

die Konzentrationsabhängigkeit der partiellen molalen Kompressibilitäten.

Die Druckabhängigkeit der Aktivitätskoeffizienten von 1:1-Elektrolyten ist im allgemeinen gering (z.B. für 2 m Salzsäure bei einer Druckänderung von 1 kbar etwa 3 %). Größer ist der Druckkoeffizient mehrwertiger Elektrolyte. Die in der Literatur²⁶⁾ angegebenen Werte für die Konzentrationsabhängigkeiten partieller Molvolumina und partieller molaler Kompressibilitäten sind für eine große Zahl von Elektrolyten überwiegend aus Dichtemessungen ermittelt worden. Die für die Untersuchung von elektrochemischen Reaktionen wichtige Konzentrationsabhängigkeit partieller Molvolumina in Mischelektrolyten ist nur für ganz wenige Systeme bekannt²⁷⁻³⁰⁾. Überhaupt nicht bekannt sind die Konzentrationsabhängigkeiten partieller molaler Kompressibilitäten in Mischelektrolyten und die partiellen Molvolumina und Kompressibilitäten von gelösten Gasen in Abhängigkeit von der Konzentration eines gleichzeitig in der Lösung enthaltenen Elektrolyten.

2.2. Das Reaktionsvolumen reversibler Elektrodenreaktionen

Die in Kapitel 2.1. besprochene Zellreaktion setzt sich aus zwei Elektrodenreaktionen



an den beiden Elektroden der Zelle zusammen. Die Gleichgewichtspotentialdifferenz ψ_0 der Elektrode gegenüber dem Elektrolyten

ändert sich für eine Elektrodenreaktion in anodischer Richtung mit dem Druck analog zu (5):

$$n \cdot F \left(\frac{\partial \psi_0}{\partial P} \right) = \Delta V_0 = \sum v_l V_l - \sum v_k V_k \quad (10).$$

Für den Standardzustand, für die partiellen Molvolumina und deren Druck- und Konzentrationsabhängigkeit gelten die in Kapitel 2.1. angestellten Überlegungen. Im Unterschied zu (5) treten jedoch in (10) auch partielle Molvolumina geladener Teilchen explizit auf und nicht nur die partiellen Molvolumina neutraler Substanzen.

Die partiellen Molvolumina der geladenen Teilchen sind ebenso wie die Gleichgewichtspotentialdifferenz ψ_0 auf rein thermodynamischem Wege nicht bestimmbar. Es lassen sich jedoch Änderungen von ψ_0 bezüglich einer Standardpotentialdifferenz ψ^0 angeben, die für alle Drucke willkürlich gleich null gesetzt wird. Die partiellen Molvolumina der geladenen Teilchen sind von der Wahl des Standardpotentials ψ^0 unabhängige Größen. Auf die Ermittlung dieser Größen, die zur Berechnung des Reaktionsvolumens notwendig sind, wird in Kapitel 5.1. gesondert eingegangen.

2.3. Das Aktivierungsvolumen von Elektrodenreaktionen

2.3.1. Allgemeines

Das Aktivierungsvolumen erhält man aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit. Die Kinetik von Elektrodenreaktionen kann durch die Geschwindigkeit von Durchtrittsreaktionen, von