

Über die größte gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz, insbesondere in galvanischen Elementen

Von

Rudolf Wegscheider

w. M. Akad. Wiss.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. November 1923)

Unter dem Titel »Die Reaktionsisotherme bei veränderlicher Konzentration« hat A. Thiel¹ eine Berechnung der bei endlichem Umsatz gewinnbaren Arbeit veröffentlicht; er war der Meinung, das derartige Rechnungen noch nicht ausgeführt worden seien. In der Tat habe ich sie bereits in viel allgemeinerer Weise durchgeführt² als Thiel. Er setzt die Gleichgewichtsbedingungen in der van't Hoff'schen Form, also mit räumlichen Konzentrationen an³ und macht folgende Annahmen:

1. Die Anfangsmengen der Stoffe (sowohl der verschwindenden als der entstehenden) sind die in der Reaktionsgleichung stehenden. Hierdurch sind z. B. Überschüsse eines der reagierenden Stoffe sowie alle Systeme ausgeschlossen, welche die Reaktionsprodukte anfangs nicht enthalten. Beim Bleiakкумуляtor ist die Formel nur anwendbar, wenn die Flüssigkeit die Zusammensetzung $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ hat. Diese Einschränkung bezieht sich jedoch nicht auf Stoffe, die in so großem Überschuß da sind, daß ihre Konzentration als konstant betrachtet werden kann; diese fallen beim Ansatz heraus.

2. Die Aufstellung seiner Gl. III führt ferner die Voraussetzung ein, daß jede Gasphase konstantes Volum hat; andernfalls würde beim Umsatz x die Konzentration $[A_0]$ nicht in $[A_0](1-x)$ übergehen. Die Volumänderungen der flüssigen und festen Phasen

¹ Rec. trav. chim., 42, 647 (1923).

² Zeitschr. f. physik. Chem., 79, 229 (1912).

³ Diese Formel ist nur für ideale Gase streng richtig, im übrigen aber nicht ganz einwandfrei; vergl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chem., 94, 739 (1920).

werden vernachlässigt, wie es beim Rechnen mit räumlichen Konzentrationen üblich ist.

Meine Ableitung geht von der Planck'schen Darstellung der chemischen Thermodynamik aus, nimmt also an, daß Volum und Energie jeder Phase additiv sind, benutzt die aus den Molenbrüchen gebildete Gleichgewichtskonstante und setzt im übrigen nur konstante Temperatur und gleichförmigen Druck in jeder Phase voraus, zwei Voraussetzungen, die auch der Thiel'schen Berechnung zugrunde liegen; meine Formeln schließen übrigens auch den Fall ein, daß der Druck während der Reaktion veränderlich und in verschiedenen Phasen verschieden ist.

Führt man in meinen Formeln die Thiel'schen Voraussetzungen ein, so unterscheiden sich die beiden Formeln nur so weit, als es der Verschiedenheit der vorausgesetzten Form der Gleichgewichtsbedingung entspricht. Dies soll im folgenden gezeigt werden. Ferner soll gezeigt werden, daß die beim Umsatz bis zum Gleichgewicht gewinnbare Arbeit eine sehr einfache Form annimmt, wenn man die Thiel'schen Einschränkungen einführt. Endlich soll die bei endlichem Umsatz in galvanischen Elementen gewinnbare elektrische Arbeit besprochen werden. Dieses Problem bietet Schwierigkeiten, die noch nicht erörtert worden sind. Insbesondere trifft die bisher stillschweigend gemachte Annahme nicht immer zu, daß die gesamte gewinnbare Arbeit als elektrische Arbeit gewonnen werden könne. Daß dies für die zur Überwindung des äußeren Druckes erforderliche Arbeit nicht zutrifft, habe ich bereits hervorgehoben.¹ Somit bleibt z. B. bei konstantem Druck die Abnahme des thermodynamischen Potentials (nicht der freien Energie) für die elektrische Arbeit verfügbar. Eine nähere Betrachtung der Elemente vom Danielltypus zeigt aber, daß bei ihnen die bei umkehrbarer Ausführung gewinnbare elektrische Energie kleiner sein kann als die Abnahme des thermodynamischen Potentials.

I. Ableitung der Thiel'schen Gleichung.

Das Ergebnis der Thiel'schen Rechnung enthält seine Gl. VIII. Da sie im Original zwei Druck- (Zeichen-) Fehler enthält, setze ich sie richtig gestellt hierher:

$$A/RT = x_{\infty} \cdot \ln \Phi_c(x_0) + x_{\infty} \ln K - m(1-x_{\infty}) [l_n(1-x_{\infty}) - 1] - n(1+x_{\infty}) [l_n(1+x_{\infty}) - 1] - (m-n).$$

Der arbeitleistende Vorgang ist die Reaktion $\alpha A + \beta B + \dots = \mu M + \nu N + \dots$. x_{∞} ist der beim Endzustand umgesetzte Bruchteil; ferner ist $m = \alpha + \beta + \dots$, $n = \mu + \nu + \dots$. Wenn man die Konzentrationen der Stoffe ebenfalls mit den Buchstaben A, B, \dots, M, N, \dots bezeichnet, die Anfangs- und Endkonzentrationen mit

¹ Zeitschr. f. physik. Chem., 79, 231 (1912).

den Indices 1 und 2 versteht, statt x_∞ einfach x schreibt, für $\Phi_{c(x)}$ seinen Wert $A_1^\alpha B_1^\beta \dots / M_1^\mu N_1^\nu \dots$ einsetzt und die mit x multiplizierten Logarithmen zusammenzieht, so erhält man

$$A/RT = x[\ln K_c + \alpha \ln A_1 + \beta \ln B_1 + \dots - \mu \ln M_1 - \nu \ln N_1 - \dots + m \ln(1-x) - n \ln(1+x)] - m \ln(1-x) - n \ln(1+x) - (m-n)x. \quad (1)$$

Um zu zeigen, daß diese Formel ein Sonderfall der von mir gegebenen Formel ist, kann man von meiner Gl. 9 ausgehen, welche lautet:

$$A = T \Sigma n'_1 (\varphi'_2 - \varphi'_1 - R \ln \kappa'_2 / \kappa'_1) + RT (\ln K'_2 - \Sigma \nu \ln \kappa'_2) \Delta x + \Sigma p'_2 V'_2 - \Sigma p'_1 V'_1 \quad (1a)$$

Die ν sind die Koeffizienten der Reaktionsgleichung (negativ genommen, wenn sie auf der linken Seite stehen), die n'_1 die Molenzahlen sämtlicher vorhandenen Molekelarten (auch der nicht an der Reaktion beteiligten) zu Beginn der Reaktion, die κ die Molenbrüche, K'_2 die aus den Molenbrüchen gebildete Gleichgewichtskonstante. Das Δx der Formel ist identisch mit dem x der Gl. 1.

Um der ersten Thiel'schen Annahme zu genügen, müssen die n_1 durch die Koeffizienten der Reaktionsgleichung $\alpha, \beta, \dots, \mu, \dots$ ersetzt werden. $\ln K'_2 - \Sigma \nu \ln \kappa'_2$ ist bezüglich der κ vom nullten Grad. Die κ können daher durch ihnen proportionale Größen, daher auch durch die räumlichen Konzentrationen ersetzt werden, welche den κ bei idealen Gasen und konstantem Volum genau, in flüssigen und festen Phasen näherungsweise proportional sind. Man kann also schreiben: $\ln K_c - \Sigma \nu \ln c_2$. Da nach der zweiten Thiel'schen Annahme jedes $c_2 = c_1(1 \mp x)$ ist, erhält man so alle Glieder, die in Gl. 1 in der großen, mit x multiplizierten Klammer stehen. Da bei den Thiel'schen Annahmen die Volumänderungen der flüssigen und festen Phasen vernachlässigt werden, ist $\Sigma (p_2 V_2 - p_1 V_1)$ nur für die Gasphasen anzusetzen und geht wegen

$$\Sigma p_1 V_1 = RT \Sigma_g n_1, \Sigma p_2 V_2 = RT \Sigma_g n_2 = RT \Sigma_g (n_1 + \nu x) \text{ in } RT x \Sigma_g \nu$$

über, wo Σ_g Summierung bloß über die Gasphasen bedeutet. Da das Thiel'sche $m - n = -\Sigma \nu$ ist, erhält man so jene Glieder von $-(m-n)x$, welche sich auf Gase beziehen.

