

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	11
1.1	Motivation	11
1.2	Fehlerkonzept und Gliederung	14
2	Bindungsaspekte	24
2.1	Die chemische Bindung im einfachen Molekül	24
2.1.1	Die ideal kovalente Bindung	24
2.1.2	Die polare kovalente Bindung	28
2.1.3	Die Ionenbindung	30
2.1.4	Die metallische Bindung	32
2.1.5	Weitere Übergangsformen der chemischen Bindung	33
2.1.6	Zweizentrenpotentialfunktionen	34
2.2	Viele Atome im Kontakt	36
2.2.1	Das Bändermodell	37
2.2.2	Ionenkristalle	51
2.2.3	Molekülkristalle	56
2.2.4	Kovalenzkristalle	59
2.2.5	Metallkristalle	60
2.2.6	Mischformen der Bindung im Festkörper	62
2.2.7	Kristall- und Festkörperstrukturen	63
3	Phononen	67
3.1	Einstein- und Debye-Modell	67
3.2	Komplizierungen	71
4	Gleichgewichtsthermodynamik des perfekten Festkörpers	75
4.1	Vorbemerkungen	75
4.2	Formalismus der Gleichgewichtsthermodynamik	75
4.3	Beispiele zur Gleichgewichtsthermodynamik	89
4.3.1	Modifikationsumwandlung	89
4.3.2	Schmelzen und Verdampfen	91
4.3.3	Fest-Fest-Reaktion	92
4.3.4	Fest-Gas-Reaktion	92

4.3.5	Phasengleichgewichte und Mischungsreaktionen	95
4.3.6	Räumliche Gleichgewichte in inhomogenen Systemen	103
4.3.7	Die thermodynamischen Zustandsfunktionen des perfekten Festkörpers	106
5	Gleichgewichtsthermodynamik des realen Festkörpers	109
5.1	Vorbemerkungen	109
5.2	Gleichgewichtsthermodynamik atomarer Punktdefektbildung	110
5.3	Gleichgewichtsthermodynamik elektronischer Fehler	126
5.4	Höherdimensionale Defekte	136
5.4.1	Zur Gleichgewichtskonzentration	136
5.4.2	Versetzungen: Struktur und Energetik	138
5.4.3	Grenzflächen: Struktur und Energetik	142
5.4.4	Grenzflächenthermodynamik und lokale mechanische Grenzflächengleichgewichte	148
5.5	Punktfehlerreaktionen	157
5.5.1	Einfache interne Defektgleichgewichte	157
5.5.2	Externe Defektgleichgewichte	163
5.6	Dotiereffekte	179
5.7	Wechselwirkungen zwischen den Fehlern	202
5.7.1	Assoziat	203
5.7.2	Aktivitätskoeffizienten	212
5.8	Randschichten und Größeneffekte	218
5.8.1	Allgemeines	218
5.8.2	Konzentrationsprofile in Raumladungszonen	224
5.8.3	Leitfähigkeitseffekte	229
5.8.4	Thermodynamik der Grenzflächenchemie	234
5.8.5	Beispiele und Ergänzungen	242
6	Kinetik und irreversible Thermodynamik	264
6.1	Transport und Reaktion	264
6.1.1	Transport und Reaktion im Lichte der irreversiblen Thermodynamik	265
6.1.2	Transport und Reaktion im Lichte der chemischen Kinetik	271
6.2	Elektrische Beweglichkeit	279
6.2.1	Ionenbeweglichkeit	279
6.2.2	Elektronenbeweglichkeit	287
6.3	Phänomenologische Diffusionskoeffizienten	290
6.3.1	Ladungsträgertransport	290
6.3.2	Tracer-Diffusion	292
6.3.3	Chemische Diffusion	295
6.3.4	Die phänomenologischen Diffusionskoeffizienten gemeinsam betrachtet	300

6.4	Konzentrationsprofile	303
6.5	Diffusionskinetik der Stöchiometrieänderung	308
6.6	Komplizierungen des Materietransportes	315
6.6.1	Interne Wechselwirkungen	315
6.6.2	Randschichten und Korngrenzen	328
6.7	Oberflächenreaktion	334
6.7.1	Elementarprozesse	334
6.7.2	Reaktionskopplungen	337
6.7.3	Phänomenologische Ratenkonstanten	344
6.7.4	Reaktivität, chemischer Widerstand und chemische Kapazität	356
6.8	Katalyse	357
6.9	Festkörperreaktionen	362
6.9.1	Grundprinzipien	362
6.9.2	Morphologische und mechanistische Komplizierungen	374
6.10	Nichtlineare Erscheinungen	378
6.10.1	Irreversible Thermodynamik und chemische Kinetik in Gleichgewichtsferne sowie die spezielle Rolle der Autokatalyse	378
6.10.2	Nichtgleichgewichtsstrukturen in Zeit und Raum	384
6.10.3	Das Konzept der fraktalen Geometrie	389
7	Festkörperelektrochemie: Messtechniken und Anwendungen	395
7.1	Vorbemerkungen: Strom und Spannung im Lichte der Defektchemie	395
7.2	Stromlose Zellen	400
7.2.1	Gleichgewichtszellen: Thermodynamische Messungen und potentiometrische Sensoren	400
7.2.2	Zellen mit Überführung und chemische Polarisation: Messung der Transportparameter und chemische Filter	408
7.3	Strombelastete Zellen	414
7.3.1	Elektrochemische Pumpen, Leitfähigkeitssensoren und andere Anwendungen	414
7.3.2	Messzellen	419
7.3.3	Volumen- und Phasengrenzeffekte	421
7.3.4	Stöchiometrische Polarisation	440
7.3.5	Coulometrische Titration	455
7.3.6	Impedanzspektroskopie	457
7.3.7	Inhomogenitäten und Heterogenitäten: Mehrpunktmessungen und Punktelektroden	468
7.4	Stromliefernde Zellen	475
7.4.1	Allgemeines	475
7.4.2	Brennstoffzellen	477
7.4.3	Batterien	482
7.4.4	Tabellen-Anhang	490

10

8 Literaturverzeichnis

Sachverzeichnis

Inhaltsverzeichnis

495

518