

A. DENIZOT.

Przyczynek do teorii elementów galwanicznych odwracalnych.

Wiadomo, że w elementach galwanicznych odwracalnych energia chemiczna przemienia się na elektryczną podług wzoru, podanego (1882, przez H e l m h o l t z a ¹⁾.

$$(1) \quad E - q = T \frac{dE}{dT};$$

gdzie E oznacza energię elektryczną w elemencie, q ciepło powstające przy reakcyi chemicznej, T temperaturę bezwzględną. Jeśli q odniesiemy do 1-go gramu—równoważnika chemicznej wymiany, wtenczas praca, wykonana przez element, równa się jego sile elektromotorycznej, przyczem 1 gr.—równoważnik metalu dodatniego osadza się przy biegunie dodatnim, a 1 gr.—równoważnik metalu ujemnego bieguną przechodzi w roztwór.

Wzór powyższy, jako oparty na drugiej zasadzie Termodynamiki, może nam służyć do wyznaczenia bezwzględnej temperatury elementu; nie wchodzimy w to, czy myśl ta istotnie może być zastosowana praktycznie. Badanie niniejsze ma raczej wykazać pewien dotychczas niezany związek pomiędzy współczynnikiem temperatury ciepła, powstającego przy chemicznej reakcyi w elemencie, a innemi wielkościami, zachodzącymi we wzorze (1).

¹⁾ H. v. H e l m h o l t z. . Wissenschaftl. Abhandl. 2, p. 958; 1883.

§ 1. Wyobrażamy sobie temperaturę bezwzględną T , daną w postaci funkcji jakiejkolwiek dowolnie przyjętej skali t , i uważamy E i q jako funkcje znane tejże samej skali; piszemy wzór (1) w postaci:

$$(1a) \quad E(t) - q(t) = T \cdot \frac{dE}{dt} \cdot \frac{dt}{dT}$$

czyli

$$\frac{dt}{T} = \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - q(t)},$$

skąd przez całkowanie otrzymujemy:

$$(2) \quad \log \frac{T}{T_0} = \int_{t_0}^t \frac{\frac{dE}{dt} dt}{E(t) - q(t)},$$

gdzie T_0 i t_0 oznaczają wartości początkowe bezwzględnej i dowolnie przyjętej temperatury. Funkcje, znajdujące się pod znakiem całki, wyrażają stosunek (dodatniej lub ujemnej) pracy, uzyskanej przez nieskończenie mały proces odwracalny, do doprowadzonej (dodatniej lub ujemnej) ilości ciepła, jeżeli przez element przy stałej temperaturze t przechodzi nieskończenie mała ilość elektryczności; a zatem funkcja podcałkowa wyraża wydajność nieskończenie małego procesu odwracalnego, który nadto jest niezależny od elementu i jest tylko funkcją temperatury; logarytm bezwzględnej temperatury jest, zgodnie z badaniem dawniejszem ¹⁾, określony przez wydajność szeregow nieskończenie małych procesów odwracalnych.

Dla odróżnienia od innych skal temperatury, np. termodynamicznej, nazywać będziemy temperaturę bezwzględną, określoną przez wzór (2), temperaturą elektrochemiczną.

§ 2. Dla dalszego badania przyjmiemy, że $E(t)$ i $q(t)$ są w pewnym zakresie funkcjami liniowymi dowolnej skali t , a zatem zakładamy, że:

$$(3) \quad \begin{aligned} E(t) &= E_0 + \lambda t, \\ q(t) &= q_0 + \mu t; \end{aligned}$$

¹⁾ A. Denizot. Wiad. mat. 8, str. 56; 1902.

E_0 i q_0 są wartości siły elektromotorycznej, względnie ciepła chemicznego przy $t_0 = 0^0$, λ i μ współczynniki temperatury wielkości E i q ; dla odróżnienia nazywać będziemy λ współczynnikiem elektrycznym, μ współczynnikiem cieplnym.

