

Überreicht vom Verfasser.

Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme.

Von

F. Hasenöhrl.

Vorgetragen in der Sitzung der physikalischen Abteilung der
83. Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsruhe
am 25. September 1911.

Sonder-Abdruck

aus den

Verhandlungen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. XIII. Jahrgang.
Nr. 20.

Braunschweig,

Druck von Friedr. Vieweg & Sohn.

1911.

*Über die Grundlagen der mechanischen Theorie
der Wärme;
von F. Hasenöhrl.*

(Vorgetragen in der Sitzung der physikalischen Abteilung der 83. Versammlung
Deutscher Naturforscher und Ärzte zu Karlsruhe am 25. September 1911.)

Die erste, und auch heute noch als die allgemeinste anzusehende Definition der Entropie hat BOLTZMANN gegeben: Die Entropie ist proportional dem log der Wahrscheinlichkeit. Wahrscheinlichkeit ist die Anzahl der (molekular verschiedenen) Zustände, welche denselben molaren Zustand zugrunde liegen können. Diese Definition gibt die Entropie auch für Zustände an, welche nicht als thermodynamisches Gleichgewicht gelten können. PLANCK bezeichnet sie daher mit Recht als die am meisten sachgemäße.

Die Verwertung dieser Definition fordert aber tiefgehende Voraussetzungen über den molekularen Bau des zu betrachtenden Körpers. Wenn man da auf Schwierigkeiten stößt, muß man sich mit Entropiedefinitionen begnügen, welche sich von vornherein auf thermodynamische Gleichgewichtszustände beschränken, dafür aber in anderer Beziehung äußerst allgemein gehalten werden können. Solcher Entropiedefinitionen gibt es viele; die wichtigsten rühren von BOLTZMANN, CLAUSIUS, HELMHOLTZ und GIBBS her.

Wir wollen unseren Betrachtungen die Entropiedefinition zu grunde legen, welche auf dem Begriff der sogenannten kanonischen Gesamtheit beruht. Sie ist vielleicht am besten geeignet, die Schwierigkeiten, welche dem mechanischen Weltbilde gegenüberstehen, sowie die Versuche, diese Schwierigkeiten zu lösen, einfach darzustellen.

Wir betrachten also eine Gesamtheit von N -Systemen. Der Zustand jedes Systems sei durch n generalisierte Koordinaten q und ebensoviel generalisierte Impulse p gegeben. Die Zahl der Systeme, deren Phase innerhalb des Elementes

$$dq_1, \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

liegt, sei:

$$Ne^{\frac{\psi - E}{k}} dq_1 \dots dp_n.$$

Eine solche Gesamtheit hat im wesentlichen zuerst BOLTZMANN¹⁾ studiert; er nennt sie eine Holode. Später hat GIBBS ihre Eigenschaften ausführlich untersucht; von ihm röhrt die jetzt allgemein übliche Bezeichnungsweise „kanonische Gesamtheit“ her.

Sehr wesentlich ist, daß diese kanonische Gesamtheit auch als „Zeitgesamtheit“ aufgefaßt werden kann, wobei das betrachtete System mit einem anderen von sehr großer Energie in Verbindung stehend anzusehen ist. Es entspräche das einem Körper, der sich in einem Bade von gegebener Temperatur befindet. Dadurch wird aus dem ideellen Begriff der Gesamtheit vieler Systeme eine tatsächlich eintretende Reihe von Zuständen eines einzigen Systems.

Wenn das Bad ein ideales Gas ist, läßt sich die obige Behauptung leicht beweisen²⁾. Sie wurde für diesen Fall zuerst von BOLTZMANN aufgestellt³⁾. Der allgemeine Beweis, wie er von GIBBS geführt wurde, scheint mir allerdings nicht genügend präzisiert.

Die Größe ψ ist durch die Gleichung:

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{\theta}} dq_1 \dots dp_n \quad (1)$$

über alle Phasen

gegeben. Bezeichnet man die mittlere Energie mit \bar{E} , also

$$\bar{E} = \int \dots \int E e^{\frac{E-\bar{E}}{\theta}} dq_1 \dots dp_n,$$

so sind \bar{E} , θ , $\frac{\psi - \bar{E}}{\theta}$ die Analoga von Energie, Temperatur und Entropie. Formal genügt die eine Gleichung 1), wenn man ψ als freie Energie interpretiert, also

¹⁾ „Über die Eigenschaften monocyklischer und anderer damit verwandter Systeme.“ Wien. Ber. 90, 231, 1884; Wissenschaftl. Abhandl. III, Nr. 73, S. 132. Es ist allgemein bekannt, daß BOLTZMANN auch die mikrokanonische Gesamtheit, die er Ergode nennt, untersucht hat. Weniger bekannt scheint es aber zu sein, daß er auch (bereits in der erwähnten Abhandlung) gezeigt hat, daß der log des Phasenvolums als Analogon der Entropie dienen kann. Zwei von den sogenannten GIBBS'schen Entropiedefinitionen röhren schon von BOLTZMANN her.

²⁾ Am einfachsten mit Hilfe eines Gedankenganges, der dem ähnlich ist, den kürzlich LENZ zu einem Beweise des MAXWELL'schen Verteilungsgesetzes benutzt hat (Phys. ZS. 11, 1175, 1910).

³⁾ L. BOLTZMANN, Analytischer Beweis des zweiten Hauptsatzes aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. Wien. Ber. 63, 712, 1871; Wissenschaftl. Abhandl. I, Nr. 20, S. 288.

$$E = -\theta^2 \frac{d}{d\theta} \left(\frac{\psi}{\theta} \right); S = \frac{\psi - E}{\theta} \quad 2)$$

setzt.

Definiert man das Phasenvolum V durch die Beziehung

$$V = V(E) = \int \dots \int d q_1 \dots d p_n,$$

wo das Integral über alle Phasen zu erstrecken ist, deren Energie $\leq E$ ist, so kann 1) in der Form

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \int_0^\infty dV e^{-\frac{E}{\theta}} \quad 3)$$

geschrieben werden. Man hat dann bei Ausführung der Integration E als Funktion $E(V)$ von V aufzufassen.

Setzt man an Stelle des Integrales eine Summe, also

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \sum_m h e^{-\frac{E_m}{\theta}} \quad 4)$$

wobei $E_m = E(mh)$ ist, so leistet dieser Ausdruck formal dasselbe wie 3). [Die Beziehungen 2) gelten, wie man sich leicht überzeugt, in ganz gleicher Weise.]

Wenn man aber weiter geht und die so modifizierte kanonische Gesamtheit als Zeitgesamtheit auffaßt, so muß man annehmen, daß das betrachtete System nicht eine kontinuierliche Reihe von Energiewerten haben kann, sondern daß seine Energie nur der diskreten Reihe von Werten

$$0, E_1, E_2, \dots, E_m \dots$$

fähig ist!).

¹⁾ Man könnte allerdings versuchen, den Ansatz 4) formal anders zu deuten. Man könnte annehmen, daß die Energie zwar aller Werte zwischen 0 und ∞ fähig ist; daß aber die Anzahl der Systeme, deren Energie zwischen

E und $E + \Delta E$ liegt, durch $e^{-\frac{E}{\theta}}$ gegeben ist, wobei aber ΔE endlich, und E_m ein Mittelwert zwischen E und $E + \Delta E$ ist. Im Intervall ΔE wäre dann die Verteilung der Systeme etwa gleichförmig.

Analog hätte man in der ersten BOLTZMANN'schen Entropiedefinition diese letztere als den log der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Größe des Elementargebietes zu definieren. Diese Auffassung hätte das für sich, daß die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung, streng genommen, nur einen Sinn hat, wenn man sie auf eine bestimmte Größe des Elementargebietes bezieht. Man wird aber durch diese Auffassung nicht auf ein Elementargebiet von bestimmter Größe geführt, wenn man nicht eine neue Hypothese einführt: Etwa die, daß in der Natur nur der wahrscheinlichste Zustand für eine bestimmte Größe des Elementargebietes angestrebt wird. Eine solche

Diese Annahme wurde von PLANCK gemacht, und mit ihrer Hilfe die Entropie eines Systemes von einem Freiheitsgrade, das eine periodische Bewegung vollführt, eines Oszillators berechnet. Für ein solches System gilt, wie man sich leicht überzeugt, allgemein die Relation

$$dV = \tau dE,$$

oder

$$dE = \nu dV,$$

wo τ die Schwingungsdauer, ν die Schwingungszahl ist. PLANCK setzt letztere als konstant voraus und erhält so für die Differenz zweier aufeinander folgender möglicher Energiewerte den Ausdruck $h\nu$, das „Energieatom“. Dasselbe ist der Frequenz proportional, während das „Phasenelement“ oder „Wirkungselement“ h für alle Oszillatoren denselben Wert $6,5 \cdot 10^{-27}$ erg sec hat.

Es wird dann Gleichung 4)

$$e^{-\frac{h\nu}{\theta}} = \sum_{m=0}^{\infty} h e^{-\frac{m h\nu}{\theta}}, \quad 5)$$

woraus sich sofort die bekannten PLANCKSchen Ausdrücke für Energie und Entropie des Oszillators ergeben, die so glänzend mit der Erfahrung übereinstimmen.

Das Motiv, welches PLANCK bewog, den klassischen Ansatz 3) zu verlassen und die auf den ersten Blick so befremdende Quantenhypothese einzuführen, war das Bestreben, der sogenannten Äquipartition der Energie zu entrinnen.

Aus 1) folgt nämlich, daß die mittlere lebendige Kraft, die einem Momentoid entspricht, für alle Momentoide gleich ist. Läßt sich die Energie in der Form

$$(a_1 q_1^2 + b_1 \dot{q}_1^2) + (a_2 q_2^2 + b_2 \dot{q}_2^2) + \dots$$

darstellen (Normalkoordinaten), so hat auch jeder der Ausdrücke in den runden Klammern denselben Mittelwert.

Nun läßt sich die Energie eines Systems beliebiger Oszillatoren und auch die Energie eines von Strahlung erfüllten Hohlraumes in der obigen Form darstellen; es gilt also für ein derartiges System das Gesetz von der Äquipartition der Energie,

Hypothese würde wohl auch sehr schwer auf gewohnte Vorstellungen zurückführbar sein, und wäre in der Durchführung gewiß viel weniger einfach als die Quantenhypothese.

welches in zwingender Weise zum JEANSschen Strahlungsgesetze führt, das mit der Erfahrung unvereinbar ist.

Der Ausdruck 5) enthält jedoch eine für jeden Resonator charakteristische Konstante ν ; es besteht zwischen E und θ keine allen Resonatoren gemeinsame Relation, und die Äquipartition tritt nicht ein.

Es muß ferner die Energie eines jeden Körpers bei tiefer Temperatur die Form 6) haben. (Bei tiefer Temperatur können im Ausdrucke für die potentielle Energie die höheren Potenzen der Koordinaten vernachlässigt werden.) Formal läßt sich also jeder Körper bei tiefer Temperatur als ein System von Resonatoren auffassen. Man versteht demnach, wie die PLANCKsche Quantentheorie auch hier angewendet werden kann. Das hat A. EINSTEIN getan, und es ist bekannt, daß seine Resultate durch nachträglich gemachte Experimente bestätigt wurden, deren Ergebnisse der klassischen Theorie die größte Schwierigkeit bereiten.

Es muß noch erwähnt werden, daß die schon längst bekannten Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen in mehratomigen Gasen auch nur schwer mit dem Äquipartitionstheorem vereinbar sind. Auch hier erleichtert die Quantenhypothese das Verständnis der Tatsachen; eine fertige Theorie liegt aber da noch nicht vor.

