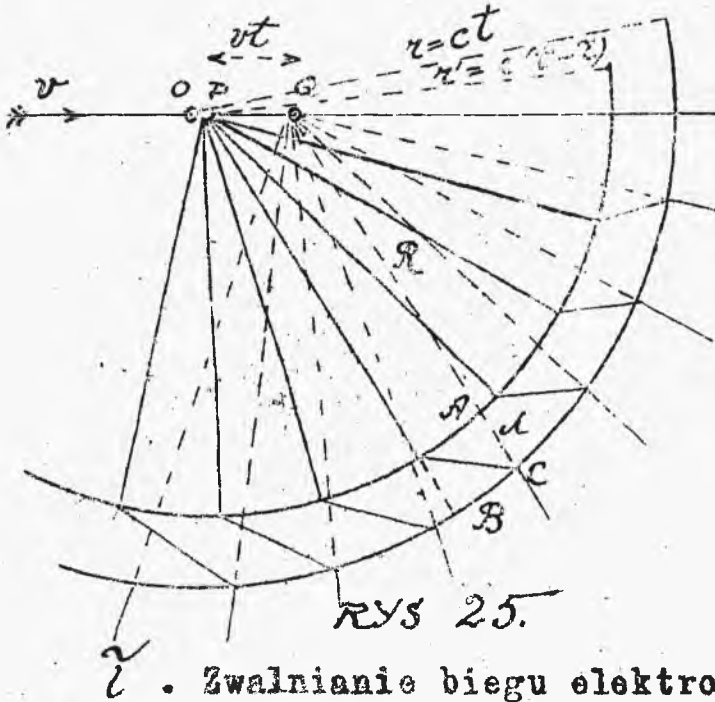
Jakikolwiek sposobem zmierzymy tę twardość z łatwością będziemy mogli się przekonać, że dla danej rury twardość wywołanych przez nią promieni wzrasta z rozrzedzeniem gazu, a więc z wielkością przyłożonego do elektrod napięcia. Rury starsze, często używane, są naogół twardsze od rur nowych.

§4. Teoria Stokes'a - Wischerta. Już to pobieżne zastawienie własności promieni X wykazuje, że mamy tu do czynienia z czymś różnym od promieni katodowych. Jakkolwiek bowiem rozchodzą się one, podobnie, jak i tance, proctolinjowe i, jak tance, jonizują powietrze, to jednak, w przeciwieństwie do tancych, nie są odchyłane przez najsilniejsze nawet pola magnetyczne. /Röntgen 1895/ i, jak to już wyżej wspominaliśmy, posiadają znacznie większą przenikliwość. Pierwszym założeniem,

które się z konieczności nasuwało, było przypuszczenie, że promienie χ są w istocie swoimi zaburzeniami elektromagnetycznymi, wytworzonymi przez nagłe zahamowanie ruchu elektronów w metalu anody katody. Tęgod rodzaju zaburzenia periodyczne znany; mówiliśny już o nich przy rozpatrywaniu drgań elektromagnetycznych i wtedy stwierdziliśny, że zjawisko nie jest niczem innym jak właśnie takimi zaburzeniami. Prawda, że i tutaj napotykną na pewne różnice, zarówno fale elektromagnetyczne, w świątkach tego skłosa zjawienia, jak i fale świetlne podlegają pewnym wspólnym prawom, że wyśieniny z nich najwłańniejze, załamaniu, odbiciu i ugięciu. Nic podobnego w promieniach χ nie stwierdzono. Röntgen wykazał, że promienie te ani się zakanaują się ani się odbijają. Podobnie negatywny wynik dały próby otrzymania ugięcia się promieni χ wykonane metodami, używanymi przy analogicznych pomiarach ze świątkami /Hęga i Wład, 1899 r.; Walter i Pohl 1909 r./ . Te jednak różnice w zachowaniu się promieni χ nie mogły decydować o odrzuceniu hipotezy elektromagnetycznej; wystarczyłoby bowiem przyjąć, że drgania promieni χ posiadają, jak to spiesz- tę potwierdziły późniejszo badania, o których niżej będzie mowa, bardzo wielką w porównaniu z drganiami świetlnymi częstotłość, aby wytłumaczyć brak zakanaania,

odbicia i ugięcia w zwykłych ich postaciach.

To też już w r. 1896 zjawiała się teoria powstawania promieni X , oparta na wyżej podanem założeniu zaburzeń elektromagnetycznych, wzbudzonych przez zahamowanie elektronu^{x/}. Teoria ta, znana pod nazwą teorii Stokes'a - Wiechert'a, zdaje, niewątpliwie, sprawę z całego szeregu, jakkolwiek nie wszystkich, własności promieni X . Na tem miejscu poprzestaniemy na krótkim jedynie jej rozpatrzeniu.



Zakładamy, że elektron, poruszający się ruchem jednostajnym z prędkością v , napotyka na przeszkodę, która ruch jego zwalnia i wreszcie zatrzymuje go w punkcie P po upływie czasu

t . Zwalnianie biegu elektronu powoduje zaburze-

^{x/}. W pierwszej swej pracy Röntgen dowiódł, że istotnym źródłem powstawania promieni X są elektrony, powstrzymane w biegu swym przez antykatodę. Gdy magnesem odchyliny promienie katodowe punkt wyjścia promieni X też się odchyli.

nie w otaczającym go polu elektromagnetycznym. Zaburzenia te powstają w chwili, gdy elektron znalazł się w punkcie O i rozchodzą się na wszystkie strony z prędkością równą prędkości światła c /o ile środowisko jest jednorodne/. Gdy elektron dojdzie do punktu P i zatrzyma się, pole jego dalszym zmianom ulegać nie będzie. W ten sposób warstwa ładunków będzie tworzyła pierścien, zawarty między powierzchniami dwu kul, jednej o promieniu ct , opisanej z O , jako ze środka, drugiej opisanej z P promieniem $c(t-\tau)$, gdzie t - dowolny przeciąg czasu, jaki upłynął od chwili, gdy elektron zaczął w punkcie O doznawać działania siły hamującej. W przestrzeni, znajdującej się poza kulą o promieniu ct /promień ten, oczywiście, w miarę upływu czasu będzie ciągle wzrastał/, linje sił będą miały taki kierunek, jakby wychodziły z punktu Q , w którym znalazłby się elektron, gdyby, poczynając od punktu O , poruszał się nadal ruchem jednostajnym z prędkością v . Q jest, rzecz prosta, odległe o vt od O . Wewnątrz kuli o promieniu $c(t-\tau)$ linje sił będą wychodziły z punktu P , gdzie znajduje się nieruchomy elektron.

Przyjmijmy /rachunek niżej podany jest jedynie pierwszym przybliżeniem/, że siła hamująca elektron,

posiada wartość stałą. Wtedy $OP = \frac{v\tilde{r}}{2}$, grubość zaś warstwy pierścieniowej, w której umiejscowione jest dane zaburzenie elektromagnetyczne wyrazić będzie

$$\lambda = c\tilde{r} - \frac{v\tilde{r}}{2} \cos\varphi = c\tilde{r} \left(1 - \frac{v}{2c} \cos\varphi\right)$$

gdzie φ oznacza kąt, jaki tworzy kierunek rozchodzenia się danego zaburzenia z kierunkiem prędkości v . Oznaczając $\beta = \frac{v}{c}$, otrzymamy

$$\lambda = c\tilde{r} \left(1 - \frac{\beta}{2} \cos\varphi\right)$$

Grubość więc warstwy lub, możemy powiedzieć, długość napięcia, będzie najmniejsza w kierunku ruchu elektronu, największa w kierunku ruchu prostopadłym. Będzie ona czymś zupełnie analogicznym do długości fali światła, z tą jedynie różnicą, że w świetle mamy do czynienia z perzodycznie powtarzającymi się zaburzeniami, tu zaś każdy elektron zatrzymany wywołuje pojedynczy impuls.

