

beiten von Lord Wynne-Jones et al.^{51,52}), die sich mit der Druckabhängigkeit von Dissoziationsgleichgewichten schwacher Säuren und Basen beschäftigt. Wenn man die aus Gl. (5) und (6) folgende Beziehung

$$n \cdot F \left(\frac{\partial E}{\partial P} \right) = \Delta V = \Delta V_1 - \overline{\Delta K} (P - 1) \quad (46)$$

von 1 bis P bar integriert, so folgt

$$n \cdot F (E_P - E_1) = \Delta V_1 (P-1) - \frac{1}{2} \overline{\Delta K} (P-1)^2 \quad (47)$$

Dividiert man (47) durch (P-1), so ergibt sich

$$n \cdot F \frac{(E_P - E_1)}{(P-1)} = \Delta V_1 - \frac{1}{2} \overline{\Delta K} (P-1) \quad (48)$$

Wenn man gemäß (48) $n \cdot F \frac{(E_P - E_1)}{(P-1)}$ gegen (P-1) aufträgt, so müßte sich bei druckunabhängigen Kompressibilitäten eine Gerade der Steigung $-\frac{\overline{\Delta K}}{2}$ ergeben. Der Schnittpunkt dieser Geraden mit der Ordinate bei P = 1 bar entspricht nach (48) dem Reaktionsvolumen ΔV_1 .

Ein Beispiel für die Bestimmung von $\overline{\Delta K}$ und ΔV_1 nach diesem Verfahren zeigt Abb. 12. Die Meßpunkte in Abb. 12 entsprechen den Meßpunkten der mittleren Kurve in Abb. 10. Die eingezeichnete Gerade durch die achtzehn Meßpunkte wurde mit der Methode der kleinsten Summe der Fehlerquadrate mit Hilfe einer elektronischen Rechenmaschine ermittelt.

Die größere Streuung der Meßpunkte bei Drucken $P \lesssim 0.5$ kbar ist durch die an sich relativ kleine Meßunsicherheit in der Potentialmessung von etwa ± 0.1 mV bedingt, die sich jedoch bei kleinen Drucken und kleinen Differenzen $(E_P - E_1)$ naturgemäß wesentlich stärker bemerkbar macht.

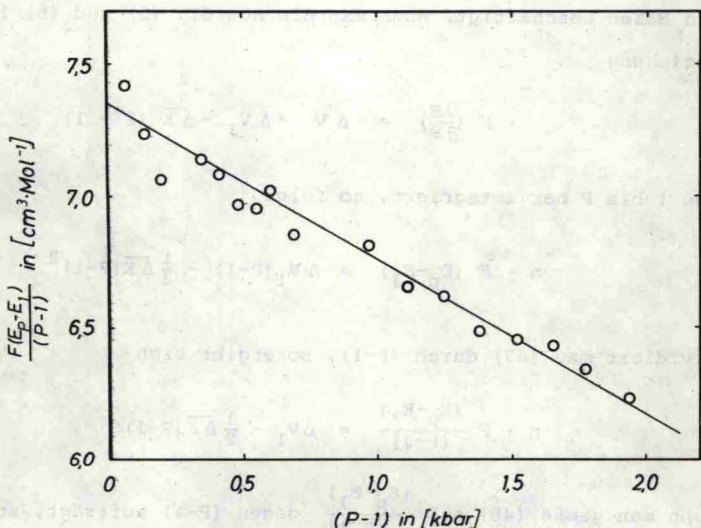


Abb. 12. Ermittlung des Reaktionsvolumens ΔV_1 und der Reaktionskompressibilität $\overline{\Delta K}$ aus der Druckabhängigkeit der Zellspannung der Zelle (39) nach (48) für 0.405 m Salzsäure.

Die durch Ausgleichsrechnung ermittelte Gerade schneidet bei $P = 1$ bar die Ordinate bei $\Delta V_1 = 7.35 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1}$. Die doppelte Steigung der Geraden ergibt $\overline{\Delta K} = 1.18 \text{ cm}^3 \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{kbar}^{-1}$.

Mit den aus Abb. 12 erhaltenen Werten für ΔV_1 und $\overline{\Delta K}$ ist die mittlere ausgezogene Kurve in Abb. 10 berechnet worden. Die eingezeichnete Grenzneigung bei $P = 1$ bar entspricht dem aus Abb. 12 entnommenen Wert für ΔV_1 . Die berechnete Kurve und die Grenzneigung stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit gut mit den experimentellen Werten überein. Dasselbe gilt für die untere