

O. Šulc

Osmotická theorie článků koncentračních [I.]

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 28 (1899), No. 3, 191--209

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/122241>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1899

Institute of Mathematics of the Academy of Sciences of the Czech Republic provides access to digitized documents strictly for personal use. Each copy of any part of this document must contain these *Terms of use*.



This paper has been digitized, optimized for electronic delivery and stamped with digital signature within the project *DML-CZ: The Czech Digital Mathematics Library* <http://project.dml.cz>

$$\int \frac{dx}{(a + bx^n)^{\frac{2n}{2n-1}} \sqrt{x^n(a + 2bx^n)}} = \frac{2}{a} \int \frac{p^{2n-2}}{b - p^{2n}} dp,$$

identický to vzorec s (1') odst. VI. str. 177.

(Pokračování.)

Osmotická theorie článků koncentračních. I.

Vykládá

Dr. O. Šulc v Praze.

Před nedlouhou dobou bylo v tomto časopise ukázáno*), kterak na základě moderních názorů o roztocích, zejména však na základě theorie o povaze tlaku osmotického v roztocích a rovněž theorie o elektrolytické dissociaci elektrolytů, rozpuštěných v neelektrolytech lze cestou nad míru jednoduchou, zejména když se použije thermodynamické obdoby mezi tlakem osmotickým a tlakem plynů, dospěti k rovnici fundamentální pro nauku o veškerých zjevech tknoucích se vzniku sil elektromotorických mezi vodiči řádu prvního (kovy) a vodiči řádu druhého (elektrolyty).

Základní ona rovnice, na místě uvedeném blíže objasněná podává jednoduchý výraz pro sílu elektromotorickou π ve tvaru

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} l \frac{P}{p}.$$

Máme-li hned na mysli elektrodu *zvratnou*, jest P elektrolytický tlak kovu, p osmotický tlak kovu v roztoku elektrolytu, n_e počet nábojů na jednom iontu soustředěných, tedy veličina dle zákona *Faradayova* srovnalá s mocenstvím (valencí) iontů, T absolutní teplota, konstanty pak mají obvyklý význam, a sice:

R jest veličina stálá ze zákona o plynech dokonalých, jejíž hodnota jest v měře thermické

$$R = 1.96 \text{ cal.},$$

a poněvadž jest

*) Roč. XXVII. str. 12.

$$1 \text{ cal.} = 4.24 \text{ volt} \times \text{coulomb},$$

jest v míře elektrické

$$R = 8.31 \text{ volt} \times \text{coulomb};$$

ϵ_0 jest stálá veličina ze zákona *Faradayova*

$$\epsilon_0 = 96540 \text{ coulomb}.$$

Zvratnými pak elektrodami rozumíme takové elektrody, jichž povaha se při převrácení pohybu iontů nemění. Příklady jsou kovy v roztocích svých solí. Na př. měď ponořená v roztok síranu měďnatého, stříbro ponořené v roztok dusičnanu stříbrnatého. Buď elektroda vysílá kovové ionty v roztok, kov se rozpouští, aneb ionty kovové vylučují se na elektrodě. Když prvý případ nastane, ona jest elektroda součástí článku galvanického, v činnosti jsoucího, nastane druhý, když se článkem propouští proud opačného směru, což jest vlastně v podstatě elektrolyse. Ježto jest elektrolytický tlak P kovu veličinou stálou, jest patrné, že elektromotorická síla takové elektrody zvrtné závisí jen na osmotickém tlaku p kovu v roztoku jsoucího. Pokud nejdeme ku koncentracím příliš vysokým, zůstáváme tedy v oboru roztoků dostatečně zředěných, pro něž platí ještě se žádanou přesností obdoba s plyny, jest osmotický tlak úměrný koncentraci roztoku, a tudíž i elektromotorická síla na tom tlaku závislá, jest funkcí koncentrace iontů. Články sestavené na těchto jednoduchých základech slovou *články koncentrační*, jichž theorii první rozvinul *H. Helmholtz* *). Úkolem následujících řádků jest načrtnouti krátce a přehledně hlavní typy těchto článků i podati theoretický rozbor o nich.

Rozlišení typů článků koncentračních.

Vyjděme zprvu od úvahy zcela obecného rázu. Představme si, že spojeny jsou v článek dvě zvrtné elektrody, pro které tudíž vzhledem k silám elektromotorickým platí rovnice:

*) *Helmholtz* 1878. *Wied. Ann.* 3. 201.

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{P_1}{p_1},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{P_2}{p_2},$$

kde pro jednoduchost jest předpokládána na obou elektrodách stejná teplota T a stejné mocenství kovů n_e tamtéž.

