

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_0534

LOG Titel: 55. Das Elektronengleichgewicht

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

ausgedrückt $m(C)$, dann ist die Gleichgewichtsbedingung

$$\nu F dE = n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

$$(182) \quad \nu F E = \int_{K_a}^A n_{-m}(C) d\mu_{\text{H}_2\text{O}},$$

zu integrieren von der Kathode zur Anode. Nun ist das Wasser dauernd mit seinem Dampf im Gleichgewicht, es gilt also

$$\mu_{\text{H}_2\text{O}} = \mu_{\text{Dampf}}.$$

Es ist aber nach (*Bryan* 158) für konstantes T

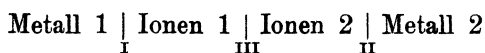
$$(183) \quad d\mu_{\text{Dampf}} = v_0 dp.$$

Führen wir das in (182) ein, so erhalten wir die Formel von *Helmholtz*.

Setzt man andererseits die Werte für verdünnte Lösungen ein, so wird man wieder auf die *Nernstsche* Formel (158) zurückgeführt. *Jahn*⁴⁴⁷⁾ hat dabei in der Entwicklung das quadratische Glied der Konzentrationen beibehalten.

Helmholtz konnte seine Formel an Messungen von *J. Moser*⁴⁴⁸⁾ prüfen und bestätigen. Auch *Dolezalek*⁴⁴⁹⁾ hat die Akkumulatoren nach dieser Formel berechnet.

55. Das Elektronengleichgewicht. Betrachten wir eine Kette



so wissen wir, daß in bezug auf die positiven Ionen an den Grenzen I und II Gleichgewicht herrscht. Das folgt daraus, daß sich bei Änderung der Zahl der positiven Ionen sehr schnell die Gleichgewichtsbedingung (Nr. 48)

$$- \nu_1 F E_1 = \mu_{1+}^{(M)} - \mu_{1+}^{(L)}, \quad - \nu_2 F E_2 = \mu_{2+}^{(M)} - \mu_{2+}^{(L)}$$

einstellt. An III herrscht kein Gleichgewicht. Das in III bestehende Flüssigkeitspotential, das mit dem Gleichgewicht nichts zu tun hat, wollen wir uns durch eines der in Nr. 46 angegebenen Mittel unterdrückt denken.

Im Innern jeder einzelnen Elektrode wird nun zwischen positiven Ionen und Elektronen einerseits, neutralen Atomen andererseits, Gleichgewicht herrschen. Wir haben nun noch zu betrachten, inwieweit für die beiden letztgenannten Bestandteile sich das Gleichgewicht herstellt.

Zwischen zwei Metallen herrscht bei direkter Berührung Elektronengleichgewicht, wenn ihre Potentialdifferenz gegeneinander das

447) *H. Jahn*, Grundriß der Elektrochemie 1905, p. 345.

448) *J. Moser*, Wied. Ann. 3 (1878), p. 216; 14 (1881), p. 62.

449) *F. Dolezalek*, Wied. Ann. 65 (1898), p. 894.

Kontaktpotential E_{12} beträgt. Da es für das Gleichgewicht gleichgültig sein muß, ob sich die beiden Metalle direkt oder durch Vermittlung zweier Lösungen berühren, so folgt, daß nur dann *zwischen beiden Elektroden Elektronengleichgewicht* herrscht, wenn

$$(184) \quad E_1 - E_2 = - E_{12}$$

also *die gesamte EMK.* (Nr. 49 b) *gleich null* ist. Da dies im allgemeinen nicht der Fall ist, besteht für gewöhnlich kein Elektronengleichgewicht. Das Resultat der Überlegung ist auch sehr einleuchtend, denn beim Schließen der Kette ist es gerade der Umstand, daß die Elektronen nicht im Gleichgewicht sind, der einen arbeitsliefernden Strom fließen läßt.

Wir müssen jetzt fragen, an welcher der drei Grenzflächen I, II, III sich das Gleichgewicht nicht einstellt. Es scheint sehr unwahrscheinlich, daß es nur die Grenze III ist; denn diese ist für Elektronen in keiner Weise ausgezeichnet, auch müßten sich dann in manchen Fällen in den Lösungen merkliche Elektronenmengen befinden, die sich optisch bemerkbar machen würden. Wir kommen also zu dem Schluß, daß *die Elektrodenoberflächen für Elektronen praktisch undurchlässig* sind.

Was die Atome betrifft, so haben wir für sie die Gleichgewichtseinstellung an der Elektrodenoberfläche zwischen Metall und Lösung und die Gleichgewichtseinstellung zwischen Atomen, Ionen und Elektronen in Lösung. Da die Elektronen in der Lösung, wie eben besprochen, nicht im Gleichgewicht sind, muß offenbar einer der beiden angeführten Prozesse nicht genügend rasch gehen.

In einem System, in dem für alle verschiebbaren Bestandteile Gleichgewicht herrscht, gilt die Spannungsreihe; in ihm kann ohne Temperaturdifferenzen kein Strom entstehen.

Auch wenn die üblichen Vorstellungen über die Elektronenleitung in Metallen falsch wären, würde sich an diesen Betrachtungen nichts ändern. Der genauere Leitungsmechanismus hätte wohl nur Einfluß auf die speziellere Form der Größe $\mu_{Ei}^{(M)}$, von der wir nirgends Gebrauch machen.

56. Die Einstellungsgeschwindigkeit der Potentiale. Tauchen wir eine Metallelektrode in eine Lösung ihres Salzes, so wird sich wegen der geringen Ionenmenge⁴⁰⁴), die zur Aufladung nötig ist, das Potential praktisch sofort einstellen.

Wenn wir dagegen eine Elektrode in eine fremde Lösung tauchen, so muß sich erst die gemischte Elektrode (Nr. 50) bilden (wenn auch nur an der Oberfläche), die Gleichgewicht ermöglicht. Hierüber