



## Inhalt der Vorlesung Physik B2

### 5. Optik

- Licht als elektromagnetische Welle
- Geometrische Optik
- Optische Abbildungen
- Wellenoptik

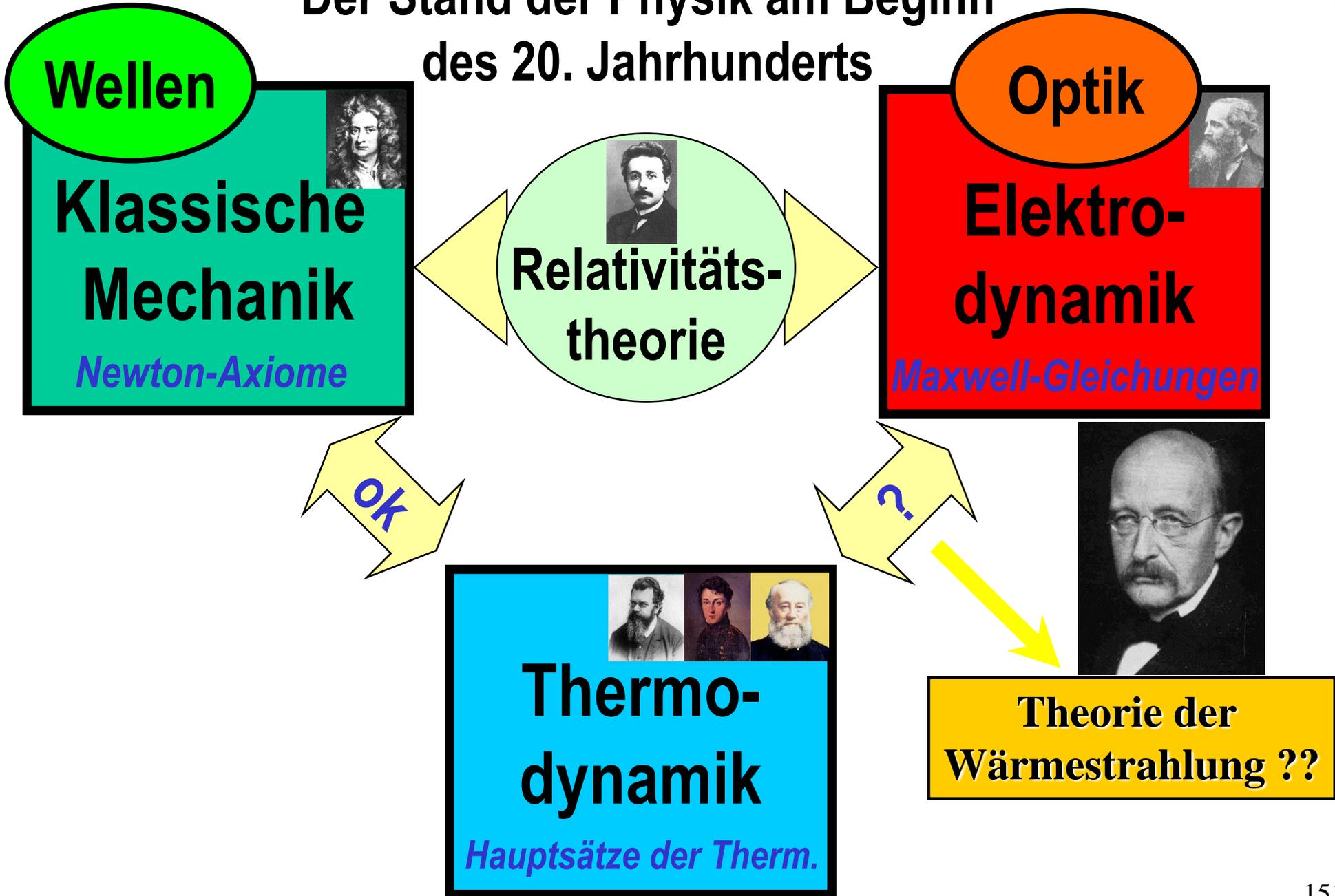
### 6. Atomphysik & Quantenmechanik

- Die Grenzen der klassischen Physik
- Atommodelle
- Wellen & Teilchen, Unschärfeprinzip
- Die Schrödinger-Gleichung
- Das Wasserstoff-Atom
- Der Aufbau der Elektronenhülle der Elemente
- Die chemische Bindung
- Die allgemeine Struktur der Quantenmechanik





# Der Stand der Physik am Beginn des 20. Jahrhunderts





## Inhalt der Vorlesung Physik B2

### 5. Optik

Licht als elektromagnetische Welle (02.06.16)

Geometrische Optik (02.06.16 & 09.06.16)

Optische Abbildungen (09.06.16)

Wellenoptik (16.06.16)

### 6. Atomphysik & Quantenmechanik

Die Grenzen der klassischen Physik

Atommodelle

Wellen & Teilchen, Unschärfeprinzip

Die Schrödinger-Gleichung

Das Wasserstoff-Atom

Der Aufbau der Elektronenhülle der Elemente

Die chemische Bindung

Die allgemeine Struktur der Quantenmechanik

## 6.1 Die Grenzen der klassischen Physik

### 6.1.1 Die Wärmestrahlung (Hohlraumstrahlung, Schwarzkörperstrahlung, Infrarotstrahlung)

$$c = \frac{1}{\sqrt{\mu_0 \epsilon_0}} = \frac{1}{\sqrt{4\pi \cdot 10^{-7} \frac{\text{Vs}}{\text{Am}} \cdot 8.854188 \cdot 10^{-12} \frac{\text{As}}{\text{Vm}}}} = 299792 \frac{\text{km}}{\text{s}}$$

James Clerk Maxwell 1864:

*“This velocity is so nearly that of light, that it seems we have strong reason to conclude that light itself (including radiant heat, and other radiation if any) is an electromagnetic disturbance in the form of waves propagated through the electromagnetic field according to electromagnetic laws.”*



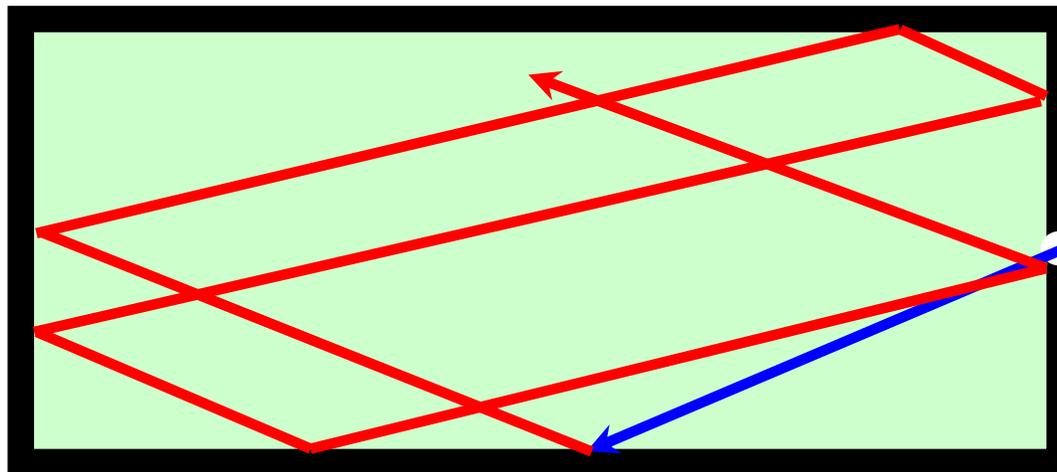
## 6.1 Die Grenzen der klassischen Physik

### 6.1.1 Die Wärmestrahlung (Hohlraumstrahlung, Schwarzkörperstrahlung, Infrarotstrahlung)

Ein Körper mit dem Absorptionsgrad  $A = 1$ , der also alle auffallende Strahlung in Wärme verwandelt, wird als **absolut schwarzer Körper** bezeichnet.

**Beispiel 1:** Eine schwarze Fläche hat zwar einen Absorptionsgrad nahe eins, erfüllt die Bedingung eines schwarzen Körpers aber nur unvollkommen.

**Beispiel 2:** Hohlraum



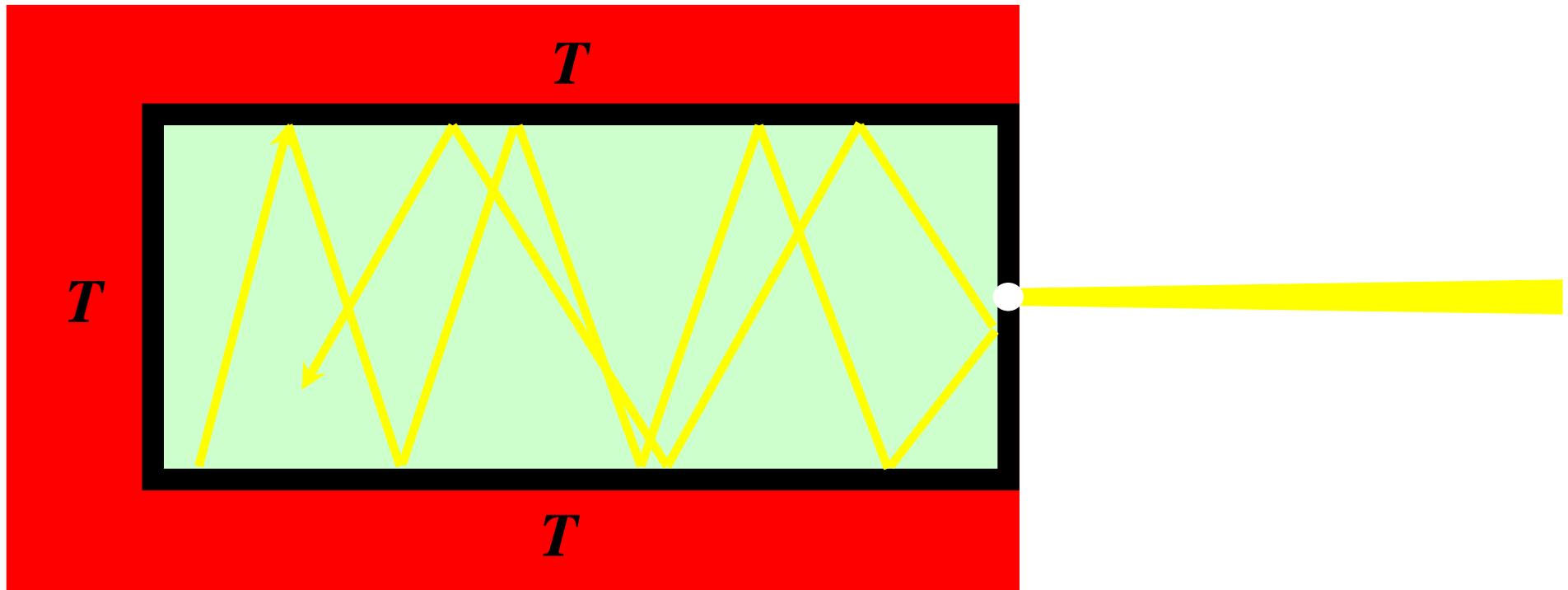
einfallende  
Strahlung

⇒ Strahlung wird  
vollständig absorbiert

⇒  $A = 1$



# Hohlraumstrahlung:



Frequenzspektrum der Hohlraumstrahlung:

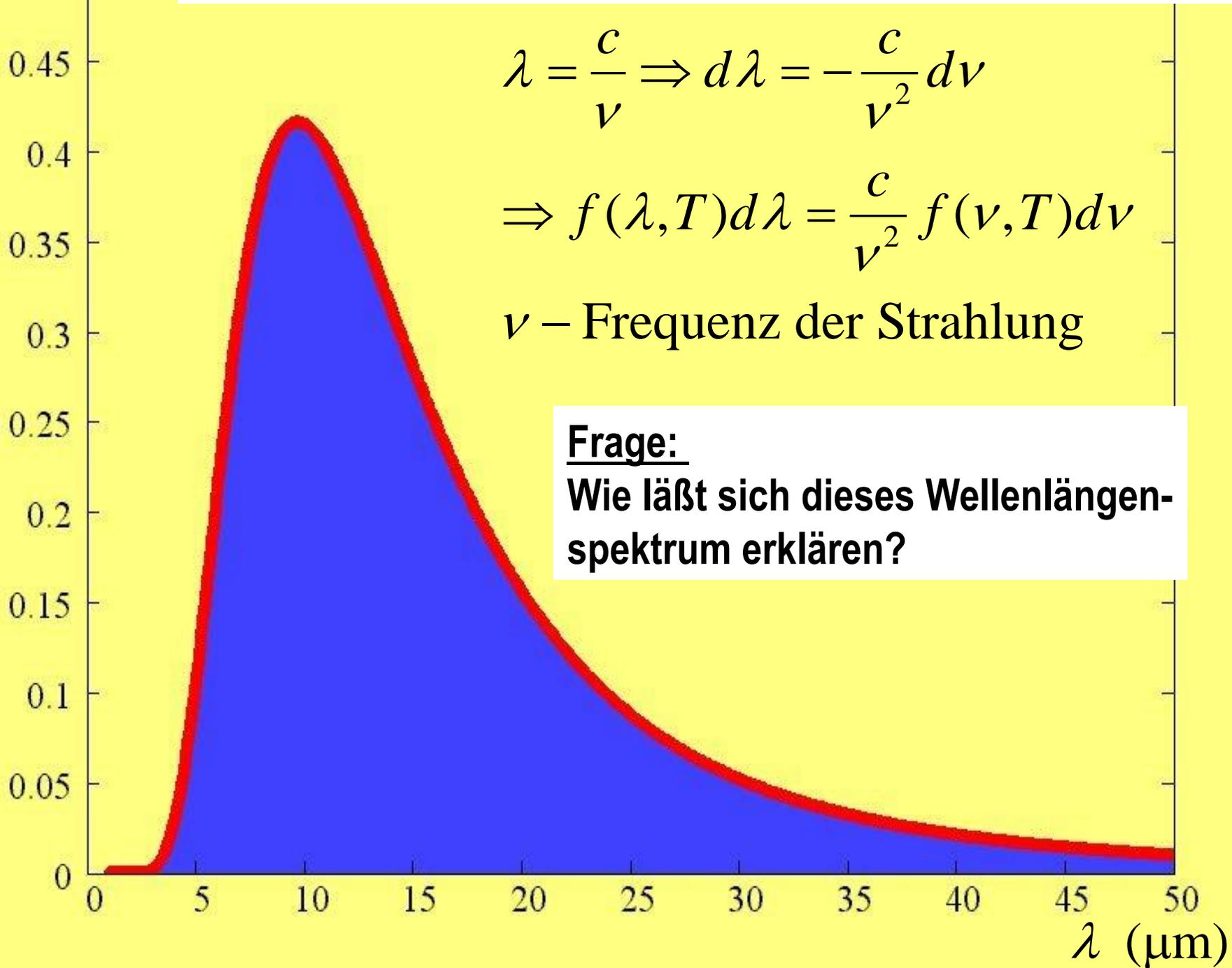
$f(\lambda, T)d\lambda$  – Intensität (Leistung pro Fläche) der Hohlraumstrahlung im Wellenlängenintervall  $[\lambda, \lambda + d\lambda]$

$\Rightarrow f(\lambda, T)$  ist eine universelle Funktion !

# Die Wärmestrahlung des „schwarzen Körpers“

$f(\lambda, T)$   
(W/m<sup>3</sup>)

$f(\lambda, 300)$



$$\lambda = \frac{c}{\nu} \Rightarrow d\lambda = -\frac{c}{\nu^2} d\nu$$

$$\Rightarrow f(\lambda, T)d\lambda = \frac{c}{\nu^2} f(\nu, T)d\nu$$

$\nu$  – Frequenz der Strahlung

**Frage:**  
**Wie lässt sich dieses Wellenlängenspektrum erklären?**

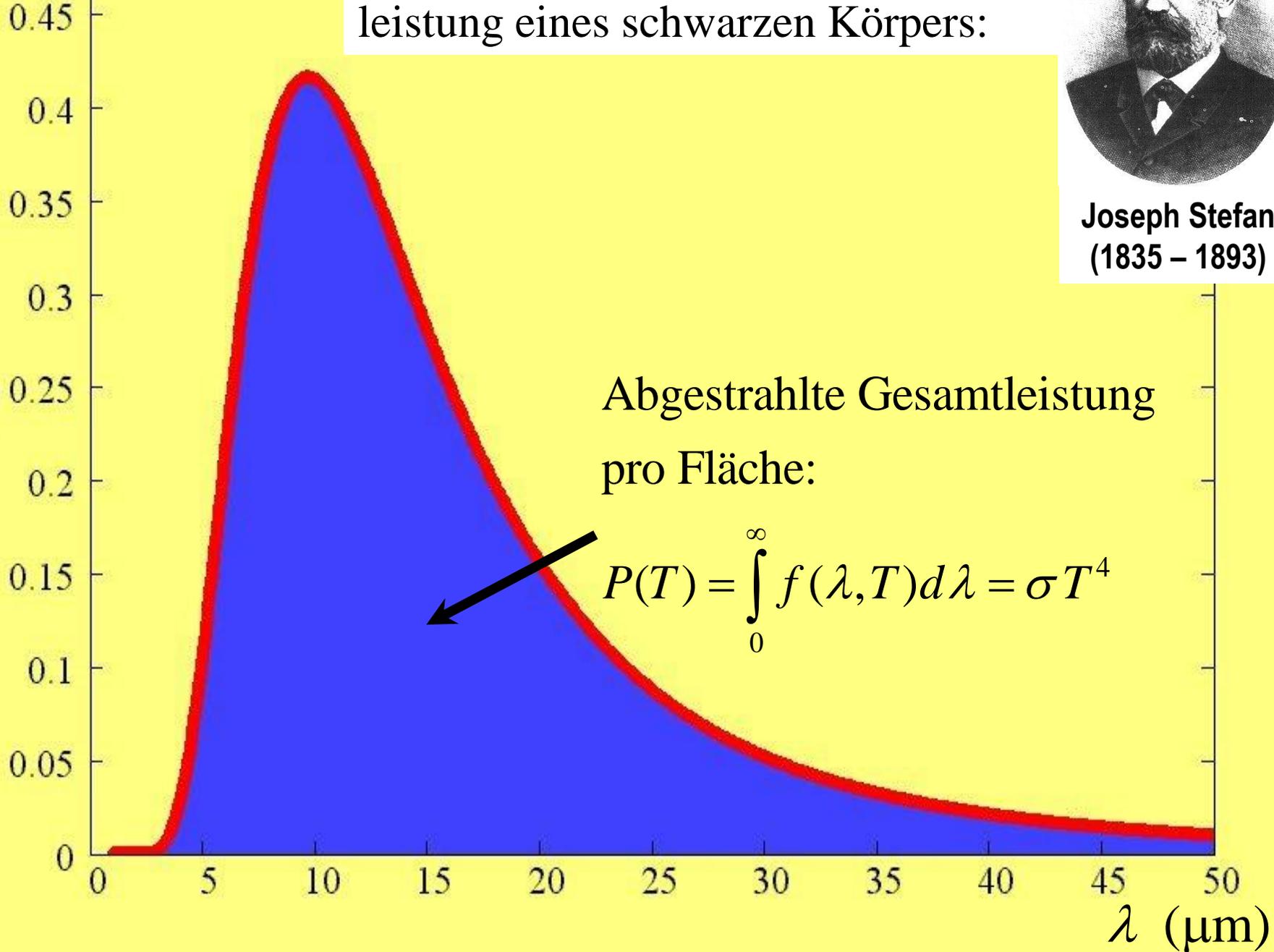
$f(\lambda, T)$   
(W/m<sup>3</sup>)

1879 findet Joseph Stefan empirisch  
für die gesamte emittierte Strahlungs-  
leistung eines schwarzen Körpers:



Joseph Stefan  
(1835 – 1893)

$f(\lambda, 300)$



## Beispiel: Warum trägt der Mensch Kleidung?



Abgestrahlte Gesamtleistung der Fläche  $A$ , die sich auf der Temperatur  $T$  befindet bei einer Umgebungstemperatur  $T_0$  :

$$P(T) = \sigma A (T^4 - T_0^4)$$

$$\sigma = 5.67 \cdot 10^{-8} \text{ kg/s}^3 \text{K}^4$$

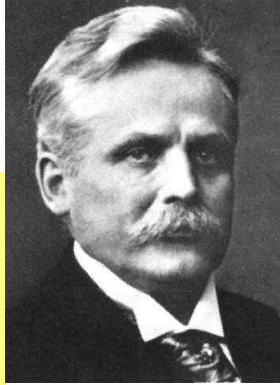
Nackter Mensch:  $A \approx 1.4 \text{ m}^2$

$$T \approx 33^\circ\text{C} = 306 \text{ K}, T_0 \approx 20^\circ\text{C} = 293 \text{ K}$$

$$\Rightarrow P \approx 110 \text{ Watt !!}$$

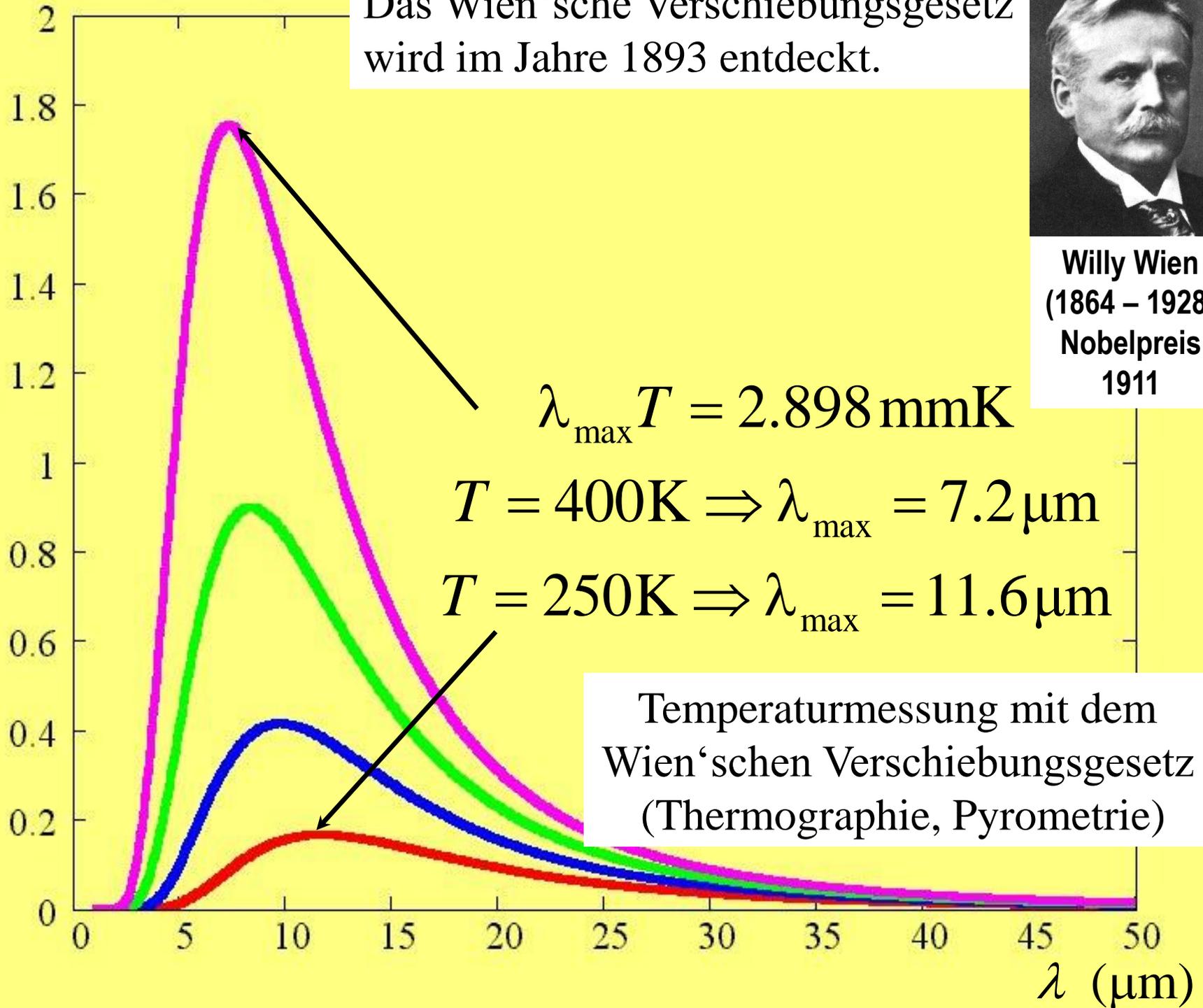
$f(\lambda, T)$   
(W/m<sup>3</sup>)

Das Wien'sche Verschiebungsgesetz  
wird im Jahre 1893 entdeckt.



