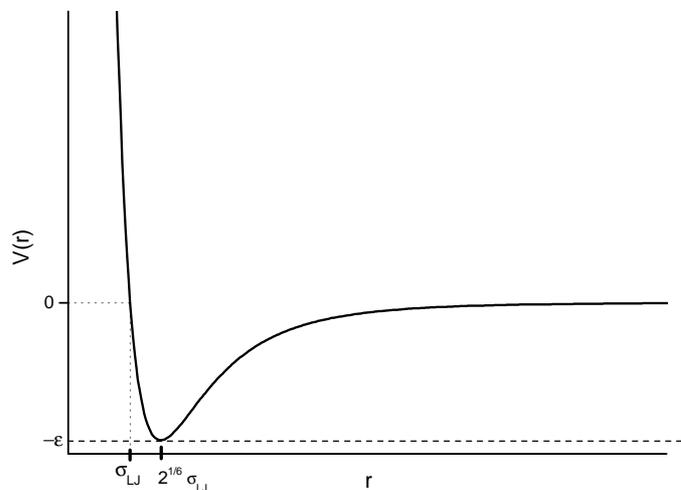


**Lösungsvorschläge zu den Übungsaufgaben
der Wahlpflichtvorlesung Reaktionskinetik SS 2013
ohne Gewähr**

Blatt 6

Aufgabe 15

a)



ϵ : Tiefe der Potentialmulde

σ_{LJ} : Radius, bei dem sich repulsive und attraktive WW ausgleichen, entspricht nahezu dem Gleichgewichtsabstand. Kann anschaulich als doppelter Radius des einzelnen Teilchens interpretiert werden.

b) Taylor-Entwicklung um r_e :

$$V(r) = V(r_e) + \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r_e} (r - r_e) + \frac{1}{2!} \cdot \left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e} (r - r_e)^2 + \dots$$

Bestimmung des Gleichgewichtsabstands r_e :

$$\begin{aligned} \frac{dV}{dr} &= 4\epsilon \left(-12 \frac{\sigma^{12}}{r^{13}} + 6 \frac{\sigma^6}{r^7} \right) = 0 \\ 24\epsilon \frac{\sigma^6}{r^7} \left(-2 \frac{\sigma^6}{r^6} + 1 \right) &= 0 \end{aligned}$$

$$\Rightarrow r_e = 2^{1/6} \sigma_{LJ}$$

Zweite Ableitung:

$$\frac{d^2V}{dr^2} = 24\varepsilon \left(26 \frac{\sigma^{12}}{r^{14}} - 7 \frac{\sigma^6}{r^8} \right)$$

$$\left. \frac{d^2V}{dr^2} \right|_{r_e=2^{1/6}\sigma} = 24\varepsilon \left(\frac{26}{4^{3/2}} \frac{1}{\sigma^2} - \frac{7}{2^{3/2}} \frac{1}{\sigma^2} \right) = \frac{72}{\sqrt[3]{2}} \frac{\varepsilon}{\sigma^2} = k$$

c) $\sigma_{LJ} = 275 \text{ pm}; \quad \varepsilon/k_B = 35,6 \text{ K}$

$$r_e = 2^{1/6} \sigma_{LJ} = 308,7 \text{ pm}$$

$$\varepsilon = 35,6 \text{ K} \cdot k_B = 4,92 \cdot 10^{22} \text{ J}$$

$$k = \frac{72}{\sqrt[3]{2}} \frac{\varepsilon}{\sigma^2} = 0,37 \text{ N/m}$$

$$\mu = \frac{20,18 \cdot 20,18}{20,18 + 20,18} \cdot 1,661 \cdot 10^{-27} \text{ kg} = 1,675 \cdot 10^{-26} \text{ kg}$$

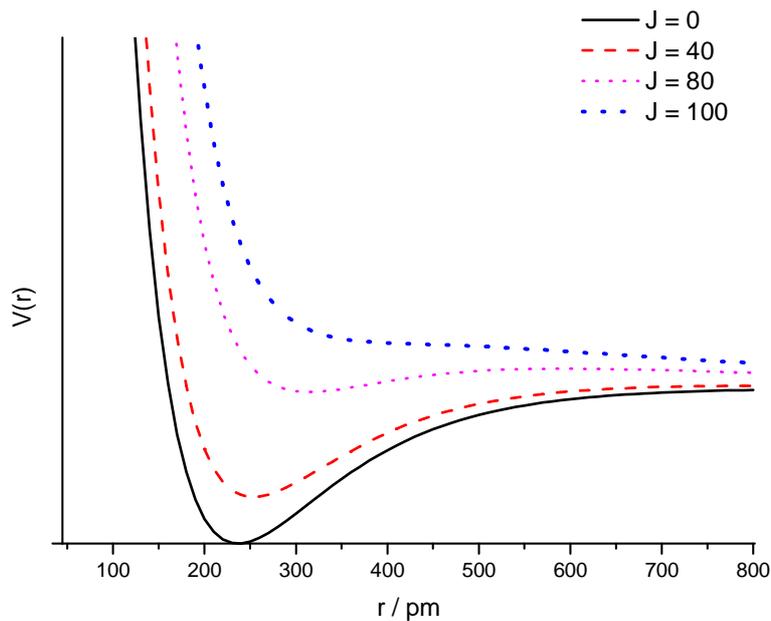
$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} = 7,5 \cdot 10^{11} \text{ s}^{-1}$$

$$\tilde{\nu} = 24,9 \text{ cm}^{-1}$$

Aufgabe 16

Aus $B(r_e) = 3,020 \text{ cm}^{-1}$: $B(r) = 1,7 \cdot 10^{-19} \text{ cm}^{-1} \text{ m}^2 \cdot 1/r^2$

Graphische Auftragung:



Effekte aufgrund der Rotation:

- Gleichgewichtsabstand wird größer mit J (entspricht Zentrifugaldehnung, im Schwingungs-Rotations-Spektrum beobachtbar)
- Dissoziations-Energie wird geringer mit steigendem J , bis hin zu rein repulsivem Potential bei $J=100$
- Maximum entlang der Potentialbarriere tritt auf (Zentrifugalbarriere)
→ Einfluss auf die Kinetik (siehe später Lindemann-Hinshelwood-Formalismus, spezifische Geschwindigkeitskonstanten $k(E)$ sind auch rotationsabhängig, also $k(E,J)$)