

in dem Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht enthalten ist. Die Materie des Hohlraumes bestehe aus  $N$  Resonatoren aller Frequenzen — wie bei *Planck*; man setzt voraus, daß diese nur diskreter Energie zustände  $U_1, U_2, \dots, U_n$  fähig seien. Die Zahl der  $N_n$  der Resonatoren, die im augenblicklichen Zustände  $U_n$  sind, setzt *Einstein*, wie schon in Gleichung (11) — belanglose Konstanten, die sich im Endergebnis fortheben, lassen wir der Einfachheit halber weg — gleich  $e^{-U_n/kT}$ . Es wird nun die Tatsache benutzt, daß ein isolierter Resonator nur von einem Zustand höherer Energie  $U_n$  spontan in einen solchen niedrigerer Energie  $U_n$  übergehen kann; die Zahl dieser Übergänge sei gleich

$$A_{n'n} e^{-U_n'/kT},$$

d. h. proportional der Zahl  $N_{n'}$  der Resonatoren im Zustande  $U_{n'}$ ;  $A_{n'n}$  wird die „Übergangswahrscheinlichkeit“ für den spontanen Übergang  $n' \rightarrow n$  genannt. Da aber der Resonator sich im Strahlungsfelde  $u(\nu)$  befindet, so können solche Übergänge auch durch  $u(\nu)$  erzwungen werden (das ist das Quanten-analogon zur klassischen Theorie der erzwungenen Schwingungen, wenn die Phasen so gewählt sind, daß der Resonator im Zustande  $U_n$  Energie verliert); diese Anzahl sei:

$$B_{n'n} e^{-U_n'/kT} \cdot u(\nu)$$

d. h. wieder proportional der Zahl  $N_{n'}$  und der „erzwingenden“ Strahlungsdichte.  $B_{n'n}$  heißt die „Übergangswahrscheinlichkeit“ für diesen erzwungenen Übergang. Die Gesamtzahl der direkten Prozesse ist also

$$(23) \quad A_{n'n} e^{-U_n'/kT} + B_{n'n} e^{-U_n'/kT} u(\nu).$$

Außerdem gibt es noch inverse Übergänge  $n \rightarrow n'$ , die aber nicht spontan vor sich gehen können, sondern wieder durch  $u(\nu)$  erzwungen werden:

$$(24) \quad B_{nn'} e^{-U_n/kT} u(\nu),$$

mit der „Übergangswahrscheinlichkeit“  $B_{nn'}$  für den Übergang  $n \rightarrow n'$ . Diese Übergänge entsprechen den erzwungenen Schwingungen der klassischen Theorie, wenn die Phasen so beschaffen sind, daß der Resonator Energie gewinnt.

Im Gleichgewicht muß die Anzahl der direkten Übergänge (23)

gleich der der inversen (24) sein, d. h. die Gleichung bestehen:

$$A_{n'n} e^{-U_n'/kT} + B_{n'n} e^{-U_n'/kT} u(\nu) = B_{nn'} e^{-U_n/kT} \cdot u(\nu),$$

woraus sich für  $u(\nu)$  die Gleichung ergibt

$$(25) \quad u(\nu) = \frac{A_{n'n}/B_{n'n}}{\frac{B_{nn'}}{B_{n'n}} e^{\frac{U_n' - U_n}{kT}} - 1},$$

womit schon die Form des *Planckschen* Strahlungsgesetzes erzielt ist. Zur Bestimmung der Größen  $A_{n'n}$ ,  $B_{n'n}$ ,  $B_{nn'}$  appelliert man an die Erfahrung. Nach dieser muß  $u(\nu)$  für unendlich hohe Temperatur  $T$  selbst unendlich werden; das liefert:

$$B_{n'n} = B_{nn'}$$

Ferner gilt für große Werte von  $T/\nu$  das *Rayleighsche* Gesetz in der Form (10); (25) liefert daher die weitere Beziehung:

$$\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} (U_n' - U_n).$$

Damit wird (25) schließlich:

$$u(\nu) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{U_n' - U_n}{e^{\frac{U_n' - U_n}{kT}} - 1},$$

und dies wird mit dem *Planckschen* Gesetz völlig identisch, wenn wir für jede Energieänderung setzen

$$U_n' - U_n = h\nu;$$

denn damit wird die letzte Gleichung

$$u(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^3}{c^3} \frac{h\nu}{e^{h\nu/kT} - 1};$$

(gleichzeitig folgt  $\frac{A_{n'n}}{B_{n'n}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3}$ )

Diese Ableitung ist in sich konsequent quantenhafte: Sie benutzt die Hypothese der Photonen, die schon durch Photo- und Compton-Effekt gestützt ist, ferner die Annahme, daß ein Resonator — allgemeiner: jedes atomare System — nur in diskreten Energiezuständen zu existieren vermag, und endlich die auf *Bohr* zurückgehende Ausstrahlungsbedingung.

Damit ist ein endgültiger Abschnitt in der Entwicklung der Strahlungsgesetze erreicht.

[Eingeg. am 24. Januar 1949.

[A 187]

## Von der Thermodynamik zur Quantentheorie

Von Prof. Dr. G. KORTÜM, Physikal.-chemisches Institut, Universität Tübingen

*Max Plancks* im Jahre 1879 erschienene Dissertation trägt den Titel: „Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie“. Sie entstand während seiner Studienjahre an der Berliner Universität unter dem starken Eindruck, die die thermodynamischen Schriften von *Rudolf Clausius* auf ihn machten. Daß gerade die abstrakten und damals keineswegs allgemein anerkannten oder auch nur verstandenen Gedankengänge der Thermodynamik oder — wie man damals sagte — der mechanischen Wärmetheorie auf ihn eine so starke Wirkung ausübten, ist durchaus nicht als Zufall zu betrachten, sondern hängt mit *Plancks* Vorliebe für grundsätzliche Fragen zusammen. Bei allen seinen Arbeiten kam es ihm stets mehr auf das umfassende Prinzip und die daraus entwickelte allgemeine Denkmethode an als auf Einzelergebnisse, die für ihn nur insofern von Wert waren, als sie sich einem allgemeinen Prinzip unterordnen ließen. Er selbst drückt dies so aus<sup>1)</sup>:

„Solange es eine Naturbetrachtung gibt, hat ihr als letztes höchstes Ziel die Zusammenfassung der bunten Mannigfaltigkeit der physikalischen Erscheinungen in ein einheitliches System, womöglich in eine einzige Formel vorgeschwebt“.

Aus diesem Grund besaßen die damals in ihrer allgemeinen Bedeutung noch keineswegs völlig erkannten beiden Grundprinzipien der Thermodynamik von der Erhaltung der Energie und der Vermehrung der Entropie für ihn eine besondere Anziehungskraft. *Planck* stellte den Entropiebegriff in den Mittelpunkt aller seiner thermodynamischen Überlegungen und schuf dadurch eine Denkmethode, die in ihrer Anwendung auf die verschiedenartigsten Probleme und Gebiete der Physik und Chemie zu dem

<sup>1)</sup> Vortrag an der Univ. Leiden: „Die Einheit des physikalischen Weltbildes“. S. Hirzel, Leipzig 1908.

umfassenden und geschlossenen Bild der klassischen Thermodynamik führte, das wir heute kennen und das in seinem „Lehrbuch der Thermodynamik“ zusammengefaßt vorliegt.

Die konsequente Anwendung des Entropiebegriffs auf die Thermodynamik der Wärmestrahlung ist es schließlich auch gewesen, die zur Entdeckung des *Planckschen* Strahlungsgesetzes und damit zur Quantentheorie geführt hat. So ist die Entropie gewissermaßen der Leitfaden, der sich durch das gesamte Lebenswerk *Max Plancks* hindurchzieht. Es soll die Aufgabe dieses Aufsatzes sein, diesem Faden zu folgen und insbesondere zu zeigen, wie außerordentlich viel die klassische Thermodynamik dem Manne verdankt, der es stets bewußt als höchste Aufgabe des Naturforschers empfand, die Einheit des physikalischen Weltbildes zu fördern:

Es ist für die rationelle Entwicklung jeder Naturerkenntnis von hohem Interesse, die Gesamtheit der Gesetzmäßigkeiten, welche in einer bis jetzt durch die verschiedenartigsten Tatsachen bewährten Hypothese enthalten sind, möglichst vollständig kennen zu lernen, ehe man sich zur Fixierung von neuen, weitergehenden Hypothesen entschließt.