Die Umformung des ersten Gliedes muß für Gase und andere Stoffe in verschiedener Weise erfolgen. Für Gase ist $\varphi_2 - \varphi_1 - R \ln \kappa_2 / \kappa_1 = R \ln p_1 / p_2$, wo die p nunmehr die Teildrucke zu Beginn und am Schlusse bedeuten. Nun ist bei konstantem Volum jedes $p_2 = p_1(1 \mp x)$, je nachdem die Molekelart verschwindet oder entsteht. Man erhält also die Glieder von der Form $-\alpha \ln(1-x)$ und $-\mu \ln(1+x)$, soweit sie sich auf Gase beziehen. Für Molekelarten in flüssigen und festen Phasen kann man $\varphi_2 - \varphi_1$ vernachlässigen, da die beiden Größen bei konstantem Druck gleich, bei konstantem Volum wegen der Kleinheit des Druck-

einflusses nahezu gleich sind. Dann ist jedes

$$n_1 \ln \frac{x_1}{x_2} = n_1 \ln \frac{n_1 (\Sigma n_1 + x \Sigma \nu)}{(n_1 \pm \nu x) \Sigma n_1} \sim -n_1 \ln \left(1 \pm \frac{\nu x}{n_1}\right) + n_1 \frac{x \Sigma \nu}{\Sigma n_1}.$$

Die Summen $\Sigma \nu$ und Σn_1 sind nur über die Molekelarten einer Phase zu nehmen. Σn_1 ist daher die gesamte Molenzahl einer Phase. Bei der Thiel'schen Annahme sind die n_1 der an der Reaktion beteiligten Molekelarten gleich den hier mit ν bezeichneten Koeffizienten der Reaktionsgleichung; bei den anderen Molekelarten ($\nu = 0$) fällt das erste Glied heraus. Das erste Glied des vorstehenden Ausdruckes gibt daher bei der Summierung über alle Molekelarten die Glieder von der Form $-\alpha \ln(1 \pm x)$. Das zweite Glied gibt bei der Summierung über alle Molekelarten einer Phase $x \Sigma \nu$, wo nur die auf diese Phase bezüglichen ν einzusetzen sind; diese Form bleibt bei der Summierung über alle Phasen bestehen, aber $\Sigma \nu$ bezieht sich nunmehr auf alle an der Reaktion beteiligten Molekelarten der flüssigen und festen Phasen. Für diese Phasen liefert daher das zweite Glied die Glieder in $-(m-n)x$. Dieses Glied stammt also bei Beteiligung von Lösungen ganz überwiegend vom Lösungsmittel.

Somit erhält man sowohl für die gasförmigen als für die anderen Molekelarten alle Glieder der Gl. 1.

II. Umformung der Thiel'schen Gleichung für das Gleichgewicht als Endzustand.

Die mit x multiplizierte große Klammer der Gl. 1 entsteht aus $\ln K_2 - \Sigma \nu \ln x_2$ und ist daher Null, wenn der Endzustand ein Gleichgewicht ist. Wenn also die Anfangsmengen die in der Reaktionsgleichung stehenden sind und der Vorgang bei konstantem Volum bis zum Gleichgewicht verläuft, so gilt mit jener Annäherung, welche der aus den räumlichen Konzentrationen gebildeten Gleichgewichtskonstante zukommt:

$$A/RT = -m \ln(1 - x_\infty) - n \ln(1 + x_\infty) - (m - n)x_\infty, \quad (2)$$

wo x_∞ der beim Gleichgewicht umgesetzte Bruchteil.

Aus der umgeformten Thiel'schen Gl. 1 ergibt sich Gl. 2 in folgender Weise. Es ist $x = (A_1 - A_2)/A_1 = (B_1 - B_2)/B_1 = \dots = (M_2 - M_1)/M_1 = (N_2 - N_1)/N_1 = \dots$, daher $1 - x = A_2/A_1 = B_2/B_1 = \dots$, $1 + x = M_2/M_1 = N_2/N_1 = \dots$. Ist der Endzustand ein Gleichgewicht, so ist außerdem $K_c = M_2^m N_2^\nu \dots / A_2^\alpha B_2^\beta \dots$. Indem man den Wert von K_c einsetzt, die Glieder mit m und n in die einzelnen, $\alpha, \beta, \dots, \nu, \dots$ enthaltenden Glieder auflöst, in jedem Glied x_∞ , beziehungsweise $1 \mp x_\infty$ durch das dem α usw. entsprechende A_2/A_1 usw. ersetzt und nach $\ln A_1/A_2$ ordnet, erhält man einen Ausdruck, in dem sich die Glieder von der Form $\alpha \frac{A_2}{A_1} \ln \frac{A_1}{A_2}$ herausheben. In dem übrigbleibenden Ausdruck ersetzt man A_2/A_1 usw. wieder durch $1 \mp x_\infty$.

Es könnte die Frage aufgeworfen werden, ob die Gl. 2 überhaupt auf galvanische Elemente mit mehreren flüssigen oder Gasphasen angewendet werden darf; denn sie setzt Reaktionsablauf bis zum Gleichgewicht voraus. In den galvanischen Elementen muß aber die Mischung dieser Phasen und damit die Einstellung des endgültigen Gleichgewichtes verhindert sein. Beispielsweise kann man die Wasserbildung aus Wasserstoff und Sauerstoff nur elektromotorisch wirksam machen, wenn die Mischung dieser Gase verhindert wird. Ebenso dürfen sich die beiden Flüssigkeiten in einem Element vom Danielltypus nicht mischen, da sonst die Reaktion an einer Elektrode ohne Stromdurchgang eintreten würde. Dieses Bedenken läßt sich in folgender Weise beheben.

Wie ich gezeigt habe,¹ kann man die Gleichgewichtslehre auch auf den Fall anwenden, daß die einzelnen Phasen eines Systems unter verschiedenen Drucken stehen. Derartige Gleichgewichte können auftreten, wenn Phasen durch halbdurchlässige Wände getrennt sind. Das einfachste Beispiel ist das Gleichgewicht des osmotischen Druckes. Der Grenzfall der halbdurchlässigen Wände sind undurchlässige Wände. Es wird daher auch durch deren Anwendung an der Gleichgewichtslehre nichts geändert. Die Gleichgewichtskonstanten für die in solchen Systemen möglichen Reaktionen sind durch Gl. 4 der erwähnten Abhandlung bestimmt. Für den Fall, daß alle Phasen denselben Druck haben, was bei Verwendung undurchlässiger Wände möglich ist, wird in der erwähnten Gleichung jedes $\varphi' = \varphi$; die Gleichgewichtskonstante in dem mit Wänden versehenen System ist dann der in einem System ohne Wände gleich. Die gewinnbare Arbeit (abgesehen von der gegen den äußeren Druck geleisteten) hängt nur von dieser Gleichgewichtskonstante und den Molenbrüchen ab. Bei Gleichheit der Molenbrüche in Phasen derselben Natur (Formart, Lösungsmittel) ist also die gewinnbare Arbeit davon unabhängig, ob die betreffenden Molekelarten sich in einer Phase befinden oder auf mehrere Phasen gleicher Beschaffenheit verteilt sind.

1. *Beispiel.* Im folgenden soll die Gl. 2 auf die Knallgaskette angewendet werden. Die Reaktionsgleichung ist $2\text{H}_2 + \text{O}_2 = 2\text{H}_2\text{O}(f)$. Damit die Bedingungen für die Gültigkeit der Gl. 2 zutreffen, muß man 2 Mole Wasserstoff und ein Mol Sauerstoff anwenden; das Volum dieser Gase muß während der Reaktion unverändert bleiben. Endlich muß der Endzustand ein Gleichgewichtszustand sein. Der Einfachheit halber wird vorausgesetzt, daß die Anfangsdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff gleich (p) seien. Der Endzustand soll durch die Gleichgewichtskonstante ausgedrückt werden. Sind die Gleichgewichtsdrücke von Wasserstoff und Sauerstoff neben Wasser σ und τ , so ist die bezüglich der Gase auf Teildrucke bezogene Gleichgewichtskonstante $K = 1/\sigma^2 \tau$. Ferner ist $\sigma = \tau = p(1-x_\infty)$, also $x_\infty = 1 - p^{-1} K^{-1/3}$. Somit gibt Gl. 2 $A/RT = -3 \ln p^{-1} K^{-1/3} - 3(1 - p^{-1} K^{-1/3}) = \ln K + 3 \ln p - 3(1 - p^{-1} K^{-1/3})$.

Das Wasser liefert kein Glied in dieser Formel, weil seine Konzentration konstant ist.

Die EK ist bei $p = 1$ am Anfang $\frac{RT}{4F} \ln K$. Würde diese EK während des Umsatzes x_∞ konstant bleiben, so würde man bei diesem Umsatz die Arbeit $RT(1 - K^{-1/3}) \ln K$ gewinnen. Da $\ln K$ groß ist, ist die bei endlichem Umsatz tatsächlich gewinnbare Arbeit nicht viel kleiner. Setzt man z. B. $K = 10^{80}$, so ist für den Umsatz x_∞ bei konstanter EK $A = 184.2 RT$, tatsächlich $181.2 RT$ oder über 98% der ersteren. Das liegt daran, daß unter diesen Umständen die EK sehr langsam abnimmt. Die EK $181.2 RT/4F$ wird erst erreicht, wenn der Druck der Gase auf 0.368 gesunken, also 63.2% umgesetzt sind.

