

## KIRÓL NEVEZTÉK EL?

Inzelt György

■ ELTE Fizikai Kémiai Tanszék

# A Nernst-egyenlet

## Első rész

**A** Nernst-egyenlet 1889 óta az elektrokémia és az elektroanalitika legfontosabb összefüggése, amelynek segítségével ki tudjuk számolni az elektródpotenciál ( $E$ ) értékét az elektród komponensei összetételének (koncentrációjának) függvényében, illetve meg tudjuk határozni koncentrációikat az elektromotoros erő (EMF) mérésével [1–7]. Ma a Nernst-egyenletet az alábbi tömör formában szoktuk felírni egy egyensúlyban lévő elektródreakcióra:

$$E = E^\ominus - (RT/nF) \sum_i \nu_i \ln a_i \quad (1)$$

vagy

$$E = E_c^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (2)$$

ahol  $E^\ominus$  és  $E_c^\ominus$  a standard elektródpotenciál, illetve a formális potenciál,  $R$  a gázállandó,  $T$  a hőmérséklet,  $n$  a töltésszám,  $F$  a Faraday-állandó,  $\nu_i$ ,  $a_i$  és  $c_i$  az  $i$ -edik összetevő sztöchiometriai száma, relatív aktivitása, illetve a koncentrációja,  $c^\ominus$  a standard koncentráció. Az egyenletet a redukció irányába írjuk fel. Mivel a sztöchiometriai szám pozitív a keletkező és negatív a fogyó anyagokra, az egyenlet két tagja közötti előjel + lesz, ha a logaritmus mögötti tört számlálójába az oxidált, a nevezőjébe pedig a redukált alak(ok) koncentrációját írjuk. Szorzássorozatként ( $\pi$ ) felírva az logaritmus utáni részt, ami a gyakoribb forma, az alábbi összefüggés adódik:

$$E = E_c^\ominus + \frac{RT}{nF} \ln \frac{\pi c_{ox}^{\nu_{ox}}}{\pi c_{red}^{\nu_{red}}} \quad (3)$$

A formális potenciált a standard elektródpotenciál ( $E^\ominus$ ) helyett azért célszerű használni, mert a koncentrációkat általában ismerjük, viszont az ionok aktivitását (az aktivitási tényezőket) és az egyéb tényezőket általában nem. Ezeket a formális potenciál tartalmazza.

Nernst a képletét alapvetően fémleválási–fémoldódási egyensúlyra tehát az  $M^+ + e^- \rightleftharpoons M$  elektródreakciókra fogalmazta meg.

Nernst az elektródpotenciálok koncentrációfüggését leíró képletét a van 't Hoff -féle ozmózismodell alapján vezette le, ahol a féligáteresztő hárttyát az elektródfém felülete játszotta, a fémbe az oldószer-molekulák és az anionok nem, csak a fémionok tudtak belépni. Még egy fiktív nyomást is feltételezett az oldat felől, amire az egyensúly leírásához volt szüksége [1, 2, 5–7] (1. ábra). Ez ugyanaz a nyomás, amit van 't Hoff feltételezett, vagyis az oldott anyag molekulái, ionjai nyomást gyakorolnak a membrán és az edény falára, mint a gázok az tartály falára.

148

W. Nernst

Es sei nun  $E$  die Potentialdifferenz zwischen Metall und Elektrolyt und  $p$  der osmotische Partialdruck der Ionen dieses Metalls im Elektrolyt; um dann die Elektrizitätsmenge  $+1$  aus der Lösung in das Metall übertreten zu lassen, ist die Arbeit  $E$  erforderlich; ändern wir  $p$  in  $p + dp$  und damit  $E$  in  $E + dE$ , so lässt sich die Zunahme der Arbeit  $dE$  leicht berechnen, denn sie besteht einfach darin, die mit der Elektrizitätsmenge  $+1$  wandernde Menge des Kations von  $p + dp$  auf  $p$  zu komprimieren. Es ist somit

$$dE = -V dp,$$

wo  $V$  das Volum bezeichnet, welches die in Rede stehende Menge des Kations unter dem Druck  $p$  einnimmt. Führen wir wieder, wie oben S. 137, das Mariotte-Boylesche Gesetz in der Form

$$pV = p_0$$

ein, so wird

$$dE = -p_0 \frac{dp}{p} \text{ und somit integriert } E = A - p_0 \ln p.$$

Bringen wir die Integrationskonstante unter den Logarithmus, so können wir den für  $E$  erhaltenen Ausdruck auf die Form bringen:

$$(6) \quad E = p_0 \ln \frac{P}{p},$$

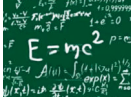
wo  $P$  dann eine andere Konstante ist. Führen wir schliesslich für  $p_0$  den oben ermittelten Wert ein, so wird

$$(7) \quad E = 0.860 T \ln \frac{P}{p} \times 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Die soeben behandelte Gattung von Elektroden, gebildet durch ein einwertiges Metall in der Lösung eines aus ihm gebildeten Salzes, können wir passend „bezüglich des Kations umkehrbare Elektroden“ nennen, weil eben der Übertritt der Elektrizität durch das Kation bewerkstelligt wird. Es liegt nun nahe, nach „bezüglich des Anions umkehrbaren Elektroden“ zu suchen, bei denen also durch den Strom elektronegative Ionen in Lösung gebracht werden, oder auf welchen bei umgekehrter Richtung des Stromes sich derartige Ionen niederschlagen. Tatsächlich sind nun diesen Bedingungen genügende Elektroden unschwer von mannigfacher Beschaffenheit aufzufinden. Überziehen wir z. B. Silber mit einer Schicht von Chlor-silber und tauchen die so präparierte Elektrode in die Lösung eines Chlorids, z. B. Chlorkalium, so sind die verlangten Bedingungen erfüllt. Der Übertritt von Elektrizität aus der Elektrode in den Elektrolyten kann nur in der Weise erfolgen, dass entweder Chlorionen in Lösung gehen

1. ábra. Nernst „Die elektromotorische Wirksamkeit der Jonen“ cikkének részlete. Zeitschrift für Physikalische Chemie (1889) 4, 129 181 [1]

Nernst Friedrich Wilhelm Ostwald kutatócsoportjában dolgozott Lipcsében, amikor az elektródok termodinamikai egyensúlyával foglalkozott, és levezette a Nernst-egyenletet. Ez habilitációs dolgozatának a témája is volt, amit előadói állásának biztosítására a Lipcsei Egyetemre nyújtott be. Nem véletlen, hogy ezt a témát választotta, mert Ostwald csoportjában van 't Hoff ozmózismagyarázata, Arrhenius disszociációelmélete, illetve az elektrokémiai rendszerekben kialakuló potenciálkülönbségek megértése és matematikai leírása állandó téma volt. Az utóbbi kettő esetében Helmholtz és Gibbs termodinamikai elméletére (lásd a Gibbs-fejezetet) támaszkodott.



Nernst szerint a fém oldódásának, illetve a fém leválásának oka a nyomáskülönbség. A két nyomás létezik: az ozmózisnyomást ( $p$ ) az oldott molekulák (ionok) fejtik ki a fém felületére (a félígáteresztő membránra), az ellenkező nyomás pedig a fém oldódási nyomása („Lösungstension”) ( $P$ ), ami az ionokat az oldatba hajtja, és jellemző az egyes fémekre. Egyensúlyban  $p = P$ .

Nernst szerint amikor egy fémet ebből a fémből képzett oldatba merítünk, bizonyos számú pozitív töltésű fémion oldatba megy, ha  $P > p$ . Az oldatba kerülő pozitív ionok a felületen helyezkednek el. A fémben szabaddá vált elektromosság szintén a fém felületén van. Az elektromos kettős réteg a fém felületére merőlegesen erőkomponenst eredményez, amely a fémionokat az elektrolitból a fém felé hajtja, azaz az oldástenzióval szemben működik. A fém és az elektrolit között elektromotoros erő lép fel, amelynek következtében a fémből az oldat felé galvanáram folyik. Ha  $P < p$ , a fordított folyamat játszódik le.

A potenciálkülönbség a fém – elektrolit ( $E$ ) között pedig a következő összefüggéssel adható meg [1]:

$$E = p_0 \ln P/p \quad (4)$$

ahol  $p_0$  a Boyle–Mariotte-féle egyenlet állandója ( $p_0 = pV$ ). Ténylegesen,  $dE$  munka jellegű mennyiség, azaz,  $dE = -V dp$ , ahol  $V$  a kation térfogata  $p$  nyomáson. Ha  $p$  változik  $p + dp$ -re, akkor  $E$   $E + dE$ -re változik, és  $dE$  kiszámolható abból a munkából, amely egy  $+1$  töltésű kation átvitelével jár az adott nyomásváltozásnál. Végezetül Nernst a következő egyenlethez jutott:

