

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_0526

LOG Titel: 47. Zusammenhang zwischen elektrischer und gesamter Energie

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

Die Formeln sind durch die Erfahrung gut bestätigt.³⁹⁷⁾

Jedenfalls sind die Potentialdifferenzen $\varphi_b - \varphi_a$ meist nur von der Größenordnung einiger Millivolt. Sie treten nur auf, solange die Diffusion dauert; sobald sich überall Gleichgewicht eingestellt hat, verschwinden sie.

Auch durch Bewegung der Lösungen können Potentialdifferenzen entstehen.³⁹⁸⁾

47. Zusammenhang zwischen elektrischer und gesamtenergie.

Es sei eine vollständige Kette gegeben, an deren Klemmen die Potentialdifferenz E herrsche. Nun passiere die Elektrizitätsmenge de die Kette und bewirke in ihr bestimmte chemische Umsetzungen. Es gibt Fälle, in denen beim Durchgang von $-de$ diese Umsetzungen gerade rückgängig gemacht werden. Dann spricht man von umkehrbaren Ketten oder Ketten mit umkehrbaren Elektroden. Zugleich zeigt sich, daß E während des Stromdurchganges nicht verändert wird, wenn nur die Stromstärke klein genug ist. Deshalb heißen solche Elektroden auch unpolarisierbar. Dann können wir das System als im Gleichgewicht, die Vorgänge als *reversibel* betrachten. Bei solchen umkehrbaren Ketten dürfen natürlich keine Gase verloren gehen oder dergleichen. Wenn keine andere als die elektrische Arbeit geleistet wird, ist die äußere Arbeit Ede , beim Durchtritt von F Coulomb FE . Anfangs setzte *W. Thomson* und *Helmholtz*³⁹⁹⁾ diese Arbeit gleich der Änderung der Gesamtenergie. Dies bewährte sich am *Daniell-Element* (Messungen von *Joule*, Berechnung durch *Thomson*) und an mehreren anderen von *J. Thomsen*⁴⁰⁰⁾ untersuchten.

Spätere Untersuchungen von *Helmholtz*⁴⁰¹⁾, *F. Braun* und *Gibbs*

397) *Nernst* bei *Planck*³⁹⁴⁾; *W. Negbauer*, Wied. Ann. 44 (1891), p. 737; *W. Nernst* u. *R. Pauli*, Wied. Ann. 45 (1892), p. 353; *O. F. Tower*, Z. f. ph. Ch. 20 (1896), p. 198; *St. Bugarsky*, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 150; *R. Abegg* u. *E. Bose*, Z. f. ph. Ch. 30 (1899), p. 545; *O. Sackur*, Z. f. ph. Ch. 38 (1901), p. 129; 39 (1902), p. 364; *L. Sauer*, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 146; *N. Bjerrum*, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 428; *G. N. Lewis* u. *L. W. Sargent*, J. Am. Chem. Soc. 31 (1909), p. 363.

398) *E. Bouty*, J. de phys. (1) 9 (1880), p. 232; *J. Pionchon*, Paris C. R. 153 (1911), p. 47; 154 (1912), p. 865; *St. Procopiu*, Paris C. R. 164 (1915), p. 492; *R. C. Tolman*, *Earl W. Osgerby* u. *T. D. Stewart*, J. Am. Chem. Soc. 36 (1914), p. 466.

399) *W. Thomson*, Phil. Mag. 2 (1851), p. 429; *H. v. Helmholtz*, Über die Erhaltung der Kraft, Berlin 1847, Ges. Abh. I, p. 50.

400) *J. Thomsen*, Wied. Ann. 11 (1880), p. 246.

401) *H. v. Helmholtz*, Berl. Ber. 2/II. 1882, Ges. Abh. II, p. 958; *F. Braun*, Wied. Ann. 5 (1878), p. 182; 16 (1882), p. 561; 17 (1882), p. 593; *J. M. Raoult*, Ann. chim. phys. (4) 4 (1865), p. 392; *E. Edlund*, Pogg. Ann. 159 (1876), p. 420;

fürhten erst zum richtigen Resultat. Da $dA = Ede$ ist, gilt bei isothermer Anordnung die Gleichgewichtsbedingung (Bryan 42) $\delta\psi - \delta A = \delta\psi - E\delta e = 0$ und daher (Encykl. V 3, Nr. 27)

$$(148) \quad FE - T \frac{\partial FE}{\partial T} = \mathfrak{U},$$

wo \mathfrak{U} die Energieänderung bedeutet, die denjenigen Umsetzungen entspricht, welche mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge F verknüpft sind.

Von \mathfrak{U} wird der Teil FE in elektrische Energie verwandelt, während $T \frac{\partial FE}{\partial T} = Q$ eine von außen zur Konstanthaltung von T aufgenommene bzw. abgegebene Wärmemenge bedeutet (sekundäre Wärme). Es kann auch $\mathfrak{U} = 0$ sein, wie bei den im folgenden besprochenen Konzentrationsketten. Dann ist $FE = \text{Const. } T$. Über die Integration gilt ganz wie bei (3), daß sie sich bei Kenntnis der Temperaturabhängigkeit von \mathfrak{U} , d. h. der spezifischen Wärmen, durchführen läßt, daß aber wieder unbestimmte Integrationskonstanten, nämlich die Entropiekonstanten, auftreten.