¹ Zeitschr. f. physik. Chem., 79, 239 (1912).

III. Die größte in Form eines elektrischen Stromes gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz.

1. Allgemeines.

Elektrische Arbeit kann gewonnen werden, wenn sich freie Elektrizität über einen Potentialsprung bewegt. Potentialsprünge können nicht bloß an den Elektroden, sondern an jeder Fläche auftreten, welche zwei verschiedene Schichten trennt, zwischen denen Ionenübertritte möglich sind. Auch stetige Potentialgefälle können wie Potentialsprünge wirken. Es genügt daher im allgemeinen nicht, der Berechnung der gewinnbaren Arbeit die Reaktionsgleichung der Elektrodenvorgänge zugrunde zu legen, wie dies im ersten Beispiel bei der Knallgaskette geschehen ist. Der Stromdurchgang selbst bewirkt infolge der Überführungserscheinungen Konzentrationsänderungen innerhalb einer früher homogenen Lösung. Die anfangs vorhandenen oder entstehenden Konzentrationsunterschiede geben zu Diffusionen, die Konzentrationsänderungen zur Änderung der für die elektrochemischen Vorgänge maßgebenden Dissoziationsgrade (Aktivitäten der Ionen) Anlaß. Alle diese Vorgänge müssen im allgemeinsten Falle bei der Aufstellung der Gleichung der Gesamtreaktion berücksichtigt werden.

Dazu kommt noch, daß alle bisher gegebenen Gleichungen (z. B. die Gleichungen 17 bis 20 meiner früheren, die Gleichungen 1 und 2 dieser Abhandlung sowie die Thiel'sche Gleichung) nur dann die elektrisch gewinnbare Arbeit geben, wenn die ganze Abnahme der freien Energie nach Abzug von $p \Delta v$ als elektrische Arbeit gewonnen werden kann. Es wird sich zeigen, daß das nicht immer der Fall ist.

Zu den Gleichungen, welche die Arbeit nach Abzug von $p \Delta v$ geben, will ich noch die Umformung der Gl. 1 a für den Fall eines konstanten, in allen Phasen gleichen Druckes hinzufügen. Dann ist jedes $\varphi_2' = \varphi_1'$; $\sum p_2' V_2' - \sum p_1' V_1'$ geht in $p \Delta V$, die Arbeit gegen den äußeren Druck über, welche abzuziehen ist. Somit bleibt

$$A' = RT [\sum n_1' \ln \kappa_1' / \kappa_2' + x (\ln K_c - \sum \nu \ln \kappa_2')] \quad (3)$$

Für das Rechnen mit räumlichen Konzentrationen erhält man durch näherungsweise Umformung der Gl. 3 (ähnlich wie in Abschnitt I) oder durch direkte Integrierung der Gleichung $dA = RT (\ln K_c - \sum \nu \ln c) dx$ bei konstantem Volum

$$A' = RT [\sum n_1' \ln c_1' / c_2' + x (\ln K_c - \sum \nu \ln c_2' + \sum \nu)]. \quad (3 a)$$

In dieser Gleichung ist (abweichend von Gl. 3) das Lösungsmittel verdünnter Lösungen nicht zu berücksichtigen, und zwar selbst dann nicht, wenn es an der Reaktion beteiligt ist. Denn

für das Lösungsmittel kann man schreiben

$$n_0 \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2} = n_0 \ln \frac{n_0 (\sum n + x \sum \nu)}{(n_0 + \nu_0 x) \sum n} \sim -\nu_0 x + n_0 \frac{x \sum \nu}{\sum n}.$$

Bei der Summierung über alle Molekelarten erhält man dann $x \sum \nu - \nu_0 x$.

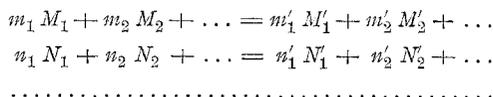
Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß alle erwähnten Gleichungen auf den Gesetzen der verdünnten Lösungen beruhen und daher z. B. für binäre Elektrolyte bei unvollständiger Dissoziation die Gültigkeit des Ostwald'schen Verdünnungsgesetzes voraussetzen.

2. Die Reaktionsgleichung.

Da die der Rechnung zugrunde zu legende Reaktionsgleichung alle tatsächlich auftretenden Vorgänge umfassen soll, können die Gesetze der elektrolytischen Dissoziation und die Überführungszahlen in die Rechnung eingehen. Es kann vorkommen, daß die Gesamtreaktionsgleichung Koeffizienten enthält, welche selbst von der Veränderlichen abhängen (z. B. bei Berücksichtigung der Veränderlichkeit des Dissoziationsgrades). Es sei darum hervorgehoben, daß Gl. 3 infolge ihrer Ableitung aus $A = F_1 - F_2$ auch in diesem Falle gültig bleibt. Als ν -Werte sind dann (auch in der Gleichgewichtskonstante) die einzusetzen, welche die Gleichung $n_2 = n_1 + \nu x$ für den Endzustand befriedigen.

Wenn die Gesamtreaktionsgleichung die Summe mehrerer Teilreaktionen ist, so ist der Logarithmus ihrer Gleichgewichtskonstante gleich der Summe der Logarithmen der Konstanten der Teilreaktionen. Die Teilreaktionen sind dabei mit jenen Koeffizienten einzusetzen, mit denen sie in die gesamte Reaktionsgleichung eingehen.

Man habe die Reaktionen



Die Einzelreaktionen geben $\ln K_M = \sum m \ln [M]$, $\ln K_N = \sum n \ln [N]$ usw. Die Gesamtreaktion gibt $\ln K = \sum m \ln [M] + \sum n \ln [N] + \dots = \ln K_M + \ln K_N + \dots$

Da Diffusionsvorgänge $\ln K = 0$ haben, beeinflussen sie die Gleichgewichtskonstante nicht.

Wenn am Schlusse bezüglich einer Teilreaktion Gleichgewicht herrscht, so hebt sich $\ln K$ der Teilreaktion mit den zugehörigen $\sum \nu \ln \kappa'_2$ heraus. Stammt das ν der Gesamtreaktion aus mehreren Teilreaktionen, so fällt nur jener Anteil von ν weg, welcher jener Reaktion zugehört, bezüglich deren Gleichgewicht herrscht.

2. *Beispiel:* Konzentrationselement $A|AC_{konz}|AC_{verd}|A$, wo A ein einwertiges Metall, C ein einwertiges Anion. Die Indizes a und b bezeichnen die verdünnte und die konzentrierte Lösung. Die Überführungszahl des Kations sei n , die Lösungen vollständig dissoziiert. Innerhalb einer Lösung sollen keine Konzentrationsunterschiede auftreten (Rührung!); die freie Diffusion soll verhindert sein (Diaphragma!). Bei Durchgang von F Coulomb treten folgende Vorgänge ein: $A'_b = A$, $A = A'_a$, $n A'_a = n A'_b$, $(1-n) C'_b = (1-n) C'_a$, zusammen $(1-n) \times (A'_b + C'_b = A'_a + C'_a)$. Alle Teilvorgänge bewegen Elektrizität über Potentialsprünge; daher ist die Gesamtarbeit mit Ausnahme von $p \Delta v$ als elektrische Arbeit gewinnbar.

Hier und in den folgenden Beispielen bedeutet M den Faktor, der mit $RT \nu F$ multipliziert die anfängliche EK und mit RT multipliziert die Arbeit gibt, welche bei Konstanz dieser EK durch den Umsatz eins geliefert würde. N ist der Faktor, der mit RT multipliziert die Arbeit (ohne $p \Delta v$) angibt, die bis zum angegebenen Endumsatz (in der Regel bis zum Gleichgewicht) tatsächlich geleistet werden kann, N' derselbe Faktor, jedoch auf die Einheit des Umsatzes umgerechnet. $\theta/0$ bedeutet $100 N'/M$, also die gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz in Prozenten derjenigen, welche erhalten würde, wenn die anfängliche EK während des ganzen Umsatzes bestehen bliebe. Die n (mit entsprechendem Index) sind wieder Molenzahlen einzelner Molekelarten, S die Summe der Molenzahlen einer Phase. L bedetet das Lösungsmittel.