Dieser Satz bildet das Leitmotiv zu einer Reihe von Abhandlungen über den Entropiesatz, die über die bis dahin gezogenen Folgerungen weit hinausgingen und zur Erkenntnis der grundlegenden Bedeutung des Entropiebegriffs für alle in der Natur vorkommende Prozesse führten.

### Das Entropie-Prinzip

Während die Aussage des ersten Hauptsatzes der Thermodynamik, daß die Energie eines abgeschlossenen Systems konstant

ist, dem allgemeinen menschlichen Bedürfnis nach Kontinuität entsprach und deshalb bald allgemeine Anerkennung fand, schuf der zweite Hauptsatz den neuen, dem allgemeinen Denken fremden und nicht ohne weiteres einleuchtenden Begriff der Entropie, die bei allen in der Natur vorkommenden Prozessen zunehmen soll, so daß dieses neue Prinzip sich zunächst nur schwer durchzusetzen vermochte und selbst 40 Jahre nach seiner Aufstellung durch *R. Clausius* (1850) noch immer umstritten war. *Clausius* ging von dem Gedanken aus, daß nach allen in der Natur zu machenden Beobachtungen Wärme offenbar nicht von selbst, d. h. ohne Kompensation, von einem kälteren auf einen wärmeren Körper übergehen kann. Die konsequente Anwendung dieses Prinzips zunächst auf sog. Kreisprozesse, später auch auf beliebige andere Prozesse führte ihn zu dem Satz, daß alle Naturprozesse stets nur in ganz bestimmter Richtung ablaufen können, so daß die Rückkehr des Universums in einen früheren Zustand grundsätzlich ausgeschlossen sein muß. Jeder momentane Zustand eines materiellen Systems läßt sich nun durch die von *Clausius* eingeführte Entropiefunktion charakterisieren, die von ihm folgendermaßen definiert wurde: Die Entropie ist die Summe aller unendlich kleinen Wärmemengen, jede dividiert durch ihre absolute Temperatur, die das System nach außen abgibt, wenn es aus einem gegebenen Zustand 1 durch einen beliebigen reversiblen Prozeß in einen (willkürlich fixierten) Nullzustand übergeführt wird. Bezeichnet man die Entropie dieses Nullzustandes mit  $S_0$ , so läßt sich diese Definition in die Beziehung zusammenfassen

$$S_1 = S_0 + \int_0^1 \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} \quad (1)$$

Der Wert der Entropiefunktion ist danach eindeutig bestimmt bis auf eine additive Konstante, die von der Wahl des Nullzustandes abhängt. Das angegebene Prinzip, daß alle Naturvorgänge notwendig in einseitiger Richtung verlaufen, führt in seiner Anwendung auf die Entropiefunktion zu der Forderung, daß in einem nach außen abgeschlossenen System jeder natürliche Vorgang eine Vermehrung der Entropie hervorrufen muß.

*Planck* hat einen wesentlich direkteren und anschaulicheren Weg gefunden, um den Entropiesatz in seiner allgemeinsten Form abzuleiten, aus der sich alle spezielleren Folgerungen leicht ergeben. Nach dem *Clausius*schen Prinzip können alle in der Natur spontan ablaufenden Vorgänge prinzipiell nicht vollständig rückgängig gemacht werden. Es ist jedoch der Grenzfall denkbar — und er läßt sich auch in manchen Fällen angenähert realisieren —, daß man gewisse Prozesse unter geeigneten Bedingungen so leitet, daß man sie vollständig umkehren kann, ohne daß irgendwelche Änderungen in dem betrachteten System oder in seiner Umgebung zurückbleiben. *Planck* unterscheidet so zwischen „natürlichen“ oder, wie man heute sagt, irreversiblen und „neutralen“ oder reversiblen Prozessen. Zu letzteren gehören sämtliche rein mechanischen Vorgänge, wenn man von der Reibung absteht (Pendelschwingung), aber auch Vorgänge wie z. B. die isotherme Gasexpansion, oder -kompression, wenn man Druck und Gegendruck bis auf infinitesimale Unterschiede stets gleich groß macht.

Das charakteristische Unterscheidungsmerkmal zwischen reversiblen und irreversiblen Vorgängen beruht nun allein auf der Beschaffenheit von Anfangs- und Endzustand des Prozesses, nicht aber auf seinem sonstigen Verlauf, denn es kommt nur darauf an, ob es möglich ist oder nicht, den Vorgang auf irgend einem Wege vollständig rückgängig zu machen. *Planck* unterscheidet deshalb die beiden möglichen Fälle durch folgende anschauliche Darstellung: Im Fall irreversibler Vorgänge hat die Natur für den Endzustand eine größere Vorliebe als für den Anfangszustand, d. h. hier ist der Prozeß nur in einer Richtung möglich; im Fall reversibler Vorgänge hat die Natur für Anfangs- und Endzustand die gleiche Vorliebe, hier vermag also der Prozeß in beiden Richtungen abzulaufen. Für jeden gegebenen Zustand eines abgeschlossenen Systems muß demnach eine Funktion existieren, deren Wert ein quantitatives Maß für diese Vorliebe der Natur darstellt. Nennen wir diese Funktion  $S$ , so muß beim

Übergang des Systems von einem Zustand 1 in einen Zustand 2 bei reversiblen Vorgängen offenbar gelten

$$S_2 - S_1 = 0, \quad (2)$$

bei irreversiblen Vorgängen

$$S_2 - S_1 > 0 \quad (3)$$

$S$  ist demnach eine Zustandsfunktion, die die Vorliebe der Natur für einen bestimmten Zustand, oder, wie wir heute sagen, die die Stabilität eines abgeschlossenen Systems charakterisiert, und deren Wert infolgedessen von den allgemeinen Zustandsvariablen Druck bzw. Volumen, Temperatur, chemische Zusammensetzung, Oberfläche usw. des Systems abhängt. Sie ist identisch mit der durch Gleichung (1) definierten Entropie, wie eine leichte, ebenfalls von *Planck* angegebene Überlegung zeigt. Man sieht dies unmittelbar ein, wenn man den Übergang einer Wärmemenge  $Q_1$  von einem Wärmereservoir der höheren Temperatur  $T_1$  zu einem Wärmereservoir der niedrigeren Temperatur  $T_2$  betrachtet. Verläuft dieser Vorgang irreversibel, also durch direkte Wärmeleitung, so nimmt die Entropie des wärmeren Reservoirs nach Gleichung (1) um den Betrag  $-Q_1/T_1$  ab, die des kälteren Reservoirs dagegen wächst um den Betrag  $+Q_1/T_2$ , die gesamte Entropieänderung ist also

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1}{T_2} = Q_1 \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) > 0,$$

wie es Gleichung (3) verlangt. Läßt man den Vorgang dagegen reversibel ablaufen, etwa mit Hilfe des bekannten *Carnotschen* Kreisprozesses, so läßt sich auf Kosten von  $Q_1$  eine gewisse maximale mechanische Arbeit

$$A = Q_1 \cdot \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

gewinnen, so daß dem kälteren Reservoir nur die Wärmemenge

$$Q_2 = Q_1 - A$$

zugeführt wird. Für diesen Fall ergibt sich die Entropieänderung des abgeschlossenen Systems zu

$$\Delta S = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1 - A}{T_2} = -\frac{Q_1}{T_1} + \frac{Q_1}{T_1} = 0,$$

was mit der Forderung der Gleichung (2) übereinstimmt.

