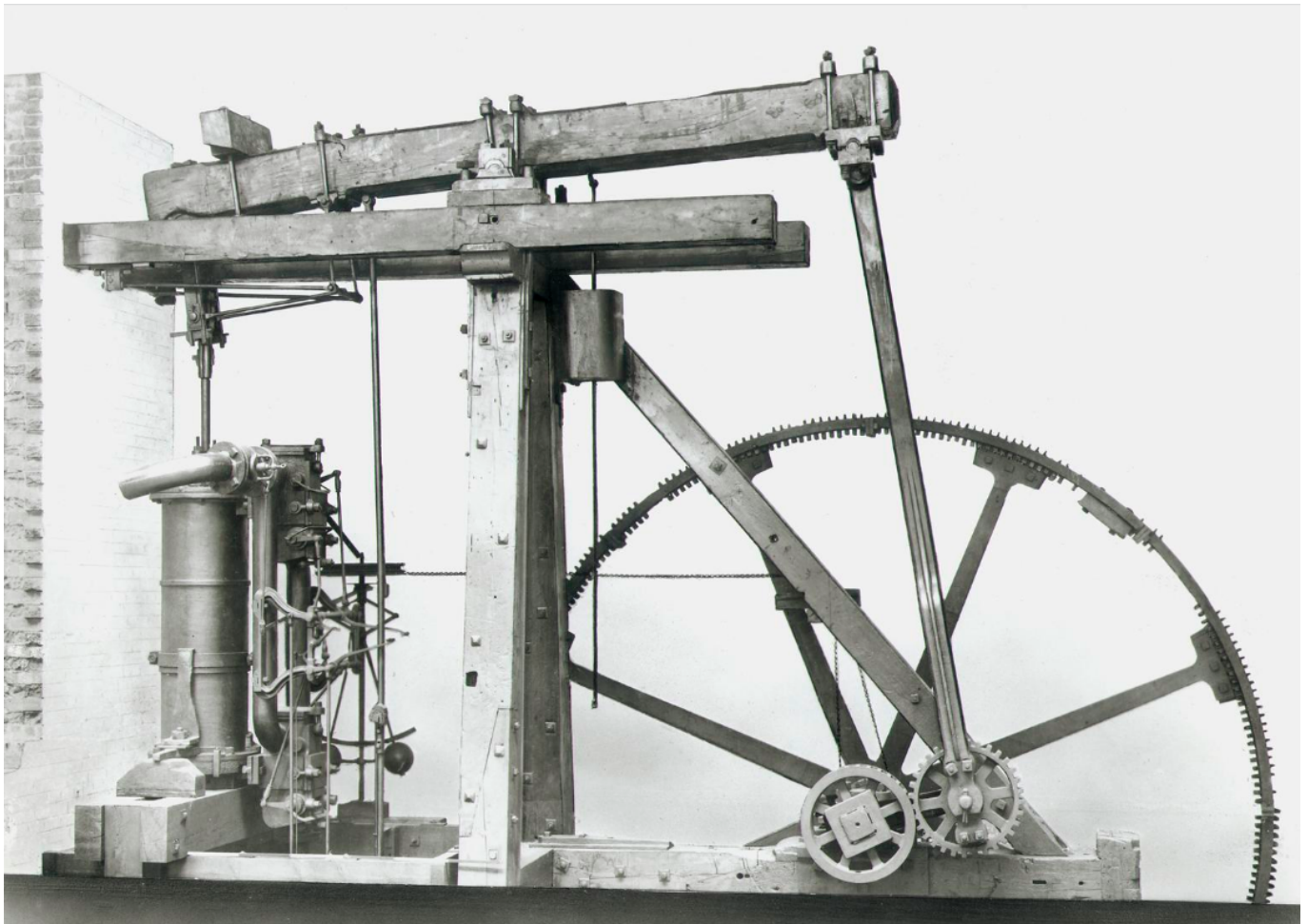


Quantumpioniers (0): wat voorafging

Dit is de start van een serie artikelen over de pioniers van de quantummechanica, waarin het leven en het werk van een aantal van de belangrijke natuurkundigen die hebben bijgedragen aan de ontwikkeling van quantummechanica worden uitgelicht. In dit artikel lees je nog niet over directe bijdragen aan de quantummechanica, maar bespreek ik ideeën uit de thermodynamica die leidden tot het punt dat velen zien als de start van quantummechanica.