Der Umsatz erfolge bis zum Gleichgewicht. Die Molenzahlen seien:

	Verdünnte Lösung:			Konzentrierte Lösung:				
	n_{La}	$n_{A \cdot a}$	$n_{C'a}$	S_a	n_{Lb}	$n_{A \cdot b}$	$n_{C'b}$	S_b
Anfangs	998	1	1000		98	1	100	
Gleichgewicht	998	499;274	1001	$\frac{176}{274}$	98	49;274	98	$\frac{98}{274}$

Am Schlusse ist jeder Ionenmolenbruch $1/550$. Man erhält $M = 4 \cdot 642 (1-n)$, ferner nach Gl. 3 $N = 2 \cdot 229$.¹ Betrachtet man als Einheit des Umsatzes den beim Transport von F , also beim Übertritt von $1-n$ Molen AC eintretenden, so ist $N' = \frac{274}{225} N (1-n) = 2 \cdot 714 (1-n)$ oder $58 \cdot 5 \theta/0$.

Die Überführungszahl hat bei einem bestimmten Salzübertritt auf die gewinnbare Arbeit keinen Einfluß. Denn die x haben dann ganz bestimmte Werte. Was aber das mit x multiplizierte Glied der Gl. 3 betrifft, so ist es gleichgültig, ob man die Reaktionsgleichung mit oder ohne den Faktor $1-n$ einführt. Die ν hängen zwar von diesem Faktor ab; aber x ist in Bruchteilen der in der Reaktionsgleichung stehenden Mengen auszudrücken, wodurch der Faktor wieder herausfällt.

Das Zahlenbeispiel ist so gewählt, daß es auch nach Gl. 2 berechnet werden kann. Hierzu ist erforderlich, daß beide Lösungen anfangs gleiche Mengen AC enthalten. Sie müssen daher verschiedene Volume V_a und V_b haben. Beim Gleichgewicht ist $(1-x_\infty)/V_b = (1+x_\infty)/V_a$ oder $x_\infty = (V_a - V_b)/(V_a + V_b)$. Damit wird $A = -2 RT \ln (1-x_\infty^2)$. Ist $V_a = 10 V_b$, so ist $A = 2 \cdot 214 RT$.

3. Rolle der Diffusion.

Diffusion tritt an der Berührungsstelle zweier Lösungen auf. Die Diffusion kann durch Diaphragmen nahezu gehemmt werden.

¹ Würde die verdünnte Lösung anfangs gar kein Salz enthalten, also bloß aus 998 Molen Lösungsmittel bestehen, so wäre $N = 4 \cdot 834$.

Von ihr wird in den hier gegebenen Beispielen abgesehen. Ferner bewirken die Überführungerscheinungen das Auftreten von Konzentrationsunterschieden und damit auch Diffusionsvorgänge. In einem wirklichen galvanischen Element verlaufen sie nicht umkehrbar und leisten keine Arbeit. Tritt ein endliches Konzentrationsgefälle auf, so müssen streng genommen die Stellen des Konzentrationsgefälles in unendlich viele, unendlich dünne Schichten gleichförmiger Konzentration zerlegt und jede Schicht als besondere Phase behandelt werden. Dann gehen die Summierungen über die Phasen in Integrationen über. Das Konzentrationsgefälle kann (aber muß nicht¹) mit einem Potentialgefälle verbunden sein; dann würde zu untersuchen sein, welcher Anteil der an diesen Stellen gewinnbaren Arbeit in elektrischer Form auftritt (vgl. Abschnitt III, 6). Ich habe nicht untersucht, ob solche Rechnungen praktisch ausführbar sind. Mit der Thiel'schen Formel oder mit Gl. 2 können diese Verhältnisse jedenfalls nicht behandelt werden, da sie den Voraussetzungen dieser Gleichungen nicht entsprechen.

Den letzterwähnten Schwierigkeiten entgeht man, wenn man die idealisierende Annahme macht, daß jede Lösung an allen Stellen dieselbe Konzentration hat; diese Annahme wird in den folgenden Beispielen stets gemacht. Das ist identisch mit der Annahme, daß die Diffusion innerhalb einer Lösung unendlich rasch gegenüber der Elektrizitätsbewegung erfolgt. Diese Annahme ist darum unbedenklich, weil die Stromstärke bei umkehrbarer Ausführung unendlich klein sein muß. Da unter diesen Umständen kein Konzentrationsgefälle auftritt, wird innerhalb einer Lösung überhaupt keine Diffusionsarbeit geleistet. Ein wirkliches Element, in dem Konzentrationsgefälle auftreten, wird dann eine kleinere Arbeit geben müssen. Denn man muß dieselbe Arbeit gewinnen, gleichgültig, ob man das Element ohne Auftreten eines Konzentrationsgefälles innerhalb einer Phase wirken läßt oder ob das Element zuerst unter Ausbildung eines Konzentrationsgefälles arbeitet und dann im offenen Element das Konzentrationsgefälle unter Leistung mechanischer Arbeit ausgeglichen wird.

4. Einfluß der Potentialdifferenz zwischen zwei Flüssigkeiten.

Bei Elementen vom Danielltypus wird die bei endlichem Umsatz gewinnbare Arbeit durch die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten stärker beeinflußt als die anfängliche *EK*. Denn die Flüssigkeitspotentialdifferenz kann während der Reaktion zunehmen, während die *EK* an den Elektroden mit der Annäherung an den Gleichgewichtszustand abnimmt.

3. *Beispiel.* Es soll ein Daniellelement betrachtet werden, in dem der Vorgang $2A + B \rightleftharpoons 2A' + B$ verläuft. Die Kationen sind mit verschiedener Wertigkeit angenommen, damit das Glied $(m-n)x$ der Gl. 2 nicht herausfalle. Damit diese

¹ z. B. bei binären Elektrolyten mit der Überführungszahl 0.5.

Gleichung anwendbar sei, muß angenommen werden, daß zwei Mole AC und ein Mol BC_2 vorhanden sind, wo C ein einwertiges Anion. Die Elektrolyte seien vollständig dissoziiert

Das Gleichgewicht der elektrochemischen Reaktion soll erreicht sein, wenn 1·8 Mole A in Lösung gegangen sind ($x=0·9$). Dann hat man 3·8 Mole A' , 0·1 Mole B'' . Nimmt man an, daß AC und BC_2 im selben Volum gelöst sind, und setzt dieses Volum gleich eins, so ist $K_c = 144·4$, $M = 3·586$. In Gl. 2 ist $x = 0·9$, $m-n = -1$ (da die Stoffe von konstanter Konzentration nicht zu berücksichtigen sind). So erhält man $N = 1·919$, $N' = 2·132$ oder 59·5%, In N spielt das Glied $-(m-n)x = 0·9$ eine sehr ausschlaggebende Rolle. Das gleiche gilt bei Anwendung der Gl. 3 von dem auf das Lösungsmittel bezüglichen Glied, da aus ihm gemäß Abschnitt II der größte Teil von $(m-n)x$ stammt.

Die hier errechneten Zahlen haben aber für Daniell'sche Elemente gar keine Bedeutung, wie die folgenden Beispiele zeigen werden. Sie würden einem Element $A|2AC, BC_2, nL|B$ zugehören. Diese Kombination ist aber gar kein galvanisches Element; vielmehr würde B an der Elektrode A ohne Stromlieferung ausgefällt werden.

Am meisten scheint sich diesem als galvanisches Element nicht realisierbaren Fall ein Element anzunähern, bei dem sich die beiden Salze in getrennten Lösungen befinden, aber dieselben Konzentrationsänderungen erleiden wie früher. Zu diesem Zweck muß jedes der beiden Salze in ebensoviel Lösungsmittel gelöst sein wie früher beide Salze zusammen. Das wäre also ein Element $A|2AC, nL|BC_2, nL|B$. Die beiden Lösungen müssen durch ein Diaphragma getrennt sein, welches nur C' -Ionen, aber weder Kationen noch das Lösungsmittel durchläßt. Diese Annahme läßt sich zwar nicht in Wirklichkeit, wohl aber in Gedanken durchführen. Es wird angenommen, daß die Molenzahl des Lösungsmittels konstant sei, also seine Assoziation durch Änderung der Salzkonzentration nicht geändert werde.

Rechnet man nach Gl. 2 wie im vorigen Fall, so bekommt man dieselben Zahlen wie früher; aber dieses Ergebnis ist falsch. Für die Rechnung nach Gl. 3 sollen folgende Molenzahlen gewählt werden, welche ungefähr der früheren Annahme entsprechen, daß die beiden Lösungen anfangs gleiche Äquivalentkonzentration haben:

x	Lösung AC			Lösung BC_2			
	n_{La}	$n_{A'} = n_{C'a}$	S_a	n_{Lb}	$n_{B''}$	$n_{C'b}$	S_b
0	96	2	100	97	1	2	100
0·4894	96	2·9788	101·9576	97	0·5106	1·0212	98·5318
0·9	96	3·8	103·6	97	0·1	0·2	97·3

Die Indices a und b geben an, daß die betreffenden Angaben sich auf die Lösungen von AC und BC_2 beziehen. Mit diesen Zahlen liefert Gl. 3 $N = -0·048$, also ein ganz anderes Ergebnis als die frühere Rechnung. Der Grund für diese Abweichung liegt auf der Hand. Bei der jetzt besprochenen Anordnung tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten eine der ursprünglichen EK entgegengesetzte Potentialdifferenz auf.

