XXI. PRZYCZYNEK DO TEORJI ENDOSMOZY ELEKTRYCZNEJ I KILKU POKREWNYCH ZJAWISK.

(Rozprawy Wydziału matematyczno-przyrodniczego Akademji Umiejętności w Krakowie. T. XLIII. Serja A. 1903; str. 110—127).

§ 1. Punkt wyjścia niniejszej pracy stanowiły rozważania co do stałości t. zw. mętnych ośrodków i roztworów koloidalnych. Chodziło mianowicie o osądzenie, o ile uzasadniona jest teorja z kilku stron podtrzymywana [1]), że opadanie drobnych cząsteczek takiego zamącenia zostaje wstrzymane przez te same siły elektryczne, które powodują zjawiska endosmozy elektrycznej i prądów diafragmowych. Wymagało to przedewszystkiem rozszerzenia teorji tych zjawisk, która przez Helmholtza [2]) została wypracowana w szczególnym przypadku, gdy ciecz znajduje się w naczyniu kształtu rurki Poiseuille'a.

Sądzimy, że to uogólnienie samo przez się, jako ogólny wyraz teorji Helmholtza, budzi pewien interes, zwłaszcza, że jak to bliżej wskażemy, już pierwotne doświadczenia Wiedemanna i Quinckego sięgały częściowo poza obręb, w którym zastosowanie prostych obliczeń Helmholtza jest usprawiedliwione.

Ciekawe jest też porównanie z teorją rywalizującą Lamba [3]), opartą na nieco odmiennych, uproszczonych założeniach. W przypadku rurek Poiseuille'a obie dają wyniki zupełnie analogiczne,

[1]) Patrz n p. Hardy, Proc. Roy. Soc. 66, str. 123 (1900).
[2]) Wied. Ann. 7, str. 337 (1879); Ges. Abhandlg. I, str. 855.
[3]) Philos. Mag. 25, str. 52 (1888); teorja ta jest pominięta zupełnie w streszczeniu roztrząsanych tu zjawisk, zresztą wcale dobrem, w Winkelmanna Handb. III. 1, str. 493; poznałem ją dopiero po osiągnięciu wyników tu streszczonych, których analogja jest zupełna mimo różnic w założeniach i w metodzie.

możnaby jednak sądzić, że w ogólnym przypadku napotka się na różnicę, któraby umożliwiła rozstrzygnięcie. Ostateczne rezultaty, co prawda, nie potwierdzają tej nadziei, ponieważ analogja ich okazuje się zupełną, a nawet pod względem matematycznym możnaby teorję Lamba uważać za specjalizację naszych obliczeń.

Do tych rozważań, które stanowią główny przedmiot niniejszej pracy, dodamy kilka uwag co do kwestji poruszonej na samym wstępie i co do niektórych innych zjawisk, będących w związku z teorją.

§ 2. Endosmozą elektryczną nazywamy zjawisko oddawna znane, a bliżej zbadane zwłaszcza przez Wiedemanna i Freunda [1]), polegające na tem, że prąd elektryczny, przepływając przez diafragmę lub przez wąskie rurki, szpary itp., przetłacza ciecz w tym samym lub też przeciwnym [2]) kierunku. Jeżeli naczynie jest zamknięte, tak że przepływ jest wstrzymany, powstaje różnica ciśnienia (powiększenie koło katody, zmniejszenie koło anody), którą określimy nazwą ciśnienia elektroosmotycznego.

Zjawisko odwrotne, które nazywamy prądem diafragmowym, polega na wytworzeniu różnicy potencjału (lub prądu elektrycznego) wskutek przepływania cieczy przez diafragmę, rurki itp. spowodowanego przez działanie ciśnienia zewnętrznego. Quincke [3]) wytłómaczył te zjawiska na podstawie oddziaływania wzajemnego między ruchem cieczy a podwójnemi warstwami elektrycznemi, pokrywającemi ściany naczynia.

W pierwszym przypadku część dodatnia warstwy, przypadająca w cieczy, poruszana wskutek siły pola elektrycznego zewnętrznego, pociąga za sobą resztę cieczy; w odwrotnym razie, ruch mechaniczny tejże warstwy wytwarza prąd elektryczny konwekcyjny.

Obliczenie tych zjawisk przez Helmholtza, o ile występują w wąskich rurkach, o przekroju regularnym, kołowym, dla których ważne jest prawo przepływu Poiseuille'a, istotnie zgadza się z pomiarami, wykonanemi przez Quinckego i Dorna [4]), pod

[1]) Wiedemann, Pogg. Ann. 87, str. 321 (1852); Freund, Wied. Ann. 7, str. 53 (1879).
[2]) Kierunek jest ten sam dla wody i elektrolitów, przeciwny w kilku innych przypadkach, np. dla terpentyny w zetknięciu z siarką.
[3]) Pogg. Ann. 113, str. 513 (1861).
[4]) Quincke, Pogg. Ann. 107, str. 1 (1859); 110, str. 38 (1860); 113 str. 513 (1861). Dorn, Wied. Ann. 9, str. 513 (1880); 10 str. 46 (1880).

względem zależności od rozmiarów rurek, ciśnień (względnie różnic potencjału) i przewodnictwa cieczy.

Zgodność ta okazuje się ściśle związaną z ważnością prawa Poiseuille'a; zupełnie odmiennie zachowują się szersze rury, jakich używali np. Clark i Edlund [1]), a do których owe prawo nie stosuje się. Tem bardziej ryzykownem zdaje mi się zastosowanie (a priori) tych samych obliczeń do diafragm glinianych Wiedemanna (i Freunda), które Helmholtz uważa za system rurek Poiseuille'a [2]). Wszak struktura gliny raczej podobna będzie do układu śrutu; pory czyli kanały będą miały kształty nieregularne, wcale nie podobne do rurek Poiseuille'a, a jeszcze jaskrawiej występuje to w szeregu doświadczeń Quinckego, w których diafragma reprezentowana była przez piasek, proszek siarki, szelaku, opiłki z kości słoniowej, materję jedwabną wielokrotnie złożoną itp.

