

Für eine anodische Reaktion ist die Zahl z positiv, für eine kathodische Reaktion negativ zu nehmen. Im Gleichgewicht zwischen Übergangszustand und Reaktanden sind die elektrochemischen Potentiale des Übergangszustandes und der Reaktanden gleich groß. Aus den Reaktanden bildet sich zunächst im Gleichgewicht ein reaktionsfähiger Komplex S , der sich der Elektrodenoberfläche nur bis auf einen bestimmten minimalen Abstand nähern kann, ohne daß ein Ladungsdurchtritt abläuft. Die Ebene in diesem minimalen Abstand soll als Helmholtz-Ebene bezeichnet werden, wie aus Abb. 1, die den Potentialverlauf vor der Elektrode zeigt, hervorgeht.

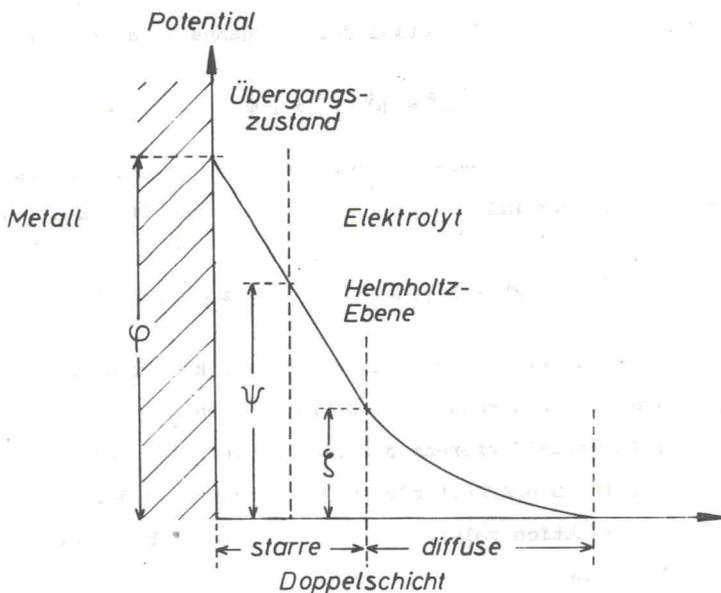


Abb. 1. Schematischer Potentialverlauf in der elektrolytischen Doppelschicht vor der Elektrodenoberfläche

Das elektrochemische Potential $\bar{\mu}$ des Komplexes S in der Helmholtz-Ebene ist gegeben durch

$$\bar{\mu} = \sum y_i \bar{\mu}_i = \sum y_i (\mu_i + z_i F \zeta) \quad (12).$$

Dabei ist ζ das elektrische Potential in der Helmholtz-Ebene bezogen auf das Potential der Elektrolytlösung. Während des Durchtritts von z Elementarladungen auf den Komplex S wird der Übergangszustand S^\ddagger erreicht. Im allgemeinen wird der Ladungszustand $\sum z_i$ des Komplexes S von z verschieden sein. Im Übergangszustand soll das elektrische Potential am Ort des Schwerpunktes der durchtretenden Ladungen mit ψ bezeichnet werden. Das elektrochemische Potential des Übergangszustandes ist also

$$\bar{\mu}^\ddagger = \mu^\ddagger + z F \psi \quad (13).$$

Im Gleichgewicht zwischen dem Übergangszustand und den Reaktanden im Innern des Elektrolyten ergibt sich aus (12) und (13) die Beziehung

$$\mu^\ddagger - \sum y_i \mu_i = F (\sum y_i z_i \zeta - z \psi) \quad (14).$$

Bei genügend hoher Elektrolytkonzentration kann man $\zeta = 0$ setzen. Dann stimmt die Änderung des Elektrodenpotentials mit der Änderung der Potentialdifferenz φ zwischen Elektrode und Helmholtz-Ebene überein. Die Arbeit $zF\psi$ ist ein Bruchteil α der in der Durchtrittsreaktion geleisteten elektrischen Arbeit $zF\varphi$, so daß sich ergibt

$$\mu^\ddagger - \sum y_i \mu_i = - \alpha z F \varphi \quad (15).$$

Für das elektrochemische Potential des Übergangszustandes kann man auch schreiben: