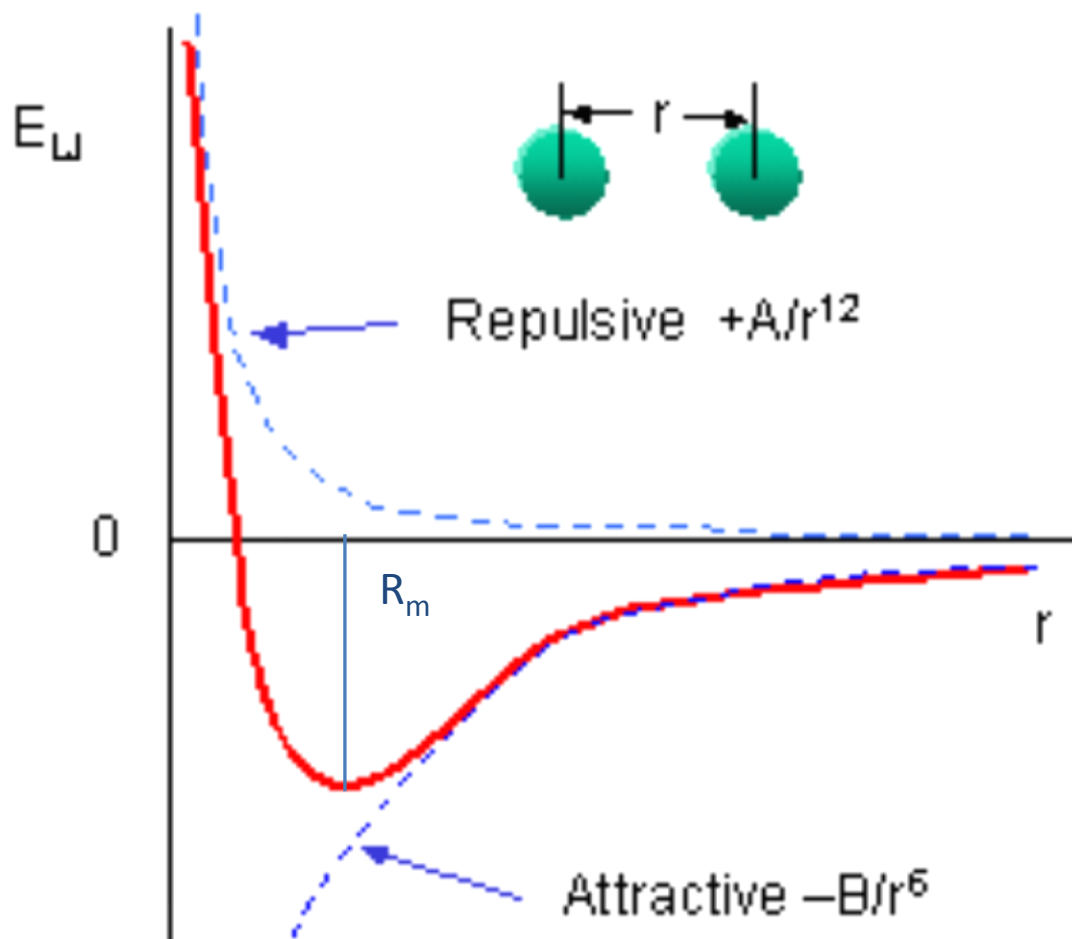


Molécula Diatômica



Repulsiva : Pauli
Atrativa: Wan der Waals

Modelo de Lennard-Jones (1924)

$$U(r) = D \left[\left(r_m / r \right)^{12} - 2 \left(r_m / r \right)^6 \right]$$

Com:

$$D = - U(r_m)$$

Para pequenas variações em torno de r_m : $x = r - r_m$

$$U(r) \approx - D + \frac{1}{2} k (r - r_m)^2 \quad (\text{aproximação } \frac{1}{2} kx^2)$$

Calculando $dU(r)/dr$:

$$dU(r)/dr = 2 \frac{1}{2} k (r - r_m) = k (r - r_m)$$

Novamente $dU(r)/dr$:

$$d^2U(r)/dr^2 = k \quad (\text{eq.1})$$

Calculando $dU(r)/dr$ no Modelo de Lennard-Jones

$$dU(r)/dr = D/r_m \left[12(r_m/r)^{13} - 12(r_m/r)^7 \right]$$

Novamente $dU(r)/dr$:

$$d^2 U(r)/dr^2 = 12 D/r_m^2 \left[13(r_m/r)^{14} - 7(r_m/r)^8 \right]$$

Fazendo $r = r_m$

$$d^2 U(r)/dr^2 = 12 D/r_m^2 \left[13 - 7 \right] = 72D/r_m^2 \text{ (eq. 2)}$$

Combinando com (eq. 1)

$$k = 72D/r_m^2$$

Resultado da aproximação da função $\frac{1}{2} kx^2$

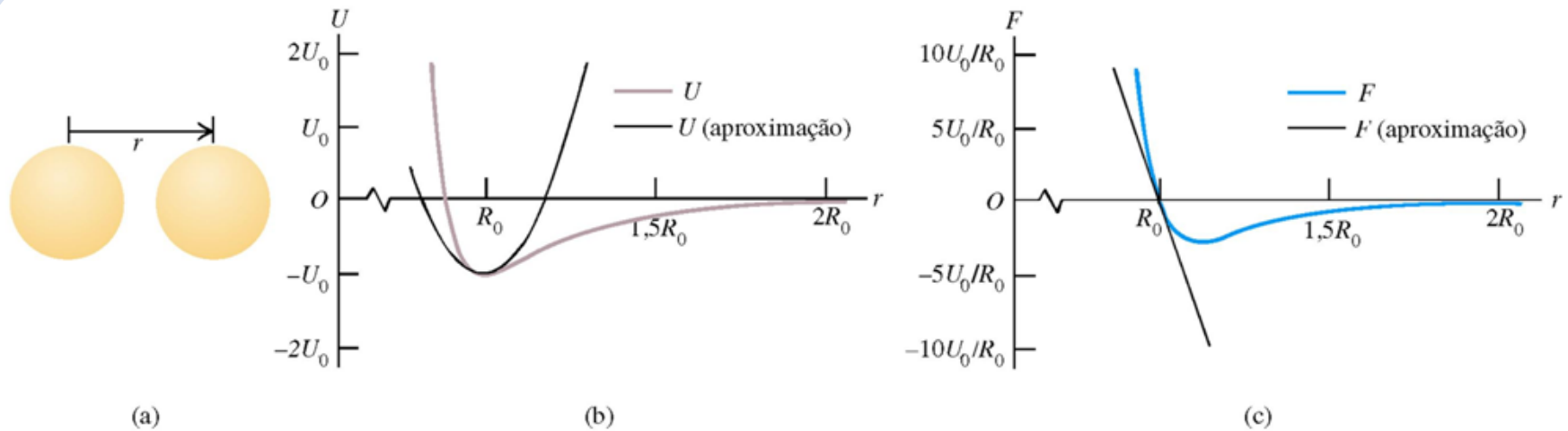


FIGURA 13.17 (a) Dois átomos separados por uma distância r . (b) Energia potencial U da interação de van der Waals em função de r . O valor de U é mínimo para a distância de equilíbrio $r = R_0$. Nas vizinhanças de $r = R_0$, U pode ser aproximada por uma parábola. (c) A força F sobre o átomo do lado direito em função de r . Para a distância de equilíbrio $r = R_0$, F é igual a zero. Nas vizinhanças de $r = R_0$, F pode ser aproximada por uma linha reta.

Exemplo: molécula de CO

$$m(\text{C}^{12}) = 12 / N_A = 2 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$m(\text{O}^{16}) = 16 / N_A = 2,7 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

$$\mu = 1,16 \cdot 10^{-26} \text{ Kg}$$

Dados:

$$r_m = 1,1 \text{ \AA}$$

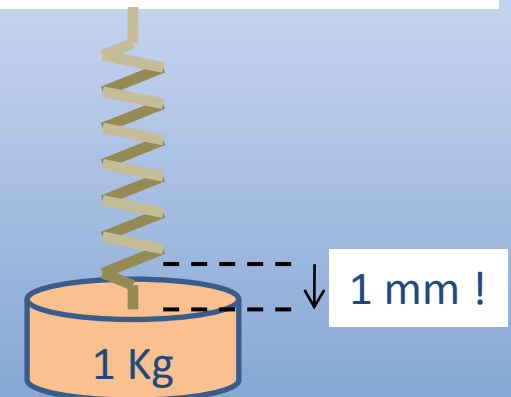
$$D = 10 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-18} \text{ J (energia de dissociação)}$$

$$k = 72(1,6 \cdot 10^{-18} / r_m^2) = 9,5 \cdot 10^3 \text{ N/m}$$

$$f = 1/2\pi \cdot (k/\mu)^{1/2} \approx 1,4 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$\lambda = c/f \approx 2 \text{ \mu m (IR)}$$

λ obtido experimentalmente : 4,7 μm (IR)



Conclusão:

- o modelo se aproxima bem do valor experimental em ordem de grandeza,
- considerando-se a escala dos espectros na faixa de IR, o valor representa praticamente o valor experimental.