

химический эквивалент этого вещества, а

$$N_0 e = F \quad (24.15)$$

— так называемая константа Фарадея. Отсюда получается второй закон Фарадея:

$$K = \frac{1}{F} \frac{A}{z}, \quad (24.16)$$

— электрохимический эквивалент данного вещества K прямо пропорционален его химическому эквиваленту A/z . Объединяя оба закона, получим

$$M = \frac{1}{F} \frac{A}{z} q. \quad (24.17)$$

Отсюда можно установить физический смысл постоянной Фарадея:

$$F = q \quad \text{при} \quad M = \frac{A}{z},$$

т. е. постоянная Фарадея численно равна количеству электричества, которое должно пройти через раствор для выделения на электроде одного килограмм-эквивалента (кг-экв) данного вещества. Измерения дают

$$F = 9,6487 \cdot 10^7 \text{ к/кг-экв}.$$

Из (24.15) видно, что, измерив F и найдя заряд электрона e , можно определить третью универсальную постоянную — число Авогадро N_0 .

Первым практическим применением электролиза был изобретенный в 1838 г. Б. С. Якоби метод гальванопластики. Пропуская длительное время ток через раствор медной соли, Якоби получил на катоде медную пластинку однородной толщины, повторявшую форму катода. В настоящее время электролитические методы широко применяются для получения и очистки цветных металлов, для создания антикоррозийных покрытий и в ряде других областей техники.

Таким образом, при прохождении электрического тока в электролитах его энергия расходуется на различные химические реакции. Обратные процессы получения электрического тока за счет энергии химических превращений, протекающие в гальванических элементах и аккумуляторах, подробно разбираются в курсе общей химии.

§ 25. Проводимость газов. Несамостоятельный разряд

Молекулы газов нейтральны, и газы поэтому являются хорошими электрическими изоляторами. Если разорвать цепь источника тока и создать в ней воздушный промежуток, как показано на рис. 2.54, a , то гальванометр, включенный в цепь, покажет отсутствие электрического тока.

Поднесем к воздушному промежутку пламя газовой горелки, как показано на рис. 2.54, б. В пламени протекают интенсивные химические реакции, за счет энергии которых отдельные атомы могут возбуждаться и ионизоваться. Образующиеся в пламени горелки ионы переходят в воздушный промежуток и под действием приложенной к нему разности потенциалов начинают двигаться к электродам; в цепи появляется ток.

Ионизация газа может происходить под действием других источников энергии, например при облучении рентгеновыми лучами (рис. 2.54, в). В качестве ионизатора газа можно применять и ультрафиолетовые лучи и γ -лучи.

Обычно атмосферный воздух всегда ионизован под действием излучений радиоактивных элементов земной коры и приходящих из мировых глубин так называемых космических лучей. Однако равновесная концентрация ионов в воздухе не превышает нескольких десятков пар ионов в кубическом сантиметре, и, чтобы воздух стал заметно проводить электрический ток, его надо подвергнуть воздействию интенсивных ионизаторов.

При ионизации газовых молекул под действием внешнего источника из молекулы обычно вырывается один электрон и остается положительный молекулярный ион с зарядом $+e$. Вырвавшийся электрон обычно присоединяется к какой-либо другой молекуле и образует отрицательный молекулярный ион с зарядом $-e$. Оба типа ионов одновалентны ($z=1$), имеют одинаковую концентрацию n , но несколько различные подвижности k_+ и k_- . Под действием внешнего электрического поля эти ионы начинают двигаться, и возникает электрический ток.

Так же как и в случае электролитов, плотность тока j связана с напряженностью электрического поля E соотношением [см. (24.10)]

$$j = ne(k_+ + k_-)E. \quad (25.1)$$

Подвижность газовых ионов много больше подвижности ионов в электролитах, определяемой зависимостями (24.6) и (24.8). Однако

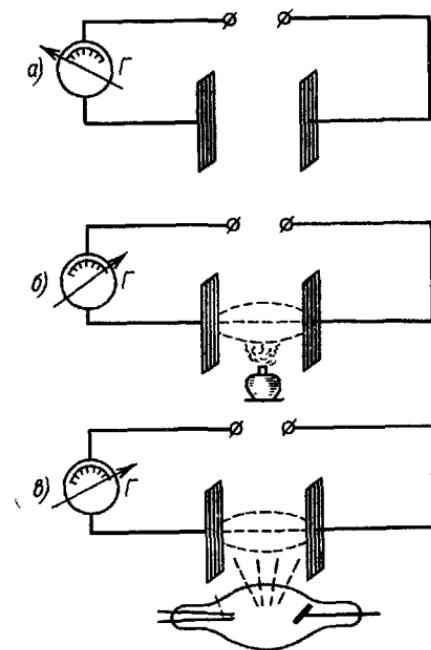


Рис. 2.54.