*Planck* hat wiederholt und nachdrücklich darauf hingewiesen, daß der durch das Entropieprinzip bedingte Gegensatz zwischen reversiblen und irreversiblen Prozessen viel tiefer liegt als etwa der Gegensatz zwischen mechanischen und elektrischen Vorgängen und deshalb als das wichtigste Einteilungsprinzip aller physikalischen Prozesse zu gelten hat. Dieser Gegensatz kommt schon äußerlich darin zum Ausdruck, daß in den Differentialgleichungen der reversiblen Prozesse das Zeitdifferential entweder überhaupt nicht vorkommt, wie bei den in der Thermodynamik betrachteten, unendlich langsam über lauter Gleichgewichtszustände verlaufenden Prozessen, bei denen die Zeit keine Rolle spielt (in der nullten Potenz vorkommt), oder nur in einer geraden Potenz auftritt, was bedeutet, daß das Vorzeichen der Zeit entsprechend der Reversibilität stets auch umgekehrt werden kann (Beispiele: Pendelschwingung, Wellengleichung usw.). Bei irreversiblen Prozessen dagegen tritt das Zeitdifferential stets in einer ungeraden Potenz auf (Beispiele: Wärmeleitungsgleichung, Reaktionsgeschwindigkeit usw.), entsprechend dem einseitigen Verlauf der Vorgänge, der eine Geschwindigkeit in bestimmter, nicht umkehrbarer Richtung bedingt. Allerdings ist zu berücksichtigen, daß alle reversiblen Prozesse infolge der stets vorhandenen Reibung, Dämpfung oder Wärmeleitung idealisiert sind und sich nur näherungsweise verwirklichen lassen.

Dieser letzte Punkt ist es, der, wie *Planck* hervorhebt, die Unterteilung aller Naturvorgänge in reversible und irreversible Prozesse noch als unbefriedigend empfinden läßt. Denn ob ein Prozeß zu der einen oder anderen Klasse gehört, hängt offenbar von der experimentellen Ausführbarkeit bestimmter Veränderungen ab, die genannte Klassifizierung trägt also einen stark anthropomorphen Charakter. Es wäre z. B. durchaus denkbar, daß ein Prozeß, der bisher als irreversibel angesehen wurde, sich infolge verfeinerter Experimentierkunst doch als reversibel erweist. Damit würde die ganze Unterteilung hinfällig werden und der ihr

zugrunde liegende Entropiesatz könnte nicht mehr die Bedeutung eines allgemein gültigen Prinzips beanspruchen. Es bedarf also offenbar noch einer wesentlichen Vertiefung des Entropiebegriffes, damit dieser von dem ursprünglichen und bisher nicht exakt definierten Begriff der Irreversibilität losgelöst werden kann.

Diesen letzten Schritt vollzog *Boltzmann*, indem er mit Hilfe der Molekularstatistik den Begriff der Entropie auf den Begriff der Wahrscheinlichkeit eines Zustandes zurückführte. Damit erhielt der von *Planck* geprägte Ausdruck „Vorliebe der Natur für einen bestimmten Zustand“ und ihr quantitatives Maß, die Entropie, eine neue und exakt faßbare Bedeutung: Die Natur läßt nur solche Vorgänge zu, bei denen das System aus einem weniger wahrscheinlichen in einen wahrscheinlicheren Zustand übergeht. Die Wahrscheinlichkeit eines (Makro-) Zustandes ist nun statistisch gesehen durch die Zahl der Anordnungsmöglichkeiten der das System zusammensetzenden kleinsten Teilchen, d. h. durch die Zahl der sog. Mikrozustände charakterisiert. Diese Zahl läßt sich in zahlreichen Fällen statistisch berechnen und wird heute als das „statistische Gewicht“  $G$  des betr. Zustandes bezeichnet. Der wahrscheinlichste Zustand ist derjenige, bei dem  $G$  ein Maximum annimmt. Da andererseits auch die Entropie als thermodynamisches Stabilitätsmaximum definiert ist, muß zwischen  $G$  und  $S$  ein enger Zusammenhang existieren.

Die Funktion  $S = f(G)$  ergibt sich einfach aus dem Satz, daß das statistische Gewicht zweier voneinander unabhängiger gleicher Systeme bei ihrer Vereinigung durch das Produkt der einzelnen statistischen Gewichte gegeben ist, denn jeder Mikrozustand des einen Systems setzt sich mit den  $G$  Mikrozuständen des andern Systems zu einem neuen Mikrozustand des Gesamtsystems zusammen; dagegen ist die Entropie des Gesamtsystems gleich der Summe der Einzelentropien, d. h. es gelten die Beziehungen

$$G_{1,2} = G_1 \cdot G_2; S_{1,2} = S_1 + S_2$$

Der Zusammenhang zwischen  $S$  und  $G$  muß demnach ein logarithmischer sein, d. h. es gilt

$$S = k \cdot \ln G, \quad (4)$$

worin die Proportionalitätskonstante  $k = R/N_L$  (Gaskonstante dividiert durch *Loschmidtsche* Zahl) die sog. *Boltzmannsche* Konstante darstellt. Diese Beziehung eröffnet einen neuen, über die allgemeine Thermodynamik weit hinausgehenden Weg zur Berechnung von Entropiewerten, da  $G$  wie erwähnt in zahlreichen Fällen statistisch ermittelt werden kann. Es bedarf also nicht mehr wie bei *Clausius* nach Gleichung (1) zur Messung der Entropie der Ausführung eines — nur angenähert realisierbaren — reversiblen Prozesses, sondern die Definition der Entropie ist von den Begriffen der Reversibilität bzw. Irreversibilität vollkommen losgelöst.

Die Bedeutung der Beziehung (4) geht aber noch weiter.  $G$  ist definiert als die Zahl der Mikrozustände, die ein bestimmtes System unter gegebenen äußeren Bedingungen annehmen kann. Diese Zahl muß notwendig einen endlichen bestimmten Wert haben, was bedeutet, daß es sinnvoll ist, von einem Absolutwert der Entropie zu sprechen<sup>3)</sup>, während nach Gleichung (1) die Entropie nur bis auf eine willkürlich wählbare Konstante  $S_0$  bestimmt ist. Zu einem solchen Absolutwert gelangt man durch das *Nernstsche* Wärmethorem, nach welchem für  $\lim T = 0$  die Entropiedifferenz eines reinen, kondensierten Stoffes in zwei verschiedenen Modifikationen' und'' gleich Null sein muß. Ersetzt man in Gleichung (1)  $\delta Q_{\text{rev}}$  durch  $C_p dT$ , wobei  $C_p$  die Wärmekapazität des Stoffes bedeutet, so verlangt der *Nernstsche* Wärmesatz

$$\lim_{T \rightarrow 0} S' - S'' = S'_0 - S''_0 + \int_0^T \frac{C_p' - C_p''}{T} dT = 0 \quad (5)$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn für  $T \rightarrow 0$   $C_p' = C_p''$  und  $S'_0 = S''_0$ , d. h. wenn die willkürlich wählbare additive Konstante  $S_0$  für beide Modifikationen die gleiche ist. *Planck* hat diese Formulierung dahin erweitert, daß sich die Entropie jedes reinen kondensierten Stoffes für  $\lim T = 0$  dem gleichen Wert nähert, den er gleich Null festsetzt, womit über die additive Kon-

stante der Entropie aller reinen kondensierten Stoffe eindeutig verfügt ist, so daß man in diesem Sinne von einem Absolutwert der Entropie sprechen kann. Diese über den *Nernstschen* Ansatz hinausgehende Formulierung *Plancks* bedeutete eine außerordentliche Vereinfachung nicht nur der Anwendungsmöglichkeit, sondern auch des Begriffes der Entropie; sie erfuhr späterhin durch die Quantentheorie eine weitere starke Stütze, denn die Quantenstatistik ergibt für  $T = 0$  nur eine einzige Anordnungsmöglichkeit der Bausteine eines reinen kristallisierten Stoffes, so daß das zugehörige statistische Gewicht  $G_{T=0} = 1$  wird, und damit nach Gleichung (4)  $S_{T=0}$  den Wert Null annimmt.

