

den Reaktionswiderstand

$$R_R = \frac{RT}{F} \cdot \frac{1 + K \cdot a_S}{j_R^-} \quad (36)$$

Differenziert man $RT \ln K$ nach dem Druck so erhält man mit (36) das Reaktionsvolumen ΔV_R der Reaktion (27)

$$RT \left(\frac{\partial \ln K}{\partial P} \right) = \Delta V_R = RT \frac{\partial \ln \left(\frac{j_R^-}{j_{O,R}} - 1 \right)}{\partial P} - V_S' \quad (37)$$

aus der Druckabhängigkeit des Reaktionswiderstandes (33) und des Reaktionsgrenzstromes (35) sowie aus dem partiellen Molvolumen V_S' . Das Aktivierungsvolumen ΔV_d^\ddagger für die Desorption ergibt sich aus ΔV_R und ΔV_{ad}^\ddagger nach einer (26) entsprechenden Beziehung.

Die theoretischen Ansätze, die in diesem Kapitel für den Fall einer heterogenen Reaktion abgeleitet wurden, gelten in gleicher Weise für eine geschwindigkeitsbestimmende homogene Reaktion. Allerdings sind die Beziehungen dann einfacher, da in den Geschwindigkeitsgleichungen kein dem Glied $(1 - \theta)$ analoger Faktor auftritt. Voraussetzung ist aber immer, daß keine Transporthemmung beteiligter Stoffe auftritt.

3. EXPERIMENTELLES

3.1. Aufbau der Meßapparatur

=====

3.1.1. Druckerzeugung und Druckmessung

Abb. 2 zeigt schematisch den Aufbau der verwendeten Meßapparatur.

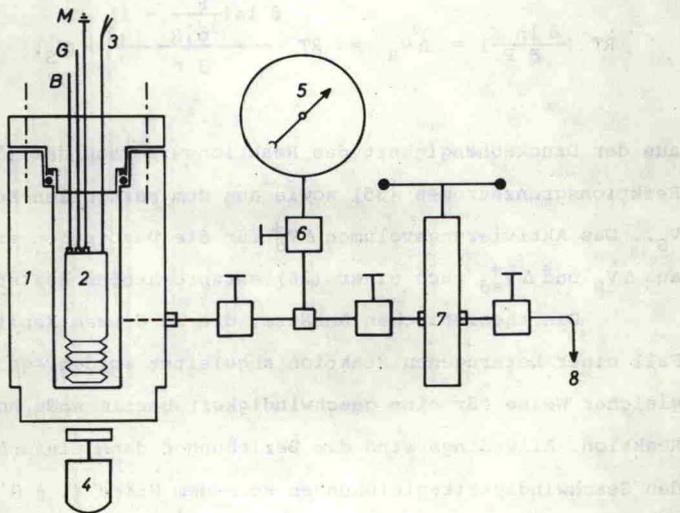


Abb. 2 Meßapparatur, schematisch

- | | |
|---------------------|---------------------|
| 1 = Autoklav | 7 = Spindelpresse |
| 2 = Meßzelle | 8 = Ölreservoir |
| 3 = Thermoelement | M = Meßelektrode |
| 4 = Magnetrührer | B = Bezugselektrode |
| 5 = Manometer | G = Gegenelektrode |
| 6 = Hochdruckventil | |

In der gezeigten Apparatur konnten Drücke bis 2.5 kbar mit einer handbetriebenen Spindelpresse a) erzeugt werden. Hydrauliköl b)