

# **Formelsammlung zur Vorlesung Physikalische Chemie II (Kinetik, Elektrochemie)**

Ulrich K. Deiters

Institut für Physikalische Chemie, Universität zu Köln

## 1 Symbole

$M$	Molmasse
$N$	Teilchenzahl
$N_A$	Avogadro-Konstante, $6,0221 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
$k_B$	Boltzmann-Konstante, $k_B = R/N_A$
$n$	Stoffmenge, „Molzahl“
$p$	Druck
$R$	universelle Gaskonstante, $8,314472 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$
$T$	Temperatur
$V$	Volumen

## 2 Mathematik

### 2.1 Symbole und Definitionen

$\vec{x}$	Koordinatenvektor
$u(\vec{x})$	ortsabhängige Skalarfunktion (z.B. Temperatur, elektr. Ladungsdichte)
$\vec{v}(\vec{x})$	ortsabhängige Vektorfunktion (z.B. lokale Geschwindigkeit in einer Strömung)

### 2.2 Wichtige Gleichungen

Gradient eines Skalarfelds (in kartesischen Koordinaten):

$$\nabla^T u = \text{grad } u = \begin{pmatrix} \frac{\partial u}{\partial x_1} \\ \frac{\partial u}{\partial x_2} \\ \frac{\partial u}{\partial x_3} \end{pmatrix} \quad (1)$$

Der Gradient ist ein *Vektor*. Wenn z.B.  $T(\vec{x})$  eine Temperaturverteilung im Raum darstellt, dann zeigt  $\nabla T(\vec{x})$  in die Richtung, in der sich die Temperatur am stärksten ändert.

Divergenz eines Vektorfelds (in kartesischen Koordinaten):

$$\nabla \cdot \vec{v}(\vec{x}) = \text{div } \vec{v} = \frac{\partial v_1}{\partial x_1} + \frac{\partial v_2}{\partial x_2} + \frac{\partial v_3}{\partial x_3} \quad (2)$$

Die Divergenz ist eine *skalare* Größe, die etwas mit dem Zu- oder Abfluß von etwas zu tun hat; besonders wichtig ist hier die Divergenz eines Vektorfelds, das Gradient eines Skalarfelds ist (Laplace-Operator):

$$\Delta u = \nabla^T \cdot (\nabla u) = \text{div grad } u = \frac{\partial^2 u}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_2^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial x_3^2} \quad (3)$$

$\Delta u$  ist gewissermaßen eine verallgemeinerte zweite Ableitung für räumliche Funktionen.

### 3 Transporterscheinungen

#### 3.1 Symbole und Definitionen

$C_s$	spezifische Wärmekapazität (je kg Material)
$D$	Diffusionskoeffizient
$F$	Fläche
$J_i$	Strom der Spezies $i$
$R$	Radius
$c_i$	Konzentration der Spezies $i$
$f$	Reibungsfaktor
$q$	Wärmemenge
$t$	Zeit
$v$	Geschwindigkeit
$x_i$	Molenbruch der Spezies $i$
$z$	Ortskoordinate, entlang der ein Transportprozess stattfindet
$\eta$	(dynamische) Viskosität
$\lambda$	Wärmeleitkoeffizient
$\rho$	Dichte (Masse/Volumen)

#### 3.2 Wichtige Gleichungen

Wärmeleitung (Fouriersche Gesetze)

Wärmestrom durch eine Fläche (allgemeiner und 1-dimensionaler Fall):

$$\dot{q} = \lambda F \nabla T \quad \dot{q} = \lambda F \frac{\partial T}{\partial z} \quad (4)$$

Temperaturleitung:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_s} \Delta T \quad \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\lambda}{\rho C_s} \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} \quad (5)$$

$\lambda/(\rho C_s)$  wird auch als Temperaturleitfähigkeitskoeffizient bezeichnet;  $\Delta$  ist hier der Laplace-Operator.

