

13. Heitbaum, J. und W. Vielstich, *Electrochim. Acta* **18**, 501, 967 (1973).
14. Gerischer, H., *Physical Chemistry*, Vol. IX A, p. 463 (edited by M. Eyring, B. Henderson, W. Jost) (New York 1970).
15. Trasatti, S., *Electroanal. Chem.* **33**, 351 (1971); **39**, 163 (1972).
16. Vetter, K. J., *Electrochemical Kinetics* (New York-London 1967).
17. Gileadi, E., E. Kirowa-Eisner und J. Penciner, *Experiments in Interfacial Electrochemistry*.
18. Adams, R. N., *Electrochemistry at Solid Electrodes* (New York 1969).

Anhang A

Einige Grundbegriffe aus der Thermodynamik

Wir wollen hier anschauliche Definitionen der Begriffe ‚elektrochemisches Potential‘, ‚chemisches Potential‘, ‚inneres Potential‘ und ‚äußeres Potential‘ geben. Die exakten Definitionen finden sich in Band V (*R. Haase, Elektrochemie I*).

In der Elektrodynamik wird das elektrische Potential eines Punktes x im Vakuum bekanntlich als die ladungsbezogene Arbeit definiert, die erforderlich ist, um eine Probeladung aus dem Unendlichen zum Punkte x zu bringen. Analog definiert man das elektrochemische Potential $\bar{\mu}_i^z(x)$ einer geladenen Teilchensorte i in der Phase α an der Stelle x als die stoffmengenbezogene Arbeit, die notwendig ist, um Teilchen der Sorte i isotherm, reversibel und bei gegebenem Volumen zum Ort x in der Phase α zu bringen (vgl. Band I, *R. Haase, Thermodynamik*).

Man kann nun das elektrochemische Potential in zwei Anteile aufspalten: In das chemische Potential μ_i^z , welches nur von Druck, Temperatur und der Zusammensetzung der Phase α abhängt, und einen Anteil $z_i F \varphi^\alpha$, welcher durch die makroskopische Ladungsverteilung bestimmt wird. Hierbei ist φ^α das *innere elektrische Potential* der Phase α und z_i die Ladungszahl der Teilchensorte i . Das innere Potential läßt sich durch Anlegen einer äußeren Spannung verändern, das chemische Potential jedoch nicht. Es gilt also:

$$\bar{\mu}_i^z(x) = \mu_i^z + z_i F \varphi^\alpha . \quad [\text{A1}]$$

Das innere Potential ist nicht meßbar, da man mit einem Meßinstrument nur an die Oberfläche einer Phase gelangen kann. Deshalb definiert man das *äußere elektrische Potential* Ψ^α als diejenige ladungsbezogene Arbeit, die man gegen die *Coulombkräfte* verrichten muß, um eine Probeladung bis an die Oberfläche der Phase α zu bringen. Das äußere Potential ist somit meßbar. Die zusätzliche ladungsbezogene Arbeit, die notwendig wäre, um die Probeladung von der Oberfläche ins Innere der Phase zu bringen, bezeichnet man als *elektrisches Oberflächenpotential* χ^α . Also gilt:

$$\varphi^\alpha = \Psi^\alpha + \chi^\alpha . \quad [\text{A2}]$$

Das Oberflächenpotential χ^α rührt von der Dipolschicht her, die sich an der Oberfläche der Phase α befindet.

Anhang B

Zur Umrechnung bisher üblicher Einheiten auf SI-Einheiten

(SI: Système International d'Unités)

Die Einführung des neuen Einheitensystems bezweckt eine Vereinfachung und Vereinheitlichung sowie die Zurückführung auf die Basiseinheiten Meter (m), Kilogramm (kg), Sekunde (s) und Ampere (A).

Allgemein wichtige Einheitenamen sind:

Newton $N = \text{kg m s}^{-2}$

Joule $J = \text{kg m}^2 \text{s}^{-2}$ anstelle von cal (1 cal \approx 4,19 J)

Coulomb $C = \text{As}$

Im folgenden haben wir für einige der in der Elektrodenkinetik vorkommenden Größen die SI-Einheiten angegeben.

