

**Institut für Physikalische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg**

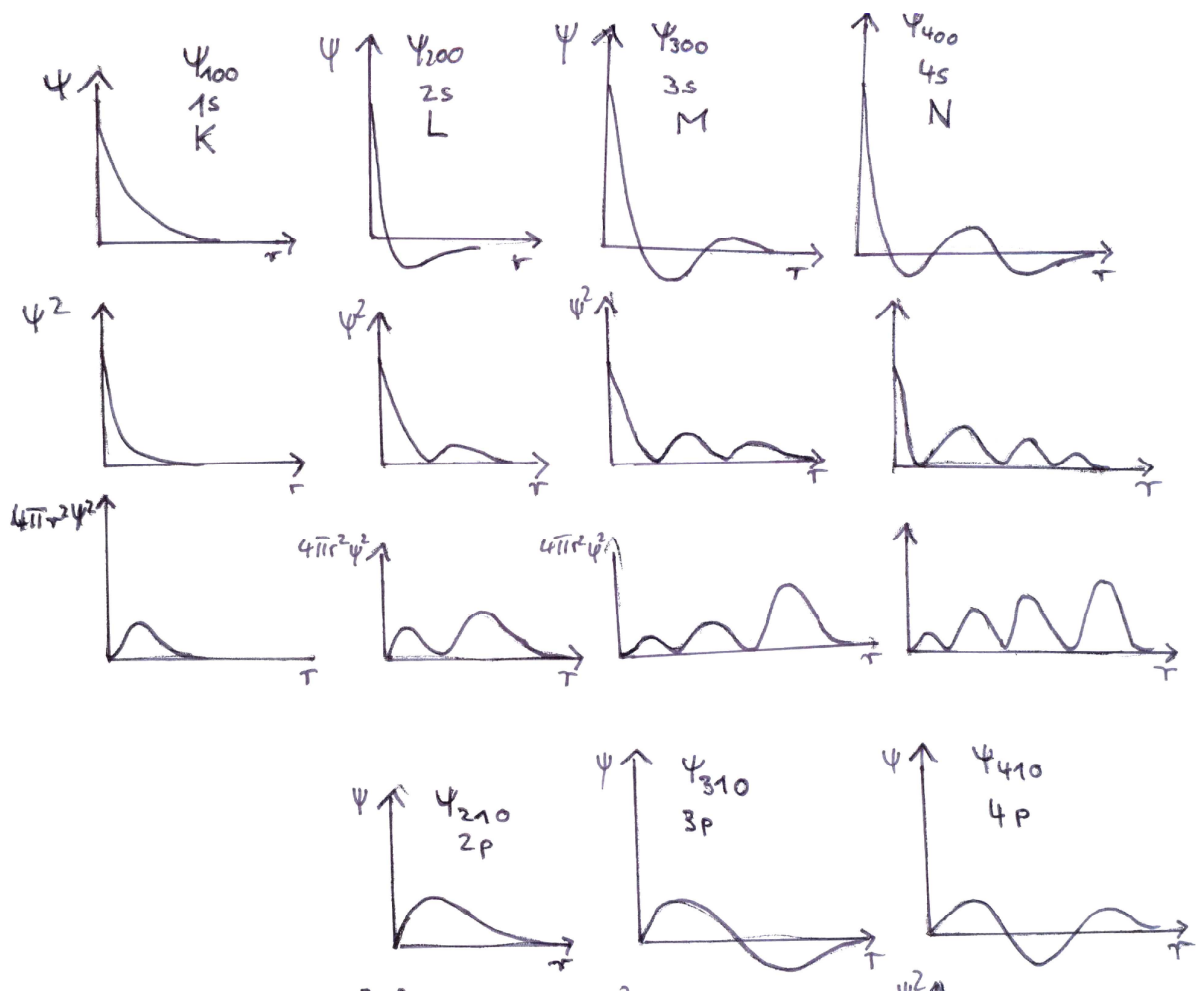
**Lösungen zum Übungsblatt 12
zur Vorlesung Physikalische Chemie II
WS 2012/13 Prof. E. Bartsch**

