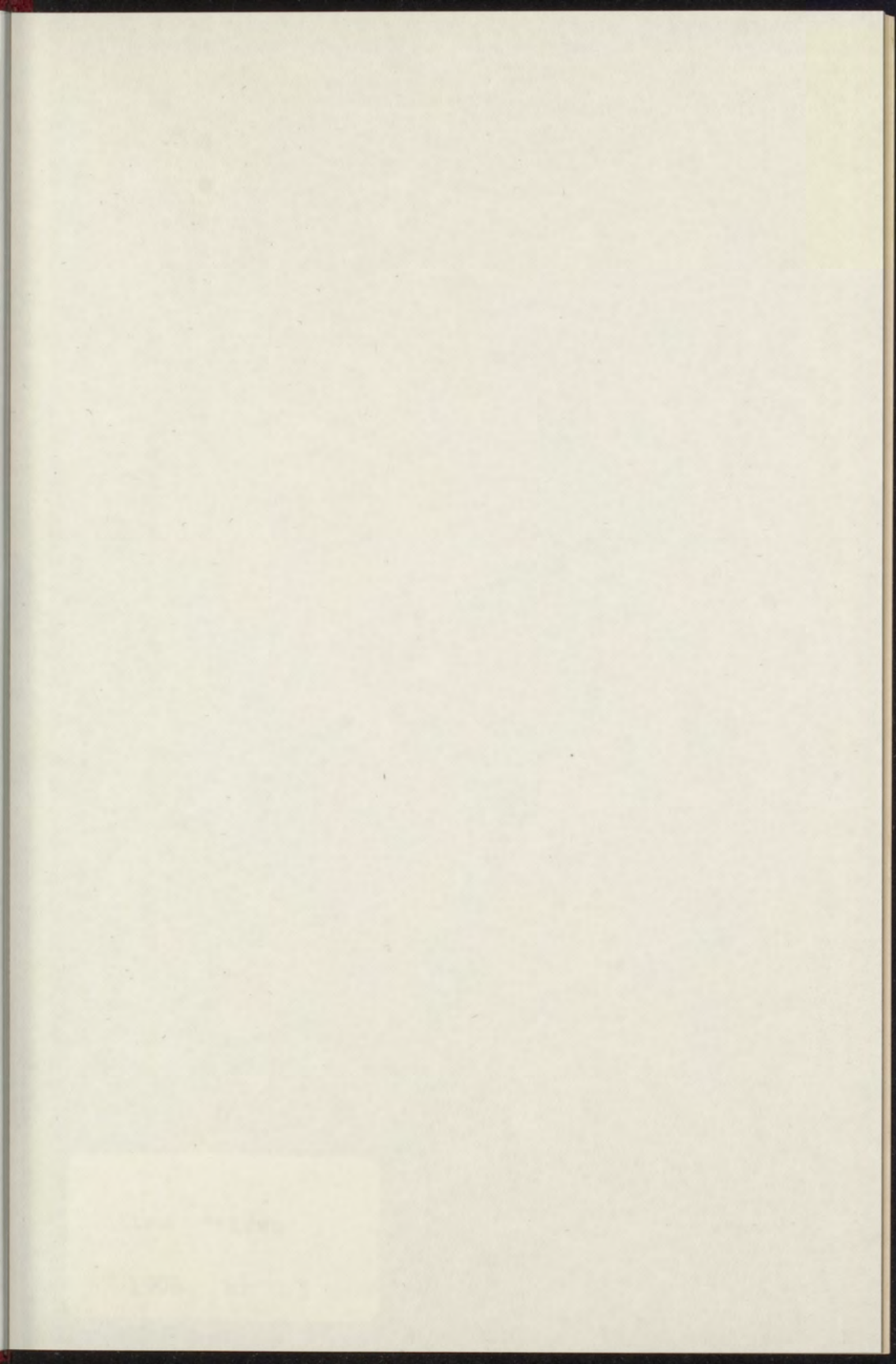
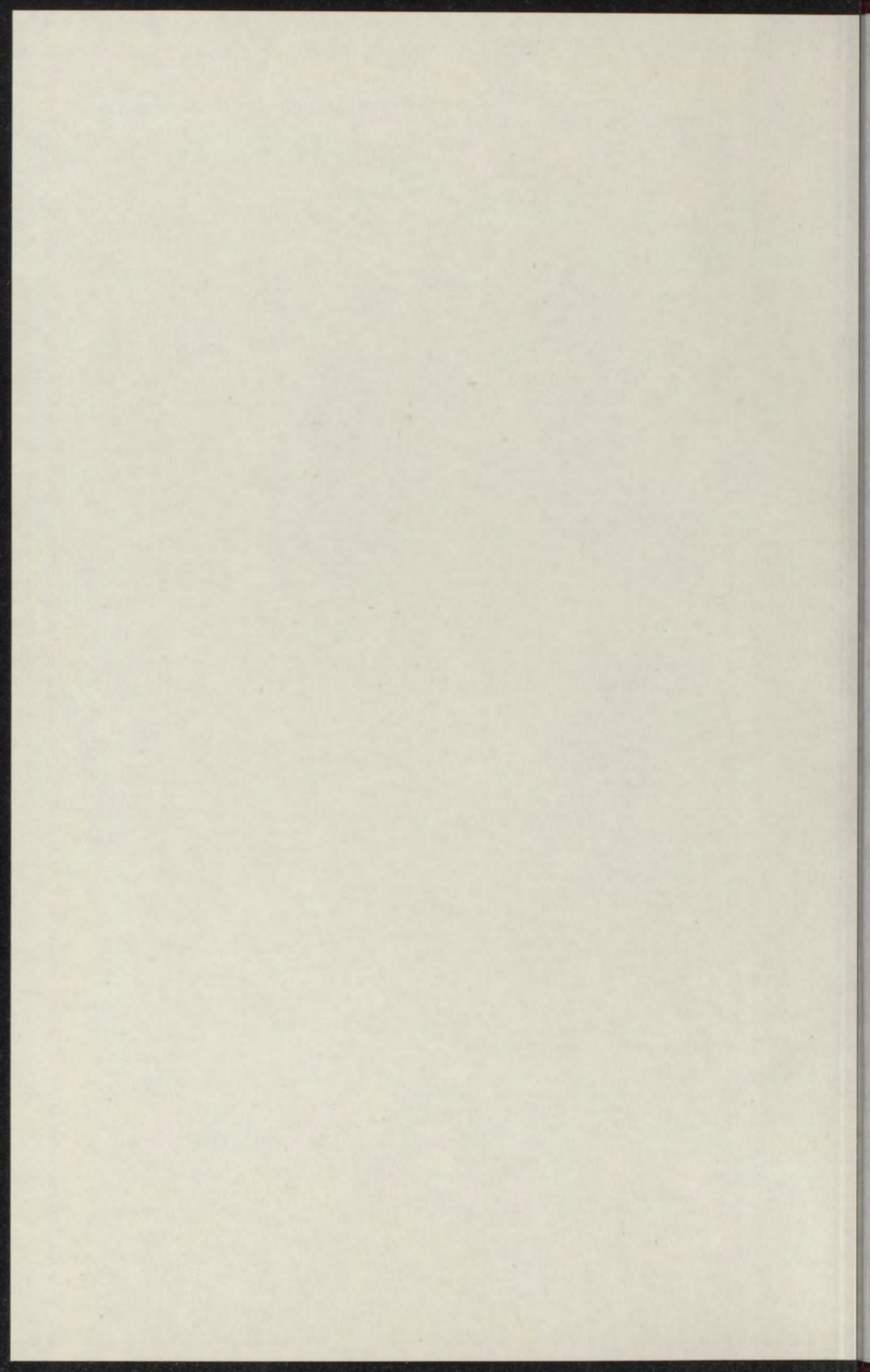


DISK
1906-3





3.

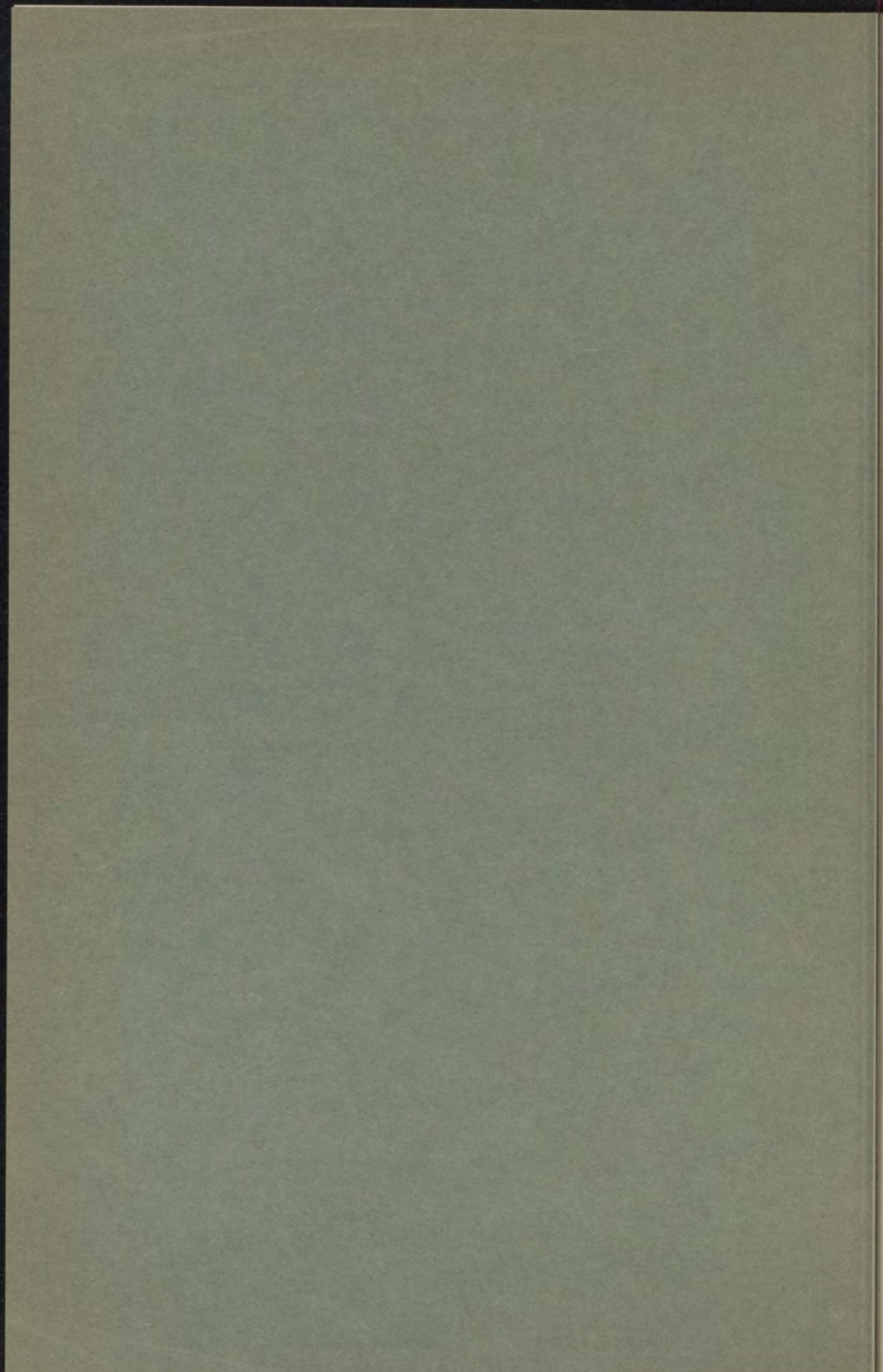
BIJDRAGE TOT DE
IONENTHEORIE.

12-3

Diss Leiden

1906 nr 3

A. WINTER.



2342B.

Bijdrage tot de Ionentheorie.

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde

AAN DE RIJKS-UNIVERSITEIT TE LEIDEN,

OP GEZAG VAN DEN RECTOR-MAGNIFICUS

Dr. W. EINTHOVEN,

Hoogleeraar in de faculteit der Geneeskunde,

VOOR DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE

TE VERDEDIGEN

op Dinsdag 6 Maart 1906, 's namiddags te 4 ure

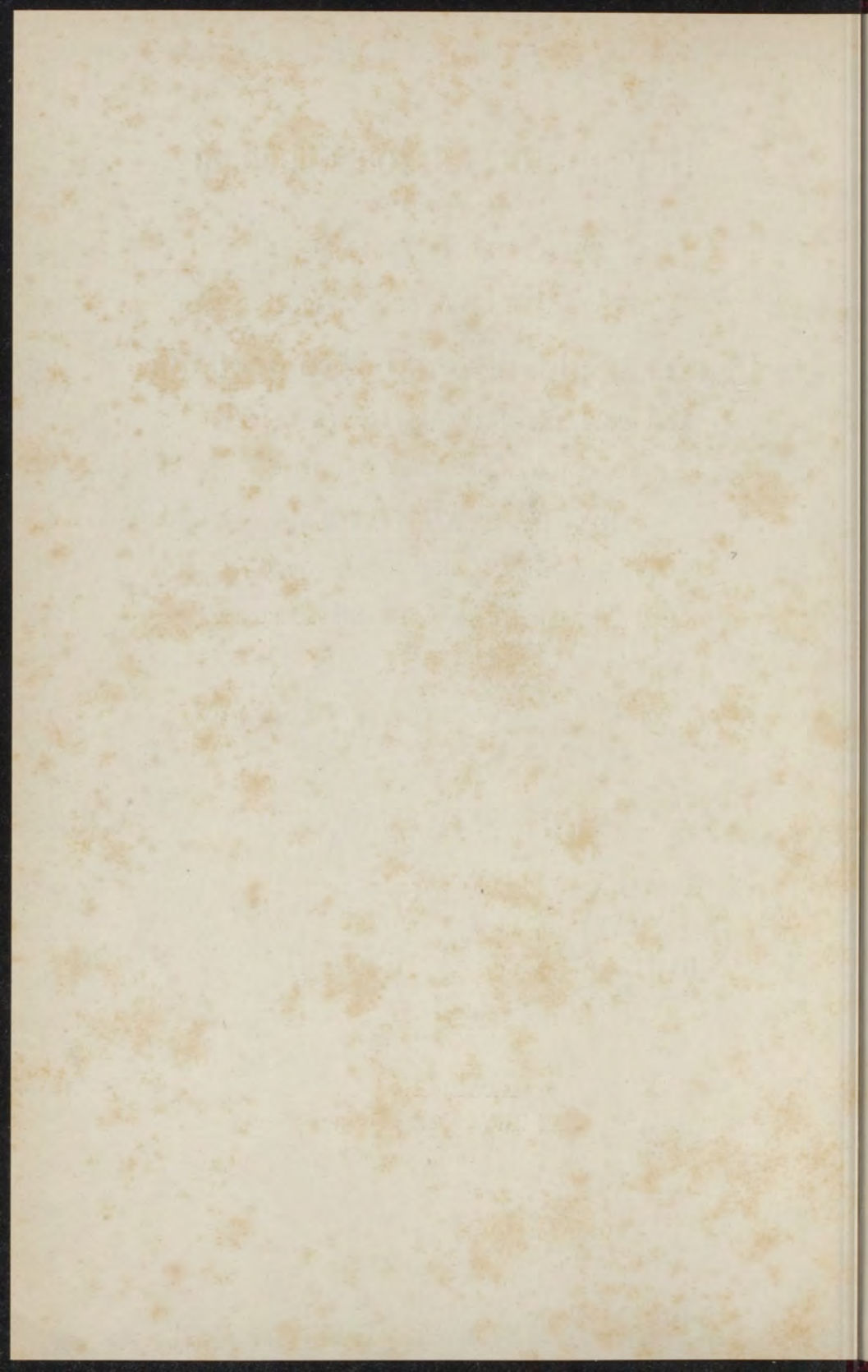
DOOR

AUGUST WINTER,

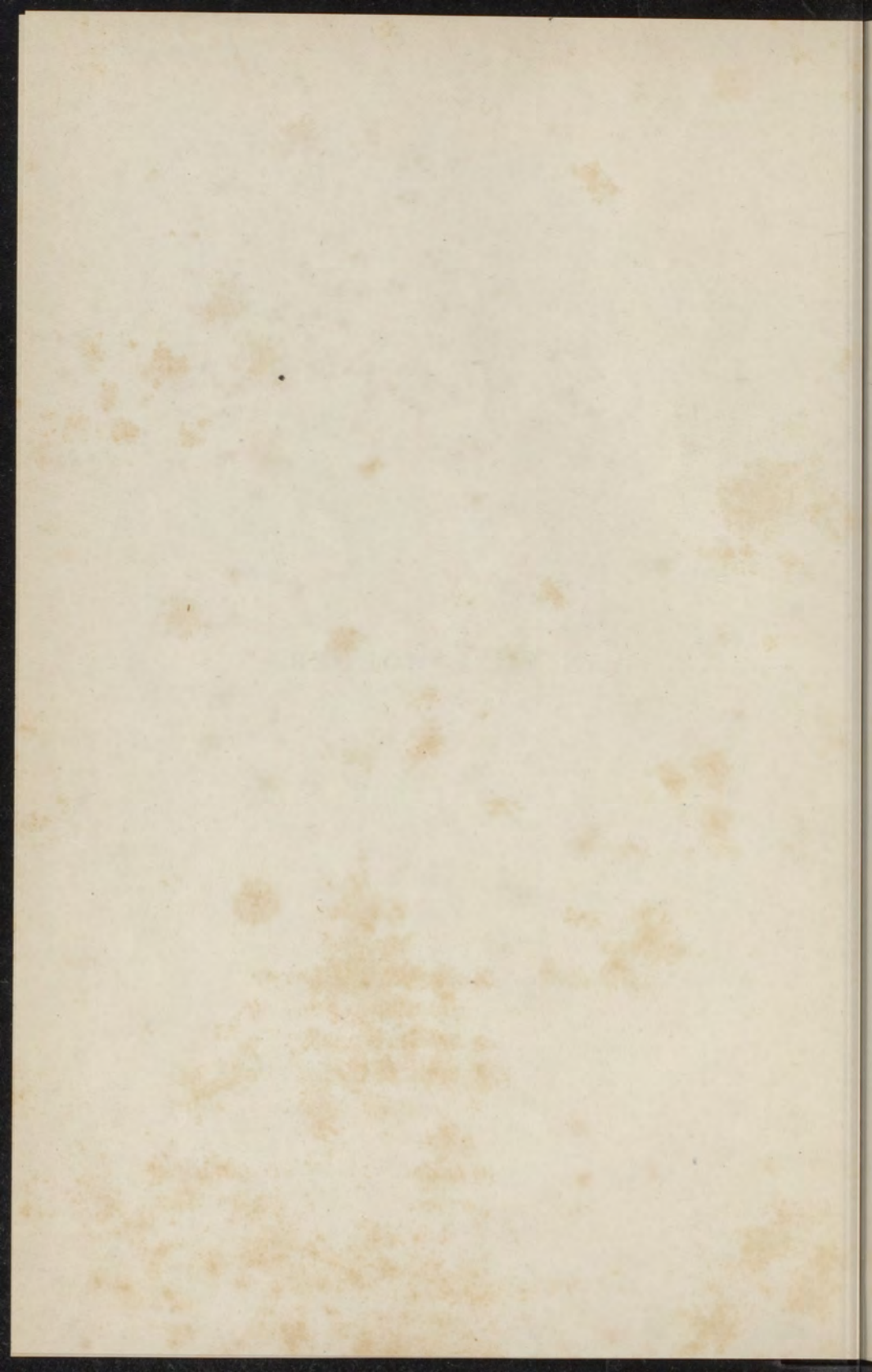
GEBOREN TE ROTTERDAM.



HAARLEM,
DE ERVEN LOOSJES.
1906.



AAN MIJNE MOEDER.

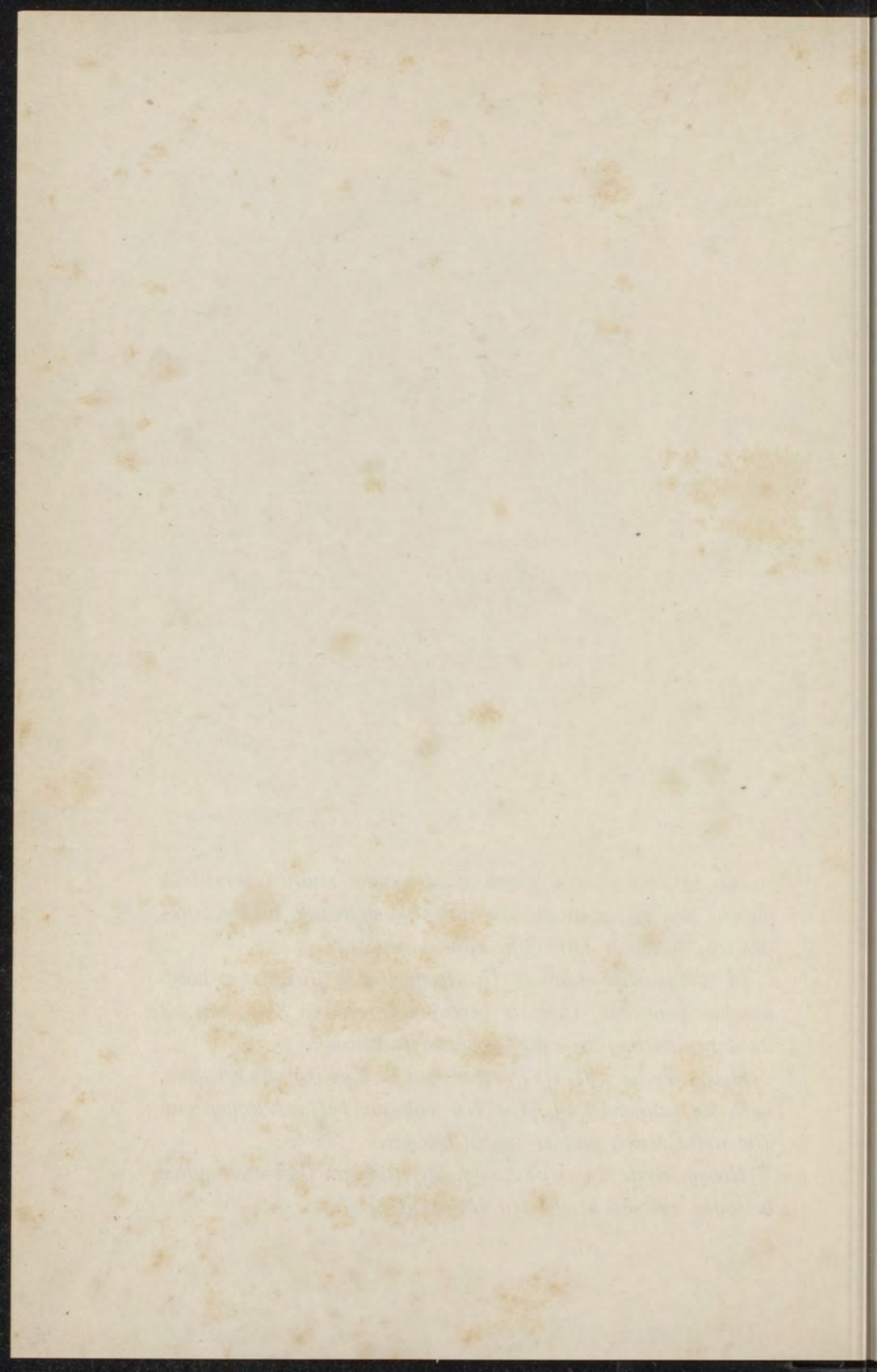


Bij het einde van mijne academische studiën vervul ik gaarne den plicht, allen, die tot mijne opleiding hebben bijgedragen, daarvoor hartelijk dank te zeggen.

