

Übungsaufgaben zur Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013

Blatt 6

Aufgabe 15

Intermolekulare Wechselwirkungen werden häufig durch empirische Potentiale $V(r)$ beschrieben, wobei r der Abstand der Moleküle voneinander ist. Eine gebräuchliche Form ist das sog. Lennard-Jones-, „6-12“-Potential:

$$V_{LJ}(r) = 4\varepsilon \left(\left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{LJ}}{r} \right)^6 \right)$$

mit den Parametern ε und σ_{LJ} .

a) Skizzieren Sie $V_{LJ}(r)$ und machen Sie sich die Bedeutung der Parameter klar.

b) Das harmonische Potential $V_h(r) = \frac{1}{2} k (r-r_e)^2$ mit den Parametern k (Kraftkonstante) und r_e (Gleichgewichtsabstand) erleichtert viele Rechnungen beträchtlich. Nähern Sie $V_{LJ}(r)$ um das Minimum herum durch $V_h(r)$ an (Reihenentwicklung), d.h. drücken Sie k und r_e mit Hilfe von ε und σ_{LJ} aus.

c) Berechnen Sie in harmonischer Näherung, d.h. unter Verwendung des harmonischen Potentials, Kraftkonstante und Schwingungsfrequenz eines hypothetischen Ne_2 -Moleküls ($\sigma_{LJ} = 275 \text{ pm}$, $\varepsilon/k_B = 35,6 \text{ K}$, k_B : Boltzmann-Konstante).

Aufgabe 16

Das Morse-Potential, $V_M(r) = D_e \{1 - \exp[-\beta(r-r_e)]\}^2$, das bereits in Aufgabe 14 (Blatt 6) behandelt wurde, soll hier noch einmal detaillierter betrachtet bzw. erweitert werden. Für das RbH -Molekül wurden mit spektroskopischen Methoden folgende Parameter bestimmt:

$$D_e = 15505 \text{ cm}^{-1} \text{ und } \beta = 9,11 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}.$$

Zeichnen Sie die Potentialkurve um den Gleichgewichtsabstand $r_e = 236,7 \text{ pm}$ von 50 pm bis 800 pm . Untersuchen Sie dann, wie die Rotation eines Moleküls seine Bindungsenergie formal schwächt, indem Sie die kinetische Energie der Rotation berücksichtigen und $V_{\text{eff}}(r) = V_M(r) + hcB(r)J(J+1)$ mit $B(r) = h/(8\pi^2 c\mu r^2)$ auftragen. Zeichnen Sie diese Kurven für $J = 40, 80$ und 100 in dasselbe Diagramm ein, und achten Sie darauf, wie die Dissoziationsenergie durch die Rotation beeinflusst wird. (Verwenden Sie $B(r_e) = 3,020 \text{ cm}^{-1}$, das erleichtert die Rechnung).

Anmerkungen: Die Änderung von Dissoziationsgeschwindigkeiten durch Rotationsanregung ist ein wichtiges modernes Forschungsgebiet der Reaktionskinetik. Das sog. effektive Potential, $V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{M}}(r) + V_{\text{cent}}(r)$ mit dem Zentrifugalpotential $V_{\text{cent}}(r) = h^2/(8\pi^2\mu r^2)$, entspricht dem Potential im (mit dem Molekül) mitrotierenden Koordinatensystem.