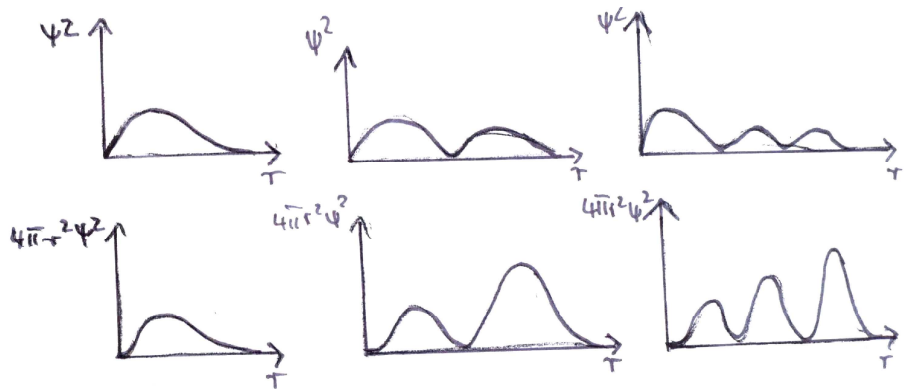
12.1 L Zeichnen Sie schematisch für die Orbitale 1s, 2s, 3s, 4s, 2p_z, 3p_z und 4p_z des H-Atoms

- die Wellenfunktion gegen den Kernabstand r;
- die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen den Kernabstand r;
- die radiale Wahrscheinlichkeitsdichte gegen den Kernabstand r.
- Zeichnen Sie für die Orbitale 2p_z, 3p_z und 4p_z die Wellenfunktion **und** die Wahrscheinlichkeitsdichte gegen die z-Koordinate.

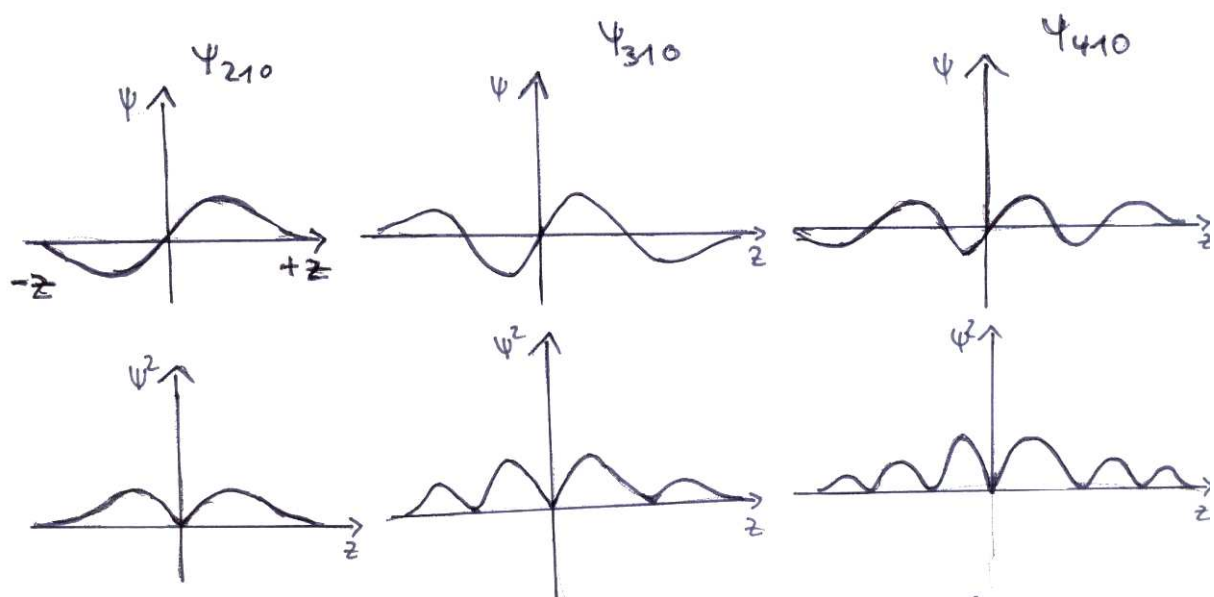
Lösung:

ψ , ψ^2 und $4\pi r^2 \psi^2$ gegen den Kernabstand r:





ψ , ψ^2 und gegen die z-Koordinate:



12.2 M Berechnen Sie den Radius der Kugel, die ein Gebiet umschließt, das eine 90 %ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit für das 1 s Elektron des Wasserstoffs hat.