c_i	Konzentration des Stoffes i	mol m^{-3}	statt mol l^{-1} oder mol cm^{-3}
D	Diffusionskoeffizient	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$	statt $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
δ	Diffusionsschichtdicke	m	statt cm
E	Spannung	V	
W, U, Q	Arbeit, Energie, Wärme	J	statt erg (= 10^{-7} J) oder eV ($\approx 1,60 \cdot 10^{-19}$ J)
	(1 eV pro Molekül $\hat{=}$ 23,062 kcal mol $^{-1}$)		
F	<i>Faraday</i> -Konstante	C mol^{-1}	= As mol^{-1}
G	Freie Enthalpie	J	statt kcal oder cal
i	Strom(stärke)	A	
j	Stromdichte	A m^{-2}	statt mA cm $^{-2}$
j_0	Austauschstromdichte	A m^{-2}	statt mA cm $^{-2}$
k	<i>Boltzmann</i> -Konstante	J K^{-1}	statt cal grad $^{-1}$ oder erg grad $^{-1}$
k_{ox}	anodische Geschwindigkeitskonstante einer Elektrodenreaktion	bei 1. Ordnung m s^{-1}	bei n-ter Ordnung $\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$
k_{red}	kathodische Geschwindigkeitskonstante einer Elektrodenreaktion	m s^{-1}	$\text{mol}^{1-n} \text{m}^{3n-2} \text{s}^{-1}$
κ	Leitfähigkeit (spezif. Leitfähigkeit)	$\text{S m}^{-1} \{ \Omega^{-1} \text{m}^{-1} \}$	statt $\{ \Omega^{-1} \text{cm}^{-1} \}$
k_f	Geschwindigkeitskonstante (bimol.)	$\text{m}^{-3} \text{s}^{-1}$	statt $\text{cm}^{-3} \text{s}^{-1}$ oder $\text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$
μ_i	Chem. Potential des Stoffes i	J mol^{-1}	statt kcal mol $^{-1}$ oder cal mol $^{-1}$
N_L	<i>Avogadro</i> -Konstante (<i>Loschmidtsche</i> Zahl)	mol^{-1} (beachte $R = N_L \cdot k$)	
R	Gaskonstante	$\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	statt cal grad $^{-1} \text{mol}^{-1}$

Sachverzeichnis

- adiabatischer Reaktionsablauf 38
Adsorbat – Einfluß auf Reaktionen 79
Adsorption 6, 11, 12, 30, 31, 70 ff.
–, im Unterspannungsbereich 91, 92
Adsorptionsbindung 72, 73
Adsorptionsisotherme 71 ff.
–, *Frumkinsche* 72
–, *Langmuirsche* 71
–, *Temkinsche* 72
Aktivierter Komplex 1 ff., 21 ff.
Aktivierungsenergie 1 ff., 21 ff.
–, Berechnung 35 ff.
–, Potentialabhängigkeit 22 ff.
–, bei Adsorption 71
Anfangs-Strom-Spannungskurve 103
anodischer Strom 5, 21 ff., 39, 42
Austauschstrom 25 ff., 28
–, Berechnung 40, 41
–, -dichte für die Wasserstoffabscheidung 122
–, Konzentrationsabhängigkeit 25, 56 ff.
–, Standard-, 25
Austrittsarbeit, Elektronen-, 19, 20
–, bei Adsorption im Unterspannungsbereich 91, 92
–, und Wasserstoffentwicklung 125
- Bedeckungsgrad 71 ff.
Berechnung der Aktivierungsenergie 35 ff.
Butler-Volmer-Gleichung 25 ff., 31
–, bei der Adsorption 74 ff.
- Chemische Reaktion 8
–, nachgelagert 8, 104
–, vorgelagert 8, 69, 70, 115, 116
Chemisorption 7, 12, 19
- Debye-Länge* 15, 43
Diffusionsgrenzstrom 60, 61
Diffusionsschicht, *Nernstsche* (δ_N) 59 ff.
–, an der rotierenden Scheibe 68
–, bei konvektiver Diffusion 66 ff.
–, Konzentrationsverteilung 61
Dissoziation schwacher Säuren 8, 70, 115, 116
Dissoziationsfeldeffekt 8
Doppelimpulsmethode 103
Doppelschicht
–, diffuse 12, 13, 14, 15, 16, 17
–, starre 12, 13, 14, 17
Doppelschicht, elektrolytische 9 ff.
–, differentielle (Doppelschicht-)Kapazität (C_D) 10, 11, 19
–, integrale (Doppelschicht-)Kapazität (C_D) 10
Dreieckspannungsmethode, potentiostatische 107 ff.
–, Deckschichtdiagramm 109
–, einmaliger Potentialdurchlauf
–, bei gehemmter Diffusion 110, 111
–, bei gehemtem Ladungsdurchtritt 111, 112
–, Prinzipschaltbild 107
Durchtrittsfaktor (α) 22, 27 ff., 41, 52
Durchtrittsreaktion 8, 20 ff., 32 ff.
Durchtrittswiderstand 27
- Einschaltvorgang (Einschaltimpuls)
–, galvanostatisch 101 ff.
–, Schaltschema 101
–, zur Untersuchung nachgelagerter Reaktionen 104
–, potentiostatisch 97 ff.
Elektrochemilumineszenz 131 ff.
–, Spektrum des Perylens 132
Elektrolysestrom
–, bei konstantem Potential 62, 63
–, bei konstantem Strom 64 ff.
–, Transitionszeit 64, 65
Elektrolytwiderstand 102, 105, 106
Elektrokapillarkurve des Quecksilbers 18, 19
Elektronen-Verteilung 33 ff.
–, *Fermi-Verteilung* 34
Ellipsometrie 118
Ersatzschaltbild der Phasengrenze 105
Excimere 133
- Flade-Potential* 88
Franck-Condon-Prinzip 32, 35
Fremdelektrolyt 9, 32
- Geschwindigkeitsbestimmender Schritt 52, 53, 59
Geschwindigkeitskonstante 1 ff., 20 ff., 38
–, Potentialabhängigkeit 21 ff.
Gleichgewichtspotential (φ_0) 5, 24, 40
Grenzschicht (Phasengrenze) 4 ff.
–, Ersatzschaltbild 105
- Halbkristallage 80, 82
Halbleiterelektroden 42 ff.

