



Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 22

13. 1. 2004

Lösung zu Aufgabe 22.1

a)

$$\begin{aligned}\frac{1}{2}mv^2 &= \frac{3}{2}k_B \cdot T \\ \rightarrow v &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m_e}} = 1,168 \cdot 10^5 \text{ m/s} \\ \rightarrow \underline{\underline{\lambda}} &= \frac{h}{p} = \frac{h}{m_e v} = \underline{\underline{6,23 \text{ nm}}}\end{aligned}$$

b)

$$\begin{aligned}v &= \sqrt{\frac{3k_B T}{m_H}} = 2726 \text{ m/s} \\ \rightarrow \underline{\underline{\lambda}} &= \frac{h}{p} = \frac{h}{m_H v} = \underline{\underline{0,145 \text{ nm}}}\end{aligned}$$

c)

$$\begin{aligned}m &= 1000 \text{ kg/m}^3 \cdot 100 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 = 10^{-13} \text{ kg} \\ v &= 0,1 \text{ mm/s} = 10^{-4} \text{ m/s} \\ \rightarrow \underline{\underline{\lambda}} &= \underline{\underline{6,6 \cdot 10^{-17} \text{ m}}}\end{aligned}$$

d) $600 \text{ km/h} = 166,67 \text{ m/s} \rightarrow \underline{\underline{\lambda = 4 \cdot 10^{-33} \text{ m}}}$

Lösung zu Aufgabe 22.2

a) Unschärferelation für Ort und Impuls:

$$\Delta p \cdot \Delta x = m \Delta v \Delta x \geq \frac{\hbar}{2}$$

Mit $m = 0,5 \text{ kg}$ und $\Delta x = 10^{-6} \text{ m}$ folgt:

$$\Delta v = \underline{\underline{1,05 \cdot 10^{-28} \text{ m/s}}}$$

b)

Elektron: mit $m = 9,11 \cdot 10^{-31} \text{ kg}$ und $\Delta x = 10^{-10} \text{ m}$ folgt:

$$\underline{\underline{\Delta v = 5,8 \cdot 10^5 \text{ m/s}}}$$

c) Unschärferelation für Ort und Impuls:

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar$$

Damit folgt:

$$\Delta t = \frac{1,05 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{45 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\Delta t = 14,6 \cdot 10^{-18} \text{ s}}}$$

d) Zwischenbemerkung: In vielen Lehrbüchern wird auf den Unterschied zwischen der Impuls-Ort-Unschärferelation und der „Energie-Zeit-Unschärferelation“ nicht weiter eingegangen. Eine löbliche Ausnahme bildet P.W. Atkins, *Molecular Quantum Mechanics*, 2nd edition 1983, Kapitel 5.4 letzter Abschnitt. Das Produkt der Unbestimmtheiten lautet jedenfalls nicht $\hbar/2$, sondern \hbar . Also ist

$$\Delta E \Delta t = \hbar$$

und damit

$$\underline{\underline{\Delta t = \frac{1,0546 \cdot 10^{-34} \text{ Js}}{45 \cdot 1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J}} = 1,46 \cdot 10^{-17} \text{ s}}}$$

Lösung zu Aufgabe 22.3

Kriterien für eine Wellenfunktion stationärer Zustände:

- Die Wellenfunktion muß für jeden Punkt des Raums eindeutig sein
- Normierbarkeit: das Integral $\int_V \psi^* \cdot \psi dV$ muß endlich sein
- Die Wellenfunktion muß 2 mal partiell nach kartesischen Koordinaten x (y, z) bzw. nach Polarkoordinaten r (θ, ϕ) ableitbar sein

Prüfung der Funktionen a) — d): Eindeutigkeit ist für alle Funktionen a) — d) erfüllt
Normierbarkeit:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \int_{-\pi/2}^{\pi/2} \cos^2(x) dx = \frac{\pi}{2}, \quad \text{endlich} \\ \text{b)} \quad & \int_{-\infty}^{\infty} x^4 dx = \frac{1}{5} x^5 \Big|_{-\infty}^{\infty}, \quad \text{unendlich} \\ \text{c)} \quad & \int_r^{\infty} e^{-2ar} dr = \frac{-1}{2a} e^{-2ar} \Big|_0^{\infty} = \frac{1}{2a}, \quad \text{endlich} \\ \text{d)} \quad & \int_{-1}^1 1 dx = 2, \quad \text{endlich} \end{aligned}$$

Existenz der 2. Ableitung:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & \frac{\partial \cos(x)}{\partial x} = -\sin(x) \quad \frac{\partial^2 \cos(x)}{\partial x^2} = -\cos(x) \quad \text{existiert} \\ \text{b)} \quad & \frac{\partial x^2}{\partial x} = 2x \quad \frac{\partial^2 x^2}{\partial x^2} = 2 \quad \text{existiert.} \\ \text{c)} \quad & \frac{\partial(e^{-ar})}{\partial r} = -ae^{-ar} \quad \frac{\partial^2(e^{-ar})}{\partial r^2} = a^2 e^{-ar} \quad \text{existiert} \end{aligned}$$

d): $\frac{\partial \Psi(x)}{\partial x}$: nicht ableitbar an den Sprungstellen $x = \pm 1$

Folgerung: Nur a) und c) erfüllen alle Kriterien und sind als Wellenfunktion geeignet

Lösung zu Aufgabe 22.4

2-dimensionaler Potentialtopf: Potential $V = 0$ für $0 \leq x \leq a$ und $0 \leq y \leq b$; $V = \infty$ für $x < 0$, $x > a$ und $y < 0$, $y > b$.