### Viskosität

(Reibungs-)Kraft auf eine Fläche  $F$ , die mit der Geschwindigkeit  $v$  (quer zur  $z$ -Richtung) entlang einer stehenden Wand verschoben wird (Definition der Viskosität nach Newton):

$$K = -\eta F \frac{dv}{dz} \quad (6)$$

laminare Strömung durch ein zylindrisches gerades Rohr mit dem Radius  $R$  und der Länge  $l$  bei einer Druckdifferenz  $\Delta p$  (Gesetz von Hagen und Poiseuille): Geschwindigkeitsprofil

$$v(R) = \frac{\Delta p}{4\eta l} (R^2 - r^2) \quad (7)$$

und Volumendurchsatz

$$\dot{V} = \frac{\pi}{8\eta} \frac{\Delta p}{l} R^4 \quad (8)$$

mittlere Strömungsgeschwindigkeit:

$$\bar{v} = \frac{\dot{V}}{\pi R^2} \quad (9)$$

Reibungswiderstand der Strömung (Kraft, die auf die Flüssigkeitssäule im Rohr wirkt):

$$F_R = 8\pi\eta l \bar{v} \quad (10)$$

oder

$$F_R = f \bar{v} \quad \text{mit} \quad f = 8\pi\eta l \quad (11)$$

Kriterium für laminare Strömung: Reynoldszahl (abhängig von Dichte des Mediums, Rohrradius und mittlerer Strömungsgeschwindigkeit)

$$Re = \frac{\rho R v}{\eta} \ll 1200 \quad (12)$$

laminare Strömung um eine Kugel (Stokes):

$$F_R = 6\pi\eta R \bar{v} \quad (13)$$

oder

$$F_R = f\bar{v} \quad \text{mit} \quad f = 6\pi\eta R \quad (14)$$

Achtung: Bei Kugelfallviskosimetern ist diese Reibungskraft gleich der Summe aus dem Gewicht der Kugel  $V_K\rho_K g$  und der Auftriebskraft  $-V_K\rho_F g$  ( $\rho_K$ : Dichte des Kugelmateriale,  $\rho_F$ : Dichte der Flüssigkeit).

einige wichtige Begriffe:

Newtonsche Fluide	Flüssigkeiten oder Gase, bei denen Gl. (6) erfüllt ist, d.h. $\eta$ ist eine Konstante, die nicht von der Scherrate $dv/dz$ abhängt.
Thixotropie	Phänomen, daß die Viskosität mit steigender Scherrate abnimmt (Verflüssigung durch Umrühren, z.B. bei langkettigen Molekülen oder manchen Gelen)
Rheopexie	Phänomen, daß die Viskosität mit steigender Scherrate zunimmt (z.B. bei manchen Suspensionen)

*Diffusion (Ficksche Gesetze)*

Materialstrom (Spezies  $i$ ) durch eine Fläche (allgemeiner und 1-dimensionaler Fall):

$$\dot{n}_i = -DF \nabla c_i \quad \dot{n}_i = -DF \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (15)$$

oder

$$J_i = -D \nabla c_i \quad J_i = -D \frac{\partial c_i}{\partial z} \quad (16)$$

Konzentrationsänderung:

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = D \Delta c_i \quad \frac{\partial c_i}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c_i}{\partial z^2} \quad (17)$$

$D$  ist der *Interdiffusionskoeffizient*; er beschreibt die Durchmischung zweier Spezies bezogen auf den Massenschwerpunkt des Systems. Der *Selbstdiffusionskoeffizient* dagegen beschreibt, wie schnell sich ein Molekül aufgrund seiner thermischen Bewegung von seiner Startposition entfernt (unter Berücksichtigung der Stöße mit seinen Nachbarn).

Die diffusive Geschwindigkeit sollte nicht mit der mittleren absoluten Geschwindigkeit verwechselt werden:

$$\bar{v} = \langle |v| \rangle = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (18)$$

wichtiger Sonderfall: 1-dimensionale Diffusion, ausgehend von einer Zone hoher Konzentration (Gesamt-Stoffmenge  $n_0$ ):

$$c(z, t) = \frac{n_0}{2F\sqrt{\pi Dt}} \exp\left(-\frac{z^2}{4Dt}\right) \quad (19)$$