Es ist bisher nicht gelungen, das Wirkungselement h gewohnten Vorstellungen anzupassen. Zweifellos ist aber die PLANCKsche Annahme eine höchst brauchbare Arbeitshypothese. Es wäre daher vielleicht jetzt am besten, die Frage, ob die PLANCKsche Annahme zu gewagt ist oder nicht, beiseite zu lassen und sich zu bemühen, dieselbe dadurch zu prüfen, daß man ihre Konsequenzen womöglich auch auf einem anderen Gebiete verfolgt.

Leider stellen sich sofort große Schwierigkeiten ein, wenn man zu Systemen von mehreren Freiheitsgraden überzugehen trachtet. Es liegt dies unter anderem daran, daß es wenigstens nicht ohne weiteres gelingt, eine Beziehung aufzustellen, welche der Gleichung:

$$\int dV_1 e^{-\frac{E_1}{\theta}} \int dV_2 e^{-\frac{E_2}{\theta}} = \int dV e^{-\frac{E}{\theta}};$$

$$E = E_1 + E_2; V(E) = \int_0^E dV_1 \cdot V_2(E - E_1),$$

der Deutung des Additionstheorems der Entropie in der klassischen Theorie analog wäre.

Eine andere ganz naheliegende Verallgemeinerung der PLANCK-schen Theorie wäre folgendes: Der PLANCKSche Resonator führt rein harmonische Schwingungen aus; seine Schwingungszahl ist von der Energie unabhängig. Das ist in der Natur sicher nur sehr angenähert der Fall. Bei beträchtlichen Werten der Energie kann die Kraft, welche das schwingende Teilchen in die Ruhelage zurückzuziehen trachtet, unmöglich der Elongation proportional sein; die Erscheinungen der Ionisation, Dissoziation u. dgl. lassen es vielmehr als sicher erscheinen, daß bei großer Elongation diese Kraft gleich Null wird, und das Teilchen gar nicht mehr zur Ruhelage zurückkehrt.

Wir wollen demnach einen Resonator studieren, bei dem die Schwingungsdauer τ eine beliebige Funktion der Energie $\tau(E)$ ist. Man kann wohl nicht annehmen, daß sich ein solcher Oszillatör prinzipiell anders verhält als der PLANCKSche. Es wäre aber nicht konsequent, auch hier gleich große Energieelemente anzunehmen; es entspricht vielmehr der PLANCK-schen Auffassung, wieder den Phasenraum (die Phasenebene) in gleich große Elementargebiete h einzuteilen, die von Kurven konstanter Energie begrenzt sind.

Wir benutzen wieder die Relation

$$dV = \tau dE,$$

teilen also die Phasenebene durch die Kurven

$$E = E_1, E = E_2, \dots E = E_m, \dots \quad 7)$$

so ein, daß

$$\int_0^{E_1} \tau dE = \int_{E_1}^{E_2} \tau dE = \dots \int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau dE = h \quad 8)$$

ist, und nehmen weiter an, daß die Energie des Resonators nur die Werte $0, E_1, E_2, \dots$ annehmen kann, welche Werte aber jetzt nicht ganzzahlige Vielfache eines „Energieatoms“ sind. Die Folge davon ist, daß auch die Schwingungsdauer τ nicht eine kontinuierliche Reihe von Werten, sondern nur die diskrete Reihe von Werten

$$\tau_1 = \tau(E_1); \tau_2 = \tau(E_2); \dots$$

annehmen kann, und dasselbe gilt natürlich auch von der Schwingungszahl.

Diese Werte sind durch die Größe des Phasenelementes h und durch die Art der Funktion $\tau(E)$ eindeutig gegeben.

Der einfachste Fall wäre, daß etwa $\frac{d\nu}{dE}$ konstant = 0 ist.

Man wird das immer annehmen können, wenn die Änderungen von E relativ klein sind. Ist die Konstante c auch genügend klein, so ändern sich ν und τ im Gebiete h so wenig, daß

$$\int \tau dE = \tau \Delta E = \frac{1}{\nu} \Delta E = h$$

gesetzt werden kann. Wir haben dann wieder:

$$\Delta E = h\nu, \quad 9)$$

also scheinbar denselben Ausdruck für das Energieelement wie früher; es ist aber hier ν nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Energie.

Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten der Schwingungszahl ist:

$$\Delta \nu = \frac{d\nu}{dE} \Delta E = ch\nu,$$

woraus

$$\begin{aligned} \nu_m &= \nu_{m-1}(1 + ch) \\ &= \nu_1(1 + ch)^m \end{aligned} \quad 10)$$

folgt. Da ch klein gegen 1 ist, kann für mäßige Werte von m

$$\nu_m = \nu_1 \left(1 + mch + \frac{m \cdot m - 1}{2} c^2 h^2 \right)$$

gesetzt werden¹⁾. Es bilden dann die Differenzen aufeinanderfolgender Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe. Das stimmt mit dem sogenannten ersten DESLANDRESchen Gesetze der Bandenspektren überein. Allerdings ist keine so einfache (einkonstantige) Gesetzmäßigkeit wie 10) beobachtet worden. Wir haben aber auch bloß die denkbar einfachste Abhängigkeit zwischen τ und E supponiert. Eine gewisse Ähnlichkeit mit den Gesetzen der Bandenspektren zeigt 10); und mehr ist da kaum zu erwarten.

Man könnte sich weiter fragen, wie der Zusammenhang zwischen Energie und Schwingungsdauer sein muß, damit die Reihe der möglichen Schwingungszahl einer Serie von Spektral-

¹⁾ $\frac{d\nu}{dE}$ und damit c kann sowohl positiv als auch negativ sein. Ist beispielsweise das Potential der Kraft, welche das Teilchen in seine Ruhelage zurückzieht, $a^2 q^2 + b q^4$, so ist $\frac{d\nu}{dE} \geq 0$, je nachdem $b \leq 0$ ist.

linien entspricht: etwa der Wasserstoffserie, wie sie durch die BALMERSCHE Formel so trefflich wiedergegeben wird.

