

Lösungen zu Blatt 3

Aufgabe 8: Hybridisierung

Die Hybridisierung geschieht, um einen Überlapp der Wellenfunktionen und die Anzahl der Bindungsparameter zu maximieren. Insgesamt wird zwar die Energie erhöht, doch ist die benötigte Energie so gering, dass man die Energieerhöhung nicht berücksichtigen muss. Ohne Hybridisierung könnte das Kohlenstoffatom wegen der Elektronenkonfiguration $1s^2 2s^2 2p^2$ nur zwei kovalente Bindungen eingehen.

Um sich an die Darstellung zu gewöhnen, ist hier zunächst ein Chloratom mit Energieachse gezeigt.

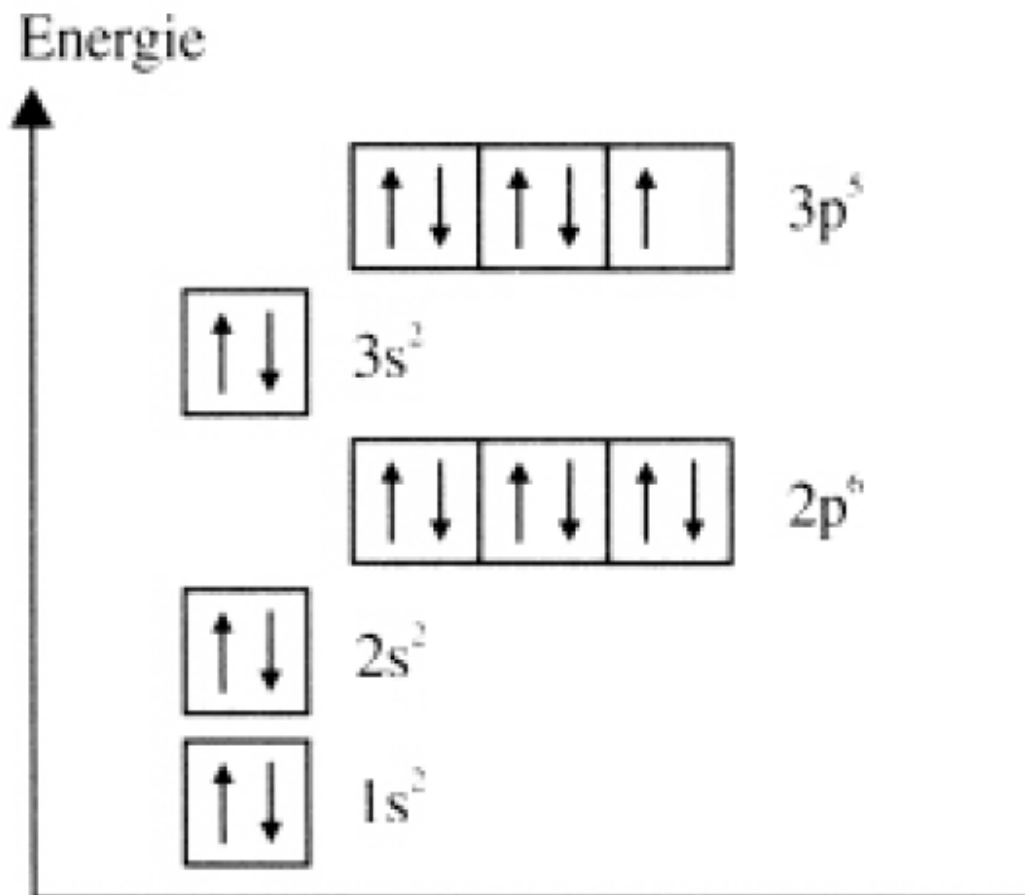


Abbildung 1: Elektronenkonfiguration für ein Chloratom

Im folgenden wird ein Kohlenstoffatom dargestellt. Die Energieachse ist nicht eingezeichnet, doch die Höhe der Kästchen kennzeichnet die Energieniveaus relativ zueinander. Die Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms lässt sich durch eine Spintrennung, den Über-

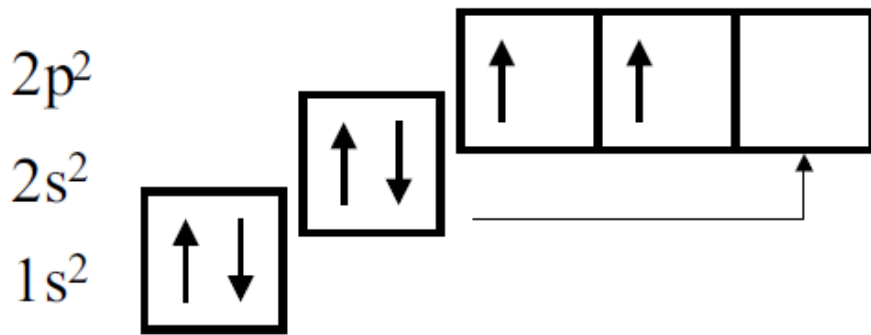


Abbildung 2: Elektronenkonfiguration für ein Kohlenstoffatom

gang eines $2s$ -Elektrons in den energetisch höheren $2p$ -Zustand erklären.

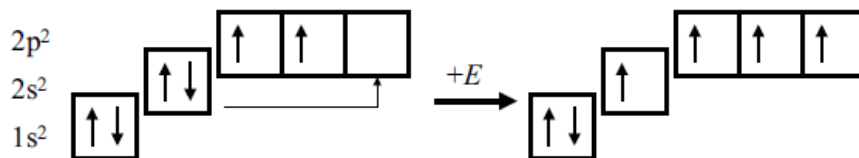


Abbildung 3: Für den Wechsel des Energieniveaus ist eine Anregungsenergie notwendig.

Diese Annahme reicht zur Erklärung der Molekülgeometrie noch nicht aus, denn die vier Bindungen müssen identisch sein. Die für die Bindung zur Verfügung stehenden Orbitale müssen also „gleichgemacht“ werden. Auch für diesen Vorgang muss Energie aufgebracht werden. Die Vereinheitlichung von unterschiedlichen Orbitalen bezeichnet man als **Hybridisierung**. Die Hybridorbitale sind als „Kreuzungen“ der Ursprungsorbitale anzusehen.

Eine Hybridisierung von einem s -Orbital mit drei p -Orbitalen bezeichnet man als sp^3 -Hybridisierung. Die dabei gebildeten vier Orbitale sind sp^3 -Hybridorbitale. Sie bilden die räumliche Struktur eines Tetraeders und haben einen Bindungswinkel von $109,5^\circ$.

Abschließend sieht man ein Methanmolekül.

Also noch einmal für Kohlenstoff: $1s^2 2s^2 2p^2 \longrightarrow 1s^2 \underbrace{2s^1 2p^3}_{\text{Hybridorbital}}$

Hybridorbital

Entscheidend ist, dass alle Elektronen in der „2. Schale“ die gleiche Energie haben!

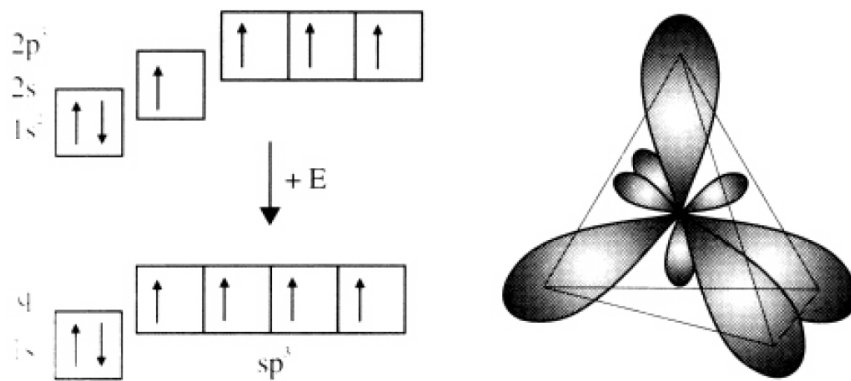
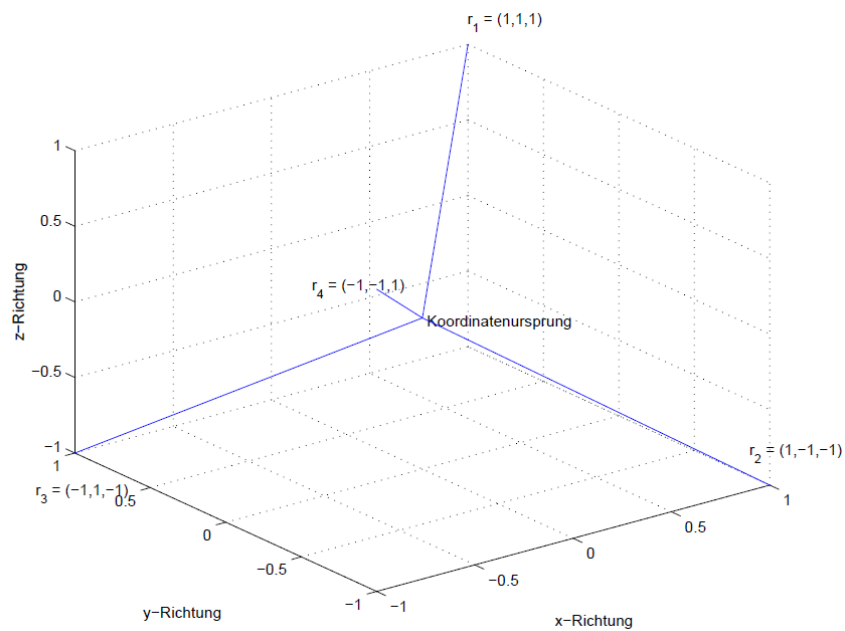


