

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_0527

LOG Titel: 48. Umkehrbare Elektroden I. Art. Nernstsche Formel

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 these 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

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,

so schlagen sich Ionen nieder, wodurch die Elektrode positiv geladen wird, bis die elektrische Abstoßung der geladenen Elektrode das weitere Niederschlagen verhindert. Zur Ladung der Platte reichen so geringe Ionenmengen, daß sich dadurch die Konzentration der Lösung nicht merklich ändert.⁴⁰⁴⁾

Ist umgekehrt $\pi < \pi_0$, so überwiegt die Lösungstension, die Elektrode gibt Ionen ab und wird negativ.

Das Potential läßt sich also kontinuierlich durch Änderung der Konzentration variieren. Allerdings kann man für gewöhnlich den Wert des Potentials nicht sehr stark beeinflussen, da er ziemlich unempfindlich ist (Änderung von C im Verhältnis 1 : 1000 ändert E um $\frac{3 \times 0,0577}{v} = \frac{0,173}{v}$ Volt), doch kann man durch Anwendung von Komplexsalzen bei Silber oder Kupfer die Konzentration sehr herabdrücken. *Haber* bestreitet allerdings, daß so kleine Konzentrationen noch potentialbestimmend wirken, und nimmt eine direkte Wirkung der Komplexionen an.⁴⁰⁵⁾

Bei den sogenannten elektropositiven Metallen, etwa Zink, kann man dagegen C nicht so groß machen, daß es z. B. gegen Wasserstoff negativ würde.

Die hier vorangestellte *Nernstsche* Ableitung der Gleichung (155) ist thermodynamischer Natur.

Dieselbe Gleichung läßt sich statistisch folgendermaßen deuten. Schreiben wir die Formel

$$(154') \quad \frac{C_0}{C} = e^{-\frac{E\nu F}{RT}},$$

so nimmt sie die Form des sogenannten *Boltzmannschen* $e^{-h\chi}$ -Theorems an, das im Wesen mit der Barometerformel identisch ist (Nr. 5). Wir könnten uns nun mit dem Metall eine Schicht Lösung ohne elektrische Kräfte in Berührung denken, in der die Gleichgewichtskonzentration C_0 herrscht; diese Schicht grenzt an die Lösung mit einer Trennungsfläche, an der die Potentialdifferenz E besteht, bei deren Durchschreiten die Ionen also die Arbeit $= E\nu F$ gewinnen. Dann gilt für ein Gas und daher auch für die Lösung Gleichung (154').

Diese Betrachtung wird mehr als eine bloße Veranschaulichung der Bedeutung der *Nernstschen* Formel, wenn wir uns den *Potentialabfall* über eine *endliche Strecke in der Lösung* verteilt denken. Bleibt dann C_0 klein genug zur Anwendung der Theorie der verdünnten

404) *F. Krüger*, Z. f. ph. Ch. 35 (1900), p. 18.

405) *F. Haber*, Z. f. El. 10 (1904), p. 433 u. 773; *G. Bodländer*, ebenda p. 604; *R. Abegg*, ebenda p. 607; *H. Daneel*, ebenda p. 609.

Lösungen und greifen von der Elektrode nur elektrische Kräfte in die Lösung über, so läßt sich die Potentialverteilung berechnen.⁴⁰⁶⁾^{406a)} Das Potential ändert sich allmählich von der Elektrode bis in die Lösung hinein, ebenso die Konzentration, wobei beide auch für jeden Punkt der Übergangsschicht durch (154') verknüpft bleiben.

Endlich und drittens erhält man die *Nernstsche* Formel auch auf kinetischem Wege, wenn man in den Ionenbewegungsgleichungen (138) den Massenstrom $J = 0$ setzt, als Bedingung dafür, daß die Diffusion die elektrische Strömung kompensiert, oder was dasselbe ist, daß der osmotische Druck den elektrischen Kräften das Gleichgewicht hält.

Wir sehen an der letzten Ableitung, daß die *Nernstsche* Formel eigentlich nur für die Ionen gilt, die keinen Strom transportieren (vgl. Nr. 58 a)⁴⁰⁷⁾, da die andern irreversibel *Joulesche* Wärme entwickeln.

Die in der Formel auftretenden Konzentrationen sind die der *freien* Ionen. Sind Komplexionen mit dem Lösungsmittel H_2O gebildet, so gilt

$$(155) \quad \mu_{+}^{(L)} + x\mu_{H_2O} = \mu_{\text{komplex}}^{(L)};$$

sind auch die Komplexionen genügend verdünnt (Nr. 12), so steht ihre Zahl zu der der freien Ionen in einem konstanten Verhältnis $1:k$, so daß

$$(156) \quad C = kC_{\text{komplex}} = \frac{k}{k+1} C_{\text{gesamt}}.$$

Es gilt also auch

$$(157) \quad -E = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0}{C_{\text{komplex}}} = \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C_0''}{C_{\text{gesamt}}}$$

mit

$$C_0' = \frac{C_0}{k}, \quad C_0'' = \frac{k+1}{k} C_0,$$

so daß man aus Gleichgewichtsmessungen Komplexbildung nicht entdecken kann, solange C nicht anderweitig bekannt ist.

49. Anwendungen. a) *Konzentrations-elemente.* Wir stellen nun folgende Kette zusammen: Metall $|$ Lösung C_1 $|$ Lösung C_2 $|$ Metall. Die beiden Elektroden sind gleich, auch die Lösungen unterscheiden sich nur durch die Konzentrationen. Es herrschen die Potentialdifferenzen,

406) D. L. Chapman, Phil. Mag. 25 (1913), p. 475.

406 a) K. F. Herzfeld, Phys. Z. 21 (1920), p. 28, 61.

407) Analog den obigen drei Ableitungen kann man auch die Barometerformel auf 3 formal verschiedenen Wegen finden, nämlich 1. thermodynamisch, 2. statistisch durch Aufsuchen der wahrscheinlichsten Verteilung bei gegebener Gesamtenergie und 3. kinetisch durch Berechnung der einen Querschnitt passierenden Molekülzahl.