

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky

O. Šulc

Osmotická theorie sil elektromotorických

Časopis pro pěstování matematiky a fysiky, Vol. 27 (1898), No. 1, 12--25

Persistent URL: <http://dml.cz/dmlcz/121011>

Terms of use:

© Union of Czech Mathematicians and Physicists, 1898

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>

průmět u_2 , který je s průmětem (u_2) na přímce kolmé ku stopě M . Výška ξ_u jest nekonečně veliká.

e) Bodu v , jehož v_3 jest bod úběžný průmětu P_3 , příslušný průmět v_1 sestrojíme pomocí průmětu $s_1v_1 \parallel P_3$, který P_1 protíná ve v_1 . Zároveň v průsečíku s_1v_1 s M máme průmět v_2 a v průsečíku kollineárního paprsku (s) $v_3 \parallel P_3$ s průmětem (P_2) máme průmět (v_2). Zároveň musí ležeti (v_2) na centralní ose kollineace (R_2) obou průmětů centralných.

f) Konečně bodu w , jehož průmět w_2 jest bodem úběžným průmětu P_2 , dostaneme průmět w_3 pomocí kollineace, na centralné M' , tedy v průsečíku průmětu P_3 s M' . Jeho průmět w_2 jest v průsečíku průmětu P_1 s M' , poněvadž $M' = s_1w_1$. Výšku ξ_w bodu w odvodíme pak známým způsobem.

(Dokončen.)

Osmotická theorie sil elektromotorických.

Vykládá

Dr. O. Šulc v Praze.

Probírajíce se ve starší literatuře nesoucí se k elektrochemii, žasneme věru nad hojností i rozmanitostí teorií, které snaží se vysvětliti základní úkazy elektrochemické: vodivost elektrickou, elektrolysi a vznik sil elektromotorických. Mnohým vývodům nelze upřítí duchaplnost, jiným strojenost, leč velmi četným nejasnost. Pročetše ty veškery theorie, máme málo jasnější obraz na př. o elektrolysi, než měli jsme před studiem. Spíše pocítujeme tíseň chaosu, z něhož nesnadno si cos definitivního vybrati.*)

Jasno začlo svitati teprve po pracích *Kohlrauschových* o vodivosti elektrolytů, totiž kyselin, zásad a zejména solí. Tu ukázáno předem, že molekulární vodivost solí, to jest součin z vodivosti specifické a z koncentrace molekulární, s rostoucím

*) Srovn. ku př. příslušné stati v obsáhlém díle *G. Wiedemannově*. Die Lehre von der Electricität. — Nejvíce podrobností ovšem jest ve spíše *W. Ostwaldově*: Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. V Lipsku 1896.

zředěním dospívá hodnoty hraničné, která pro veškery soli dá se vyjádřiti součtem dvou konstant, z nichž jedna charakterisuje kyselinu, druhá zásadu. K těmto výsledkům těsně se přimykají nálezy, které učinil *Hittorf* o změnách koncentrace elektrolytu na elektrodách.

Odtud temení základy theorie elektrolytické dissociace elektrolytů, která uspokojivě vysvětluje veškery zjevy elektrické vodivosti, vzniku sil elektromotorických i elektrolyse.

Moderní tyto názory vysvětlují jednoduše i přehledně celé obory poznatků experimentálních, i nebudu váhati občas ukázky z nich v útvarch co možná jednoduchých čtenářům předváděti, tím spíše, an obor fysiky, kde k platnosti přicházejí, pro důležitost svou má dojiti pojetí co možná jasného od vrstev co nejširších.

Základní pojmy, o které se nám prozatím stačí opíratí, jsou tyto:

1. Pojem elektrolytické dissociace.
2. Pojem osmotického tlaku.

Na základě těch dvou pojmů můžeme jednoduše a přesvědčivě vysvětliti téměř veškery úkazy elektrochemie. V přítomné stati chceme na tom základě předvésti theorii sil elektromotorických.

Elektrolytická dissociace.

Ježto nelze tu v krátkém rámci podati celý vývoj a opodstatnění theorie elektrolytické dissociace, která vyvinula se z prací, jež vykonali *Clausius*, *Kohlrausch*, *Ostwald*, *van'tHoff*, *Nernst*, *Arrhenius* a j., jest se omeziti na sdělení základních pojmů pro účel tohoto článku postačitelých.