$$E = 0,860 T \ln P/p \times 10^{-4} \text{ volt.} \quad (5)$$

Nernst még 1921-ben is ragaszkodott a nem megfelelő modelljéhez, és az egyenletet a következőképp adta meg:

$$E = \frac{RT}{n} \ln \frac{C}{c} \quad (6)$$

ahol  $R$  a gázállandó,  $n$  az ion kémiai vegyértéke,  $C$  az elektródra jellemző állandó és  $c$  az ion koncentrációja [4]. „So there arose in 1889 the osmotic theory of galvanic current generation, which has not been seriously challenged since it was put forward more than thirty years ago and has undergone no appreciable elaboration since its acceptance, surely a clear sign that it has so far satisfied scientific needs.” [4]

A redoxielektrodok potenciálját a Nernst-féle elképzelés alapján nem lehet értelmezni. Ugyanis redoxielektrodokon (inert elektród, például platina és egy redoxipár az oldatban) nincs ionátmenet, hanem elektronátmenet van.

Elég különös, hogy Nernst évtizedek múlva sem vette figyelembe, hogy elektronátlépés is lejátszódhat. 1889-ben még természetesen nem gondolhatott ilyen folyamatra az elektron 1897-es felfedezése előtt [Joseph John Thomson (1856–1940, Nobel-díj: 1906, az elektron felfedezéséért)]. Az igaz, hogy elektródfolyamatok esetén a kísérleti igazolást Hevesy és Zechmeister 1920-as cikke [8] jelentette, de ez is a Nernst Nobel-előadása előtti évben jelent meg, és Nernst ismerhette.

Nernst és követői képtelen magyarázatokkal próbálták előállni a redoxielektrodok működésével kapcsolatban, például, hogy a fémek, fémionok hidrogént fejlesztenek, és minden redoxielektrod tulajdonképpen hidrogénelektrod.

Az ügy további érdekessége, hogy a redoxielektrodokat Ostwald laboratóriumában is vizsgálták, és a kísérleti eredmények alapján doktorandusza, Rudolf Peters (1869–1937) már 1898-ban a helyes összefüggésre jutott, amikor inert fémelektrodon a  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  rendszereket vizsgálta különböző koncentrációarányoknál [9, 10]:

$$\pi = A + RT/F \ln c_{\text{Fe}^{3+}} / c_{\text{Fe}^{2+}} \quad (7)$$

ahol  $\pi$  a potenciál,  $A$  pedig egy állandó.

A német szakirodalomban ezt Peters-egyenletként említették, míg a Nernst-egyenletet csak fém/fémion elektródokra használták.

Peters Drezdában született és járt gimnáziumba. 1892-től Lipcsében tanult gyógyszerésznek. Miután Ostwaldnál megszerezte a doktori fokozatot, nem kapott kutatói lehetőséget többé. Németországban és Spanyolországban dolgozott cinküzemekben. Németországban – Ostwald ajánlásával – a Királyi Vámhivatalban jutott vegyész álláshoz. Súlyos depresszióban szenvedett, huzamosabb kórházi kezelésre szorult. Grossenhainban halt meg egy nyugdíjas otthonban.

Ma a redoxielektrodokra az alábbi egyenletet alkalmazzuk:

$$E = E^\theta + \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{a_o}{a_R} \right) \approx E^\theta + \frac{2,303RT}{nF} \log \left( \frac{a_o}{a_R} \right) \quad (8)$$

ahol  $a_o$  és  $a_R$  az oxidált, illetve a redukált alak relatív aktivitása az oldatban és az O/R redoxipár standard potenciálja.

Egy elektród potenciálját nem lehet mérni, csak egy elektro-kémiai celláét. A cellareakció potenciálja,  $E_{\text{cell}}$ , termodinamikai úton levezethető, az elektromotoros erő pedig jól mérhető [2, 3].

A cellareakció potenciáljának koncentrációfüggésére hasonló összefüggést kapunk, mint az elektródpotenciáléra:

$$E_{\text{cell}} = E_{\text{cell},c}^\ominus - \frac{RT}{nF} \sum \nu_i \ln \frac{c_i}{c^\ominus} \quad (9)$$

Van, aki a formai hasonlóság miatt ezt is Nernst-egyenletnek nevezi, de ez nem támogatható, a Nernst-egyenletnek az elektródpotenciálra vonatkozó egyenletet hívjuk.

Nernst nevét nagyon sok egyenlet viseli.

## Nernst diffúziós egyenlete

Nernst az 1:1 elektrolitok diffúziós együtthatója ( $D_{\text{KA}}$ ) és ionjai mozgékonyaságai ( $u_K, u_A$ ) közötti kapcsolatot tárta fel,

$$D_{\text{KA}} = \frac{RT}{F} \frac{2u_K u_A}{u_K + u_A} \quad (10)$$

Ez a Nernst-féle diffúziós egyenlet.

$$D_{\text{KA}} = (RT/F) [u_K u_A / (u_K + u_A)] [z_{K+} |z_{K-} / z_A |] \quad (11)$$

## Nernst–Einstein-egyenlet

A végtelen hígításra extrapolált moláris fajlagos vezetés ( $\Lambda_0$ ) és a diffúziós együtthatók közötti összefüggést írja le.

$$\Lambda_0 = \frac{F^2}{RT} (\nu_+ z_+^2 D_+ + \nu_- z_-^2 D_-) \quad (12)$$

ahol  $z$  az ionok töltésszámát jelenti [2, 3].

## Nernst-féle egyensúly

Nernst adott először termodinamikai leírást az elektród két érintkező fázisának egyensúlyára, vagyis arra a helyzetre, hogy ugyanannyi fém oldódik időegység alatt, mint amennyi fémion kiválik. Nagy csereáram-sűrűségű rendszerek esetén akkor is létrejöhet egyensúlyi helyzet a felületi rétegben, ha áram folyik. Ekkor is alkalmazható a Nernst-egyenlet, és ilyenkor (elektrokémiai) reverzibilis vagy nernsti rendszerről, reakcióról beszélünk.

## Nernst-réteg (a diffúziós rétegvastagság)

Az elektrolitfázisból az elektronvezető fázis felé az elektródreakció következtében, amely fogyasztja az elektroaktív ionokat, vegyületek diffúziója indul meg, mert a felületnél a koncentráció,  $c_i(x=0)$  eltér a tömbfázisától,  $c_i^*$ . A szilárd felület közelében mindig kialakul egy mozdulatlan folyadék-réteg, amelynek vastagsága függ attól, hogy az oldatot milyen sebességgel keverjük. Általában a koncentráció változása a határfelület közelében közelítőleg lineáris, az oldatfázis belseje felé pedig aszimptotikusan tart  $c_i^*$ -hez. A Nernst-réteget a koncentrációváltozás lineáris részének a tömbfázis koncentrációjáig extrapolálva kaphatjuk meg. A Nernst-réteg vastagsága, a diffúziós rétegvastagság ( $\delta$ ) az idő négyzetgyökével nő lineárisan, amíg az oldatot nem keverjük és csak a spontán keveredés érvényesül, majd állandó marad. Keverés esetén a Nernst-réteg vastagsága a konvekciót meghatározó tényezőtől függ, például forgó korongelektrod esetében a forgatás sebességének gyökével csökken. Keveréssel tehát a diffúziót meghatározó koncentrációgradiens  $\{[c_i^* - c_i(x=0)]/\delta\}$  változtatható.

A Nernst-réteg közelítés, de a legtöbb esetben kielégítő eredményt ad a számításokban. Meg kell jegyezni, hogy a diffúziós rétegvastagságot Nernst erre vonatkozó munkájában még irreálisan vastag, tapadó (nem mozgó) réteggént azonosította.

## Nernst–Planck-egyenlet

Ez az egyenlet töltött részecskék anyagtranszportjának fluxusát ( $J_i$ ) írja le. Az első tag a diffúzióra (koncentrációgradiens hatása), a második a migrációra (elektromos potenciálkülönbség gradiensének hatása), a harmadik a konvekcióra (keverés hatása) vonatkozik.

$$J_i(x) = -D_i \nabla c_i - (z_i F / RT) D_i c_i \nabla \Phi + c_i v(x, y, z) \quad (13)$$

Egydimenziós esetben

$$J_i(x) = -D_i [\partial c_i(x) / \partial x] - (z_i F / RT) D_i c_i [\partial \Phi(x) / \partial x] + c_i v(x) \quad (14)$$

ahol  $D_i$  és  $c_i$  az  $i$ -edik részecske diffúziós együtthatója, illetve koncentrációja,  $\Phi$  a belső potenciál,  $v$  az oldat egy térfogatelemének sebessége.