Wprowadzając (3) do (2), otrzymujemy:

$$\log \frac{T}{T_0} = \int_0^t \frac{\lambda dt}{E_0 - q_0 + (\lambda - \mu)t},$$

skąd wynika:

$$(4) \quad T = T_0 \left\{ 1 + \frac{\lambda - \mu}{E_0 - q_0} t \right\}^{\frac{\lambda}{\lambda - \mu}}.$$

Jeśli więc E_0 i q_0 , a prócz tego λ i μ są znane, możemy z odczytanej dowolnej temperatury t wyznaczyć temperaturę bezwzględną T elementu, dobrawszy jeszcze odpowiednio wielkość T_0 .

§ 3. Niech będzie dla wszystkich temperatur $E(t) = q(t)$, a zatem $E_0 = q_0$ i $\lambda = \mu$; ponieważ wtedy z równania różniczkowego (1) wynika $\lambda = 0$, to i $\mu = 0$, i otrzymujemy znane twierdzenie: Jeżeli ilość ciepła chemicznego równa się energii elektrycznej w elemencie, natenczas obydwie wielkości są niezależne od temperatury ($\lambda = \mu = 0$). Równocześnie przekonywamy się, że nie każde odwrócenie tego twierdzenia jest prawdziwe, bo w równaniu (4) może μ równać się zeru, ale stąd nie wynika jeszcze, że energia elektryczna równa się ciepłu chemicznemu. W tym przypadku ($\mu = 0$) otrzymujemy z (4):

$$(5) \quad T = T_0 \left\{ 1 + \frac{\lambda}{E_0 - q_0} t \right\}.$$

Jeżeli w tym wzorze jeszcze $\lambda = 0$, wteczas $E_0 = q_0$ i $E(t) = q(t)$.

W dalszym ciągu rozwijamy (4) na szereg:

$$(4a) \quad \frac{T}{T_0} = 1 + \frac{\lambda}{E_0 - q_0} t + \frac{\lambda \mu}{2(E_0 - q_0)^2} t^2 + \dots$$

Wzór ten dla bezwzględnej temperatury jest niezależny od elementu i dla tego współczynniki, zachodzące w szeregu (4a), mają wartości stałe.

Z uwagi, że trzeba uwzględnić tylko współczynniki a i b przy t i t^2 , by dojść do naszych wniosków, otrzymujemy:

$$(6) \quad \frac{\lambda}{E_0 - q_0} = a,$$

i

$$(7) \quad \frac{\lambda \mu}{2(E_0 - q_0)^2} = b;$$

z (6) i (7) wynika:

$$(8) \quad \frac{\mu}{E_0 - q_0} = \frac{2b}{a},$$

a następnie z (6) i (8) otrzymujemy:

$$(9) \quad \frac{\lambda}{\mu} = \frac{a^2}{2b}.$$

Rozważanie to prowadzi do następującego wniosku: Dla elementów odwracalnych stosunki:

$$(6a) \quad \frac{E_0 - q_0}{\lambda} = \frac{1}{a},$$

$$(8a) \quad \frac{E_0 - q_0}{\mu} = \frac{a}{2b},$$

$$(9a) \quad \frac{\lambda}{\mu} = \frac{a^2}{2b}$$

mają wartości stałe, przyczem λ i μ mają ten sam znak co $E_0 - q_0$. Stąd wynika dalej, że wykładnik w wzorze (4):

$$(10) \quad \frac{\lambda}{\lambda - \mu} = \frac{a^2}{a^2 - 2b},$$

i tak samo współczynnik przy t we wzorze (4):

$$(11) \quad \frac{\lambda - \mu}{E_0 - q_0} = \frac{a^2 - 2b}{a},$$

mają dla wszystkich elementów odwracalnych wartości stałe.

