

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0095

LOG Titel: 27. Thermodynamik des galvanischen Elementes

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

27. Thermodynamik des galvanischen Elementes⁸⁹⁾. Die Anwendung der Thermodynamik auf das galvanische Element wurde zuerst von Lord *Kelvin*⁹⁰⁾ vorgeschlagen, indessen verdankt man die strenge Durchführung der Theorie *Helmholtz*⁹¹⁾ und seinen Nachfolgern. Um den Gegenstand unter den Gesichtspunkt der Thermodynamik umkehrbarer Vorgänge⁹²⁾ zu bringen, muss man langsame Vorgänge mit schwachem Strom betrachten, bei denen die nicht umkehrbare Verwandlung von Arbeit in Wärme, die beim Durchgange des Stromes durch einen unvollkommenen Leiter stattfindet, zu vernachlässigen ist; man definiert daher ein *umkehrbares Element* dahin, dass sein physikalischer und chemischer Zustand der ursprüngliche wird, wenn man eine Elektrizitätsmenge m das eine Mal in der einen Richtung durch das Element hindurchgehen lässt, und dann die gleiche Menge in der entgegengesetzten Richtung hindurchschickt.

Der Zustand des Elements hängt daher von denselben Variablen (Temperatur, Druck etc.) ab, welche die sonstigen Systeme der Thermodynamik kennzeichnen, zu denen hier noch die Variable m hinzukommt; m bedeutet dabei die gesamte, mit geeignetem Vorzeichen versehene Elektrizitätsmenge, die durch das Element in der positiven Richtung von einer gegebenen Anfangszeit an hindurchgeflossen ist. E sei die elektromotorische Kraft und es werde der Zuwachs dm positiv gerechnet, wenn die Elektrizität im Elemente von der negativen zur positiven Elektrode strömt. Sind die Elektroden beispielsweise mit einem Motor verbunden, so wird die Elektrizitätsmenge dm , indem sie von der positiven zu der negativen Elektrode übergeht, die äussere Arbeit Edm verrichten. Es entspricht daher der allgemeinen Koordinate m als zugehörige allgemeine Kraftkomponente E ; m und E spielen hier dieselbe Rolle wie Volumen und Druck in den gewöhnlichen thermodynamischen Gleichungen.

Wenn der Zustand des Elementes nur von zwei Variablen, z. B. den Werten von T und m abhängt, haben wir

$$(160) \quad dU = TdS - Edm;$$

bilden wir das thermodynamische Potential \mathfrak{F}_m , welches hier durch $\mathfrak{F}_m = U - TS$ zu definieren ist, so wird

$$d\mathfrak{F}_m = -SdT - Edm.$$

89) *E. F. J. Love*, Thermodynamics of the voltaic cell, Austral. Assoc. Rep. Sydney 1898.

90) Lord *Kelvin*, Phil. Mag. (4), 2 (1851), p. 429; Papers 1, p. 472.

91) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 1882, pp. 22, 825; 1883, p. 647; 1887, p. 749; Abhdlg. 2, 3.

92) *F. Braun*, Ann. Phys. Chem. 5 (1878), p. 182.

Hieraus folgt, da $d\mathfrak{F}_m$ ein vollständiges Differential ist, mit Rücksicht auf (160):

$$(161) \quad \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m = \left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T + E \right).$$

Mit Benutzung eines neuen Zeichens λ erhält man:

$$(162) \quad \lambda = - \left(\frac{\partial U}{\partial m}\right)_T = E - T \left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_m.$$

Das Interesse dieser Gleichung, welche als *Helmholtz'sche* Gleichung bekannt ist, liegt in der physikalischen Bedeutung von λ . λ bedeutet nämlich den Verlust an innerer Energie infolge von chemischen Umsetzungen, die in dem Stromkreise bei festgehaltener Temperatur von der Einheit der hindurchgehenden Elektrizitätsmenge bewirkt werden. Diese Energieänderung ist genau ebenso gross, als ob dieselben Mengen der verschiedenen im Element vorhandenen Stoffe dieselben Reaktionen unter irgend welchen anderen Umständen eingingen, wobei sich die Energie als Wärme entwickeln würde. Da nun die Mengen der verschiedenen Stoffe, welche sich verbinden, wenn der Strom Eins während der Zeit Eins durch das Element fliesst, die elektrochemischen Äquivalente dieser Stoffe genannt werden, so können wir sagen: λ ist gleich der algebraischen Summe der Bildungswärmen für je ein elektrochemisches Äquivalent der in der Zelle wirksamen Stoffe (die Bildungswärmen natürlich in Arbeitseinheiten gerechnet).

