

Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 27

1. 2. 2005

Lösung zu Aufgabe 27.1

a)

$$P(r) \propto r^2 e^{-\frac{2r}{a_0}}$$

Maximum bezüglich r :

$$0 \stackrel{!}{=} \left(\frac{\partial P(r)}{\partial r} \right) = r^2 \left(-\frac{2}{a_0} \right) e^{-\frac{2r}{a_0}} + 2r e^{-\frac{2r}{a_0}} \\ \rightarrow \underline{\underline{r = a_0}}$$

b)

$$\begin{aligned} \langle r \rangle &= \iiint \psi^*(\vec{r}) r \psi(\vec{r}) r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi \\ &= 4\pi \frac{1}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r^3 e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0^3} \left[0 + \frac{1}{8} a_0 \cdot 3a_0^3 \right] \\ &= \frac{3}{2} a_0 \end{aligned}$$

In den Erwartungswert gehen die großen r -Werte gewichtet ein.

$$\begin{aligned} \left\langle \frac{1}{r} \right\rangle &= \frac{4\pi}{\pi a_0^3} \int_0^\infty r e^{-\frac{2r}{a_0}} dr \\ &= \frac{4}{a_0} \left[0 + \frac{1}{4a_0} a_0 \right] \\ &= \frac{1}{a_0} \end{aligned}$$

Erwartungswert des Kehrwertes ist nicht gleich Kehrwert des Erwartungswertes!

c) Beachtet man, daß das sphärische Volumenelement gleich

$$dV = r^2 \sin \vartheta dr d\vartheta d\varphi$$

ist, so erhält man

$$\begin{aligned} \langle I_z \rangle &= \iiint \psi_{211}^* \frac{\hbar}{i} \frac{\partial}{\partial \varphi} \psi_{211} dV_r \\ &= N_{211}^2 \hbar \int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr \int_0^\pi \sin^3[\vartheta] d\vartheta \int_0^{2\pi} d\varphi \end{aligned}$$

Das letzte Integral ist gleich 2π . Das Integral über ϑ ist gleich

$$\int_0^\pi \sin^3[\vartheta] d\vartheta = -\frac{3}{4} \cos x + \frac{1}{12} \cos 3x \Big|_0^\pi = \frac{2}{3}$$

und das über r ist

$$\int_0^\infty r^4 e^{-\frac{r}{a_0}} dr = -a_0 e^{-r/a_0} (24a_0^4 + 24a_0^3 r + 12a_0^2 r^2 + 4a_0 r^3 + r^4) \Big|_0^\infty = -a_0 (0 - 1 \cdot (24a_0^4)) = 24a_0^5$$

Der Erwartungswert ist also

$$\langle I_z \rangle = 2\pi \cdot \frac{2}{3} \cdot 24a_0^5 \cdot N_{211}^2 \hbar = 32a_0^5 N_{211}^2 \hbar$$

Da N_{211} nicht angegeben wurde, muß dieses Integral so stehenbleiben. Der Wert beträgt nach Tabellenwerken

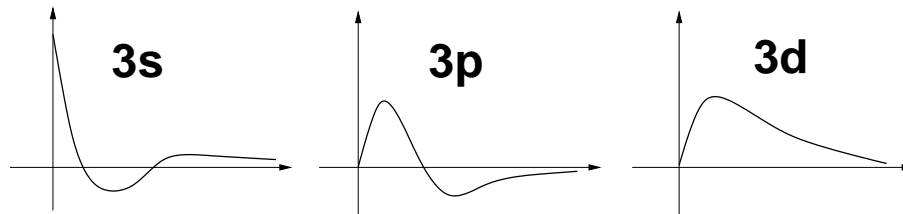
$$N_{211} = a_0^{-5/2} \cdot \frac{1}{8\sqrt{\pi}}$$

Zum Schluß noch ein Tip, wie man unbestimmte Integrale berechnen kann, falls mal eine Angabe in Übungsblättern fehlt:

<http://integrals.wolfram.com/>

Lösung zu Aufgabe 27.2

a)



