

9. *Entropie und Temperatur strahlender Wärme;* *von Max Planck.*

§ 1. Einleitung und Inhaltsübersicht.

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit¹⁾ über irreversible Strahlungsvorgänge habe ich einen Ausdruck für die Entropie der strahlenden Wärme aufgestellt, welcher allen Anforderungen, die einerseits von der Thermodynamik, andererseits von der elektromagnetischen Lichttheorie an die Eigenschaften dieser Grösse gestellt werden, Genüge leistet. Auf den Zustand der stationären Wärmestrahlung im freien Vacuum angewendet liefert dieser Ausdruck gerade diejenigen Beziehungen zwischen den auf die einzelnen Wärmefarben entfallenden Strahlungsintensitäten, welche durch das Wien'sche sogenannte Energieverteilungsgesetz angegeben werden. Weiter von mir unternommene Versuche, den Ausdruck der Strahlungsentropie so abzuändern bez. zu verallgemeinern, dass er immer noch allen theoretisch wohlbegründeten thermodynamischen und elektromagnetischen Sätzen Genüge leistet, führten mich durch ihren negativen Erfolg zu der Ansicht, dass der aufgestellte Ausdruck, und daher auch das Wien'sche Energieverteilungsgesetz, eine notwendige Folge der Anwendung des Principes der Vermehrung der Entropie auf die elektromagnetische Strahlungstheorie ist.

Während nun das Wien'sche Gesetz durch die neuesten Beobachtungen von F. Paschen²⁾ wieder im wesentlichen bestätigt worden ist, haben O. Lummer und E. Pringsheim³⁾ bei ihren auf grössere Wellenlängen ausgedehnten Messungen Divergenzen von so erheblicher Natur gefunden, dass M. Thiesen⁴⁾

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 69. 1900.

2) F. Paschen, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 959. 1899.

3) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 215. 1899.

4) M. Thiesen, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 2. p. 37. 1900.

dadurch veranlasst wurde, die Wien'sche Formel für die Strahlungsintensität einer bestimmten Wellenlänge durch eine andere Formel zu ersetzen, welche einerseits sowohl dem Stefan-Boltzmann'schen Gesetz der Gesamtstrahlung als auch dem von Wien thermodynamisch begründeten sogenannten Verschiebungsgesetz Genüge leistet, andererseits aber die von Lummer und Pringsheim gemessenen Zahlenwerte mit merklich besserer Annäherung darstellt.

Obschon nun ein Conflict zwischen Beobachtung und Theorie wohl erst dann als zweifellos constatirt gelten kann, wenn die Zahlen der verschiedenen Beobachter miteinander hinreichend übereinstimmen, so bildete die zwischen den Beobachtern schwebende Frage doch auch für mich eine Anregung, die theoretischen Voraussetzungen, welche zu dem oben erwähnten Ausdruck der Strahlungsentropie führen, und an denen also jedenfalls etwas geändert werden müsste, wenn das Wien'sche Energieverteilungsgesetz sich nicht als allgemein gültig erweisen sollte, übersichtlich zusammenzustellen und einer geschärften Kritik zu unterziehen. Das Wesentliche davon möchte ich hier in Kürze mitteilen, namentlich auch einen bei dieser Gelegenheit gefundenen Weg zur directen Berechnung der Strahlungsentropie, deren Wert ich in meiner vorigen Arbeit ohne weitere Vermittelung einfach durch Definition eingeführt hatte. Da sich durch diese Berechnung wieder gerade der nämliche Ausdruck der Entropie ergibt, so ist meine Ansicht über die Bedeutung desselben noch mehr befestigt worden, wenn sich auch die Gründe, welche dieselbe stützen, zum Teil etwas verschoben haben.

Schliesslich folgt noch als eine specielle Anwendung des Wien'schen Gesetzes, das ja für Wellenlängen bis zu etwa 5μ hinauf von sämtlichen genaueren Messungen bestätigt wird, die Formel zur numerischen Berechnung der Temperatur einer monochromatischen, aus homocentrischen Bündeln bestehenden Strahlung, welche von einer kleinen Fläche emittirt und dann durch ein System centrirter brechender Kugelflächen (Spiegelung inbegriffen) nahe der Axe hindurchgegangen ist. Die Temperatur der hinter der letzten brechenden Fläche auftretenden Strahlung ist nach ihrer elektromagnetischen Definition vollständig und ausschliesslich bestimmt durch die natürliche

„Helligkeit“¹⁾ des von ihr entworfenen Bildes, und diese Grösse lässt sich ihrerseits berechnen aus der Gesamtintensität der Strahlung, der Grösse der Bildfläche, und dem räumlichen Oeffnungswinkel (Maximaldivergenz), mit welchem sich die Strahlen eines jeden homocentrischen Bündels in dem zugehörigen Bildpunkte treffen. Nicht nötig dabei ist aber die Messung der Temperatur des Körpers, aus welchem die Strahlung ursprünglich her stammt, und ebensowenig die Berücksichtigung der Energieverluste, welche die Strahlung auf ihrem Wege durch Reflexion an den verschiedenen brechenden Flächen, Absorption etc. etwa erlitten hat.

Soviel ich weiss, giebt es immer noch Physiker, welche die Ansicht vertreten, dass man nicht von der Temperatur eines Wärmestrahles an sich sprechen darf, sondern nur von der Temperatur des Körpers, welcher den Strahl emittirt. Nach dieser Ansicht könnte man in dem vorliegenden Falle die aus dem Linsensystem austretende Strahlung überhaupt nicht thermisch charakterisiren, ohne sowohl auf ihre Entstehung, als auch auf die ganze Geschichte ihrer Fortpflanzung durch alle brechenden Flächen Rücksicht zu nehmen. Das wäre im allgemeinen ein sehr umständliches und überflüssiges Verfahren. Denn es kommt schliesslich doch nur darauf an, welche Eigenschaften die Strahlung besitzt an dem Orte, wo sie ihre Wirkungen äussert, und nicht darauf, welche Eigenschaften sie früher einmal besessen und nachträglich vielleicht teilweise wieder verloren hat. Uebrigens hat sich das Bedürfnis, der Strahlung eine selbständige Temperatur beizulegen, in bestimmten Fällen schon deutlich fühlbar gemacht, so z. B. dadurch, dass man es vorteilhaft findet, von einer „scheinbaren“ oder „Effectiv“-Temperatur der Sonne zu sprechen, d. h. von der Temperatur, welche die Sonne haben müsste,

1) Die Beziehungen der Helligkeit zum zweiten Hauptsatz der Wärmetheorie (und somit auch zur Temperatur) sind von H. v. Helmholtz erörtert worden in den Vorlesungen über die elektromagnetische Theorie des Lichtes, herausgegeben von A. König u. C. Runge, p. 296. 1897 (Leop. Voss), eingehender noch in den demnächst zu veröffentlichenden Vorlesungen über die Theorie der Wärme, in deren Manuscript ich durch ein freundliches Anerbieten des Herausgebers, Hrn. F. Richarz, Einblick erhielt.

um der Erde die thatsächlich zu beobachtende Gesamtstrahlung zuzusenden, wenn sie 1. strahlte wie eine schwarze Fläche von gleicher Grösse, und wenn 2. unterwegs keine Strahlungsenergie verloren ginge. Die Effectivtemperatur der Sonne ist nichts anderes als die wirkliche Temperatur der Sonnenstrahlen, und demgemäss wäre es wohl noch rationeller, diese Bezeichnung auch direct anzuwenden, statt von einer doch bloss fingirten Temperatur der Sonne zu reden. Hierzu kommt noch, dass die Sonnenstrahlen verschiedener Farbe gar nicht dieselbe, sondern verschiedene Temperaturen besitzen, da die Energieverteilung im Sonnenspectrum von der des schwarzen Körpers abweicht. Es muss daher jedem monochromatischen Sonnenstrahl eine besondere Temperatur zugeschrieben werden, die aus der angegebenen Formel berechnet werden kann.¹⁾

§ 2. Physikalische Grundlagen der Theorie.

Die ganze hier behandelte Theorie gründet sich auf den Kirchhoff'schen Satz, dass ein rings durch spiegelnde Wände abgeschlossenes Vacuum, in welchem beliebige ponderable Körper in beliebiger Anordnung verstreut sind, im Laufe der Zeit einen stationären Zustand der Wärmestrahlung annimmt, der vollständig bestimmt ist durch einen einzigen Parameter: die Temperatur, und insbesondere nicht abhängt von der Anzahl, der Beschaffenheit und der Anordnung der ponderablen Körper. Es ist also zur Untersuchung der Eigenschaften des stationären Strahlungszustandes ganz gleichgültig, welcher Art die Körper sind, welche man im Vacuum befindlich voraussetzt, ja es kommt nicht einmal darauf an, ob solche Körper in der Natur wirklich irgendwo vorkommen, sondern nur darauf, ob ihre Existenz und ihre Eigenschaften in der Natur überhaupt möglich sind. Sobald es nur gelingt, für irgend eine beliebig herausgegriffene specielle Art und Anordnung emittirender und absorbirender Körper einen stationären Strahlungszustand nachzuweisen, kann dieser Zustand kein anderer sein als der durch den Kirchhoff'schen Satz geforderte.

1) Bezüglich der Temperaturbestimmung durch Messung der Energiestrahlung vgl. O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutsch. Physikal. Gesellsch. 1. p. 230. 1899; ferner H. Wanner, Physikal. Zeitschr. 1. p. 226. 1900.

Nun lässt sich in der That für eine specielle Anordnung gewisser, besonders einfach gewählter Körper, nämlich ruhender linearer Resonatoren mit kleiner Dämpfung und grosser Wellenlänge, die sich in hinreichend grossen Abständen¹⁾ voneinander befinden, ein stationärer Strahlungszustand nachweisen, allerdings nur mit Einführung einer besonderen Annahme: der Hypothese der „natürlichen Strahlung“, die sich aber fast von selbst darbietet und wohl als ein unumgängliches Postulat des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu betrachten ist. Wenn man also von der Voraussetzung ausgeht, dass die Gesetze der Wärmestrahlung sich überhaupt rein elektromagnetisch begreifen lassen, so bleibt nichts übrig, als auf Grund des Kirchhoff'schen Satzes den gefundenen stationären Zustand mit dem der Wärmestrahlung vollständig zu identificiren.

Die Zulässigkeit der Annahme *ruhender* Resonatoren könnte vom Standpunkt der mechanischen Wärmetheorie aus zweifelhaft erscheinen, da doch mit einer endlichen Temperatur notwendig auch eine endliche Geschwindigkeit der kleinsten ponderablen Teilchen verknüpft ist. Indessen zeigt sich doch bei näherer Ueberlegung, dass der Zusammenhang, in welchem die aus der Gastheorie folgende Geschwindigkeit der ponderablen Molecüle durch ihre Abhängigkeit von der Temperatur zur Wärmestrahlung steht, nur ein indirecter sein kann. Denn die Temperatur bestimmt bekanntlich nicht die mittlere Geschwindigkeit, sondern vielmehr die mittlere lebendige Kraft der Molecüle; man kann es daher durch entsprechende Wahl der Molecülmassen immer einrichten, dass einer gegebenen Temperatur eine ganz beliebige mittlere Geschwindigkeit der Molecüle, wenigstens innerhalb gewisser Grenzen, entspricht,

1) Nimmt man die Abstände der Resonatoren klein gegen die Wellenlänge ihrer Eigenschwingung, so erhält man für die Fortpflanzung der Strahlung total andere Gesetze, nämlich die der normalen und anomalen Dispersion, und zwar, wie ich mich besonders überzeugt habe, wesentlich in der einfachen Form, die ihnen zuerst von P. Drude (Wied. Ann. 48. p. 542. 1893) gegeben wurde, nur dass die dabei auftretenden Constanten bestimmte, durch die Dämpfung und die Abstände der Resonatoren bedingte Werte besitzen. Auch scheint mir dieser Weg bei weiterer Verfolgung zu einer Vereinigung der magneto-optischen Theorien von H. A. Lorentz und von W. Voigt zu führen (vgl. Physikal. Zeitschr. 1. p. 39. 1899).

während dagegen die Strahlungsintensität einzig und allein von der Temperatur abhängt.

Ein weiteres Bedenken gegen die vorliegende Theorie könnte man aus dem Umstand herleiten, dass dieselbe die Irreversibilität der Strahlungsvorgänge und den Begriff der Strahlungsentropie aus der Betrachtung einzelner, ja sogar eines einzigen Resonators ableitet, während man doch von der Gastheorie her anzunehmen gewohnt ist, dass erst eine sehr grosse Anzahl Molecüle das Zustandekommen der Irreversibilität und die Definition der Entropie ermöglicht.¹⁾ Dieses Bedenken lässt sich indessen leicht entkräften. Denn das Princip der Unordnung, auf welchem jede Art Irreversibilität zu beruhen scheint, liegt bei der Gastheorie in einem ganz anderen Moment als bei der Wärmestrahlung. In den Gasen sind es die zahlreichen ponderablen Molecüle, welche durch die Unregelmässigkeit ihrer Lage und ihrer Geschwindigkeit die Unordnung bedingen; im durchstrahlten Vacuum dagegen sind es die zahlreichen Strahlenbündel, welche durch ihre unregelmässig wechselnde Schwingungszahl und Intensität zur Bildung der Entropie Veranlassung geben. Bei den Schwingungen eines einzelnen Resonators kommt diese Unregelmässigkeit ebensogut zum Ausdruck wie bei der Strahlung im freien Raum. Denn während in der Gastheorie die lebendige Kraft eines einzelnen Molecüls nur einen verschwindend kleinen Bruchteil der kinetischen Energie selbst des kleinsten Gasquantums bildet und isolirt gar keine selbständige Bedeutung hat, ist in der Strahlungstheorie die Energie eines einzelnen Resonators von derselben Grössenordnung wie die der freien Strahlung in einem gegen die Dimensionen des Resonators sehr grossen Raum. Dementsprechend repräsentirt die stationäre Schwingung eines in einem stationären Strahlungsfelde befindlichen Reso-

1) In diesem Punkte liegt der hauptsächlichste Gegensatz zwischen dieser Theorie und derjenigen von W. Wien (Wied. Ann. 58. p. 662. 1896) und ebenso derjenigen von J. D. van der Waals jr. (Akad. van Wetensch. Amsterdam, 10. Januar 1900), wo von vornherein eine *grosse* Anzahl von Strahlungscentren als wesentlich für das Zustandekommen der Strahlungsgesetze betrachtet wird, während hier die Anzahl der Resonatoren für die Eigenschaften des stationären Strahlungszustandes ganz gleichgültig ist.

nators mit bestimmter Eigenperiode nicht etwa einen einheitlichen Elementarvorgang, d. h. eine einfache Sinusschwingung mit constanter Amplitude und Phase — dann müsste allerdings die Schwingungsenergie frei in Arbeit verwandelbar sein und man könnte keine Entropie definiren, — sondern sie besteht in einer Uebereinanderlagerung sehr vieler kleiner Einzelschwingungen mit nahezu gleichen Perioden und constanten Amplituden und Phasen¹⁾, oder auch, was mathematisch genau auf das Nämliche hinauskommt, in einer einzigen Schwingung mit constanter endlicher Amplitude, aber unregelmässig veränderlicher Phase. In jedem Falle kann man von einer Unordnung, also auch von einer Entropie und einer Temperatur des Resonators sprechen.

Aus diesen Ueberlegungen geht auch hervor, was mir besonders bemerkenswert scheint, dass der Hauptunterschied zwischen den kürzesten herstellbaren Hertz'schen elektrischen Wellen und den längsten herstellbaren Wärmewellen des ultraroten Gebietes nicht in der Wellenlänge liegt, sondern vielmehr in der Homogenität; denn der erstere Unterschied ist nur quantitativ, der letztere aber qualitativ. Hertz'sche Wellen sind, bei aller möglichen Complicirtheit, stets geordnete Vorgänge, auf sie ist daher die Hypothese der natürlichen Strahlung nicht anwendbar, und demgemäss lässt sich auch bei ihnen keine Entropie und keine Temperatur definiren, während dagegen selbst der homogenste Wärmestrahler einen ungeordneten Vorgang darstellt. Hierauf beruht auch die Erklärung des scheinbaren Paradoxons, welches in dem Umstande liegt, dass nach dem Wien'schen Energieverteilungsgesetz die Strahlungsintensität einer bestimmten Farbe mit unbegrenzt wachsender Temperatur nicht ebenfalls ohne Ende wächst, sondern sich einem endlichen Grenzwert asymptotisch nähert, und dass es daher unmöglich ist, die Intensität der Wärmestrahlung einer bestimmten Farbe über eine bestimmte Grenze hinaus zu steigern, während doch andererseits die Intensität Hertz'scher Wellen bestimmter Schwingungsdauer principiell an keinerlei Schranke gebunden erscheint.

1) Gleichung (13) meiner vorigen Arbeit.

§ 3. Vermehrung der Entropie durch einen im Strahlungsfeld befindlichen Resonator.

In meiner vorigen Arbeit habe ich die Ausdrücke, welche die Entropie eines Resonators und die Entropie der freien Strahlung als Funktionen der Energie und der Schwingungszahl angeben, unvermittelt durch Definition eingeführt und dann hinterher nachgewiesen, dass diese Ausdrücke wirklich dem Gesetz der Vermehrung der Entropie Folge leisten. Hier soll ein allgemeinerer Weg beschritten werden. Zunächst werden die Ausdrücke für die Erhaltung der Energie und die Vermehrung der Entropie aufgestellt, ohne von einer speciellen Annahme über die Grösse der Entropie Gebrauch zu machen, und dann wird untersucht, welcher Wert der Strahlungsentropie beizulegen ist, damit sie alle physikalischen Eigenschaften der aus der Thermodynamik abzuleitenden Function gleichen Namens besitzt. Es wird sich dabei eine ganz bestimmte Grösse für die Entropie ergeben: die nämliche, welche ich früher von vornherein benutzt habe.

Im Folgenden werden genau die Voraussetzungen und Bezeichnungen meiner früheren Arbeit angewendet, nur mit dem Unterschiede, dass die Definitionsgleichung für die Entropie als Function der Energie hier fortfällt. Demgemäss lautet das Gesetz der Erhaltung der Energie für einen Resonator von der Schwingungszahl ν nach der damaligen Gleichung (40):

$$(1) \quad \frac{dU}{dt} + \frac{3c^2\sigma}{4\pi\nu} \int d\Omega (\mathfrak{R}'' + \mathfrak{R}''' - \mathfrak{R} - \mathfrak{R}') = 0.$$

Hier bedeutet U die Energie des Resonators, t die Zeit, c die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Lichtes im Vacuum, σ das (kleine) logarithmische Decrement der Schwingungsamplituden des Resonators, $d\Omega$ den unendlich kleinen Oeffnungswinkel eines Kegels, dessen Spitze im Resonator liegt, endlich \mathfrak{R} und \mathfrak{R}' die Intensitäten der beiden, senkrecht aufeinander polarisirten, innerhalb dieses Kegels von einer Seite auf den Resonator fallenden Strahlenbündel von der Schwingungszahl ν , \mathfrak{R}'' und \mathfrak{R}''' die in der nämlichen Richtung, also auf der anderen Seite, vom Resonator ausgehenden Strahlungsintensitäten. \mathfrak{R}'' und \mathfrak{R}''' sind nach Gleichung (38) und (39) bestimmt durch die Gleichungen:

$$(2) \quad \begin{cases} \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega \\ \mathfrak{R}''' = (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta, \end{cases}$$

wobei ϑ den Winkel zwischen der Richtung des Strahles und der Axe des Resonators, ω den Winkel zwischen der Polarisationssebene von \mathfrak{R} und der durch den Strahl und die Resonatoraxe gehenden Ebene bedeutet. Die Polarisationssebene von \mathfrak{R}'' geht durch die Axe des Resonators, die von \mathfrak{R}''' ist senkrecht darauf.

Nennen wir nun weiter S die Entropie des Resonators, und \mathfrak{Q} die Intensität der Entropiestrahlung von der Schwingungszahl ν in irgend einer Richtung zu irgend einer Zeit, so ist S eine gewisse Function von U und ν , und \mathfrak{Q} eine gewisse Function von \mathfrak{R} und ν . Dann beträgt die in der Zeit dt eintretende Entropieänderung des den betrachteten Resonator umgebenden Feldes nach Gleichung (46) bei entsprechender Bezeichnung:

$$dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot \int d \Omega (\mathfrak{Q}'' + \mathfrak{Q}''' - \mathfrak{Q} - \mathfrak{Q}').$$

Nimmt man dazu die in derselben Zeit erfolgende Entropieänderung des Resonators dS , so ergibt sich als die durch die Vorgänge im Resonator hervorgerufene Aenderung der totalen Entropie S_t des Systems:

$$(3) \quad d S_t = d S + \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} dt \cdot \int d \Omega (\mathfrak{Q}'' + \mathfrak{Q}''' - \mathfrak{Q} - \mathfrak{Q}'),$$

ein Ausdruck, der ganz analog mit (1) gebaut ist.

§ 4. Specieller Fall.

Wir wollen nun gleich zur Betrachtung des speciellen Falles übergehen, dass das Feld, in welchem der Resonator liegt, sich fortwährend in einem Zustand stationärer Strahlung befindet. Die Bedingung hierfür ist, dass die auf den Resonator fallende Strahlung unpolarisirt und nach allen Richtungen constant ist, d. h.

$$\mathfrak{R} = \mathfrak{R}' = \mathfrak{R}_0$$

unabhängig von der Zeit und von der Richtung der Strahlung. Dann folgt aus (2):

$$(3a) \quad \begin{aligned} \mathfrak{R}'' &= \mathfrak{R}_0 \\ \mathfrak{R}''' &= \mathfrak{R}_0 \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta. \end{aligned}$$

Ferner aus (1), da

$$(4) \quad \begin{aligned} \int \sin^2 \vartheta d\Omega &= \frac{8\pi}{3}, \\ \frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu U - \frac{2e^2\sigma}{\nu} \mathfrak{R}_0 &= 0, \end{aligned}$$

endlich für die totale Entropieänderung aus (3), da:

$$(5) \quad \begin{aligned} \mathfrak{Q} &= \mathfrak{Q}' = \mathfrak{Q}'' = \mathfrak{Q}_0, \\ dS_t &= dS + \frac{3e^2\sigma}{4\pi\nu} dt \cdot \int d\Omega (\mathfrak{Q}''' - \mathfrak{Q}_0). \end{aligned}$$

Wenn nicht nur das den Resonator umgebende Feld, sondern das ganze System sich im Zustand stationärer Strahlung befände, so wäre auch $\mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0$, und die Energie U des Resonators würde speciell:

$$(6) \quad U_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}_0.$$

Dann wäre Energie und Entropie in allen Teilen des Systems von der Zeit unabhängig. Wir wollen daher U_0 den „stationären“ Wert der Energie des Resonators nennen; ihm nähert sich U nach (4) für wachsende Zeiten asymptotisch an.

Nun besitze die Energie des Resonators einen Wert, der nur noch wenig von dem stationären Wert U_0 abweicht, d. h.

$$(7) \quad U = U_0 + \Delta U.$$

Die kleine Grösse ΔU können wir den (positiven oder negativen) Ueberschuss der Resonatorenergie über ihren stationären Wert nennen, sie liefert offenbar ein Maass für die Grösse und die Richtung der Abweichung des Resonators von seinem stationären Zustande. Dann wird aus (4):

$$(8) \quad \frac{dU}{dt} + 2\sigma\nu \Delta U = 0$$

und aus (3a):

$$(9) \quad \mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0 + \frac{\nu^2}{c^2} \sin^2 \vartheta \cdot \Delta U,$$

folglich, durch Entwicklung in eine Taylor'sche Reihe, und mit Vernachlässigung höherer Potenzen von ΔU :

$$\mathcal{Q}''' = \mathcal{Q}_0 + \left(\frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}}\right)_0 \frac{\nu^2}{c^2} \sin^2 \vartheta \Delta U + \frac{1}{2} \left(\frac{d^2\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}^2}\right)_0 \frac{\nu^4}{c^4} \sin^4 \vartheta (\Delta U)^2.$$

Führt man dies in (5) ein, so ergibt sich, da:

$$\int \sin^4 \vartheta d\Omega = \frac{32\pi}{15},$$

$$dS_t = dS + 2\sigma\nu dt \cdot \left(\frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}}\right)_0 \Delta U + \frac{4\sigma\nu^3}{5c^2} dt \cdot \left(\frac{d^2\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}^2}\right)_0 (\Delta U)^2$$

oder nach (8):

$$dS_t = dS - dU \left\{ \left(\frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}}\right)_0 + \frac{2\nu^2}{5c^2} \left(\frac{d^2\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}^2}\right)_0 \Delta U \right\}.$$

Nun ist:

$$dS = \frac{dS}{dU} \cdot dU$$

und nach (7):

$$\frac{dS}{dU} = \left(\frac{dS}{dU}\right)_0 + \left(\frac{d^2S}{dU^2}\right)_0 \Delta U + \dots$$

Folglich durch Substitution die Entropieänderung des ganzen Systems, unter Vernachlässigung höherer Potenzen von ΔU :

$$dS_t = dU \left[\left(\frac{dS}{dU}\right)_0 - \left(\frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}}\right)_0 + \left\{ \left(\frac{d^2S}{dU^2}\right)_0 - \frac{2\nu^2}{5c^2} \left(\frac{d^2\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}^2}\right)_0 \right\} \Delta U \right].$$

§ 5. Notwendige Eigenschaften der Entropie.

Wenn der letzte Ausdruck immer positiv sein soll, wie es der zweite Hauptsatz der Thermodynamik verlangt, so muss, da dU positiv oder negativ, ΔU aber beliebig klein sein kann, allgemein die Beziehung gelten:

$$(9a) \quad \left(\frac{d\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}}\right)_0 = \left(\frac{dS}{dU}\right)_0$$

oder durch Integration, mit Rücksicht auf (6):

$$(10) \quad \mathcal{Q}_0 = \frac{\nu^2}{c^2} S_0,$$

wobei über die Integrationsconstante verfügt ist, da sie keine physikalische Bedeutung besitzt. Ebenso durch Differentiation:

$$(11) \quad \left(\frac{d^2\mathcal{Q}}{d\mathcal{R}^2}\right)_0 = \frac{c^2}{\nu^2} \left(\frac{d^2S}{dU^2}\right)_0.$$

Mit Benutzung dieser Beziehung ergibt sich:

$$dS_t = dU \cdot \Delta U \cdot \frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2}$$

indem der Index 0 jetzt als überflüssig fortgelassen ist.

Dieser Ausdruck stellt also die Entropievermehrung dar, welche in der Natur eintritt, wenn ein in einem stationären Strahlungsfelde befindlicher Resonator, dessen Energie U einen kleinen Ueberschuss ΔU über ihren stationären Wert enthält, die Energieänderung dU erleidet. Die Entropievermehrung hängt also nur ab von dU , ΔU und U , und ist überdies, wie auch von vornherein einleuchtet, den Werten von dU und von ΔU proportional. Soll sie stets positiv sein, so muss, da dU und ΔU nach (8) immer entgegengesetzte Vorzeichen haben, der letzte Factor negativ sein. Setzen wir also:

$$(12) \quad \frac{3}{5} \frac{d^2 S}{dU^2} = -f(U),$$

so ist f eine positive Function von U , und die Entropievermehrung wird:

$$(13) \quad dS_t = -dU \cdot \Delta U \cdot f(U);$$

$f(U)$ kann noch von der Schwingungszahl ν des Resonators abhängen, dagegen nicht von seiner Dämpfung σ , wie man aus der Gleichung (11) erkennt, deren linke Seite σ jedenfalls nicht enthält.

Weitere Schlüsse auf den Wert der Entropie lassen sich aus dem Satze der Entropievermehrung allein nicht ziehen, weder in dem hier betrachteten speciellen, noch in dem allgemeineren Falle, dass sich der Resonator in einem beliebigen Strahlungsfelde befindet. Ja, es lässt sich sogar direct der Nachweis liefern, dass, wenn man der Function $f(U)$ irgend eine beliebige positive Form beilegt, und daraus nach (12) und (10) die Ausdrücke von S als Function von U , und von \mathcal{Q} als Function von \mathcal{R} berechnet, der in (3) gegebene allgemeinste Wert von dS_t immer positiv ausfällt.¹⁾ Doch würde die Durchführung dieses Nachweises hier zu viel Raum in Anspruch nehmen. Jedenfalls folgt daraus so viel, dass der Satz der

1) Dieser Bedingung genügt auch die im § 1 erwähnte Formel von M. Thiesen.

Entropievermehrung an sich nicht hinreicht, um den Ausdruck der Entropie als Function der Energie zu berechnen, sondern dass zu diesem Zweck ein näheres Eingehen auf die physikalische Bedeutung der Entropiefuction notwendig ist. Insofern bedarf also die im vorletzten Absatz des § 23 meiner vorigen Arbeit gemachte Bemerkung einer Berichtigung.

§ 6. Vollständige Berechnung der Entropiefuction.

Denken wir uns nun, dass in dem betrachteten stationären Strahlungsfeld statt eines einzigen Resonators eine beliebig grosse Zahl n , mit dem bisher betrachteten ganz gleichbeschaffene, Resonatoren vorhanden sind, in denen sich während des Zeitelementes dt , unabhängig voneinander, genau die nämlichen Vorgänge abspielen. Dann ist die Energie aller Resonatoren, als Summe der Einzelenergien, $n U = U_n$, ihr Ueberschuss über ihren stationären Wert, der die Abweichung vom stationären Zustand angiebt: $n \cdot \Delta U = \Delta U_n$, ihre Aenderung im Zeitelement dt : $n \cdot dU = dU_n$, endlich ihre Entropie, als Summe aller Einzelentropien: $n S = S_n$.

Man könnte nun einen Augenblick zu der Vermutung neigen, dass S_n in derselben Weise von U_n abhängen, wie S von U ; dann würde man den Wert von S_n auch dadurch erhalten können, dass man in den Ausdruck von S , als Function von U gedacht, U_n statt U einsetzt. Indes könnte diese Vermutung durch keinerlei Ueberlegung physikalischer Art begründet werden, da der Grösse der Entropie an sich gar keine physikalische Bedeutung zukommt, ebensowenig wie dies etwa bei der absoluten Grösse eines Kräftepotentialen der Fall ist. Eine bestimmte physikalische Bedeutung besitzt vielmehr nur die im Zeitelement dt eintretende Entropievermehrung des ganzen Systems, da dieselbe das numerische Maass bildet für die Irreversibilität des Processes oder für die uncompensirte Verwandlung von Arbeit in Wärme, und auf diese Grösse lässt sich in der That eine entsprechende Schlussfolgerung mit Erfolg anwenden und durchführen. Denn der notwendige physikalische Zusammenhang zwischen Energieänderung und Entropievermehrung würde wohl kaum begreiflich erscheinen, wenn man nicht annehmen wollte, dass die Entropievermehrung bei

der betrachteten Strahlung der n Resonatoren vollständig bestimmt ist durch ihre Energie U_n , deren Abweichung ΔU_n vom stationären Wert, und die in der Zeit dt erfolgende Energieänderung dU_n , und dass infolge dessen die Grösse der Entropievermehrung auch dann erhalten wird, wenn man in den Ausdruck (13) überall U_n statt U setzt.

Andererseits ist aber diese Entropievermehrung jedenfalls gleich dem n -fachen desselben Ausdruckes (13), da sich n einander ganz gleiche Vorgänge gleichzeitig und unabhängig voneinander abspielen. Wir haben daher in leicht verständlicher Bezeichnung:

$$[-dU \cdot \Delta U \cdot f(U)]_{U_n} = -n \cdot dU \cdot \Delta U \cdot f(U)$$

oder:

$$dU_n \cdot \Delta U_n \cdot f(U_n) = n \cdot dU \cdot \Delta U \cdot f(U).$$

Setzt man hierin überall für U_n seinen Wert nU , so ergibt sich:

$$f(nU) = \frac{1}{n} f(U)$$

und die Lösung dieser Functionalgleichung ist:¹⁾

$$f(U) = \frac{\text{const.}}{U}$$

oder nach (12):

$$\frac{d^2 S}{dU^2} = -\frac{\alpha}{U},$$

wobei die positive Constante α nur noch von der Schwingungszahl ν abhängen kann.

Hieraus folgt durch zweimalige Integration:

$$(14) \quad S = -\alpha U \log(\beta U),$$

wobei β eine zweite von ν abhängige positive Constante darstellt. Eine weitere additive Integrationsconstante ist unterdrückt, da sie keine physikalische Bedeutung hat.

Endlich folgt aus (10):

$$\mathfrak{Q}_0 = -\frac{\nu^2}{c^2} \alpha U_0 \log(\beta U_0)$$

oder, mit Berücksichtigung von (6) und Weglassung des Index 0:

$$(15) \quad \mathfrak{Q} = -\alpha \mathfrak{R} \log\left(\frac{\beta c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}\right).$$

1) Der Umstand, dass n als ganze Zahl vorausgesetzt ist, kann die Allgemeinheit dieses Schlusses nicht beeinträchtigen.

Nimmt man nun noch die Definition der Temperatur ϑ des Resonators hinzu:

$$dS = \frac{dU}{\vartheta} \quad \text{oder} \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU}$$

und nach (9a) die Temperatur der Strahlungsintensität \mathfrak{R} :

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{d\mathfrak{Q}}{d\mathfrak{R}},$$

so erhält man:

$$\frac{1}{\vartheta} = -\alpha \log(\beta e U)$$

und

$$(16) \quad \frac{1}{\vartheta} = -\alpha \log\left(\frac{\beta e c^2}{\nu^2} \mathfrak{R}\right),$$

oder:

$$\mathfrak{R} = \frac{\nu^2}{\beta e c^2} e^{-\frac{1}{\alpha \vartheta}}$$

und diese Gleichung geht durch die Substitution:

$$\frac{1}{\alpha} = f(\nu), \quad \frac{1}{\beta} = \varphi(\nu)$$

in die Gleichung (56) meiner vorigen Arbeit über, die nach den thermodynamischen Untersuchungen von W. Wien¹⁾ notwendig zu der Folgerung führt, dass $f(\nu)$ und $\varphi(\nu)$ beide proportional ν sind.

Wir können daher setzen:

$$\frac{1}{\alpha} = a\nu, \quad \frac{1}{\beta} = e b\nu,$$

wobei a und b universelle positive Constante sind, und damit stellen die Gleichungen (14) und (15) genau die von mir früher unvermittelt eingeführten Definitionen der Resonatorentropie S und der strahlenden Entropie \mathfrak{Q} vor.

Aus (16) ergibt sich dann:

$$(17) \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{1}{a\nu} \log \frac{b\nu^3}{e^2 \mathfrak{R}}.$$

Die nach den Messungen von F. Kurlbaum und denen von F. Paschen von mir berechneten Zahlenwerte von a und b sind:

$$a = 0,4818 \cdot 10^{-10} [\text{sec} \times \text{Celsiusgrad}],$$

$$b = 6,885 \cdot 10^{-27} [\text{erg} \times \text{sec}].$$

1) W. Wien, Wied. Ann. 58. p. 662. 1896.

§ 7. Temperatur homocentrischer Strahlen.

Zum Schlusse soll noch, als eine specielle Anwendung des Wien'schen Gesetzes, die Temperatur einer monochromatischen unpolarisirten Strahlung berechnet werden, die von einer kleinen Fläche (Spalt) in senkrechter Richtung emittirt und durch ein beliebiges System centrirter brechender Kugelflächen nahe der Axe hindurchgegangen ist. Eine solche Strahlung besteht aus homocentrischen Bündeln und entwirft daher hinter jeder brechenden (oder spiegelnden) Fläche ein reelles oder virtuelles Bild der ersten emittirenden Fläche, wiederum senkrecht zur Axe.

Das letzte Medium nehmen wir zunächst, wie das erste, als reines Vacuum an. Dann handelt es sich zur Bestimmung der Temperatur nach Gleichung (17) nur um die Berechnung der Strahlungsintensität \mathfrak{R} (oder deutlicher \mathfrak{R}_ν) im letzten Medium, und hierzu genügt, wie leicht zu zeigen, die Gesamtintensität der monochromatischen Strahlung J_ν , die Grösse der Bildfläche F , und der räumliche Oeffnungswinkel ω des in einem Punkt des Bildes zusammentreffenden bez. von ihm ausgehenden Strahlenkegels.

Die Strahlungsintensität \mathfrak{R}_ν von der Schwingungszahl ν ist für unpolarisirte Strahlung nach § 11 meiner vorigen Arbeit dadurch defnirt, dass von einem Flächenelement $d\sigma$ einem anderen, in der Entfernung r ihm gerade gegenüberliegenden Flächenelement $d\sigma'$ in der Zeit dt die dem Schwingungszahlenintervall von ν bis $\nu + d\nu$ entsprechende Energiemenge:

$$2 \mathfrak{R}_\nu \frac{d\sigma \cdot d\sigma'}{r^2} d\nu \cdot dt$$

zugestrahlt wird. Hier ist $2 \mathfrak{R}_\nu$ die „Helligkeit“ der unpolarisirten monochromatischen Strahlung.

Bezeichnet nun $d\sigma$ ein Element der Bildfläche im letzten Medium, so ist die gesamte auf das Bild fallende monochromatische Strahlung:

$$J_\nu = 2 \mathfrak{R}_\nu \int d\sigma \cdot \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

J_ν ist, wie der vorhergehende Ausdruck, von der Dimension einer Energiemenge, da das Product $d\nu \cdot dt$ eine reine Zahl ist.

Das zweite Integral ist nichts anderes als der Oeffnungswinkel des von einem Flächenelement $d\sigma$ ausgehenden Strahlenkegels:

$$\omega = \int \frac{d\sigma'}{r^2}.$$

Stellt noch F die ganze Fläche des Bildes vor, so erhält man:

$$(18) \quad J_\nu = 2 \mathfrak{R}_\nu F \omega$$

und daraus mit Benutzung von (17) als Temperatur der Strahlung:

$$(19) \quad \vartheta = \frac{a \nu}{\log \frac{2 b \nu^3 \omega F}{c^2 J_\nu}}.$$

Wenn das betrachtete diathermane Medium nicht das Vacuum ist, sondern den absoluten Brechungsexponenten n besitzt, so muss nach dem bekannten Kirchhoff-Clausius'schen Gesetze in der Gleichung (17) die Grösse \mathfrak{R} durch \mathfrak{R}/n^2 , und daher auch in (18) J durch J/n^2 ersetzt werden, und die Formel verallgemeinert sich zu:

$$\vartheta = \frac{a \nu}{\log \frac{2 b \nu^3 n^2 \omega F}{c^2 J_\nu}}.$$

oder, mit Benutzung der Zahlenwerte von a , b und c :

$$\vartheta = \frac{0,482 \cdot 10^{-10} \cdot \nu}{\log \frac{\nu^3 n^2 F \omega}{J_\nu} - 107,8} \text{ Grad Celsius abs.}$$

Hierbei ist J_ν in Erg, ν in reciproken Secunden, F in Quadratcentimetern auszudrücken.

Die so berechnete Temperatur bleibt der betrachteten Strahlung so lange erhalten, als sie sich in dem diathermanen Medium ungestört fortpflanzt, auch wenn sie sich bis in beliebige Entfernungen und in beliebig grosse Räume ausbreitet. Denn wenn auch in grösseren Entfernungen eine immer kleinere Energiemenge durch ein Flächenelement hindurchstrahlt, so verteilt sich dieselbe dafür auf einen um so schmaleren, von dem Elemente ausgehenden Strahlenkegel, sodass der Wert von \mathfrak{R} ganz ungeändert bleibt. Daher ist die freie Ausbreitung

der Strahlung ein vollkommen reversibler Vorgang.¹⁾ Die Umkehrung desselben lässt sich etwa mit Hilfe eines passenden Hohlspiegels oder einer Sammellinse realisieren.

Fragen wir nun weiter nach der Temperatur der Strahlung in den übrigen Medien, die hinter den einzelnen brechenden Kugelflächen liegen. In jedem dieser Medien besitzt die Strahlung eine bestimmte Temperatur, die durch die letzte Formel gegeben ist, wenn man sie auf das von der Strahlung in diesem Medium erzeugte reelle oder virtuelle Bild bezieht.

Die Schwingungszahl ν der monochromatischen Strahlung ist selbstverständlich in allen Medien dieselbe; ferner ist nach den Gesetzen der geometrischen Optik das Product $n^2 F \omega$ in allen Medien gleich. Wenn daher auch noch die Gesamtintensität der Strahlung J , bei der Brechung (oder Reflexion) an einer Fläche constant bleibt, so bleibt auch ϑ constant, oder mit anderen Worten: Die Temperatur eines homocentrischen Strahlenbündels wird durch regelmässige Brechung oder Reflexion nicht geändert, falls dabei kein Energieverlust der Strahlung eintritt. In diesem Falle ist also die Brechung oder Reflexion, ebenso wie die freie Ausbreitung der Strahlung, vollkommen reversibel. Jede Schwächung der Gesamtintensität J , aber, durch Spaltung der Strahlung, sei es in zwei oder in viele verschiedene Richtungen, wie bei der diffusen Reflexion, führt zu einer Erniedrigung der Temperatur ϑ des Strahlenbündels. Thatsächlich findet ja im allgemeinen bei jeder Brechung oder Reflexion ein bestimmter Energieverlust durch Reflexion oder Brechung, und mithin auch eine Temperaturerniedrigung statt. Hier kommt also der principielle Unterschied scharf zur Geltung, den es macht, ob eine Strahlung lediglich durch freie Ausbreitung, oder ob sie durch Spaltung bez. Absorption geschwächt wird. Im ersten Fall bleibt die Temperatur constant, im zweiten wird sie erniedrigt.

1) Dieser Satz differirt einigermaassen von einer Folgerung, zu der W. Wien (Wied. Ann. 52. p. 162. 1894) gelangt: „dass alle die Veränderungen der Strahlung nicht umkehrbar sind, bei denen Strahlung ohne Arbeitsleistung ihr Volumen vergrössert.“ Nach der hier entwickelten Theorie kann dies nur dann zutreffen, wenn die Veränderungen mit Emission oder mit diffuser Reflexion oder mit einem anderen irreversibeln Vorgang verbunden sind, nicht aber, wenn es sich um die einfache geradlinige Ausbreitung schon vorhandener Strahlung handelt.

Für astigmatische Strahlenbündel lassen sich wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grad analoge Gesetzmässigkeiten aussprechen, nur wird die Berechnung der Temperatur eines astigmatischen Strahlenbündels zu complicirteren Formeln führen. Dagegen dürfte jede Art Beugung mit einer Temperaturerniedrigung bez. einer Entropievermehrung verbunden sein, sodass das Phänomen der Beugung natürlicher Strahlung ganz allgemein den irreversibeln Vorgängen zuzurechnen wäre.

Berlin, März 1900.

(Eingegangen 22. März 1900.)