

wobei in (4)  $V$  das partielle Molvolumen bei der Konzentration  $m$  und  $V^{\circ}$  das partielle Molvolumen im Standardzustand ist. Die Differentiation von (2) nach dem Druck bei konstanter Temperatur ergibt das Reaktionsvolumen einer elektroneutralen Zellreaktion  $\Delta V$  als Differenz der partiellen Molvolumina der Produkte  $S_j$  und der Ausgangsstoffe  $S_i$  mit den stöchiometrischen Zahlen  $\nu_i, \nu_j$  dieser Stoffe:

$$nF \left( \frac{\partial E}{\partial P} \right)_{T,m} = \Delta V = \sum \nu_j V_j - \sum \nu_i V_i \quad (5)$$

Die partiellen Molvolumina in (5) sind vom Druck abhängig. Aus (6)

$$\left( \frac{\partial \Delta V}{\partial P} \right)_{T,m} = -\Delta K = - \left( \sum \nu_j K_j - \sum \nu_i K_i \right) \quad (6)$$

erhält man die Reaktionskompressibilität  $\Delta K$  als Differenz der Kompressibilitäten von Produkten und Reaktanden. Unter Umständen muß auch die Druckabhängigkeit der Kompressibilitäten berücksichtigt werden. Diese Abhängigkeit kann man mit der empirischen Tait-Gibson<sup>24)</sup>-Beziehung beschreiben. Danach gilt für die Kompressibilität eines Stoffes beim Druck  $P$ <sup>25)</sup>:

$$K_p^{\circ} = K_1^{\circ} \left( \frac{B+1}{B+P} \right)^2 \quad (7)$$

Für elektrochemische Gleichgewichte erhält man aus (5), (6), (7) nach Integration über  $P$  von  $P = 1$  bar aus die Beziehung

$$nF (E_p - E_1)_{T,m} = \Delta V_1^{\circ} (P-1) - \Delta K_1^{\circ} \left[ (B+1)(P-1) - (B+1)^2 \ln \left( \frac{B+P}{B+1} \right) \right] \quad (8)$$

$\Delta V_1^{\circ}$  ist das Reaktionsvolumen und  $\Delta K_1^{\circ}$  die Reaktionskompressibilität im Standardzustand bei Atmosphärendruck. In (8) ist  $B$

eine für das reine Lösungsmittel charakteristische druckunabhängige Konstante. Für Wasser wurde bei 25°C  $B = 2996$  bar gefunden<sup>25)</sup>.

Die Indizes T und m in den Gleichungen (3) bis (8), die die konstantgehaltenen Parameter Temperatur und Konzentration bezeichnen, sollen im folgenden der Übersichtlichkeit halber weggelassen werden.

Die Konzentrationen m werden in dieser Arbeit in der druck- und temperaturunabhängigen Einheit  $\text{Mol} \cdot \text{kg}^{-1}$  angegeben. Nur dann sind (5), (6) und (8) und die später zu besprechenden Gleichungen für die Druckabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten in der angegebenen Form gültig. Wenn man durch Litermolaritäten definierte Gleichgewichtskonstanten verwendet, muß die Kompressibilität der gesamten Lösung berücksichtigt werden. Dieser Effekt beträgt allerdings selbst bei Drucken von einigen kbar nur wenige Prozent, da die Kompressibilitäten von wässrigen Elektrolytlösungen bei Normaldruck in der Größenordnung  $\chi = -0.05 \text{ kbar}^{-1}$  liegen und mit steigendem Druck stark abnehmen.

Gl. (5) kann zur Bestimmung des partiellen Molvolumens und (6) zur Bestimmung der partiellen molalen Kompressibilität eines Reaktionspartners verwendet werden, wenn die entsprechenden Größen der anderen Reaktionspartner und  $\Delta V$  bzw.  $\Delta K$  bekannt sind. Weiterhin kann man die Konzentrationsabhängigkeit des partiellen Molvolumens und damit auch die durch (4) gegebene Druckabhängigkeit des Aktivitätskoeffizienten eines Reaktionspartners ermitteln, wenn die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen Molvolumina von allen anderen Reaktionsteilnehmern und die Konzentrationsabhängigkeit von  $\Delta V$  bekannt sind. Dasselbe gilt für