

<b>Modulnummer</b>	<b>Modulname</b>	<b>Verantwortliche Dozentin bzw. Verantwortlicher Dozent</b>
<b>Chem-Ba-PC2</b>	Grundlagen der Physikalischen Chemie: Elektrochemie und Kinetik	Prof. Alexander Eychmüller (alexander.eychmueller@tu-dresden.de)
<b>Qualifikationsziele</b>	Die Studierenden können grundlegende Prinzipien der Elektrochemie und Kinetik verstehen und skizzieren. Sie sind in der Lage, physikalisch-chemische Phänomene aus diesen Teilgebieten sowohl zu beschreiben als auch wichtige Kenngrößen wie beispielsweise Standardpotentiale oder Aktivierungsenergien zu berechnen. Die Studierenden kennen den Aufbau und die Funktionsweise elektrochemischer Zellen und sind in der Lage, Umwandlungsenergien in elektrochemischen Prozessen quantitativ zu bestimmen. Die Studierenden können weiterhin relevante Elementarreaktionen der Kinetik aufstellen und lösen. Die Studierenden kennen ausgewählte Anwendungen aus der Elektrochemie (Batterien, Brennstoffzellen, Korrosionsschutz) und Kinetik (Katalyse) und deren Bedeutung für die Chemie.	
<b>Inhalte</b>	Das Modul umfasst vertiefte mathematische Grundlagen der Physikalischen Chemie, Elektrochemische und Galvanische Zellen, Elektrochemische Spannungsreihe, Nernst Gleichung, Eigenschaften von Elektrolytlösungen (Ionenbeweglichkeiten, Überführungszahlen), Prinzipien von Batterien und Brennstoffzellen, Kinetische Gleichungen, Elementarreaktionen, Katalyse, Stofftransport, Kinetische Gastheorie, Stoßtheorie. Praktische Versuche zu den genannten Themen sind ebenfalls Bestandteil.	
<b>Lehr- und Lernformen</b>	Das Modul umfasst Vorlesung (4 SWS), Seminar (2 SWS), Praktikum (4 SWS) und Selbststudium.	
<b>Voraussetzungen für die Teilnahme</b>	Es werden die in den Modulen Grundlagen der Mathematik für Chemie und Lebensmittelchemie, Physik für Chemiker und Lebensmittelchemiker – Mechanik und Thermodynamik sowie Grundlagen der Physikalischen Chemie: Thermodynamik zu erwerbenden Kenntnisse vorausgesetzt. Vor Beginn der Praktika muss jeweils gemäß § 6 Absatz 8 Studienordnung aus sicherheitsrelevanten Aspekten ein Eingangstest absolviert und bestanden werden. Die Form der Eingangstests wird zu Semesterbeginn von der Dozentin bzw. dem Dozenten konkret festgelegt und fakultätsüblich bekannt gegeben.	
<b>Verwendbarkeit</b>	Das Modul ist ein Pflichtmodul im Bachelorstudiengang Chemie. Es schafft die Voraussetzungen für die Module Praktische Grundlagen der Physikalischen und Theoretischen Chemie, Spezielle Physikalische Chemie, Konzepte der Anorganischen Chemie sowie Grundlagen der Organischen Chemie.	
<b>Voraussetzungen für die Vergabe von Leistungspunkten</b>	Die Leistungspunkte werden erworben, wenn die Modulprüfung bestanden ist. Die Modulprüfung besteht aus einer komplexen Leistung im Umfang von 20 Stunden. Bonusleistung ist eine modulbegleitende Leistungsstandkontrolle im Umfang von zehn Stunden.	

# 8. Gleichgewichtselektrochemie

Elektrochemie

- chemie

-----

Elektro → Elektronen, Ionen

Man kann also auch sagen: Elektrochemie ist Thermodynamik (und Kinetik) in elektrolytischer Lösung

## 8.1. Definitionen und Transport (Leitfähigkeiten)

Def.: Der mittlere Aktivitätskoeffizient

$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2}$  beschreibt die Abweichung eines (1,1)-Elektrolyten vom idealen Verhalten.

Damit wird die gesamte molare Freie Enthalpie und das chemische Potential einer elektrisch neutralen Lösung mit den Kationen  $M^+$  (mit  $\mu_+$ ) und den Anionen  $A^-$  (mit  $\mu_-$ ) zu

$$G_m = \mu_+ + \mu_- = \mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+ + RT \ln \gamma_- = \mu_+^{\text{id}} + \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_+ \gamma_-$$

und  $\mu_+ = \mu_+^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$

$$\mu_- = \mu_-^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

Mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten

$\gamma_{\pm} = (\gamma_+^p \gamma_-^q)^{1/s}$  mit  $s = p + q$  hat dann jedes Ion ein chemisches Potential von

$$\mu_i = \mu_i^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$$

## 8.1.1.. Elektrolyte

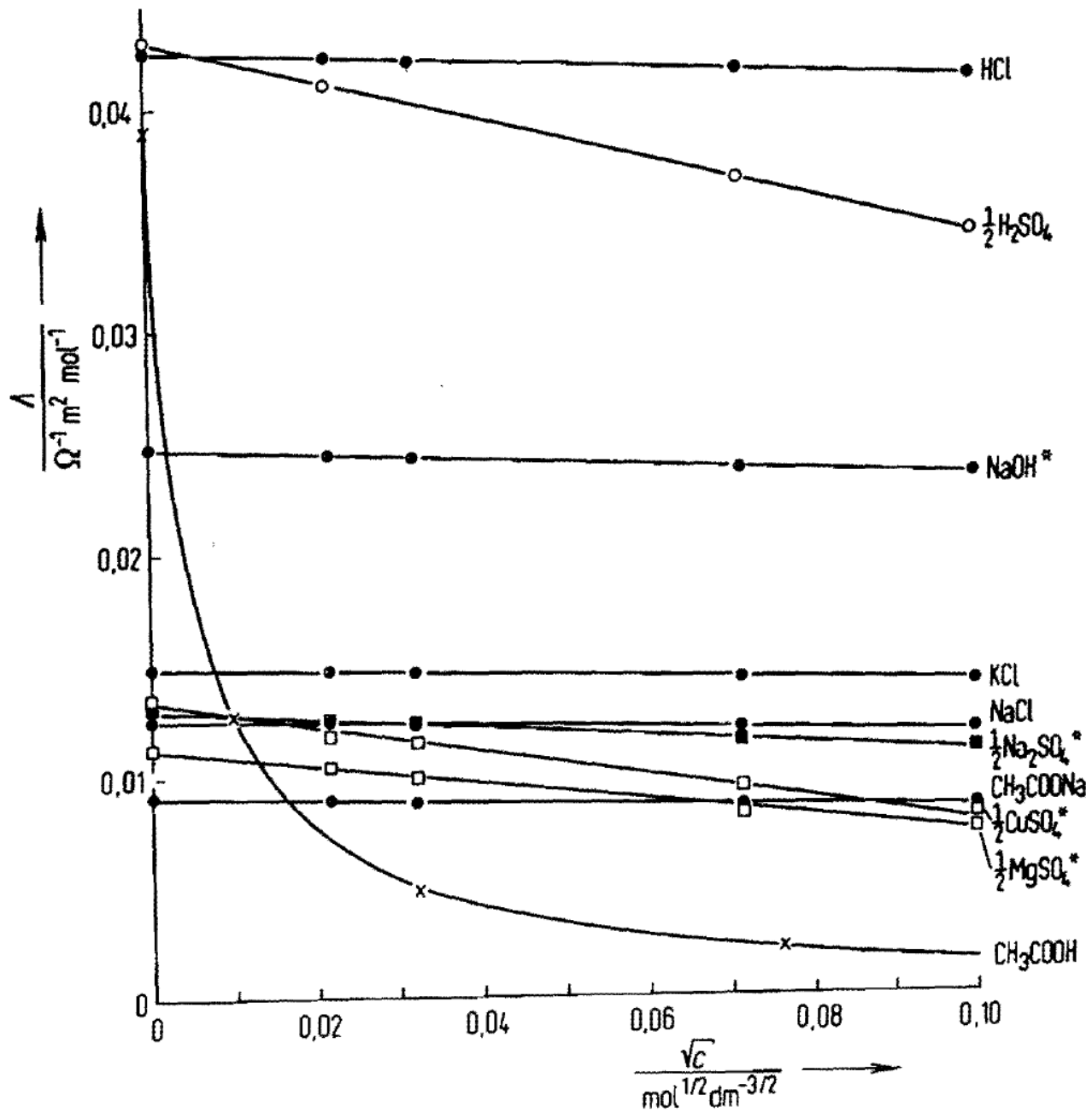
Def.: Unter starken Elektrolyten versteht man Substanzen, die in Lösung vollständig dissoziiert sind. Bei ihnen ist die Zahl der Ionen in Lösung proportional zur Konzentration des zugesetzten Elektrolyten.