Základní argumenty lze dle *Clausia* formulovati takto: Molekuly v roztoku jsou větším neb menším počtem v ionty rozdrobeny, *dissociovány*. Ionty jsou volně pohyblivé, všechny směry pohybu jsou stejně zastoupeny. Vložíme-li v roztok elektrody, jimiž vstupuje proud, vyznačí se tím směr pohybu, jenž přednost má před ostatními směry. Pak se každou částicí plošnou, kolmou na směr spojující elektrody, pohybuje větší počet kladných iontů v kladném směru než v záporném, a větší počet záporných iontů v záporném směru než v kladném, čili, ježto jen rozdíl obou pohybů k platnosti přicházejí, každou částicí plošnou

se pohybuje určitý počet kladných iontů v jednom směru a určitý počet záporných iontů ve směru druhém. Tento počet nemusí býti stejný, ale závisí na povaze iontů. Tímto pohybem iontů („Wanderung“) umožňuje se proud elektrický v elektrolytu. Každý z iontů přejímá a sděluje dále určitý náboj elektrický. Dle zákona *Faradayova* jest tento náboj pro chemický ekvivalent (v gramech) veličina stálá, totiž pro jednomocný ion 96540 *coulomb*.

Tento názor o pohyblivosti iontů jest podkladem prací *Hittorfových* o změnách koncentrace elektrolytu na elektrodách, z nichž stanoveny jsou relativní rychlosti iontů. Budiž tu zmíněno, že názory o volné pohyblivosti iontů v roztocích jen zvolna nabývaly půdy. Není snadno konservativnímu chemikovi představit si, že by ionty na př. iódidu draselnatého, tedy soli, která vznikla vyrovnáním mocných affinit chemických a činí dojem nerozborné stability, měly býti v roztoku volné vedle sebe: iód a energické kalium, které vodu rozkládá. Nesmíme však zapomínati, že ionty liší se od volných atomů neb radikálů chemických podstatně tím, že nesou náboj elektrický, který při elektrolysi ztrácejí na elektrodách a pak teprv jako volné atomy neb radikály dle běžných názorů chemiků reagují. Námitka, proč ionisovaný iód v roztoku iódidu draselnatého nereaguje se škrobem jest bezpodstatná. Není tam volného iódu, nýbrž jsou tam vedle molekul iódidu draselnatého ionty iód a kalium. A na těch není důvodu žádati reakce, která jim, jak právě zkušenost učí, nepřísluší. Ostatně vyjdeme zcela z rozpaků, když dáme hypotetičnosti volných iontů klesnouti na úroveň hypotetičnosti theorie atomické.

Názor, k němuž dospěl *Kohlrausch* o nezávislosti pohybů iontů jest asi tento: S rostoucím množstvím rozpustidla vždy více v pozadí ustupuje vzájemné působení mezi ionty samými, pročež stálým zředováním vystupuje individualita iontů samotných, jež vystihne se mezi maximální molekulární vodivosti při nejvyšším zředění prakticky přípustném. Abychom užili příkladu, jestli jeden z iontů chlór, jedno jest, je-li druhý natrium nebo kalium atd. čili pochodí-li chlór ten z dissociace chlórídu sodnatého neb draselnatého. Tím způsobem vystižena vodivost elektrolytů jako additivní funkce vodivostí iontů.

Arrhenius doplnil theorii *Kohlrauschovu*. Z úkazu, že zředováním přibývá vodivosti molekulární, soudí, že roste zředěním počet molekul dissociovaných, tedy i poměr jich k počtu molekul nedissociovaných, kterýž poměr udává *stupeň* dissociace. Stupeň ten dissociace závislý jest na koncentraci roztoku a dostupuje při jistém zředění charakteristického maxima.

Na základě volné pohyblivosti iontů přísluší jim osobitý tlak osmotický v roztoku, závislý na koncentraci iontů (počtu v jednotce objemu) a tudíž i na stupni dissociace, která zase závislá jest na koncentraci roztoku. Tlak ten jest zcela obdobný tlaku plynů pohyblivostí částic plyných působenému.

Tlak osmotický.