Hinweis: Die transzendente Gleichung $\left(1 + x + \frac{x^2}{2}\right) \exp(-x) = 0.1$ hat die

Lösung $x \approx 5.322$.

Das Integral $\int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr$ hat die Lösung: $-\frac{a_0}{4} \left[\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0r + a_0^2) \right]_0^R$

Lösung:

Um den Radius dieser Kugel zu bestimmen, verwenden wir die Gleichung für die radiale Aufenthaltswahrscheinlichkeitsdichte, integrieren diese von 0 bis zum gesuchten Radius R. Die obere Grenze des Integrals ist also die unbekannte Größe, die wir ermitteln wollen. Das Ergebnis der Integration kennen wir aber. Es ist 0.9.

Wir erhalten also:

$$\begin{aligned}
W(90\%) &= \int_0^R \psi^* \psi 4\pi r^2 dr \\
0.9 &= \int_0^R \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) 4\pi r^2 dr \\
0.9 &= \frac{4}{a_0^3} \int_0^R \exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) r^2 dr
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
0.9 &= -\frac{4}{a_0^3} \frac{a_0}{4} \left[\exp\left(-\frac{2r}{a_0}\right) (2r^2 + 2a_0 r + a_0^2) \right]_0^R \\
&= -\left[\exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \left(\frac{2R^2}{a_0^2} + \frac{2R}{a_0} + 1 \right) - 1 \cdot 1 \right] \\
&= 1 - \left(1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{2R^2}{a_0^2} \right) \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right) \\
0.1 &= \left[1 + \frac{2R}{a_0} + \frac{1}{2} \left(\frac{2R}{a_0} \right)^2 \right] \exp\left(-\frac{2R}{a_0}\right)
\end{aligned}$$

Wir haben die Gleichung bereits so geschrieben, dass sie der gegebenen Lösung entspricht, d. h. $x = \frac{2R}{a_0}$.

Wir erhalten also:

$$\begin{aligned}
x &= \frac{2R}{a_0} = 5.322 \\
R &= 2.66 a_0 = 2.66 \cdot 52.9 \cdot 10^{-12} \text{ m} = 140.7 \text{ pm}
\end{aligned}$$

d. h. eine Kugel mit diesem Radius schließt 90 % der Aufenthaltswahrscheinlichkeit ein.

12.3 M Der Erwartungswert $\langle A \rangle$ einer Observablen A mit dem zugehörigen Operator $\hat{A}$ ist definiert als

$$\langle A \rangle = \int_V \psi^* \hat{A} \psi dV$$

In welchem Orbital des Wasserstoffatoms ist das Elektron im Mittel weiter vom Kern entfernt, im 2s oder im 2p? Berechnen Sie dazu die Erwartungswerte des Abstandes $\langle r \rangle$ für die folgenden Orbitale des H-Atoms

a) ψ_{200}

b) ψ_{21-1}

Hinweise:

$$\int_0^\infty r^n \exp\{-r/\alpha\} dr = n! \alpha^{n+1} \quad \text{und} \quad \int \sin^3 \vartheta d\vartheta = -\cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta$$

$$\psi_{200} = \sqrt{\frac{1}{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \quad \psi_{21-1} = \frac{1}{8} \sqrt{\frac{1}{\pi a_0^3}} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(-i\varphi)$$

ψ_{211} und ψ_{21-1} sind zueinander komplex konjugiert (weitere Hinweise siehe Skript von Professor Gräber bzw. Lehrbuch der Physikalischen Chemie von G. Wedler).