Satz: Die molaren Leitfähigkeiten von starken Elektrolyten (bei kleinen Konzentrationen) hängen von der Wurzel der Konzentration des Elektrolyten ab:

$$\Lambda_m = \lambda_m^0 - K c^{1/2} \quad (\equiv \underline{\text{Kohlrauschs Quadratwurzelgesetz}})$$

mit  $\lambda_m^0$  = molare Grenzleitfähigkeit (molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung)

$K$  = Konstante (hauptsächlich abhängig von der Zusammensetzung (1,1) oder (1,2) etc.)



Satz: Das Gesetz der unabhängigen Ionenwanderung besagt, dass  $\lambda_m^0$  als Summe von Beiträgen der einzelnen Ionensorten geschrieben werden kann:

$$\lambda_m^0 = \nu_+ \lambda_+ + \nu_- \lambda_- = \nu_+ \lambda_{m,+}^0 + \nu_- \lambda_{m,-}^0$$

Also: bei unendlicher Verdünnung bewegen sich die Ionen unabhängig voneinander!

Def.: Unter schwachen Elektrolyten versteht man Substanzen, die in Lösung nicht vollständig dissoziiert sind.

(Dissoziationsgrad zu berücksichtigen → Ostwaldsches Verdünnungsgesetz)

## 8.1.2. Ionenbeweglichkeit

Warum besitzen unterschiedliche Ionen unterschiedliche molare Leitfähigkeiten?

Satz: Der Reibungskoeffizient  $f$  für ein sphärisches Molekül mit dem Radius  $a$  in einem Lösungsmittel der Viskosität  $\eta$  errechnet sich nach der Stokesschen Beziehung:

$$f = 6\pi\eta a$$

Satz: Der Molekülradius  $a$  in der Stokesschen Beziehung muss im Fall von Ionen durch den hydrodynamischen Radius („Stokes Radius“) des Ions ersetzt werden. Das ist sein effektiver Radius in Lösung, der die Solvathülle des Ions berücksichtigt.

Def.: Driftgeschwindigkeit eines Ions:

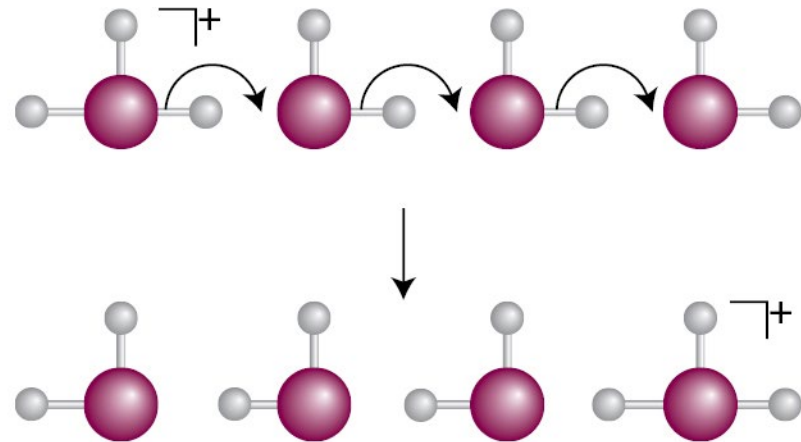
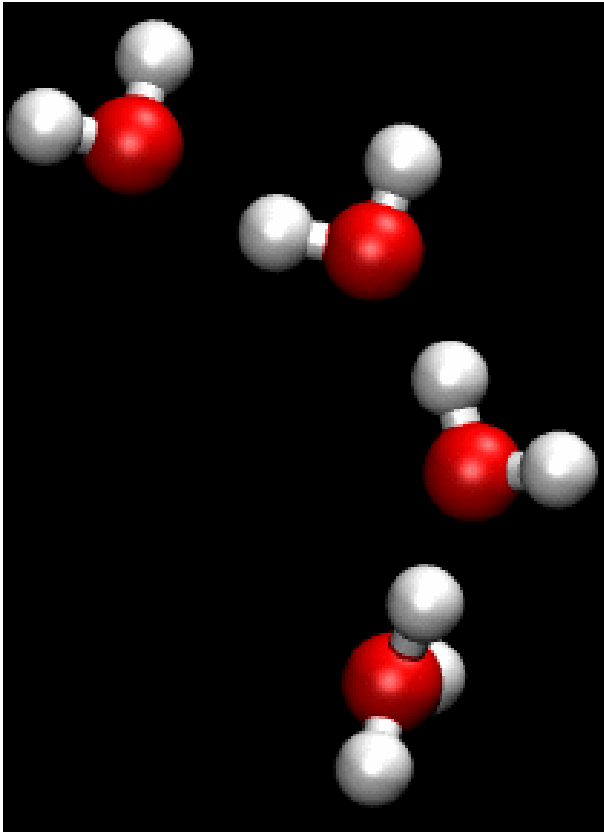
$$s = ze\mathcal{E}/6\pi\eta a$$

Def.: Die Beweglichkeit eines Ions:

$$u = ze/6\pi\eta a$$

Satz: Der Molekularradius  $a$  in der muss im Fall von Ionen durch den hydrodynamischen Radius („Stokes Radius“) des Ions ersetzt werden. Das ist sein effektiver Radius in Lösung, der die Solvathülle des Ions berücksichtigt.

Satz: Die große molare Leitfähigkeit des Protons wird mit dem Grotthuß-Mechanismus erklärt: demnach findet keine reale Bewegung von Protonen durch die Lösung statt, sondern eine Umlagerung in einer Kette von Wassermolekülen, die den Transport der Ladung bewirkt.

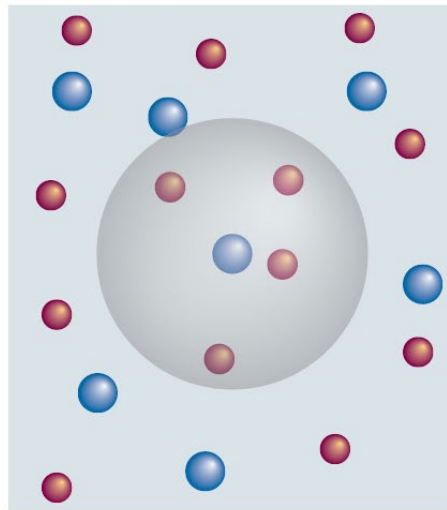


Also: Die Größe der Teilchen sowie ihre Ladung gehen in die Beweglichkeit ein. „Größe“ muss mit Solvathülle betrachtet werden (vgl.  $u_+$  von  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ).

Wieder anders ist die hohe Beweglichkeit des  $\text{H}^+$  zu diskutieren, weil das Proton nicht individuell durch das Wasser wandert, sondern von Molekül zu Molekül „weitergereicht“ wird.

### 8.1.3. Debye-Hückel-Theorie (1923)

In Elektrolytlösungen sind hauptsächlich die Coulombwechselwirkungen zwischen den Ionen für die Abweichung vom idealen Verhalten verantwortlich (entgegengesetzt geladene Ionen ziehen sich an...!).



Die Lösung ist insgesamt elektrisch neutral, es befindet sich lediglich im zeitlichen Mittel in der lokalen Umgebung eines bestimmten Ions ein Überschuß entgegengesetzt geladener Gegenionen. Diese geometrische Ordnung nennt man Ionenwolke.

Das chemische Potential eines gegebenen Ions wird durch die elektrostatische Wechselwirkung mit der Ionenwolke herabgesetzt (energieärmer,  $G = G^{\text{id}} + RT \ln \gamma_{\pm}$ )

Satz: Debye-Hückelsches Grenzgesetz:

Für sehr kleine Konzentrationen beträgt der Logarithmus des mittleren Aktivitätskoeffizienten

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$$

mit  $A = f(\epsilon, T)$  allgemein,  $A = 0.509$  für Wasser bei 298 K,  $I =$  Ionenstärke

„Übersetzung“:

Kohlrausch:  $\Lambda_m = \lambda_m^0 - K c^{1/2}$

Debye-Hückel:  $\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A I^{1/2}$

$\log \gamma_{\pm} = \text{Abweichung vom Idealen Verhalten} = \lambda_m^0 - \Lambda_m$   
 $I^{1/2} \approx c^{1/2}$

$-|z_+ z_-| A \approx K$

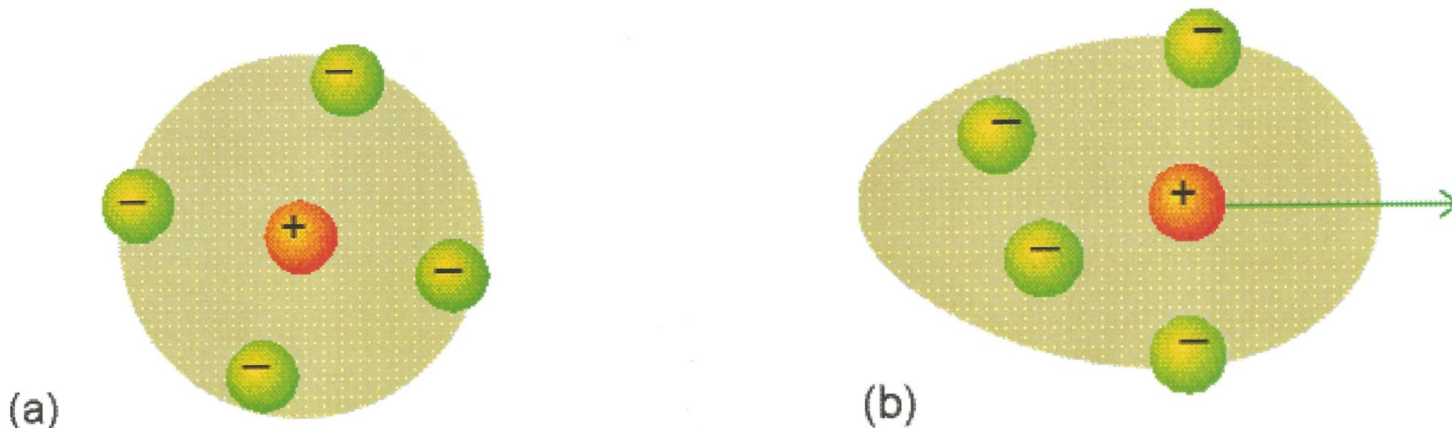
(„Grenzgesetz“: nur gut bei geringen Konzentrationen)

(was ist „gering“?)

Weiterführende Stichworte: Erweiterte Debye-Hückel-Theorie,  
Davies Erweiterung und Debye-Hückel-Onsager-Theorie

Relaxationseffekt: die Ionenwolke ist nicht mehr sphärisch, sondern verzerrt im elektrischen Feld → Hülle wird „hinterhergezogen“ → Ladungszentrum der Hülle hinter dem Ion → wegen entgegengesetzter Ladung kommt es zu einer Verzögerung der Bewegung in Richtung der Elektrode

Elektrophoretischer Effekt: Verstärkung dieses Reibungseffektes dadurch, dass die Ionen der Ionenwolke mit ihren Hydrathüllen in entgegengesetzter Richtung wie das Zentralion mit seiner Hydrathülle wandern



## 8.2. Elektrochemische Zellen

i.W. bei Frau Weidinger nachzulesen

## 8.2.1 Die Zellreaktion

Def.: Der in einer galvanischen Zelle erzeugte Strom stammt aus einer freiwillig ablaufenden Zellreaktion. Diese chemische Reaktion wird formuliert unter der Annahme, dass die rechte Elektrode als Kathode geschaltet ist.

Formalismus:

- 1) Halbreaktion auf der rechten Seite als Reduktion schreiben
- 2) Halbreaktion auf der linken Seite als Reduktion schreiben
- 3) 1) – 2), also Rechts – Links → Zellreaktion

Def.: Die Zellsymbole werden entsprechend diesem Aufbau notiert:



## 8.2.2. Die Zellspannung, Nernstsche Gleichung

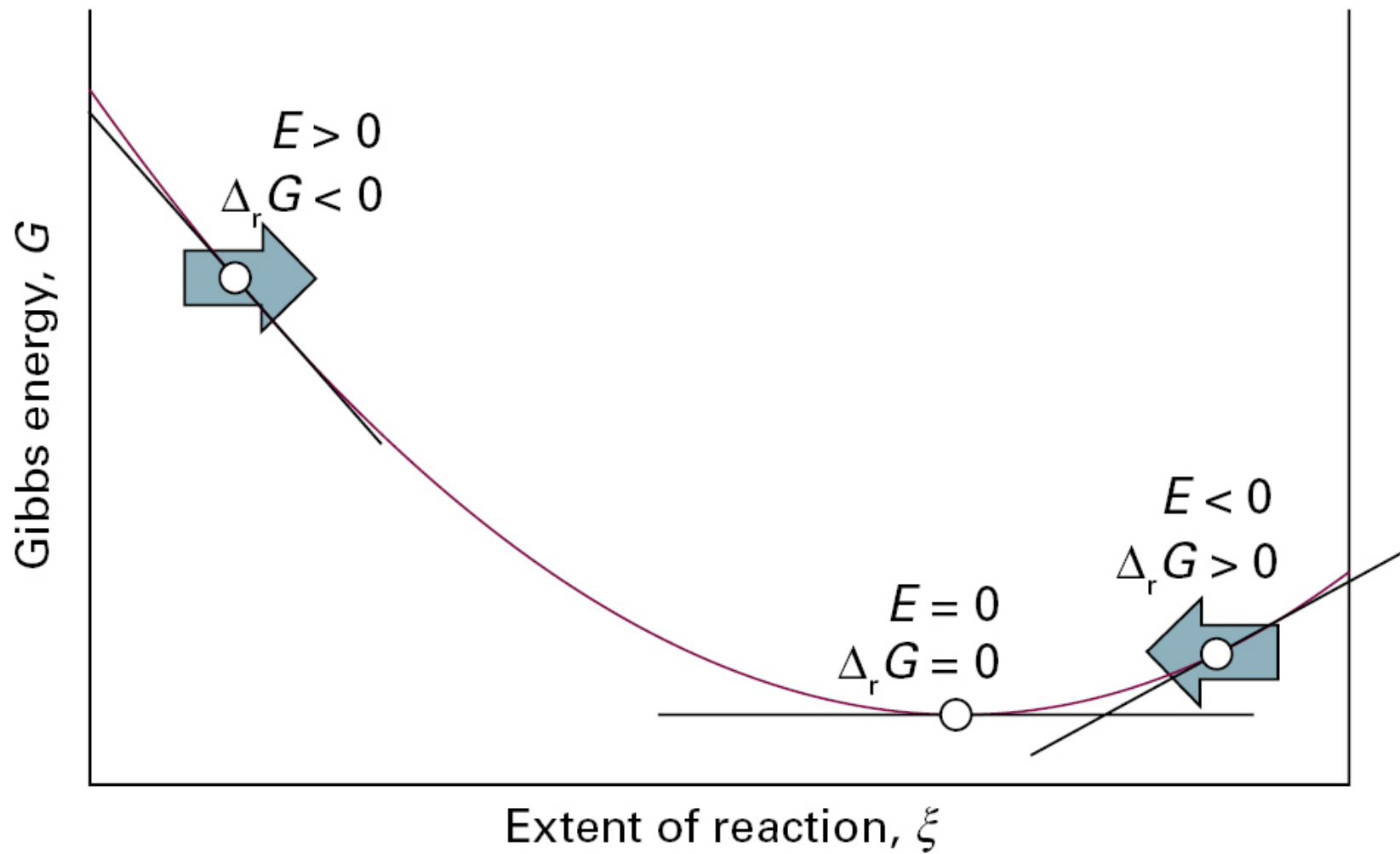
$$\Delta_{\text{R}}G = - \nu FE$$

mit  $E =$  Gleichgewichtszellspannung (früher elektromotorische Kraft EMK)

$\Delta_{\text{R}}G =$  Freie Enthalpie der Zellreaktion

Man misst  $E$  unter stromlosen Bedingungen, indem man durch eine externe Spannungsquelle die Zellspannung nach Einstellung aller Gleichgewichte kompensiert.

→ Verbindung zwischen elektrochemischen Messungen und thermodynamischen Eigenschaften!



E hängt natürlich von den Aktivitäten ab!

Def.: Das Standardzellpotential  $E^\ominus$  ist definiert als die Freie Standardreaktionsenthalpie der Zellreaktion ausgedrückt in Form eines Potentials (also in V):

$$E^\ominus = -\Delta_R G^\ominus / \nu F$$

Satz: Die Abhängigkeit des Zellpotentials von der Zusammensetzung ist gegeben durch die Nernstsche Gleichung:

$$E = E^\ominus - (RT/\nu F) \ln Q$$

Besonders wichtig:

Hat sich für die Zellreaktion das Gleichgewicht eingestellt ( $Q = K$ ,  
 $E = 0$ )

$$\rightarrow vFE^{\ominus}/RT = \ln K$$

Also: aus Standardzellpotentialen (messbar)  
Gleichgewichtskonstanten ausrechnen!

## 8.2.3. Standard-Elektrodenpotentiale

Def.: Die Standard-Wasserstoffelektrode (SHE = standard hydrogen electrode)

$\text{Pt}|\text{H}_2(\text{g})|\text{H}^+(\text{aq})$  erhält definitionsgemäß das Standardelektrodenpotential  $E^\ominus = 0 \text{ V}$

Def.: Das Standard-Elektrodenpotential eines beliebigen Redox-Paares erhält man durch den Aufbau einer Zelle, deren rechte Seite die Elektrode mit unbekanntem Potential und deren linke Seite die Standard-Wasserstoffelektrode ist.

→ Elektrochemische Spannungsreihe

# 9. Die kinetische Gastheorie

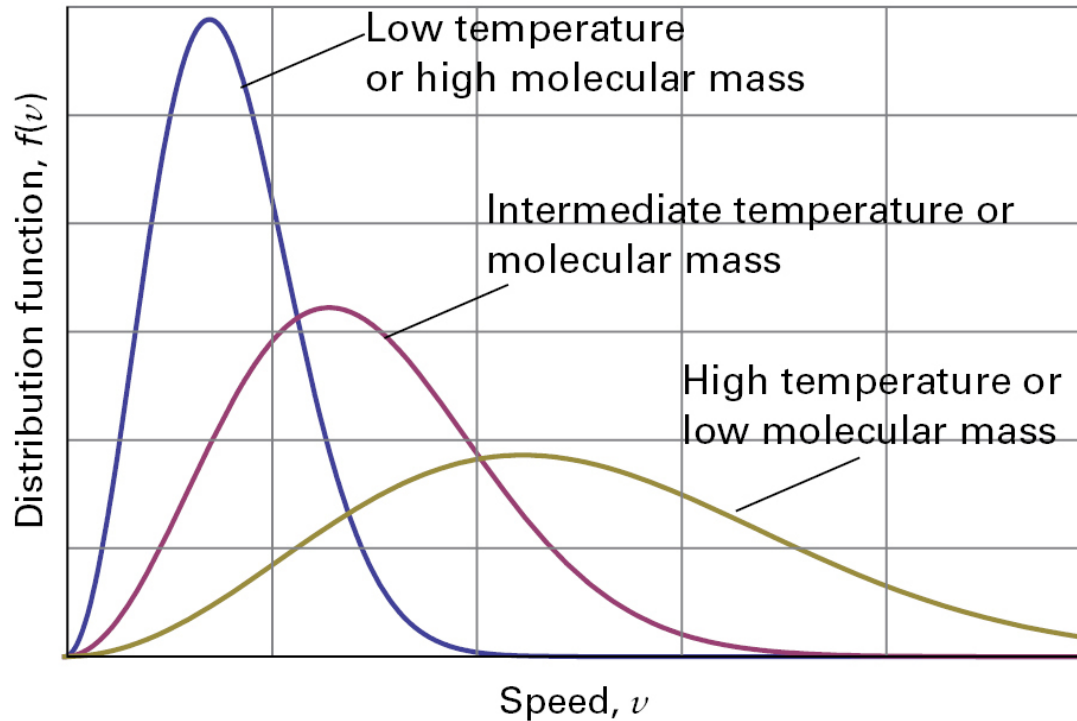
## 9.1. Allgemeines

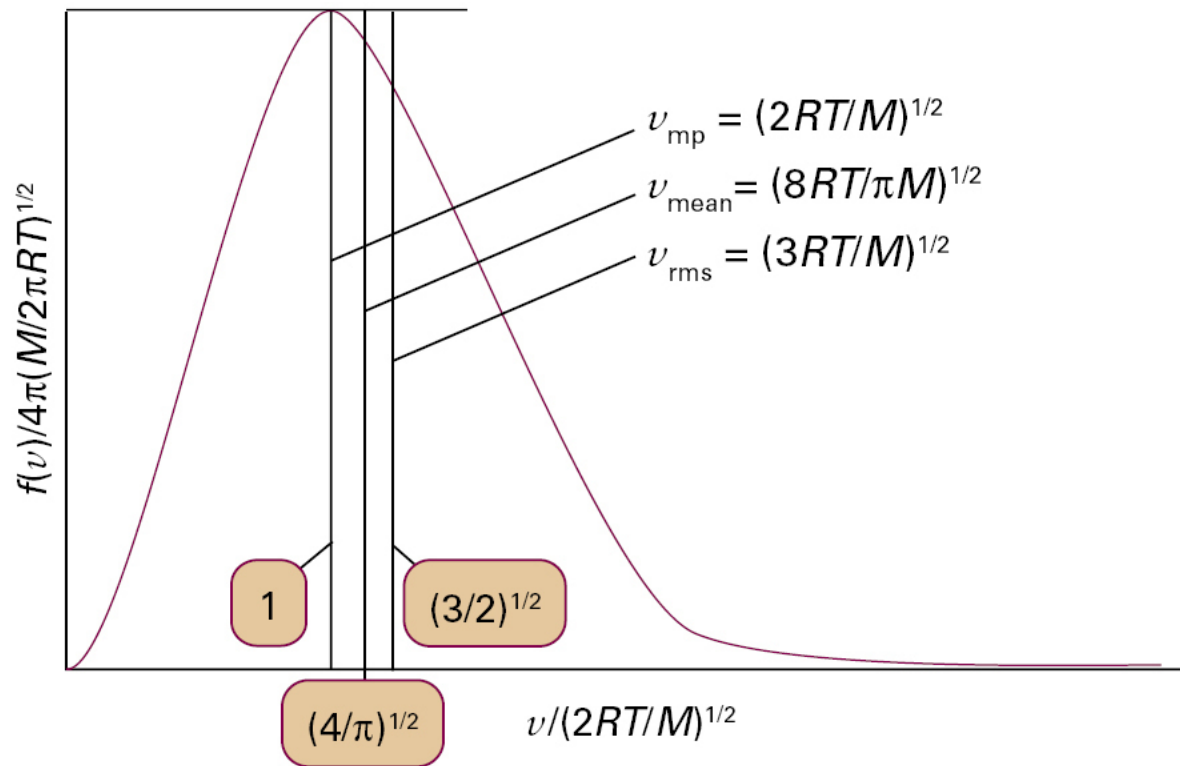
Die kinetische Gastheorie gründet sich auf drei Annahmen:

- 1) Das Gas besteht aus Molekülen (Teilchen) der Masse  $m$  und des Durchmessers  $d$  in kontinuierlicher, zufälliger Bewegung
- 2) Die Größe der Moleküle ist vernachlässigbar klein gegenüber der mittleren freien Weglänge (= zurückgelegte Wegstrecke zwischen zwei Zusammenstößen)
- 3) Es gibt keine Wechselwirkung zwischen den Molekülen außer elastischen Stößen, wenn der Abstand zweier Mittelpunkte  $d$  oder weniger beträgt.

## 9.2. Die Geschwindigkeit von Molekülen, Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung

Satz: Die Geschwindigkeiten der Moleküle mit den Molmassen  $M$  bei der Temperatur  $T$  sind gegeben durch die Maxwell-Boltzmannsche Geschwindigkeitsverteilung:





**Figure 1B.7** A summary of the conclusions that can be deduced from the Maxwell distribution for molecules of molar mass  $M$  at a temperature  $T$ :  $v_{mp}$  is the most probable speed,  $v_{mean}$  is the mean speed, and  $v_{rms}$  is the root-mean-square speed.

## 9.3. Transportprozesse

### 9.3.1. Allgemeines

- Transport von Materie gegen einen Konzentrationsgradienten = Diffusion
- Transport von Energie gegen einen Temperaturgradienten = Wärmeleitfähigkeit
- Transport von elektrischer Ladung gegen einen Potentialgradienten = elektrische Leitfähigkeit (vgl. 10.3.)
- Transport von Impuls gegen einen Geschwindigkeitsgradienten = Viskosität

### z.B.: 9.3.2. Wärmeleitfähigkeit

Satz: Der Transport von Energie durch thermische Bewegung gegen einen Temperaturgradienten von Orten mit hoher Temperatur zu Orten mit geringer Temperatur erfolgt nach

$$J(\text{Energie}) = -\kappa dT/dz$$

$\kappa$  = Wärmeleitfähigkeitskoeffizient

# 10. Reaktionskinetik

## 10.1. Die Geschwindigkeit von Reaktionen, empirisch

### 10.1.1. Grundlagen

Def.: Die Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  ist definiert als

$$v = (1/\nu_j)d[J]/dt$$

mit  $\nu_j$  = stöchiometrischer Koeffizient der Substanz J

Def.: Ein Geschwindigkeitsgesetz ist ein Ausdruck, der die Geschwindigkeit einer Reaktion in Abhängigkeit aller Konzentrationen der im Reaktionsgemisch enthaltenen Substanzen beschreibt

$$v = f([A], [B], \dots).$$

Es wird in der Regel experimentell bestimmt und kann nicht einfach aus der Reaktionsgleichung hergeleitet werden!

Def.: Ist die Reaktionsgeschwindigkeit proportional zu einer oder mehreren Konzentration(en), bezeichnet man den Proportionalitätsfaktor als Geschwindigkeitskonstante  $k$ . Sie ist unabhängig von der Konzentration, aber abhängig von der Temperatur.

Def.: Die Potenz, in der die Konzentration eines bestimmten Teilchens im Geschwindigkeitsgesetz einer Reaktion erscheint, ist die Ordnung der Reaktion in Bezug auf das Teilchen.

Die gesamte Reaktionsordnung einer Reaktion ist die Summe der Ordnungen bezüglich aller beteiligten Substanzen.

### 10.1.2. Die Bestimmung des Geschwindigkeitsgesetzes

- a) Alle Reaktanden bis auf einen im großen Überschuß → Isoliermethode
- b) Verfahren der Anfangsgeschwindigkeiten

## 10.1.3. Integrierte Geschwindigkeitsgesetze

(Geschwindigkeitsgesetze sind Differentialgleichungen!)

### 10.1.3.1. Reaktionen erster Ordnung

$A \rightarrow P$  mit Geschwindigkeitskonstante  $k$

Für den Verbrauch von  $A$  nach erster Ordnung gilt:

$$d[A]/dt = -k[A]$$

Separation der Variablen:  $d[A]/[A] = -k dt$

Integration: (Anfangsbedingungen: bei  $t = 0$  ist  $[A] = [A]_0$ )

$$\int_{[A]_0}^{[A]} \frac{d[A]}{[A]} = -k \int_0^t dt$$

$$\rightarrow \ln([A]/[A]_0) = -kt \quad (*)$$

$$\rightarrow [A] = [A]_0 \exp(-kt) \quad \text{Reaktion erster Ordnung}$$

→ Auftragung  $\ln([A]/[A]_0)$  gegen  $t$  gibt Gerade mit Steigung  $-k$ !

Def.: Unter der Halbwertszeit  $t_{1/2}$  versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer Substanz auf die Hälfte ihres Anfangswertes abgenommen hat.

$$\text{Aus } (*) \text{ folgt für } t_{1/2}: \ln((1/2)[A]_0/[A]_0) = -kt_{1/2} = -\ln(1/2) = \ln 2$$

$$\rightarrow t_{1/2} = \ln 2/k \quad \text{Reaktion erster Ordnung}$$

Def.: Unter der Lebensdauer  $\tau$  versteht man die Zeit, in der die Konzentration einer Substanz auf  $1/e$  ihres Anfangswertes abgenommen hat.

Satz: Für eine Reaktion erster Ordnung ist die Halbwertzeit (und die Lebensdauer) unabhängig von der Ausgangskonzentration.

### 10.1.3.2. Reaktionen zweiter Ordnung

Satz: Die Halbwertzeit einer Reaktion zweiter Ordnung ist

$$t_{1/2} = 1/k[A_0]$$

und somit abhängig von der Ausgangskonzentration.

## 10.1.4. Die Temperaturabhängigkeit von Reaktionsgeschwindigkeiten

Satz: Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten vieler Reaktionen lässt sich mit der Arrhenius-Gleichung beschreiben:

$$k = A \exp(-E_a/RT)$$

mit: A = Frequenzfaktor („präexponentieller Faktor“)

$E_a$  = Aktivierungsenergie

(gemeinsam werden diese Größen auch Arrhenius-Parameter genannt)

→ Auftragung von  $\ln k$  gegen  $1/T$  liefert eine Gerade mit der Steigung  $-E_a/R$  und dem Achsenabschnitt  $\ln A$

(vorläufige) Interpretation:

- i) Die Aktivierungsenergie ist die Energie, die Reaktanden haben müssen, damit sie miteinander reagieren und Produkte bilden können.

Einschub: Besetzung von Energieniveaus (statistische Thermodynamik)

Def.: Die mittlere Anzahl der Teilchen in einem (Energie-)Zustand nennt man Besetzungszahl oder Population dieses Zustands.

Diese Besetzung ist temperaturabhängig:

bei  $T = 0 \text{ K}$  ist lediglich der tiefste Zustand besetzt, je höher die Temperatur ist, umso mehr Zustände sind erreichbar.

Satz: Die Besetzungszahlen von Zuständen unterschiedlicher Energie berechnet man mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung:

$$N_i/N_j = \exp((-E_i - E_j)/kT)$$

mit  $N_i$  = Anzahl Teilchen mit Energie  $E_i$

$N_j$  = Anzahl Teilchen mit Energie  $E_j$

$k$  = Boltzmannkonstante

Weiter mit der Interpretation:

- ii) Damit wird der Term  $\exp(-E_a/RT)$  zu dem Bruchteil aller Stöße, die in einer Gasphasenreaktion tatsächlich zur Reaktion führt.
- iii) Der Faktor  $A$  lässt sich interpretieren als die Zahl der Stöße, die überhaupt stattfinden.
- iv) Ebenso lässt sich  $A$  als das Hochtemperaturlimit von  $k$  interpretieren (z.B. geht ein Bindungsbruch maximal so schnell wie eine Molekülschwingung).

Wie groß sind typischerweise  
die Arrheniusparameter A und  $E_a$ ?

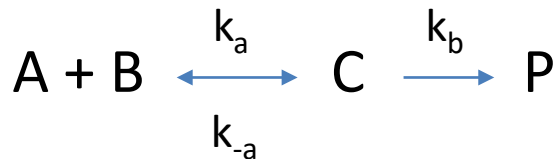
Table 25.4 Arrhenius parameters

First-order reactions	$A/s^{-1}$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
Cyclopropane $\rightarrow$ propene	$1.58 \times 10^{15}$	272
$CH_3NC \rightarrow CH_3CN$	$3.98 \times 10^{13}$	160
cis-CHD=CHD $\rightarrow$ trans-CHD=CHD	$3.16 \times 10^{12}$	256
Cyclobutane $\rightarrow 2C_2H_4$	$3.98 \times 10^{15}$	261
$C_2H_5I \rightarrow C_2H_4 + HI$	$2.51 \times 10^{13}$	209
$C_2H_6 \rightarrow 2CH_3$	$2.51 \times 10^{17}$	384
$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$	$4.94 \times 10^{13}$	103
$N_2O \rightarrow N_2 + O$	$7.94 \times 10^{11}$	250
$C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H$	$1.0 \times 10^{13}$	167
Second-order, gas-phase	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$O + N_2 \rightarrow NO + N$	$1 \times 10^{11}$	315
$OH + H_2 \rightarrow H_2O + H$	$8 \times 10^{10}$	42
$Cl + H_2 \rightarrow HCl + H$	$8 \times 10^{10}$	23
$2CH_3 \rightarrow C_2H_6$	$2 \times 10^{10}$	ca 0
$NO + Cl_2 \rightarrow NOCl + Cl$	$4.0 \times 10^9$	85
$SO + O_2 \rightarrow SO_2 + O$	$3 \times 10^8$	27
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	$2 \times 10^8$	44
$C_6H_5 + H_2 \rightarrow C_6H_6 + H$	$1 \times 10^8$	ca 25
Second-order, solution	$A/(L\ mol^{-1}\ s^{-1})$	$E_a/(kJ\ mol^{-1})$
$C_2H_5ONa + CH_3I$ in ethanol	$2.42 \times 10^{11}$	81.6
$C_2H_5Br + OH^-$	$4.30 \times 10^{11}$	89.5
$C_2H_5I + C_2H_5O^-$ in ethanol	$1.49 \times 10^{11}$	86.6
$CH_3I + C_2H_5O^-$ in ethanol	$2.42 \times 10^{11}$	81.6
$C_2H_5Br + OH^-$ in ethanol	$4.30 \times 10^{11}$	89.5
$CO_2 + OH^-$ in water	$1.5 \times 10^{10}$	38
$CH_3I + S_2O_3^{2-}$ in water	$2.19 \times 10^{12}$	78.7
Sucrose + $H_2O$ in acidic water	$1.50 \times 10^{15}$	107.9
$(CH_3)_2CCl$ solvolysis		
in water	$7.1 \times 10^{16}$	100
in methanol	$2.3 \times 10^{13}$	107
in ethanol	$3.0 \times 10^{13}$	112
in acetic acid	$4.3 \times 10^{13}$	111
in chloroform	$1.4 \times 10^4$	45
$C_6H_5NH_2 + C_6H_5COCH_2Br$ in benzene	91	34

Data: Principally J. Nicholas, *Chemical kinetics*, Harper & Row, New York (1976) and A.A. Frost and R.G. Pearson, *Kinetics and mechanism*, Wiley, New York (1981).

Was versteht man unter der Näherung der quasistationären Zustände (Quasistationarität, Bodenstein-Näherung)?

Als Beispiel: das vorgelagerte Gleichgewicht



Def.: Als Näherung der quasistationären Zustände (Quasistationarität, Bodenstein-Näherung) bezeichnet man das Vorgehen, in einem Reaktionsmechanismus die Änderungen der Konzentrationen von Zwischenprodukten null zu setzen:

$$d[\text{Zwischenprodukt}]/dt \approx 0$$

Außerdem muss die Konzentration der Zwischenprodukte klein bleiben.

<b>Modulnummer</b>	<b>Modulname</b>	<b>Verantwortliche Dozentin bzw. Verantwortlicher Dozent</b>
<b>Chem-Ba-PC5</b>	Spezielle Physikalische Chemie	Prof. Inez Weidinger (inez.weidinger@tu-dresden.de)
<b>Qualifikationsziele</b>	Die Studierenden können ihre vertieften Kenntnisse in der Photo- und Elektrochemie beschreiben und darstellen. Sie sind in der Lage, photochemische Charakterisierungsmethoden (UV-Vis-Absorption- sowie -Lumineszenz-Spektroskopie) zu skizzieren und praktisch durchzuführen. Die Studierenden kennen außerdem die Mechanismen elektrochemischer Reaktionen und sind in der Lage, gängige elektrochemische Verfahren anzuwenden und zu interpretieren. Sie kennen ausgewählte elektrochemische Anwendungen in Technik und Industrie. Die Studierenden sind befähigt, ihr Wissen auf Fragestellungen ihres Fachgebietes anzuwenden und selbstständig die erworbenen Kenntnisse zu vertiefen.	
<b>Inhalte</b>	Das Modul beinhaltet die Photo- und Elektrochemie sowie für diese Themengebiete relevante, ausgewählte Probleme aus der Mathematik und Physik. Das Modul umfasst insbesondere folgende Themengebiete: Photochemie: Strahlungsübergänge und strahlungslose Prozesse, Übergangswahrscheinlichkeiten und -verbote, photochemische Elementarreaktionen, Chemie angeregter Moleküle, Energie- und Elektronübertragung. Elektrochemie: Elektrochemische Grenzflächenprozesse (Austauschstromdichte, Überspannung, Butler-Volmer-Gleichung), Elektrochemische Verfahren (Cyclovoltammetrie, Linear-Sweep-Voltammetrie, Impedanzspektroskopie), elektrochemische Grenzflächen, Elektronentransfertheorie, Aufbau und Wirkungsweise moderner Batterien und Brennstoffzellen.	
<b>Lehr- und Lernformen</b>	Das Modul umfasst Vorlesung (2 SWS), Seminar (1 SWS), Praktikum (2 SWS) und Selbststudium.	
<b>Voraussetzungen für die Teilnahme</b>	Es werden die in den Modulen Grundlagen der Physikalischen Chemie: Elektrochemie und Kinetik, Grundlagen der Theoretischen Chemie sowie Praktische Grundlagen der Physikalischen und Theoretischen Chemie zu erwerbenden Kenntnisse vorausgesetzt. Vor Beginn der Praktika muss jeweils gemäß § 6 Absatz 8 Studienordnung aus sicherheitsrelevanten Aspekten ein Eingangstest absolviert und bestanden werden. Die Form der Eingangstests wird zu Semesterbeginn von der Dozentin bzw. dem Dozenten konkret festgelegt und fakultätsüblich bekannt gegeben.	
<b>Verwendbarkeit</b>	Das Modul ist ein Pflichtmodul im Bachelorstudiengang Chemie. Es schafft Voraussetzungen für das Modul Fachübergreifende Aspekte der Chemie.	

**Inhalte**

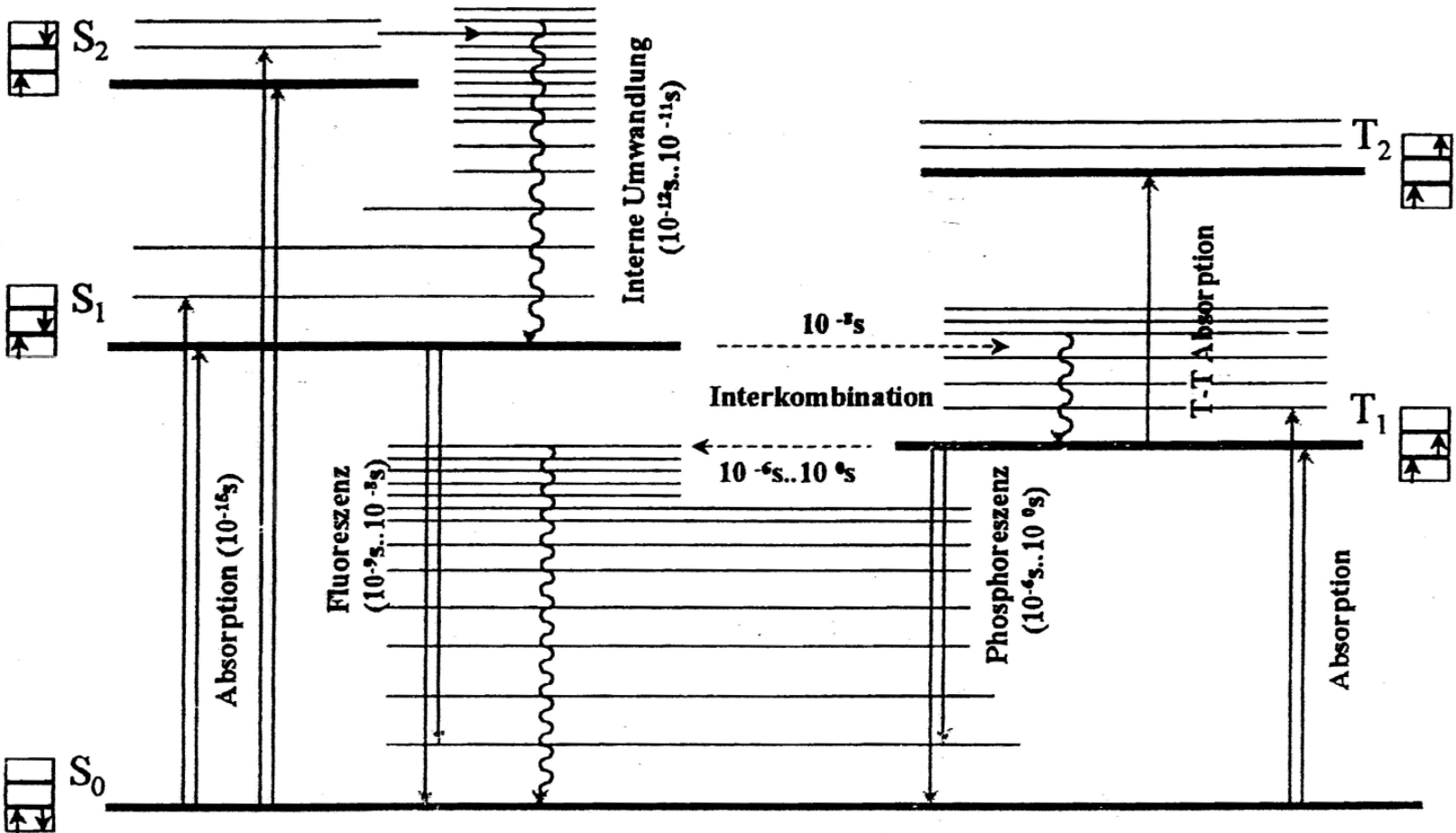
Das Modul beinhaltet die Photo- und Elektrochemie sowie für diese Themengebiete relevante, ausgewählte Probleme aus der Mathematik und Physik. Das Modul umfasst insbesondere folgende Themengebiete: Photochemie: Strahlungsübergänge und strahlungslose Prozesse, Übergangswahrscheinlichkeiten und -verbote, photochemische Elementarreaktionen, Chemie angeregter Moleküle, Energie- und Elektronübertragung. Elektrochemie: Elektrochemische Grenzflächenprozesse (Aus-

# 11. Photochemie

## 11.1. Jablonski-Diagramm

Bezeichnung: strahlungslose Übergänge mit

- gleicher Multiplizität: innere Umwandlungen (internal conversion)
- unterschiedlicher Multiplizität: Interkombination (Spinwechselprozesse) (intersystem crossing)



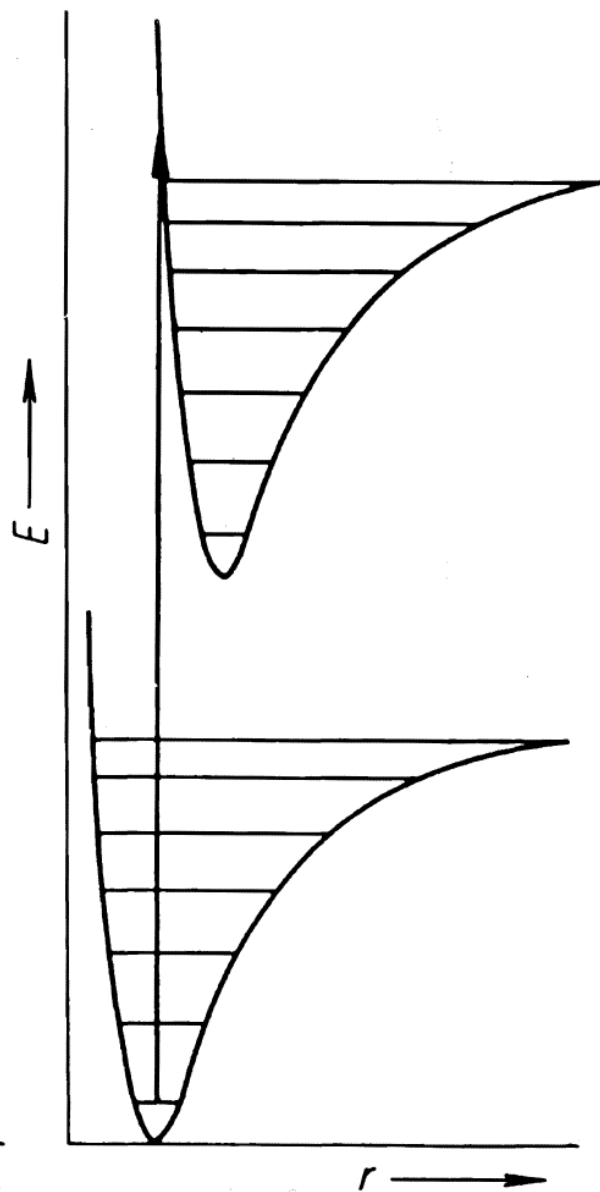
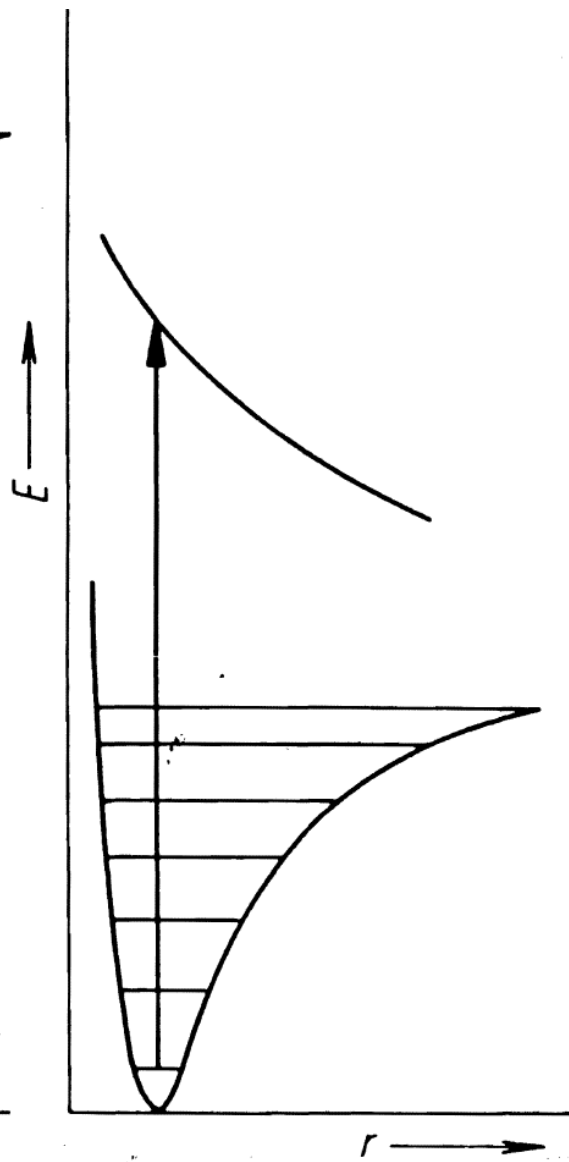
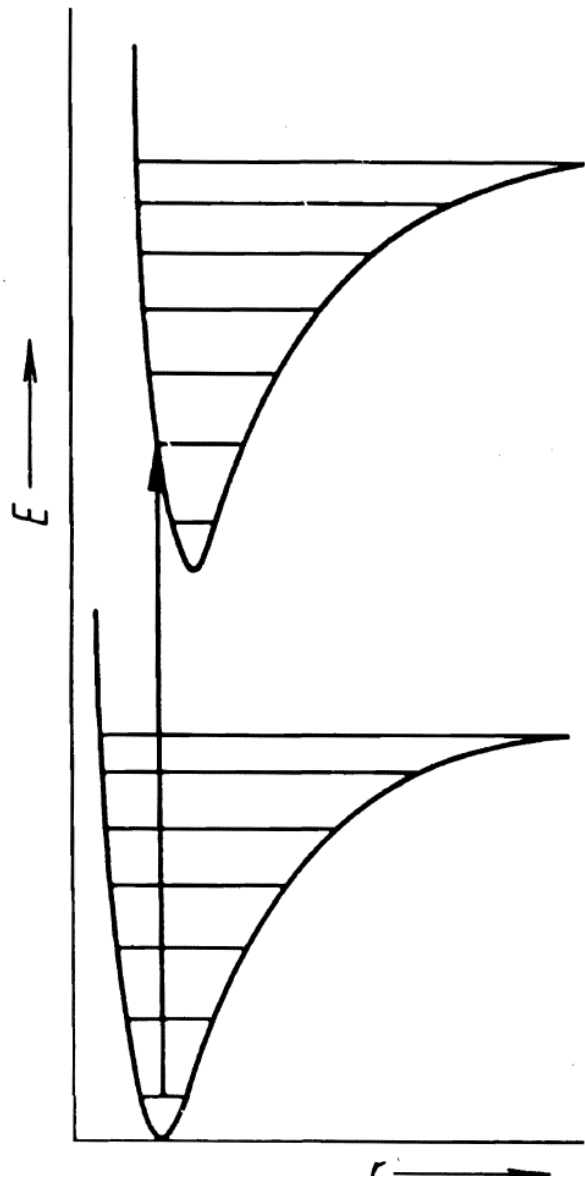
## Kashas Regel (1950):

Die Emission von Licht erfolgt unabhängig vom Anregungsprozeß ausschließlich vom niedrigsten elektronischen Zustand der jeweiligen Multiplizität.

Wie ist die Emissionsquantenausbeute definiert?

## 11.2. Franck-Condon-Prinzip:

Elektronische Übergänge erfolgen bei unveränderten Kernkoordinaten in den Franck-Condon-Zustand, der nicht dem Gleichgewichtszustand des neuen elektronischen Zustands entsprechen muss.



Wie gut ist die Beschreibung von Absorptions- und Emissionsspektrum als Bild und Spiegelbild?

Welche Größen kennen Sie, die die Stärke von elektronischen Übergängen beschreiben?

Extinktionskoeffizient

Absorptionskoeffizient

Absorptionsquerschnitt

Oszillatorstärke

Einstein-Koeffizienten

Übergangsdipolmoment

# 11.3. Energieübertragung

D = Donor, A = Akzeptor

Prinzipiell geht Folgendes:



Energieübertragung

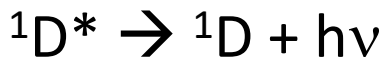


Elektrontransfer



Exciplexbildung

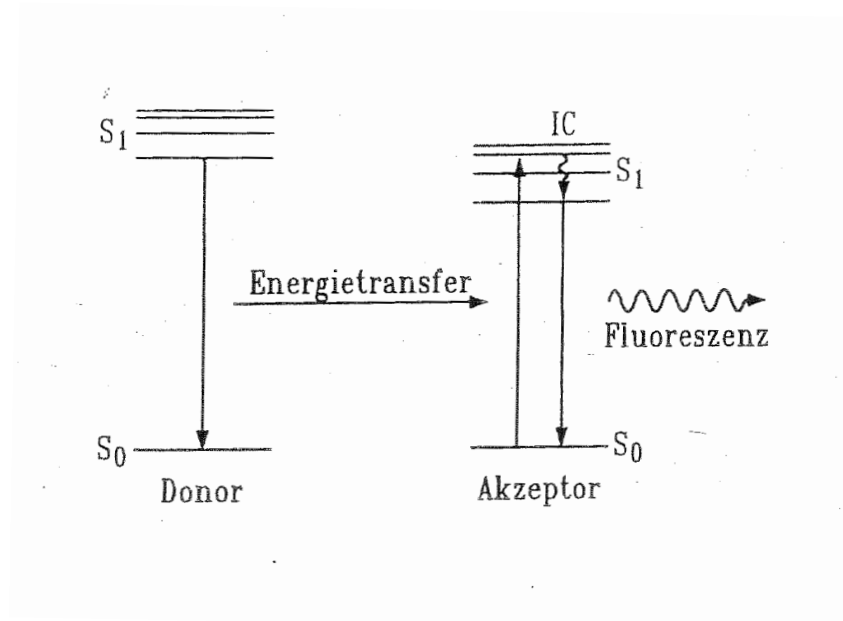
Ein trivialer Mechanismus des Energietransfers ist die  
Fluoreszenzemission mit anschließender Reabsorption:



### 11.3.1. Förstermechanismus (Theodor Förster 1948) (auch Försterenergietransfer, FRET, LRRT etc.):

Energieübertrag „berührungslos“ über große Entfernungen (5 – 10 nm) möglich; Dipol-Dipol-Wechselwirkung (konzeptionell nicht so ganz einfach zu verstehen).

Einsichtig ist: die Anregungsenergie von A muß kleiner (gleich) der Anregungsenergie von D sein:



Elektrischer (zeitlich oszillierender) Dipol von D induziert Dipol in A, was nur geht, wenn das (potentielle) Fluoreszenzspektrum von D einen Überlapp mit dem Absorptionsspektrum von A hat:

