

MAX PLANCK

# Ein Leben für die Thermodynamik

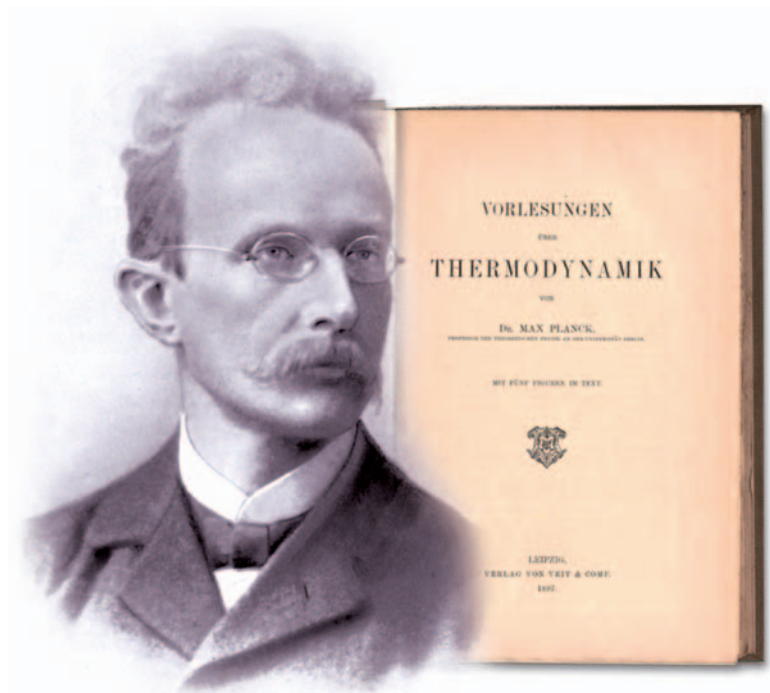
Vom Zweiten Hauptsatz der Thermodynamik zum Planckschen Wirkungsquantum.

Ingo Müller

Jede Fragestellung, mit der sich Max Planck im Laufe seiner langen, bemerkenswerten Karriere befasste, war auf die eine oder andere Weise durch die Thermodynamik motiviert sowie durch Überlegungen zur Entropie. Zwar gab es zu Anfang seiner Forscherlaufbahn, während er noch im Schatten von Rudolph Clausius und Ludwig Boltzmann stand, eine Reihe von Rückschlägen. Doch als er sich den Strahlungsprozessen zuwandte, begann Planck damit, die Thermodynamik zu gestalten und ihr seinen Stempel aufzudrücken. Ihm gelang es, die korrekte Formel für die Schwarzkörperstrahlung zu finden, durch deren Interpretation er zum Pionier der Quantenmechanik wurde.

Als es für Planck darum ging, sein Arbeitsfeld in der Physik zu wählen, entschied er sich für die damals neuen Theorien der Elektrodynamik und der Thermodynamik [1]. Besonders hatte ihn der Artikel von Rudolph Clausius beeindruckt, in dem dieser die Entropie eingeführt hatte [2], und das Buch „Die mechanische Wärmetheorie“ von Clausius [3]. Plancks Doktorarbeit [4] ist eine Umformulierung der Arbeit von Clausius und sie wurde leider von der wissenschaftlichen Welt wenig gewürdigt, wie Planck selbst in seiner „Wissenschaftlichen Selbstbiographie“ beklagte. Erfolglos versuchte er, die Arbeit seinen früheren Lehrern nahe zu bringen: Hermann von Helmholtz las sie erst gar nicht, und Robert Kirchhoff widersprach ihr. Clausius selbst machte sich nicht einmal die Mühe einer Antwort. Schließlich gab es in Plancks Theorie nichts, was Clausius nicht schon wusste. Planck bemühte sich sogar, sein Idol Clausius in Bonn zu besuchen – vergeblich.

Als Planck im Jahre 1897 sein Buch [5] zur Thermodynamik veröffentlichte, war Clausius bereits verstorben. Doch das Werk hätte ihm wohl auch nicht gefallen. Denn schließlich hatte sich Clausius erfolgreich bemüht, die Hauptsätze der Thermodynamik von Kreisprozessen und Wärmekraftmaschinen abzukoppeln. Planck dagegen empfand es als natürlich, den zweiten Hauptsatz als Axiom darüber zu formulieren, was „eine zyklisch funktionierende Maschine“ nicht leisten kann. Das war ein Rückschritt verglichen mit Clausius. In seinem Buch zeigt sich Planck auch beeindruckt von Wilhelm Ostwalds Vorstellung vom Perpetuum Mobile erster und zweiter Art – jener mittelalterlichen Nemesis der Energieumwandlung.



Archiv der Max-Planck-Gesellschaft, Berlin-Dahlem

Zwar gibt es an Plancks Dissertation nichts Fehlerhaftes auszusetzen, noch an seinem Buch. Tatsächlich ist das Buch besser als viele moderne Darstellungen. Dennoch fehlt ein Erkenntnisblitz, jener wesentliche Funke an Phantasie. Seine Erörterung, wie sich ein reversibler Prozess realisieren lässt, ist intelligent und akribisch, aber auch etwas langweilig. Vielleicht wäre es lohnender gewesen, sich auf irreversible Prozesse

Max Planck veröffentlichte 1897 sein bekanntes Buch zur Thermodynamik.

## KOMPAKT

- Max Planck wandte sich früh dem Gebiet der Thermodynamik zu, stieß aber mit seinen frühen Arbeiten zunächst auf wenig Resonanz.
- In den 1880er-Jahren befasste er sich mit Phasenübergängen, Lösungen und chemischen Reaktionen.
- Im folgenden Jahrzehnt geriet Planck in intensive Auseinandersetzungen um die „Energetik“ von Wilhelm Ostwald und den „Atomismus“ von Ludwig Boltzmann.
- Im Zusammenhang mit der Schwarzkörperstrahlung entdeckte er die Notwendigkeit zur Quantelung der Energiezustände eines Oszillators.
- Eine Extrapolation der Quantelung von Oszillatoren auf den Phasenraum freier Teilchen gestattete es Planck, der Entropie einen spezifischen Wert zuzuordnen, der mit dem Wirkungsquantum zusammenhängt, welches wir heute die Plancksche Konstante nennen.

Prof. Dr. Ingo Müller, Technische Universität Berlin, Fakultät III – Prozesswissenschaften, Fachgebiet Thermodynamik und thermische Verfahrenstechnik, Straße des 17. Juni 135, 10623 Berlin

zu konzentrieren. Aber bei diesem Thema scheint Planck dauerhaft eingeschüchtert gewesen zu sein durch Kirchhoff, der es strikt ablehnte, die Entropie außerhalb des Gleichgewichtszustandes zu verwenden; dies war auch der Grund für Kirchhoffs Kritik an Plancks Doktorarbeit.

Doch nicht nur die Geringschätzung durch Kirchhoff und Clausius enttäuschte Planck in seiner frühen Schaffensperiode. In den 1880er-Jahren – beginnend mit seiner Habilitationsarbeit – beschäftigte er sich intensiv und sachkundig mit Phasenübergängen, Lösungen und chemischen Reaktionen. Mit diesen Arbeiten teilte er dann allerdings das Schicksal vieler anderer europäischer Physiker und Chemiker:

Ihnen allen war der große amerikanische Theoretiker Josiah Willard Gibbs (1839 – 1903) zuvorgekommen, dessen Arbeiten von 1876 und 1878 in Europa erst 20 Jahre später bekannt wurden. Immerhin befand sich Planck dabei in der guten Gesellschaft solcher Leute wie Jacobus van t'Hoff, François-Marie Raoult, Henri-Louis le Chatelier, Marcellin Berthelot und sogar Hermann von Helmholtz. Dennoch gebührt Gibbs die Ehre für die neuen Entdeckungen; in vielen Fällen hatte dieser die Ergebnisse in größerer Allgemeingültigkeit formulieren können als irgendeiner seiner europäischen Konkurrenten, einschließlich Planck. Auch bei den thermodynamischen Potentialen waren Gibbs und Helmholtz Planck zuvorgekommen. Dies wird im **Infokasten** näher beleuchtet, da Notation und Argumentation wichtig sind, um die Theorie der Energetik zu diskutieren, die Ostwald vorgeschlagen hatte, die Planck und Boltzmann aber ablehnten.

In seinen Arbeiten zu elektrolytischen Lösungen entdeckte Planck, dass die beobachteten Phänomene des Anstiegs vom Siedepunkt und des Absinkens vom Gefrierpunkt doppelt so viele Partikel erforderten, wie „Salzmoleküle“ gelöst waren [6, 7]. Dies konnte mit Svante Arrhenius' damals neuer Vorstellung der Dissoziation jedes Moleküls in Ionen erklärt werden. Plancks Interpretation war zwar richtig, wurde jedoch von Arrhenius ungnädig aufgenommen, da dieser der Anwendung der Thermodynamik auf Elektrolyte widersprach.

## Energetik versus Entropie

Clausius' zweiter Hauptsatz der Thermodynamik wurde zum Ende des 19. Jahrhunderts viel diskutiert. Physiker versuchten, ihn in Beziehung zu den Dingen zu setzen, die sie schon wussten oder zu wissen glaubten. Von den Anstrengungen, den zweiten Hauptsatz in den Griff zu bekommen – oder ihn überflüssig zu machen



– erfuhr die Theorie der Energetik die weiteste Verbreitung; Ostwald war ihr lautstärkster Vertreter. Clausius' Theorie war nach Ansicht der „Energetiker“ unnötig kompliziert und vage. Diese gingen davon aus, dass der Übergang von Wärme von hoher zu niedriger Temperatur analog zum Absinken eines Gewichts zum Punkt niedrigster potentieller Energie sei. Deshalb waren sie der Meinung, dass keine Entropie nötig sei, um Irreversibilität zu beschreiben; die Mechanik – oder die Energetik – schien ausreichend: Kommt nicht ein Ball, der sich in einer Schüssel bewegt, schließlich an ihrem tiefsten Punkt zur Ruhe? Und gleichen sich nicht die Flüssigkeitsstände in einem

U-förmigen Rohr in ihrer Höhe an? Es gibt also Anzeichen für Dissipation und Irreversibilität in der Mechanik, und sie scheinen in etwa analog zu sein zum Temperatenausgleich zwischen zwei Behältern beim Prozess der Wärmeleitung. Doch dem widersprach Planck. Er führte an, die Flüssigkeit im U-Rohr könne, bei richtiger Ausgangsgeschwindigkeit und kinetischer Ausgangsenergie, genauso gut den Niveauunterschied *vergrößern*, was bei der Wärme in den Behältern unmöglich ist.<sup>1)</sup>

Immerhin gestanden die Energetiker ein, dass es sich bei Wärme um eine besondere Art von Energie handelt, insofern als Arbeit zwar vollständig in Wärme umgewandelt werden könne, aber nicht umgekehrt, so dachten sie. Sie behaupteten, wenn man Wärme in Arbeit umwandelt, müsse dies mit der Verlagerung eines gewissen Teils der Wärme auf eine niedrigere Temperatur einhergehen.

Planck konnte nun aber darauf hinweisen, dass Wärme sich sehr wohl vollständig in Arbeit umwandeln lässt, so im Falle eines idealen Gases, das isotherm expandiert. Damit hatte Planck natürlich Recht, doch es gelang ihm nicht, sich Gehör zu verschaffen. Die Schlacht um die Energetik wurde zwischen Ostwald und Boltzmann ausgetragen, wobei Planck – nach seinen eigenen Worten – die Rolle von Boltzmanns Sekundanten spielte, dessen Beiträge jedoch beiden Disputanten unwillkommen waren. Als Boltzmann sich schließlich mit der Wahrscheinlichkeitsinterpretation der Entropie durchsetzte, klang die Debatte aus, ohne dass Ostwald je seine Niederlage eingestanden hätte. In diesem Zusammenhang verkündete Planck sein vielzitiertes, kluges Diktum, wonach „sich eine neue wissenschaftliche Wahrheit nicht in der Weise durchzusetzen pflegt, dass ihre Gegner überzeugt werden und sich als belehrt erklären, sondern vielmehr dadurch, dass die Gegner allmählich aussterben und dass die heranwachsende Generation von vornherein mit der Wahrheit vertraut gemacht ist.“

► Die Arbeiten von Rudolph Clausius (1822 – 1888) inspirierten Max Planck dazu, sich dem Gebiet der Thermodynamik zuzuwenden.

1) Planck hätte auch vorbringen können, dass man die Flüssigkeit – bei niedriger Viskosität – dazu bringen kann, zwischen den beiden Armen des Rohrs zu schwingen, bis die kinetische Energie soweit abgeschwächt ist, dass sich die Niveaus angleichen. Dies kann bei Wärme niemals geschehen.

Aus eigener Erfahrung weiß ich, dass sich ein wissenschaftlicher Streit zwischen zwei beherrschenden Persönlichkeiten im letzten Stadium oft durch Tatsachenverdrehung und Verdunkelung auszeichnet, wodurch das Streitobjekt dauerhaft am Leben erhalten wird. Genau dies geschah mit der Energetik. Selbst heute noch hört man von Dissipation, Energiedegradierung oder Dissipationspotentialen sprechen, ohne klaren Bezug zur Erzeugung von Entropie. Planck war leider nicht derjenige, der die Frage ein für allemal klären konnte. Seine Einwände gegen Ostwald waren schön und gut, doch er drang nicht an die Grundlagen heran; zu sehr war er durchdrungen von Clausius' Formalismus. Vielleicht kommt noch dazu, dass Planck nicht genug über Mechanik wusste und wahrscheinlich so gut wie nichts über Kontinuumsmechanik. Dabei ist das alles bei näherer Betrachtung ganz einfach:

Als Julius Robert Mayer die Energieerhaltung entdeckte, den ersten Hauptsatz der Thermodynamik, geschah dies gänzlich im Hinblick auf ein Gewicht, welches aus großer Höhe herabfällt und dabei seine potentielle Energie zunächst in kinetische Energie und dann, beim Aufprall auf den Boden, in Wärmeenergie umwandelt. Ebenso betrachtete Mayer den Fall der chemischen Energie von Schießpulver, die in die kinetische Energie einer Kanonenkugel umgewandelt wird. Angesichts dieser frühen Erkenntnisse ist es geradezu paradox, dass in den Artikeln von Clausius und Planck, in denen die Autoren den ersten und zweiten Hauptsatz herleiteten, potentielle und kinetische Energie überhaupt nicht erwähnt sind. Auch in modernen Lehrbüchern erscheinen sie nicht in diesem Zusammenhang. Bis zum heutigen Tage folgen alle Autoren der von Clausius vorgegebenen Linie und schreiben so die Verwirrung fort. Zum besseren Verständnis muss man sich klarmachen, dass es zwei Formen des Energiesatzes gibt, nämlich

$$\frac{d(U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}})}{dt} = \dot{Q} + \dot{W} \quad \text{und} \quad (1)$$

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{int}}. \quad (2)$$

Beide Formen sind äquivalent. Mithilfe des Impulsatzes lassen sie sich ineinander umformen. Doch natürlich unterscheiden sich die Arbeitsterme. Wir haben

$$\dot{W} = \int_{\partial V} t_{ij} w_i n_j dA \quad (3)$$

und

$$\dot{W}_{\text{int}} = \int_V t_{ij} \frac{\partial w_i}{\partial x_j} dV, \quad (4)$$

wobei  $t_{ij}$  den Spannungstensor bezeichnet,  $w_i$  die Geschwindigkeit und  $n_j$  den äußeren Normalenvektor der Oberfläche  $\partial V$  des Volumens  $V$ . Nur  $\dot{W}$  in Gl. (1) und (3), lässt sich von außen kontrollieren, da es durch ein Oberflächenintegral gegeben ist. Ein wichtiger Spezialfall zur Kontrolle ist eine unbewegliche Oberfläche, sodass  $w_i$  auf  $\partial V$  verschwindet. In diesem Fall haben wir offensichtlich

$$\dot{W} = 0, \quad (5)$$

wobei  $\dot{W}_{\text{int}}$  beliebig ist.

Wir wenden uns nun Clausius' zweitem Hauptsatz zu, also Gl. (ii) im Infokasten: Genauer sollte dieser wie folgt lauten

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{\dot{Q}}{T_0}, \quad (6)$$

wobei  $T_0$  die homogene Temperatur auf der Oberfläche  $\partial V$  bezeichnet, da dies der einzige von Clausius betrachtete Fall ist.<sup>2)</sup> Wenn man  $\dot{Q}$  und  $\dot{W}$  zwischen Gleichungen (1), (5), und (6) eliminiert, erhält man

$$\frac{d(U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} - T_0 S)}{dt} \leq -S \frac{dT_0}{dt}, \quad (7)$$

sodass bei konstantem  $T_0$  die Größe

$$A \equiv U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}} - T_0 S \quad (8)$$

gegen ein Minimum konvergiert. Das Minimum wird im Gleichgewicht erreicht, einem statischen Zustand, bei dem alle Veränderungen zum Stillstand gekommen sind. Man beachte, dass zu Beginn des Prozesses innerhalb von  $V$  alles Mögliche geschehen kann: Turbulente Bewegung, Scherspannungen, Druck- und Temperaturgradienten, Wärmeleitung, chemische Reaktionen und Phasenübergänge, möglicherweise auch plastische Verformung (Kriechen) und Spannungsrelaxation. Dies alles wird schließlich zur Ruhe kommen, und wenn es soweit ist, nimmt die verfügbare freie Energie  $A$  ein Minimum ein – vorausgesetzt, die Oberfläche ist in Ruhe, und die Oberflächentemperatur wird konstant gehalten.

Somit können wir nur feststellen, dass eine kleine Energie  $U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$  dem Gleichgewicht förderlich

2) Mir ist natürlich bewusst, dass Clausius  $T$  schrieb, aber er meinte die homogene Temperatur  $T_0$  auf dem Rand  $\partial V$ . Alles andere ergibt keinen Sinn. Wenn wir irreversible Prozesse betrachten, dann ist  $T_0$  im Allgemeinen verschieden von den Werten des Temperaturfeldes im Inneren von  $V$ .

### DAS PLANCK-POTENTIAL

Der erste und zweite Hauptsatz der Thermodynamik, wie Clausius – und Planck – sie schrieben, lauten

$$\frac{dU}{dt} = \dot{Q} + \dot{W}_{\text{int}} \quad \text{und} \quad (i)$$

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{\dot{Q}}{T} \quad (ii)$$

In Worten: Die Änderungsrate der inneren Energie ist auf Wärme und Arbeit zurückzuführen; und die Änderungsrate der Entropie ist größer als die Wärme geteilt durch die Temperatur. Die Gleichheit gilt für einen langsamen, umkehrbaren Prozess, d. h. einer Folge von Gleichgewichtszuständen. Unter sehr speziellen Bedingungen – im Wesentlichen bei einem homogenen Druck  $p$  – ist die Arbeit proportional zu der Änderungsrate des Volumens  $V$ , und wir können schreiben

$$\dot{W}_{\text{int}} = -p \frac{dV}{dt}. \quad (iii)$$

Offensichtlich wächst nach Gl. (ii) die Entropie auf ein Maximum in einem adiabatischen Prozess, wobei gilt  $\dot{Q} = 0$ . Und gemäß Gl. (i) und (iii) besteht eine Möglichkeit,  $\dot{Q} = 0$  herzustellen, darin,  $U$  und  $V$  konstant zu halten.

Wenn ein Prozess nicht adiabatisch ist, können wir  $\dot{Q}$  und  $\dot{W}$  zwischen Gl. (i) und (ii) und (iii) eliminieren, und erhalten

$$\frac{dS}{dt} \geq \frac{1}{T} \frac{dU}{dt} + \frac{p}{T} \frac{dV}{dt},$$

Diese Relation führt zu einer interessanten Alternative für den Anstieg der Entropie. Wenn wir das **Planck-Potential**

$$\Phi = S - \frac{1}{T} U - \frac{p}{T} V$$

einführen, erhalten wir

$$\frac{d\Phi}{dt} \geq -U \frac{d(1/T)}{dt} - V \frac{d(p/T)}{dt},$$

sodass das Planck-Potential in einem isothermischen und isobarischen Prozess auf ein Maximum steigt.

Das ist eine schöne Eigenschaft, doch zu der Zeit, als Planck sein Potential vorstellte hatten Helmholtz und Gibbs mit ihren Arbeiten bereits andere Potentiale fest etabliert, nämlich  $F(T, V) \equiv U - TS$ , **Helmholtz' freie Energie**, und  $G(T, p) \equiv U - TS + pV$ , **Gibbs' freie Energie**. Damit blieb das Planck-Potential schließlich nur eine Fußnote der Thermodynamik, wenn es überhaupt einmal erwähnt wird.

3) Viele Beispiele des universellen Wettstreits zwischen Entropie und Energie sind in [9] behandelt.

4) Zu dieser Zeit gab es auch Vertreter, welche die Existenz von Atomen gänzlich bezweifelten, an vorderster Front Ernst Mach (1838–1916).

5) So nannte ihn Planck in seiner „Wissenschaftlichen Selbstbiographie“ [1].

ist, ebenso wie eine große Entropie  $S$ . Dies lässt sich folgendermaßen interpretieren:

■ Wenn  $T_0$  sehr klein ist, kann man den Entropieterm vernachlässigen, und die zur Verfügung stehende freie Energie konvergiert gegen ein Minimum, weil  $U + E_{\text{pot}} + E_{\text{kin}}$  gegen ein Minimum konvergiert.

■ Wenn  $T_0$  sehr groß ist, kann man die energetischen Terme vernachlässigen, und die verfügbare freie Energie  $A$  konvergiert gegen ein Minimum, weil die Entropie gegen ein Maximum konvergiert.

■ Generell werden bei mittleren Werten von  $T_0$  weder die Energie ein Minimum noch die Entropie ein Maximum erreichen. Energie und Entropie sind dann im Wettstreit, und als Folge wird die verfügbare freie Energie  $A$  minimal.<sup>3)</sup>

Damit ergibt sich für die Argumentationen der Energetiker ein Schlupfloch bei tiefen Temperaturen  $T_0$ : Die Energie konvergiert gegen ein Minimum, *aber nur weil die Entropie schneller wächst als  $\dot{Q}/T$* , denn daher rührt das Ungleichheitszeichen. Eine genaue Analyse von  $U$ ,  $E_{\text{kin}}$  und  $E_{\text{pot}}$  zeigt dann, dass  $E_{\text{kin}}$  im Gleichgewicht den Wert Null hat, und dass sowohl  $E_{\text{pot}}$  als auch  $U$  minimal sind – bei niedriger Temperatur!

## Der Streit um den Atomismus

In einem Artikel Plancks von 1882 lesen wir [10]: „Der zweite Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, consequent durchgeführt, ist unverträglich mit der Annahme endlicher Atome.“ Er erwartet einen „Kampf zwischen diesen beiden Hypothesen ..., der einer von ihnen das Leben kostet.“ Und lässt keinen Zweifel, mit welchem Ergebnis er rechnet: „[Es] scheinen mir augenblicklich verschiedenartige Anzeichen darauf hinzudeuten ... dass man sich schliesslich zur Aufgabe der atomistischen Theorie wird entschließen müssen.“ Bei anderer Gelegenheit, im Jahr 1891 kritisiert Planck Maxwell und Boltzmann, weil die Fruchtbarkeit der

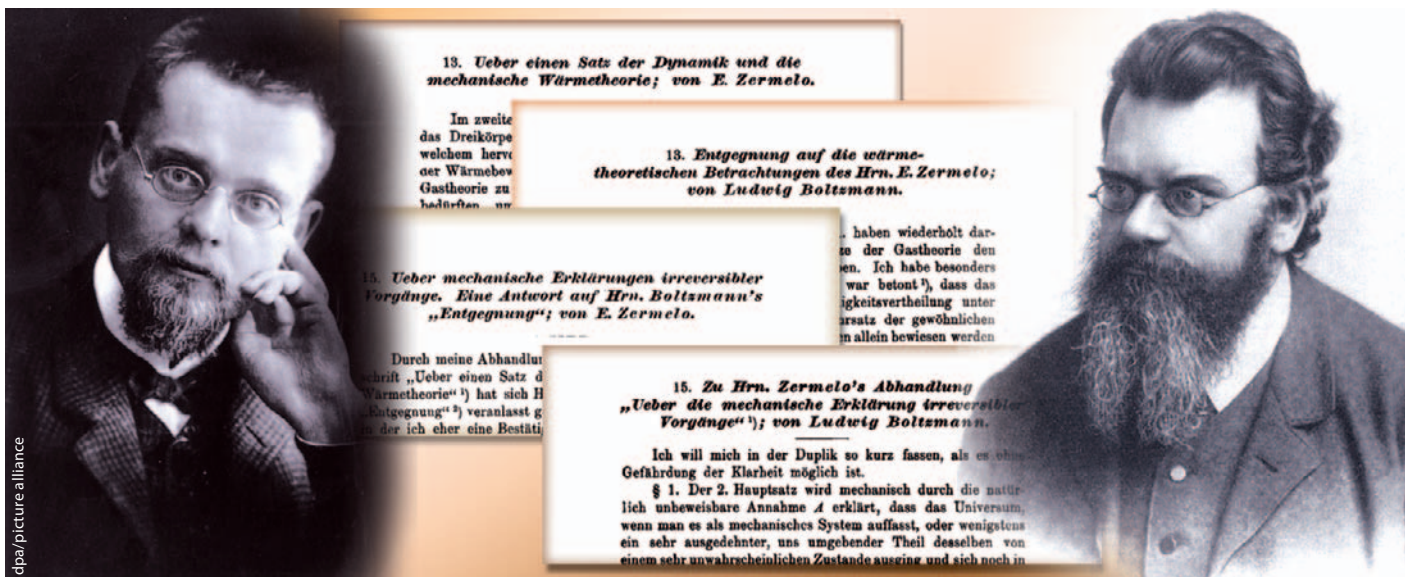
gewonnenen Resultate in keinem Verhältnis zu der bewundernswürdigen physikalischen und mathematischen Geschicklichkeit der Autoren stehe [11]. In der Tat ein schwaches Lob.

Dies darf jedoch wohl nicht als Plädoyer gegen Atome an sich ausgelegt werden.<sup>4)</sup> Wie könnte Planck schließlich etwas gegen Atome haben, wo er doch in seiner Arbeit zu Salzlösungen die Aufspaltung der Moleküle in Ionen favorisiert hatte. Nein, was Planck ablehnte war wohl der *Atomismus*, die Wahrscheinlichkeitsinterpretation dessen, wozu Atome in der Lage sein könnten.

So ist durchaus denkbar, dass sich die Atome und Moleküle unter einem Stein, der auf einem kalten Untergrund liegt, irgendwie organisieren, ihre Geschwindigkeiten angleichen und den Stein nach oben treten. So verliert der Boden die Energie, die auf den Stein übergeht, und wird kälter. Anschließend könnten wir den Stein in heißes Wasser fallen lassen, wo er seine Energie verliert und das Wasser noch weiter aufheizt. Damit hätten wir die Übertragung von Wärme von kalt nach heiß beobachtet, was jedoch nach Clausius dem zweiten Hauptsatz widerspricht. Für Planck war ein solcher Prozess damit unmöglich, Punkt! Boltzmann hielt einen solchen Vorgang hingegen lediglich für unwahrscheinlich, wenn auch in der Tat in sehr hohem Maße.

Als Stellvertreter Plancks focht sein talentierter Schüler<sup>5)</sup> Ernst Zermelo die Schlacht gegen Boltzmanns *H*-Theorem [12], die Verkörperung von Atomismus und Irreversibilität in der kinetischen Theorie der Gase. Zermelos Einwände waren stichhaltig und wohl überlegt, und wenn wir der Wahrheit die Ehre geben, so konnte Boltzmann sie nicht widerlegen. Dennoch trug Boltzmann am Ende den Sieg davon, denn mit der Zeit fanden sich die Physiker mit einer fast periodischen Welt ab und mit einer Verringerung der Entropie bei Fluktuationen.

Die hitzige Diskussion half Boltzmann vielleicht sogar dabei, die probabilistische Natur des Entropie-



Den hartnäckigen Streit um den Atomismus trugen Ernst Zermelo (1871–1953, links), gewis-

sermaßen als Stellvertreter von Max Planck, und Ludwig Boltzmann (1844–1906) im Jahr 1896 auf

den Seiten der Annalen der Physik aus [12].

anstiegs – oder seiner  $H$ -Funktion – zu erfassen, die er ursprünglich entweder gar nicht bemerkt oder nur „zu erwähnen vergessen“ hatte. Eines der letzten Argumente Boltzmanns in der Diskussion mit Zermelo ist interessant: Es bezieht sich auf Fluktuationen im Universum. Demnach spiele es keine Rolle, ob eine Fluktuation sich gerade aufbaut oder abbaut, denn wir Menschen würden unsere subjektive Vorstellung von der Zeit so anpassen, dass zukünftige Zustände immer die wahrscheinlicheren wären, d. h. Zustände höherer Entropie. Diese verblüffende Idee wurde meines Wissens nie von jemandem ernsthaft aufgegriffen – jedenfalls nicht außerhalb des Gebiets der Science Fiction.

Zermelo wurde später ein bedeutender Mathematiker, der Begründer der axiomatischen Mengenlehre. Darum können wir getrost auf seine Fähigkeit zu logischem Denken vertrauen. Kurze Zeit später muss er allerdings seine Meinung zur Wahrscheinlichkeit in der Thermodynamik geändert haben, sonst hätte er wohl kaum Gibbs' Büchlein zur statistischen Mechanik ins Deutsche übersetzt [13]. Und Planck? Nun, Planck wurde in späteren Jahren zum glühenden Anhänger Boltzmanns. Es gibt das Gerücht – berichtet von David Lindley – dass er Boltzmann für den Nobelpreis vorschlug [8], und Planck nimmt für sich in Anspruch, dem allgegenwärtigen  $k$  in statistischen Formeln den Namen Boltzmann-Konstante gegeben zu haben. Leider kam Plancks Sinneswandel zu spät, und Lindley vermutet, dass Boltzmann nie davon erfahren hat.

### Konservative Dämpfung – ein Mechanismus für echte Irreversibilität?

Diese neue Würdigung von Boltzmanns Leistung entwickelte sich allerdings erst, nachdem Planck selbst wissenschaftlich „angekommen war“, d. h. erst nach der Formulierung und Interpretation des Strahlungsspektrums von schwarzen Körpern oder in Hohlräumen. In den 1890er-Jahren dauerte die Kontroverse zwischen Planck und Boltzmann noch an, und das  $H$ -Theorem war nur eine der Fronten. Die andere war die Strahlung.

Da Planck große Zweifel an der atomistischen oder probabilistischen Interpretation der Irreversibilität hegte, sah er sich genötigt, selbst eine alternative Interpretation zu finden, und er glaubte, diese gefunden zu haben: Strahlungsdämpfung erschien ihm als nahegelegener Mechanismus für echte oder absolute – im Gegensatz zu wahrscheinlicher – Irreversibilität. Also leitete er die Bewegungsgleichung eines eindimensionalen Oszillators, mit Masse  $m$ , Ladung  $e$ , und Eigenfrequenz  $\nu$  in einem elektrischen Feld  $E(t)$  her. Er ex-



Physikalisches Institut, Universität Bonn

trapolierte Heinrich Hertz' Formel für einen oszillierenden Dipol in der Fernfeldnäherung und erhielt für einen Oszillator im Hohlraum [14]

$$m\ddot{x} + \frac{8\pi^2 e^2}{3c^3} \nu^2 \dot{x} + 4\pi m \nu^2 x = E(t). \quad (9)$$

Dazu sagte Planck [15]: „Einen lediglich aus konservativen Wirkungen bestehenden und dennoch einseitig verlaufenden Vorgang glaube ich erblicken zu müssen in [der Strahlungsdämpfung]. ... Diese geschieht ohne Leitungswiderstand und ohne Joulesche Wärme.“ Boltzmann widersprach umgehend, und sehr viel später äußert der dann hochgeachtete ältere Wissenschaftler Planck: „Boltzmann, mit seiner reiferen Erfahrung in diesen Fragen, führte den Nachweis, dass nach den Gesetzen der klassischen Dynamik,

jeder der von mir betrachteten Vorgänge auch in genau entgegengesetzter Richtung verlaufen kann, derart, dass eine einmal von dem Oszillator emittierte Kugelwelle umgekehrt von außen nach innen fortschreitend bis auf den Oszillator zusammenschumpft, [und] von ihm wieder absorbiert wird, ...“ [1].

Dieses Eingeständnis sucht man 1897 in Plancks Reaktion auf Boltzmanns Kritik allerdings vergebens. Damals versuchte er, sich mit der Behauptung aus der Affäre zu ziehen, Boltzmann habe in seiner Kritik eine von Plancks technischen Annahmen verletzt, wonach Singularitäten im Feld ausgeschlossen sind [16]. Das war eine schwache Antwort.<sup>6)</sup> Doch Planck schreibt unverzagt vier weitere Artikel über „Irreversible Strahlungsvorgänge“<sup>7)</sup> und dann noch eine Zusammenfassung [17]. Jedesmal wenn er zu enthusiastisch die *absolute Irreversibilität* der Strahlung proklamierte, erhob Boltzmann Einspruch. Und am Ende stellte sich das ganze Konzept der *konservativen Dämpfung* als Sackgasse heraus. Es ging an seinen Schwächen zugrunde, noch bevor es sich zu einer generellen Erklärung der Irreversibilität entwickeln konnte, die dann z. B. auch ungeladene Teilchen hätte einschließen müssen.

### Hohlraum- oder Schwarzkörperstrahlung

Doch Planck mühte sich beim Thema Strahlung nicht vergeblich. Seine Forschungen brachten ihn ganz natürlich dazu, einen von Strahlung erfüllten Hohlraum mit reflektierenden Wänden zu betrachten, in dem lineare Oszillatoren schweben, einer für jede Eigenfrequenz  $\nu$ . Er zeigt, dass im Gleichgewicht – wo ein Oszillator mit Eigenfrequenz  $\nu$  genauso viel Strahlung aussendet wie er absorbiert – seine mittlere Energie  $U_\nu$  universell verknüpft ist mit der Energiedichte  $e_\nu$ , die in der Fourier-Harmonischen der Frequenz  $\nu$  des Strahlungsfeldes liegt.

◀ Die intensive Beschäftigung mit dem wissenschaftlichen Werk von Heinrich Hertz (1857 – 1894) brachte Planck dazu, sich dem Problem der Anwendung der Thermodynamik auf Emissions- und Absorptionsvorgänge elektromagnetischer Schwingungen zuzuwenden.

6) Natürlich hätte Planck antworten können, dass die einfallende Welle extrem unwahrscheinlich sei, aber dies hätte seine Absichten vereitelt: Wahrscheinlichkeit war für ihn zu dieser Zeit Anathema.

7) Planck schrieb insgesamt fünf Mitteilungen über „Irreversible Strahlungsvorgänge“, erschienen in den Sitzungsberichten der Preussischen Akademie der Wissenschaften am 4. 2., 8. 7. und 16. 12. 1897 sowie am 7. 7. 1898 und 18. 5. 1899.

8) Der Einfachheit halber verwende ich  $h$  und  $k$ , wo sie hingehören. In Plancks Arbeiten kamen dagegen willkürliche Proportionalitätskonstanten vor (manchmal auch Funktionen von  $\nu$ ), deren Verhältnis zu  $h$  und  $k$  erst später identifiziert wurden.

$$U_\nu = \frac{c^3}{4\nu^2} e_\nu \quad (10)$$

Diese Formel war für Planck wichtig, „weil sich dadurch das ganze Problem insofern vereinfachen ließ, als statt der Energie der Strahlung die Energie eines Oszillators gesetzt werden konnte, und dadurch an die Stelle eines verwickelten, aus vielen Freiheitsgraden zusammengesetzten Systems ein einfaches System von einem einzigen Freiheitsgrad trat.“ [1]

Weniger Glück hatte Planck mit seiner Definition der Entropie des Oszillators. Er wählte<sup>8)</sup>

$$S_\nu = - \frac{k}{h\nu} U_\nu \ln \frac{U_\nu}{eh\nu} \quad (11)$$

Für diese Wahl gab es keine wirklich gute Motivation, und der Leser von Plancks Arbeiten gewinnt den Eindruck, Planck hätte die Entropie gerade so gewählt, damit sie Wiens Strahlungsformel liefert, welche noch bis 1900 weithin als guter Ansatz für das Schwarzkörperspektrum akzeptiert war. Und tatsächlich, wenn man

$$\frac{1}{T} = \frac{\partial S_\nu}{\partial U_\nu} = - \frac{k}{h\nu} \ln \frac{U_\nu}{eh\nu}$$

berechnet und (10) verwendet, erhält man

$$e_\nu = \frac{4h\nu^3}{c^3} \exp\left(\frac{h\nu}{kT}\right) \quad (12)$$

Das ist Wiens Gesetz; somit konnte Planck für sich in Anspruch nehmen, jene Gleichung aus seiner Definition der Entropie abgeleitet zu haben. Wiens Gesetz passte sehr gut zum Hochfrequenzbereich des beobachteten Schwarzkörperspektrums. Außerdem implizierte es Wiens eigenes Verschiebungsgesetz sowie das Stefan-Boltzmannsche  $T^4$ -Gesetz. Doch dann gab es neue Erkenntnisse von experimenteller Seite: Die  $\nu^3$ -Abhängigkeit von Wiens Gesetz bei geringen Frequenzen war falsch.

Nachdem Planck von seinem Kollegen Ferdinand Kurlbaum [22] erfahren hatte, dass Wiens Formel bei

kleinen Frequenzen nicht stimmt, musste Planck eine neue Entropie finden, um Gl. (11) zu ersetzen. Dies geschah gewissermaßen durch „trial and error“. In seinem Artikel [23] schreibt Planck: „Im Verfolg dieses Gedankens bin ich schliesslich dahin gekommen, ganz willkürliche Ausdrücke für die Entropie zu konstruieren, .... Unter den so aufgestellten Ausdrücken ist mir nun einer besonders aufgefallen, der dem Wienschen an Einfachheit am nächsten kommt. .... Derselbe ergibt sich, wenn man setzt

$$\frac{\partial^2 S_\nu}{\partial U_\nu^2} = - \frac{\frac{k}{h\nu}}{U_\nu(1 + \frac{U_\nu}{h\nu})} \quad (13)$$

In seiner Autobiografie und in seiner Rede vor dem Nobelkomitee 1920 beschreibt Planck ein spezielleres und direkteres Vorgehen: Kurlbaums Messungen zufolge sollte

$$\frac{\partial^2 S_\nu}{\partial U_\nu^2} = - \frac{k}{U_\nu^2}$$

für kleine Frequenzen gelten, sodass nichts näher lag als Gl. (13) zu wählen, um einen Ausdruck zu finden, der für große Frequenzen gegen  $-(k/h\nu)/U_\nu$  konvergiert und für kleine gegen  $-k/U_\nu^2$ . Das war's schon! Mit

$$\frac{\partial S_\nu}{\partial U_\nu} = \frac{1}{T}$$

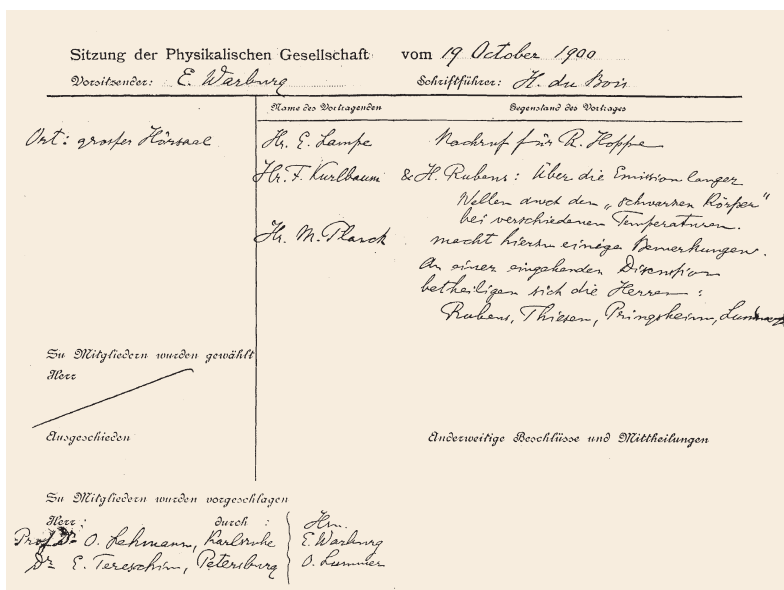
erhielt Planck so durch Intergration von Gl. (13)

$$U_\nu = \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (14)$$

und daraus, mit (10),

$$e_\nu = \frac{4\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{\exp(h\nu/kT) - 1} \quad (15)$$

Die Integrationskonstante wurde so gewählt, dass  $U_\nu$  bei unendlichem  $T$  ebenfalls unendlich ist. Gleichung (15) ist Plancks Strahlungsformel. Innerhalb eines Tages nach ihrer Veröffentlichung konnte Kurlbaum sie für alle Frequenzen bestätigen. Für  $h$  ergab sich der Wert  $6.55 \times 10^{-34}$  Js. Die Formel markiert den Beginn der Quantenmechanik.



Ferdinand Kurlbaum präsentierte seine Messergebnisse, die zeigten das die Strahlungsformel von Wilhelm Wien bei kleinen Frequenzen versagte, in der

Sitzung vom 19. Oktober 1900 der Deutschen Physikalischen Gesellschaft. In derselben Sitzung stellte Max Planck erstmals die korrekte Strahlungsformel vor.

### Diskrete Energieniveaus

Es ist schon wichtig, die korrekte Formel des Strahlungsspektrums eines Schwarzkörpers zu haben. Aber bis zu diesem Punkt besaß sie – in Plancks Worten – als „glücklich erratenes Gesetz doch nur eine formale Bedeutung“ [1]. Jedoch die Folgerung (14) für die mittlere Energie von Oszillatoren waren erstaunlich. Die Frage war natürlich, warum  $U_\nu$  überhaupt von  $\nu$  abhängig ist, und warum Oszillatoren mit großen Energieanteils  $kT$  bekamen.

Die Antwort lag in diskreten Energieniveaus des Oszillators, wobei die Stufen zwischen ihnen umso höher sind, je größer die Eigenfrequenz ist. Daher kann die thermische Bewegung nicht die Energie aufbringen, um höhere Stufen zu überwinden. Man weiß nicht, wie Planck auf diskrete Stufen kam. Vielleicht hatte er die Idee von Boltzmann, der diskrete Energien bei der Ableitung der Boltzmann-Gleichung verwendet hatte [24].

Doch Boltzmann hatte dies nur als Hilfswerkzeug ohne physikalische Bedeutung angesehen. Für Planck jedoch wurden die diskreten Niveaus wesentlich.

In Plancks Mitteilung [25] vom 14. Dezember 1900 und in seinem folgenden, detaillierteren Artikel [26] verteilt er eine Energie  $U_N$  über  $N$  Oszillatoren mit Eigenfrequenz  $\nu^9$ , um so für die Oszillatoren die Mittelwerte von Energie und die Entropie berechnen zu können – oder die Erwartungswerte für einen Oszillator. Er sagt dazu: „Wenn  $U_N$  als unbeschränkt teilbare Grösse angesehen wird, ist die Verteilung auf unendlich viele Arten möglich. Wir betrachten aber und dies ist der wesentlichste Punkt der ganzen Berechnung  $U_N$  zusammengesetzt aus einer ganz bestimmten Anzahl  $P$  endlicher gleicher Teile  $\varepsilon \dots$  der Energieelemente<sup>10</sup>, sodass  $U_N/\varepsilon = P$  gilt. Den Gesetzen der Kombinatorik zufolge beträgt die Zahl der Möglichkeiten für diese Verteilung

$$W = \frac{(P + N - 1)!}{P!(N - 1)!} \quad (16)$$

und mittels Boltzmanns Relation  $S_N = k \ln W^{11}$  erhält Planck (mit Hilfe der Stirling-Formel) die Entropie der Oszillatoren,

$$S_N = Nk \left[ \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) \ln \left(1 + \frac{U}{\varepsilon}\right) - \frac{U}{\varepsilon} \ln \frac{U}{\varepsilon} \right], \quad (17)$$

wobei  $U = U_N/N$  der mittleren Energie eines Oszillators entspricht. Im Gleichgewicht haben alle Oszillatoren die gleiche Temperatur, und die Entropie eines Oszillators ist  $S = S_N/N$ . Mit der Temperatur

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

folgt dann, dass gilt

$$U = \frac{\varepsilon}{\exp\left(\frac{\varepsilon}{kT}\right) - 1}. \quad (18)$$

Der Vergleich mit Gl. (14) ergibt  $\varepsilon = h\nu$  als das „Element der Energie“. Die Diskretisierung ist für die Argumentation unentbehrlich.

## Schlussbemerkung

Planck griff alle Probleme der Thermodynamik auf, die ihm begegneten, und wenn er sich manchmal geirrt hat, – so beim Atomismus und bei der „conservativen Dämpfung“ – so ist das wohl verzeihlich. In Anlehnung an den spanischen Philosophen und Schriftsteller Miguel Unamuno (1864–1936) möchte man sagen: „Wenn ein Mensch niemals irrt, dann nur, weil er nie etwas sagt.“ Und das kann man Planck wirklich nicht vorwerfen – ganz im Gegenteil! Seine gesammelten Werke füllen drei Bände mit insgesamt fast 2000 Seiten, einschließlich einer wissenschaftlichen Autobiographie, die uns durch seine Überlegungen führt, so wie er sie sah, wenn auch im Rückblick zum Teil etwas verklärt durch die Perspektive des erfolgreichen und erfahrenen Wissenschaftlers.

Dieser Artikel ist die übersetzte und gekürzte Version des Artikels „Max Planck – a life for thermodynamics“, der in der Sonderausgabe der Annalen der Physik zum 150. Geburtstag von Max Planck erschienen ist [27].

## Literatur

- [1] M. Planck, Wissenschaftliche Selbstbiographie, 5. Aufl., J. A. Barth, Leipzig (1970); auch in: J. Heilbron, Max Planck, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart (2006), S. 348
- [2] R. Clausius, Pogg. Ann. Physik **125**, 353 (1865)
- [3] R. Clausius, Die mechanische Wärmetheorie, Vieweg, Braunschweig (1876)
- [4] M. Planck, Über den zweiten Hauptsatz der mechanischen Wärmetheorie, Inauguraldissertation, Th. Ackermann, München (1878)
- [5] M. Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, 10. Aufl., De Gruyter, Berlin (1954)
- [6] M. Planck, Wiedemanns Annalen **34**, 139 (1888)
- [7] M. Planck, Z. f. Phys. Chemie **2**, 343 (1888)
- [8] D. Lindley, Boltzmann's Atom, The Free Press, New York (2001)
- [9] I. Müller und W. Weiss, Entropy and Energy – A Universal Competition, Springer, Heidelberg (2005)
- [10] M. Planck, Wiedemanns Annalen **15**, 446 (1882)
- [11] M. Planck, Z. f. Phys. Chemie **8**, 647 (1891)
- [12] E. Zermelo, Ann. Physik **57**, 485 (1896); L. Boltzmann, Ann. Physik **57**, 773 (1896); E. Zermelo, Ann. Physik **60**, 793 (1896); L. Boltzmann, Ann. Physik **59**, 392 (1896)
- [13] J. W. Gibbs, Elementary Principles in Statistical Mechanics, Yale University Press (1902); Elementare Grundlagen der statistischen Mechanik, dt. Übers. von E. Zermelo, J. A. Barth Leipzig (1905)
- [14] H. Hertz, Ann. Physik **36**, 1 (1889)
- [15] M. Planck, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. (1897), S. 57
- [16] M. Planck, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. (1897), S. 715
- [17] M. Planck, Ann. Physik **1**, 69 (1900)
- [18] M. Planck, Ann. Physik **1**, 719 (1900)
- [19] A. Einstein, DPG Verhandlungen **18**, 318 (1916)
- [20] Lord Rayleigh, Phil. Mag. **49**, 539 (1900)
- [21] S. G. Brush, The Kind of Motion We Call Heat, North Holland, Amsterdam (1976)
- [22] H. Rubens und F. Kurlbaum, Sitz.-Ber. Preuß. Akad. Wiss. (1900), S. 929.
- [23] M. Planck, DPG-Verhandlungen **2**, 202 (1900)
- [24] L. Boltzmann, Sitz.-Ber. Akad. Wiss. Wien, **66**, 275 (1872)
- [25] M. Planck, DPG Verhandlungen **2**, 237 (1900)
- [26] M. Planck, Ann. Physik **4**, 553 (1901)
- [27] I. Müller, Ann. Physik **17**, 73 (2008)

## DER AUTOR

Ingo Müller studierte Maschinenbau und Physik an der RWTH Aachen, wo er 1966 auch promovierte. Als Assistant- und Associate-Professor arbeitete er anschließend bis 1975 an der Johns Hopkins University in Baltimore (USA). Müller habilitierte sich 1970 in theoretischer Physik an der RWTH Aachen. Nach Professuren in Düsseldorf und Paderborn ging er an die TU Berlin, wo er von 1979 bis zu seiner Emeritierung 2005 Professor für Thermodynamik war. Müller erhielt zahlreiche Auszeichnungen, darunter den Leibniz-Preis (1988) und die Ehrendoktorwürde der TH Darmstadt (1994). Er ist Autor zahlreicher Publikationen und Bücher und veröffentlichte 2007 das Buch „A History of Thermodynamics – the Doctrine of Energy and Entropy.“<sup>12</sup>



9) Aus Gründen einer übersichtlicheren Notation wurde der Index  $\nu$  bei  $U$  und  $S$  etc. weggelassen.

10) Die Begriffe „Quantum“ oder „Quanta“ werden in diesen frühen Arbeiten nicht verwendet.

11) Planck nutzte also Boltzmanns Argumente, und wir können annehmen, dass dies der Punkt ist, an dem er seine Bedenken gegenüber probabilistischen Argumenten in der Thermodynamik aufgab. Tatsächlich war es Planck – und nicht Boltzmann –, der  $W$  für „Wahrscheinlichkeit“ einführte.

12) vgl. Physik Journal, Februar 2008, S. 61