In 't bijzonder dank ik U, Hooggeleerde Lorentz, hooggeachte promotor, voor de bereidwilligheid en hulp, mij bij de samenstelling van dit proefschrift betoond.

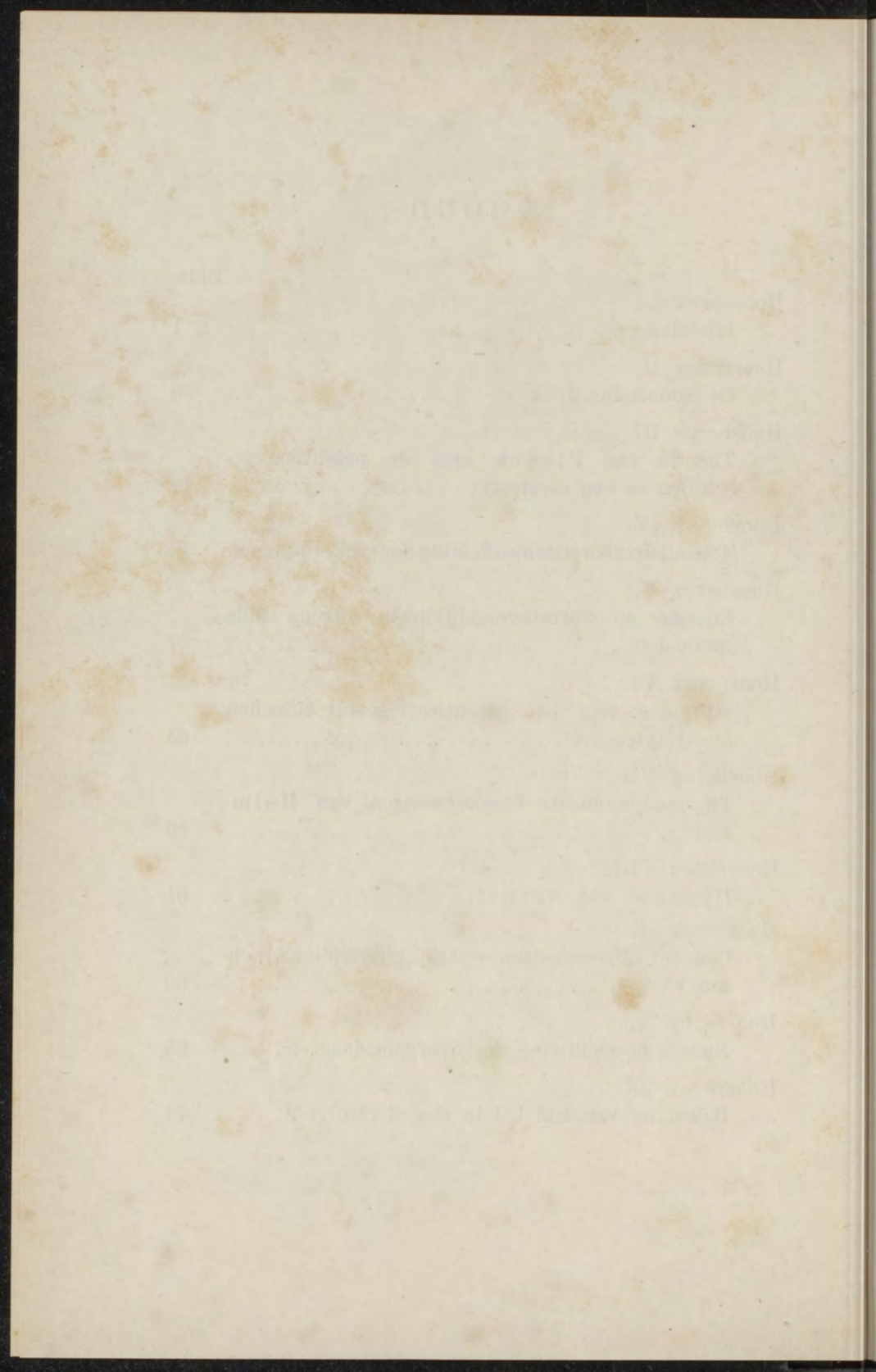
Hooggeleerde van Geer, nooit zal ik Uwe colleges vergeten, noch de belangstelling, die Gij ook na het neerleggen van Uw ambt Uwen oud-leerlingen betoont.

Hooggeleerde Kluyver, de helderheid van Uwe wiskundige betoogen zal mij steeds ten voorbeeld zijn.



INHOUD.

	Bldz.
HOOFDSTUK I.	
Inleiding	1
HOOFDSTUK II.	
De osmotische druk	8
HOOFDSTUK III.	
Theorie van Planck over de potentiaalverschillen in een electrolyt	12
HOOFDSTUK IV.	
Moleculairtheoretische afleiding der vergelijkingen.	16
HOOFDSTUK V.	
Energie- en warmtevergelijkingen volgens beide methoden.	27
HOOFDSTUK VI.	
Formules voor het potentiaalverschil tusschen electrolyten	33
HOOFDSTUK VII.	
Thermodynamische beschouwingen van Helmholtz.	40
HOOFDSTUK VIII.	
Hypothese van Nernst.	51
HOOFDSTUK IX.	
Concentratieëlementen waarop uitwendige krachten werken	60
HOOFDSTUK X.	
Nadere beschouwing der overgangslaag.	65
HOOFDSTUK XI.	
Beweging van een bol in een electrolyt	74



HOOFDSTUK I.

Inleiding.

De eerste, die getracht heeft een verklaring te geven van de verschijnselen, die zich bij de beweging van de electriciteit in een oplossing voordoen, is Grotthuss geweest (1805). Hij stelde de volgende hypothese op:

De moleculen van elken electrolyt bestaan uit een positief-electrisch en een negatief-electrisch bestanddeel. Zoo is b.v. bij chloornatrium het chloor negatief- en het natrium positief-electrisch; in het algemeen is in alle metaalzouten het metaal positief, de rest der verbinding negatief-electrisch. De ladingen van beide bestanddeelen zijn even groot. In den gewonen toestand liggen de moleculen in alle richtingen dooreen. Zoodra ze echter in een electricisch veld komen, heeft er een zekere richting der deeltjes plaats — bij chloornatrium b.v. zullen de natriumdeeltjes zich naar den kant der negatieve electrode richten, de chloordeeltjes naar den positieven kant en indien de electricische kracht nu groot genoeg is om de aantrekking tusschen Na en Cl te overwinnen, zal het natrium vrij worden, om zich met het chloor der volgende molecule te verbinden, terwijl het chloor zich zal verbinden met het natrium van de andere zijde gelegen molecule. In de vloeistof heeft dus een voortdurende ontleding en vorming van nieuwe moleculen plaats; alleen aan de electroden worden de bestanddeelen vrij.

Volgens Grotthuss' hypothese zal dus de ontleding eerst dan beginnen, wanneer de electricische kracht tusschen de electroden een bepaald minimum overschrijdt. Dit is nu in strijd met de waarneming, die leert dat men in elken

electrolyt een stroom voortdurend kan onderhouden, zoo zwak als men maar wil.

Clausius ¹⁾ heeft daarom de theorie van Grotthuss gewijzigd en haar tevens in overeenstemming gebracht met de nieuwere kinetische theorie der vloeistoffen. Hij neemt aan, dat alle moleculen reeds deelnemen aan de warmtebeweging en dat tengevolge der botsingen, die daarbij optreden, er reeds verscheidene in hunne bestanddeelen gesplitst zijn. Wanneer in de vloeistof een electricische kracht werkt, zullen die gesplitste deeltjes ten gevolge daarvan hunne beweging veranderen en wel zoodanig, dat er in 't algemeen een neiging bestaat voor de positieve deeltjes naar de negatieve electrode te gaan en voor de negatieve, zich in tegengestelde richting te bewegen. In de vloeistof heeft dus ook bij deze theorie voortdurend een ontleding van moleculen en een vorming van nieuwe plaats.

Het verschil tusschen beide theorieën is hierin gelegen, dat bij Clausius' theorie in elken electrolyt een stroom, zoo zwak men wil, kan onderhouden worden — zooals dat ook de waarneming leert — terwijl dat bij de theorie van Grotthuss niet het geval is.

Reeds vroeger was er door Williamson ²⁾ een theorie opgesteld, waaraan Clausius de zijne ontleend heeft. Deze opvatting komt voor in een verhandeling over de aether-vorming. Williamson zegt o.a.:

„Wij moeten hierbij aannemen, dat in een samenstel van „moleculen, zooals bij een verbinding voorkomt, een voort- „durende uitwisseling plaats heeft tusschen de erin be- „vatte elementen. Wanneer men b. v. een vat gevuld met „zoutzuur heeft, dan zou uit onze beschouwing volgen dat „ieder atoom waterstof niet rustig is verbonden met een „atoom chloor, waarmee het een molecuul zoutzuur vormt,

¹⁾ R. Clausius. Ueber die Electricitätsleitung in Electrolyten. Pogg. Ann. 101, p 338. 1851.

²⁾ Williamson. Theorie der Aetherbildung. Ann. d. Chemie und Pharmacie 77, p 37.

„maar dat een voortdurende wisseling met andere waterstofatomen plaats heeft.”

Williamson neemt dus een veel grootere bewegelijkheid der atomen aan, dan tot verklaring der electriciteitsgeleiding noodig is. Hij spreekt van een voortdurende wisseling van alle atomen, terwijl het tot verklaring der electriciteitsgeleiding slechts noodig is, dat een gedeelte der moleculen tot atomen is uiteengevallen. Natuurlijk zullen door de botsingen voortdurend splitsingen en samenvoegingen van moleculen plaats hebben, maar de uitwisseling zal toch veel zeldzamer zijn dan volgens de opvatting van Williamson.

Tot bevestiging van zijn opvatting geeft Williamson een voorbeeld, n.l. hetgeen zich voordoet, wanneer in een vloeistof twee verbindingen met verschillende electro-positieve en verschillende electro-negatieve bestanddeelen zijn opgelost. Dan blijven de twee verbindingen niet bestaan, maar alle mogelijke combinaties vormen zich in een bepaalde verhouding, waardoor het komt dat, wanneer een van die combinaties onoplosbaar is, deze zich afscheidt.

Men kan dit echter evengoed volgens de theorie van Clausius verklaren, want al is het aantal in vrijheid zijnde atomen ook zeer klein, zoo kunnen, telkens wanneer een soort atomen zich in een onoplosbare verbinding heeft afgescheiden, door de botsingen snel genoeg voldoende vrije atomen van die soort weer gevormd worden, om in zeer korten tijd toch een aanzienlijke verandering in de oorspronkelijke verbinding te veroorzaken.

Meermalen heeft men de vraag opgeworpen of in een oplossing, behalve de geleiding door electrolyse, ook nog een metallieke geleiding zou voorkomen.

Van een theoretisch standpunt is er niets tegen de onderstelling dat beide wijzen van geleiding gelijktijdig in een lichaam bestaan. Experimenteel heeft men echter een aantal oplossingen onderzocht en bij geen van deze een geleiding aangetroffen zonder electrolyse, zoodat die geleiding, wanneer zij bestaat, wel zoo klein zal zijn, dat men bij

alle beschouwingen er van af zal kunnen zien en dus de theorie van Clausius aannemen, waarbij de geleiding uitsluitend plaats heeft door de gedeelde moleculen, die in het algemeen den naam van ionen dragen. Wegens het neutrale gedrag van een oplossing moet men klaarblijkelijk aannemen, dat de ladingen der verschillende ionen, die zich erin bevinden, even groot zijn.

De theorie der oplossingen is nu verder ontwikkeld door Van 't Hoff, die tot zijn beschouwingen is gekomen door de onderzoekingen van Pfeffer. Deze had proeven genomen over den druk, die in een rietsuikeroplossing ontstaat, wanneer deze zich bevindt in een vat, dat in zuiver water is gedompeld, als dat vat door een halfdoordringbaren wand is afgesloten. Onder zoo'n halfdoordringbaren wand verstaat men een wand, die voor de waterdeeltjes wel, maar voor de deeltjes opgeloste stof niet doordringbaar is. Een voorbeeld hiervan is een wand van ferro-cyaankoper. De druk werd bij de proeven van Pfeffer door de stijghoogte der oplossing in een, aan het vat bevestigde, buis gemeten. Dit drukverschil binnen en buiten het vat noemde Van 't Hoff den osmotischen druk.

Het is niet noodig dat aan de eene zijde van den wand zich oplossing en aan de andere zijde zuiver water bevindt. Wanneer zich aan beide zijden van den wand oplossingen van verschillende sterkte bevinden, zal de manometer het verschil in osmotischen druk aangeven.

De groote ontdekking van Van 't Hoff was nu, dat uit de concentratie der oplossing, in verband met den daarin bestaanden osmotischen druk volgt, dat deze juist even groot is, als wanneer een gasvormige stof, die evenveel moleculen bevat, zich in dezelfde ruimte bevond.

Door de theorie van Van 't Hoff worden een groot aantal verschijnselen verklaard.

Met behulp van thermodynamische beschouwingen kon men zich rekenschap geven van de vriespuntsverlaging, dampspanningsverlaging, kookpuntsverhooging en andere verwante verschijnselen. De overeenkomst van de theorie

met de waarnemingen was echter slechts voldoende bij bepaalde soorten stoffen, in 't algemeen neutrale zouten, geconcentreerde basen en geconcentreerde zuren; bij verdunde oplossingen liet de overeenkomst veel te wenschen over.

Het bleek, dat men het gedrag van die stoffen slechts kon verklaren door aan te nemen, dat er meer moleculen aanwezig waren dan men uit de concentratie en het moleculairgewicht zou moeten besluiten.

Een verklaring van die afwijkingen gaf S. Arrhenius (1887) in zijn dissociatietheorie. Hij neemt aan dat in zeer verdunde oplossingen van zouten, sterke zuren en basen alle moleculen gedissocieerd, d. i. in ionen gesplitst zijn en dat reeds minder verdunde oplossingen van genoemde stoffen voor het kleinste deel uit ongesplitste, voor het grootste deel uit gesplitste moleculen of vrije ionen bestaan. Verder neemt hij aan, dat elk ion tot den osmotischen druk bijdraagt; men zal dus bij een volledig gedissocieerde oplossing den osmotischen druk tweemaal zoo groot moeten vinden, als men anders zou verwachten.

Deze splitsing der moleculen was reeds waarschijnlijk geworden door de onderzoekingen van Kohlrausch, die omstreeks 1880 het „Gesetz der unabhängigen Wanderung der Ionen” vond, waarin werd uitgedrukt, dat in verdunde oplossingen de geleiding kan opgevat worden als de som van twee soorten van geleiding, de eene door de positieve en de andere door de negatieve ionen.

Uit de wetten van Faraday volgt gemakkelijk de hoeveelheid electriciteit, die ieder ion meevoert.

Een verschil is er echter toch tusschen de ionen in een oplossing en de gasmoleculen, n.l. de electriche lading der ionen. Men zou kunnen verwachten, dat die lading en de daaruit volgende aantrekking en afstooting der verschillende ionen er de reden van kon zijn, dat ze zich niet volkomen als gasmoleculen gedroegen. Vl. von Türlin ¹⁾

¹⁾ Vl. von Türlin. Ueber den Betrag, um welchen die Wechselwirkungen der Ionenladungen den osmotischen Druck vermindern. Zeitschr. f. physik. Chemie 34, p. 403. 1900.

heeft echter gevonden, dat dit verschil alléén bestaat in een vermeerdering van den druk, die bij beschouwing van een eindig deel eener oplossing zoo gering is, dat ze bij alle beschouwingen verwaarloosd kan worden.

Er doet zich echter bij de theorie een moeilijkheid voor, en wel deze:

Indien b.v. kaliumionen vrij in een oplossing voorkomen, waarom werken deze dan niet ontledend op het water? Het verschil is hierin gelegen, dat men te doen heeft met kaliumionen en niet met kaliumatomen; de eerste hebben een electriche lading, de tweede niet. Men moet dus aannemen, dat een kaliumion dan eerst water onder waterstofontwikkeling zal ontleden, als het zijn electriche lading op een of andere wijze heeft afgegeven en daardoor een kaliumatoom is geworden.

Wat men met behulp der verschillende bovengenoemde hypothesen van de eigenschappen der oplossingen kan te weten komen, geldt voornamelijk voor zeer verdunde oplossingen; deze zijn het gemakkelijkst voor theoretische beschouwingen toegankelijk.

Er zijn nu twee geheel verschillende manieren, waarop men de verschijnselen, die zich voordoen, kan verklaren.

De eerste is de thermodynamische, die tot nu toe het meest is gevolgd. Zij geeft slechts resultaten, zonder een blik te geven in het mechanisme der verschijnselen, hoewel haar uitkomsten dikwijls zeer algemeen zijn.

De tweede is de moleculairtheoretische, die steunt op de hypothese, dat een oplossing uit deeltjes bestaat, die zich geheel vrij bewegen, evenals dat bij een gas het geval is.

Het doel van het volgende proefschrift is nu, aan te toonen, dat men langs beide wegen dezelfde resultaten bereikt, en hoe men langs den moleculairtheoretischen weg, die hier hoofdzakelijk gevolgd zal worden, bij verscheidene processen een inzicht in het mechanisme krijgt, dat bij de andere theorie geheel ontbreekt.

Vanzelf wordt men bij deze beschouwingen geleid tot de theorie der galvanische elementen. De theorie

hiervan is nog in vele opzichten zeer gebrekkig en er zijn slechts zeer weinige soorten van elementen, waarvan men de werkingswijze eenigszins voldoende kan verklaren. Deze zijn vooreerst de concentratie-elementen, waarvan men twee soorten kent nl. 1^e die één vloeistof bevatten en electroden van hetzelfde metaal, als zich in de vloeistof in oplossing bevindt en waarbij het potentiaalverschil wordt veroorzaakt door verschillende concentratie der vloeistof aan de electroden, 2^e elementen die meer dan één vloeistof bevatten, terwijl beide electroden zich in dezelfde vloeistof van dezelfde concentratie bevinden.

Vervolgens de omkeerbare galvanische elementen, waarvan het element van Daniell in zijn omkeerbaren vorm een voorbeeld is.

We zullen ook zien, dat totnogtoe slechts de werking van omkeerbare elementen, dus met onpolariseerbare electroden verklaard kan worden en dan nog slechts, wanneer de gebruikte oplossingen als oneindig verdund mogen beschouwd worden, zoodat alle moleculen in ionen gesplitst gedacht kunnen worden.

Het hoofdbezwaar voor een moleculairtheoretische verklaring der polariseerbare elementen is gelegen in het gedrag der electroden. Men kan er zich totnogtoe geen juiste voorstelling van maken, hoe de ontwikkelde waterstof- of zuurstofionen zich op de electroden bevinden.

Sommigen nemen aan, dat ze zich in een uiterst dun laagje erover uitstrekken, anderen dat die gassen de geheele electroden doordringen. Van dit laatste inzicht was b.v. Helmholtz, die ook proeven beschrijft over het doordringen van waterstof door dunne platinaplaatjes. Zoolang er echter experimenteel niet meer bekend is over den toestand aan het oppervlak der electroden, zal men waarschijnlijk geen moleculairtheoretische verklaring van de werking van die soorten elementen kunnen geven.

HOOFDSTUK II.

De osmotische druk.

In het vorige hoofdstuk hebben we gesproken van den osmotischen druk, die overeenkomt met een gewonen gasdruk en met behulp van een halfdoordringbaren wand kan gemeten worden. Voordat we verder gaan, moeten we ons eerst goed rekenschap geven van den aard en de grootte van dien osmotischen druk.

Wanneer we ons een ruimte voorstellen, gevuld met een oplossing, zoodat in het eene gedeelte die oplossing geconcentreerder is dan in het andere, dan leert ons de waarneming zoowel als de thermodynamica, dat na een zekeren tijd de concentratie overal even groot zal zijn geworden.

Er moet dus een zekere kracht zijn, die de moleculen der opgeloste stof van de punten van groote concentratie naar die van kleinere concentratie drijft. Deze voortdrijvende kracht stelt men nu gelijk aan het osmotisch drukverschil in beide gedeelten.

Willen we over de al of niet juistheid dezer opvatting oordeelen, dan moeten we ons eerst afvragen, of werkelijk in een oplossing het eene deel der opgeloste stof een druk op het andere uitoefent.

Men kan alleen van een druk spreken, wanneer we een wand hebben die de bewegende deeltjes tegenhoudt. Een luchtlaag zelfs kan daarvoor dienen, wanneer de dikte maar groot is ten opzichte der vrije weglengte der ionen of moleculen. In de oplossing hebben de suikermoleculen

nu ook moleculaire bewegingen en zullen worden tegengehouden, niet alleen door de overige suikermoleculen, maar ook en veel meer door de watermoleculen. Men ziet dus, dat het mechanisme hier zeer ingewikkeld wordt en dat men moeilijk kan spreken van een druk door het eene deel der opgeloste stof op het andere uitgeoefend.

Deze zwaarigheid verdwijnt door een andere opvatting van het begrip „druk”, waardoor alles meer bepaald wordt.

Nemen we een of ander lichaam, dan kunnen we door een gesloten oppervlak een deel afgezonderd denken. Dat lichaam bestaat uit moleculen of atomen. Van elk deeltje kunnen we het zwaartepunt beschouwen en we kunnen zeggen dat, wanneer het zwaartepunt binnen of buiten het oppervlak ligt, het deeltje zelf er binnen of buiten ligt. We onderstellen nu, dat alle deeltjes zich bewegen. We kunnen dan spreken van de hoeveelheid van beweging van elk deeltje. Dat is voor elk deeltje een volkomen bepaalde grootte, en we kunnen voor een zeker aantal de som van hunne hoeveelheden van beweging opmaken. Zoo kunnen we bepalen de hoeveelheid van beweging in de richting der *X*-as voor alle deeltjes, die binnen het oppervlak liggen. Evenzoo in de richting der *Y*- en *Z*-as.

Op ieder oogenblik is dus binnen het oppervlak een bepaalde hoeveelheid van beweging. Nemen we nu het oppervlak als vaststaand aan, dan kan de hoeveelheid van beweging daarbinnen elk oogenblik veranderen. Hiervoor moeten oorzaken zijn, die we zullen bespreken. Van een materieel stelsel kan de hoeveelheid van beweging alléén veranderen door krachten, die erop werken. Inwendige krachten kunnen we daarbij buiten beschouwing laten, daar ze elkaar toch opheffen. In het geval, dat ons nu bezig houdt, kan men de verandering der hoeveelheid van beweging per tijdseenheid in twee deelen splitsen; men moet n.l. letten:

- 1° Op de werking van krachten, die reeds zonder uitwisseling van ionen of moleculen een verandering der hoeveelheid van beweging zullen geven.

2^e Op de uitwisseling van deeltjes, die zich door het grensvlak bewegen.

Wanneer we een oneindig kleinen tijd beschouwen, zal de geheele uitwerking de som van deze beide zijn. Elk deeltje, dat binnen het oppervlak komt, brengt zijn hoeveelheid van beweging daar binnen en omgekeerd. De werkende krachten kunnen we splitsen in krachten, die op de geheele massa werken, zooals de zwaartekracht, en krachten, die op het oppervlak werken.