*Max Planck* hat sich durch die Klärung des Entropiebegriffes und seine Fruchtbarmachung für zahlreiche Forschungsgebiete, insbesondere auch für die Chemie, ein Verdienst erworben, das man nur dann voll zu würdigen vermag, wenn man den Stand der damaligen Forschung und die geistige Haltung der Zeit mit in Betracht zieht. Abgesehen davon, daß die theoretische Physik als solche von zahlreichen Physikern und Chemikern zumindest als überflüssig angesehen wurde, galt die von *Planck* vertretene und geförderte *Clausius'sche* Thermodynamik vielfach als unnötig kompliziert, abstrakt und unklar. Eine insbesondere von *Helm* und *Wilh. Ostwald* vertretene Forschungsrichtung suchte sie durch die sog. Energetik zu ersetzen, die in dem Wärmeausgleich zwischen zwei Systemen verschiedener Temperatur das vollkommene Analogon etwa zu dem Niveausgleich zweier kommunizierender Röhren oder dem Ladungsausgleich zwischen Stellen verschiedenen Potentials sah und so den grundsätzlichen Unterschied zwischen irreversiblen und reversiblen Vorgängen als unwesentlich erklärte. *Planck* nahm gemeinsam mit *Boltzmann* gegen die Energetik wiederholt Stellung<sup>3)</sup>, ohne sich damals gegen die Autorität von Männern wie *Ostwald* und *Helm* durchsetzen zu können. Erst die kinetische Gastheorie *Boltzmanns*, d. h. die Molekularstatistik errang dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik die endgültige Anerkennung. *Planck* stellte hierzu viele Jahre später etwas resigniert fest<sup>4)</sup>:

*Eine neue große wissenschaftliche Idee pflegt sich nicht in der Weise durchzusetzen, daß ihre Gegner allmählich überzeugt und bekehrt werden, sondern vielmehr in der Weise, daß die Gegner allmählich aussterben und daß die heranwachsende Generation von vornherein mit der Idee vertraut gemacht wird.*

## Anwendungen des Entropieprinzips in der Chemie

Als erster hat *Horstmann* das Entropieprinzip auf chemische Vorgänge und zwar speziell auf die Dissoziation von Gasen angewandt, später haben *Helmholtz* und vor allem *Gibbs* die Folgerungen des Prinzips für den Eintritt chemischer Reaktionen entwickelt und zu einer vollständigen Theorie ausgearbeitet. *Planck* hat diese Untersuchungen fortgesetzt, aber auch hier unterscheiden sich die Ergebnisse seiner Arbeiten, die von seiner Habilitationsschrift ausgehend eine ganze Reihe von Abhandlungen umfassen<sup>5)</sup>, in Form, Ideengang und Tragweite wesentlich von allen früheren, wie im folgenden an einzelnen Beispielen gezeigt werden soll.

Während der erste Hauptsatz der Thermodynamik die Energie als eine unveränderliche Größe behandelt und so in einer bestimmten Gleichung seinen Ausdruck findet ( $dU = \delta A + \delta Q$ ), läßt sich der zweite Hauptsatz, daß die Entropie bei allen Naturvorgängen stets zunimmt, nur durch eine Ungleichung ( $dS > 0$ ) darstellen. Nur für den Grenzfall, daß in einem abgeschlossenen System die Entropie ihren Maximalwert unter gegebenen äußeren Bedingungen angenommen hat, m. a. W. daß in dem betr. System vollständiges thermisches und chemisches Gleichgewicht herrscht, gilt die Gleichung  $dS = 0$ . Das ist der Grund, weswegen die Thermodynamik nur über Gleichgewichtszustände etwas Quantitatives auszusagen vermag und infolgedessen stets versagen

<sup>3)</sup> *M. Planck*, „Gegen die neuere Energetik“, *Wied. Ann. Phys.* 57, 72 [1896].

<sup>4)</sup> Vortrag im V.D.I. Berlin 1933. S. Hirzel 1934.

<sup>5)</sup> Die wichtigsten dieser Arbeiten über das Entropieprinzip sind die folgenden: „Gleichgewichtszustände isotroper Körper in verschiedenen Temperaturen“, *Hab.-Schrift*, München 1880; „Über das Prinzip der Vermehrung der Entropie“, *Wied. Ann. Phys.* 30, 562; 31, 189; 32, 462 [1887]; „Das chemische Gleichgewicht in verdünnten Lösungen“ *Wied. Ann. Phys.* 34, 139 [1888].

<sup>6)</sup> Gastvorlesung an der Univers. München 1924: „Vom Relativen zum Absoluten“, S. Hirzel 1934.

muß, sobald es sich etwa um die Angabe von Reaktionsgeschwindigkeiten handelt. Die Gleichung

$$dS = 0 \quad (6)$$

stellt deshalb die allgemeinste Gleichgewichtsbedingung aller thermischen und chemischen Systeme dar. Aus ihr lassen sich sämtliche Gleichgewichtsbedingungen für spezielle Fälle (etwa für isobare, isotherme oder isochore Reaktionen) unmittelbar ableiten.

Es ist wieder das Verdienst *Plancks*, die grundsätzliche Bedeutung der Gleichung (6) für alle Gleichgewichtssysteme erkannt und auf die verschiedensten möglichen Fälle angewendet zu haben. Dadurch ergibt sich ein einheitliches und geschlossenes System der chemischen Thermodynamik, das immer vom gleichen Prinzip ausgehend sämtliche möglichen Spezialfälle chemischer Gleichgewichte umfaßt und damit für die Chemie eine Bedeutung erlangt hat, die nicht hoch genug eingeschätzt werden kann. Man erkennt dies vor allem dann, wenn man sich vor Augen hält, daß früher die Gleichgewichtsbedingung für jeden einzelnen Fall aus der Betrachtung eines bestimmten reversiblen Kreisprozesses abgeleitet werden mußte, den man für diesen Zweck zu konstruieren und mittels der *Clausius*schen Gleichung (1) zu prüfen hatte. Im Gegensatz dazu enthält die Gleichung (6) grundsätzlich alles, was aus der Betrachtung irgendwelcher reversibler Kreisprozesse gefolgert werden kann, so daß sie diese vollständig zu ersetzen vermag. Hierin kommt die große Fruchtbarkeit und grundlegende Bedeutung der *Planck*schen thermodynamischen Methode besonders klar zum Ausdruck.

Für eine spontan, d. h. irreversibel ablaufende chemische Reaktion fordert das Entropieprinzip nach Gleichung (3) ein Anwachsen der Gesamtentropie. Bezeichnen wir mit  $S$  die Entropie des betrachteten Systems, mit  $S_0$  die Entropie der mit dem System in Wärme- und Arbeitsaustausch stehenden Umgebung, so gilt demnach

$$dS + dS_0 > 0 \quad (7)$$

Erfolgt der Wärme- und Arbeitsaustausch reversibel, so ist nach Gleichung (1)<sup>a)</sup>

$$dS_0 = -\frac{\delta Q_{rev}}{T} = -\frac{dU - \delta A_{rev}}{T},$$

wenn man nach dem Energiesatz die von der Umgebung an das System abgegebene Wärme  $\delta Q_{rev}$  durch  $dU - \delta A_{rev}$  ersetzt.

Damit wird aus (7)

$$dS - \frac{dU - \delta A_{rev}}{T} > 0 \quad (8)$$

Das ist die allgemeine Bedingung dafür, daß überhaupt eine chemische Reaktion ablaufen kann. Ist dies nicht der Fall, d. h. herrscht thermisches und chemisches Gleichgewicht, so lautet die entsprechende allgemeine Gleichgewichtsbedingung

$$dS - \frac{dU - \delta A_{rev}}{T} = 0 \quad (9)$$

Aus ihr lassen sich die Gleichgewichtsbedingungen für sämtliche möglichen Sonderfälle ableiten. Als die wichtigsten seien angeführt:

**Adiabatische Vorgänge.** Für diese ist  $\delta Q_{rev} = 0$ , also  $dU = \delta A_{rev}$ , so daß in Übereinstimmung mit der allgemeinsten Bedingung

$$dS = 0$$

**Isotherme Vorgänge.** Hält man die Temperatur konstant, so geht (9) über in

$$d(T \cdot S) - dU = d(T \cdot S - U) \quad - dF = - \delta A_{rev} \quad (10)$$

Die Funktion

$$U - T \cdot S \approx F \quad (11)$$

ist die von *Helmholtz* eingeführte freie Energie des Systems. Der Gleichgewichtszustand isothermer Vorgänge ist also dadurch charakterisiert, daß die freie Energie des Systems nicht abnehmen kann, ohne daß eine äquivalente Arbeit an die Umgebung abgegeben wird.

<sup>a)</sup> Die Bezeichnung  $\delta Q_{rev}$  bzw.  $\delta A_{rev}$  soll darauf hinweisen, daß diese Größen im Gegensatz zu  $dS$  oder  $dU$  keine vollständigen Differentiale,  $Q_{rev}$  und  $A_{rev}$  demnach keine Zustandsfunktionen sind, sondern noch vom Wege abhängen, auf dem eine Zustandsänderung erfolgt.

