

# Übungen zur Vorlesung Physikalische Chemie II

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

Lösungsblatt 28

8. 2. 2005

## Lösung zu Aufgabe 28.1

- a) Hundsche Regeln zur Verteilung von Elektronen auf äquivalente Orbitale:  
-höchste Priorität:  $S$  maximal  
-danach:  $L$  maximal  
→ der  $^4S$ -Zustand liegt am tiefsten. Von den beiden anderen liegt  $^2D$  tiefer als  $^2P$ , da  $L$  größer ist.
- b)  $^2D$ -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  $^2D_{3/2}$  tiefer!

## Lösung zu Aufgabe 28.2

Index 1,2 = Elektronen und Index A,B = Kerne!

Hamiltonoperator für  $H_2^+$ :

$$\hat{H} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right)$$

Hamiltonoperator für  $H_2$ :

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} (\Delta_1 + \Delta_2) - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left( \frac{1}{r_{1A}} + \frac{1}{r_{1B}} + \frac{1}{r_{2A}} + \frac{1}{r_{2B}} - \frac{1}{r_{12}} \right)$$

### Lösung zu Aufgabe 28.3

a) 2 mögliche Linearkombinationen:

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

$$\phi_2 = a \cdot \psi_s - b \cdot \psi_{p_x}$$

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

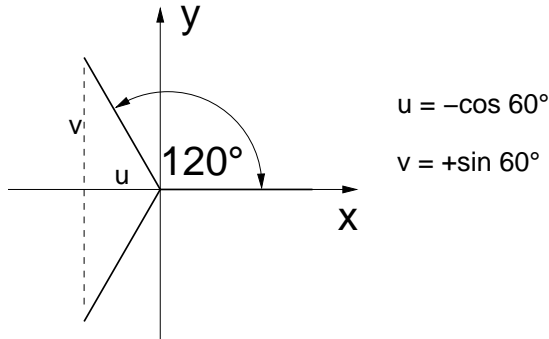
$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s + \psi_{p_x})$$

$$\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}(\psi_s - \psi_{p_x})$$

- 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  $b$ )

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

sowie

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

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

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

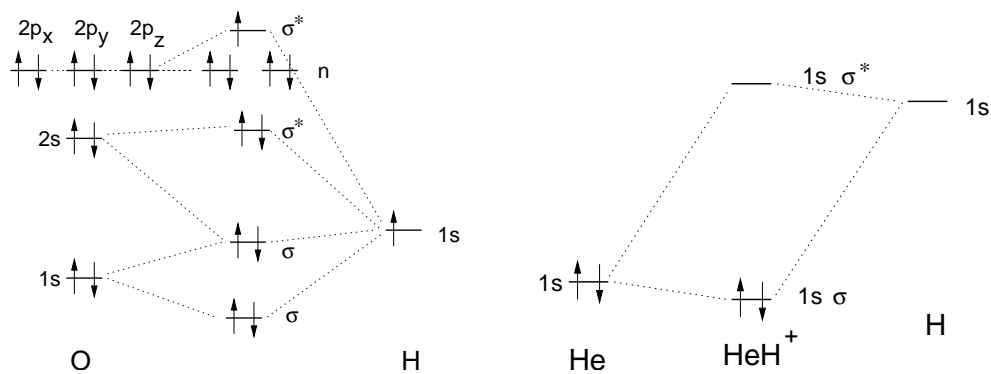
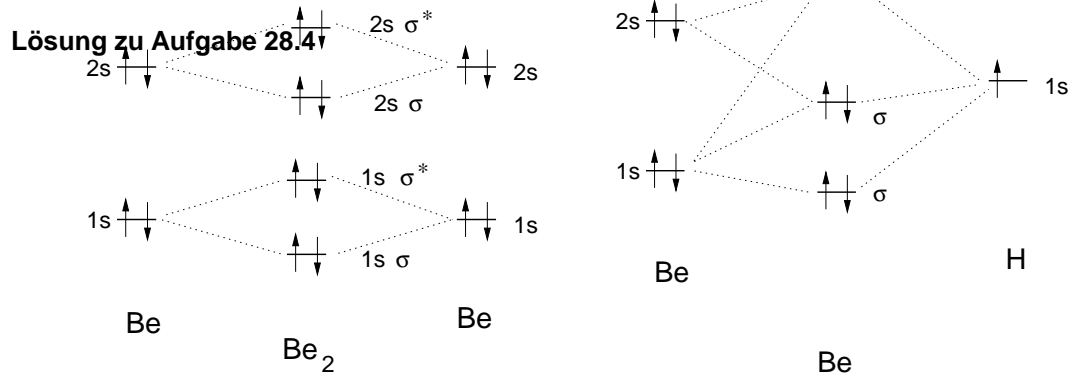
Die Hybrid-Wellenfunktionen lauten also

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

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

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

# Lösung zu Aufgabe 28.4



Anmerkung: Je größer das 1. Ionisationspotential eines Atoms, desto energetisch niedriger liegen seine AOs.

## Lösung zu Aufgabe 28.5