In dem (durch eine Gasbatterie realisierten) Falle, wo die Zelle eine Ausdehnung eines Stoffes unter äusserem Druck bewirkt, ist Gl. (160) zu ersetzen durch:

$$dU = TdS - Edm - pdV;$$

das thermodynamische Potential bei gegebenem Druck lautet jetzt

$$\mathfrak{F}_{m,p} = U - TS + pV$$

und liefert

$$d\mathfrak{F}_{m,p} = -SdT - Edm + Vdp.$$

Wegen der Integrabilitätsbedingung haben wir jetzt

$$(163) \quad - \frac{\partial E}{\partial p} = \frac{\partial V}{\partial m}, \quad \frac{\partial E}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial m}, \quad - \frac{\partial V}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial p}.$$

Die erste dieser Gleichungen zeigt, dass die elektromotorische Kraft einer Zelle mit dem Druck wächst oder abnimmt, je nachdem das Volumen der Zelle durch die Erzeugung des elektrischen Stromes verkleinert oder vergrössert wird.

Da nach dem *Faraday'schen* Gesetz der Elektrolyse $\partial V/\partial m$ konstant ist, hat man

$$\frac{\partial V}{\partial m} = \frac{V_0 - V_1}{m},$$

wo m diejenige Elektrizitätsmenge bedeutet, bei deren Durchgang das Volumen von V_1 auf V_0 zunimmt. Man erhält dann

$$(164) \quad E_1 - E_0 = \int \frac{V_0 - V_1}{m} dp,$$

einen Ausdruck, der sich leicht integrieren lässt a) für feste Körper und Flüssigkeiten, wo V nahezu unabhängig von p ist, b) für Gase, die dem *Boyle'schen* Gesetze genügen. Die Ergebnisse sind von *Gilbault*⁹³⁾ mit der Erfahrung verglichen.

Einen etwas anderen Weg hat *Gibbs*⁹⁴⁾ eingeschlagen. Dieser leitet, indem er den *Carnot'schen* Kreisprozess auf das *Galvani'sche* Element anwendet, die Formel

$$(165) \quad E = \lambda \frac{T_0 - T}{T_0}$$

ab, in der T_0 die „Übergangstemperatur“ bedeutet, d. h. diejenige Temperatur, bei der die chemischen Reaktionen, die den Strom erzeugen, in beiderlei Richtung vor sich gehen können. Die letztere Gleichung ist experimentell durch *Cohen*⁹⁵⁾, *van 't Hoff* und *Bredig*⁹⁶⁾ bestätigt worden.

IV. Ableitung des zweiten Hauptsatzes aus den Prinzipien der Mechanik⁹⁷⁾.

28. **Übersicht über die verschiedenen Methoden.** Die Molekularphysik ist innig mit der Vorstellung verknüpft, dass das, was wir Wärmeenergie nennen, nichts anderes als Bewegungsenergie der Körpermoleküle ist. Diese Vorstellung erklärt leicht den ersten Hauptsatz, der dann nichts anderes als das Energieprinzip der rationellen Mechanik wird; aber die Stellung des zweiten Hauptsatzes innerhalb der Molekularphysik ist nicht so einfach. Viele Schriftsteller haben durch dynamische Überlegungen Gleichungen abgeleitet, welche der thermodynamischen Gleichung $dQ = TdS$ ähneln; indessen während man auf solche Weise verstehen kann, wie Wärmeerscheinungen in einem System von Molekülen auftreten können, deren Einzelbewegungen den Gleichungen der rationellen Mechanik genügen, kann man doch

93) *H. Gilbault*, Toulouse, Ann. 5 (1891), p. 5; Paris, C. R. 113 (1891), p. 465.

94) *J. W. Gibbs*, Brit. Assoc. Rep. 1886, p. 388; 1888, p. 343; *Lodge*, Brit. Assoc. Rep. 1887, p. 340.

95) *Cohen*, Ztschr. physikal. Chem. 14 (1894), p. 53, 535.

96) *Cohen, van 't Hoff* und *Bredig*, Ztschr. physikal. Chem. 16 (1895), p. 453.

97) Ausführlicher berichten über diesen Gegenstand *G. H. Bryan* und *J. Larmor*, Brit. Assoc. Rep. Part 1 1891, p. 85, Part 2 1894, p. 64. Vgl. auch Enc. IV Art. *Voss*: Die Prinzipien der rationellen Mechanik, insbes. Nr. 48.