Wahrscheinlichkeit, ein Molekül zwischen  $z$  und  $z + dz$  vorzufinden:

$$P(z) dz = \frac{Fc(z, t)}{n_0} dz \quad (20)$$

Die mittlere *lineare* Verschiebung der Moleküle,  $\langle z \rangle$ , ist aus Symmetriegründen 0. Die mittlere *quadratische* Verschiebung beträgt (Beziehung von Einstein und Smoluchowski)

$$\langle z^2 \rangle = \int_{-\infty}^{+\infty} z^2 P(z) dz = 2Dt \quad (21)$$

Die treibende Kraft der Diffusion ist eigentlich der Gradient des chemischen Potentials, nicht der Konzentration. Für eine binäre Mischung gilt:

$$D = \frac{x_1 x_2}{N_A f} \left( \frac{\partial G_m}{\partial x_1^2} \right)_{p,T} \quad (22)$$

Die Ableitung der molaren Gibbs-Energie kehrt ihr Vorzeichen innerhalb von Entmischungsgebieten um, so daß bei einer Entmischung die Diffusion scheinbar „rückwärts“ läuft.

Im Falle idealer Mischbarkeit ergibt sich nach Einstein:

$$D = \frac{k_B T}{f} \quad (23)$$

Wenn man die diffundierenden Teilchen als kugelförmig ansieht und den Reibungsfaktor von Stokes verwendet, erhält man die Stokes-Einstein-Gleichung:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \quad (24)$$

$R$  ist hierbei der hydrodynamische Teilchenradius, der vom Stoßradius in der Gasphase erheblich abweichen kann, z.B. wegen einer fest anhaftenden Lösungsmittelhülle.

## 4 Reaktionskinetik

### 4.1 Symbole und Definitionen

$E_A$  Aktivierungsenergie

$k$  Geschwindigkeitskonstante

$t$  Zeit

$v$  Reaktionsrate, Reaktionsgeschwindigkeit

$[i]$  Konzentration (Molarität in mol/l) der Spezies  $i$

## 4.2 Wichtige Gleichungen

chemische Reaktionsgleichung (als mathematische Gleichung geschrieben):

$$\nu_1 A_1 + \nu_2 A_2 + \dots + \nu_n A_n = \sum_{i=0}^n \nu_i A_i = 0 \quad (25)$$

$\nu_i$ : stöchiometrische Koeffizienten — für Edukte negativ, für Produkte positiv

Reaktionsrate (hat für alle an der Reaktion beteiligten Spezies denselben Wert):

$$v = \frac{1}{\nu_i} \frac{d[i]}{dt} \quad (26)$$

einfaches Geschwindigkeitsgesetz:

$$v = k \prod_{\text{Edukte}} [i]^{r_i} \quad (27)$$

nur Edukte in das Produkt einbeziehen!  $r_i$ : Reaktionsordnung der Reaktion für die Spezies  $i$  (empirisch ermittelte Größen, i.a.  $r_i \neq -\nu_i$ ; es können auch nichtganzzahlige Werte vorkommen!)

Reaktionsordnung:

$$r = \sum_{\text{Edukte}} r_i \quad (28)$$

Die Reaktionsordnung darf nicht mit der Reaktionsmolekularität verwechselt werden. Letztere gibt an, wieviele Eduktmoleküle an einer Elementarreaktion beteiligt sind. Ordnung und Molekularität stimmen bei Elementarreaktionen überein, aber bei zusammengesetzten Reaktionen kann die Ordnung schon einmal merkwürdige Werte annehmen.

*Reaktion 1. Ordnung*

$A \rightarrow B$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] \quad (29)$$

Konzentrationsverläufe:

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 e^{-kt} \\ [B] &= [A]_0 (1 - e^{-kt}) \end{aligned} \quad (30)$$

Halbwertszeit (hier unabhängig von der Startkonzentration):

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k} \quad (31)$$

## Reaktion 2. Ordnung

Es wird nicht erwartet, daß Sie die Konzentrationsverläufe in dieser Sektion auswendig können. Aber Sie sollten die zugrundeliegenden Differentialgleichungen aufstellen können und den qualitativen Verlauf der Funktionen kennen.

