

*9. Ueber irreversible Strahlungsvorgänge;
von Max Planck.*

(Nachtrag.)

(Aus den Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin vom 9. Mai 1901
für die Annalen bearbeitet vom Verfasser.)

In den Untersuchungen irreversibler Strahlungsvorgänge, über die ich im vorigen Jahre in diesen Annalen¹⁾ zusammenfassend berichtet habe, konnte ich zeigen, dass eine Theorie, welche die Erscheinungen der Licht- und Wärmestrahlung als rein elektromagnetische Vorgänge auffasst, auch für die beiden Hauptsätze der Thermodynamik in ihrer Anwendung auf strahlende Wärme eine Erklärung und einen Beweis auf rein elektromagnetischer Grundlage zu führen gestattet, wofern man nur eine Voraussetzung einführt, die ich als die Hypothese der natürlichen Strahlung bezeichnet habe, und die im wesentlichen darauf hinauskommt, dass ein jeder auch noch so homogen erscheinender Licht- und Wärmestrahl als ein aus sehr vielen einfach harmonischen Elementarschwingungen von nahezu gleicher Periode unregelmässig zusammengesetzter Vorgang anzusehen ist.

Der wichtigste und zugleich schwierigste Punkt dieser Untersuchung lag in dem Nachweis, dass eine durch den jeweiligen physikalischen Zustand des betrachteten Systems vollkommen bestimmte Grösse existirt, welche die Eigenschaft besitzt, bei allen in dem System sich abspielenden Vorgängen sich immer nur in einem bestimmten Sinne zu ändern, also, je nach der Definition ihres Vorzeichens, entweder immer zu wachsen oder immer abzunehmen. Sobald eine derartige Function des Zustandes sich angeben lässt, ist zugleich auch der Nachweis geliefert, dass die physikalischen Vorgänge in dem System einseitig, irreversibel, verlaufen, und dass sie beständig einem gewissen Endzustand, dem stationären Zustand,

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

zustreben, welcher erreicht ist, wenn jene Function ihr absolutes Maximum bez. Minimum annimmt. Daher erschliesst die vollständige Kenntnis des Ausdruckes dieser Function zugleich auch die genaue Kenntnis des stationären Strahlungszustandes in seiner Abhängigkeit von den Energien und den Schwingungszahlen aller in dem System vorhandenen Strahlen, insbesondere auch die Verteilung der Energie auf die einzelnen Gebiete des stationären, sogenannten Normalspectrums.

Eine derartige sich beständig in demselben Sinne ändernde Grösse von sehr einfacher mathematischer Form machte ich zuerst für concentrische Kugelwellen, in deren Centrum sich ein linearer Resonator befindet¹⁾), später auch für beliebige Strahlen in einem hinreichend ausgedehnten evakuierten Raum mit eingelagerten linearen Resonatoren²⁾ direct nachhaft, und damit war der Nachweis der Irreversibilität der betrachteten Strahlungsvorgänge erbracht. Wegen ihrer Analogie mit der aus der Thermodynamik bekannten Function nannte ich diese Grösse die elektromagnetische Entropie des Systems; bei allen betrachteten Strahlungsvorgängen nimmt ihr Wert beständig zu. Das Maximum dieser Entropie ergab für den stationären Zustand diejenige spectrale Energieverteilung, welche einige Jahre vorher W. Wien, von anderen Hypothesen ausgehend, als normale Energieverteilung hingestellt hatte, und welche damals durch die neuesten und genauesten Spectralmessungen, namentlich von F. Paschen, als der Wirklichkeit nahe entsprechend erkannt worden war. Dadurch wurde ich zu der Ansicht geführt, der ich auch in meiner letztgenannten Mitteilung Ausdruck gab, dass jener von mir ursprünglich nur durch Definition eingeführte Ausdruck der elektromagnetischen Entropie, als der einzige seiner Art, den ich damals anzugeben wusste, auch der allgemeine sei, woraus dann notwendig hervorgehen würde, dass das Wien'sche Energieverteilungsgesetz für alle Temperaturen und Wellenlängen Gültigkeit besitzt. Inzwischen hat sich aber diese Ansicht als irrig erwiesen, da neuere Erfahrungen, und zwar namentlich die Messungen von O. Lummer

1) M. Planck, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* p. 1122. 1897; p. 449. 1898.