Messungen, welche die in (148) auftretenden Größen gaben, lagen schon vor und wurden zur Prüfung noch zahlreich angestellt.⁴⁰² Während sich in den ersten Arbeiten infolge der Schwierigkeit der Messungen nur ein Parallelgehen mit der Theorie ergab, zeigte sich später gute Übereinstimmung (die also im wesentlichen die Reversibilität der Vorgänge beweist).

Man kann die Gleichung (148) nach Ostwald⁴⁰³ auch auf eine einzelne Elektrode anwenden und erhält dann aus den gemessenen Werten des Einzelpotentials und seines Temperaturkoeffizienten die „Ionisationswärme“ des Elementes, aus dem die Elektrode besteht.

Genauere Diskussion zeigt⁴), daß diese „Ionisationswärme“ die Ar-

W. Gibbs, Trans. Conn. Ak. III (1878), p. 343; Am. J. of Science III 16 (1878), p. 441; Thermodyn. Studien, p. 388 ff.

402) Außer den schon in Anm. 400) genannten: P. A. Favre, Paris C. R. 63 (1866), p. 369; 66 (1868), p. 252; S. Czapski, Wied. Ann. 21 (1884), p. 209; A. Gockel, Wied. Ann. 24 (1885), p. 618; H. Jahm, Wied. Ann. 28 (1886), p. 21 u. 491; 50 (1893), p. 189; 63 (1897), p. 44; E. Levay, Wied. Ann. 42 (1891), p. 103; W. Hütortf, Z. f. ph. Ch. 10 (1892), p. 593; A. Overbeck u. J. Edler, Wied. Ann. 42 (1891), p. 209; C. R. A. Wright, Phil. Mag. (5) 9—19 (1880—1886); F. Streintz, Wied. Ann. 49 (1893), p. 564; F. Dolezalek, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894; St. Bugarszky, Z. f. anorg. Ch. 14 (1897), p. 145; E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 62 u. 612; 60 (1907), p. 706.

403) W. Ostwald, Lehrb. d. allg. Ch., 2. Aufl. II₁ (1893), p. 953; Z. f. ph. Ch. 11 (1893), p. 501. Siehe auch E. Bouty, J. de phys. 8 (1879), p. 341; 9 (1880), p. 229 u. 806.

beit ist, die beim Überführen eines Ions aus dem Metall in die Lösung beim Potential 0 zu leisten ist, vermehrt um die halbe Arbeit, die bei der Zerlegung des Atoms in Ion und freies Elektron im Metall erforderlich ist. Die andere Hälfte dieser Arbeit bildet den Beitrag des einen Metalls zu der *Peltierwärme* an der Berührungsstelle der beiden Metalle.

48. Umkehrbare Elektroden I. Art. Nernstsche Formel. Es tauche eine reine, einfache Metallelektrode in eine Lösung, die das ihr entsprechende ν wertige Ion als Kation enthält. Eine solche Elektrode ist umkehrbar (umkehrbare Elektrode erster Art). Das chemische Potential der positiven Ionen in der Elektrode sei $\mu_+^{(M)}$, in der Lösung $\mu_+^{(L)}$, das Potential der elektrischen Kräfte $E\nu F$. (Das Vorzeichen von E ist das der Ladung der Elektrode.) Dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(149) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{(L)} = -E\nu F,$$

und da in der Elektrode zwischen positiven Ionen, Elektronen (mit dem Potential $\mu_{\text{El}}^{(M)}$) und Metallatomen (mit dem Potential $\mu_{\text{A}}^{(M)}$) Gleichgewicht bestehen muß:

$$(150) \quad \mu_+^{(M)} = \mu_{\text{A}}^{(M)} - \mu_{\text{El}}^{(M)}.$$

Nun wollen wir annehmen, daß die Konzentration der Ionen so klein sei, daß für sie die Gesetze der *verdünnten Lösungen* gelten. Also ist

$$(151) \quad \begin{aligned} \mu_+^{(L)} &= \mu_+^{0(L)} + RT \lg C \\ -E\nu F &= \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} - RT \lg C. \end{aligned}$$

Setzt man

$$(152) \quad \mu_+^{(M)} - \mu_+^{0(L)} = RT \lg C_0,$$

den osmotischen Druck $\pi = RTC$,

$$(153) \quad \pi_0 = RTC_0,$$

so kann man schreiben

$$(154) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{\pi_0}{\pi}.$$

Das ist die von *Nernst* im Jahre 1889 abgeleitete Formel.⁵⁹³ Rechnet man E in Volt, so wird $\frac{R}{F} = 8,61 \cdot 10^{-5}$ oder für $T = 18^\circ$ Celsius und Verwendung *Briggsscher* Logarithmen $0,43 \cdot \frac{RT}{F} = 0,05771$ Volt.

Die Deutung von *Nernst* ist nun folgende. Damit $E = 0$ wird, muß $\pi = \pi_0$ sein. Dann ist die Elektrode mit der Lösung im Gleichgewicht. Wir können den Ionen in der Elektrode eine „*Lösungstension*“ zuschreiben, die entgegengesetzt gleich dem für $E = 0$ herrschenden osmotischen Druck π_0 ist. Ist der Druck in der Lösung größer,