

## A CHEMIAI ÉS ELEKTROMOS ENERGIA VONATKOZÁSAIRÓL.

*Dr. Farkas Gyula egyet. tanártól.*

v. *Helmholtz*<sup>1)</sup> a szabad és kötött energiának általa bevezetett fogalmaival a rendezett és rendezetlen mozgások fogalmait társasította. Ezen fogalmak igen nagy mértékben alkalmasak arra, hogy ismereteink rendszeresítését előmozdítsák. Ha a rendezettség-, illetőleg rendezetlenségnek folytonos sorozatot képező fokozást tulajdonítunk, mely azok mértékszerét képezze és azon a dolog természetének megfelelő feltevést is valljuk, hogy az anyag egyneműségének folytonosság-szakadásaihoz a rendezettség fokának különleges megváltozásai tartoznak, akkor úgy az actualis, mint a potenciális energiának minden alakjai, sőt azok esetleges keletkezendőségének feltételei is (minők pl. adhaesio- és cohaesio-beli potenciális energiának testek szétválasztása által, elektromos állapotnak testek összeérintése, elektromos áramnak hő által, kémiai potenciális energiának elektromos áram által való létre hozása stb.) közös szempont alá foglalhatók. Mielőtt azonban ide vágó egységes elmélet megalkotásához foghatnánk, el kell döntenünk bizonyos kérdéseket. Ilyen azon potenciális energiafajok szabadon forgatható részének kérdése, melyeknek átalakulásai más energiafajokba kémiai folyamatokkal járnak. Ezen kérdés egészen az elektrochemia körébe látszik tartozni.

Ha van ugynevezett állandó galvani elektromosság-forrásunk, melyben az áram nélküli állapot a szilárd egyensúly állapota, akkor elenyésző kis intenzitású áram mellett (mely különben idegen árammal való kombinációból is származhatik) a rendszer állapotát folytonosan végtelen közel tarthatjuk a szilárd egyensúlybeli állapothoz. Amennyiben pedig ekkor az áramenergia másodrendű végtelen kis maradék-részig mechanikaivá alakítható, a folyamat teljesen reverzibilis. Amellett a rendszer saját belső energiája a hőfok és az átment

elektromos mennyiség egyértelmű funkciójának, a sarki potenciálkülömbőség pedig az elektromotori erővel egyenlőnek és csupán a hőfok funkciójának tekinthető. Ugyanis ezen mennyiségek a folyvást igen kicsiny áramerővel számot tevő mértékben nem változnak, és az elektromotori erő értéke azon feltevésünknel fogva, hogy a galvani forrás állandós, az elektromos mennyiségtől független.

v. *Helmholtz*<sup>(1)</sup> ezen körülménynek adott analitikai kifejezést, midőn az entropia egyenletét állandó galvani elemekre kiterjesztette, minélfogva az energia egyenletén kívül

$$(1) \quad dQ = dU + pd\varepsilon$$

még a következővel is birunk:

$$(2) \quad U'_\varepsilon + p = \mathcal{P}p',$$

mint szükségképeni következményével az entropia egyenletének

$$(3) \quad \mathcal{P}dS = dQ$$

v. *Helmholtz* főként az isotherm folyamatokat méltatta figyelemre, és ide tartozó formulájának

$$Q = \mathcal{P}p'\varepsilon$$

kísérleti igazolásában *Czapski*<sup>(2)</sup>, *Gockel*<sup>(3)</sup>, *Jahn*<sup>(4)</sup> is tevékeny részt vettek.

A fentebbi egyenletek általános integrációja bizonyos eredményekhez vezetett, melyeket itt bemutatni szándékozom.

Az előforduló mennyiségek kezdő értékeit mindenkor *o*-indexszel fogom megjelölni, míg a végértékeket index nélkül írom. Ehhez képest a (2) alatti egyenlet a következőhöz juttat:

$$(4) \quad U - U_0 = (\mathcal{P}p' - p)\varepsilon + F(\mathcal{P})$$

ahol  $F(\mathcal{P})$  a partiális integrációnak a hőfoktól függő határozatlanja, és egyszerűség végett

$$\varepsilon_0 = 0, \quad F(\mathcal{P}_0) = 0$$

van feltételez. Az (1) és (3) alattiak összehasonlításából e redő

$$\mathcal{P}dS = dU + pd\varepsilon$$

egyenlet a (4) alatti  $U$  érték substitúciója után e következőt szolgáltatja:

$$(5) \quad S - S_0 = p'\varepsilon + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{F'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta$$