Při nejjednodušší této možné kombinaci v článku koncentrační jest patrně *a priori* dvojný v podstatě různý, ale význačný případ možný, a sice:

I. Buď platí

$$p_1 = p_2 = p,$$

to jest, osmotický tlak kovu jest na obou elektrodách článku stejný, a sice o hodnotě p , za to však

$$P_1 \geq P_2$$

různí se od sebe tlaky elektrolytické kovů, aneb

II. tyto tlaky elektrolytické jsou na obou elektrodách článku stejné

$$P_1 = P_2 = P$$

o hodnotě P , kdežto tlaky osmotické elektrolytu [se navzájem různí

$$p_1 \geq p_2.$$

ad I. Na prvý pohled by se mohlo zdáti, že případ prvý uskutečnění nelze při témž kovu, neboť tlak elektrolytický jest pro každý kov veličina určitá a stálá (jejíž hodnota později bude vyšetřena), kdežto vyslovená podmínka vyžaduje na obou elektrodách různý elektrolytický tlak kovu. Leč možnost vyhověti tomu požadavku dávají nám *amalgamata* kovů. Zředěná amalgamata možno považovati za roztoky, kde rtuť jest rozpustidlem, kov látkou rozpuštěnou. Amalgamata různé koncentrace představují pak elektrody z téhož kovu o různém elektrolytickém tlaku. Elektrolytem jest roztok libovolné soli onoho kovu, který ve rtuti jest rozpuštěn.

Máme tudíž obecné schéma žádané kombinace toto:

Amalgama kovu koncentrované	Roztok soli kovu	Amalgama kovu zředěné
--------------------------------	---------------------	--------------------------

Mohla by se položit otázka, zda při člancích s amalgamaty nehraje též rtuť úkol, to jest, zda elektrolytický tlak její nepřichází k platnosti. Tomu není tak, pokud rozpouštíme ve rtuti kovy „méně ušlechtilé“, jakými jest většina kovů obyčejných, jichž elektrolytický tlak jest menší než elektrolytický tlak rtuti, kdežto jen kovy vzácné, stříbro, zlato, platina a j. mají tlak elektrolytický ještě menší než jest tlak rtuti. A tu, jsou-li dva různé kovy jakožto slitina v dotyku s kapalinou, působí elektromotoricky účinně jen ten kov, který má větší elektrolytický tlak. Máme-li na př. slitinu zinku a kadmia jakožto elektrodu, kteréžto kovy jednotlivě oproti normálním roztokům svých sranů dávají vznik potenciálním rozdílům:

$$\begin{aligned} \text{Zn}/\text{ZnSO}_4 &= + 0.524 \text{ volt} \\ \text{Cd}/\text{CdSO}_4 &= + 0.162 \text{ „} \end{aligned}$$

tu při styku té slitiny s kyselinou sírovou zředěnou rozpouští se zprvu zinek, i obdržíme (téměř přesně) z počátku pouze elektromotorickou sílu zinku příslušnou. Teprve později počne se rozpouštět kadmium. Jsou-li zinkové ionty v roztoku už předem přítomny, když tedy místo do kyseliny sírové noříme slitinu do roztoku síranu zinečnatého, nic se na věci nemění, i kdyby jejich osmotický protitlak způsobil, že by se kadmium snáze rozpouštět mohlo. Neboť jakmile přijdou kadmiové ionty v roztok, sráží se jich tolik na druhé elektrodě a nahradí se v roztoku ionty zinkovými, kolik jest za stávající elektromotorické síly možno. *)

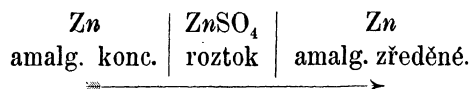
Aby úvaha byla jednoduchá nutno při člancích s amalgamaty předpokládati ještě splnění dalších dvou podmínek, jichž oprávněnost se vycítí dle obdoby s úvahami thermodynamickými.

Předně musí býti amalgama dostatečně zředěné, aby

*) Podrobnou studii o potenciálních rozdílech slitin kovových v roztocích solí kovových přinesl *M. Herschkowitsch*, *Zeitschr. f. physik. Chem.* XXVII. 123. — Že rtuť hraje v amalgamatech, pokud jde o elektromotorické síly, úlohu pouhého rozpustidla, ukázal *V. Türlin*, *Zeitschr. f. physik. Chem.* V. 340., VII. 221.

množství iontů v roztok vyslané neb z něho vyloučené oproti velikému množství rtuti nepadalo na váhu (nemělo tepelné zabarvení za následek), po druhé množství elektrolytu ve styku s amalgamem jsoucího má býti velmi značné, neboť jinak současně s převodem iontů kovových nastává pohyb iontů elektrolytu, čímž se nová práce v pochod zavádí, která však může býti pokládána za nulle rovnou, když změna koncentrace roztoku pohybem iontů elektrolytu může se zanedbati

Za podmínek vyložených uvažujme nyní zvláštní příklad podrobněji: článek z dvojího amalgamata zinku různé koncentrace v roztoku síranu zinečnatého:



Tlak osmotický v roztoku síranu zinečnatého jest vzhledem k oběma elektrodám stejný a sice hodnoty p , ale osmotický tlak částic zinkových ve rtuti rozpuštěných v obou amalgamatech nestejný. Učiňme hypotézi, že elektrolytický tlak zinku P_1 a P_2 na obou elektrodách jest tlaku osmotickému poměrný, pak můžeme, ježto povaha vzorců toho připouští, jeden tlak položit za druhý, takže jest pro obě elektrody:

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} l \frac{P_1}{p},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} l \frac{P_2}{p},$$

když zase předpokládáme stejnou teplotu T na obou elektrodách (mocenství n_e jest v obou případech stejné, to jest vzhledem k zinku $n_e = 2$). Dejme tomu, že

$$P_1 > P_2,$$

tedy, že amalgama na první elektrodě má větší osmotický, tedy i elektrolytický tlak zinku, pak jest

$$\pi_1 > \pi_2,$$

to jest, potenciální difference na první elektrodě jest vyšší oproti druhé, tedy zinek (v článku) v koncentrovanějším amalgamatu

kladný oproti zinku v amalgamatu méně koncentrovaném. Výsledná elektromotorická síla π celé kombinace jest tudíž

$$\pi = \pi_1 - \pi_2 = \frac{RT}{n_o \epsilon_0} l \frac{P_1}{P_2} .$$

Leč osmotické tlaky jsou (při roztocích dostatečně zředěných) poměrný koncentracím roztoků:

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{C_1}{C_2} ,$$

a poněvadž o tlacích elektrolytických předpokládáme poměrnost tlakům osmotickým, jsou i tlaky elektrolytické poměrný koncentracím. Lze tudíž koncentrace amalgamat přímo do vzorce zavést a psáti

$$\pi = \frac{RT}{n_o \epsilon_0} l \frac{C_1}{C_2} .$$

Elektromotorická síla uvažovaného článku závisí tudíž při dané teplotě a daném kovu na poměru koncentrací iontů na elektrodách.

Důsledek ten lze opřítí ještě jinou cestou, s obejitím pojmu elektrolytického tlaku. Představme si na chvíli článek v činnosti. Ta činnost spočívá v tom, že se zinek z koncentrovanějšího amalgamata rozpouští, kdežto v méně koncentrovaném se hromadí, tedy ion zinkový ve směru proudu (šipkou naznačeno) převádí z koncentrace vyšší C_1 na koncentraci nižší C_2 , neboť jsme předpokládali

$$C_1 > C_2 .$$

Nyní lze zase užití thermodynamické úvahy platné o tlacích osmotických. Maximální práce L , která se vykoná, když se 1 gram-molekula látky převede z osmotického tlaku P_1 na nižší tlak P_2 neb z koncentrace C_1 na koncentraci C_2 , jest

$$L = RT l \frac{C_1}{C_2} ;$$

táž práce jest však pro 1 gram-atom vyjádřena v míře elektrické (srovn. úvahu v XXVII. roč. tohoto Časopisu str. 18. a 19.):

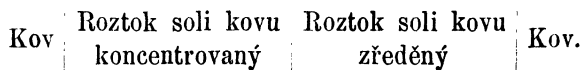
$$I_1 = n_c \varepsilon_0 \cdot \pi,$$

z čehož vzhledem k nutné rovnosti obou prací plyne:

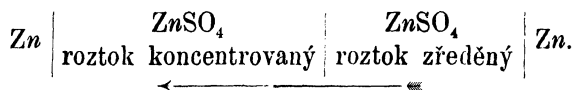
$$\pi = \frac{RT}{n_c \varepsilon_0} l \frac{C_1}{C_2},$$

tedy v úplné shodě s výrazem předešlým (ukázala zkušenost, že molekuly rtuti i kovů v ní rozpuštěných jsou jednoatomové).

Ad II. Druhý případ jest realizován, jsou-li dvě elektrody z téhož kovu ve styku s dvěma nestejně koncentrovanými roztoky soli toho kovu. Tedy obecné schéma jest:



Podmínka, aby oba roztoky soli byly ve skutečnosti značně zředěné, aby tedy na ně bylo lze užití jednoduchých zákonů platných o tlaku osmotickém, i zde jest v platnosti. Pro jednoduchost zanedbáváme dále potenciální rozdíl při styku obou nestejně koncentrovaných roztoků soli kovové, ježto z pravidla jest velmi nepatrný. Za těch zjednodušení uvažujme určitý případ zase, na př. dvě elektrody zinkové v roztocích síranu zinečnatého různé koncentrace:



Poněvadž elektrolytický tlak zinku P jest na obou elektrodách stejný, máme rovnice ve tvaru:

$$\pi_1 = \frac{RT}{n_c \varepsilon_0} \cdot l \frac{P}{p_1},$$

$$\pi_2 = \frac{RT}{n_c \varepsilon_0} \cdot l \frac{P}{p_2}.$$

Dejme tomu, že jest

$$p_1 > p_2,$$

tedy, že tlak osmotický roztoku síranu zinečnatého na první elektrodě jest větší než na druhé. Pak jest

$$\pi_2 > \pi_1,$$

to jest, potenciální difference na druhé elektrodě jest vyšší první, tedy zinek (v článku) ve zředěnějším roztoku kladný oproti zinku v roztoku méně zředěném, jakož i šipkou naznačeno. Výsledná elektromotorická síla π celé kombinace jest

$$\pi = \pi_2 - \pi_1 = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{p_1}{p_2}.$$

Z důvodů výše vytknutých lze poměr osmotických tlaků (pro dostatečné zředění) nahraditi poměrem koncentrací elektrolytu na obou elektrodách:

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{c_1}{c_2},$$

takže obdržíme vzorec srovnalý formou s případem pod I. uvedeným:

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{c_1}{c_2}.$$

Také tento důsledek lze ještě thermodynamicky opodstatniti, lépe jest však zatím upustiti od toho, neboť později bude ta úvaha podána i zřetelem k stupni elektrolytické dissociace elektrolytu, což nevyhnutelno jest k docílení přesné shody mezi teorií a skutečností.

Jak patrně, došli jsme při obou za základ zvolených typech článků koncentračních jednotného vzorce

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{C_1}{C_2},$$

dle něhož elektromotorická síla jest funkcí poměru koncentrací iontů na elektrodách, ať už se ty koncentrace C_1 a C_2 vztahují

I. na nestejně koncentrace *látek ionty vysílajících*, neb

II. na nestejně koncentrace *elektrolytu* obklopujícího elektrody.

Experimentální opodstatnění.

Prve než přejdeme k dalšímu podrobnému vyšetřování důležitých případů oběma zmíněným typům příslušných, buď několik poznámek přičiněno.

Pro praktické úvahy jest pohodlno vyčíslení konstanty v původním vzorci a přejítí od přirozených logaritmů k obecným, takže

$$\pi = \frac{4 \cdot 24 \cdot 1 \cdot 96}{0 \cdot 4343 \cdot 96540 \cdot n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{P}{p}$$

čili

$$\pi = \frac{0 \cdot 0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{P}{p} \text{ *)},$$

kde ovšem na místo tlaku P a p kladou se, kde potřeba káže, příslušné koncentrace, tedy obecně

$$\pi = \frac{0 \cdot 0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{C_1}{C_2}.$$

Předem ze vzorce patrno, že mění se elektromotorická síla π řadou arithmetickou, když poměr koncentrací C_1 , C_2 mění se řadou geometrickou. Když

$$C_2 = 10^x \cdot C_1,$$

jest změna elektromotorické síly dána výrazem

$$\pi = \frac{0 \cdot 0002}{n_e} \cdot T \cdot x.$$

Jedná-li se o úvahy při téže teplotě, a zvolíme pro zaokrouhlení za teplotu střední 17° , takže

$$T = 290,$$

jsou zaokrouhlené změny $\Delta\pi$ elektromotorické síly, když koncentrace se v poměru $1 : 10^x$ změní:

$$\begin{aligned} \text{při jednomocném kovu } (n_e = 1) \dots \Delta\pi &= 0 \cdot 0580 \cdot x \text{ volt,} \\ \text{při dvoumocném kovu } (n_e = 2) \dots \Delta\pi &= 0 \cdot 0290 \cdot x \quad \text{"} \end{aligned}$$

Dále jest ze vzorce základního patrno, že elektromotorická síla uvažovaných dvou typů článků koncentračních závisí jen (při dané teplotě):

α) na mocenství kovu,

*) Přesnější hodnota číselného součinitele jest $0 \cdot 0001982$, pro většinu úvah praktických stačí však pohodlnější hodnota zaokrouhlená $0 \cdot 0002$.

β) na poměru koncentrací iontů na elektrodách,
nezávisí však

α) na kvalitě zvoleného kovu,

β) na aniontu zvoleného elektrolytu.

Veškerý tyto důsledky byly způsobem přesvědčujícím do-
tvrzeny pokusy, a sice při obou uvažovaných typech článků kon-
centračních.

Nenáleží v rámeček této úvahy theoretické hromadití data
experimentální, než přece několik přesvědčivých ukázek nutno
uvést, aby reálný význam celé theorie podané lépe vynikl.