**Isotherm-isochore Vorgänge.** Wird außer der Temperatur auch das Volumen des Systems konstant gehalten, so ist  $\delta A_{rev} = -p \cdot dV$  gleich Null, und die Gleichgewichtsbedingung lautet nach (10)

$$dF = 0 \quad (12)$$

Im Gleichgewicht besitzt die freie Energie des Systems ein Minimum.

**Isotherm-isobare Vorgänge.** Hält man statt des Volumens den Druck konstant, so wird die linke Seite von (9) ein vollständiges Differential:

$$dS - \frac{dU + p dV}{T} = d\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) \quad d\Phi = 0 \quad (13)$$

Die Funktion

$$\Phi = S - \frac{U + pV}{T} \quad (14)$$

wurde zuerst von *Planck* eingeführt und wird deshalb als *Planck*sche Funktion bezeichnet, ihr negativer, mit  $T$  multiplizierter Wert ist identisch mit dem von *Gibbs* verwendeten thermodynamischen Potential  $G$  (heute gewöhnlich als „freie Enthalpie“ bezeichnet). Für isotherm-isobare Vorgänge, die in der Chemie die wesentliche Rolle spielen, ist der Gleichgewichtszustand durch ein Maximum der Funktion  $\Phi$  ausgezeichnet.

Aus den charakteristischen Funktionen  $S$ ,  $F$  und  $\Phi$  lassen sich durch Differentiation nach den unabhängigen Variablen Volumen bzw. Druck, Temperatur, Molzahlen, Oberfläche usw. alle thermodynamischen Eigenschaften des Gleichgewichtssystems eindeutig ableiten, woraus der außerordentliche Vorteil der *Planck*schen Methode unmittelbar hervorgeht. Wir greifen ein beliebiges Beispiel heraus:

Gefragt sei nach dem Gleichgewicht zwischen zwei verschiedenen Phasen ' und '' eines reinen Stoffes, also z. B. nach dem Dampfdruckgleichgewicht einer reinen Flüssigkeit. Da es sich bei der Verdampfung um einen isotherm-isobaren Vorgang handelt, lautet die Gleichgewichtsbedingung nach (13)

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n'}\right) dn' + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial n''}\right) dn'' \quad \varphi' dn' + \varphi'' dn'' = 0. \quad (15)$$

wenn wir mit  $\varphi'$  und  $\varphi''$  den auf 1 Mol bezogenen Wert der Funktion  $\Phi$  in den beiden Phasen bezeichnen. Da für den stofflichen Austausch zwischen beiden Phasen  $dn' = -dn''$ , geht (15) über in

$$\varphi'' = \varphi' \quad (16)$$

Gleichgewicht ist dann vorhanden, wenn die auf 1 Mol des Stoffes bezogene Funktion  $\Phi$  in beiden Phasen gleich groß ist<sup>7)</sup>.

Wir fragen weiter, wie sich das Gleichgewicht verschiebt, wenn wir die unabhängigen Variablen Druck bzw. Temperatur ändern. Da  $\Phi$  als Zustandsgröße eine Funktion von  $p$  und  $T$  ist, gilt für jede Phase nach Gleichung (14)<sup>a)</sup>

$$d\Phi = \left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T dp + \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p dT \\ = -\frac{v}{T} dp + \frac{u + p \cdot v}{T^2} dT, \quad (17)$$

wenn wir mit  $v$  und  $u$  Volumen und Energieinhalt pro Mol bezeichnen. Der Vergleich der Koeffizienten ergibt unmittelbar die Druck- und Temperaturabhängigkeit von  $\Phi$ :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial p}\right)_T = -\frac{v}{T} \quad \text{und} \quad \left(\frac{\partial \Phi}{\partial T}\right)_p = \frac{u + p \cdot v}{T^2}$$

Die Bedingung, daß das Gleichgewicht zwischen beiden Phasen erhalten bleibt, daß also z. B. bei Temperaturänderung nicht eine der Phasen vollständig verschwindet, lautet nach (16) offenbar

$$d\varphi'' = d\varphi', \quad (18)$$

<sup>7)</sup> Der auf ein Mol eines Stoffes  $i$  bezogene Wert des *Gibbs*schen thermodynamischen Potentials  $\partial Q / \partial n_i = \mu_i$  wird bekanntlich als „chemisches Potential“ des Stoffes  $i$  bezeichnet. Danach besteht die Beziehung  $\mu_i = -T \cdot \varphi_i$

<sup>a)</sup> Es ist

$$d\Phi = d\left(S - \frac{U + pV}{T}\right) = dS - \frac{dU + p dV}{T} + \frac{U + pV}{T^2} dT$$

Da ferner für reine homogene Stoffe

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dV}{T}$$

ergibt sich

$$d\Phi = -\frac{v}{T} dp + \frac{u + p \cdot v}{T^2} dT$$

denn nur unter dieser Bedingung bleibt (16) erhalten. Setzt man den Ausdruck (17) für  $d\phi$  ein, so wird

$$-\frac{v''}{T} dp + \frac{u'' + pv''}{T^2} dT = -\frac{v'}{T} dp + \frac{u' + pv'}{T^2} dT$$

oder anders geschrieben

$$\frac{dp}{dT} = \frac{(u'' - u') + p(v'' - v')}{T(v'' - v')} \quad (19)$$

Der Zähler der rechten Seite ist die äußere molare Verdampfungswärme  $L_p$  der Flüssigkeit, so daß (19) in der Form

$$\frac{dp}{dT} = \frac{L_p}{T(v_D - v_L)} \quad (19a)$$

die bekannte *Clausius-Clapeyronsche* Gleichung der Temperaturabhängigkeit des Dampfdruckes darstellt. Die Bedingungen (16) und (18) gelten allgemein für das Gleichgewicht zwischen zwei Phasen eines reinen Stoffes und seine Druck- bzw. Temperaturabhängigkeit (Dampfdruck-, Sublimationsdruck-, Schmelzdruck-, Umwandlungsdruckkurve), d. h. man beherrscht mit Hilfe des Entropieprinzips sämtliche Phasengleichgewichte, ohne daß es besonderer Untersuchungen über spezielle Kreisprozesse und ihre Reversibilität bedarf.

Auf prinzipiell die gleiche Weise kann man die Gleichgewichtsbedingung (9) bzw. (12) und (13) auf Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des gelösten Stoffes (Beispiel: Löslichkeit von Gasen oder festen Stoffen), Gleichgewichte zwischen Lösungen und reinen Phasen des Lösungsmittels (Beispiele: Dampfdruck- oder Gefrierpunktniedrigung, osmotischer Druck), Phasengleichgewichte zwischen beliebigen Mischphasen (Beispiele: Dampfdrucke und Siedepunkte von Mischungen, Phasengesetz), chemische Gleichgewichte (Massenwirkungsgesetz), Gleichgewichte der Phasengrenzflächen (Beispiele: Oberflächenspannung, Adsorption) usw. anwenden und so die thermodynamischen Eigenschaften aller interessierenden Systeme nach der gleichen, einheitlichen, ausschließlich auf dem Entropieprinzip beruhenden Methode ermitteln.

*Planck* hat dies selbst für zahlreiche Fälle durchgeführt und sich auch insbesondere mit chemischen Gleichgewichten beschäftigt, obwohl es „für einen theoretischen Physiker oft nicht leicht hält, sich im Gedankengang und in der Ausdrucksweise der Anschauung des Chemikers anzupassen“. Erwähnt mögen hier werden: Die strenge Unterscheidung von Reaktionen zwischen reinen Stoffen (*Planck* nennt sie „nackte chemische Reaktionen“) und Reaktionen, an denen Mischphasen beteiligt sind, für die die molaren Größen  $\phi$ ,  $u$ ,  $v$ ,  $s$  usw. noch konzentrationsabhängig werden; die Einführung der Molbruchteile als Konzentrationsmaß an Stelle der Volumenkonzentrationen; die Druckabhängigkeit der Massenwirkungskonstanten; die Gesetze der verdünnten Lösungen, die sich ohne Zuhilfenahme des von *van't Hoff* eingeführten osmotischen Druckes ebenfalls unmittelbar aus dem Entropieprinzip ableiten lassen, usw. Das Ziel der Naturbetrachtung, die Zusammenfassung der Mannigfaltigkeit der physikalischen Erscheinungen in ein einheitliches System, ist auf dem Gebiete der chemischen Thermodynamik von *Planck* ohne jede Einschränkung erreicht worden.

