

2.1 / 1 Struktur einkomponentiger Flüssigkeiten

Flüssigkeiten sind dichte, stark korrelierte (\rightarrow potentielle Energie) Phasen

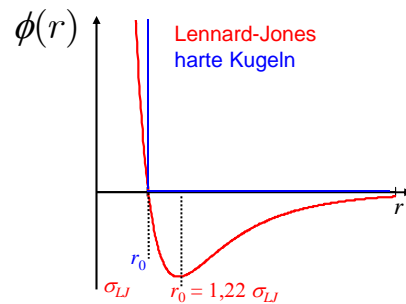
“Einfache” Flüssigkeiten (z.B. Ar):

Kugelsymmetrisches Wechselwirkungspotential $\phi(\vec{r}) = \phi(r)$

z.B.: a) Lennard-Jones Potential ($\sigma_{LJ} \equiv$ Lennard-Jones-Radius)

$$\phi(r) = a \cdot r^{-12} - b \cdot r^{-6} = 4\varepsilon \cdot \left[\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right]$$

$$\text{b) Hartkugelmodell } \phi(r) = \begin{cases} \infty & \text{für } r < 2r_0 \\ 0 & \text{für } r \geq 2r_0 \end{cases}$$



2.1 / 2 Struktur einkomponentiger Flüssigkeiten

Lokale Ordnung in Flüssigkeiten:

Optimale lokale Konfiguration, wenn alle Abstände zwischen Nachbarn = $2 r_0$

\rightarrow lokale tetraedrische/ikosaedrische Ordnung:



Geht nicht wegen:

- 1) thermischer Energie der Teilchen
- 2) Geometrischer Unmöglichkeit einer (defektfreien) raumfüllenden tetraedrischen/ikosaedrischen Ordnung (5-zählige Symmetrieachse)

\rightarrow In Flüssigkeiten überwiegt Tendenz zu lokaler Packung, in kristallinen Festkörpern Tendenz zur Erfüllung der globalen Packungsbedingung (Translationssymmetrie).

2.1 / 3 Paarverteilungsfunktion

Quantitative Beschreibung der Flüssigkeitsstruktur über radiale Paarverteilungsfunktion:

$$g(r) = \frac{1}{\rho} \left\langle \sum_{\alpha \neq \alpha_0} \delta(r - (r_\alpha - r_{\alpha_0})) \right\rangle_{\alpha_0}$$

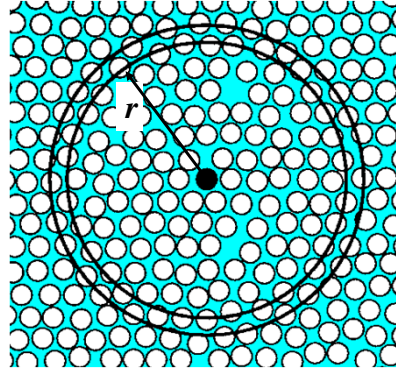
Experimentelle Bestimmung über Streuexperimente →

Strukturfaktor der Flüssigkeit:

$$S(\vec{q}) = \rho \left[1 + \int g(\vec{r}) e^{-i\vec{r}\vec{q}} d\vec{r} \right]$$

$\vec{q} \equiv$ Streuvektor

$\rho \equiv$ (mittlere) Teilchendichte



2.1 / 4 Struktur von Elektrolytlösungen

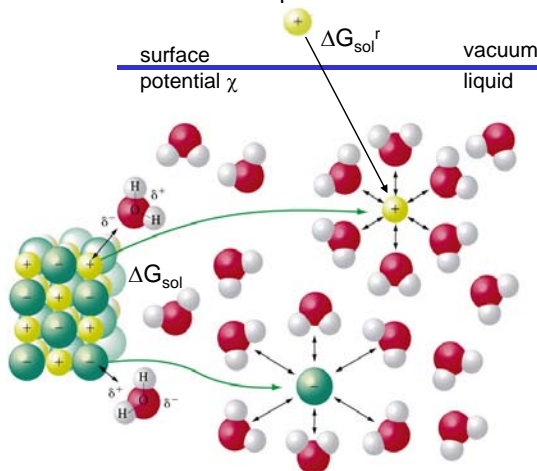
Interaction of ions with dipole moments of solvent:

• real free energy of solvation ΔG_{sol}^r :

- interaction energy with solvent volume
- work due to surface dipole

• tabulated values ΔG_{sol} :

- interaction energy with solvent volume
- measured vs. reference (H^+)
- increases with $z_{\text{ion}}, \epsilon_{\text{solv}}$
- decreases with r_{ion}



2.1 / 5 Struktur von Elektrolytlösungen

Positions of (solvated) ions in equilibrium determined by:

- electrostatic interactions (→ ordering)
 - thermal motion (→ random arrangement)
- spherical distribution of counter ions

Screening of ionic electrostatic potential $\phi(r)$ by excess charge $\rho(r)$ of counter ions quantitatively described by Debye-Hückel model:

$$\phi(r) = \frac{ze_0}{4\pi\epsilon_0\epsilon r} \cdot e^{-r/L_D} ; \quad \rho(r) = \frac{ze_0}{4\pi r L_D^2} \cdot e^{-r/L_D}$$

$$L_D \equiv \text{Debye screening length} = \left(ze_0 \sqrt{2n_0 / \epsilon\epsilon_0 k_B T} \right)^{-1}$$

n_0 ≡ ion number density in electrolyte volume

1-1 electrolyte (NaCl), 300 K

| | | | | |
|--------------------------|------------------|------------------|------------------|---------------------|
| c [mol/dm ³] | 10 ⁻⁴ | 10 ⁻³ | 10 ⁻² | (10 ⁻¹) |
| L _D [nm] | 30.4 | 9.6 | 3.04 | (0.96) |

