

## 1. EINLEITUNG

### 1.1. Problemstellung

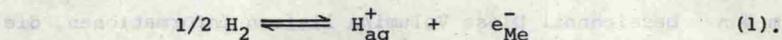
=====

Gleichgewicht und Geschwindigkeit chemischer Reaktionen kann man durch äußeren Druck beeinflussen, wenn die Reaktanden unter Volumenänderung in die Produkte oder in den aktivierten Zustand übergehen. Solche Volumenänderungen werden als Reaktions- oder Aktivierungsvolumen bezeichnet. Diese Volumina liefern Informationen, die zum Verständnis des Ablaufs von Reaktionen insbesondere in kondensierten Phasen beitragen. Deshalb sind in jüngster Zeit Reaktions- und Aktivierungsvolumina chemischer Reaktionen häufig gemessen worden. Sehr wenig ist bekannt über die Volumenänderungen beim Ablauf elektrochemischer Reaktionen, mit denen sich die vorliegende Arbeit beschäftigt. Das Studium elektrochemischer Reaktionen wirft zusätzliche Probleme auf, die im folgenden kurz skizziert werden sollen.

Das Ziel dieser Arbeit ist es, aus der Druckabhängigkeit der Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion das wahre Aktivierungsvolumen zu gewinnen. Man muß berücksichtigen, daß anders als bei chemischen Reaktionen die Geschwindigkeit einer elektrochemischen Reaktion vom Elektrodenpotential abhängt. Die Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit kann experimentell nur bei konstantem Potential bezüglich einer zweiten, reversiblen Elektrode gemessen werden, nicht aber bei konstantem Potential gegenüber der Elektrolytlösung. Andererseits ist das wahre Aktivierungsvolumen einer Elektrodenreaktion definiert

als Aktivierungsvolumen bei konstanter elektrischer Potentialdifferenz zwischen der Elektrode und dem Elektrolyten, unabhängig von der Wahl der Bezugselektrode. Das wahre Aktivierungsvolumen kann man angeben, wenn die Druckabhängigkeit des an der Bezugselektrode eingestellten Gleichgewichtspotentials bezogen auf die Elektrolytlösung, also das Reaktionsvolumen der Elektrodenreaktion bekannt ist.

In dieser Arbeit wurde als Bezugselektrode die reversible Wasserstoffelektrode (1) verwendet:



Das Reaktionsvolumen einer Elektrodenreaktion (1) ist experimentell nicht direkt zugänglich. Man kann es berechnen, wenn man die partiellen Molvolumina aller Reaktionsteilnehmer kennt. Dies sind in (1) die partiellen Molvolumina des Wasserstoffs und des Protons in der Lösung und das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall.

Über das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs in Abhängigkeit von der Elektrolytkonzentration gibt es in der Literatur keine Angaben. Man kann diese Größe jedoch auf thermodynamischem Wege mit verschiedenen Methoden erhalten. In dieser Arbeit wurde sie aus dem Reaktionsvolumen einer geeigneten Zellreaktion bestimmt.

Das partielle Molvolumen des Protons in der Lösung und das partielle Molvolumen des Elektrons im Metall sind im Gegensatz zu den partiellen Molvolumina elektroneutraler Teilchen auf thermodynamischem Wege nicht meßbar. Man kann diese Molvolumina aus theoretischen Ansätzen näherungsweise berechnen oder mit