Die richtige Behandlung dieses Falles ergibt sich aus folgenden Erwägungen. Der Gesamtvorgang wird wiedergegeben durch die Reaktionsgleichung I. $2A + B'' + 2C'_b = 2A' + B + 2C'_a$

Dieser Vorgang ist die Summe von zwei Teilvorgängen: II. $2A + B'' = 2A' + B$ und III. $2C'_b = 2C'_a$. Der Zahlenwert der Gleichgewichtskonstante der Reaktion I ist derselbe wie der der Reaktion II (vgl. Abschnitt III, 2). Nimmt man wieder an, daß das Gleichgewicht der Reaktion II beim Umsatz 0·9 erreicht ist, so ist $K_x = 1·309$, während K_c den Wert 144·4 behält. Die Reaktion II gibt eine EK , die durch $M = \ln K_x + \ln n_{B''} - 2 \ln n_{A'}$ bestimmt ist; dazu kommt

wegen Reaktion III $M = 2 l n \kappa_c' b - 2 l n \kappa_c' a$. Da beide Vorgänge elektromotorisch wirksam sind, gibt Gl. 3 unter Zugrundelegung der Reaktion I die elektrisch gewinnbare Arbeit. Gleichgewicht herrscht, wenn die gesammte EK Null geworden ist. Das ist bei der Rechnung mit Molenbrüchen schon bei dem in die Tabelle aufgenommenen Umsatz 0.4894 der Fall, bei der Rechnung mit Konzentrationen bei $x = 0.4866$. Auf diesen x -Wert darf man auch Gl. 2 anwenden; die Koeffizienten sind der Reaktionsgleichung I zu entnehmen. Man erhält für den Umsatz bis zum Gleichgewicht

Formel	x	M	N	N'	%
(2)	0.4866	3.586	0.901	1.847	51.5
(3)	0.4894	3.488	0.882	1.803	50.4

Die Ausrechnung nach Gl. 3 für $x = 0.9$, die $N = -0.048$ ergibt, ist richtig und hat folgende Bedeutung. Das Element liefert Strom, bis der Umsatz 0.489 und die Arbeitsleistung 0.882 RT erreicht sind. Dann ist die EK Null; die Reaktion hört auf. Um den Umsatz 0.9 zu erreichen, muß man hierauf eine andere Stromquelle entgegenschalten. Die hierbei aufzuwendende Arbeit ist um 0.048 RT größer als die früher gewonnene.

Daß der Einfluß der Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten hier und auch in einem Teil der folgenden Zahlenbeispiele so stark hervortritt, liegt (vgl. Abschnitt III, 7) hauptsächlich daran, daß die EK der Reaktion II klein angenommen wurde (ungefähr 0.04 Volt bei Zimmertemperatur). Im vorliegenden Fall kommt noch hinzu, daß die Flüssigkeitspotentialdifferenz bei den gemachten Annahmen besonders groß ist.

5. Rolle der elektrolytischen Dissoziation.

Wenn die elektrolytische Dissoziation von der Konzentration abhängt, tritt zu der elektrochemischen Reaktion noch die Verschiebung der Dissoziationsgrade. Man erhält dann eine Gleichung der Gesamtreaktion, in der die Koeffizienten die Dissoziationsgrade enthalten, also von x abhängen. Es könnte scheinen, daß dieses Problem besonders verwickelt ist. Das ist aber wenigstens dann nicht der Fall, wenn nur elektrische Arbeit geleistet wird. Da die elektrolytische Dissoziation fast unendlich rasch erfolgt, bewirkt jeder unendlich kleine Umsatz sofort die entsprechende Verschiebung des Dissoziationsgrades. Diese tritt also immer bei Gleichgewichtskonzentrationen ein und leistet daher keine Arbeit. Man hat die Änderungen des Dissoziationsgrades bei Aufstellung der Gleichung der Gesamtreaktion, welche die v bestimmt, zu berücksichtigen und erhält so nach Gl. 3 die richtige Gesamtarbeit, welche mit der elektrischen identisch ist, falls keine Arbeit anderer Art auftritt.

Die Thiel'sche Gleichung sowie Gl. 2 dieser Abhandlung sind bei veränderlichen Dissoziationsgraden nicht anwendbar, da die Bedingungen $c_2 = c_1 (1 \pm x\infty)$ nicht erfüllt sind.

4. Beispiel: Konzentrationskette $A | AC_{\text{konz}} | AC_{\text{verd}} | A$, Überföhrungszahl des Kations u . Jede der beiden Flüssigkeiten soll das Volum eins haben. Die eine enthalte anfangs ein Mol des Salzes AC , die andere sei frei davon. Die Dissoziationskonstante sei K . Die aus einer Lösung in die andere übergegangene Salzmenge sei x . Der Übertritt erfolge nur in Form der Ionen; dann ist die ganze

gewinnbare Arbeit (mit Ausnahme von $p \Delta v$) elektrische Arbeit. Die Molenzahlen (zugleich Konzentrationen) sind:

Molekelart:	Molenzahl zu Beginn:
A'_a und C'_a	$[A_{ao}] = 0$
AC_a	$[AC_{ao}] = 0$
A'_b und C'_b	$[A_{bo}] = \frac{K}{2} (-1 + \sqrt{1+4K})$
AC_b	$[AC_{bo}] = 1 + \frac{K}{2} (1 - \sqrt{1+4K})$

Molekelart:	Molenzahl beim Umsatz x :
A'_a und C'_a	$[A_a] = \frac{K}{2} (-1 + \sqrt{1+4x/K})$
AC_a	$[AC_a] = x + \frac{K}{2} (1 - \sqrt{1+4x/K})$
A'_b und C'_b	$[A_b] = \frac{K}{2} (-1 + \sqrt{1+4(1-x)/K})$
AC_b	$[AC_b] = 1 - x + \frac{K}{2} (1 - \sqrt{1+4(1-x)/K})$

Die Gleichung der Gesamtreaktion ist dann

$$([A_{bo}] - [A_b]) (A'_b + C'_b) + (x - [A_{bo}] + [A_b]) AC_b = [A_a] (A'_a + C'_a) + (x - [A_a]) AC_a.$$

Sie zerfällt in die Teilreaktionen $x \times (A'_b + C'_b = A'_a + C'_a)$, $(x + [A_b] - [A_{bo}]) \times (AC_b = A'_b + C'_b)$ und $(x - [A_a]) \times (A'_a + C'_a = AC_a)$. Die erste hat die Gleichgewichtskonstante eins, die zweite K , die dritte $1/K$. Unter Berücksichtigung der Koeffizienten der Teilreaktionen ist die Gleichgewichtskonstante der Gesamtreaktion gegeben durch $\ln K_c = ([A_b] + [A_a] - [A_{bo}]) \ln K$. Ferner ist $\Sigma \nu = [A_b] + [A_a] - [A_{bo}]$. Das x der Gl. 3a ist nicht identisch mit dem x dieses Abschnittes. Vielmehr ist es hier eins, weil es den Umsatz in Bruchteilen des in der Reaktionsgleichung stehenden bedeutet und hier die Reaktionsgleichungen und daher auch die ν schon auf den Umsatz x bezogen sind. Diese Werte sind in Gl. 3a einzusetzen. Das Ergebnis kann umgeformt werden, indem man folgende Beziehungen einführt: $[A_b] + [AC_b] = 1 - x$, $[A_a] + [AC_a] = x$, $\ln [AC] = 2 \ln [A] - \ln K$. Letztere Beziehung stammt aus der Gleichung des Dissoziationsgleichgewichts und bringt die darauf bezüglichen Glieder zum Verschwinden. So erhält man

$$A' = RT \{ 2 \ln [A_{bo}] - 2(1-x) \ln [A_b] - 2x \ln [A_a] + [A_b] - [A_{bo}] + [A_a] \}$$

Den gleichen Ausdruck erhält man, wenn man die jeweilige EK

$$\frac{RT}{F} \times 2(1-n) \ln \frac{[A_b]}{[A_a]}$$

mit dem Stromdurchgang beim Übertritt von $dx F dx / (1-n)$ multipliziert und von 0 bis x integriert. Dagegen wäre es unrichtig, wenn man auf Grund des

Umstandes, daß die elektrolytische Dissoziation selbst keine Arbeit leistet, bloß die erste Teilreaktion in die Gl. 3a einführen würde. Denn auch die Arbeit einer Teilreaktion hängt von den Konstanten der Gesamtreaktion ab, wie dies für den Fall konstanter Koeffizienten im Abschnitt III 6 genauer durchgeführt wird.

6. Galvanische Elemente, welche außer $p\Delta v$ noch andere nichtelektrische Arbeit leisten.

Die Voraussetzung, daß A' (die Gesamtarbeit nach Abzug von $p\Delta v$) als elektrische Arbeit gewonnen werden könne, trifft an der Grenzfläche zweier Lösungen in vielen Fällen nicht zu. Dies ist ohne weiteres klar, wenn die beiden Lösungen außer den Elektrolyten auch Nichtelektrolyte in verschiedener Konzentration enthalten. Der Ausgleich dieses Konzentrationsunterschiedes kann zwar osmotische, aber nicht elektrische Arbeit leisten. Aber auch die Arbeit, welche infolge von Konzentrationsunterschieden der Elektrolyte gewonnen werden kann, kann nicht immer vollständig als elektrische Arbeit auftreten. Denn A' hängt nur von Gleichgewichtskonstanten und Konzentrationen ab, die gewinnbare elektrische Arbeit dagegen auch von den Ionenbeweglichkeiten, da diese die EK an der Berührungsstelle von Lösungen beeinflussen. Es kommt also ein nichtthermodynamischer (kinetischer) Gesichtspunkt in die Betrachtung hinein. Es dürfte aber keinem Bedenken unterliegen, die Folgen dieser kinetischen Verhältnisse bei der thermodynamischen Behandlung als Bedingungen zu betrachten, die dem System infolge der Eigenschaften der Grenzflächen auferlegt sind. Das ist im vorstehenden schon bei der Behandlung der Konzentrationsketten geschehen; seit langem wendet man übrigens thermodynamische Formeln auf die Erscheinungen an halbdurchlässigen Wänden an. Die Verhältnisse seien zunächst erläutert an dem schematischen

5. *Beispiel.* Es soll wieder ein Daniell'sches Element $A|2AC.nL|BC_2.nL|B$ betrachtet werden. Die beiden Lösungen seien übereinander geschichtet. Die Überföhrungszahl beider Kationen sei eins. Dann wird sich bei Stromdurchgang lediglich die Grenze der Lösungen von AC und BC_2 verschieben. Die EK an der Grenze der beiden Flüssigkeiten kann bei dieser Annahme vernachlässigt werden. Diffusionsvorgänge (insbesondere der Übertritt von Lösungsmittel aus der verdünnteren in die konzentriertere Lösung) sollen sich nicht bemerkbar machen; das kann annähernd durch ein gewöhnliches Diaphragma erreicht werden, welches entsprechend dem Vorrücken von AC verschoben wird. Folgendes Zahlenbeispiel stellt den Reaktionsablauf dar:

x	Lösung von AC :			Lösungen von BC_2 :			
	n_{La}	$n_A = n_{C'a}$	S_a	n_{Lb}	$n_{B..}$	$n_{C'b}$	S_b
0	96	2	100	96	1	2	99
0.5	144	3	150	48	0.5	1	49.5
0.9	182.4	3.8	190	9.6	0.1	0.2	9.9
1	192	4	200	0	0	0	0

Die Molenbrüche sind während der ganzen Reaktionsdauer $\alpha_{La} = 0.96$, $\alpha_A = \alpha_{Ca} = 0.02$, $\alpha_{Lb} = 96/99$, $\alpha_B = 1/99$, $\alpha_{Cb} = 2/99$. Die Reaktion verläuft daher mit konstanter EK bis zum völligen Aufbrauch von BC_3 . Ein Gleichgewicht kann überhaupt nicht auftreten. Nur in einer unendlich dünnen Schichte an B wird die Gleichgewichtskonzentration von B übrigbleiben. Die Gleichgewichtskonstante der Reaktion $2A + B = 2A' + B$ soll wieder so liegen, daß sie dem Umsatz 0.9 bei unveränderlicher Menge der Lösungsmittel in beiden Lösungen entspricht, also $K_x = 1.306$.

Die Gleichung 2 ist hier nicht anwendbar, weil die Reaktion überhaupt zu keinem Gleichgewicht führt. Bei Behandlung nach Gleichung 3 ist folgendes zu überlegen. Der Gesamtvorgang ist $2A + B + 2C_b + 96L_b = 2A' + B + 2C'_a + 96L_a$. Er zerfällt in die zwei Teilvorgänge $2A + B = 2A' + B$ und $2C_b + 96L_b = 2C'_a + 96L_a$. Die Gleichgewichtskonstante des ersten Teilvorganges ist zugleich die des Gesamtvorganges. Wendet man auf den Gesamtvorgang die Gl. 3 an, so erhält man für $x = 1A' = 4.481 RT$. Das ist zwar die gewinnbare Gesamtarbeit (abgesehen von $p\Delta v$), wenn der Vorgang umkehrbar ausgeführt wird, aber nicht die elektrisch gewinnbare Arbeit.

Für die konstante EK und die elektrisch gewinnbare Arbeit beim Umsatz eins findet man $M = 3.496 RT$. Es geht daher die Arbeit $0.985 RT$ wegen nicht umkehrbarer Ausführung verloren. Daß dies der Fall ist, erkennt man, wenn man sich zwischen die beiden Lösungen eine halbdurchlässige Wand eingeschaltet denkt, welche für das Lösungsmittel und C' durchlässig, für die Kationen undurchlässig ist. Diese Wand muß sich entsprechend der Volumänderung der beiden Lösungen bewegen und ihre Bewegung kann bei umkehrbarer Ausführung mechanische Arbeit leisten. Denn es tritt ein Lösungsmittel, bestehend aus 96 Molen des eigentlichen Lösungsmittels und 2 Molen C' , aus einer Lösung vom Molenbruch $1/99$ in eine Lösung vom Molenbruch 0.02 über. Somit kann an der halbdurchlässigen Wand die mechanische Arbeit $(P_a - P_b) \Delta v$ gewonnen werden, wo P osmotische Drucke bezeichnet. Man hat daher hier den Fall, daß nur eine Teilreaktion elektrische Arbeit liefert. Demgemäß muß man von der durch Gl. 3 gegebenen Gesamtarbeit die gewinnbare osmotische Arbeit abziehen, welche bei Zugrundelegung der Planck'schen Thermodynamik¹ $RT(2 \ln \alpha_{Cb} + 96 \ln \alpha_{Lb} - 2 \ln \alpha_{Ca} - 96 \ln \alpha_{La})$ beträgt.

Ebenso wie in diesem Beispiele muß man auch bei vielen anderen galvanischen Elementen behufs Berechnung der gewinnbaren elektrischen Arbeit von der Gesamtarbeit nicht nur $p\Delta v$, sondern auch die übrige nur in Form von mechanischer (osmotischer) Arbeit gewinnbare abziehen. Statt dessen kann man die Arbeit direkt berechnen, welche dem elektrisch wirksamen Teilvorgang entspricht. Hierzu kann nicht Gl. 3 dienen: denn sie setzt voraus, daß die Konzentrationsänderungen nur von dem in die Rechnung eingeführten Vorgang bestimmt werden². Falls die Koeffizienten der Reaktionsgleichungen von x unabhängig sind, kann die Arbeit eines Teilvorganges allgemein (auch wenn es sich nicht um ein galvanisches Element handelt) in folgender Weise berechnet werden.

¹ Diese gibt etwas andere Werte als die van't Hoff'sche Formel (vgl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chem., 94, 743 [1920]). Nach letzterer ist, wenn man die Anfangsvolumen jeder der beiden Lösungen mit V bezeichnet (wobei ein etwaiger kleiner Volumunterschied vernachlässigt wird), $P_a = 2RT/V$, $P_b = RT/V$ und die gewinnbare osmotische Arbeit RT , was sich von $0.985 RT$ nicht mehr unterscheidet, als nach der Verschiedenheit der Rechnungsgrundlagen zulässig ist.

² Ebenso wenig könnte die Thiel'sche Gleichung oder Gleichung 1 dieser Abhandlung verwendet werden.