### Das Entropieprinzip in der Wärmestrahlung

Die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik auf die Theorie der Wärmestrahlung, der sich das Interesse *Plancks* vom Jahre 1896 ab zuwandte, führte, ohne daß sich *Planck* zunächst der Tragweite der begonnenen Entwicklung bewußt war, zur Entdeckung der Quantentheorie und damit zum Umsturz des gesamten klassisch-physikalischen Weltbildes. Um dieser Entwicklung folgen zu können, müssen wir den damals erreichten Stand der Theorie kurz skizzieren.

Daß nicht nur der ruhenden, an Materie gebundenen, sondern auch der strahlenden Wärme eine bestimmte Energie und Entropie zukommt, geht unmittelbar aus folgender Überlegung hervor: Verliert ein im Vakuum isolierter Körper durch Ausstrahlung Wärme, so nimmt seine Energie und seine Entropie ab. Die Energie der entstandenen Strahlung ist nach dem Energiesatz der abgegebenen Wärme äquivalent; der Entropiesatz verlangt, daß der Strahlung außerdem eine Entropie zukommt, die gleich oder größer ist als die Entropieabnahme des strahlenden Körpers, je

nachdem, ob der Vorgang reversibel oder irreversibel verläuft. Die Wärmestrahlung selbst ist elektromagnetischer Natur, d. h. die Emission besteht in der Aussendung elektromagnetischer Wellen von Seiten elementarer Dipole (Oscillatoren), während umgekehrt die Absorption strahlender Wärme durch die resonanzartige Anregung solcher Oscillatoren zustande kommt.

Nach einem von *Kirchhoff* (1859) abgeleiteten Satz bildet sich in einem rings von gleichtemperierten Wänden umschlossenen Vakuum eine stationäre Strahlung aus, deren Intensitätsverteilung über alle möglichen Frequenzen  $\nu$  von der Beschaffenheit der Wände vollkommen unabhängig und allein durch die Temperatur bestimmt ist. Diese sog. schwarze Strahlung entspricht dem thermodynamischen Gleichgewicht des Systems, bei dem stets gleichviel Strahlung von den Wänden absorbiert wie emittiert wird. Auf die Untersuchung dieser universellen Strahlung lassen sich nach dem *Kirchhoffschen* Satz sämtliche Probleme der Wärmestrahlung zurückführen. Die Hauptaufgabe der Strahlungstheorie betand also darin, die Energiedichte  $u(\nu)d\nu$  der schwarzen Strahlung (Energie pro Volumeneinheit des Hohlraums) im Bereich zwischen  $\nu$  und  $\nu + d\nu$  als Funktion von  $T$  und  $\nu$  zu berechnen.

Verhältnismäßig einfach ließ sich die Energiedichte der Gesamtstrahlung

$$u = \int_0^\infty u(\nu) d\nu$$

auf thermodynamischem Wege ermitteln. Wir denken uns den Hohlraum als Zylinder vom Volumen  $V$ , dessen eine Endfläche aus einem reibungslos beweglichen Kolben besteht. Bei gegebenem  $V$  und  $T$  ist die Gesamtenergie der schwarzen Strahlung im Gleichgewicht gegeben durch

$$U = u \cdot V \quad (20)$$

Die Strahlung übt auf die Wände des Zylinders einen Strahlungsdruck aus, der sich aus der elektromagnetischen Theorie der Strahlung berechnen läßt zu

$$p = \frac{1}{3} \cdot u \quad (21)$$

Wir haben demnach eine sehr weitgehende Analogie zu einem mit einem idealen Gas gefüllten Zylinder, wenn wir uns die Gasmolekeln durch die einzelnen, den Hohlraum durchsetzenden Strahlenbündel verschiedener Frequenz und verschiedener Intensität ersetzt denken. Führen wir jetzt dem Zylinder durch die Wände hindurch reversibel eine Wärmemenge  $\delta Q_{rev}$  zu, so wird diese teils zur Vergrößerung des Volumens, d. h. zur Arbeitsleistung unter der Wirkung des Strahlungsdrucks, teils zur Erhöhung der inneren Energie der Strahlung verwendet. Nach dem Energiesatz ist

$$\delta Q_{rev} = dU + \delta A_{rev} = dU + p dV$$

Nach dem Entropiesatz nimmt die Entropie der Strahlung zu um

$$dS = \frac{\delta Q_{rev}}{T} = \frac{dU + p dV}{T} = \frac{1}{T} \frac{du}{d\nu} d\nu + \frac{p}{T} \frac{dV}{d\nu} d\nu$$

wenn man die Ausdrücke für  $U$  und  $p$  aus (20) und (21) einsetzt. Da  $dS$  ein vollständiges Differential ist, also

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT$$

folgt durch Koeffizientenvergleich

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \frac{4u}{3T} ; \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{T} \cdot \frac{du}{dT}$$

Differenziert man die erste dieser Gleichungen partiell nach  $T$ , die zweite partiell nach  $V$ , so folgt

$$\frac{\partial^2 S}{\partial V \partial T} = \frac{\partial^2 S}{\partial T \partial V} = \frac{4}{3T} \cdot \frac{du}{dT} = \frac{4u}{3T^2} = \frac{1}{T} \cdot \frac{du}{dT}$$

oder anders geschrieben

$$\frac{du}{u} = T \cdot \frac{dT}{T^2}$$

was integriert ergibt

$$\ln u = 4 \cdot \ln T + c \text{ oder } u = c \cdot T^4 \quad (22)$$

Dieses nach *Stefan-Boltzmann* benannte Gesetz sagt aus, daß die Strahlungsdichte der vierten Potenz der absoluten Temperatur proportional ist; es wurde experimentell exakt bestätigt, was die Anwendung der Hauptsätze der Thermodynamik auf die Wärmestrahlung rechtfertigt.

Als wesentlich schwieriger erwies sich das Problem, die Energieverteilung der schwarzen Strahlung über alle möglichen Frequenzen in Abhängigkeit von der Temperatur zu ermitteln, d. h. die Funktion

$$u = f(\nu, T)$$

aufzufinden. Eine Teillösung dieses Problems fand *Wien* (1893) in dem nach ihm benannten „Verschiebungsgesetz“, dessen Bedeutung darin besteht, daß es die Funktion  $u$  der beiden, zunächst voneinander unabhängigen Argumente  $\nu$  und  $T$  auf eine Funktion eines einzigen Arguments zurückführte, und zwar wiederum mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen. Lassen wir den oben erwähnten zylindrischen Strahlungsraum sich adiabatisch-reversibel expandieren, so leistet der Strahlungsdruck die äußere Arbeit  $-pdV$ , die aus dem Energieinhalt der Strahlung entnommen wird. Das bedeutet, daß die Frequenz der verschiedenen monochromatischen, die schwarze Strahlung zusammensetzenden Strahlenbündel abnimmt, oder, was das gleiche ist, daß die Temperatur der schwarzen Strahlung sinkt. Die aus dem Energiesatz berechenbare Energieabnahme und die aus dem Entropiesatz folgende Konstanz der Entropie liefert das *Wiensche Verschiebungsgesetz*

$$u_\nu d\nu = \nu^3 \cdot \varphi\left(\frac{T}{\nu}\right) d\nu, \quad (23)$$

worin  $\varphi$  eine zwar noch unbekannte, aber universelle Funktion des einen Arguments  $T/\nu$  ist. Hat man demnach die Energieverteilung für irgend eine Temperatur experimentell ermittelt, so ist sie nach (23) für alle andern Temperaturen ebenfalls bekannt. Auch dieses Gesetz wurde experimentell sehr genau bestätigt.