a) Hamiltonoperator:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right)$$

b) Separationsansatz: $\psi(x, y) = \psi_1(x)\psi_2(y)$

$$\begin{aligned} \hat{H} \psi(x, y) &= E \psi(x, y) \\ -\frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} \right) \psi_1(x)\psi_2(y) &= E \psi_1(x)\psi_2(y) \end{aligned}$$

Mit

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_1(x)\psi_2(y) &= \psi_2(y) \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_1(x) \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_1(x)\psi_2(y) &= \psi_1(x) \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_2(y) \end{aligned}$$

folgt für die Gesamtenergie E :

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} \left[\frac{1}{\psi_1(x)} \frac{\partial^2 \psi_1(x)}{\partial x^2} + \frac{1}{\psi_2(y)} \frac{\partial^2 \psi_2(y)}{\partial y^2} \right]$$

c) Lösungsansatz für die Differentialgleichungen:

$$\begin{aligned} \psi_1(x) &= A_1 \sin(k_1 x) + B_1 \cos(k_1 x) \\ \psi_2(y) &= A_2 \sin(k_2 y) + B_2 \cos(k_2 y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2}{\partial x^2} \psi_1(x) &= -k_1^2 (A_1 \sin(k_1 x) + B_1 \cos(k_1 x)) \\ \frac{\partial^2}{\partial y^2} \psi_2(y) &= -k_2^2 (A_2 \sin(k_2 y) + B_2 \cos(k_2 y)) \end{aligned}$$

Für die Energie ergibt sich:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m} (k_1^2 + k_2^2) .$$

Beachtet man die oben genannten Randbedingungen für x und y , so folgt für ψ_1 bzw. ψ_2 :

$$\begin{aligned} \psi_1(0) = 0 &= A_1 \sin(0) + B_1 \cos(0) \\ &\hookrightarrow B_1 = 0 \\ \psi_1(a) = 0 &= A_1 \sin(k_1 a) \\ &\hookrightarrow k_1 a = n_1 \pi \quad \text{mit} \quad n_1 = 1, 2, 3, \dots \\ \psi_1(x) &= \underline{A_1 \sin \left[\frac{n_1 \pi}{a} x \right]} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \psi_2(0) = 0 &= A_2 \sin(0) + B_2 \cos(0) \\ &\hookrightarrow B_2 = 0 \\ \psi_2(b) = 0 &= A_2 \sin(k_2 b) \\ &\hookrightarrow k_2 b = n_2 \pi \quad \text{mit} \quad n_2 = 1, 2, 3, \dots \\ \psi_2(y) &= \underline{A_2 \sin \left[\frac{n_2 \pi}{b} y \right]} \end{aligned}$$

- d) Die Energieeigenwerte des zweidimensionalen Potentialtopfes errechnet man wegen der Randbedingungen gemäß:

$$\begin{aligned} E &= \frac{\hbar^2}{2m}(k_1^2 + k_2^2) \\ &= \frac{\pi^2 \hbar^2}{2m} \cdot \left[\frac{n_1^2}{a^2} + \frac{n_2^2}{b^2} \right] \end{aligned}$$

Für die Eigenfunktionen folgt:

$$\begin{aligned} \psi(x, y) &= \psi_1(x)\psi_2(y) \\ &= A_1 \sin \left[\frac{n_1 \pi}{a} x \right] \cdot A_2 \sin \left[\frac{n_2 \pi}{b} y \right] \\ &= \underline{A \cdot \sin \left[\frac{n_1 \pi}{a} x \right] \cdot \sin \left[\frac{n_2 \pi}{b} y \right]} \end{aligned}$$

$A = A_1 \cdot A_2$ ist die Normierungskonstante. Die Quantenzahlen n_1 bzw. n_2 können die Zahlen 1, 2, 3, ... annehmen.

Für den Fall $a = b$ erhält man die Energieeigenwerte:

$$E = \frac{\pi^2 \hbar^2}{2ma^2} \cdot (n_1^2 + n_2^2)$$

Lösung zu Aufgabe 22.5

- a) starrer Rotator:

$$E = \frac{J(J+1)\hbar^2}{2\mu R^2} \quad J = 0, 1, 2, \dots$$

mit der reduzierten Masse $\mu = m_1 m_2 / (m_1 + m_2) = 0,972 \text{ a.u.} = 1,626 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
und Bindungslänge $R = 129 \cdot 10^{-12} \text{ m}$

→ Energiedifferenz des Übergangs $J=0$ nach $J=1$:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} = 4,11 \cdot 10^{-22} \text{ J}$$

$$\rightarrow \underline{\underline{\nu = 6,2 \cdot 10^{11} \text{ Hz}}}$$

- b) Die Energien steigen an proportional $J(J+1)$.

- c) Übergang $J \rightarrow J+1$:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2}{2\mu R^2} [(J+1)(J+2) - J(J+1)] = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} (J+1)$$

Damit gilt für die Energiedifferenz des Übergangs $J=1 \rightarrow J=2$:

$$\Delta E' = \frac{\hbar^2}{\mu R^2} (J+2)$$

Abstand der Absorptionslinien: Differenz der Übergangsenergien!

$$\Delta(\Delta E) = \Delta E' - \Delta E = \frac{\hbar^2}{\mu R^2}$$

Der Abstand der Linien ist konstant → Spektrum aus äquidistanten Linien!