W pierścieniu, zawierającym zaburzenie, kierunek linii sił, a co zatem idzie i kierunek natężenia, ulega zmianie. Możemy założyć, że ta zmiana kierunku wywołana jest przez powstanie dodatkowej składowej - stycznej do powierzchni kuli /poprzecznie istniejącej natężenia było do powierzchni kuli prostopadła/.

Wtedy

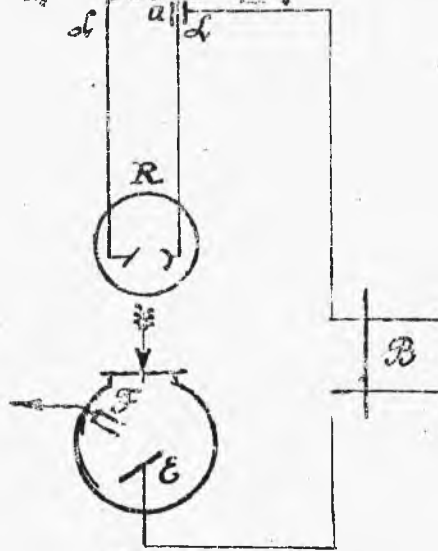
$$\frac{E_{\parallel}}{r} = \frac{\partial C}{\partial r} = \frac{\lambda}{r^2 \sin\varphi} = \frac{\lambda C}{r^2 \sin\varphi}$$

W miarę wzrastania γ mianownik będzie się stawał coraz większy, licznik zachowa wartość poprzednią, ułamek więc będzie naogół dążył do zera. Przy znacznym γ możemy przyjąć, że istnieje jedynie składowa styczna, wektor prądu elektryczny będzie w zaburzeniu röntgenowskim prostopadły do kierunku promieni /podobnie jak w drganiu świetlnem/ i leżeć będzie w płaszczyźnie wyznaczonej przez kierunek prędkości elektronu i dany promień. Wektor magnetyczny zaś do niego prostopadły będzie leżał w płaszczyźnie L -ej do poprzedniej. Promień taki będzie więc spolaryzowany.

Energję, padającą na 1 cm^2 , umieszczoną w kierunku φ , prostopadle do promienia, otrzymamy, mnożąc gęstość energii /równą $\frac{e^2}{4\pi}$, gdyż energia magnetyczna równa jest energii elektrycznej/ przez długość impulsu λ . Nie będziemy tutaj podnosić dość zresztą skłóconego wzoru, którego przytem nie można udowodnić w sposób elementarny, zaznaczymy jedynie, że według Sommerfelda /1909 r./, ilość wypromienionowanej energii jest zarówno w kierunku ruchu elektronu, jak i w kierunku przeciwnym równa zero. Kierunek, w którym promieniowanie osiąga maximum, jest zależny od stosunku $\frac{v}{c}$; przy niewielkiej jego wartości maximum temu odpowiada $\varphi = 90^\circ$, przy

większych wartościach γ_{max} jest odpowiednio mniejsze, tak np. dla $\frac{v}{c} = \frac{1}{3}$ $\gamma_{max} = 65^\circ$

§-5. Sprawdzenie doświadczalne wniosków z tej teorii. a/ Pomiar prędkości promieni X. Podstawo-



RYS. 26.

wym założeniem teorii Stokes'a - Wiechert'a jest przypuszczenie, że promienie X rozchodzą się z prędkością światła. Pomiar bezpośredni,

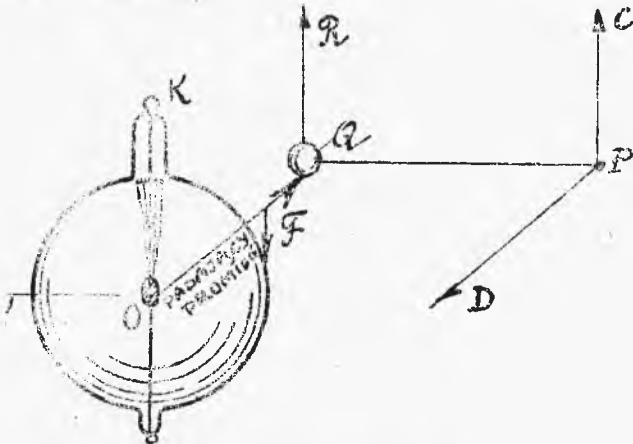
które mogłyby to założenie sprawdzić, są naogół bardzo trudne i wyniki ich nie są bynajmniej bezsporne. Peprzestaniemy tutaj na opisie schematycznej metody, użytej przez Marx'a /1910 r./. Promienie Röntgena były wzbudzane prądem zmiennym, dochodzący do rurki przy pomocy drutów Blondlot'a /patrz kurs "Elektryczność i magnetyzm"/. Z temi samymi drutami była sprzężona elektrostatycznie płytka metalowa E, naprzeciwko której umieszczono puszkę Faradaya F, połączoną z elektrometrem.

Płytkę, oświetloną promieniami X , wysyła elektrony /o tem zjawisku będziemy jeszcze później mówili/, chwytane przez puszkę i wywołujące odchylenie elektrometra. Wysłanie to zachodzi silniej wtedy, gdy 1/ katoda w rurce Röntgena ma istotnie potencjał słabszy, 2/ płytka E jest też nasłabowana ujemnie, innymi słowy, gdy zachodzi zgodność fazy potencjałów płytki i katody. Przypuśćmy, że przy pewnej odległości l rurki od płytki otrzymujemy maximum natężenia prądu fotoelektrycznego; jeżeli zmienimy tę odległość o wielkość l_1 i o tę samą wielkość zmienimy długość drutu, wiodącego do płytki, to, jak Marx wykazał, natężenie efektu fotoelektrycznego pozostaje to samo, stąd wynika, że prędkość rozchodzenia się promieni Röntgena jest istotnie równa prędkości rozchodzenia się fal elektromagnetycznych.

b/. Promieniowanie wtórne rozproszone i polaryzacja promieni X . Wzory na długość impulsu wykazują, że im prędzej elektron zostanie zatrzymany, innymi słowy, im większa jest siła hamująca, tem długość ta jest mniejsza, promienie "twardsze". Jednocześnie, w miarę zmniejszania się l , wartość C_{cu} będzie większa. Przypuśćmy, że fala promieniowania röntgenowskiego pada na jakiegoś ciała; pod działaniem pola elektrycznego, poruszającego się z tą falą, elektrony,

znajdujące się w danym ciele, otrzymują przyspieszenia, proporcjonalne do natężenia pola, co staje się wtórnym źródłem promieni λ . Ruch ten będzie ruchem wymuszonym, zachodzącym pod działaniem sił zewnętrznych, będzie on więc dokładnie odzwierciedlał ten ruch, który dał mu początek. Promienie λ wtórne muszą przeto posiadać te same własności, co i promienie pierwotne, mieć ten sam stopień twardości, innymi słowy, tę samą "długość impulsu". Natężenie przytem tego promieniowania wtórnego nie będzie we wszystkich kierunkach jednakowe. Jak o tem wyżej była mowa, promieniowanie, wysyłane przez pojedynczy elektron, jest zawsze spolaryzowane w ściśle oznaczonej płaszczyźnie /prostopadłej do płaszczyzny ruchu elektronu i natężenia pola elektrycznego/. Promieniowanie takie, padające na elektron, zawarty w innym ciele, pobudzi go do ruchu w kierunku natężenia pola elektrycznego, a więc prostopadłym do promienia padającego. Promieniowanie przeto wtórne rozchodzić się będzie mogło jedynie w kierunku prostopadłym do kierunku padającego wektora elektrycznego. Oczywiście, w przypadku rurki röntgenowskiej, mamy do czynienia nie z jednym, lecz bardzo wieloma elektronami; o ściśle określonej płaszczyźnie polaryzacji; /jak również o ściśle oznaczonej długości

impulsen/ mogą być nie może; możemy jedynie przypuszczać, że dla znacznej większości elektronów płaszczyzna polaryzacji jest płaszczyzną prostopadłą do promieni katodowych i kierunku promienia. Największe prze-



natężenie promieniowania wtórnego powinnyśmy znaleźć w tej właśnie płaszczyźnie, najmniejsze w kierunku równoległym do kierunku promieni katodowych