Zastosowanie a priori rachunku Helmholtza jest tu zupełnie nieusprawiedliwione. Uogólnienie teorji, które okazuje się konieczne, można przeprowadzić w następujący sposób.

Rozpoczniemy od endosmozy elektrycznej.

§ 3. Dopóki ciecz jest w spoczynku w stanie normalnym, potencjał elektryczny φ, odpowiadający działalności warstw podwójnych powierzchownych, będzie miał stałą wartość φ_i we wnętrzu cieczy, φ_a we wnętrzu ściany; w warstwach powierzchownych (grubości δ) będzie się nagle zmieniał w kierunku normalnym, podczas gdy w kierunku stycznym pozostanie stałym. Gęstość elektryczna

$$\varepsilon = -\frac{1}{4\pi}\frac{\partial^2\varphi}{\partial n^2},$$

dodatnia ze strony wody, ujemna ze strony ciała stałego, będzie zatem wielkością rzędu $\frac{1}{\delta^2}$.

[1]) Clark, Wied. Ann. 2, str. 335 (1877); Edlund, Wied. Ann. 1, str. 184 (1877).

[2]) Że ilość przepływająca proporcjonalna jest do ciśnienia, nie jest tego dowodem; dowodzi to tylko, że ruch jest „powolny", tj. zadośćczyni równaniom.

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -\mu\Delta^2 u \text{ itp.}$$

Jeżeli zaś powstanie zewnętrzne pole elektryczne, określone przez potencjał Φ, całkowity potencjał będzie:

$$U = \varphi + \Phi.$$

Ponieważ siły mechaniczne, stąd wynikające, powodują ruch styczny, trzebaby właściwie jeszcze dodać trzeci składnik V, ażeby uwzględnić odkształcenie warstw podwójnych.

Ograniczymy się jednak do takich ruchów „powolnych", gdzie to oddziaływanie drugorzędnego zjawiska można pominąć w porównaniu z pierwszorzędnymi czynnikami φ_i Φ.

Ponieważ chodzi o ruch „powolny", możemy pominąć wpływ bezwładności cieczy; równania hydrodynamiczne przyjmą następujący kształt przy uwzględnieniu sił mechanicznych — $\varepsilon\Delta U$:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial x} &= \mu\Delta^2 u - \varepsilon\frac{\partial U}{\partial x} \\ \frac{\partial p}{\partial y} &= \mu\Delta^2 v - \varepsilon\frac{\partial U}{\partial y} \\ \frac{\partial p}{\partial z} &= \mu\Delta^2 w - \varepsilon\frac{\partial U}{\partial z}. \end{aligned}\right. \tag{1}$$

Przytem składniki $\varepsilon\frac{\partial\Phi}{\partial x}$ i t. p. powodują ruch cieczy, podczas gdy składniki $\varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial x}$, (istniejące także w stanie równowagi) wytwarzają tylko ciśnienie, równomierne w każdej pojedynczej warstwie.

Ażeby wyrugować tę część sił mechanicznych, która nas dalej nie obchodzi, wprowadzimy wielkość P, którą, oznaczając odległość w kierunku normalnym warstwy przez ζ, określimy równaniem:

$$P = p - \int_\zeta^\delta \varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}\,d\zeta = p + \frac{1}{8\pi}\left(\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta}\right)^2\Bigg|_\zeta^\delta. \tag{2}$$

Wskutek tego będziemy mieli:

$$\frac{\partial P}{\partial\zeta} = \frac{\partial p}{\partial\zeta} + \varepsilon\frac{\partial\varphi}{\partial\zeta} \tag{3}$$

a z drugiej strony, przyjmując ξ, η w kierunkach stycznych, np. w kierunkach linij krzywizny:

$$\frac{\partial P}{\partial \xi}=\frac{\partial p}{\partial \xi}+\frac{1}{4\pi}\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \xi \partial \zeta},$$

co upraszcza się jeszcze, ponieważ $\frac{\partial \varphi}{\partial \xi}$ wszędzie równe jest zeru z powodu równomierności warstwy:

$$\frac{\partial P}{\partial \xi}=\frac{\partial p}{\partial \xi}; \qquad \text{tak samo } \frac{\partial P}{\partial \eta}=\frac{\partial p}{\partial \eta}. \tag{4}$$

Stosując teraz równania (1) do tak określonych kierunków ξ, η, ζ, otrzymujemy równania uproszczone:

$$\left\{\begin{aligned} \frac{\partial P}{\partial \xi} &= \mu \Delta^2 v_\xi - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \xi} \\ \frac{\partial P}{\partial \eta} &= \mu \Delta^2 v_\eta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \eta} \\ \frac{\partial P}{\partial \zeta} &= \mu \Delta^2 v_\zeta - \varepsilon \frac{\partial \Phi}{\partial \zeta} \end{aligned}\right. \tag{5}$$

Ażeby lepiej uwydatnić znaczenie wielkości P, różniczkujemy równania (5) względem ξ, η, ζ, z czego, przy uwzględnieniu równania ciągłości i równania $\Delta^2\Phi=0$, otrzymujemy:

$$\Delta^2 P=-\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta}\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}, \tag{6}$$

podczas gdy z równań (1) w podobny sposób możnaby otrzymać:

$$\Delta^2 p=-\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta}\left(\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}+\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}\right). \tag{7}$$

Ponieważ $\frac{\partial \Phi}{\partial \zeta}$ znika na powierzchni ścian izolujących, gdyż prąd elektryczny musi mieć kierunek styczny, zatem w obrębie warstwy pochodna ta będzie małą wielkością rzędu δ. Wnioskujemy zatem:

Poza obrębem warstwy, P jest identyczne z ciśnieniem hydraulicznem p; ale podczas gdy p doznaje nagłej zmiany rzędu $\frac{1}{\delta^2}$ w tej warstwie, z powodu ciśnienia elektrostatycznego, to P z tej zmienności w pierwszem przybliżeniu jest oczyszczone; pozostają tylko wyrażenia niższego rzędu, które mogą wytworzyć tylko skończone różnice wielkości P w różnych punktach warstwy.

