

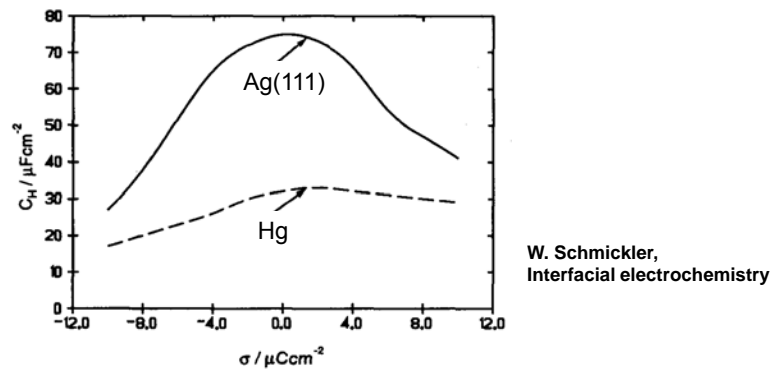
## Helmholtzkapazität

### Ursprung der Helmholtzkapazität:

- atomare Struktur der Flüssigkeit nahe der Oberfläche (wg. endlicher Ionen-  
größe muss gelten  $x \geq d_{\text{äußere Helmholtzschicht}}$ ).

Dielektrische Sättigung bei hohen  $\sigma_{ME} \rightarrow$  Maximum in  $C_H$  am  
Nullladungspotential

- Elektronische Struktur der Metalloberfläche



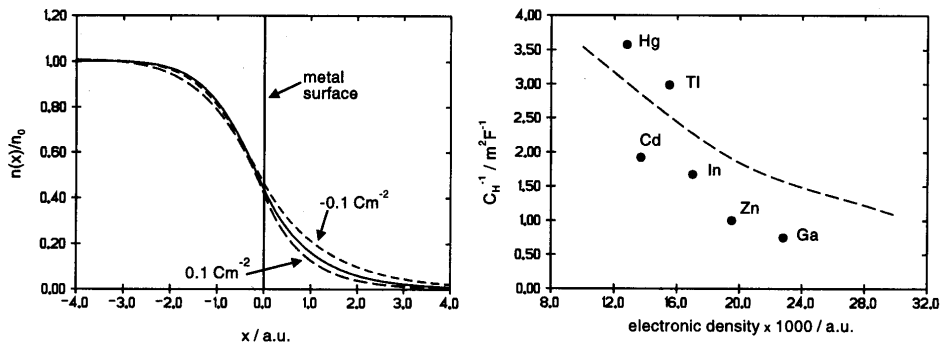
## Schmickler-Henderson Theorie

### Grundidee:

Hohe Polarisierbarkeit der Elektronen an Metalloberfläche

$\rightarrow \Delta\phi$  wird teilweise kompensiert durch Änderung des Oberflächenpotentials  $\chi$

$\rightarrow$  Beitrag zu  $C_H$  (abhängig von elektronischer Struktur des Metalls)

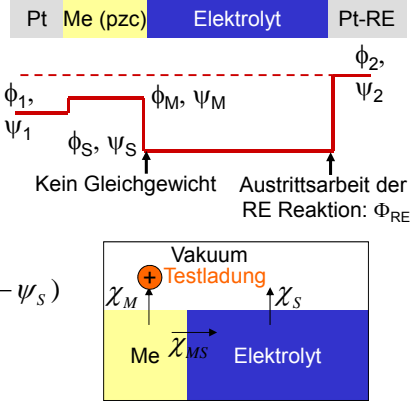


## Nullladungspotential

### Korrelation mit Austrittsarbeit des Metalls:

Betrachte Metallelektrode am pzc, gemessen gegen Referenzelektrode. Unter der Annahme gleicher Austrittsarbeiten  $\Phi_{Pt}$  der beiden Pt-Drähte ( $\rightarrow \chi_1$  und  $\chi_2$  identisch) gilt:

$$\begin{aligned}
 U_{pzc} &= \phi_1 - \phi_2 \\
 &= \psi_1 - \psi_2 \\
 &= (\psi_1 - \psi_M) + (\psi_M - \psi_S) + (\psi_S - \psi_2) \\
 &= [(\Phi_M - \Phi_{Pt}) + (\Phi_{Pt} - \Phi_{RE})] / e_0 + (\psi_M - \psi_S) \\
 &= [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 + (\psi_M - \psi_S) \\
 &= [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 - \chi_M + \chi_{MS} + \chi_S
 \end{aligned}$$



Keine Wechselwirkungen Metall-Lösung:  $\chi_{MS} = \chi_M - \chi_S$

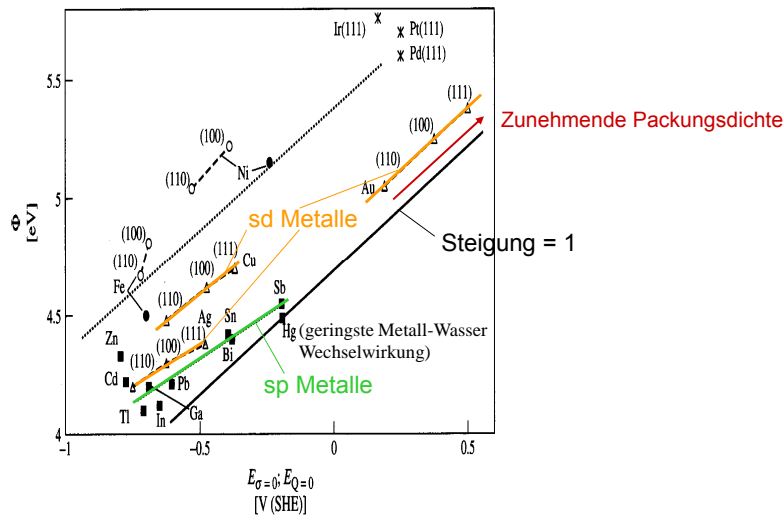
Wechselwirkungen Metall-Lösung:  $\psi_M - \psi_S = \Delta\chi_M - \Delta\chi_S \ll [(\Phi_M - \Phi_{RE})] / e_0$

$$\rightarrow U_{pzc} = [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0 + \Delta\chi_M - \Delta\chi_S \approx [\Phi_M - \Phi_{RE}] / e_0$$

$U_{pzc}$  ca. proportional zur Austrittsarbeit des Metalls (bei gleichem Lösungsmittel und RE)

## Nullladungspotential

### Korrelation mit Austrittsarbeit des Metalls



E. Lust, in: Encyclopedia of Electrochemistry, Vol.1, E. Gileadi, M. Urbakh (eds.), Wiley-VCH, Weinheim, 2002