

Transportvorgängen und von chemischen Reaktionen bestimmt werden<sup>31)</sup>. Chemische Reaktionen können homogen in der Lösung oder heterogen als Adsorptionsreaktion an der Elektrode ablaufen. Alle diese Reaktionen können in mehrere Schritte unterteilt sein. Weiterhin wirkt sich die Struktur der elektrischen Doppelschicht auf die Kinetik von Elektrodenprozessen aus.

Die Vielzahl der Größen, die die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion beeinflussen, macht deutlich, daß man ein klares Bild über das Aktivierungsvolumen nur dann erwarten kann, wenn es möglich ist, die Druckabhängigkeit der einzelnen Reaktionsschritte getrennt zu untersuchen.

Wenn für die Geschwindigkeit einer Elektrodenreaktion Transportvorgänge maßgebend sind, treten bei konstanten Strömungsverhältnissen vor der Elektrode potentialunabhängige Grenzströme auf, deren Höhe u.a. von den Diffusionskoeffizienten der transportierten Teilchen und der Viskosität der Lösung bestimmt wird. Die Diffusionskoeffizienten und die Viskosität sind vom Druck abhängig. Das Aktivierungsvolumen ist dann im wesentlichen durch die Druckabhängigkeit von Diffusionskoeffizient und Viskosität gegeben.

Sind homogene oder heterogene chemische Reaktionen der geschwindigkeitsbestimmende Schritt einer Elektrodenreaktion, so ergeben sich potentialunabhängige Reaktionsgrenzströme, die im Gegensatz zu Diffusionsgrenzströmen nicht von der Rührung abhängen. Aus der Druckabhängigkeit der Reaktionsgrenzströme ergibt sich das Aktivierungsvolumen der chemischen Reaktion. Da dieser Fall von grundsätzlicher Bedeutung ist, soll er in Kapitel 2.3.3. genauer erläutert werden. Zuvor soll jedoch der Fall behandelt werden, daß eine Durchtrittsreaktion der ge-

schwindigkeitsbestimmende Schritt in der Elektrodenreaktion ist. Dabei muß Folgendes beachtet werden. In die Gleichungen für die Durchtrittsgeschwindigkeit gehen die Aktivitäten der reagierenden Stoffe ein. Künftig soll nur die Änderung der Aktivitäten bei konstanter Konzentration betrachtet werden. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß sich die Konzentrationen ändern können, wenn druckabhängige chemische Gleichgewichte der geschwindigkeitsbestimmenden Durchtrittsreaktion vorgelagert sind. Dies würde z.B. zutreffen für die Wasserstoffabscheidung aus schwachen Säuren, deren Dissoziationsgrad sich mit steigendem Druck erhöht. Weiterhin kann der Ohmsche Spannungsabfall zwischen Meß- und Bezugselektrode druckabhängig sein, weil sich die spezifische Leitfähigkeit der Elektrolytlösungen mit dem Druck ändert. Diesen Spannungsabfall muß man in getrennten Experimenten bestimmen, da für die Ermittlung der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion nur der Potentialabfall in der Doppelschicht von Interesse ist.

### 2.3.2. Das Aktivierungsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Durchtrittsreaktion

Das Aktivierungsvolumen der Durchtrittsreaktion kann man analog dem Reaktionsvolumen definieren<sup>22, 32-34</sup>), wenn man nach den Vorstellungen der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit annimmt, daß die Reaktion über einen Übergangszustand  $S^\ddagger$  verläuft, der sich im Gleichgewicht mit den Reaktanden  $S_i$  entsprechend deren Reaktionsordnung  $y_i$  bildet und anschließend mit der Wahrscheinlichkeit  $\kappa$  in die Produkte P zerfällt:

