

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

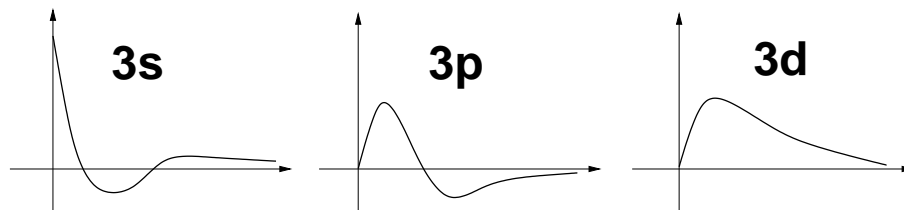
Übungsleiter: Tanja Asthalter · Zimmer 9-356 · Tel. 4464 · e-mail t.asthalter@ipc.uni-stuttgart.de

## Lösungsblatt 22

15. 1. 2003

### Lösung zu Aufgabe 22.1

a)



Knotenflächen:  $n = 3 \rightarrow$  insgesamt immer 2 Knotenflächen

3s-Orbital: 2 radiale Knotenflächen = Knotenkugeln

3p<sub>z</sub>-Orbital: 1 Knotenkugel und die  $xy$ -Ebene ( $z=0$ ) als Knotenebene

3d<sub>xy</sub>-Orbital: 2 Knotenflächen:  $xz$ - und  $yz$ -Ebene

- b) Orbital  $\varphi_1$ : Exponent  $r/2a \rightarrow n = 2, l = 0$  oder 1 möglich;  
einzige Knotenfläche ist Knotenkugel bei  $r = 2a \rightarrow$  s-Orbital,  $l=0$   
Orbital  $\varphi_2$ : Exponent  $r/2a \rightarrow n = 2$ ;  
Radialteil wird nur 0 für  $r = 0 \rightarrow$  es muß eine p-Funktion mit  $l=1$  sein!  
Außerdem:  $r \cdot \cos \vartheta = z$  in Polarkoordinaten  $\rightarrow$  p<sub>z</sub>-Orbital

### Lösung zu Aufgabe 22.2

H<sub>2</sub><sup>+</sup>: 1 Elektron und 2 Kerne  $\rightarrow$  kinet. Energie + Elektron-Kern-Anziehung + Kern-Kern-Abstoßung

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_A} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_B} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}$$

H<sub>2</sub>: 2 Elektronen und 2 Kerne  $\rightarrow$  kinet. Energie + Elektron-Kern-Anziehung + Kern-Kern-Abstoßung + Elektron-Elektron-Abstoßung

$$\mathbf{H} = \sum_{i=1}^2 \left( \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i}_1 - \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iA}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{iB}}}_2 \right) + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 R}}_3 + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{12}}}_4$$

Beim Gleichgewichtsabstand tragen alle Terme in  $\mathbf{H}$  in ähnlicher Größe zur Gesamtenergie bei.

Bei  $R \rightarrow \infty$  gehen Term 3 ( $1/R = 0$ ) und Term 4 (an jedem Kern ein Elektron und  $R \rightarrow \infty$ , also auch  $r_{12} \rightarrow \infty$ ) gegen null. Von Term 2 verschwindet die Anziehung des  $\infty$  weit entfernten anderen Kerns. Übrig bleibt der Hamiltonoperator für 2 getrennte H-Atome

$$\mathbf{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m_e} \Delta_2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{1A}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{2B}}$$

### Lösung zu Aufgabe 22.3

- a) Hundsche Regeln zur Verteilung von Elektronen auf äquivalente Orbitale:  
-höchste Priorität:  $S$  maximal  
-danach:  $L$  maximal  
 $\rightarrow$  der <sup>4</sup>S-Zustand liegt am tiefsten. Von den beiden anderen liegt <sup>2</sup>D tiefer als <sup>2</sup>P, da  $L$  größer ist.
- b) <sup>2</sup>D-Zustand:  $S=1/2, L=2 \rightarrow J=3/2$  und  $J=5/2$  möglich
- c) 3. Hundsche Regel: min.  $J$  energetisch tiefer bei weniger als halbgefüllter Schale, max.  $J$  tiefer bei mehr als halbgefüllter Schale: also hier <sup>2</sup>D<sub>3/2</sub> tiefer!