Lösung:

a) Der Erwartungswert für den Abstand ist allgemein:

$$\langle r \rangle = \int_0^\tau \Psi^* \hat{r} \Psi d\tau$$

$$\langle r \rangle_{200} = \int_0^\tau \Psi_{200}^* \hat{r} \Psi_{200} d\tau$$

$$\langle r \rangle_{200} = \underbrace{\int_{\vartheta=0}^\pi \sin \vartheta d\vartheta}_{=2} \underbrace{\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi}_{=2\pi} \int_{r=0}^\infty \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cdot r \cdot \frac{1}{\sqrt{32\pi a_0^3}} \left(2 - \frac{r}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \cdot r^2 dr$$

$$\langle r \rangle_{200} = 2 \cdot 2\pi \frac{1}{32\pi a_0^3} \int_{r=0}^\infty \left(2 - \frac{r}{a_0}\right)^2 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot r^3 \cdot dr$$

Nebenrechnung:

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta = [-\cos \vartheta]_0^{\pi} = -[\cos \pi - \cos 0] = -[-1 - 1] = 2$$

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi = [\varphi]_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{200} &= \frac{1}{8a_0^3} \int_{r=0}^{\infty} \left(4 - \frac{4r}{a_0} + \frac{r^2}{a_0^2} \right) \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot r^3 \cdot dr \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \left[\int_{r=0}^{\infty} 4r^3 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr - \int_{r=0}^{\infty} \frac{4r^4}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr + \int_{r=0}^{\infty} \frac{r^5}{a_0^2} \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr \right] \\ &= \frac{1}{8a_0^3} \left[4 \cdot 6a_0^4 - \frac{4}{a_0} 24a_0^5 + \frac{1}{a_0^2} 120a_0^6 \right] = 6a_0 \end{aligned}$$

b) Entsprechend erhalten wir für Ψ_{211}

$$\begin{aligned} \langle r \rangle_{211} &= \int_0^{\tau} \Psi_{211}^* \hat{r} \Psi_{211} d\tau \\ &= \left(\frac{1}{\sqrt{a_0^3}} \frac{1}{2\sqrt{6}} \sqrt{\frac{3}{8\pi}} \right)^2 \cdot \\ &\int_{r=0}^{\infty} \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(i\varphi) \cdot r \cdot \frac{r}{a_0} \exp\left(-\frac{r}{2a_0}\right) \sin \vartheta \exp(-i\varphi) \cdot r^2 \sin \vartheta d\vartheta d\varphi dr \\ &= \frac{3}{a_0^3 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi) \exp(-i\varphi) d\varphi \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta \int_{r=0}^{\infty} \left(\frac{r}{a_0} \right)^2 \cdot r^3 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr \end{aligned}$$

Wir integrieren einzeln:

$$\int_{\varphi=0}^{2\pi} \exp(i\varphi) \exp(-i\varphi) d\varphi = \int_{\varphi=0}^{2\pi} 1 \cdot d\varphi = \varphi \Big|_0^{2\pi} = 2\pi$$

$$\int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin^3 \vartheta d\vartheta = \left(-\cos \vartheta + \frac{1}{3} \cos^3 \vartheta \right) \Big|_0^{\pi} = \left(1 - \frac{1}{3} \right) - \left(-1 + \frac{1}{3} \right) = \frac{4}{3}$$

$$\frac{1}{a_0^2} \int_{r=0}^{\infty} r^5 \exp\left(-\frac{r}{a_0}\right) \cdot dr = \frac{1}{a_0^2} 120 a_0^6$$

$$\langle r \rangle_{211} = \frac{3 \cdot 2\pi \cdot 4 \cdot 120 a_0^6}{a_0^3 4 \cdot 6 \cdot 8 \cdot \pi \cdot 3 \cdot a_0^2} = 5a_0$$

Das gleiche Ergebnis erhält man auch für Ψ_{21-1} und Ψ_{210} .

Der Unterschied zwischen dem 2s- und 2p-Orbital ist verblüffend: Er bedeutet, dass im Mittel ein 2s-Elektron einen größeren Abstand vom Kern hat als ein 2p-Elektron, obwohl beide den gleichen Energieeigenwert haben.

12.4 M Ein wasserstoffähnliches 1s-Orbital in einem Atom mit der Ordnungszahl Z

hat die Wellenfunktion $\psi_{1s} = \psi_{100} = \sqrt{\frac{Z^3}{\pi a_0^3}} \exp\left(-\frac{Zr}{a_0}\right)$.