Doświadczenia obydw

RYB. 27

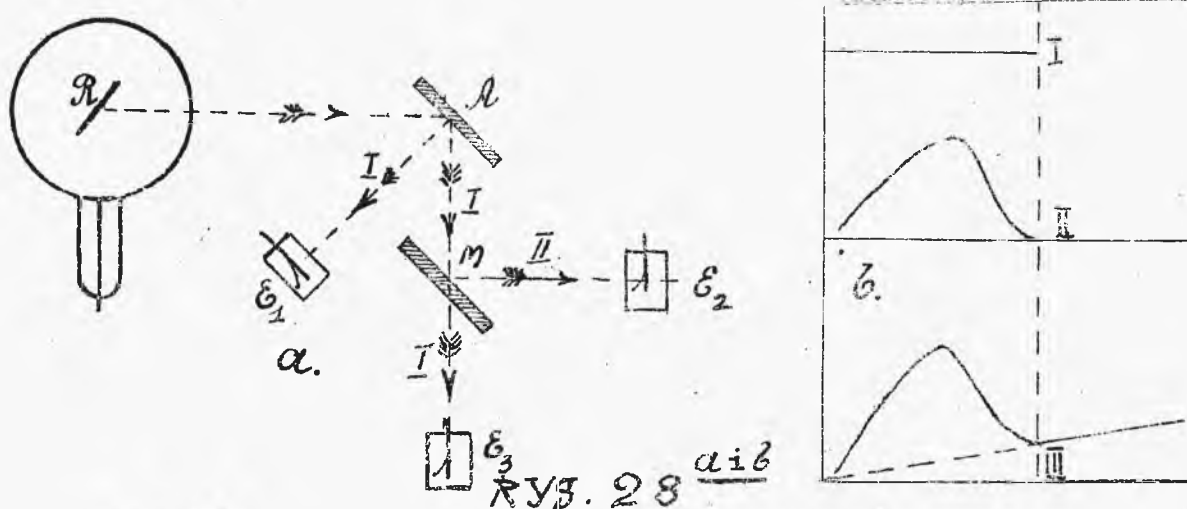
te wnioski potwierdziły. Istnienie promieniowania wtórnego o "twardości" równej "twardości" promieni padających wykazał już Röntgen w pierwszej swojej pracy; zależność natężenia promieniowania wtórnego od kierunku padającego wektora elektrycznego - Barkla /1905/. Niech Q będzie kulą z parafiny; pomiar jonizacji gazów, wywołanej przez promieniowanie wtórne, wykazuje, że natężenie tego promieniowania jest znacznie większe w kierunku P , niż R .

§6. Promieniowania charakterystyczne. Zjawiska,
o których mówiliśmy w ustępie poprzednim, rzadko występują z całkowitą wyrazistością. Zawsze są bowiem

ciało, oświetlane promieniami X , wysyła nie tylko to promieniowanie, o którym wyżej była mowa. spowodowane wymuszonym ruchem elektronu, a które nazwać możemy rozproszonym, lecz jeszcze inne, zależne w pierwszym rzędzie od danej ciała. To drugie promieniowanie. niespolaryzowane i rozchodzące się równomiernie we wszystkie strony, nazywać będziemy charakterystycznym lub ze względów, które niżej wyjaśnimy, fluorescencyjnym.

Jeszcze Röntgen podczas pierwszych pomiarów uważał, że natężenie promieniowania wtórnego zależy nie tylko od natężenia promieni wysyłanych przez rurę, lecz również i rodzaju ciała opromienianego. W danych warunkach pewne ciała wysyłają promieniowanie o wiele silniejsze, niż inne. Znany był również fakt, o którym wspominaliśmy w §:3, że gdy weźmiemy płytkę aluminiową takiej grubości, aby oświetlona promieniami X rzuciła na ekran fluoryzujący taki sam cień, jak płytka badanego metalu, to równość ta zdolności absorbcyjnych obydwu ciał /aluminium i badanego metalu/ istnieje będzie naogół tylko dla pewnych promieni X . Inne promienie, np. "twardsze" od poprzednich mogą być silniej pochłaniane przez dane ciało. Mamy tu do czynienia ze zjawiskiem podobnem do t.zw.

absorbpcji selekcyjnej w optyce^{1/}. Zestawiając te dwa fakty i opierając się na analogjach z optyki, która stwierdza, że ciało najsilniej pochłania te promienie, które samo wysyła, Barkla zakładał /1906 r./, że każde ciało wysyła promieniowanie wtórne, charakterystyczne dla danego ciała. Metoda użyta przez niego schematycznie przedstawiona na rys. 28. Dostatecznie twarde



/z powodów, o których niżej będzie mowa/ promienie λ , wychodzące z antykathody rurki próżniowej padają na ciało A , w którym wzbudzają promienie charakterystyczne /po za, rzecz prosta, promieniami rozprosz-

^{1/} Tak nazywany zjawisko, polegające na tym, że dane ciało nie w jednakowym stopniu pochłania różne rodzaje energii promieniowania. Obserwując widmo świetlne, otrzymane po przejściu np. światła białego przez dane ciało, spostrzeczemy na nim prążki ciemne, wskazujące, że pewne rodzaje energii o oznaczonych długości fali zostały przez dane ciało pochłonięte.

nemi/. Te promienie, które w danym przypadku będą promieniami pierwotnymi, padają na badane ciało M . Ciało A może być dowolnie zmieniane, tak że M jest oświetlane różnymi rodzajami promieni pierwotnych. Do mierzenia natężenia promieni pierwotnych służy elektroskop E_1 , mierzący, w dowolnych jednostkach, wielkość jonizacji, wzbudzonej przez promienie pierwotne; do pomiaru natężenia promieni wtórnych - elektroskop E_2 . Miara pochłaniania promieniowania pierwotnego przez ciało M są wskazania elektroskopu E_3 . Twardość promieni pierwotnych i wtórnych mierzymy, umieszczając przed E_1 lub E_2 odpowiedniej grubości płytki aluminiowe. Okazuje się z pomiarów, że: 1/ twardość promieni wtórnych /wysyłanych przez M , jest niezależna od rodzaju użytych do oświetlenia ciała M promieni pierwotnych /przeciwie, jak w promieniach rozproszonych/; 2/ promienie wtórne mogą być wzbudzane jedynie przez takie promienie pierwotne, których twardość jest co najmniej równa, a raczej nieco większa od promieni charakterystycznych dla M ; 3/ natężenie promieniowania wtórnego wzrasta szybko ze wzrastającą twardością promieni pierwotnych, a potem maleje, wreszcie 4/ dopóki promienie pierwotne są zbyt miękkie, aby móc wzbudzić promieniowanie wtórne, absorbcja

tego promieniowania w płytce *Al* biegnie równoległe do absorpcji w aluminium, z chwilą jednak, gdy rozpoczyna się promieniowanie wtórne, absorpcja nagle wzrasta. Te wyniki są przedstawione schematycznie na rys. 28^e, gdzie odciętymi są współczynniki absorpcji właściwej, t.j. $\frac{a}{d}$, gdzie *a* - współczynnik absorpcji /patrz Par.1/, *d* - gęstość aluminium, a rzędnymi: na rys. I współczynnik absorpcji właściwej promieniowania charakterystycznego ciała *Al*; na rys. II względne natężenie promieniowania wtórnego /stosunek natężenia promieniowania wtórnego do promieniowania pierwotnego/; na rys. III - absorpcja właściwa promieniowania pierwotnego w ciele *Al*.