## Nernsti meredekség

Az elektroanalitikában (potenciometriában) fontos, hogy az ionszelektív elektród milyen koncentrációtartományban viselkedik ideálisan, vagyis mikor változik a potenciál lineárisan a koncentráció (aktivitás) logaritmusával; az egyenes meredeksége 298 K-en egyszeres töltésű ion esetében 59,16 mV/dekád.

## Nernst-hatás vagy első Nernst–Ettingshausen-hatás

Nernst Albert von Ettingshausen (1850–1932) mellett, a Grazi Egyetemen dolgozta ki a termoelektromos, illetve termomágneses jelenség magyarázatát, amikor hő áramlik egy fémből készült csíkban, amit merőleges mágneses mező hatásának tesznek ki, amikor is elektromos feszültségkülönbség keletkezik az élék között. A fordított esetet a második Nernst–Ettingshausen-hatásnak nevezik. (Analog a Hall-effektussal, ilyenkor elektromos áram áramlik hő helyett).

## Nernst-féle eloszlási törvény

Ha két nem elegyedő folyadék (a és b) részlegesen oldhatatlan egymásban és egy harmadik  $i$  összetevő van jelen mindkét fázisban, akkor  $e$  komponensek a két fázisban mért koncentrációjának hányadosa az egyensúly beállta után állandó. A megoszlási hányados ( $K$ ) csak a hőmérséklettől és az anyagi minőségtől függ, azaz  $K = x_i^a / x_i^b$ .

## Nernst–Thomson-szabály

Az elektrolitok disszociációjának mértéke annál nagyobb, minél nagyobb az oldószer dielektromos permittivitása.

## Walther Hermann Nernst



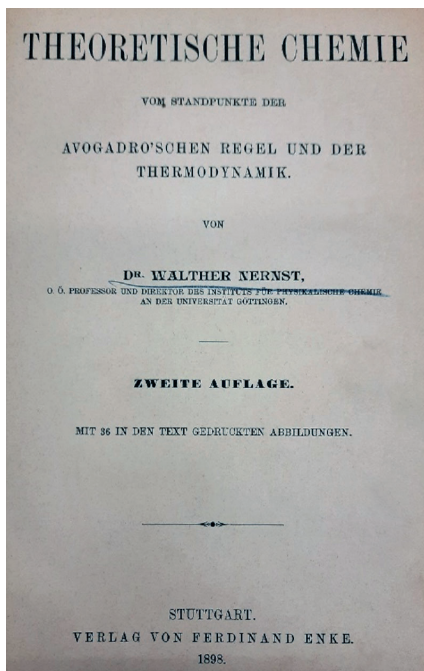
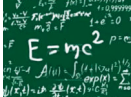
2. ábra.

Nernst 1906-ban.

Nicola Perscheid (1864–1930) festménye; Photographische Gesellschaft, Berlin

Walther Hermann Nernst [Briesen, Nyugat-Poroszország (ma Wąbrzeźno, Lengyelország), 1864. június 25. – Zibelle, Németország (ma Niwica, Lengyelország, 1941. november 18.) (2. ábra) szüleinek, Gustav Nernst bírónak (1827–1888) és Ottilie Nergernek (1833–1876) öt gyermeke született. Nernst három nővére után született, és volt egy öccse is. A Nernst család sok generációja Prenzluban élt, de Nernst apja Briesenbe kapott bírói kinevezést, ezért a család odaköltözött. Ezután nem sokkal a közeli Graudenz (ma Grudziądz) városába költöztek, ahol Nernst az elemi iskoláit végezte, majd az itteni Királyi Protestáns Gimnáziumban érettségizett 1883-ban. Kezdetben az irodalom iránt vonzódott, költő akart lenni, de a gimnáziumban megszerette a kémiát, saját laboratóriumot is berendezett házuk alagsorában, és a természettudomány szerencséjére ez az érdeklődése azután egész életében végigkísérte. Ezután a Zürichi, Würzburgi és a Grazi Egyetemen hallgatott előadásokat, ez utóbbi helyen von Ettinghausen gyakorolt nagy hatást a fiatal kutatóra. Nernst Friedrich Kohlrauschnál szerezte meg tudományos fokozatát Würzburgban, majd Lipcsébe ment, ahol Ostwaldnál kezdett dolgozni, és alkotta meg az elektrokémia fontos egyenleteit. 1891-ben Göttingenben lett a fizika előadója [11–16]. Ebben az időben kezdte írni azt a könyvét, amely azután a fizikai kémia alapműve lett, és az 1893-as első kiadás után 1926-ig nagyon sok kiadást ért meg (3. ábra).

1894-ben a Göttingeni Egyetem épített Nernstnek egy korszerű fizikai kémiai laboratóriumot, és professzornak nevezték ki.



3. ábra. Nernst „Elméleti kémia” című könyvének 2. kiadása (1898)

1892-ben feleségül vette Emma Lohmeyert (1871–1949) (4–5. ábra), aki egy neves göttingeni sebész lánya volt.



4. ábra. Emma Lohmeyer



5. ábra. Nernst felesége társaságában vezeti Rex-Simplex autójukat 1904. január 14-én (Die Woche, 1904. július 16.)

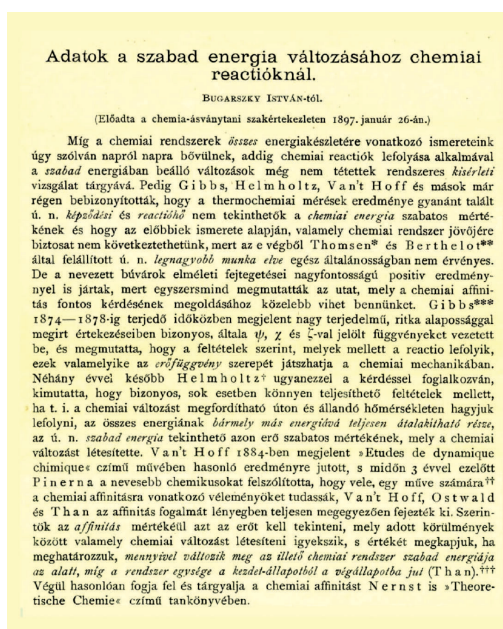
Kétévenként születtek a gyerekek, összesen öt: Gustav (1894–1917), Rudolf (1896–1919), Hildegard (1898–1955), Edith (1900–1980), Angela (1902–?)

Szőrnyű tragédiája volt a családnak, hogy mindkét fiú 23 éves korukban elesett az első világháborúban. Gustav a francia fronton 1917. április 21-én (a dátumból valószínűsíthető, hogy a 2. arrasi csatában), míg Rudolf haláláról csak az évszám tudható: 1919.

1905-ben Nernst a Berlini Egyetem fizikai kémiai professzora lett. 1922 és 1924 között a Physikalisch-Technische Reichsanstalt (Werner von Siemens és Hermann von Helmholtz által 1887-ben alapított állami finanszírozású kutatóintézet) igazgatójaként működött, majd 1924 és 1934 között újra az egyetemen találjuk, mint a fizika professzorát és a Fizikai Laboratórium igazgatóját. 1934-ben vonult nyugdíjba.

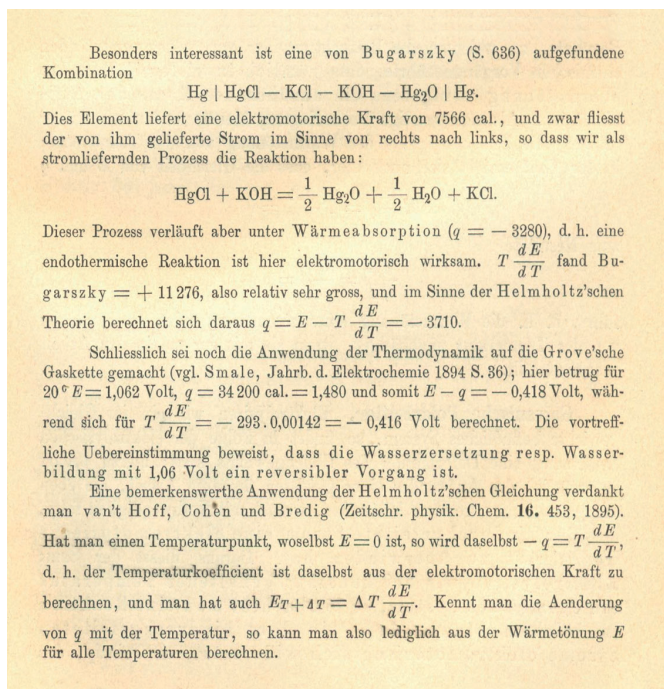
A göttingeni évek alatt, majd Berlinben 1906 és 1912 között Nernstet az egysúlyú termikus adatokból való kiszámítása foglalkoztatta [17–22]. A már meglévő adatok értékelésével arra jutott, hogy a hőenergia ( $Q$ ) és az affinitás, maximális munka ( $A$ ) (vagyis  $\Delta H$  és  $\Delta G$ ) görbéje aszimptotikusan közelít egymáshoz az abszolút nullaponthoz közeledve, azaz  $\lim dA/dT = \lim dQ/dT = 0$ ,  $T = 0$  esetén (Nernst-féle hőtétel (1906) vagy Nernst-Simon-féle hőtétel). Így jutott el Nernst 1905-ben a termodinamika 3. főtétele megalapozásához, mert tételéből következik, hogy egy tökéletes kristályos anyag entrópiája abszolút nulla fok hőmérsékleten zérus. Ez következik Ludwig Boltzmann statisztikus termodinamikai levezetésének entrópiára adott  $S = k \ln W$  képletéből (1877) is, amikor  $W$  (Wahrscheinlichkeit = valószínűség) egyenlő eggyel. Nernst nem használta az entrópia kifejezést. Azt Max Planck (1858–1947) fogalmazta meg 1910-ben, hogy  $S = 0$  ha  $T = 0$ .

Nernstnek nagyon sok neves tanítványa volt. Magyar vonatkozásban a legfontosabb Bugarszky István (1868–1941), aki Göttingenbe ment tanulmányútra, és Nernst tanácsára megkísérelte endoterm galvánelem előállítását. Ez sikerült is, és ezzel beírta nevét a termodinamika és az elektrokémia történetébe. Ugyanis ez volt az első kísérleti igazolása annak, hogy a kémiai affinitás a Gibbs-féle szabadentalpiával van kapcsolatban, és érvényes a Gibbs-Helmholtz-egyenlet [23, 24].



6. ábra. Bugarszky István cikkének első oldala. Magyar Kémikusok Lapja (1897) 3, 38–46.

„A hégzag kitöltése miatt még külföldi tartózkodásom idejében, Nernst professor ajánlatára, feladatul tűztem ki, hogy néhány kémiai reakciónál a szabad energia változását megmérjem” – Bugarszky 1897-es cikkében (6. ábra). Nernst követte is Bugarszky munkáját, és a következő évben megjelenő könyvében már írt is róla (7. ábra).



7. ábra. Részlet W. Nernst „Theoretische Chemie” című 1898-as könyvéből

Nernst a hőelmélet sikere után is folytatta a kutatást, munkatársaival sok anyag hőkapacitását határozták meg kis hőmérsékleteken. A kis hőmérséklet előállítását saját tervezésű hidrogén cseppfolyósítóval oldotta meg. (Kamerlingh Onnest meglátogatta Leidenben, de az ottani cseppfolyósító berendezés megvételére nem volt elég pénze.) Egyszerű anyagokra sikerült olyan hőmérsékletfüggést kísérletileg kimutatni, amelyet Einstein megjósolt a kvantumelmélet alapján. Hőelméletét, amit addig csak kondenzált rendszerekre alkalmazott, sikerült kiterjeszteni gázokra



8. ábra. Az első Solvay-konferencia csoportképe (1911). Nernst az ülő sorban balra az első

is (degenerált gázok). Ez a modell jól alkalmazhatónak bizonyult az elektronokra is fémekben.

Nernst részt vett a meghívásos első Solvay-konferencián. A 8. ábrán látható résztvevők közül az ülő sor (balról): Walther Nernst, Hendrik Antoon Lorentz, Ernest Solvay (ő nem vett részt a konferencián, csak a fényképezéshez ült be), Marcel Brillouin, Emil Warburg, Jean Baptiste Perrin, Wilhelm Wien, Marie Skłodowska-Curie és Henri Poincaré. Az álló sor (balról): Robert Goldschmidt, Max Planck, Heinrich Rubens, Arnold Sommerfeld, Frederick Lindemann, Maurice de Broglie, Martin Knudsen, Friedrich Hasenöhr, Georges Hostelet, Édouard Herzen, James Jeans, Ernest Rutherford, Heike Kamerlingh Onnes, Albert Einstein és Paul Langevin.

1920-tól Nernst fotokémiával kezdett foglalkozni. Bár ez rövid ideig tartott, a láncreakciók felvetése az ő nevéhez fűződik [25]. Többek között Walter Noddackkal (1893–1960) dolgozott együtt, aki későbbi feleségével Ida Tackével és Otto Berggel felfedezte a réniót (1925). Hevesy György javaslatára Nodack lett az utódja a Freiburgi Egyetemen 1935-ben.

#### IRODALOM

- [1] W. Nernst, Die elektromotorische Wirksamkeit der Ionen. Zeitschrift für Physikalische Chemie (1889) 4, 129–181.
- [2] Inzelt Gy., Az elektrokémia korszerű elmélete és módszerei, Nemzeti Tankönyvkiadó, Budapest, 1999.
- [3] G. Inzelt, Crossing the bridge between thermodynamics and electrochemistry. From the potential of the cell reaction to the electrode potential. Chemtext: The Textbook Journal of Chemistry (2015) 1(2), 1–11.
- [4] Walther Nernst, Nobel Lecture, December 12, 1921. <https://www.nobelprize.org/prizes/chemistry/1920/nernst/lecture/>
- [5] F. Scholz, Wilhelm Ostwald's role in the genesis and evolution of Nernst equation. Journal of Solid State Electrochemistry (2017) 21, 1847–1859.
- [6] G. Inzelt, Loose building blocks in the edifice of electrochemistry in a historical perspective and their impact on the teaching. Journal of Solid State Electrochemistry (2024) 28, 1171–1189.
- [7] Horányi Gy., Egy téves modell szerepe a fizikai kémia és az elektrokémia kialakulásában, Kémiai Közlemények (1990) 71, 73–130.
- [8] G. Hevesy, L. Zechmeister L., Über den Verlauf des Umwandlungsvorgangs isomerer Ionen. Zeitschrift für Elektrochemie (1920) 26, 151–153.
- [9] R. Peters, Zeitschrift für physikalische Chemie (1898) 26, 193–236.
- [10] R. Peters, Ueber Oxidations- und Reduktionketten und den Einflusskomplexer Ionen auf ihre elektromotorische Kraft. Engelmann, Leipzig, 1898.
- [11] F. A. Lindemann, F. E. Simon, Walther Nernst, 1864–1941. Obituary Notices of Fellows of the Royal Society (1942) 4 (11) 101–112. Tartalmazza Nernst összes publikációjának jegyzékét.
- [12] A. Einstein, The work and personality of Walther Nernst. The Scientific Monthly (1942) 54(2), 195–196.
- [13] R. A. Millikan, Walther Nernst, a great physicist, passes. The Scientific Monthly (1942) 54(1), 84–86.
- [14] R. P. Huebener, Walther Nernst: Physicist and chemist with great vision. Electrochemistry Encyclopedia, The Electrochemical Society, 2013.
- [15] <https://knowledge.electrochem.org/encycl/art-n02-nernst.htm>
- [16] K. Mendelssohn, The World of Walther Nernst. The Rise and Fall of German Science. Red Globe Press, London, 1973.
- [17] W. Nernst, Über die Beziehung zwischen Wärmeentwicklung und maximaler Arbeit bei kondensierten Systemen. Ber. Kgl. Pr. Akad. Wiss. (1906) 52, 933–940.
- [18] F. Simon, Fünf und zwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz. Ergebn. exakt. Naturwissenschaften (1930) 9, 222–274.
- [19] W. Nernst, F. Koref, F. A. Lindemann, Untersuchungen ueber die spezifische Waerme bei tiefen Temperaturen. S. B. Preußischen Akademie der Wissenschaften I (1910) 247–261; II. 262–282.
- [20] W. Nernst, F. A. Lindemann, Spezifische Waerme und Quantentheorie. Zeitschrift für Elektrochemie (1911) 17, 817–827.
- [21] F. Simon, Untersuchungen ueber die spezifische Waerme bei tiefen Temperaturen. PhD thesis, Universität, Berlin, 1922., Drude Annales (1922) 68, 241–280.
- [22] N. Kurti, Biographical Memoirs of Fellows of the Royal Society (1958) 4, 224–256.
- [23] Bugarszky I., Adatok a szabad energia változásához kémiai reakciónál. Magyar Kémiai Folyóirat (1897) 3, 38–46.
- [24] I. Bugarszky, Über die Änderung der freien Energie bei Bildung unlöslicher Quecksilberverbindungen. Zeitschrift für Anorganische Chemie (1897) 14, 145–163.
- [25] W. Nernst, W. Noddack, Zur Kenntnis der photochemischen Reaktionen. Physikalische Zeitschrift (1920) 21, 602–605.