Het begrip „druk” is nu : de verandering, die de hoeveelheid van beweging aan de eene zijde van een plat vlak ondergaat door processen, die plaats hebben in dat vlak, en wel moeten we hierbij denken aan de hoeveelheid van beweging volgens de normaal op het vlak.

Gaan we nu dit alles berekenen.

We stellen ons in een ruimte een groot aantal punten voor, onregelmatig verspreid, en we trekken uit ieder punt een even grooten vector, zoodanig dat alle vectoren evenwijdig aan elkaar zijn. Stel de lengte van elken vector l en het aantal punten per volume-eenheid N . Deze laatste grootheid zullen we als constant over de geheele ruimte beschouwen. Nu brengen we een plat vlakje aan van de grootte O . Hoeveel van die vectoren zullen dan door dat vlakje worden gesneden? We kunnen, om dat te bepalen, een cilindrische ruimte construeeren, zijdelings begrensd door een oppervlak, evenwijdig aan de vectoren, zoodat het vlakje O juist het grondvlak van dien cylinder wordt. Wanneer we dien cylinder een lengte l geven, dan zullen alle punten, die daarbinnen liggen, vectoren bezitten, die het vlakje O snijden. Het gezochte aantal is dus $OlN\cos\alpha$, wanneer α de scherpe hoek is tusschen de normaal op het vlakje en de vectorrichting. Heeft men nu een aantal deeltjes, die zich met een snelheid h bewegen, dan zal in den tijd dt door die deeltjes een weg hdt worden afgelegd en het aantal van die deeltjes, dat in den tijd dt door de eenheid van oppervlak gaat, is $Nh\cos\alpha dt$, waarvoor we $Nh_n dt$ kunnen schrijven, wanneer h_n de ontbondene

is van de snelheid volgens de normaal op het vlakje O .

Wanneer de massa van zoo'n deeltje m is, dan is de hoeveelheid van beweging mh en de component daarvan volgens de normaal mh_n . Daaruit volgt voor de hoeveelheid van beweging in deze laatste richting, die tengevolge van de beweging der beschouwde N deeltjes door het vlak gaat $Nm h_n^2 dt$, dus per tijdseenheid: $Nm h_n^2$. We kunnen hiervoor schrijven $\Sigma m h_n^2$, wanneer we de som over de N deeltjes uitstrekken, en dezelfde uitdrukking geldt voor de hoeveelheid van beweging, overgebracht door alle deeltjes, die in verschillende richting en met verschillende snelheden, het vlak passeeren, wanneer we de som nemen voor alle deeltjes in de volume-eenheid. Neemt men voor de normaal achtereenvolgens de drie coördinatenassen, dan vindt men voor de drie sommen: $\Sigma m h_x^2$, $\Sigma m h_y^2$, $\Sigma m h_z^2$, die uit symmetriegronden elk gelijk zijn aan:

$$\frac{1}{3} \Sigma m (h_x^2 + h_y^2 + h_z^2) = \frac{1}{3} \Sigma m h^2$$

of $\frac{2}{3}$ van de kinetische energie per volume-eenheid.

Deze per tijdseenheid en per vlakke-eenheid overgaande hoeveelheid van beweging is het nu, die we den „osmotischen druk” in de oplossing kunnen noemen. Wij merken daarbij op, dat men, als men met een mengsel te doen heeft, de bovenstaande beschouwing op één component daarvan kan toepassen. In een electrolytische oplossing kan men alleen op de anionen of alleen op de kationen de aandacht vestigen.

HOOFDSTUK III.

Theorie van Planck over de potentiaalverschillen in een electrolyt.

We beschouwen nu een zeer algemeen geval, dat door Planck ¹⁾ is behandeld en waarbij hij gebruik gemaakt heeft van de voorstelling, dat de ionen worden voortgedreven door het verschil in osmotischen druk in verschillende punten der oplossing. In 't kort zullen we hier de afleiding van Planck laten volgen, om in het volgend hoofdstuk hetzelfde af te leiden op zuiver kinetische grondslagen.

We stellen ons een oplossing voor, waarin zich positieve en negatieve ionen bevinden. Die oplossing zullen we ons volledig gedissocieerd denken. Wanneer nu de concentratie in ieder punt is gegeven op een bepaald oogenblik, kan men zich afvragen, waardoor deze verandert en hoe de concentratie na een zekeren tijd zal zijn.

We zullen de concentratie der anionen c en die der kationen c noemen, hier, evenals overal elders, uitgedrukt in grammoleculen per ccm . Wanneer nu R de osmotische druk is bij oplossing van één grammolecuul van een willekeurige stof in 1 ccm oplosmiddel, dan zal de osmotische druk der anionen Rc en die der kationen Rc zijn. Verder kan in de oplossing een zekere hoeveelheid vrije electriciteit aanwezig zijn, waarvan we den potentiaal φ zullen noemen.

In een element $d\tau$ zijn nu $cd\tau$ ionen van de eerste en $cd\tau$ van de tweede soort aanwezig.

¹⁾ M. Planck. Erregung von Electricität und Wärme in Electrolyten. Wied. Ann. 39, p 161. 1890.

De osmotische druk werkt dus in de richting v op de anionen met een kracht $-\frac{\partial(Rc)}{\partial v} d\tau$ en op de kationen met een kracht $-\frac{\partial(Rc)}{\partial v} d\tau$. De elektrische kracht werkt respectievelijk met de componenten: $+\varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial v} c d\tau$ en $-\varepsilon \frac{\partial\varphi}{\partial v} c d\tau$ wanneer $\pm\varepsilon$ de vrije lading van een grammolecuul ionen is. De totale kracht op de anionen en kationen in het volume-element is dus:

$$(1) \dots\dots - \left(R \frac{\partial c}{\partial v} - \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) d\tau \text{ en } - \left(R \frac{\partial c}{\partial v} + \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) d\tau$$

Op elk gramion werkt dus de kracht:

$$(2) \dots\dots\dots - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) \text{ en } - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)$$

Nu is door den grooten weerstand, die een ion bij zijn beweging van het water ondervindt, de kracht, die erop werkt, evenredig met de snelheid, niet met de versnelling, zoodat, de bewegelijkheid, d.i. de snelheid die een gramion onder invloed der krachtseenheid aanneemt, voor anionen en kationen respectievelijk u en v noemend, hun snelheden in de richting v worden:

$$(3) \dots\dots\dots - u \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) \text{ en } - v \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)$$

Daar nu het aantal gramionen per volume-element c en c is, zal het aantal, dat per tijdseenheid door een vlakkelement $d\sigma$ volgens de normaal naar den positieven kant gaat, zijn:

$$(4) \dots\dots - u \left(R \frac{\partial c}{\partial v} - \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) \text{ en } - v \left(R \frac{\partial c}{\partial v} + \varepsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right)$$

Voor de richting v kunnen we achtereenvolgens de drie assen nemen en vinden dan:

hierbij uitgedrukt in het electro-magnetische stelsel van eenheden.

Uit deze vergelijkingen is het mogelijk c , ϵ en φ op te lossen, wanneer R , u , v en ϵ gegeven zijn en alles bekend is voor een gegeven aanvangstoestand, zoodat dus de toestand der oplossing op ieder oogenblik volkomen is bepaald.

HOOFDSTUK IV.

Moleculairtheoretische afleiding der vergelijkingen.

In het vorige hoofdstuk zagen we, hoe Planck de kracht, die de ionen voortdrijft, eenvoudig gelijkstelt aan het osmotisch drukverschil. We zullen nu zonder deze onderstelling dezelfde vergelijkingen afleiden.

Hiertoe slaan we denzelfden weg in, als door Lorentz ¹⁾ is gevolgd bij het afleiden van de bewegingsvergelijkingen der gassen.

Zooals we reeds opmerkten bewegen de ionen zich onafhankelijk van elkaar in de vloeistof en we kunnen bij elk ion letten op zijn snelheid met de componenten ξ , η , ζ , zijn plaats met de coördinaten x , y , z en den tijd t . Kennen we deze grootheden op ieder oogenblik, dan is, wanneer de begintoestand gegeven is, de plaats van een ion steeds volkomen bepaald.

Van alle ionen kunnen we een zekere groep beschouwen, n.l. die ionen, die hun snelheidscomponenten hebben tusschen ξ en $\xi + d\xi$, η en $\eta + d\eta$, ζ en $\zeta + d\zeta$.

Het aantal van deze ionen, dat zich bevindt binnen een ruimte-element $d\tau$, zal noodzakelijk een functie van x , y , z , ξ , η , ζ , t moeten zijn.

Verder is het duidelijk, dat hun aantal evenredig moet zijn met $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$ en met de uitgebreidheid van het

¹⁾ H. A. Lorentz. De bewegingsvergelijkingen der gassen. Verslagen Kon. Acad. v. Wet. 2^e reeks XV, p. 350 (1880).

ruimteëlement zoodat men het kan voorstellen door:

$$(11) \dots F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\xi d\eta d\zeta d\tau$$

waarbij F een nog onbepaalde functie is. Om deze te bepalen kunnen we den volgenden weg inslaan:

De deeltjes die zich op den tijd t binnen het ruimteelement $d\tau$ bevinden, zullen na een tijd dt zich weer in een even groot ruimteëlement bevinden, dat zich nu echter heeft verplaatst. De coördinaten van het deeltje dat eerst de coördinaten x, y en z had, zullen nu $x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt$ geworden zijn. Wanneer de uitwendige krachten per massaëenheid de componenten K_x, K_y, K_z hebben, dan zullen na dien tijd dt de snelheidscomponenten van die ionen, die vroeger de snelheidscomponenten ξ, η, ζ hadden, geworden zijn: $\xi + K_x dt, \eta + K_y dt, \zeta + K_z dt$, zoodat de snelheden der groep nu zullen liggen tusschen: $\xi + K_x dt$ en $\xi + K_x dt + d\xi, \eta + K_y dt$ en $\eta + K_y dt + d\eta, \zeta + K_z dt$ en $\zeta + K_z dt + d\zeta$; de snelheids-intervallen zijn even groot gebleven.

Over de krachten, die hier werken kunnen we opmerken, dat ze in ons geval bestaan uit twee soorten n.l.:

1°. de electriche krachten, die gemakkelijk aan te geven zijn, wanneer de lading van ieder ion en de potentiaal overal bekend is.

2°. de krachten, die de ionen ondervinden door botsingen tegen de waterdeeltjes. Van deze laatste krachten weten we zeer weinig en we kunnen de krachten afzonderlijk niet aangeven, maar we weten wel, dat hunne resultante zich gedraagt als een weerstand, evenredig met de snelheid der ionen.

In den tijd, gedurende welke we de boven besproken groep deeltjes beschouwd hebben, zullen door de botsingen een zeker aantal deeltjes de groep verlaten hebben. Evenzoo zal een zeker aantal deeltjes de groep van buiten zijn ingetreden. Noem die aantallen A en B dan zal de vermeerdering van het aantal ionen in de groep bedragen: $B - A$. Zoowel B als A zal evenredig moeten zijn met den

tijd dt , het ruimte-element $d\tau$ en de grootheden $d\xi$, $d\eta$, $d\zeta$, dus we zullen voor het getal A kunnen schrijven: $a d\xi d\eta d\zeta d\tau dt$ en voor B : $b d\xi d\eta d\zeta d\tau dt$. Het aantal deeltjes dat zich na den tijd dt in de groep bevindt is nu:

$$(12) \dots F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\xi d\eta d\zeta d\tau + (b-a) d\xi d\eta d\zeta d\tau dt.$$

Men kan het nieuwe aantal echter ook op een andere manier vinden n.l. door aan de snelheden en coördinaten in $F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$ hunne aangroeiingen $K_x dt$, $K_y dt$, $K_z dt$, ξdt , ηdt , ζdt , dt te geven, waardoor men verkrijgt:

$$(13) \dots F(\xi + K_x dt, \eta + K_y dt, \zeta + K_z dt, x + \xi dt, y + \eta dt, z + \zeta dt, t + dt) d\xi d\eta d\zeta d\tau$$

of ook:

$$(14) \dots F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t) d\xi d\eta d\zeta d\tau + \left(K_x \frac{\partial F}{\partial \xi} dt + K_y \frac{\partial F}{\partial \eta} dt + K_z \frac{\partial F}{\partial \zeta} dt + \xi \frac{\partial F}{\partial x} dt + \eta \frac{\partial F}{\partial y} dt + \zeta \frac{\partial F}{\partial z} dt + \frac{\partial F}{\partial t} dt \right) d\xi d\eta d\zeta d\tau$$

waarbij met F steeds wordt bedoeld: $F(\xi, \eta, \zeta, x, y, z, t)$.

Door gelijkstelling der beide waarden (12) en (14), die voor het nieuwe aantal zijn gevonden, vindt men:

$$(15) \dots b-a = \frac{\partial F}{\partial \xi} K_x + \frac{\partial F}{\partial \eta} K_y + \frac{\partial F}{\partial \zeta} K_z + \frac{\partial F}{\partial x} \xi + \frac{\partial F}{\partial y} \eta + \frac{\partial F}{\partial z} \zeta + \frac{\partial F}{\partial t}.$$

Dit is een vergelijking ter bepaling van F .

We kunnen hieruit dadelijk eenige gevolgen afleiden.

Het is namelijk uit de definitie van a duidelijk, dat we door $a d\xi d\eta d\zeta dt$ te integreeren over alle ionen, men alle deeltjes moet verkrijgen, die in de ruimte-eenheid in den tijd

dt een botsing ondergaan. Hetzelfde moet men verkrijgen door $b d\xi d\eta d\zeta dt$ te integreeren, zoodat dus:

$$(16) \dots \int a d\xi d\eta d\zeta dt = \int b d\xi d\eta d\zeta dt \text{ of } \int (b-a) d\xi d\eta d\zeta = 0$$

wanneer men alle integraties, hierbij uitgevoerd, door één integraalteeken voorstelt.

Beschouwt men de kinetische energie van alle botsende deeltjes, dan blijkt dat, wanneer men de massa van een ion door m voorstelt:

$$(17) \dots \int (b-a) \frac{1}{2} (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) m d\xi d\eta d\zeta = 0.$$

Dit volgt immers direct uit het beginsel van het behoud van arbeidsvermogen.

Ook kan men het beginsel van het behoud van hoeveelheid van beweging toepassen. In de richting der X -as is nu de som der hoeveelheden van beweging van alle botsende deeltjes vóór de botsingen: $mdt \int a\xi d\xi d\eta d\zeta$ en de overeenkomstige som na de botsingen $mdt \int b\xi d\xi d\eta d\zeta$ zoodat dus:

$$(18) \dots \dots \dots \int (b-a)\xi d\xi d\eta d\zeta = 0.$$

Op dezelfde manier vindt men ook:

$$\int (b-a)\eta d\xi d\eta d\zeta = \int (b-a)\zeta d\xi d\eta d\zeta = 0.$$

Hieruit blijkt dat, wanneer we het tweede lid van (15) met een der grootheden: $d\xi d\eta d\zeta$, $\xi d\xi d\eta d\zeta$, $\eta d\xi d\eta d\zeta$, $\zeta d\xi d\eta d\zeta$, $\frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta$ vermenigvuldigen en integreeren, we telkens nul moeten verkrijgen. Dit zal dus vijf vergelijkingen opleveren. Om deze een korten vorm te doen aannemen zullen we stellen:

$$(19) \dots \int F\xi^2 d\xi d\eta d\zeta = P_x, \int F\eta^2 d\xi d\eta d\zeta = P_y, \int F\zeta^2 d\xi d\eta d\zeta = P_z$$

$$(20) \dots \int F \xi \eta d\xi d\eta d\zeta = Q_{x,y}, \int F \eta \zeta d\xi d\eta d\zeta = Q_{y,z}$$

$$\int F \zeta \xi d\xi d\eta d\zeta = Q_{z,x}$$

$$(21) \dots \int F \frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta = M$$

$$(22) \dots \left\{ \begin{array}{l} \int F \xi \left(\frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) d\xi d\eta d\zeta = S_x \\ \int F \eta \left(\frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) d\xi d\eta d\zeta = S_y \\ \int F \zeta \left(\frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right) d\xi d\eta d\zeta = S_z \end{array} \right.$$

Om met behulp van deze grootheden de vergelijkingen te kunnen neerschrijven, moeten we nog in het oog houden dat x, y, z, t bij de integratie naar ξ, η, ζ als constanten zijn te beschouwen en dat dus b.v.

$$(23) \dots \int \frac{\partial F}{\partial x} \xi^2 d\xi d\eta d\zeta = \frac{\partial}{\partial x} \left[\int F \xi^2 d\xi d\eta d\zeta \right] = \frac{\partial P_x}{\partial x}$$

De waarde der integralen, die $\frac{\partial F}{\partial \xi}, \frac{\partial F}{\partial \eta}, \frac{\partial F}{\partial \zeta}$ bevatten, kan door partieele integratie worden gevonden, waarbij men in aanmerking moet nemen, dat F voor oneindig groote waarden van ξ, η of ζ verdwijnt, daar ionen met oneindige snelheid niet kunnen voorkomen.

Zoo vindt men b.v.

$$(24) \dots \int \frac{\partial F}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} d\xi d\eta d\zeta \\ = - \int F \frac{\partial}{\partial \xi} \left\{ \frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) \right\} d\xi d\eta d\zeta \\ = - m \int F \xi d\xi d\eta d\zeta = - m N U$$

wanneer men het aantal ionen per volume-eenheid N noemt en de gemiddelde snelheid in de richting der X -as U . Want men heeft dan klaarblijkelijk:

$$(25) \dots \dots \dots N = \int F d\xi d\eta d\zeta$$

en

$$(26) \dots U = \frac{1}{N} \int F\xi d\xi d\eta d\zeta, \quad V = \frac{1}{N} \int F\eta d\xi d\eta d\zeta,$$

$$W = \frac{1}{N} \int F\zeta d\xi d\eta d\zeta$$

daar men het gemiddelde van een functie van ξ, η, ζ verkrijgt door te vermenigvuldigen met F , te integreeren over alle waarden van ξ, η, ζ en het gevonden resultaat door N te deelen. Zoo stelt dus U voor het gemiddelde van ξ , V het gemiddelde van η en W het gemiddelde van ζ .

Met behulp van deze grootheden kunnen we nu aan de vijf vergelijkingen den volgenden vorm geven:

$$(27) \dots \dots \frac{\partial(NU)}{\partial x} + \frac{\partial(NV)}{\partial y} + \frac{\partial(NW)}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0$$

$$(28) \dots -NK_x + \frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial Q_{xy}}{\partial y} + \frac{\partial Q_{zx}}{\partial z} + \frac{\partial(NU)}{\partial t} = 0$$

$$(29) \dots -NK_y + \frac{\partial Q_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} + \frac{\partial Q_{yz}}{\partial z} + \frac{\partial(NV)}{\partial t} = 0$$

$$(30) \dots -NK_z + \frac{\partial Q_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial Q_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial P_z}{\partial z} + \frac{\partial(NW)}{\partial t} = 0$$

$$(31) \dots -mN(UK_x + VK_y + WK_z) + \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z} + \frac{\partial M}{\partial t} = 0$$

De eerste is de continuïteitsvergelijking, de drie volgende zijn de bewegingsvergelijkingen en de laatste is de energievergelijking, zooals men na eenige herleiding gemakkelijk kan inzien. Deze vergelijkingen moeten dus volledig de bewegingen binnen een oplossing bepalen.

In het geval, dat voor ons van belang is, hebben we behalve de gelijkmatig in alle richtingen verdeelde moleculaire snelheden een stroomsnelheid met de componenten U, V, W .

In die veronderstelling zullen we de verschillende grootheden $P_x, P_y, P_z, Q_{xy}, Q_{yz}, Q_{zx}, S_x, S_y, S_z$ en M bepalen.

$$\text{Vooreerst } P_x = \int F \xi^2 d\xi d\eta d\zeta$$

Noemen we nu de functie F bij een toestand zonder streaming F_0 , en nemen wij in aanmerking, dat de deeltjes die nu de snelheidscomponenten ξ, η, ζ hebben, in dien toestand de componenten $\xi-U, \eta-V, \zeta-W$ bezeten hebben, dan vinden wij:

$$(32) \dots\dots\dots F(\xi, \eta, \zeta) = F_0(\xi-U, \eta-V, \zeta-W)$$

De grootheid P_x wordt dus:

$$P_x = \int F_0(\xi-U, \eta-V, \zeta-W) \xi^2 d\xi d\eta d\zeta$$

of, stellend: $\xi-U = \xi', \eta-V = \eta', \zeta-W = \zeta'$

$$\begin{aligned} P_x &= \int F_0(\xi', \eta', \zeta') (\xi' + U)^2 d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0(\xi', \eta', \zeta') [\xi'^2 + U^2 + 2\xi' U] d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0(\xi', \eta', \zeta') \xi'^2 d\xi' d\eta' d\zeta' + U^2 \int F_0(\xi', \eta', \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta' \end{aligned}$$

daar de laatste term klaarblijkelijk nul is door de symmetrische verdeling.

Stellen we nu het gemiddelde van $\xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 = h^2$ dan wordt:

$$(33) \dots P_x = \frac{1}{3} N h^2 + N U^2, P_y = \frac{1}{3} N h^2 + N V^2, P_z = \frac{1}{3} N h^2 + N W^2$$

Op dezelfde manier vinden we:

$$\begin{aligned} Q_{xy} &= \int F_0(\xi', \eta', \zeta') (\xi' + U) (\eta' + V) d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0(\xi', \eta', \zeta') \xi' \eta' d\xi' d\eta' d\zeta' + U \int \eta' F_0(\xi', \eta', \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta' + \\ &+ V \int \xi' F_0(\xi', \eta', \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta' + UV \int F_0(\xi', \eta', \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= NUV \end{aligned}$$

daar weer de eerste drie termen nul zijn doordat ξ', η', ζ' de componenten zijn van een snelheidsverdeeling, die naar alle richtingen dezelfde is.