Abbildung 4: Im Methanmolekül sind ein $2s$ - und drei $2p$ -Orbitale des Kohlenstoffatoms zu vier identischen Orbitalen hybridisiert $\Rightarrow \sigma$ -Bindung.

Zur Lösung der Aufgabe 8 a):



$$\vec{r}_1 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_3 = \begin{pmatrix} -1 \\ 1 \\ -1 \end{pmatrix}, \quad \vec{r}_4 = \begin{pmatrix} -1 \\ -1 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

8 b):

Für das Skalarprodukt gilt:

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = |\vec{r}_1| |\vec{r}_2| \cos \phi$$

Es folgt daraus für den Winkel ϕ :

$$\phi = \arccos \left(\frac{\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2}{|\vec{r}_1| |\vec{r}_2|} \right).$$

$$\vec{r}_1 \cdot \vec{r}_2 = \begin{pmatrix} 1 \\ 1 \\ 1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} 1 \\ -1 \\ -1 \end{pmatrix} = 1 - 1 - 1 = -1$$

Dieses Ergebnis erhält man auch für die anderen Skalarprodukte, wie man sich leicht klar machen kann.

Das gleiche gilt auch für die Beträge der Vektoren, hier ist exemplarisch der Rechenweg für \vec{r}_1 angegeben.

$$|\vec{r}_1| = \sqrt{(r_{1x})^2 + (r_{1y})^2 + (r_{1z})^2} = \sqrt{1 + 1 + 1} = \sqrt{3}$$

$$\Rightarrow \phi = \arccos \left(-\frac{1}{3} \right) \approx 109,47^\circ$$

Die Winkel zwischen den Hybridwellenfunktionen sind alle gleich (der berühmte Tetraederwinkel)!

9) Lennard-Jones-Potential

9 a):

Die negative Ableitung eines Potentials ist eine Kraft, d.h hier die Kraft ist bei $r = r_o$ null.

$$\left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_o} = 0$$

Somit ist r_o der Bindungsabstand und $V(r_o)$ entspricht der Bindungsenergie.

9 b):

$$\begin{aligned} V(r) &= \frac{-\frac{m}{m-n} V_B r_0^n}{r^n} + \frac{\frac{n}{m-n} V_B r_0^m}{r^m} \\ &= -\frac{m}{m-n} V_B r_0^n r^{-n} + \frac{n}{m-n} V_B r_0^m r^{-m} \\ \frac{dV}{dr} &= \frac{nm}{m-n} V_B r_0^n r^{-(n+1)} - \frac{mn}{m-n} V_B r_0^m r^{-(m+1)} \\ \frac{d^2V}{dr^2} &= \frac{-(n+1)nm}{m-n} V_B r_0^n r^{-(n+2)} + \frac{(m+1)nm}{m-n} V_B r_0^m r^{-(m+2)} \end{aligned}$$

mit $r = r_0$ folgt für $\frac{d^2V}{dr^2}$

$$\begin{aligned}
\frac{d^2V}{dr^2} &= -\frac{(n+1)nm}{m-n}V_B r_0^n r_0^{-(n+2)} + \frac{(m+1)nm}{m-n}V_B r_0^m r_0^{-(m+2)} \\
&= \frac{(-n-1)nm}{m-n}V_B r_0^{-2} + \frac{(m+1)nm}{m-n}V_B r_0^{-2} \\
&= \frac{-n^2m - nm + nm + m^2n}{m-n}V_B r_0^{-2} = \frac{m^2n - n^2m}{m-n}V_B r_0^{-2} \\
&= \frac{nm(m-n)}{m-n}V_B r_0^{-2} = nmV_B r_0^{-2}
\end{aligned}$$