Wprowadzone tu wzory (6) i dalsze można, jak łatwo stwierdzić, wyrazić w następującej postaci: Stosunki $\lambda/E_0 - q_0$ i $\mu/E_0 - q_0$ są pierwiastkami równania stopnia drugiego:

$$(12) \quad \xi^2 - \frac{a^2 - 2b}{a} \xi - 2b = 0.$$

§ 4. Wartości liczebne stałych a i b otrzymamy, porównyując wzór (4) względnie (4a) na wyrażenie skali elektrochemicznej z wyrażeniem innej skali, np. termodynamicznej, przyczem, oczywiście, w obydwóch wzorach dla temperatury bezwzględnej należy przyjąć jedną i tę samą skalę dowolną. Do obliczenia stałych a i b posługujemy się trzema wzorami, które dla skali dwutlenku węgla podał Weinstein¹⁾ na mocy doświadczeń Andrews a, Roth a, Regnault a, Wüllner a, E. Wiedemanna i wzorów Jochmanna:

$$(13) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{T}{T_0} = (1 + 0,0036000 t)^{1,01238}, \\ \frac{T}{T_0} = (1 + 0,0036080 t)^{1,01077}, \\ \frac{T}{T_0} = (1 + 0,0035913 t)^{1,01377}. \end{array} \right.$$

Z wzorów tych otrzymujemy na współczynniki a i b przy t i t^2 następujące wartości:

	a	b
	0,003 644 6	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\ 000\ 162\ 43$
	0,103 646 9	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\ 000\ 141\ 71$
	0,003 640 8	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\ 000\ 180\ 04$
Średnia	0,003 644 1	$\frac{1}{2} \cdot 0,000\ 000\ 161\ 39$

Z trzech powyższych wartości a i b otrzymujemy dla wzorów (6a), (8a), (9), (10), (11) średnie:

¹⁾ M. B. Weinstein. Inaugural—Dissertation, p. 27. Berlin 1881.

$$(14) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{E_0 - q_0}{\lambda} = 274,4 \\ \frac{E_0 - q_0}{\mu} = 227,92 \\ \frac{\lambda}{\mu} = 83,1 \\ \frac{\lambda}{\lambda - \mu} = 1,012 \\ \frac{E_0 - q_0}{\lambda - \mu} = 277,8 \end{array} \right.$$

Równanie (13) staje się:

$$\xi^2 - 0,003\,599\,98\,\xi - 0,000\,000\,161\,39 = 0.$$

Oznaczając pierwiastki tegoż równania przez ξ_1 i ξ_2 , otrzymujemy dla powyższych stosunków, wyrażonych przez ξ_1 i ξ_2 :

$$(15) \quad \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{\xi_1} = 274,4 \\ -\frac{1}{\xi_2} = 225,78 \\ -\frac{\xi_1}{\xi_2} = 82,3 \\ -\frac{\xi_1}{\xi_1 + \xi_2} = 1,012 \\ \frac{1}{\xi_1 + \xi_2} = 277,8 \end{array} \right.$$

Różnica między ostatnimi a poprzednimi (14) wartościami nie jest wprawdzie znaczna, jednakże wskazuje, że stałym, tu wyliczonym tak samo jak i poniżej na mocy tychże obliczonym wartościom można przypisać jedynie wartość przybliżoną.

Z stosunków w (14) podanych była dotychczas tylko stałość pier-

wszego znana, ale wynik ten otrzymano w inny sposób, wprowadzając odrazu do równania (1) przybliżone założenie $T = 273 + t$ i równocześnie $\frac{dT}{dt} = 1$, a mianowicie przy $t = 0^\circ C$ otrzymuje się:

$$E_0 - q_0 = 273 \cdot \lambda.$$

Stała równa się więc przybliżonej wartości początkowej bezwzględnej temperatury ($T_0 = 273$). Widzimy wszakże, że nie potrzeba wcale znać początkowej wartości temperatury bezwzględnej, którą wyznaczamy tylko przy pomocy pewnych dowolnych założeń i ekstrapolacji. I dla jakiegokolwiek temperatury, np. dla $t = t_0$. mamy wzór:

$$\frac{E_{t_0} - q_{t_0}}{\lambda} = \text{const},$$

oraz podobny wzór dla $E_{t_0} - q_{t_0}/\mu$. Wartości tychże stałych otrzymamy w sposób taki, jak poprzednio, winniśmy tylko punkt początkowy dowolnej skali przenieść do t_0 .

