

$$\bar{\mu} = \mu^{\ddagger,0} + RT \ln a^{\ddagger} + \alpha z F \varphi \quad (16).$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung

$$\bar{\mu}^{\ddagger} = \sum y_i \bar{\mu}_i \quad (17)$$

und mit der Beziehung

$$\sum y_i \mu_i = \sum y_i \mu_i^{\circ} + RT \sum y_i \ln a_i = \sum y_i \bar{\mu}_i \quad (18)$$

(für  $\zeta = 0$ )

gilt:

$$\Delta G^{\ddagger,0} + RT \ln m^{\ddagger} \gamma^{\ddagger} - RT \ln \sum y_i \ln a_i + \alpha z F \varphi = 0 \quad (19)$$

wobei

$$\Delta G^{\ddagger,0} = \mu^{\ddagger,0} - \sum y_i \mu_i^{\circ} \quad (20),$$

$m^{\ddagger}$  die Oberflächenkonzentration und  $\gamma^{\ddagger}$  der Aktivitätskoeffizient des Übergangszustandes sind.

Die Stromdichte  $j$  der Elektrodenreaktion ist der Oberflächenkonzentration  $m^{\ddagger}$  proportional:

$$j = z F \kappa \cdot \frac{kT}{h} m^{\ddagger} = z F \kappa \frac{kT}{h} \frac{\prod (m_i^{\ddagger} \gamma_i^{\ddagger})^{y_i}}{\gamma^{\ddagger}} \exp \left( -\frac{\Delta G^{\ddagger,0}}{RT} - \frac{\alpha z F \varphi}{RT} \right) \quad (21).$$

Differenziert man  $RT \ln j$  bei konstanter Potentialdifferenz  $\varphi$  und bei konstanten Konzentrationen  $m_i$  unter Beachtung von (3) und (4), so folgt aus (21) das wahre Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\varphi}^{\ddagger}$ :

$$\Delta V_{\varphi}^{\ddagger} = v^{\ddagger} - \sum y_i v_i = -RT \left( \frac{\partial \ln j}{\partial P} \right)_{\varphi} = \left( \frac{\partial \Delta G^{\ddagger}}{\partial P} \right)_{\varphi} \quad (22)$$

Bei der Differentiation wird vorausgesetzt, daß die Übergangswahrscheinlichkeit  $\kappa$  und der Durchtrittsfaktor  $\alpha$  vom Druck unabhängig sind.

Das wahre Aktivierungsvolumen entspricht der Differenz zwischen der Größe  $V^\ddagger$ , die im wesentlichen<sup>35)</sup> dem partiellen Molvolumen des Übergangszustandes entspricht und den partiellen Molvolumina der Reaktanden. Da die partiellen Molvolumina und damit auch das Aktivierungsvolumen vom Druck abhängig sind, wird man im allgemeinen keinen linearen Zusammenhang zwischen dem Logarithmus der Stromdichte, d.h. der Geschwindigkeit der Elektrodenreaktion und dem Druck finden. Man kann eine wahre Aktivierungskompressibilität  $\Delta \kappa_\phi^\ddagger$  definieren

$$\left(\frac{\partial \Delta V_\phi^\ddagger}{\partial P}\right) = - \Delta \kappa_\phi^\ddagger = - (\kappa^\ddagger - \sum v_i \kappa_i) \quad (23)$$

als Differenz zwischen den Kompressibilitäten des Übergangszustandes und der Ausgangsstoffe.

Im Unterschied zum wahren Aktivierungsvolumen  $\Delta V_\phi^\ddagger$  sind die Aktivierungsenergie und die Aktivierungsentropie, die man aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeit elektrochemischer Reaktionen erhält, keine vom Standardpotential  $\phi^0$  unabhängige Größen. Sie sind nämlich explizit von der Potentialdifferenz  $\phi$  abhängig, wie man aus (21) leicht ableiten kann. Das Studium der Geschwindigkeit von Elektrodenreaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur hat aus diesem Grunde nur in Einzelfällen<sup>36)</sup> signifikant zum Verständnis elektrochemischer Reaktionsmechanismen beigetragen. Das wahre Aktivierungsvolumen  $\Delta V_\phi^\ddagger$  nach (22) ist experimentell nicht unmittelbar zugänglich, da die absolute Potentialdifferenz  $\phi$  nicht gemessen und daher auch nicht konstant gehalten werden kann.