Fall 1:  $2 A \rightarrow B$  („symmetrischer Fall“)

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A]^2 \quad (32)$$

Konzentrationsverläufe:

$$\begin{aligned} [A] &= \frac{[A]_0}{1 + kt[A]_0} \\ [B] &= \frac{1}{2}[A]_0 \frac{kt[A]_0}{1 + kt[A]_0} \end{aligned} \quad (33)$$

Halbwertszeit (abhängig von der Startkonzentration):

$$[A] = \frac{1}{2}[A]_0 \Rightarrow t_{1/2} = \frac{1}{k[A]_0} \quad (34)$$

Fall 2:  $A + B \rightarrow C$  mit  $[A]_0 \neq [B]_0$  („unsymmetrischer Fall“); für  $[A]_0 = [B]_0$  gelten die Gleichungen von Fall 1

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (35)$$

Konzentrationsverlauf:

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = kt \quad (36)$$

oder mit der „Umsatzvariablen“  $x = [A]_0 - [A] = [B]_0 - [B]$ :

$$\frac{1}{[B]_0 - [A]_0} \ln \frac{[A]_0([B]_0 - x)}{([A]_0 - x)[B]_0} = kt \quad (37)$$

$$x = \frac{[A]_0 y - [B]_0}{y - 1} \quad (38)$$

$$\text{mit } y = \frac{[B]_0}{[A]_0} \exp(kt([B]_0 - [A]_0))$$



Fall 3:  $A + B \rightarrow 2 B$  (Autokatalyse)

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A][B] \quad (39)$$

(also wie Fall 2, aber mit einer etwas anderen Definition der Umsatzvariablen, nämlich  $x = [A]_0 - [A] = [B] - [B]_0$ )

Konzentrationsverlauf:

$$\frac{1}{[B]_0 + [A]_0} \ln \frac{[A]_0[B]}{[A][B]_0} = kt \quad (40)$$

Für  $[B]_0 \ll [A]_0$  verläuft die Reaktion erst sehr langsam, setzt aber dann sehr plötzlich ein. Die Halbwertszeit liegt näherungsweise bei

$$t_{1/2} \approx \frac{1}{k[A]_0} \ln \frac{[A]_0}{[B]_0} \quad (41)$$

*Reaktion 0. Ordnung*

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k \quad (42)$$

Konzentrationsverlauf:

$$[A] = [A]_0 - kt \quad (43)$$

*umkehrbare Reaktion 1. Ordnung*

$A \rightleftharpoons B$

Geschwindigkeitsgesetz:

$$\frac{d[A]}{dt} = -k[A] + k'[B] \quad (44)$$

Konzentrationsverlauf (wenn  $[B]_0 = 0$ ):

$$\begin{aligned} [A] &= [A]_0 \frac{1}{k + k'} \left( k' + k e^{-(k+k')t} \right) \\ [B] &= [A]_0 \frac{1}{k + k'} \left( k - k e^{-(k+k')t} \right) \end{aligned} \quad (45)$$

Grenzwerte für unendlich lange Zeit:

$$\begin{aligned} [A]_{\infty} &= \lim_{t \rightarrow \infty} [A] = [A]_0 \frac{k'}{k + k'} \\ [B]_{\infty} &= \lim_{t \rightarrow \infty} [B] = [A]_0 \frac{k}{k + k'} \\ \frac{[B]_{\infty}}{[A]_{\infty}} &= \frac{k'}{k} = K \quad (\text{Gleichgewichtskonstante}) \end{aligned} \quad (46)$$

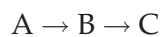
*Temperaturabhängigkeit von Geschwindigkeitskonstanten*

Gesetz von Arrhenius:

$$k = A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) \quad (47)$$

interessante Anwendung: Temperatursprungmethode zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten

*Folgereaktion*



Geschwindigkeitsgesetze:

$$\begin{aligned} \frac{d[A]}{dt} &= -k_1[A] \\ \frac{d[B]}{dt} &= +k_1[A] - k_2[B] \\ \frac{d[C]}{dt} &= +k_2[B] \end{aligned} \quad (48)$$

quasistationärer Ansatz:

$$\frac{d[B]}{dt} = +k_1[A] - k_2[B] = 0 \quad (49)$$

erlaubt, wenn B nur in geringen Mengen auftritt (instabiles/reaktives Zwischenprodukt); der Ansatz erlaubt es, die Konzentrationen solcher Zwischenprodukte durch die der anderen Spezies auszudrücken und damit die Gleichungen massiv zu vereinfachen:

$$\begin{aligned} [B] &= \frac{k_1}{k_2}[A] \\ \frac{d[C]}{dt} &= +k_1[A] \quad (\text{einfaches Zeitgesetz 1. Ordnung}) \end{aligned} \quad (50)$$

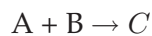
wichtige Anwendungsfälle: Michaelis–Menten-Mechanismus für enzymkatalysierte Reaktionen, Lindemann–Hinshelwood-Mechanismus für den (scheinbar) unimolekularen Zerfall, Radikal-Kettenreaktionen, Polymerisationsreaktionen

## Photochemie

primäre Quantenausbeute  $\phi$ : Zahl der Eduktmoleküle, die nach der Absorption eines Photons die betrachtete Reaktion starten / Zahl der absorbierten Photonen (Normalerweise initiiert 1 Photon 1 photochemischen Primärprozess.)

Gesamt-Quantenausbeute  $\Phi$ : Zahl der umgesetzten Moleküle (oder Produktmoleküle) / Zahl der absorbierten Photonen

*Reaktionsgeschwindigkeit nach der kinetischen Gastheorie*



$$\frac{d[A]}{dt} = \sigma \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} N_A \exp\left(-\frac{E_A}{RT}\right) [A][B] \quad (51)$$

mit  $\sigma = \frac{1}{2}(\sigma_A + \sigma_B)$   $\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_A} + \frac{1}{m_B}$

Der Faktor vor der Exponentialfunktion entspricht ungefähr dem Frequenzfaktor im Arrhenius-Gesetz, ist aber meistens zu groß (muß um einen „sterischen Faktor“ korrigiert werden).

*Diffusionskontrollierte Reaktionen*

$$\frac{d[A]}{dt} = 4\pi DR^* N_A [A][B] \quad (52)$$

$R^*$ : „Fangradius“ der Reaktion,  $D \approx D_A + D_B$ : effektive Diffusionskonstante

### 4.3 Hinweise

Sie sollten in der Lage sein, für beliebige Systeme chemischer Reaktionen die Geschwindigkeitsgesetze aufzustellen und daraus mit Hilfe des quasistationären Ansatzes Aussagen über effektive Reaktionsordnungen abzuleiten.

Einige Gleichungen der Chemischen Thermodynamik werden auch hier benötigt (Definitionen der Reaktions-Enthalpie, der Reaktions-Gibbs-Energie und der Gleichgewichtskonstanten sowie die Temperaturabhängigkeiten dieser Größen).

## 5 Elektrochemie — elektrochemisches Gleichgewicht

### 5.1 Symbole und Definitionen

$E$  elektromotorische Kraft (EMK): elektrische Spannung im Gleichgewicht, stromlos gemessen, unter Ausschluß von Diffusionspotentialen

$F$  Faraday-Konstante,  $F = N_A e = 96485,3 \text{ C/mol}$

$G$  Gibbs-Energie

$H$  Enthalpie

$I$	Ionenstärke
$S$	Entropie
$e$	elektrische Elementarladung, $1,6022 \cdot 10^{-19}$ C
$m_i$	Molalität der Spezies $i$ (mol/kg Lösungsmittel)
$z$	Zahl der bei einer Reaktion übertragenen Elektronen
$z_i$	Ladungszahl der Ionensorte $i$
$\epsilon$	Dielektrizitätskonstante, $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$
$\rho$	Dichte der Lösung [mol/l]
	bei elektrochemischen Zellen: Phasengrenze
	bei elektrochemischen Zellen: Salzbrücke
:	bei elektrochemischen Zellen: Membran, Fritte

*Subskripte und Superskripte:*

ox	oxydierte Spezies in einer Halbreaktion
red	reduzierte Spezies in einer Halbreaktion
$\ominus$	Standardzustand
+	Kation
-	Anion
aq	in wässriger Lösung

*Begriffe:*

Anode	Pol, an dem die Oxydation stattfindet
Kathode	Pol, an dem die Reduktion stattfindet

## 5.2 Wichtige Gleichungen

Festlegung des Nullpunkts der thermodynamischen Funktionen von Ionen in wässriger Lösung:

$$\begin{aligned}
 \Delta_f H^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) &= 0 && \text{für alle Temperaturen} \\
 \Delta_f G^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) &= 0 && \text{für alle Temperaturen} \\
 S^\ominus(\text{H}^+, \text{aq}) &= 0 && \text{für alle Temperaturen}
 \end{aligned}
 \tag{53}$$

Beziehung zwischen der Gibbs-Energie einer elektrochemischen Reaktion und der EMK

$$\Delta_r G = -zFE \quad \text{sowie} \quad \Delta_r G^\ominus = -zFE^\ominus
 \tag{54}$$

EMK einer elektrochemischen Zelle (Nernstsche Gleichung):

$$E = \Delta E^\ominus - \frac{RT}{zF} \ln K \quad (55)$$

( $\Delta E^\ominus$ : Differenz der Standardpotentiale der Halbreaktionen;  $K$ : Gleichgewichtskonstante der Zellenreaktion)

EMK einer Halbzelle (Halbreaktion immer als Reduktion schreiben):

$$E = E^\ominus + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} \quad (56)$$

Aktivität, Molalität und Aktivitätskoeffizient:

$$a_i = \frac{m_i}{m^\ominus} \gamma_i \quad \text{mit} \quad m^\ominus = 1 \text{ mol/kg} \quad (57)$$

Achtung: Die Aktivität von Phasen, die keine Mischungsentropie haben (z.B. reine, feste Metalle) ist immer 1. Die Gleichung ist die Definition für Elektrochemie; sie unterscheidet sich etwas von der üblichen thermodynamischen Definition  $a_i = x_i \gamma_i$ .)

mittlerer Aktivitätskoeffizient der Verbindung  $M_p X_q$ :

$$\gamma_\pm = \sqrt[p+q]{\gamma_+^p \gamma_-^q} \quad (58)$$

Ionenstärke (Summation über alle Ionenspezies in Lösung):

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2\rho} \sum c_i z_i^2 \quad (59)$$

Aktivitätskoeffizienten verdünnter Elektrolytlösungen nach Debye und Hückel (Das brauchen Sie nicht auswendig zu lernen ...)

$$\ln \gamma_\pm = -|z_+ z_-| \frac{F^3}{4\pi N_A} \sqrt{\frac{\rho m^\ominus}{2\epsilon^3 R^3 T^3}} \cdot \sqrt{\frac{I}{m^\ominus}} \quad (60)$$

(... aber das hier sollten Sie kennen!):

$$\lg \gamma_\pm = -0,509 |z_+ z_-| \sqrt{\frac{I}{m^\ominus}} \quad (61)$$

- Elektroden 1. Art: Gleichgewicht zwischen Elektrodenmaterial und davon abgeleiteter Ionenspezies in Lösung (z.B.  $\text{Cu(s)} | \text{Cu}^{2+}(\text{aq})$ )
- Elektroden 2. Art: Wie 1, aber in Gegenwart eines Bodenkörpers eines schwerlöslichen Salzes des Ions (z.B.  $\text{Ag(s)} | \text{AgCl(s)} | \text{Ag}^+(\text{aq}), \text{Cl}^-(\text{aq})$ )

- Elektroden 3. Art: Elektrodenmaterial nicht an der Reaktion beteiligt (z.B. Pt(s) | Fe<sup>2+</sup>(aq), Fe<sup>3+</sup>(aq))

Temperaturabhängigkeit der EMK:

$$\Delta_r H^\ominus = -zF \left( E^\ominus - T \frac{\partial E^\ominus}{\partial T} \right) \quad (62)$$