§ 5. Co się tyczy wzorów (13), można t_0 , q_0 i λ wyznaczyć za pomocą doświadczenia; współczynnik μ ciepła chemicznego możemy — dopóki reakcje odbywają się przy stałym ciśnieniu — otrzymać z różnicy pojemności cieplnych przed reakcją i po skończonej reakcji¹⁾. W ten sposób otrzymana wartość współczynnika μ będzie tem dokładniejsza, im dokładniejsze będą wartości przynależnych ciepłików właściwych. Usiłując na tej drodze obliczyć μ , przekonamy się, że nie dochodzimy do żadnych wyników, na którychby polegać można.

Stanowczo ściślejsze wartości na μ dadzą nam równania (8) i (9) z uwzględnieniem § 4.

§ 6. Wywody powyższe odnoszą się tylko do elementów odwracalnych. Gdy więc badamy rozmaite elementy ze względu na tę własność, możemy z powodu trudności, napotykanych przy wyznaczaniu bezpośrednio współczynnika termicznego μ , wzór (6a) stwierdzić doświadczalnie. Wykonał to najprzód H. J a h n²⁾ na niektórych ele-

¹⁾ G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **104**, str. 614; 1858.

²⁾ H. J a h n, Wied. Ann. **28**, str. 21, 1884 i **50**, str. 189, 1893.

mentach galwanicznych i F. Streintz³⁾ na elementach 2-gorzędu. Inni badacze w swoich po części rozległych i zajmujących badaniach posługiwali się dla wyliczenia ciepła chemicznego istniejącymi danymi termochemicznymi; ponieważ niedokładność tych liczb wynosi kilka odsetek, przeto nie posługujemy się nimi przy ilustracji naszego teoretycznego rozpatrywania.

§ 7. Wartości zestawione za pomocą danych, zebranych przez H. Jahn a i F. Streintza i na mocy powyższych rozumowań, podaje poniżej umieszczona tablica.

Wartości na E_0 i q_0 , podane przez H. Jahn a zredukowano na 1 gr.—równoważnik wydzielonej miedzi względnie srebra. E_0 oznacza wtenczas pracę, wykonaną przez element, jeżeli przy $0^\circ C$ osadza się 1 gr.—równoważnik jednego metalu (Cu wzgl. Ag) przy biegunie dodatnim, oraz 1 gr.—równoważnik drugiego metalu, t. j. bieguna ujemnego (Zn wzgl. Pb) przechodzi w roztwór. Tak samo odniesiono współczynnik temperatury siły elektromotorycznej i liczby, podane przez F. Streintza, do 1 gr. równoważnika przemiany chemicznej i przeliczono je z V na gr-Kal (dzieląc przez 0,0000434).

Do objaśnienia tablicy niech posłużą następujące wskazówki:

W drugim szeregu poziomym znajdują się wartości, podane we wzorach (14), wyliczone ze współczynników a i b termometru z dwutlenkiem węgla. W przytoczonych tu poszukiwaniach wyznaczenia temperatury nie odnoszą się wprawdzie do takiego termometru, jednakże różnice pomiędzy różnymi termometrami są za nikłe, aby się uwydatniły przy podanych tu liczbach, zwłaszcza wobec poczynionych spostrzeżeń.

Rząd 5 zawiera wartości stosunku $E_0 - q_0/\lambda$, obliczone podług wartości, podanych na E_0 , q_0 i λ przez wymienionych autorów; porównać je można z wartościami 274,4, obliczoną na innej drodze.

Rząd 7 zawiera wartości μ , obliczone z założenia

$$\frac{E_0 - q_0}{\mu} = 22792$$

z pomocą wielkości $E_0 - q_0$ otrzymanych z poczynionych spostrzeżeń.

W rzędzie 8 umieszczone są wartości stosunku λ/μ , składającego się z wielkości λ , znalezionych drogą spostrzeżeń i z wielkości μ dopiero co obliczonych.