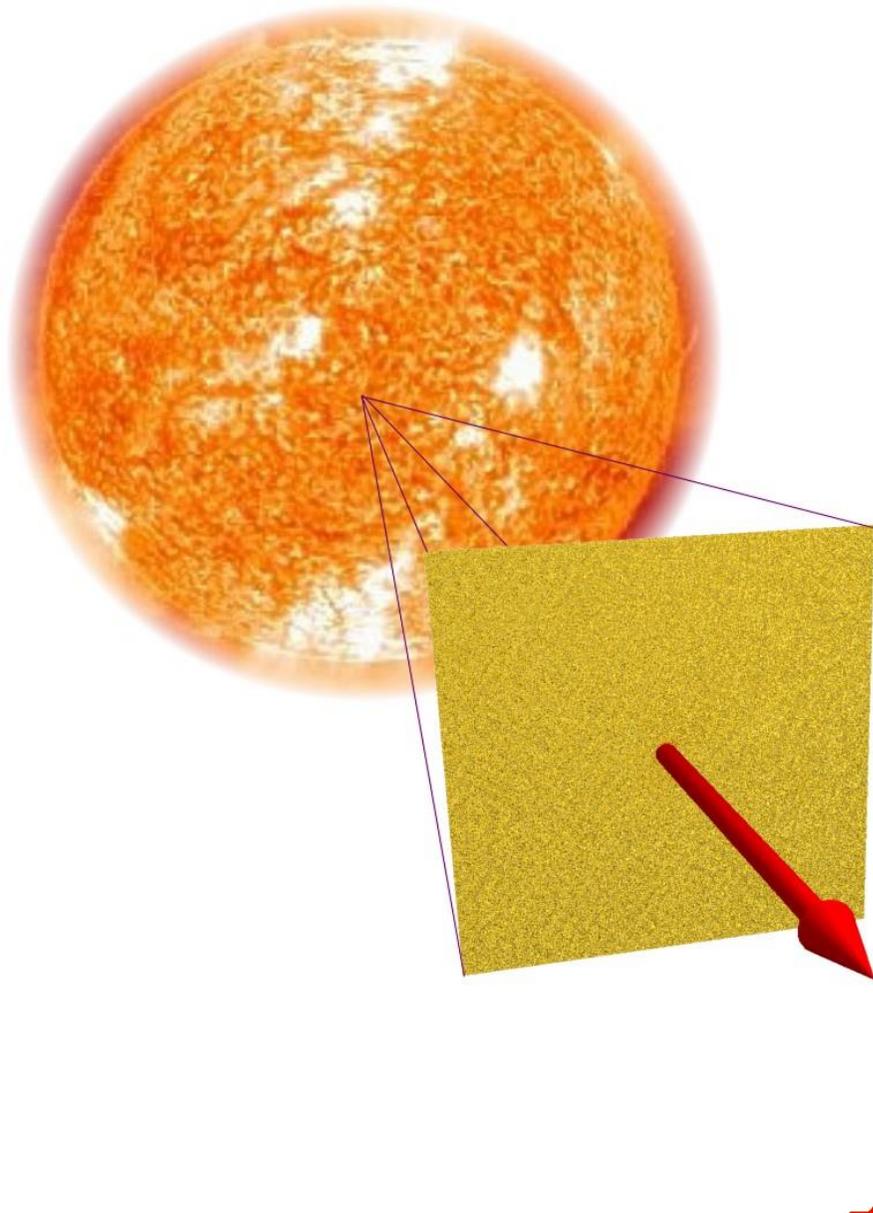
Willy Wien  
(1864 – 1928)  
Nobelpreis  
1911

$T$   
↓  
 $f(\lambda, 250)$   
 $f(\lambda, 300)$   
 $f(\lambda, 350)$   
 $f(\lambda, 400)$





## Beispiel: Temperatur auf der Sonne



Angenommen die Sonne ist ein „schwarzer Strahler“. Dann ist das Strahlungsmaximum offensichtlich bei  $\lambda_{\max} \approx 500 \text{ nm}$  (entspricht der Wellenlänge von gelbem Licht).

⇒ Das Wien'sche Verschiebungsgesetz liefert dann für die Temperatur der Sonne den Wert:

$$\begin{aligned}\lambda_{\max} T &= 2.898 \text{ mmK} \\ \Rightarrow T &= \frac{2.898 \text{ mmK}}{\lambda_{\max}} \\ &= \frac{2.898 \text{ mmK}}{500 \text{ nm}} = 5800 \text{ K}\end{aligned}$$



## 6.1.2 Theoretisch begründete Strahlungsgesetze vor 1900:



Willy Wien  
(1864 – 1928)  
Nobelpreis 1911

Mit nicht leicht zu rechtfertigenden Annahmen (strahlende Moleküle haben Maxwell'sche Geschwindigkeitsverteilung, Wellenlänge der Strahlung hängt nur von der Geschwindigkeit des strahlenden Moleküls ab) gewinnt Wien 1896 das Gesetz:

$$f(\lambda, T) = \frac{c_1}{\lambda^5} \exp\left\{-\frac{c_2}{\lambda T}\right\} \quad (c_1 = 8\pi hc, c_2 = hc/k_B)$$



Lord Rayleigh  
(William Strutt)  
(1842 – 1919)  
Nobelpreis 1904

Rayleigh betrachtet im Jahre 1900 die möglichen stehenden elektromagnetischen Wellen in einem Hohlraum und ordnet jeder Welle die mittlere Energie  $k_B T$  zu. Er findet damit:

$$\text{Rayleigh-Jeans-Gesetz: } f(\lambda, T) = \frac{8\pi}{\lambda^4} k_B T$$

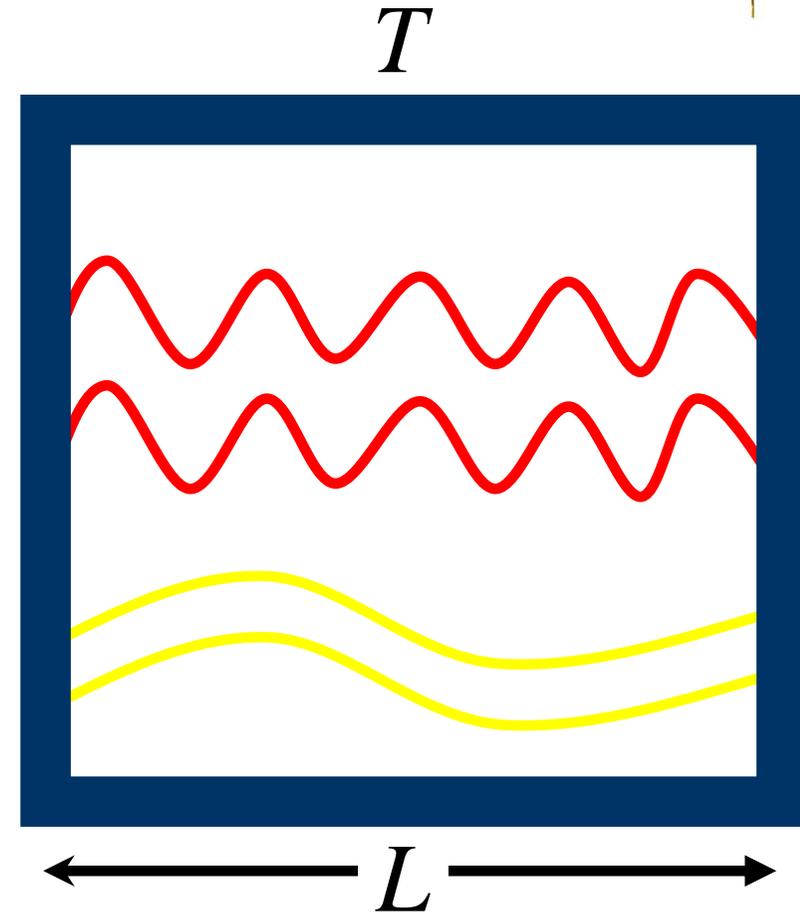


Lord Rayleigh  
(William Strutt)  
(1842 – 1919)  
Nobelpreis 1904

Stehendes elektrisches Feld in einem quadratischen 3D Hohlraum der Länge  $L$  mit reflektierenden Metallwänden (direkte Analogie zu akustischen Wellen in Hohlräumen, 1877/78: Rayleigh „*The Theory of Sound*“):

$$E(\vec{r}) \propto \sin(k_1 x) \sin(k_2 y) \sin(k_3 z)$$

$$\vec{k} = \begin{pmatrix} k_1 \\ k_2 \\ k_3 \end{pmatrix} = \frac{\pi}{L} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{pmatrix}, \quad n_1, n_2, n_3 = 1, 2, 3, \dots$$



# Vergleich der Strahlungsgesetze

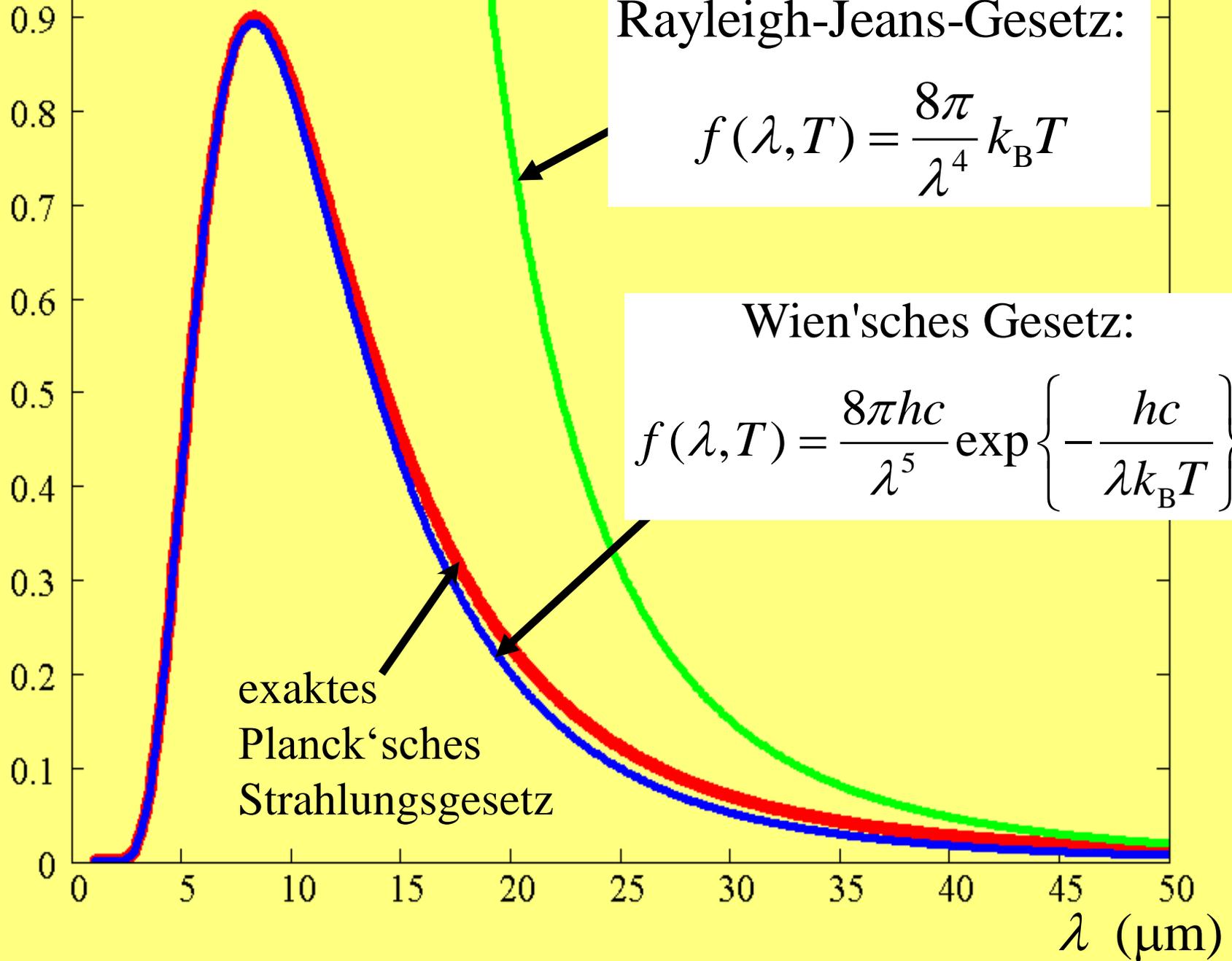
$f(\lambda, T)$   
(W/m<sup>3</sup>)

$T$

$f(\lambda, 350)$

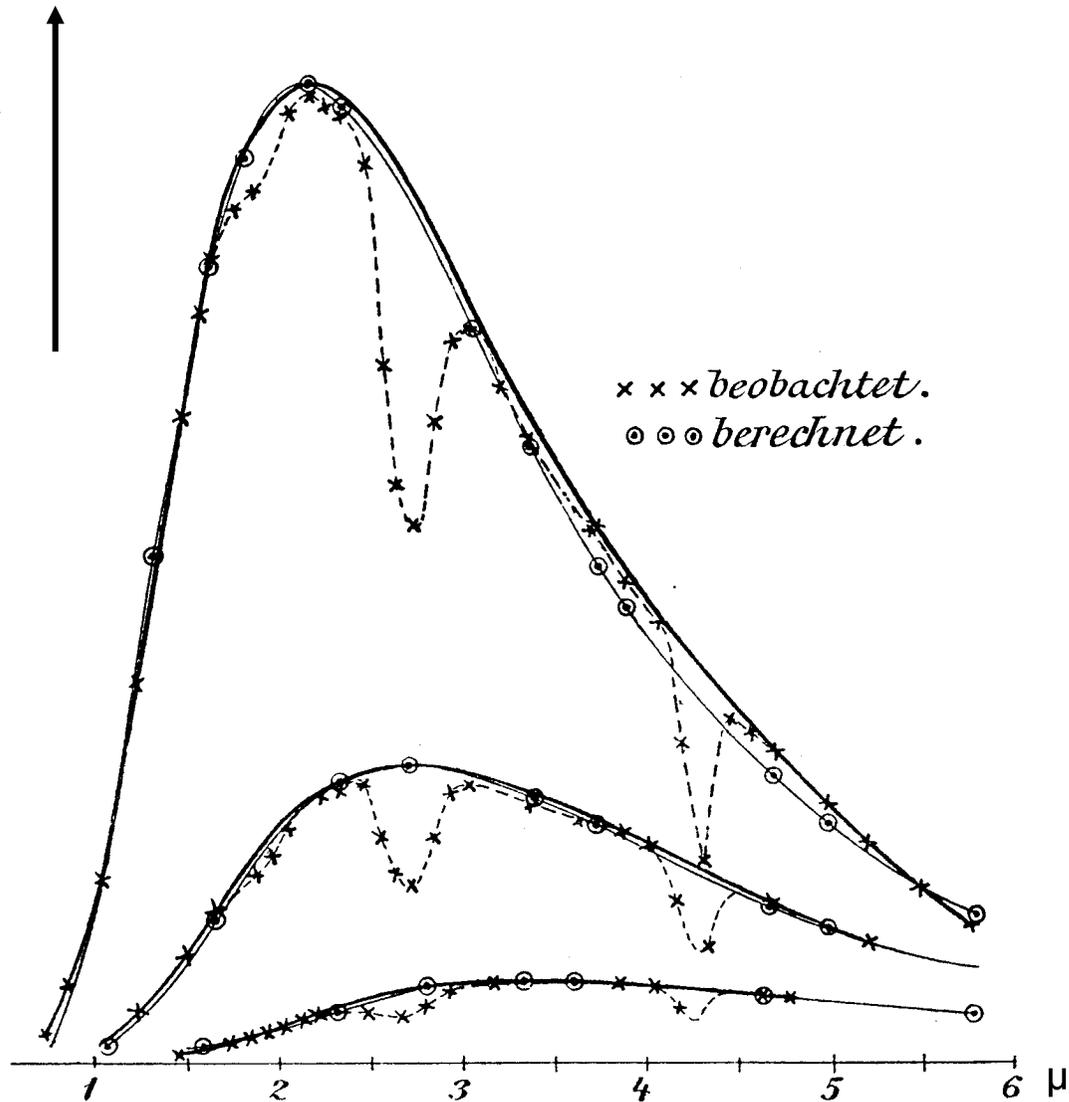
$f_{\text{Wien}}(\lambda, 350)$

$f_{\text{RJ}}(\lambda, 350)$



# Die Messungen von Lummer und Pringsheim im Jahre 1899

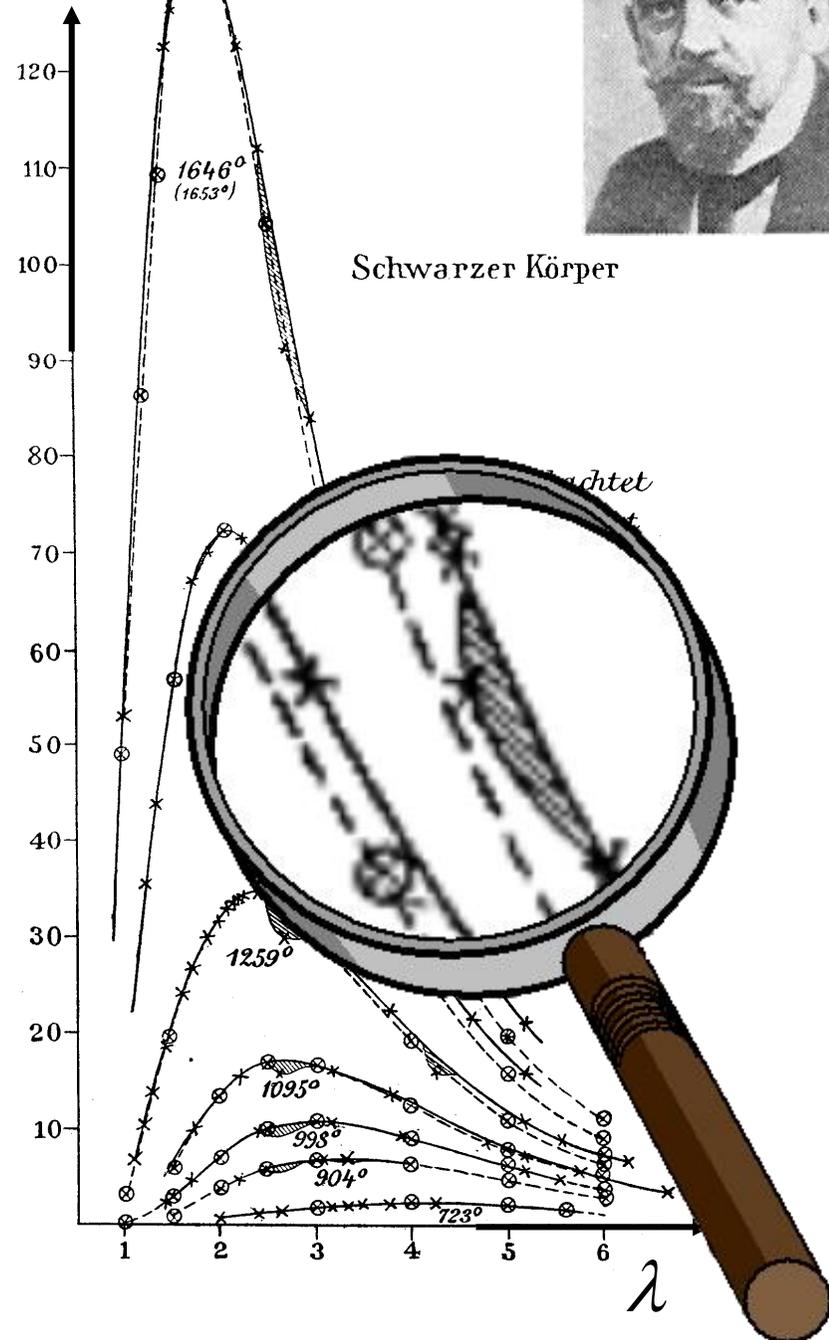
$f(\lambda, T)$

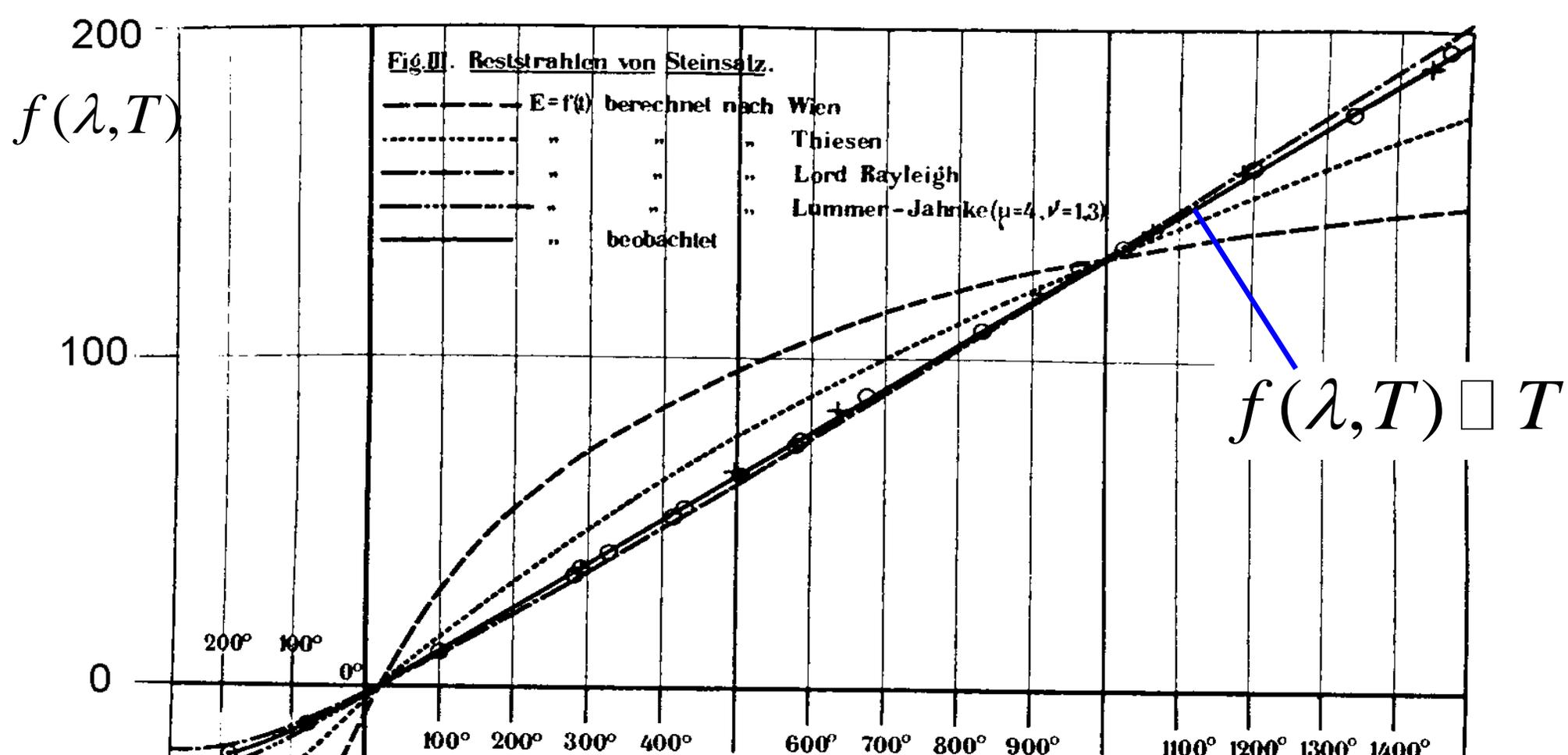


Otto Lummer  
(1860 – 1925)



$f(\lambda, T)$

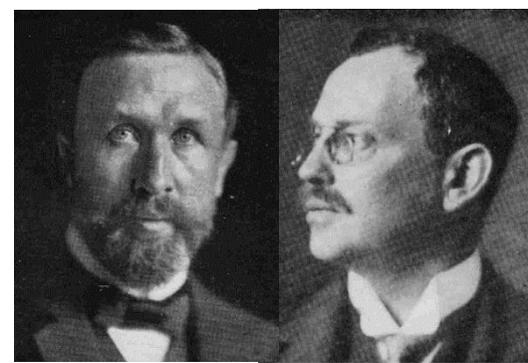




200° 100° 0°  
 100° 200° 300° 400° 500° 600° 700° 800° 900° 1000° 1100° 1200° 1300° 1400°

⊙ ⊙ ⊙ beobachtet mit den schwarzen Körpern I, II u. III  
 + + + " " dem schwarzen Körper IV  
 ○ ○ ○ " " " " " V  
 ⊕ ⊕ ⊕ " " " " " VI

**Die Messungen von Rubens & Kurlbaum aus dem Jahre 1900**



Ferdinand Kurlbaum (1857 – 1927)

Heinrich Rubens (1865 – 1922)

## Ueber eine Verbesserung der Wienschen Spektralegleichung. (1)

(Vorgetragen in der Sitzung vom 19. Oktober 1900.)

Die von Herrn Kurlbaum in der heutigen Sitzung mitgeteilten interessanten Resultate der von ihm in Gemeinschaft mit Herrn Rubens auf dem Gebiete der längsten Spektralwellen ausgeführten Energiemessungen haben die zuerst von den Herren Lummer und Pringsheim auf Grund ihrer Beobachtungen aufgestellte Behauptung nachdrücklich bestätigt, daß das Wiensche Energieverteilungsgesetz nicht die allgemeine Bedeutung besitzt, welche ihm bisher von mancher Seite zugeschrieben worden war, sondern daß dies Gesetz vielmehr höchstens den Charakter eines Grenzgesetzes hat, dessen überaus einfache Form nur einer Beschränkung auf kurze Wellenlängen bzw. tiefe Temperaturen ihren Ursprung verdankt<sup>1)</sup>. Da ich selber die Ansicht von der Notwendigkeit des Wienschen Gesetzes auch an dieser Stelle vertreten habe, so sei es mir gestattet, hier kurz darzulegen, wie sich die von mir entwickelte elektromagnetische Theorie der Strahlung zu den Beobachtungstatsachen stellt.

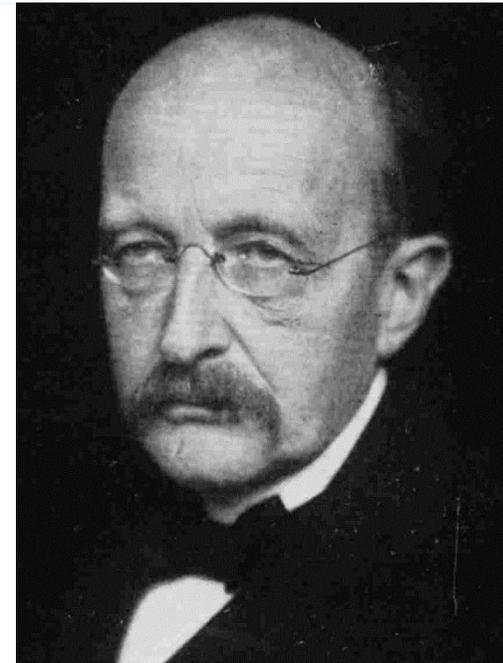
Nach dieser Theorie ist das Energieverteilungsgesetz bestimmt, sobald die Entropie  $S$  eines auf Bestrahlung ansprechenden linearen Resonators als Funktion seiner Schwingungsenergie  $U$  bekannt ist. Ich habe indes schon in meiner letzten Arbeit über diesen Gegenstand hervorgehoben<sup>2)</sup>, daß der Satz der Entropievermehrung an und für sich noch nicht hinreicht, um diese Funktion vollständig anzugeben; zur Ansicht von der Allgemeinheit des Wienschen Gesetzes wurde ich vielmehr durch eine besondere Betrachtung geführt, nämlich durch die Berechnung einer unendlich kleinen Entropievermehrung eines in einem stationären Strahlungs-

<sup>1)</sup> Auch Hr. Paschen hat, wie er mir brieflich mitteilte, neuerdings merklige Abweichungen vom Wienschen Gesetz festgestellt.

<sup>2)</sup> M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 730. 1900.

## 6.1.3 Das Planck'sche Strahlungsgesetz

**Max Planck**  
(1858 – 1947)  
Nobelpreis 1918



19. Oktober 1900:  
Erste Angabe des  
Strahlungsgesetzes  
aber noch kein Hinweis  
auf Quantisierung,  
nur eine „bessere  
Interpolationsformel“.

felde befindlichen Systems von  $n$  gleichen Resonatoren auf zwei verschiedene Weisen, wodurch sich die Gleichung <sup>1)</sup> ergab: [2]

$$d U_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = n d U \cdot \Delta U \cdot f(U),$$

wobei

$$U_n = n U \quad \text{und} \quad f(U) = -\frac{2}{5} \frac{d^2 S}{d U^2},$$

aus welcher dann das Wiensche Gesetz in der Form hervorgeht [3]:

$$\frac{d^2 S}{d U^2} = \frac{\text{const.}}{U}.$$

In jener Funktionalgleichung stellt der Ausdruck auf der rechten Seite sicher die genannte Entropieänderung dar, weil sich  $n$  ganz gleiche Vorgänge unabhängig voneinander abspielen, deren Entropieänderungen sich daher einfach addieren müssen. Dagegen würde ich es wohl für möglich, wenn auch immer noch für nicht leicht begreiflich und jedenfalls schwer beweisbar ansehen, daß der Ausdruck links nicht allgemein die ihm früher von mir zugeschriebene Bedeutung besitzt, mit anderen Worten: daß die Werte von  $U_n$ ,  $d U_n$  und  $\Delta U_n$  gar nicht hinreichen, um die fragliche Entropieänderung zu bestimmen, sondern daß dazu auch  $U$  selber bekannt sein muß. Im Verfolg dieses Gedankens bin ich schließlich dahin gekommen, ganz willkürlich Ausdrücke für die Entropie zu konstruieren, welche, obwohl komplizierter als der Wiensche Ausdruck, doch allen Anforderungen der thermodynamischen und elektromagnetischen Theorie ebenso vollkommen Genüge zu leisten scheinen wie dieser.

Unter den so aufgestellten Ausdrücken ist mir nun einer besonders aufgefallen, der dem Wienschen an Einfachheit am nächsten kommt, und der, da letzterer nicht hinreicht, um alle Beobachtungen darzustellen, wohl verdienen würde, daraufhin näher geprüft zu werden. Derselbe ergibt sich, wenn man setzt <sup>2)</sup>:

$$\frac{d^2 S}{d U^2} = \frac{\alpha}{U(\beta + U)}.$$

Er ist bei weitem der einfachste unter allen Ausdrücken, welche  $S$  als logarithmische Funktion von  $U$  liefern (was anzunehmen die Wahrscheinlichkeitsrechnung nahelegt) und

<sup>1)</sup> l. c. p. 732.

<sup>2)</sup> Ich gehe aus von dem zweiten Differentialquotienten von  $S$  nach  $U$ , weil diese Größe eine einfache physikalische Bedeutung besitzt (l. c. p. 731.)

welche außerdem für kleine Werte von  $U$  in den obigen Wienschen Ausdruck übergehen. Mit Benutzung der Beziehung

$$\frac{d S}{d U} = \frac{1}{T}$$

und des Wienschen „Verschiebungsgesetzes“ <sup>1)</sup> erhält man hieraus zweikonstantige Strahlungsformel [6]:

$$E = \frac{C \lambda^{-5}}{e^{\frac{c}{\lambda T}} - 1},$$

welche, soweit ich augenblicklich sehen kann, den Gang der seither publizierten Beobachtungszahlen ebenso befriedigend wiedergibt, wie die besten bisher aufgestellten Spektralgleichungen, nämlich die von Thiesen <sup>2)</sup>, die von Lummer-Jahnke <sup>3)</sup> und die von Lummer-Pringsheim <sup>4)</sup>. (Wird an einigen Zahlen erläutert.) Ich möchte mir daher erlauben, Ihre Aufmerksamkeit auf diese neue Formel zu lenken, die ich vom Standpunkt der elektromagnetischen Strahlungstheorie aus nächst der Wienschen für die einfachste halte.

<sup>1)</sup> Der Ausdruck des Wienschen Verschiebungsgesetzes ist einfach:

$$S = f\left(\frac{U}{\nu}\right),$$

wo  $\nu$  die Schwingungszahl des Resonators bedeutet. Ich werde dies bei einer anderen Gelegenheit darlegen. [5]

<sup>2)</sup> M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 87. 1900. Dort findet sich auch bemerkt, daß Hr. Thiesen seine Formel schon aufgestellt hatte, ehe die Herren Lummer und Pringsheim ihre Messungen auf größere Wellenlängen ausdehnten, was ich hier hervorhebe, weil ich vor dem Erscheinen der zitierten Publikation eine etwas andere Darstellung gegeben hatte (M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 719. 1900).

<sup>3)</sup> O. Lummer u. E. Jahnke, Ann. d. Phys. 3. p. 288. 1900.

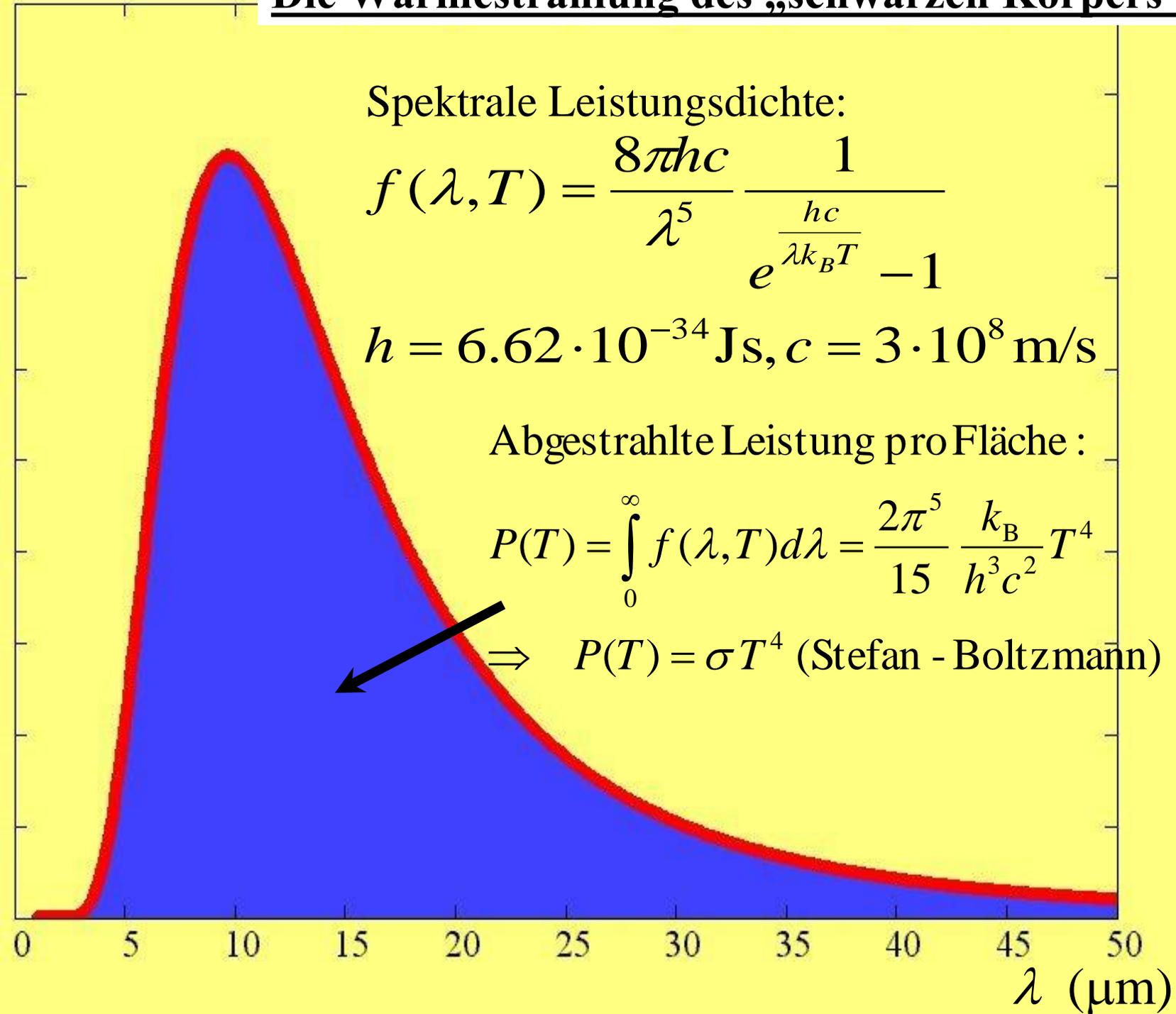
<sup>4)</sup> O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 174. 1900.

# Die Wärmestrahlung des „schwarzen Körpers“

$f(\lambda, T)$   
(W/m<sup>3</sup>)

$f(\lambda, 300)$

0.45  
0.4  
0.35  
0.3  
0.25  
0.2  
0.15  
0.1  
0.05  
0



Spektrale Leistungsdichte:

$$f(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

$$h = 6.62 \cdot 10^{-34} \text{ Js}, c = 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$$

Abgestrahlte Leistung pro Fläche:

$$P(T) = \int_0^{\infty} f(\lambda, T) d\lambda = \frac{2\pi^5}{15} \frac{k_B}{h^3 c^2} T^4$$

$$\Rightarrow P(T) = \sigma T^4 \text{ (Stefan - Boltzmann)}$$

$\lambda$  (μm)

## Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspektrum.

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. Dezember 1900.)

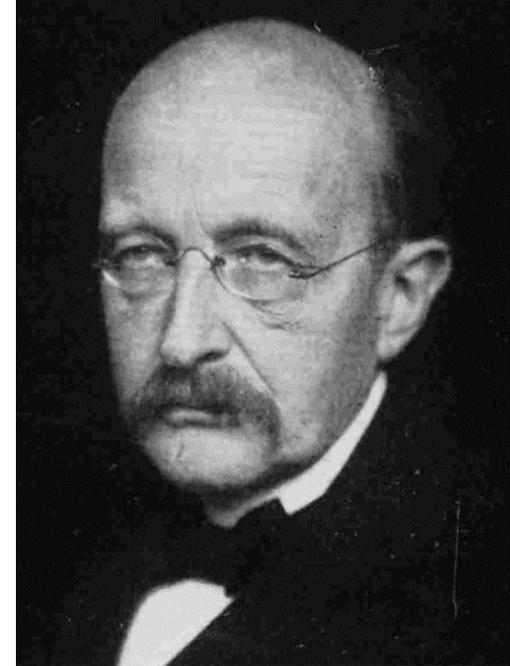
M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte, Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspektrums auszudrücken<sup>1)</sup>, gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsergebnissen<sup>2)</sup>, sondern hauptsächlich auf den einfachen Bau der Formel und insbesondere darauf, daß dieselbe für die Abhängigkeit der Entropie eines bestrahlten monochromatisch schwingenden Resonators von seiner Schwingungsenergie einen sehr einfachen logarithmischen Ausdruck ergibt [2], welcher die Möglichkeit einer allgemeinen Deutung jedenfalls eher zu versprechen schien, als jede andere bisher in Vorschlag gebrachte Formel, abgesehen von der Wienschen, die aber durch die Tatsachen nicht bestätigt wird.

Entropie bedingt Unordnung, und diese Unordnung glaubte ich erblicken zu müssen in der Unregelmäßigkeit, mit der auch im vollkommen stationären Strahlungsfelde die Schwingungen des Resonators ihre Amplitude und ihre Phase wechseln, sofern man Zeitepochen betrachtet, die groß sind gegen die Zeit einer Schwingung, aber klein gegen die Zeit einer Messung. Die konstante Energie des stationär schwingenden Resonators ist danach nur als ein zeitlicher

<sup>1)</sup> M. Planck, Verhandl. der Deutschen Physikal. Gesellsch. 2. p. 202. 1900. [1]

<sup>2)</sup> Inzwischen haben die Herren H. Rubens und F. Kurlbaum (Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 25. Oktober 1900, p. 929) für sehr lange Wellen eine direkte Bestätigung gegeben.

**Max Planck**  
**(1858 – 1947)**  
**Nobelpreis 1918**



14. Dezember 1900:  
 Erste Herleitung des  
 Strahlungsgesetzes  
 unter der Annahme  
 einer quantisierten  
 Energieabgabe.

Mittelwert aufzufassen, oder, was auf dasselbe hinauskommt, als der augenblickliche Mittelwert der Energien einer großen Anzahl von gleichbeschaffenen Resonatoren, die sich im nämlichen stationären Strahlungsfelde weit genug entfernt voneinander befinden, um sich nicht gegenseitig direkt zu beeinflussen. Da somit die Entropie eines Resonators durch die Art der gleichzeitigen Energieverteilung auf viele Resonatoren bedingt ist, so vermutete ich, daß sich diese Größe durch Einführung von Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen, deren Bedeutung für den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik Herr L. Boltzmann<sup>1)</sup> zuerst aufgedeckt hat, in die elektromagnetische Theorie der Strahlung würde berechnen lassen müssen. Diese Vermutung hat sich bestätigt; es ist mir möglich geworden, einen Ausdruck für die Entropie eines monochromatisch schwingenden Resonators, und somit auch für die Verteilung der Energie im stationären Strahlungszustand, d. h. im Normalspektrum, auf deduktivem Wege zu ermitteln, wobei es nur nötig wird, der von mir in die elektromagnetische Theorie eingeführten Hypothese der „natürlichen Strahlung“ [3] eine etwas weitergehende Fassung zu geben als bisher. Außerdem aber haben sich hierbei noch andere Beziehungen ergeben, die mir für weitere Gebiete der Physik und auch der Chemie von erheblicher Tragweite zu sein scheinen.

Indessen liegt mir heute nicht sowohl daran, jene Deduktion, welche sich auf die Gesetze der elektromagnetischen Strahlung, der Thermodynamik und der Wahrscheinlichkeitsrechnung stützt, hier systematisch in allen Einzelheiten durchzuführen, als vielmehr daran, Ihnen den eigentlichen Kernpunkt der ganzen Theorie möglichst übersichtlich darzulegen, und dies kann wohl am besten dadurch geschehen, daß ich Ihnen hier ein neues, ganz elementares Verfahren beschreibe, durch welches man, ohne von einer Spektralformel oder auch von irgendeiner Theorie etwas zu wissen, mit Hilfe einer einzigen Naturkonstanten die Verteilung einer gegebenen Energiemenge auf die einzelnen Farben des Normalspektrums, und dann mittels einer zweiten Naturkonstanten auch die Temperatur dieser Energiestrahlung zahlenmäßig berechnen kann. Es wird Ihnen bei dem anzugebenden Verfahren manches willkürlich und umständlich erscheinen, aber ich lege hier, wie gesagt, nicht Wert auf den Nachweis der Notwendigkeit und der leichten praktischen Ausführbarkeit, sondern nur auf die Klarheit und

<sup>1)</sup> L. Boltzmann, namentlich Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. z. Wien (II) 76. p. 373. 1877.

Eindeutigkeit der gegebenen Vorschriften zur Lösung der Aufgabe.

In einem von spiegelnden Wänden umschlossenen diathermanen Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  befinden sich in gehörigen Abständen voneinander eine große Anzahl von linearen monochromatisch schwingenden Resonatoren, und zwar  $N$  mit der Schwingungszahl „ (pro Sekunde),  $N'$  mit der Schwingungszahl  $\nu'$ ,  $N''$  mit der Schwingungszahl  $\nu''$  etc., wobei alle  $N$  große Zahlen sind. Das System enthalte eine gegebene Menge Energie: die Totalenergie  $E_t$ , in erg, die teils in dem Medium als fortschreitende Strahlung, teils in den Resonatoren als Schwingung derselben auftritt. Die Frage ist, wie sich im stationären Zustand diese Energie auf die Schwingungen der Resonatoren und auf die einzelnen Farben der in dem Medium befindlichen Strahlung verteilt und welche Temperatur dann das ganze System besitzt.

Zur Beantwortung dieser Frage fassen wir zuerst nur die Schwingungen der Resonatoren ins Auge, und erteilen ihnen versuchsweise bestimmte willkürliche Energien, nämlich den  $N$  Resonatoren  $\nu$  etwa die Energie  $E$ , den  $N'$  Resonatoren  $\nu'$  die Energie  $E'$  etc. Natürlich muß die Summe:

$$E + E' + E'' + \dots = E_0$$

kleiner sein als  $E_t$ . Der Rest  $E_t - E_0$  entfällt dann auf die im Medium befindliche Strahlung. Nun ist noch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Resonatoren innerhalb jeder Gattung vorzunehmen, zuerst die Verteilung der Energie  $E$  auf die  $N$  Resonatoren mit der Schwingungszahl  $\nu$ . Wenn  $E$  als unbeschränkt teilbare Größe angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber — und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung —  $E$  als zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl endlicher gleicher Teile und bedienen uns dazu der Naturkonstanten  $h = 6,55 \cdot 10^{-27}$  [erg  $\times$  sec]. Diese Konstante mit der gemeinsamen Schwingungszahl  $\nu$  der Resonatoren multipliziert ergibt das Energieelement  $\epsilon$  in erg, und durch Division von  $E$  durch  $\epsilon$  erhalten wir die Anzahl  $P$  der Energieelemente, welche unter die  $N$  Resonatoren zu verteilen sind. Wenn der so berechnete Quotient keine ganze Zahl ist, so nehme man für  $P$  eine in der Nähe gelegene ganze Zahl. [4]

Nun ist einleuchtend, daß die Verteilung der  $P$  Energieelemente auf die  $N$  Resonatoren nur auf eine endliche ganz

bestimmte Anzahl von Arten erfolgen kann. Jede solche Art der Verteilung nennen wir nach einem von Herrn Boltzmann für einen ähnlichen Begriff gebrauchten Ausdruck eine „Komplexion“. Bezeichnet man die Resonatoren mit den Ziffern 1, 2, 3... bis  $N$ , schreibt diese der Reihe nach nebeneinander, und setzt unter jeden Resonator die Anzahl der auf ihn entfallenden Energieelemente, so erhält man für jede Komplexion ein Symbol von folgender Form:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
7	38	11	0	9	2	20	4	4	5

Hier ist  $N = 10$ ,  $P = 100$  angenommen. Die Anzahl aller möglichen Komplexionen ist offenbar gleich der Anzahl aller möglichen Ziffernbilder, die man auf diese Weise, bei bestimmtem  $N$  und  $P$ , für die untere Reihe erhalten kann. Um jedes Mißverständnis auszuschließen, sei noch bemerkt, daß zwei Komplexionen als verschieden anzusehen sind, wenn die entsprechenden Ziffernbilder dieselben Ziffern, aber in verschiedener Anordnung, enthalten. Aus der Kombinationslehre ergibt sich die Anzahl aller möglichen Komplexionen zu [5]

$$\frac{N \cdot (N+1) \cdot (N+2) \dots (N+P-1)}{1 \cdot 2 \cdot \dots \cdot P} = \frac{(N+P-1)!}{(N-1)! \cdot P!}$$

und mit genügender Annäherung [6]

$$= \frac{(N+P)^{N+P}}{N^N P^P}$$

Dieselbe Rechnung führen wir bei den Resonatoren der übrigen Gattungen aus, indem wir für jede Resonatorgattung die Anzahl der bei der für sie angenommenen Energie möglichen Komplexionen bestimmen. Die Multiplikation aller so erhaltenen Zahlen ergibt dann die Gesamtzahl  $\mathfrak{R}$  der bei der versuchsweise vorgenommenen Energieverteilung in allen Resonatoren zusammengenommen möglichen Komplexionen.

So entspricht auch jeder anderen willkürlich vorgenommenen Energieverteilung  $E, E', E'', \dots$  eine in der angegebenen Weise zu bestimmende Zahl  $\mathfrak{R}$  von möglichen Komplexionen. Unter allen Energieverteilungen nun, welche bei konstant gehaltenem  $E_0 = E + E' + E'' + \dots$  möglich sind, gibt es eine einzige ganz bestimmte, für welche die Zahl der möglichen Komplexionen  $\mathfrak{R}_0$  größer ist als für jede andere; diese Energieverteilung suchen wir auf, even-

tuell durch Probieren; denn sie ist gerade diejenige, welche die Resonatoren im stationären Strahlungsfelde annehmen, wenn sie insgesamt die Energie  $E_0$  besitzen. Dann lassen sich alle Größen  $E, E', E'' \dots$  durch die eine Größe  $E_0$  ausdrücken. Durch Division von  $E$  durch  $N$ , von  $E'$  durch  $N'$  etc. erhält man dann den stationären Wert der Energie  $U, U', U'', \dots$  eines einzelnen Resonators einer jeden Gattung, und daraus auch die räumliche Dichtigkeit der dem Spektralbezirk  $\nu$  bis  $\nu + d\nu$  angehörenden strahlenden Energie im diathermanen Medium: [7]

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot U_\nu d\nu,$$

wodurch auch die in dem Medium enthaltene Energie bestimmt ist.

Von allen angeführten Größen erscheint jetzt nur noch  $E_0$  als willkürlich gewählt. Man sieht aber leicht, wie auch noch  $E_0$  aus der gegebenen totalen Energie  $E_t$  zu berechnen ist. Denn wenn der gewählte Wert von  $E_0$  etwa einen zu großen Wert von  $E_t$  ergeben sollte, so ist er entsprechend zu verkleinern und umgekehrt.

Nachdem so die stationäre Energieverteilung mit Hilfe der einen Konstante  $h$  ermittelt ist, findet man die entsprechende Temperatur  $\vartheta$  in Celsiusgraden mittels einer zweiten Naturkonstanten  $k = 1,346 \cdot 10^{-16}$  [erg : grad] durch die Gleichung:

$$\frac{1}{\vartheta} = k \frac{d \log \mathfrak{R}_0}{d E_0}$$

Das Produkt  $k \log \mathfrak{R}_0$  ist die Entropie des Systems der Resonatoren; sie ist die Summe der Entropien aller einzelnen Resonatoren. [8]

Es würde nun freilich sehr umständlich sein, die angegebenen Rechnungen wirklich auszuführen, obwohl es gewiß nicht ohne Interesse wäre, an einem einfachen Fall einmal den so zu erreichenden Grad von Annäherung an die Wahrheit zu prüfen. Viel direkter zeigt eine allgemeinere, genau an der Hand der gegebenen Vorschriften ausgeführte, durchaus mühelose Rechnung [9], daß die auf solche Weise bestimmte Energieverteilung im durchstrahlten Medium dargestellt wird durch den Ausdruck:

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{d\nu}{e^{\frac{h\nu}{k\vartheta}} - 1},$$

welcher genau der von mir früher angegebenen Spektralformel entspricht:

$$E_{\lambda} d\lambda = \frac{c_1 \lambda^{-5}}{e^{\frac{c_2}{\lambda \vartheta}} - 1} \cdot d\lambda.$$

Die formalen Abweichungen sind bedingt durch die Unterschiede in der Definition von  $u_{\nu}$  und  $E_{\lambda}$ . Die obere Formel ist insofern etwas allgemeiner, als sie für ein ganz beliebiges diathermanes Medium mit der Lichtfortpflanzungsgeschwindigkeit  $c$  gilt. Die mitgeteilten Zahlenwerte von  $h$  und  $k$  habe ich aus dieser Formel nach den Messungen von F. Kurlbaum<sup>1)</sup> und von O. Lummer und E. Pringsheim<sup>2)</sup> berechnet. [10]

Ich wende mich noch mit einigen kurzen Bemerkungen zu der Frage nach der Notwendigkeit der angegebenen Deduktion. Daß das für eine Resonatorgattung angenommene Energieelement  $\epsilon$  proportional sein muß der Schwingungszahl  $\nu$ , läßt sich unmittelbar aus dem höchst wichtigen Wien'schen sogenannten Verschiebungsgesetz folgern [11]. Die Beziehung zwischen  $u$  und  $U$  ist eine der Grundgleichungen der elektromagnetischen Strahlungstheorie. Im übrigen basiert die ganze Deduktion auf dem einen Satz, daß die Entropie eines Systems von Resonatoren mit gegebener Energie proportional ist dem Logarithmus der Gesamtzahl der bei dieser Energie möglichen Komplexionen, und dieser Satz läßt sich seinerseits zerlegen in zwei andere: 1. daß die Entropie des Systems in einem bestimmten Zustand proportional ist dem Logarithmus der Wahrscheinlichkeit dieses Zustandes, und 2. daß die Wahrscheinlichkeit eines jeden Zustandes proportional ist der Anzahl der ihm entsprechenden Komplexionen, oder mit anderen Worten, daß irgend eine bestimmte Komplexion ebenso wahrscheinlich ist als irgendeine andere bestimmte Komplexion. Der 1. Satz kommt, auf Strahlungsvorgänge angewandt, wohl nur auf eine Definition der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes hinaus, insofern man bei der Energiestrahlung von vornherein gar kein anderes Mittel besitzt, um die Wahrscheinlichkeit zu definieren, als eben die Bestimmung der Entropie. Hier

liegt einer der Unterschiede gegenüber den entsprechenden Verhältnissen in der kinetischen Gastheorie. Der 2. Satz bildet den Kernpunkt der ganzen vorliegenden Theorie; sein Beweis kann in letzter Linie nur durch die Erfahrung geliefert werden. Er läßt sich auch als eine nähere Präzisierung der von mir eingeführten Hypothese der natürlichen Strahlung auffassen, die ich bisher nur in der Form ausgesprochen habe, daß die Energie der Strahlung sich vollkommen „unregelmäßig“ auf die einzelnen in ihr enthaltenen Partialschwingungen verteilt<sup>1)</sup>. Ich beabsichtige die hier nur angedeuteten Ueberlegungen nächstens an anderer Stelle ausführlich mit allen Rechnungen mitzuteilen, zugleich mit einem Rückblick auf die bisherige Entwicklung der Theorie.

Zum Schluß möchte ich noch auf eine wichtige Konsequenz der entwickelten Theorie hinweisen, die zugleich eine weitere Prüfung ihrer Zulässigkeit ermöglicht. Hr. Boltzmann<sup>2)</sup> hat gezeigt, daß die Entropie eines im Gleichgewicht befindlichen einatomigen Gases gleich ist  $\omega R \log \mathcal{W}_0$ , wobei  $\mathcal{W}_0$  die Anzahl der bei der wahrscheinlichsten Geschwindigkeitsverteilung möglichen Komplexionen (die „Permutabilität“),  $R$  die bekannte Gaskonstante ( $8,31 \cdot 10^7$  für  $O = 16$ ),  $\omega$  das für alle Substanzen gleiche Verhältnis der Masse eines wirklichen Moleküles zur Masse eines  $g$ -Moleküles darstellt. [12] Sind nun in dem Gase auch strahlende Resonatoren vorhanden, so ist nach der hier entwickelten Theorie die Entropie des ganzen Systems proportional dem Logarithmus der Zahl aller möglichen Komplexionen, Geschwindigkeiten und Strahlung zusammengenommen. Da aber nach der elektromagnetischen Theorie

<sup>1)</sup> M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 73. 1900. Wenn Hr. W. Wien in seinem Pariser Rapport (II, p. 38, 1900) über die theoretischen Gesetze der Strahlung meine Theorie der irreversibeln Strahlungsvorgänge deshalb nicht befriedigend findet, weil sie nicht den Nachweis erbringe, daß die Hypothese der natürlichen Strahlung die einzige ist, welche zur Irreversibilität führt, so verlangt er nach meiner Meinung von dieser Hypothese doch wohl etwas zu viel. Denn wenn man die Hypothese beweisen könnte, so wäre es eben keine Hypothese mehr, und man brauchte eine solche überhaupt gar nicht erst aufzustellen. Dann würde man aber auch nichts wesentlich Neues aus ihr ableiten können. Von demselben Standpunkt aus müßte doch wohl auch die kinetische Gastheorie als unbefriedigend erklärt werden, weil der Nachweis noch nicht erbracht ist, daß die atomistische Hypothese die einzige ist, welche die Irreversibilität erklärt, und ein entsprechender Vorwurf dürfte mehr oder minder alle nur auf induktivem Wege gewonnenen Theorien treffen.

<sup>2)</sup> L. Boltzmann, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Wien (II) 76. p. 428. 1877.

<sup>1)</sup> F. Kurlbaum, Wied. Ann. 65. p. 759. 1898 ( $S_{1,00} - S_0 = 0,0731$  Watt:  $\text{cm}^2$ ).

<sup>2)</sup> O. Lummer und E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 2. p. 178. 1900 ( $\lambda_m \vartheta = 2940 \mu \times \text{grad}$ ).

der Strahlung die Geschwindigkeiten der Atome vollkommen unabhängig sind von der Verteilung der strahlenden Energie, so ist die Gesamtzahl der Komplexionen einfach gleich dem Produkte der auf die Geschwindigkeiten und der auf die Strahlung bezüglichen Zahlen, mithin die Gesamtentropie, wenn  $f$  einen Proportionalitätsfaktor bedeutet:

$$f \log (\mathfrak{N}_0 \mathfrak{R}_0) = f \log \mathfrak{N}_0 + f \log \mathfrak{R}_0.$$

Der erste Summand ist die kinetische, der zweite die Strahlungsentropie. Durch Vergleichung mit den vorigen Ausdrücken erhält man hieraus:

$$f = \omega R = k,$$

oder

$$\omega = \frac{k}{R} = 1,62 \cdot 10^{-24},$$

d. h. ein wirkliches Molekül ist das  $1,62 \cdot 10^{-24}$ fache eines g-Moleküles, oder: ein Wasserstoffatom wiegt  $1,64 \cdot 10^{-24}$  g, da  $H = 1,01$ , oder: auf ein g-Molekül eines jeden Stoffes gehen  $\frac{1}{\omega} = 6,175 \cdot 10^{23}$  wirkliche Moleküle. [13] Hr. O. E. Meyer<sup>1)</sup> berechnet diese Zahl auf  $640 \cdot 10^{21}$ , also nahe übereinstimmend.

Die Loschmidtsche Konstante  $\mathfrak{N}$ , d. h. die Anzahl Gasmoleküle in 1 ccm bei  $0^\circ$  C und 1 Atm. Druck ist: [14]

$$\mathfrak{N} = \frac{1013200}{R \cdot 273 \cdot \omega} = 2,76 \cdot 10^{19}.$$

Hr. Drude<sup>2)</sup> findet  $\mathfrak{N} = 2,1 \cdot 10^{19}$ .

Die Boltzmann-Drudesche Konstante  $\alpha$  d. h. die mittlere lebendige Kraft eines Atoms bei der absoluten Temperatur 1 ist: [15]

$$\alpha = \frac{3}{2} \omega R = \frac{3}{2} k = 2,02 \cdot 10^{-16}.$$

Hr. Drude<sup>3)</sup> findet  $\alpha = 2,65 \cdot 10^{-16}$ .

Das Elementarquantum der Elektrizität  $e$ , d. h. die elektrische Ladung eines positiven einwertigen Ions oder Elektrons ist, wenn  $\epsilon$  die bekannte Ladung eines einwertigen g-Ions bedeutet: [16]

$$e = \epsilon \omega = 4,69 \cdot 10^{-10} \text{ elektrostatisch.}$$

Hr. F. Richardz<sup>1)</sup> findet  $1,29 \cdot 10^{-10}$ , Hr. J. J. Thomson<sup>2)</sup> neuerdings  $6,5 \cdot 10^{-10}$ . [17]

Alle diese Beziehungen beanspruchen, wenn die Theorie überhaupt richtig ist, nicht annähernde, sondern absolute Gültigkeit. Daher fällt die Genauigkeit der berechneten Zahlen wesentlich mit derjenigen der relativ unsichersten, der Strahlungskonstanten  $k$ , zusammen, und übertrifft somit bei weitem alle bisherigen Bestimmungen dieser Größen. Ihre Prüfung durch direktere Methoden wird eine ebenso wichtige wie notwendige Aufgabe der weiteren Forschung sein.

$$f(\lambda, T) = \frac{8\pi hc}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{hc}{\lambda k_B T}} - 1}$$

Durch Anpassung an Messungen:  
Präzisionsbestimmung der Planck'schen-Konstante  $h$  und der Boltzmann-Konstante  $k_B$ .

Da die Gaskonstante  $R = N_A k_B$  gut bekannt ist, kann die Avogadro-Konstante  $N_A$  bestimmt werden.

Aus der Elektrolyse ist die Faraday-Konstante  $F = N_A e$  bekannt. Mit  $N_A$  kann also die Elementarladung  $e$  präzise bestimmt werden.

<sup>1)</sup> O. E. Meyer, Die kinetische Theorie der Gase, 2. Aufl. p. 337. 1899.

<sup>2)</sup> P. Drude, Ann. d. Phys. 1. p. 578. 1900.

<sup>3)</sup> l. c.



## Die Planck'sche Herleitung der Strahlungsformel

Planck hat schon 1899 den folgenden Zusammenhang zwischen der mittleren Energie  $U(\nu)$  der Strahlungsmoden und der spektralen Energiedichte  $f(\nu, T)$  abgeleitet:

$$f(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} U(\nu)$$

Bei Gleichverteilung, d.h.  $U(\nu) = k_B T$ , folgt sofort die Rayleigh-Jeans Strahlungsformel. Planck machte nun die folgende Annahme: Jede einzelne „Schwingung des Feldes“  $n$  hat die Energie  $E_n$  mit

$$E_n = n \cdot h\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

Dies sind DISKRETE Energiezustände !



Dann gilt für die mittlere Energie  $U(\nu)$  der Oszillatoren, wenn eine Boltzmann-Verteilung der Energiezustände angenommen wird:

$$U(\nu) = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} E_n e^{-E_n/(k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-E_n/(k_B T)}} = \frac{\sum_{n=0}^{\infty} nh\nu e^{-nh\nu/(k_B T)}}{\sum_{n=0}^{\infty} e^{-nh\nu/(k_B T)}}$$

Ausrechnen der Summen ergibt:

$$U(\nu) = \frac{h\nu}{\exp\{h\nu/(k_B T)\} - 1}$$

$\Rightarrow$  Planck'sche Strahlungsformel !



## Interpretation der Planck'schen Herleitung:

Kritik an der Planck'schen Herleitung aus heutiger Sicht:

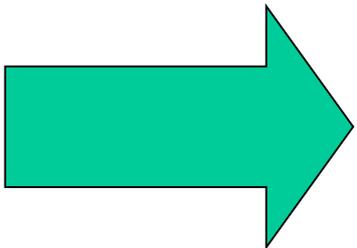
- Die „klassische“ Boltzmann-Verteilung wird verwendet.
- Die Annahme  $E_n = nh\nu$  ist nicht ganz korrekt (siehe später).

Beides läßt sich aber korrigieren ( $\Rightarrow$  Einstein'sche Herleitung)

Die Gleichung

$$E_n = nh\nu, \quad n = 0, 1, 2, 3, \dots$$

bedeutet, dass die Energie des Strahlungsfeldes in „Portionen“ der Größe  $h\nu$  quantisiert ist.

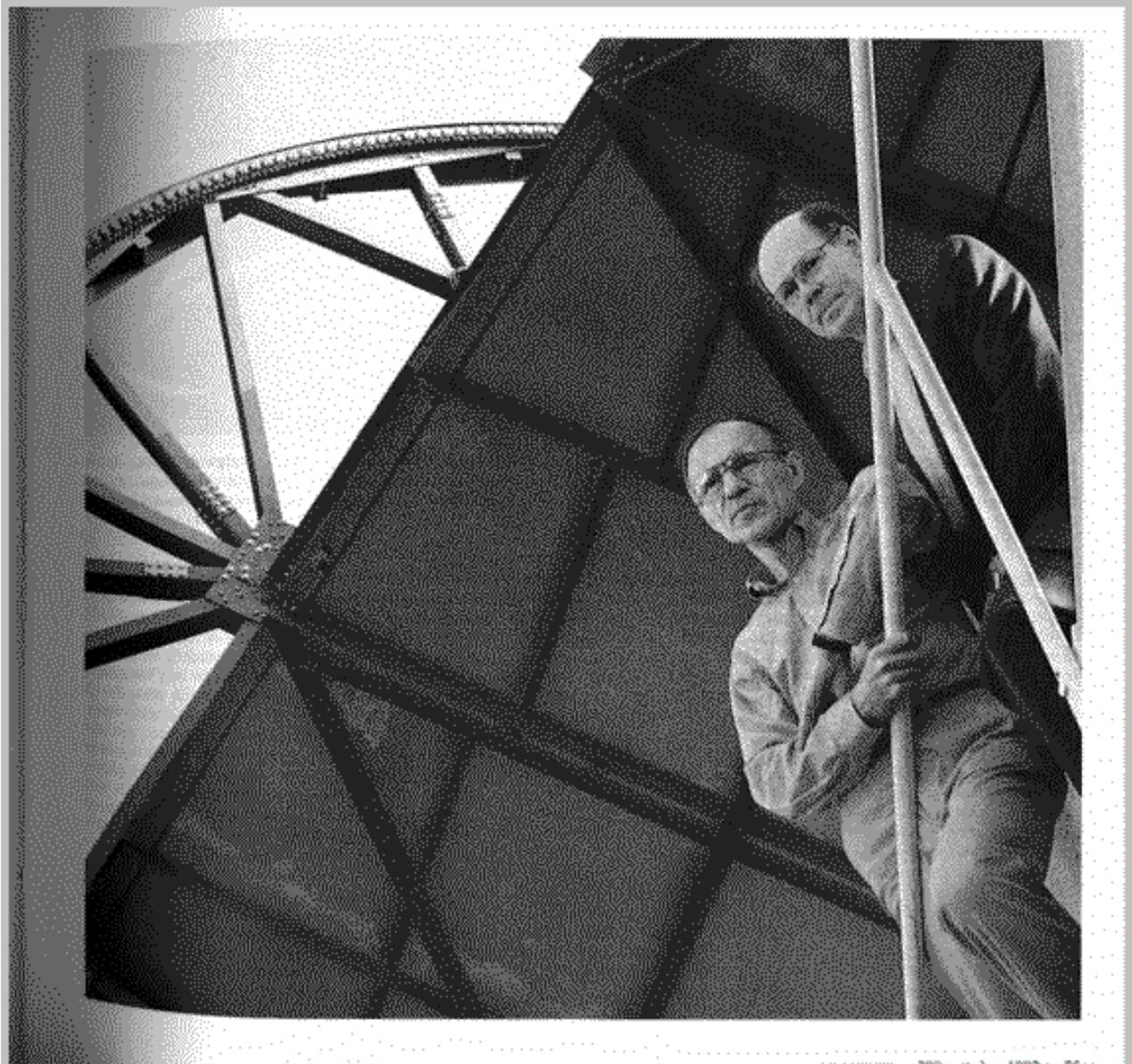


**Interpretation:** Das Strahlungsfeld besteht aus Teilchen, den „*Photonen*“. Elektromagnetische Wellen verhalten sich hier also wie Teilchen .....

## 6.1.4 Die kosmische Hintergrundstrahlung

### *„Nachhall des Urknalls“*

Gamov 1948:  
Expansion nach dem Urknall muß sich als Hintergrundstrahlung eines schwarzen Körpers mit  $T = 3$  K bemerkbar machen.

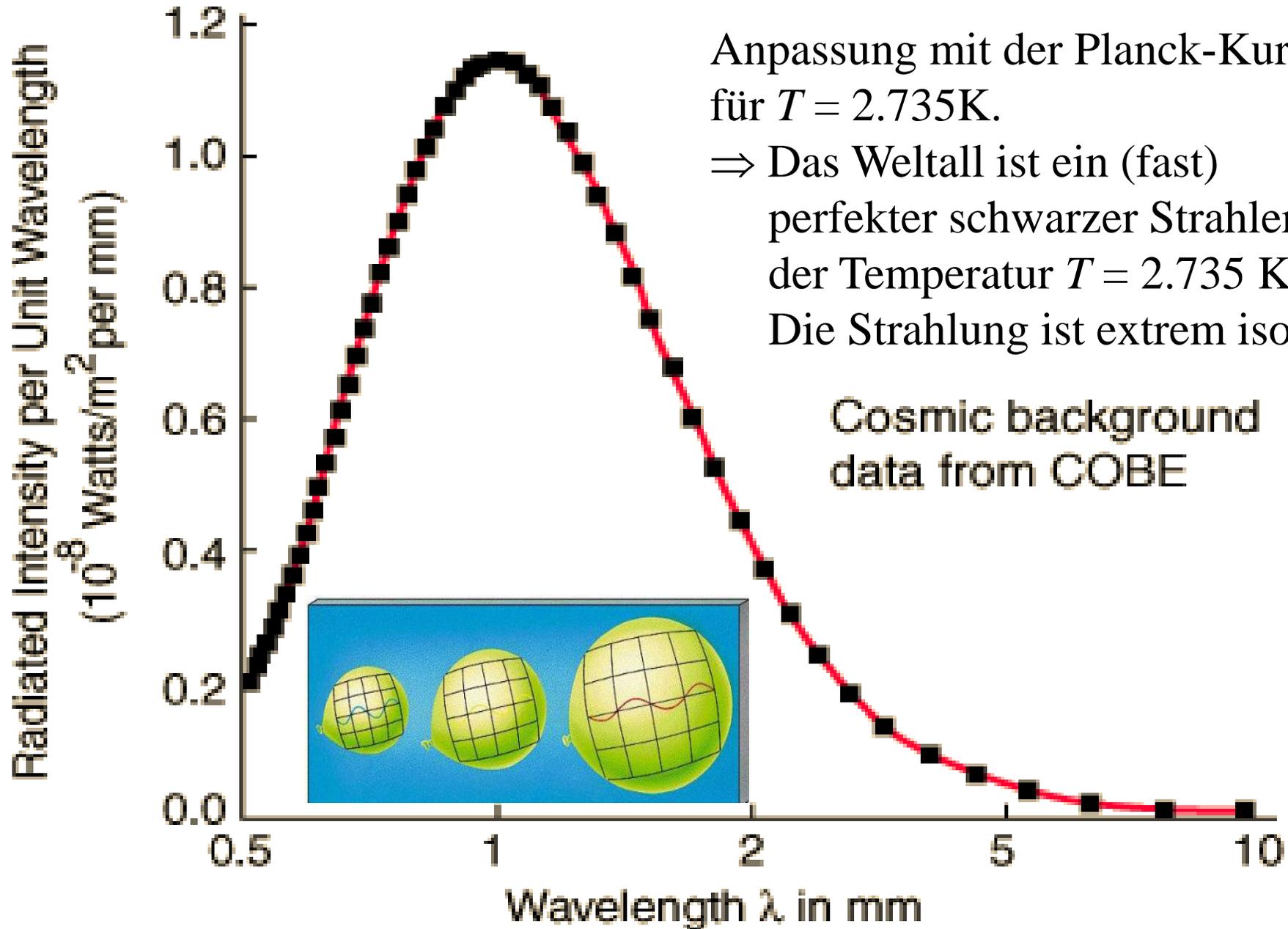


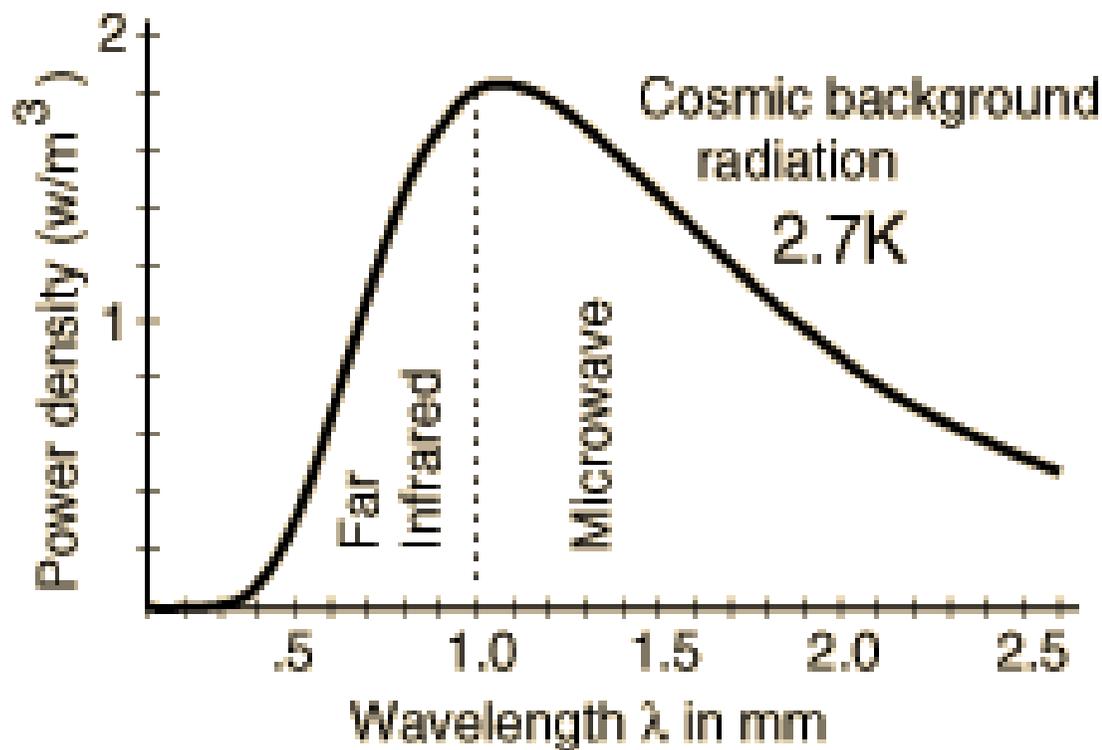
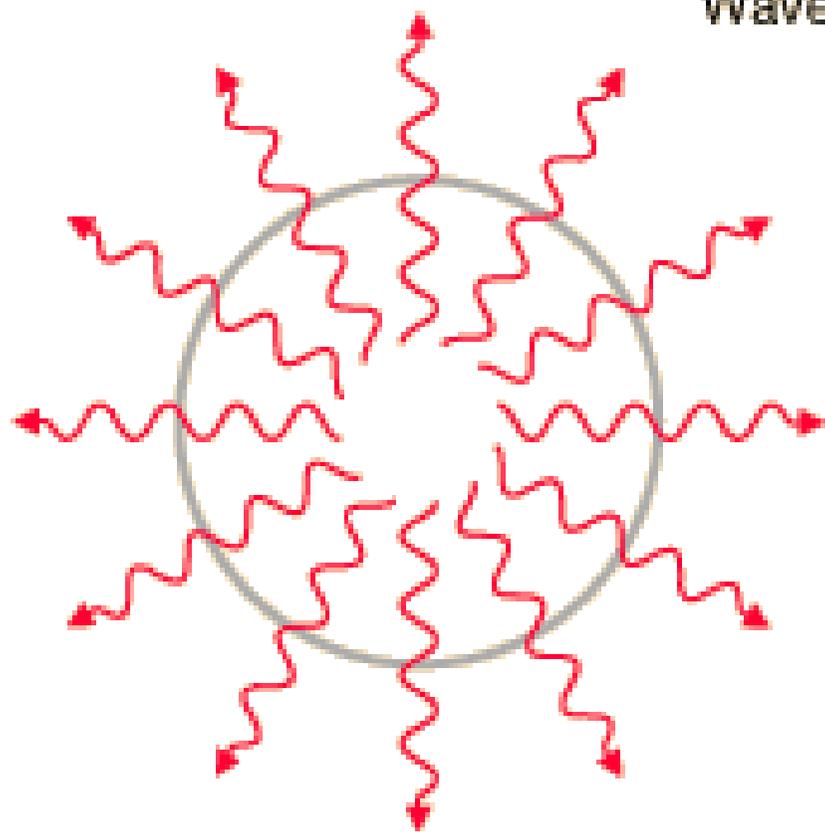
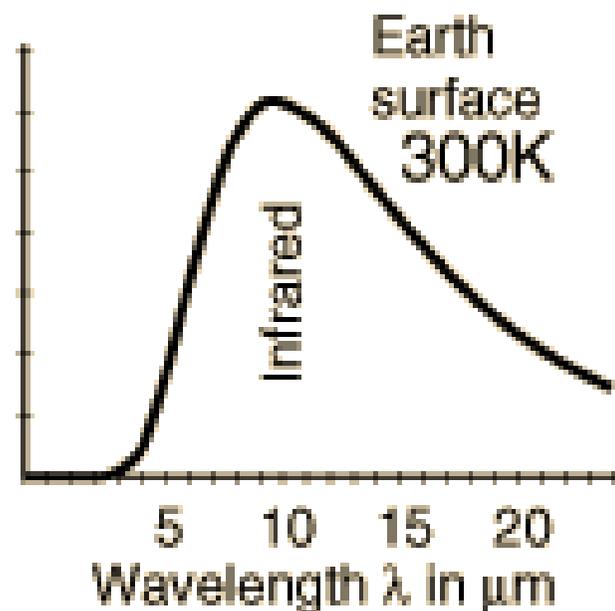
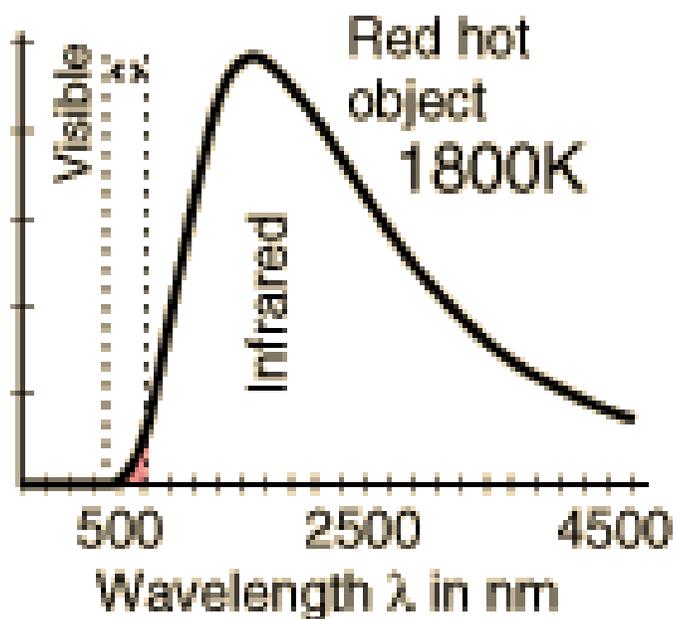
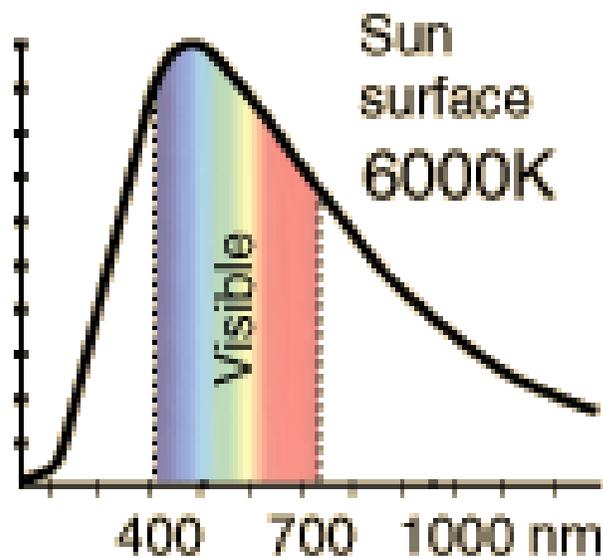
In 1965 Arno Penzias and Robert Wilson made a monumental discovery. Like many of science's greatest discoveries, the one that earned Penzias and Wilson the Nobel Prize in 1978 was an event of pure serendipity. While tuning a small, yet powerful and highly sensitive horn antenna for conducting radio astronomy experiments, Penzias and Wilson noted a constant low level noise disrupting their reception. Despite their efforts, Penzias and Wilson could not find any evidence of malfunction in their equipment. Moreover, the static persisted regardless of the direction the antenna was pointing. As they continued their investigation, Penzias and Wilson came to realize that they indeed had stumbled onto the most conclusive evidence to date supporting the Big Bang Theory:

**The Cosmic Microwave Background (CMB).**



# Wellenlängenspektrum der kosmischen Hintergrundstrahlung

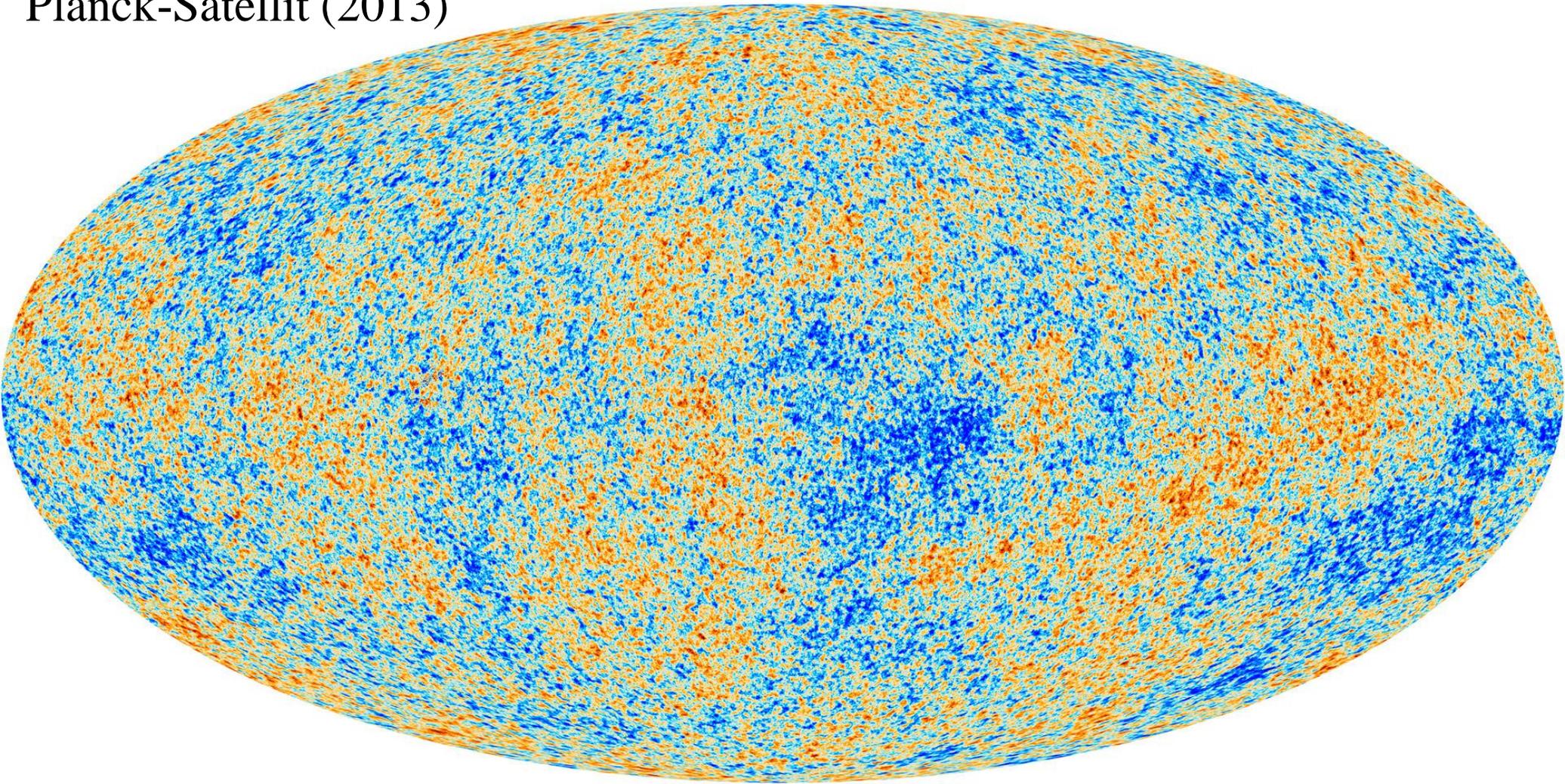




# Die kosmische Hintergrundstrahlung

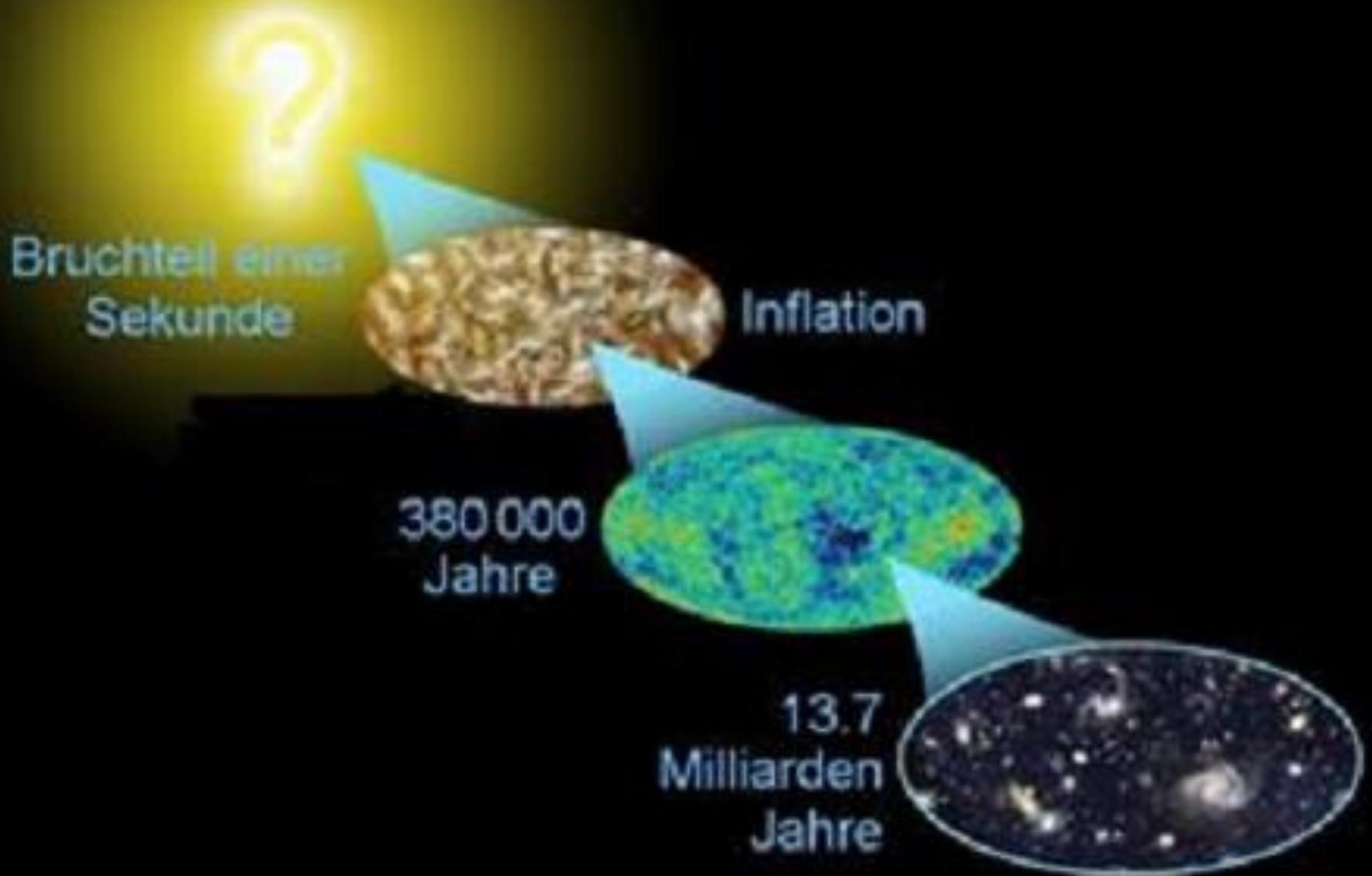


Anisotropien in der kosmischen Hintergrundstrahlung:  
Planck-Satellit (2013)