## 6 Elektrochemie — Leitfähigkeit von Elektrolyten

### 6.1 Symbole und Definitionen

- $E$  elektrische Feldstärke  
 $F$  Faraday-Konstante,  $F = N_A e = 96485,3 \text{ C/mol}$   
 $I$  elektrischer Strom  
 $U$  elektrische Spannung  
 $e$  elektrische Elementarladung,  $1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ C}$   
 $m_i$  Molalität der Spezies  $i$  (mol/kg Lösungsmittel)  
 $t$  Überföhrungszahl,  $t_+ = \frac{I_+}{I}$ ,  $t_- = \frac{I_-}{I}$   
 $u$  Beweglichkeit  
 $\bar{v}$  Driftgeschwindigkeit  
 $z$  Ladungszahl eines Ions  
 $\alpha$  Dissoziationsgrad  
 $\kappa$  spezifische elektrische Leitfähigkeit  
 $\Lambda$  molare Leitfähigkeit  
| bei elektrochemischen Zellen: Phasengrenze  
|| bei elektrochemischen Zellen: Salzbrücke  
⋮ bei elektrochemischen Zellen: Membran, Fritte

*Subskripte und Superskripte:*

- + Kation  
– Anion  
 $\ominus$  Standardzustand  
 $\infty$  unendliche Verdünnung

## 6.2 Wichtige Gleichungen

Ohmsches Gesetz ( $R$ : Widerstand)

$$U = RI \quad (63)$$

spezifische Leitfähigkeit (unabhängig von der Geometrie der Meßzelle, Elektrodenfläche  $A$ , Elektrodenabstand  $l$ ):

$$\kappa = \frac{l}{RA} \quad (64)$$

molare Leitfähigkeit (kann für Verbindungen und auch für einzelne Ionensorten definiert werden):

$$\Lambda = \frac{\kappa}{c} \quad (65)$$

Äquivalentleitfähigkeit einer Ionensorte:

$$\Lambda_{\text{ä},i} = \frac{\Lambda_i}{c_i} \quad (66)$$

Grenzleitfähigkeit, Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung:

$$\Lambda_i^\infty = \lim_{c_i \rightarrow 0} \Lambda_i \quad \text{oder} \quad \Lambda_{\text{ä},i}^\infty = \lim_{c_i \rightarrow 0} \Lambda_{\text{ä},i} \quad (67)$$

Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung für einen reinen Elektrolyten mit der Formel  $M_p X_q$ :

$$\Lambda^\infty = p\Lambda_+^\infty + q\Lambda_-^\infty \quad (68)$$

Gesetz von Kohlrausch für starke Elektrolyte:

$$\Lambda = \Lambda^\infty - \alpha\sqrt{c} \quad (69)$$

Ostwaldsches Verdünnungsgesetz für schwache Elektrolyte ( $K_a$ : Dissoziationskonstante)

$$\frac{1}{\Lambda_{\text{eff}}} = \frac{1}{\Lambda^\infty} + \frac{\Lambda_{\text{eff}}}{\Lambda^\infty{}^2 K_a} c \quad (70)$$

Elektrische Feldstärke bei Elektrodenabstand  $l$

$$E = \frac{U}{l} \quad (71)$$

Kraft auf ein Ion mit der Ladungszahl  $z$ :

$$F = zeE \quad (72)$$

Driftgeschwindigkeit und Beweglichkeit:

$$\begin{aligned} \bar{v} &= uE \\ u &= \frac{ze}{6\pi\eta R} \end{aligned} \quad (73)$$

(... für sphärische Ionen, wenn man dem Stokesschen Gesetz glauben will;  $R$ : hydrodynamischer Ionenradius)

Zusammenhang von molarer Leitfähigkeit und Beweglichkeit (für eine Ionensorte):

$$\Lambda_i^\infty = z_i F u_i \quad (74)$$

Überführungszahlen für einen Elektrolyten mit der Formel  $M_{\nu_+} X_{\nu_-}$ :

$$t_+^\infty = \frac{I_+}{I} = \frac{z_+ u_+ \nu_+}{z_+ u_+ \nu_+ + z_- u_- \nu_-} = \frac{\nu_+ \Lambda_+^\infty}{\Lambda^\infty} \quad (75)$$