Übungen zur Physikalischen und Theoretischen Chemie I, WS 2001/02, Blatt 15

Aufgabe 1

Abschätzung zum Atomradius: Im energetisch niedrigsten Zustand rotiert das Elektron nicht um den Kern, sondern es schwingt um den Kern zwischen den Maximalwerten x = ±R mit Impulsen zwischen p = ± P. Wenn der Kern im Koordinatenursprung ruht, ist $\bar{x} = 0$ und $\bar{p} = 0$. Es ist dann $\Delta x \sim R$ und $\Delta p \sim P$. Berücksichtigen Sie den Energiesatz $E = \frac{p^2}{2m} - \frac{Z}{\sqrt{x^2}}$ und die Heisenbergsche Unschärferelation $\Delta x \Delta p \sim n$, mit n =1, 2, 3, ...

Bestimme das Energieminimum $\frac{d\bar{E}}{dP} = 0$ mit $\bar{E} = \frac{\overline{p^2}}{2m} - \frac{Z}{\sqrt{\overline{x^2}}}$.

Wie groß sind R, P, v (P = m v), T, V, E?
In welchem Verhältnis stehen T, V, E zueinander?
Wie variiert der „Orbitalradius“ mit der Quantenzahl n, wie mit der Kernladung Z?

$\Delta x = R$ mit R = Oszillationsradius
$\Delta p = P$ mit P = Oszillationsimpuls
eingesetzt in die Unschärferelation:
$\Delta x \Delta p = n = R * P$

$$R = \frac{n}{P}$$

$$\bar{E} = \frac{P^2}{2m} - \frac{Z}{\sqrt{\overline{x^2}}} = \frac{P^2}{2m} - \frac{Z}{R} = \frac{P^2}{2m} - \frac{ZP}{n}$$

Berechnung des Energieminimums

$$\frac{d\bar{E}}{dP} = \frac{P}{2m} - \frac{Z}{n} = 0$$

Dies ist gerade erfüllt für:

$$P = \frac{mZ}{n}$$

Daraus folgen die übrigen Größen:

$$v = \frac{P}{m} = \frac{Z}{n}$$

$$R = \frac{n}{P} = \frac{n^2}{mZ}$$

$$T = \frac{P^2}{2m} = \frac{mZ^2}{2n^2}$$

$$V = -\frac{Z}{R} = -\frac{mZ^2}{n^2}$$

$E = T + V = -\frac{mZ^2}{2n^2}$

$T : V : E = 1 : -2 : -1$ (das ist gerade der Virialsatz für 1/r-Potentiale)

Der Radius nimmt mit dem Quadrat der Quantenzahl *n* zu: $R \sim n^2$

Der Radius ist invers proportional zur Kernladungszahl Z: $R \sim \frac{1}{Z}$

(je stärker der Kern zieht, desto kleiner der Radius)

Aufgabe 2

Wie schnell ist das 1s-Elektron (n=1) im Hg-Atom (Z=80)? Wieviel Prozent der Lichtgeschwindigkeit (c = 137 au) sind das? Nach Aufgabe 1 ist $v = \frac{Z}{n}$ und nach dem Bohrschen Modell $r \approx \frac{1}{m_{eff}}$. Berechne die effektive Masse des Elektrons nach $m_{eff} = m_0 / \sqrt{1-(v/c)^2}$. Um wie viele Prozent hat sich der Orbitalradius durch die relativistische Geschwindigkeits-Massen-Variation geändert? Ist er größer oder kleiner geworden?

$v = \frac{Z}{n} = \frac{80}{1} au = \frac{80}{137} c$ (ein "1s"-Elektron im Hg-Atom ist also über halb so schnell wie das Licht; und Valenzelektronen von Hg sind auch "relativistisch" schnell, wenn sie mit gewisser Wahrscheinlichkeit "durch den Atomrumpf bis in Kernnähe hindurchtauchen")

$m_{eff} = m_e / \sqrt{1-\left(\frac{80}{137}\right)^2} = m_e / 0{,}812 = 1{,}23\, m_e$

Damit ändert sich der Radius um den Faktor 0,812, er wird also rund 19 Prozent kleiner. Das ist die berühmte relativistische Kontraktion in der Chemie. Schauen Sie sich die Ionenradien der 1-wertigen Münzmetall-Ionen Cu^+, Ag^+, Au^+ für eine gegebene Koordinationszahl in Ihrem Periodensystem an: wenn Sie dafür $Cu^+ < Ag^+ > Au^+$ finden, enthält Ihre Tabelle dort keinen falschen experimentellen Wert (mehr).