§ 4. Zważmy teraz, że siły styczne $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$, $\frac{\partial \Phi}{\partial \eta}$ w równaniach (5), są skończone, że zatem wyrażenia po prawej stronie będą wielkościami rzędu $\frac{1}{\delta^2}$, po lewej stronie wielkościami skończonemi.

Mnożąc więc owe równania przez ζ i całkując między granicami 0 i δ, otrzymamy:

$$\int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \xi}\zeta d\zeta=0; \quad \int_0^\delta \frac{\partial P}{\partial \eta}\zeta d\zeta=0, \tag{8}$$

podczas gdy prawa strona owych równań będzie skończona.

Względem operacyj Δ^2 pamiętać należy, że one odnoszą się do stałego kierunku osi, zatem nie można w ogólności założyć

$$\Delta^2=\frac{\partial^2}{\partial \xi^2}+\frac{\partial^2}{\partial \eta^2}+\frac{\partial^2}{\partial \zeta^2},$$

ponieważ kierunki ξ, η, ζ są zmienne. Ale w każdym razie wyrażenie najwyższego rzędu wielkości, o które tu jedynie chodzi, ponieważ inne znikają wskutek całkowania, równa się $\frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2}$ lub $\frac{\partial^2 v_\eta}{\partial \zeta^2}$.

Zważywszy, że $\frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta}$ jest wielkością skończoną poza obrębem warstwy i że v_ξ znika dla powierzchni $\zeta=0$, otrzymujemy zapomocą całkowania częściowego:

$$\int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\xi}{\partial \zeta^2}\zeta d\zeta=\zeta\frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta}\bigg|_0^\delta-\int_0^\delta \frac{\partial v_\xi}{\partial \zeta}d\zeta=-v_\xi\bigg|^\delta. \tag{9}$$

W całce

$$\int_0^\delta \varepsilon\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}\zeta d\zeta$$

wielkość $\frac{\partial \Phi}{\partial \xi}$ może być uważana za stałą w obrębie δ, a pozostającą całkę obliczymy podobnym sposobem:

$$\int_0^\delta \varepsilon\zeta d\zeta=-\frac{1}{4\pi}\int_0^\delta \frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2}\zeta d\zeta=\frac{(\varphi_i-\varphi_a)}{4\pi}. \tag{10}$$

Wynik ostateczny jest zatem, że prędkość styczna, w odległości δ (nadzwyczajnie małej) od ścian naczynia, jest skończona i wynosi:

$$v_\xi = -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}, \quad v_\eta = -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}. \tag{11}$$

§ 5. Linje prądu oczywiście muszą być w bliskości ścian przybliżenie do nich równoległe; prędkości normalne zatem nie mogą przekroczyć rzędu wielkości δ, ponieważ ilość przepływająca przez warstwę grubości δ w kierunku stycznym musi się równać ilości wypływającej przez skończoną część powierzchni warstwy w kierunku normalnym.

Do oznaczenia prędkości i rozkładu ciśnienia P wśród warstwy trzebaby użyć równania ciągłości i równania (5, 3), ale nie potrzebujemy się wcale wdawać w tę kwestję, ponieważ do dalszych rozumowań wystarczy wynik, że prędkość normalna jest wielkością rzędu δ, zatem wobec innych znikającą.

Można teraz już łatwo obliczyć rozkład prędkości we wnętrzu masy cieczy. Będzie on określony przez równania:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu\Delta^2 u; \quad \frac{\partial p}{\partial y} = \mu\Delta^2 v; \quad \frac{\partial p}{\partial z} = \mu\Delta^2 w \tag{12}$$

i warunki powierzchowne, odpowiadające, z pominięciem różnic nieskończenie małych, związkom:

$$v_\xi = -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial\xi}; \quad v_\eta = -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial\eta}; \quad v_\zeta = 0.$$

Wynika stąd rozwiązanie:

$$\left\{\begin{aligned} u &= -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial x}; \quad v = -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial y}; \\ w &= -\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial z}; \quad p = \text{const.} \end{aligned}\right. \tag{13}$$

stanowiące przykład ruchu potencjalnego w cieczy lepkiej.

Trzeba jednak zrobić zastrzeżenie co do elektrod, dopuszczających prąd elektryczny, do których powyższy rachunek, oparty na założeniu ścian izolujących, stosowany być nie może. W tych miejscach wynik jego prowadziłby zresztą do niedorzeczności, wymagając, ażeby ilość $\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{I}{\lambda}$ cieczy (I = całkowity prąd

elektryczny, λ przewodnictwo) przepływała przez powierzchnię elektrod.

Ominiemy tę trudność, nakładając na ów ruch rozkład odpowiadający źródłu wielkości $\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{I}{\lambda}$ w katodzie i wypływowi równej ilości przez anodę, w połączeniu ze zwykłem założeniem przylegania cieczy do ścian naczynia [1]). Prędkości i ciśnienia wynikające stąd według zwykłych zasad hydromechaniki cieczy lepkich oznaczymy przez u_0, v_0, w_0, p_0. Zatem ruch określony przez:

$$\left\{\begin{aligned} u &= u_0 - \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial x}; \quad v = v_0 - \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial y}; \\ w &= w_0 - \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\frac{\partial\Phi}{\partial z}; \quad p = p_0 \end{aligned}\right. \tag{14}$$

zadość czynić będzie wszystkim warunkom zadania, spełniając równania zasadnicze, warunki powierzchowne dla ścian izolujących i warunek spokoju na powierzchni elektrod, będzie zatem stanowił rozwiązanie naszego zagadnienia.

§ 6. Wprowadzając teraz warunki zbliżone do przykładów w praktyce nas zajmujących, przyjmiemy jako kształt naczynia dwa zbiorniki, w których zanurzone są elektrody; zbiorniki są połączone przewodem zwężonym, przeciwstawiającym znaczny opór przepływowi cieczy.

Rozróżnimy wtedy dwa przypadki:

α) Ciecz może swobodnie dopływać do zbiorników zewnątrz, lub je opuszczać, tak że nie może między niemi powstać różnica ciśnienia.

β) Zbiorniki są nazewnątrz zamknięte, tak że ciecz może krążyć tylko wśród naczynia.

W pierwszym razie mamy zjawisko endosmozy elektrycznej: ciśnienie p_0 będzie znikająco małe, a tak samo wpływ wielkości u_0, v_0, w_0, w zwężonym przewodzie; pozostają tam tylko prędkości (13).

[1]) Mogłaby jeszcze istnieć wątpliwość, czy na powierzchni elektrod nie przyjdzie do ruchu w kierunku stycznym, podobnie jak na ścianach izolujących, ale w każdym razie modyfikacja ruchu stąd pochodząca musiałaby się ograniczyć do bezpośredniego otoczenia elektrody; zresztą zauważyć należy, że powierzchnia elektrody dobrze przewodzącej będzie powierzchnią ekwipotencjalną, zatem nie da powodu do powstania sił stycznych.

Całkowita ilość cieczy przepływającej w kierunku prądu elektrycznego będzie zatem $M = \int v_n ds$, gdzie całka odnosi się do przekroju ekwipotencjalnego $\Phi = \text{const.}$ w przewodzie, zatem:

$$M = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} \int \frac{\partial \Phi}{\partial n}\, ds = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} I \sigma, \tag{15}$$

przyczem σ oznacza opór właściwy cieczy.

W drugim przypadku równania (14) orzekają, że ponad prąd właśnie opisany nakłada się prąd o równej całkowitej wydajności w kierunku przeciwnym, ponieważ w całości ilość przepływu musi być zerem:

$$0 = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} I \sigma + \int v_{no} ds.$$

Z drugiej strony przetłoczenie owej ilości $\int v_{no} ds$ cieczy lepkiej przez przewód jest połączone z różnicą ciśnienia p_0, proporcjonalną do tejże ilości i do spółczynnika lepkości; to znaczy, że ciśnienie koło katody będzie wyższe od ciśnienia koło anody o ciśnienie elektroosmotyczne:

$$p_1 - p_2 = - C\mu \int v_{no} ds = C \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} I \sigma. \tag{16}$$

§ 7. Zauważymy przedewszystkiem, że wzór (15) jest identyczny z wzorem, którego Helmholtz dowiódł w specjalnym przypadku rurek Poiseuille'a; tak samo, że jego formuła dla ciśnienia elektroosmotycznego:

$$P = p_2 - p_1 = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi} \frac{8(V_2 - V_1)}{R^2}. \tag{17}$$

jest zawarta jako szczególny przypadek w naszym ogólnym rezultacie (16), ponieważ prawo Poiseuille'a podaje odpowiednią wartość

$$C = \frac{8l}{R^4 \pi},$$

a prawo Ohma wartość

$$I\sigma = \frac{R^2 \pi (V_2 - V_1)}{l}.$$

Wyniki te także w zupełności zgadzają się ze wspomnianemi badaniami doświadczalnemi Wiedemanna i Freunda. Co do endosmozy elektrycznej wykazały one istotnie proporcjonalność prądu cieczy do prądu elektrycznego, bez względu na grubość lub powierzchnię diafragmy; a także zależność od σ przybliżenie została sprawdzona dla roztworów o różnych stężeniach.

Ścisłego sprawdzenia nie można oczekiwać, ponieważ także $(\varphi_i - \varphi_a)$ zależy od stężenia roztworu. Z drugiej strony ciśnienie elektroosmotyczne według Wiedemanna określone jest wyrażeniem $\frac{I\sigma d}{\Omega}$ [gdzie d = grubość, Ω = powierzchnia diafragmy], co także wynika z wzoru (16), ponieważ stała C, tam określona, dla diafragm o jednorodnej strukturze proporcjonalną być musi do $\frac{d}{\Omega}$.

§ 8. Oprócz wymienionych zjawisk także znane zjawiska transportu elektrycznego drobnych cząsteczek pod działaniem prądu elektrycznego [1]) objęte są naszą teorją.

Wyobraźmy sobie np. ciało izolujące, kształtu kuli, zanurzone w nieskończonej masie cieczy, znajdujące się pod wpływem jednostajnego pola elektrycznego. Wybierając jego kierunek za oś układu biegunowego, otrzymamy następujący rozkład potencjału zewnętrznego Φ:

$$\Phi = - cx\left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right) = - c\cos\theta\left[r + \frac{a^3}{2r^2}\right]. \tag{18}$$

Gdyby więc kula ta była przytwierdzona w przestrzeni, musiałaby powodować ruch potencjalny cieczy w kierunku linij prądu:

$$\left.\begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right\} \left[\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} cx \left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right)\right],$$

któremu w większej odległości odpowiada ruch o jednostajnej prędkości:

$$u = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} c. \tag{19}$$

Jeżeli jednak kulę uznamy za ruchomą (w cieczy nieruchomej), to skutek będzie oczywiście taki, że ona z tą właśnie