концентрация газовых ионов во много раз меньше соответственных концентраций для электролитов. Даже при наличии сильного ионизующего агента проводимость газов невелика по сравнению с проводимостью электролитов.

Следует подчеркнуть еще одно важное обстоятельство, отличающее прохождение электрического тока в газах от явлений, происходящих в электролитах. Концентрации свободных ионов n_+ и n_- в электролитах зависят от концентрации растворенного вещества и взаимодействия с молекулами растворителя, определяющего степень диссоциации. Вследствие относительно большой концентрации ионов, их малой скорости и длины свободного пробега электрический ток может существенно изменить концентрации ионов не во всем объеме, но лишь в непосредственной близости к электродам.

В отличие от этого, концентрации ионов в газе малы, и наличие тока, уносящего ионы к электродам, может нарушить баланс ионов во всем объеме и изменить их концентрацию n . Поскольку n оказывается функцией j , соотношение (25.1) только формально похоже на закон Ома, а на самом деле прямой пропорциональности между j и E может и не быть. Чтобы выяснить эту зависимость, разберем подробнее ситуацию, изображенную на рис. 2.54, в.

Обозначим площади электродов через S и расстояние между ними через L . Облучение будем считать постоянным и однородным, создающим в единице объема за единицу времени α пар ионов. Наряду с ионизацией газа непрерывно происходит и обратный процесс рекомбинации встречающихся ионов в нейтральные молекулы — так называемой молизации газа. Концентрации ионов обоего знака будем считать одинаковыми и обозначим через n . Тогда число рекомбинирующих пар ионов в единице объема за единицу времени будет пропорционально как концентрации положительных ионов n , так и концентрации отрицательных ионов n , т. е. n^2 . Обозначим число рекомбинирующих пар через βn^2 , где β — коэффициент пропорциональности, зависящий от вероятности рекомбинации ионов при их соударениях.

Общее число пар ионов в объеме между электродами равно nSL . Изменение этого числа за единицу времени $SL \frac{dn}{dt}$ определяется числом вновь возникающих во всем объеме пар αSL , числом исчезающих при рекомбинации пар $\beta n^2 SL$ и числом пар ионов, разряжающихся за единицу времени на электродах. Это последнее в свою очередь равно отношению заряда, приходящего за единицу времени к электродам, к величине заряда одного иона, т. е. равно $\frac{I}{e} = \frac{jS}{e}$. Таким образом, баланс числа ионов, образующихся и исчезающих

в газовом промежутке между электродами, будет выражаться уравнением

$$SL \frac{dn}{dt} = \alpha SL - \beta n^2 SL - \frac{jS}{e}$$

или

$$\frac{dn}{dt} = \alpha - \beta n^2 - \frac{j}{eL}. \quad (25.2)$$

При равномерной ионизации $\alpha = \text{const}$, и спустя короткий промежуток времени устанавливается равновесие между числом возникающих и исчезающих ионов. С этого момента $n = \text{const}$ и $\frac{dn}{dt} = 0$, так что уравнение (25.2) принимает вид

$$\alpha = \beta n^2 + \frac{j}{eL}. \quad (25.3)$$

Исключая из (25.1) и (25.3) величину n , мы получим искомую зависимость j от E в виде квадратного уравнения. Не анализируя детально общее решение этого уравнения, разберем наиболее интересные предельные случаи.

а) В слабых полях плотность тока незначительна и количество ионов, разряжающихся на электродах, пренебрежимо мало по сравнению с числом ионов, рекомбинирующих в объеме газа, т. е.

$$\frac{j}{eL} \ll \beta n^2. \quad (25.4)$$

При этом условии из (25.3) получаем

$$\alpha = \beta n^2, \quad (25.5)$$

или

$$n = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}}. \quad (25.6)$$

Концентрация ионов в газе определяется отношением вероятностей ионизации и рекомбинации и практически не зависит от плотности тока. Подставляя (25.6) в (25.1), получаем

$$j = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} e (k_+ + k_-) E \sim E, \quad (25.7)$$

т. е. в этом случае имеет место закон Ома с постоянной электропроводностью

$$\gamma = ne (k_+ + k_-) = \sqrt{\frac{\alpha}{\beta}} e (k_+ + k_-) = \text{const.} \quad (25.8)$$

б) В противоположном предельном случае сильных полей плотность тока велика, и практически все образующиеся в объеме ионы

уходят к электродам, не успевая рекомбинировать. В этом случае

$$\frac{j}{eL} \gg \beta n^2 \quad (25.9)$$

и

$$a = \frac{j}{eL}. \quad (25.10)$$

Отсюда находим

$$j = \alpha eL = j_{\text{нас}} = \text{const}, \quad (25.11)$$

т. е. с дальнейшим повышением приложенного напряжения ток перестанет расти и остается постоянным. Это максимальное значение тока

$$J_{\text{нас}} = j_{\text{нас}} S = e \alpha S L, \quad (25.12)$$

при котором все образующиеся ионы уходят к электродам, носит название тока насыщения.