Damit folgt für den E-Modul

$$E = \frac{1}{r_0} \frac{d^2V(r)}{dr^2} \Big|_{r=r_0} = \frac{nm}{r_0^3} V_B \quad q.e.d.$$

9 c):

$$\begin{aligned}
V(r) &= 4V_B \left[-\left(\frac{\tilde{r}}{r}\right)^6 + \left(\frac{\tilde{r}}{r}\right)^{12} \right] \\
\frac{dV(r)}{dr} &= 4V_B \left[6\left(\frac{\tilde{r}^6}{r^7}\right) - 12\left(\frac{\tilde{r}^{12}}{r^{13}}\right) \right] \\
\frac{d^2V(r)}{dr^2} &= 4V_B \left[-42\left(\frac{\tilde{r}^6}{r^8}\right) + 156\left(\frac{\tilde{r}^{12}}{r^{14}}\right) \right]
\end{aligned}$$

Berechnung von \tilde{r}_o

$$\begin{aligned}
 \left. \frac{dV}{dr} \right|_{r=r_o} &= 0 \\
 &= 4V_B \left[6 \left(\frac{\tilde{r}^6}{r^7} \right) - 12 \left(\frac{\tilde{r}^{12}}{r^{13}} \right) \right] \\
 &\Rightarrow 12 \left(\frac{\tilde{r}^{12}}{r^{13}} \right) = 6 \left(\frac{\tilde{r}^6}{r^7} \right) \\
 \frac{2\tilde{r}^{12}}{\tilde{r}^6} &= \frac{r^{13}}{r^7} \\
 \Rightarrow 2\tilde{r}^6 &= r_o^6 \\
 \Rightarrow r_o &= \sqrt[6]{2\tilde{r}} \\
 \tilde{r} &= 3,4 \text{ \AA} \Rightarrow r_o = 3,82 \text{ \AA} \\
 2 \cdot \text{Atomradius (Literaturwert: } 1,74 \text{ \AA} \text{ f\"ur Argon)} &\text{ ergibt } 3,48 \text{ \AA,} \\
 &\text{also keine schlechte N\"aherung f\"ur } r_o \\
 \frac{\tilde{r}}{r_o} &= 0,89 \\
 \Rightarrow E &= \frac{nm}{r_o^3} V_B = \frac{6 \cdot 12}{(3,82 \cdot 10^{-10} \text{ m})^3} 167 \cdot 10^{-23} \text{ J} = 2,157 \cdot 10^9 \frac{\text{N}}{\text{m}^2}
 \end{aligned}$$

9 d):

$$E_{kin} = \underbrace{\frac{3}{2} k_B T_m}_{= E_{Bind}}$$

nach Gleichverteilungssatz aus der kinetischen Gastheorie

(Kann man hier annehmen, da wir wissen, dass Argon gleich gasf\"ormig wird.)

$$T_m = \frac{2}{3} \frac{E_{Bind}}{k_B} = \frac{2}{3} \frac{167 \cdot 10^{-23} \text{ J}}{1,38 \cdot 10^{-23} \text{ J}} = 80,68 \text{ K}$$

Ein Vergleich mit der Literatur gibt einen Schmelzpunkt von 83,81 K an. Unsere Absch\"atzung ist also gar nicht so schlecht.

9 e):

$$\begin{aligned}
 \alpha &= \frac{m+n+3}{2mn} \frac{k_B}{V_B} \\
 &= \frac{12+3+6}{2 \cdot 12 \cdot 6} \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \frac{\text{J}}{\text{K}}}{167 \cdot 10^{-23} \text{ J}} \\
 &= 1,205 \cdot 10^{-3} \frac{1}{\text{K}}
 \end{aligned}$$

9 f):

$$\begin{aligned}
 V(T) &= V_o(1 + 3\alpha T) \\
 \frac{V(T) - V_o}{V_o} &= 3\alpha T = 3 \cdot 1,205 \cdot 10^{-3} \frac{1}{K} \cdot 80,68 K \\
 &\approx 0,29 \\
 &\hat{=} 29\%
 \end{aligned}$$

