

Beziehung (66) zwischen dem stationären Bedeckungsgrad  $\theta$  und den Geschwindigkeitskonstanten, so wird

$$v_a^\ddagger = \frac{v_V^\ddagger}{1 + \frac{\theta_0(1-\theta)}{\theta(1-\theta_0)}} + \frac{v_H^\ddagger}{1 + \frac{\theta(1-\theta_0)}{\theta_0(1-\theta)}} - \frac{(1-2\theta)V_{ad}}{\frac{\theta}{\theta_0} + \frac{1-\theta}{1-\theta_0}} \quad (68).$$

In (68) tritt das partielle Molvolumen  $V_{ad}$  der adsorbierten Wasserstoffatome explizit auf. Es ist definiert durch

$$V_{ad} = RT \left[ \frac{\partial \ln \theta_0}{\partial \ln (1-\theta_0)} \right] / \partial P.$$

Aus der Druckabhängigkeit der Abklingzeit ergibt sich das Übergangsvolumen  $v_\tau^\ddagger$ . Die Abklingzeit ist<sup>56)</sup>

$$\tau = Q / \left( k_V^- \exp - \frac{\alpha_V F \varphi}{RT} + k_H^- \exp - \frac{\alpha_H F \varphi}{RT} \right) \quad (69),$$

wobei  $Q$  die Ladung ist, die zur vollständigen Bedeckung der Elektrode mit einer einfachen Schicht von Wasserstoffatomen nötig ist. Man erhält

$$v_\tau^\ddagger = \frac{v_V^\ddagger}{1 - \frac{1-\theta}{\theta}} + \frac{v_H^\ddagger}{1 - \frac{\theta}{1-\theta}} + RT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial \ln P} \right)_{\varphi, T} \quad (70).$$

Das experimentelle Ergebnis  $v_{st}^\ddagger = v_a^\ddagger = v_\tau^\ddagger$  ist nur dann sofort verständlich, wenn die Übergangsvolumina der Teilreaktionen gleich groß und in (68) und (70) jeweils die letzten Glieder auf der rechten Seite vernachlässigbar sind.

Für verschiedene Metalle unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten der Volmer-Reaktion und der Heyrovsky-Reaktion und ihr Verhältnis, das den stationären Bedeckungsgrad bestimmt. Da man experimentell findet, daß das Übergangsvolumen  $v_{st}^\ddagger$  vom Elektrodenmetall unabhängig ist, ergibt sich mit (67) wiederum

der Schluß  $V_V^\ddagger = V_H^\ddagger$ .

Es ist zunächst überraschend, daß die Übergangsvolumina der Volmer-Reaktion und der Heyrovsky-Reaktion gleich groß sind. Man kann aber annehmen, daß dies kein Zufall ist. Immerhin ist an beiden Teilreaktionen ein gemeinsamer Reaktionspartner beteiligt, nämlich das solvatisierte Proton. Dieses solvatisierte Proton muß vor der Entladung aus dem Inneren der Lösung in die Doppelschicht an der Elektrodenoberfläche gelangen. Sobald sich der Ladungsschwerpunkt etwa im Abstand der äußeren Helmholtzebene von der Elektrodenoberfläche befindet, kann der Ladungsübergang stattfinden. Offenbar wird aber das Proton erst entladen, wenn es in einem für den Ladungsübergang günstigen Solvatationszustand vorliegt, der für die Volmer- und die Heyrovsky-Reaktion derselbe ist. Entsprechend dieser Interpretation ist das Übergangsvolumen als das partielle Molvolumen des adsorbierten Protons im Übergangszustand aufzufassen.

Beim Übergang vom normalen Solvatationszustand des Protons in der Lösung zum Solvatationszustand des adsorbierten Protons im Übergangszustand vermindert sich das Volumen um knapp  $8 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  von  $-5.2 \text{ cm}^3/\text{Mol}$  auf  $-13.0 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ . Diese Volumenverminderung läßt sich im wesentlichen auf den Abbau der voluminösen äußeren Hydrathülle des Protons zurückführen. Das Übergangsvolumen entspricht recht genau dem partiellen Molvolumen eines einfach geladenen Ions mit verschwindendem Eigenvolumen. Dieses Molvolumen ist allein auf die Elektrostriktion des Wassers im Feld einer Elementarladung zurückzuführen. Extrapoliert man die Kurve in Abb. 33 auf verschwindendes Kristallvolumen, so führt das auf ein partielles Molvolumen von  $-13.0 (+1) \text{ cm}^3/\text{Mol}$ .