[1]) Patrz zwłaszcza: Quincke, Pogg. Ann. 113, str. 546 (1861).

prędkością $\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} c$ (niezależną od rozmiarów kuli) zostanie uniesiona w kierunku od katody ku anodzie. Ażeby otrzymać wyobrażenie o ilościowych stosunkach, obierzmy np.:

$$(\varphi_i - \varphi_a) = 2 \text{ Volt.} \quad \mu = 0{\cdot}018, \quad c = 1 \frac{\text{Volt}}{cm};$$

wynika wtedy

$$u = 0{\cdot}000093 \frac{cm}{sek},$$

a więc prędkość tego samego rzędu co jonów w elektrolizie; jest to fakt dziwny, któryby mógł służyć jako podstawa do dalszych, co prawda dość ryzykownych spekulacyj.

Pomiary Quinckego uwydatniają rzeczywiście proporcjonalność prędkości do siły elektromotorycznej, ale nie znajdujemy tam niestety odpowiednich danych, ażeby wykonać ścisłe porównanie z doświadczeniem.

Wszystkie substancje, które Quincke badał, poruszały się w wodzie, w kierunku ku anodzie, podczas gdy w olejku terpentynowym ruch zwykle był odwrotny, a zatem tutaj różnica potencjału $\varphi_i - \varphi_a$ musi być ujemna. W wąskich rurkach okazywała się jednak ta osobliwość, że w razie słabego natężenia prądu w wodzie, ciałka znajdujące się w bezpośredniej bliskości ścian ku katodzie się poruszają; wobec silniejszego natężenia jednak, tak samo jak reszta, mają ruch normalny ku anodzie.

Fakt pierwszy łatwo jest zrozumiały, jeśli zważymy, że w wąskich rurkach nad ruch własny ciałek nakłada się jeszcze prąd cieczy (według § 6 β) skierowany ku katodzie w bliskości ścian, a ku anodzie w osi rurki; równocześnie musi powstać także ruch obrotowy, rzeczywiście przez Quinckego zauważony. Owego odwrócenia ruchu w razie zwiększenia napięcia dotychczasowe nasze obliczenia jednak nie tłumaczą, a także Quinckego tłumaczenie nie wydaje mi się uzasadnione. Sądzę, że to polegać musi na drugorzędnych czynnikach, tutaj pominiętych lub też może na innych zjawiskach, występujących wobec ruchów obrotowych ciał źle przewodzących w polu elektrycznem [1]).

[1]) Patrz: Quincke, Wied. Ann. 59, str. 417 (1896); Schweidler, Sitzungsber. Wien. Ak. 106, str. 526 (1897); Heydweiller, Wied. Ann. 69, str. 531 (1899); Graetz, Drude Ann. 1, str. 530 (1900).

W ostatnich czasach dużo obserwacyj, choć przeważnie tylko jakościowych, transportu elektrycznego drobnych ciał zawdzięczamy badaniom roztworów koloidalnych, mętnych i t. p. Spring [1]) opisuje trudności otrzymania wogóle czystego roztworu, bez śladu zamącenia [solution optiquement vide] i twierdzi, że oczyszczenie zapomocą prądu elektrycznego jest najlepszym środkiem.

§ 9. Przejdźmy teraz do teorji zjawiska odwrotnego: prądów diafragmowych. Ograniczymy się przytem znów do pierwszego przybliżenia, pominiemy mianowicie oddziaływanie pola elektrycznego wytworzonego przez ruch cieczy, na ten ruch.

Wyjdziemy z zasadniczego równania stałych prądów elektrycznych, orzekającego w naszym przypadku, że prąd przewodzony i prąd konwekcyjny razem wzięte nie mogą powodować nagromadzenia elektryczności.

Ponieważ pierwszy składnik potencjału całkowitego:

$$U = \varphi + \Phi + V$$

nie może się przyczyniać do wywołania prądu, drugi w tem założeniu nie istnieje, pozostaje warunek wyrażony zapomocą symbolów wektorowych:

$$\operatorname{div}\left[\frac{1}{\sigma} \triangle V + \varepsilon v\right] = 0$$

lub w formie rozwiniętej:

$$\frac{1}{\sigma} \Delta^2 V + \frac{\partial}{\partial x}(\varepsilon u) + \frac{\partial}{\partial y}(\varepsilon v) + \frac{\partial}{\partial z}(\varepsilon w) = 0 \tag{20}$$

a z powodu nieściśliwości:

$$\Delta^2 V = -\sigma\left(u\frac{\partial\varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial\varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}\right). \tag{21}$$

Wynika stąd wartość potencjału V z uwagi na to, że prąd normalny do powierzchni $\frac{1}{\sigma}\frac{\partial V}{\partial n}$ musi być zerem:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi}\iiint \frac{u\frac{\partial\varepsilon}{\partial x} + v\frac{\partial\varepsilon}{\partial y} + w\frac{\partial\varepsilon}{\partial z}}{r} d\omega. \tag{22}$$

[1]) Bull. de Belg. (1899) str. 174, 300.