На рис. 2.55 приведена полная зависимость j от E . Начальный линейный участок соответствует области применимости закона Ома. В переходной области $j/eL \approx \beta n^2$ и зависимость j от E определяется полным уравнением

$$j = -\frac{e^2 (k_+ + k_-)^2 E^2}{2 \beta e L} + \sqrt{\left[\frac{e^2 (k_+ + k_-)^2 E^2}{2 \beta e L} \right]^2 + \frac{\alpha e^2 (k_+ + k_-)^2 E^2}{\beta}}. \quad (25.13)$$

Наконец, на участке насыщения эта зависимость имеет вид горизонтальной прямой.

Интересно отметить, что в области насыщения согласно (25.1)

$$nE = \text{const}, \quad (25.14)$$

т. е. на этом участке с ростом приложенного напряжения равновесная концентрация ионов и электропроводность $\gamma = ne(k_+ + k_-)$ падают обратно пропорционально напряжению $U = EL$, а сопротивление

$R = \frac{1}{\gamma} \frac{L}{S}$ растет прямо пропорционально U . Таким образом, газовый промежуток, ионизуемый посторонним источником энергии, является примером переменного сопротивления, постоянного при слабых полях и растущего пропорционально напряжению в сильных.

При высоких напряжениях вольт-амперная характеристика, изображенная на рис. 2.55, вновь начинает загибаться вверху. Это связано с тем, что положительные ионы теперь подходят к катоду

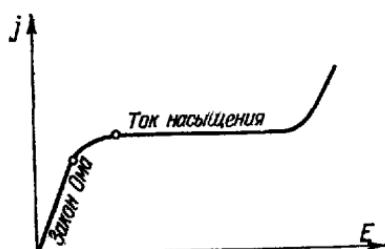


Рис. 2.55.

с большой скоростью и энергией и выбивают из него дополнительные электроны. Последние в свою очередь, проходя через разрядный промежуток к аноду, ускоряются настолько, что начинают ионизовать встречные нейтральные молекулы (эта ударная ионизация подробнее будет рассмотрена в следующем параграфе). В результате этих процессов в газе создаются дополнительные ионы, равновесная концентрация последних *и* возрастает, плотность тока *j* увеличивается по сравнению с током насыщения.

Однако если убрать внешний источник, то прекратятся и первичные ($\alpha=0$) и вторичные процессы ионизации и спустя короткий промежуток времени (пока все имеющиеся и создающиеся ионы не дойдут до электродов) ток уменьшится до нуля. Поэтому такой разряд называется несамостоятельным.

§ 26. Типы газовых разрядов

Самостоятельный называется такой разряд, для поддержания которого нет необходимости в постороннем источнике, непрерывно ионизующем газ. В этом случае ток, проходящий через разрядный промежуток, сам создает новые ионы, компенсирующие непрерывную убыль ионов, разряжающихся на электродах. Процессы возникновения новых ионов как в самом газе, так и на электродах весьма многообразны и недостаточно полно изучены даже к настоящему времени. Наиболее важным из них является процесс ударной ионизации нейтральных молекул газа ионами, уско-
ряемыми внешним электрическим полем в разрядном промежутке.

Обозначим напряжение, поданное на разрядный промежуток, через *U*, а расстояние между электродами — через *L*. Тогда напряженность электрического поля в газе равна

$$E = \frac{U}{L}. \quad (26.1)$$

На расстоянии, равном длине свободного пробега *l*, падение напряжения

$$U_l = El = U \frac{l}{L} \quad (26.2)$$

составляет лишь некоторую долю полного падения напряжения *U*. Кинетическая энергия, приобретенная ионом с зарядом *e*, на длине свободного пробега равна

$$\epsilon_{\text{кин}} = eU_l = \frac{eUl}{L}. \quad (26.3)$$

Абсолютные концентрации ионов в разрядном промежутке, как правило, невелики и во много раз меньше концентрации нейтральных молекул. Поэтому в конце свободного пробега ион практически всегда сталкивается с нейтральной молекулой и передает