Dalsze pomiary, wykonane przy pomocy metod analogicznych z różnymi ciałami, pozwoliły uogólnić podane wyżej wnioski i sformułować nowe. Ostatecznie ustalono:

1. Rodzaj promieniowania charakterystycznego jest związany z atomem danego ciała; związki chemiczne wysyłają promieniowanie, odpowiadające wchodzącym w ich skład pierwiastkom.

2. Twardość promieni charakterystycznych wzrasta wraz ze wzrostem ciężaru atomowego danego pierwiastka. Tytułem przykładu podajemy poniższą tablicę, w której

miarą twardości jest spółczynnik absorbcji masowej

$a_m = \frac{a}{d}$, gdzie d - gęstość ciała, t.zn. wielkość, wskazująca, jaki ułamek energii padającej jest pochłonięty przez jednostkę masy danego ciała /w danym wypadku aluminium/.

Pierwiastek.	Ca	Cr	Fe	Br	Mo	Ag	Sn	I
Ciepłota właściwa.	40	52	56	80	96	108	119	127
$\frac{a}{m}$ w aluminium.	435	136	88,5	16,4	4,7	2,5 } 700	1,57 } ?	0,92 } 306
Pierwiastek.	Ba	Ce	W	An	Bi			
Ciepłota właściwa.	137	140	184	197	208			
$\frac{a}{m}$ w aluminium.	0,6 } 124	0,6 } ?	? } 33	? } 25	? } 19			

W tabelicy tej przy paru pierwiastkach mamy dwie liczby znacznie się od siebie naogół różniące; wskazują one, że dane ciało wysyła dwa różniące się znacznie twardością promieniotwarcia charakterystyczne. - Barkla przypuszcik, że tak rzecz się ma ze wszystkimi

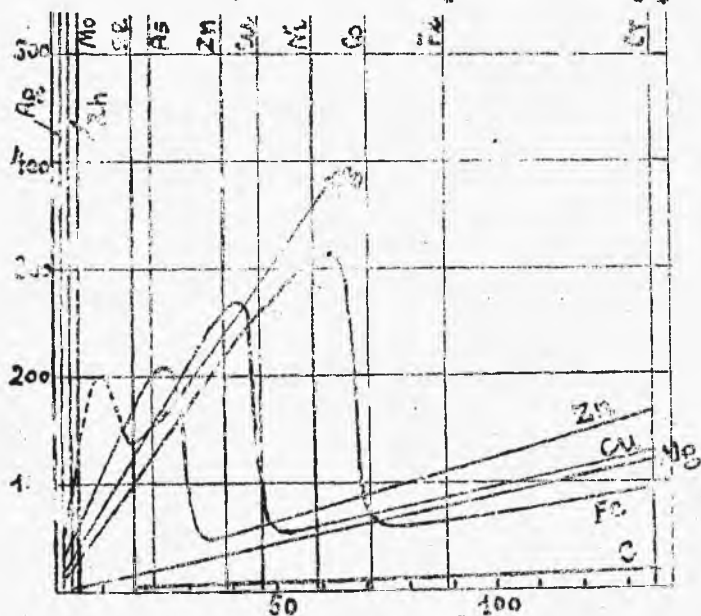
naogół ciążkami; każdemu z nich odpowiada pewne widmo röntgenowskie, t. zn. pewna liczba różniących się twardością promieniowań charakterystycznych. Z pomiarów Barkli wynika, że takich linii widmowych a raczej serji, jest dla każdego pierwiastka dwie; jednej, którą Barkla oznacza przez K odpowiadają promienie twarde, drugiej - L miększe. Brak w większości pomiarów jednej z tych serji łatwo może być wyjaśnione; dla pierwiastków o małym ciężarze atomowym promienie serji L są tak miękkie, że powietrze otaczające z łatwością je pochłania, co uniemożliwia naogół stwierdzenie ich istnienia; dla pierwiastków o większym ciężarze atomowym linje serji K są zbyt twarde, aby mogły być zazwyczaj używanymi sposobami wzbudzone. Stwierdzono bowiem, jak o tem zresztą wyżej już mówiliśmy, że

3/ twardość promieni wzbudzających /pierwotnych/ musi być zawsze większa od promieni wzbudzanych /charakterystycznych/. Ta zależność wynika jasno z następującej tablicy:

Promienie oświetla- jące.	Ciała pochłaniające.					
	C	Al	Fe	Cu	Zn	Ag
Cr...	15,8	136	103,8	143	170,5	580,5
Fe....	10,1	88,5	66,1	95,1	112,5	381
Cu....	5,22	47,7	268	53,0	60,9	214
Zn....	4,26	39,4	221	55,5	50,1	175
Se....	2,04	18,9	116,3	149,8	174,6	87,5
Ag....	0,41	2,5	17,4	24,3	27,1	13,3

W tablicy tej pierwiastki są ustawione według wzrastających ciężarów atomowych, liczby oznaczają wielkość A_m ; ważny np. promieniowanie charakterystyczne miedzi. Jak widzimy, jest ono pochłaniane naogół tem silniej, im wyższy jest ciężar atomowy ciała pochłaniającego. Wyjątek stanowi żelazo, pochłania ono promienie te tak energicznie, że przewyższa pod tym względem cięższe o wiele srebro. W tym bowiem przypadku promienie miedzi, nieco twardsze od promieni żelaza, wzbudzają promieniowanie charakterystyczne tego metalu. Z drugiej zaś strony, rozpatrując, w jaki sposób żelazo pochłania padające nań promienie, spostrzegamy, że oświetlane swemi własnymi promieniami /wysyłanemi przez inną płytkę żelazną/ wykazuje minimum absorbcji, po którym po przejściu do promieni nieco twardszych

/promieni miedzi/ nagle następuje maximum. Z tablicy tej wynika również, że największe natężenie promieniowania wtórnego otrzymamy przy oświetlaniu promieniami o twardości niewiele co większej od promieniowania charakterystycznego. Tak np. w żelazie pochłanianie promieni miedzi jest większe, niż promieni cynku. Tem się tłumaczy, dlaczego pierwiastki o ciężarze atomowym mniejszym od 40 /np. aluminium, węgla/ nie wykazują absorpcji selektywnej.



RYS 29

Zależności te są uwidocznione na krawędziach. Odczytami są twardości padających promieni, za których wartość wzięto współczynnik pochłaniania właściwego w aluminium. U góry

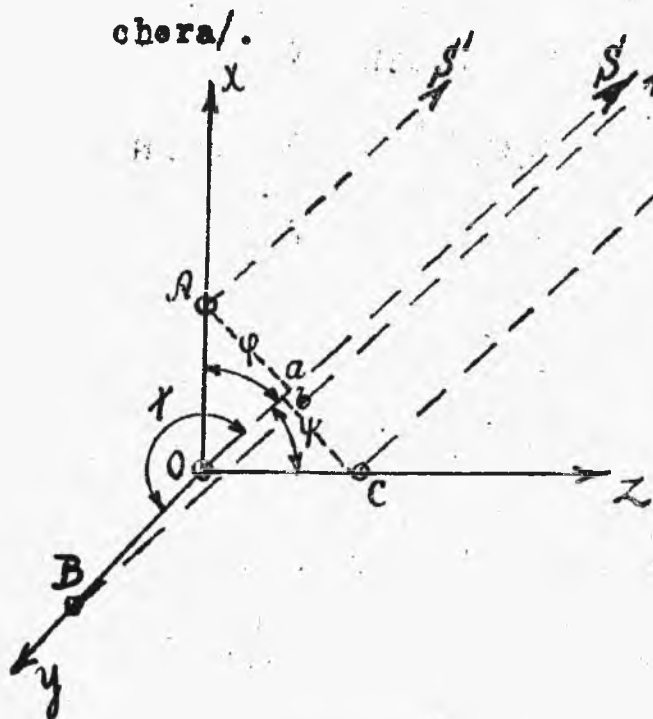
dla ułatwienia orientacji podane są odpowiednie promieniowania różnych metali, rozłożonych, zgodnie ze wzrastającym pochłanianiem przez aluminium według malejących ciężarów atomowych. Rzędniemi są współczynniki pochłaniania właściwego metali oświetlanych.