Ponieważ wielkość całkowana tylko w warstwie powierzchownej jest różna od zera, przeto obierzemy jako element objętości $d\omega$ warstewkę grubości $d\zeta$, powierzchni dS: $d\omega = d\zeta \,.\, dS$, a ponieważ ε jest zmienne tylko w kierunku normalnym, przeto możemy napisać:

$$V = \frac{\sigma}{4\pi}\int\int\int \frac{v_\zeta}{r}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta}\, d\zeta\, dS.$$

Dla punktów położonych w większej odległości (dużej w porównaniu z δ) można całkować w następujący sposób:

(23) $$V = \frac{\sigma}{4\pi}\int\int \frac{dS}{r}\int v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta}\, d\zeta.$$

Całkę odnoszącą się do $d\zeta$ rozwiniemy, zważając, że v_ζ, $\frac{\partial v_\zeta}{\partial \zeta}$ znikają na powierzchni, a tak samo $\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}$ i $\frac{\partial^2 \varphi}{\partial \zeta^2}$ w odległościach większych niż δ:

(24) $$4\pi\int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial \varepsilon}{\partial \zeta} d\zeta = -\int_0^\delta v_\zeta \frac{\partial^3 \varphi}{\partial \zeta^3} d\zeta = \int_0^\delta \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2}\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\, d\zeta.$$

Uwzględnimy teraz jeszcze równanie mechaniczne, utworzone według (5), ale za podstawieniem $\Phi = 0$

(25) $$\frac{\partial P}{\partial \zeta} = \mu \Delta^2 v_\zeta,$$

gdzie P zadość czyni równaniu $\Delta^2 P = 0$ i na powierzchni warstwy bez przerwy ciągłości przechodzi w zwykłe ciśnienie hydrauliczne p. Można zatem P uważać za stałe w obrębie δ; z drugiej strony, pomijając składniki niższego rzędu, można $\Delta^2 v_\zeta$ zastąpić przez $\frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2}$. Tak pozostaje wartość całki

$$\int \frac{\partial^2 v_\zeta}{\partial \zeta^2}\frac{\partial \varphi}{\partial \zeta}\, d\zeta = \frac{1}{\mu}\frac{\partial P}{\partial \zeta}(\varphi_i - \varphi_a),$$

zatem

(26) $$V = \frac{\sigma}{4\pi}\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\int\int \frac{\partial P}{\partial \zeta}\frac{dS}{r},$$

co z powodu $\Delta^2 P = 0$ daje:

(27) $$V = \sigma\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu} P + \text{const.}$$

Różnica potencjału dla wewnętrznych punktów będzie zatem

(28) $$V_2 - V_1 = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi\mu}\sigma (p_2 - p_1).$$

§ 10. Ta formuła okazuje się także identyczną z odpowiednim wzorem Helmholtza, ale odnosi się nietylko do rurek Poiseuille'a, lecz do jakichbądź naczyń, w których odbywa się powolny ruch cieczy.

Istotnie też pomiary Quinckego, w których prąd wody, grubość i przekrój diafragm bywały zmieniane, udowodniły proporcjonalność siły elektromotorycznej i czynnej różnicy ciśnienia, a niezależność zupełną od powyższych czynników.

Na związek z oporem właściwym σ wskazuje wzmianka Quinckego, że wskutek dodatku soli albo kwasów do wody znacznie się zmniejszyła siła elektromotoryczna. Spółczynniki przewodnictwa nie zostały jednak oznaczone, tak że liczb, określających $\frac{V_2 - V_1}{p_2 - p_1}$ $\left[\text{np. dla siarki w wodzie} = 10\,\frac{\text{Volt}}{\text{atmosf.}}\right]$ nie można zużytkować w celu obliczenia $(\varphi_i - \varphi_a)$.

Zaznaczyć należy, że wzorów (15) (16) (28) nie można zastosować do ruchów burzliwych (np. w rurach szerokich), w których wpływ bezwładności cieczy $\left[\rho u \frac{\partial u}{\partial x} \text{ itp.}\right]$ uwydatnia się.

Zdaje się, że wpływem bezwładności możnaby wytłumaczyć także szczególniejsze zjawisko asymetrji zauważone przez K. Zakrzewskiego[1]) w razie użycia rurek wewnątrz posrebrzonych. Mianowicie fakt, że wielkość różnicy potencjału między posrebrzoną powierzchnią rurki a elektrodą przed jej otworem umieszczoną, okazała się zależną od kierunku prądu wody, przypomina znaną asymetrję prądu wody w takich przypadkach, tworzenie się promienia przy wypływie, które tak samo jak odpowiednie zjawisko elektryczne tłumaczymy bezwładnością cieczy. Zresztą tego rodzaju doświadczenia wychodzą właściwie poza obręb naszej teorji, ponie-

[1]) Rozprawy Ak. Um. 39, str. 258 (1900).

waż nie wiemy, o ile powierzchnię szkła posrebrzoną możemy uważać za izolator.

§ 11. Wspominaliśmy na samym wstępie o teorji Lamba, współzawodniczącej z teorją Helmholtza. Różnica ich polega na tem, że Lamb nie uznaje zasady ciągłości przejścia w podwójnej warstwie elektrycznej, tylko wyobraża sobie tę warstwę jako kondensator z okładkami w odstępie d, pokrytemi gęstością powierzchowną elektryczną $\rho = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi d}$; z drugiej strony zamiast zmienności ciągłej prędkości w owej warstwie przyjmuje ślizganie się okładki wewnętrznej kondensatora, z prędkością $u = \frac{lX}{\mu}$ pod działaniem siły stycznej X, przyczem $\frac{\mu}{l}$ przedstawia spółczynnik ślizgania. Na podstawie tak uproszczonych, a częściowo uogólnionych założeń, dochodzi do wyników identycznych z wzorami (15) (16) (28), z tą jednak różnicą, że wszystkie jego formuły zamiast $(\varphi_i - \varphi_a)$ zawierają spółczynnik $\frac{l}{d}(\varphi_i - \varphi_a)$.

Zdaje mi się, że nie można „a priori" uznać większego lub mniejszego uprawnienia jednej czy drugiej hipotezy; także doświadczenia nie mogą posłużyć do bezpośredniego rozstrzygnięcia, bo nie znamy w nich ani wielkości $\frac{l}{d}$ ani $(\varphi_i - \varphi_a)$, chyba gdyby innym sposobem udało się zmierzyć różnicę potencjału.

Gdyby jednak pomiary prądów diafragmowych i t. p. między różnemi substancjami wykazały, że wielkości, uważane przez Helmholtza za $(\varphi_i - \varphi_a)$, przez Lamba za $\frac{l}{d}$ $(\varphi_i - \varphi_a)$, układają się w szereg napięć [1]), możnaby to uważać za dowód pośredni teorji Helmholtza, ponieważ spółczynniki $\frac{l}{d}$ w każdym razie muszą mieć charakter raczej przypadkowy.

Mielibyśmy wtedy trzy wygodne metody do oznaczania różnic potencjału złych przewodników, których, nie będąc już skrępowanymi założeniem rurek Poiseuille'a, moglibyśmy używać np. w postaci diafragm podobnych do tych, jakich używał Quincke. Ciekawem zastosowaniem byłoby np. sprawdzenie, zapomocą obszerniejszego materjału faktycznego, zajmującej hipotezy Coehna twierdzącej, że różnica potencjału warstw podwójnych izolatorów jest w prostym związku ze stałemi dielektrycznemi ciał stykających się. Obszerne to jeszcze pole prac doświadczalnych [1]).

[1]) Odwrotna argumentacja nie byłaby usprawiedliwiona, bo nie sądzę, ażeby istnienie takiego szeregu napięć było konieczne.

§ 12. Powróćmy jeszcze do poruszonej na wstępie hipotezy, usiłującej wytłumaczyć zadziwiającą stałość niektórych roztworów mętnych zapomocą tych samych zjawisk elektrycznych; mianowicie ciałka drobne, opadające na dno, muszą wytwarzać prądy w rodzaju prądów diafragmowych, które znów na ich własny ruch hamująco oddziaływać muszą i powstrzymywać ich opadanie. Przemawia za tem tłumaczeniem istotnie ogromna wrażliwość tych emulsyj na powiększenie przewodnictwa wskutek minimalnych dodatków elektrolitów, które wystarczają do wywołania strącenia. Ilościowe obliczenie takiego zjawiska wychodzi, ściśle biorąc, poza obręb naszej teorji, ponieważ pomijaliśmy oddziaływanie zjawiska wywołanego na zjawisko pierwotne, ale spróbujemy przynajmniej zdać sobie sprawę z rzędu wielkości tych wpływów.

Można argumentować w dwojaki sposób:

α) Rozkład potencjału V w otoczeniu kuli poruszającej się w cieczy z prędkością c będzie proporcjonalny do ciśnienia:

$$p = \frac{3}{2}\,\frac{c\mu a x}{r^3}\ {}^{2)}$$

mianowicie:

$$V = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\,\frac{3}{2}\,\frac{ca\sigma x}{r^3} = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\,\frac{3}{2}\,\frac{ca\sigma\cos\theta}{r^3} \tag{29}$$

[1]) Związek między różnicą potencjałów podwójnych warstw elektrycznych a stałą dielektryczną K wynika wprost z teorji, gdy równanie dla gęstości elektrycznej napiszemy w formie:

$$\varepsilon = -\frac{K}{4\pi}\,\frac{\partial^2\varphi}{\partial n^2}.$$

Pominięcie spółczynnika K w teorji endosmozy wywołało właśnie hipotezę Coehna, co podniósł autor w późniejszej pracy (Graetz, Handbuch der Elektr. u. d. Mag.) [*przy. wyd.*].

[2]) Patrz np. Lamb, Hydrodynamics, str. 530.

Składowa styczna siły elektromotorycznej, wynosząca

$$\frac{\partial V}{\partial(a\theta)} = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\,\frac{3}{2}\,\frac{c\sigma\sin\theta}{a^2}$$

wywołałaby w cieczy ruchomej według (13) ruch określony przez potencjał prędkości

$$(30)\qquad \left.\begin{aligned} u &= \frac{\partial}{\partial x} \\ v &= \frac{\partial}{\partial y} \\ w &= \frac{\partial}{\partial z} \end{aligned}\right\} \quad \left(\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right)^2 \frac{\sigma c x}{\mu a^2}\left(1 + \frac{a^3}{2r^3}\right),$$

któremu w większej odległości od kuli odpowiadałby jednostajny prąd cieczy o prędkości

$$c' = \left(\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right)^2 \frac{c\sigma}{a^2\mu}.$$

Ponieważ jednak ciecz znajduje się w naczyniu zamkniętem, powstanie na jego miejsce ciśnienie elektroosmotyczne wielkości

$$\frac{3}{2}\,c'\,\frac{\mu a x}{r^3},$$

przeciwdziałające ruchowi pierwotnemu.

Wypadkowe siły będą zatem:

$$(31)\qquad 6\pi\mu a c\left[1 + \left(\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right)^2 \frac{\sigma}{a^2\mu}\right] = g(\rho - \rho')\,\frac{4a^3\pi}{3}.$$

β) Rozważmy, jaka ilość energji zostaje rozproszona wskutek prądu elektrycznego wywołanego przez V.

Obliczając ją według wzoru ogólnego:

$$W = \int\int\int \frac{1}{\sigma}\left[\left(\frac{\partial V}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial y}\right)^2 + \left(\frac{\partial V}{\partial z}\right)^2\right] d\omega,$$

otrzymamy:

$$(32)\qquad W = \frac{6\sigma\pi c^2}{a}\left(\frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\right)^2.$$

Ponieważ ona powstaje kosztem energji mechanicznej, trzeba doliczyć siłę odpowiednią do oporu $6\mu\pi a c$. Ruch kuli będzie zatem określony przez to samo równanie (31), jak przedtem.

