

Physikalische Chemie II

02.11.18
Freitag

Wiederholung vom 01.11.18:



klassische Betrachtung

- 1) kontinuierliche Bestrahlung
- 2) Atom nicht stabil

Bohr 1913



Postulate:

- 1) Atom besitzt stabile, diskrete Energiezustände E_n , in denen kommt es nicht zur Strahlung

- 2) Für stabile Bahnen gilt:

$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

Übergänge:

$$E_n - E_{n-1} = h\nu$$

Anwendung auf das H-Atom \rightarrow quantitative Beschreibung Spektrum



Coulombkraft = Zentripetalkraft

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Stabile Bahnen: $L = m_e v r = n\hbar$

Radius?

$$e^2 = \frac{4\pi\epsilon_0 m_e v^2 r^2}{r} = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e r} \rightarrow r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r_1(\text{H}) = 0,529 \text{ \AA} = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m} \text{ Bohrscher Radius} \\ = a_0$$

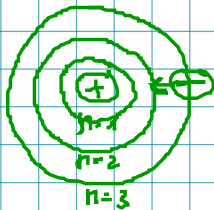
Wiederholung vom 01.11.18:



klassische Betrachtung

- 1) kontinuierliche Bestrahlung
- 2) Atom nicht stabil

Bohr 1913



Postulate:

- 1) Atom besitzt stabile, diskrete Energiezustände E_n , in denen kommt es nicht zur Strahlung

- 2) Für stabile Bahnen gilt.

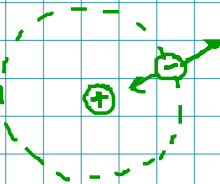
$$L = n \frac{h}{2\pi} = n\hbar$$

$$n = 1, 2, 3, \dots$$

Übergänge:

$$E_n - E_{n-1} = h\nu$$

Anwendung auf das H-Atom \rightarrow quantitative Beschreibung Spektrum



Coulombkraft = Zentrifugalkraft

$$\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} = \frac{m_e v^2}{r}$$

Stabile Bahnen: $L = m_e v r = n\hbar$

Radius?

$$e^2 = \frac{4\pi\epsilon_0 m_e v^2 r^2}{r} = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e r} \rightarrow r_n = \frac{4\pi\epsilon_0 n^2 \hbar^2}{m_e e^2} \quad n = 1, 2, 3, \dots$$

$$r_1(\text{H}) = 0.529 \text{ \AA} = 5.29 \cdot 10^{-11} \text{ m Bohr'scher Radius} \\ = a_0$$

Energiezustände: $E_{ges} = T + V$

$$T = \frac{1}{2}mv^2 = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$V = \int_{\infty}^r \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

~~$E_{ges} = \frac{1}{2}mv^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$~~

$$E_{ges} = \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = - \frac{1}{2} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$$

$$E_n = - \frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 n^2}$$

konstant

Spektrum:

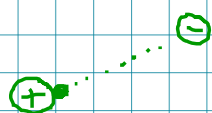
$$h\nu = E_2 - E_1 = - \frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

$$\frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} = \tilde{\nu} = - \frac{1}{2} \frac{m_e e^4}{(4\pi\epsilon_0)^2 \hbar^2 hc} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right)$$

R_H^{∞} = Rydberg-konst.

exp 109677 cm^{-1}

$$= 109737 \text{ cm}^{-1}$$

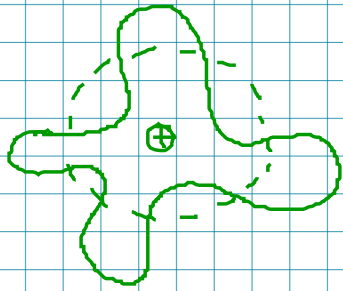


$$\mu = \frac{m_e m_p}{m_e + m_p} \rightarrow R_H = 109677 \text{ cm}^{-1}$$

Versagen des Bohrschen Modell:

- H-Atom kugelförmig
- Spektrum-Atom (He - (2e⁻))
- Molekülspektren

e⁻ als stehende Welle



$$m_e v r = n \frac{h}{2\pi}$$

$$2\pi r \cdot \underbrace{m_e v}_p = n h$$

$$\boxed{2\pi r = n \frac{h}{p} = n \lambda} \rightarrow \text{stabiler Zustand}$$