Jak już niejednokrotnie wspominaliśmy, zjawiska te posiadają duże analogie z temi zjawiskami, które są nam znane z optyki. Pod wielu względami promieniowanie charakterystyczne przypomina t.zw. fluorescencję. W obydwu tych zjawiskach energia pobudzającego promieniowania musi być rzędu wyższego, niż wzbudzonego /promienie X wzbudzające muszą być twardsze, promienie świetlne winny mieć krótszą długość fali/, w obydwu zjawiskach rodzaj energii wypromieniowanej /twardość promieni wtórnych, długość fali światła fluoryzującego/ jest zależna jedynie od rodzaju ciała promieniującego. Temi podobieństwami tłumaczy się nazwa, którą Barkla nadał temu rodzajowi promieniowania wtórnego - promieni fluorescencyjnych. Te jednak analogie, w związku z poprzednimi założeniami co do istoty promieni X , prowadzą do dalszych jeszcze wniosków: nasuwa się przypuszczenie, czy promieniowanie wtórne nie jest prosto pewnym rodzajem drgania swobodnego elektronów, o okresie charakterystycznym dla danego atomu, drgania, wywołującego w przestrzeni otaczającej rozchodzenie się perjodycznych fal elektromagnetycznych, różniących się od fal świetlnych jedynie swą długością. Na to pytanie dały odpowiedź badania Lanego i Bragga.

§:7. Założenia Lane'go. Doświadczenia Fridricha i Knipping'a.

Wspominaliśmy wyżej /Par.4/ o negatywnym wyniku doświadczeń nad uginaniem promieni λ . Wynik taki był zresztą do przewidzenia. O ile bowiem założymy, zgodnie z poprzednimi wywodami, że w przypadku promieni λ mamy do czynienia z falami elektromagnetycznymi, to długość tych fal musiny przyjąć za bardzo małą w porównaniu z długością fal świetlnych; każdy więc otwór uginający, mający wymiary tego samego rzędu, co długość fali światła, i dlatego uginający tę falę, będzie miał wymiary bardzo wielkie w porównaniu z długością fali λ ; ugięcia więc wtedy nie będzie. Należałoby przeto w tych doświadczeniach używać otworów znacznie mniejszych, co mechanicznymi sposobami jest nie do osiągnięcia. Lane wpadł na myśl użycia do tego celu kryształów. Istotnie, od czasów Hauy'a i Bravais'ego krystalografja zakłada, że każdy kryształ jest utworzony jakby z siatki przestrzennej, w której wierzchołkach /punktach węzłowych/ znajdują się atomy /a raczej według dawniejszych założeń cząsteczki/ kryształu. W najprostszym przypadku kryształu układu regularnego siatkę tę stanowią sześciiany, ustawione jeden obok drugiego.

Odległość między atomami równa jednemu z wymiarów sześciianu elementarnego nosi nazwę stałej siatki. Promień λ , padając na taki kryształ, musi się ugiąć gdyż odległości międzystalowe, stanowiące dla niego osie w rodzaju siatki dyfrakcyjnej, będą tego samego rzędu, co i długość fal λ . Obliczając wyniki tego ugięcia, Lane dał wzór, pozwalający na zmierzenie długości fali λ . Ze względu na złożoność wywodów Lane'go rozpatrzmy to zjawisko w warunkach nieco uproszczonych; wzory, do jakich dojdziemy, nie wiele jednak będą się różniły od wzorów Lane'go. /Cała ta uproszczona metoda obliczenia jest podana według Lechera/.



Założmy, że:

- 1/ zamiast właściwej siatki przestrzennej mamy do czynienia z prostopadkami szeregiem atomów, przecinającymi się w jednym punkcie,
- 2/ promienie ugięte interferują w nieskończoności.

Niech kierunkiem promieni padających

RYS.30.

będzie os Z . Wszystkie punkty płaszczyzny xy będą wtedy jednocześnie pobudzane do drgań; punkty na osi Z tem później, im dalej się znajdują od punktu O . Rozpatrzmy, jakim warunkom musi odpowiadać kierunek promieni ugiętych, tworzących z osiami kąty, odpowiednio równe φ, τ, ψ , aby, interferując w nieskończoności, wzmacniały się wzajemnie. Promienie S i S' , wychodzące z krańców przestrzeni międzyatomowej na osi X , wzmacniać się będą wtedy jedynie, gdy różnica dróg wynosić będzie całkowitą ilość fal. Różnica ta na naszym rysunku jest wyrażona odcinkiem Oa . Stąd wynika, że warunkiem koniecznym jest równość

$$d \cos \varphi = m \lambda \quad \text{gdzie } d - \text{stała siatki}$$

lub

$$\cos \varphi = \frac{m \lambda}{d}$$

Analogicznie dla promieni S'' i S znajdziemy

$$\cos \tau = \frac{n \lambda}{d}$$

Wreszcie ze względu na to, że zaburzenie z punktu C wychodzi później niż z O , o czas potrzebny do przebycia drogi OC , różnica dróg wynosić będzie

$$OC - Ob = p \lambda; \quad OC - Ob = d - d \cos \varphi = d(1 - \cos \varphi)$$

stąd

$$\cos \varphi = 1 - \frac{p \lambda}{d}$$

Ponatem mamy znany związek

$$\cos^2 \varphi + \cos^2 \gamma + \cos^2 \psi = 1$$

Podstawiając odpowiednie znaczenia, otrzymujemy

$$\frac{1}{d} = \frac{2p}{m^2 + n^2 + p^2}$$

Kierunek więc $O\beta$, w którym interferujące promienie wzmacniają się wzajemnie, będzie wyznaczony kątami:

$$\cos \varphi = \frac{2pm}{m^2 + n^2 + p^2}; \quad \cos \gamma = \frac{2pn}{m^2 + n^2 + p^2}$$

$$\text{i} \quad \cos \psi = \frac{m^2 + n^2 - p^2}{m^2 + n^2 + p^2}$$

gdzie m, n, p mogą mieć znaczenie wszystkich liczb całkowitych od 0 począwszy.

Oczywistą jest rzeczą, że promienie nieugięte, tworzące z osiami kąty, $\frac{\pi}{2}, \frac{\pi}{2}$ i 0 przejdą przez kryształ, wzmacniając się wzajemnie.

Największą długość fali, która będzie przez taki układ ugięta, otrzymamy, kładąc $m=n=p=1$. Wtedy

$$\frac{1}{d} = \frac{2}{3}$$

i

$$\cos \varphi = \cos \gamma = \frac{2}{3}, \quad \cos \psi = \frac{1}{3}$$

Ze wzorów wyżej przytoczonych można także wyznaczyć $\frac{1}{d}$, jeżeli znamy kąty, jakie kierunek promieni wzmacniających się tworzy z osiami współrzędnych.

Możemy bowiem stąd znaleźć wartość m, n, p i pod-
stawić je do wzoru na $\frac{d}{\lambda}$, obliczyć szukany stosu-
nek.