Hier ist die Näherung 9) gewiß nicht mehr statthaft, da sich die Wasserstoffserie über einen großen Teil des Spektrums erstreckt. Man macht sich leicht klar, daß der Zusammenhang zwischen τ und E durch eine Kurve gegeben sein muß, wie sie

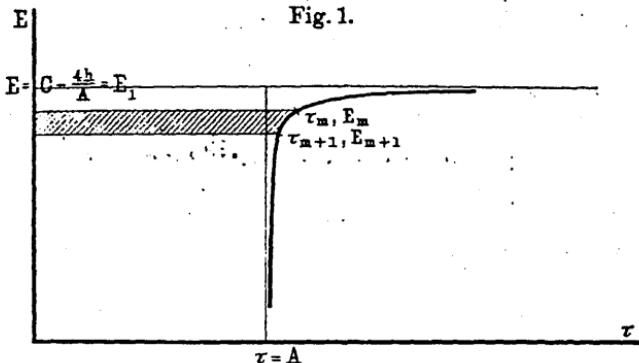
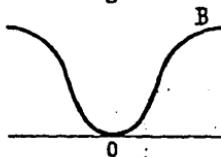


Fig. 1.

in Fig. 1 dargestellt ist. Bei relativ kleinen Werten der Energie ist τ nahe gleich A ; wächst die Energie, so nimmt τ anfangs sehr langsam zu; erst wenn sich die Energie dem Werte E_1 nähert, wird τ merklich größer; für $E = E_1$ wird es unendlich. (Ein Punkt, der sich unter dem Einfluß der Schwere auf einer Kurve bewegt, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist, zeigt einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Energie und Schwingungsdauer: Ist die Energie so gering, daß der Punkt sich nicht weit vom tiefsten Niveau (0) entfernen kann, so ist die Periode nur wenig von der Energie abhängig. Ist die Energie so groß, daß das Niveau in der Nähe von B erreicht wird, so nimmt τ mit der Energie rasch zu und wird schließlich unendlich.)

Fig. 2.



Es ist ziemlich plausibel, sich die Beschaffenheit eines Oszillators, der Licht emittiert, ähnlich vorzustellen. Die Größe E_1 würde dann der Energiemenge entsprechen, welche gerade ausreicht, das schwingende Teilchen bleibend vom Anziehungszentrum zu trennen. Ehe diese Energie erreicht ist, kann die Schwingungsdauer sehr große Werte annehmen.

Zwei aufeinanderfolgende mögliche Schwingungsdauern τ_m und τ_{m+1} , und die zugehörigen Energien E_m und E_{m+1} müssen der Bedingung

$$\int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau dE = h$$

genügen; d. h. das schraffierte Flächenstück in Fig. 1 muß für je zwei beliebige aufeinanderfolgende Schwingungen dieselbe Größe haben.

Die Fig. 1 ist unter Annahme

$$\tau = \frac{A}{2} \left\{ 1 - \frac{E - C}{\sqrt{(E - C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2}} \right\}; E = C - \frac{4h}{A} \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau - A)}}$$

gezeichnet. Die Konstante C hängt mit der früher definierten Größe E_1 durch die Gleichung

$$E_1 = C + \frac{4h}{A}$$

zusammen.

Eine einfache Rechnung ergibt das unbestimmte Integral:

$$\begin{aligned} \int \tau dE &= \frac{A}{2} \left\{ (E - C) - \sqrt{(E - C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2} \right\} \\ &= -2h \left\{ \sqrt{\frac{A^2}{4\tau(\tau - A)}} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau - A)}} \right\}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck muß, zwischen den Grenzen τ_m und τ_{m+1} genommen, den konstanten (von m unabhängigen) Wert $-h$ annehmen. (Wir zählen m in dem Sinne, daß $\tau_{m+1} < \tau_m$ ist.) Es muß demnach:

$$2h \left\{ \sqrt{\frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m - A)}} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m - A)}} \right\} = hm$$

sein; und eine ganz elementare Rechnung ergibt:

$$\tau_m = A \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

die BALMERSche Formel.

Wir bemerken noch, daß die aufeinanderfolgenden Werte der Energie durch die Formel:

$$E_m = C - \frac{4h}{A} \frac{m^2 + 4}{4m}$$

gegeben sind. In diesen beiden Formeln kann m von 3 bis zu einer beliebig großen, aber endlichen Zahl geben. Die größte Zahl entspricht der kleinsten Energie und der kleinsten Schwingungsdauer, deren der Oszillator fähig ist.

Es ist natürlich durchaus nicht zu verwundern, daß es gelingt, die Funktion $\tau(E)$ so zu bestimmen, daß die Schwingungszahlen genau der BALMER'schen Formel entsprechen. Man könnte durch passende Wahl der genannten Funktion jedes beliebige derartige Gesetz erhalten, so auch die Gesetze von KAYSER und RUNGE, oder das von RYDBERG u. a. Die hier vorgebrachte Theorie, wenn ich das Wort gebrauchen darf, ist eben sehr dehnsam, und das ist wohl in Anbetracht der großen Kompliziertheit der Spektren auch nötig. Sie macht diese Kompliziertheit verständlich, ohne daß es nötig ist, einen allzu verwickelten Bau des leuchtenden Partikels anzunehmen.

Die Hypothese, daß ein Oszillator nur bestimmte, diskrete Energiewerte annehmen kann, röhrt, wie schon oft erwähnt, von PLANCK her. Kürzlich hat er allerdings gezeigt, daß die Annahme genügt, bloß die Emission gehe nach Quanten vor sich. Ich habe mich hier der ursprünglichen PLANCK'schen Annahme angeschlossen.

Das, was hier zum Schlusse vorgebracht wurde, soll nicht eine Theorie der Gesetzmäßigkeiten der Spektren darstellen; das wäre viel zu anspruchsvoll. Es hat sich bloß um ein Beispiel gehandelt, in dem die PLANCK'sche Annahme verallgemeinert ist.

F. Hasenöhrl.

Überreicht vom Verfasser.

Physikalische Zeitschrift. 12. Jahrgang. 1911. Seite 931—935.

Vortrag von der 83. Naturforscherversammlung zu Karlsruhe.

F. Hasenöhrl (Wien), Über die Grundlagen der mechanischen Theorie der Wärme.

Die erste und auch heute noch als die allgemeinste anzusehende Definition der Entropie hat Boltzmann gegeben: Die Entropie ist proportional dem log der Wahrscheinlichkeit. Wahrscheinlichkeit ist die Anzahl der (molekular verschiedenen) Zustände, welche denselben molaren Zustand zugrunde liegen können. Diese Definition gibt die Entropie auch für Zustände an, welche nicht als thermodynamisches Gleichgewicht gelten können. Planck bezeichnet sie daher mit Recht als die am meisten sachgemäße.

Die Verwertung der obigen Definition fordert aber tiefgehende Voraussetzungen über den molekularen Bau des zu betrachtenden Körpers. Wenn man da auf Schwierigkeiten stößt, muß man sich mit Entropiedefinitionen begnügen, welche sich von vornherein auf thermodynamische Gleichgewichtszustände beschränken, dafür aber in anderer Beziehung äußerst allgemein gehalten werden können. Solcher Entropiedefinitionen gibt es viele; die wichtigsten röhren von Boltzmann, Clausius, Helmholtz und Gibbs her.

Wir wollen unseren Betrachtungen die Entropiedefinition zugrunde legen, welche auf dem Begriff der sogenannten kanonischen Gesamtheit beruht. Sie ist vielleicht am besten geeignet, die Schwierigkeiten, welche dem mechanischen Weltbilde gegenüberstehen, sowie die Versuche, diese Schwierigkeiten zu lösen, einfach darzustellen.

Wir betrachten also eine Gesamtheit von N Systemen. Der Zustand jedes Systems sei durch n generalisierte Koordinaten q und ebenso viele generalisierte Impulse p gegeben. Die Zahl der Systeme, deren Phase innerhalb des Elementes

$$dq_1 \dots dq_n dp_1 \dots dp_n$$

liegt, sei:

$$Ne^{-\frac{\psi-E}{\Theta}} dq_1 \dots dp_n.$$

Eine solche Gesamtheit hat im wesentlichen zuerst Boltzmann¹⁾ studiert; er nennt sie eine

1) „Über die Eigenschaften monozyklischer und anderer damit verwandter Systeme“, Wien. Ber. 90, 1884; Wissenschaftl. Abhandl. III, N. 73, S. 132. — Es ist allgemein bekannt, daß Boltzmann auch die mikrokanonische Gesamtheit, die er Ergode nennt, untersucht hat. Weniger bekannt scheint es aber zu sein, daß er auch (bereits in der erwähnten Abhandlung) gezeigt hat, daß der log des Phasenvolums als Analogon der Entropie dienen kann. Zwei von den sogenannten Gibbs'schen Entropiedefinitionen führen schon von Boltzmann her.

Holode. Später hat Gibbs ihre Eigenschaften ausführlich untersucht; von ihm röhrt die jetzt allgemein übliche Bezeichnungsweise „kanonische Gesamtheit“ her.

Sehr wesentlich ist, daß diese kanonische Gesamtheit auch als „Zeitgesamtheit“ aufgefaßt werden kann, wobei das betrachtete System mit einem andern von sehr großer Energie in Verbindung stehend anzusehen ist. Es entspräche das einem Körper, der sich in einem Bad von gegebener Temperatur befindet. Dadurch wird aus dem ideellen Begriff der Gesamtheit vieler Systeme eine tatsächlich eintretende Reihe von Zuständen eines einzigen Systems.

Wenn das Bad ein ideales Gas ist, läßt sich die obige Behauptung leicht beweisen¹⁾. Sie wurde für diesen Fall zuerst von Boltzmann aufgestellt²⁾. Der allgemeine Beweis, wie er von Gibbs geführt wurde, scheint mir allerdings nicht genügend präzisiert.

Die Größe ψ ist durch die Gleichung:

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int \dots \int e^{-\frac{E}{\Theta}} dq_1 \dots dp_n \quad (1)$$

über alle Phasen

gegeben. Bezeichnet man die mittlere Energie mit \bar{E} , also

$$\bar{E} = \int \dots \int E e^{-\frac{E}{\Theta}} dq_1 \dots dp_n,$$

so sind \bar{E} , Θ , $\frac{\psi-\bar{E}}{\Theta}$ die Analoga von Energie, Temperatur und Entropie. Formal genügt die eine Gleichung (1), wenn man ψ als freie Energie interpretiert, das ist also

$$E = -\Theta^2 \frac{d}{d\Theta} \left(\frac{\psi}{\Theta} \right); \quad S = \frac{\psi - \bar{E}}{\Theta}, \quad (2)$$

setzt.

Definiert man das Phasenvolum V durch die Beziehung

$$V = V(E) = \int \dots \int dq_1 \dots dp_n,$$

wo das Integral über alle Phasen zu erstrecken ist, deren Energie $\leq E$ ist, so kann (1) in der Form

$$e^{-\frac{\psi}{\Theta}} = \int_0^\infty dV e^{-\frac{E}{\Theta}} \quad (3)$$

1) Am einfachsten mit Hilfe eines Gedankenganges, der dem ähnlich ist, den kürzlich Herr Lenz in seinem Beweise des Maxwellschen Verteilungsgesetzes benutzt hat. (Diese Zeitschr. II, 1175, 1910.)

2) L. Boltzmann, Analytischer Beweis des II. Hauptatzes aus den Sätzen über das Gleichgewicht der lebendigen Kraft. (Wien. Ber. 63, 712, 1871; Wiss. Abh. I, Nr. 20, S. 288.)

geschrieben werden. Man hat dann bei Ausführung der Integration E als Funktion $E(V)$ von V aufzufassen.

Setzt man an Stelle des Integrals eine Summe, also

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \sum_m h e^{-\frac{E_m}{\theta}}, \quad (4)$$

wobei $E_m = E(m\hbar)$ ist, so leistet dieser Ausdruck formal dasselbe wie (3). [Die Beziehungen (2) gelten, wie man sich leicht überzeugt, in ganz gleicher Weise.]

Wenn man aber weitergeht und die so modifizierte kanonische Gesamtheit als Zeitgesamtheit auffaßt, so muß man annehmen, daß das betrachtete System nicht eine kontinuierliche Reihe von Energiewerten haben kann, sondern daß seine Energie nur der diskreten Reihe von Werten

$$0, E_1, E_2, \dots E_m \dots$$

fähig ist¹⁾.

Diese Annahme wurde von Planck gemacht, und mit ihrer Hilfe die Entropie eines Systems von einem Freiheitsgrade, das eine periodische Bewegung vollführt, eines Oszillators berechnet. Für ein solches System gilt, wie man sich leicht überzeugt, allgemein die Relation

$$dV = \tau dE,$$

oder

$$dE = \nu dV,$$

wo τ die Schwingungsdauer, ν die Schwingungszahl ist. Planck setzt letztere als konstant voraus und erhält so für die Differenz zweier aufeinanderfolgender möglicher Energiewerte den Ausdruck $\hbar\nu$, das „Energieatom“. Dasselbe ist der Frequenz proportional, während das „Phasenelement“ oder „Wirkungselement“ \hbar für alle Oszillatoren denselben Wert $6,5 \cdot 10^{-27}$ erg sec hat.

1) Man könnte allerdings versuchen, den Ansatz (4) formal anders zu deuten. Man könnte annehmen, daß die Energie zwar aller Werte zwischen 0 und ∞ fähig ist, daß aber die Anzahl der Systeme, deren Energie zwischen

E und $E + \Delta E$ liegt, durch $e^{-\frac{E_m}{\theta}}$ gegeben ist, wobei aber ΔE endlich und E_m ein Mittelwert zwischen E und $E + \Delta E$ ist. Im Intervall ΔE wäre dann die Verteilung der Systeme etwa gleichförmig.

Analog hätte man in der ersten Boltzmannschen Entropiedefinition diese letztere als den \log der Wahrscheinlichkeit für eine bestimmte Größe des Elementargebietes zu definieren. Diese Auffassung hätte das für sich, daß die Wahrscheinlichkeit einer Verteilung streng genommen nur einen Sinn hat, wenn man sich auf eine bestimmte Größe des Elementargebietes bezieht. Man wird aber durch diese Auffassung nicht auf ein Elementargebiet von bestimmter Größe geführt, wenn man nicht eine neue Hypothese einführt, etwa die, daß in der Natur nur der wahrscheinlichste Zustand für eine bestimmte Größe des Elementargebietes angestrebt wird. Eine solche Hypothese würde wohl auch sehr schwer auf gewohnte Vorstellungen zurückführbar sein und wäre in der Durchführung gewiß viel weniger einfach als die Quantenhypothese.

Es wird dann Gl. (4)

$$e^{-\frac{\psi}{\theta}} = \sum_{m=0}^{\infty} h e^{-\frac{m\hbar\nu}{\theta}}, \quad (5)$$

woraus sich sofort die bekannten Planckschen Ausdrücke für Energie und Entropie des Oszillators ergeben, die so glänzend mit der Erfahrung übereinstimmen.

Das Motiv, welches Planck bewog, den klassischen Ansatz (3) zu verlassen und die auf den ersten Blick so befremdende Quantenhypothese einzuführen, war das Bestreben, der sogen. Äquipartition der Energie zu entrinnen.

Aus (1) folgt nämlich, daß die mittlere lebendige Kraft, die einem Momentoid entspricht, für alle Momentoide gleich ist. Läßt sich die Energie in der Form

$$(a_1 q_1^2 + b_1 \dot{q}_1^2) + (a_2 q_2^2 + b_2 \dot{q}_2^2) + \dots \quad (6)$$

darstellen (Normalkoordinaten), so hat auch jeder der Ausdrücke in den runden Klammern denselben Mittelwert.

Nun läßt sich die Energie eines Systems beliebiger Oszillatoren und auch die Energie eines von Strahlung erfüllten Hohlraumes in der obigen Form darstellen; es gilt also für ein derartiges System das Gesetz von der Äquipartition der Energie, welches in zwingender Weise zum Jeansschen Strahlungsgesetz führt, das mit der Erfahrung unvereinbar ist.

Der Ausdruck (5) enthält jedoch eine für jeden Resonator charakteristische Konstante ν ; es besteht zwischen E und θ keine allen Resonatoren gemeinsame Relation und die Äquipartition tritt nicht ein.

Es muß ferner die Energie eines jeden Körpers bei tiefer Temperatur die Form (6) haben. (Bei tiefer Temperatur können im Ausdrucke für die potentielle Energie die höheren Potenzen der Koordinaten vernachlässigt werden.) Formal läßt sich also jeder Körper bei tiefer Temperatur als ein System von Resonatoren auffassen. Man versteht demnach, wie die Plancksche Quantentheorie auch hier angewendet werden kann. Das hat A. Einstein getan, und es ist bekannt, daß seine Resultate durch nachträglich gemachte Experimente bestätigt wurden, deren Ergebnisse der klassischen Theorie die größte Schwierigkeit bereiten.

Es muß noch erwähnt werden, daß die schon längst bekannten Werte des Verhältnisses der spezifischen Wärmen in mehratomigen Gasen auch nur schwer mit dem Äquipartitionstheorem vereinbar sind. Auch hier erleichtert die Quantenhypothese das Verständnis der Tatsachen. Eine fertige Theorie liegt aber da noch nicht vor.

Es ist bisher nicht gelungen, das Wirkungselement \hbar gewohnten Vorstellungen anzupassen. Zweifellos ist aber die Plancksche Annahme

eine höchst brauchbare Arbeitshypothese. Es wäre daher vielleicht jetzt am besten, die Frage, ob die Plancksche Annahme zu gewagt ist oder nicht, beiseite zu lassen und sich zu bemühen, dieselbe dadurch zu prüfen, daß man ihre Konsequenzen womöglich auch auf einem andern Gebiete verfolgt.

Leider stellen sich sofort große Schwierigkeiten ein, wenn man zu Systemen von mehreren Freiheitsgraden überzugehen trachtet. Es liegt dies u. a. daran, daß es wenigstens nicht ohne weiteres gelingt, eine Beziehung aufzustellen, welche der Gleichung:

$$\int dV_1 e^{-\frac{E_1}{\theta}} \int dV_2 e^{-\frac{E_2}{\theta}} = \int dV e^{-\frac{E}{\theta}},$$

$$E = E_1 + E_2; \quad V(E) = \int_0^{V_1(E)} dV_1 \cdot V_2(E - E_1),$$

der Deutung des Additionstheorems der Entropie in der klassischen Theorie analog wäre.

Eine andere, ganz naheliegende Verallgemeinerung der Planckschen Theorie wäre folgendes: Der Plancksche Resonator führt rein harmonische Schwingungen aus; seine Schwingungszahl ist von der Energie unabhängig. Das ist in der Natur sicher nur sehr angenähert der Fall. Bei beträchtlichen Werten der Energie kann die Kraft, welche das schwingende Teilchen in die Ruhelage zurückzuziehen trachtet, unmöglich der Elongation proportional sein; die Erscheinungen der Ionisation, Dissoziation u. dergl. lassen es vielmehr als sicher erscheinen, daß bei großer Elongation diese Kraft gleich Null wird, und das Teilchen gar nicht mehr zur Ruhelage zurückkehrt.

Wir wollen demnach einen Resonator studieren, bei dem die Schwingungsdauer τ eine beliebige Funktion der Energie $\tau(E)$ ist. Man kann wohl nicht annehmen, daß sich ein solcher Oszillator prinzipiell anders verhält als der Plancksche. Es wäre aber nicht konsequent, auch hier gleich große Energieelemente anzunehmen; es entspricht vielmehr der Planckschen Auffassung, wieder den Phasenraum (die Phasenebene) in gleich große Elementargebiete h einzuteilen, die von Kurven konstanter Energie begrenzt sind.

Wir benutzen wieder die Relation

$$dV = \tau dE,$$

teilen also die Phasenebene durch die Kurven

$$E = E_1, \quad E = E_2, \dots \quad E = E_m \dots \quad (7)$$

so ein, daß

$$\int_{E_1}^{E_1} \tau dE = \int_{E_1}^{E_2} \tau dE = \dots = \int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau dE = \dots = h \quad (8)$$

ist, und nehmen weiter an, daß die Energie des Resonators nur die Werte $0, E_1, E_2 \dots$ annehmen kann, welche Werte aber jetzt nicht

ganzzahlige Vielfache eines „Energieatoms“ sind. Die Folge davon ist, daß auch die Schwingungsdauer τ nicht eine kontinuierliche Reihe von Werten, sondern nur die diskrete Reihe von Werten

$\tau_1 = \tau(E_1); \quad \tau_2 = \tau(E_2); \dots$ annehmen kann, und dasselbe gilt natürlich auch von der Schwingungszahl.

Diese Werte sind durch die Größe des Phasenelementes h und durch die Art der Funktion $\tau(E)$ eindeutig gegeben.

Der einfachste Fall wäre, daß etwa $\frac{d\nu}{dE}$ konstant $= c$ ist. Man wird das immer annehmen können, wenn die Änderungen von E relativ klein sind. Ist die Konstante c auch genügend klein, so ändern sich τ und ν im Gebiete h so wenig, daß

$$\int \tau dE = \tau \Delta E = \frac{1}{\nu} \Delta E = h$$

gesetzt werden kann. Wir haben dann wieder:

$$\Delta E = h\nu, \quad (9)$$

also scheinbar denselben Ausdruck für das Energieelement wie früher; es ist aber hier ν nicht konstant, sondern eine lineare Funktion der Energie.

Die Differenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Werten der Schwingungszahl ist:

$$\Delta \nu = \frac{d\nu}{dE} \Delta E = ch\nu,$$

woraus

$$\nu_m = \nu_{m-1} (1 + ch) \quad \left. \begin{array}{l} \\ = \nu_1 (1 + ch)^m \end{array} \right\} \quad (10)$$

folgt. Da ch klein gegen 1 ist, kann für mäßige Werte von m

$$\nu_m = \nu_1 \left(1 + mch + \frac{m \cdot m - 1}{2} c^2 h^2 \right)$$

gesetzt werden¹⁾. Es bilden dann die Differenzen aufeinanderfolgender Schwingungszahlen eine arithmetische Reihe. Das stimmt mit dem sogenannten ersten Deslandresschen Gesetze der Bandenspektren überein. Allerdings ist keine so einfache (einkonstantige) Gesetzmäßigkeit wie (10) beobachtet worden. Wir haben aber auch bloß die denkbar einfachste Abhängigkeit zwischen τ und E supponiert. Eine gewisse Ähnlichkeit mit den Gesetzen der Bandenspektren zeigt (10); und mehr ist da kaum zu erwarten.

Man könnte sich weiter fragen, wie der Zusammenhang zwischen Energie und Schwin-

1) $\frac{d\nu}{dE}$ und damit c kann sowohl positiv als auch negativ sein. Ist beispielsweise das Potential der Kraft, welche das Teilchen in seine Ruhelage zurückzieht, $a^2 q^2 + b q^4$, so ist $\frac{d\tau}{dE} \geq 0$, je nachdem $b \leq 0$ ist.

gungsdauer sein muß, damit die Reihe der möglichen Schwingungszahlen einer Serie von Spektrallinien entspricht, etwa der Wasserstoffserie, wie sie durch die Balmer'sche Formel so trefflich wiedergegeben wird.