Wyrażenie

$$a = \frac{(\varphi_i - \varphi_a)}{4\pi}\sqrt{\frac{\sigma}{\mu}}$$

podaje zatem graniczny promień ciałek, u których te siły mogą się uwydatnić. Wstawiając tutaj np. dla wody

$$\sigma = 10^9\,[\mathrm{Hg} = 1] = 1{\cdot}17\,.\,10^{-7}\,[\mathrm{C.\ G.\ S.}]$$

$$(\varphi_i - \varphi_a) = 2\ \mathrm{Volt} = \frac{2}{300}\,[\mathrm{C.\ G.\ S.}],$$

otrzymamy $a = 10^{-6}\,cm$. Stałości emulsyj o cząstkach większych, np wielkości mikroskopijnej, hipoteza owa zatem tłumaczyć nie może, a znów dla tak drobnych ciałek sam opór tarcia wystarczy, ażeby dopuścić tylko prędkości nadzwyczajnie małe:

$$c = \frac{2}{9}\,\frac{a^2}{\mu}\,g(\rho - \rho') = 10^{-8}\,cm/sek,$$

to znaczy, żeby takie ciałka w przeciągu całego roku ledwie o jeden centymetr opadły. Oczywiście jest wątpliwe, czy wobec tak małych rozmiarów grubość warstwy δ może być uważana za znikająco małą, ale w każdym razie rozważania te wskazują, że wytłumaczenie owo jest niewystarczające.

§ 13. Zwróćmy uwagę na jeden szczegół, dotychczas nie zauważony.

Jak w (β) z przyrostu energji rozproszonej wskutek prądu diafragmowego można było wnioskować o równoważnym przyroście oporu mechanicznego, tak samo z rozważania energji mechanicznej, rozproszonej podczas endosmozy elektrycznej, można wnioskować o powiększeniu natężenia prądu elektrycznego.

Bezpośrednio wynika też z mechanizmu owego zjawiska, że ono połączone być musi z prądem konwekcyjnym mas elektrycznych w warstwach powierzchownych.

Temu zjawisku przewodnictwa powierzchownego, które w złych przewodnikach może odgrywać pewną rolę, zamierzamy poświęcić osobną pracę.

§ 14. Doniosłość tych zjawisk wogóle nie ogranicza się do omawianych tutaj przykładów; mają one obszerniejsze znaczenie dla fizyki. Na kilka takich faktów, któreby zasługiwały na bliższe zbadanie doświadczalne, chcielibyśmy jeszcze zwrócić uwagę.

Przedewszystkiem widzimy tutaj, jak już Helmholtz zauważył, niemal naocznie, jak w najprostszym przypadku powstaje elektryzowanie przez tarcie; prawdopodobnie wytłumaczenie innych zjawisk tego rodzaju, np. w ciałach stałych, będzie analogiczne i w podobny sposób powinno postąpić zbadanie doświadczalne.

Dalej zauważmy, że teorja ta podobnie stosuje się także do gazów; wszak już Quincke spostrzegł, że drobne bańki powietrza, wodoru itp. wędrują w wodzie ku anodzie. A prawdopodobnie zjawiskiem odwrotnem jest wytwarzanie się elektryczności w cieczy uderzającej o ścianę (Lenard) [1]) i w wodzie, przez którą przepuszcza się bańki powietrza (Kelvin) [2]).

Powietrze może też odgrywać rolę przewodnika, np. w rurkach Geisslerowskich; wtedy oczekiwać możnaby zjawiska elektroosmotycznego mianowicie różnicy ciśnienia między anodą a katodą [3]).

Z drugiej strony, za zjawisko analogiczne do „transportu elektrycznego" uważać można oczyszczanie powietrza z pyłu, dymu etc. przez wyładowanie elektryczne, w którem uwydatnia się wyraźna biegunowość zjawiska.

[1]) Wied. Ann. 46, str. 584 (1892).
[2]) Proc. Roy. Soc. London 57, str. 335 (1895).
[3]) Zjawisko tego rodzaju było obserwowane przez Séguy, Comptes Rendus 127, str. 385 (1899).

XXII. CONTRIBUTION À LA THÉORIE DE L'ENDOSMOSE ÉLECTRIQUE ET DE QUELQUES PHÉNOMÈNES CORRÉLATIFS.

(Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Classe des Sciences Mathématiques et Naturelles 1903, pp. 182—199).

§ 1. Nous avons été amenés à cette étude par une question concernant la stabilité des solutions colloïdales et des milieux troubles: il s'agissait notamment de savoir si la théorie [1]) qui explique cette stabilité par des forces semblables à celles qui produisent l'endosmose électrique et les courants diaphragmatiques, pouvait être justifiée. Dans ce but, il fallut d'abord généraliser la théorie de ces phénomènes, développée par Helmholtz [2]) pour le cas spécial d'un liquide contenu dans un tube Poiseuille. Nous croyons que cette extension de la théorie en question, pour le cas général, présente en soi-même quelque intérêt d'autant plus que, comme nous le verrons plus loin, les expériences fondamentales de Wiedemann et de Quincke dépassaient déjà les conditions où le calcul primitif de Helmholtz est applicable.

Ce qui nous paraît aussi intéressant c'est la comparaison avec la théorie rivale de Lamb [3]), basée sur des hypothèses simplifiées, mais un peu différentes. Toutes les deux donnent des résultats tout-à-fait analogues dans le cas des tubes Poiseuille, mais on aurait

[1]) Proposée par J. J. Thomson et M. Hardy: Proc. Roy. Soc. 66, p. 123 (1900).
[2]) Wied. Ann. 7, p. 337 (1879); Ges. Abhandlg. I, p. 855.
[3]) Philos. Mag. 25, p. 52 (1888); elle n'est pas mentionnée dans le résumé, assez bon, des phénomènes analogues dans Winkelmann Handb. III, 1, p. 493, et je n'en ai eu connaissance qu'après avoir trouvé les résultats exposés ci-dessus.