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

3s-Orbital: 2 radiale Knotenflächen = Knotenkugeln

3p_z-Orbital: 1 Knotenkugel und die xy-Ebene ($z=0$) als Knotenebene

3d_{xy}-Orbital: 2 Knotenflächen: xz- und yz-Ebene

- b) Orbital φ_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 φ_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_z-Orbital

Lösung zu Aufgabe 27.3

- a) **Ionisierungsenergien:** steigen innerhalb einer Periode mit zunehmender Kernladungszahl, da die Anziehungskräfte des zunehmend positiv geladenen Kerns auf das äußerste Elektron stärker zunehmen, als die Abstoßung der über den gesamten Raum verteilten übrigen Elektronen.

Elektronenaffinitäten: negativ, wenn die Bildung des Anions Energie kostet, was insbesondere bei abgeschlossenen Schalen (He, Ne: Schale mit $n = 1$ bzw. $n = 2$) oder Unterschalen (Be: $2s^2$, N: $2p$ halb voll $\rightarrow e^-e^-$ -Abstoßung bei Doppelbesetzung des ersten p-Orbitals) der Fall ist.

Fluor (im Prinzip allgemein, nicht nur Fluor!!!):

1. Je mehr Elektronen im System sind, desto besser schirmen sie die Kernladung gegen neu hinzukommende Elektronen ab
2. Mit zunehmender Elektronenzahl wird es aufgrund der Elektron-Elektron-Wechselwirkung immer schwieriger, weitere Elektronen einzufüllen.

Fazit: Das Hinzufügen weiterer Elektronen in Richtung Edelgasschale bringt einen Energiegewinn, dieser wird aber durch die genannten Effekte verringert oder (wie im Fall von O^{2-} , das als freies Anion nicht stabil ist) sogar überkompensiert.

- b) Effektive Kernladung:

$$E_n = -E_h \cdot \frac{Z_{\text{eff}}^2}{n^2}, \quad E_h = 13,6 \text{ eV}$$

Für die Entfernung eines Elektrons aus der 2s-Schale gilt:

$$-5,4 \text{ eV} = -13,6 \text{ eV} \cdot \frac{Z_{\text{eff}}^2}{4} \rightarrow Z_{\text{eff}} = 1,26 \rightarrow \sigma = Z - Z_{\text{eff}} = 1,74$$

Für die 1s-Schale ist die mittlere Energie, die man braucht, ein Elektron zu entfernen, gleich dem arithmetischen Mittel der beiden Ionisierungsenergien, also:

$$\frac{1}{2}(75,6 \text{ eV} + 122,4 \text{ eV}) = -13,6 \text{ eV} \cdot Z_{\text{eff}}^2 \rightarrow Z_{\text{eff}} = 2,70 \rightarrow \sigma = 0,30$$

In Worten ausgedrückt: Die 1s-Elektronen „sehen“ von der Kernladung noch 2,7 Elektronen. Das 2s-Elektron „sieht“ nur noch 1,26 Elektronen, der Rest wird durch die 1s-Elektronen abgeschirmt.

c) Lyman-Serie: Da das Niveau mit $n = 1$ bei ausschließlicher Anregung des Leuchtelektrons besetzt bleibt, existiert sie nicht.

Balmer-Serie: Da alle Energien und daher auch alle Energiedifferenzen im Vergleich zum H-Atom um den Faktor Z_{eff} reskaliert sind (für $n = 2$ also um 1,26), sollten die Linien ins Kurzwellige verschoben sein.

Erlaubte Übergänge: $\Delta n = 1, \Delta l = \pm 1$

Skizze: siehe z.B. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*

Lithium-Atom:

Wegen verschiedener Abschirmung des Kerns durch den Rest der Elektronenhülle sind Niveaus mit gleichem n , aber verschiedenem l nicht mehr entartet.

Spin-Bahn-Kopplung nimmt mit Z^4 zu, wobei Z die Ordnungszahl ist \rightarrow Aufspaltung der Feinstrukturlinien nimmt zu