Der Gesamtvorgang sei

$$v_a M'_a + v_b M'_b + \dots = v''_a M''_a + v''_b M''_b + \dots$$

Die Arbeit soll berechnet werden für den Teilvorgang

$$e'_a M'_a + e'_b M'_b + \dots = e''_a M''_a + e''_b M''_b + \dots$$

Man kann von der Gleichung ausgehen $dA' = RT(\ln K_x - \Sigma e \ln x) dx$. K_x ist die Gleichgewichtskonstante der Teilreaktion bei gleichförmigem Druck. Es seien n' und n'' die Molenzahlen der durch die Gesamtreaktion verschwindenden und entstehenden Stoffe, n die Summe der Molenzahlen der an der Gesamtreaktion nicht beteiligten Stoffe in einer Phase. Die Indices 1 und 2 bezeichnen wieder den Anfangs- und Endzustand. Wenn der Bruchteil x der in der Gesamtreaktionsgleichung stehenden Menge umgesetzt ist, gilt für jeden verschwindenden Stoff $n' = n'_1 - v' x$, für jeden entstehenden $n'' = n''_1 + v'' x$. Die gesamte Molenzahl einer Phase ist $N = n + \Sigma (n'_1 - v' x) + \Sigma (n''_1 + v'' x)$. Dann ist für die verschwindenden Stoffe $x' = (n'_1 - v' x)/N$, für die entstehenden $x'' = (n''_1 + v'' x)/N$. Die Summierungen sind über die Molekelarten einer Phase zu erstrecken. Jedes Glied der verschwindenden Stoffe gibt bei der Integration

$$\begin{aligned} e' \int_0^x \ln x' dx &= e' \left[-\frac{n'_1}{v'} \ln n'_2 + x \ln n'_2 + \frac{n'_1}{v'} \ln n'_1 - \right. \\ &\quad \left. - \frac{N_1}{\Sigma v'' - \Sigma v'} \ln \frac{N_2}{N_1} - x \ln N_2 \right] = e' \left[+ \frac{n'_1}{v'} \ln \frac{x'_1}{x'_2} + x \ln x'_2 - \right. \\ &\quad \left. - \left(\frac{N_1}{\Sigma v'' - \Sigma v'} + \frac{n'_1}{v'} \right) \ln \frac{N_2}{N_1} \right]. \end{aligned}$$

Ebenso gibt jedes Glied der entstehenden Stoffe

$$\begin{aligned} -e'' \int_0^x \ln x'' dx &= e'' \left[+ \frac{n''_1}{v''} \ln \frac{x''_1}{x''_2} - x \ln x''_2 + \right. \\ &\quad \left. + \left(\frac{N_1}{\Sigma v'' - \Sigma v'} - \frac{n''_1}{v''} \right) \ln \frac{N_2}{N_1} \right]. \end{aligned}$$

Die Summierung über alle Molekelarten einer Phase gibt

$$\begin{aligned} \sum \frac{e n_1}{v} \ln \frac{x_1}{x_2} + x (\Sigma e' \ln x'_2 - \Sigma e'' \ln x''_2) + \\ + \left[\frac{N_1}{\Sigma v'' - \Sigma v'} (-\Sigma e' + \Sigma e'') - \frac{\Sigma e n_1}{v} \right] \ln \frac{N_2}{N_1}. \end{aligned}$$

Summiert man endlich über alle Phasen und fügt das Glied $x \ln K_x$ hinzu, so erhält man

$$\frac{A'}{RT} = \sum_p \sum \frac{e n_1}{\nu} \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2} + \sum_p \left[\frac{N_1}{\sum \nu'' - \sum \nu'} (\sum e'' - \sum e') - \right. \\ \left. - \sum \frac{e n_1}{\nu} \right] \ln \frac{N_2}{N_1} + x (\ln K_x + \sum_p \sum e' \ln \kappa_2' - \sum_p \sum e'' \ln \kappa_2''). \quad (4)$$

Hier bedeutet \sum_p Summierung über alle Phasen, \sum Summierung über alle Molekelarten einer Phase.

Einige Sonderfälle müssen besonders erwähnt werden. Glieder mit dem Faktor e/ν , deren $e=0$ ist, fallen weg, auch wenn das zugehörige ν ebenfalls Null ist, da das zugehörige Glied $e \ln \kappa$ in der Differentialgleichung überhaupt nicht vorkommt. Ist für eine Molekelart e endlich, $\nu=0$, so tritt statt der Glieder $\frac{e n_1}{\nu} \ln \frac{\kappa_1}{\kappa_2} - \frac{e n_1}{\nu} \ln \frac{N_2}{N_1}$ das Glied $+ e' x$, beziehungsweise $- e'' x$ auf. Ist in einer Phase $\sum \nu'' - \sum \nu' = 0$, so tritt statt des Gliedes mit $\ln N_2/N_1 + x (\sum e'' - \sum e')$ auf.

Die Arbeit des Gesamtvorganges muß die Summe der Arbeiten aller Teilvorgänge sein. Man überzeugt sich leicht, daß dies der Fall ist. Dabei ist $\sum e$ jeder Molekelart gleich dem zugehörigen ν . Die Klammer des zweiten Gliedes geht in $N_1 - \sum n_1 = N_i$, also in die Molenzahl der an der Gesamtreaktion nicht beteiligten Stoffe über; ferner ist $N_2/N_1 = \frac{N_i}{N_1} \cdot \frac{N_2}{N_i}$ das Verhältnis der Molbrüche dieser Stoffe beim Anfangs- und Endzustand.

Die näherungsweise Umformung in die Rechnung mit räumlichen Konzentrationen oder die Integration der Gleichung $dA = RT [\ln K_c \pm \sum e \ln (n_1 \mp \nu x)/V] dx$ bei konstantem Volum gibt

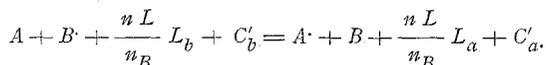
$$A/RT = \sum \frac{e n_1}{\nu} \ln \frac{c_1}{c_2} + x (\ln K_c + \sum e' \ln c_2' - \sum e'' \ln c_2'' + \\ + \sum e'' - \sum e') \quad (4a)$$

Ebenso wie in Gl. 3a ist in 4a das Lösungsmittel nicht zu berücksichtigen, auch wenn es an der Reaktion teilnimmt. Bei $\nu=0$ und endlichem e entfällt das Glied mit dem Faktor e/ν und ebenso das zugehörige in $x \sum e$.

Geht ein Vorgang ohne Konzentrationsänderung vor sich (vgl. 5. Beispiel), so bleiben in Gl. 4 nur die mit x multiplizierten Glieder stehen; die Gleichung wird dann identisch mit der bloß auf eine Teilreaktion angewendeten Gl. 3.

Die Berechnung der Arbeit einer Teilreaktion für den Fall, daß von x abhängige Koeffizienten der Reaktionsgleichungen vorkommen, habe ich nicht allgemein untersucht. Jedenfalls ist folgendes zu berücksichtigen. In die Differentialgleichung der Arbeit gehen die dn/dx ein.¹ Wenn man die v (oder e) durch $n_2 = n_1 + vx$ definiert, wie dies für die Benutzung der Gl. 3 erforderlich ist, so ist dn/dx nicht gleich v , sondern $v + x dv/dx$.

6. *Beispiel.* Es soll jetzt das Element $A|AC|BC|B$ betrachtet werden, wo B wie früher edler als A , aber jetzt einwertig sein soll. Die Überführungszahl der Kationen sei n ; im übrigen werden die gleichen Voraussetzungen gemacht wie beim vorigen Beispiel. Die Molenzahl des Lösungsmittels sei in beiden Lösungen anfangs gleich (L), die von AC n_A , die von BC n_B . Beim Durchgang von xF werden nx B durch nx A in einen Raum verdrängt, welcher nxL/n_B Mole Lösungsmittel enthält. Die Molenzahlen nach Durchgang von xF Coulomb sind dann in der ersten Lösung für das Lösungsmittel $L(1 + nx/n_B)$, für A und C je $n_A + x$, die Summe der Molenzahlen $S_a = L(1 + nx/n_B) + 2(n_A + x)$, in der zweiten Lösung für das Lösungsmittel $L(1 - nx/n_B)$, für B und C $n_B - x$, die Summe der Molenzahlen $S_b = L(1 - nx/n_B) + 2(n_B - x)$. Die jeweilige EK kann angegeben werden. Die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten ist nach der Formel von Planck² dieselbe wie zwischen verschiedenen konzentrierten Lösungen desselben Elektrolyten, also $\frac{RT}{F}(2n - 1) \ln \kappa_A/\kappa_B$, die gesamte EK $\frac{RT}{F} [\ln K_x + 2(1 - n) \ln \kappa_B/\kappa_A]$. Der Gesamtvorgang beim Stromdurchgang F ist



