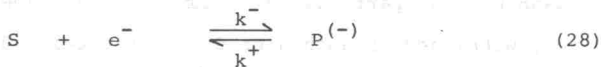


des adsorbierten Stoffes S



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

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

$\theta_S$  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

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

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  $\Delta V_{ad}^\ddagger$  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  $\Delta V_R$  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