Heisenberg (1926) → „Matrixmechanik“

Schrödinger (1926) → „Wellenmechanik“ Beschw Materiewellen mit DGL's

2.3 Postulate

→ Postulat I Einführung Wellenfunktion, Deutung $\psi^* \psi$

„ II: linear, hermiteschen Operator

„ III: Eigenwertgleichung + Eigenwertfunktion

„ IV: Mittel u Erwartungswert

„ V: zeitabhängige Schrödingergleichung

„ VI: Spin

„ VII: Pauli-Prinzip

Postulat I.

a) Jedes dynamische System (N-Partikel) lässt sich mit Fkt $\Psi(q_1, \dots, q_{3N}, t)$ beschreiben

b) $\underbrace{\Psi^* \Psi}_{\text{Zerlegungsquadrat}}$ prop. Wahrscheinlichkeit q_1 zw. q_1 in $q_1 + dq_1$ etc. zur Zeit t zu finden.

$\Psi(q_1, \dots, q_{3N}, t)$: zeitabhängige Funktion

$\Psi(q_1, \dots, q_{3N})$: zeitunabhängige Funktion \rightarrow stationärer Zustand

Ψ kann komplex sein \rightarrow keine anschauliche Betrachtung

$\Psi^* \Psi$ ist immer reell!

$$z = a + ib \quad ; \quad z^* = a - ib \quad \quad z \cdot z^* = a^2 + b^2 = |z|^2$$

Bornsche Deutung $\Psi^* \Psi = |\Psi|^2$ (1926)

1-e⁻-System (H-Atom) $\Psi(x, y, z)$

$\Psi^* \Psi$ prop. Wahrscheinlichkeit, das e⁻ im Volumenelement $d\tau = dx dy dz$ zur Zeit t zu finden.

Deutung von e⁻ als e⁻-Dichte (verschmierte Ladung) ist nicht richtig.

Konsequenzen

- 1.) Wellenfunktion muss eindeutig sein
- 2.) Ψ 1. Ableitung muss stetig sein
- 3.) Ψ darf nicht unendlich sein

$$\int_{\text{Raum}} \Psi^* \Psi d\tau = \text{endlich}$$

Normierung

$$\int_{\text{Raum}} \Psi^* \Psi d\tau = 1$$

↳ Wahrscheinlichkeit, das e^- im Raum zu finden = 1

Eigenschaften von Operatoren

→ Definition: Linearer Operator

$$1) \hat{P}(f+g) = \hat{P}f + \hat{P}g$$

$f, g = \text{Funktionen}$

$$\hat{P}af = a \hat{P}f$$

$a = \text{Konstante}$

→ Bsp 1 $\frac{d}{dx}$ ✓

$$2) \sqrt{1} \otimes \sqrt{2+2} = 2 \neq \sqrt{2} + \sqrt{2}$$

→ Definition: Hermitescher Operator

$$\int \Psi_i^* \hat{A} \Psi_j d\tau \equiv \int \Psi_j \hat{A}^* \Psi_i d\tau$$

→ Beispiel $\hat{A} = i \frac{d}{dx} \rightarrow \hat{A}^* = -i \frac{d}{dx}$

Braket Schreibweise:

$$\langle \Psi_i | \hat{A} | \Psi_j \rangle \equiv \langle \Psi_j | \hat{A}^* | \Psi_i \rangle^*$$

Satz: Eigenwerte hermitescher Operator reell

$$\hat{A} \Psi_i = a_i \Psi_i$$

$$\hat{A}^* \Psi_i^* = a_i^* \Psi_i^*$$

$$\langle \psi_i | \hat{\alpha} | \psi_i \rangle = \langle \psi_i | a_i | \psi_i \rangle = a_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle$$

$$\langle \psi_i | \hat{\alpha} | \psi_i \rangle^* = \langle \psi_i | a_i | \psi_i \rangle^* = a_i^* \langle \psi_i | \psi_i \rangle^*$$

da $\hat{\alpha}$ hermitisch: $a_i \langle \psi_i | \psi_i \rangle = a_i^* \langle \psi_i | \psi_i \rangle^*$

da $\langle \psi_i | \psi_i \rangle$ reell: $a_i = a_i^*$