## Lösung zu Aufgabe 22.4

a) 2 mögliche Linearkombinationen:

$$\begin{aligned}\phi_1 &= a \cdot \psi_s + b \cdot \psi_{p_x} \\ \phi_2 &= a \cdot \psi_s - b \cdot \psi_{p_x}\end{aligned}$$

Orthonormierung von  $\phi_1, \phi_2$  liefert (für reelle  $a$  und  $b$ )

$$\begin{aligned}\iiint \phi_1^* \phi_1 dV &= a^2 \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_s dV}_{=1} + ab \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_{p_x} dV}_{=0} + ab \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_s dV}_{=0} + b^2 \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_{p_x} dV}_{=1} \\ &= a^2 + b^2 \stackrel{!}{=} 1\end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned}\iiint \phi_1^* \phi_2 dV &= a^2 \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_s dV}_{=1} - ab \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_{p_x} dV}_{=0} + ab \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_s dV}_{=0} - b^2 \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_{p_x} dV}_{=1} \\ &= a^2 - b^2 \stackrel{!}{=} 0\end{aligned}$$

Damit gilt  $a = b \rightarrow 2a^2 = 1$

$$\rightarrow a = b = \frac{1}{\sqrt{2}}$$

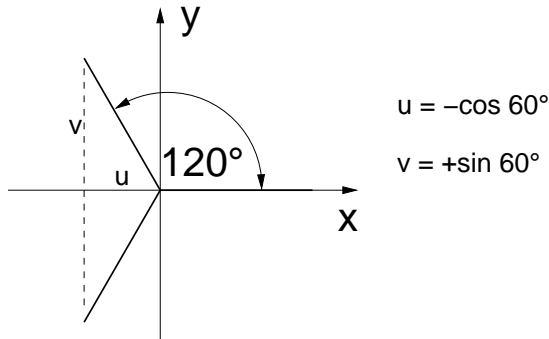
Die beiden Hybrid-Wellenfunktionen lauten also

$$\begin{aligned}\phi_1 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x}) \\ \phi_2 &= \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x})\end{aligned}$$

- b) Legt man  $\phi_1$  längs der  $x$ -Achse, so lauten die kartesischen Koordinaten für die Hybridorbitale wegen des  $120^\circ$ -Winkels:

$$\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ \frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}; \begin{pmatrix} -\frac{1}{2} \\ -\frac{\sqrt{3}}{2} \\ 0 \end{pmatrix}$$

Siehe auch Skizze:



3 mögliche Linearkombinationen:

$$\phi_1 = a \cdot \psi_s + b \cdot \psi_{p_x}$$

$$\phi_2 = a \cdot \psi_s - \frac{1}{2}b \cdot \psi_{p_x} + \frac{\sqrt{3}}{2}b \cdot \psi_{p_y}$$

$$\phi_3 = a \cdot \psi_s - \frac{1}{2}b \cdot \psi_{p_x} - \frac{\sqrt{3}}{2}b \cdot \psi_{p_y}$$

(Da der Anteil des s-Orbitals bei allen drei Hybridorbitalen gleich groß ist, ist der Koeffizient überall gleich  $a$ .)

Orthonormierung von  $\phi_1, \phi_2, \phi_3$  liefert (für reelle  $a$  und  $b$ )

$$\begin{aligned} \iiint \phi_1^* \phi_1 dV &= a^2 \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_s dV}_{=1} + ab \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_{p_x} dV}_{=0} + ab \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_s dV}_{=0} + b^2 \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_{p_x} dV}_{=1} \\ &= a^2 + b^2 \stackrel{!}{=} 1 \end{aligned}$$

sowie

$$\begin{aligned} \iiint \phi_1^* \phi_2 dV &= a^2 \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_s dV}_{=1} - ab \underbrace{\iiint \psi_s^* \psi_{p_x} dV}_{=0} + ab \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_s dV}_{=0} - \frac{1}{2}b^2 \underbrace{\iiint \psi_{p_x}^* \psi_{p_x} dV}_{=1} \\ &= a^2 - \frac{1}{2}b^2 \stackrel{!}{=} 0 \end{aligned}$$

Damit gilt  $b^2 = 2a^2 \rightarrow 3a^2 = 1$

$$a = \frac{1}{\sqrt{3}}; \quad b = \sqrt{\frac{2}{3}}$$

Die Hybrid-Wellenfunktionen lauten also

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s + \sqrt{\frac{2}{3}}\psi_{p_x}$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} + \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$

$$\phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}\psi_s - \frac{1}{\sqrt{6}}\psi_{p_x} - \frac{1}{\sqrt{2}}\psi_{p_y}$$