³⁾ F. Streintz, Wied. Ann. 49, str. 564, 1893.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Element	$E_0 - q_0$ g. Kal.	Spółczynnik J. dla 1°C. Volt	g. Kal.	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda}$	$\frac{E_0 - q_0}{\mu}$	Spółczynnik μ g. Kal.	$\frac{\lambda}{\mu}$	$\lambda - \mu$	$\frac{\lambda}{\lambda - \mu}$	$\frac{E_0 - q_0}{\lambda - \mu}$
				274,4	22792		83,1		1,012	277,8
I. { Cu, CuSO ₄ + 100H ₂ O Zn, ZnSO ₄ + 100H ₂ O	+ 208	+0,000034 ¹⁾	+ 0,7834	265,5	—	+ 0,009	85,5	+ 0,774	1,012	268,6
II. { Cu, Cu (CH ₃ · COO) ₂ aq Pb, Pb(CH ₃ · COO) ₂ + 100H ₂ O	+ 2076	+0,000385 ¹⁾	+ 8,871	234,0	—	+ 0,091	97,4	+ 8,780	1,010	236,5
III. { Ag, AgCl Zn, ZnCl ₂ + 100H ₂ O	- 2570	-0,000409	- 9,4238	272,7	—	- 0,113	88,6	- 9,311	1,012	276,0
IV. { Ag, AgCl Zn, ZnCl ₂ + 50H ₂ O	- 1310	- 0,00021	- 4,8387	270,7	—	- 0,058	84,2	- 4,781	1,012	274,0
V. { Ag, AgCl Zn, ZnCl ₂ + 25H ₂ O	- 1327	- 0,000202	- 4,8387	274,2	—	- 0,058	88,1	- 4,781	1,012	277,6
VI. { Ag, AgBr Zn, ZnBr ₂ + 25H ₂ O	- 744	- 0,000106	- 2,4424	304,6	—	- 0,033	74,8	- 2,410	1,014	308,7
VII. { Element 2-go rzędu. Ciężar właściwy kwasu siarcza- nego $\delta = 1,155$	+ 2170,5	+ 0,000826	+ 7,5115	289	—	+ 0,095	78,9	+ 7,416	1,013	292,7
VIII. { Element 2-go rzędu. Ciężar właściwy kwasu siarcza- nego $\delta = 1,153$	+ 2053	+ 0,000316	+ 7,2811	282	—	+ 0,090	80,8	+ 7,191	1,013	285,5
IX. { Element 2-go rzędu. Ciężar właściwy kwasu siarcza- nego $\delta = 1,237$	+ 1071,4	+ 0,00015 ²⁾	+ 3,4562	310	—	+ 0,047	73,5	+ 3,409	1,014	314,3

1) Por. A. Gockel. Wied. Ann. 24, str. 618. 1885.

2) F. F. Dolezalek, Theorie d. Bleiakкумуляtoren, str. 54. 1901.

Różnice, podane w rzędzie 9, utworzone są również ze spostrzeżonych λ i z obliczonych μ .

Rząd 10 podaje stosunek $\lambda/\lambda-\mu$, przyczem na λ wzięto wartości, podane w rzędzie 4, a na $\lambda-\mu$ wartości podane w rzędzie 9.

Nakoniec rząd 11 zawiera dla porównania wartości $E_0-q_0/\lambda-\mu$, przyczem licznik utworzono ze spostrzeżonych liczb, a mianownik z liczb, podanych w rzędzie 9.

Wartości, podane w rzędach 8, 10 i 11, mimo że się składają z wartości, znalezionych w części drogą doświadczeń, w części drogą rachunku, pozwalają na porównanie z wartościami, otrzymanymi z samego obliczenia; porównanie to wypada na korzyść przeprowadzonych tu rozumowań.

Należy tu dodać jeszcze, co następuje: W założeniu zależności liniowej pomiędzy siłą elektryczną i ciepłem chemicznem a temperaturą, wykonane obliczenia będą mogły utrzymać się tylko dla tych elementów, które najdokładniej spełniają warunek odwracalności. Należą do nich niewątpliwie elementy z jednym elektrolitem i jednym stałym depolaryzatorem, a więc typu *W a r r e n d e l a R u e ' a* (III, IV, V).