és így a szabad és kötött energiának

$$F = U - \vartheta S \quad \text{és} \quad G = \vartheta S$$

változása következőleg nyer kifejezést

$$(6) \quad F - F_0 = -(\vartheta - \vartheta_0) S_0 - p\varepsilon - \vartheta \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{F(\vartheta)}{\vartheta^2} d\vartheta$$

$$(7) \quad G - G_0 = (\vartheta - \vartheta_0) S_0 + \vartheta p'\varepsilon + \vartheta \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{F'(\vartheta)}{\vartheta} d\vartheta$$

Jelöljük  $m$ -mel a rendszer egy homogen részének tömegét és  $u$ -val ezen rész tömegegységének belső energiáját. Akkor nyilván valólag

$$U_0 = \Sigma m_0 u_0, \quad U = \Sigma mu, \quad F(\vartheta) = \Sigma m_0 (u - u_0).$$

Ezeknek (4)-ben való elhelyezéséből

$$\Sigma (m - m_0) u = (\vartheta p' - p) \varepsilon$$

következik. De aszerint, amint  $m > m_0$  vagy  $m < m_0$ , az  $(m - m_0)/\varepsilon$  hányados nem egyéb, mint az  $(m)$  testnek (elemnek vagy vegyületnek) pozitív vagy negatív elektrochemiai egyenértéke. Jelöljük ezt  $\alpha$  betűvel és így

$$(8)_a \quad \Sigma (\pm \alpha) u = \vartheta p' - p.$$

Nem különben

$$\Sigma (\pm \alpha) u_0 = \vartheta_0 p'_0 - p_0,$$

tehát

$$(8)_b \quad \Sigma (\pm \alpha) (u - u_0) = \vartheta p' - p - (\vartheta_0 p'_0 - p_0).$$

A  $(8)_a$  alatti egyenlet baloldala a rendszerbeli vegyi hőállagot (Wärmetönung) képviseli és a  $(8)_b$  alatti egyenlet baloldalában  $\alpha(u - u_0)$  az  $(m)$  test egyenértékének a  $\vartheta_0 \rightarrow \vartheta$  hőfokváltozáshoz tartozó energiaváltozása ( $u'$  a test fajmelege).

Integráljuk ezen egyenleteket, amiben a következő azonossággal élhetünk :

$$\vartheta p' - p = \vartheta^2 \left( \frac{p}{\vartheta} \right)'$$

és találjuk, hogy

$$(8)'_a \quad p = \frac{\vartheta}{\vartheta_0} p + \vartheta \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{\Sigma(\pm\alpha) u}{\vartheta^2} d\vartheta.$$

$$(8)'_b \quad p = p_0 + (\vartheta - \vartheta_0) p_0' + \vartheta \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{\Sigma(\pm\alpha) (u - u_0)}{\vartheta^2} d\vartheta.$$

1. Tehát ha ismerjük a  $\Sigma(\pm\alpha) u$  hőállagot, mint a hőfok függvényét és ha ismerjük az elektromotori erőnek egy bizonyos  $\vartheta_0$  hőfokhoz tartozó értékét, akkor ismerjük az elektromotori erőt, mint a hőfok függvényét  $(8)'_a$ .

2. Ha ismerjük a galvan rendszer egyes részeinek fajmelegét  $u$  és elektrochemiai egyenértékét meg az elektromotori erő és deriváltjának egy bizonyos  $\vartheta$  hőfokhoz tartozó értékét, akkor ismerjük az elektromotori erőt, mint a hőfok függvényét  $(8)'_b$ .

3. Ha ismerjük az elektromotori erőt, mint a hőfok függvényét, akkor ismerjük a galvan combinatio vegyefolyamatának hőállagát, mint a hőfok függvényét  $(8)_a$ .

Jelöljük az  $(m)$  test tömegységének entropiáját  $s$  hőfoknál  $s$  betűvel. Akkor

$$S = \Sigma m s, \quad S_0 = \Sigma m_0 s_0,$$

$$\int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \frac{F'(\vartheta)}{\vartheta} = \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \Sigma m_0 \frac{du}{\vartheta} = \Sigma m_0 (s - s_0),$$

következőleg (5)

$$(9)_a \quad \Sigma(\pm z) s = p'.$$

Hasonlóképen

$$\Sigma(\pm\alpha) s_0 = p_0'$$

tehát egyszersmind

$$(9)_b \quad \Sigma(\pm\alpha) (s-s_0) = p' - p_0'$$

és a  $(8)'_a$ ,  $(8)'_b$  alatti kifejezések következőkkel cserélhetők fel, melyek  $(9)_a$  és  $(9)_b$ -ből integratioval erednek

$$(9)'_a \quad p = p_0 + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \Sigma(\pm\alpha) s \, d\vartheta$$

$$(9)'_b \quad p = p_0 + (\vartheta - \vartheta_0) p_0' + \int_{\vartheta_0}^{\vartheta} \Sigma(\pm\alpha) (s-s_0) \, d\vartheta$$

Itt pedig  $\Sigma(\pm\alpha)s$  a vegyi folyamat hőállagának megfelelő entropiaváltozást, míg  $\alpha(s-s_0)$  az  $(m)$  test egyenértékének a  $\vartheta_0 \rightarrow \vartheta$  hőfoki változáshoz tartozó entropia változását jelenti. Ezen fogalmakra vonatkozólag a felírt egyenletek a fentebbiekkel analog tételeket tartalmaznak.

Ha az elektromotori erőnek pl.  $(8)'_a$  alatti értékét a szabad energia kifejezésébe (6) visszük és aztán lehetőleg egyszerűsítünk, úgy

$$\Sigma(\pm\alpha) (\vartheta_0 s_0 - u_0) = p_0$$

áll elő, tehát épen oly jogon

$$(10) \quad -\Sigma(\pm\alpha) (u - \vartheta s) = p$$

is írható. Itt a baloldal a folyamatnak  $\vartheta$  hőfoknál megfelelő szabad energia értéke. Jelöljük az  $(m)$  test tömegegységéhez tartozó szabad energiát  $f$  betűvel, úgy

$$(10)_a \quad \Sigma(\pm\alpha) f = -p$$

$$(10)_b \quad \Sigma(\pm\alpha) (f-f_0) = -(p-p_0).$$

Egyébiránt a (10) alatti kifejezés  $(8)_a$  és  $(9)_a$  összehasonlításából

is kiadódik és nemkülönben annak megfontolásával is következik (6)-ból, hogy

$$F = \sum mf, F_0 = \sum m_0 f_0$$

$$(\sigma - \sigma_0) S_0 + \sigma \int_{\sigma_0}^{\sigma} \frac{F(\sigma)}{\sigma^2} = \sum m_0 (f - f_0)$$

A mi végre a kötött energia analog kifejezéseit illeti, ezek az entropia kifejezéseiből directe kiírhatók.

Mint látjuk a rendszerbeli vegyefolyamatok hőállagának megfelelő entropia az elektromotori erőérték differentialquotiensével, az ugyanannak megfelelő szabad energia magával az elektromotori erővel egyenlő úgy, hogy (8)<sub>a</sub>, ha  $p' < \sigma$ , akkor ezen hőállagnak csak

$$\frac{p}{p - \sigma p'}$$

része szabad energia, ha pedig  $p' > \sigma$ , akkor a vegyi substitúcióval járó szabad energia ennyiszerte nagyobb, mint a hőállag, mely többlet aztán a kísérletileg legelőször *Braun* (3) által kimutatott, egyedül elképzelhető módon *Jahn* (4) igen kielégítő mérései szerint hőfogyasztással pótolatik; a rendszer részben hőgép szolgálatát teszi. Hogy tehát az áram hőfogyasztással is létre jöhet, ez okát abban leli, hogy egy rendszer chemiai szabad energiájának változása nagyobb lehet, mint chemiai összes energiájának változása.

Legyen még megemlítve, hogy (10)<sub>b</sub> magában foglalja az u. n. feszülési sorozat törvényét.

#### Az idézetek :

- 1) Mitth. der berl. Ak. 1882.
- 2) Wied. Ann. XXI. 1884.
- 3) Wied. Ann. XXIV. 1885.
- 4) Wied. Ann. XXVIII. 1886.
- 5) Wied. Ann. XVI., XVII. 1882.