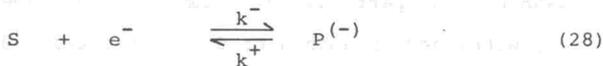


des adsorbierten Stoffes S



an der Elektrode vor- oder nachgelagert ist.

Es soll angenommen werden, daß die Austauschstromdichte der Durchtrittsreaktion stets groß gegen die Geschwindigkeit der Adsorptions- Desorptions-Reaktion ist. Die gemessene Stromdichte j ist dann die Differenz der Geschwindigkeiten von Desorptions- und Adsorptions-Reaktion. Unter der Annahme einer Langmuirschen Adsorptionsisotherme gilt

$$j = j_d - j_{ad} = k_d \cdot \theta_S - k_{ad} \cdot a_{S'} (1 - \theta_S) \quad (29)$$

θ_S ist der Bedeckungsgrad mit dem adsorbierten Stoff S, $a_{S'}$ die Aktivität des Stoffes S' in der Lösung. Die Geschwindigkeit der Adsorptionsreaktion ist analog (21) durch

$$j_{ad} = F \cdot \kappa \frac{kT}{h} \frac{a_{S'}}{\gamma^\ddagger} \exp \left[- \frac{(\mu_{o,\ddagger}^o - \mu_{S'}^o)}{RT} \right] \quad (30)$$

definiert. Für große kathodische Überspannungen tritt der Reaktionsgrenzstrom $j_{\bar{R}}$ auf, wobei $\theta_S \rightarrow 0$ geht. Differenziert man $RT \ln j_{ad}$ für $\theta_S = 0$ nach dem Druck, so erhält man das Aktivierungsvolumen ΔV_{ad}^\ddagger für die Adsorptionsreaktion als Differenz der partiellen Molvolumina V_{ad}^\ddagger des Übergangszustandes und $V_{S'}$, des Ausgangsstoffes:

$$\Delta V_{ad}^\ddagger = -RT \left(\frac{\partial \ln j_{ad}}{\partial P} \right) = V_{ad}^\ddagger - V_{S'} \quad (31)$$

Wenn das partielle Molvolumen $V_{S'}$ des Ausgangsstoffes S' bekannt ist, kann man das partielle Molvolumen v_{ad}^{\ddagger} des Übergangszustandes angeben, wobei jedoch auch hier die in Kapitel 2.3.2. besprochenen Einschränkungen bezüglich der Beteiligung des Lösungsmittels als Reaktionspartner beachtet werden müssen.

Das Reaktionsvolumen ΔV_R der Reaktion (27) kann man ermitteln, wenn die Reaktionsaustauschstromdichte $j_{o,R}$

$$j_{o,R} = k_d \cdot \theta_{S,o} = k_{ad} \cdot a_{S'} (1 - \theta_{S,o}) \quad (32)$$

beim Gleichgewichtspotential der Bruttoreaktion $S' + e^- \rightleftharpoons P^{(-)}$ bekannt ist. Die Reaktionsaustauschstromdichte $j_{o,R}$ kann nach (33) aus dem Reaktionswiderstand R_R bestimmt werden

$$R_R = \left(\frac{\partial \eta}{\partial j} \right)_{\eta \rightarrow 0} = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1}{j_{o,R}} \quad (33),$$

der sich experimentell aus der Neigung des linearen Teils der Stromspannungsbeziehung beim Gleichgewichtspotential ergibt.

Mit $K = k_{ad}/k_d$ entspricht (32) der Adsorptionsisothermen

$$\frac{\theta_{S,o}}{1 - \theta_{S,o}} = K \cdot a_{S'} \quad (34).$$

Aus (29) und (32) folgt der Zusammenhang zwischen der Grenzstromdichte $j_{\bar{R}}$ und der Reaktionsaustauschstromdichte $j_{o,R}$

$$\lim_{-\eta \rightarrow \infty} j = j_{\bar{R}} = \frac{j_{o,R}}{1 - \theta_{S,o}} \quad (35).$$

Aus (35) kann man $\theta_{S,o}$, den Bedeckungsgrad im Gleichgewicht ermitteln. Unter Beachtung von (33), (34) und (35) ergibt sich für