Zoo vinden we:

$$(34) \dots Q_{xy} = N U V, \quad Q_{yz} = N V W, \quad Q_{zx} = N W U$$

Eveneens vinden we voor M :

$$\begin{aligned} M &= \int F_0 (\xi - U, \eta - V, \zeta - W) \frac{1}{2} m (\xi^2 + \eta^2 + \zeta^2) d\xi d\eta d\zeta = \\ &= \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') \frac{1}{2} m \{ (\xi' + U)^2 + (\eta' + V)^2 + (\zeta' + W)^2 \} d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ (35) \dots &= \frac{1}{2} m N h^2 + \frac{1}{2} m N (U^2 + V^2 + W^2) \end{aligned}$$

M is klaarblijkelijk de geheele energie per volume-eenheid. Nu blijven er nog over de drie termen S_x, S_y, S_z .

$$\begin{aligned} S_x &= \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') (\xi' + U) \frac{1}{2} m \{ (\xi' + U)^2 + (\eta' + V)^2 + \\ &\quad + (\zeta' + W)^2 \} d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') (\xi' + U) \frac{1}{2} m \{ \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2 + U^2 + V^2 + \\ &\quad + W^2 + 2 \xi' U + 2 \eta' V + 2 \zeta' W \} d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') \frac{1}{2} m \{ \xi'^3 + \xi' \eta'^2 + \xi' \zeta'^2 + \xi'^2 U + \eta'^2 U + \\ &\quad + \zeta'^2 U + \xi' U^2 + \xi' V^2 + \xi' W^2 + U^3 + UV^2 + UW^2 + \\ &\quad + 2 \xi'^2 U + 2 \eta' \xi' V + 2 \zeta' \xi' W + 2 \xi' U^2 + 2 \eta' UV + \\ &\quad + 2 \zeta' UW \} d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') \frac{1}{2} m U (3 \xi'^2 + \eta'^2 + \zeta'^2) d\xi' d\eta' d\zeta' + \\ &\quad + \frac{1}{2} m U (U^2 + V^2 + W^2) \int F_0 (\xi', \eta', \zeta') d\xi' d\eta' d\zeta' = \\ &= \frac{5}{6} m N h^2 U + \frac{1}{2} m N U (U^2 + V^2 + W^2) \end{aligned}$$

Zoo vinden we:

$$(36) \dots \begin{cases} S_x = \frac{5}{6} m N h^2 U + \frac{1}{2} m N U (U^2 + V^2 + W^2) \\ S_y = \frac{5}{6} m N h^2 V + \frac{1}{2} m N V (U^2 + V^2 + W^2) \\ S_z = \frac{5}{6} m N h^2 W + \frac{1}{2} m N W (U^2 + V^2 + W^2) \end{cases}$$

Vullen we deze resultaten in de vergelijkingen (27)–(31) in en letten we er op, dat de stroomsnelheid met de componenten U, V, W altijd zeer klein is ten opzichte der moleculaire snelheid h , waardoor we tweede en hoogere machten van U, V en W kunnen verwaarloozen, dan vinden we:

$$(37) \dots \begin{cases} P_x = P_y = P_z = \frac{1}{3} N h^2 \\ Q_{xy} = Q_{yz} = Q_{zx} = 0 \\ S_x = \frac{5}{6} m N h^2 U, S_y = \frac{5}{6} m N h^2 V, S_z = \frac{5}{6} m N h^2 W \\ M = \frac{1}{2} m N h^2 \end{cases}$$

en daaruit:

$$(38) \dots \frac{\partial (NU)}{\partial x} + \frac{\partial (NV)}{\partial y} + \frac{\partial (NW)}{\partial z} + \frac{\partial N}{\partial t} = 0$$

$$(39) \dots -NK_x + \frac{\partial \left(\frac{1}{3} N h^2 \right)}{\partial x} = 0$$

$$(40) \dots -NK_y + \frac{\partial \left(\frac{1}{3} N h^2 \right)}{\partial y} = 0$$

$$(41) \dots -NK_z + \frac{\partial \left(\frac{1}{3} N h^2 \right)}{\partial z} = 0$$

$$(42) \dots -mN(UK_x + VK_y + WK_z) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{5}{6} m N h^2 U \right) + \\ + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{5}{6} m N h^2 V \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{5}{6} m N h^2 W \right) + \frac{\partial \left(\frac{1}{2} m N h^2 \right)}{\partial t} = 0$$

Beschouwen we nu nader ons geval. Hierin bestaat K uit de elektrische kracht en den weerstand van het water. Al kunnen we nu niet spreken van den weerstand van het water op een enkel ion, kunnen we ons toch die kracht als een gemiddelde voorstellen. Deze laatste kracht is tegengesteld gericht aan de beweging, en evenredig met de snelheid der ionen, daar, zooals we reeds opmerkten, de ionen door den grooten weerstand van het water geen versnelling onder invloed van een kracht verkrijgen, maar een snelheid.

We vinden zoo de volgende betrekkingen voor de componenten van de kracht K :

$$(43) \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} m K_x = -\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} - \mu_1 U \\ m K_y = -\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial y} - \mu_1 V \\ m K_z = -\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial z} - \mu_1 W \end{array} \right.$$

waarbij μ_1 is de besproken gemiddelde weerstand voor een ion bij de snelheid 1, en ϵ_1 de lading van een ion, terwijl φ de potentiaal der vrije electriciteit is.

Hierdoor worden de bewegingsvergelijkingen:

$$(44) \dots \left\{ \begin{array}{l} N \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x} + \mu_1 U \right) + \frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{1}{3} m N h^2 \right) = 0 \\ N \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial y} + \mu_1 V \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{1}{3} m N h^2 \right) = 0 \\ N \left(\epsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial z} + \mu_1 W \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{1}{3} m N h^2 \right) = 0 \end{array} \right.$$

Substitueeren we de daaruit voor NU , NV en NW volgende waarden in (38), dan vinden we, als we h^2 als onafhankelijk van de coördinaten beschouwen,

$$(45) \dots \frac{\partial N}{\partial t} = \frac{h^2 m}{3\mu_1} \Delta N + \frac{\varepsilon_1}{\mu_1} \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(N \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(N \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(N \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right] = 0.$$

Deze vergelijking komt volkomen overeen met de door Planck afgeleide, daar men voor N direct de concentratie, die er mee evenredig is, kan zetten.

Vervangt men voor het anion ε_1 door $-\varepsilon$ en voor het kation ε_1 door $+\varepsilon$, dan komt men tot de vergelijkingen (8) en (9) van p. 14.

HOOFDSTUK V.

Energie- en warmtevergelijkingen volgens beide methoden.

Men kan zoowel uit de formules van Planck, als uit de kinetische afleiding der vergelijkingen voor de streaming der electriciteit in het binnenste van een vloeistof een vergelijking afleiden, die het behoud van arbeidsvermogen uitdrukt, n.l. dat de arbeid der bewegende krachten gelijk is aan de in de oplossing ontwikkelde warmte.

Laten we vooreerst die afleiding doen volgens de methode van Planck.

Wij zullen de hoeveelheid warmte berekenen, die binnen een gesloten oppervlak σ ontwikkeld wordt, en beschouwen daartoe den arbeid der krachten, die van buiten op het binnen dat oppervlak liggende deel van het stelsel worden uitgeoefend. Daarbij moeten wij rekening houden zoowel met den osmotischen druk als met de electricische krachten. Voor beide beginnen wij met den arbeid aan te geven, die bij een enkel element $d\sigma$ van het oppervlak behoort. De aan dat element naar *binnen* getrokken normaal stellen wij door ν voor.

Berekenen we vooreerst den arbeid van den osmotischen druk.

Voor de component der snelheid in de richting ν hebben we volgens (3):

$$-u \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial \nu} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial \nu} \right) \text{ voor het anion en } -v \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial \nu} + \epsilon \frac{\partial q}{\partial \nu} \right)$$

voor het kation.

Daar nu de osmotische druk Rc en Rc is, vinden we

voor den arbeid van dien druk voor het element $d\sigma$ in den tijd dt :

$$(46) \dots - u \left(R^2 \frac{\partial c}{\partial r} - \epsilon R c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) d\sigma dt \text{ voor het anion en} \\ - v \left(R \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon R c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) d\sigma dt \text{ voor het kation.}$$

De arbeid der electricische kracht is $e\varphi$, het product van de geheele lading die door het element $d\sigma$ heengaat, vermenigvuldigd met den potentiaal der vrije electriciteit in dat deel der oplossing.

Voor het aantal ionen dat per vlakte eenheid passeert, hebben we volgens (3) per tijdseenheid:

$$- u \left(R \frac{\partial c}{\partial r} - \epsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) \text{ voor de anionen en: } - v \left(R \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)$$

voor de kationen, zoodat het bedoelde product wordt:

$$(47) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} - u \left(-R \epsilon \varphi \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon^2 c \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) d\sigma dt \\ \text{voor de anionen en:} \\ - v \left(R \epsilon \varphi \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon^2 c \varphi \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right) d\sigma dt \\ \text{voor de kationen.} \end{array} \right.$$

De geheele arbeid bedraagt dus de som van (46) en (47) na integratie, of:

$$(48) \dots - dt \int d\sigma R \left\{ \left[R \frac{\partial c}{\partial r} - \epsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] + \left[-\epsilon \varphi \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\epsilon^2}{R} \varphi c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] \right\} u$$

voor de anionen en:

$$(49) \dots - dt \int d\sigma R \left\{ \left[R \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] + \left[\epsilon \varphi \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\epsilon^2}{R} \varphi c \frac{\partial \varphi}{\partial r} \right] \right\} v$$

voor de kationen.

Berekenen we nu de ontwikkelde warmte. Bij oppervlakkige beschouwing zou men meenen, dat die alleen bestond uit de Joule'sche warmte in de oplossing opgewekt door de wrijving der ionen tegen de watermoleculen. Wan-

neer men echter deze alléén beschouwt, dan komt de energievergelijking niet uit. Er moet ergens nog een zekere hoeveelheid warmte ontwikkeld zijn.

Planck neemt nu aan, dat bij het comprimeeren of uitzetten der ionengroepen er, evenals bij de samenpersing of uitzetting van een gas, warmte wordt ontwikkeld of opgenomen.

Beschouwen we met deze onderstelling de geheele warmte-ontwikkeling.

Vooreerst de Joule'sche warmte. Deze vinden we als het product van de kracht, die op de ionen werkt en hunne snelheid, dus voor de anionen:

$$(50) \dots \left[\left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] u c d\tau dt$$

in een ruimte-element $d\tau$ en in den tijd dt . Evenzoo voor de kationen:

$$(51) \dots \left[\left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} + \epsilon \frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} - \epsilon \frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \right. \\ \left. + \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} + \epsilon \frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] v c d\tau dt$$

Berekenen we nu de compressiewarmte. Voor de anionen vindt Planck daarvoor de uitdrukking:

$$(52) \dots \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} \right) - \epsilon \Delta q \right] u c R d\tau dt.$$

Evenzoo voor de kationen:

$$(53) \dots \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} \right) + \epsilon \Delta q \right] v c R d\tau dt.$$

Voor de geheele ontwikkelde warmte vindt men door optelling:

$$(54) \dots \left\{ R^2 \mathcal{A}c - 2\epsilon R \left(\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{\partial q}{\partial z} \right) + \right. \\ \left. + \epsilon^2 c \left[\left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] - \epsilon R c \mathcal{A}q \right\} u \, d\tau \, dt.$$

voor de anionen en:

$$(55) \dots \left\{ R^2 \mathcal{A}c + 2\epsilon R \left(\frac{\partial c}{\partial x} \frac{\partial q}{\partial x} + \frac{\partial c}{\partial y} \frac{\partial q}{\partial y} + \frac{\partial c}{\partial z} \frac{\partial q}{\partial z} \right) + \right. \\ \left. + \epsilon^2 c \left[\left(\frac{\partial q}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial q}{\partial z} \right)^2 \right] + \epsilon R c \mathcal{A}q \right\} v \, d\tau \, dt.$$

voor de kationen.

Om de geheele ontwikkelde warmte te vinden moet men deze uitdrukkingen over de geheele ruimte integreeren. Door toepassing der betrekkingen:

$$(56) \dots u R \mathcal{A}c - u \epsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(c \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(c \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right\} = 0$$

en

$$(57) \dots v R \mathcal{A}c + v \epsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(c \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(c \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(c \frac{\partial q}{\partial z} \right) \right\} = 0$$

die uit vgl. (8) en (9) voor een stationnairen toestand volgen, kan men de integralen tot oppervlakte-integralen herleiden. Men vindt dan:

$$(58) \dots - dt \int d\sigma R \left\{ \left[R \frac{\partial c}{\partial r} - \epsilon c \frac{\partial q}{\partial r} \right] + \left[-\epsilon q \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\epsilon^2}{R} q c \frac{\partial q}{\partial r} \right] \right\} u$$

en

$$(59) \dots - dt \int d\sigma R \left\{ \left[R \frac{\partial c}{\partial r} + \epsilon c \frac{\partial q}{\partial r} \right] + \left[\epsilon q \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\epsilon^2}{R} q c \frac{\partial q}{\partial r} \right] \right\} v.$$

Vergelijkt men dit met (48) en (49), dan ziet men, dat de verrichte arbeid en de gewonnen warmte aan elkaar gelijk zijn, zoodat de hypothese omtrent de warmte-ontwikkeling bij ionencompressie aan het principe der energie blijkt te voldoen.

Tot zoover de beschouwingen van Planck. Nu zullen we nagaan hoe uit de kinetische vergelijkingen veel gemakkelijker dezelfde conclusies volgen.

Daartoe beschouwen we de vroeger afgeleide energie-vergelijking (31):

$$-mN(UK_x + VK_y + WK_z) + \frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z} + \frac{\partial M}{\partial t} = 0$$

en passen deze op één soort van ionen toe.

Substitueeren we hierin de voor K_x, K_y, K_z gevonden waarden (43), dan gaat deze vergelijking over in:

$$(60) \dots \frac{\partial M}{\partial t} = -N\varepsilon_1 \left(U \frac{\partial \varphi}{\partial x} + V \frac{\partial \varphi}{\partial y} + W \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - \mu_1 N \left(U^2 + V^2 + W^2 \right) - \left(\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z} \right)$$

We zien dus, dat $\frac{\partial M}{\partial t}$, wat voorstelt de geheele verandering van de energie der ionen binnen een ruimte-element, uit drie deelen bestaat:

1°. Een deel dat gelijk is aan den arbeid der uit het potentiaalverval voortvloeiende kracht, die voor elk ion

$$-\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial x}, -\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial y}, -\varepsilon_1 \frac{\partial \varphi}{\partial z} \text{ bedraagt;}$$

2°. een negatieve term, die te wijten is aan de door den coefficient μ_1 bepaalde wrijvingskrachten. Aan dezen term beantwoordt een warmteontwikkeling, evenredig met de tweede macht der stroomsnelheid;

3°. een term, die men niet zou verwachten, daar men bij oppervlakkige beschouwing zou denken, dat de eerste en tweede term elkaar zouden opheffen.

Deze laatste term is $-\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z} \right)$, of wanneer men de waarden van S_x, S_y en S_z invoert, h weer onafhankelijk van de coördinaten stellende,

$$(61).. -\left(\frac{\partial S_x}{\partial x} + \frac{\partial S_y}{\partial y} + \frac{\partial S_z}{\partial z}\right) = -\frac{5}{6} m h^2 \left[\frac{\partial (NU)}{\partial x} + \frac{\partial (NV)}{\partial y} + \frac{\partial (NW)}{\partial z} \right].$$

Hiervoor kunnen we volgens (38) schrijven $\frac{5}{6} m h^2 \frac{\partial N}{\partial t}$.

Deze term stelt dus een toeneming van het arbeidsvermogen bij compressie en een vermindering bij uitzetting der ionengroep voor. Hij komt met de door Planck onderstelde warmteontwikkeling of warmteabsorptie overeen.

HOOFDSTUK VI.

Formules voor het potentiaalverschil tusschen electrolyten.

In een der volgende hoofdstukken zullen we bij de berekening der electromotorische kracht van een galvanisch element het potentiaalverschil moeten kennen tusschen twee oplossingen van verschillende electrolyten. Dit is bepaald door Planck ¹⁾ en we zullen in het kort de afleiding ervan laten volgen. Daarbij onderscheiden we de grootheden, die op de twee electrolyten betrekking hebben, door enkele en dubbele accenten.

We hebben hier te doen met een stationairen toestand en we kunnen dus de vergelijkingen van Hoofdstuk III vereenvoudigen, daar de concentratie onafhankelijk is van den tijd. We vinden dus uit (8) en (9) :

$$(62) \dots u R A c' - u \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(c' \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right\} = 0$$

en

$$(63) \dots v R A c'' + v \varepsilon \left\{ \frac{\partial}{\partial x} \left(c'' \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(c'' \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(c'' \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) \right\} = 0.$$

Wij stellen ons voor, dat de twee electrolyten door een platte overgangslaag van zekere dikte van elkaar gescheiden zijn, zoodat in die laag de vier soorten van ionen voorkomen. Neemt men nu aan, dat alles slechts van de coördinaat x , loodrecht op die laag afhangt, dan worden bovenstaande vergelijkingen :

¹⁾ M. Planck. Ueber die Potentialdifferenz zwischen zwei verdünnten Lösungen binärer Elektrolyte. Wied. Ann. 40, p. 561. 1890.

$$(64) \dots R \frac{d^2 c'}{dx^2} - \epsilon \frac{d}{dx} \left(c' \frac{dq}{dx} \right) = 0 \text{ en } R \frac{d^2 c''}{dx^2} + \epsilon \frac{d}{dx} \left(c'' \frac{dq}{dx} \right) = 0$$

Daar we nu met twee soorten anionen en kationen te doen hebben, gelden voor het andere stel ionen de volgende vergelijkingen:

$$(65) \dots R \frac{d^2 c''}{dx^2} - \epsilon \frac{d}{dx} \left(c'' \frac{dq}{dx} \right) = 0 \text{ en } R \frac{d^2 c'}{dx^2} + \epsilon \frac{d}{dx} \left(c' \frac{dq}{dx} \right) = 0.$$

Wanneer we beide vergelijkingen eenmaal integreeren en dan optellen, vinden we:

$$(66) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} R \frac{d(c' + c'')}{dx} - \epsilon (c' + c'') \frac{dq}{dx} = A \\ R \frac{d(c' + c'')}{dx} + \epsilon (c' + c'') \frac{dq}{dx} = B. \end{array} \right.$$

We moeten nu bedenken, dat bij een stationairen toestand de totale concentratie der anionen gelijk moet zijn aan de totale concentratie der kationen, daar de vrije ladingen uiterst klein zijn. Noemen we de totale concentratie der anionen zoowel als die der kationen c , dan gaan de vergelijkingen over in:

$$(67) \dots \dots R \frac{dc}{dx} - \epsilon c \frac{dq}{dx} = A, \quad R \frac{dc}{dx} + \epsilon c \frac{dq}{dx} = B.$$

Uit deze vergelijkingen kunnen we nu c en q oplossen. Vooreerst vinden we door optelling:

$$(68) \dots \dots \dots 2R \frac{dc}{dx} = A + B,$$

zoodat c een lineaire functie van x is.

Wanneer we ons nu voorstellen, dat de totale concentratie in de ruimte, waar zich de eerste electrolyt bevindt, de waarde c_1 heeft en in de tweede de waarde c_2 , terwijl de dikte der overgangslaag δ zal heeten, dan kunnen we schrijven:

$$c = \frac{c_2 - c_1}{\delta} x + c_1.$$

Die overgangslaag kan b.v. een nauw kanaal zijn, dat twee

met de vloeistoffen gevulde vaten verbindt, zooals dat bij een galvanisch element plaats heeft door de kanalen van het poreuze tusschenschot.

Door aftrekking der vergelijkingen (67) vinden we:

$$(69) \dots\dots\dots -2\epsilon c \frac{d\varphi}{dx} = A-B,$$

of voor c de gevonden waarde substitueerend:

$$(70) \dots\dots\dots -\frac{d\varphi}{dx} = \frac{A-B}{2\epsilon \left(\frac{c_2-c_1}{\delta} x + c_1 \right)}.$$

Hieruit volgt door integratie, wanneer we de potentialen in de beide ruimten φ_1 en φ_2 noemen:

$$(71) \dots\dots\dots \varphi_1 - \varphi_2 = \frac{(A-B)\delta}{2\epsilon(c_2-c_1)} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

De integratie-constante $A-B$ is hier de eenige onbekende.

Op de volgende manier kunnen we die constante bepalen.

Elk van de vgl. (64) en (65) afzonderlijk integreerend, verkrijgen we:

$$(72) \dots\dots R \frac{dc'}{dx} - \epsilon c' \frac{d\varphi}{dx} = A', \quad R \frac{dc'}{dx} + \epsilon c' \frac{d\varphi}{dx} = B'$$

$$(73) \dots\dots R \frac{dc''}{dx} - \epsilon c'' \frac{d\varphi}{dx} = A'', \quad R \frac{dc''}{dx} + \epsilon c'' \frac{d\varphi}{dx} = B''$$

Noemen we nu de bewegelijkheden der ionen respectievelijk u' , v' en u'' , v'' , dan vinden we, door deze vgl. daarmee te vermenigvuldigen en dan op te tellen:

$$(74) \dots\dots R \frac{d(u'c' + u''c'')}{dx} - \epsilon(u'c' + u''c'') \frac{d\varphi}{dx} = A'u' + A''u''$$

$$(75) \dots\dots R \frac{d(v'c' + v''c'')}{dx} + \epsilon(v'c' + v''c'') \frac{d\varphi}{dx} = B'v' + B''v''$$

Nu weten we uit (3) dat:

$$-\frac{u'A'}{c'}, \quad -\frac{v'B'}{c'}, \quad -\frac{u''A''}{c''}, \quad -\frac{v''B''}{c''}$$

de snelheden der ionen in de richting der X -as zijn, waaruit voor den electrischen stroom volgt:

$$\varepsilon (A' u' + A'' w') - \varepsilon (B' v' + B'' v'')$$

Daar er nu een stationaire toestand is en er dus geen strooming kan plaats hebben, besluiten we, dat:

$$(76) \dots\dots\dots A' u' + A'' w' = B' v' + B'' v''$$

en zoo volgt uit (74) en (75), onder inachtneming van (70)

$$R \frac{d(u' c' + w' c'')}{dx} + (u' c' + w' c'') \frac{(A - B) \delta}{2[(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]} = D \text{ en}$$

$$R \frac{d(v' c' + v'' c'')}{dx} - (v' c' + v'' c'') \frac{(A - B) \delta}{2[(c_2 - c_1)x + c_1 \delta]} = D$$

waarbij:

$$A' u' + A'' w' = B' v' + B'' v'' = D \text{ gesteld is.}$$

Stelt men nu $u' c' + w' c'' = F$ en $v' c' + v'' c'' = G$ en voert men in: $\frac{(c_2 - c_1)x}{\delta} + c_1 = c$, dan wordt de eerste vergelijking:

$$(77) \dots\dots\dots R \frac{dF}{dx} + F \frac{(A - B)}{2 \left[\frac{(c_2 - c_1)}{\delta} x + c_1 \right]} = D$$

en de tweede:

$$(78) \dots\dots\dots R \frac{dG}{dx} - G \frac{(A - B)}{2 \left[\frac{(c_2 - c_1)}{\delta} x + c_1 \right]} = D$$

wat opgelost oplevert:

$$(79) \dots\dots\dots F c^{-\omega} = \frac{D}{R} \frac{\delta}{c_2 - c_1} \frac{1}{1 - \omega} c^{1-\omega} + \text{constante}$$

$$(80) \dots\dots\dots G c^{\omega} = \frac{D}{R} \frac{\delta}{c_2 - c_1} \frac{1}{1 + \omega} c^{1+\omega} + \text{constante,}$$

$$\text{wanneer men stelt: } \omega = \frac{B - A}{2R} \frac{\delta}{c_2 - c_1}.$$

Past men nu deze uitkomsten toe, voor de beide uit-

einden der overgangslaag de indices 1 en 2 invoerend, dan verkrijgt men:

$$(81) \dots F_2 c_2^{-\omega} - F_1 c_1^{-\omega} = \frac{D}{R} \frac{\delta}{c_2 - c_1} (c_2^{1-\omega} - c_1^{1-\omega}) \frac{1}{1-\omega}$$

$$(82) \dots G_2 c_2^{\omega} - G_1 c_1^{\omega} = \frac{D}{R} \frac{\delta}{c_2 - c_1} (c_2^{1+\omega} - c_1^{1+\omega}) \frac{1}{1+\omega}$$

Door deeling van deze twee vergelijkingen elimineert men D en verkrijgt zoo:

$$(83) \dots \dots \dots \frac{G_2 c_2^{\omega} - G_1 c_1^{\omega}}{F_2 c_2^{-\omega} - F_1 c_1^{-\omega}} = \frac{1-\omega}{1+\omega} \frac{c_2^{1+\omega} - c_1^{1+\omega}}{c_2^{1-\omega} - c_1^{1-\omega}}$$

Uit deze vergelijking kan men ω bepalen en dus $(A-B)\delta$ terwijl men door substitutie in (71) $\varphi_1 - \varphi_2$, het gezochte potentiaalverschil, vindt.