Tu pokazuje tablica nie tylko w rzędzie 5, ale także w rzędach 8, 10 i 11 wartości, najbardziej zgadzające się z wartościami, otrzymanymi z odczytań skali termometru z dwutlenkiem węgla. Mniej pomyslnie warunki ze względu na odwracalność napotykamy przy elementach z dwoma płynami, o ile przy doświadczeniach prąd nie przechodzi raz w jednym, raz w drugim kierunku, jak to urządził *S t r e i n t z*, badając elementy drugiego rzędu. Liczby, podane przy elemencie II—miedź w octanie miedzi, ołów w octanie ołowiu—(z wyjątkiem elementu IX, przy którym niepewność w oznaczeniu wielkości λ w każdym razie gra wielką rolę w zboczeniu), ukazują we wszystkich rzędach również największe zboczenie od wartości, otrzymanych inną drogą; element napewno nie jest ściśle odwracalny: octan ołowiu tworzy łatwo sole zasadowe, a z octanu miedzi nie wydziela się czysta miedź, lecz mieszanina miedzi i tlenku miedzi. Dla pomiarów nad trzema elementami drugiego rzędu utworzył *F. S t r e i n t z* stan odwracalny przez to, że przy uniknięciu wydzielania się wolnych gazów tworzenie się siarczanu ołowiu z metalicznego ołowiu na płycie ujemnej, z nadtlenu ołowiu na płycie dodatniej odbywało się podczas ładowania, natomiast odtwarzanie się wymienionych ciał z tej soli podczas wyładowania. Nieco dziwnem

wydaje się tylko, że wartości, otrzymane z danych *J a h n a*, zgadzają się w ogólności wiele lepiej z liczbami w powyższej tablicy, niż wyliczone z danych *F. Streintza*. Występujące tu różnice, w obec znakomitego zresztą przeprowadzenia doświadczeń wymierzania wielkości $E_0 - q_0$ przypisałbym nieściślemu wyznaczeniu współczynnika temperatury λ . Możliwym jest także, że w tym, jak i innych przypadkach założenie, liniowej zależności elektrycznej siły i ciepła elektrycznego od temperatury już nie wystarcza, co przy innej sposobności mam zamiar rozpatrzyć.

§ 8. **Zestawienie.** Jeżeli wzór, podany przez *Helmholtza* dla elementów galwanicznych odwracalnych, uważać będziemy jako równanie różniczkowe, określające temperaturę bezwzględną, to przyjmując zasadę liniowej zależności siły elektrycznej i ciepła chemicznego od dowolnej jakiegokolwiek skali temperatury, będziemy mogli powiedzieć:

Temperatura bezwzględna będzie w pewnym zakresie wiadoma, jako funkcya skali dowolnej, jeżeli znane są siła elektryczna i ciepło chemiczne w punkcie początkowym tejże skali oraz współczynniki elektryczny i termiczny jakiegokolwiek elementu odwracalnego.

Nadto dla elementów odwracalnych oprócz znanego faktu, że:

- I. Stosunek energii elektrycznej i ciepła chemicznego, mierzonych w punkcie początkowym skali dowolnej, do współczynnika temperatury elektrycznej jest stały,
mamy jeszcze:
- II. Stosunek tejże różnicy do współczynnika cieplnego
oraz
- III. Stosunek współczynnika elektrycznego do cieplnego jest stały.

Wartości liczebne wymienionych stosunków stałych otrzymujemy porównyując wzór, podany dla skali temperatury elektrochemicznej z wzorem innej skali, np. termodynamicznej.

Twierdzenia II i III pozwalają wyznaczyć współczynnik cieplny w różnych elementach.

Spółczynnik ten dla niektórych elementów galwanicznych został obliczony z wyników doświadczeń, poczynionych przez H. J a h n a, oraz przez F. S t r e i n t z a dla elementów drugiego rzędu, a teoretyczne rozumowania znajdują swe potwierdzenie w tych doświadczeniach.

Chàrlottenburg, sierpień 1903.