- , Bandaufwölbung 44, 45
- , Fotoeffekte 49, 50
- , Stromspannungsdiagramm 49
- Helmholtzebene* 7
- , äußere (o.H.p.) 7, 9, 12, 15, 32
- , innere (i.H.p.) 7, 31
- Helmholtzschicht* 7
- , äußere (o.H.l.) 7, 10, 12
- , innere (i.H.l.) 7
- Hydrazinoxidation 138 ff.
- , Katalysator für die anodische Hydrazinoxidation 140, 141
- , Hydrazin/Wasserstoffmischelektrode 139, 141

- i.H.l.- (bzw. i.H.p.)-Mechanismus 8, 30 ff.
- Inhibitor (bei der Metallabscheidung und -auflösung) 89, 90
- Internationale Einheiten (SI) 144

- Katalysator** 3
- , für die anodische Hydrazinoxidation 140, 141
- , für die Wasserstoffabscheidung 122, 123
- Katalyse 3
- kathodischer Strom 5, 21 ff., 39
- Korrosion 92 ff.
- , Eisen 96
- Korrosionsstrom 88, 93, 94

- Ladungsdurchtritt** 3
- (s. auch Durchtrittsreaktion)
- Ladungsinjektion (in Nichtleiterkristalle) 134 ff.
- , beim Anthracen 136
- , beim Perylen 137, 138
- Ladungsnullpunkt (p.z.c.) 6, 10, 15, 17 ff.
- Lokalströme 96, 97
- Luggin-Kapillare* 101, 102

- Metallabscheidung** 8, 80 ff.
- , auf artfremder Unterlage 90 ff.
- , Keim, zweidimensionaler 81, 86 ff.
- , Kristallwachstum 8
- , Oberflächendiffusion 80, 83
- Metallauflösung 8, 80 ff.
- Metallionenelektrode 20, 21
- Mischpotential 93, 94, 140

- Navier-Stokes-Gleichung* 68
- Nernstsche Diffusionsschicht*
- s. Diffusionsschicht
- nichtadiabatischer Reaktionsablauf 38

- o.H.l. (bzw. o.H.p.)-Mechanismus 8, 21, 23, 32

- Oxidation 5
- Oxidschicht 89

- Passivität** 88
- Phasengrenze 4 ff.
- , Ersatzschaltbild 105
- Photoeffekt 49, 138
- Physicosorption 6, 7, 17
- Potential
- , äußeres 143
- , chemisches 143
- , elektrochemisches 143
- , Gleichgewichts- 5, 24
- , inneres 143
- , Oberflächen- 143
- Potentialabhängigkeit der Aktivierungsenergie 22 ff.
- Potentialabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten 21 ff.
- Pourbaix-Diagramme* 96
- Prandtsche Strömungsgrenzschicht*
- s. Strömungsgrenzschicht