Ten pomysł Lane'go, któryśmy wyżej w grubych tyl-
ko zarysach przedstawili, uściłowiali Fridrich
i Knipping /1912 r./, przepuszczając promienie X
przez kryształ błyszczu cynkowego. Na kłiszce foto-
graficznej, umieszczonej zaraz za kryształem /a nie
w nieskończoności, jakśmy to wyżej zakładali/ otrzy-
mali oni obraz, schematycznie odtworzony na rys. 31.
Środkowa plama czarna odpowiada promieniom nieugię-
tym, czworoboki odpowiadają każdej innej długości fa-
li / d - jest stałe/. W danym przypadku możemy



RYS. 31.

czworoboki te byłyby całkowicie zaciernione.

Tego rodzaju obraz pozwala znaleźć $\frac{d}{\lambda}$, i co za-

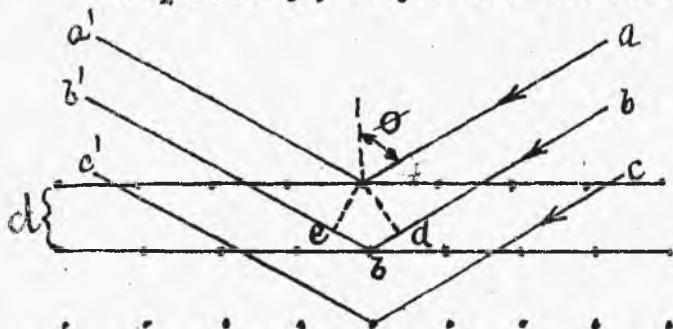
stwierdzić, że w promie-
niowaniu X , przeche-
dzającym przez kryształ,
są dwie różne długości
fali. Gdyby promienio-
wanie padające było
rozproszonym "białym",
zawierającym wszystkie
możliwe długości fali,

tem idzie, przy znanam d długość fali. Obliczenia jednak są dość trudne i nie prowadzą do dostatecznie ścisłych wyników. Pod tym względem wyżej o wiele stoi metoda, opracowana przez Bragg'a /1912/.

§:8. Odbicie promieni λ . Dla fal świetlnych, których długość jest wielka w porównaniu z odległościami międzyatomowymi, wewnątrz kryształu, na który światło pada, jest środowiskiem ciągłym. Odbicie fal świetlnych, spowodowane przez wysyłanie fal cząstkowych w kierunku odwrotnym do kierunku rozchodzenia się fali, jest możliwe tylko w tem miejscu, gdzie zachodzi przerwa w tej ciągłości, a więc na powierzchni kryształu. Fale cząstkowe, składające się na falę odbitą, wychodzą jedynie z punktów tej powierzchni. Inaczej rzecz się ma z promieniami λ . Dla nich wewnątrz kryształu jest środowiskiem nieciągłym; każdy atom wewnątrz kryształu się znajdujący jest źródłem wtórnych promieni, rozchodzących się we wszystkie strony, a więc i w tę, z której promienie λ przychodzą. Fale odbite będą miały swe źródło nie tylko w punktach na powierzchni, lecz w całej masie ciała. O ile założymy, zgodnie całkowicie z poprzedniemi rozważaniami, że atomy kryształu rozłożone są na płaszczyznach równoległych, każda z tych płasz-

czyzn będzie płaszczyzną odbicia. /Analogję optyczną stanowiłby stos płytek przezroczystych /np. szklanych/ stanowiących t.zw. pile de glace/, o grubości tego samego rzędu, co długość fali świetlnej /Normann - - Campbell/.

Rozpatrzmy, w jakich warunkach promienie, wycho-



dzące pod kątem padania θ , będą się wzajemnie wzmacniały, innymi słowy, kiedy będziemy mieli do czynienia z odbiciem prawidłowym.

RYS. 32

Promień b' , wychodzący pod kątem θ , z warstwy drugiej, przebiega drogę o de dłuższą, niż promień a' . Załóżmy, że różnica ta wynosi $(p + \frac{1}{2})d$, gdzie p i n są liczbami całkowitymi. Dla promienia odbitego od warstwy drugiej różnica ta wynosić będzie $2(p + \frac{1}{2})d$. Dla promienia, odbitego od warstwy $\frac{n}{2}$, różnica będzie $(\frac{n}{2}p + \frac{1}{2})d$, a więc faza będzie przeciwna fazie promienia a , te dwa promienie będą się znosiły wzajemnie; podobnie promień b będzie się zniósł z promieniem odbitym od $(\frac{n}{2} + 1)$ -szej warstwy i t.d. Wobec olbrzymiej ilości płaszczyzn odbi-

jających, ta drobna ilość promieni, dla których pary nie znajdujemy, stanowić będzie drobniutki ułamek ogólnej energii, tak że ogólnie biorąc możemy powiedzieć, iż wtedy promienie wychodzące pod kątem θ , wzajemnie się znoszą w swem działaniu. Liczba n była całkowicie dowolna, do takiego przeto wyniku dojdziemy za każdym razem z wyjątkiem przypadku, gdy $n=0$. Wtedy dwa promienie, pochodzące z dwu warstw sąsiednich, będą się wzajemnie zawsze wzmacniały. Warunkiem więc koniecznym jest, aby ta różnica dróg równa była $p \cdot n$. Z drugiej jednak strony różnica ta wynosi $2d \cos \theta$. Stąd mamy, że tylko takie promienie, wychodzące pod kątem równym kątowi odbicia, będą się wzmacniały, dla których

$$2d \cos \theta = p \cdot n \quad \text{lub} \quad \frac{d}{p} = \frac{n}{2} \cos \theta$$

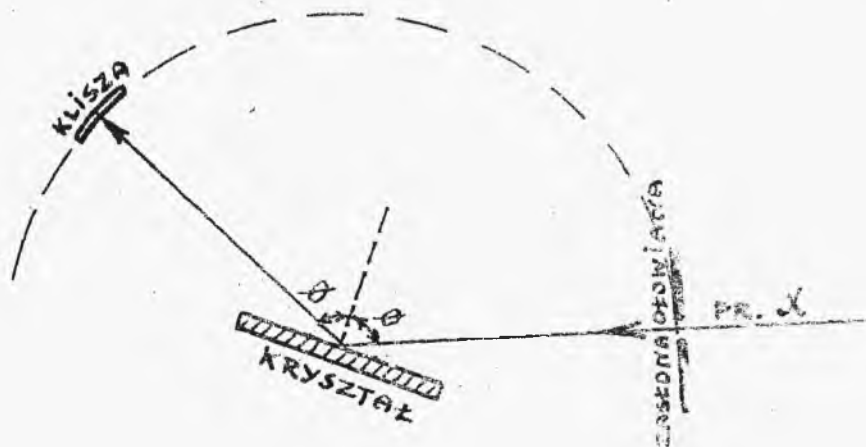
Przy danym więc kącie padania tylko fale o pewnej długości odbijają się w sposób prawidłowy, fale o innej długości, padając pod tym samym kątem, rozproszą się. O ile mamy do czynienia z falą o oznaczonej długości, to odbije się ona tylko wtedy, gdy kąt padania będzie czynił zadość wyżej wymienionemu warunkowi. Kładąc na

$\frac{d}{p}$ wartości 1, 2, ... otrzymamy odbicia przy kątach $\theta_1, \theta_2, \dots$ gdzie

$$\cos \theta_1 = \frac{\lambda}{2d} ; \cos \theta_2 = \frac{\lambda}{d} \dots$$

Na takich założeniach oparł Bragg swoją metodę^{2/}.

§9. Metoda Bragga. Metoda, wytł. przez Bragga, pozwala na badanie długości fali promieni λ w sposób, przypominający pomiary optyczne. Schematycznie



RYS. 33.

można urządzenie całe przedstawić w sposób następują-

^{2/} Zjawisko, opisane w tekście, pozornie przypomina zjawisko, zachodzące przy przechodzeniu światła przez siatkę dyfrakcyjną. Analogia ta jednak jest tylko pozorna: w widmie siatki dyfrakcyjnej wszystkie fale świetlne, padające na siatkę pod kątem θ , są ugięte, tworząc rozmaite kąty z normalną do siatki, zależnie od długości danej fali. W "widmie" promieni λ tylko jeden rodzaj promieni o ściśle oznaczonej długości jest odbity, wszystkie inne są rozproszone.

cy: Wiązka promieni X , przechodząca przez mały otwór w zasłonie ołowianej, pada na kryształ, służący za siatkę odbijającą. Kryształ ten umieszczony jest na ruchomym stoliku, mogący się obracać dookoła osi, pierzwej do płaszczyzny rysunku, tak że kąt padania promieni X może być dowolnie zmieniony. Przynależą, ujawniająca istnienie promieni odbitych może być albo klisza fotograficzna, jak na szematcie, albo komora jonizacyjna. W obydwu wypadkach muszą one być ustawione tak, aby promień na nie padający tworzył z normalną kąt równy kątowi padania.

Promienie, padające na kryształ, są zazwyczaj jakgdyby mieszaniną promieniowania rozproszonego o najróżniejszych długościach fali i promieniowania charakterystycznego, składającego się z kilku lub kilku nastu /a nawet kilkadziesiątu/ promieni o ściśle oznaczonej częstotliwości. Pierwsze promieniowanie, da, oczywiście, zawsze promienie odbite, pod jakimkolwiek kątem rzucimy promienie X na kryształ; klisza więc zawsze będzie częściowo wyświetlona, komora zawsze częściowo zjonizowana. Jeżeli jednak kąt nastawienia kliszy lub komory będzie odpowiadał kątowi charakteryzującemu pewne promienie charakterystyczne wtedy na tle tego równomiernego zjawiska, wytwarzają

jącego na klisze lub w kamerze "widac ciągłe", powstana nagle wyjątkowo silne osłabienia kliszy, wyjątkowo silna jonizacja. Bierząc odpowiedni los θ , znajdziemy stosunek $\frac{1}{d}$. /Oczywiście jest rzeczą, że takie maksimum znajdziemy przy różnych znaczeniach kąta θ ; jedno z nich odpowiadać będzie tej samej długości fali /widac pierwszego, drugiego i t.d. rzędu; patrz par. poprzedni/, inne innymi promieniami charakterystycznym, zawartym w danej wiązce/.

Wielkość d , charakteryzująca dany kryształ, możemy wyznaczyć w sposób następujący: Zgodnie z badaniami przeprowadzonymi przez Bragg'a nad budową kryształu, w wierzchołkach siatki znajdują się nie cząsteczki, lecz atomy danego kryształu. Bierząc średnią arytmetyczną ciężarów atomowych wszystkich atomów, wchodzących w skład danego kryształu, możemy zakładać, że zamiast różnorodnych atomów w wierzchołkach siatki znajdują się pewne fikcyjne atomy o ciężarze atomowym równym znalezionej poprzednio przeciętnej. /Tak np. dla soli kamienną NaCl ten przeciętny ciężar atomowy będzie równy $\frac{23+35,2}{2} = 29,1$. Wskazy te-raz gramatom takiego kryształu. Objętość przez niego zajmowaną otrzymany z podzielenia przez gęstość danego kryształu. Wiedząc zaś, że w objętości gram atomów danego ciała znajduje się $6,07 \cdot 10^{23}$ atomów, znajdziemy

odległość międzycząsteczkową. /W przykładzie soli ka-
miennej o gęstości 2,17 będziemy mieli na objętość
graniastemu $\frac{29,1}{31}$, objętość atomu $\frac{29,1}{2,17 \cdot 6,07 \cdot 10^{23}}$
odległość zaś międzycząsteczkowa

$$d = \sqrt[3]{\frac{29,1}{2,17 \cdot 6,07 \cdot 10^{23}}} \approx 2,8 \cdot 10^{-8}$$

Jasną jest rzeczą, że o ile długość fali nam jest
znana, to metoda ta pozwala zbadać dokładniej struk-
turę kryształu, niż są to były możliwe przy padaniu
promieni λ na różne płaszczyzny tego kryształu.
Rozpatrzenie tych ważnych bardzo badań przekroczyko-
by jednak ramy tego kresu.

(Debye i Scherrer - 1916, modyfikując nieco metodę
Bragga, ułaskawili w znacznym stopniu posługiwanie się
nią/. Pomiarzy tego rodzaju potwierdziły hipotezę
o niesłychanej krótkości fali promieni λ ; tak np.
miękkie promienie cynku posiadają długość fali
 $0,0012 \mu = 1,2 \mu = 12 \text{ \AA}$. /1 Angström = $0,1 \mu = 10^{-8}$ cm/;
najtwardsze wolframowe $0,177 \text{ \AA}$. Dla porównania
podajemy, że najkrótsze promienie nadfioletowe, otrzy-
mane przez Millihana przy rozbrojeniu iskrowem, w
próżni między elektrodami niklowymi wynoszą

$20,2 \mu = 202 \text{ \AA}$. /Ostatnio Holwek /1921 r./
otrzymał promienie λ bardzo miękkie, o wielo mięk-

nie od przytoczonych wyżej promieni cynku, tak że przepade między tym rodzajem promienienia, który nazywany światłymi i promieniami K jest całkowicie wypełniona/.

§:10. Widma promieni K . Prawo Moseley'a. Te

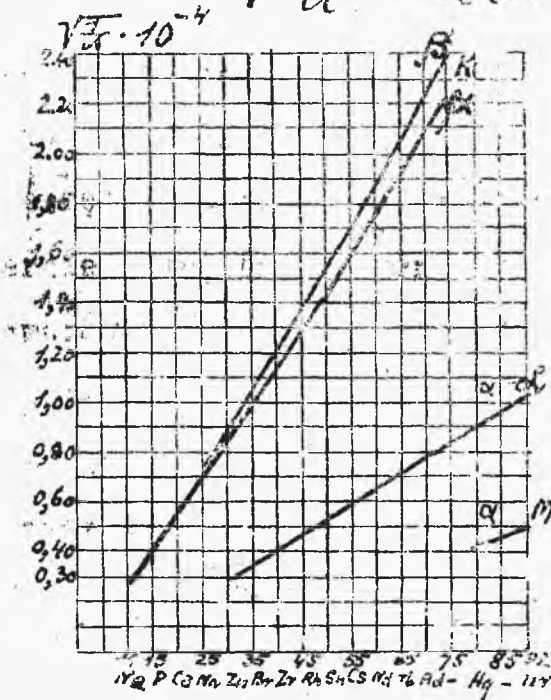
dokładniejsze pomiary nie tylko potwierdziły wyniki doświadczeń Barkli /patrz Par.6/, lecz pozwoliły znacznie je uzupełnić. Okazało się przede wszystkim, że w serii K mamy do czynienia nie z jedną określoną długością fali, lecz z dwiema różnymi; na kliszy fotograficznej otrzymujemy zazwyczaj dwie linje, z których każda ze swej strony składa się z dwu jeszcze linji cieńszych, stanowi przeto t.zw. dublet. O ile promienie wzbudzające są dostatecznie twarde, aby wzbudzić jedną z linji serii K , wzbudzają jednocześnie drugą; oddzielnie linje te nie występują nigdy. Promienie serii L o znacznie większej /dla danego pierwiastka/ długości fali też analiza widmowa rozbiła na szereg linji. De Broglie wykazał, że linje te można rozdzielić na trzy zasadnicze grupy L_1, L_2, L_3 , posiadające następujące własności. Jeżeli promienie wzbudzające /o wiele większe niż te, które są potrzebne do wzbudzenia serii K / są dostatecznie twarde, aby wzbudzić jedną z linji grupy np. L_1 ,

wbudzą odrazu wszystkie linje należące do tej grupy podczas gdy linje grupy L_2 i L_3 mogą być lub mogą nie być wbudzone. Tak więc linje każdej z grup występują zawsze razem. Siegbahn /1917/ stwierdził doświadczalnie fakt, podejrzewany już poprzednio, że istnieją jeszcze miękkie promienie, należące do serii M . Istnienie ich można było stwierdzić jedynie w pierwiastkach o ciężarze atomowym dużym, poczynając od złota /o.a.197,2/ i kończąc na uranie /o.a.238,2/. Serja ta składa się, jak się zdaje, z trzech linii głównych.