Rozpouštění látek v rozpustidlech zaviněno jest snahou molekul látek tuhých přejíti vlivem rozpustidla ve skupenství kapalné. Jako pak přechod kapalin ve skupenství plyné charakterisováno jest napjetím par kapaliny, tak ona snaha projevuje se za vhodného uspořádání tlakem, který zoveme *osmotickým*. Víme dobře, že látka v určitém rozpustidle rozpouštění schopná, není s to trvati ve styku s tímto rozpustidlem v rovnováze, nýbrž, že tak dlouho se rozpouští, až roztok nad látkou nadbytečnou jest nasycen. Toť obdoba par nasycených. Tlaku par nasycených (pro určitou teplotu) jest obdoben tlak osmotický nasyceného roztoku, tlak, který zoveme tlakem rozpouštěcím. Kdekoli pak roztok nasycený stýká se s roztokem nenasyceným, neb dokonce s pouhým rozpustidlem, nastane pohyb molekul tlakem osmotickým směřující k vyrovnání koncentrací. Účinný ten tlak přijde k platnosti, když vyrovnání koncentrací bráněno jest stěnou polopropustnou, to jest takovou, která propouští rozpustidlo, nikoli však látku rozpouštěnou. Nepohlížíme více na roztoky jako na representanty statické rovnováhy mezi látkami rozpouštěnými a mezi rozpustidly, nýbrž jako na ustálený stav molekulárných pohybů, podobné, jako to činíme v kinetické theorii plynů. A vskutku ukázal se tlak osmotický úplnou obdobou tlaku plynů. Jest to tlak, který by prokazovaly molekuly látky rozpouštěné, kdyby byly v prostoru, daném příslušným zředěním schopny volných pohybů, existence ve skupenství plyném. Rozpustidlo jest tu pouhé zředidlo a jednoduché rovnice o tlaku

osmotickém platí ovšem pro limitu, kdy zředění jest tak značné, že vliv rozpustidla mizí.

Pominuto budiž i historického vývoje poznání této základní obdoby i jednotlivostí experimentálních. Z klassických prací, které o tlacích osmotických vykonal *Pfeffer* plynou dvě základní věty:

1. Osmotický tlak v roztocích dostatečně zředěných jest přímo úměrný koncentraci. Obdoba to zákona *Boyleova*.

2. Osmotický tlak jest přímo úměrný absolutní teplotě. Obdoba to zákona *Gay-Lussacova*.

Následkem toho platí i pro roztoky zředěné zákon spojený: součin z tlaku P a objemu V jest přímo úměrný absolutní teplotě, jako při plynech. Jiné pak pokusy k tomu vedly, že konstanta úměrnosti jest táž pro zředěné roztoky jako pro plyny, že tudíž platí známý vztah

$$PV = RT,$$

kde T jest absolutní teplota. Když pak v obou případech uvažujeme vždy molekulární množství, má veličina R pro všechny plyny i pro všechny zředěné roztoky hodnotu stejnou, totiž v míře thermické

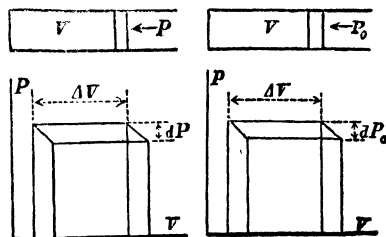
$$R = 1.96 \text{ cal.}$$

Jest to výraz jen toho, že i pro zředěné roztoky platí věta *Avogadrova*:

3. Za stejné teploty a stejného osmotického tlaku obsahují stejné objemy roztoků týž počet molekul.

Molekuly látky rozpuštěné rozptýleny jsou prostřednictvím rozpustidla ve velkém poměrně objemu, že kvalitativní jich rozdíl v první aproximaci mizí, a že vlastnosti roztoku, jak na zevnějšek se prokazují, závisí v prvé řadě jen na počtu molekul obsažených v jednotce objemové, čili jinak řečeno, jsou vlastnosti roztoku jednoduchou funkcí molekulárních hmot látek rozpuštěných (vlastnosti *kolligativní* dle Wundta). Z toho plyne možnost, užití zjevů s osmotickým tlakem souvislých ku stanovení hmot molekulárních jak jsou toho dokladem moderní metody: *Raoultova*, *Beckmannova* a j.

Van't Hoff,*) opíraje se o prokázanou obdobu roztoků zředěných s plyny, odvodil zákony o tlaku osmotickém cestou zvrtných pochodů thermodynamiky. Jak obdoba ta do krajnosti jest úplná, budiž prokázáno na připojeném znázornění (obr. 1.).