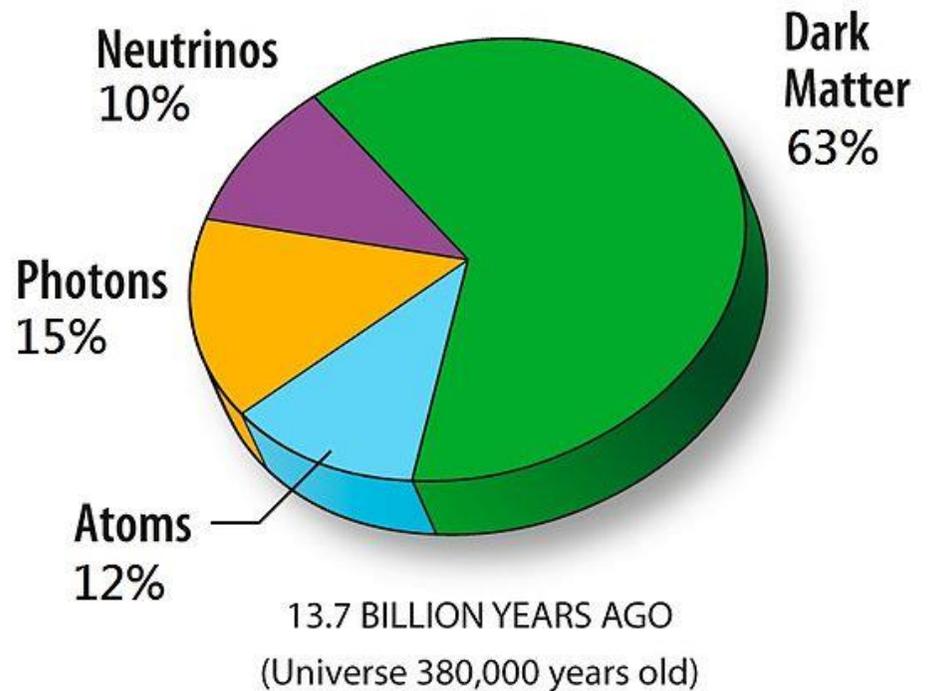
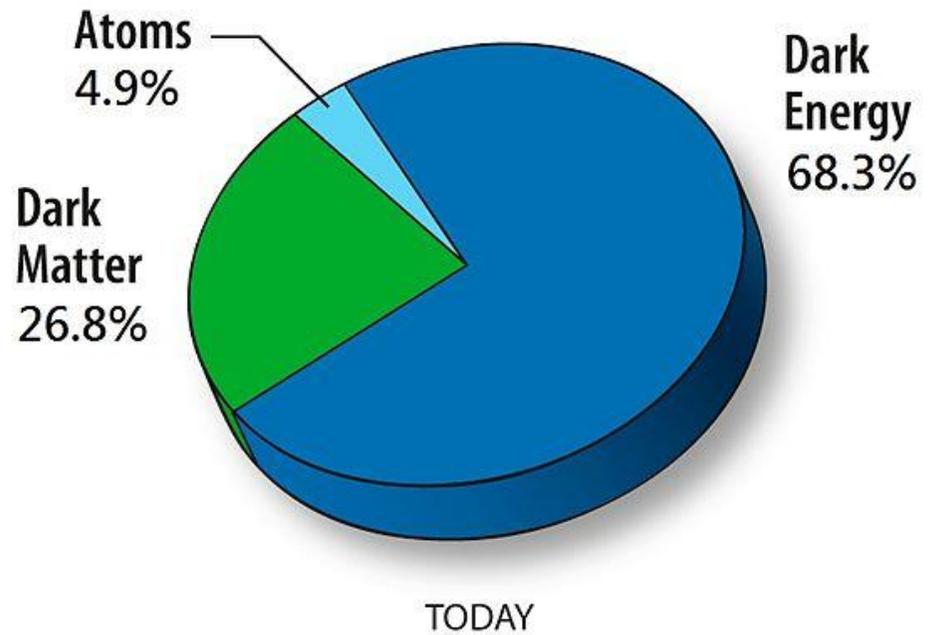
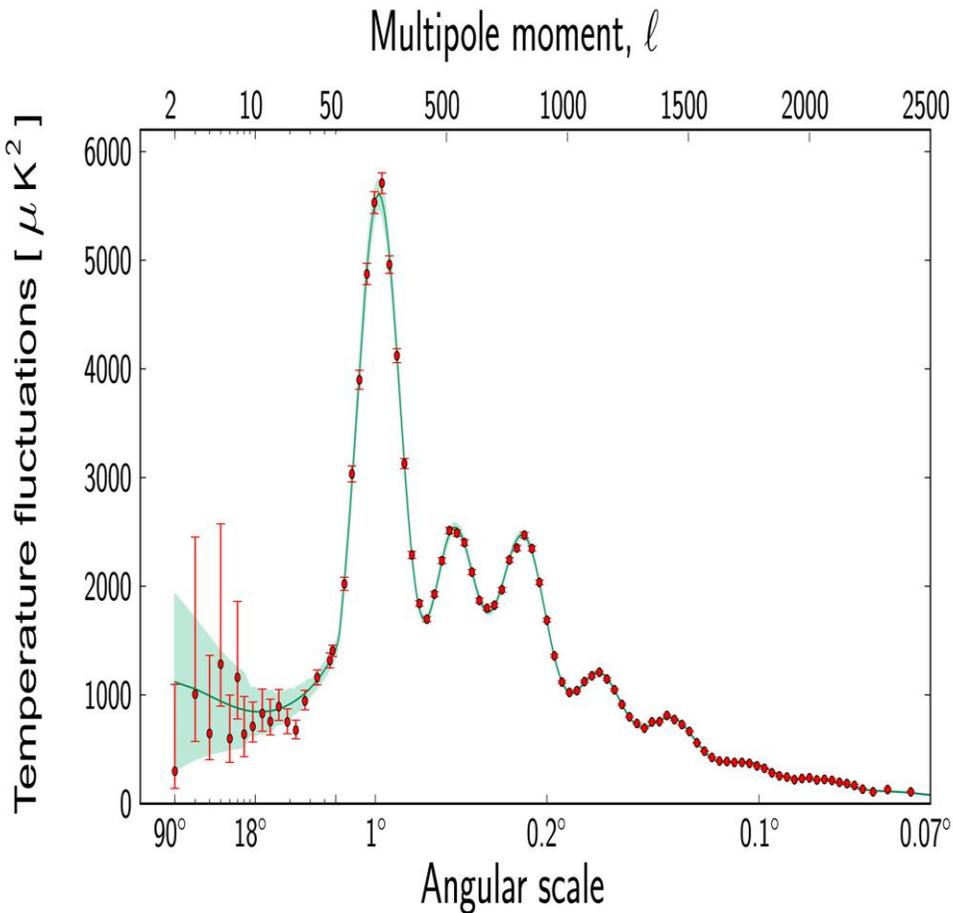


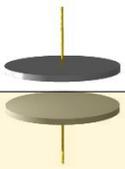
Fluktuationen in der Größenordnung von  $\Delta T/T \approx 10^{-6}$  sind mit einer räumlichen Auflösung von  $0.1^\circ$  angegeben.

# Welche Informationen kann man aus den Anisotropien der kosmischen Hintergrundstrahlung gewinnen?

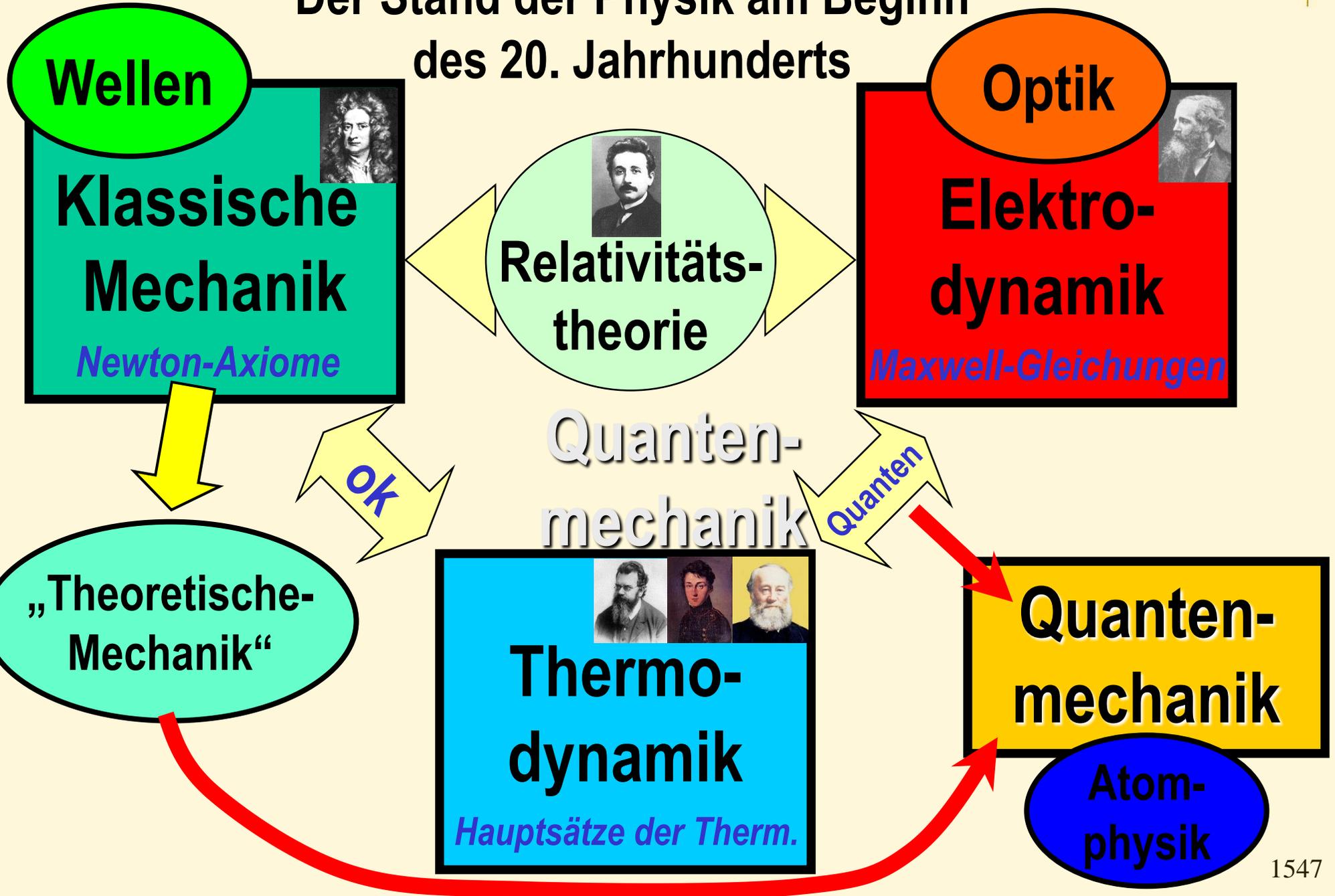


# Analyse der Planck-Daten (bisher)





# Der Stand der Physik am Beginn des 20. Jahrhunderts





## Inhalt der Vorlesung Physik B2

### 5. Optik

Licht als elektromagnetische Welle (02.06.16)

Geometrische Optik (02.06.16 & 09.06.16)

Optische Abbildungen (09.06.16)

Wellenoptik (16.06.16)

### 6. Atomphysik & Quantenmechanik

Die Grenzen der klassischen Physik (23.06.16)

#### Atommodelle

Wellen & Teilchen, Unschärfeprinzip

Die Schrödinger-Gleichung

Das Wasserstoff-Atom

Der Aufbau der Elektronenhülle der Elemente

Die chemische Bindung

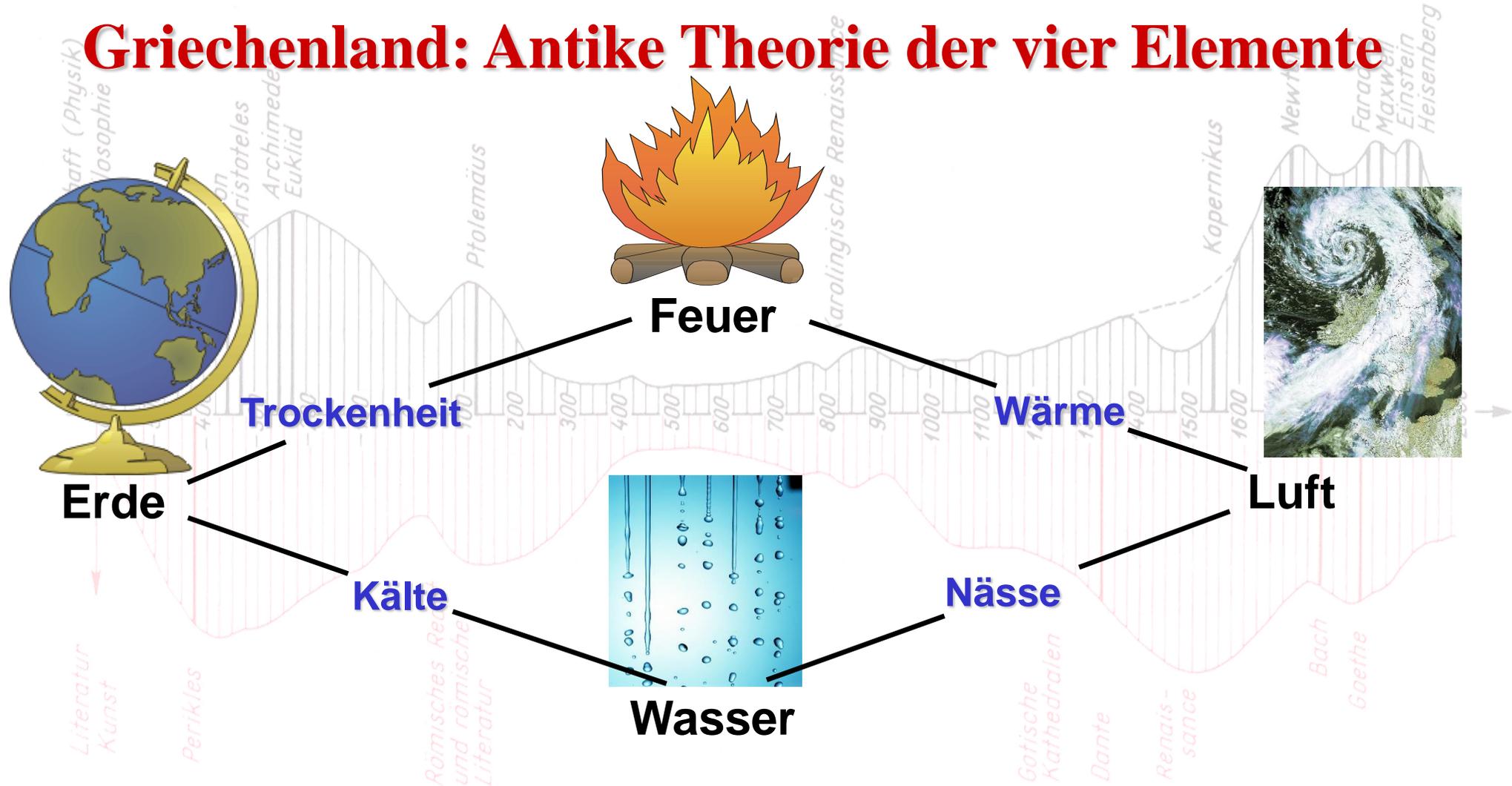
Die allgemeine Struktur der Quantenmechanik



# 6.2 Atommodelle

## 6.2.1 Antike Vorstellungen

### Griechenland: Antike Theorie der vier Elemente



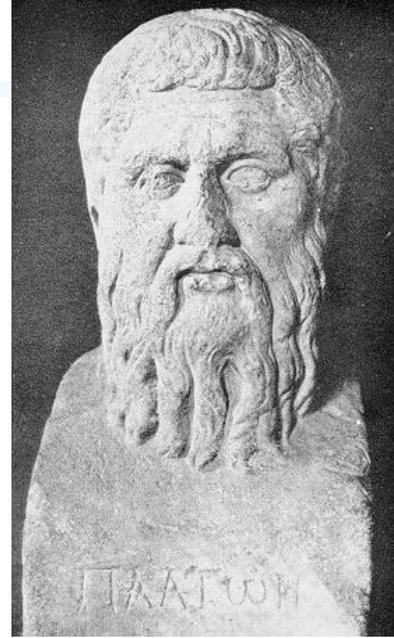
Empedocles von Agrigent (ca. 483-423 vor Chr.)

# Elemente und Platonische Körper

Platon identifiziert die Atome mit den fünf regelmäßigen (den platonischen) Körpern.

Zu den vier Elementen tritt ein fünftes, der „Äther“.

Der Äther erfüllt den Raumbereich außerhalb der Mondbahn, da dort offenbar andere „natürliche Bewegungen“ (Kreisbahnen) auftreten als auf der Erde (geradlinige Bahnen).



Platon  
(428 – 347 v. Chr.)

**Feuer**

**Erde**

**Luft**

**Wasser**

**Äther**

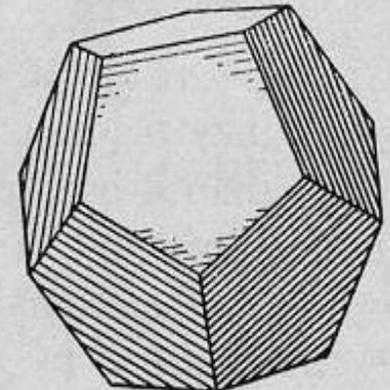
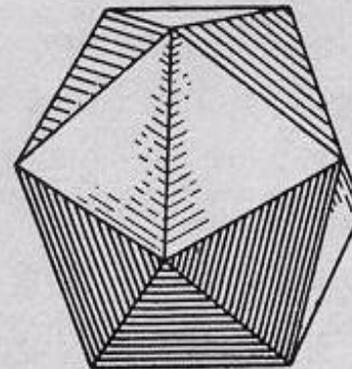
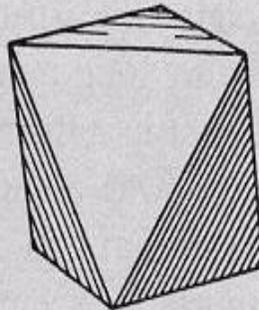
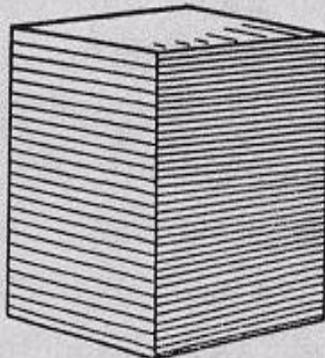
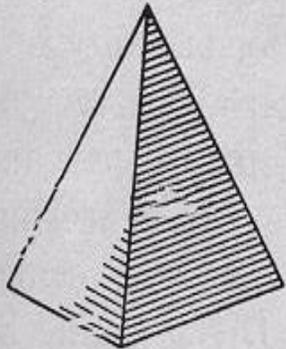
**Tetraeder**

**Würfel**

**Oktaeder**

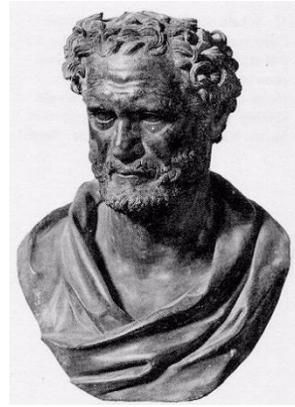
**Ikosaeder**

**Dodekaeder**

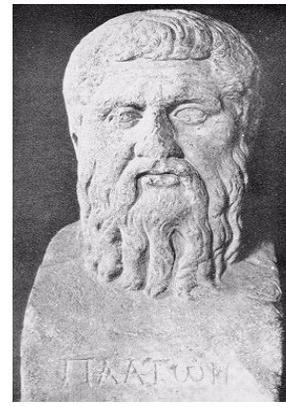




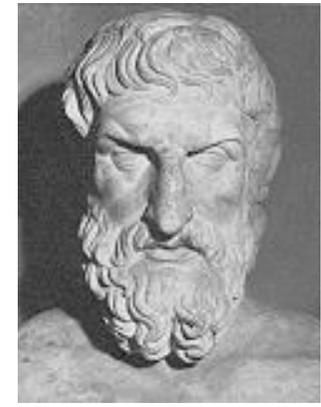
**Leukippos  
von Milet  
(5. Jh. vor Chr.)**



**Democrit  
von Abdera  
(ca. 460 - 370 v. Chr.)**



**Platon  
(428 - 347 v. Chr.)**



**Epicur  
von Samos  
(341 - 270 v. Chr.)**

### Zusammenfassung der antiken griechischen Atomvorstellung:

„Die Atome sind hart, unteilbar, von verschiedener Gestalt, jedoch ohne Farbe, Geschmack oder Geruch. Sie bewegen sich spontan und ununterbrochen im Vakuum. Wegen ihrer Kleinheit sind sie unsichtbar.“

## 6.2.2 Frühe Beobachtungen, die auf die Existenz von Atomen hinweisen



Joseph Louis Proust  
(1754 – 1826)

### **Gesetz der konstanten Proportionen (1794)**

Bei der Bildung einer chemischen Verbindung aus zwei Ausgangssubstanzen werden diese nur völlig aufgebraucht, wenn ihre Massen ein ganz bestimmtes Verhältnis bilden, z.B.



John Dalton  
(1760 – 1844)

### **Gesetz der multiplen Proportionen (1804)**

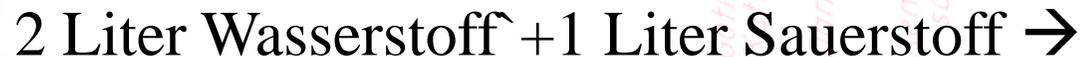
Mehrere solcher Verhältnisse können auftreten, z.B.



Louis Joseph Gay-Lussac  
(1778 – 1850)

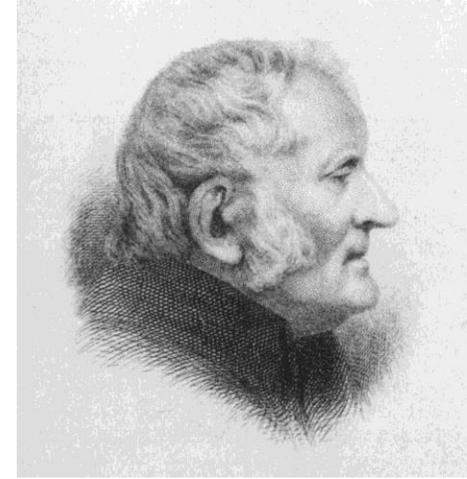
### **Gesetz der einfachen Volumenverhältnisse (1808)**

Bei der Verbindung von Gasen treten ganz bestimmte Verhältnisse der Volumina auf, z.B.



## 6.2.3 Daltons Atomhypothese von 1803

John Dalton  
(1760 – 1844)



### ELEMENTS

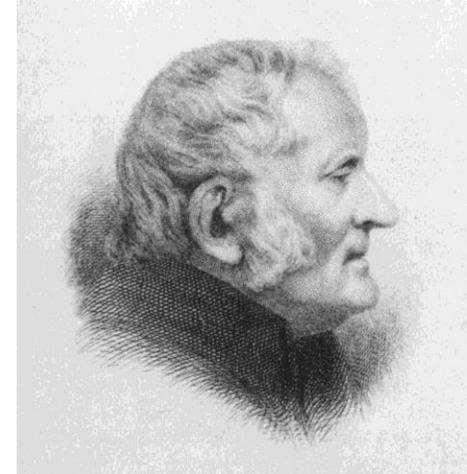
	Hydrogen	wt 1		Strontian	wt 46
	Azote	5		Barytes	68
	Carbon	5		Iron	50
	Oxygen	7		Zinc	56
	Phosphorus	9		Copper	56
	Sulphur	13		Lead	90
	Magnesia	20		Silver	190
	Lime	24		Gold	190
	Soda	28		Platina	190
	Potash	42		Mercury	167

Daltons Symbole für die Elemente und die auf den Wasserstoff bezogenen relativen Massen.

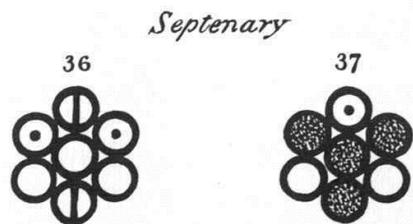
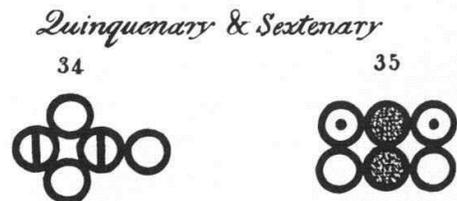
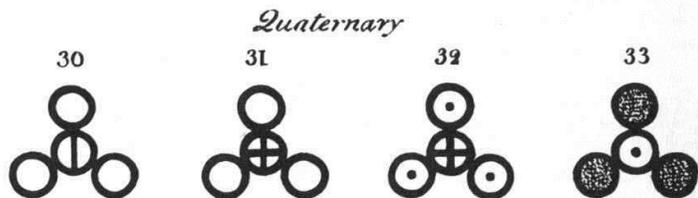
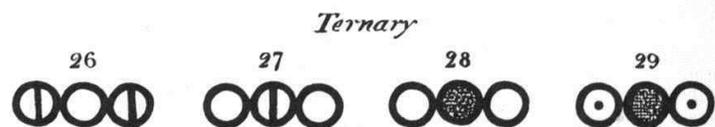
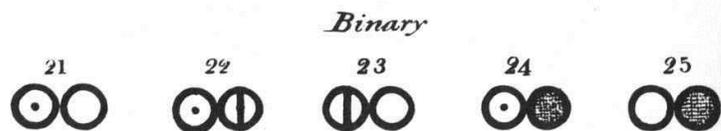
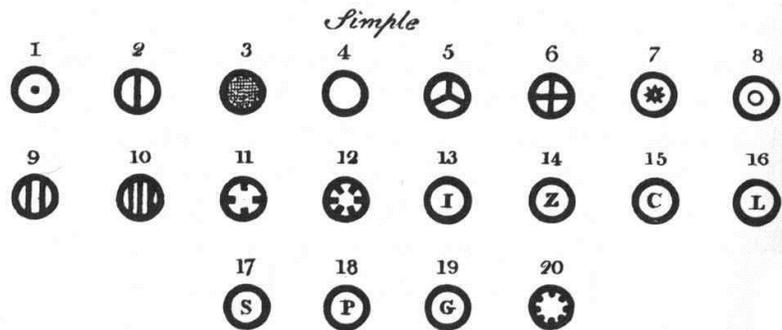
Die Materie besteht aus unteilbaren, unzerstörbaren Atomen. Alle Atome reiner Substanzen sind einander exakt gleich. Chemische Verbindungen werden in den einfachsten numerischen Verhältnissen (1:1, 1:2, usw.) aus Atomen aufgebaut. Die Atome sind vergleichsweise groß und in Ruhe. Sie haben jeweils eine „Atmosphäre“ aus „Kalorik“. Die „Atmosphären“ der Atome berühren einander.

ELEMENTS

John Dalton  
(1760 – 1844)

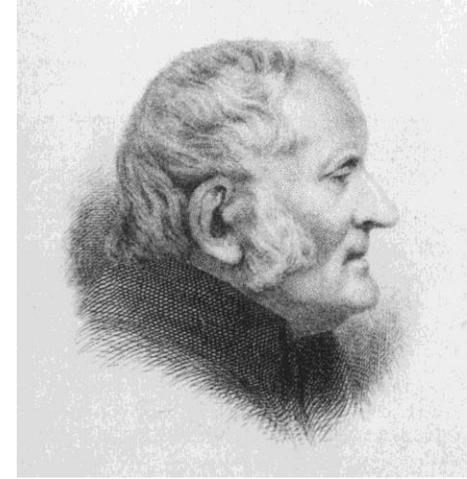


**Dalton:**  
*A New System of  
Chemical  
Philosophy 1808*

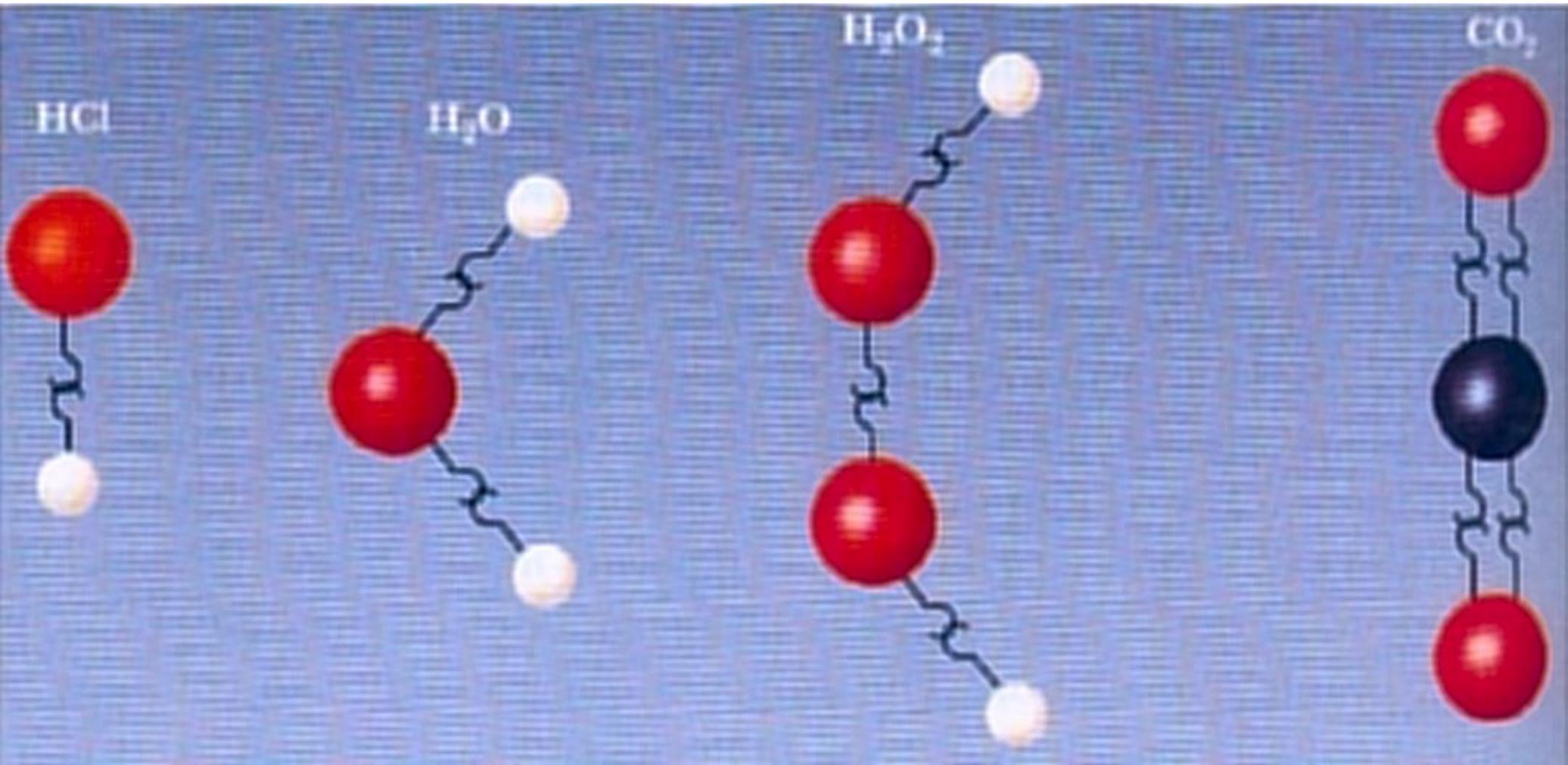


*„If there are two bodies, A and B, which are disposed to combine, the following is the order in which the combinations may take place, beginning with the most simple, namely:*

*1 atom of A + 1 atom of B = 1 atom of C  
1 atom of A + 2 atoms of B = 1 atom of D  
2 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of E  
1 atom of A + 3 atoms of B = 1 atom of F  
3 atoms of A + 1 atom of B = 1 atom of G  
etc.”*



# Dalton: *A New System of Chemical Philosophy* 1808



## 6.2.4 Avogadros Atomhypothese von 1811

(wurde erst 1860 nach dem ersten internationalen Chemikerkongress in Karlsruhe allgemein akzeptiert)

*„Gleiche Volumina verschiedener Gase enthalten (bei gleichem Druck und gleicher Temperatur) die gleiche Anzahl von Atomen (bzw. Molekülen). Diese sind klein und dauernd in Bewegung. Sie halten ihren Abstand durch Stöße untereinander.“*

Die unterschiedlichen Befunde von Dalton und Gay-Lussac lassen sich nun in Einklang bringen. Befinden sich in 1 Liter Gas  $N$  Moleküle, so finden wir:

$2N$  Moleküle Wasserstoff +  $N$  Moleküle Sauerstoff  $\rightarrow N$  Moleküle Wasser

1 Molekül Wasserstoffgas  $H_2$  (bzw. Sauerstoffgas  $O_2$ ) hat 2 Atome

2 Atome Wasserstoff + 1 Atom Sauerstoff  $\rightarrow$  1 Molekül Wasser



Massen:  $2 M(\text{H}) : M(\text{O}) : M(\text{H}_2\text{O}) = 2 : 16 : 18$

Relative Atommasse („Atomgewichte“):  $m_{\text{H}} = 1, m_{\text{O}} = 16$



Amadeo Avogadro  
(1776 – 1856)

# 6.2.5 Das Periodische System der Elemente von Mendeléev (1869)



Dimitriy Mendeléev (1834 – 1907)

Ordnung der Elemente nach ihrer Massenzahl und ihrer chemischen Ähnlichkeit. Mendeléev erkennt eine **Periodizität** der Eigenschaften.

*Handwritten notes in Cyrillic at the top left of the page.*

*Handwritten notes in Cyrillic, including the name 'D. Mendeléev'.*

*Vertical handwritten notes in Cyrillic on the left margin.*

			Si=58	Fe=90	?=180.
			V=57	Nb=94	Ta=182.
			Cr=52	Mo=96	W=186.
			Mn=55	Rh=104.4	Pt=197.4.
			Fe=56	Ro=104.4	Ir=193.
			Ni=60.54	PL=106.6	Os=199.
H=1.	?=8	?=22	Cu=63.4	Ag=108.	Hg=200.
<del>He</del>	He=24.	Ne=24.	Zn=65.2	Cd=112.	<del>?</del>
	B=11	Al=27.4	?=68	U=116	La=147.5?
	C=12	Si=28	?=70	In=118.	
	N=14	P=31	As=75	Sb=122	Bi=210.?
	O=16	S=32	Se=79.4	Te=128?	
	F=19	Cl=35.5	Br=80	I=127.	
Li=7	Na=23	K=39	Rb=85.4	Cs=133	Pb=204.
		Ce=40	Sr=87.6	Ba=137	Ph=207.
		?=45.	Ca=42		
	? E=56?	La=94			
	? Y=60?	Er=95			
	? Th=72?	Th=118?			

Essai d'un système des éléments d'après leurs poids atomiques et fonctions chimiques par D. Mendeléev.

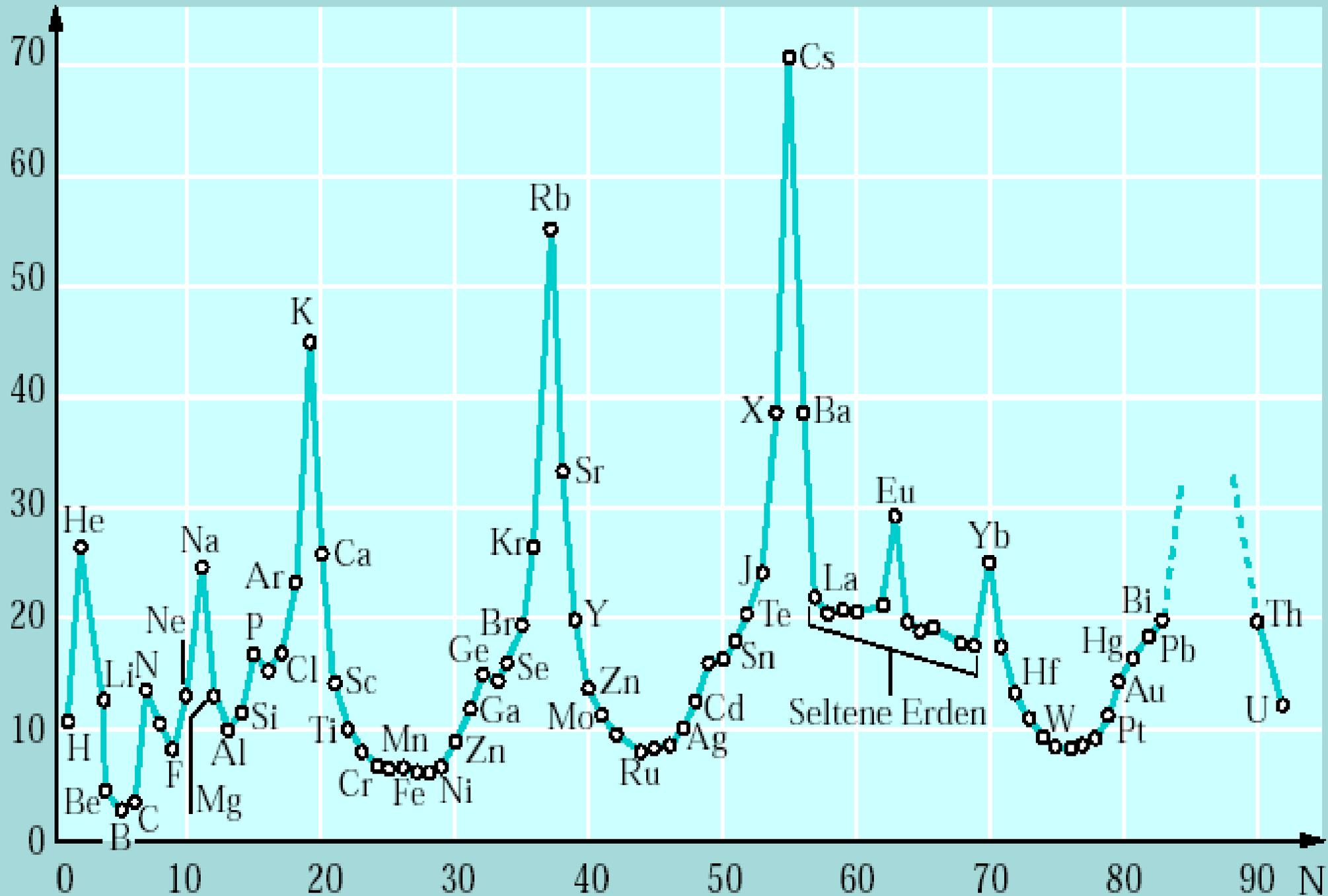
18 <sup>II</sup>/<sub>17</sub> 69.

*Handwritten notes in Cyrillic on the right side of the page.*

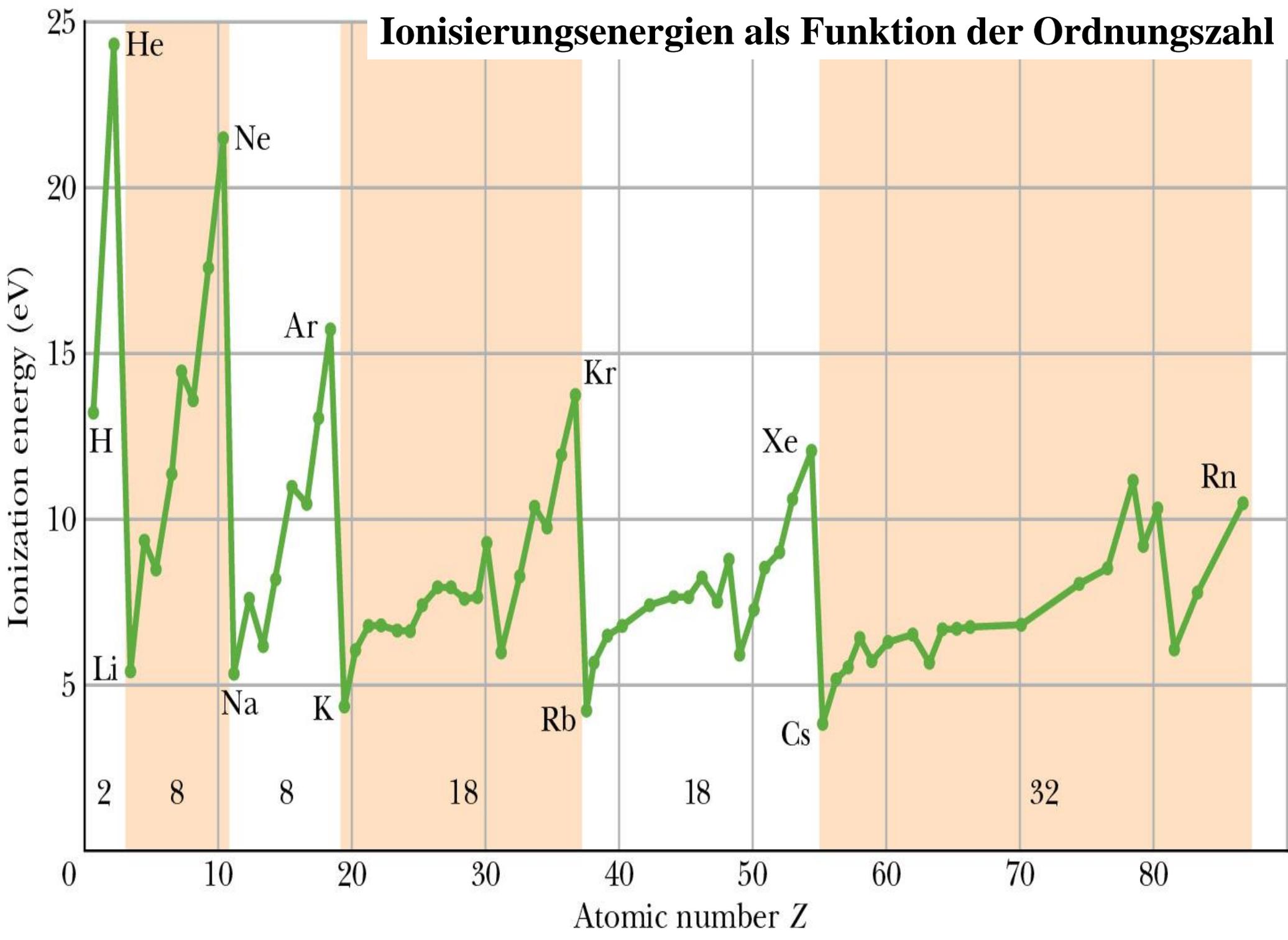
*Handwritten notes in Cyrillic at the bottom of the page.*

$V_A/\text{cm}^3 \text{ mol}$ 

# Atomvolumina als Funktion der Ordnungszahl



# Ionisierungsenergien als Funktion der Ordnungszahl



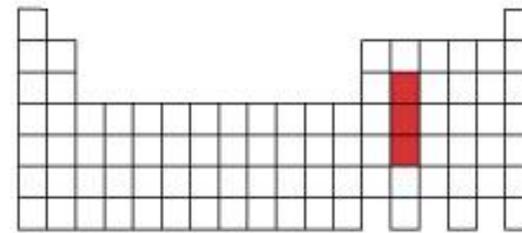
Reihen	Gruppe I. — $R^2O$	Gruppe II. — $RO$	Gruppe III. — $R^2O^3$	Gruppe IV. $RH^4$ $RO^2$	Gruppe V. $RH^3$ $R^2O^5$	Gruppe VI. $RH^2$ $RO^3$	Gruppe VII. $RH$ $R^2H^7$	Gruppe VIII. — $RO^4$
1	H = 1							
2	Li = 7	Be = 9, 4	B = 11	C = 12	N = 14	O = 16	F = 19	
3	Na = 23	Mg = 24	Al = 27, 3	Si = 28	P = 31	S = 32	Cl = 35, 5	
4	K = 39	Ca = 40	— = 44	Ti = 48	V = 51	Cr = 52	Mn = 55	Fe = 56, Co = 59, Ni = 59, Cu = 63.
5	(Cu = 53)	Zn = 65	— = 68	— = 72	As = 75	Se = 78	Br = 80	
6	Rb = 85	S = 87	?Yt = 88	Zr = 90	Nb = 94	Mo = 96	— = 100	Ru = 104, Rh = 104, Pd = 106, Ag = 108
7	(Ag = 108)	Cd = 112	In = 113	Sn = 118	Sb = 122	Te = 125	J = 127	
8	Cs = 133	Ba = 137	?Di = 138	?Ce = 140	—	—	—	— — — —
9	(—)	—	—	—	—	—	—	
10	—	—	?Er = 178	?La = 180	Ta = 182	W = 184	—	Os = 195, Ir = 197, Pt = 198, Au = 199.
11	(Au = 198)	Hg = 200	Tl = 204	Pb = 207	Bi = 208			
12	—	—	—	Th = 231	—	U = 240	—	— — — —

**Mendeléeev's Periodensystem; Annalen der Chemie 1871**



Column I 1 <b>H</b> H <sub>2</sub> O	Column II	Column III	Column IV	Column V	Column VI	Column VII	Column VIII 2 <b>He</b> no oxide
3 <b>Li</b> Li <sub>2</sub> O	4 <b>Be</b> BeO	5 <b>B</b> B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6 <b>C</b> CO <sub>2</sub>	7 <b>N</b> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	8 <b>O</b>	9 <b>F</b> F <sub>2</sub> O	10 <b>Ne</b> no oxide
11 <b>Na</b> Na <sub>2</sub> O	12 <b>Mg</b> MgO	13 <b>Al</b> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14 <b>Si</b> SiO <sub>2</sub>	15 <b>P</b> P <sub>2</sub> C <sub>6</sub>	16 <b>S</b> SO <sub>2</sub>	17 <b>Cl</b> Cl <sub>2</sub> O	18 <b>Ar</b> no oxide
19 <b>K</b> K <sub>2</sub> O	20 <b>Ca</b> CaO						

Copyright © 2000 Benjamin/Cummings, an imprint of Addison Wesley Longman, Inc.