- Ermitteln Sie die radiale Verteilungsfunktion $P(r)$ und leiten Sie einen Ausdruck für den wahrscheinlichsten Abstand des Elektrons vom Kern her!
- Berechnen Sie den mittleren und den wahrscheinlichsten Abstand für Wasserstoff, Helium und Fluor! Stellen Sie die Ergebnisse in einer Tabelle zusammen.
- Skizzieren Sie die Wellenfunktion und die radiale Verteilungsfunktion für den Fall des Wasserstoffatoms in Abhängigkeit vom Radius (Abstand) r , tragen Sie in die Skizze den wahrscheinlichsten und den mittleren Abstand ein!

$$\text{Hinweis: } P(r) = \frac{dW(r)}{dr} = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta$$

Lösung

$$a) P(r) = \int_{\vartheta=0}^{\pi} \int_{\varphi=0}^{2\pi} \Psi_{100}^* \Psi_{100} r^2 \sin \vartheta d\varphi d\vartheta = 4\pi r^2 \Psi_{100}^* \Psi_{100}$$

$$\begin{aligned} &= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot r^2 \\ &= \frac{Z^3 4\pi r^2}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \end{aligned}$$

$$= \frac{4Z^3 r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

Wir suchen den wahrscheinlichsten Abstand, d.h. wir leiten $P(r)$ ab.

$$\frac{dP(r)}{dr} = \frac{4Z^3}{a_0^3} 2r \cdot \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) + \frac{4Z^3 r^2}{a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) \cdot \left(-\frac{2Z}{a_0}\right)$$

$$= \frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right)$$

Bei einem Maximum (und Minimum) ist die erste Ableitung gleich Null. Wir erhalten:

$$\frac{4Z^3}{a_0^3} \cdot \left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

$$\left(2r - \frac{2Zr^2}{a_0}\right) \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) = 0$$

Die Exponentialfunktion hat den Wert 1 für $r = 0$ und nähert sich für $r \rightarrow \infty$ asymptotisch dem Wert Null. Daher muss der Klammerausdruck Null werden, d.h.:

$$\left(2r_w - \frac{2Zr_w^2}{a_0}\right) = 0$$

und wir erhalten:

$$1 - \frac{Zr_w}{a_0} = 0$$

$$r_w = \frac{a_0}{Z}$$

b) Der mittlere Abstand ist gegeben durch

$$\langle r \rangle_{100} = \int_0^\infty \Psi^* r \Psi d\tau$$

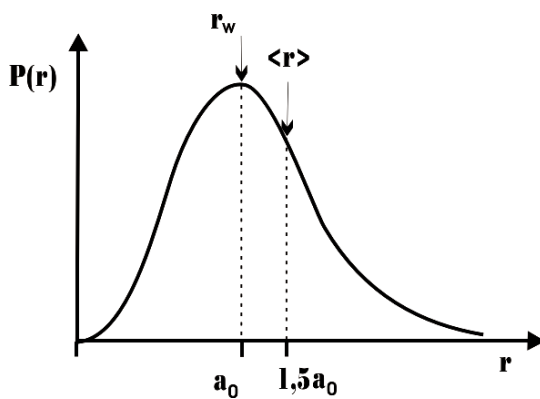
$$= \int_{\vartheta=0}^{\pi} \sin \vartheta d\vartheta \int_{\varphi=0}^{2\pi} d\varphi \int_{r=0}^{\infty} \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \exp\left(-\frac{2Zr}{a_0}\right) r^3 dr$$

$$= 2 \cdot 2\pi \frac{Z^3}{\pi a_0^3} \cdot 6 \cdot \left(\frac{a_0}{2Z}\right)^4 = \frac{3}{2} \frac{a_0}{Z}$$

Tabelle der Abstände: $Z(\text{H})=1$, $Z(\text{He})=2$, $Z(\text{F})=9$

	H	He	F
r_w / pm	52.9	26.5	5.88
$\langle r \rangle_{100} / \text{pm}$	79.3	39.7	8.82

c) Skizze



$$\frac{dW}{dr} = P(r) = 4\pi r^2 |\Psi|^2$$