Pokud jde o různě koncentrovaná amalgamata, poučné jsou
výsledky, jichž došel *G. Meyer**). Z práce jeho měž tu místo
několik číselných výsledků:

Amalgama zinku, Elektrolyt $ZnSO_4$.				
T — 273°	C_1	C_2	π poz.	π poč.
11·6	3366	113	0·0419 volt	0·0416 volt
12·4	2280	61	0·0474	0·0425
60·0	„	„	0·0520	0·0519
Amalgama kadmia. Elektrolyt CdI_2 .				
16·3	1771	53	0·0433 volt	0·0440 volt
13·0	594	70	0·0260	0·0262
Amalgama mědi. Elektrolyt $CuSO_4$.				
17·3	387	96	0·0181 volt	0·0176 volt
20·8	447	166	0·0124	0·0125

Souhlas sluší nazvati vzhledem k malým hodnotám elektro-
motorických sil, jež nesnadno se přesně měří, uspokojivý. I jed-
noduchými prostředky lze získati značného přiblížení skutečnosti
k theorii. *B. Mašek* získal v laboratoři referentové:

Amalgama kadmia. Elektrolyt $CdSO_4$.				
T — 273°	C_1	C_2	π poz.	π poč.
15·0	1500	20	0·0504	0·0540.

V sloupcích pod C_1 a C_2 jsou zaznamenány relativné kon-
centrace amalgamat, ježto o absolutní hodnoty neběží.

*) *Meyer*, 1891. Zeitschr. f. physik. Chem. VII. 477.

Pokud jde o kovy v roztocích jich solí za různé koncentrace, postupuje se nejlépe tak, že měříme elektromotorické síly elektrod kovových postupně v roztoku soli o normalitě $\frac{1}{1}$, $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{100}$, $\frac{1}{1000}$. . . oproti elektrodě normální, jejíž elektromotorická síla je známá a stálá (na př. elektroda „kalomelová“). Poněvadž elektromotorické síly se sčítají, značí rozdíly jednotlivých hodnot síly elektromotorické článků koncentračních se stejnými elektrodami kovovými, leč s roztoky elektrolytu o poměru koncentrací 1 : 10.

Za příklad podávám hodnoty z měření vlastních:

	Normalita roztoku	El. mot. síla π	Rozdíly $\Delta\pi$
Kombinace $Ag/AgNO_3$ roztok	$\frac{1}{10}$	—1·016 volt	
	$\frac{1}{100}$	—0·964 „	0·052 volt
	$\frac{1}{1000}$	—0·910 „	0·054 „
		Střed	0·053 volt
		Theorie	0·058 „

	Normalita roztoku	π	$\Delta\pi$
Kombinace $Cu/CuSO_4$ roztok	$\frac{1}{1}$	—0·584 volt	
	$\frac{1}{10}$	—0·559 „	0·023 volt
	$\frac{1}{100}$	—0·532 „	0·027 „
	$\frac{1}{1000}$	—0·502 „	0·030 „
		Střed	0·027 volt
	Theorie	0·029 volt.	

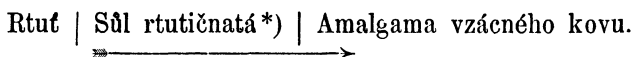
I zde jest souhlas uspokojivý, a rozdíly, které se posud jeví, spadají na vrub té okolnosti, že zředěním v poměru 1 : 10 při roztocích koncentrovanějších elektrolytická dissociace nestoupne v témž poměru, o čemž později stane se zmínka obšírnější.

Po všeobecných těchto úvahách lze předvésti v pořadí některé hlavní kombinace příslušné oběma typům článků koncentračních. Tato úvaha omezí se na typ první, příští bude věnována typu druhému.

Články s nestejnou koncentrací iontů v elektrodách.

1. Články s amalgamaty různé koncentrace byly v předešlém zevrubně vyloženy. Zde buď ještě dodatkem poznamenáno, že z elektromotorických sil takových článků lze stanoviti molekulovou veličinu kovů ve rtuti rozpuštěných (*Türin*); ukázalo se obecně, že kovy ve rtuti rozpuštěné přítomny jsou jako jednotlivé atomy, tedy že jsou v amalgamatech v témž stavu, jako když jsou ve skupenství plynné proměněny (*Meyer, Nernst*). Podrobnosti těchto důsledků nenáleží sem vykládati.

2. Omezení, aby kov ve rtuti rozpuštěný měl větší elektrolytický tlak než rtuť, není naprosto nutné. Též z amalgamat kovů vzácných lze poříditi články koncentrační. Obecné schéma jest toto:



Jen, že při tomto uspořádání nepřevádí se kov, nýbrž rtuť, a sice trval by tento převod tak dlouho, až by veškerá čistá rtuť se rozpustila a na druhé elektrodě se s amalgamatem spojila. Je-li tedy článek v činnosti, jest směr proudu v článku oproti případu s amalgamaty kovů obyčejných opačný, tedy směřuje v článku od rtuti k amalgamatu. Snadno pochopitelná obdoba přítomného případu jest tato: V uzavřeném prostoru buď jedna nádoba s vodou, druhá s roztokem vodním. Voda se z první nádoby vypařuje a v nádobě s roztokem sráží, neboť nad roztokem jest menší tense par než nad vodou pouhou. Rozdíl obou tensí jest zcela obdobný potenciálné difference mezi rtuťí a amalgamatem kovu vzácného. Elektrolytický tlak hraje úkol tense páry: Držice se této obdoby, předpokládejme, že se elektrolytický tlak (P_1 tlak rtuti, P_2 tlak amalgamata) ve stejném smyslu snižuje rozpuštěním kovu ve rtuti, jako tense par roztoku rozpouštěním n molekul látky v N molekulách rozpustidla, totiž, že

$$\frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{n}{N}.$$

*) Nutně musí se užití soli rtutičnaté; soli rtuťnaté redukují se ve styku se rtuťí dříve neb později ve rtutičnaté.