Der letzte Schritt, die Ableitung der universellen Funktion  $\varphi$  gelang auf thermodynamischem Wege nicht, sondern dazu bedurfte es offenbar detaillierterer Vorstellungen über die Elementarvorgänge bei der Emission bzw. Absorption der Wärmestrahlung durch die Wände des Hohlraumes. Einen Versuch in dieser Richtung hatte ebenfalls *Wien* (1896) unternommen, indem er bestimmte Annahmen über die Zahl der Strahlungszentren pro Volumeneinheit und die Geschwindigkeit ihrer Bewegung machte. Dies führte ihn zu einem Verteilungsgesetz

$$u_\nu d\nu = a\nu^3 \cdot e^{-b\nu/T} d\nu, \quad (24)$$

das sich, wenigstens für niedrige Temperaturen und hohe Frequenzen als näherungsweise gültig erwies. Dies war der Stand der Dinge, als *Planck* in die Untersuchungen eingriff.

*Planck* ging von dem Gedanken aus, daß nach dem *Kirchhoffschen* Satz eine Strahlung immer dann die Eigenschaften der schwarzen Strahlung und damit eine normale Energieverteilung besitzt, wenn sie mit materiellen Körpern in stationärem Energieaustausch steht, wobei es auf die Natur dieser Körper überhaupt nicht ankommt. Man kann also offenbar ein beliebiges Modell von bekanntem Emissions- und Absorptionsvermögen benutzen, um die mit ihm in stationärem Energieaustausch stehende Strahlung zu berechnen, sofern nur dieses Modell den Gesetzen der Thermodynamik und Elektrodynamik nicht widerspricht. *Planck* wählte als einfachstes Modell eine Anzahl *Hertzscher* Oszillatoren (linearer elektrischer Dipole), deren aus der Elektrodynamik bekannte Emission bzw. Absorption elektromagnetischer Wellen im Hohlraum schließlich eine dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende, in dem betr. Frequenzbereich mit der schwarzen Strahlung identische Strahlung hervorrufen mußte.

In einer Reihe von Untersuchungen<sup>9)</sup> entwickelte *Planck* zunächst die Gesetze der Emission und Absorption des linearen Oszillators und stellte eine allgemeine Beziehung zwischen der Energie  $U$ , eines Resonators bestimmter Eigenfrequenz und der zugehörigen Strahlungsdichte  $u$ , gleicher Frequenz bei stationärem Energieaustausch auf:

$$U_\nu d\nu = \frac{c^3}{8\pi\nu^2} \cdot u_\nu d\nu \quad (25)$$

Diese Beziehung ist demnach von speziellen Eigenschaften des Resonators unabhängig, indem die Energie des Resonators außer von der Frequenz nur von der Intensität der erregenden Strahlung abhängt, so daß man statt mit der Energie der Strahlung stets mit der Energie des Resonators, also eines sehr einfachen

Systems mit nur einem Freiheitsgrad, rechnen kann, was das Problem wesentlich vereinfachte. Die weitere Aufgabe bestand also darin, die Energie  $U_\nu d\nu$  des Oszillators als Funktion von  $\nu$  und  $T$  darzustellen, womit nach (25) auch die gesuchte Funktion  $\varphi$  in Gleichung (23) gegeben war.

*Planck* versuchte, diese Aufgabe wieder von der Thermodynamik her zu lösen, indem er auf Grund der beiden Hauptsätze einen Zusammenhang zwischen der Energie des Resonators und seiner Entropie herzustellen suchte<sup>10)</sup>. Bringt man in einen, von beliebiger Strahlung durchsetzten, evakuierten Hohlraum mit ideal spiegelnden Wänden einen Resonator der beschriebenen Art von der Eigenfrequenz  $\nu$ , so ruft dieser eine Energieänderung der Strahlung hervor, für die natürlich der Energiesatz gültig ist. Außerdem bewirkt der Resonator eine Entropieänderung der mit ihm in Energieaustausch tretenden elektromagnetischen Wellen, wobei nach dem Entropiesatz eine Vergrößerung der Gesamtentropie eintreten muß. Der dem thermodynamischen Gleichgewicht entsprechende stationäre Zustand der Strahlung ist dann erreicht, wenn die Gesamtentropie (Resonator plus Strahlungsfeld) ein Maximum annimmt. *Planck* konnte zeigen, daß das Gesetz von der Zunahme der Gesamtentropie den folgenden Zusammenhang zwischen Energie und Entropie des Resonators forderte:

$$\frac{1}{b} = \frac{d^2 S}{dU^2} = f(U), \quad (26)$$

worin  $f(U)$  eine positive, nur noch von der Frequenz  $\nu$  des Resonators abhängige Funktion bedeutet. Wäre diese Funktion bekannt, so wäre auch die Energieverteilung gegeben, denn mit der Abhängigkeit von  $U$  wäre nach (25) und nach dem Verschiebungsgesetz (23) auch die Abhängigkeit von der Frequenz gleichzeitig festgelegt. Der Entropiesatz reichte jedoch nicht aus, die Funktion  $f(U)$  vollständig anzugeben. Durch eine besondere Betrachtung über die Entropieänderung, wenn man nicht einen, sondern eine beliebige Zahl  $n$  gleicher Resonatoren in das Strahlungsfeld einbringt, wobei ihre Entropie nach dem Additivitätsgesetz den  $n$ -fachen Betrag annehmen mußte, kam *Planck* zu dem Ergebnis, daß  $f(U) = \text{const}/U$  sein müsse, wodurch (26) die Form annimmt

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\text{const}}{U} \quad (27)$$

Die positive Konstante hängt nur noch von der Schwingungszahl  $\nu$  der Resonatoren ab. Das ist aber dem *Wienschen* Energieverteilungsgesetz (24) äquivalent, denn dieses läßt sich nach (24) und (25) in der Form darstellen

$$U_\nu d\nu = C \cdot e^{-b\nu/T} d\nu; \quad (28)$$

da für einen Resonator  $dS = \frac{\delta Q_{\text{rev}}}{T} = \frac{dU}{T}$ , als:

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T}. \quad (29)$$

gilt nach (28)  $\frac{dU}{d\nu/T} = -b \cdot U$  und es wird  $\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{1}{b \cdot U}$ ,

was mit (27) identisch ist, da nach (24) auch  $b$  nur von der Frequenz  $\nu$  abhängt. Auf diese Weise gelangte *Planck* zu der Auffassung, daß das *Wiensche* Energieverteilungsgesetz (24) eine notwendige Folge des Entropieprinzips darstelle und deshalb allgemeine Gültigkeit beanspruchen könne.

Diese Auffassung erwies sich jedoch bald darauf nach den Ergebnissen neuer Messungen als unhaltbar, denn *Rubens* und *Kurlbaum* (1900) konnten zeigen, daß für sehr niedrige Frequenzen (im Ultrarot) das *Wiensche* Gesetz (28) völlig versagte, und daß sich für genügend hohe Temperaturen die Energie  $U$  als lineare Funktion von  $T$  darstellen läßt:

$$U_\nu d\nu = a \cdot T d\nu \quad (30)$$

Das bedeutete also, daß auch noch andere Strahlungsformeln mit dem Entropiesatz verträglich sein mußten. Mit  $\frac{dS}{dU} = \frac{1}{T} = \frac{a}{U}$  folgt nach dem *Planckschen* Verfahren

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\text{const}}{U^2} \quad (31)$$

Danach existierten für die Energieverteilung offenbar zwei Grenzfälle: Für kleine Energien (niedrige Temperaturen) das *Wiensche* Gesetz, das der Gleichung (27) entspricht, für große

<sup>9)</sup> Wied. Ann. Phys. 40, 577 [1897]; SB. preuß. Akad. Wiss. 4. II. 1897, 8. VII. 1897, 16. XII. 1897, 7. VII. 1898, 18. V. 1899.

<sup>10)</sup> Drudes Ann. Phys. 1, 69, 719 [1900].



Energien (hohe Temperaturen) das *Rubens-Kurlbaumsche* Gesetz, das sich durch Gleichung (31) ausdrücken läßt. *Planck*<sup>11)</sup> setzte deshalb für den allgemeinen Fall unter Zusammenfassung der beiden Ausdrücke

$$\frac{d^2S}{dU^2} = -\frac{1}{b \cdot U} - \frac{a}{U^2}, \quad (32)$$

wobei nach (28) und (30) für niedrige Temperaturen das erste, für hohe Temperaturen das zweite Glied ausschlaggebend wird. Daraus folgt durch Integration

$$\frac{dS}{dU} = \frac{1}{b} \cdot \ln \left( 1 + \frac{ab}{U} \right),$$

was unter Benutzung von (29) zu dem — zunächst halbempirischen — Gesetz

$$U_\nu d\nu = \frac{ab}{e^{\frac{b\nu}{T}} - 1} d\nu \quad (33)$$

führt, worin lediglich die Konstante  $b$  noch von der Frequenz des Resonators abhängt. Mit Hilfe von (25) ergibt sich daraus für die Energiedichte der schwarzen Strahlung die Formel

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \cdot \frac{ab}{e^{\frac{b\nu}{T}} - 1} d\nu, \quad (34)$$

die, durch alle späteren Messungen bestätigt, für immer den Namen „*Plancksches* Strahlungsgesetz“ führen wird.

Allerdings stellte diese Gleichung zunächst nur ein halbempirisches Ergebnis dar, und es ergab sich die weitere Aufgabe, ihr einen physikalischen Sinn zu unterlegen, d. h. sie theoretisch vollständig zu deuten. *Planck* löste diese Aufgabe in — wie er selbst sagt<sup>12)</sup> — der angespanntesten Arbeit seines Lebens, indem er

<sup>11)</sup> Verhandl. dtsh. physik. Ges. 2, 202 [1900].

<sup>12)</sup> „Die Entstehung und bisherige Entwicklung der Quantentheorie“, Nobel-Vortrag vom 2. Juni 1920. Verlag S. Hirzel, Leipzig.

wieder auf die molekularstatistische Deutung der Entropie zurückgriff<sup>13)</sup>. Er berechnete mit Hilfe der Statistik, wie sich eine bestimmte Energie auf die Schwingungen einer großen Zahl von Resonatoren verschiedener Eigenfrequenz verteilt, wenn er annahm — und dies war das grundsätzlich Neue dieser Betrachtung — daß die Energie des einzelnen Resonators sich nicht stetig, sondern nur sprunghaft zu ändern vermag. Es gibt dann nur eine begrenzte, endliche Zahl solcher „Mikrozustände“, und derjenige Makrozustand ist der wahrscheinlichste und entspricht dem Zustand maximaler Entropie, bei dem nach Gleichung (4) die Zahl der möglichen Mikrozustände ein Maximum erreicht. Aus dem *Wienschen* Verschiebungsgesetz (23) ließ sich ferner schließen, daß diese „Energiequanten“ der Resonatoren ihrer Schwingungszahl proportional sein mußten; der universelle Proportionalitätsfaktor ist das *Plancksche* Wirkungsquantum  $h$ , das mit der in Gleichung (33) auftretenden Konstanten  $b$  durch die Beziehung zusammenhängt

$$b = \frac{h\nu}{k},$$

worin die sog. *Boltzmannsche* Konstante  $k = R/N_L = a$  die zweite universelle Konstante der Strahlungsformel darstellt. Damit geht diese über in die bekannte Form

$$u_\nu d\nu = \frac{8\pi}{c^3} \cdot \frac{h\nu^3}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} d\nu \quad (35)$$

Von dieser Arbeit, vorgetragen am 14. Dezember 1900 in der Sitzung der Deutschen physikalischen Gesellschaft, nahm die Quantentheorie ihren Ausgang. Ihre Entdeckung ist letzten Endes der konsequenten Anwendung des Entropieprinzips zu verdanken, wobei allerdings das tiefe Verständnis des Entropiebegriffes dazugehörte, wie es *Max Planck* besessen hat.

Eingeg. am 1. April 1948. [A 127]

<sup>13)</sup> Verhandl. dtsh. physik. Ges. 2, 237 [1900].

## Der Weg zur Quanten- und Wellenmechanik

Von Prof. Dr. P. JORDAN, Hamburg

Die Geschichte der Quantentheorie selbst umfaßt nur etwa ein Vierteljahrhundert. Von der Entdeckung im Jahre 1900 hat sie bis 1927 gedauert: Damals wurde, auf der Grundlage der „statistischen Transformationstheorie“, durch die Aufstellung der Ungenauigkeitsregeln und die Ausbildung des Komplementaritätsbegriffes der physikalische Gedankeninhalt der inzwischen mathematisch voll erschlossenen Theorie abschließend klar gestellt. Eine Weiterentwicklung der Quantentheorie als solcher hat es seitdem nicht mehr gegeben — abgesehen davon, daß noch mancherlei Anwendungen der Theorie ausgearbeitet worden sind, darunter auch große und grundsätzlich bedeutsame, wie die Theorie des Ferromagnetismus, oder jetzt neuestens die Theorie der Supraleitung.

Aber diejenigen physikalischen Forschungen, die nicht darauf ausgehen, das Zusammenspiel schon bekannter Naturgesetze in verwickelteren, zunächst undurchsichtigen Beispielen aufzuklären, sondern vielmehr nach neuen, noch ganz unbekannten Naturgesetzen suchen — diese Forschungen haben seit 1927 nur noch außerhalb der eigentlichen Quantentheorie Arbeitsfelder gefunden, weil diejenigen Naturgesetze, die durch das *Plancksche*  $h$  symbolisiert werden, seit 1927 erschöpfend bekannt und durchschaut sind. Die Kernphysik und die Untersuchung der Höhenstrahlung, in der sich seitdem dies Spüren nach unentdeckten Gesetzlichkeiten mit schon so großen neuen Erfolgen vollzogen hat, gab wichtige Gelegenheiten erneuter Anwendung der schon bekannten quantentheoretischen Gesetze, und offenbarte wiederum deren beherrschende Bedeutung und unerschöpfliche Fruchtbarkeit; das Unbekannte jedoch, das uns hier in mannigfachen Formen entgegentritt, ist als solches nicht mehr durch das Wirkungsquantum bedingt. Wir haben mancherlei Anhaltspunkte für die Vermutung, daß hier ganz tiefe, ganz wunderbare Naturgesetze auf ihre Enthüllung warten, und daß der Knotenpunkt dieser Gesetze in einer neuen Natur-

konstanten, der Elementarlänge  $2 \cdot 10^{-13}$  cm liegt. Aber zunächst wissen wir von diesen neuen Gesetzlichkeiten nichts weiter, als daß wir eine (wachsende) Reihe von unverstandenen Einzeltatsachen kennen, deren Sinn und Bedeutung uns noch vollkommen verschlossen ist. Die Lage ist hier also ganz ähnlich derjenigen, die früher im Felde der Quantenforschung bestand, wo ebenfalls nach und nach mancherlei Teilstücke der so sonderbaren und so ungewohnten Quanten-Gesetzlichkeit sichtbar wurden, während ihr Zusammenhang bis 1924 größtenteils dunkel blieb, und nur ahnungsweise durch das Korrespondenzprinzip bezeichnet wurde.

Die eigentliche Geschichte der Quantentheorie bis zur abschließenden Aufklärung des Quantenrätsels ist also, zeitlich gemessen, nur recht kurz. Sie ist jedoch so reich an dramatischen Entwicklungen, überraschenden Wendungen, ungeahnten Begegnungen der Gedankengänge, daß die Erinnerung daran noch heute jedem der damals Miterlebenden die ungeheure Spannung wieder lebendig werden läßt, mit der uns das Bewußtsein erfüllte, große und weitreichende geistige Geschehnisse beobachten zu können.

Zum Merkwürdigsten gehört das Auseinandergehen und Wiederausammenfinden zweier verschiedener Entwicklungswege in der Quantentheorie, die lange Jahre wenig Einfluß aufeinander ausgeübt haben — ihre heiderseitigen Vertreter waren geneigt, die Gedankengänge der anderen Richtung mit Achtung, aber auch mit viel Skepsis zu betrachten. Der eine dieser Wege beginnt 1905 mit *Einsteins* Arbeit über die Lichtquanten. Es hat fast zwanzig Jahre gedauert, bevor diese tiefgründigen Gedanken auf Grund des *Compton*-Effektes (und der diesbezüglichen Koinzidenz-Experimente) endgültig allgemeine Anerkennung fanden. *De Broglie* kam von da aus zur Idee der Materiewellen: Wenn beim Licht mit den Wellen Korpuskeln verknüpft sind (in einer noch sehr geheimnisvollen Weise), dann könnten