- Quecksilber, Elektrokapillarkurve** 18, 19

- Radiochemische Adsorptionsmessungen** 121
- Raumladung 5, 6
- Reaktionsgrenzschicht (δ_R) 70
- Reaktionskoordinate 2, 3, 23
- Reaktionsordnung, elektrochemische 54 ff.
- Redoxelektrode 20 ff., 32 ff.
- Reduktion 5
- Reflexionsspektroskopie, innere 118
- Reorganisationsenergie (E_s) 37 ff.
- Rotierende Elektroden 113 ff.
- , Bestimmung der Austauschstromdichte 113 ff.
- , Untersuchung der Sauerstoffreduktion mit einer Scheibe-Ring-Elektrode 126 ff.
- , Untersuchung vorgelagerter chemischer Reaktionen 115, 116
- rotierende Doppelring-Elektrode 133

- Sauerstoffelektrode 126 ff.
- , Sauerstoff-Wasserstoffperoxid-Mechanismus 126, 129
- Schraubenversetzung 85, 86
- Silberabscheidung aus cyanidhaltiger Lösung 56 ff.
- Singulett-Zustand 132
- Solvathülle 7, 35
- Standardgleichgewichtspotential (φ_{00}) 21
- Stoßtheorie 1
- Stoßzahl 1

Strömungsgrenzschicht, *Prandtsche* (δ_p)
67

–, an der rotierenden Scheibe 68, 69

Strom, anodischer 5, 21ff., 39, 42

–, kathodischer 6, 21ff., 39

Tafelsches Gesetz (Tafelgerade) 29, 41

Transmissionsspektroskopie 117

Triplettzustand 132

Überspannung 25ff., 58, 59

–, Diffusions- 59ff.

–, Durchtritts- 25, 30

–, Konzentrations- 29, 30

–, Kristallisations- 59

–, zweier aufeinanderfolgender Ladungsdurchtritte 51, 52

Unterspannungsbereich 91, 92

Volmer-Tafel-Mechanismus 8, 78, 123

Warburg-Impedanz 105

Wasserstoffabscheidung,

–, Katalysator für die ... 122, 123

Wasserstoffelektrode 122ff.

–, anodische Oxidation von Wasserstoff
124

–, Austauschstromdichte 122

–, Austauschstromdichte der Wasserstoffabscheidung und Elektronenausstrittsarbeit 125

–, dynamische 108

–, *Volmer-Heyrowsky*-Mechanismus 123

–, *Volmer-Tafel*-Mechanismus 123

Wasserstoffüberspannung 123

–, und Hydrazinoxidation 140, 141

Zwischenprodukte 84, 85, 97, 116, 117

Grundzüge der Physikalischen Chemie in Einzeldarstellung

Herausgegeben von Prof. Dr. ROLF HAASE (Aachen)

1. *R. Haase* (Aachen)
Thermodynamik
VIII, 142 Seiten, 15 Abb., 6 Tab. DM 18,—
2. *G. Findenegg* (Bochum)
Statistische Thermodynamik
In Vorbereitung.
3. *R. Haase* (Aachen)
Transportvorgänge
VIII, 95 Seiten, 15 Abb., 5 Tab. DM 12,—
4. *K.-H. Homann* (Darmstadt)
Reaktionskinetik
X, 154 Seiten, 43 Abb., 7 Tab. DM 22,—
5. *R. Haase* (Aachen)
Elektrochemie I:
Thermodynamik elektrochemischer Systeme
VII, 74 Seiten, 6 Abb., 3 Tab. DM 12,—
6. *W. Vielstich* und *W. Schmickler* (Bonn)
Elektrochemie II:
Kinetik elektrochemischer Systeme
XII, 147 Seiten, 99 Abb., 6 Tab. DM 28,—
7. *K. G. Weil* (Darmstadt)
Grenzflächenerscheinungen
In Vorbereitung.
8. *G. Rehage* und *W. Borchard* (Clausthal)
Hochpolymere
In Vorbereitung.
9. *K. Hensen* (Frankfurt a. M.)
Molekülbau und Spektren
In Vorbereitung.
10. *K. Hensen* (Frankfurt a. M.)
Theorie der chemischen Bindung
X, 149 Seiten, 39 Abb., 17 Tab. DM 20,—

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT