

17. Über die mechanische Bedeutung der Temperatur und der Entropie.

Von Max Planck in Berlin.

Die für jede mechanische Theorie der thermischen Vorgänge fundamentale Frage nach der mechanischen Bedeutung des Temperaturbegriffes hängt aufs engste zusammen mit derjenigen nach der mechanischen Bedeutung der Entropie, welche Größe ja mit der Temperatur durch die bekannte thermodynamische Gleichung $T \cdot dS = dQ$ verknüpft ist. Durch Beantwortung der einen Frage ist also die andere zugleich mit erledigt. Während sich nun aber in früherer Zeit das nächste Interesse naturgemäß der Temperatur als der direkter meßbaren Größe zuwandte, und die Entropie erst als ein daraus abzuleitender komplizierterer Begriff erschien, hat sich heute das Verhältnis eher umgekehrt: es gilt vor allem die Entropie mechanisch zu erklären; dann ist dadurch auch die Temperatur zugleich mit definiert. Der Grund zu dieser Änderung der Fragestellung liegt in folgendem: Bei allen auf breiterer Grundlage angelegten Versuchen, die Thermodynamik rein mechanisch aufzufassen, so z. B. bei der von Helmholtz entwickelten Theorie der monozyklischen Systeme, hat sich immer wieder herausgestellt, was auch von vornherein einleuchtend ist, daß man zu einer allseitig begründeten mechanischen Definition der Temperatur nur gelangen kann, wenn man auf die Eigenlichkeiten des „Wärmegleichgewichtes“ zurückgeht.¹⁾ Dieser Begriff ist aber in seiner vollen Bedeutung nur vom Standpunkt der Irreversibilität aus zu verstehen. Denn das Wärmegleichgewicht ist nur zu definieren als der Endzustand, dem alle irreversiblen Prozesse zustreben. So führt die Frage nach der

1) Auch die Bedingung, daß T einen „integrierenden Nenner“ des Wärmedifferentials dQ darstellt, genügt bekanntlich noch nicht zur vollständigen Definition der Temperatur, sondern läßt gerade ihre wichtigste Eigenschaft unbestimmt.

Temperatur mit Notwendigkeit zur Frage nach dem Wesen der Irreversibilität, und dies seinerseits liegt ausschließlich begründet in der Existenz der Entropiefunktion. Letztere Größe bildet also den primären, allgemeinen, für alle Arten von Zuständen und Zustandsänderungen bedeutungsvollen Begriff, während die Temperatur daraus erst hervorgeht mittels der speziellen Bedingung des Wärmegleichgewichtes, in welchem die Entropie ihr Maximum erreicht. Eine Entropie besitzt ein Körper nach dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik in *jedem* Zustande, eine Temperatur aber nur dann, wenn der Zustand in gewissem Sinne stationär geworden ist. So kann man z. B. für ein Gas mit ganz beliebig vorgeschriebener Geschwindigkeitsverteilung stets die Entropie angeben, die Temperatur aber nur dann, wenn die Geschwindigkeitsverteilung mit der Maxwell'schen genau oder nahezu zusammenfällt.

Clausius und Maxwell scheinen noch nicht den Versuch einer direkten allgemeinen mechanischen Definition der Entropie gemacht zu haben. Diesen Schritt zu tun, war erst L. Boltzmann vorbehalten, welcher, ausgehend von der kinetischen Theorie der Gase, die Entropie allgemein und eindeutig durch den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit des mechanischen Zustandes definiert hat. Neuerdings ist der Boltzmann'schen mechanischen Definition der Entropie eine andere, und sogar noch eine zweite und eine dritte, an die Seite gestellt worden, und zwar ebenfalls auf Grundlage der Wahrscheinlichkeitsrechnung, in dem Werke über statistische Mechanik von J. W. Gibbs. Die Gibbsschen Definitionen erheben insofern Anspruch auf allgemeinere Bedeutung, als sie von vornherein gar keine besonderen Annahmen über die Natur des betrachteten mechanischen Systems zur Voraussetzung haben; sie lassen sich prinzipiell mit demselben Erfolge auf Systeme von vielen, wie auch von wenigen Freiheitsgraden, bestehend aus gleichartigen oder aus ungleichartigen Bestandteilen, anwenden; jeder einzelnen Definition der Entropie entspricht natürlich gemäß der schon oben erwähnten Gleichung $dQ = T \cdot dS$ eine besondere Definition der Temperatur. Für Systeme von einer sehr großen Zahl von Freiheitsgraden führen aber, wie Gibbs allgemein zeigt, seine drei verschiedenen Definitionen immer zu demselben Resultate, so daß z. B. für einen Komplex von

• sehr vielen Molekülen, wie ihn jeder warme Körper vorstellt, nur eine einzige Definition der Entropie übrig bleibt, welche mit derjenigen der Thermodynamik übereinstimmt.

Es sollen nun in der folgenden Studie die genannten verschiedenartigen Definitionen näher ins Auge gefaßt und ihre Bedeutung an der Hand eines einfachen Spezialfalles verglichen werden, um daraus womöglich Anhaltspunkte zu gewinnen zur Entscheidung der prinzipiellen, von Gibbs noch offen gelassenen Frage, welcher Definition der Entropie und der Temperatur endgültig der Vorrang vor den übrigen zuzuerkennen ist. Wir betrachten zu dem Zwecke ein mechanisches System, welches aus einer großen Zahl n frei beweglicher in ein bestimmtes Volumen v eingeschlossener materieller Partikel (Atome) besteht. Die Energie ε des Systems sei nur kinetischer Art:

$$(1) \quad \varepsilon = \sum \frac{m}{2} (\dot{x}^2 + \dot{y}^2 + \dot{z}^2).$$

Es soll die Entropie dieses Systems nach den verschiedenen vorliegenden Definitionen berechnet werden.

Sowohl Boltzmann als auch Gibbs gehen aus von dem Begriff einer Komplexion („Phase“), d. h. der Gesamtheit der gleichzeitigen Werte der unabhängigen $3n$ Koordinaten $x_1, y_1, z_1, \dots, x_n, y_n, z_n$ und der $3n$ Impulse $m_1 \dot{x}_1, m_1 \dot{y}_1, m_1 \dot{z}_1, \dots, m_n \dot{x}_n, m_n \dot{y}_n, m_n \dot{z}_n$. Jeder einzelnen Partikel sind drei bestimmte Koordinaten und drei bestimmte Impulse zugeordnet, welche ihre Lage und ihre Geschwindigkeit angeben. Im allgemeinen werden alle in dem System enthaltenen Partikel von Natur verschiedenartig sein. Falls gleichartige unter ihnen vorkommen, so sind, um Unbestimmtheiten zu vermeiden, dieselben numeriert oder in irgend einer anderen Weise individuell charakterisiert zu denken. Denn wenn eine Zustandsänderung des Systems durch eine gegebene Änderung der Koordinaten und Impulse eindeutig bestimmt sein soll, so muß man wissen, auf welche Partikel sich jede Koordinate und jeder Impuls bezieht.

Untersuchen wir nun zunächst den Fall des stationären Bewegungszustandes, und zwar unter der Annahme, daß alle Partikel des Systems von Natur gleichartig sind, wie bei einem chemisch homogenen einatomigen Gase. Dann führen alle ver-

schiedenen Definitionen der Entropie zu dem nämlichen mit der Thermodynamik übereinstimmenden Ausdruck. Für die Boltzmannsche Definition darf dies als bekannt vorausgesetzt werden,¹⁾ für die drei Gibbsschen Definitionen dagegen ist die direkte Berechnung vielleicht nicht ohne Interesse, zumal dieselben sich schon in der äußeren Form von der Boltzmannschen sehr erheblich unterscheiden. Ja, die erste scheint sogar auf den ersten Anblick einen entgegengesetzten Sinn zu haben. Während nämlich Boltzmann die Entropie durch den Logarithmus der Wahrscheinlichkeit definiert, ist die Entropie nach der ersten Definition von Gibbs der negativ genommene mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit. Bei irreversiblen Prozessen nimmt also bei Gibbs der mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit ab, während bei Boltzmann der Logarithmus der Wahrscheinlichkeit zunimmt. Dieser Widerspruch der beiden Definitionen der Entropie ist aber nur ein scheinbarer, er verschwindet sogleich, wenn man darauf Rücksicht nimmt, daß die beiden Autoren mit dem Worte Wahrscheinlichkeit hier gänzlich verschiedene Begriffe verbinden. Dies muß zunächst näher erörtert werden.

Boltzmann gewinnt den Ausdruck für die Größe der Wahrscheinlichkeit dadurch, daß er ausgeht von dem Unterschied zwischen einem Zustand des betrachteten Systems und einer Komplexion des betrachteten Systems. Ein Zustand des Systems ist bestimmt durch das Gesetz der Raum- und Geschwindigkeitsverteilung, d. h. durch die Angabe der Anzahl Partikel, welche in jedem einzelnen Elementargebiet des Raumes und der Geschwindigkeiten liegen, wobei angenommen ist, daß auf jedes der als gleichgroß angenommenen Elementargebiete immer noch sehr viele Partikel entfallen. Hiernach umfaßt ein bestimmter Zustand des Systems eine sehr große Anzahl von Komplexionen. Denn wenn irgend zwei Partikel, welche verschiedenen Gebieten angehören, ihre Koordinaten und Impulse tauschen, so erhält man eine neue Komplexion, aber den nämlichen Zustand. Nimmt man nun mit Boltzmann alle Komplexionen als gleichwahrscheinlich an, so ergibt die Anzahl

1) Vgl. z. B. L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I. p. 38 ff. 1896.

der Komplexionen, welche ein bestimmter Zustand umfaßt, zugleich auch die Wahrscheinlichkeit und mithin die Entropie des Systems in dem betreffenden Zustande, bis auf eine unbestimmt bleibende additive Konstante. Für diese Definition der Entropie ist offenbar die gemachte Voraussetzung wichtig, daß alle Partikel gleichartig sind; denn sonst würde eine Vertauschung von Partikeln aus verschiedenen Gebieten nicht nur die Komplexion, sondern auch den Zustand ändern.

Bei Gibbs dagegen spielt die Frage nach der Gleichartigkeit der in dem System enthaltenen Partikel für die Bestimmung der Entropie ebensowenig eine Rolle, wie die nach dem Gesetz ihrer Raum- und Geschwindigkeitsverteilung. Die Definition der Entropie erfordert hier überhaupt gar kein näheres Eingehen auf die Natur des betrachteten Systems. Was hier in Rechnung gezogen wird, ist vielmehr die Gesamtheit der Komplexionen, die man erhält, wenn man dem System alle innerhalb besonderer Beschränkungen möglichen verschiedenen Werte der Koordinaten und der Geschwindigkeiten erteilt denkt. Die Werte der Koordinaten sind durch die Größe des gegebenen Volumens v beschränkt, für die Geschwindigkeiten aber werden besondere Festsetzungen getroffen, und je nach der Wahl dieser Festsetzungen erhält man verschiedene Definitionen der Entropie.

Bei der *ersten* Definition von Gibbs werden alle Geschwindigkeiten von $-\infty$ bis $+\infty$, also alle Werte der Energie ε des Systems zwischen 0 und ∞ als möglich zugelassen, und es wird die Wahrscheinlichkeit P einer Komplexion (oder eines Zustandes, was hier keinen Unterschied macht) definiert durch die Festsetzung:

$$P = e^{\frac{\psi - \varepsilon}{\theta}},$$

wobei ψ und θ Konstante vorstellen, welche bestimmt sind durch den Wert 1 des Integrals von P über das ganze Komplexionsgebiet, und durch den Mittelwert $\bar{\varepsilon}$ der Energie für alle Komplexionen, eine jede nach Maßgabe ihrer Wahrscheinlichkeit gerechnet. Dies ergibt für den vorliegenden Fall:

$$1 = \int \dots \int P dx_1 \dots dz_n \cdot m d\dot{x}_1 \dots m d\dot{z}_n,$$

oder, mit Substitution des Wertes von P und Ausführung der Integrationen über die Koordinaten und die Geschwindigkeiten, wobei ε durch Gleichung (1) gegeben ist:

$$1 = e^{\frac{\psi}{\Theta}} \cdot v^n \cdot (2\pi m \Theta)^{\frac{3n}{2}}.$$

Ferner:

$$\bar{\varepsilon} \int \dots \int P dx_1 \dots m d\dot{z}_n = \int \dots \int \varepsilon P dx_1 \dots m d\dot{z}_n.$$

Daraus auf ähnliche Weise:

$$\bar{\varepsilon} = \frac{3}{2} n \Theta.$$

Hieraus folgen für Θ und ψ die Werte:

$$\Theta = \frac{2\bar{\varepsilon}}{3n}, \quad \psi = -\bar{\varepsilon} \log \frac{4\pi m \bar{\varepsilon}}{3n} - \frac{2\bar{\varepsilon}}{3} \log v.$$

Nun ist nach Gibbs die Entropie der negativ genommene mittlere Logarithmus der Wahrscheinlichkeit, also:

$$-\overline{\log P} = \frac{\bar{\varepsilon} - \psi}{\Theta} = \frac{3n}{2} \log \bar{\varepsilon} + n \log v + \text{const.}$$

und dieser Ausdruck entspricht in der Tat nach Größe und Vorzeichen der Entropie eines einatomigen Gases. Insbesondere verhalten sich die Koeffizienten der beiden Logarithmen, welche das Verhältnis $c_v/(c_p - c_v)$ angeben, wie 3:2.

Bei der zweiten Definition von Gibbs wird nicht ein Mittelwert, sondern der genaue Wert der Energie des Systems ε als gegeben angenommen; bei der Berechnung der Entropie werden aber alle diejenigen Geschwindigkeiten der Partikel in Betracht gezogen, welche einer Energie des Systems entsprechen, die kleiner ist als die gegebene Energie ε . Dann ist die Entropie gleich dem Logarithmus des Volumens V des gesamten so erhaltenen Komplexionsraumes. Daher erhält man hier für die Entropie:

$$\log V = \log \int \dots \int dx_1 \dots dz_n \cdot m d\dot{x}_1 \dots m d\dot{z}_n.$$

Die Grenzen der Integrale für die Koordinaten $x_1 \dots z_n$ sind bestimmt durch das gegebene Volumen v des Systems, die Grenzen für die Geschwindigkeitskomponenten $\dot{x}_1 \dots \dot{z}_n$ aber dadurch, daß:

$$\frac{1}{2} m (\dot{x}_1^2 + \dots + \dot{z}_n^2) \leq \varepsilon.$$

Jede einzelne Geschwindigkeitskomponente liegt also notwendig zwischen den Grenzen $\pm \sqrt{2\varepsilon/m}$. Die weitere Berechnung ergibt für die Entropie:

$$\log V = \log v^n + \log \int \dots \int d\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right) \dots d\left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right) \cdot (2\varepsilon m)^{\frac{3n}{2}},$$

wobei das Integrationsgebiet bestimmt ist durch die Bedingung:

$$\left(\dot{x}_1 \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right)^2 + \dots + \left(\dot{z}_n \sqrt{\frac{m}{2\varepsilon}}\right)^2 \leq 1.$$

Man ersieht hieraus, daß das $3n$ -fache Integral folgenden Wert besitzt:

$$(2\varepsilon m)^{\frac{3n}{2}} \cdot C,$$

wobei C eine reine Zahl vorstellt. Daraus folgt für die Entropie:

$$\log V = n \log v + \frac{3n}{2} \log \varepsilon + \text{const.},$$

wesentlich übereinstimmend mit der ersten Definition der Entropie.

Die dritte Gibbssche Definition der Entropie endlich hängt mit der zweiten einfach dadurch zusammen, daß man die Entropie nicht $= \log V$, sondern $= \log dV/d\varepsilon$ setzt. Da nun nach der letzten Gleichung durch Differentiation:

$$\frac{1}{V} \frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2\varepsilon} \quad \text{oder} \quad \frac{dV}{d\varepsilon} = \frac{3n}{2} \cdot \frac{V}{\varepsilon},$$

so ergibt sich nach der dritten Definition für die Entropie:

$$\begin{aligned} \log \frac{dV}{d\varepsilon} &= \log V - \log \varepsilon + \text{const.} \\ &= n \log v + \left(\frac{3n}{2} - 1\right) \log \varepsilon + \text{const.} \end{aligned}$$

also, da n eine große Zahl ist, wiederum wesentlich der frühere Wert.

Für den Fall vieler gleichartiger Partikel im stationären Bewegungszustand führen mithin die verschiedenartigen Definitionen alle im wesentlichen zu demselben Ausdruck der Entropie. Daraus folgt, daß sich aus der Untersuchung dieses Falles keinerlei Entscheidung zu gunsten der einen oder der anderen Definition ableiten läßt. Gehen wir nun aber über zu dem allgemeinen Fall, daß von den Partikeln mehrere ver-

schiedene Arten vorhanden sind, wie er bei einer Mischung verschiedener Gase realisiert ist, und fragen hierfür nach dem Ausdruck der Entropie, so ergeben die Definitionen von Boltzmann und von Gibbs wesentlich abweichende Resultate. Die Boltzmannsche Definition liefert nämlich mit Rücksicht darauf, daß nun die Anzahl der Komplexionen, welche einem gegebenen Zustande entsprechen, wesentlich modifiziert wird, einen Wert für die Entropie, welcher dem aus der Thermodynamik abgeleiteten in jeder Hinsicht entspricht, einschließlich derjenigen Glieder, die von den Konzentrationen der verschiedenen Atomarten herrühren. Die Gibbsschen Definitionen dagegen, welche auf die Natur der Partikel gar keine Rücksicht nehmen, ergeben wieder dieselben Ausdrücke, die oben berechnet sind, sie erteilen also zunächst keinen Aufschluß über die Art, wie die verschiedenen Konzentrationen in die additive Konstante des Entropieausdruckes eingehen. Will man auf diesem Wege zu der thermodynamischen Form der Entropie gelangen, so ist hier eine nachträgliche Ergänzung der Definition der Entropie notwendig, und diese Ergänzung kann nur dadurch geliefert werden, daß man zu den früher betrachteten Komplexionen noch neue Komplexionen mit in die Berechnung hineinzieht, indem nämlich nicht nur die Koordinaten und die Geschwindigkeitskomponenten, sondern auch die Anzahl der verschiedenartigen Partikel des Systems innerhalb gewisser Festsetzungen variiert wird. Diesen Schritt hat Gibbs auch vollzogen im letzten Kapitel seines angeführten Werkes durch die Einführung des „grand ensemble“ im Gegensatz zu dem bis dahin allein benutzten „petit ensemble“, wobei die Betrachtungen allerdings etwas verwickelt werden. Immerhin gelangt man durch sie schließlich zu den bekannten thermodynamischen Formeln.

Vergleicht man nun an der Hand der angestellten Überlegungen die Eigentümlichkeiten der verschiedenartigen Wege, welche zur Gewinnung des Ausdruckes der Entropie eingeschlagen werden können, so läßt sich bei der Boltzmannschen und bei den Gibbsschen Definitionen ein sehr wesentlicher Unterschied feststellen. Will man nämlich für ein im stationären Bewegungszustand befindliches System mit gegebenen Molekülzahlen, gegebenem Volumen und gegebener

• Energie die Entropie nach Gibbs bestimmen, so ist man genötigt, nicht nur die gegebenen Werte der Molekülzahlen, des Volumens und der Energie ins Auge zu fassen, sondern auch unendlich viele andere Werte aller dieser Größen mit in die Rechnung hineinzuziehen. So hat man z. B., trotzdem das Volumen gegeben ist, bei der Berechnung der Entropie stets alle diejenigen Komplexionen zu berücksichtigen, bei welchen das System irgend ein Volumen einnimmt, das kleiner ist als das gegebene. Und ebenso verhält es sich mit der Energie: Nicht nur die gegebene Energie ist zu betrachten, sondern unendlich viele andere mehr oder weniger weit abliegende Werte der Energie. Dagegen hat man bei der Berechnung der Entropie nach Boltzmann von vornherein und prinzipiell nur diejenigen Komplexionen zu berücksichtigen, welche mit dem gegebenen Zustande in aller Strenge vereinbar sind. Unbestimmt und daher den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit unterworfen ist hier nicht, wie bei Gibbs, die Molekülzahl, das Volumen und die Energie des ganzen Systems, sondern vielmehr die spezielle Komplexion, die mit den bestimmt vorgeschriebenen Werten jener Größen vereinbar ist. Nach diesem Gesichtspunkte beurteilt, erscheint die Boltzmannsche Auffassung der Entropie beträchtlich einfacher und sachgemäßer.

Die endgültige Entscheidung der Frage nach der allgemeinsten und rationellsten Definition der Entropie kann aber, wie schon in den einleitenden Worten dieses Aufsatzes hervorgehoben wurde, nur durch die Berechnung der Entropie für solche Zustände geliefert werden, welche von dem wahrscheinlichsten Zustande merklich abweichen. Für diesen Fall hat nun Gibbs, soviel ich sehe, überhaupt keine allgemeine Vorschrift gegeben, da er derartige Zustände nur insoweit behandelt, als sie sich aus stationären Zuständen zusammensetzen lassen. Die Boltzmannsche Definition dagegen reicht, wie bekannt, ohne weiteres auch für Zustände mit ganz beliebig vorgeschriebenen Lagen und Geschwindigkeiten der Partikel aus.

Daher glaube ich als Resultat dieser Untersuchung aussprechen zu dürfen, daß die auf den ersten Anblick bestechende Allgemeinheit, welche Gibbs der Fassung seiner verschiedenen Definitionen der Entropie gegeben hat, indem darin auf die

Natur des betrachteten Systems gar keine Rücksicht genommen wird, erkaufft ist durch eine Beschränkung ihrer physikalischen Bedeutung. Für alle reversiblen Vorgänge werden die Gibbsschen Definitionen dieselben guten Dienste leisten, wie mehrere andere schon vorliegende Definitionen mehr formaler Natur. Für irreversible Vorgänge dagegen, welche der Entropie erst ihre eigentliche Bedeutung geben und welche allein den Schlüssel zum vollen Verständnis des Wärmegleichgewichtes liefern, erweist sich die Boltzmannsche Definition der Entropie unter allen bisher bekannten bis jetzt als die sachgemäßeste und leistungsfähigste.

Berlin, 24. Juli 1903.

(Eingegangen 26. Juli 1903.)