Zauważony już przez Barklę fakt, że w miarę wzrostu ciężaru atomowego pierwiastka zmniejsza się długość fali promieniowania charakterystycznego danej serii, próbował Moseley /1913/ ująć w ścisły wzór. Oznaczył on pierwiastki liczbami porządkowymi, według wyrastających ciężarów atomowych. Taka liczba porządkowa w przybliżeniu będzie równa połowie ciężaru atomowego danego pierwiastka. Otrzymany wtedy szereg, naogół zgodny z uporządkowaniem pierwiastków w tabeli Mendelejewa. Wyjątek stanowić będą: argon i potas, kobalt i nikiel, tellur i jod, które zamieniają się wzajemnie miejscami. Moseley zakłada, że długość fali charakterystycznej, należącej do tej se-

mej serii, można dla różnych pierwiastków obliczyć ze wzoru

$$\sqrt{\frac{1}{\lambda}} = a \cdot N - b$$



gdzie a
i b są to
wielkości
stałe,
wspólne dla
wszystkich
ciąg, któ-
rych warto-
ści są oczy-
wiście dla

każdej serii różne. RYS. 37.

Prawo to sprawdza się z wystarczającą dokładnością dla obydwu linii serii $K(\alpha$ i $\beta)$, dla linii grupy $L_1(\alpha)$ i dla niewielu małych num linii serii $M(\alpha)$. Nie sprawdza się zaś dla linii grupy L_2 i L_3 .

§:11. Wtórne promieniowanie elektronowe. Mechanizm jonizacji. Po za wzbudzeniem wtórnego promieniowania promienie λ , padając na ciało, mogą również wywołać emisję elektronów. Natężenie tych promieni, nazywanych częsta promieniami Sagnac'a od nazwiska badacza, który pierwszy /1900 r./

stwierdził ich istnienie, jest naogół tym większe, im krótsza jest fala na nie padająca; szczególnie dużą wartość posiada wtedy, gdy fala padająca posiada twardość wystarczającą, aby wzbudzić promieniowanie charakterystyczne danego ciała /Sadler 1911/. Prędkość największa, jaką posiadają wypromieniwane elektrony, można znaleźć mierząc wartość potencjału dodatniego, do którego dojdzie elektrometr, połączony z ciałem oświetlonym /Thomson, 1912/. Okazuje się, że prędkość ta wzrasta naogół w miarę zmniejszenia się długości fali padającej.

Whiddington /1912 r./ zasłóżył, że ta maksymalna prędkość jest równa tej prędkości elektronów w rurce röntgenowskiej, przy której powstają oświetlające dane ciało promienie Röntgena. Ta ostatnia zależność była dokładnie badana. Stwierdzono, że

dolna granica
widma ciągłego
rurki röntgenows-
kiej tembardziej
przesuwa się w kie-
runku małych długo-
ści fali, im więk-
sza jest prędkość

RYS. 35 PRZENIESIONY NA STR. 193.

padających na antykateję elektronów, a więc im większą jest różnica przyłożonych do elektrod napięć. Materiał antykateody nie odgrywa w tym przypadku żadnej roli, tak np. przy użyciu *tungstenu* /wolframu/, molybdena lub chromu otrzymujemy na dolną granicę widma ciągłego pod napięciem 35000 woltów mniej więcej $0,36 \text{ \AA}$. /Napięcie to, jak wynika z rysunku, zbyt słabe jest dla wzbudzenia promieni charakterystycznych wolframu; promienie chromu leżą o wiele dalej na prawo; molybden ma na rysunku dwie linje K_1 i K_2 / $15,2 \text{ \AA}$ i $37,2 \text{ \AA}$ /.

Dla dużych częstotści sprawdza się następujący wzór

$$eV = h\nu$$

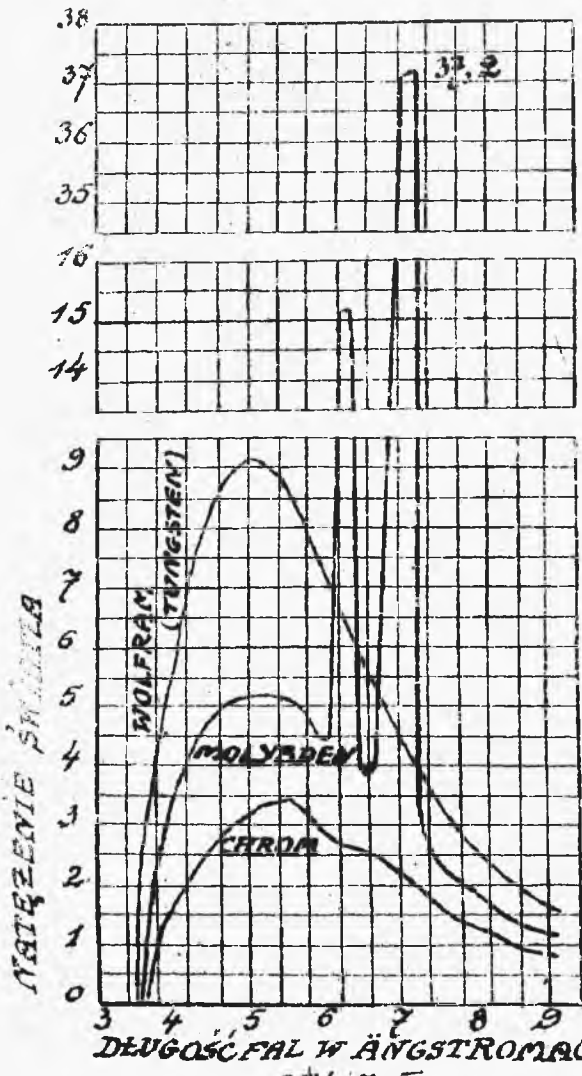
gdzie e - ładunek elementarny, V - różnica napięć na elektrodach, h - przytoczona przez nas wyżej stała Plancka, równa $6,45 \cdot 10^{-27}$ g \cdot cm²/sek., ν - częstota drgania dolnej granicy.

Według Whiddingtona więc, elektrony, wypromieniowywane przez fale o częstotści ν , wylatywałyby z energią maksymalną równą $h\nu$. Założenie to zostało częściowo potwierdzone przez doświadczenie.

Istnienie promienie Sagnac'a rzuca nowe światło na jonizację gazów przez promienie X . Według Barkli /1909 r./ jonizację wywołują te właśnie wtórne promie-

x/ Mówimy tu o "widmie ciągłym". Charakterystyczne linje antykateody pojawiają się oczywiście dopiero wtedy, gdy dolna granica widma ciągłego będzie co najmniej równa lub mniejsza od długości fali charakterystycznej

nie, działając na cząstki gazu w ten sam sposób, jak promienie katodowe. Atomy gazu, oświetlane promieniami α , tracą elektrony; te zaś, poruszając się z pewną



RYS. 35.

nieregularnie rozrzuconych dróg, przebieganych przez jonizujące elektrony.

prędkością, jonizują gaz. Wilson /1911 r./ stwierdził w bezpośrednim doświadczeniu, że tak jest istotnie. Używają omawianej wyżej metody, gdzie jony występowały jako jądra zgęszczające i mogły być obserwowane, otrzymał fotografie rozmieszczenia jonów, wzbudzonych przez ciekłą wiązkę promieni α . Okazało się, że wiązka suma bynajmniej się nie zarysowuje; to miejsce w którym ona pada, jest jedynie punktem wyjścia