De stoommachine van Watt en Boulton uit 1788. Door stoommachines is de warmteleer een natuurkundig onderzoeksgebied geworden. Zo hebben de machines indirect bijgedragen aan de ontwikkeling van de quantummechanica. Bron: [Science Museum, Londen](https://www.science-museum-london.org/).

Alles begint ergens. Dat geldt ook voor de quantummechanica. Maar waar het begin precies is, is niet altijd goed te zeggen. De 'oude' quantummechanica kwam langzaam op vanuit verschillende theorieën in de klassieke natuurkunde, en had als doel om fenomenen te verklaren die niet verklaard konden worden binnen de bestaande kaders. De twee bekendste voorbeelden van artikelen die dit beoogden zijn het artikel '*Zur Theorie des Gesetzes der Energieverteilung im Normalspectrum*' (Over de theorie van de wetten van de energieverdeling in het normaalspectrum) van Max Planck uit 1900, en het artikel '*Über einen die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes betreffenden heuristischen Gesichtspunkt*' (Over een heuristisch gezichtspunt betreffende de productie en omzetting van licht) van Albert Einstein uit 1905. Met name het artikel van Planck, gepresenteerd bij zijn voordracht op 14 december 1900 voor het *Physikallische Gesellschaft*, wordt gezien als de geboorte van quantummechanica en de start van de moderne natuurkunde.

*Zur Theorie des Gesetzes
der Energieverteilung im Normalspectrum;
von M. Planck.*

(Vorgetragen in der Sitzung vom 14. December 1900.)
(Vgl. oben S. 235.)

M. H.! Als ich vor mehreren Wochen die Ehre hatte, Ihre Aufmerksamkeit auf eine neue Formel zu lenken, welche mir geeignet schien, das Gesetz der Verteilung der strahlenden Energie auf alle Gebiete des Normalspectrums auszudrücken¹⁾, gründete sich meine Ansicht von der Brauchbarkeit der Formel, wie ich schon damals ausführte, nicht allein auf die anscheinend gute Uebereinstimmung der wenigen Zahlen, die ich Ihnen damals mitteilen konnte, mit den bisherigen Messungsergebnissen²⁾,

6. *Über einen
die Erzeugung und Verwandlung des Lichtes
betreffenden heuristischen Gesichtspunkt;
von A. Einstein.*

Zwischen den theoretischen Vorstellungen, welche sich die Physiker über die Gase und andere ponderable Körper gebildet haben, und der Maxwellschen Theorie der elektromagnetischen Prozesse im sogenannten leeren Raume besteht ein tiefgreifender formaler Unterschied. Während wir uns nämlich den Zustand eines Körpers durch die Lagen und Geschwindigkeiten einer zwar sehr großen, jedoch endlichen Anzahl von Atomen und Elektronen für vollkommen bestimmt ansehen, bedienen wir uns zur Bestimmung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes kontinuierlicher räumlicher Funktionen, so daß also eine endliche Anzahl von Größen nicht als genügend anzusehen ist zur vollständigen Festlegung des elektromagnetischen Zustandes eines Raumes. Nach der Maxwellschen Theorie ist bei allen rein elektromagnetischen Erscheinungen, also auch beim Licht, die Energie als konti-

Afbeelding 1. Het begin van de quantummechanica. Het begin van de artikelen van Planck (links) en Einstein (rechts) die worden gezien als de start van de quantummechanica.

Zoals de meeste wetenschappelijke artikelen, kwamen de artikelen van Planck en Einstein echter niet uit het niets. Zowel Planck als Einstein had als doel om een specifieke observatie te beschrijven. Voor Planck was dit een observatie over zwarte stralers, objecten die geen licht weerkaatsen maar door hun warmte wel licht uitzenden (uitstekend uitgelicht in [dit artikel](#)) en voor Einstein was dit het foto-elektrisch effect, de observatie dat licht alleen bij specifieke frequenties elektronen losmaakt uit een metaal (zoals beschreven in [dit artikel](#)). Het werk van zowel Planck als Einstein was sterk beïnvloed door de thermodynamica, of

warmteleer, sinds de 19^e eeuw een van de grootste onderzoeksrichtingen binnen de theoretische natuurkunde. Om te snappen hoe dit klassieke onderzoeksgebied heeft bijgedragen aan de quantummechanica, bekijken we het in dit ‘nulde’ artikel uit de serie in wat meer detail. In volgende artikelen komen we terug bij Planck en Einstein, om zo in ongeveer chronologische volgorde door te gaan naar de latere pioniers van de quantummechanica.

De start van de moderne thermodynamica

We gaan nog twee eeuwen verder terug in de tijd. Rond het jaar 1700 werden de eerste stoommachines gebouwd. Zo’n 50 jaar later werden deze, met name in Engeland, op grote schaal gebruikt, waarmee de industriële revolutie was begonnen. Andere Europese landen zagen deze vooruitgang en konden niet achterblijven. Stoommachines werkten door steenkool te verbranden. De hitte die daarbij vrijkomt, zorgt ervoor dat stoom onder druk komt te staan, wat vervolgens een zuiger in een cilinder wegduwt en zo een mechanische arbeid levert. Steenkool was in overvloed aanwezig in Engeland, maar in andere landen, zoals in Frankrijk, was steenkool schaarser en daardoor duurder. Daarom gingen Franse wetenschappers op zoek naar manieren om de stoommachine efficiënter te maken.

In die tijd was er nauwelijks iets bekend over de fysische werking van warmte. Er werd gedacht dat warmte een gewichtsloze en doorzichtige vloeistof was, een warmtevoelestof. De Engelse naam voor deze vloeistof was ‘*caloric*’, wat de herkomst van het woord ‘calorie’ verklaart. Men dacht dat warmtevoelestof vrijkwam bij chemische reacties en dat de vloeistof altijd van warm naar koud stroomt. Geen gekke gedachte: bij chemische reacties komt inderdaad warmte vrij én warmte stroomt altijd van warm naar koud. De Fransman Sadi Carnot accepteerde de *calorische theorie* en gebruikte haar om het antwoord te formuleren op een tweetal vragen. Is de hoeveelheid arbeid die een gegeven warmtebron kan verrichten eindig? En kan de efficiëntie van een motor worden verhoogd door de werkende stof, stoom, te vervangen door een andere vloeistof of een gas? Zijn antwoorden op die twee vragen schreef Carnot op in een boek, getiteld ‘*Réflexions sur la puissance motrice du feu*’ (Reflecties op de beweegkracht van het vuur), dat in 1824 werd gepubliceerd. Door dit boek staat Carnot bekend als de ‘vader van de thermodynamica’.



Afbeelding 2. Sadi Carnot. De titelpagina van het boek van Carnot en een portret van Carnot op 17-jarige leeftijd in het kostuum van de Parijse École Polytechnique. Afbeeldingen via Wikimedia Commons ([links](#), [rechts](#))

Omdat deze serie artikelen uiteindelijk over de quantummechanica gaat, houd ik Carnots antwoord op de genoemde vragen kort. Voor het antwoord maakte Carnot gebruik van een gedachte-experiment, waarbij hij zich een ideale motor voorstelde, die in vier stappen vanuit een begintoestand een maximale arbeid verricht en weer eindigt in de begintoestand. Zo doorloopt de motor een cyclus, wat de bedoeling is omdat je de motor meer dan één keer wil gebruiken. Tegenwoordig wordt deze cyclus de carnotcyclus genoemd en met deze cyclus was Carnot in staat de eerste vraag te beantwoorden, door expliciet de maximale arbeid uit te rekenen die een warmtebron kan verrichten. Om de tweede vraag te beantwoorden maakte Carnot gebruik van iets wat in die tijd al bekend was maar wat nog niet goed kon worden verklaard, namelijk dat er geen *perpetuum mobile* bestaat. Een *perpetuum mobile* is een denkbeeldig apparaat dat, eenmaal in beweging, altijd in beweging blijft en daarmee

gebruikt kan worden om andere apparaten aan te sturen. Met dit feit gecombineerd met het idee van de geïdealiseerde motor, beargumenteerde Carnot dat de maximale hoeveelheid verrichte arbeid onafhankelijk is van de gebruikte werkende stof. Dit deed hij door te stellen dat als de maximale arbeid wél afhing van de gebruikte stof, twee motoren op de basis van twee verschillende stoffen aan elkaar gekoppeld zouden kunnen worden op zo'n manier dat de ene motor de andere zou kunnen aandrijven. Dit zou zorgen voor een netto winst in arbeid per cyclus, wat gebruikt zou kunnen worden voor een perpetuum mobile. Een tegenspraak met de geldende kennis, en dus moest de maximale arbeid wel onafhankelijk van de vloeistof zijn.

Energie en entropie

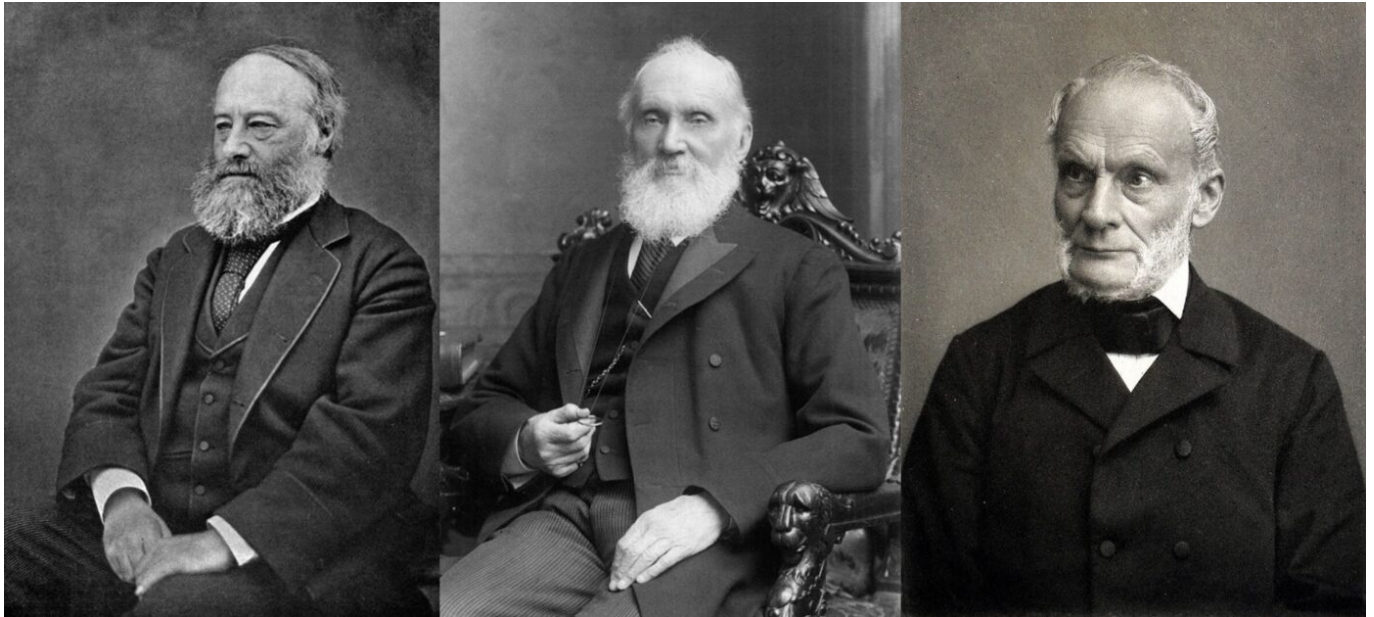
In de calorische theorie werd verondersteld dat warmte vloeistof behouden is: de vloeistof kan stromen, maar kan niet worden opgewekt of verwoest. Met behulp van voor die tijd zeer precieze experimenten kwam de calorische theorie echter onder druk te staan. Deze experimenten kwamen van de hand van de Engelse natuurkundige James Joule, naar wie de eenheid van energie vernoemd is. In zijn experimenten toonde Joule aan dat elektriciteit en beweging konden worden omgezet in warmte; zo werd 'warmte vloeistof' opgewekt, wat niet voor mogelijk werd gehouden. Het kostte Joule flink wat overredingskracht om de natuurkundegemeenschap van zijn resultaten te overtuigen: het artikel gebaseerd op het eerste experiment van Joule werd niet goedgekeurd voor publicatie. Ook een artikel gebaseerd op een tweede experiment dat meer dan een jaar had gekost, werd niet geaccepteerd. Pas na een derde experiment in 1847 lukte het Joule om zijn resultaten te publiceren, waarmee hij eindelijk de aandacht van andere natuurkundigen kreeg. Joule had aangetoond dat warmte een vorm van energie is.

De natuurkundige die met name geïnspireerd werd door het werk van Joule, was de Engelsman William Thomson, tegenwoordig beter bekend als Lord Kelvin (van de Kelvinschaal voor temperatuur). Thomson had contact met Joule via de post en werd, hoewel ook hij in eerste instantie geloofde in calorische theorie, uiteindelijk overtuigd van de ideeën van Joule en werkte verder aan de theoretische kant van de thermodynamica. De gedachte-experimenten van Thomson leidden tot een in die tijd niet-voorkomende gedachte in de natuurkunde: onomkeerbaarheid. Voor de [wetten van Newton](#), bijvoorbeeld, maakte de richting van de tijd niet uit: allebei de kanten op geven de wetten eenzelfde resultaat. Stel je

voor dat je een film van een proces achteruit afspeelt, dan voldoet het proces dat je ziet nog steeds aan dezelfde wetten. Maar, zo veronderstelde Thomson, warmte kan alleen arbeid verrichten als die warmte van warm naar koud stroomt. De richting van tijd kan dus worden vastgesteld door te kijken naar hoe warmte stroomt; processen waarin warmte een rol speelt zijn niet omkeerbaar. Thomson voerde dit idee zelfs nog verder: op een gegeven moment is alle warmte homogeen verdeeld over het universum, waardoor er geen warmte meer kan stromen en er dus niets meer kan gebeuren. Dit verschijnsel heet de warmtedood van het universum, en is eerder kort besproken in [dit artikel](#).

De ideeën van Thomson vormden de basis voor de [tweede hoofdwet van de thermodynamica](#), die Thomson in 1852 ongeveer zo opschreef: het is onmogelijk om bewegingskracht te krijgen van een object dat kouder is dan zijn omgeving.

Thomson was niet de enige die de tweede hoofdwet van de thermodynamica wist te formuleren. In ongeveer dezelfde periode dacht de Duitser Rudolf Clausius na over hoe het principe van Carnot en de wet van behoud van energie overeen konden stemmen. Clausius' oplossing was dat beide waar zijn: warmte kan worden gecreëerd en vernietigd én warmte stroomt van warm naar koud om arbeid te verrichten. Zo bekeek Clausius nogmaals de ideale motor van Carnot met het werk van Joule in gedachten, en kwam tot de conclusie dat het gedrag van warmte beschreven kon worden aan de hand van twee principes: de eerste en tweede hoofdwet van thermodynamica. De eerste versie van deze twee principes publiceerde Clausius in 1850, maar hij herschreef ze later in 1854 als volgt: de eerste hoofdwet stelt dat warmte en arbeid in elkaar kunnen worden omgezet, maar dat de som van de twee altijd gelijk is – behoud van energie. De tweede hoofdwet stelt dat warmte nooit spontaan van koud naar warm kan stromen.



Afbeelding 3. Pioniers in de thermodynamica. James Joule, William Thomson en Rudolf Clausius. Foto's, van links naar rechts: [Henry Roscoe](#), [Henry Roscoe](#), [Theo Schafgans](#).

In latere jaren bleef Clausius nadenken over de fysische werking van de verspreiding van warmte. Dit leidde hem ertoe om een nieuw concept te introduceren: entropie. Over dit concept zijn, net als bij quantummechanica, een heleboel uitspraken van vooraanstaande natuurkundigen te vinden die stellen dat niemand entropie begrijpt. Nog steeds verschijnen er dagelijks nieuwe wetenschappelijke artikelen waarin eigenschappen en toepassingen van entropie duidelijk worden gemaakt. Ook op deze website is het woord entropie in overvloed aanwezig. Al in 2012 schreef Marcel Vonk [een reeks artikelen](#) waarin het begrip entropie in detail wordt uitgelegd. Hier zal ik kort vertellen hoe Clausius entropie introduceerde. Clausius had als doel om met entropie wiskundig precies te maken hoe warmte zich verspreidt. Stel je hiervoor een huis voor met twee kamers. In één kamer staat de verwarming aan en is het warm, in de andere kamer is het koud. De deur tussen de kamers zit dicht. Beide kamers hebben een entropie. Hoe hoger de temperatuur en hoe beter verdeeld de warmte, hoe hoger ook de entropie. De totale entropie is de som van die in de twee kamers: $\text{entropie} = \text{entropie}(\text{warme kamer}) + \text{entropie}(\text{koude kamer})$.

Zet nu de verwarming uit en de deuren open. Warmte zal dan van de warme kamer naar de koude kamer stromen, met als gevolg dat de entropie van de warme kamer daalt terwijl die van de koude kamer stijgt. Maar, zo definieerde Clausius, de entropie van de warme kamer daalt minder dan dat die van de koude kamer stijgt. Terwijl de warmte van de warme kamer naar de koude kamer stroomt, stijgt de totale entropie van het huis dus.

De tweede hoofdwet van de thermodynamica zegt dat warmte nooit spontaan van koud naar warm kan stromen. Met behulp van het begrip entropie kan dit nu anders worden verwoord: entropie kan nooit afnemen. Zo herschreef Clausius in 1865 de twee hoofdwetten naar hun definitieve vorm:

1. De totale energie in het universum is constant.
2. De entropie in het universum streeft naar een maximum.

Dit verklaart het gedrag van warmte, maar het legt niet uit wat warmte dan precies is of hoe entropie precies kan worden uitgerekend. Ook in het vinden van de antwoorden op die vragen speelde Clausius een rol.

Kinetische theorie

Om te begrijpen wat warmte is, moeten we weer een stukje terug in de tijd, maar daarmee komen we wél een stukje dichterbij quantummechanica. In 1738 werd de basis voor ons begrip van de aard van warmte gelegd door de Zwitser Daniel Bernoulli, hoewel hij zelf zijn werk over dit onderwerp beschouwde als een bijzaak. Bernoulli paste ideeën uit de mechanica van Newton toe op vloeistoffen en gassen. De mechanica van Newton kan solide objecten zoals biljartballen goed beschrijven. Dus, dacht Bernoulli, wat als we vloeistoffen en gassen zien als bestaand uit heel veel heel kleine deeltjes? Dit idee was op zich niet nieuw: de oude Grieken dachten al na over de vraag of materie eindeloos deelbaar was in kleinere stukken, of dat dit proces ergens zou ophouden bij een kleinst mogelijk deeltje. Sommigen stelden dit laatste: volgens hen kwam je op een gegeven moment op een punt dat materie ondeelbaar is. In het Grieks zouden ze zeggen: de materie is *a-tomos*, wat de naam 'atomen' verklaart.

Nieuw in Bernoulli's werk was de toepassing op vloeistoffen en gassen. Stel je een ballon gevuld met lucht voor. Als je deze samen probeert te persen merk je dat de druk in de ballon hoger wordt: hoe harder je knijpt des te harder de ballon terugduwt. Bernoulli verklaarde dit door lucht voor te stellen als bestaand uit snel bewegende kleine deeltjes die een druk uitoefenen op de wand van de ballon doordat ze tegen de wand botsen. De druk is daarmee gerelateerd aan de snelheid van de deeltjes en de hoeveelheid botsingen. Als je de ballon samendrukt, zit dezelfde hoeveelheid deeltjes in een kleinere ruimte, waardoor er meer botsingen op de wand van de ballon plaatsvinden en dus de druk hoger is. Ook merkte

Bernoulli dat, als de ballon warmer wordt, deze uitzet, en dus dat door verwarmen de druk in de ballon hoger wordt. De hoeveelheid deeltjes blijft gelijk, dus Bernoulli concludeerde dat warmere deeltjes sneller bewegen. Dit idee ligt aan de basis van de zogeheten kinetische theorie van gassen.

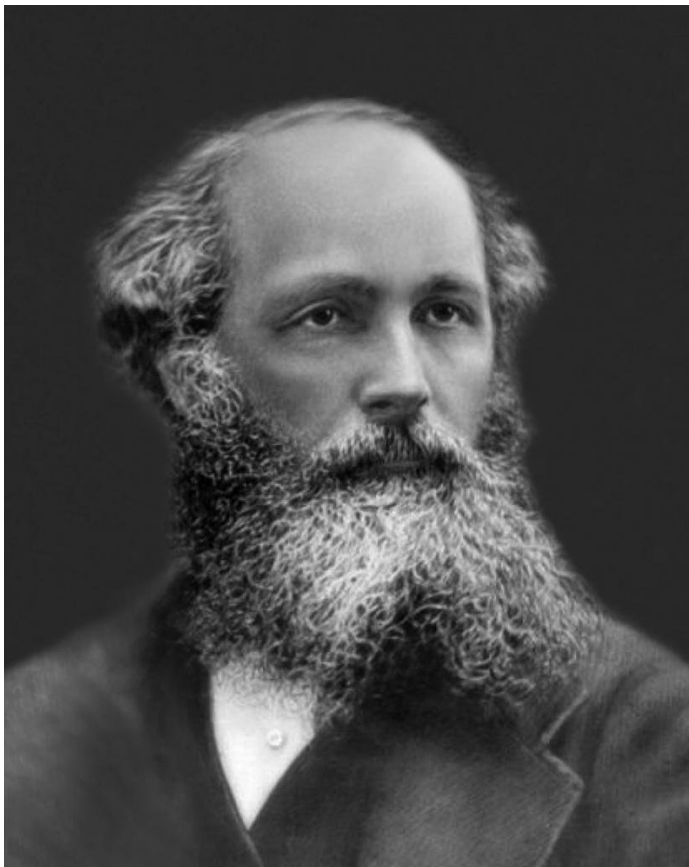
Meer dan honderd jaar later, in 1857, kwam Clausius het werk van Bernoulli tegen en bouwde hij erop voort. Clausius stelde dat de deeltjes in een gas of vloeistof ook een inwendige structuur konden hebben, dus bijvoorbeeld uit aan elkaar vastgeklampte bolletjes konden bestaan – wat we tegenwoordig moleculen zouden noemen. Zo hadden de deeltjes ook rotatiebeweging. Hiermee verklaarde Clausius hoe het kon dat verschillende gassen niet evenveel opwarmen als je dezelfde hoeveelheid energie erin stopt; alleen de rechte lijnige beweging vertaalde naar warmte; de rotatie is een vorm van inwendige energie die alleen vrijkomt zodra de deeltjes loskomen van elkaar, bijvoorbeeld door een chemische reactie. Als de deeltjes in een gas op beide manieren kunnen bewegen, zal maar een deel van de energie merkbaar zijn als temperatuur. Een leuke bijkomstigheid is dat Clausius met deze moleculaire theorie ook het verschil tussen vaste stoffen, vloeistoffen en gassen uit wist te leggen.

Ondanks het feit dat Clausius al naam had gemaakt in het vakgebied, was er weinig enthousiasme voor de kinetische theorie van gassen. Het probleem was dat er veel voorspellingen werden gedaan die niet konden worden geverifieerd. De kleine deeltjes konden niet worden waargenomen en Clausius deed ontestbare voorspellingen voor de snelheid van de deeltjes, en al helemaal geen voorspelling voor de grootte van de deeltjes. Onder meer de Nederlander Christophorus Buys Ballot deed een poging tot het geven van een tegenargument voor het werk van Clausius, maar dat wist Clausius te weerleggen.

Warmte is beweging

De Schot James Clerk Maxwell las het werk van Clausius in 1859 en dacht dat de ideeën niet konden kloppen. Door middel van een wiskundige analyse poogde hij dit te bewijzen. Om dat te doen, deed Maxwell iets wat in die tijd als radicaal werd gezien binnen de natuurkunde: hij gebruikte kansrekening en statistiek. Natuurkundigen zagen het als hun taak om de wetten van de natuur bloot te leggen op een manier zodat je voorspellingen kan doen met absolute zekerheid. Met de wetten van Newton was dat mogelijk. Maxwell daarentegen zag in dat het (nagenoeg) onmogelijk zou zijn om van één deeltje te voorspellen waar het zich op elk

moment bevindt. Maxwell begon met de aanname dat de temperatuur van een gas evenredig is met de gemiddelde snelheid van de deeltjes waaruit het gas bestaat. Vervolgens stelde hij dat sommige deeltjes sneller bewegen en andere trager dan de gemiddelde snelheid, en hij gaf daarbij aan welk percentage van de deeltjes zou bewegen binnen elk gegeven snelheidsinterval. Dit was op dat punt nog een speculatie, maar een doorbraak was dat het einde van het artikel uit 1860 waarin Maxwell zijn ideeën publiceerde een voorspelling deed die getest kon worden.



Afbeelding 4: James Clerk Maxwell.Foto via [Wikimedia Commons](#).

Voor het betreffende experiment moest de viscositeit (oftewel de stroperigheid) van een gas worden gemeten. Volgens de voorspelling zou die viscositeit onafhankelijk moeten zijn van de druk. Tijdens het ontwerpen van een experiment werd Maxwell toch steeds meer overtuigd door de theorie van Clausius en raakte hij er langzaam aan gehecht. Dat bleek maar goed ook, want uiteindelijk toonden de experimenten aan dat de wiskunde van Maxwell en de kinetische theorie klopten. Zo gaf Maxwell een geloofwaardige beschrijving van wat warmte is en waarom dingen koud of warm aanvoelen: doordat alles uit kleine deeltjes

bestaat die constant in beweging zijn, wat we op macroscopische schaal aanvoelen als temperatuur.

Vanaf hier was het maar een kleine stap naar de statistische beschrijving van entropie. Toch was het niet Maxwell die deze stap heeft gezet. Maxwell maakte een andere stap, naar elektriciteit en magnetisme. In de jaren die volgden lag zijn aandacht op het omschrijven van het verband tussen elektriciteit en magnetisme, wat leidde tot de beroemde Maxwellvergelijkingen en het elektromagnetisme. Dit werk verklaarde ook wat licht is en zette de deur open voor Einsteins werk aan de relativiteitstheorie.

Het was de Oostenrijker Ludwig Boltzmann die de stap zette naar entropie en de statistische beschrijving hiervan. Het was dit werk waarop de Duitser Max Planck, al was het met enige tegenzin, zijn theorie van zwarte stralers baseerde en zo de moderne natuurkunde inluidde. Over het werk en het leven van deze twee natuurkundigen lezen we meer in de volgende artikelen in deze reeks, met als eerste: Quantumpioniers (1): Ludwig Boltzmann, wat over enkele weken verschijnt op deze website.

Dit artikel is deels gebaseerd op het populairwetenschappelijke boek 'Einstein's Fridge: the science of fire, ice and the universe' van Paul Sen, wat zeker een aanrader is als je meer te weten wil komen over de geschiedenis en het nut van thermodynamica.

QU is sinds kort weer actief op Instagram! Volg ons voor nieuws en aankondigingen van nieuwe artikelen: <https://www.instagram.com/quantumuniverse.nl/>