2) l. c. p. 440. 1899.

und E. Pringsheim¹⁾), sowie die von H. Rubens und F. Kurlbaum²⁾ für längere Wellen bez. höhere Temperaturen zweifellose Abweichungen vom Wien'schen Gesetz ergeben haben.

Hierdurch wurde die Theorie wiederum vor die Aufgabe gestellt, einen neuen Ausdruck für die Entropie zu finden, von umfassenderer Bedeutung, welcher einerseits, ebenso wie der früher von mir aufgestellte, bei den betrachteten Strahlungsvorgängen sich beständig vergrössert, andererseits aber für den stationären Strahlungszustand eine Energieverteilung liefert, die allen durch die Messungen festgestellten Verhältnissen entspricht. Natürlich muss dieser Ausdruck der Entropie für kurze Wellenlängen oder tiefe Temperaturen in den früheren dem Wien'schen Gesetz entsprechenden einfachen Ausdruck übergehen.

Es mag vielleicht auf den ersten Blick befreudlich erscheinen, dass nicht nur ein einziger, sondern dass mehrere verschiedenartige Functionen des Zustandes existiren können, welche alle die Eigenschaft besitzen, bei den betrachteten Strahlungsvorgängen beständig an Grösse zuzunehmen. Doch erklärt sich dieser Umstand wohl aus der wiederholt von mir hervorgehobenen Thatsache, dass die hier betrachteten Strahlungsvorgänge noch lange nicht die allgemeinsten sind, welche in der Natur stattfinden können. Würde man im stande sein, die allgemeinsten in der Natur möglichen Strahlungsprocesse einer entsprechend genauen Analyse zu unterwerfen, so würde man wahrscheinlich finden, dass es nur eine einzige Function giebt, welche die Eigenschaft der Entropie besitzt, unter allen Umständen an Grösse zuzunehmen. Doch scheint bei dem jetzigen Stande unserer Kenntnisse dieser Weg zur Bestimmung des Ausdruckes der Entropie noch nicht gangbar zu sein.

Wenn es aber nur auf den Nachweis der Irreversibilität der betrachteten Vorgänge ankommt, dann genügt es offenbar, wenn auch nur eine einzige Function des Zustandes namhaft gemacht wird, welche die Eigenschaft besitzt, mit der Zeit beständig zu wachsen. Ich habe diesen Punkt schon in einer früheren

1) O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 2. p. 163. 1900.

2) H. Rubens u. F. Kurlbaum, Ann. d. Phys. 4. p. 649. 1901.

Mitteilung¹⁾ in gleichem Sinne besprochen und kann mich daher hier mit einem Hinweis auf jene Bemerkungen begnügen.

Für die oben bezeichnete Aufgabe hat sich mir nun in der That eine Lösung ergeben, da ein Ausdruck für die Entropie abgeleitet werden kann²⁾, welcher, auf den Zustand der stationären Strahlung (des „Wärmegleichgewichtes“) angewendet, mit den bisher durch directe Messungen festgestellten Thatsachen³⁾ verträglich zu sein scheint. Es bleibt daher für die Theorie der irreversiblen Strahlung noch der Nachweis zu erbringen übrig, dass der nämliche Ausdruck der Entropie auch bei allen in der bisher entwickelten Theorie betrachteten nichtstationären Strahlungsvorgängen tatsächlich immer an Grösse zunimmt, und dies soll in der folgenden Mitteilung geschehen.

Im Interesse gröserer Kürze und Bequemlichkeit beziehe ich mich dabei unmittelbar auf die Definitionen, Bezeichnungen und Sätze meines am Eingang citirten gleichbetitelten Aufsatzes und führe auch die Numerirung der Paragraphen und der Gleichungen einfach in fortlaufender Reihe weiter.

§ 27. Umfassendere Definition der elektromagnetischen Entropie.

Wir definiren jetzt, ebenso wie in § 17, eine neue durch den physikalischen Zustand des Systems bestimmte Grösse S_t , die wir die *totale elektromagnetische Entropie* des Systems nennen:

$$S_t = \sum S + \int s d\tau.$$

Die Summation \sum ist wieder über alle Resonatoren, die Integration über alle Raumelemente $d\tau$ des durchstrahlten Feldes

1) M. Planck, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 452 f. 1898.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 553. 1901.

3) H. Rubens u. F. Kurlbaum, I. c.; F. Paschen, Ann. d. Phys. 4. p. 277. 1901; O. Lummer u. E. Pringsheim, Verhandl. d. Deutschen Physik. Gesellsch. 3. p. 39. 1901. Bei einigen Messungen ist allerdings noch eine kleine Discrepanz zwischen Beobachtung und Theorie übrig geblieben (vgl. O. Lummer u. E. Pringsheim, Ann. d. Phys. 6. p. 192. 1901), deren Aufklärung der Zukunft vorbehalten bleiben muss.

zu erstrecken. Daher nennen wir S die Entropie eines einzelnen Resonators und s die Entropiedichte in einem Punkte des Feldes.

Die Entropie S eines Resonators mit der Schwingungszahl ν und der Energie U definiren wir folgendermaassen:

$$(58) \quad S = k \left\{ 1 + \frac{U}{h\nu} \right\} \log \left(1 + \frac{U}{h\nu} \right) - \frac{U}{h\nu} \log \frac{U}{h\nu},$$

wobei h und k zwei universelle positive Constanten bezeichnen. Für kleine Werte des Argumentes U/ν , d. h. für kurze Wellenlängen oder kleine Energien, fällt diese Function mit dem früher, in Gleichung (41) eingeführten Ausdruck von S zusammen. Denn hierfür ergibt sich, mit Weglassung der kleinen Grössen höherer Ordnung:

$$S = - \frac{k}{h\nu} \log \frac{U}{e h\nu},$$

während die frühere Definition nach Gleichung (41) lautete:

$$S = - \frac{U}{a\nu} \log \frac{U}{e b\nu}.$$

Man sieht daraus zunächst, dass der Gültigkeitsbereich der aus der früheren Definition abgeleiteten Sätze sich hier auf dasjenige Gebiet der Wellenlängen und Energien beschränkt, für welches U/ν klein ist gegen h . Ferner lassen sich offenbar die Zahlenwerte der Constanten h und k durch Vergleich mit den früher von mir aus den Messungen von F. Kurlbaum und von F. Paschen berechneten Werte von a und b leicht bestimmen. Denn durch Vergleichung der beiden letzten Ausdrücke von S ergibt sich:

$$h = b \quad \text{und} \quad k = \frac{b}{a}.$$

Nun hatte ich im § 25 gefunden:

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

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

Folglich:

$$h = 6,885 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \times \text{sec},$$

$$k = 1,429 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}.$$

Die inzwischen aus den Messungen von F. Kurlbaum und von O. Lummer und E. Pringsheim von mir berechneten Werte¹⁾ sind dagegen:

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 4. p. 563. 1901.

$$(59) \quad \left\{ \begin{array}{l} h = 6,55 \cdot 10^{-27} \text{ erg} \times \text{sec}, \\ k = 1,346 \cdot 10^{-16} \frac{\text{erg}}{\text{grad}}. \end{array} \right.$$

Die Divergenz der Zahlen entspricht den Abweichungen in den Messungen der verschiedenen Beobachter und giebt ein ungefähres Bild der zur Zeit noch bestehenden Unsicherheit.

Die räumliche Entropiedichte s in einem Punkte \mathfrak{O} des durchstrahlten Feldes bestimmen wir ebenso wie die räumliche Energiedichte u aus der Betrachtung aller Strahlen, die diesen Punkt durchkreuzen. Wir schreiben nämlich jedem Strahlenbündel ausser einer bestimmten Energie auch eine bestimmte Entropie zu, die sich mit dem Bündel zusammen fortpflanzt. Denken wir uns, ganz ebenso wie im § 11, vom Punkte \mathfrak{O} aus in irgend einer Richtung (ϑ, φ) eine kleine geradlinige Strecke r gezogen und sowohl im Anfangspunkt als auch im Endpunkt der Strecke je ein Flächenelement, $d\sigma$ und $d\sigma'$, senkrecht zu r gelegt, so sei der Gesamtbetrag der Entropie, welche in der Zeit dt durch die Fläche $d\sigma$ der Fläche $d\sigma'$ zugestrahlt wird, gleich dem Ausdruck:

$$(60) \quad dt \cdot \frac{d\sigma d\sigma'}{r^2} \cdot L,$$

wobei L , die Intensität der Entropiestrahlung in der Richtung (ϑ, φ) , auf sogleich näher anzugebende Weise von der Beschaffenheit der Strahlung abhängt.

Wir setzen L , ebenso wie K im § 11, gleich einer Summe, deren Glieder durch die einzelnen monochromatischen in der selben Richtung fortschreitenden Strahlen bedingt werden, und definiren die Intensität der Entropiestrahlung eines monochromatischen, vollständig¹⁾ polarisierten Strahles von der Intensität \mathfrak{L} durch den Ausdruck²⁾:

$$(61) \quad \mathfrak{L} = \frac{k \nu^2}{c^2} \left\{ \left(1 + \frac{c^2 \mathfrak{L}}{h r^3} \right) \log \left(1 + \frac{c^2 \mathfrak{L}}{h r^3} \right) - \frac{c^2 \mathfrak{L}}{h r^3} \log \frac{c^2 \mathfrak{L}}{h r^3} \right\}.$$

1) Ob der Strahl geradlinig oder elliptisch polarisiert ist, macht für seine Entropie keinen Unterschied, da man jeden vollständig elliptisch polarisierten Strahl ohne weiteres, z. B. durch totale Reflexion, in einen geradlinig polarisierten verwandeln kann.

2) Dieser Ausdruck ergiebt sich, wenn man die Gleichung (58) mit den allgemein gültigen Gleichungen (10) und (6) meiner Abhandlung über Entropie und Temperatur strahlender Wärme, Ann. d. Phys. 1. p. 719. 1900, combiniert.

In dem allgemeinen Fall, dass der monochromatische Strahl nicht geradlinig polarisiert ist, sondern die Hauptintensitäten \mathfrak{E} und \mathfrak{E}' besitzt¹⁾, beträgt die Intensität seiner Entropiestrahlung:

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}',$$

wobei \mathfrak{L}' den Wert bedeutet, den der Ausdruck (61) für \mathfrak{E}' statt \mathfrak{E} annimmt. Daher ist die Gesamtintensität der Entropiestrahlung in der Richtung (ϑ, φ) :

$$L = \int_0^{\varphi} d\varphi (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}')$$

und die räumliche Entropiedichte, analog der Gleichung (27):

$$s = \frac{1}{c} \int L \cdot d\Omega.$$

Sind speciell alle durch Σ gehenden Strahlen unpolarisiert und ihre Intensität unabhängig von der Richtung, so wird $\mathfrak{E} = \mathfrak{E}'$, $\mathfrak{L} = \mathfrak{L}'$, und:

$$(62) \quad L = 2 \int_0^{\varphi} d\varphi \cdot \mathfrak{L}.$$

Daher:

$$(63) \quad s = \frac{4\pi L}{c} = \frac{8\pi}{c} \cdot \int_0^{\varphi} d\varphi \cdot \mathfrak{L}.$$

§ 28. Vermehrung der Entropie.

Wir wollen nun, auf Grund vorstehender Definition, die Änderung berechnen, welche die totale Entropie S_t unseres Systems im Zeitelement dt erleidet. Wir halten uns dabei genau an die analoge im § 16 für die Energie des Systems durchgeführte Rechnung.

Wenn gar kein Resonator vorhanden ist, so behält ein jedes der im Felde vorhandenen unendlich vielen Strahlbündel beim geradlinigen Fortschreiten zugleich mit seiner Intensität seine Entropie unverändert bei, auch bei der Reflexion an einer als eben und absolut spiegelnd vorausgesetzten Grenzfläche des Feldes. Durch die Strahlungsvorgänge im

1) Vgl. oben § 11.

freien Felde kann also keine Entropieänderung des Systems hervorgerufen werden.¹⁾ Dagegen bewirkt jeder Resonator im allgemeinen eine Entropieänderung der ihn treffenden Strahlenbündel. Berechnen wir die ganze Entropieänderung, welche der oben betrachtete Resonator in der Zeit dt in dem ihn umgebenden Felde hervorruft. Dabei brauchen wir nur diejenigen monochromatischen Strahlen zu berücksichtigen, welche der Schwingungszahl ν des Resonators entsprechen, da die übrigen durch ihn gar nicht alterirt werden.

In der Richtung (ϑ, φ) wird der Resonator von einem irgendwie polarisierten Strahlenbündel getroffen, dessen Energiestrahlung die Hauptintensitäten \mathfrak{I} und \mathfrak{I}' , und dessen Entropiestrahlung daher die Intensität $\mathfrak{L} + \mathfrak{L}'$ besitzt. Dieses Strahlenbündel lässt, der Bedeutung des Ausdruckes (36) gemäss, in der Zeit dt die Entropie:

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

auf den Resonator fallen, und dadurch wird auf der Seite der ankommenden Strahlen der nämliche Entropiebetrag dem Felde entzogen. Auf der anderen Seite geht vom Resonator in der selben Richtung (ϑ, φ) ein in bestimmter Weise polarisiertes Strahlenbündel aus, dessen Energiestrahlung die Hauptintensitäten \mathfrak{I}'' und \mathfrak{I}''' , und dessen Entropiestrahlung daher die entsprechende Intensität $\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}'''$ besitzt. Dadurch wird dem umgebenden Felde in der Zeit dt die Entropie:

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

zugeführt. Im ganzen beträgt also die in der Zeit dt eingetretene Entropieänderung des den Resonator umgebenden Feldes, durch Subtraction des vorletzten Ausdruckes vom letzten und Integration über $d \Omega$:

$$(64) \quad dt \cdot \frac{3 c^2 \sigma}{4 \pi \nu} \cdot \int d \Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}').$$

1) Vgl. hierzu W. Wien, Ann. d. Phys. 3. p. 534. 1900; l. e. 4. p. 422. 1901; ferner J. D. van der Waals jr., Jubelband für H. A. Lorentz, p. 587. 1900, welche teilweise abweichende Meiuungen geäussert haben.

Nimmt man dazu die in derselben Zeit erfolgte Entropieänderung des Resonators:

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

so ergibt sich durch Addition zu (64) und Summation über alle Resonatoren die gesuchte Änderung der totalen Entropie des Systems:

$$\frac{dS}{dt} \cdot dt = dt \cdot \sum \left[\frac{3c^2\sigma}{4\pi r} \int d\Omega (\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{L} - \mathfrak{L}') + \frac{dS}{dU} \cdot \frac{dU}{dt} \right].$$

Wir wollen nun weiter den Nachweis führen, dass der Ausdruck hinter dem \sum -Zeichen stets positiv ist, inbegriffen den Grenzfall Null. Zu diesem Zwecke setzen wir für dU/dt den in (40) gegebenen Wert und erhalten dadurch:

$$\frac{dS}{dt} = \sum \frac{3c^2\sigma}{4\pi r} \int d\Omega \left(\mathfrak{L}'' - \mathfrak{R}'' \frac{dS}{dU} + \mathfrak{L}''' - \mathfrak{R}''' \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L} + \mathfrak{R} \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L}' + \mathfrak{R}' \frac{dS}{dU} \right).$$

Es erübrigt jetzt nur noch zu zeigen, dass der eingeklammerte Ausdruck für alle beliebigen Werte der positiven Grössen $U, \mathfrak{R}, \mathfrak{R}', \vartheta, \omega$ positiv ist, während nach Gleichung (38):

$$(65) \quad \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R} \cos^2 \omega + \mathfrak{R}' \sin^2 \omega$$

und nach Gleichung (39):

$$\mathfrak{R}''' = (\mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega) \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta.$$

Setzen wir zur Abkürzung:

$$(66) \quad \mathfrak{R} \sin^2 \omega + \mathfrak{R}' \cos^2 \omega = \mathfrak{R} + \mathfrak{R}' - \mathfrak{R}'' = \mathfrak{R}_0'',$$

so ist hiernach:

$$(67) \quad \mathfrak{R}''' = \mathfrak{R}_0'' \cos^2 \vartheta + \frac{\nu^2 U}{c^2} \sin^2 \vartheta$$

Wir wollen zunächst das Glied:

$$\mathfrak{L}''' - \mathfrak{R}''' \frac{dS}{dU} = f(\mathfrak{R}''')$$

ins Auge fassen, indem wir darin U und folglich auch dS/dU als constant, dagegen \mathfrak{R}''' und folglich auch \mathfrak{L}''' als variabel

betrachten. Mit Berücksichtigung von (61) und (58) ergibt sich dann:

$$\begin{aligned} \frac{df}{d\mathfrak{K}'''} &= \frac{d\mathfrak{L}'''}{d\mathfrak{K}'''} - \frac{dS}{dU} \\ &= \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}'''} + 1 \right) - \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right), \\ \frac{d^2 f}{d\mathfrak{K}'''^2} &= -\frac{k}{h\nu \mathfrak{K}'''} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}'''}} < 0. \end{aligned}$$

Daraus folgt, dass die Function $f(\mathfrak{K}''')$ ein einziges Maximum besitzt, und zwar für $\mathfrak{K}''' = (v^2/c^2) U$.

Da nun nach (67) \mathfrak{K}''' zwischen \mathfrak{K}_0''' und $v^2 U/c^2$ liegt, so ist jedenfalls:

$$f(\mathfrak{K}''') > f(\mathfrak{K}_0'''),$$

d. h.

$$\mathfrak{L}''' - \mathfrak{K}''' \frac{dS}{dU} > \mathfrak{L}_0''' - \mathfrak{K}_0''' \frac{dS}{dU},$$

und um den Beweis durchzuführen, genügt es, den Ausdruck:

$$\mathfrak{L}'' - \mathfrak{K}'' \frac{dS}{dU} + \mathfrak{L}_0'' - \mathfrak{K}_0'' \frac{dS}{dU} = \mathfrak{L} + \mathfrak{K} \frac{dS}{dU} - \mathfrak{L}' + \mathfrak{K}' \frac{dS}{dU}$$

oder, was nach (66) dasselbe ist, den Ausdruck:

$$(\mathfrak{L}'' + \mathfrak{L}_0'') - (\mathfrak{L} + \mathfrak{L}')$$

als positiv zu erweisen. Hierzu wollen wir setzen:

$$\mathfrak{K} + \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'' + \mathfrak{K}_0'' = \mathfrak{S}.$$

\mathfrak{K}'' und \mathfrak{K}_0'' liegen nach (65) und (66) zwischen \mathfrak{K} und \mathfrak{K}' .

Betrachten wir jetzt die Grösse:

$$\mathfrak{L} + \mathfrak{L}' = F(\mathfrak{K})$$

als Function von \mathfrak{K} allein, indem wir \mathfrak{S} constant nehmen und daher \mathfrak{K}' als von \mathfrak{K} abhängig ansehen, so handelt es sich nur noch um das Vorzeichen des Ausdruckes:

$$F(\mathfrak{K}'') - F(\mathfrak{K}).$$

Nun ergibt sich nach (61) durch Differentiation:

$$\frac{dF}{d\mathfrak{K}} = \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}''} + 1 \right) - \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}'} + 1 \right).$$

$$\frac{d^2 F}{d\mathfrak{K}^2} = -\frac{k}{h\nu \mathfrak{K}''} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}''}} - \frac{k}{h\nu \mathfrak{K}'} \cdot \frac{1}{1 + \frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{K}'}} < 0.$$

Daraus folgt, dass die Function $F(\mathfrak{K})$ ein einziges Maximum besitzt, und zwar für $\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = (\mathfrak{S}/2)$, und dass sie zu beiden Seiten dieses Maximums symmetrisch abfällt. Je näher also das Argument \mathfrak{K} dem Werte $\mathfrak{S}/2$ kommt, einerlei von welcher Seite her, desto grösser wird der Wert von F .

Nun liegt \mathfrak{K}'' dem Werte $\mathfrak{S}/2$, welcher das arithmetische Mittel sowohl von \mathfrak{K} und \mathfrak{K}' , als auch von \mathfrak{K}'' und \mathfrak{K}_0'' bildet, jedenfalls näher als \mathfrak{K} , weil \mathfrak{K}'' und \mathfrak{K}_0'' zwischen \mathfrak{K} und \mathfrak{K}' liegen. Folglich ist $F(\mathfrak{K}'') > F(\mathfrak{K})$, und damit ist der Beweis für die Vermehrung der Entropie geliefert.

Jeder der betrachteten Strahlungsvorgänge verläuft also einseitig in dem Sinne wachsender Entropie, bis mit dem Maximum der Entropie auch der stationäre Strahlungszustand erreicht wird, welcher durch die Beziehungen charakterisiert ist:¹⁾

$$\mathfrak{K} = \mathfrak{K}' = \mathfrak{K}'' = \mathfrak{K}_0''' = \mathfrak{K}''' = \frac{v^2 U}{c^2}.$$

Betrachten wir die in dem Beweisgang benutzten Voraussetzungen, so erhellt leicht, dass genau der nämliche Beweis auch in dem allgemeineren Falle geführt werden könnte, dass statt der Definition (58) eine andere Definition der Entropie S zu Grunde gelegt würde, falls nur stets:

$$\frac{d^2 S}{d U^2} > 0$$

und falls für \mathfrak{L} als Function von \mathfrak{K} der nach der zu (61) gemachten Anmerkung zu berechnende Ausdruck genommen wird. Diesen Satz habe ich schon bei einer früheren Gelegenheit²⁾ ausgesprochen, ohne jedoch damals einen Beweis dafür mitzuteilen.

§ 29. Thermodynamische Folgerungen.

Durch Identificirung der elektromagnetischen mit der thermischen Entropie ergibt sich eine Reihe von thermodynamischen Beziehungen, deren wichtigste im Folgenden berechnet werden sollen.

1) Eine directe, durch die Beschränkung auf den stationären Strahlungszustand bedeutend vereinfachte Ableitung dieser Beziehungen habe ich kürzlich in der Physikalischen Zeitschrift, 2. p. 530. 1901, entwickelt.

2) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 730. 1900.

Zunächst erhält man aus (58) für die Temperatur ϑ eines monochromatisch schwingenden linearen Resonators mit der Energie U :

$$\frac{1}{\vartheta} = \frac{dS}{dU} = \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu}{U} + 1 \right)$$

oder:

$$U = \frac{h\nu}{e^{k\vartheta} - 1}$$

und ebenso aus (61) für die Temperatur ϑ eines monochromatischen geradlinig polarisierten Strahles mit der Intensität \mathfrak{I} :

$$(68) \quad \frac{1}{\vartheta} = \frac{d\mathfrak{I}}{d\mathfrak{R}} = \frac{k}{h\nu} \log \left(\frac{h\nu^3}{c^2 \mathfrak{R}} + 1 \right)$$

oder:

$$\mathfrak{R} = \frac{h\nu^3}{c^2} \cdot \frac{1}{e^{k\vartheta} - 1}$$

Im stationären Strahlungszustand besitzen alle Strahlen und alle Resonatoren die nämliche Temperatur. Daher ergibt der letzte Ausdruck die Verteilung der Energie auf alle verschiedenen Schwingungszahlen ν im Normalspectrum. Die Gesamtintensität K der Strahlung in irgend einer Richtung ist dann nach (25):

$$K = 2 \int_0^{\infty} \mathfrak{R} d\nu = \frac{2h}{c^2} \int_0^{\infty} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{k\vartheta} - 1}$$

und durch Entwicklung des Integrandus in eine Potenzreihe und gliedweise Integration derselben:

$$\begin{aligned} K &= \frac{2h}{c^2} \cdot 6 \left(\frac{k\vartheta}{h} \right)^4 \left(1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \frac{1}{4^4} + \dots \right) \\ &= \frac{12 \pi k^4 \vartheta^4}{c^2 h^3}, \end{aligned}$$

wobei zur Abkürzung gesetzt ist:

$$1 + \frac{1}{2^4} + \frac{1}{3^4} + \dots = 1,0823 = \varepsilon.$$

Die räumliche Energiedichte der Gesamtstrahlung ist nach (28):

$$u = \frac{4\pi K}{c} = \frac{18\pi \varepsilon k^4 \vartheta^4}{c^3 h^3}.$$

Dagegen die räumliche Energiedichte der monochromatischen Strahlung von der Schwingungszahl ν :

$$u = \frac{8 \pi \mathfrak{F}}{c} = \frac{8 \pi h \nu^3}{c^3} \cdot \frac{1}{e^{h \nu / k \vartheta} - 1}.$$

In analoger Weise lässt sich auch die Entropie \mathfrak{S} des Resonators und die Entropie \mathfrak{Q} der fortschreitenden Strahlung, sowie die räumliche Entropiedichte \mathfrak{s} der monochromatischen Strahlung und die räumliche Entropiedichte s der Gesamtstrahlung durch die Temperatur ϑ ausdrücken.

§ 30. Temperatur homocentrischer Strahlen.

Zum Schlusse berechne ich noch, den Gültigkeitsbereich einer früher¹⁾ von mir aufgestellten Formel erweiternd, die Temperatur einer monochromatischen unpolarisierten Strahlung, die von einer kleinen Fläche (Spalt) in senkrechter Richtung emittirt worden und durch ein beliebiges System centrirter brechender Kugelflächen nahe der Axe hindurchgegangen ist. Eine solche Strahlung besteht aus homocentrischen Bündeln und entwirft daher hinter der letzten brechenden Fläche ein reelles oder virtuelles Bild der ersten emittirenden Fläche, wiederum senkrecht zur Axe.

Bezeichnet man ebenso wie früher die gesamte Intensität der monochromatischen Strahlung mit J_ν , die Grösse der Bildfläche mit F , den räumlichen Oeffnungswinkel des in einem Punkte des Bildes zusammentreffenden Strahlenkegels mit ω , so ist nach Gleichung (18) der citirten Abhandlung:

$$J_\nu = 2 \mathfrak{F} F \omega,$$

folglich durch Berechnung von \mathfrak{F} hieraus und Substitution in (68):

$$\vartheta = \frac{h \nu}{k} \cdot \frac{1}{\log \left(\frac{2 h \nu^3 F \omega}{c^2 J_\nu} + 1 \right)}.$$

Wenn das Medium, in welchem die Strahlung verläuft, nicht das Vacuum ist, sondern den Brechungsexponenten n besitzt, so ist in dem letzten Ausdruck c/n statt c zu setzen,

1) M. Planck, Ann. d. Phys. 1. p. 734. 1900.

und man erhält, mit Einsetzung von $c = 3 \cdot 10^{10}$, sowie der Werte von h und k aus (59):

$$\vartheta = \frac{0,487 \cdot 10^{-10} \cdot \nu}{\log \left(\frac{1,46 \cdot 10^{-47} \cdot \nu^3 n^2 F \omega}{J_\nu} + 1 \right)} \text{ Grad Cels.}$$

Hierbei ist der natürliche Logarithmus zu nehmen, und J_ν ist in erg, ν in reciproken Secunden, F in Quadratcentimetern auszudrücken.

Diese Formel giebt die absolute Temperatur eines monochromatischen Strahles für jede Intensität und jede Wellenlänge. Doch wird man bei sichtbaren Strahlen den Summanden 1 im Nenner fast immer weglassen können; dann reducirt sich die Formel auf die früher angegebene.

(Eingegangen 16. October 1901.)