Missing group IV element

14  
**Si**  
(silicon)  
28.086

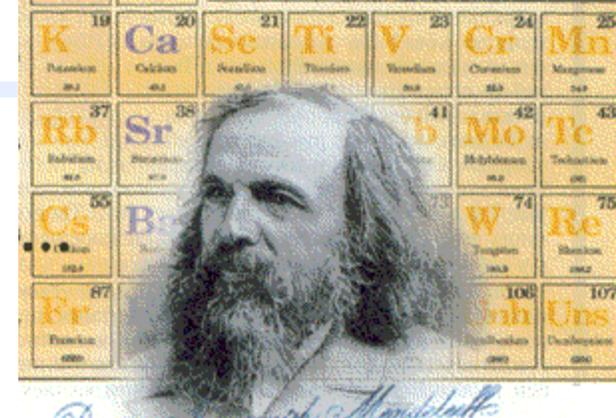
*Ekasilicon*

50  
**Sn**  
(tin)  
118.71

Mendeléeév konnte die Eigenschaften bisher noch unentdeckter Elemente aus seinem Periodensystem voraussagen.

**Beispiel:** „Eka-Silizium“

	Predicted Properties	Observed Properties
Atomic weight	72	72.61
Density	5.5 g/cm <sup>3</sup>	5.32 g/cm <sup>3</sup>
Melting point	825°C	938°C
Oxide formula	RO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
Density of oxide	4.7 g/cm <sup>3</sup>	4.70 g/cm <sup>3</sup>
Chloride formula	RCl <sub>4</sub>	GeCl <sub>4</sub>
Chloride boiling point	100°C	86°C



**Dimitriy Mendeléeve**  
(1834 – 1907)

Das „Eka-Silizium“  
ist das Germanium.  
Seine Eigenschaften  
stimmen sehr gut mit  
den von Mendeléeve  
vorausgesagten  
überein!



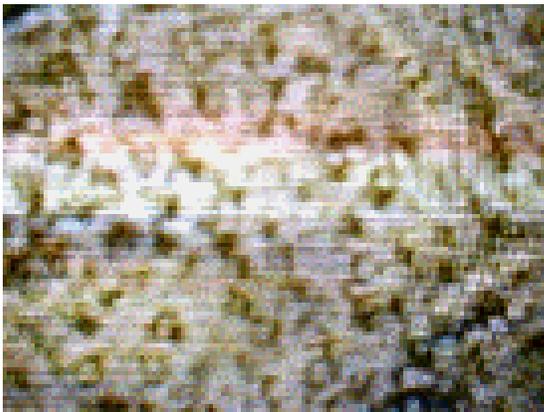
## 6.2.6 Atome – Ergebnisse physikalischer Experimente

Robert Brown, ein schottischer Botaniker, beobachtete 1827 bei Pollen im Wasser unter dem Mikroskop, dass sich die Pollenkörner in ständiger unregelmäßiger Bewegung befinden.

Der Effekt war schon früher beobachtet, aber für eine Eigenschaft der belebten Materie gehalten worden.

Brown fand, dass er ebenso bei unbelebten Substanzen, z.B. Steinstaub auftritt.

Interpretation: Wassermoleküle stoßen dauernd an die im Mikroskop sichtbaren Teilchen und führen so zu deren Bewegung  $\Rightarrow$  *Brown'sche Molekularbewegung*



Brownsche Bewegung von Milchtröpfchen in Wasser (Aufnahme durch Browns Originalmikroskop).



Robert Brown  
(1773 – 1858)



Browns Mikroskop

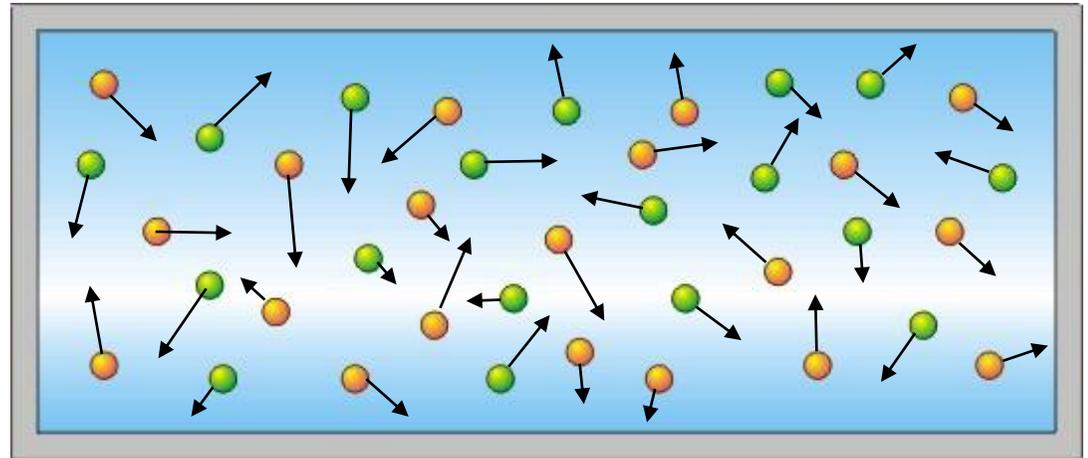


## Atome — Kinetische Gastheorie, 19. Jahrhundert

Ein Gas in einem Gefäß verhält sich, als ob es aus einer großen Zahl kleinster starrer Kugeln bestünde, die miteinander und mit den Gefäßwänden Stöße ausführen (  $\Rightarrow$  Kapitel 3 der Vorlesung!).

Die Temperatur  $T$  ist proportional zur *mittleren kinetischen Energie* der Gasmoleküle, also (siehe Abschnitt 3.1.6):

$$T \propto \left\langle E_{\text{kin}}^{\text{Teilchen}} \right\rangle = \left\langle \frac{1}{2} m \vec{v}^2 \right\rangle$$



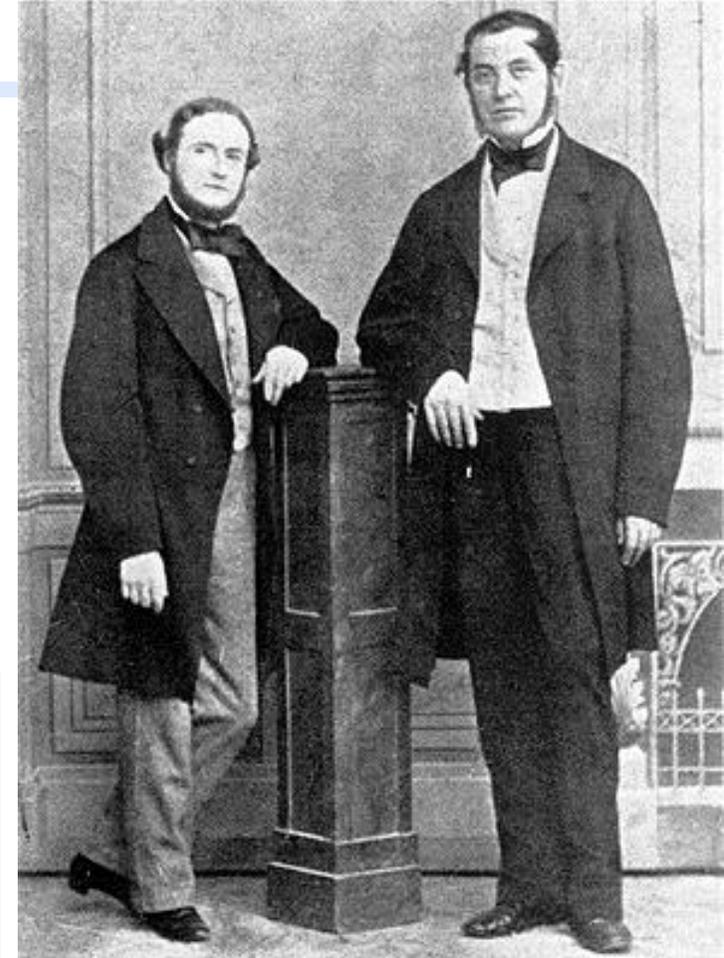
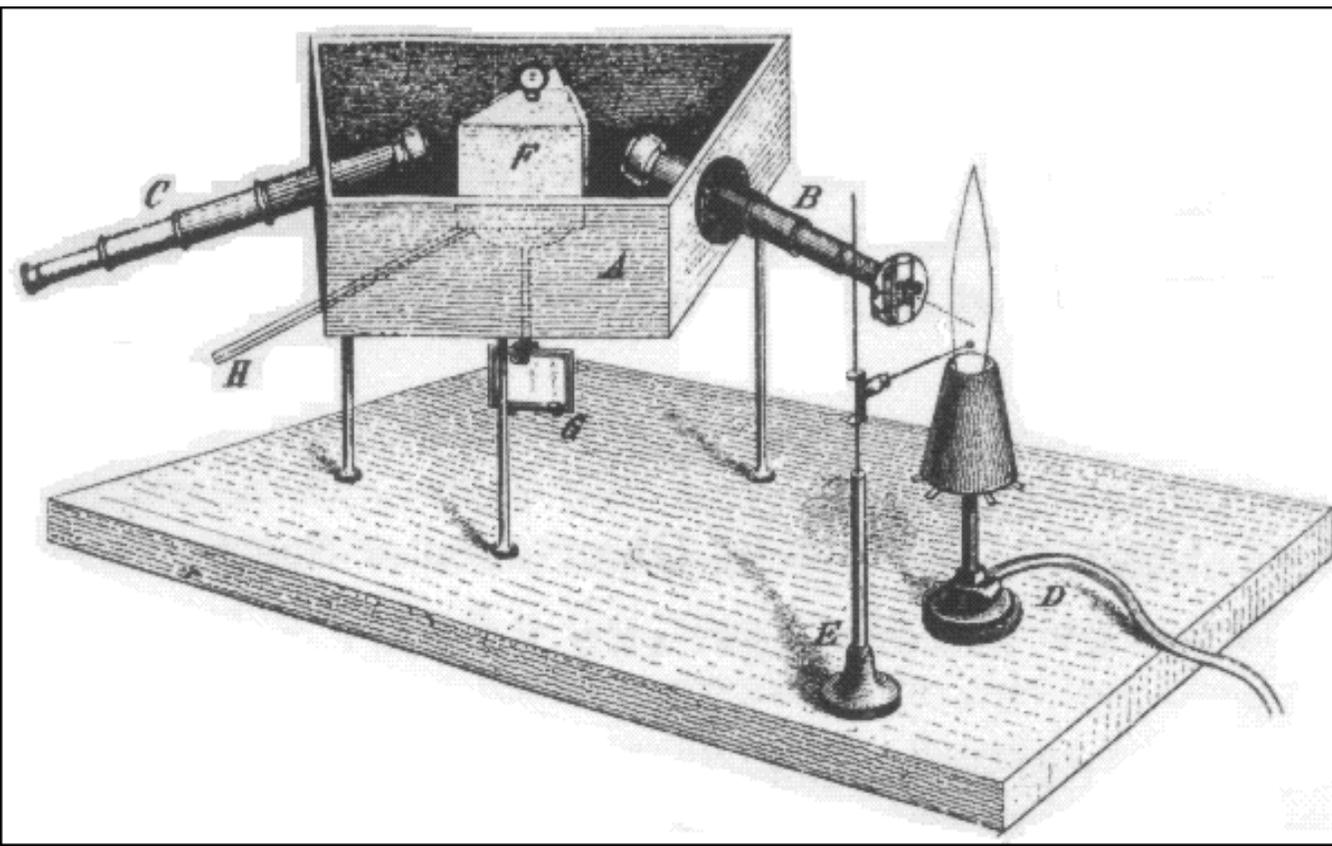
### Avogadro'sche Zahl (oder Loschmidt'sche Zahl):

In  $A$  Gramm eines Elements der atomaren Massenzahl  $A$  (z.B. 1g Wasserstoff oder 12g Kohlenstoff) befinden sich  $N_A = 6.022 \cdot 10^{23}$  Atome. Damit hat das Wasserstoffatom die Masse  $m_H = 1.673 \cdot 10^{-27}$  kg.

# Atome — Spektralanalyse

## Bunsen und Kirchhoff 1860:

Wenn Elemente stark erhitzt werden (z.B. in einer Bunsenbrennerflamme), dann senden sie Licht charakteristischer Farben, d.h. Wellenlängen aus, die als Spektren gemessen werden können.



Gustav Kirchhoff  
(1824 – 1887)

Robert Bunsen  
(1811 – 1899)

**Der Spektrograph von  
Bunsen und Kirchhoff**



# Atome $\Leftrightarrow$ Optische Spektren

Bei besserer Auflösung zwei gelbe Linien



Natrium



Wasserstoff



Helium



Neon



Da Licht eine Wellenerscheinung ist, müssen die Atome bei der Aussendung „irgendwie schwingen“ ( $\Rightarrow$  Hertz'scher Dipol, 2. Semester).

**$\Rightarrow$  Atome können keine starren Kugeln sein !**

# Atome — Elektrisch neutral & geladen

Stromtransport in Flüssigkeiten: Elektrolyse (Faraday 1833)

Beim elektrischen Strom in Flüssigkeiten tritt

Ladungstransport und Materietransport auf:

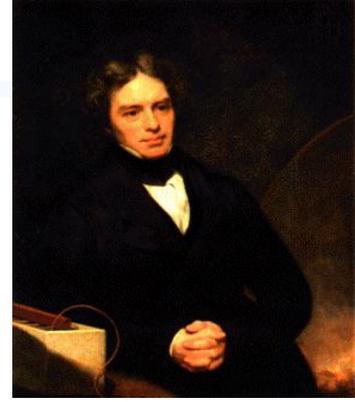
Die Atome oder Moleküle sind elektrisch geladen.

Die kleinste Ladungsmenge ist die

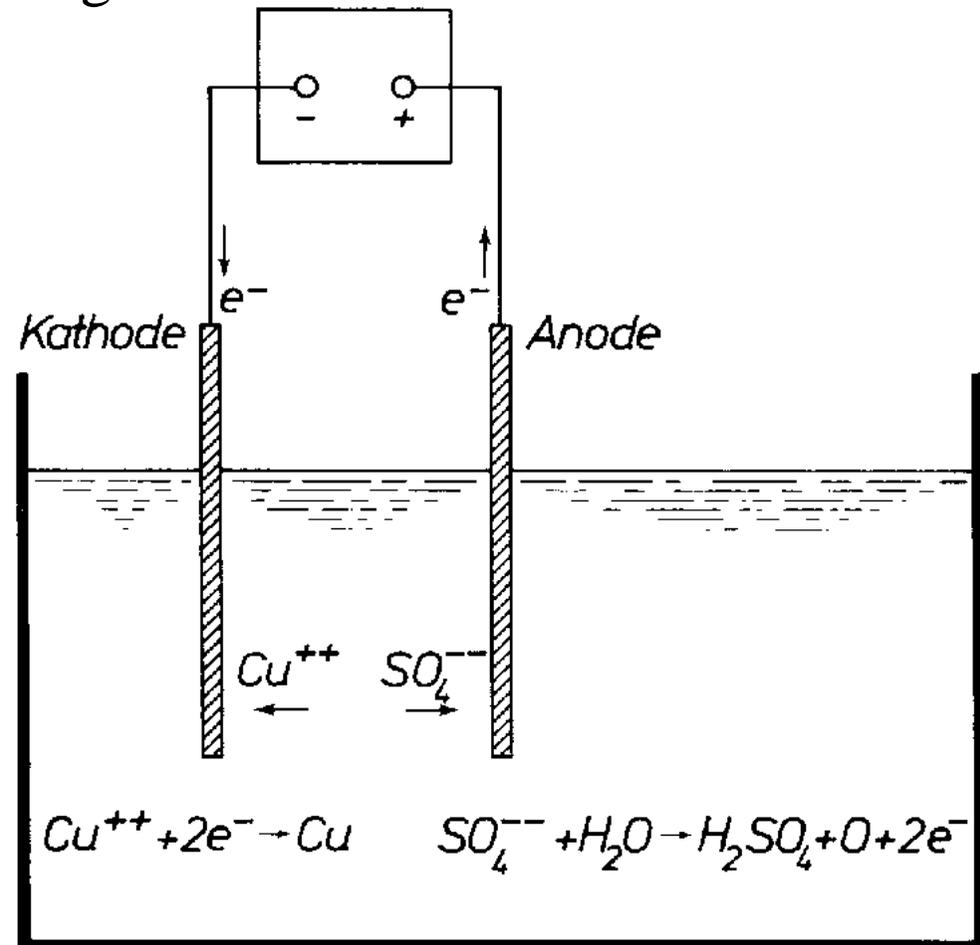
Elementarladung:  $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$ .

An den Elektroden (den Metallplatten in der Flüssigkeit, die mit der Spannungsquelle verbunden sind) treten die Atome oder Moleküle ungeladen auf, z.B. als metallisches Kupfer.

⇒ Atome bestehen möglicherweise aus Untereinheiten!

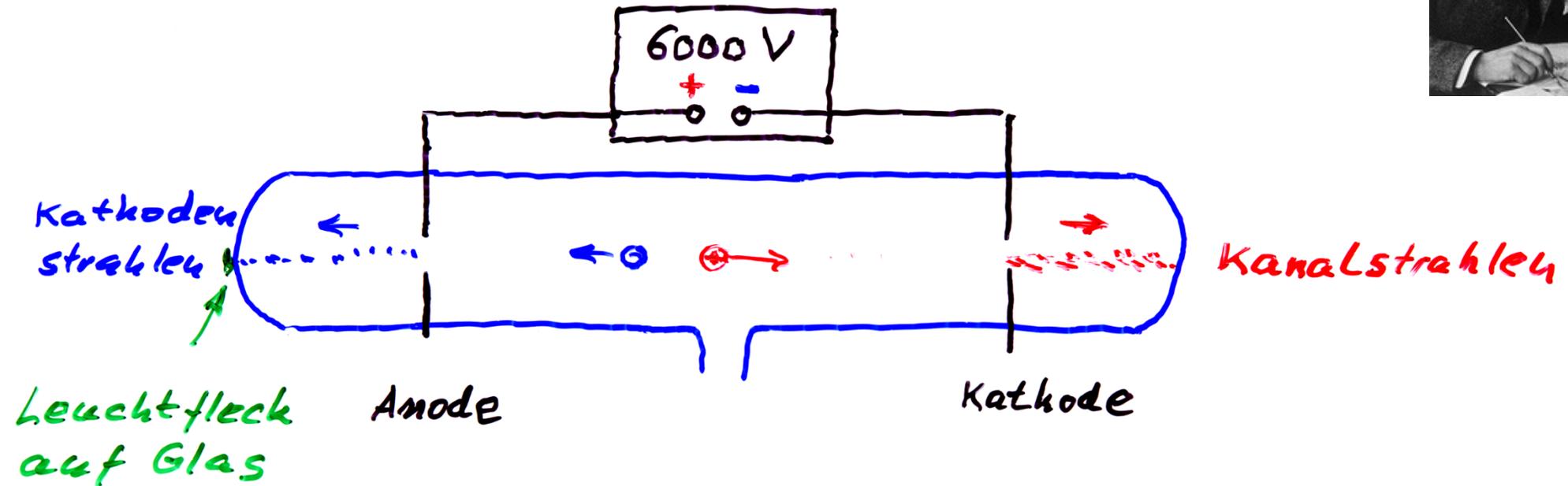


Michael Faraday  
(1791 – 1867)





# Atome — Kathoden & Kanalstrahlen



Bei Normaldruck fließt kein Strom.

Bei Druckerniedrigung setzt Stromfluß ein und eine Leuchterscheinung zwischen den Elektroden ist zu beobachten.

Bei weiterer Druckminderung geht das Leuchten zurück. Durch Löcher in den Elektroden treten **Kathodenstrahlen** und **Kanalstrahlen** in die äußeren Teilräume ein. Sie bringen das Gas auf ihrem Weg zum Leuchten.