9 g):

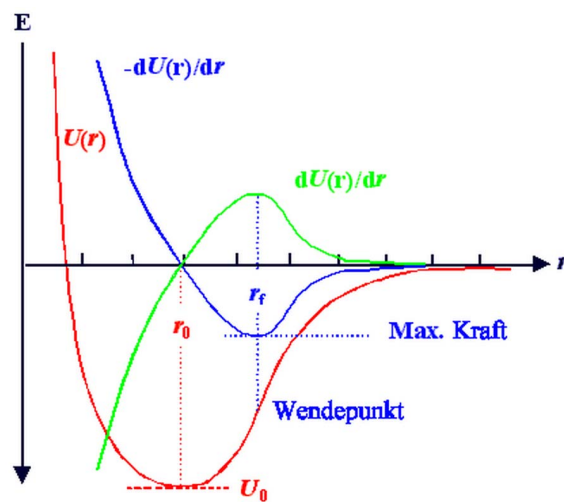


Abbildung 5: **Potential** $U(r)$, erste **Ableitung** $\frac{dU}{dr}$ und **Kraft** $-\frac{dU}{dr}$.

Aus der Grafik kann man entnehmen, daß für $F = -\frac{dV}{dr}$ die Kraft ein Maximum besitzt, d.h.:

$$\frac{d^2V}{dr^2} = 0$$

An der Stelle zerreißt die Bindung.

$$\begin{aligned}
\left. \frac{d^2 V}{dr^2} \right|_{r=r_f} &= \frac{-(n+1)nm}{m-n} V_B r_0^n r_f^{-(n+2)} + \frac{(m+1)nm}{m-n} V_B r_0^m r_f^{-(m+2)} &= 0 \\
&\Leftrightarrow -(n+1) + (m+1) r_0^{m-n} r_f^{(n+2)-(m+2)} &= 0 \\
&\Leftrightarrow (m+1) r_0^{m-n} r_f^{n-m} &= n+1 \\
&\Leftrightarrow 13 \cdot (3,82 \text{ \AA})^6 r_f^{-6} &= 7 \\
&\Leftrightarrow \frac{13}{7} \cdot (3,82 \text{ \AA})^6 &= r_f^6 \\
\Rightarrow r_f &= \sqrt[6]{\frac{13}{7}} \cdot 3,82 \text{ \AA} &= 4,24 \text{ \AA}
\end{aligned}$$

10): Madelungkonstante

$$\dots \oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \ominus \oplus \ominus \dots$$

\xleftrightarrow{R}

Es gilt für eine Richtung:

$$\frac{1}{2}\alpha = \sum_{j,j \neq 0} \frac{\pm 1}{\rho_j}$$

$$\begin{aligned}
\frac{1}{2}\alpha &= \sum_{j,j \neq 0} \frac{\pm 1}{\rho_j} \\
&= \frac{R}{1R} - \frac{R}{2R} + \frac{R}{3R} - \frac{R}{4R} + \dots \\
&= 1 - \frac{1}{2} + \frac{1}{3} - \frac{1}{4} + \dots \\
&= \ln 2 \quad \text{nach Bronstein} \\
\alpha &= 2 \ln 2 \approx 1,39 > 0
\end{aligned}$$

d.h. es entsteht ein Kristall. Die Bindung im eindimensionalen Kristall ist stärker als die Bindung eines Ionenpaares.

Da für die andere Richtung die Rechnung analog durchzuführen ist, multipliziert man mit 2.

11): Bindungsenergie

Die Energie, die man aufbringen muss, um das H-Atom zu ionisieren, ist:	13,6 eV
Der Energiegewinn aus der Ionisierung des F-Atoms (Elektronenaffinität) beträgt:	3,6 eV
insgesamt muss noch eine Energie aufgebracht werden von:	10,0 eV

Diese wird aus der Coulombanziehung gewonnen:

$$\int_{\infty}^{0,9 \cdot 10^{-10} m} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r^2} dr = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} = \frac{(1,602 \cdot 10^{-19} C)^2}{4\pi \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{C}{Vm} \cdot 0,9 \cdot 10^{-10} m}$$

$$\approx 16 \text{ eV}$$

Für die Bindungsenergie bleiben also noch: $-10 \text{ eV} + 16 \text{ eV} = 6 \text{ eV}$.