

Druckabhängigkeit der Dielektrizitätskonstanten von Wasser errechnet wurden²⁾.

Die Druckabhängigkeit der G e s c h w i n d i g k e i t elektrochemischer Reaktionen ist am Beispiel der Wasserelektrolyse und der polarographischen Reduktion von Metallionen untersucht worden^{2,13,18)}. Eine eindeutige Interpretation dieser Experimente ist jedoch nicht möglich, da sie unter Bedingungen durchgeführt wurden, unter denen sich der gemessene Gesamteffekt aus verschiedenen, nicht zu trennenden Einzelvorgängen zusammensetzt. Dazu gehören Fugazitätsänderungen von beteiligten Gasen und damit verbundene Änderungen der Elektrodenpotentiale, Diffusionsvorgänge usw..

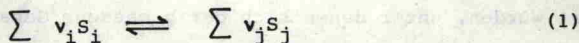
Die erste Untersuchung, die sich mit der Druckabhängigkeit des für elektrochemische Reaktionen charakteristischen Schritts, dem Ladungsübergang an der Elektrode in der Durchtrittsreaktion, beschäftigt, ist kürzlich von Hills und Kinnibrugh¹⁹⁾ veröffentlicht worden. Untersucht wurde die Wasserstoffabscheidung an Quecksilber bei Drucken zwischen 1 und 1500 bar. Die Interpretation dieser Experimente ist von verschiedenen Seiten kritisiert worden²⁰⁻²²⁾. Zudem machte die Diskussion dieser Arbeit Unklarheiten in der Beurteilung des Druckeinflusses auf die elektrochemische Durchtrittsreaktion deutlich. Die dafür geltenden theoretischen Ansätze sollen deshalb in Kapitel 2. vor den Experimenten genauer behandelt werden.

Weitere Hinweise auf eine Druckabhängigkeit der elektrochemischen Durchtrittsreaktion geben Versuche von Heusler²³⁾, in denen gezeigt wurde, daß die Korrosion von passivem Aluminium in verdünnter Natriumbikarbonatlösung bei 180°C mit dem Druck ansteigt.

2. THEORETISCHE ANSÄTZE

2.1. Das Reaktionsvolumen reversibler Zellreaktionen

Der Zusammenhang zwischen Freier Reaktionsenthalpie ΔG und der Zellspannung E einer elektroneutralen Zellreaktion (1)



ist durch folgende Gleichung gegeben:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \sum v \ln m\gamma = n \cdot F \cdot E \quad (2).$$

In (2) ist n die Zahl der in (1) pro Formelumsatz ausgetauschten Elementarladungen und v_i , v_j sind die stöchiometrischen Zahlen der Stoffe S_i , S_j . ΔG° ist die Freie Reaktionsenthalpie im Standardzustand. Als Standardzustand wird eine hypothetische 1-molare Lösung gewählt, bei der der Aktivitätskoeffizient des Gelösten bei allen Drucken und Temperaturen gleich 1 ist. Das partielle Molvolumen des Gelösten entspricht dann dem Wert bei unendlicher Verdünnung.

Die Druckabhängigkeit der Zellspannung E erhält man aus (2) und unter Beachtung der thermodynamischen Beziehung (3)

$$\left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_T = V \quad (3)$$

und (4)

$$RT \left(\frac{\partial \ln \gamma}{\partial P} \right)_{T,m} = V - V^\circ \quad (4)$$