Leč pro elektromotorickou sílu článku, jehož elektrodám přísluší elektrolytické tlaky P_1 a P_2 , kde $P_1 > P_2$, jsme v předchozích úvahách opodstatnili vzorec

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{P_1}{P_2}$$

čili

$$\pi = - \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} l \frac{P_2}{P_1}.$$

Přechod ku vzorci supponovanému jest velmi snadný. Použijeme-li stejniny, ježto se $\frac{P_2}{P_1}$ málo od jednotky liší,

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 - \frac{P_1 - P_2}{P_1}$$

a rozvineme v řadu dle

$$l(1 - x) = -x - \frac{x^2}{2} - \frac{x^3}{3} - \dots$$

přestavše na členu prvním, máme

$$-l \frac{P_2}{P_1} = \frac{P_1 - P_2}{P_1} = \frac{n}{N},$$

takže jest elektromotorická síla dána výrazem:

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot \frac{n}{N},$$

aneb, vztahujeme-li vše na počet N_1 molekul rtuti přítomných na každou 1 molekulu kovu, tedy pro

$$\frac{n}{N} = \frac{1}{N_1},$$

též

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot \frac{1}{N_1}.$$

Že jde tu o článek koncentrační, plyne i z této úvahy: Rozpuštěním látky v rozpustidle se všeobecně (a nehledě k výminkám, jako jest na př. akce chemická) zvětšuje objem rozpustidla, tedy zmenšuje se jeho koncentrace vzhledem k jednotce objemové. Rtuť i amalgama rtuti představují tudíž na obou elek-

trokách rtuť o různé koncentraci. Osmotická práce, která se in maximo vykoná při převodu N_1 molekul rtuť z jedné elektrody na druhou, když osmotický tlak roztoku jest p , objem, v němž jest 1 gram-molekula kovu rozpuštěna, jest v , dána jest součinem pv [když množství roztoku jest tak značné, že změnu koncentrace lze zanedbati], pro který však platí

$$pv = RT.$$

Jest tudíž maximální práce osmotická

$$L = RT.$$

Táž práce v míře elektrické, když se N_1 molekul rtuť převede z jedné elektrody na druhou, jest však též dána výrazem

$$L = N_1 n_e \epsilon_0 \pi.$$

Z nutné rovnosti obou výrazů plyne

$$\pi = \frac{RT}{n_e \epsilon_0} \cdot \frac{1}{N_1},$$

tedy v úplné shodě s vývodem předchozím.

Myšlenky k uvedené kombinaci článku koncentračního podal *V. Turin*, článek sám však nebyl posud experimentálně blíže studován. Theorie však předzvídá, že jeho elektromotorická síla jest nezávislá na jakosti rozpuštěného kovu ani na aniontu užitě soli rtutičnaté. Absolutní hodnotu síly té snadno jest určit. Z důvodů četných jsme nuceni míti za to, že rtuť vystupuje zde monoatomicky, že tedy jest

$$n_e = 1,$$

takže, poněvadž $R = 8.31$ volt \times coulomb., závisí elektromotorická síla jen na teplotě a koncentraci:

$$\pi = \frac{8.31}{96540} \cdot T \cdot \frac{1}{N_1}$$

čili

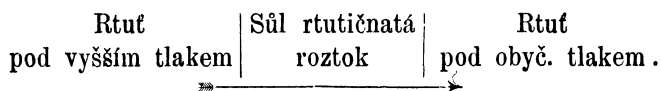
$$\pi = 86.08 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{T}{N_1}.$$

Kdybychom tudíž volili $N_1 = 100$, tedy na př. 100 molekul rtuti na 1 molekulu rozpuštěného zlata, bude při obyčejné teplotě (17°), kdy $T = 290$, elektromotorická síla článku tak pořízeného

$$\pi = 247.6 \cdot 10^{-6} \text{ volt.}$$

V těchto nepatrných obnosech ovšem spočívá obtíž pro experimentální kontrolu theoretických důsledků.

3. Osmotická theorie sil elektromotorických potvrzena jest na základech velmi širokých. Ukázalo se, že jakkoli přivoděná změna v koncentraci iontů elektrody má za následek vznik síly elektromotorické. Mechanická změna koncentrace působí právě tak, jako změny koncentrace při pochodech výše vypsanych. Zajímavé uspořádání toho druhu podal *Th. des Coudres* *). Jest v podstatě toto:



Uspořádání provedeno takto: do roztoku dusičnanu rtutičnatého kolmo ponořena roura skleněná, na spodním konci pergamenovým papírem ovázaná. Do roury nalito rtuti do výše odpovídající žádanému tlaku. Druhou elektrodou byla rtuť v témž roztoku dusičnanu rtutičnatého umístěná, jejíž povrch byl ve stejné výši jako povrch pergamenového papíru. Papír ten ve skutečnosti tvořil blánu, nepropouštějící rtuť kovovou, leč propouštějící ionty rtuťové. Proudem rtuť se převádí od elektrody o vyšším tlaku k elektrodě o tlaku nižším (jak směrem šipky jest naznačeno). Obdoba tlaku elektrolytického s tlakem hydraulickým jest tu do krajností zřetelná. Také jest potenciální rozdíl funkcí výšky sloupce rtuťového, jak jednoduchá úvaha učí. Když se totiž převede 1 gram-atom rtuti z výšky l (kde l značí kolmý rozdíl povrchů rtuti na obou elektrodách) na výšku 0, jest mechanická práce tím vykonaná dána výrazem

$$L = 200 g \cdot l,$$

když g jest urychlení tíže v míře absolutní. L jest vyjádřeno ergy, a poněvadž

*) *Des Coudres*, 1892. Wied. Ann. 46. 292.

$$10^7 \text{ erg} = 1 \text{ volt} \times \text{coulomb},$$

nutno výraz hořejší násobiti činitelem 10^{-7} , aby byla práce vyjádřena v míře elektrické. Když tak učiníme, lze ji srovnati s prací elektrickou, která jest

$$L = \pi n_e \varepsilon_0,$$

takže z rovnosti obou výrazů pro L [ježto jest pro rtuť zase $n_e = 1$], plyne

$$\pi = 200 \cdot 10^{-7} \cdot \frac{g}{\varepsilon_0} \cdot l,$$

aneb, když vyčíslíme používše

$$g = 980 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-2},$$

$$\varepsilon_0 = 96540 \text{ coulomb},$$

shledáme elektromotorickou sílu přímo úměrnou tlaku sloupce rtuťového (kde l jest vyjádřeno v centimetrech):

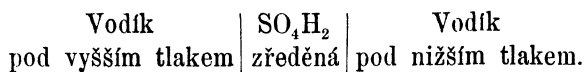
$$\pi = 0.203 \cdot 10^{-6} l,$$

tedy asi 0.2 mikrovolt pro rozdíl v tlaku o 1 *cm*. Tato nepatrná hodnota činí ovšem nemalé nesnáze při měření, leč přece řádová shoda mezi počtem a pozorováním, které se dodělal *Des Coudres*, jest skvělým dokladem pevného theoretického základu, z něhož se vyšlo. Na ukázkou té shody stájeť tu čísla:

tlak:	$10^6 \cdot \pi$ poč.	$10^6 \cdot \pi$ poz.
36 <i>cm</i>	7.2 volt	7.4 volt
46 "	9.3 "	10.5 "
113 "	23.0 "	21.0 "

4. Posléze lze sestrojiti články koncentrační prvého typu, když užijeme za látky ionty vysílající plynů. To jest ovšem jen zvláštním experimentálním obratem možno, který v podstatě jest velmi jednoduchý: elektrody platinové platinovou černí pokryté (poplatinované) aneb ještě lépe elektrody zlaté pokryté černí palladiovou zataví se pomocí drátku do rourek skleněných, jichž spodní otevřený konec se do elektrolytu ponořuje tak, aby malá část plechu platinového neb zlatého byla v kapalině ponořena, ostatní však byla obklopena plynem v uzavřeném prostoru rourek

obsaženým, nejlépe vodíkem, neboť známa jest ochota, s kterou černí platinová nebo palladiová se tímto plynem nasycuje. Taková elektroda se skutečně chová jako elektroda plynová, kov slouží jen jako vodič (s jistou rezervou řečeno), černí však hraje úlohu rozpustidla pro plyn (jako na př. rtuť činila při amalgamatech) umožňujíc přechod částic plynových z elektrody ve stav ionisace a naopak. I mají tyto elektrody plynové, jak *Le Blanc**) experimenty zjistil, povahu elektrod *zvratných*. Omezíme se zde, kde běží jen o principy článků koncentračních, na nejjednodušší případ možný: dvě elektrody vodíkové, kde vodík jest pod různým tlakem, ponořené v elektrolyt, který chová týž ion (vodík), tedy ve zředěnou kyselinu, na př. kyselinu sírovou. Máme tedy v konkrétním případě na mysli článek:



Budiž na prvé z elektrod tlak vodíku p_1 , na druhé p_2 , takže platí nerovnost

$$p_1 > p_2.$$

Vzorec pro elektromotorickou sílu dá se opět pomocí tlaku elektrolytického, i bez něho dle obdoby thermodynamické odvoditi, neboť tu jde o přechod molekul vodíkových z vyššího tlaku na nižší tlak. Obdoba s amalgamaty jest tu úplná. Pokud se vodíku plyného týče, jest práce vykonaná přechodem z tlaku p_1 na tlak p_2 dána výrazem

$$L = RT \ln \frac{p_1}{p_2};$$

práce pak elektrická, poněvadž jedna molekula vodíku dva jednoduší ionty poskytuje ($n_e = 2$), jest

$$L = 2\varepsilon_0\pi,$$

a z rovnosti obou prací plyne

$$\pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \ln \frac{p_1}{p_2}.$$

*) *Le Blanc*, 1893. Zeitschr. f. physik. Chem. XII. 333.

Oproti vnějšímu tlaku plynu mimo elektrodu působí tlak elektrolytický plynu v elektrodách (v černí platinové neb palladiové), kde však na zřeteli nutno míti ne molekuly plynu H_2 , nýbrž jednotlivé ionty vodíkové. Když elektrolytický tlak na elektrodách nazveme P_1 a P_2 , a sice zase tak, že

$$P_1 > P_2,$$

vyplyne obdobnou úvahou výraz chudší toliko o faktor $\frac{1}{2}$ (povážně $n_e = 1$), tedy

$$\pi = \frac{RT}{\epsilon_0} l \frac{P_1}{P_2}.$$

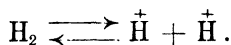
Ježto oba výrazy touž veličinu vyznačují, plyne z jich rovnosti podmínka pro vztah tlaku elektrolytického a vnějšího na elektrodách plynových:

$$\frac{1}{2} l \frac{p_1}{p_2} = l \frac{P_1}{P_2}$$

čili

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1^2}{P_2^2}.$$

Podmínka tato jest v plné shodě s názory moderní chemie na rovnovážné stavy soustav plyných. Při zvratných elektrodách plynových jde o *reakci zvratnou*, spočívající v tom, že molekuly vodíkové štěpí se v ionty, což naznačujeme schématem



Reakce probíhá tak dlouho ve smyslu od levé ruky k pravé, až jest vyhověno podmínce: koncentrace části nedissociované (zde jest to vodík) lomena součinem z koncentrací částí disociovaných (zde jsou to ionty vodíkové, oba ve stejné koncentraci, ježto vznikají ve stejném množství) jest veličinou stálou na absolutních hodnotách koncentrace nezávislou. Při plynech koncentrace nahrazeny jsou jednoduše tlaky, takže máme na jedné elektrodě:

$$\frac{p_1}{P_1^2} = \text{konst.}$$

a na elektrodě druhé

$$\frac{p_2}{P_2} = \text{konst.},$$

kde p k vodíku, P k iontům se vztahuje, takže, poněvadž vzhledem k výše vytčené nezávislosti na absolutních hodnotách konstanty mají hodnotu stejnou, plyne

$$\frac{p_1}{p_2} = \frac{P_1}{P_2},$$

kterýž důsledek, srovnalý s teorií o chemické rovnováze na zcela jiných než elektrických základech založené, řadí se důstojně mezi jiné elegantní důsledky elektrochemie.

Poznámka k „Příspěvků k theorii kuželoseček“ od prof. dr. K. Zahradníka, str. 37.

Napsal **J. Pour,**

prof. na c. k. Malostranské reálce v Praze.

1. Protne-li kružnici a její dvě tečny přímkou rovnoběžnou se spojnicí bodů dotyčných, jsou části sečny obsažené mezi kružnicí a tečnami stejné. Tento vztah, založený na souměrnosti kružnice a daných tečen k průměru vedenému průsečíkem tečen, přísluší ovšem i ostatním kuželosečkám.

Neboť, promítneme-li svrchu vytčený útvar centrálně do roviny se sečnou rovnoběžné, nemění se projekcí dělicí poměr bodů, v nichž sečna dané útvary protíná.

Že ovšem uvedený vztah přísluší též sečně, která protíná kuželosečku v bodech diametrálních k bodům dotyčným daných tečen (jak pod názvem „Nová vlastnost kuželosečky“ ve článku dole citovaném se předvádí), jest zřejmo.

Přejde-li sečna v tečnu, nabudeme věty: Část tečny kuželosečky, obsažená mezi dvěma tečnami, které sestrojeny jsou v krajních bodech některé, s tečnou rovnoběžné těžitvy, půlena jest bodem dotyčným.

Poněvadž úběžné přímce roviny nelze přisouditi určitý směr, plyne z předešlého též známá vlastnost hyperboly: Části