

Man kann nur das Elektrodenpotential bezüglich einer zweiten Elektrode festhalten. Aus den Experimenten entnimmt man also zunächst die Änderung der Stromdichte bei konstanter Überspannung  $\eta$  und damit ein scheinbares Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$ . Kennt man das scheinbare Aktivierungsvolumen, so kann man das wahre Aktivierungsvolumen angeben, wenn das Reaktionsvolumen der jeweiligen Elektrodenreaktion bekannt ist. Da

$$\psi = \psi_0 + \eta \quad (24),$$

ergibt sich

$$\Delta V_{\eta}^{\ddagger} = \Delta V_{\psi}^{\ddagger} - \frac{z}{|z|} \alpha \Delta V_0 = -RT \left( \frac{\partial \ln j}{\partial p} \right)_{\eta, T} \quad (25).$$

Das Vorzeichen  $z/|z|$  folgt aus den Konventionen, den anodischen Strom positiv zu bezeichnen und das Metallpotential auf das Potential der Lösung zu beziehen.

Die Differenz der wahren Aktivierungsvolumina für die anodische und für die kathodische Richtung einer Elektrodenreaktion ergibt das Reaktionsvolumen  $\Delta V_0$ . Dies folgt aus (25), wenn man beachtet, daß wenigstens bei  $\eta = 0$  die Austauschstromdichte  $j = j_0$  und damit auch das scheinbare Aktivierungsvolumen  $\Delta V_{\eta}^{\ddagger}$  unabhängig von der Reaktionsrichtung sind. Mit (22) wird

$$\Delta V_0 = \Delta V_{+}^{\ddagger} - \Delta V_{-}^{\ddagger} = v_{+}^{\ddagger} - v_{-}^{\ddagger} + \left( \sum_{-} \right) y_i v_i - \left( \sum_{+} \right) y_i v_i \quad (26).$$

Gl. (26) gilt auch für  $|\eta| > 0$ , solange das partielle Molvolumen des Übergangszustandes für beide Reaktionsrichtungen konstant bleibt. Dann wird (26) mit (5) identisch, wenn man davon absieht, daß in

(26) auch Katalysatoren auftauchen, für die die Reaktionsordnungen  $y_i$  in beiden Reaktionsrichtungen gleich groß sind.

Das partielle Molvolumen  $V^\ddagger$  des Übergangszustandes läßt sich nur dann explizit angeben, wenn man die Reaktionsordnungen und die partiellen Molvolumina aller Reaktionspartner kennt, die zur Bildung des Übergangszustandes nach (11) beitragen. Diese Voraussetzungen lassen sich für alle Reaktionspartner außer dem Lösungsmittel erfüllen. Die Veränderung der Solvatstrukturen der übrigen Reaktionspartner bei der Bildung des Übergangszustandes und eine direkte Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion können nicht voneinander getrennt werden. Das praktisch bestimmbare partielle Molvolumen des Übergangszustandes, das noch die Beiträge des Lösungsmittels enthält, soll im folgenden kurz als Übergangsvolumen  $V_u^\ddagger$  bezeichnet werden.

### 2.3.3. Das Aktivierungsvolumen und Reaktionsvolumen bei geschwindigkeitsbestimmender Adsorptions-Desorptions-Reaktion

Wie in Kapitel 2.3.1. erläutert wurde, ergibt sich das Aktivierungsvolumen chemischer Reaktionen aus der Druckabhängigkeit von Reaktionsgrenzströmen. Da die Grenzströme unabhängig vom Potential sind, spielt die Veränderung des Potentials der Bezugselektrode mit dem Druck keine Rolle. Unter solchen Umständen besteht daher die Möglichkeit, auf einfache Weise das Aktivierungsvolumen z.B. einer langsamen Adsorptions-Desorptions-Reaktion



zu bestimmen, die einer schnellen elektrochemischen Reaktion (28)