Er gibt bei Einsetzung in Gl. 3 die Gesamtarbeit bei unkehrrbarer Ausführung. Elektrische Arbeit wird nur beim Durchgang von Ionen über Potential-sprünge geleistet, also bei den Vorgängen $A + B'_b = A'_a + B$, $nA'_a = nA'_b$ und $(1 - n)C'_b = (1 - n)C'_a$. Die Summe dieser Gleichungen kann aber nicht ohne weiteres der Berechnung der elektrischen Arbeit nach Gl. 4 zugrunde gelegt werden. Zwar stört es nicht, daß A tatsächlich nicht aus der Phase a in die Phase b übertritt. Dies muß in der Weise dargestellt werden, daß zwar A gemäß den Gesetzen der Ionenwanderung in die Phase b übertritt, aber dann durch Verschiebung der Grenzfläche wieder nach a zurückkommt. Diese Verschiebung erfolgt ohne Arbeitsleistung, könnte aber bei Anbringung einer passenden halbdurchlässigen Wand mechanische Arbeit leisten. Dazu kommt aber ein zweites. Der Übertritt von A aus a nach b wird nicht einfach dadurch bestimmt, daß die Phase b kein A enthält; vielmehr hemmen auch die vorhandenen B -Ionen den Übertritt des A und sind bei den gemachten Voraussetzungen sogar den A -Ionen völlig gleichwertig. Man muß daher die A - und B -Ionen in einer Phase als eine Molekelart betrachten und die elektrochemische Gleichung unter Kürzung der gleichen Glieder auf beiden Seiten schreiben $A + (1 - n)(A'_b + B'_b) + (1 - n)C'_b = (1 - n)(A'_a + B'_a) + B + (1 - n)C'_a$. Mit dieser Reaktionsgleichung erhält man durch Formel 4 die richtige elektrische Arbeit, übereinstimmend mit der aus der elektromotorischen Kraft berechneten, während man ohne Berücksichtigung der Gleichwertigkeit von A und B wegen $\kappa_{A \cdot b} = 0$ eine unendliche Arbeit bekäme. Demgemäß sind die Koeffizienten beim Rechnen nach Gleichung 4 in folgender Weise anzusetzen:

¹ Vgl. Wegscheider, Zeitschr. f. physik. Chem., 79, 226 (1912).

² Wiedemann's Ann. Phys., 40, 561 [1890].

	Phase a:			Phase b:		
	L_a	$A'_a + B'_a$	C'_a	L_b	$A'_b + B'_b$	C'_b
v'	—	—	—	$n L/n_B$	1	1
v''	$n L/n_B$	1	1	—	—	—
e'	—	—	—	—	$1-n$	$1-n$
e''	—	$1-n$	$1-n$	—	—	—

Der osmotische Vorgang ist dann anzusetzen $n(A'_b + B'_b) + n C'_b +$
 $+ \frac{n L}{n_B} L_b = n(A'_a + B'_a) + n C'_a + \frac{n L}{n_B} L_a$.

Setzt man $S = 100$, $n_A = 2$, $n_B = 1$, $n = \frac{1}{3}$, so erhält man beim Durchgang von $0.5 F$ als Gesamtarbeit $RT(0.5 \ln K_x - 0.515)$, als elektrische Arbeit $RT(0.5 \ln K_x - 0.616)$, als osmotische Arbeit $+0.101$, für die anfängliche EK $M = \ln K_x - 0.898$. Ist $\ln K_x = 2$, so ist bei $x = 0.5$ die elektrische Arbeit bei konstant bleibender EK $0.551 RT$, die wirkliche 0.384 oder 69.8% . Bei größerem K bessert sich das Verhältnis (bei $\ln K_x = 50$ auf über 99%).

Schon in diesem Beispiele ist die vorgenommene Sonderung der osmotischen und elektrischen Arbeit eigentlich dadurch geleitet worden, daß die EK bekannt war. Noch schwieriger wird diese Sonderung, wenn die Kationen verschiedene Wertigkeit oder Beweglichkeit haben. Insbesondere hängen die Vorgänge an der Grenzfläche von den Konzentrationen und daher von dem Umsatz x ab. Es kommen daher Reaktionsgleichungen heraus, auf die Gl. 4 nicht anwendbar ist. Man wird daher besser tun, die elektrisch gewinnbare Arbeit nach $\int \pi v F dx$ auszurechnen, und zwar in den Fällen, wo die EK nicht in geschlossener Form darstellbar ist,¹ durch näherungsweise numerische Integration.

7. Daniell'sche Elemente mit hoher EK .

Die im vorstehenden dargelegten Verhältnisse spielen (ähnlich wie in Beispiel 1) nur bei Elementen mit kleiner EK eine wichtige Rolle. Wenn dagegen die Elektrodenmetalle in der Spannungsreihe genügend weit von einander entfernt sind und die Konzentration der Lösung des im Element ausfallenden Metalles keinen abnorm kleinen Wert hat,² werden die Erscheinungen ganz überwiegend durch $\ln K$

¹ Vgl. Pleijel, Zeitschr. f. physik. Chem., 72, 1 (1910).

² Die Konzentration des Elektrolyten an der Lösungselektrode kann überhaupt nicht so gesteigert werden, daß dies im Falle hoher EK von großem Einfluß wäre.

bestimmt. Dann rechtfertigen die Elemente auch bei starker Stromentnahme einigermaßen die Bezeichnung als konstante Elemente. Die Potentialdifferenz zwischen den Flüssigkeiten ist von der Gleichgewichtskonstante unabhängig und tritt um so mehr zurück, je höher letztere ist. Ebenso tritt bekanntlich der Einfluß der Konzentrationsänderungen an den Elektroden zurück.

Ist der Elektrodevorgang $A + B = A' + B'$ und enthalten die Lösungen anfangs je ein Mol im Volum eins, so ist seine anfängliche $EK = \frac{RT}{F} \ln K_c$. Der Faktor von $\frac{RT}{F}$ zeigt bei fortschreitendem Umsatz unter den Bedingungen des Beispiels 3 folgende Abnahmen:

x	0·3	0·6	0·9
Abnahme	0·62	1·39	2·94

Ist z. B. $\ln K_c = 50$, so findet der größte Teil des Umsatzes bei nur wenig veränderlicher EK statt. Dazu kommt aber noch, daß x_∞ um so größer wird, je größer K_c ist, und sich bei großem K von eins wenig unterscheidet.

Die durch den Elektrodevorgang bis zum Gleichgewicht geleistete Arbeit läßt sich an der Hand der Gl. 3a in folgender Weise darstellen. Die Anfangsmengen der Salze und die Volume der Lösungen seien eins. Dann fallen die mit x und mit $\ln c_1$ multiplizierten Glieder weg. Indem man $n_2 = n_1 + \nu x_\infty$ einführt (wo die ν der linken Seite wieder negativ zu nehmen sind), erhält man

$$A = RT (-\sum n_2 \ln c_2 + x_\infty \sum \nu \ln c_2) = RT (x_\infty \ln K_c - \sum n_2 \ln c_2).$$

Wenn nun $x_\infty \sim 1$ ist, so kann auch das Glied $n_{B_2} \ln c_{B_2}$ vernachlässigt werden, da $\lim (n \ln n)_{n=0} = 0$ ist. Von A' sind am Schlusse nahezu 2 Mole vorhanden. Daher wird

$$A = RT (\ln K_c - 2 \ln 2) = RT (\ln K_c - 1·39).$$

Ist $\ln K_c = 50$, so ist die gewinnbare Arbeit 97% derjenigen, welche bei Konstanz der anfänglichen EK durch den Umsatz eins geleistet würde, und diese Zahl wird durch das Flüssigkeitspotential nur wenig beeinflusst.

Auch wenn man an der Lösungsselektrode anfangs die Ionenkonzentration Null, also den Potentialsprung unendlich hat (z. B. bei den mit Zink und Schwefelsäure beschickten Elementen), wird dadurch die gewinnbare Arbeit nur wenig geändert. Für diese Ionenart entfällt in Gl. 3a das $n_1 \ln c_1 c_2$. Wäre dagegen ihr $n_1 = 1$, so hätte das Glied beim Umsatz eins annähernd den Wert $\ln 0·5 = -0·69$. $0·69 RT$ ist also der Arbeitszuwachs, der bei Ersatz einer Lösung von der Konzentration und Anfangsmenge eins durch eine Lösung von der Konzentration Null erzielt wird.

Zusammenfassung.

1. Es wird gezeigt, daß eine von Thiel gegebene Formel für die größte gewinnbare Arbeit bei endlichem Umsatz ein Sonderfall einer früher vom Verfasser gegebenen allgemeineren Formel ist. Für den Fall, daß der Endzustand ein Gleichgewicht ist, wird sie auf eine sehr einfache Form gebracht.

2. Es wird gezeigt, wie die Berechnung der größten durch einen endlichen Umsatz gewinnbaren elektrischen Arbeit bei galvanischen Elementen durchzuführen ist. Insbesondere wird der Einfluß der Diffusion, der Potentialdifferenz zwischen Lösungen und der elektrolytischen Dissoziation besprochen.

3. Die freie Energie galvanischer Elemente mit zwei Flüssigkeiten läßt sich (auch abgesehen von dem zur Überwindung des äußeren Druckes erforderlichen Anteil) nicht in allen Fällen vollständig in elektrische Energie verwandeln. Der nicht in elektrische Energie verwandelbare Anteil könnte mit Hilfe des osmotischen Druckes in mechanische Arbeit verwandelt werden.

4. Bei Elementen mit großer EK haben alle diese Umstände nur geringen Einfluß.