Hier ist die Näherung (9) gewiß nicht mehr statthaft, da sich die Wasserstoffserie über einen großen Teil des Spektrums erstreckt. Man macht sich leicht klar, daß der Zusammenhang zwischen τ und E durch eine Kurve gegeben sein muß, wie sie in Fig. 1 dargestellt ist. Bei relativ kleinen Werten der Energie ist τ nahe gleich A ;

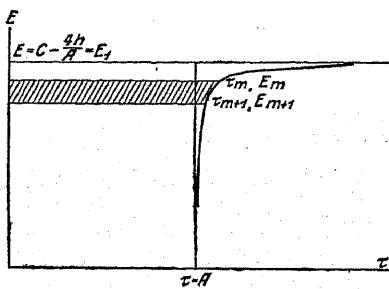


Fig. 1.

wächst die Energie, so nimmt τ anfangs sehr langsam zu; erst wenn sich die Energie dem Werte E_1 nähert, wird τ merklich größer, für $E = E_1$ wird es unendlich. (Ein Punkt, der sich unter dem Einfluß der Schwere auf einer Kurve bewegt, wie sie in Fig. 2 dargestellt ist,

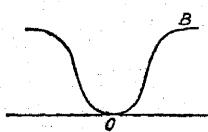


Fig. 2.

zeigt einen ähnlichen Zusammenhang zwischen Energie und Schwingungsdauer: ist die Energie so gering, daß der Punkt sich nicht weit vom tiefsten Niveau (o) entfernen kann, so ist die Periode nur wenig von der Energie abhängig; ist die Energie so groß, daß das Niveau in der Nähe von B erreicht wird, so nimmt τ mit der Energie rasch zu und wird schließlich unendlich).

Es ist ziemlich plausibel, sich die Beschaffenheit eines Oszillators, der Licht emittiert, ähnlich vorzustellen. Die Größe E_1 würde dann der Energiemenge entsprechen, welche gerade ausreicht, das schwingende Teilchen bleibend vom Anziehungszentrum zu trennen. Ehe diese Energie erreicht ist, muß die Schwingungsdauer sehr große Werte annehmen.

Zwei aufeinanderfolgende mögliche Schwingungsdauern τ_m und τ_{m+1} und die zugehörigen Energien E_m und E_{m+1} müssen der Bedingung

$$\int_{E_m}^{E_{m+1}} \tau dE = h$$

genügen, d. h. das schraffierte Flächenstück in Fig. 1 muß für je zwei beliebige aufeinanderfolgende Schwingungen dieselbe Größe haben.

Die Fig. 1 ist unter Annahme

$$\tau = \frac{A}{2} \left\{ 1 - \sqrt{\frac{E-C}{(E-C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2}} \right\};$$

$$E = C - \frac{4h}{A} \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau-A)}}$$

gezeichnet. (Die Konstante C hängt mit der früher definierten Größe E_1 durch die Gleichung

$$E_1 = C + \frac{4h}{A}$$

zusammen.)

Eine einfache Rechnung ergibt das unbestimmte Integral:

$$\begin{aligned} \int \tau dE &= \frac{A}{2} \left\{ (E-C) - \sqrt{(E-C)^2 - \left(\frac{4h}{A}\right)^2} \right\} \\ &= 2h \sqrt{\frac{A^2}{4\tau(\tau-A)} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau(\tau-A)}}}. \end{aligned}$$

Dieser Ausdruck muß, zwischen den Grenzen τ_m und τ_{m+1} genommen, den konstanten (von m unabhängigen) Wert $-h$ annehmen. (Wir zählen m in dem Sinne, daß $\tau_{m+1} < \tau_m$ ist.) Es muß danach:

$$2h \sqrt{\frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m-A)} + \sqrt{1 + \frac{A^2}{4\tau_m(\tau_m-A)}}} = hm$$

sein, und eine ganz elementare Rechnung ergibt:

$$\tau_m = A \frac{m^2}{m^2 - 4},$$

die Balmer'sche Formel.

Wir bemerken noch, daß die aufeinanderfolgenden Werte der Energie durch die Formel:

$$E_m = C - \frac{4h}{A} \frac{m^2 + 4}{4m}$$

gegeben sind. In diesen beiden Formeln kann m von 3 bis zu einer beliebig großen, aber endlichen Zahl gehen. Die größte Zahl entspricht der kleinsten Energie und der kleinsten Schwingungsdauer, deren der Oszillator fähig ist.

Es ist natürlich durchaus nicht zu verwundern, daß es gelingt, die Funktion $\tau(E)$ so zu bestimmen, daß die Schwingungszahlen genau der Balmer'schen Formel entsprechen. Man könnte durch passende Wahl der genannten Funktion jedes beliebige derartige Gesetz er-

halten, so auch die Gesetze von Kayser und Runge, oder das von Rydberg u.a. Die hier vorgebrachte Theorie, wenn ich das Wort gebrauchen darf, ist eben sehr dehnsam, und das ist wohl in Anbetracht der großen Kompliziertheit der Spektren auch nötig. Sie macht diese Kompliziertheit verständlich, ohne daß es nötig ist, einen allzu verwinkelten Bau des leuchtenden Partikels anzunehmen.

Die Hypothese, daß ein Oszillator nur bestimmte, diskrete Energiewerte annehmen kann, röhrt, wie schon oft erwähnt, von Planck her.

Kürzlich hat er allerdings gezeigt, daß die Annahme genügt, bloß die Emission gehe nach Quanten vor sich. Ich habe mich hier der ursprünglichen Planckschen Annahme ange schlossen.

Das, was hier zum Schluße vorgebracht wurde, soll nicht eine Theorie der Gesetzmäßigkeiten der Spektren darstellen; das wäre viel zu anspruchsvoll. Es hat sich bloß um ein Beispiel gehandelt, in dem die Planckschen Annahmen verallgemeinert sind.