

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_0482

LOG Titel: 10. Verdünnte Lösungen

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

III. Homogene Lösungsgleichgewichte.

a) Das Potential von Lösungen. Gleichgewichte neutraler Moleküle.

10. Verdünnte Lösungen. Betrachten wir eine homogene Substanz, in welcher ein Bestandteil in überwiegender Menge vorhanden ist, so nennen wir diesen das Lösungsmittel, die andern die gelösten Stoffe, das ganze eine verdünnte Lösung. In der Volumeneinheit seien n_0 Mol des Lösungsmittels, $n_1 \dots$ der gelösten Stoffe enthalten. Wir bilden die Größe $\frac{V}{n_0}$ und nehmen an, daß sie nach den kleinen Größen $\frac{n_1}{n_0}$ in eine Reihe entwickelbar ist. Diese Reihe brechen wir nach dem linearen Gliede ab. Dies bedeutet, daß wir nur die Wirkungen der gelösten Stoffe auf das Lösungsmittel, nicht die der gelösten Stoffe aufeinander beibehalten, denn diese wären proportional $\frac{n_1}{n_0} \frac{n_2}{n_0}$. Bis zu welchen Mengenverhältnissen das erlaubt ist, kann nur die Erfahrung lehren, andererseits kann man aus der Gültigkeitsgrenze der so abgeleiteten Gesetze die Entfernung entnehmen, auf welche gelöste Moleküle noch merkbar aufeinander wirken.⁷⁷⁾ Unter diesen Annahmen ist

$$(53) \quad \frac{V}{n_0} = v_0 + v_1 \frac{n_1}{n_0} + \dots \quad \text{oder} \quad V = v_0 n_0 + v_1 n_1 + v_2 n_2 + \dots$$

Wir wollen jetzt die ξ -Funktion der Mischung, bezogen auf die reinen festen Komponenten beim absoluten Nullpunkt, berechnen. Dazu bestimmen wir zuerst die Änderung von ξ , wenn wir die ganze Lösung L durch Volumenvergrößerung (Druckverminderung) isotherm in ein Gemisch idealer Gase G überführen. Es ist

$$\begin{aligned} \xi_L - \xi_G &= U_L - U_G - T(S_L - S_G) + (pV)_L - (pV)_G \\ &= U_L - U_G - T \int_G^L \frac{dU + p dV}{T} + (pV)_L - (pV)_G \\ &= (pV)_L - (pV)_G - \int_G^L p dV = \int_G^L V dp \\ &= n_0 \int_G^L v_0 dp + n_1 \int_G^L v_1 dp + \dots \end{aligned}$$

⁷⁷⁾ Setzt man die Grenze für Salzlösungen zu 1-facher Normalität ($\frac{n_1}{n_0} = 18 \cdot 10^{-3}$) so wird der Abstand $1,2 \cdot 10^{-7}$ cm.

Andererseits ist nach (44), bezogen auf die reinen kondensierten Substanzen,

$$\xi_G = n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{n_0}{V_G} \right) + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{n_1}{V_G} \right) + \dots$$

$$= n_0 \left(\xi_0^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_0 \right) + n_1 \left(\xi_1^0 + RT \lg \frac{p_G}{RT} + RT \lg x_1 \right) + \dots,$$

wo die x_0, x_1, \dots die Molenbrüche bedeuten⁷⁸⁾ und $V_G = (n_0 + n_1 + \dots) \frac{RT}{p_G}$ gesetzt ist. Also

$$(54) \quad \xi_L = n_0 (\mu_0^0 + RT \lg x_0) + n_1 (\mu_1^0 + RT \lg x_1) + \dots,$$

wo μ_r^0 folgende Abkürzung bedeutet:

$$(55) \quad \mu_r^0 = \xi_r^0 + RT \log \frac{p_G}{RT} + \int_G^L v_r dp.$$

Aus (54) und (5') folgt

$$(56) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \lg x_r,$$

wofür man oft bei den gelösten Komponenten 1, 2, ... mit genügender Genauigkeit unter Einführung der Volumenkonzentrationen C schreiben kann:

$$(57) \quad \mu_r = \mu_r^0 + RT \log v_0 + RT \log C_r.$$

Aus⁷⁹⁾

$$- T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\xi}{T} \right)_p = U + pV$$

folgt wegen (54)

$$(58) \quad - (U + pV) = n_0 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_0^0}{T} + n_1 T^2 \frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_1^0}{T} + \dots,$$

ein in den n linearer Ausdruck. Man erhält also aus der Annahme einer linearen Abhängigkeit des Volumens von n die gleiche Abhängigkeit für $U + pV$ und daher auch für U

$$(59)^{80)} \quad \begin{cases} U = u_0 n_0 + u_1 n_1 + \dots \\ u_r + p v_r = - T^2 \left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{\mu_r^0}{T} \right)_p. \end{cases}$$

Aus der Additivität von U und V folgt, daß beim Mischen zweier verdünnter Lösungen die Energieänderung (Verdünnungswärme) und Volumendilatation Null sind. Die Formeln (außer (57)) gelten, so

78) Siehe V 10, 1 c) sowie die „Bezeichnungen“.