Obr. 1.

V levo naznačen jest povědomý pochod zvrtný při plynu dokonalém. Teplo sdělené při teplotě T , které toliko vnější práci $P \cdot \Delta V$ odpovídá, objeví se při změně teploty o dT zase jakožto práce. — V pravo jest naznačen obdobný pochod zvrtný při roztoku, který budiž tak zředěn, že nemusíme přihlížeti k zabarvení tepelnému při změně koncentrace. Zvětšení objemu ΔV odpovídá rovněž jen vnější práci $P \cdot \Delta V$. Pak musí však snížení teploty o dT v zápětí míti práci získanou $V \cdot dP_0$, z čehož plyne, že $dP_0 = dP$. Podotčeno budiž ještě, že objem V myšlen jest tak veliký, že změna jeho ΔV žádné patrné změny tlaku nepřivodí, a že rovněž změna dP jest tak malá proti veličině ΔV , že průběh křivky adiabatické netřeba bráti v úvahu.

Tlak elektrolytický.

Jako přechod molekul tuhých v roztok děje se tlakem jistým, který jsme seznali jakožto tlak osmotický, jsme obdobou další vedení k názoru, že dissociace molekul v ionty zprovázána také jest tlakem určitým, který nazval *van't Hoff* „elektrolytický tlak rozpouštěcí“. Abychom představu posílili, uveďme tento příklad: kov nějaký ponořený v roztoku své soli, dejme tomu zinek v roztoku síranu zinečnatého. V tomto roztoku jsou dle elektrolytické theorie dissociální volné ionty zinku, jimž přísluší

*) *Van't Hoff*, 1887. Zeitschr. f. phys. Chem. I. 481.

jistý osmotický tlak (p). Elektroda, v tomto případě zinek, má snahu vysílati do roztoku ionty zinkové. Ta snaha jest elektrolytický tlak zinku (P). Rovnováha nastane patrně, jen když $P = p$, to jest, když osmotický tlak iontů v roztoku rovná se elektrolytickému tlaku týchž iontů na elektrodě. Není-li tomu tak, vznikne difference potenciální, a sice v našem případě asi takto: kov v roztok ponořený vyše něco kladných iontů v roztok, tím se sám nabije záporně, ježto vždy oba druhy nábojů ve stejném množství vznikají. Roztok jest v tom případě nabit kladně. Elektrolytický tlak má snahu převésti ionty z osmotického tlaku P na tlak osmotický p . Práci, která in maximo s tím přechodem jest spojená, můžeme snadno určit, ježto jest dovoleno na tlaky osmotické užiti principů platných v thermodynamice o dokonalých plynech.

Tuť jsme u základního obratu osmotické theorie sil elektromotorických.*)

Převédeme-li ideální plyn o původním tlaku P a objemu V isothermicky na tlak p a objem v jest práce maximální L s tím pochodem spojená

$$L = \int_V^v P \cdot dV,$$

čili, dosadíme-li ze základní rovnice plynů

$$P = \frac{RT}{V},$$

též

$$L = RT \int_V^v \frac{dV}{V},$$

z čehož plyne

$$L = RT \cdot l \frac{v}{V}.$$

Ježto však platí pro dokonalé plyny úměra

*) Srovn. *W. Nernst*, Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschr. f. phys. Chem. IV. 129. (1889.)

$$\frac{v}{V} = \frac{P}{p},$$

můžeme též psáti

$$L = RT \cdot l \frac{P}{p}.$$

Velikost práce nezávisí na absolutních hodnotách tlaku, nýbrž jenom na poměru jich. Přechod ze 100 *atm* na 10 *atm* jest rovnoplatný s přechodem ze 0·1*atm* na 0·01*atm*.

Jak patrně, musí tato práce dle principu zachování energie býti identickou s elektrickou prací ionisace v roztoku. Práce ta elektrická jest měřena součinem z množství elektriny ϵ a rozdílu potenciálního π , tudíž

$$L = \epsilon \pi.$$

Ježto se tu jedná o množství elektriny se vztahem k iontům, jest přehledno dle zákona *Faradayova* míti zření k chemické valenci n_e iontů, a psáti tudíž

$$\epsilon = n_e \cdot \epsilon_0,$$

kde pak ϵ_0 jest známá stálá ze zákona toho, totiž

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

takže jest

$$L = n_e \cdot \epsilon_0 \pi,$$

a tudíž vzhledem k vyžadované rovnosti práce sil osmotických a sil elektrostatických

$$(1) \quad n_e \cdot \epsilon_0 \pi = RT \cdot l \frac{P}{p}.$$

Rovnice odvozená*) jest základní rovnicí pro veškeru nauku o silách elektromotorických i lze z ní čerpati výklad všech úkazů pozorovaných na člancích galvanických, při elektrolysi atd.

*) Odvození zde podané pro stručnost svou nemůže činiti nároků na absolutní přesvědčivost chodu myšlének, má však býti spíše ukázkou elegance moderních teorií chemie fysikálné a nabádáti k podrobnějšímu studiu.

Rozbor základní rovnice o silách elektromotorických.

Nalezenou rovnici základní (1) lze psáti též ve tvaru

$$(1') \quad RTlp + n_e \varepsilon_0 \pi = RT \cdot lP,$$

kterýž jest pro některé úvahy přehlednějším.

Předem jest výhodou, když v základní rovnici pro potenciální diferencii

$$\pi = \frac{RT}{n_e \varepsilon_0} \cdot l \frac{P}{p}$$

stále veličiny vyčíslíme, při čemž jest žádoucí, aby π bylo udáno ve voltech. Na pravé straně rovnice jest poměr

$$l \frac{P}{p}$$

a veličina n_e bezrozměrné číslo.

Poněvadž dále veličina R jest v míře thermické

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

vzhledem k tomu, že

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

nutno násobiti pravou stranu rovnice číslem 4.24, takže bude

$$\pi = 4.24 \frac{1.96}{96540 \cdot n_e} T \cdot l \frac{P}{p},$$

aneb přejdeme-li ještě k logarithmům obecným:

$$\pi = 4.24 \frac{1.96}{0.4343 \cdot 96540 \cdot n_e} T \cdot \lg \frac{P}{p}.$$

Když vyčíslíme, máme konečně

$$(1a) \quad \pi = \frac{0.0002}{n_e} \cdot T \cdot \lg \frac{P}{p}.$$

Jedná-li se o úvahy při téže teplotě, můžeme za účelem zaokrouhlení zvoliti za teplotu střední 17° , takže jest

$$T = 290^\circ,$$

a pak

$$\pi = \frac{0.0575}{n_0} \lg \frac{P}{p}.$$

Diskuse základních rovnic poskytuje tři případy typické:

1. Je-li předem platný případ zvláštní, kde

$$P = p,$$

jest, jak na první pohled patrné,

$$\pi = 0,$$

to jest elektrolytický tlak a osmotický tlak iontů v roztoku jsou v rovnováze, nevznikne žádná potenciální difference. Tak jest tomu vždy, když jest na obou stranách stejná koncentrace iontů, neboť osmotické tlaky jsou přímo úměrné koncentracím.

2. Je-li tlak elektrolytický větší než tlak iontů v roztoku, to jest když

$$P > p,$$

má veličina π konečnou hodnotu kladnou. Sem patří náš příklad se zinkem, a ostatně většina obyčejných kovů: zinek, kadmium, kobalt, nikl, železo chová se podobně. Ty kovy v roztocích svých solí nabíjejí se záporně, roztoky jsou nabitы kladně. To znamená, že elektrolytický tlak těch kovů jest značný, že ho zpravidla tlakem osmotickým rozpuštěných solí kovových kompenzovati nelze, kde jsme v koncentracích iontů omezení rozpustností dotyčných solí kovových.

3. Naproti tomu kovy vzácné: rtuť, stříbro, platina a j. mají nepatrný tlak elektrolytický, nemají skoro snahu vysílati ionty v roztok, i nabíjejí se tudíž v roztocích svých solí, kde je větší koncentrace iontů, totiž kde platí

$$P < p,$$

kladně, kdežto roztoky jsou nabitы záporně. Jen když osmotický tlak iontů v roztocích nad míru zmenšíme, mohou i tyto kovy jeviti náboj záporný.

Zcela podobné úvahy platí *mutatis mutandis*, máme-li elektrody, které poskytují *anionty*, na př. desku platinovou nabitou chlórem. Pokud víme, mají anionty vesměs vysoký tlak elektro-

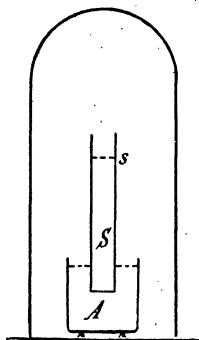
lytický, i nabíjejí se v roztocích, kde jsou stejné ionty obsaženy, kladně.

Vrátíme se ještě k nejobvyklejšímu případu, kde $P > p$. Kov jakožto látka daná, dává určitou koncentraci iontů. I jest patrné, že záleží pak hodnota elektromotorické síly na koncentraci iontů v roztoku, tedy na koncentraci elektrolytu. Leč oproti změnám této koncentrace jest veličina π málo citlivá. Když p ubývá řadou geometrickou, roste π řadou arithmetickou. Zmenšíme-li koncentraci iontů v roztoku desetkrát, vzroste π

při jednomocném kovu ($n_e = 1$) o 0·0575 volt,
při dvoumocném kovu ($n_e = 2$) o 0·0288 volt.

Důsledky tyto dotvrzeny jsou zcela experimenty.

Aby obdoba mezi tlakem osmotickým a tlakem par ještě více pronikla, budiž ještě uvedeno toto: Jest obecně známo, že napjetí nasycených par na př. vodních závisí na teplotě, však méně známo jest, že závisí jaksi i na „koncentraci“, dovoleno-li



Obr. 2.

nám pro obdobu užití toho slova v následujícím případě. Stojí-li v prostoru uzavřené dvě otevřené nádoby částečně vodou naplněné nestejně vysoko, tu voda v nižší nádobě podléhá nejen tlaku nasycených par vodních, jemuž podléhá i voda v nádobě horní, nýbrž ještě tlaku sloupce par o výši dané rozdílem hladin vody v obou nádobách. Proto nastane tu kondensace, čímž ruší se rovnováha, takže v horní nádobě nastane vypařování, což se

tak dlouho opětuje, až voda predestilluje z nádoby horní do nádoby níže položené.

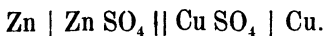
S tím případem dá se dobře porovnatí uspořádání *Arrheniovo**). V uzavřeném prostoru (obr. 2.) ponořena jest do vody v nádobě A svislá roura s vodním roztokem S, kteráž jest na spodním konci (ve vodě) blanou polopropustnou přepažena. I bude tou blanou z nádoby do roury diffusí přecházeti voda, až při jisté výšce roztoku v rouře nastane osmotická rovnováha, totiž tehda, až na hladinu u výši, blány působiti bude tlak rovný osmotickému tlaku roztoku. Pak přestane blanou veškeré proudění. Současně zavládne také rovnováha mimo kapalinu. Jest patrné, že v rouře nad povrchem s roztoku musí panovati stejný tlak jako mimo rouru; jinak by nastala nepřetržitá destilace, která by výšku sloupce v rouře buď zvětšovala neb zmenšovala, čímž však by se rušila osmotická rovnováha při bláně polopropustné a voda by tudy buď do roury vnikala aneb z roury unikala. Vzniklo by tím tudíž *perpetuum mobile*, což nemožné jest. Tím jest veden nepřímý důkaz o rovnosti tlaku v rouře nad povrchem s i mimo rouru. Podotčeno budiž ještě, že roztok jest tak zředěn, že lze mu přisuzovati stejnou specifickou hmotu s rozpustidlem.

Z výšky sloupce roztoku v rouře lze určití tlak osmotický, což však tu opominuto býti může, ježto tu stačilo prokázati obdobu toho tlaku s tlakem par vůbec, nasycených pak zvláště. Zde budiž k učiněným úvahám připojena ukázka, jak výsledku osmotického pojímání sil elektromotorických dále s výhodou lze užiti.

Články.

Posud mluveno o pouhých elektrodách. Užitek provedené diskusse vynikne teprve aplikací na případy prakticky důležité, to jest články galvanické. Zde v závěru stati buď jen k tomu poukázáno, co jest rázu obecného. Článkem zde mñíme soustavu přeměňující chemickou energii v energii elektrickou, nehledě k tomu, zda vedle těch dvou energií jiná ještě k platnosti přichází. Nejjednodušeji vznikne článek kombinací dvou elektrod. Volme za určitý příklad článek Daniellův v uspořádání:

*) S. Arrhenius, 1889. Zeitschr. f. phys. Chem. III. 115.



Uzavřeme-li článek, máme tu čtvero styků:

1. $\text{Cu} \mid \text{Zn},$
2. $\text{Zn} \mid \text{Zn SO}_4,$
3. $\text{Zn SO}_4 \mid \text{Cu SO}_4,$
4. $\text{Cu SO}_4 \mid \text{Cu}.$

Styk kovů (1) i styk obou elektrolytů (3) nedávají vzniku značným potenciálním rozdílům, i můžeme je pro orientační úvahu se zřetele pustiti. I zbývají jen styky kovů s roztoky jich solí. V rovnici (1) jest pro zinek i měď:

$$n_s = 2,$$

takže máme pro kombinaci $\text{Zn} \mid \text{Zn SO}_4$

$$\pi_1 = \frac{RT}{2\varepsilon_0} l \frac{P_2}{p_1},$$

a pro kombinaci $\text{Cu SO}_4 \mid \text{Cu}$

$$\pi_2 = -\frac{RT}{2\varepsilon_0} l \frac{P_2}{p_2},$$

kde znamení záporné značí, že se tam ionty (Cu) na elektrodě vylučují, současně, jak stejný počet iontů (Zn) na druhé elektrodě v roztok vchází. Elektromotorické síly se sčítají, i máme pro celý článek

$$(2a) \quad \pi = \pi_1 + \pi_2 = \frac{RT}{2\varepsilon_0} \left[l \frac{P_1}{p_1} - l \frac{P_2}{p_2} \right]$$

aneb

$$(2b) \quad \pi = \frac{RT}{2\varepsilon_0} l \left(\frac{P_1}{P_2} \cdot \frac{p_2}{p_1} \right) = \frac{RT}{2\varepsilon_0} l \left(\frac{P_1}{P_2} : \frac{p_1}{p_2} \right).$$

Rozbor této rovnice jest nad míru poučný. Elektrolytické tlaky zinku (P_1) a mědi (P_2) jsou hodnoty dané, i patrné jest, že závisí elektromotorická síla článku hlavně od osmotického tlaku (p_2) iontů (Cu) a tlaku (p_1) iontů (Zn), a sice

$$\pi \begin{cases} \text{roste} \\ \text{klesá} \end{cases} \text{ když } \begin{cases} p_2 \text{ roste,} \\ p_1 \text{ klesá.} \end{cases}$$

Leč, jak v předchozím uvedeno, valných změn síly elektromotorické π docíliti měněním koncentrace roztoků Cu SO_4 a Zn SO_4 nelze, neboť změna v koncentraci o 10^x změní elektromotorickou sílu pouze o $0.0288x$ volt.

Překvapující důsledek jest tento: Když zdaří se učiniti

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

změní se znamení veličiny π , což značí, že se směr proudu takového článku obrátí. Toho lze docíliti cestou chemickou.*) Přilijeme-li k roztoku Cu SO_4 roztoku kyanidu draselnatého až modrá barva zmizí, odstraníme z toho roztoku téměř všechny volné ionty (Cu), neboť vznikne podvojný kyanid měďnato-draselnatý, obsahující bezbarvé ionty složitě. Tím se koncentrace iontů (Cu) sníží na žádaný stupeň, a hodnota zlomku $\frac{p_1}{p_2}$ stoupne žádoucně.

Kdežto při obyčejném článku Daniellově proud směřuje od mědi k zinku, jde po přilítí roztoku kyanidu draselnatého od zinku k mědi (mimo článěk).

* * *

Tím jsme se upotřebením základních vzorců nabytých cestou osmotickou jen dotknuli na ukázkou, jak jednoduchého názoru a vniknutí v podstatu věci připouští moderní názor o elektrolytické dissociaci a tlaku osmotickém iontů. Rozvinutí další celé theorie na základní zjevy polarisace, elektrolyse atd. spojené se specialisací a opřené nezbytnými úvahami thermodynamiky bude lze snadno příležitostně podati na základě tohoto předchozího náčrtku, který posloužiti má prvé orientaci a prvému sprátnění se s pojmy za východiska moderní elektrochemii sloužícími.

*) *W. Hittorf*, 1892. *Zeitschr. f. phys. Chem.* X. 593.