

## 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\_0532

**LOG Titel:** 53. Chemisches Gleichgewicht und Potentiale der ganzen Kette

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

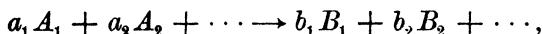
$2 \text{OH}^- \rightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  unter elektrischer Arbeitsleistung verschwinden können.

Unter je höherem Druck der entwickelte Wasserstoff (Sauerstoff) steht, je niedriger (höher) also das Potential ist, desto stärker ist das Reduktions-(Oxydations)mittel.<sup>486)</sup>

Ist das Potential höher als das der Sauerstoffelektrode, d. h. ist das Oxydationsmittel mit  $\text{O}_2$  von höherem als Atmosphärendruck im Gleichgewicht, so entwickelt es von selbst  $\text{O}_2$ .

Häufig werden verschiedene Reaktionswege nebeneinander möglich sein, die aber alle zum gleichen Resultat führen, da im Gleichgewicht die chemischen Potentiale gleich sind und nur diese in die EMK. eingehen.

**53. Chemisches Gleichgewicht und Potentiale der ganzen Kette.** Die zuletzt besprochenen Erscheinungen lassen sich auch durch Formeln beschreiben, mit denen *van t'Hoff* 1886 die Potentiale in Zusammenhang mit den Abweichungen vom Gleichgewicht gebracht hat.<sup>394)</sup> Wir müssen nun die ganze Kette betrachten, ohne die Potentialdifferenzen zu lokalisieren. Mit dem Durchgang der Elektrizitätsmenge  $F$  sei der Umsatz verknüpft



dann lautet die Gleichgewichtsbedingung

$$(172) \quad a_1 \mu_{A_1} + a_2 \mu_{A_2} + \dots - b_1 \mu_{B_1} - b_2 \mu_{B_2} - \dots = EF.$$

Kann man den gleichen Umsatz (bei anderer Anordnung) erzielen, ohne daß elektrische Arbeit geleistet wird, so treten im Gleichgewicht andere Konzentrationen auf, für die man eine Beziehung erhält, wenn man  $E = 0$  setzt, nämlich

$$(173) \quad a_1 \mu'_{A_1} + a_2 \mu'_{A_2} + \dots - b_1 \mu'_{B_1} - b_2 \mu'_{B_2} - \dots = 0.$$

Subtrahiert man das von (172), so fallen alle Glieder, die sich auf reine kondensierte Stoffe beziehen, weg, da für sie  $\mu = \mu'$  ist; wir denken uns diese Glieder also im folgenden weg. Sind im übrigen nur verdünnte Lösungen vorhanden, so ist

$$(174) \quad \mu - \mu' = RT \lg \frac{C}{C'},$$

wo die  $C'$  nach (173) zueinandergehörige Gleichgewichtskonstanten sind. Es wird also

$$(175) \quad EF = RT(a_1 \lg C_{A_1} + a_2 \lg C_{A_2} + \dots - b_1 \lg C_{B_1} - \dots) \\ - RT(a_1 \lg C'_{A_1} + a_2 \lg C'_{A_2} + \dots - b_1 \lg C'_{B_1} - \dots),$$

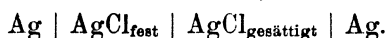
oder, da die Gleichgewichtsgleichung nach Nr. 12  $\frac{C'^{a_1} C'^{a_2}}{C'^{b_1} C'^{b_2}} = K$  lautet,

$$(176) \quad EF = RT \left( \lg \frac{C_{A_1}^{a_1} C_{A_2}^{a_2}}{C_{B_1}^{b_1} C_{B_2}^{b_2}} - \lg K \right).$$

Es mögen z. B. zwei Zn-Elektroden in zwei sich berührende Lösungen eines Zinksalzes in Wasser und Phenol tauchen. Im *Verteilungsgleichgewicht* (Nr. 35) gilt die Gleichung  $\frac{C'_1}{C'_2} = K$ ; Ketten, in denen dieses Gleichgewicht erreicht ist, haben also die EMK. null.<sup>440)</sup> Außerhalb des Verteilungsgleichgewichtes gilt nach (176)

$$(177) \quad E = + \frac{RT}{2F} \lg \frac{C_1}{C_2} K.$$

Ähnlich verhält sich das System<sup>441)</sup>



Auch hier ist wegen der Sättigung ( $C = C'$ ) die EMK. null. Daran ändert sich auch nichts, wenn wir zu der gesättigten AgCl-Lösung noch Cl-Ion im Überschuß (Konzentration  $C$ ) setzen, so daß  $C_{\text{Ag}} C_{\text{Cl}} = K$  (Nr. 14) bleibt. Da an der rechten Ag-Elektrode das Potential  $-\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}}$  (Nr. 48) herrscht, ist das Potential *an der mit festem AgCl bedeckten linken Ag-Elektrode*

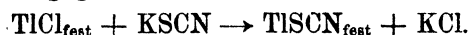
$$(178) \quad -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{O,Ag}}}{C_{\text{Ag}}} = -\frac{RT}{F} \lg \frac{C_{\text{Cl}} C_{\text{O,Ag}}}{K};$$

eine solche Elektrode ist *für das Anion Cl<sup>-</sup> umkehrbar* (umkehrbare Elektrode II. Art).

Ein komplizierterer Fall ist



Die Umsetzung geht nach der Gleichung



440) R. Luther, Z. f. ph. Ch. 19 (1896), p. 529, dort auch experimentelle Bestätigungen; ferner E. Abel, Z. f. ph. Ch. 56 (1906), p. 612.

441) F. Haber, Ann. d. Phys. 26 (1908), p. 927.

442) C. Knüpfer, Z. f. ph. Ch. 26 (1898), p. 255. Weitere Beispiele: A. Findlay, Z. f. ph. Ch. 34 (1900), p. 409; F. Haber u. R. Ruß, Z. f. ph. Ch. 47 (1904), p. 257; V. Rothmund, Z. f. ph. Ch. 31 (1899), p. 69; G. N. Lewis, Z. f. ph. Ch. 55 (1906), p. 465; A. J. Allmand, Z. f. El. 16 (1910), p. 254; O. Sackur u. E. Fritzmann, Z. f. El. 15 (1909), p. 842; R. Luther u. V. Sammet, Z. f. El. 11 (1905), p. 293; R. Abegg, Z. f. El. 13 (1907), p. 440; P. P. Fedotieff, Z. f. anorg. Ch. 69 (1910), p. 22; K. Jellinek, Z. f. El. 17 (1911), p. 157; L. Kovach, Z. f. ph. Ch. 80 (1912), p. 107; V. Sammet, Z. f. ph. Ch. 53 (1905), p. 641; J. N. Brönsted Z. f. ph. Ch. 65 (1909), p. 84, 744.

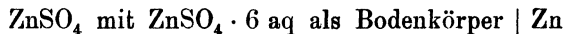
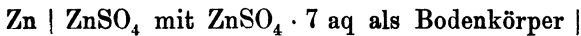
Im Gleichgewicht wäre bei gesättigtem  $\text{TiCl}$ ,  $\text{TISCN}$

$$C'_{\text{Ti}} C_{\text{Cl}} = K_1, \quad C'_{\text{Ti}} C'_{\text{SCN}} = K_2, \quad \text{also} \quad \frac{C'_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} = \frac{K_2}{K_1} = K,$$

welche Zahl sich aus der Löslichkeit direkt bestimmen läßt. Dann wird

$$(179) \quad E = \frac{RT}{F} \left( -\lg K + \lg \frac{C_{\text{SCN}}}{C_{\text{Cl}}} \right).$$

Den Umstand, daß beim Gleichgewicht  $E = 0$  wird, kann man zur Bestimmung von Umwandlungspunkten benutzen, indem man etwa folgende Kette bildet:



und die Änderung von  $E$  mit der Temperatur beobachtet.<sup>443)</sup>

**54. Berechnung der EMK. aus anderen Größen, konzentrierte Lösungen.** Endlich haben wir eine Reihe von Fällen zu besprechen, in denen man ohne Rücksicht darauf, ob die Lösungen verdünnt sind, die EMK. aus anderen Größen zu bestimmen sucht und die Ionenkonzentrationen nicht einführt.

a) Bei *gesättigten* Lösungen mit festem Bodenkörper finden alle Umsetzungen nur zwischen reinen kondensierten Stoffen statt, das *Nernstsche Theorem* gestattet die vollständige Berechnung der chemischen Potentialdifferenzen aus der Wärmetönung und den spezifischen Wärmen (Gleich. (18))

$$(180) \quad E_{\text{ges.}} F = \sum \mu = \mu_0 - \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T \sum \frac{\gamma}{\nu} dT + p \sum \frac{V}{\nu}.$$

Hier ist also die in (176) aus der Erfahrung zu bestimmende Gleichgewichtskonstante  $K$  aus dem *Nernstschen Theorem* berechnet.

Sind die gesättigten Lösungen genügend verdünnt, so gestattet die Kenntnis ihrer Konzentration  $C_{\text{ges.}}$  den Übergang zu beliebigen Konzentrationen  $C$  mittelst

$$E - E_{\text{ges.}} = \sum \frac{RT}{\nu F} \lg \frac{C}{C_{\text{ges.}}}.$$

Die theoretische Berechnung der Löslichkeit erfordert wieder Kenntnis der Entropie der Lösung und führt auf diesem Umweg zur gleichen Formel wie die direkte Rechnung. Gleichung (180) ist an zahlreichen Beispielen geprüft und stets sehr gut bestätigt.<sup>444)</sup>

443) E. Cohen, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 53; 34 (1900), p. 179; E. Cohen u. G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 14 (1894), p. 535; J. H. van t'Hoff, E. Cohen, G. Bredig, Z. f. ph. Ch. 16 (1895), p. 453.

444) W. Nernst, Berl. Ber. 1909, p. 247; F. Halla, Z. f. El. 14 (1908), p. 411; 17 (1911), p. 179; W. Nernst, Z. f. El. 16 (1910), p. 517; A. Magnus, Z. f. El. 16