79) Einfach durch Einsetzen von ξ abzuleiten.

80) Es ist also $u_0 n_0$ die Energie des reinen Lösungsmittels, die in n_0 Mol Lösungsmittel enthalten ist. Die u_1 enthalten nicht etwa nur die Energiewerte des gelösten Stoffes, sondern auch die Energieänderungen, die die Lösungsmittelmoleküle erlitten haben.

lange und so genau (53) gilt, also evtl. auch dann noch, wenn man nicht mehr $\frac{n_1}{n_0 + n_1}$ durch $\frac{n_1}{n_0}$ ersetzen kann.^{81) 81a)}

11. Konzentrierte Lösungen. Zur Erklärung der Abweichungen konzentrierter Lösungen von den obigen Gleichungen wurden zahlreiche Formeln gegeben, anfangs meist als Verallgemeinerung der *van der Waalsschen*⁸²⁾; so setzten einige Forscher⁸³⁾ für den osmotischen Druck $\frac{RT}{v-b}$. *Van der Waals* selbst gab eine allgemeinere Formel für beliebige Gemische, von denen die hier betrachteten mäßig konzentrierten Lösungen einen Spezialfall bilden (s. Encykl. V 10, Nr. 25, 66, 67).⁸⁴⁾ Ähnliche Formeln gab auch *Barmwater*.⁸⁵⁾

*F. Dolezalek*⁸⁶⁾ setzt für beliebige binäre Gemische ebenso wie für verdünnte Lösungen $\mu_1 = \mu_1^0 + RT \lg x$, $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \log(1 - x)$ und führt alle Abweichungen auf Assoziationen zurück, doch scheint die Formel aus theoretischen Gründen unwahrscheinlich, da ein bestimmtes Molekül von einem gleichen wohl durch andere Kräfte festgehalten wird als von einem Molekül der anderen Komponente. Nur bei einem Gemenge chemisch ähnlicher Flüssigkeiten werden die Unterschiede nicht groß sein. Streng gilt das Gesetz bei zwar gleichen aber „gekennzeichneten“ Molekülen.

Besonders veranlaßt durch die Abweichungen der starken Elektrolyte (Nr. 16b), haben *Jahn* und *Nernst*⁸⁷⁾ die Theorie systematisch durch Berücksichtigung höherer Glieder erweitert, was auf das Potential übertragen dem folgenden Ansatz entspricht:

81) Die Auffindung der Gesetze stammt von *van t'Hoff*, *Planck* und *Gibbs*, s. Anm. 100, 294, 295, 296. Die obige Ableitung schließt sich an die von *Planck* an, mit einer von *van der Waals* in seinem Lehrbuche gegebenen Abänderung.

81a) Die gleichen Überlegungen gelten für Stoffe, die an einer Fläche adsorbiert sind. Ist so wenig adsorbiert, daß nur ein kleiner Teil der Fläche bedeckt ist, so daß sich benachbarte adsorbierte Moleküle nicht beeinflussen, so ist alles dem Fall der verdünnten Lösung analog und es gilt (56). Rein thermodynamisch läßt sich nicht unterscheiden, ob Adsorption oder Lösung in der Oberflächenschicht stattfindet.

82) *G. Bredig*, Z. f. ph. Ch. 4 (1889), p. 444.

83) *A. A. Noyes*, Z. f. ph. Ch. 5 (1890), p. 53; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 70 (1910), p. 477.

84) Siehe auch *O. Stern*, Diss. Breslau 1912, Z. f. ph. Ch. 81 (1913), p. 441.

85) *F. Barmwater*, Z. f. ph. Ch. 28 (1899), p. 424.

86) *F. Dolezalek*, Z. f. ph. Ch. 64 (1908), p. 727; 71 (1910), p. 191; 83 (1913), p. 40, 45; 93 (1919), p. 585; auch *G. N. Lewis*, Z. f. ph. Ch. 61 (1908), p. 129; *L. Gay*, Paris C. R. 151 (1910), p. 612, 754.

87) *H. Jahn*, Z. f. ph. Ch. 37 (1901), p. 490; 38 (1901), p. 125; 41 (1902); p. 257; 50 (1905), p. 129; *W. Nernst*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 484.