Een eenvoudig geval verkrijgt men door maar één zout te beschouwen in twee verschillende concentraties. Men kan dan stellen:

$F = uc$, $G = vc$, $c = c$. Daardoor wordt vgl. (83):

$$\frac{vc_2^{\omega+1} - vc_1^{\omega+1}}{uc_2^{1-\omega} - uc_1^{1-\omega}} = \frac{1-\omega}{1+\omega} \frac{c_2^{\omega+1} - c_1^{\omega+1}}{c_2^{1-\omega} - c_1^{1-\omega}} \text{ of:}$$

$$\frac{v}{u} = \frac{1-\omega}{1+\omega}, \text{ waaruit: } \omega = \frac{u-v}{u+v} \text{ en}$$

$$(84) \dots \dots \dots \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \frac{u-v}{u+v} \log \frac{c_2}{c_1},$$

wat een bekende formule is.

Een ander eenvoudig geval heeft men, wanneer men twee oplossingen beschouwt, die aan elkaar grenzen, beide van dezelfde concentratie. Men heeft dan:

$$F_1 = u'c, F_2 = u''c, G_1 = v'c, G_2 = v''c.$$

Stelt men nu: $\left(\frac{c_2}{c_1}\right)^\omega = \chi$, dan gaat vgl. (83) over in:

$$\frac{\chi G_2 - G_1}{F_2 - \chi F_1} = \frac{\log \frac{c_2}{c_1} - \log \chi}{\log \frac{c_2}{c_1} + \log \chi} \times \frac{\frac{c_2}{c_1} \chi - 1}{\frac{c_2}{c_1} - \chi},$$

dus voor bovenstaande waarden in:

$$\frac{\chi v'' - v'}{u'' - \chi u'} = 1 \text{ waaruit } \chi = \frac{u'' + v'}{u' + v''} \text{ en}$$

$$(85) \dots \dots \dots q_2 - q_1 = \frac{R}{\epsilon} \log \frac{u'' + v'}{u' + v''}$$

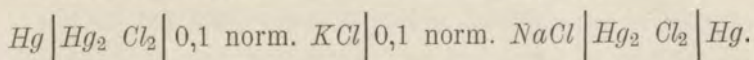
Dit kan men toepassen op het element van Daniell in zijn omkeerbaren vorm en andere elementen van deze soort. In het algemeen is bij even geconcentreerde oplossingen het potentiaalverschil onafhankelijk van de concentratie, in het speciale geval van $Cu SO_4$ en $Zn SO_4$, zooals bij het element van Daniell, zelfs ongeveer nul, daar de ionensnelheden van Cu en Zn weinig verschillen.

Van deze laatste potentiaalverschillen zijn er verscheidene door Planck berekend en door Nernst waargenomen, waarbij men een zeer goede overeenstemming tusschen theorie en experiment verkrijgt.

	Stoffen.	Waargenomen.	Berekend (in volts).
$\frac{1}{10}$	normaal $HCl - KCl$	+ 0,0285	+ 0,0282
"	$HCl - NaCl$	+ 0,035	+ 0,0334
"	$HCl - LiCl$	+ 0,040	+ 0,0358
"	$KCl - NaCl$	+ 0,0040	+ 0,0052
"	$KCl - LiCl$	+ 0,0069	+ 0,0077
"	$NaCl - LiCl$	+ 0,0027	+ 0,0024

De metingen van Nernst zijn verricht door gebruik te maken van zoogenaamde concentratie-elementen van de tweede soort, waarbij het potentiaalverschil tusschen vloeistof en electrode geheel wegvalt. Men kan b.v. het potentiaalverschil tusschen $\frac{1}{10}$ normaal KCl en $\frac{1}{10}$ normaal $NaCl$

meten door gebruik te maken van het volgende element, het eerst beschreven door Worm Müller:¹⁾



Daar met calomel bedekt kwikzilver een zoogenaamde „ten opzichte van het anion omkeerbare electrode” is, hangt het potentiaalverschil tusschen deze electrode en een aangrenzende oplossing van een chlorid, slechts van de concentratie van het laatste af, zoodat de potentiaalverschillen Hg , $Hg_2 Cl_2$, 0,1 norm. KCl en 0,1 norm. $NaCl$, $Hg_2 Cl_2$, Hg elkaar volkomen opheffen en de electromotorische kracht der keten alleen het potentiaalverschil 0,1 norm. KCl – 0,1 norm. $NaCl$ is, wat nu door deze combinatie gemakkelijk wordt gemeten.

Dit zijn de twee eenige gevallen, die, zonder dat men de getalwaarden der verschillende grootheden kent, oplosbaar zijn. In alle andere gevallen moet men de transscendente vergelijking (83) oplossen om het potentiaalverschil te vinden.

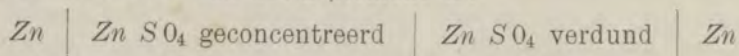
We zien dus, dat door deze beschouwingen het potentiaalverschil tusschen twee willekeurige oplossingen is bepaald, wat van groot belang is voor de theorie der galvanische elementen. Een bezwaar is echter weer, dat de formules alléén voor volkomen gedissocieerde oplossingen gelden, of althans voor zoodanige die men practisch als geheel gedissocieerd kan beschouwen.

¹⁾ J. Worm Müller, Fortgesetzte Untersuchungen über Flüssigkeitsketten. Pogg. Ann. 140, p. 114. 1870.

HOOFDSTUK VII.

Thermodynamische beschouwingen van Helmholtz.

Helmholtz heeft de galvanische elementen beschouwd van een thermodynamisch standpunt. Vooreerst berekende hij de electromotorische kracht van een zoogenaamd concentratieëlement van de eerste soort,¹⁾ d.w.z. een element met ten opzichte van het kation omkeerbare electroden. Een voorbeeld van zoo'n element is:



waarbij wij ons voorstellen, dat de polen zich in verschillende vaten bevinden, die door een nauwe buis zijn verbonden.

Het zal blijken, dat het zink, dat in de verdunde oplossing staat, den laagsten potentiaal krijgt, dus de negatieve pool, of met betrekking tot den stroom in het element, de anode wordt.

Noemen we nu n het overvoeringsgetal d.w.z. het deel van het electrochemisch aequivalent van het kation, dat door de stroomeenheid per tijdseenheid door de doorsnede naar de kathode wordt gevoerd. In tegengestelde richting beweegt zich $1-n$ van het anion, waardoor $1-n$ van het kation aan de kathode vrij wordt, wat, gevoegd bij de hoeveelheid n van het naar dien kant gevoerde kation de aan de kathode vrij worden de hoeveelheid 1 geeft. Evenzoo is aan de anode de hoeveelheid n van het kation wegge-

¹⁾ Helmholtz. Ueber galvanische Ströme verursacht durch Konzentrationsunterschiede. Wied. Ann. 3, p. 201. 1878.

voerd en daardoor n van het anion vrij geworden. Daarbij komt $1-n$ van het toegevoerde anion.

Als nu het kation een metaal is, dat zich aan de kathode kan afzetten, dan verdwijnt daar $1-n$ van het metaal uit de oplossing en $1-n$ van het zuurion is weggevoerd, dus wordt daar $1-n$ van het zout weggenomen.

Aan den anderen kant verbindt zich het vrij wordende anion met het metaal der electrode en er treedt dus 1 aequivalent metaal in oplossing, terwijl n van het metaal is weggevoerd en $1-n$ van het kation toegevoerd. Dit geeft hier een vermeerdering der zouthoeveelheid van $1-n$ van het electrochemisch aequivalent. Is het metaal der electrode hetzelfde, dat zich ook in de oplossing bevindt, dan is het geheele resultaat der electrolyse, dat een aequivalent metaal van de anode naar de kathode en $1-n$ aequivalent zout van de kathode naar de anode is gevoerd.

Als nu de zoutoplossing aan de kathode geconcentreerder is dan aan de anode, dan worden door die overvoering de concentratieverschillen opgeheven.

Helmholtz maakt nu, om het potentiaalverschil te berekenen, gebruik van het volgende omkeerbare isotherme kringproces:

1) Vooreerst laten we langzaam de hoeveelheid positieve electriciteit e in de anode treden en nemen daarentegen uit de kathode de hoeveelheid e weg. Voor de vereenvoudiging der berekening zullen we veronderstellen, dat dit door middel van een constanten stroom gebeurt. Wanneer φ_a en φ_k de potentialen der twee electroden zijn, dan is:

$$(86) \dots\dots\dots e(\varphi_a - \varphi_k)$$

de arbeid, die daartoe verricht moet worden. Is de tijd van doorstroming t dan wordt de stroomsterkte J in electromagnetische maat gegeven door de vergelijking:

$$(87) \dots\dots\dots Jt = e.$$

2). Door die doorstroming zal er een overvoering van zout in de oplossing plaats hebben. De verandering, die hierdoor in den toestand der vloeistof ontstaat, kunnen

we opheffen, door uit alle lagen der vloeistof, waar de elektrische stroom de oplossing verdunt, zooveel water, als toegevoerd wordt, te laten verdampen en omgekeerd, waar de stroom de oplossing concentreert, een geschikte hoeveelheid water te doen condenseeren. Wanneer men op die manier den toestand binnen de vloeistof volkomen constant houdt, moet het anion op zijn plaats blijven, omdat zich daarvan aan geen electrode iets afscheidt en er ook niets bijkomt. Van het kation daarentegen wordt aan de anode een aequivalent opgelost en aan de kathode een aequivalent neergeslagen.

Noemen we nu de snelheden van anion, kation en water respectievelijk α_1 , α_2 en α_3 , dan zijn de relatieve snelheden van het anion en het kation ten opzichte van het water: $\alpha_1 - \alpha_3$ en $\alpha_3 - \alpha_2$. Deze verhouden zich zooals bekend is als: $(1-n) : n$ dus: $(\alpha_1 - \alpha_3) : (\alpha_3 - \alpha_2) = (1-n) : n$. We hebben nu het anion op zijn plaats gelaten of: $\alpha_1 = 0$ en vinden nu: $\alpha_3 : (\alpha_2 - \alpha_3) = (1-n) : n$ of: $\alpha_3 = (1-n) \alpha_2$ zoodat dus nu de snelheid van het water $1-n$ maal die van het kation moet bedragen. Als dus een electrochemisch aequivalent van het zout verbonden is met q gewichtsdeelen water en door een vlakke-element $d\sigma$ een stroom van de dichtheid i de hoeveelheid $id\sigma$ van het kation, in aequivalenten uitgedrukt, zal voeren, dan moeten door dat element $q(1-n)id\sigma$ gewichtsdeelen water gaan, om het anion op zijn plaats te houden.

Die hoeveelheid $q(1-n)id\sigma$ water voert met zich als opgeloste bestanddeelen $(1-n)id\sigma$ aequivalenten van het kation, zoowel als van het anion mee. De electrolyse drijft nu door dezelfde doorsnede $nid\sigma$ kation vooruit en $(1-n)id\sigma$ anion achteruit, zoodat ten slotte een aequivalent van het kation vooruit gaat en het anion op zijn plaats blijft.

Als we nu met \mathcal{E}_x , \mathcal{E}_y en \mathcal{E}_z de componenten van den elektrischen stroom evenwijdig aan de X -, Y - en Z -as aanduiden, dan is de toename van de hoeveelheid water in het volume element dr per tijdseenheid:

$$(88) \left\{ \begin{array}{l} - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n) \mathfrak{S}_x] + \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n) \mathfrak{S}_y] + \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n) \mathfrak{S}_z] \right\} d\tau \\ \text{of:} \\ - \left\{ \mathfrak{S}_x \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + \mathfrak{S}_y \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + \mathfrak{S}_z \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} d\tau \end{array} \right.$$

daar bij stationairen stroom:

$$(89) \dots \dots \dots \frac{\partial \mathfrak{S}_x}{\partial x} + \frac{\partial \mathfrak{S}_y}{\partial y} + \frac{\partial \mathfrak{S}_z}{\partial z} = 0.$$

Aan het oppervlak der electroden moet door het vlakkelement $d\sigma$ de hoeveelheid water

$$(90) \dots \dots q(1-n) [\mathfrak{S}_x \cos \alpha + \mathfrak{S}_y \cos \beta + \mathfrak{S}_z \cos \gamma] d\sigma$$

instroomen, wanneer α, β, γ de hoeken tusschen de naar binnen gerichte normaal van het element $d\sigma$ en de coördinatenassen voorstellen.

Gemakkelijk vinden we:

$$(91) - \int \left\{ \mathfrak{S}_x \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + \mathfrak{S}_y \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + \mathfrak{S}_z \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} d\tau = \\ = \int q(1-n) [\mathfrak{S}_x \cos \alpha + \mathfrak{S}_y \cos \beta + \mathfrak{S}_z \cos \gamma] d\sigma,$$

dus het water, dat zich in het binnenste verzamelt, en naar onze onderstelling door verdamping verwijderd moet worden is juist voldoende, om, aan de electroden weer neergeslagen, den daar verlangden watertoevoer te geven.

3) De verdamping of condensatie kan isothermisch volbracht worden. Moet er water verdampen, dan stellen we ons voor, dat dit gebeurt onder den druk p , dien de verzadigde damp der oplossing heeft en dat vervolgens de damp, nadat hij van de vloeistof gescheiden is, zich isothermisch uitzet tot een zekeren willekeurig vastgestelden druk p_1 , dien we lager onderstellen dan den dampdruk van de oplossing bij elke voorkomende concentratie. We zullen een uitdrukking opstellen voor den, bij het hier aangegeven proces door het stelsel verrichten arbeid, en kunnen nu opmerken, dat die zelfde uitdrukking met het tegengestelde teeken kan worden toegepast, wanneer damp van den druk p_1 op den druk p wordt gebracht, dan in aanraking met

de vloeistof komt en vervolgens wordt gecondenseerd. Het overbrengen van water van de eene plaats naar de andere kan nu zoo worden bewerkstelligd, dat men eerst al het water, dat weggenomen moet worden, in damp van den druk p_1 doet overgaan en daarna dezen gebruikt om op de gezegde wijze water toe te voeren, waar het noodig is.

4) De electricische stroom kan zoo zwak gemaakt worden dat men de Joule'sche warmte kan verwaarloozen en de verbindingsbuizen zoo nauw, dat men de diffusie verwaarloozen mag. Nu is het geheele proces omkeerbaar. Daarom moet de geheele warmteontwikkeling nul zijn en ook de geheele arbeid, dien het stelsel verricht.

Deze arbeid bestaat uit twee deelen:

a) De arbeid bij het doorstromen der electriciteit.

Deze is gelijk, met het tegengestelde teeken, aan den arbeid, dien wij daarbij moeten verrichten, dus per tijds-eenheid:

$$\frac{e}{t} (\varphi_k - \varphi_a) = J (\varphi_k - \varphi_a)$$

b) De arbeid bij het vormen en verdichten van den damp.

De damp ontwikkelt zich, zooals reeds gezegd werd, vooreerst bij een druk p , n.l. den dampdruk der oplossing, en zet zich dan bij constante temperatuur uit tot den druk p_1 . Noemen we den arbeid voor de massa-eenheid \mathfrak{B} en het volume der massa-eenheid w onder den druk p en w_1 onder den druk p_1 , dan is:

$$(92) \dots \dots \dots \mathfrak{B} = p w + \int_w^{w_1} p dw$$

De geheele arbeid is dus volgens (88) en (90)

$$(93) \mathfrak{B}_1 = - \int \left\{ \mathfrak{E}_x \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + \mathfrak{E}_y \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + \right. \\ \left. + \mathfrak{E}_z \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} \mathfrak{B} d\tau \\ - \int q(1-n) \left\{ \mathfrak{E}_x \cos \alpha + \mathfrak{E}_y \cos \beta + \mathfrak{E}_z \cos \gamma \right\} \mathfrak{B} d\sigma$$

Door partieele integratie en gebruikmaking der betrekking (89), vinden we:

$$(94) \dots \mathfrak{B}_1 = \int q(1-n) \left\{ \mathfrak{E}_x \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial x} + \mathfrak{E}_y \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial y} + \mathfrak{E}_z \frac{\partial \mathfrak{B}}{\partial z} \right\} d\tau.$$

Hierbij zijn n en \mathfrak{B} functies van q . Stelt men dus:

$$(95) \dots \dots \dots q(1-n) d\mathfrak{B} = d\Phi$$

of ook:

$$(96) \dots \dots \dots \Phi = \int_{p_0}^p q(1-n) \frac{d\mathfrak{B}}{dp} dp$$

waarbij p , de dampspanning der oplossing, ook een functie van q is, dan verkrijgt men:

$$(97) \dots \mathfrak{B}_1 = - \int \Phi \left\{ \mathfrak{E}_x \cos \alpha + \mathfrak{E}_y \cos \beta + \mathfrak{E}_z \cos \gamma \right\} d\sigma.$$

De uitdrukking tusschen haakjes is de stroomcomponent volgens de normaal op het oppervlak. Deze is alleen aan de electroden van nul verschillend. Is de concentratie langs elke electrode constant, dan vinden we:

$$(98) \dots \dots \dots \mathfrak{B}_1 = J(\Phi_k - \Phi_a)$$

en de arbeidsvergelijking wordt:

$$(99) \dots \dots \Phi_k - \Phi_a = \Phi_a - \Phi_k = \int_k^a q(1-n) \frac{d\mathfrak{B}}{dp} dp.$$

Men vindt dus een potentiaalverschil, dat alleen afhangt van de concentratie der vloeistof aan de electroden en niet van de concentratieverschillen in het binnenste der oplossing.

Men kan nu voor den waterdamp de wet van Boyle-Gay-Lussac aannemen en vindt dan uit (92) door toepassing der betrekkingen:

$$w = \frac{w_1 p_1}{p}, \quad dw = -w_1 p_1 \frac{dp}{p^2}$$

de volgende vergelijking:

$$(100) \dots \mathfrak{B} = p_1 w_1 + \int_w^{w_1} p \, d w = p_1 w_1 + p_1 w_1 \log \left(\frac{p}{p_1} \right)$$

en daaruit:

$$\frac{d\mathfrak{B}_1}{d p} = \frac{p_1 w_1}{p} = w.$$

Dit in (99) zettend verkrijgt men:

$$(101) \dots \dots \dots \varphi_k - \varphi_a = \int_k^a q (1-n) w \, d p.$$

Bij deze afleiding is niets omtrent de concentratie ondersteld en ze geldt dus ook voor niet volledig gedissocieerde oplossingen. Zijn de oplossingen echter geheel gedissocieerd, dan vereenvoudigt zich de formule (101), daar n dan een constante is, onafhankelijk van de concentratie, zoodat $1-n$ vóór het integraalteeken kan komen. Helmholtz past nu de wet van Wüllner voor de dampspanningsvermindering toe, n.l.:

$$p_o - p = \frac{b}{q},$$

wanneer p_o de dampspanning van het zuivere oplosmiddel bij dezelfde temperatuur is en b een constante. Daardoor vinden we:

$$(102) \dots \dots \dots \varphi_k - \varphi_a = (1-n) b \int_{p_k}^{p_a} \frac{d p}{p_o - p} w$$

of na integratie, voor w zettend $\frac{w_o p_o}{p}$:

$$\varphi_k - \varphi_a = (1-n) b w_o \log \left(\frac{p_a}{p_k} \cdot \frac{p_o - p_k}{p_o - p_a} \right)$$

of:

$$\varphi_k - \varphi_a = (1-n) b w_o \log \frac{q_a - b/p_o}{q_k - b/p_o}.$$

Nu is p_o zeer groot ten opzichte van $p_o - p$ bij verdunde oplossingen, dus kan men met groote benadering schrijven:

$$\varphi_k - \varphi_a = (1-n) b w_o \log \frac{q_a}{q_k}$$

volgens onze notatie dus, daar q omgekeerd evenredig is met de concentratie en $n = \frac{v}{u+v}$

$$\varphi_k - \varphi_a = \frac{u}{u+v} b w_o \log \frac{c_2}{c_1},$$

als de index 1 op de anode, en 2 op de kathode betrekking heeft.

Nu kunnen we thermodynamisch den factor $b w_o$ bepalen. Voor w_o kunnen we volgens de wet van Boyle-Gay-Lussac zetten: $\frac{R}{p_o}$ wanneer we in den factor R de temperatuur T opnemen, zooals dat steeds gedaan is. Ook $b = (p_o - p) q$ zoodat $b w_o$ wordt $\frac{p_o - p}{p_o} Rq$.

$\frac{p_o - p}{p_o}$ is de relatieve dampspanningverlaging, volgens Van 't Hoff gelijk aan het quotient der molecuulgetallen van opgeloste stof en oplosmiddel $\frac{v_1}{v_2}$. Hieruit zou volgen:

$$b w_o = \frac{v_1}{v_2} qR.$$

Daar de stof echter volkomen gedissocieerd is en elk ion als een molecuul beschouwd moet worden, is de dampspanningsverlaging het dubbel van deze uitkomst, dus:

$$b w_o = 2 \frac{v_1}{v_2} qR.$$

Daar nu q het aantal gewichtsdeelen water op 1 electrochemisch aequivalent der opgeloste stof is, ziet men gemakkelijk, dat $\frac{v_1}{v_2} q$ een electrochemisch aequivalent der oplossing is, dus, als ϵ de constante van Faraday is:

$$\frac{v_1}{v_2} q = \frac{1}{\epsilon} \text{ en } b w_o = \frac{2R}{\epsilon}$$

waaruit volgt:

$$(103) \dots \dots \varphi_k - \varphi_a = \frac{2u}{u+v} \cdot \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_2}{c_1}.$$

Behalve deze formule heeft Helmholtz op thermodynamische wijze nog een andere formule afgeleid, die voor onze beschouwingen van belang is.

Vroeger beschouwde men n.l. als energie-vergelijking voor een galvanisch element een formule, die later gebleken is niet juist te zijn en waartoe Thomson door de volgende redeneering was gekomen:

Stellen we ons voor, dat bij een element, waarvan de negatieve pool den potentiaal q_1 en de positieve pool den potentiaal q_2 heeft, de electriciteitseenheid van de eene electrode naar de andere wordt gevoerd, in die richting, dat het element arbeid verricht. Die strooming van electriciteit zal van chemische processen in het binnenste van het element vergezeld gaan; er wordt n.l. een electrochemisch aequivalent van de eene electrode opgelost en op de andere neergeslagen. Men kan nu met behulp van de bekende warmteontwikkelingen bij chemische processen, het daaraan beantwoordende verlies aan scheikundig arbeidsvermogen berekenen en Thomson meende nu, dat de electricische arbeid gelijk zou zijn aan dit verlies, d.w.z. aan de warmte, die ontwikkeld zou worden, wanneer dezelfde werkingen plaats hadden, zonder dat er een stroom ontstond. Nu is de electricische arbeid $q_2 - q_1$ en noemen we dus het bedoelde verlies aan scheikundig arbeidsvermogen \mathfrak{B} dan is volgens Thomson:

$$(104) \dots\dots\dots q_2 - q_1 = \mathfrak{B}$$

wat hem dus in staat stelde het potentiaalverschil van ieder element te bepalen, wanneer hij de verschillende warmteontwikkelingen kende.

Men kan hierbij nog opmerken, dat, wanneer men de chemische warmteontwikkeling in calorieën uitdrukt en q_1 en q_2 in volts, de factor 23100 moet worden ingevoerd zoodat:

$$(105) \dots\dots\dots 23100 (q_2 - q_1) = q \text{ calorieën}$$

wanneer q in calorieën de warmteontwikkeling is voor de in het element plaats hebbende scheikundige werkingen,

per grammolecuul van de daarbij betrokken stoffen berekend.

(Deze factor 23100 ontstaat op de volgende manier:

Zijn q_1 en q_2 in volts uitgedrukt dan is de arbeid bij het doorstromen der electromagnetische electriciteitseenheid $(q_2 - q_1) \times 10^8$ ergs $= (q_2 - q_1) \times 2,39$ calorieën. Daar bij overbrenging der electriciteitseenheid $1,036 \times 10^{-4}$ grammolecuul wordt opgelost en neergeslagen, is de warmteontwikkeling per grammolecuul $\frac{2,39}{1,036 \times 10^{-4}} \times (q_2 - q_1) = 23100 (q_2 - q_1)$ calorieën).

Het bleek spoedig, dat de formule van Thomson voor slechts enkele elementen bevestigd werd. Voor het grootste aantal liet de overeenkomst veel te wenschen over.

Helmholtz heeft nu een formule afgeleid, die als een correctie van die van Thomson te beschouwen is. We zullen de afleiding in meer modernen vorm geven, dan door Helmholtz is gedaan.

Stellen we ons daartoe een element voor, waarvan de toestand bepaald wordt door de temperatuur T en de, sinds zeker beginoogenblik doorgestroomde electriciteitshoeveelheid e , positief gerekend, als zij in de richting van de negatieve naar de positieve pool door het element is gegaan. De inwendige energie van het element zal dus een functie van die twee grootheden zijn.

Noemen we die energie \mathfrak{E} . Wij zullen een oneindig kleine toestandsverandering door de en dT bepalen en de hoeveelheid warmte, die daarbij moet worden toegevoerd, door dQ voorstellen. Daar de door het element verrichte arbeid $(q_2 - q_1) de$ bedraagt, hebben wij dan de vergelijking:

$$(106) \dots dQ = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial e} de + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T} dT + (q_2 - q_1) de.$$

Daar nu volgens de tweede wet der thermodynamica $\frac{dQ}{T}$ een volledige differentiaal is, vinden we:

$$(107) \dots \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial e} + (q_2 - q_1) \right) \frac{1}{T} = \frac{\partial}{\partial e} \left(\frac{1}{T} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T} \right)$$

of, daar wij mogen aannemen dat $\varphi_1 - \varphi_2$ niet van e afhangt:

$$(108) \dots - \frac{\partial \mathcal{E}}{\partial e} + (\varphi_1 - \varphi_2) = T \frac{d(\varphi_1 - \varphi_2)}{dT}.$$

Nu is $\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial e}$ de vermeerdering der inwendige energie bij doorstroming van de electriciteitseenheid, zoodat deze grootheid, met het tegengestelde teeken genomen, juist is, wat we in de formule van Thomson § noemden. Men verkrijgt dus, na weer de gebruikelijke eenheden ingevoerd te hebben:

$$(109) \dots \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{q}{23100} + T \frac{d(\varphi_2 - \varphi_1)}{dT}.$$

We zien hier dus, dat aan de formule van Thomson een correctieterm $T \frac{d(\varphi_2 - \varphi_1)}{dT}$ moet toegevoegd worden, die we in het volgende hoofdstuk zullen verklaren. Tegelijk zien we, dat de formule van Thomson alleen opgaat voor die elementen, waarvan de electromotorische kracht onafhankelijk van de temperatuur is.

HOOFDSTUK VIII.

Hypothese van Nernst.

Een verschil tusschen de, in het vorige hoofdstuk afgeleide, formules van Helmholtz en de vroeger gevondene is daarin gelegen, dat Helmholtz bij de berekening van het potentiaalverschil de electroden erbij beschouwt, terwijl dat bij de formules, die we gevonden hebben voor het potentiaalverschil tusschen twee oplossingen, niet het geval is.

Om beide nu met elkaar in overeenstemming te brengen, moet men het potentiaalverschil tusschen de electrode en de omringende oplossing kennen.

Experimenteel heeft men reeds lang geleden verschillende van die potentiaalsprongen bepaald, maar de eerste, die een theoretische afleiding heeft gegeven, was Nernst.

Hij neemt de hypothese aan, dat een metaal slechts dan in evenwicht kan zijn met de omringende oplossing van zijn zout, wanneer de kationen van dat zout vlak bij het metaal een bepaalde concentratie hebben. Dit is volkomen analoog aan het evenwicht tusschen vloeistof en damp. Is de druk van den damp grooter dan de spanning van den verzadigden damp, dan condenseert hij, en is de dampspanning kleiner, dan verdampt er vloeistof tot het evenwicht is hersteld.

Nernst noemt den osmotischen druk van die oplossing van kationen, die met de electrode in evenwicht is, „Lösungstension”.

Uitgaande van bovengenoemde hypothese kan men een veel beter inzicht krijgen in de eigenschappen der galvanische elementen.

Vooreerst kan men gemakkelijk het potentiaalverschil berekenen tusschen een electrode en de omringende oplossing.

Stel de concentratie der kationen op zekeren afstand van de electrode c_1 . We zullen ons voorstellen, dat die concentratie zich tot zeer dicht bij de electrode uitstrekt, en dan in een zeer dunne laag in de evenwichtsconcentratie, die in de onmiddellijke nabijheid der electrode bestaat, overgaat. We zullen later de dikte van die laag bij benadering leeren kennen. De evenwichtsconcentratie zullen we c_0 noemen.

Wij nemen verder aan, dat de overgang van de concentratie c_1 tot c_0 geleidelijk geschiedt en dat er een stationaire toestand is. Immers wanneer de toestand niet stationair was, zou men een voortdurende strooming van ionen moeten hebben, zoodat ze zich ergens tot zeer groote dichtheid opeenhoopten, wat natuurlijk onmogelijk is. Men zou zich nog kunnen voorstellen, dat bij die groote opeenhooping de anionen zich met de kationen verbonden en te samen door diffusie werden weggevoerd, maar dit is in strijd met de thermodynamica, daar men op de plaats, waar die vereeniging plaats had, een voortdurende warmteontwikkeling zou hebben. Dus zal er werkelijk een stationaire toestand ontstaan.

Nu moeten dus de krachten, die op een kation werken, evenwicht met elkaar maken.

Men moet zich dit weer voorstellen, evenals bij de verdamping van een vloeistof. In 't algemeen zal n.l. de concentratie der oplossing, waarin de electrode wordt geplaatst, niet gelijk zijn aan de evenwichtsconcentratie. Is de concentratie der oplossing grooter, dan zullen uit de laag, die vlak aan de electrode grenst, kationen op de electrode neerslaan, zoolang tot de concentratie aan de evenwichtsconcentratie gelijk is geworden. Aan dat neerslaan van ionen zal van zelf een grens worden gesteld, daar er door de neergeslagen ionen een lading aan de electrode wordt medegedeeld, waardoor de voor hun in de plaats gekomen deeltjes worden afgestooten en de voortgang van het proces wordt belet.

Is de evenwichtsconcentratie grooter dan de concentratie der oplossing, dan zullen er ionen uit de electrode in oplossing treden met een dergelijk resultaat. Ten slotte moeten dus altijd de krachten, die op een kation werken, evenwicht met elkaar maken.

Die krachten zijn nu: vooreerst de osmotische druk, dien we blijkens het voorafgaande, als een gewonen druk kunnen in rekening brengen, en vervolgens de elektrische kracht, door de lading der electrode en der omringende vloeistof veroorzaakt. We zullen weer den potentiaal der vrije electriciteit φ noemen, terwijl de osmotische druk der kationen gelijk is aan Rc . De gezochte vergelijking neemt nu de volgende gedaante aan, wanneer we de notaties uit vroegere beschouwingen behouden:

$$(110) \dots\dots\dots R \frac{dc}{dx} + \epsilon c \frac{d\varphi}{dx} = 0.$$

Hier is ondersteld dat alle grootheden van één coördinaat afhangen, wat ook bij een electrode van gebogen vorm wel aangenomen mag worden, daar we zullen vinden, dat de overgangslaag, waarin de concentratie niet overal dezelfde is, uiterst dun is.

Uit (110) volgt onmiddellijk:

$$(111) \dots\dots\dots \varphi_1 - \varphi_0 = \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_0}{c_1},$$

wanneer we de potentialen van de electrode en de vloeistof respectievelijk φ_0 en φ_1 noemen.

Dadelijk zien we, dat nu het geval van het concentratie-element van Helmholtz met onze theorie te vergelijken is.

Men heeft daar namelijk drie potentiaalsprongen:

- 1°. electrode — oplossing met de concentratie c_1 ;
- 2°. oplossing met de concentratie c_1 — oplossing met de concentratie c_2 ;
- 3°. oplossing met de concentratie c_2 — electrode.

Alle drie potentiaalsprongen hebben we afzonderlijk bere-

kend, wanneer we in aanmerking nemen dat in de geheele oplossing, behalve in de overgangslaag, de concentratie der kationen aan die van het zout beantwoordt.

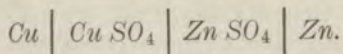
Door optelling vinden we voor het geheele potentiaalverval, wanneer we de potentialen der electroden, aan welke de vloeistof de concentratie c_1 en c_2 heeft, door φ_a en φ_k aanduiden:

$$(112) \dots \varphi_k - \varphi_a = \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_0}{c_1} + \frac{R}{\epsilon} \frac{v-u}{v+u} \log \frac{c_1}{c_2} + \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_2}{c_0} = \\ = \frac{2u}{u+v} \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_2}{c_1}$$

wat juist de door Helmholtz afgeleide formule (103) is.

Maar niet alleen voor het eenvoudige geval van dit concentratieëlement geeft ons de theorie van Nernst een waarde voor het potentiaalverschil. We kunnen de theorie zelfs toepassen op het element van Daniell in zijn omkeerbaren vorm en andere dergelijke elementen.

Nemen we als voorbeeld dat van Daniell:



We hebben hier drie potentiaalsprongen, wanneer we opmerken dat de potentiaalsprongen, die ontstaan door de aanraking van de electroden en den sluitdraad, elkaar opheffen.

Deze drie zijn:

- 1°. $\text{Cu} - \text{Cu SO}_4$
- 2°. $\text{Cu SO}_4 - \text{Zn SO}_4$
- 3°. $\text{Zn SO}_4 - \text{Zn.}$

Voor vereenvoudiging bij de berekening zullen we aannemen dat de concentraties van Cu SO_4 en Zn SO_4 gelijk zijn. Uit (85) volgt, dat er dan tusschen die vloeistoffen geen potentiaalverschil bestaat, daar de ionensnelheden van Cu en Zn bijna aan elkaar gelijk zijn. Zijn de concentraties niet gelijk, dan zal het potentiaalverschil toch zeer klein zijn. Alles reduceert zich nu tot de potentiaalsprongen $\text{Cu} - \text{Cu SO}_4$ en $\text{Zn SO}_4 - \text{Zn}$. Volgens hetgeen we boven vonden, hebben we voor de som van die sprongen,

dus voor het potentiaalverval, dat de maat is voor de electromotorische kracht van het element van Daniell:

$$(113) \dots \dots \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{c_{0,zn}}{c_1} + \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{c_1}{c_{0,cu}} = \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{c_{0,zn}}{c_{0,cu}}$$

wanneer we onder c_1 de (gelijke) concentratie van $CuSO_4$ en $ZnSO_4$ verstaan. De electromotorische kracht hangt dus alleen af van het quotient der oplossingsspanningen van Cu en Zn , en niet van de concentratie c_1 , altijd in de onderstelling, dat men beide oplossingen als volkomen gedissocieerd mag beschouwen.

Men kan echter de hypothese van Nernst nog verder uitbreiden en zelfs de verandering van het potentiaalverschil van een element met de temperatuur berekenen. Daartoe moeten we aannemen, dat de analogie tusschen de ionen en het metaal aan de eene zijde en damp en vloeistof aan de andere zijde zich zoover uitstrekt, dat men ook van een ionenverdampingswarmte kan spreken, die dezelfde wetten volgt als de gewone verdampingswarmte. We zullen dus moeten aannemen, dat er voor het isothermisch vormen van een grammelecuul ionen uit een metaal een zekere hoeveelheid warmte λ noodig is. Evenzoo zal er een hoeveelheid warmte λ worden ontwikkeld bij de omgekeerde bewerking.

Dadelijk zien we hieruit, dat bij het concentratieelement van Helmholtz de warmteontwikkelingen aan beide elektroden juist gelijk en tegengesteld zijn, wat oogenblikkelijk hieruit volgt, dat men volkomen dezelfde elektroden heeft, in dezelfde oplossing van dezelfde concentratie c_0 gedompeld.

Bij het element van Daniell is het echter anders. Men heeft daar te maken met de warmteontwikkeling λ_{zn} , die benoodigd is om de zinkionen in oplossing te doen gaan, en de hoeveelheid warmte λ_{cu} , die vrij komt bij het neerslaan der koperionen. Deze zullen in het algemeen niet gelijk zijn, zoodat men, bij overbrenging van zooveel electriciteit als met een grammelecuul zout overeenkomt, een warmteontwikkeling $\lambda_{cu} - \lambda_{zn}$ verkrijgt, derhalve bij over-

brenging der electriciteitseenheid de warmteontwikkeling $\frac{1}{\epsilon} (\lambda_{cu} - \lambda_{zn})$, natuurlijk behalve de warmteontwikkeling, die overeenkomt met den arbeid, die noodig is voor het overbrengen der electriciteit door de vloeistof.

Op de bedoelde warmteontwikkeling is reeds vroeger gewezen. Herinneren we ons n.l. de formule van Thomson uit het vorige hoofdstuk.

Thomson redeneerde op de volgende manier:

Wanneer de electriciteitshoeveelheid 1 door het element van de negatieve pool naar de positieve overgaat, verricht het element een zekeren arbeid, die gemeten wordt door het potentiaalverschil tusschen de electroden. Aan den anderen kant is er door die bewerking een hoeveelheid zink van de eene electrode opgelost en een hoeveelheid koper op de andere electrode neergeslagen. Dit komt overeen met een zeker verlies aan chemisch arbeidsvermogen, gemeten door het verschil der warmteontwikkelingen bij de oplossing van zink en de oplossing van koper.

Thomson meende nu, dat de arbeid van het element gelijk zou zijn aan het verlies aan scheikundig arbeidsvermogen, en kwam zoo tot de reeds in het vorige hoofdstuk mededeelde formule:

$$(114) \dots \dots \dots \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{q}{23100}$$

Men ziet nu, dat de fout van Thomson was, dat hij de warmteontwikkeling $\frac{1}{\epsilon} (\lambda_{cu} - \lambda_{zn})$ niet meetelde. Wanneer we dat wel doen, moeten we de verbeterde formule van Thomson, d.i. de in het vorige hoofdstuk afgeleide vergelijking van Helmholtz vinden.

Deze zal dus luiden volgens onze beschouwingen:

$$(115) \dots \dots \dots \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{q}{23100} + \frac{1}{\epsilon} (\lambda_{zn} - \lambda_{cu})$$

We moeten, om de overeenkomst met de uitkomst van

Helmholtz te zien, deze vergelijking eenige herleidingen laten ondergaan.

Daartoe zullen we voor de grootheden λ_{zn} en λ_{cu} andere uitdrukkingen zoeken door middel van de volgende thermodynamische beschouwingen.

Denken we ons een metaal in een verzadigde oplossing van zijne ionen (alles geldt echter even goed voor elke stof, die zich bevindt in een oplossing, waarmee ze in evenwicht is) dan kunnen we ons het volgend stelsel voorstellen:

In een vat, dat met een oplossing gevuld is, bevindt zich een stuk metaal, waarvan de ionen ook in de oplossing voorkomen. De inwendige energie van dat stelsel zal afhangen van de temperatuur T en het volume w . Dit laatste kunnen we willekeurig veranderen door verplaatsing van een half doordringbaren zuiger, waarmee het vat is afgesloten en aan de andere zijde waarvan zich het oplosmiddel bevindt; gemakshalve nemen we aan, dat in dit laatste de druk 0 is. — We kunnen nu een oneindig kleine toestandsverandering door dT en dw bepalen, en hebben, wanneer we voor de hoeveelheid warmte die van buiten wordt toegevoerd dQ , voor den osmotischen druk p , en voor de inwendige energie van het stelsel \mathfrak{E} schrijven:

$$(116) \dots\dots\dots dQ = \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial w} dw + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T} dT + p dw.$$

Daar nu volgens de tweede wet der thermodynamica $\frac{dQ}{T}$ een volledige differentiaal is, vinden we gemakkelijk:

$$\frac{\partial}{\partial T} \left\{ \left(\frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial w} + p \right) \frac{1}{T} \right\} = \frac{\partial}{\partial w} \left\{ \frac{1}{T} \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial T} \right\}$$

of:

$$(117) \dots\dots\dots T \frac{\partial p}{\partial T} = p + \frac{\partial \mathfrak{E}}{\partial w}.$$

Het tweede lid van deze vergelijking, vermenigvuldigd met een volumeverandering $w_1 - w_2$, stelt klaarblijkelijk de

hoeveelheid warmte voor, die we moeten toevoeren (en die vergelijkbaar is met de verdampingswarmte) als bij constante temperatuur zooveel metaal in de oplossing overgaat, dat het volume die vermeerdering $w_1 - w_2$ ondergaat.

Immers $\frac{\partial \mathcal{G}}{\partial w}(w_1 - w_2)$ is de verandering der inwendige energie en $p(w_1 - w_2)$ is de uitwendige arbeid, dien het systeem heeft verricht.

Men kan dus schrijven:

$$(118) \dots \dots \dots \lambda = T(w_1 - w_2) \frac{dp}{dT}.$$

Nu kan men voor de volumeverandering met groote benadering de vermeerdering van het volume der ionen schrijven, daar de verandering van het metaalvolume zoo klein is, dat het verwaarloosd kan worden. Daar nu λ per grammolecuul is genomen, moet ook die volumeverandering per grammolecuul ionen genomen worden. Dit volume van een grammolecuul ionen is klaarblijkelijk $w_1 = \frac{1}{c_0}$ daar c_0 het aantal grammoleculen per volume-eenheid is vlak bij de electrode. Voor p kunnen we den osmotischen druk vlak bij de electrode schrijven of: Rc_0 , zoodat onze formule overgaat in:

$$(119) \dots \dots \dots \lambda = RT \frac{1}{c_0} \frac{dc_0}{dT}.$$

Hieruit blijkt dus dat de onderstelling van het bestaan van λ ten nauwste samenhangt met de quaestie, of de evenwichtsconcentratie van de temperatuur afhankelijk is.

Onze formule op *Cu* en *Zn* toepassend, vinden we:

$$(120) \dots \frac{1}{\varepsilon} (\lambda_{cu} - \lambda_{zn}) = \frac{RT}{\varepsilon} \left(\frac{1}{c_{o,cu}} \frac{dc_{o,cu}}{dT} - \frac{1}{c_{o,zn}} \frac{dc_{o,zn}}{dT} \right)$$

Maken we van dit resultaat nu gebruik tot herleiding van (115)

Voor $q_2 - q_1$ hebben we reeds gevonden (vgl. (113)):

$$\varphi_2 - \varphi_1 = \frac{R}{\varepsilon} \log \frac{c_{o,zn}}{c_{o,cu}}$$

of differentieerend:

$$(121) \dots \frac{d(\varphi_2 - \varphi_1)}{dT} = \frac{R}{\varepsilon} \left(\frac{1}{c_{o,zn}} \frac{dc_{o,zn}}{dT} - \frac{1}{c_{o,cu}} \frac{dc_{o,cu}}{dT} \right).$$

Uit (120) en (121) volgt:

$$(122) \dots \dots \dots T \frac{d(\varphi_2 - \varphi_1)}{dT} = \frac{1}{\varepsilon} (\lambda_{zn} - \lambda_{cu})$$

en dit in (115) substitueerend, vinden we:

$$(123) \dots \dots \dots \varphi_2 - \varphi_1 = \frac{q}{23100} + T \frac{d(\varphi_2 - \varphi_1)}{dT},$$

wat juist de uitkomst (109) van Helmholtz is.

HOOFDSTUK IX.

Concentratieëlementen waarop uitwendige krachten werken.

Van belang is ook het geval, dat er behalve de totnogtoe beschouwde krachten, uitwendige krachten op de ionen werken.

Noemen we de componenten van de uitwendige kracht, die op een gramion werkt voor de anionen: K'_x, K'_y, K'_z en voor de kationen K''_x, K''_y, K''_z , dan kunnen we de volgende vergelijkingen opstellen:

$$(124) \dots \left\{ \begin{array}{l} - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} - \epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) - \frac{U_v}{u} - K'_v = 0 \\ \text{voor de anionen en:} \\ - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial v} + \epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial v} \right) - \frac{V_v}{v} - K''_v = 0 \\ \text{voor de kationen.} \end{array} \right.$$

Hierbij zijn U_x, U_y, U_z de componenten van de stroom-snelheid der anionen en V_x, V_y, V_z hetzelfde voor de kationen.

Deze vergelijkingen drukken n.l. uit, dat de krachtcomponenten in de richting v op een gramion werkend evenwicht met elkaar maken. Die krachten zijn:

- 1°. de elektrische kracht;
- 2°. de osmotische druk;
- 3°. de weerstand van het water;
- 4°. de uitwendige kracht.

De twee eerste zijn bekend uit (2), terwijl de overige gemakkelijk worden gevonden uit het vroeger gezegde.

Men kan, door voor de richting ν die der drie coördinaatassen te kiezen, zes vergelijkingen krijgen:

$$(125) \dots \left\{ \begin{array}{l} - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{U_x}{u} - K_x' = 0 \\ - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) - \frac{U_y}{u} - K_y' = 0 \\ - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} - \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - \frac{U_z}{u} - K_z' = 0 \end{array} \right.$$

$$(126) \dots \left\{ \begin{array}{l} - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) - \frac{V_x}{v} - K_x'' = 0 \\ - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) - \frac{V_y}{v} - K_y'' = 0 \\ - \left(\frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} + \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} \right) - \frac{V_z}{v} - K_z'' = 0 \end{array} \right.$$

Wanneer we nu een stationairen toestand beschouwen, waarbij de potentialen een constante waarde hebben verkregen, dan zullen we bij die vergelijkingen kunnen voegen:

$$(127) \dots U = V \text{ of } U_x = V_x, U_y = V_y, U_z = V_z.$$

We kunnen nu uit bovenstaande vergelijkingen die grootheden elimineeren en vinden dan de volgende drie vergelijkingen, opmerkend, dat bij den beschouwdnen toestand overal $c = c$ gesteld kan worden:

$$(128) \left\{ \begin{array}{l} (u-v) \frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial x} - (u+v) \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} + u K_x' - v K_x'' = 0 \\ (u-v) \frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial y} - (u+v) \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial y} + u K_y' - v K_y'' = 0 \\ (u-v) \frac{R}{c} \frac{\partial c}{\partial z} - (u+v) \varepsilon \frac{\partial \varphi}{\partial z} + u K_z' - v K_z'' = 0 \end{array} \right.$$

Hangen nu K' en K'' van potentiaalfuncties Φ' en Φ'' af, dan zijn die drie uitdrukkingen volledige differentiaal en we vinden gemakkelijk, aan de electroden de indices 1 en 2 invoerend:

$$(129) \dots (u-v) R \log \frac{c_2}{c_1} - (u+v) \varepsilon (q_2 - q_1) - u (\Phi_2' - \Phi_1') + v (\Phi_2'' - \Phi_1'') = 0.$$

Over deze verschijnselen zijn proeven genomen door Des Coudres te Göttingen. Deze mat de potentiaalverschillen $q_1 - q_2$, wanneer er geen concentratieverschillen waren. Hij kon dus gebruik maken van de formule:

$$(130) \dots - (u+v) \varepsilon (q_2 - q_1) - u (\Phi_2' - \Phi_1') + v (\Phi_2'' - \Phi_1'') = 0.$$

Vooreerst deed hij metingen in het geval dat de uitwendige kracht de centrifugaalkracht was. Voor de massaeneheid is dan de potentiaalfunctie bij een omwentelingsgetal van n_0 per seconde op een afstand r van de omwentelingsas $- 2\pi^2 n_0^2 r^2$.

Noem nu het moleculairgewicht van het anion M_a en van het kation M_k , dan is:

$$(131) \dots \Phi' = - 2\pi^2 n_0^2 r^2 M_a \text{ en } \Phi'' = - 2\pi^2 n_0^2 r^2 M_k$$

zoodat de vergelijking overgaat in:

$$(132) \dots \dots q_2 - q_1 = \frac{2\pi^2 n_0^2 (r_2^2 - r_1^2)}{\varepsilon (u+v)} \left\{ u M_a - v M_k \right\}$$

Bij proeven met joodcadmium bleek er een goede overeenstemming tusschen theorie en waarneming te bestaan.

Later heeft Des Coudres proeven genomen met de zwaartekracht als uitwendige kracht. Om de fouten van ongelijkheid der elektroden te elimineeren, deed hij twee waarnemingen na elkaar met omgekeerden stand van het vat met vloeistof.

We kunnen uit het bovenstaande nog enkele gevolgtrekkingen maken.

Bij den definitieven toestand zijn de snelheden U en V nul, dus volgt uit (124)

$$(133) \dots \dots \dots \frac{R}{c} \frac{dc}{dx} - \varepsilon \frac{dq}{dx} + K_x' = 0$$

$$\frac{R}{c} \frac{dc}{dx} + \varepsilon \frac{dq}{dx} + K_x'' = 0$$

wanneer we alles van één coördinaat laten afhangen.

Voor K_x' nu $-\frac{d\Phi'}{dx}$ en voor K_x'' de uitdrukking $-\frac{d\Phi''}{dx}$ schrijvend en bedenkend, dat $c = c$ is, vinden we door optelling en aftrekking:

$$2 \frac{R}{c} \frac{dc}{dx} = \frac{d(\Phi' + \Phi'')}{dx} \text{ en } 2\varepsilon \frac{dq}{dx} = -\frac{d(\Phi' - \Phi'')}{dx}.$$

Hieruit volgt na integratie:

$$(134) \dots \log \frac{c_2}{c_1} = \frac{1}{2R} [(\Phi' + \Phi'')_2 - (\Phi' + \Phi'')_1]$$

$$(134) \dots q_2 - q_1 = -\frac{1}{2\varepsilon} [(\Phi' - \Phi'')_2 - (\Phi' - \Phi'')_1]$$

Tellen we nu bij het potentiaalverschil $q_2 - q_1$ de sprongen aan de electroden op, die volgens (111) tot som hebben: $\frac{R}{\varepsilon} \log \frac{c_2}{c_1}$, dan vinden we voor het geheele potentiaalverschil:

$$(136) \dots P = \frac{1}{2\varepsilon} [(\Phi' + \Phi'')_2 - (\Phi' + \Phi'')_1] - \frac{1}{2\varepsilon} [(\Phi' - \Phi'')_2 - (\Phi' - \Phi'')_1] = \frac{1}{\varepsilon} (\Phi_2'' - \Phi_1'').$$

Nemen we nu een gesloten kringvormige buis gevuld met een amalgama en een electrolyt, en zetten we die recht op, terwijl de buis zoo is gevormd, dat ze bij de eene kwikspiegel nauwer is dan bij de andere, dan zal het kwik in het nauwe gedeelte lager staan dan in het wijde. Er zal een verschil $\Phi_2'' - \Phi_1''$ zijn, dus zou er in die buis een voortdurende stroom moeten rondloopen. wat in strijd is met de thermodynamica. We moeten een potentiaal-sprong over het hoofd gezien hebben, natuurlijk aan het scheidingsvlak.

Des Coudres zocht de verklaring eerst hierin, dat de hydrostatische druk aan de twee scheidingsvlakken niet dezelfde is en hij meende, dat daardoor het potentiaalverschil van de theoretisch gevonden waarde zou afwijken, maar later

kwam hij er toe, aan te nemen, dat de evenwichtsconcentratie c_0 afhangt van den vorm van het oppervlak, zoodat ze dus niet wegvalt bij optelling van de potentiaalsprongen aan de electroden. Het is zelfs mogelijk de verandering van c_0 met den vorm van het oppervlak na te gaan.

We hebben dus nu gezien, dat de evenwichtsconcentratie een functie is van den vorm van het oppervlak en van de temperatuur. Bij een bepaalde stof zullen deze twee grootheden die concentratie volkomen bepalen.

HOOFDSTUK X.

Nadere beschouwing der overgangslaag.

In de in de vorige bladzijden besproken theorie van Nernst over de overgangslaag tusschen een electrode en een electrolyt, beschouwden we alleen het kation en stelden daarvoor een evenwichtsvoorwaarde op, zonder op het anion te letten. Daardoor konden we ons geen denkbeeld vormen omtrent de dikte der overgangslaag, daar uit de vergelijkingen de coördinaat x wegvalt.

Nu zullen we het anion erbij beschouwen, maar het niet aan de voorwaarde onderwerpen dat de concentratie bij de electrode een bepaalde waarde moet hebben, zooals we bij het kation ondersteld hebben. Natuurlijk is het anion wel aan den osmotischen druk en de elektrische kracht onderworpen. We kunnen dan twee vergelijkingen opstellen, dezelfde notaties als in de vorige bladzijden gebruikend:

$$(137) \dots\dots\dots R \frac{dc}{dx} - \epsilon c \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

voor het anion en:

$$(138) \dots\dots\dots R \frac{dc}{dx} + \epsilon c \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

voor het kation.

Hieruit volgt door integratie:

$$(139) \dots\dots\dots \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c}{c_1} = \varphi - \varphi_1$$

voor het anion en:

$$(140) \dots\dots\dots \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c}{c_1} = \varphi_1 - \varphi$$

voor het kation.

Hierbij is toegepast, dat binnen de vloeistof de concentratie van kation zoowel als anion c_1 is. Theoretisch zal dit pas op oneindigen afstand van de electrode het geval zijn, maar practisch is reeds dicht erbij het verschil zoo klein, dat men het gerust kan verwaarloozen.

Uit de vergelijkingen (139) en (140) volgt:

$$(141) \dots\dots\dots cc = c_1^2.$$

In de geheele vloeistof is dus het product der concentratie van anionen en kationen constant. Dit is een betrekking die een zekere overeenkomst vertoont met de wet van Guldberg en Waage over de dissociatieverschijnselen bij gassen en met de wet van Ostwald bij electrolyten. Hieruit kunnen we nog een gevolgtrekking maken. Wanneer we n.l. eens niet te doen hadden met een volledig gedissocieerde oplossing, maar met een, slechts gedeeltelijk gesplitste en we stelden de concentraties der vrije ionen voor door c en c , dan blijkt het dat, daar de wet van Ostwald dan geldt, onze formules (139) en (140) nog zouden kunnen doorgaan.

Uit het bovengezegde volgt nog dat, wanneer we een electrode konden vervaardigen, die uit een mengsel van anionen en kationen bestond, deze electrode niet met elke oplossing in evenwicht zou kunnen zijn. Want de anionen zoowel als de kationen zouden een bepaalde evenwichtsconcentratie hebben, en het zou toevallig zijn, wanneer het product van die twee juist gelijk was aan de tweede macht van de concentratie der oplossing. Deze concentratie zou dus moeten vermeerderen of verminderen, totdat die gelijkheid bereikt was, m. a. w. er zou zout op de electrode neerslaan of er zou een gedeelte van de electrode opgelost worden, naarmate de tweede macht van de oorspronkelijke concentratie van het zout grooter of kleiner dan het product der evenwichtsconcentraties was. Totnogtoe kunnen we echter zoo'n electrode niet verwezenlijken.

Beschouwen we nu verder de vergelijkingen (139) en (140). We kunnen er de vergelijking van Poisson voor de dichtheid der vrije electriciteit bijvoegen, die hier wan-

neer we de diëlectriciteitsconstante van het water k noemen, den volgenden vorm aanneemt:

$$(142) \dots\dots\dots \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi\epsilon v^2}{k} (c-c)$$

wanneer v de snelheid van het licht voorstelt en alles in electromagnetische maat is uitgedrukt.

In verband met (141) vinden we:

$$(143) \dots\dots\dots \frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{4\pi\epsilon v^2}{k} \left(c - \frac{c_1^2}{c}\right) = \frac{R}{\epsilon} \frac{d^2}{dx^2} (\log c)$$

Deze laatste vergelijking kunnen we eenmaal integreeren na beide leden vermenigvuldigd te hebben met:

$$\frac{1}{c} dc = \frac{1}{c} \frac{dc}{dx} dx$$

wat oplevert:

$$(144) \dots \left(\frac{1}{c} \frac{dc}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi\epsilon^2 v^2}{Rk} \left(c + \frac{c_1^2}{c} + \text{constante.}\right)$$

Daar we nu voor $c = c_1$ binnen het gedeelte der vloeistof zijn, waar de concentratie overal dezelfde is, moet voor dat punt $\frac{dc}{dx} = 0$ zijn, waaruit we de integratie-constante kunnen bepalen.

We vinden voor die constante: $-2c_1$, zoodat

$$(145) \dots\dots\dots \left(\frac{1}{c} \frac{dc}{dx}\right)^2 = \frac{8\pi\epsilon^2 v^2}{Rk} \left(c - 2c_1 + \frac{c_1^2}{c}\right)$$

of:

$$(146) \dots\dots\dots 2\epsilon v \sqrt{\frac{2\pi}{Rk}} dx = \frac{dc}{(c_1 - c) \sqrt{c}}$$

waarbij in aanmerking is genomen, dat $\frac{dc}{dx}$ en $c_1 - c$ steeds hetzelfde teeken hebben.

Door integratie vindt men nu:

$$(147) -2\epsilon v \sqrt{\frac{2\pi}{Rk}} x + \text{constante} = \frac{1}{\sqrt{c_1}} \log \frac{\sqrt{c} - \sqrt{c_1}}{\sqrt{c} + \sqrt{c_1}}$$

Nu moet bij de electrode, dus voor $x=0$ de concentratie c gelijk aan de evenwichts-concentratie c_0 zijn of $c = \frac{c_1^2}{c_0}$ waaruit we vinden, dat de constante in (147) gelijk is aan:

$$\frac{1}{\sqrt{c_1}} \log \frac{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_0}}{\sqrt{c_1} + \sqrt{c_0}}$$

Vergelijking (147) wordt nu:

$$(148) \dots -2 \varepsilon v \sqrt{\frac{2\pi c_1}{Rk}} x = \log \left\{ \frac{1}{\sigma} \frac{\sqrt{c} - \sqrt{c_1}}{\sqrt{c} + \sqrt{c_1}} \right\}$$

$$\text{waarbij } \sigma = \frac{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_0}}{\sqrt{c_1} + \sqrt{c_0}}$$

Stel nu:

$$(149) \dots 2 \varepsilon v \sqrt{\frac{2\pi c_1}{Rk}} = \frac{1}{d}$$

dan wordt de vergelijking:

$$(150) \dots -\frac{x}{d} = \log \left\{ \frac{1}{\sigma} \frac{\sqrt{c} - \sqrt{c_1}}{\sqrt{c} + \sqrt{c_1}} \right\}$$

waaruit volgt, als men

$$(151) \dots s = \frac{\sqrt{c_1} + \sqrt{c_0}}{\sqrt{c_1} - \sqrt{c_0}}$$

stelt:

$$(152) \dots e = c_1 \left(\frac{s + e^{-\frac{x}{d}}}{s - e^{-\frac{x}{d}}} \right)^2$$

Door de betrekking $c c = c_1^2$ vinden we dadelijk:

$$(153) \dots c = c_1 \left(\frac{s - e^{-\frac{x}{d}}}{s + e^{-\frac{x}{d}}} \right)^2$$

Dit zijn nu de concentraties der beide ionen. We zien dat ze, zooals ook van te voren duidelijk was, voor $x = \infty$ beide gelijk aan c_1 worden. In werkelijkheid zal echter reeds voor een kleinere waarde van x deze waarde be-

reikt worden. Om dat in te zien berekenen we het verschil der concentraties $c - c$. Hiervoor vinden we:

$$(154) \dots\dots\dots c - c = 8c_1 s e^{-\frac{x}{d}} \frac{s^2 + e^{-\frac{2x}{d}}}{\left(s^2 - e^{-\frac{2x}{d}}\right)^2}$$

Dit verschil bevat dus den factor $e^{-\frac{x}{d}}$ en we zullen zien, dat die factor spoedig zeer klein wordt. Daartoe zullen we de verschillende grootheden die erin voorkomen berekenen. We maken daartoe gebruik van het *C. G. S.*-stelsel. Achter elke der grootheden zullen we de dimensie schrijven ter controle van het resultaat. Zoo vinden we:

$$\begin{aligned} R &= 2.414 \times 10^{10} [l^2 t^{-2}] \\ \epsilon &= 9650 [m^{-1/2} l^{1/2}] \\ c &= 0.0001 [m l^{-3}] \text{ bij } \frac{1}{10} \text{ normale oplossing.} \\ v &= 3 \times 10^{10} [l t^{-1}] \\ k &= 81 \end{aligned}$$

Hieruit volgt: $d = 10^{-8} [l]$ zoodat voor $x = 10^{-6}$ reeds de factor $e^{-\frac{x}{d}}$ wordt: e^{-100} . Daar de andere factoren van (154) geen van alle zeer groot worden, is het verschil $c - c$ in een punt, dat 10^{-6} cM. van de electrode is verwijderd, reeds onmerkbaar geworden. De dikte der laag waarin vrije ladingen bestaan is dus niet grooter dan 10μ .

De waarde voor c en c gebruikend, kunnen we de volgende formules afleiden:

$$(155) \dots\dots\dots \varphi - \varphi_1 = \frac{2R}{\epsilon} \log \frac{s + e^{-\frac{x}{d}}}{s - e^{-\frac{x}{d}}}$$

De lading per oppervlakte-eenheid van de overgangslaag is:

$$E = \int_0^{\infty} \epsilon (c - c) dx.$$

Hiervoor vinden we:

$$\begin{aligned}
 (156) \quad E &= - \int_0^\infty \frac{1}{\epsilon} (c - c_0) dx = - \int_0^\infty \frac{k}{4\pi v^2} \frac{d^2\varphi}{dx^2} dx = \\
 &= \frac{-k}{4\pi v^2} \left\{ \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_\infty - \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_0 \right\} = \frac{-k}{4\pi v^2} \frac{R}{\epsilon} \left\{ \left(\frac{d \log c}{dx} \right)_\infty - \left(\frac{d \log c}{dx} \right)_0 \right\} = \\
 &= \frac{-k}{4\pi v^2} \frac{R}{\epsilon} \frac{4}{d} \frac{s}{s-1} = - \frac{1}{v} \sqrt{\frac{kR}{2\pi}} \frac{c_1 - c_0}{\sqrt{c_0}}.
 \end{aligned}$$

Stellen we nu het potentiaalverschil tusschen de electrode en de vloeistof $\varphi_0 - \varphi_1 = P$, dan vinden we $P = \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_1}{c_0}$,
 waaruit: $c_0 = c_1 e^{-\frac{\epsilon}{R} P}$.

Substitueeren we dat in (156), dan vinden we:

$$(157) \dots\dots E = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{kR}{2\pi}} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{R} P} \right) e^{\frac{\epsilon}{2R} P} \sqrt{c_1}.$$

Nemen we weer dezelfde getallen en eenheden als bij de vorige berekening, dan vinden we:

$$(158) \dots\dots E = 2 \times 10^{-7} \left(1 - e^{-\frac{\epsilon}{R} P} \right) e^{\frac{\epsilon}{2R} P} \left[m^{\frac{1}{2}} l^{\frac{1}{2}} \right]$$

of: $E = 2 \times 10^{-6} e^{\frac{20P}{R}} \left(1 - e^{-\frac{40P}{R}} \right)$ coulomb, wanneer P in volts is uitgedrukt.

Deelt men E door P , dan verkrijgt men, in farads uitgedrukt, een grootheid, die men de capaciteit per vlakteenheid zou kunnen noemen.

We kunnen nu verder gaan en ook den weerstand van een kolom der oplossing berekenen van eene electrode tot een punt in het midden der vloeistof.

Berekenen we daartoe eerst in het algemeen den weerstand van eene oplossing. Hiervoor beschouwen we een laagje dat de eenheid van doorsnede heeft en de lengte dx ,

terwijl in dat laagje de concentratie c der anionen en c der kationen als constant kan worden beschouwd. Is nu het verschil van den potentiaal aan beide zijden van het laagje $d\varphi$, dan zal op de anionen in dat laagje een kracht worden uitgeoefend: $\epsilon c \frac{d\varphi}{dx}$ en op de kationen $-\epsilon c \frac{d\varphi}{dx}$. De snelheid der anionen en kationen zal dus respectievelijk zijn $\epsilon u c \frac{d\varphi}{dx}$ en $\epsilon v c \frac{d\varphi}{dx}$. De hoeveelheid electriciteit, die ze per tijdseenheid overbrengen of de stroomsterkte zal zijn voor elk: $\epsilon^2 u c \frac{d\varphi}{dx}$ en $-\epsilon^2 v c \frac{d\varphi}{dx}$, maar daar ze deze hoeveelheid in tegengestelde richting overbrengen, is de geheele stroomsterkte $\epsilon^2 \frac{d\varphi}{dx} (u c + v c)$. Daar nu het potentiaalverval in het laagje $d\varphi$ is, zal de weerstand volgens de wet van Ohm zijn: $\frac{dx}{\epsilon^2 (u c + v c)}$ per vlakke-eenheid. De geheele weerstand is dus:

$$(159) \dots \dots \dots \Omega = \int_0^a \frac{dx}{\epsilon^2 (u c + v c)}$$

voor een kolom vloeistof met de eenheid van doorsnede en de lengte a , zoodanig dat die kolom bij een electrode begint.

Door de gevonden waarden van c en c , kunnen we voor die integraal schrijven:

$$(160) \dots \Omega = \int_0^a \frac{dx}{\epsilon^2 c_1 \left[u \left(\frac{s + e^{-\frac{x}{a}}}{s - e^{-\frac{x}{a}}} \right)^2 + v \left(\frac{s - e^{-\frac{x}{a}}}{s + e^{-\frac{x}{a}}} \right)^2 \right]}$$

Voert men de berekening verder uit, dan komt men tot een uitdrukking die uit twee deelen bestaat. Het eerste deel: $\frac{a}{\epsilon^2 c_1 (u + v)}$ is de weerstand, dien de oplossing zou

hebben, wanneer ze zich met de concentratie c_1 tot vlak aan de electroden uitstreckte, het tweede gedeelte is de weerstand van de overgangslaag. Daar deze van de orde \bar{d} of 10^{-8} is, zal deze bij beschouwingen over vloeistofkolommen van eindige lengte verwaarloosd kunnen worden.

Uit formule (156), die de vrije lading geeft, kunnen we ook de overmaat of het tekort der kationen berekenen. Nemen we als voorbeeld Zn in normale oplossing, waarvoor gevonden is: $P = -0.51$ volt.

Hieruit volgt: $0.51 = \frac{R}{\epsilon} \log \frac{c_o}{c_1}$. Wanneer het potentiëleverschil in volts is uitgedrukt wordt $\frac{R}{\epsilon}$ wanneer we natuurlijke logaritmen gebruiken: 0.02504 of na deeling door den modulus bij overgang tot gewone logaritmen: 0.0577 terwijl $c_1 = 0.001$ is.

Hieruit vinden we: $^{10}\log c_o = 5.839$.

Gebruiken we nu de formule: $E = -\frac{1}{v} \sqrt{\frac{kR}{2\pi} \frac{c_1 - c_o}{\sqrt{c_o}}}$, daar $c_1 < c_o$ is dan kunnen we in den teller gerust c_1 tegen c_o verwaarloozen en vinden dan: $E = \frac{1}{v} \sqrt{\frac{kR}{2\pi} c_o}$. Zetten we hierin de verschillende waarden en bedenken we, dat de overmaat der kationen: $\frac{E}{\epsilon} = \frac{E}{9650}$ bedraagt, dan vinden we voor die overmaat: $1,6 \times 10^{-6}$ gramaequivalent per cm^2 . Daar nu een gramaequivalent Zn 31 gram is, zal er dus per cm^2 ongeveer $\frac{1}{20}$ mgr. Zn in oplossing gaan.

Een plaat zink van 1 dm^2 oppervlak zou dus in normaal $Zn SO_4$ gedompeld 5 mgr. verliezen.

Berekenen we ten slotte de electrostatische spanning in de overgangslaag in de punten tegen de electroden gelegen. Deze heeft tot waarde: $\frac{2\pi E^2}{k}$, wanneer E in electrostatische eenheden is uitgedrukt.

Dit geeft volgens (156):

$$(161) \dots D_0 = \frac{2\pi}{k} \cdot \frac{kR}{2\pi} \frac{(c_1 - c_0)^2}{c_0} = R \frac{(c_0 - c_1)^2}{c_0}.$$

Verwaarloozen we weer c_1 tegenover c_0 dan blijkt het dat die spanning de waarde Rc_0 verkrijgt en dus juist evenwicht maakt met den osmotischen druk Rc_0 . Laatstgenoemde druk en de electrostatische spanning bedragen in ons geval: $1,67 \times 10^{16} [ml^{-1}t^{-2}]$ of $1,65 \times 10^{10}$ atmosfeeren.

Wij moeten ten slotte opmerken, dat aan de getallen, die wij bij bovenstaande berekeningen gevonden hebben, weinig waarde kan worden gehecht. De uitkomst van c_0 is zoo groot en die van d zoo klein, dat wij bezwaarlijk kunnen aannemen, dat de onderstellingen waarvan wij bij de opstelling onzer vergelijkingen zijn uitgegaan, werkelijk vervuld zijn. Dit neemt niet weg, dat in hoofdzaak de opvatting van Nernst en de gevolgtrekkingen waartoe zij ons geleid heeft, als juist kunnen worden beschouwd.

HOOFDSTUK XI.

Beweging van een bol in een electrolyt.

Bij de beschouwing van geladen overgangslagen tusschen een vaste stof en een vloeistof sluit zich aan het geval, dat men aantreft bij de colloïdale oplossingen, die zich tusschen electroden van verschillende potentiaal bevinden. Men stelt zich voor, dat men bij colloïdale oplossingen te maken heeft met vrij groote molecuulcomplexen, die in een vloeistof gesuspendeerd zijn. Deze zullen door aanraking met de vloeistof een zeker potentiaalverschil met die vloeistof verkrijgen, zoodat zich tusschen de vloeistof en de vaste deeltjes een zekere overgangslaag vormt. We kunnen ons nu afvragen met welke snelheid zich die deeltjes zullen gaan bewegen in een electrisch veld onder invloed van een gegeven electrische kracht.

Voorloopig zullen we nog geen onderstelling maken omtrent de verdeeling der electriciteit in de geladen vloeistoflaag. Wat den vorm der geladen deeltjes betreft, verkeert men nog in 't duister. We zullen onderstellen dat zoo'n deeltje den vorm heeft van een bol met een straal q . De beweging der vloeistof zal bepaald worden door de bekende hydrodynamische vergelijkingen en we kunnen aannemen dat de constante der inwendige wrijving μ is. Verder zullen we onderstellen, dat we met een onsamendrukbare vloeistof te maken hebben, dat de snelheidscomponenten der vloeistof U , V , W zijn en p de hydrostatische druk.

De bewegingsvergelijkingen voor een onsamendrukbare vloeistof met de dichtheid δ zijn:

$$(162) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} \delta \frac{dU}{dt} = K_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \Delta U \\ \delta \frac{dV}{dt} = K_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \Delta V \\ \delta \frac{dW}{dt} = K_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \Delta W \end{array} \right.$$

waarbij

$$(163) \dots \dots \dots \frac{\partial U}{\partial x} + \frac{\partial V}{\partial y} + \frac{\partial W}{\partial z} = 0$$

is.

Is de toestand stationair, en zijn de snelheden oneindig klein, dan gaan de vergelijkingen over in:

$$(164) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} K_x - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu \Delta U = 0 \\ K_y - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu \Delta V = 0 \\ K_z - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu \Delta W = 0 \end{array} \right.$$

waarbij het de aandacht verdient, dat deze vergelijkingen ook gelden, wanneer we, terwijl de bol met een standvastige snelheid c in de richting der X -as voortgaat, onder x, y, z de coördinaten verstaan ten opzichte van assen, die aan deze beweging deelnemen. Den oorsprong van dit assenstelsel plaatsen wij in het middelpunt van den bol.

We moeten verder opmerken, dat we in ons vraagstuk met twee gesuperponeerde electriche velden te doen hebben. Wanneer de bol stilstaat, zonder dat er een potentiaalverschil tusschen de electroden is, bevindt zich nabij zijn oppervlak een electriche dubbellaag, die symmetrisch rondom het middelpunt is. In het deel dier dubbellaag, dat in de vloeistof ligt, bestaat een dichtheid e , die op een of andere wijze van den afstand r tot het middelpunt afhangt; hetzelfde geldt van den potentiaal, dien we door φ zullen

voorstellen, en van welken we, zonder aan de algemeenheid te kort te doen, kunnen aannemen dat hij in de vloeistof op eenigen afstand van den bol 0 is. We mogen ons nu voorstellen dat, wanneer de bol wegens een potentiaalverschil tusschen de electroden een snelheid heeft verkregen, dit door e en q bepaalde veld, dat we zijn *eigen* veld zouden kunnen noemen, met hem meegaat. Alleen wordt nu op dit veld nog een tweede gesuperponeerd, dat aan het potentiaalverschil der electroden te wijten is; we nemen aan, dat dit homogeen is, zoodat er een constante elektrische kracht X in de richting der X -as in bestaat.

Is alleen het eigen veld aanwezig, en staat de bol stil, dan is de omringende vloeistof in evenwicht. Daarbij is er een druk p_1 , die van r afhangt en bepaald wordt door:

$$(165) \dots\dots \frac{\partial p_1}{\partial x} = -e \frac{\partial q}{\partial x}, \quad \frac{\partial p_1}{\partial y} = -e \frac{\partial q}{\partial y}, \quad \frac{\partial p_1}{\partial z} = -e \frac{\partial q}{\partial z}.$$

Het is nu gemakkelijk in te zien, dat de vergelijkingen (164) blijven gelden, wanneer we van nu af onder p verstaan het verschil $p - p_1$ en onder K de kracht, die aan het homogene veld te wijten is. Wij stellen dus

$$(166) \dots\dots\dots K_x = e X, \quad K_y = 0, \quad K_z = 0$$

en hebben dan

$$(167) \dots\dots\dots \left\{ \begin{array}{l} e X - \frac{\partial p}{\partial x} + \mu A U = 0 \\ - \frac{\partial p}{\partial y} + \mu A V = 0 \\ - \frac{\partial p}{\partial z} + \mu A W = 0 \end{array} \right.$$

Nu hebben we den potentiaal der vrije electriciteit q gesteld, waaruit volgt door de vergelijking van Poisson toe te passen:

$$(168) \dots\dots\dots \Delta q = - \frac{4\pi v^2}{k} e$$

wanneer v de snelheid van het licht is en k de dielectriciteitsconstante der vloeistof, terwijl alles in electromagnetische maat is uitgedrukt. Nu hangt φ alleen van r af; dus:

$$(169) \dots\dots\dots \Delta\varphi = \varphi'' + \frac{2}{r} \varphi',$$

wanneer we door accenten, zooals steeds in het vervolg, differentiaties naar r aanduiden. Hieruit volgt:

$$(170) \dots\dots\dots e = -\frac{k}{4\pi v^2} \left(\varphi'' + \frac{2}{r} \varphi' \right)$$

Wanneer we de vergelijkingen (167) respectievelijk naar x , y en z differentieeren en ze optellen, dan verkrijgen we:

$$(171) \dots \Delta p = X \frac{\partial e}{\partial x} = -\frac{Xxk}{4\pi v^2} \left\{ \frac{\varphi'''}{r} + 2 \frac{\varphi''}{r^2} - 2 \frac{\varphi'}{r^3} \right\}$$

Aan deze vergelijking wordt voldaan door:

$$(172) \dots\dots\dots p = -\frac{Xxk}{4\pi v^2} \left\{ \frac{A}{r^3} + \frac{\varphi'}{r} \right\} + B.$$

Hierbij is er reeds voor gezorgd, dat p voor oneindig groote r eindig blijft.

De vergelijkingen worden nu:

$$(173) \left\{ \begin{array}{l} \mu \Delta U = \frac{Xk}{4\pi v^2} \left\{ \varphi'' - \frac{A}{r^3} + \frac{\varphi'}{r} \right\} + \frac{Xx^2k}{4\pi v^2} \left\{ \frac{3A}{r^5} + \frac{\varphi'}{r^3} - \frac{\varphi''}{r^2} \right\} \\ \mu \Delta V = \frac{Xxyk}{4\pi v^2} \left\{ \frac{3A}{r^5} + \frac{\varphi'}{r^3} - \frac{\varphi''}{r^2} \right\} \\ \mu \Delta W = \frac{Xxzk}{4\pi v^2} \left\{ \frac{3A}{r^5} + \frac{\varphi'}{r^3} - \frac{\varphi''}{r^2} \right\} \end{array} \right.$$

Beproeven we nu aan deze vergelijkingen te voldoen door:

$$(174) \dots U = \frac{Xk}{4\pi \mu v^2} (\alpha + \gamma x^2), \quad V = \frac{Xk}{4\pi \mu v^2} \gamma xy, \quad W = \frac{Xk}{4\pi \mu v^2} \gamma xz$$

waarbij α en γ onbekende functies van r voorstellen. Ter bepaling van deze vinden we de volgende vergelijkingen:

$$(175) \dots \alpha'' + \frac{2}{r} \alpha' + 2\gamma = \varphi'' + \frac{\varphi'}{r} - \frac{A}{r^3}$$

$$(176) \dots \gamma'' + \frac{6}{r} \gamma' = -\frac{\varphi''}{r^2} + \frac{\varphi'}{r^3} + \frac{3A}{r^5}.$$

Uit deze vergelijkingen volgt:

$$(177) \dots \alpha = \frac{D}{r} - \frac{1}{3} \frac{F}{r^3} + \int \frac{dr}{r^2} \int r^2 \left\{ \varphi'' + \frac{\varphi'}{r} - \right. \\ \left. - 2 \int \frac{dr}{r^6} \int r^6 \left(\frac{\varphi'}{r^3} - \frac{\varphi''}{r^2} \right) dr \right\} dr$$

$$(178) \dots \gamma = \frac{F}{r^5} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^3} + \int \frac{dr}{r^6} \int r^6 \left(\frac{\varphi'}{r^3} - \frac{\varphi''}{r^2} \right) dr$$

Na herleiding vinden we:

$$(179) \dots \alpha = \frac{D}{r} - \frac{1}{3} \frac{F}{r^3} + \frac{1}{3} \left\{ \frac{1}{r^3} \int r^3 \varphi' dr + 2\varphi \right\}$$

$$(180) \dots \gamma = \frac{F}{r^5} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^3} - \frac{1}{r^5} \int r^3 \varphi' dr, \text{ dus:}$$

$$(181) \dots \left\{ \begin{array}{l} U = \frac{Xk}{4\pi\mu v^2} \left\{ \frac{D}{r} - \frac{1}{3} \frac{F}{r^3} + \frac{1}{3} \left(2\varphi + \frac{1}{r^3} \int r^3 \varphi' dr \right) \right\} + \\ \quad + \frac{Xk x^2}{4\pi\mu v^2} \left\{ \frac{F}{r^5} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^3} - \frac{1}{r^5} \int r^3 \varphi' dr \right\} \\ V = \frac{Xk xy}{4\pi\mu v^2} \left\{ \frac{F}{r^5} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^3} - \frac{1}{r^5} \int r^3 \varphi' dr \right\} \\ W = \frac{Xk xz}{4\pi\mu v^2} \left\{ \frac{F}{r^5} - \frac{1}{2} \frac{A}{r^3} - \frac{1}{r^5} \int r^3 \varphi' dr \right\} \end{array} \right.$$

waarbij er reeds voor is gezorgd, dat in het oneindige U , V en W nul worden. Wat de integralen betreft, deze kunnen tot aan r als bovenste grens worden uitgestrekt vanaf

een willekeurige onderste grens. Ter vereenvoudiging nemen wij voor deze laatste den straal ϱ van den bol.

Om nu verder de integratieconstanten te bepalen, hebben wij vooreerst wegens de continuïteitsvergelijking:

$$D + \frac{1}{2} A = 0.$$

Daarbij komt als voorwaarde aan het oppervlak van den bol: $U = c$, $V = W = 0$.

Dit geeft na eenige herleiding:

$$(182) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} A = \varrho \varphi \varrho - \frac{6\pi \mu c \nu^2}{Xk} \varrho \\ D = -\frac{1}{2} \varrho \varphi \varrho + \frac{3\pi \mu c \nu^2}{Xk} \varrho \\ F = \frac{1}{2} \varrho^3 \varphi \varrho - \frac{3\pi \mu c \nu^2}{Xk} \varrho^3 \end{array} \right.$$

We vinden hieruit na herleiding:

$$(183) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} U = U_0 \left\{ 1 - \varphi \varrho \frac{Xk}{6\pi \mu c \nu^2} \right\} + \frac{Xk}{6\pi \mu \nu^2} \varphi \\ \quad - \frac{Xk}{4\pi \mu \nu^2} \left(\frac{x^2}{r^5} - \frac{1}{3r^3} \right) \int_{\varrho}^r r^3 \varphi' dr \\ V = V_0 \left\{ 1 - \varphi \varrho \frac{Xk}{6\pi \mu c \nu^2} \right\} - \frac{Xk}{4\pi \mu \nu^2} \frac{xy}{r^5} \int_{\varrho}^r r^3 \varphi' dr \\ W = W_0 \left\{ 1 - \varphi \varrho \frac{Xk}{6\pi \mu c \nu^2} \right\} - \frac{Xk}{4\pi \mu \nu^2} \frac{xz}{r^5} \int_{\varrho}^r r^3 \varphi' dr \end{array} \right.$$

waarbij ϱ den straal van den bol voorstelt en:

$$(184) \dots \dots \dots \left\{ \begin{array}{l} U_0 = -\frac{1}{4} \varrho^3 c \left(\frac{3x^2}{r^5} - \frac{1}{r^3} \right) + \frac{3}{4} \varrho c \left(\frac{x^2}{r^3} + \frac{1}{r} \right) \\ V_0 = -\frac{3}{4} \varrho^3 c \frac{xy}{r^5} + \frac{3}{4} \varrho c \frac{xy}{r^3} \\ W_0 = -\frac{3}{4} \varrho^3 c \frac{xy}{r^5} + \frac{3}{4} \varrho c \frac{xz}{r^3} \end{array} \right.$$

Deze grootheden U_0 , V_0 , W_0 zijn de waarden van U , V ,

W wanneer er geen lading aanwezig is, terwijl φ_0 den potentiaal aan het oppervlak van den bol voorstelt.

Voor den druk in een punt der vloeistof vinden we, als we nu het totnogtoe weggelaten deel p_1 mede in aanmerking nemen:

$$(185) \dots p = p_0 - \frac{Xxk}{4\pi v^2} \frac{\varrho \varphi_0}{r^3} - \frac{Xxk}{4\pi v^2} \frac{\varphi'}{r} + p_1,$$

waarbij:

$$(186) \dots p_0 = \frac{3}{2} \mu \varrho c \frac{x}{r^3} + B,$$

wat weer voorstelt de waarde van p , wanneer er geen lading aanwezig is.

Voor den druk p_1 volgt uit (165):

$$(187) \dots \frac{dp_1}{dr} = -e \frac{dq}{dr}$$

en dus:

$$(188) \dots p_1 = - \int e \varphi' dr = \int \varphi' \left(\varphi'' + \frac{2}{r} \varphi' \right) \frac{k}{4\pi v^2} dr$$

zoodat (185) overgaat in:

$$(189) \dots p = p_0 - \frac{Xxk}{4\pi v^2} \frac{\varrho \varphi_0}{r^3} - \frac{Xxk}{4\pi v^2} \frac{\varphi'}{r} + \\ + \frac{k}{4\pi v^2} \int \varphi' \left(\varphi'' + \frac{2}{r} \varphi' \right) dr.$$

We kunnen verder den loop der stroomlijnen in de vloeistof bepalen. Deze worden gegeven door de vergelijking: $dx : dy : dz = U : V : W$. Daar hier de X -as een as van symmetrie is, kunnen wij ons tot het XY -vlak bepalen en vinden dan:

$$(190) \dots xy \gamma dx = (\alpha + \gamma x^2) dy.$$

Indien we nu poolcoördinaten invoeren, stellende:

$= r \cos \psi$, $y = r \sin \psi$, dan volgt na eenige herleiding uit deze vergelijking:

$$(191) \dots \log \sin \psi = -\frac{1}{2} \int \frac{dr}{r} \frac{3 Dr^2 - F + \int r^3 q' dr + 2 r^3 q}{3 Dr^2 + F - \int r^3 q' dr + r^3 q}$$

Daar nu de overgangslaag, waarin zich de vrije ladingen bevinden, als zeer dun moet worden ondersteld, kan men een vereenvoudiging aanbrengen.

Daar namelijk q' in de laag overal hetzelfde teeken heeft en daar buiten 0 is, kan men schrijven:

$$(192) \dots \int_q^r r^3 q' dr = q^3 \int_q^r q' dr = q^3 (q - q_q).$$

Vult men deze waarde in de formules (183) in, dan verkrijgt men:

$$(193) \left\{ \begin{aligned} U &= U \left(1 - \frac{q_q X k}{6 \pi \mu c v^2} \right) - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \left(\frac{x^2}{r^5} - \frac{1}{3 r^3} \right) q^3 (q - q_q) + \\ &\quad + \frac{X k}{6 \pi \mu v^2} q \\ V &= V_0 \left(1 - \frac{q_q X k}{6 \pi \mu c v^2} \right) - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \frac{xy}{r^5} q^3 (q - q_q) \\ W &= W_0 \left(1 - \frac{q_q X k}{6 \pi \mu c v^2} \right) - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \cdot \frac{xz}{r^5} q^3 (q - q_q). \end{aligned} \right.$$

terwijl we, wanneer we ook in de formule (191) substituëeren en ook de vroeger gevonden waarden van D en F in aanmerking nemen, voor de stroomlijnen vinden:

$$(194) \dots \log \sin \psi = -\frac{1}{2} \int \frac{dr}{r} \frac{3 q r^2 \left(q_q - \frac{6 \pi \mu c v^2}{k X} \right) + 3 q^3 \left(q_q - \frac{2 \pi \mu c v^2}{k X} \right) - 2 (q^3 + 2 r^3) q}{3 q r^2 \left(q_q - \frac{6 \pi \mu c v^2}{k X} \right) - 3 q^3 \left(q_q - \frac{2 \pi \mu c v^2}{k X} \right) - 2 (r^3 - q^3) q}$$

Nu moeten we nog een verband zoeken tusschen X en c . Dit vinden we door op te merken, dat de weerstand even-

wicht moet maken met de voortdrijvende kracht. Deze laatste is het product van X en de lading van den bol, die het tegengestelde is der lading E van de laag eromheen. We verkrijgen daarvoor:

$$(195) \dots E = - \int_{\varrho}^{\infty} \frac{k}{4\pi v^2} \cdot 4\pi r^2 \left(\varphi'' + \frac{2}{r} \varphi' \right) dr = \frac{k\varrho^2}{v^2} \varphi'_{\varrho}$$

dus de kracht die op den bol werkt is:

$$(196) \dots K = - \frac{k\varrho^2}{v^2} \varphi'_{\varrho} X.$$

Den weerstand vinden we door op te merken, dat men volgens bekende notaties heeft:

$$X_x = -p + 2\mu \frac{\partial U}{\partial x}, \quad X_y = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial y} + \frac{\partial V}{\partial x} \right), \quad X_z = \mu \left(\frac{\partial U}{\partial z} + \frac{\partial W}{\partial x} \right)$$

of na berekening, als men:

$$\frac{3}{2} \frac{\mu c}{\varrho^2} \left\{ 1 - \frac{X \varphi_{\varrho} k}{6 \pi \mu c v^2} \right\} - \frac{X \varphi'_{\varrho} k}{4 \pi \varrho v^2} = Q$$

stelt,

$$X_x = Q x \left(2 \frac{x^2}{\varrho^2} - 3 \right)$$

$$X_y = Q y \left(2 \frac{x^2}{\varrho^2} - 1 \right)$$

$$X_z = Q z \left(2 \frac{x^2}{\varrho^2} - 1 \right)$$

waaruit:

$$X_n = - Q \varrho.$$

Hieruit vinden we voor den weerstand:

$$W = \int X_n d\sigma = - 4 \pi Q \varrho^3.$$

of

$$W = - 6 \pi \mu \varrho c \left\{ 1 - \frac{X \varphi_{\varrho} k}{6 \pi \mu c v^2} \right\} + \frac{X \varphi'_{\varrho} k \varrho^2}{v^2}.$$

De snelheid wordt nu bepaald door de voorwaarde dat de totale kracht $W + K = 0$ is.

Daaruit volgt, als men de vergelijking (196) in aanmerking neemt:

$$(197) \dots\dots\dots 1 - \frac{X q_0 k}{6 \pi \mu c v^2} = 0$$

en dus voor de snelheid de eenvoudige formule:

$$(198) \dots\dots\dots c = \frac{1}{6} \frac{X k}{\pi \mu v^2} q_0.$$

Uit deze uitkomst blijkt, dat, zooals te verwachten was, de bol in de richting der electricische kracht wordt bewogen wanneer het positieve deel der electricische dubbellaag in den bol ligt, en dus q_0 positief is.

Verder is het opmerkelijk, dat de uitkomst onafhankelijk is van den straal van den bol.

Ten slotte wijzen wij er op, dat wegens de betrekking (197) de formules (193) den volgenden vorm aannemen:

$$U = - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \left\{ \left(\frac{x^2}{r^5} - \frac{1}{3 r^3} \right) q^3 (\varphi - \varphi_0) - \frac{2}{3} \varphi \right\}$$

$$V = - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \cdot \frac{xy}{r^5} q^3 (\varphi - \varphi_0)$$

$$W = - \frac{X k}{4 \pi \mu v^2} \cdot \frac{xz}{r^5} q^3 (\varphi - \varphi_0).$$

Aan het oppervlak van den bol is $\varphi = \varphi_0$ en wordt dus, zooals het geval moet zijn,

$$U = \frac{X k}{6 \pi \mu v^2} q_0 = c, \quad V = 0, \quad W = 0.$$

Daarentegen is in de vloeistof buiten de dubbellaag:

$$\varphi = 0,$$

en dus, als men weer (198) in aanmerking neemt,

$$U = \frac{3}{2} c q^3 \left(\frac{x^2}{r^5} - \frac{1}{3r^3} \right), \quad V = \frac{3}{2} c q^3 \frac{xy}{r^5}, \quad W = \frac{3}{2} c q^3 \frac{xz}{r^5}.$$

Dit is juist de welbekende bewegingstoestand, die ontstaat wanneer, zonder dat er elektrische ladingen in het spel zijn, en zonder dat er eenige wrijving is, een bol zich met de snelheid c door een onsamendrukbare vloeistof beweegt.

STELLINGEN.

I.

De berekening van Helmholtz van het potentiaalverschil bij concentratie-elementen (Wied. Ann. 3, p. 201) kan belangrijk vereenvoudigd worden, als men gebruik maakt van de theorie van den osmotischen druk.

II.

De berekening van Lehfelddt (Zeitschr. f. physik. Chemie 30, p. 586) van hetzelfde potentiaalverschil, wanneer de oplossingen niet volkomen gedissocieerd zijn, kan niet voor de theorie der elementen worden gebruikt, daar de diffusie verwaarloosd is.

III.

Wanneer Lippmann (Compt. rend. 95, p. 686) uit de waarnemingen afleidt, dat de kromme, die de oppervlakte-spanning van kwikzilver als functie van het potentiaalverschil aangeeft, een parabool is, maakt hij verschillende fouten.

IV.

De theorie der polarisatie kan slechts verder ontwikkeld worden, na experimenteele onderzoekingen over het indringen van gassen in de electroden.

V.

De wijze, waarop Nernst het begrip „Lösungstension” invoert, is niet volkomen streng.

VI.

De vonken van een inductor veroorzaken in naburige luchtledige bollen lichtverschijnselen, evenals de Tesla-stroomen.

VII.

De draadlooze telegrafie heeft op het vaste land weinig toekomst.

VIII.

Als bescherming tegen ontladingen bij hoogspanningsleidingen is het beter zich met een geleidend, dan met een isoleerend omhulsel te omgeven.

IX.

Vooraf bij diagrammen van draaistroommachines of motoren is het wenschelijk steeds het zelfde soort diagrammen, hetzij volgens de stroomrichting, hetzij volgens de leidingsrichting, te gebruiken.

X.

Het is wenschelijk voor de in de electriciteitsleer veel voorkomende grootheden vaste letterteekens te gebruiken.

XI.

Het bepalen der omzettingstemperatuur door den dilatometer is aan praktische bezwaren onderhevig, wanneer de omzetting langzaam geschiedt.

XII.

De differentiaalvergelijking $\frac{dy}{dx} \frac{d^2 y}{dx^2} - y x^2 \frac{dy}{dx} = xy^2$ (zie Forsyth. A treatise on differential equations § 57 Ex. 2 (I)) is niet in eindigen vorm te integreeren.

XIII.

De dikwijls gebezigde definitie „Een oorzaak, die de beweging van een lichaam verandert, is een kracht” is niet juist.

XIV.

Het is wenschelijk, in de leerboeken der elementaire natuurkunde naast de stoommachine ook den gas- en den benzinemotor te behandelen.

