Übungen zur Vorlesung
Physikalische Chemie I

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

Lösungsblatt 24 **27. 1. 2004**

Lösung zu Aufgabe 24.1

a) Reduzierte Masse:

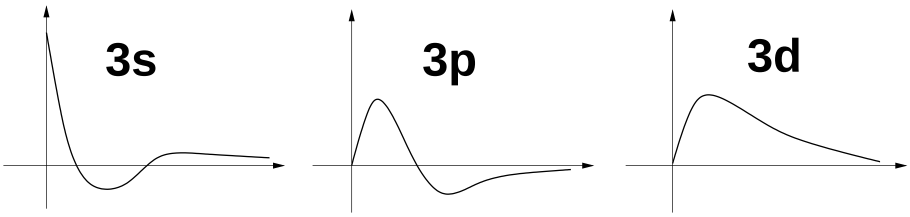
$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Für $m_1 = m_2 = m_H = 1,67367 \cdot 10^{-27}$ kg gilt: $\underline{\underline{\mu = 8,36835 \cdot 10^{-28}\,\mathrm{kg}}}$.
Wellenzahl: $\tilde{\nu} = 4400 \cdot (0,01\,\mathrm{m})^{-1}$
Wegen $\omega = 2\pi/T$ (T = Periodendauer der Schwingung) und $\tilde{\nu} = 1/T$ gilt:
$\omega = \tilde{\nu} \cdot 2\pi c_0 = 8,288 \cdot 10^{-14}\,\mathrm{s}^{-1}$
$\underline{\underline{k = \mu\omega^2 = 574,84\,\mathrm{N/m}}}$

b) $\mu(D_2) = 2\,\mu(H_2)$
Die Wellenzahl nimmt wegen $\omega \sim 1/\mu$ um den Faktor $\sqrt{2}$ ab, also auf $\underline{\underline{3111,3\,\mathrm{cm}^{-1}}}$.

Lösung zu Aufgabe 24.2

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 Polarkoordianten $\rightarrow p_z$-Orbital

Lösung zu Aufgabe 24.3

H_2^+: 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_2: 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 $R \to \infty$ gehen Term 3 ($1/R = 0$) und Term 4 (an jedem Kern ein Elektron und $R \to \infty$, also auch $r_{12} \to \infty$) gegen Null. Von Term 2 verschwindet die Anziehung des ∞ 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 24.4

a) Hundsche Regeln zur Verteilung von Elektronen auf äquivalente Orbitale:
-höchste Priorität: S maximal
-danach: L maximal
$\to$ der ^{4}S-Zustand liegt am tiefsten. Von den beiden anderen liegt ^{2}D tiefer als ^{2}P, da L größer ist.

b) ^{2}D-Zustand: S=1/2, L=2 $\to$ 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 $^2\mathrm{D}_{3/2}$ tiefer!